

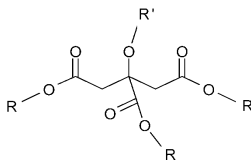
 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0109571 (43) 공개일자 2012년10월08일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08L 67/04 (2006.01) C08K 5/10 (2006.01) C08G 63/08 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01) (21) 출원번호 10-2012-7019397 (22) 출원일자(국제) 2010년12월22일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2012년07월23일 (86) 국제출원번호 PCT/US2010/061737 (87) 국제공개번호 WO 2011/082052 국제공개일자 2011년07월07일 (30) 우선권주장 61/290,356 2009년12월28일 미국(US)	(71) 출원인 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터 (72) 발명자 마이어스 사샤 비 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터 켄넬 제이 엠 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터 (뒷면에 계속) (74) 대리인 김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 36 항

(54) 발명의 명칭 **가소화된 폴리락티드**

(57) 요약

폴리락티드 수지, 및 하기 화학식을 갖는 가소제:



(여기서, R은 동일하거나 상이할 수 있으며, 적어도 하나의 R은 탄소 사슬 길이가 C₅ 이상인 분지형 알킬기이고; R'는 H 또는 아실 기임)를 포함하는 조성물이 제공된다. 다른 태양에서, 본 발명은 반결정성 폴리락티드 필름을 제공하는 방법을 제공하는데, 상기 방법은 폴리락티드 수지, 핵화제 및 상기의 가소제를 포함하는 폴리락티드 조성물을 제공하는 단계를 포함한다. 조성물은 용융된 시트로서 압출되고, 이어서 이 시트를 냉각하여 폴리락티드를 결정화하고 필름을 제공한다.

(72) 발명자

오센 로날드 더블유

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

스폰 테렌스 디

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

앤더슨 켈리 에스

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

프랭크 존 더블유

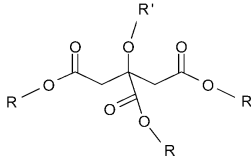
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

특허청구의 범위

청구항 1

폴리락티드 수지; 및

하기 화학식의 가소제를 포함하는 조성물:



(여기서, R은 동일하거나 상이할 수 있으며, 적어도 하나의 R은 탄소 사슬 길이가 C₅ 이상인 분지형 알킬 기이고;

R'는 H 또는 아실 기임).

청구항 2

제1항에 있어서, R은 탄소 사슬 길이가 C₅ 내지 C₁₀인 하나 이상의 분지형 알킬 기인 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, R은 탄소 사슬 길이가 C₅ 내지 C₈인 하나 이상의 분지형 알킬 기인 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 가소제는 약 5 중량% 내지 약 35 중량% 범위의 농도로 존재하는 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 핵화제를 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%의 양으로 추가로 포함하며, 상기 핵화제는 무기 광물, 유기 화합물, 유기 산의 염, 및 미분된 결정성 중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, R'는 아세틸이고, 적어도 하나의 R 기는 분지형 C₅ 알킬 기인 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, R'는 H 또는 아세틸이고, 적어도 하나의 R 기는 3-메틸부틸인 조성물.

청구항 8

제6항에 있어서, 모든 R 기가 3-메틸부틸인 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제5항에 있어서, R'는 H 또는 아세틸이고, 적어도 하나의 R 기는 분지형 C₈ 알킬 기인 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, R'는 H 또는 아세틸이고, 적어도 하나의 R 기는 2-에틸헥실인 조성물.

청구항 11

제9항에 있어서, 모든 R 기가 2-에틸헥실인 조성물.

청구항 12

제9항에 있어서, R'는 H 또는 아세틸이고, 적어도 하나의 R 기는 2-옥틸인 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 모든 R 기가 2-옥틸인 조성물.

청구항 14

적어도 부분적으로 결정성인, 제1항의 조성물로 제조되는 폴리락티드 필름.

청구항 15

제14항에 있어서, 가소제는 약 5 중량% 내지 약 35 중량% 범위의 농도로 필름에 존재하는 폴리락티드 필름.

청구항 16

제14항 또는 제15항에 있어서, 유리 전이 온도가 약 50℃ 미만인 폴리락티드 필름.

청구항 17

제14항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 가소제는 약 15 중량%의 농도로 존재하고, 약 65℃의 온도에서 4 주 동안 어닐링될 때 약 3% 미만의 중량 손실을 갖는 폴리락티드 필름.

청구항 18

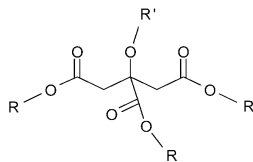
제14항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 가소제는 약 15 중량%의 농도로 존재하고, 약 65℃의 온도에서 4 주 동안 어닐링될 때 약 1% 미만의 중량 손실을 갖는 폴리락티드 필름.

청구항 19

(a) (i) 폴리락티드 수지,

(ii) 핵화제, 및

(iii) 하기 화학식의 가소제:



(여기서, R은 동일하거나 상이할 수 있으며, 적어도 하나의 R 기는 탄소 사슬 길이가 C₅ 이상인 분지형 알킬 기이고, R'는 H 또는 아실 기임)를 포함하는 폴리락티드 조성물을 제공하는 단계;

(b) 조성물을 용융된 시트로서 압출하는 단계; 및

(c) 시트를 냉각하여 폴리락티드를 결정화하고 필름을 제공하는 단계를 포함하는, 반결정성 폴리락티드 필름을 제공하는 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 가소제는 약 5 중량% 내지 약 35 중량% 범위의 농도로 조성물에 존재하는 방법.

청구항 21

제19항 또는 제20항에 있어서, 핵화제는 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%의 양으로 조성물에 첨가되며, 상기 핵화제는 무기 광물, 유기 화합물, 유기 산의 염, 및 미분된 결정성 중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는

방법.

청구항 22

제19항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, R'는 H 또는 아세틸이고, 적어도 하나의 R 기는 C₅ 분지형 알킬기인 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, R'는 H 또는 아세틸이고, 적어도 하나의 R 기는 3-메틸부틸인 방법.

청구항 24

제23항에 있어서, R'는 H 또는 아세틸이고, 모든 3개의 R 기는 3-메틸부틸인 방법.

청구항 25

제22항에 있어서, R'는 H 또는 아세틸이고, 적어도 하나의 R 기는 2-메틸부틸인 방법.

청구항 26

제25항에 있어서, R'는 H 또는 아세틸이고, 모든 3개의 R 기는 2-메틸부틸인 방법.

청구항 27

제19항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, R'는 H 또는 아세틸이고, 적어도 하나의 R 기는 C₈ 분지형 알킬기인 방법.

청구항 28

제27항에 있어서, R'는 H 또는 아세틸이고, 적어도 하나의 R 기는 2-에틸헥실인 방법.

청구항 29

제28항에 있어서, R'는 H 또는 아세틸이고, 모든 3개의 R 기는 2-에틸헥실인 방법.

청구항 30

제27항에 있어서, R'는 H 또는 아세틸이고, 적어도 하나의 R 기는 2-옥틸인 방법.

청구항 31

제30항에 있어서, R'는 H 또는 아세틸이고, 모든 3개의 R 기는 2-옥틸인 방법.

청구항 32

제19항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물은 구조화된 표면을 갖는 공구 롤 상으로 압출되는 방법.

청구항 33

제19항 내지 제32항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조되는 반결정성 폴리락티드 필름.

청구항 34

제19항 내지 제32항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조되는 폴리락티드 물품.

청구항 35

제34항의 물품을 포함하는 일회용 가먼트(garment).

청구항 36

제35항에 있어서, 기저귀 형태의 일회용 가먼트.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 조성물, 필름, 그러한 필름의 제조 방법 및 최종 물품 - 이들 모두는 적어도 하나의 가소제와 함께 폴리락티드를 포함함 - 에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 재생가능한 중합체는 천연 물질 또는 바이오매스(biomass) 물질로부터 유래된다. 재생가능한 분해성 중합체는 폐기물 관리, 이용가능성 및 비용과 같은 석유계 중합체의 사용에 의해 제기되는 쟁점(issue)에 대처하는 경우 중요하게 된다. 임의의 다양한 제품에 사용하기에 적합한 개선되고 재생가능한 중합체 필름에 대한 필요성을 오랫동안 느끼고 있었다.

[0003] 구매가능한 재생가능한 중합체는 락트산 또는 락티드의 중합으로부터 생성되는 것이다. 락트산은 옥수수 전분 또는 사탕수수 설탕(cane sugar)의 세균 발효에 의해 얻어진다. 그러나, 락트산은 유용한 생성물로 직접적으로 중합될 수 없는데, 그 이유는 중합 반응이 물을 생성하기 때문이며, 물의 존재는 중합체 사슬의 형성을 저하시키고 그 결과 저분자량 중합체로 된다. 이러한 문제를 피하기 위하여, 락트산은 전형적으로 환형 락티드 단량체로 전환되며, 이는 광범위한 분자량을 갖는 중합체로 더욱 쉽게 중합된다. 생성되는 중합체 물질은 전형적으로 "폴리락트산", "폴리락티드" 또는 "PLA"라 한다.

[0004] 단독으로, PLA는 폴리프로필렌 (PP) 및 폴리에틸렌 (PE)과 같은 약간 널리 사용되는 석유계 중합체의 대체물로서 사용하는 것이 어려울 수 있다. 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌 둘 모두는 유리 전이 온도(T_g)가 PLA의 T_g (약 60°C)보다 훨씬 더 낮다 (예를 들어, 약 -80°C). 그들의 결정 용점이 (130°C 내지 160°C 내로) 유사하다하더라도, PLA의 결정화 속도는 PE 또는 PP의 결정화 속도보다 더 느리다. 결과적으로, 가요성 반결정성 PLA 필름을 생성하는 것은 PP 또는 PE로부터 유사한 필름을 생성하는 것보다 더 어려울 수 있다.

[0005] 더 연질인 가요성 PLA 필름을 얻기 위하여, PLA뿐만 아니라 PLA와 혼화성인 가소제도 포함하는 필름-형성 조성물을 제형화하는 것이 일반적이다. 가소제의 사용은 낮은 가소제 수준에서도 PLA의 유리 전이 온도(T_g)를 효과적으로 낮춘다. PLA용으로 통상 사용되는 하나의 가소제는 아세틸 트라이(n-부틸) 시트레이트인데, 이는 약 15 중량%의 수준으로 PLA와 배합될 때, 낮추어진 유리 전이 온도(예를 들어, T_g = 약 30°C)를 갖는 PLA 필름을 제공한다. 가소화된 필름은 초기에 비가소화된 필름보다 더 연질이며, 낮추어진 T_g 는 가공 동안 결정화를 가능하게 한다. 그러나, 이러한 개선된 특성들은 가소제가 필름의 표면으로 "블루밍(blooming)"되고 증발됨에 따라 시간 경과에 따라 저하될 수 있다. 이러한 효과는 실온에서 인지될 수 있으며 승온(예를 들어, 40°C 이상)에서 더 두드러질 수 있다.

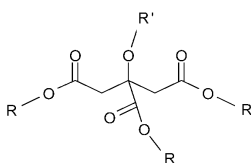
발명의 내용

[0006] PLA 및 적어도 하나의 가소제를 포함하는 조성물, 그러한 조성물로부터 제조되는 시간 경과 안정성(age-stable) 필름 및 물품, 및 그러한 시간 경과 안정성 필름 및 물품의 제조 방법에 대한 필요성이 있다.

[0007] 본 발명은 일 태양에서 소정의 조성물을 제공함으로써 전술한 충족되지 않은 당업계의 필요성에 대처하는데, 상기 조성물은

[0008] 폴리락티드 수지; 및

[0009] 하기 화학식의 가소제를 포함한다:



[0010]

[0011] (여기서,

[0012] R은 동일하거나 상이할 수 있으며, 적어도 하나의 R은 탄소 사슬 길이가 C₅ 이상인 분지형 알킬 기이고;

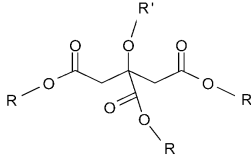
[0013] R'는 H 또는 아실 기임).

[0014] 다른 태양에서, 본 발명은 반결정성 폴리락티드 필름을 제공하는 방법을 제공하는데, 상기 방법은

[0015] (a) (i) 폴리락티드 수지,

[0016] (ii) 핵화제, 및

[0017] (iii) 하기 화학식의 가소제:



[0018]

[0019] (여기서,

[0020] R은 동일하거나 상이할 수 있으며, 적어도 하나의 R 기는 탄소 사슬 길이가 C₅ 이상인 분지형 알킬 기이고,

[0021] R'는 H 또는 아실 기임)를 포함하는 폴리락티드 조성물을 제공하는 단계;

[0022] (b) 조성물을 용융된 시트로서 압출하는 단계; 및

[0023] (c) 시트를 냉각하여 폴리락티드를 결정화하고 필름을 제공하는 단계를 포함한다.

[0024] 물질에 적용되는 용어 "시간 경과 안정성"은 시간 경과에 따른 물질의 특성 변화에 대한 평가를 말한다. 일부 경우에, 시간 경과 안정성(age stability)은 시간 경과에 따른 물질의 중량 또는 질량의 변화를 결정함으로써 측정된다. 일부 경우에, 시간 경과 안정성은 시간 경과에 따른 물질의 기계적 특성의 변화를 결정함으로써 측정된다. 시간 경과 안정성은 물질이 승온에 노출된 후에 평가될 수 있다. 상당한 중량 손실이 일어나지 않는 경우에도, 물질의 기계적 특성의 손상(erosion)은 불량한 시간 경과 안정성의 지표를 제공한다.

[0025] 용어 "폴리락티드", "PLA" 및 "폴리락트산"은 서로 바꾸어서 사용되며, 동일한 중합체성 물질을 말한다.

[0026] 용어 "포함하다" 및 그 변형은 이들 용어가 발명의 상세한 설명 및 특허청구범위에서 나타날 경우 제한적 의미를 갖지 않는다.

[0027] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 단수형("a, " "an, " "the"), "적어도 하나" 및 "하나 이상"은 서로 바꾸어서 사용될 수 있다. 따라서, 예를 들어 "하나의" 핵화제를 함유하는 조성물은 이 조성물이 "하나 이상의" 핵화제를 함유하는 것을 의미하는 것으로 해석될 수 있다. 이와 유사하게, "하나의" 가소제를 함유하는 조성물은 이 조성물이 "하나 이상의" 가소제를 함유하는 것을 의미하는 것으로 해석될 수 있다.

[0028] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "또는"은 내용이 명백하게 달리 지시하지 않는 한 일반적으로 "및/또는"을 포함하는 의미로 사용된다. 용어 "및/또는"은 열거된 요소들 중 하나 또는 전부, 또는 열거된 요소들 중 임의의 둘 이상의 조합을 의미한다.

[0029] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 모든 수치는 용어 "약"에 의해 수식되는 것으로 가정된다.

[0030] 본 명세서에서 종점(endpoint)에 의한 수치 범위의 임의의 언급은 언급된 범위 이내에 포함된 모든 수를 포함한다 (예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4, 5 등을 포함한다). 또한, "최대" 소정 값을 포함하는 수치 범위는 그 값을 포함하는 것으로 이해될 것이다.

[0031] 전술한 요약은 본 발명의 모든 가능한 실시 형태 또는 구현 형태를 설명하고자 하는 것은 아니다. 당업자는 발명의 설명, 비제한적인 실시예 및 첨부된 특허청구범위를 비롯하여 본 명세서의 나머지 섹션의 검토시 본 발명에 대한 이해를 얻을 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 본 발명의 다양한 실시 형태에서, 폴리락티드 (또는 PLA) 및 적어도 하나의 가소제를 포함하는 조성물이 기재된다. 상기의 조성물로부터 제조되는 필름 및 물품과 그러한 필름 및 물품의 제조 방법이 또한 기재된다. 본 발

명의 실시 형태에서, 연질의 시간 경과 안정성 PLA 필름을 제공하기 위하여 소정 가소제가 조성물, 물품 및 필름 내로 혼입된다.

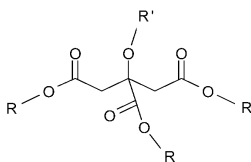
[0033] 폴리락티드 (PLA)는 재생가능한 중합체성 물질이다. 락트산은 2가지의 광학 이성체인 L-락트산 [(S)-락트산으로도 공지됨] 및 D-락트산 [(R)-락트산으로도 공지됨]을 갖는다. 락트산의 키랄 성질로 인하여, 폴리락티드의 하기 몇몇 독특한 형태가 존재한다: L-락티드로도 공지되어 있으며 2개의 (S)-락트산 잔기를 포함하는 L,L-락티드; D-락티드로도 공지되어 있으며 2개의 (R)-락트산 잔기를 포함하는 D,D-락티드; 및 (R)- 및 (S)-락트산 잔기를 각각 하나 포함하는 메소-락티드. 통상적으로 L- 및 D-락티드의 라세미 혼합물의 중합은 비결정성 물질인 폴리-DL-락티드의 합성에 이르게 된다. PLA 필름의 결과적인 결정도는 흔히 핵화제의 사용에 의해 향상되며, 가소제가 필름의 가요성, 내구성 및 전체적인 '촉감'을 향상시키기 위해 첨가된다.

[0034] 가소제 분자는 그들 자체를 중합체의 사슬들 사이에 매립시켜 중합체 분자들을 이격시키고 (예를 들어, "자유 부피"를 증가시키고), 따라서 플라스틱에 대한 유리 전이 온도를 낮추면서 그것을 더 연질이 되게 하는 것으로 여겨진다. 플라스틱 물질의 경우, 가소제가 많을수록, 플라스틱의 유리 전이 온도(T_g)는 더 낮아진다. PLA 필름 및 물품을 위한 전통적인 가소제는 중합체의 내부로부터 외부 표면으로 이동하는 경향이 있는데, 이 현상은 "블루밍"으로 알려져 있다. 일단 표면에 있게 되면, 일부 가소제 분자들은 주변 온도에 따라 다소 좌우되는 속도로 주변 대기 중으로 증발될 만큼 충분히 휘발성이다. 일부 가소제의 "블루밍"에 의해, PLA 필름은 그의 초기 가요성의 감소를 겪을 수 있으며, 점점 더 유성(oily)으로 되고 터치(touch)에 대해 미끄러워지게 될 수 있다. 추가적으로, 인장 강도, 탄성률, 인열 강도 및 파단 신율과 같은 특성들이 악영향을 받을 수 있으며, 이는 그러한 필름의 특성이 불량한 시간 경과 안정성을 나타내는 것으로 여겨지는 경향이 있다.

[0035] 본 발명의 실시 형태에서, 용융된 PLA 조성물은 강인한 시간 경과 안정성 필름을 제조하는 데 사용하기 위해 제공된다. 이 조성물은 가소제 및 전형적으로 핵화제와 함께 PLA 수지를 포함한다. PLA는 미국 미네소타주 미네톤카 소재의 네이처웍스 엘엘씨(Natureworks LLC)와 같은 상업적 공급원으로부터 얻을 수 있다.

[0036] 본 발명의 실시 형태에서, PLA 조성물 내에 포함시키기에 적합한 가소제는 분지형 알킬 기를 포함하는 것들이며, 이러한 가소제는 하기 화학식 I에 의해 나타내어진다:

[0037] [화학식 I]



[0038]

[0039] (여기서,

[0040] R은 동일하거나 상이할 수 있으며, 3개의 'R' 기 중 적어도 하나는 탄소 사슬 길이가 C_5 이상인 분지형 알킬 기이고;

[0041] R'는 H 또는 아실 기임).

[0042] 일부 실시 형태에서, PLA 조성물은 화학식 I (여기서, R은 예컨대 탄소 사슬 길이가 C_5 내지 C_{10} , 또는 C_5 내지 C_8 인 하나 이상의 분지형 알킬 기이고, R'는 아세틸임)에 따른 가소제를 포함한다.

[0043] 일부 실시 형태에서, 가소제는 화학식 I에 나타난 바와 같으며, 적어도 하나의 R 기는 분지형 C_5 알킬이고, R'는 H 또는 아세틸이다. 하나 이상의 R 기가 분지형 C_5 알킬 기인 일부 실시 형태에서, C_5 알킬 기는 3-메틸부틸일 수 있다. 특정 실시 형태에서, 모든 R 기는 3-메틸부틸이고, R'는 아세틸이다, 즉 가소제는 아세틸 트리스-3-메틸부틸 시트레이트이다.

[0044] 일부 실시 형태에서, 가소제는 화학식 I에 나타난 바와 같으며, 적어도 하나의 R 기는 분지형 C_5 알킬이고, R'는 H 또는 아세틸이다. 하나 이상의 R 기가 분지형 C_5 알킬 기인 일부 실시 형태에서, C_5 알킬 기는 2-메틸부틸이다. 특정 실시 형태에서, 모든 R 기는 2-메틸부틸이고, R'는 아세틸이다, 즉 가소제는 아세틸 트리스-2-메틸부틸 시트레이트이다.

- [0045] 또 다른 실시 형태에서, 가소제는 화학식 I에 나타낸 바와 같으며, 적어도 하나의 R 기는 분지형 C₈ 알킬 기이고, R'는 H 또는 아세틸이다. 하나 이상의 R 기가 분지형 C₈ 알킬 기인 일부 실시 형태에서, 각각의 C₈ 알킬 기는 2-에틸헥실이다. 특정 실시 형태에서, 모든 R 기는 2-에틸헥실이고, R'는 아세틸이다, 즉 가소제는 아세틸 트리스-2-에틸헥실 시트레이트이다.
- [0046] 또 다른 실시 형태에서, 가소제는 화학식 I에 나타낸 바와 같으며, 적어도 하나의 R 기는 분지형 C₈ 알킬 기이고, R'는 H 또는 아세틸이다. 하나 이상의 R 기가 분지형 C₈ 알킬 기인 일부 실시 형태에서, 각각의 C₈ 알킬 기는 2-옥틸이다. 특정 실시 형태에서, 모든 R 기는 2-옥틸이고, R'는 아세틸이다, 즉 가소제는 아세틸 트리스-2-옥틸 시트레이트이다.
- [0047] 다른 특정 분자들이 화학식 I의 범주 내에 포함되며, 본 명세서에서는 상세히 논의되지는 않지만 이들은 본 발명의 범위 내에 있는 것으로 고려됨이 이해될 것이다. 실제로, 하나 이상의 분지형 알킬 부분을 포함하는 다양한 실시 형태가 본 발명의 범주 내에 포함된다. 더욱이, 일부 실시 형태에서, 단일 가소제 분자가 하나 초과 분지형 알킬 부분(예를 들어, 2-에틸헥실, 3-메틸부틸, 2-메틸부틸 및 2-옥틸로부터 선택되는 알킬 부분들의 조합)을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 가소제 분자는 전술한 군으로부터 선택되는 3개의 상이한 알킬 부분을 포함할 수 있다. 또 다른 실시 형태에서, 가소제는 2개의 상이한 분지형 알킬 부분, 즉 2개의 동일한 부분을 포함하는 알킬 부분과 다른 2개와 상이한 추가 부분의 일부 조합을 포함할 수 있으며, 여기서 이들 부분은 2-에틸헥실, 3-메틸부틸, 2-메틸부틸 및 2-옥틸로부터 선택된다.
- [0048] 본 명세서에 기재된 다양한 실시 형태에서, 전술한 가소제는 약 5% 내지 약 35 중량% 범위, 약 7% 내지 약 25 중량% 범위, 또는 약 10% 내지 약 20 중량% 범위의 농도로 PLA 조성물에 존재할 수 있다.
- [0049] 화학식 I에서와 같은 구조를 갖는 시트레이트 가소제는 스위스 바젤 소재의 융분쯔라우어 아게(Jungbunzlauer AG)와 같은 상업적 공급원으로부터 구입할 수 있다. 그러나, 가소제는 당업자에 의해 이해될 확립된 합성 공정에 따라 또한 제조될 수 있다. 예를 들어, 가소제는 2 단계 공정으로 제조될 수 있는데, 여기서 시트르산이 먼저 p-톨루엔 설폰산 촉매를 사용하여 150℃에서 정선한 알코올에 의해 에스테르화된다. 생성된 물질은 다시 p-톨루엔 설폰산 촉매를 사용하여 150℃에서 아세트산 무수물을 사용하여 아세틸화된다. 생성된 가소제 물질은 표준 기술을 사용하여 정제 및 분리된다. 하나 이상의 특정 합성 공정(들)이 본 명세서의 비제한적 실시예에서 확인될 수 있다.
- [0050] 결정화를 용이하게 하기 위하여, 또한 핵화제가 전형적으로 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량% 범위의 또는 약 0.5 중량% 내지 약 5 중량% 범위의 농도로 PLA 조성물에 존재할 수 있다. 적합한 핵화제는 당업자에 의해 선택될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 적합한 핵화제(들)는 무기 광물, 유기 화합물, 유기 산의 염, 미분된 결정성 중합체 및 이들 중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 유용한 핵화제의 예에는, 예를 들어 활석 (수화된 규산마그네슘 - H₂Mg₃(SiO₃)₄ 또는 Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂), 실리카 (SiO₂), 티타니아 (TiO₂), 알루미늄 (Al₂O₃), 산화아연, 사카린의 나트륨 염, 규산칼슘, 벤조산나트륨, 티탄산칼슘, 질화붕소, 구리 프탈로시아닌, 프탈로시아닌 등이 포함된다. 적합한 무기 핵화제에는 평균 입자 크기가 25 나노미터 이상 또는 0.1 마이크로미터 이상인 것들이 포함된다. 둘 이상의 상이한 핵화제들의 조합이 또한 사용될 수 있다.
- [0051] 본 발명에 따른 PLA 조성물의 제조시에, 성분들은 당업자에게 공지된 임의의 적합한 수단을 사용하여 완전히 혼합된다. PLA, 가소제 및 핵화제를 혼합하여 PLA 조성물을 형성하고, 혼합은 혼합기(예를 들어, 브라벤더 (Brabender) 혼합기), 압출기, 혼련기(kneader) 등에서 달성될 수 있다. 혼합 후, 조성물은 공정 및 이용가능한 장비의 규모(scale)를 고려하여 공지된 기술을 사용하여 필름으로 형성될 수 있다. 일부 실시 형태에서, PLA 조성물은 프레스에 전달되고, 이어서 압축되고 고화되어 PLA 필름의 개별 시트를 형성한다. 다른 실시 형태에서, PLA 조성물은 적합한 냉각 온도로 유지된 캐스팅 롤(casting roll) 상으로 압출되어 연속 길이의 PLA 필름을 형성할 수 있다. 본 발명의 실시 형태에 따른 PLA 필름의 제조 방법이 비제한적 실시예에 추가로 설명되어 있다.
- [0052] 본 발명의 실시 형태에서, 부분적으로 결정성이고 본 명세서의 화학식 I의 구조를 갖는 가소제로 가소화된 PLA 필름이 제공된다. 그러한 가소화된 PLA 필름은 다른 가소제로 가소화된 PLA 필름과 비교하여 개선된 특성들을 나타낸다. PLA 필름이 시트레이트 가소제를 포함하는 실시 형태에서, 더 높은 분자량의 알킬 부분을 포함하는 시트레이트 가소제는 전형적으로 더 낮은 분자량의 알킬 부분을 갖는 가소제보다 더 우수하게 기능한다. 직쇄 알킬 부분을 갖는 공지된 가소제를 포함하는 PLA 필름은 가소제가 필름의 표면으로 이동하는 "블루밍" 현상을

겪는 경향이 있다. 가소제의 상당한 블루밍은 필름의 물리적 특성을 열화시킬 수 있다. 승온에서, 일부 시트 레이트 가소제는 필름의 표면으로부터 증발될 것이다. 그 결과, PLA 필름은 다른 물리적 특성의 열화 외에도 측정가능한 중량 손실을 겪을 수 있다. 더 높은 분자량의 분지형 알킬 부분(예를 들어, 분지형 C₆ 알킬 부분 또는 더 큰 알킬 부분)의 존재는 비분지형 알킬-치환기를 갖는 유사한 가소제에 비해 전형적으로 PLA 필름 내에서 더 안정한 가소제를 제공한다. 본 발명의 다양한 실시 형태에서 사용되는 분지형 알킬-치환된 가소제는 "블루밍"에 대해 놀라운 정도로 낮은 경향을 나타내며, 그럼으로써 PLA 필름의 시간 경과 안정성에 기여한다. 더 높은 분자량의 분지형 알킬을 포함하는 가소제는 일반적으로 PLA 필름에 대한 유리 전이 온도의 감소를 나타냈다. 일부 실시 형태에서, PLA 필름에 대한 유리 전이 온도의 감소는 20℃ 내지 40℃ 범위이며, 일부 실시 형태에서 약 30℃ 내지 40℃ 범위이다. 다시 말해서, 본 발명의 다양한 실시 형태에서, PLA에 대한 정상 유리 전이 온도는 약 60℃로부터 약 40℃ 이하로, 또는 약 30℃ 이하로, 또는 약 20℃로 감소하였다.

[0053] 본 발명에 따른 가소화된 폴리락티드 필름은 우수한 시간 경과 안정성을 나타내며 가소제의 "블루밍"을 나타내지 않을 것이다. 일부 실시 형태에서, 화학식 I에 기재된 가소제를 포함하는 PLA 필름이 제공되는데, 여기서 상기 가소제는 약 15 중량%의 농도로 존재한다. 화학식 I에 기재된 가소제의 사용으로 인해, PLA 필름은 약 65℃의 온도에서 4주 동안 어닐링될 때 약 3% 미만의 중량 손실을 겪을 것이다.

[0054] 다른 실시 형태에서, PLA 필름은 약 15 중량%의 농도로 존재하는 화학식 I의 가소제를 포함할 수 있으며, 상기 필름은 약 65℃의 온도에서 4주 동안 어닐링될 때 약 1% 미만의 중량 손실을 갖는다.

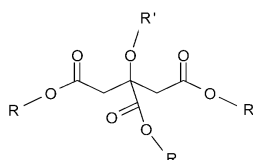
[0055] 다양한 실시 형태에서, 본 발명은, 예를 들어 본 출원이 공히 소유하는 동시 계류 중인 미국 가특허 출원 제 61/141120호에 기재된 바와 같이 한쪽 또는 양쪽 주 표면 상에 임의의 다양한 구조체를 갖는 PLA 필름의 제조 방법을 제공한다. 특정 실시 형태에서, PLA 필름은, 예를 들어 미국 특허 제 6,132,660호, 제 6,039,911호, 제 5,679,302호 및 제 6,635,212호에 기재된 것들과 같은 후크 체결구(헤드형 스템식 기계적 체결구(headed stem mechanical fastener)라고도 함)의 제조에 사용될 수 있는 스템형 웹(stemmed web)이다. 다른 실시 형태에서, 무광택-마무리(matte-finished) 필름이 제공될 수 있다. 예시적인 무광택-마무리 필름의 구조화된 표면의 구조체는 평균 조도(Ra)가 약 1.25 마이크로미터 이상일 수 있다.

[0056] 다른 실시 형태에서, 용융된 PLA 조성물은 PLA 및 선택적으로 PLA와 상용성인 다른 중합체를 함유하도록 제형화될 수 있다. 전형적으로, 폴리락티드는 5 중량% 미만의 d-락티드 또는 2 중량% 미만의 d-락티드를 포함한다.

[0057] 본 발명의 일 실시 형태에 따라 제조되는 PLA 필름은 다양한 제품에 사용될 수 있다. 예를 들어, 본 필름은 일회용 가먼트(garment), 예를 들어 기저귀 또는 병원 가운 상의 클로저 메커니즘(closure mechanism) 내의 후크 및 루프식 체결구로서, 기저귀의 백시트로서, 테이프(예를 들어, 기저귀 테이프)에서, 테이프 플래그(flag)에서, 보푸라기 제거 테이프에서(예를 들어, 보푸라기용 롤러에서), 그리고 부직물 및 종이와 같은 다른 기재에 필름의 라미네이트에서 사용될 수 있다. 예를 들어, 무광택-마무리 PLA-함유 필름이 기저귀(예를 들어, 백시트 또는 테이프 배킹으로서), 테이프, 테이프 플래그, 및 홈케어 응용, 예를 들어 보푸라기 제거 테이프에서 사용될 수 있다. 무광택-마무리 표면은 필요하다면 무광택-마무리 PLA 필름의 한 면 또는 양면 상에 있을 수 있다. 배킹으로서 본 발명의 무광택-마무리 필름을 사용하는 테이프 내의 접착제는 무광택-마무리 표면 상에 또는 반대쪽(전형적으로 평탄한) 표면 상에 배치될 수 있다.

[0058] 후크 및 루프식 체결 시스템 대신, 그러한 일회용 가먼트는 부착성 체결 탭(예를 들어, 기저귀 테이프)을 포함할 수 있다. 그러한 테이프는 접착제의 층이 그 위에 있는 표면을 포함하는 PLA 필름, 예를 들어 무광택-마무리 필름을 포함할 수 있다. 본 발명에 따라 제조되고, 보푸라기 제거 시트 또는 롤러에 사용되는 테이프 또는 테이프 플래그와 같은 매우 다양한 다른 응용에 사용하기에 적합한 PLA 필름 배킹을 사용하여 다른 테이프가 제조될 수 있다. 매우 다양한 접착제, 예를 들어 점착성 부여된 탄성중합체(예컨대, A-B형 블록 공중합체)가 사용될 수 있다.

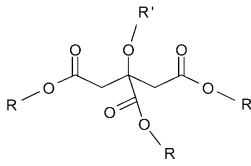
[0059] 본 발명의 실시 형태를 추가로 설명함에 있어서, 폴리락티드 수지 및 하기 화학식의 가소제를 포함하는 제1 조성물이 제공된다:



[0060]

- [0061] (여기서,
- [0062] R은 동일하거나 상이할 수 있으며, 적어도 하나의 R 기는 탄소 사슬 길이가 C_5 이상인 분지형 알킬 기이고;
- [0063] R'는 H 또는 아실 기임).
- [0064] 앞서 기재된 임의의 또는 모든 특징을 갖는 제1 조성물의 변형(version)일 수 있는 제2 조성물이 제공되는데, 여기서 R은 탄소 사슬 길이가 C_5 내지 C_{10} 인 하나 이상의 분지형 알킬 기이다.
- [0065] 제1 조성물 또는 제2 조성물의 변형일 수 있는 제3 조성물이 제공된다. 제3 조성물에서, R은 탄소 사슬 길이가 C_5 내지 C_8 인 하나 이상의 분지형 알킬 기이다.
- [0066] 제1 조성물 내지 제3 조성물 중 어느 한 조성물의 변형일 수 있는 제4 조성물이 제공된다. 제4 조성물에서, 가소제는 약 5 중량% 내지 약 35 중량% 범위의 농도로 조성물에 존재한다.
- [0067] 제1 조성물 내지 제4 조성물 중 어느 한 조성물의 변형일 수 있는 제5 조성물이 제공된다. 제5 조성물에서, 조성물은 핵화제를 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%의 양으로 추가로 포함한다. 핵화제는 무기 광물, 유기 화합물, 유기 산의 염, 및 미분된 결정성 중합체로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0068] 제1 조성물 내지 제5 조성물 중 어느 한 조성물의 변형일 수 있는 제6 조성물이 제공된다. 제6 조성물에서, R'는 H 또는 아세틸이고, 적어도 하나의 R 기는 분지형 C_5 알킬 기이다.
- [0069] 제1 조성물 내지 제6 조성물 중 어느 한 조성물의 변형일 수 있는 제7 조성물이 제공된다. 제7 조성물에서, R'는 H 또는 아세틸이고, 적어도 하나의 R 기는 3-메틸부틸 또는 2-메틸부틸이다.
- [0070] 제1 조성물 내지 제7 조성물 중 어느 한 조성물의 변형일 수 있는 제8 조성물이 제공된다. 제8 조성물에서, 모든 R 기는 3-메틸부틸 또는 2-메틸부틸이다.
- [0071] 제1 조성물 내지 제5 조성물 중 어느 한 조성물의 변형일 수 있는 제9 조성물이 제공된다. 제9 조성물에서, R'는 H 또는 아세틸이고, 적어도 하나의 R 기는 분지형 C_8 알킬 기이다.
- [0072] 제9 조성물의 변형일 수 있는 제10 조성물이 제공된다. 제10 조성물에서, R'는 H 또는 아세틸이고, 적어도 하나의 R 기는 2-에틸헥실이다.
- [0073] 제9 조성물 또는 제10 조성물의 변형일 수 있는 제11 조성물이 제공된다. 제11 조성물에서, 모든 3개의 R 기는 2-에틸헥실이다.
- [0074] 제9 조성물의 변형일 수 있는 제12 조성물이 제공된다. 제12 조성물에서, R'는 H 또는 아세틸이고, 적어도 하나의 R 기는 2-옥틸이다.
- [0075] 제9 조성물 또는 제12 조성물의 변형일 수 있는 제13 조성물이 제공된다. 제13 조성물에서, 모든 3개의 R 기는 2-옥틸이다.
- [0076] 전술한 조성물 외에도, 제1 PLA 필름이 제공된다. 제1 필름은 제1 조성물 내지 제13 조성물 중 어느 한 조성물로부터 제조되며, 여기서 상기 필름은 적어도 부분적으로 결정성이다.
- [0077] 제1 필름의 변형일 수 있는 제2 PLA 필름이 제공된다. 제2 필름은 가소제를 약 5 중량% 내지 약 35 중량%의 농도로 필름 내에 포함한다.
- [0078] 제1 필름 또는 제2 필름의 변형일 수 있는 제3 필름이 제공된다. 제3 필름은 유리 전이 온도가 약 50°C 미만이다.
- [0079] 제1 필름 내지 제3 필름의 변형일 수 있는 제4 필름이 제공된다. 제4 필름은 약 15 중량%의 농도로 존재하는 가소제를 가지며, 상기 필름은 약 65°C 의 온도에서 4주 동안 어닐링될 때 약 3% 미만의 중량 손실을 겪는다.
- [0080] 제1 필름 내지 제4 필름의 변형일 수 있는 제5 필름이 제공된다. 제5 필름의 특징은 약 15 중량%의 농도로 존재하는 가소제를 가지며, 상기 필름은 약 65°C 의 온도에서 4주 동안 어닐링될 때 약 1% 미만의 중량 손실을 겪는다.
- [0081] 조성물 및 필름 외에도, 반결정성 폴리락티드 필름을 제조하기 위한 제1 방법이 제공되는데, 상기 방법은

- [0082] (a) (i) 폴리락티드 수지,
 [0083] (ii) 핵화제, 및
 [0084] (iii) 하기 화학식:



- [0085]
 [0086] (여기서,
 [0087] R은 동일하거나 상이할 수 있으며, 적어도 하나의 R 기는 탄소 사슬 길이가 C₅ 이상인 분지형 알킬 기이고,
 [0088] R'는 H 또는 아실 기임)의 가소제를 포함하는 폴리락티드 조성물을 제공하는 단계;
 [0089] (b) 조성물을 용융된 시트로서 압출하는 단계; 및
 [0090] (c) 시트를 냉각하여 폴리락티드를 결정화하고 필름을 제공하는 단계를 포함한다.
 [0091] 제1 방법의 모든 특징을 가질 수 있는 제2 방법이 제공된다. 제2 방법에서, 가소제는 약 5 중량% 내지 약 35 중량%의 농도로 조성물에 존재한다.
 [0092] 제1 방법 또는 제2 방법의 모든 특징을 가질 수 있는 제3 방법이 제공된다. 제3 방법은 핵화제를 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%의 양으로 조성물에 첨가한다. 핵화제는 무기 광물, 유기 화합물, 유기 산의 염, 및 미분된 결정성 중합체를 포함하는 군으로부터 선택된다.
 [0093] 제1 방법 내지 제3 방법의 모든 특징을 가질 수 있는 제4 방법이 제공된다. 제4 방법은, R' 기가 H 또는 아세틸이고 적어도 하나의 R 기가 C₅ 분지형 알킬 기인 가소제를 이용한다.
 [0094] 제4 방법의 모든 특징을 가질 수 있는 제5 방법이 제공된다. 제5 방법은, R' 기가 H 또는 아세틸이고 적어도 하나의 R 기가 3-메틸부틸인 가소제를 이용한다.
 [0095] 제4 방법 또는 제5 방법의 모든 특징을 가질 수 있는 제6 방법이 제공된다. 제6 방법은, R'가 H 또는 아세틸이고 모든 R 기가 3-메틸부틸인 가소제를 이용한다.
 [0096] 제4 방법의 모든 특징을 가질 수 있는 제7 방법이 제공된다. 제7 방법은, R' 기가 H 또는 아세틸이고 적어도 하나의 R 기가 2-메틸부틸인 가소제를 이용한다.
 [0097] 제7 방법의 모든 특징을 가질 수 있는 제8 방법이 제공된다. 제8 방법은, R'가 H 또는 아세틸이고 모든 R 기가 2-메틸부틸인 가소제를 이용한다.
 [0098] 제1 방법 내지 제3 방법의 모든 특징을 가질 수 있는 제9 방법이 제공된다. 제9 방법은, R'가 H 또는 아세틸이고 적어도 하나의 R 기가 C₈ 분지형 알킬 기인 가소제를 이용한다.
 [0099] 제9 방법의 모든 특징을 가질 수 있는 제10 방법이 제공되지만, 여기서 가소제는 H 또는 아세틸인 R'를 포함하고 적어도 하나의 R 기는 2-에틸헥실이다.
 [0100] 제9 방법 또는 제10 방법의 모든 특징을 가질 수 있지만, R'가 H 또는 아세틸이고 모든 R 기가 2-에틸헥실인, 제11 방법이 제공된다.
 [0101] 제1 방법 내지 제3 방법의 모든 특징을 가질 수 있지만, R'가 H 또는 아세틸이고 적어도 하나의 R 기가 2-옥틸인, 제12 방법이 제공된다.
 [0102] 제12 방법의 모든 특징을 가질 수 있지만, R'가 H 또는 아세틸이고 모든 R 기가 2-옥틸인, 제13 방법이 제공된다.
 [0103] 제1 방법 내지 제13 방법의 모든 특징을 가질 수 있지만, 조성물이 구조화된 표면을 갖는 공구 롤 상으로 압출되는, 제14 방법이 제공된다.

- [0104] 제1 방법 내지 제14 방법 중 어느 한 방법에 따라 제조되는 반결정성 폴리락티드 필름이 제공된다.
- [0105] 제1 방법 내지 제14 방법 중 어느 한 방법에 따라 제조되는 폴리락티드 물품이 일회용 가먼트의 형태로 제공된다. 일회용 가먼트는 기저귀일 수 있다.
- [0106] 추가의 실시 형태가 또한 하기의 비제한적 실시예에 설명되어 있다.
- [0107] 실시예
- [0108] 하기의 실시예는 본 발명의 추가의 특징 및 실시 형태를 설명하기 위해서 개시된다. 모든 부는 달리 표시되지 않으면 중량 기준이다.
- [0109] 재료:
- [0110] PLA - 미국 미네소타주 미네톤카 소재의 네이처웍스 엘엘씨로부터 입수된 상표명 "4032D"인 폴리락트산.
- [0111] C4 가소제 - 미국 노스 캐롤라이나주 그린스보로 소재의 버텔러스 퍼포먼스 머티리얼즈(Vertellus Performance Materials)로부터 상표명 "시트로플렉스(Citroflex) A4"로 상업적으로 입수된 아세틸 트라이(n-부틸) 시트레이트 가소제.
- [0112] C8 가소제 - 스위스 바젤 소재의 융분즈라우어로부터 상표명 "시트로폴(Citrofol) AHII"로 상업적으로 입수된 아세틸 트리스-2-에틸헥실 시트레이트 가소제.
- [0113] C5 가소제 - 하기의 일반적 절차에 따라 제조된 아세틸 트라이(메틸 부틸) 시트레이트 가소제.
- [0114] 기타 가소제의 제조:
- [0115] 시트르산 1수화물 및 3 당량의 알코올을 3구 둥근바닥 플라스크에 첨가하고 톨루엔 중에 용해시켰다 (1 mL 톨루엔 당 약 0.5 g 반응물). 소량의 산 촉매 (p-톨루엔설폰산, 시트르산의 1 중량%)를 첨가하고, 플라스크를 질소 분위기 하에서 교반하고 150℃로 가열하였다. 반응 생성물, 물 및 톨루엔을 그들의 공비 혼합물에서, 85℃에서 휘발시켰다. 딘-스타크(Dean-Stark) 트랩을 갖는 응축기를 사용하여 휘발된 용매를 수집하고, 더 농밀한 수상 (water phase)을 때때로 배출하였다. 플라스크로부터의 물의 제거는 반응의 완료에 도움이 되었다. 6 내지 24 시간의 반응 후, 용액을 실온으로 냉각시켰다. 트라이알킬 시트레이트 생성물을 중탄산나트륨 용액으로 세척하고, 탈이온수로 행구고, 염수로 행구고, 황산마그네슘 위에서 교반하고, 여과함으로써 정제 및 단리하였으며, 임의의 남아 있는 액체를 회전 증발기 내에서 제거하였다.
- [0116] 단리된 트라이알킬 시트레이트 생성물을 아세트산 무수물(1.5 당량)을 갖는 둥근바닥 플라스크에 첨가하였다. 내용물을 1 mL 톨루엔 당 약 0.4 g 반응물의 농도로 톨루엔 중에 용해시켰다. 소량의 산 촉매, 예를 들어 p-톨루엔설폰산을 첨가하고 (시트레이트의 1 중량%), 플라스크를 질소 분위기 하에서 교반하고 80℃로 가열하였다. 6 내지 24시간의 반응 후, 용액을 약 45분 동안 얼음 위에서 교반하여 과량의 아세트산 무수물을 가수분해하였다. 아세틸 트라이알킬 시트레이트 생성물을 중탄산나트륨 용액으로 세척하고, 탈이온수로 행구고, 염수로 행구고, 황산마그네슘 위에서 교반하고, 여과함으로써 정제 및 단리하였으며, 임의의 남아 있는 액체를 회전 증발기 내에서 제거하였다.
- [0117] 시험 방법:
- [0118] DSC (시차 주사 열량측정법)
- [0119] 가소화된 필름 샘플의 결정도 및 유리 전이 온도를 티에이 인스트루먼트(TA Instruments) Q2000 시차 주사 열량 측정계를 사용하여 측정하였다. 약 10 mg의 각각의 샘플을 10℃/min으로 0℃로부터 220℃까지 가열하고, 냉결정화 엔탈피와 용융 엔탈피 사이의 차이로서 대표적인 초기 결정 엔탈피를 취하였다. 100% 결정성 PLA의 경우에 대해 100 J/g을 이용하여 결정도를 결정하였다. 전형적으로, 최대 PLA 결정도는 약 35%이다.
- [0120] 인열 강도
- [0121] 1600 g 추(weight)를 갖는 프로테어 엘멘도르프 인열 시험기(Protear Elmendorf Tear Tester; 트윙-알버트 인스트루먼트 컴퍼니(Twing-Albert Instrument Co.))를 사용하여 인열 시험을 수행하였다. 인스트론(Instron) 모델 1122, 5500R을 사용하여 인장 시험을 수행하였다. 2.5 cm 폭, 63.5 마이크로미터 두께의 각각의 필름 스트립을 5 cm 출발 길이로부터 25.4 cm/min으로 신장시켰다.
- [0122] 인장 강도 및 탄성률

- [0123] 인스트론 모델 1122, 5500R을 사용하여 인장 시험을 수행하였다. 2.5 cm의 샘플 폭을 5 cm의 게이지 길이와 함께 사용하였다. 25.4 cm/min의 크로스헤드 속도를 사용하여 샘플을 신장시켰다.
- [0124] 실시예 1
- [0125] 가소화된 반결정성 폴리락트산 필름을 폴리락트산 (PLA) 중합체 (미국 미네소타주 미네톤카 소재의 네이처웍스 엘엘씨로부터 입수된 4032D) 및 하기 절차를 이용하여 제조하였다. 40 mm, 10개 구역 이중 압출기(40:1 L/D)를 사용하여 PLA 중합체, 가소제 및 핵화제를 용융시키고 이를 용적형 계량 펌프(positive displacement metering pump)에 그리고 이어서 25 센티미터(25 cm) 폭의 종래의 코트-행어(coat-hanger) 필름 다이 내로 압출시켰다. PLA 중합체를 60℃에서 최소 12시간 동안 건조시켜 모든 수분을 제거하고, 이어서 감량식 공급 장치(loss-in-weight feeder)를 이용하여 7.7 kg/hr (시간당 킬로그램)의 공급 속도로 압출기의 제1 구역에 공급하였다. 제1 구역을 대략 25℃에서 수냉시켰다. 압출기의 제2 구역을 210℃로 설정한 반면, 남아 있는 8개의 구역은 180℃로 설정하였다. 다이 온도를 180℃에서 유지하였다. 압출기 속도를 200 RPM(revolutions per minute; 분당 회전수)으로 설정하였다. 핵화제 (울트라탈크(UltraTalc) 609)를 감량식 공급 장치를 사용하여 제1 압출기 구역 내로 공급하여 최종 필름 기준으로 2.5 중량% 농도를 달성하였다. 아세틸 트라이(메틸 부틸) 시트레이트 가소제 (C5)를 교정된 용적 펌프를 사용하여 압출기의 구역 3 내로 공급하여 최종 필름 조성물을 기준으로 15 중량% 농도를 달성하였다. 압출기로부터의 압출물을 닙(nip) 내로 수직 하향으로 침적시켰는데, 상기 닙은 한 면의 48 cm 직경의 온도 제어식 무광택 마무리 처리된 강 공구 롤(105℃) 및 반대쪽 면의 20 cm 직경의 칠(냉각) 롤로 이루어졌다. 직선 1 cm당 116 N의 닙 힘(nip force)을 사용하였다.
- [0126] 연속 실리콘 고무 벨트를 냉각 롤 주위에 감아서(대략 180도로 감음) 압출 공정을 도왔다. 벨트의 내부 표면(압출물과 접촉하지 않는 표면)을 20℃의 설정점의 2개의 강 롤로 냉각시켰다. 압출물은 초기 압출물 침적 지점으로부터 측정했을 때 공구 롤 둘레로 대략 180도만큼 벨트 및 공구 롤과 접촉한 채 남아 있었다. 이어서, 냉각시킨 압출 필름을 벨트로부터 분리하였으며, 이는 연속 롤로 감기기 전에 추가로 대략 60도만큼 감길 동안 공구 롤과 접촉한 채 남아 있었다. 박리 고무가 코팅된 종동 롤을 이용하여 9.1 미터/분(m/min)으로 필름을 공구 롤로부터 당겼는데, 상기 롤은 공구 롤 속도에 비하여 속도가 약간 더 컸다. 공구 롤은 크롬-도금된 강 롤을 샌드블라스팅(sandblasting)함으로써 준비하여 5.9 마이크로미터의 평균 Ra 조도를 달성하였다. 필름 권취 속도는 대략 65 마이크로미터의 필름 두께가 달성되도록 조정하였다.
- [0127] 실시예 2
- [0128] 가소제의 농도를 20 중량%로 증가시킨 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 같이 가소화된 폴리락트산 필름을 제조하였다.
- [0129] 실시예 3
- [0130] 시트로폴 AHII를 15 중량%의 농도로 가소제로서 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 같이 가소화된 폴리락트산 필름을 제조하였다.
- [0131] 비교예 C1
- [0132] 시트로플렉스 A4를 15 중량%의 농도로 가소제로서 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 같이 가소화된 폴리락트산 필름을 제조하였다.
- [0133] 비교예 C2
- [0134] A4 가소제를 20 중량%의 농도로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 C1에서와 같이 가소화된 폴리락트산 필름을 제조하였다.
- [0135] 대조군 필름
- [0136] 가소제 또는 핵화제를 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 같이 폴리락트산 필름을 제조하였다.
- [0137] 실시예 1 내지 실시예 3, 비교예 C1 및 비교예 C2 및 대조군으로부터의 샘플의 5개의 복제물을 시험하였으며, 그 평균이 하기 표 1에 보고되어 있다. 파단 인장 응력, 파단 변형 및 영 탄성률(Young's modulus)을 각각에 대해 기록하였다.

표 1

예	Tg (°C)	결정도 (중량%)	인열 강도 (g)	인장 강도 (MPa)	과단 신율 (%)	탄성률 (MPa)
1	32.6	1.4	76	33.7	22	2000
2	27.7	6.4	163	22.8	137	1400
3	47.0	7.3	51	34.6	37	2340
C1	28.3	16.3	88	29.3	94	1160
C2	20.7	22.5	127	-	-	-
대조군	60	0	15	28.6	2	3070

[0138]

[0139]

실시예 4 내지 실시예 9와 비교예 C3 내지 비교예 C5

[0140]

75 rpm, 180°C에서 5분 동안 브라벳더 배치 혼합기 내에서 PLA를 가소제(15 중량%)와 혼합함으로써 샘플을 제조하였다. 5분의 혼합 시간은 가소제를 PLA 수지 중에 균일하게 분산시키기에 충분하였다. 조성물을 프레스에 전달하고, 이를 압축하여 5 밀 두께의 시트를 형성하였다. PLA 시트를 승온(65°C)에 노출시키면서 시간 경과에 따라 PLA 시트의 중량을 측정함으로써 PLA 중의 각각의 가소제의 시간 경과 안정성을 평가하였다. 대류식 오븐을 사용하여 온도를 유지하였다. 데이터가 표 2에 4주 기간에 걸친 중량 손실의 분율로서 제시되어 있다. ¹H NMR을 사용하여 각각의 샘플에 대한 중량 손실의 원인을 조사하였으며, PLA의 분해로부터가 아니라 가소제 증발에 의해 야기되었음을 확인하였다. 표 2는 에이징된 시트의 표면이 시트의 표면 상에 모인 가소제로 인해 "유성"인지의 여부를 알기 위한 추가 관찰을 포함한다 - 이는 표 2에 "+"로 나타나 있다.

표 2

예	가소제	%중량 손실 (4주, 65°C)	유성
대조군	없음	0.9	-
C3	시트로플렉스 A4	5.4	-
C4	아세틸 트라이펜틸 시트레이트	2.1	+
C5	아세틸 트라이헥실 시트레이트	1.6	+
4	아세틸 트라이(3-메틸부틸) 시트레이트	3.0	-
5	시트로폴 AHII	0.4	-
6	아세틸 트라이(2-옥틸) 시트레이트	0.3	-
7	아세틸 트라이(3-메틸부틸:부틸) (1:2) 시트레이트	3.3	-
8	아세틸 트라이(2-에틸헥실:부틸) (1:2) 시트레이트	1.7	-
9	아세틸 트라이(2-옥틸:부틸) (1:2) 시트레이트	1.8	-

[0141]

[0142]

지금까지 본 발명의 다양한 실시 형태가 당업자가 이해하기에 충분히 상세하게 설명되었다. 이들 실시 형태는 완전히 개시되어 있지만, 첨부된 특허청구범위에 기재된 바와 같은 본 발명의 진정한 사상 및 범주를 벗어나지 않고도 기재된 실시 형태에 대한 변경 또는 변형이 이루어질 수 있음이 이해될 것이다.