



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년09월23일
 (11) 등록번호 10-1443721
 (24) 등록일자 2014년09월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 9/16 (2006.01) *C08J 9/224*

(2006.01) *C08L 67/04* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7021681

(22) 출원일자(국제) 2008년04월21일
 심사청구일자 2013년01월22일

(85) 번역문제출일자 2009년10월16일

(65) 공개번호 10-2010-0015654

(43) 공개일자 2010년02월12일

(86) 국제출원번호 PCT/NL2008/000109

(87) 국제공개번호 WO 2008/130226

국제공개일자 2008년10월30일

(30) 우선권주장

1033719 2007년04월19일 네덜란드(NL)

(56) 선행기술조사문헌

JP10265607 A

JP2001098104 A

JP2006028374 A

US04020133 A

전체 청구항 수 : 총 22 항

심사관 : 지무근

(54) 발명의 명칭 코팅된 입자형 팽창가능한 폴리유산

(57) 요 약

본 발명은 발포형 성형제품을 제조하기 위한 시작 물질로서 작용하는 입자형 팽창가능한 폴리유산에 관한 것이다. 본 발명의 입자형 팽창가능한 폴리유산은 용해 특성을 향상시키기 위하여 코팅을 구비한다. 본 발명은 또한 입자형 팽창가능한 폴리유산을 제조하기 위한 방법뿐 아니라 발포형 성형제품을 제조하기 위한 방법과 그로 인해 수득된 성형제품에 관한 것이다.

(72) 발명자

반 두르말렌, 프란시스코, 아드리안, 헨드리크,
코르넬리

네덜란드, 엔엘-5711 에이알 소머른, 스피르벨플
레인 24

몰렌웰드, 카린

네덜란드, 엔엘-6707 디에이치 바게니겐, 줄리아
나스트라트 76

스케니크, 제랄드, 제라르드, 요한느

네덜란드, 엔엘-7031 이비 베흘, 케플스베그 32에
이

특허청구의 범위

청구항 1

입자형 팽창가능한 폴리유산으로서,

상기 입자형 폴리유산은 코팅을 구비하며,

상기 코팅은 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 아세테이트계 폴리머, 카세인, 에틸 셀룰로오즈, 폴리카프로락톤, 비결정질 폴리유산 및 이들의 하나 이상의 조합으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 입자형 팽창가능한 폴리유산.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 코팅은 입자형 폴리유산의 중량을 기초로 하여, 0.5중량% 내지 15중량%사이의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는, 입자형 팽창가능한 폴리유산.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 코팅은 생물 분해성(biodegradable)인 것을 특징으로 하는, 입자형 팽창가능한 폴리유산.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 코팅은 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 아세테이트계 폴리머, 폴리비닐 알콜, 폴리카프로락톤, 폴리에스테르, 폴리에스테르 아미드, 단백질계 물질, 다당류, 천연 왁스 또는 유지(grease) 및 아크릴레이트 또는 이들의 하나 이상의 조합으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 입자형 팽창가능한 폴리유산.

청구항 5

제4항에 있어서, 단백질계 물질을 기재로 하는 코팅은 젤라틴, 콜라겐, 카세인 및 콩 단백질과 상기 재료들의 하나 이상의 조합으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 입자형 팽창가능한 폴리유산.

청구항 6

삭제

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 코팅은 가소제를 더 포함하고, 상기 가소제는 글리세롤, 소르비톨과 요소 및 이들의 하나 이상의 조합으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 입자형 팽창가능한 폴리유산.

청구항 8

제4항에 있어서, 상기 다당류는 셀룰로오즈, 셀룰로오즈 유도체, 녹말, 녹말 유도체, 키토산, 알긴산염, 펙틴, 카라게닌(carrageenan), 아라비아 검(Arabic gum) 및 젤란 검(gellan gum)으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 입자형 팽창가능한 폴리유산.

청구항 9

제4항에 있어서, 상기 천연 왁스 또는 유지는 밀랍(beeswax), 카르나바 왁스(carnauba wax), 캔델릴라 왁스(candelilla wax), 파라핀 왁스, 폴리에틸렌 왁스, 지방산, 모노글리세라이드 및 셀락으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 입자형 팽창가능한 폴리유산.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 폴리유산은 반결정질 폴리유산, 비결정질 폴리유산과 이들의 혼합물 및, 폴리유산과 하나 이상의 다른 생물 분해성 폴리머와의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 입자형 팽창가능한 폴리유산.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 폴리유산은 가교제를 포함하고, 상기 가교제는 폴리에폭사이드 및 디에폭사이드, 디이소시아네이트, 옥사진 및 옥사졸린, 시클릭 디언하이드라이드, 유기 과산화물 및 이들의 하나 이상의 조합으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 입자형 팽창가능한 폴리유산.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 폴리유산은 또한 핵형성제(nucleation agent)를 포함하며, 상기 핵형성제는 폴리올레핀 왁스, 폴리유산의 입체이성질체, 활석(talcum), 나노클레이(nano clay) 또는 이들의 하나 이상의 조합으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 입자형 팽창가능한 폴리유산.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 폴리유산은 또한 윤활제를 포함하고, 상기 윤활제는 스테아르산 금속 염, 스테아르산 아연인 것을 특징으로 하는, 입자형 팽창가능한 폴리유산.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서, 입경은 0.5mm 내지 5mm 사이의 범위인 것을 특징으로 하는, 입자형 팽창가능한 폴리유산.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 입자형 폴리유산의 벌크 밀도{탭(tapped)}은 700g/ l 내지 1000g/ l 사이의 범위인 것을 특징으로 하는, 입자형 팽창가능한 폴리유산.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 입자형 폴리유산은 10g/ l 내지 100g/ l 사이의 범위인 밀도를 갖는 것을 특징으로 하는, 입자형 팽창가능한 폴리유산.

청구항 17

제1항 또는 제2항에 따른 입자형 팽창가능한 폴리유산을 제조하는 방법에 있어서,

- a) 폴리유산을 제공하는 단계;
- b) a)단계에서 얻어진 폴리유산을 입자로 형성하는 단계;
- c) b)단계에서 얻어진 입자형 폴리유산을 코팅하는 단계;
- d) 입자형 팽창가능한 폴리유산을 얻기 위하여, c)단계에서 얻어진 코팅된 입자형 폴리유산에 팽창제(blowing agent)를 주입하는 단계

를 포함하는, 입자형 팽창가능한 폴리유산을 제조하는 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, b)단계는 두 개의 하위단계, 즉:

- b1) a)단계에서 얻어진 폴리유산을 팽창가능한 입자로 형성하는 단계;
- b2) b1)단계에서 얻어진 입자형 팽창가능한 폴리유산을 10 내지 100g/ l 의 밀도로, 사전-발포된(prefoamed) 입자형 폴리유산을 얻기 위하여 사전 발포하는 단계를 포함하며,
- c)단계는 b2)단계에서 얻어진 사전-발포된 입자형 폴리유산의 코팅을 포함하는, 입자형 팽창가능한 폴리유산을 제조하는 방법.

청구항 19

발포형 성형제품을 제조하는 방법에 있어서,

- i) 제1항 또는 제2항에 따른 입자형 팽창가능한 폴리유산을 제공하는 단계;
- ii) 발포형 성형제품을 얻기 위하여 i) 단계의 입자형 팽창가능한 폴리유산을 60°C 내지 160°C의 온도와 0.1 내지 2.0 바(bar)의 압력 조건 하에 처리하는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는, 발포형 성형제품을 제조하는 방법.

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

발포형 성형제품으로서,

제17항에 따른 방법을 사용함으로써 얻어진 발포형 성형제품.

청구항 23

제22항에 있어서, 상기 제품은 10g/l 내지 100g/l 사이의 밀도를 갖는 것을 특징으로 하는, 발포형 성형제품.

청구항 24

제1항에 있어서, 상기 코팅은 입자형 폴리유산의 중량을 기초로 하여, 2 내지 10중량% 사이의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는, 입자형 팽창가능한 폴리유산.

청구항 25

제1항 또는 제2항에 있어서, 입경은 0.5mm 내지 1.5mm 사이의 범위인 것을 특징으로 하는, 입자형 팽창가능한 폴리유산.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 입자형 팽창가능한 폴리유산에 관한 것이다. 본 발명은 또한 입자형 팽창가능한 폴리유산을 제조하기 위한 방법뿐만 아니라, 발포형 성형제품(foamed molded product)을 제조하기 위한 방법 및 그로 인해 수득된 발포형 성형제품에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 입자형 팽창가능한 폴리유산은 미국특허출원 US 2006/0167122로부터 알려져 있으며, 폴리유산, 폴리올레핀 수지 및 팽창제(blowing agent)를 포함하는 기본 수지로 구성된다. 상기 입자형 팽창가능한 폴리유산의 결점은, 폴리유산의 개별적인 입자 사이의 불충분한 용해(fusion)가 상기 팽창가능한 폴리유산을 기재로 하는 발포형 성형제품의 형성 중에 발생하는 것이다. 아직까지는 양호한 용해를 얻기 위하여, 고압과 고온이 요구된다. 그러나 폴리유산이 제한된 열적 안정성을 갖기 때문에, 폴리유산의 열화나 거품(foam)의 붕괴를 초래하지 않고, 상기와 같은 높은 온도와 압력을 이용한다는 것은 불가능하다. 따라서 상기 폴리유산의 개별적인 입자 사이의 불충분한 용해는 요구되는 기계적 특성을 갖지 않는 발포형 성형제품을 초래하고, 이는 상기 발포형 성형제품이 건축적 목적으로 사용되는 경우에 바람직하지 않다.

[0003] 일본특허출원 JP 2001-098104는 폴리유산을 기재로 하는 생물 분해성 발포 입자(biodegradable foam particle)에 관한 것이며, 상기 입자는 고급 지방산 또는 금속염, 에스테르 또는 이들의 아미드와 혼합된다.

[0004] 일본특허출원 JP 2005-068306은, 식료품의 포장에 사용되는 폴리유산계의 수지 조성물의 입자에 관한 것이다.

[0005] 미국특허출원 US 4,020,133은 폴리스티렌 비즈(beads)에 대한 엉김방지제(antilumping agent)에 관한 것이다.

[0006] 따라서 입자형 팽창가능한 폴리유산의 발포형 성형제품으로의 용해의 향상이 필요하다.

발명의 상세한 설명

[0007] 결과적으로 본 발명의 목적은, 발포형 성형제품을 형성하는데 사용되는 경우에, 향상된 용해를 유도하는 입자형 폴리유산을 제공하는 것이다.

[0008] 부가적으로 본 발명의 목적은, 발포형 성형제품을 형성하는 방법을 제공하는 것이며, 상기 방법은 개별적인 입자 사이의 양호한 용해를 나타내는 발포형 성형제품을 생성할 것이다.

[0009] 본 발명의 목적은 또한 양호한 기계적 특성을 갖는 발포형 성형제품을 유도하는 방법을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 목적은 또한 양호한 기계적 특성을 갖는 발포형 성형제품을 제공하는 것이다.

[0011] 부가적으로 본 발명의 목적은, 상당한 정도로 또는 심지어 완전히 생물 분해성인 발포형 성형제품을 제공하는 것이다. 본 명세서 내에서 사용된 상기 "생물 분해성"이라는 용어는, 제품의 분해가 퇴비화가능성(compostability)에 대한 현재의 유럽 표준 즉, EN-13432:2000을 따른다는 의미로 이해된다.

[0012] 이러한 목적중 하나 이상은 서론부에 따른 방법을 제공하는 본 발명에 의해 성취되며, 입자형 폴리유산이 코팅을 구비하는 것을 특징으로 한다.

[0013] 현재, 발포형 성형제품은 특히 폴리스티렌과 같은 석유화학원(petrochemical source)으로부터 수득된 폴리머로 제조된다.

[0014] 그렇지만 지난 수 년 동안, 상기 석유화학원은 고갈되고 그로 인해 재생가능한 원료와 같은 대체물이 마련되어야한다는 것이 점점 실감되고 있다.

[0015] 게다가 늘어나는 폐기물의 양의 문제가 증가하고 있다. 결과적으로 많은 연구는 산더미와 같은 폐기물을 감소시키기 위한 생물 분해성 제품을 마련하는 것을 목적으로 한다.

[0016] 따라서 재생가능한 원료를 기재로 하는 생물 분해성 발포형 성형제품이 필요하다.

[0017] 지난 수 년 동안, 광범위한 응용을 위한 재생가능한 생물 분해성 물질로서, 폴리유산(PLA)에 대한 관심이 매우 증가되었다. 폴리유산은 유산 모노머를 기재로 하는 폴리머에 사용된 집합적 용어이며, 여기에서 폴리유산의 구조는 조성물에 따라 완전한 비결정질로부터 반결정질(semi-crystalline) 또는 결정질까지 달라질 수 있다. 폴리유산은 유제품 또는 예를 들면 옥수수(maize)로부터 제조될 수 있다.

[0018] 유산은 폴리유산을 구성하는 모노머이며, 이러한 모노머는 두 가지 입체 이성질체, 특히 L형 유산(L-lactic acid) 및 D형 유산(D-lactic acid)으로 존재한다. 따라서 폴리유산은 특정 비율의 L형 유산 모노머와 특정 비율의 D형 유산 모노머를 포함한다. 폴리유산 내의 상기 L형 및 D형 유산 모노머 사이의 비율은 상기 폴리유산의 특성을 결정한다. 상기 비율은 또한 D 값(D value) 또는 D 함량(D-content)으로도 알려져 있으며, 이들은 폴리유산 내 D형 유산의 백분율을 나타낸다. 현재 상업적으로 이용 가능한 폴리유산은 100:0 내지 75:25사이의 L:D 비율; 즉, 0 내지 25%, 또는 0 내지 0.25사이의 D 함량을 갖는다. 폴리유산이 약 12%를 초과하는 D형 유산을 함유하는 경우에, 상기 폴리유산은 더 이상 결정질이 아니며, 그러므로 완전히 비결정질이다. D 함량이 최대 5%인 경우에, 상기 폴리유산은 반결정질 폴리유산으로 언급된다. 폴리유산의 결정도(crystallinity)는 시차 주사 열량법(Differential Scanning Calorimetry:DSC)에 의해 결정될 수 있다. "반결정질"이라는 용어는 폴리머가 결정화 및 또한 응용이 가능하다는 것을 의미한다고 이해된다. 따라서 D 함량이 더 낮아지면, 폴리유산의 결정도가 더 높아진다고 말할 수 있다. D 함량은 일반적으로 공지의 방법, 예를 들면 폴리머의 가수분해의 완료 이후에 기체-액체 크로마토그래피(GLC)를 이용한 소위 R-유산염 결정법(R-lactate determination)을 이용하여 결정된다. 다른 표준 방법은 광학적 회전(589nm의 파장에서 Jasco DIP-140 편광계를 이용하여 클로로포름 내에서 측정됨)을 통한 결정법이다.

[0019] 본 발명에 따른 폴리유산의 D 함량은 바람직하게는 0 내지 15%사이, 특히 0.1 내지 10% 사이, 더욱 특히 0.5 내지 5%사이이며, 구체적으로는 1 내지 4.7%사이이다. D함량은 특히 5중량% 미만이다. 본 발명에 따른 비결정질과 반결정질 폴리유산 사이의 비율은 바람직하게는 0 내지 90% 사이의 비결정질, 바람직하게는 10 내지 75% 사이, 특히 30 내지 60%사이이다.

[0020] 입자형 팽창가능한 폴리유산을 기재로 한 발포형 성형제품의 제조에서, 개별적인 입자 사이의 용해가, 약간의 하중 하에서 개별적인 입자로 분해하지 않는 제품을 수득하기에 충분한 것이 가장 중요하다. 프로세스 조건도

또한 매우 중요하다. 석유화학 폴리머와 비교해서 폴리유산의 제한된 열적 안정성의 관점에서, 심지어 가벼운(mild) 프로세스 조건 하에서, 양호한 용해가 실현되는 것이 매우 중요하다.

[0021] 본 발명자들은 입자형 팽창가능한 폴리유산이 코팅될 때, 가벼운 프로세스 조건 하에서 양호한 용해가 실현되는 것이 실제로 가능하다는 것을 알게되었다.

[0022] 이와 관련하여 발포형 성형제품이 두개의 다른 방법으로 수득될 수 있다는 것이 주목되어야 한다. 그 중 하나는 한 단계로 입자형 팽창가능한 폴리유산이 코팅되고, 그 후에 발포되며(foamed), 발포형 성형제품으로 형성되는 것이고, 다른 하나는 입자형 팽창가능한 폴리유산이 우선 사전-발포되고(preefoamed), 그 후에 코팅되고, 계속해서 발포형 성형제품으로 형성되는 것이다. 따라서 코팅은 폴리유산 입자에 또는 사전-발포된 폴리유산 입자에 직접적으로 도포될 수 있다. 코팅의 도포 이후에, 상기 입자를 (재)팽창시키기 위하여, 입자에 팽창제가 첨가되어야 한다.

[0023] 코팅이 폴리유산의 이미 사전-발포된 입자에 도포되는 상황에서, 부가적인 이점이 성취되는데 이것은 즉, 사전-발포된 입자로부터 팽창제의 확산이 감소되어, 그로 인해 더욱 신뢰성 있고 더욱 견고한 프로세스가 얻어진다는 것이다.

[0024] 코팅의 사용은 개별적인 입자 사이에서 향상된 용해를 나타내는 발포형 성형제품의 제조를 가능하게 한다. 코팅의 사용은 더 낮은 밀도와, 동등하거나 향상된 강도 및 뛰어나 열적 안정성을 갖는 성형제품을 성형하는 것을 가능하게 한다.

실시예

[0025] 본 발명과 본 발명의 이점은 이제 다수의 바람직한 실시예를 참조하여 더 기술될 것이다.

[0026] 코팅은 입자형 폴리유산의 무게에 기초하여, 0.5중량% 내지 15중량% 사이의 양으로 존재하는 것이 바람직하다. 본 발명자들은 상기의 양이 한편으로는 입자들 사이의 양호한 용해와, 다른 한편으로는 양호한 거품특성 사이에서의 양호한 절충을 실현시키는 것이 가능하다는 것을 알게 되었다. 코팅이 0.5중량% 미만으로 사용된다면, 용해는 불충분할 것이다. 코팅이 15중량%를 초과하도록 사용된다면, 거품 특성이 덜 양호할 것이다.

[0027] 코팅의 특히 유리한 양은 2중량% 내지 10중량% 사이인 범위의 양이며, 상기의 양이 최적의 절충을 유도하기 때문이다.

[0028] 상기에서 논의된 것과 같이, 폴리유산은 생물 분해성이다. 따라서 완전히 생물 분해성인 발포형 성형제품을 얻기 위하여, 코팅도 또한 생물 분해성인 바람직하다.

[0029] 코팅은 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 아세테이트계 폴리머, 폴리비닐 알콜, 폴리카프로락톤, 폴리에스테르, 폴리에스테르 아마이드, 단백질계 재료, 다당류, 천연왁스 또는 유지(grease) 및 아크릴레이트 또는 이들의 하나 이상의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 상기 코팅은 또한 비결정질 폴리유산 또는 다른 코팅과 상기 비결정질 폴리유산과의 조합일 수 있다.

[0030] 폴리비닐 아세테이트 및 폴리비닐 아세테이트계 폴리머를 기재로 하는 코팅의 예는 Wacker Chemie社에서 공급된 Vinnex와 Vinnapas 폴리머이다.

[0031] 단백질계 물질을 기재로 하는 코팅은 젤라틴, 콜라겐, 카세인과 콩 단백질 및 이들의 하나 이상의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

[0032] 다당류를 기재로 하는 코팅은 셀룰로오즈, 셀룰로오즈 유도체, 녹말, 녹말 유도체, 키토산, 알긴산염(alginate), 펙틴, 카라게닌, 아라비아 껌(Arabic gum) 및 젤란 껌(gellan gum)으로 구성된 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

[0033] 천연 왁스 또는 유지를 기재로 하는 코팅은 밀랍, 카나우바 왁스(carnauba wax), 칸델릴라 왁스(candelilla wax), 파라핀 왁스, 폴리에틸렌 왁스, 지방산, 모노글리세라이드 및 셀락(shellac)으로 구성된 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

[0034] 코팅은 선택적으로 또한 바람직하게는 글리세롤과 요소를 포함하는 군으로부터 선택된 가소제를 포함할 수 있다. 상기 가소제는 또한 소르비톨(sorbitol)일 수 있다.

[0035] 생물 분해성 코팅에 대한 대체물로서, 또한 아크릴레이트 코팅과 같은 생물 분해성이 아닌 코팅, 예를 들면

DSM社로부터 공급된 Neocryl을 사용할 수 있다.

- [0036] 상기 코팅은 폴리비닐 아세테이트, 카세인, 에틸 셀룰로오즈, 폴리카프로락톤, 비결정질 폴리유산 및 이들의 의 하나 이상의 조합으로부터 선택되는 것이 바람직하다.
- [0037] 용해 특성은 이러한 코팅의 용융점에 의해 상당한 정도로 결정된다. 코팅의 용융점은 재료의 선택과 가소제의 가능한 첨가에 의해 조절될 수 있고, 필요한 응용에 따라 당업자에 의해 선택될 수 있다.
- [0038] 본 발명에 따른 폴리유산은 반결정질 폴리유산, 비결정질 폴리유산 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 것이 바람직할 수 있다. 또한 다른(생물 분해성)폴리머와 폴리유산을 혼합하는 것도 가능하다. 이들의 예는 부탄 디올의 코폴리에스테르, 아디프 산 및 테레프탈 산(BASF社에 의해 공급된 제품명 Ecoflex), 룰과 녹말의 혼합물이다.
- [0039] 또한 아마도 팽창가능한 형태로 폴리유산과 폴리스티렌이, 바람직하게는 0.1 내지 35중량%, 바람직하게는 1 내지 10중량%의 폴리스티렌의 양으로 혼합될 수 있다.
- [0040] 바람직하게 폴리유산은 총 폴리머 조성물 내에서, 적어도 50중량%, 특히 75중량%와 구체적으로 적어도 90중량 % 또는 심지어 적어도 99중량%의 양으로 존재하는 것이 바람직하다. 무엇보다도 그로 인해, 폴리유산의 유리한 특성이 최종적으로 수득된 성형제품 내에서 최적으로 실시된다. 따라서 사용된 폴리머의 대부분은 항상 폴리유산이며, 이 사실에서 비록 다른 폴리머가 존재한다고 하더라도, 본 발명의 상세한 설명과 청구항 내에서의 "입자형 폴리유산"이라는 용어의 사용이 유래된다.
- [0041] 비결정질 폴리유산은 약 55°C의 유리전이온도(Tg)를 갖는다. 이러한 낮은 유리전이 온도는 매우 제한된 열적 안정성을 갖는 물질을 유도한다. 반결정질 폴리유산이 더 높은 유리전이온도, 즉 90°C를 가짐에 따라, 반결정질 폴리유산의 열적 안정성이 더욱 양호해진다(온도의 높이는 결정도의 함수임). 따라서 비결정질 및 반결정질 폴리유산의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0042] 선택된 폴리유산의 유형은 최종적으로 수득된 발포형 성형제품의 견고함과 열적 안정성을 결정한다.
- [0043] 본 발명의 바람직한 실시예에서, 폴리유산은 폴리에폭사이드 및 디에폭사이드(BASF社에서 공급된 Joncryl 4368C), 디이소시아네이트, 옥사진 및 옥사졸린, 시클릭 디언하이드라이드(예를 들면 PMDA), 과산화물(예를 들면 Akzo Nobel社에 의해 공급된 Trigonox류) 등으로 구성된 군으로부터 선택되는 것이 바람직한 가교제(chain extender)를 포함한다.
- [0044] 폴리유산의 용융강도를 향상시키기 위해서, 이러한 가교제가 첨가될 수 있다. 이러한 가교제의 예는 BASF社에 의해 공급된 Joncryl 4368C이다. 스테아르산 아연은 촉매로서 선택적으로 첨가될 수 있다.
- [0045] 본 발명의 다른 실시예에서, 폴리유산은 또한 폴리에틸렌 왁스 또는 폴리프로필렌 왁스와 같은 폴리올레핀 왁스 또는 활석 또는 나노 클레이(nano clay)로 구성되는 군으로부터 선택되는 것이 바람직한 핵형성제(nucleating agent) 또는 발포-핵형성제를 포함한다. 거품의 절은 이러한 핵형성제의 첨가에 의해 향상된다. 상기 핵형성제의 예는 Baker Hughes Corp社에 의해 공급된 Polywax P3000이다.
- [0046] 본 발명의 또 다른 바람직한 실시예에서, 폴리유산은 또한 예를 들면 스테아르산 아연 또는 스테아르산의 다른 금속염으로 구성된 군으로부터 선택된 윤활제도 포함한다. 상기 윤활제는 외부 윤활제로서 기능한다. 스테아르산 아연이 선택된다면, 가교제의 촉매로서도 작용할 수 있다.
- [0047] 입자형 압출된 제품의 입경은 0.5mm 내지 5mm 사이의 범위인 것이 바람직하다. 0.5mm미만의 입경은 필요한 특성의 손실 없이 수득되기 매우 어려우며, 5mm를 초과하는 입경은 입자의 면적과 체적 사이의 감소된 비율로 인해 덜 유리한 거품 특성을 유도한다.
- [0048] 입경은 최적의 거품 특성을 얻기 위하여 구체적으로 0.5mm 내지 1.5mm 사이의 범위이다.
- [0049] 본 발명에 따른 사전-발포되지 않은 폴리유산 입자의 벌크(bulk) 밀도{탭(tapped)}는 700g/ℓ 내지 1000g/ℓ 사이의 범위인 것이 바람직하다.
- [0050] 사전-발포된 폴리유산 입자의 상기 밀도는, 10g/ℓ 내지 100g/ℓ 사이, 특히 15g/ℓ 내지 60g/ℓ의 범위인 것이 바람직하다. 본 발명자들은 상기 벌크 밀도가 특히 최종적으로 수득된 발포형 성형제품의 형성에서 양호한 결과를 유도한다는 것을 알게 되었다. 발명자들은 또한 상기 벌크 밀도가 코팅의 사용에서 최적의 결과와 목적을 위해 향상된 용해를 유도한다는 것을 알게 되었다.

- [0051] 본 발명은 또한 상술된 입자형 팽창가능한 폴리유산을 제조하기 위한 방법에 관한 것이며, 상기 방법은
- [0052] a) 폴리유산을 제공하는 단계;
- [0053] b) a)단계에서 얻어진 폴리유산을 입자로 형성하는 단계;
- [0054] c) b)단계에서 얻어진 입자형 폴리유산을 코팅하는 단계;
- [0055] d) 입자형 팽창가능한 폴리유산을 얻기 위하여, c)단계에서 얻어진 코팅된 입자형 폴리유산에 팽창제를 주입하는 단계
- [0056] 를 포함한다.
- [0057] 이러한 방법을 사용함으로써 본 발명에 따른 입자형 폴리유산이 최적의 방식으로 얻어진다.
- [0058] 상기 코팅은 예를 들면 아마도 유동층 반응기(fluidized bed reactor) 내에서 침지 또는 분무(atomisation)를 통하여 도포될 수 있다.
- [0059] b) 단계는 압출기, 예를 들면 이축스크류 압출기(twin-screw extruder)를 이용함으로써 수행될 수 있다. 폴리유산 또는, 폴리유산과 하나 이상의 가교제, 핵형성제 및 윤활제를 포함하는 하나 이상의 다른 생물 분해성 폴리머의 혼합물을 상기 압출기에 의해 입자를 형성하기 위해 가공될 수 있다. 압출기는 그것 때문에 소위 수중 제립기(underwater granulator)를 구비한 다이(die)가 장치될 수 있다.
- [0060] 사용될 수 있는 팽창제의 예는 CO₂, MTBE, 질소, 공기, (이소)펜탄, 프로판, 부탄 등 또는 이들의 하나 이상의 조합이다. 사전-발포가 수행된다면, 상기 팽창제는 b)단계 이전 또는 b)단계 동안 폴리유산 용융물 내로 그 목적을 위해 주입될 수 있거나, 그 후에 상기 입자에 팽창제가 주입될 수 있다.
- [0061] 코팅의 도포 이후에, 항상 입자에는 팽창제가 다시 주입되어야 한다.
- [0062] 이미 논의된 것과 같이, 코팅의 도포 이전에 입자를 먼저 사전-발포할 수도 있다. 이것은 상술된 방법의 바람직한 실시예를 이용함으로써 수행될 수 있고, 상기 방법에서 b)단계는 두 가지 하위단계, 즉:
- [0063] b1) a)단계에서 얻어진 폴리유산을 팽창가능한 입자로 형성하는 단계;
- [0064] b2) 사전-발포된 입자형 폴리유산을 얻기 위하여, b1)단계에서 얻어진 입자형 팽창가능한 폴리유산을 10-100g/ℓ의 밀도로 사전-발포하는 단계
- [0065] 를 포함한다.
- [0066] 여기에서 c) 단계는 b2) 단계에서 얻어진 사전-발포된 입자형 폴리유산의 코팅을 포함한다.
- [0067] b1)단계는 여러 가지 방법으로 수행될 수 있다. 그 중 두 가지 방법은 하기에 기술될 것이다.
- [0068] 제1 방법에 따라, 폴리유산은 예를 들면 압출 프로세스에 의해 입자로 형성되고, 그 후에 상기 입자에 팽창제를 주입함으로써 상기 입자는 팽창가능해진다.
- [0069] 제2 방법에 따라, 폴리유산은 팽창제와 혼합되고, 그 후에 상기 혼합물을 예를 들면 압출프로세스에 의해 팽창가능한 입자로 직접적으로 형성된다.
- [0070] 본 발명은 또한 발포형 성형제품을 제조하는 방법에 관한 것이며, 상기 방법은 하기의 단계:
- [0071] i) 본 발명에 따른 입자형 팽창가능한 폴리유산을 제공하는 단계;
- [0072] ii) 단계의 입자형 팽창가능한 폴리유산을 발포형 성형제품이 얻어지도록 특정한 온도와 압력 조건 하에서 처리하는 단계
- [0073] 를 포함한다.
- [0074] 밀도, 가요성 및 열정 안정성과 같은 최종 성형제품의 특성은 특히 폴리유산의 유형, 발포제의 유형과 양, 및 프로세스 조건에 따른다.
- [0075] 본 방법의 바람직한 실시예에서, 입자형 폴리유산은 ii)단계에서 60 내지 160°C의 온도를 갖는 공기 또는 증기와 접촉한다. 본 발명자들은 상기 온도, 특히 60°C 내지 100°C 사이의 범위의 온도에서, 온도가 상승함에 따라 더욱 양호해지는 양호한 용해와, 온도가 상승함에 따라 열정 불안정성으로 인해 열화하는 폴리유산의 기

계적 특성 사이의 양호한 결충을 확인했다.

- [0076] 다른 바람직한 실시예에서, 0.1 내지 2.0 바(bar)의 압력이 ii) 단계에서 사용된다.
- [0077] 본 발명은 또한 본 발명의 방법을 사용함으로써 얻어지는 발포형 성형제품에 관한 것이다.
- [0078] 최종 발포형 성형제품의 밀도는 10g/ l 와 100g/ l 의 사이의 범위인 것이 바람직하다. 따라서 사전-발포된 입자형 폴리유산이 사용되는 경우에는, 최종 성형제품을 형성하는 단계에서 거의 어떠한 거품도 발생하지 않거나 거품이 전혀 발생하지 않는다. 이러한 경우에, 입자들 사이에는 용해만이 존재한다.
- [0079] 사전-발포된 폴리유산이 사용된다고 하더라도, 당연히 용해와 발포 모두가 발포형 성형제품을 형성하는 단계 중에 발생할 가능성이 있다.

[0080] 본 발명은 이제 하기의 비제한적인 실시예를 참조하여 자세히 기술될 것이다.

실시예

실시예1(사전-발포 단계 및 코팅 단계 포함)

[0083] 두 가지 유형의 폴리유산 중 각각 한부분의 혼합물 즉, 우선 반결정질 폴리유산(Tate&Lyle社에 의해 공급, 제품명: HM1010)과 두 번째로 비결정질 폴리유산(Cargill Dow社에 의해 공급, 제품명: Natureworks 4060)이 준비된다. 게다가 0.6중량%의 가교제(BASF社에 의해 공급, 제품명: Joncryl 4368C), 0.4중량%의 폴리에틸렌 액스를 기재로 하는 핵형성제(Baker Hughes Corp社에 의해 공급, 제품명: Polywax P3000)와 또한 가교제에 대한 촉매로서 작용하는 0.2중량%의 윤활제(스테아르산 아연)가 상기 1:1의 혼합물에 첨가된다.

[0084] 상기 혼합물이 이축 스크류 조제 압출기(유형 번호: Berstorff ZE75 36xD UTX)에 첨가된다. 상기 압출기로부터 균질의 용융물이 소위 용융펌프를 통하여 압출 다이(유형 번호: Gala A6 underwater granulator)로 이동된다. 상기 다이는 192개의 구멍을 가지며, 각각의 구멍은 0.7mm의 직경을 갖고, 제조되는 입자형 폴리유산은 1.1 내지 1.5mm의 입경을 갖는다.

[0085] 그 후에 입자형 폴리유산은 압력용기 내에서 20바의 압력 하에 5시간동안, 팽창제 즉, CO₂가 주입된다. 주입 이후에, 입자형 폴리유산은 약 5중량%의 CO₂를 함유한다.

[0086] 입자형 폴리유산은 계속해서 뜨거운 공기(약 90°C의 온도)를 1분 동안 이용해서 사전-발포되거나 사전-팽창된다. 사전-발포된 입자형 폴리유산은 약 60g/ l 의 밀도를 갖는다.

[0087] 사전-발포된 입자형 폴리유산은 그 후에 유동층 반응기(제품명: Glatt) 내에서 코팅되고, 상기 코팅은 코팅 이후에 최대 4.9중량%의 입자형 폴리유산의 총량을 만든다. 상기 코팅은 물 내에서 50중량%의 폴리비닐 아세테이트 수용액(Wacker Chemie社에 의해 공급, 제품명: Vinnex 2501)에 의해 도포된다. 코팅 이후에 사전-발포된 코팅된 입자형 폴리유산은 팽창제, 즉 CO₂가 압력 용기 내에서 20바로 20분 동안 처리됨으로써 다시 주입된다. 재주입된 입자형 폴리유산은 약 7중량%의 CO₂를 함유한다.

[0088] 그 후에 재주입된 입자형 폴리유산은 발포형 성형제품을 위한 산업용 제조 유닛(unit)에 공급되고, 상기 산업용 제조 유닛에서 60g/ l 의 밀도를 갖는 발포형 성형제품을 얻기 위하여, 사전-발포된 입자형 폴리유산의 추가적인 팽창과 용해가 증기를 이용하여 발생한다.

[0089] 입자형 폴리유산의 용해뿐 아니라 수득된 성형제품의 기계적 강도가 평가되고 그 결과가 표1에 표시된다.

실시예 2(사전-발포단계 없이 코팅 단계만 포함)

[0091] 실시예1에서 기술된 입자형 폴리유산이 준비된다. 그렇지만 압출 단계 이후에 입자형 폴리유산은 팽창제가 주입되지 않고 사전-발포되지도 않는다.

[0092] 입자형 폴리유산은 그 후에 유동층 반응기(제품명: Glatt) 내에서 코팅되고, 상기 코팅은 코팅 이후에 최대 4.9중량%의 입자형 폴리유산의 총량을 만든다. 상기 코팅은 물 내에서 50중량%의 폴리비닐 아세테이트(Wacker Chemie社에 의해 공급, 제품명: Vinnex 2501)에 의해 도포된다.

[0093] 코팅 이후에, 코팅된 입자형 폴리유산은 압력 용기 내에서 20바로 20분 동안처리되어 팽창제 즉, CO₂가 주입된다. 주입된 입자형 폴리유산은 약 7중량%의 CO₂를 함유한다.

[0094] 그 후에 주입된 입자형 폴리유산은 발포형 성형제품을 위한 산업용 제조 유닛에 공급되고, 상기 산업용 제조

유닛에서 $60g/l$ 의 밀도를 갖는 발포형 성형제품을 얻기 위하여, 사전-발포된 입자형 폴리유산의 팽창 및 용해가 증기를 이용하여 발생된다.

[0095] 입자형 폴리유산의 용해뿐만 아니라 수득된 성형제품의 기계적 강도가 평가되며, 그 결과가 표1에 표시된다.

[0096] 실시예3(사전-발포단계 없이, 코팅단계만 포함)

[0097] 실시예2의 방법이 반복되며, 주입된 입자형 폴리유산은 작은 몰드(mould){티볼(tea ball)} 내에서, 증기를 이용하여 팽창 및 발포형 성형제품으로의 용해의 발생과 함께 발포된다. 상기 발포형 성형제품의 용해는 수동으로 측정되고(성형제품을 압착함으로써), 1부터 10까지의 점수가 설정된다(10은 뛰어난 용해를 나타내고, 1은 용해가 없음을 나타냄). 사용된 코팅은 표 2에서 나타낸 것과 같이 달라지며, 상기 표는 또한 용해에 대한 점수를 나타낸다. 코팅은, Wacker Chemie社에서 공급된, Vinnex 2501, Vinnex 2504와 Vinnex 2510과 Vinnex 2502, 25%의 소르비톨을 함유하는 카르복시메틸 셀룰로오즈, 젤라틴(소르비톨 가소제 함유), 카세인(글리세롤 가소제 함유), 폴리비닐 알코올 3-98유형과 3-88유형(글리세롤 가소제 함유), 에틸 셀룰로오즈(글리세롤 가소제 함유), CAPA(Solvay社의 폴리카프로락톤)이며, 코팅은 포함하지 않지만 글리세롤 모노스테아르산염과 글리세롤트리스테아르산염을 함유하는 비결정질 폴리유산이다.

[0098] 실시예4(사전-발포 단계와 코팅 단계 포함)

[0099] 4.5%의 D 함량을 갖는 반결정질 폴리유산(Natureworks 4042유형)은 Berstorff ZE40*38D 이축 스크류 혼합 압출기로 제공된다. 압출기로부터, 동종의 용융물이 $0.7mm$ 의 직경을 갖는 64개의 구멍이 장치된 Gala 수중 제립기로 이동되며, 그로 인해 제조된 입자(미세비즈)는 1.1 내지 $1.5mm$ 의 직경을 갖는다. 입자에 압력용기 내에서 20바의 압력으로 16시간동안 CO_2 가 주입되며, 이러한 주입 이후에 입자는 약 8%의 CO_2 를 함유한다. 그 후에 입자는 1분 동안 뜨거운 공기($110^\circ C$)에 의해 사전-발포된다. 사전-발포된 입자는 약 $45g/l$ 의 밀도를 갖는다. 사전-발포된 입자는 Wacker Chemie社의 Vinnex 2501 4.9%로 코팅되고, 계속해서 압력용기 내에서 10바로 10분 동안 CO_2 가 재주입된다. 재주입된 입자는 약 3.5%의 CO_2 를 함유한다. 재주입된 입자는 발포형 성형제품을 위한 산업용 제조 유닛으로 이동되고, 상기 산업용 제조 유닛에서 사전-발포된 입자의 용해가 증기를 이용하여 발생한다.

[0100] 실시예5(사전-발포 단계와 코팅 단계 포함)

[0101] 4.7%의 D 함량을 갖는 50%의 3051유형과 50%의 4046유형(모두 Natureworks사)을 포함하는 혼합물이 Berstorff ZE40*38D 이축 스크류 혼합 압출기로 제공된다. 동종의 용융물이 $0.7mm$ 의 직경을 갖는 64개의 구멍이 장치된 Gala 수중 제립기로 이동되며, 그로 인해 제조된 입자(미세비즈)는 1.1 내지 $1.5mm$ 의 직경을 갖는다. 제조된 입자는 압력용기 내에서 20바의 압력으로 16시간동안 CO_2 가 주입되며, 이러한 주입 이후에 입자는 약 8%의 CO_2 를 함유한다. 그 후에 입자는 1분 동안 뜨거운 공기($110^\circ C$)에 의해 사전-발포된다. 사전-발포된 입자는 약 $45g/l$ 의 밀도를 갖는다. 사전-발포된 입자는 Wacker Chemie社의 Vinnex 2501 5.0%로 코팅되고, 계속해서 압력용기 내에서 10바로 10분 동안 CO_2 가 재주입된다. 재주입된 입자는 약 3.5%의 CO_2 를 함유한다. 재주입된 입자는 발포된 발포형 성형제품을 위한 산업용 제조 유닛으로 이동되고, 상기 산업용 제조 유닛에서 사전-발포된 입자의 용해가 증기를 이용하여 발생한다. 뛰어난 결과가 얻어진다.

[0102] 비교예 1(사전-발포 단계를 포함하지만 코팅단계를 포함하지 않음)

[0103] 실시예1에서 기술된 입자형 폴리유산이 준비된다. 그 후에 입자형 폴리유산은 실시예 1에서 기술된 대로 사전-발포된다. 그렇지만 코팅은 도포되지 않는다.

[0104] 사전-발포된 입자형 폴리유산은 그 후에 압력 용기 내에서 20바로, 20분 동안 팽창제 즉, CO_2 가 재주입된다. 재주입된 입자형 폴리유산은 약 7중량%의 CO_2 를 함유한다.

[0105] 계속해서 재주입된 입자형 폴리유산은 발포형 성형제품을 위한 산업용 제조 유닛에 공급되고, 상기 산업용 제조 유닛에서 $60g/l$ 의 밀도를 갖는 발포형 성형제품을 얻기 위하여, 사전-발포된 입자형 폴리유산의 후속되는 팽창 및 용해가 발생된다.

[0106] 입자형 폴리유산의 용해뿐만 아니라 수득된 성형제품의 기계적 강도가 평가되며, 그 결과는 표 1에 표시된다.

[0107] 비교예2(사전-발포 단계와 코팅단계 모두 없음)

- [0108] 실시예2에서 기술된 입자형 폴리유산이 준비된다. 그렇지만 코팅은 도포되지 않는다.
- [0109] 사전-발포된 입자형 폴리유산은 그 후에 압력 용기 내에서 20바로 20분 동안 팽창제 즉, CO₂가 주입된다. 입자형 폴리유산은 약 7중량%의 CO₂를 함유한다.
- [0110] 계속해서 주입된 입자형 폴리유산은 발포형 성형제품을 위한 산업용 제조 유닛에 공급되고, 상기 산업용 제조 유닛 내에서 60g/l의 밀도를 갖는 발포형 성형제품을 얻기 위하여, 사전-발포된 입자형 폴리유산의 후속하는 팽창 및 용해가 발생된다.
- [0111] 입자형 폴리유산의 용해뿐 아니라 수득된 성형제품의 기계적 강도가 평가되며, 그 결과가 표 1에 표시된다.
- [0112] 폴리유산의 개별적인 입자 사이의 용해는 하기와 같이 측정된다. 발포형 성형제품이 수동으로 둘로 파손되고, 상기 파손동안 저항의 정도가 정성적으로 측정된다.
- [0113] 기계적 특성은 압축 강도와 파손 강도로 측정된다.
- [0114] 최종 성형제품의 압축 강도는 유럽표준 (EN)826(1969년)에 따라 측정되었다.
- [0115] 최종 성형제품의 파손 강도는 유럽표준 (EN)12089(1998년)에 따라 측정되었다.
- [0116] 몰드의 명목상 치수의 형상 안정성이 측정되고, 최종적으로 얻어진 성형제품이 이와 비교되어, 임의의 수축이 발생했는지를 평가한다.

표1

실시예	용해	압축 강도	파손 강도	형상 안정성
1	++	++	++	수축 없음
2	+	+	+	미세한 수축
4	+	+	+	미세한 수축
5	+	+	+	미세한 수축
비교예 1	-	-	-	붕괴
비교예 2	--	--	--	붕괴

[0119] 평가 기준:

[0120] ++: 양호하게 평가됨

[0121] + : 양호/충분하게 평가됨

[0122] - : 충분/불충분하게 평가됨

[0123] --: 불충분하게 평가됨

[0124] 표1의 결과는 본 발명에 따른 입자형 폴리유산은 코팅의 사용에 의해 종래 기술의 폴리유산과 비교해서 용해와 기계적 특성에 대해 향상된 결과를 나타낸다는 것을 표시한다. 그러므로 명백하게 본 발명의 하나 이상의 목적은 본 발명에 의해 성취된다.

[0125] 게다가 사전-발포 단계를 사용하는 것이 바람직하다는 것이 명백하다.

표2

코팅 유형	용해 점수
폴리비닐 아세테이트(Vinnex 2501)	10
폴리비닐 아세테이트(Vinnex 2504)	9
폴리비닐 아세테이트(Vinnex 2510)	9
폴리비닐 아세테이트(Vinnex 2502)	9
소르비톨을 포함하는 카르복시메틸 셀룰로오즈	4
젤라틴	6
소르비톨을 포함하는 젤라틴	6
카세인	8
글리세롤을 포함하는 카세인	9
폴리비닐 알콜 3-98유형	7
폴리비닐 알콜 3-88유형	7

폴리비닐 알콜 3-98유형 + 글리세롤	7
에틸 셀룰로오즈	9
에틸 셀룰로오즈 + 글리세롤	9
폴리카프로락톤	9
비결정질 폴리유산	9
코팅없음	3

[0128] 상기 표는 가소제로서 소르비톨이나 글리세롤의 첨가가 용해에 영향을 주지 않음을 나타낸다. 게다가 폴리비닐 아세테이트, 카세인, 에틸 셀룰로오즈, 폴리카프로락톤 및 비결정질 폴리유산과 같은 코팅이 바람직하다는 것을 나타낸다.

[0129] 다른 바람직한 실시예가 청구항 내에 정의된다.

산업상 이용 가능성

[0130] 전술된 바와 같이, 본 발명은 입자형 팽창가능한 폴리유산에 관한 것이며, 본 발명은 또한 입자형 팽창가능한 폴리유산을 제조하기 위한 방법뿐만 아니라, 성형된 몰드제품을 제조하기 위한 방법 및 그로 인해 수득된 성형된 몰드제품에 이용 가능하다.