



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0081235
(43) 공개일자 2011년07월13일

(51) Int. Cl.

C08L 101/16 (2006.01) C08L 67/02 (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01) C08K 13/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7009699

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년09월21일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2011년04월28일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/062202

(87) 국제공개번호 WO 2010/034689
국제공개일자 2010년04월01일

(30) 우선권주장

08165370.1 2008년09월29일
유럽특허청(EPO)(EP)

08170633.5 2008년12월04일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인

바스프 에스이

독일 데-67056 루트빅샤펜

(72) 발명자

스테인케, 토비아스 헤인츠

독일 67346 스파이어 비에트리프스트트라쎄 35체

괴르츠, 한스-헬무트

독일 67251 프라인샤임 암 부름베르크 11

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 생분해성 중합체 혼합물

(57) 요약

본 발명은 (i) 성분(i)과 성분(ii)의 총 중량을 기준으로, 40 내지 95 중량%의, 지방족 또는 지방족 및 방향족 디카르복실산 및 지방족 디히드록시 화합물을 기재로 하는 하나 이상의 폴리에스테르; (ii) 상기 성분(i)과 성분(ii)의 총 중량을 기준으로, 5 내지 60 중량%의, 폴리알킬렌 카르보네이트, 특히 폴리프로필렌 카르보네이트; (iii) 상기 성분(i) 내지 성분(iii)의 총 중량을 기준으로, 0 내지 60 중량%의, 폴리락트산, 폴리카프로락톤 및 폴리히드록시알카노에이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 생분해성 호모- 또는 코폴리에스테르, 및/또는 무기 또는 유기 충전제; (iv) 상기 성분(i)과 성분(ii)의 총 중량을 기준으로, 0 내지 10 중량%의, 스티렌, 아크릴산 에스테르 및/또는 메타크릴산 에스테르를 기재로 하는 에폭시기-함유 공중합체; 및 (v) 0 내지 15 중량%의, 윤활제, 블로킹 방지제, 대전방지제, 자외선 흡수제, 자외선 안정화제, 열안정화제, 염료, 안료, 연화제, 비료 및 살충제 성분으로 이루어진 군으로부터 선택된 첨가제를 포함하는 생분해성 중합체 혼합물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 생분해성 중합체 혼합물의 제조 방법, 성형물, 필름 또는 섬유에 있어서의 생분해성 중합체 혼합물의 용도, 및 생분해성 중합체 혼합물을 포함하는 성형물, 필름 또는 섬유에 관한 것이다.

(72) 발명자

알렉스, 위르겐

독일 68649 그로쓰-로르하임 베토벤스트라쎄 32

그루버, 프레디

독일 76877 오펜바흐 슐레지엔스트라쎄 7

스쿠피, 가브리엘

독일 67346 스파이어 슈베르트스트라쎄 46

특허청구의 범위

청구항 1

(i) 성분(i)과 성분(ii)의 총 중량을 기준으로, 40 내지 95 중량%의, 지방족 또는 지방족 및 방향족 디카르복실산 및 지방족 디히드록시 화합물을 기재로 하는 하나 이상의 폴리에스테르;

(ii) 상기 성분(i)과 성분(ii)의 총 중량을 기준으로, 5 내지 60 중량%의, 폴리알킬렌 카르보네이트, 특히 폴리프로필렌 카르보네이트;

(iii) 상기 성분(i) 내지 성분(iii)의 총 중량을 기준으로, 0 내지 60 중량%의, 폴리락트산, 폴리카프로락톤 및 폴리히드록시알카노에이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 생분해성 호모- 또는 코폴리에스테르, 및/또는 무기 또는 유기 충전제;

(iv) 상기 성분(i)과 성분(ii)의 총 중량을 기준으로, 0 내지 10 중량%의, 스티렌, 아크릴산 에스테르 및/또는 메타크릴산 에스테르를 기재로 하는 에폭시-함유 공중합체; 및

(v) 0 내지 15 중량%의 첨가제

를 포함하는 생분해성 중합체 혼합물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 성분(i)이

(A) (a1) 30 내지 99 몰%의, 하나 이상의 지방족 디카르복실산 또는 그의 에스테르-형성 유도체 또는 그들의 혼합물,

(a2) 1 내지 70 몰%의 하나 이상의 방향족 디카르복실산 또는 그의 에스테르-형성 유도체 또는 그들의 혼합물, 및

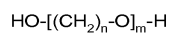
(a3) 0 내지 5 몰%의 술폰화 화합물

로 이루어진 산 성분(상기 성분(a1) 내지 성분(a3)의 몰%는 합해서 100 %임),

(B) 하나 이상의 C₂- 내지 C₁₂-알칸디올 또는 그들의 혼합물로 이루어진 디올 성분, 및 원하는 경우

(C) (c1) 에테르 관능기를 포함하고 화학식 I을 갖는 하나 이상의 디히드록시 화합물:

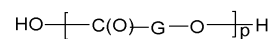
<화학식 I>



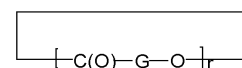
(상기 식에서, n은 2, 3 또는 4를 나타내고, m은 2 내지 250의 정수를 나타냄),

(c2) 하기 화학식 IIa 또는 IIb의 하나 이상의 히드록시-카르복실산:

<화학식 IIa>



<화학식 IIb>



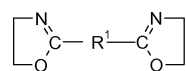
(여기서, p는 1 내지 1500의 정수를 나타내고, r은 1 내지 4의 정수를 나타내고, G는 페닐렌, α-히드록시페닐렌, -(CH₂)_q- (여기서 q는 1 내지 5의 정수를 나타냄), -C(R)H- 및 -C(R)HCH₂- (여기서 R은 메틸 또는 에틸을 나타냄)로 이루어진 군으로부터 선택된 라디칼을 나타냄),

(c3) 하나 이상의 아미노-C₂- 내지 C₁₂-알칸올 또는 하나 이상의 아미노-C₅- 내지 C₁₀-시클로알칸올 또는 그들의 혼합물,

(c4) 하나 이상의 디아미노-C₁- 내지 C₈-알칸,

(c5) 하기 화학식 III의 하나 이상의 2,2'-비스옥사졸린:

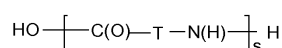
<화학식 III>



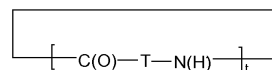
(여기서 R¹은 단일결합, (CH₂)_z 알킬렌기(여기서 z는 2, 3 또는 4임), 또는 페닐렌기를 나타냄),

(c6) 천연 아미노산, 4 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 디카르복실산과 4 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 디아민의 중축합에 의해 수득될 수 있는 폴리아미드, 하기 화학식 IVa 및 화학식 IVb의 화합물, 및 하기 화학식 V의 반복 단위를 포함하는 폴리옥사졸린으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 아미노 카르복실산:

<화학식 IVa>

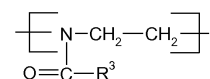


<화학식 IVb>



(여기서 s는 1 내지 1500의 정수를 나타내고, t는 1 내지 4의 정수를 나타내고, T는 페닐렌, -(CH₂)_u-(여기서 u는 1 내지 12의 정수를 나타냄), -C(R²)H- 및 -C(R²)HCH₂-(여기서 R²는 메틸 또는 에틸을 나타냄)로 이루어진 군으로부터 선택된 라디칼을 나타냄)

<화학식 V>



(여기서 R³는 수소, C₁-C₆-알킬, C₅-C₈-시클로알킬, 비치환된 페닐, C₁-C₄-알킬기로 3 번 이하로 치환된 페닐 또는 테트라히드로푸릴을 나타냄),

또는 성분(c1) 내지 성분(c6)의 혼합물
로부터 선택된 성분, 및

(D) (d1) 에스테르 형성을 할 수 있는 3 개 이상의 기를 갖는 화합물,

(d2) 디- 또는 폴리이소시아네이트,

(d3) 디- 또는 폴리에폭시드,

또는 성분(d1) 내지 성분(d3)의 혼합물

로 이루어진 군으로부터 선택된 성분

으로부터 선택된 하나 이상의 성분

으로 이루어진 생분해성 중합체 혼합물.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 성분(i)에서,

· 지방족 디카르복실산(성분(a1))이 숙신산, 아디프산 또는 세박산, 그의 에스테르-형성 유도체 또는 그의 혼합물을 포함하고,

- 임의로 방향족 디카르복실산(성분(a2))이 테레프탈산 또는 그의 에스테르-형성 유도체를 포함하고,
- 디올 성분(성분(B))이 1,4-부탄디올 또는 1,3-프로판디올을 포함하는 생분해성 중합체 혼합물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 성분(iii)이 폴리락트산 및/또는 전분, 목분 및 천연 섬유로 이루어진 군으로부터 선택된 유기 충전제인 생분해성 중합체 혼합물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 성분(iv) 내의 에폭시-함유 공중합체가 글리시딜 에테르기를 갖는 생분해성 중합체 혼합물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 성분(i)과 성분(ii)의 총 중량을 기준으로, 40 내지 80 중량%의 상기 성분(i) 및 60 내지 20 중량%의 상기 성분(ii)를 포함하는 생분해성 중합체 혼합물.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 성분(i)과 성분(ii)의 총 중량을 기준으로 40 내지 60 중량%의 상기 성분(i); 및
상기 성분(i)과 성분(ii)의 총 중량을 기준으로 60 내지 40 중량%의, 20 내지 80 중량%의 폴리프로필렌 카르보네이트와 80 내지 20 중량%의 폴리락트산 또는 폴리히드록시알카노에이트로 이루어진 혼합물을 포함하는 생분해성 중합체 혼합물.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 상기 성분(i)이 연속상 또는 공연속상을 형성하는 생분해성 중합체 혼합물.

청구항 9

제6항 또는 제7항에 있어서, 상기 성분(ii) 또는 상기 성분(ii) 및 성분(iii)이 연속상 또는 공연속상을 형성하는 생분해성 중합체 혼합물.

청구항 10

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 성분(i)과 성분(ii)의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 5 중량%의 상기 성분(iv)를 포함하는 생분해성 중합체 혼합물.

청구항 11

하나의 공정으로 상기 성분(i)과 성분(ii)와 성분(iii)을 혼합하고 반응시킴을 포함하는, 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 생분해성 중합체 혼합물의 제조 방법.

청구항 12

상기 성분(i)과 성분(ii)를 하나의 공정에서 혼합한 후 상기 성분(iii) 및 성분(iv)과 혼합하고 반응시킴을 포함하는, 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 생분해성 중합체 혼합물의 제조 방법.

청구항 13

성형물, 필름 또는 섬유의 제조에서의, 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 생분해성 중합체 혼합물의 용도.

청구항 14

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 생분해성 중합체 혼합물을 포함하는 성형물, 필름 또는 섬유.

청구항 15

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 생분해성 중합체 혼합물을 포함하는 수축 랩핑 필름.

청구항 16

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 생분해성 중합체 혼합물을 포함하는 박리가능한 필름.

청구항 17

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 생분해성 중합체 혼합물을 포함하는 신장 랩핑 필름.

청구항 18

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 생분해성 중합체 혼합물을 포함하는 발포체 플라이 또는 비드 발포체.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은
- [0002] (i) 성분(i)과 성분(ii)의 총 중량을 기준으로, 40 내지 95 중량%의, 지방족 또는 지방족 및 방향족 디카르복실산 및 지방족 디히드록시 화합물을 기재로 하는 하나 이상의 폴리에스테르;
- [0003] (ii) 상기 성분(i)과 성분(ii)의 총 중량을 기준으로, 5 내지 60 중량%의, 폴리알킬렌 카르보네이트, 특히 폴리프로필렌 카르보네이트;
- [0004] (iii) 상기 성분(i) 내지 성분(iii)의 총 중량을 기준으로, 0 내지 60 중량%의, 폴리락트산, 폴리카프로락톤 및 폴리히드록시알카노에이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 생분해성 호모- 또는 코폴리에스테르, 및/또는 무기 또는 유기 충전제;
- [0005] (iv) 상기 성분(i)과 성분(ii)의 총 중량을 기준으로, 0 내지 10 중량%의, 스티렌, 아크릴산 에스테르 및/또는 메타크릴산 에스테르를 기재로 하는 에폭시-함유 공중합체; 및
- [0006] (v) 0 내지 15 중량%의, 윤활제, 블로킹 방지제, 대전방지제, 자외선 흡수제, 자외선 안정화제, 열안정화제, 염료, 안료, 착색제, 가소제, 비료 및 활성 작물 보호 성분으로 이루어진 군으로부터 선택된 첨가제
- [0007] 를 포함하는 생분해성 중합체 혼합물에 관한 것이다.
- [0008] 본 발명은 또한 생분해성 중합체 혼합물의 제조 방법, 성형물, 필름 또는 섬유의 제조에 있어서의 생분해성 중합체 혼합물의 용도, 및 생분해성 중합체 혼합물을 포함하는 성형물, 필름 또는 섬유에 관한 것이다.

배경기술

- [0009] (i) 20 내지 5 중량%의, 지방족 및 방향족 디카르복실산 및 지방족 디히드록시 화합물을 기재로 하는 폴리에스테르, (ii) 20 내지 80 중량%의 폴리프로필렌 카르보네이트 및 (iii) 60 내지 15 중량%의 폴리락티드를 포함하는 생분해성 혼합물은 WO 2007/125039에 이미 공지되어 있다. 이러한 중합체 혼합물에서, 연속상을 형성하는 것은 항상 폴리프로필렌 카르보네이트, 또는 폴리프로필렌 카르보네이트와 폴리락트산의 혼합물이다. 이러한 혼합물을 포함하는 필름이 그의 기계적 성질과 관련하여 항상 만족스러운 것은 아니다.
- [0010] 실제로, 혼합물을 통해 요망되는 성질 조합을 달성하는 것은 종종 어렵다. 혼합물의 성질은 개별적인 성분들의 성질들의 합은 아니다. 더욱이, 인성 및 강성과 같은 성질들은 종종 반대되는 경향이 있다. 더욱이, 몇몇 중합체 혼합물의 경우에는, 투명도 및 장벽 효과와 같은 개별 성분들의 성질들은 적어도 부분적으로 손실된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명의 목적은 우수한 장벽 성질 및 우수한 기계적 성질, 예를 들어 높은 인장 강도 및 천공 내성을 갖는 생분해성 혼합물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 발명자들은, 하기에서 보다 상세하게 기술될, 서두에서 정의된 생분해성 중합체 혼합물에 의해 이러한 목적이 달성됨을 발견하였다. 본 발명의 중합체 혼합물은, 특히, 보다 높은 구성비율의 성분(i)을 포함한다는 점에서, 종래 기술의 것과는 상이하다. 바람직하게는 중합체 혼합물 내에 연속상을 형성하는 것은 성분(i)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 원칙적으로는, 부분 방향족 폴리에스테르로서 공지된, 지방족 및 방향족 디카르복실산 및 지방족 디히드록시 화합물을 기재로 하는 폴리에스테르, 및 지방족 디카르복실산 및 지방족 디올로부터 형성된 지방족 폴리에스테르는 모두 본 발명의 생분해성 중합체 혼합물을 제조하기 위한 성분(i)으로서 유용하다. 이러한 폴리에스테르들은 모두 DIN EN 13432에 따라 생분해성이라는 특징을 공유한다. 이러한 둘 이상의 폴리에스테르들의 혼합물도 성분(i)로서 유용하다는 것을 알 것이다.

[0014] 부분 방향족 폴리에스테르(성분(i))는 본 발명의 목적을 위해 폴리에테르 에스테르, 폴리에스테르 아마이드 또는 폴리에테르 에스테르 아마이드와 같은 폴리에스테르 유도체도 포함할 것이다. 유용한 부분 방향족 폴리에스테르는 선형 비-사슬 연장된 폴리에스테르를 포함한다(WO 92/09654). 사슬 연장된 및/또는 분지화된 부분 방향족 폴리에스테르가 바람직하다. 후자는, 각각 명백히 본원에서 참고로 인용된, 상기에서 언급된 참고문헌 WO 96/15173 내지 15176, 21689 내지 21692, 25446, 25448 또는 WO 98/12242로부터 공지되어 있다. 상이한 부분 방향족 폴리에스테르들의 혼합물이 마찬가지로 유용하다. 흥미로운 최근의 발전은 재생가능한 원료를 기반으로 한다(WO-A 2006/097353, WO-A 2006/097354 및 EP 08165372.7을 참고). 부분 방향족 폴리에스테르는 에코플렉스(Ecoflex)[®](바스프(BASF) SE) 및 이스타(Estar)[®] 바이오(Bio), 오리고-비(Origo-Bi)[®](노바몬트(Novamont))와 같은 특정 제품을 의미하는 것으로 이해되어야 한다.

[0015] 특히 바람직한 부분 방향족 폴리에스테르는

[0016] (A) (a1) 30 내지 99 몰%, 하나 이상의 지방족 디카르복실산 또는 그의 에스테르-형성 유도체 또는 그들의 혼합물,

[0017] (a2) 1 내지 70 몰%의 하나 이상의 방향족 디카르복실산 또는 그의 에스테르-형성 유도체 또는 그들의 혼합물, 및

[0018] (a3) 0 내지 5 몰%의 술폰화 화합물

[0019] 로 이루어진 산 성분,

[0020] (B) 하나 이상의 C₂- 내지 C₁₂-알칸디올 또는 그들의 혼합물로 이루어진 디올 성분, 및 원하는 경우

[0021] (C) (c1) 에테르 관능기를 포함하고 화학식 I을 갖는 하나 이상의 디히드록시 화합물:

[0022] [화학식 I]

[0023] HO-[(CH₂)_n-O]_m-H

[0024] (상기 식에서, n은 2, 3 또는 4를 나타내고, m은 2 내지 250의 정수를 나타냄),

[0025] (c2) 화학식 IIa 또는 IIb의 하나 이상의 히드록시-카르복실산:

[0026] [화학식 IIa]

[0027] HO-[C(O)-G-O]_pH

[0028] [화학식 IIb]

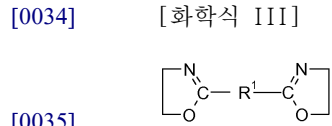
[0029] $\boxed{\text{---}[\text{C}(\text{O})\text{---G---O}]_r\text{---}}$

[0030] (여기서, p는 1 내지 1500의 정수를 나타내고, r은 1 내지 4의 정수를 나타내고, G는 페닐렌, o-히드록시페닐렌, -(CH₂)_q-(여기서 q는 1 내지 5의 정수를 나타냄), -C(R)H- 및 -C(R)HCH₂-(여기서 R은 메틸 또는 에틸을 나타냄)로 이루어진 군으로부터 선택된 라디칼을 나타냄),

[0031] (c3) 하나 이상의 아미노-C₂- 내지 C₁₂-알칸을 또는 하나 이상의 아미노-C₅- 내지 C₁₀-시클로알칸을 또는 그들의 혼합물,

[0032] (c4) 하나 이상의 디아미노-C₁- 내지 C₈-알칸,

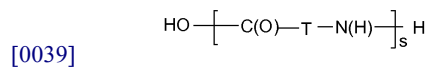
[0033] (c5) 화학식 III의 하나 이상의 2,2'-비스옥사졸린:



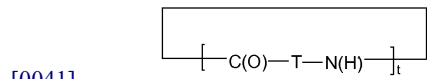
[0036] (여기서 R¹은 단일결합, (CH₂)_z 알킬렌기(여기서 z는 2, 3 또는 4임), 또는 페닐렌기를 나타냄),

[0037] (c6) 천연 아미노산, 4 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 디카르복실산과 4 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 디아민의 중축합에 의해 수득될 수 있는 폴리아미드, 화학식 IVa 및 화학식 IVb의 화합물, 및 화학식 V의 반복 단위를 포함하는 폴리옥사졸린으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 아미노 카르복실산:

[0038] [화학식 IVa]

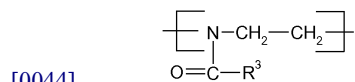


[0040] [화학식 IVb]



[0042] (여기서 s는 1 내지 1500의 정수를 나타내고, t는 1 내지 4의 정수를 나타내고, T는 페닐렌, -(CH₂)_u-(여기서 u는 1 내지 12의 정수를 나타냄), -C(R²)H- 및 -C(R²)HCH₂-(여기서 R²는 메틸 또는 에틸을 나타냄)로 이루어진 군으로부터 선택된 라디칼을 나타냄)

[0043] [화학식 V]



[0045] (여기서 R³는 수소, C₁-C₆-알킬, C₅-C₈-시클로알킬, 비치환된 페닐, C₁-C₄-알킬기로 3 번 이하로 치환된 페닐 또는 테트라히드로푸릴을 나타냄)

[0046] 또는 성분(c1) 내지 성분(c6)의 혼합물

[0047] 로부터 선택된 성분, 및

[0048] (D) (d1) 에스테르 형성을 할 수 있는 3 개 이상의 기를 갖는 화합물,

[0049] (d2) 디- 또는 폴리이소시아네이트,

[0050] (d3) 디- 또는 폴리에폭시드,

[0051] 또는 성분(d1) 내지 성분(d3)의 혼합물

[0052] 로부터 선택된 성분

[0053] 중에서 선택된 하나 이상의 성분을 필수 성분으로서 포함하는 폴리에스테르를 포함한다.

[0054] 한 바람직한 실시양태에서 부분 방향족 폴리에스테르의 산 성분(A)는 30 내지 70 몰%, 특히 40 내지 60 몰%의 a1 및 30 내지 70 몰%, 특히 40 내지 60 몰%의 a2를 포함한다.

[0055] 지방족 산 및 상응하는 유도체(a1)로서, 이것은 일반적으로, 고려되는 2 내지 18 개의 탄소 원자, 바람직하게는

4 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 것이다. 이것은 선형일 뿐만 아니라 분지형일 수 있다. 그러나, 원칙적으로, 보다 많은 개수의 탄소 원자, 예를 들어 30 개 이하의 탄소 원자를 갖는 디카르복실산을 사용할 수도 있다.

- [0056] 적합한 예는 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 2-메틸글루타르산, 3-메틸글루타르산, α -케토글루타르산, 아디프산, 피멜산, 아젤라산, 세박산, 브라실산, 푸마르산, 2,2-디메틸글루타르산, 수베르산, 디글리콜산, 옥살로아세트산, 글루탐산, 아스파르트산, 이타콘산 및 말레산이다. 디카르복실산 또는 그의 에스테르-형성 유도체는 개별적으로 사용되거나 둘 이상의 혼합물의 형태로서 사용될 수 있다.
- [0057] 숙신산, 아디프산, 아젤라산, 세박산, 브라실산 또는 그의 각각의 에스테르-형성 유도체 또는 그들의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 숙신산, 아디프산 또는 세박산 또는 그의 각각의 에스테르-형성 유도체, 또는 그들의 혼합물을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 아디프산 또는 그의 에스테르-형성 유도체, 예를 들어 그의 알킬 에스테르, 또는 그들의 혼합물을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 세박산, 세박산과 아디프산의 혼합물이, 지방족 디카르복실산으로서, 예를 들어 폴리히드록시부티레이트 또는 특히 폴리락티드와 같은 "경질" 또는 "취성" 성분(ii)를 갖는 중합체 혼합물을 제조하는데 바람직하게 사용된다. 숙신산 또는 숙신산과 아디프산의 혼합물이, 지방족 디카르복실산으로서, 예를 들어 폴리히드록시부티레이트-코-발레레이트와 같은 "경질" 또는 "인성" 성분(ii)를 갖는 중합체 혼합물을 제조하는데 바람직하게 사용된다.
- [0058] 숙신산, 아젤라산, 세박산 및 브라실산도 재생가능한 원료로서 사용될 수 있다는 장점을 갖는다.
- [0059] 방향족 디카르복실산 또는 그의 에스테르-형성 유도체(a2)는 개별적으로 또는 둘 이상의 혼합물의 형태로서 사용될 수 있다. 테레프탈산 또는 그의 에스테르-형성 유도체, 예를 들어 디메틸 테레프탈레이트를 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0060] 일반적으로, 디올(B)은 2 내지 12 개의 탄소 원자, 바람직하게는 4 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 선형 알칸디올, 또는 5 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 시클로알칸 디올 중에서 선택된다.
- [0061] 유용한 알칸디올의 예는 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-헵탄디올, 2,4-디메틸-2-에틸헥산-1,3-디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 2-에틸-2-부틸-1,3-프로판디올, 2-에틸-2-이소부틸-1,3-프로판디올, 2,2,4-트리메틸-1,6-헥산디올, 특히 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올 및 2,2-디메틸-1,3-프로판디올(네오헵틸 글리콜); 시클로펜탄디올, 1,4-시클로헥산디올, 1,2-시클로헥산디메탄올, 1,3-시클로헥산디메탄올, 1,4-시클로헥산디메탄올 또는 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-시클로부탄디올이다. 1,4-부탄디올, 특히 성분(a1)으로서의 아디프산과 조합된 1,4-부탄디올, 및 1,3-프로판디올, 특히 성분(a1)으로서의 세박산과 조합된 1,3-프로판디올이 특히 바람직하다. 1,3-프로판디올은 재생가능한 원료로서 사용될 수 있다는 장점을 추가로 갖는다. 상이한 알칸디올들의 혼합물이 사용될 수도 있다.
- [0062] 과량의 산 또는 OH 말단기가 요구되는지의 여부에 따라, 성분(A) 또는 성분(B)를 과량으로 사용할 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 사용된 성분의 A:B 몰비는 0.4:1 내지 1.5:1의 범위, 바람직하게는 0.6:1 내지 1.1:1의 범위일 수 있다.
- [0063] 바람직한 부분 방향족 폴리에스테르는 1000 내지 100,000 g/mol의 범위, 특히 9000 내지 75,000 g/mol의 범위, 바람직하게는 10,000 내지 50,000 g/mol 범위의 분자량(Mn) 및 60 내지 170 °C의 범위, 바람직하게는 80 내지 150 °C 범위의 용점을 가짐을 특징으로 한다.
- [0064] 언급된 부분 방향족 폴리에스테르는 히드록실 및/또는 카르복실 말단기를 임의의 요망되는 구성비율로 가질 수 있다. 언급된 부분 방향족 폴리에스테르는 말단기 개질에 적용될 수도 있다. 예를 들어, OH 말단기는, 프탈산, 프탈산 무수물, 트리멜리트산, 트리멜리트산 무수물, 피로멜리트산 또는 피로멜리트산 무수물과의 반응에 의해 산 개질될 수 있다.
- [0065] 성분(A) 및 성분(B) 외에도, 본 발명의 폴리에스테르 혼합물이 기재로 하는 폴리에스테르는 추가의 성분, 예를 들어 전술된 성분(C) 및 성분(D)을 포함할 수 있다.
- [0066] 지방족 폴리에스테르(성분(i))는, 지방족 디올 및 지방족 디카르복실산, 예를 들어 폴리부틸렌 숙시네이트(PBS), 폴리부틸렌 숙시네이트 아디페이트(PBSA), 폴리부틸렌 숙시네이트 세바케이트(PBSSe), 폴리부틸렌 세바케이트(PBSe) 또는 상응하는 폴리에스테르 아미드로부터 유도된 단위를 포함하는 폴리에스테르를 포함한다. 지방족 폴리에스테르는 쇼와 하이폴리머즈(Showa Highpolymers)에 의해 바이오놀(Bionolle)이라는 상표로서 판매되고, 미쓰비시(Mitsubishi)에 의해 GSPIa라는 상표로서 판매된다. 보다 최근의 발전은 EP08165370.1에 기술되

어 있다.

- [0067] 지방족 폴리에스테르(성분(i))는 지환족 폴리에스테르, 특히 셀룰로스 알킬 에스테르, 예를 들어 셀룰로스 아세테이트, 셀룰로스 아세테이트 부티레이트 또는 셀룰로스 부티레이트를 추가로 포함한다.
- [0068] 폴리알킬렌 카르보네이트(성분(ii))는 주로, 에틸렌 옥시드와 이산화탄소의 공중합에 의해 수득될 수 있는 폴리 에틸렌 카르보네이트(EP-A 1264860을 참고) 및 특히 프로필렌 옥시드와 이산화탄소의 공중합에 의해 수득될 수 있는 폴리프로필렌 카르보네이트(예를 들어 WO 2007/125039 PPC를 참고)를 포함한다.
- [0069] 폴리알킬렌 카르보네이트 쇄는 에테르 뿐만 아니라 카르보네이트기를 포함할 수 있다. 중합체 내에서의 카르보 네이트기의 구성비율은 반응 조건, 예를 들어 특히 사용된 촉매에 따라 달라진다. 바람직한 폴리알킬렌 카르보 네이트에서, 모든 결합의 85 % 초과, 바람직하게는 90 % 초과는 카르보네이트기이다. 적합한 아연 및 코발트 촉매는 US 4789727 및 US 7304172에 기술되어 있다. 폴리프로필렌 카르보네이트는 추가로 문헌[Soga et al., Polymer Journal, 1981, 13, 407-10]과 유사하게 수득될 수 있다. 중합체는 또한 예를 들어 엠파워 머터리얼 스 인코포레이티드(Empower Materials Inc.) 또는 알드리치(Aldrich)로부터 상업적으로 입수가능하다.
- [0070] 후처리 시에는, 촉매를 가능한 한 정량적으로 제거한다는 것이 특히 중요하다. 이를 위해서, 일반적인 관행은 반응 혼합물을 극성 비양성자성 용매, 예를 들어 카르복실산 에스테르(특히 에틸 아세테이트), 케톤(특히 아세 톤), 및 에테르(특히 테트라히드로푸란)로 부피의 2 내지 10 배로 희석시키는 것이다. 이어서, 반응 혼합물을 아세트산과 같은 산 및/또는 아세트산 무수물과 같은 산 무수물과 혼합하고, 약간 상승된 온도에서 수시간 동안 교반한다. 유기상을 세척하고 분리한다. 용매를 바람직하게는 감압 하에서 증류 제거하고 잔사를 건조시킨다.
- [0071] 상기에서 언급된 공정에 따라 제조된 폴리프로필렌 카르보네이트의 분자량 Mn은 일반적으로 70,000 내지 90,000 Da의 범위이다. 분자량 Mw는 전형적으로 250,000 내지 400,000 Da의 범위이다. 중합체 내의 에테르기 대 카르 보네이트기의 비는 5:100 내지 90:100이다. 개선된 성능 특성을 위해서는, 폴리알킬렌 카르보네이트를 MA, 아 세트산 무수물, 디- 또는 폴리이소시아네이트, 디- 또는 폴리옥사졸린 또는 -옥사진 또는 디- 또는 폴리에폭시 드로 처리하는 것이 유리할 수 있다. 30,000 내지 5,000,000의 범위, 바람직하게는 35,000 내지 250,000의 범 위, 더욱 바람직하게는 40,000 내지 150,000 Da 범위의 분자량 Mn을 갖는 폴리프로필렌 카르보네이트는 이렇게 수득될 수 있다. 25,000 Da 미만의 Mn을 갖는 폴리프로필렌 카르보네이트는 전형적으로 25 °C 미만의 낮은 유 리전이온도를 갖는다. 또한, 이러한 성형 물질은, 400 MPa 미만의 ISO 527-2/DIN 53455 탄성 모듈러스 및 10 MPa 미만의 파단 응력을 갖는다. 이러한 저분자량 폴리프로필렌 카르보네이트는 대부분의 필름 응용분야에서 유용성을 갖지 못한다. 다분산도(중량평균(Mw) 대 수평균(Mn)의 비)는 일반적으로 1 내지 80, 바람직하게는 2 내지 10이다. 사용되는 폴리프로필렌 카르보네이트는 1 % 이하의 카르바메이트 및 우레아 기를 포함할 수 있다.
- [0072] 폴리알킬렌 카르보네이트를 위한 유용한 쇄 연장제는 특히 MA, 아세트산 무수물, 디- 또는 폴리이소시아네이트, 디- 또는 폴리옥사졸린 또는 -옥사진 또는 디- 또는 폴리에폭시드이다. 이소시아네이트의 예는 톨릴렌 2,4-디 이소시아네이트, 톨릴렌 2,6-디이소시아네이트, 2,2'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 2,4'-디페닐메탄 디이소시 아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 나프틸렌 1,5-디이소시아네이트 또는 자일릴렌 디이소시아네이트 및 특히 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트 또는 메틸렌비스(4-이소시아네이트)로(헥산)이다. 특히 바람직한 지방족 디이소시아네이트는 이소포론 디이소시아네이트 및 특히 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트이다. 비스옥사졸린으로서, 2,2'-비스(2-옥사졸린), 비스(2-옥사졸리닐)메탄, 1,2-비스(2-옥 사졸리닐)에탄, 1,3-비스(2-옥사졸리닐)프로판 또는 1,4-비스(2-옥사졸리닐)부탄, 특히 1,4-비스(2-옥사졸리 닐)벤젠, 1,2-비스(2-옥사졸리닐)벤젠 또는 1,3-비스(2-옥사졸리닐)벤젠이 언급될 수 있다. 사슬 연장제는 바 람직하게는 중합체의 양을 기준으로 0.01 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 2 중량%, 더욱 바람직하게는 0.08 내지 1 중량%의 양으로 사용된다.
- [0073] 성분(iii)은 폴리락트산, 폴리카프로락톤 및 폴리히드록시알카노에이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이 상의 생분해성 호모- 또는 코폴리에스테르, 및/또는 무기 또는 유기 충전제를 포함한다. 바람직한 성분(iii)은 폴리락트산(PLA) 및 폴리히드록시알카노에이트, 특히 폴리히드록시부티레이트(PHB) 및 폴리히드록시부티레이트- 코-발레레이트(PHBV) 및 유기 충전제, 예를 들어 천연 전분 또는 가소성화 전분, 목분 또는 천연 섬유, 예를 들 어 사이잘 삼, 셀룰로스, 및/또는 무기 충전제, 예를 들어 백악, 흑연, 석고, 전도성 카본블랙, 산화철, 염화칼 습, 백운석, 카올린, 이산화규소, 탄산나트륨, 이산화티탄, 규산염, 규회석, 운모, 몬트모릴로나이트, 및 더욱 특히는 활석, 유리 섬유 및 광물성 섬유이다.

- [0074] 하기 성질 프로필을 갖는 폴리락트산(성분(iii))이 바람직하게 사용된다:
- [0075] - 0.5, 바람직하게는 2 내지 30 ml/10 min, 특히 9 ml/10 min의, 190 °C에서 2.16 kg에서의 ISO 1133 MVR 용융 부피 속도;
- [0076] - 240 °C 미만의 용점;
- [0077] - 55 °C 초과와 유리전이온도 Tg;
- [0078] - 1000 ppm 미만의 수분 함량;
- [0079] - 0.3 % 미만의 잔여 단량체 함량(락티드);
- [0080] - 80,000 달톤 초과와 분자량.
- [0081] 바람직한 폴리락트산은 예를 들어 네이춰웍스(NatureWorks)[®] 4020 또는 4042D(네이춰웍스의 폴리락트산)이다.
- [0082] 폴리히드록시알카노에이트는 주로 폴리-4-히드록시부티레이트 및 폴리-3-히드록시부티레이트이지만, 전술된 히드록시부티레이트와 3-히드록시발레레이트 또는 3-히드록시헥사노에이트의 코폴리에스테르를 추가로 포함한다. 폴리-3-히드록시부티레이트-코-4-히드록시부티레이트는 특히 메타볼릭스(Metabolix)로부터 공지되어 있다. 이것은 미렐(Mirel)[®]이라는 상표로서 판매된다. 폴리-3-히드록시부티레이트-코-3-히드록시헥사노에이트는 피 앤 드 지(P&G) 또는 카네카(Kaneka)로부터 공지되어 있다. 폴리-3-히드록시부티레이트는 예를 들어 PHB 인더스트리얼(Industrial)에 의해 바이오사이클(Biocycle)[®]이라는 상표로서, 및 티아난(Tianan)에 의해 엔마트(Enmat)[®]라는 상표로서 판매된다.
- [0083] 폴리히드록시알카노에이트의 분자량 Mw는 일반적으로 100,000 내지 1,000,000의 범위, 바람직하게는 300,000 내지 600,000의 범위이다.
- [0084] 폴리카프로락톤은 다이셀(Daicel)에 의해 플라셀(Placel)[®]이라는 상표로서 판매된다.
- [0085] 한 바람직한 실시양태는, 성분(i) 내지 성분(iii)의 총 중량을 기준으로, 1 내지 60 중량%, 바람직하게는 5 내지 40 중량%의, 천연 전분 또는 가소성화 전분, 천연 섬유, 목분, 분쇄된 코르크, 분쇄된 목피, 견과 껍질, 분쇄된 프레스케이크(식물유 정제), 맥주, 양조 레모네이드(예를 들어 바이오네이드(Bionade)), 와인 또는 사케와 같은 음료의 발효 또는 증류로부터 유래된 건조된 제조 잔사로 이루어진 군으로부터 선택된 유기 충전제 및/또는 백악, 흑연, 석고, 전도성 카본블랙, 산화철, 염화칼슘, 백운석, 카올린, 이산화규소(석영), 탄산나트륨, 이산화티탄, 규산염, 규회석, 운모, 몬트모릴로나이트, 활석, 유리 섬유 및 광물성 섬유로 이루어진 군으로부터 선택된 무기 충전제를 선택함을 포함한다.
- [0086] 전분 및 아밀로스는 천연, 즉 열가소성화되지 않은 것일 수 있거나, 이것은 예를 들어 글리세롤 또는 소르비톨과 같은 가소제에 의해 열가소성화될 수 있다(EP-A 539 541, EP-A 575 349, EP 652 910).
- [0087] 천연 섬유의 예는 셀룰로스 섬유, 대마 섬유, 사이잘 삼, 양마, 황마, 아마, 아바카(abacca), 코이어(coir) 섬유 또는 코르덴카(Cordenka) 섬유이다.
- [0088] 바람직한 섬유상 충전제는 유리 섬유, 탄소 섬유, 아라미드 섬유, 티탄산칼륨 섬유 및 천연 섬유이고, 이 중에서 E-유리 형태의 유리 섬유가 특히 바람직하다. 이것은 상업적으로 입수가 가능한 형태의 로빙, 또는 특히 촛트 유리로서 사용될 수 있다. 이러한 섬유의 직경은 일반적으로 3 내지 30 μm 의 범위, 바람직하게는 6 내지 20 μm 의 범위, 더욱 바람직하게는 8 내지 15 μm 의 범위이다. 화합물 내의 섬유 길이는 일반적으로 20 내지 1000 μm 의 범위, 바람직하게는 180 내지 500 μm 의 범위, 더욱 바람직하게는 200 내지 400 μm 의 범위이다.
- [0089] 성분(iv)은 특히 스티렌, 아크릴산 에스테르 및/또는 메타크릴산 에스테르를 기재로 하는 에폭시-함유 공중합체를 포함한다. 에폭시기를 갖는 단위는 바람직하게는 글리시딜 (메트)아크릴레이트이다. 공중합체의 20 중량% 초과, 더욱 바람직하게는 30 중량% 초과, 더욱 더 바람직하게는 50 중량% 초과와 글리시딜 메타크릴레이트 함량을 갖는 공중합체가 특히 유리한 것으로 밝혀질 것이다. 이러한 중합체 내의 에폭시 당량(EEW)은 바람직하게는 150 내지 3000 g/당량의 범위, 더욱 바람직하게는 200 내지 500 g/당량의 범위이다. 중합체의 중량평균분자량 Mw는 바람직하게는 2000 내지 25,000의 범위, 특히 3000 내지 8000의 범위이다. 중합체의 수평균분자량 Mn은 바람직하게는 400 내지 6000의 범위, 특히 1000 내지 4000의 범위이다. 다분산도(Q)는 일반적으로 1.5 내지 5이다. 상기에서 언급된 유형의 에폭시-함유 공중합체는, 예를 들어 바스프 레진스(BASF Resins) B.V.에서 존크

릴(Joncryl)[®] ADR 브랜드로서 상업적으로 입수가 가능하다. 존크릴[®] ADR 4368이 사슬 연장제로서 특히 유용하다.

[0090] 성분(iv)은, 성분(i) 내지 성분(iii)의 총 중량을 기준으로, 일반적으로 0 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 2 중량%의 양으로 사용된다.

[0091] 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 혼합물은, 본 발명에 필수적이지 않은 해당 분야의 숙련자에게 공지된 추가의 첨가제(성분(v))를 포함할 수 있다. 그 예는 플라스틱 공업에서 통상적으로 첨가되는 물질, 예를 들어 안정화제; 핵제; 중화제; 윤활 및 이형제, 예를 들어 스테아르산염(특히 스테아르산칼슘); 가소제, 예를 들어 시트르산 에스테르(특히 트리부틸 아세틸시트레이트), 글리세르산 에스테르, 예를 들어 트리아세틸글리세롤 또는 에틸렌 글리콜 유도체, 계면활성제, 예를 들어 폴리소르베이트, 팔미테이트 또는 라우레이트; 왁스, 예를 들어 밀랍 또는 밀랍 에스테르; 대전방지제, 자외선 흡수제; 자외선 안정화제; 열안정화제; 방담제; 염료; 색 안료 또는 활성 물질(예를 들어 작물 보호제, 예를 들어 살균제, 살충제, 살생제, 성장촉진제, 페로몬 및 비타민)이다. 유용한 첨가제는 에폭시-함유(에폭시화) 천연 오일 또는 지방산 에스테르를 추가로 포함한다. 천연 오일이란 예를 들어 올리브유, 아마인유, 대두유, 팜커널유, 땅콩유, 코코넛유, 해초유, 대구간유 또는 그들의 혼합물을 의미한다. 에폭시화 대두유가 특히 바람직하다(예를 들어 독일 합부르크 소재의 호뮴(Hobum)의 메르기나트(Merginat)[®] ESB0, 또는 독일 뒤셀도르프 소재의 코그니스(Cognis)의 에데놀(Edenol)[®] B316). 첨가제는 본 발명의 폴리에스테르를 기준으로 0 내지 15 중량%, 특히 0.1 내지 2 중량%의 농도로 사용된다. 가소제는 본 발명의 폴리에스테르에서 0.1 내지 10 중량%로 존재할 수 있다.

[0092] 전형적인 중합체 혼합물은 포함한다:

[0093] 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 혼합물은 전형적으로 40 내지 95 중량%, 바람직하게는 40 내지 80 중량%, 더욱 바람직하게는 40 내지 60 중량%의 성분(i) 및 5 내지 60 중량%, 바람직하게는 20 내지 60 중량%, 더욱 바람직하게는 40 내지 60 중량%의 성분(ii)을 포함한다(중량%는 각각 성분(i)와 성분(ii)의 총 중량을 기준으로 하며, 합해서 100 중량%가 됨).

[0094] 압출된 열가소성 플라스틱, 예를 들어 필름을 제조하는데에는 기포 안정성이 요구된다. 본 발명에 이르러, 성분(i)이 바람직하게는 연속상 또는 적어도 공연속상(cocontinuous phase)를 형성하고 성분(ii)이 이러한 상 내로 개별적인 영역에서 파문된 혼합물은 기포 안정성을 갖는다는 것이 밝혀졌다. 성분(i)이 연속상을 형성할 수 있기 위해서는, 혼합물은 일반적으로, 성분(i)과 성분(ii)의 총 중량을 기준으로, 40 중량% 초과, 바람직하게는 50 중량% 초과인 성분(i)을 포함한다.

[0095] 사출성형에 의한 성형물의 제조 공정에서는 예를 들어 높은 폴리히드록시부티레이트(PHB) 또는 특히 폴리락트산(PLA) 함량(성분(iii))을 갖는 폴리에스테르 혼합물을 사용할 수 있다. 특히 폴리락트산 뿐만 아니라, 어느 정도로는, 폴리히드록시알카노에이트도 폴리프로필렌 카르보네이트와 넓은 범위에 걸쳐 공연속상을 형성한다.

[0096] 본 발명의 중합체 혼합물의 바람직한 실시양태는

[0097] 성분(i)과 성분(ii)의 총 중량을 기준으로 20 내지 80 중량%, 더욱 바람직하게는 40 내지 60 중량%의 성분(i); 및

[0098] 성분(i)과 성분(ii)의 총 중량을 기준으로 80 내지 20 중량%, 더욱 바람직하게는 60 내지 40 중량%의, 20 내지 80 중량%의 폴리프로필렌 카르보네이트와 80 내지 20 중량%의 폴리히드록시알카노에이트 및 특히 폴리락트산으로 이루어진 혼합물

[0099] 을 포함한다.

[0100] "생분해성"이란 특징은, 본 발명의 목적을 위해, 임의의 물질 또는 조성물의 경우에, 이러한 물질 또는 조성물이 90 % 이상의 DIN EN 13432 생분해도 %를 가질 때 충족되는 것으로 간주될 것이다.

[0101] 생분해성의 일반적인 효과는 폴리에스테르(블랜드)가 적당하고 입증가능한 간격으로 분해된다는 것이다. 분해는 효소적으로, 가수분해적으로, 산화적으로 및/또는 전자기 방사선, 예를 들어 자외선의 작용을 통해 수행될 수 있고, 주로 박테리아, 효모, 진균 및 조류와 같은 미생물의 작용 때문일 수 있다. 생분해성은 예를 들어 퇴비와 혼합되고 특정 시간 동안에 저장된 폴리에스테르에 의해 정량될 수 있다. DIN EN 13432에 따르면, 예를 들어, 퇴비화(composting) 동안, CO₂를 함유하지 않는 공기를 숙성된 퇴비를 통해 흘려보내고, 숙성된 퇴비를 규정된 온도 프로그램에 적용시킨다. 여기서 생분해성은, 생분해도 %로서, (샘플 없이 퇴비에 의해서 방출된

CO₂를 제한 후의) 샘플에 의해 방출된 순(net) CO₂ 대 (샘플의 탄소 함량으로부터 추산된) 샘플에 의해 방출될 수 있는 CO₂의 최대량의 비를 통해 정의된다. 생분해성 폴리에스테르/폴리에스테르 블렌드는, 전형적으로 퇴비화 후 수일만 지나도, 진균 성장, 균열 및 구멍 형성과 같은 명확한 분해 징후를 보여준다.

[0102] 생분해성을 결정하는 기타 방법은 예를 들어 ASTM D 5338 및 ASTM D 6400-4에 기술되어 있다.

[0103] 개별적인 성분으로부터 본 발명의 생분해성 중합체 혼합물을 제조하는 것을, 하기 공지된 공정(EP 792 309 및 US 5,883,199)을 통해 수행할 수 있다. 예를 들어, 혼합될 모든 성분들을, 승온에서, 예를 들어 120 내지 250 °C의 범위에서, 하나의 공정으로 통상적인 혼합 장치, 예를 들어 혼련기 또는 압출기에서 혼합하고 반응시킬 수 있다.

[0104] 예를 들어, 모든 성분들, 즉 성분(i)과 성분(ii)와 성분(iii)을, 승온에서, 예를 들어 120 내지 250 °C의 범위에서, 하나의 공정으로 통상적인 혼합 장치, 예를 들어 혼련기 또는 압출기에서 혼합하고 반응시킬 수 있다.

[0105] 또한, 먼저 성분(i) 및 성분(ii)를 혼합한 후에, 성분(iii)과 성분(iv)의 혼합물과 혼합/반응시키는 것이 유리할 수 있다.

[0106] 마찬가지로, 성분(i) 내지 성분(iii)으로부터 형성된 3-성분 혼합물의 경우에, 성분(ii)과 성분(iii)을 예비혼합하고, 성분(i), 경우에 따라서는 성분(iv), 경우에 따라서는 성분(v)의 혼합물과 혼합하는 것이 유리하다는 것을 알 것이다.

[0107] 이를 위해서는, 첫번째 단계에서, 110 내지 145 °C, 바람직하게는 120 내지 140 °C의 온도에서, 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 5 내지 35 중량%의 성분(iv)를 50 내지 99 중량%, 바람직하게는 65 내지 95 중량%의 성분(i)과 혼합하여 분지화제 마스터배치를 수득한다. 이러한 온도에서, 현저한 분자량 증가 없이 균일한 블렌드를 수득한다. 이렇게 수득된 분지화제 마스터배치는 실온에서 별 어려움 없이 저장될 수 있다. 두번째 단계에서는, 분지화제 마스터배치를 성분(ii)와 성분(iii)과 경우에 따라서는 추가의 성분(i)에 첨가함으로써, 요망되는 조성물을 만들 수 있다. 이러한 배합 단계를 150 내지 250 °C에서, 바람직하게는 160 내지 190 °C에서 수행한다.

[0108] 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 혼합물은 특히 성형물, 필름 또는 섬유 제조에서 유용하다. 해당 분야의 숙련자에게 공지된 하기 방법을 사용하여 제조를 수행할 수 있다.

[0109] 개선된 분해 속도를 갖는 생분해성 폴리에스테르 혼합물의 한 특정한 사용 분야는 필름, 특히 농업용 멀치(mulch) 필름의 제조에서의 사용과 관련이 있다. 이러한 멀치 필름은 대부분 어린 묘목들을 보호하고 성장을 촉진시키도록 경작지에 덮여진다. 수확 후에, 이러한 멀치 필름들은 경작지에 그대로 덮여져 있거나, 생분해성 멀치 필름의 경우에는, 갈아 없어진다. 이러한 멀치 필름의 실질적인 생분해는 그 다음 해에 파종 개시 시점까지는 일어나야 한다.

[0110] 본 발명의 중합체 혼합물은 발포체 응용분야에서 매우 유용하다(EP 07102477.2 및 EP 07102497.0; 문헌["foam extrusion-principles and practice", Shau-Tarng Lee, 376 pages, CRC press, 2000]; 문헌["Thermoplastic foam extrusion", James Thorne, Carl Hanser, 2006]을 참고). 하기 장점이 얻어진다:

[0111] - 반투명 고-투광성 발포 물질임

[0112] - 심지어는 공압출 형태에서도 감촉이 부드러움

[0113] - DIN EN 13432에 따르는 생분해성을 가짐

[0114] - 흥미로운 햅틱(haptic)성을 가짐

[0115] - 식품 포장에 적합함

[0116] - 높은 자외선 저항성을 가짐

[0117] - 낮은 밀도를 가짐

[0118] - 우수한 방음 효과를 가짐

[0119] - 우수한 장벽 성질을 가짐

[0120] 발포체는 육류, 생선, 과일, 채소, 해산 식품, 패스트푸드를 위한 용기 및 트레이; 민감한 표면을 갖는 제품, 예를 들어 소비재, 자동차, 전자제품, 하이-파이 세트, 전화기, 휴대폰을 위한 보호용 외피; 포장재, 삽입물 및

세정용 스폰지로서 유용하다.

- [0121] 본 발명의 중합체 혼합물을 저밀도의 발포체 플라이 또는 비드 발포체로 가공할 수 있다. 150 g/l 보다 확실하게 낮은 밀도를 갖는 발포체는, 예를 들어 59 중량%의 지방족-방향족 폴리에스테르(에코플렉스® FBX 7011)와 40 중량%의 폴리프로필렌 카르보네이트의 2-성분 혼합물을 사용하여, 구현될 수 있다(실시예 1을 참고). 순수한 폴리프로필렌 카르보네이트도 유사하게 발포될 수 있지만, 이것은 보다 높은 밀도를 갖는다. 발포 전에 0.02 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 2 중량%의 핵제를 중합체 혼합물에 첨가하는 것이 유리하다. 유용한 핵제는 특히 활석, 백악, 카본블랙 또는 기타 광물성 충전제를 포함한다. 유용한 발포체는 특히 물리적인 발포제, 예를 들어 질소, 부탄, 펜탄 및 특히 이산화탄소를 포함한다. 발포 동안에, 발포제를 일반적으로 400 기압 이하의 압력에 적용한다. 발포를 압출 공정에서 뿐만 아니라 사출성형 공정에서도 수행할 수 있다. 마찬가지로, 필름 상에서의 현장(in-situ) 발포가 유리하다는 것을 알 것이다. 발포 온도는 일반적으로 30 내지 240 °C, 바람직하게는 40 내지 100 °C의 범위이다. 발포체는 균일한 미세기포 구조물이며 일반적으로 독립기포 및 연속기포를 포함한다. 독립기포 함량은, 성분(iv), 예를 들어 존크릴® ADR 4368의 첨가에 의해, 뚜렷하게 증가될 수 있다. 소음 흡수를 위해서는, 연속기포 구조의 구성비율을 증가시키는 것이 유리할 수 있다.
- [0122] 본 발명의 중합체 혼합물은, 문헌["Polymer Extrusion", Chris Rauwendaal, Carl Hanser, 1986]; 문헌["Thermoforming", James Thorne, Carl Hanser, 1986]; 문헌["Einfuehrung in die Kunststoffverarbeitung", Walter Michaeli, Carl Hanser, 2006]; 문헌["Handbuch Spritzgießen", Friedrich Johannaber, W.Michaeli, Carl Hanser, 2004]; 문헌["Blow Molding Handbook", Dominik V. Rosato et al., Carl Hanser, 2004]; 문헌["Kunststoff Maschinenfuehrer", Friedrich Johannaber, Carl Hanser, 2004]에 개시된 바와 같이, 투명한 경질 또는 반-경질 포장, 요소, 용기 등에서 매우 유용하다. 여기서는 특히 케이터링, 패스트푸드 분야에서 컵, 포트, 뚜껑, 접시, 트레이, 빨대; 유제품을 위한 투명 포장, 소시지 및 육류, 치즈, 생선, 과일 및 채소, 정제 및 의약품을 위한 투명한 반-경질 포장이 언급된다.
- [0123] 본 발명의 중합체 혼합물은 관형 필름, 신장 랩핑 필름, 박리가 가능한 필름 및 수축 랩핑 필름으로 매우 용이하게 추가로 가공될 수 있다. 여기서 가능한 응용분야는 하부 거셋(gusset) 백, 측부 밀봉 백, 그립 홀(grip hole) 캐리어백, 수축 라벨 또는 조끼형 캐리어백이다.
- [0124] 수축 랩핑 필름은 수축 랩핑 필름의 압출 방향으로 40 % 초과, 바람직하게는 50 % 초과, 더욱 바람직하게는 60 % 초과,의 수축률을 갖는다. 수직 랩핑 필름은 수직 방향으로 40 % 미만, 바람직하게는 25 % 미만, 더욱 바람직하게는 15 % 미만의 비교적 낮은 수축률을 갖는다. 수축률은 수축관 내에서 필름의 유리전이온도보다 10 °C 이상, 바람직하게는 30 °C 이상 높은 온도로 가열되는 필름에 관한 것이다. 필름을, 필름이 수축함에 따라 용접도 될 수 있도록, 필름 물질의 용융 온도보다 50 °C 이상(바람직하게는 30 °C 이상) 낮은 온도로 가열하는 것이 특히 바람직하다.
- [0125] 수축 랩핑 필름 또는 수축 라벨은 현재 종종 병 또는 기타 용기에 인쇄가능한 정보를 부여하는데에 사용된다. 그의 예는, 예를 들어 문헌["Kunststoff-Folien Herstellung - Eigenschaften - Anwendung", Joachim Nentwig, Carl Hanser, 2001]에 기술된 바와 같이, 풀 바디 슬리브(full body sleeve), 수축 슬리브(shrink sleeve), 판촉용 세트(promotion pack), 안전 봉합재(safety closures) 등이다.
- [0126] 이러한 공정을 통해 본 발명의 혼합물이, 하기 제품, 예를 들어 위생 응용분야를 위한 필름: 예를 들어 기저귀 배면시트, 여성용 관리용품, 과일 및 채소 백, 신장 랩핑 필름, 캐리어백, 쇼핑백, 퇴비화 백, 쓰레기 봉투, 박리가 가능한 봉합 필름 - 투명 또는 불투명 - 용접가능한 봉합 필름 - 투명 또는 반투명, 소시지 케이싱(casing), 셀러드 필름, 과일 및 채소, 육류 및 생선을 위한 신선-보관(keep-fresh) 필름(신장 랩핑 필름), 펠렛을 감싸기 위한 신장 랩핑 필름, 네트를 위한 필름, 스낵, 과자류의 바 및 뮈슬리 바(muesli bar)를 위한 포장 필름, 유제품(요구르트, 크림 등) 및 과일 및 채소의 포장을 위한 박리가 가능한 뚜껑 필름, 훈제 소시지 및 치즈를 위한 반-경질 포장으로 변환된다.
- [0127] 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 혼합물은 기포 안정성 문제를 일으키지 않고서 천공-내성 필름으로 가공되는 생분해성 중합체 혼합물을 제공한다.
- [0128] 포장 기술에 대한 포괄적인 개요는 문헌["Food Packaging Technology", Richard Coles, Derek McDowell, Mark Blackwell Publishing, CNC Press, 2003] 및 문헌["Wursthuellen Kunststarm - Herstellung - Eigenschaften - Anwendung", Gerhard Effenberger, Holzmann Verlag, 1991]에 있다. 본 발명의 혼합물로부터 수득될 수 있는 제품의 예는 보호 기체 팩, 투명 이형 필름, 구워지고 살균될 수 있는 필름, 및 금속을 함유하지 않는 이형 필

름이다.

- [0129] 본 발명의 혼합물은, 생분해성 필름에 있어서, 탁월한 산소 및 냄새에 대한 장벽 성질을 갖기 때문에, 육류, 가금류, 육제품, 가공 육류, 작은 소시지, 훈제 소시지, 해산 식품, 생선, 게살, 치즈, 치즈 제품, 디저트, 파이, 예를 들어 육류, 생선, 가금류, 토마토가 채워진 파이, 페이스트 및 빵 스프레드; 빵, 케이크, 기타 제과류; 과일, 과일즙, 채소, 토마토 페이스트, 샐러드; 애완동물 사료; 약학적 제품; 커피, 커피-유사 제품; 우유 또는 코코아 분말, 커피 크림 대용품, 유아 식품; 건조 식품; 잼 및 젤리; 빵 스프레드, 초콜렛 크림 스프레드; 즉석 조리 식품을 위한 포장에 사용되도록 예정된다. 추가의 정보를 참고문헌["Food Processing Handbook", James G.Brennan, Wiley-VCH, 2005]에서 참고하도록 한다.
- [0130] 혼합물은 칫솔, 빗, 면봉, 립스틱 또는 브러쉬와 같은 위생용품, 정원용 호스 형태의 압출 호스, 2-차원적 및 3-차원적 예술품 등을 위한 제조 물질로서도 유용하다.
- [0131] 이것은 흥미로운 햅틱성을 갖기 때문에, 본 발명의 혼합물은 신발류, 예를 들어 밑창 또는 삽입물, 스키 부츠용 삽입물, 무릎 보호대, 견대, 브래지어 삽입물 또는 기타 스포츠용품, 화장품 또는 의료용품에서 사용될 수 있다.
- [0132] 혼합물은 예를 들어 방사에 의해 섬유로 형성될 수 있고, 의류, 침대 시트 또는 담요의 제조에 사용될 수 있다.
- [0133] 혼합물은 또한 목재 플라스틱 복합재(WPC)로 매우 용이하게 추가로 가공될 수 있다. WPC(목(섬유)중합체 복합 재료로서도 공지되어 있음)는, 상이한 구성비율의 목재, 플라스틱 및 첨가제로 이루어진, 열가소성 성형 공정, 예를 들어 압출, 사출성형, 회전성형, 압축성형 또는 열형성을 통해 가공되는, 열가소적으로 가공될 수 있는 복합재이다. 이것은 섬유 함량이 20 %를 초과하면, 생물기반(biobased) 재료로서 분류된다. 목재 플라스틱 복합재가 목-기계의 재료보다 나은 점은, 목재 플라스틱 복합재는 자유롭게 3-차원적으로 성형될 수 있고 수분에 대한 내성이 보다 크다는 것이다. 완전 플라스틱 물질과 비교해 보면, WPC는 보다 높은 강성을 제공하고 훨씬 더 낮은 열팽창계수를 갖는다.
- [0134] WPC에 대한 가장 중요한 시장은 데킹(decking)으로서, 여기서는 생물기반 재료가 현재, 특히 열대 목재의 대체 물질로서, 약 6 %의 시장 점유율을 차지하고 있다. 미래에는 20 %의 시장 점유율이 가능할 것으로 생각된다. 가구 산업(가구 프로필, 마루널)에서의 응용은 뚜렷하게 증가해왔는데, 여기서는 특히 여러가지의 WPC 의자 및 선반 시스템이 사용되고 있다. 유럽 자동차 산업에서는 문 내부 트림 및 뒷좌석의 뒤쪽 선반(parcel shelf)(나중에 트림 내에 통합됨)으로서 연간 약 50,000 t의 WPC가 사용된다. 생물기반 WPC로부터 제조된 열가소성 사출성형품은 지금까지는 독일에서 "틈새시장 제품"으로서만 제공되어 왔다(위키페디아(Wikipedia)).
- [0135] 목분 및 천연 섬유를 사용하여, PPC(Tg 25 내지 35 °C) 및 그의 혼합물의 내열성을 더욱 더 증가시킬 수 있고, 따라서 새로운 사용 분야가 PPC에 대해 열릴 수 있다.
- [0136] PPC와 전분, 천연 섬유 및 목분의 중합체 혼합물은 이미 문헌[Polym Rev. 2008, 192 - 219]에 기술되어 있다. 일반적으로, 영 모듈러스(Young's modulus)는 충전제 함량이 증가함에 따라 증가하는 반면에, 파단 신장률은 낮은 충전 수준에서도 뚜렷하게 감소한다.
- [0137] <실시예>
- [0138] <성능-관련 측정>
- [0139] 부분 방향족 폴리에스테르의 분자량 Mn을 하기와 같이 결정하였다:
- [0140] 각각의 부분 방향족 폴리에스테르 15 mg을 헥사플루오로이소프로판올(HFIP) 10 ml에 용해시켰다. 각각의 경우에, 이러한 용액 125 μ l를 겔투과 크로마토그래피(GPC)를 통해 분석하였다. 이러한 측정을 실온에서 수행하였다. HFIP + 0.05 중량%의 포타슘 트리플루오로아세테이트를 용출을 위해 사용하였다. 용출 속도는 0.5 ml/min이었다. 사용된 칼럼 조합은 하기와 같았다(칼럼은 모두 일본의 쇼와 덴코 리미티드(Showa Denko Ltd.)의 것임): 쇼텍스(Shodex)[®] HFIP-800P(직경 8 mm, 길이 5 cm), 쇼텍스[®] HFIP-803(직경 8 mm, 길이 30 cm), 쇼텍스[®] HFIP-803(직경 8 mm, 길이 30 cm). 부분 방향족 폴리에스테르를 RI 검출기(시차굴절계)를 사용하여 검출하였다. 505 내지 2,740,000의 분자량 Mn을 갖는 좁은 분포의 폴리메틸 메타크릴레이트 표준물을 보정에 사용하였다. 이러한 간격을 벗어나는 용출 범위를 외삽법으로 결정하였다.
- [0141] <침투 측정>

- [0142] <수증기>
- [0143] 85 % 상대습도에서의 수증기 투과율을, 작동 원리가 운반 기체 방법을 기반으로 하는 모콘 페르마트란-더블유(MOCON PERMATRAN-W)[®] 3/33를 사용하여, 측정하였다. 운반 기체 방법에서는, 자유 샘플 필름(지지체 물질을 갖지 않음)을, 이러한 경우에, 각 면에 빈 챔버를 갖는 기밀 셀 내의 5 cm²의 영역 내에 넣는다. 대기압에서, 운반 기체(N₂)는 샘플의 한쪽 면을 지나가며 측정 기체(N₂ + 수증기)는 다른쪽 면을 지나간다. 샘플을 통해 확산된 측정 기체는 운반 기체를 타고 선택적인 센서로 들어간다. 이러한 경우에는 수증기 측정 장치의 IR 센서가 사용된다. 따라서 수증기 농도는 시간의 함수로서 결정될 수 있다.
- [0144] 측정을 23 °C에서 ASTM F-1249에 따라 수행한다. 장치를 약 30 분 동안 컨디셔닝한다. 샘플을 통한 투과율을, 가능한 한 정확하게 85 %로 설정된 상대습도를 사용하여 측정하며, 이어서 습도를 설정할 때 포함된 작은 실험 오차를, 투과율은 측정 범위 내에서 상대습도와 선형 관계가 있다는 가정하에, 산술적으로 보정한다. 측정을 위한 기기 작동 시간은 1일이었다.
- [0145] <산소>
- [0146] 작동 원리가 마찬가지로 운반 기체 방법을 기반으로 하는 모콘 옥스-트란(MOCON OX-TRAN)[®] 2/21을 사용하여 무수 산소 투과율을 측정하였다.
- [0147] 운반 기체 방법에서는, 자유 샘플 필름(지지체 물질을 갖지 않음)을, 이러한 경우에, 각 면에 빈 챔버를 갖는 기밀 셀 내의 5 cm²의 영역 내에 넣는다. 대기압에서, 운반 기체(95 % N₂ + 5 % H₂)는 샘플의 한쪽 면을 지나가며 측정 기체(100 % 무수 O₂)는 다른쪽 면을 지나간다. 샘플을 통해 확산된 측정 기체는 운반 기체를 타고 선택적인 센서로 들어간다. 따라서 산소 농도는 시간의 함수로서 결정될 수 있다.
- [0148] 산소 측정 장치의 경우에는 전기화학적 검출기를 사용한다. 측정을 23 °C에서 수행한다. 장치를 ASTM D-3985에 따라 작동시킨다. 장치의 컨디셔닝에는 약 30 분이 소요된다.
- [0149] 기기 작동 시간은 모든 측정에 대해 1일이었다.
- [0150] <데이터 처리>
- [0151] 두 측정 방법 모두에서, 샘플의 투과율(g/m²/일)을, 5 개의 상이한 지점에서 측정된, 샘플의 평균 두께로 표준화하여, 침투율(g.m/m²/일/bar)을 제공한다. 데이터 및 결과는 하기 표에 제시되어 있다.
- [0152] <사용된 물질>
- [0153] 성분(i):
- [0154] i-1: 바스프 SE에 의해 제조된 에코플렉스[®] FBX 7011
- [0155] 성분(ii):
- [0156] ii-1: 폴리프로필렌 카르보네이트
- [0157] <a. 촉매 제조>
- [0158] 초기에, 교반기, 가열조 및 배수 트랩이 장착된 1ℓ 4-목 플라스크에, 무수 톨루엔 250 ml 중의 분쇄된 산화아연 35 g을 채웠다. 글루타르산 53 g을 첨가한 후에, 혼합물을 교반하면서 55 °C로 2 시간 동안 가열하였다. 이어서, 이것을 끓을 때까지 가열하면서, 물이 날아가는 것을 중단할 때까지 반응수를 환류 하에서 공비적으로 증류 제거하였다. 톨루엔을 증류 제거하고, 잔사를 고진공하에서 80 °C에서 건조시켰다.
- [0159] <b. 중합>
- [0160] 초기에 글루타르산아연 12 g을 반응기에 채웠다. 기계적 교반기가 장착된 오토클레이브 3.5 ℓ를 사용하였다. 반응기를 밀봉한 후에, 이것에 반복적으로 N₂ 기체를 퍼징시켰다. 이어서 톨루엔 620 g을 첨가하고 6 bar의 CO₂를 실온(23 °C)에서 반응기에 주입하였다. 이어서, 프로필렌 옥사이드 310 g을 반응기에 주입한 후에, 80 °C로 가열하였다. 이어서 충분한 CO₂를 80 °C에서 반응기에 주입하여 40 bar의 CO₂ 압력을 달성하였다. 반응기를 80 °C에서 4 시간 동안 유지하였는데, 그 동안에 추가의 CO₂를 첨가하지 않았다. 이어서 실온으로 냉각하였다.

- [0161] <c. 후처리>
- [0162] 반응기를 공기 중으로 개방하고, 중합체의 양을 기준으로 65 중량%의 진한 아세트산 및 아세트산을 기준으로 2 중량%의 아세트산 무수물로써 산성화된 에틸 아세테이트 1 ℓ에 반응기 내용물을 부었다. 이어서 40 ℃에서 2 시간 동안 교반을 수행하였다. 이어서 유기상을 물 1 ℓ로써 3회 세척하였다. 용매를 유기상으로부터 제거하고, 중합체 잔사를 감압 하에서 건조시켰다.
- [0163] <d. 분석>
- [0164] 원치않는 부산물의 구성비율(중합체 주쇄 내의 고리형 프로필렌 카르보네이트 및 폴리에테르 분율)을 결정하기 위해서, 브루커(Bruker)의 AMX 300 분광기 상에서 ¹H NMR 스펙트럼을 기록하였다. 폴리에테르 분율은 4.2 %였고 카르보네이트의 총량에 대해서 고리형 카르보네이트의 분율은 약 2.0 %였다.
- [0165] 중합체의 분자량(Mn 및 Mw)을 역시 측정하였다: Mn 52,000 g/mol, Mw 910,000 g/mol.
- [0166] 성분(iii)
- [0167] iii-1: 네이취웁스의 네이취웁스® 4020 폴리락트산.
- [0168] 성분(iv)
- [0169] iv-1: 바스프 B.V.의 존크릴® ADR 4368.
- [0170] <추가 성분:>
- [0171] 첨가제: 에루카미드(독일 테-뒤셀도르프 소재의 코그니스 게엠베하(Cognis GmbH)), 에틸렌비스스테아릴아미드, 탄산칼슘(독일 테-켈른 소재의 오미야 게엠베하(OMYA GmbH)의 오미야 BLS).
- [0172] 사용된 마스터배치는 하기와 같았다:
- [0173] v-1: 73 %의 성분(i-1), 20 %의 성분(iv-1) 및 7 %의 에루카미드(독일 테-뒤셀도르프 소재의 코그니스 게엠베하)를 포함하는 FBA-SL 1 배치
- [0174] v-2: 90 %의 성분(i-1) 및 10 %의 에루카미드(독일 테-뒤셀도르프 소재의 코그니스 게엠베하)를 포함하는 SL 1 배치
- [0175] v-3: 40 %의 성분(i-1) 및 60 %의 탄산칼슘(독일 테-켈른 소재의 오미야 게엠베하의 오미야 BLS)을 포함하는 AB 1 배치
- [0176] <배합>
- [0177] 성분(i-1) 및 성분(iii-1)을 60 ℃에서 순환 공기 열 캐비넷에서 800 ppm 미만의 잔여 수분 함량을 갖도록 예비 건조시켰다. 성분(ii-1)을 낮은 Tg 때문에 30 ℃ 미만의 온도에서 저장하고 예비건조시켰다.
- [0178] 성분(i-1), 성분(ii-1), 성분(iii-1) 및 성분(v-1)을 60 ℃에서 800 ppm 미만의 잔여 수분 함량을 갖도록 예비 건조시켰다. 성분들을 드라이아이스와 예비혼합하여 온도가 30 ℃보다 높아지는 것을 방지하였다.
- [0179] 이어서 화합물을, 독일 테-스투트가르트 소재의 코페리온(Coperion)의 ZSK 25에서 300 ℓ/min에서 190 ℃의 용융 온도에서 제조하였다. 처리량은 10 kg/h이다. 압출물을 수조에서 약 15 ℃로 냉각시키고 표준 펠렛화기를 사용하여 펠렛화하였다.

[0180]

실시예	성분(i-1) (중량%)	성분(ii-1) (중량%)	성분(iii-1) (중량%)	성분(v-1) (중량%)
1	59	40		1
2	49	40	10	1
3	54	13	32	1
4	41	13	45	1
V1	97			1 + 2 성분(v-iii)
V2	54		45	1
V3	67		32	1

[0181] <필름 제조>

[0182] 필름을 관형 필름 범위에서 제조하였다. 흡이 패인 공급 대역, 및 전단부 및 혼합부를 갖는 3-대역 스크류를 사용하여, 압출기(45 mm 직경, 25 D 길이)를 작동시켰다. 공급 대역을 최대 처리량에서 10 °C 미만에서 냉수로 켜 냉각시켰다. 대역 온도를, 용융 온도가 180 내지 190 °C이도록, 선택하였다. 다이 온도는 용융 온도의 영역 내에 있었다. 다이 직경은 75 mm였고, 슬롯 크기는 1.2 mm였다. 회전 속도 및 10 kg/h의 선택된 처리량은 300 l/min이었다. 3.5:1의 팽창비로 인해 필름관에 대해 412 mm의 총 평탄 너비가 획득되었다. 인취 속도는 30 μm의 필름 두께에 대해 2.7 m/min이었다.

[0183] V1의 경우에만, 필름을 제조하기 전에 성분들을 건조 혼합하여 건조 블렌드를 제조하였다. 기타 생성물을 전혀 리 없이 필름으로 가공하였다. 전술된 실시예를 통해 필름 F1, F2, F3, F4, F-V1, F-V2 및 F-V3를 획득하였다.

표 1

필름 결과의 비교										
시험	단위	방법	F1	F2	F3	F4	F-V1	F-V2	F-V3	
필름 두께(평균값)	μm	필름	30	30	30	30	30	30	30	
인장 E 모듈러스	종방향	ISO 527								
E 모듈러스	Mpa	"	610	907	1058	1509	108	788	1296	
항복 응력	Mpa	"	17.9	22.9	27.0	38.0	9.7	21.9	33.9	
항복 변형률	%	"	3.0	2.9	3.3	3.0	20.3	5.2	3.2	
인장 강도	MPa	"	38.6	37.4	33.7	41.3	35.3	29.5	34.4	
변형률/F - 최대값	%	"	679	464	223	149	634	251	97	
파단 강도	MPa	"	38.4	37.2	33.5	41.1	34.8	29.4	32.0	
파단 신장률	%	"	681	466	224	224	640	253	206	
인장 E 모듈러스	횡방향	ISO 527								
E 모듈러스	Mpa	"	441	775	643	1203	102	414	703	
항복 응력	Mpa	"	14.6	19.8	-	27.2	9.1	-	-	
항복 변형률	%	"	4.7	3.6	-	4.0	18.7	-	-	
인장 강도	MPa	"	38.7	35.9	33.6	34.2	39.5	30.6	29.7	
변형률/F - 최대값	%	"	614	434	274	137	749	310	217	
파단 강도	MPa	"	38.5	35.6	33.4	34.0	39.1	30.4	29.5	
파단 연장률	%	"	616	437	275	153	753	312	220	
천공 내성		DIN 53373								
필름 두께(평균값)	μm	필름	29	29	29	28	32	31	31	
W 파괴	N/mm	"	53.3	52.5	27.4	23.3	26.0	27.6	39.3	
침투		필름			-	-				

[0184]

시험	단위	방법	F1	F2	F3	F4	F-V1	F-V2	F-V3
O ₂	cm ³ /m ² /d	ASTM D 3985	320	267			2015	2320	1835
O ₂	cm ³ ×1μm/m ² /d	ASTM D 3985	9585	8685			58250	70150	58550
H ₂ O	g/m ² /d	ASTM F 1249	72.8	63			249.5	167.5	119
H ₂ O	gx1μm/m ² /d	ASTM F 1249	2155	2020			6850	4990	3745
투명도		ASTM D 1033							
투과율	%	"	86.80	85.43	84.03	82.33	90.50	84.93	79.83
혼탁도	%	"	29.03	51.53	89.93	78.87	65.23	91.10	73.87
등명도	%	"	58.27	34.40	8.87	12.43	80.80	8.60	22.77
열 캐비넷 수축률	중방향				-	-		-	-
150 °C/10 min에서의 수축률	%		34.9	35.7			10.7		
열 캐비넷 수축률	횡방향				-	-		-	-
150 °C/10 min에서의 수축률	%		20.3	24.2			0.6		

[0185]

[0186]

<필름 F-1과 F-V1의 비교(표 1을 참고)>

[0187]

F1 필름의 기계적 변수는, F-V1에 비해, 본 발명의 성분(ii-1)의 추가의 분율에 의해 하기와 같이 개선된다(MD = 기계방향; CD = 횡방향).

F-V1에 비교된 F1 (표 1을 참고)	MD [%]	CD [%]
기계적 변수		
강성(E 모듈러스)	+ 465	+ 332
항복 응력	+85	+60
인장 강도	+9	-2
파단 신장률	+6	-18
천공 내성	+105	
침투율		
산소	-84	
수증기	-68	
혼탁도	-55	
수축률(150 °C, 10 min)	+226	+2000

[0188]

- [0189] 강성, 항복 응력 및 천공 내성에서의 현저한 증가로 인해서, CD 방향으로의 파단 신장률에서 단지 최소한으로 감소한다. 인장 강도는 MD 방향으로 약간 증가하였고, CD 방향으로는 단지 최소한으로 감소한다.
- [0190] 산소 및 수증기에 대한 침투율은 동일한 필름 두께에 대해 각각 원래 값의 1/6 및 1/3으로 감소한다.
- [0191] 필름의 투명도(혼탁도)는 50 % 초과 만큼 개선된다.
- [0192] 수축률은 양방향으로 현저하게 증가한다.
- [0193] 이러한 결과는, 성분(ii-1)이 성분(i-1) 중의 미세 분산액 내에 존재하고 연속상을 형성하지 않기 때문에, 놀라운 것이다.
- [0194] <필름 F4와 필름 F-V2의 비교(표 1을 참고)>
- [0195] F1 필름은, 성분(i-1)의 13 %가 성분(ii-1)으로 대체되었다는 점에서, F-V2 비교용 필름과는 조성이 상이하다. 성질 프로파일은 하기와 같이 변화였다:

F-V1에 비교된 F1 (표 1을 참고)	MD [%]	CD [%]
기계적 변수		
강성(E 모듈러스)	+91	+190
항복 응력	+78	-
인장 강도	+40	+12
파단 신장률	-11	-51
천공 내성	-16	
혼탁도	-14	

- [0196]
- [0197] 발명의 F4 필름은 F-V2에 비해 강성 및 강도가 현저하게 증가하였음을 보여준다. 파단 신장률은 보다 뻣뻣한 F4에 대해 예측된 만큼 감소하였고 천공 내성은 감소하였다.
- [0198] 개선된 투명도는 F-V2에 비해 구조적인 변화가 있음을 보여준다. 투과전자현미경 결과는 이것이 이제 응집상을 형성하는 성분(ii-1)임을 보여준다.
- [0199] <목재 플라스틱 복합재(WPC)>
- [0200] <실시에>
- [0201] <롤밀에서의 블렌드의 제조>
- [0202] 롤밀의 롤러를 180 °C로 가열하고, PPC, 에코플렉스 및 폴리락티드 또는 실시예 1 및 2의 중합체 혼합물을 목분과 20 분 이상 동안 균일한 시트가 형성될 때까지 혼합하였다.
- [0203] 하기 혼합물을 실시예로서 선택하였다:
- [0204] 실시예 5: 실시예 1 화합물 50 g 및 가문비나무 목분 50 g
- [0205] 실시예 6: 실시예 2 화합물 50 g 및 가문비나무 목분 50 g
- [0206] 모든 경우에서 수득된 밀링된 시트는 뻣뻣하고 끈적이지 않았다. 시트를 보다 작은 단편(± 50 - 100 mm²)이 되게 절단하고, 후속 분석 목적을 위해 상이한 형상으로 압축성형하였다.
- [0207] 1. 비캣(Vicat)(ISO 306): 크기가 1 cm³이고 두께가 4 mm인 둥근 디스크를 성형하였다.
- [0208] 2. HDT(ISO 75-1, -2): 크기가 7 × 10 × 4 mm인 바를 성형하였다.
- [0209] 3. E 모듈러스(인장 시험): 크기가 60 × 60 × 1 mm인 압축성형된 판을 제조하고, 이어서 다이 절단하여 길이가 5 cm인 쇼울더 바를 절단해 내었다.
- [0210] 수득된 성형품은 뻣뻣하고 끈적이지 않았다.
- [0211] <2. 압출기에서의 블렌드의 제조>
- [0212] PPC와 에코플렉스와 PLA와 목분의 중합체 혼합물을, 수축이 있는 DSM 미니 압출기를 사용하여 제조하였다. 이를 전형적으로 11 g의 중합체를 사용하여 180 °C에서 3 내지 5 분 동안 혼합함으로써 수행하였다. 중합체 용융

물을 쇼울더 바 성형틀 내로 사출성형한 후 쉽게 이형시켰다. 수득된 쇼울더 바는 뻣뻣하고 끈적이지 않았다.

<3. 내열성>

	바켓 (ISO 306) [°C]	HDT (ISO 75-1,-2 [°C]
성분(ii-1)	< 23	측정할 수 없음
실시예 1	63.9	36.6
실시예 2	50	40.5
실시예 5	99.1	71.6
실시예 6	107.4	86.3

가문비나무 목분을 첨가하면 쇼울더 바의 내열성이 증가한다. 예를 들어 50 %의 가문비나무 목분을 첨가하면, 실시예 1의 경우, 내열성이, HDT ISO 75-1, -2에 따르는 열변형 온도에 대해 측정시, 35 내지 71.6 °C 만큼 증가한다. 10 %의 PLA(실시예 2)를 첨가함으로써, 열변형 온도가 86.3 °C로 증가될 수 있다.

쇼울더 바의 기계적 성질

	E 모듈러스 [MPa]	파단 응력 [MPa]	파단 신장률 [%]
성분(ii-1)	600	6	600
실시예 1	180	25	600
실시예 2	450	25	420
실시예 5	1580	17	2
실시예 6	2400	20	1

가문비나무 목분을 첨가하면 물질의 강성이 뚜렷하게 증가한다. 예를 들어, 50 %의 가문비나무 목분을 첨가하면, 실시예 1에서 E 모듈러스가 1400 MPa 만큼 증가한다. 10 %의 PLA를 첨가하면 강성이 더욱 더 증가한다 (2400 MPa).

이와 대조적으로, 파단 신장률은 천연 충전제의 첨가시 현저하게 감소한다.