



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0096559  
(43) 공개일자 2020년08월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
A63H 33/08 (2006.01) A63H 9/00 (2006.01)  
B29C 45/00 (2006.01) C08L 67/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
A63H 33/086 (2013.01)  
A63H 9/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7018526
- (22) 출원일자(국제) 2018년11월30일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2020년06월26일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2018/083082
- (87) 국제공개번호 WO 2019/106124  
국제공개일자 2019년06월06일
- (30) 우선권주장  
PA 2017 70900 2017년12월01일 덴마크(DK)

- (71) 출원인  
레고 에이/에스  
덴마크 디케이-7190 빌룬드 아스트베이 1
- (72) 발명자  
미켈슨 르네  
덴마크 7190 빌룬드 아스트베이 1 레고 에이/에스 내  
안데르센 에밀  
덴마크 7190 빌룬드 아스트베이 1 레고 에이/에스 내
- (74) 대리인  
양영준

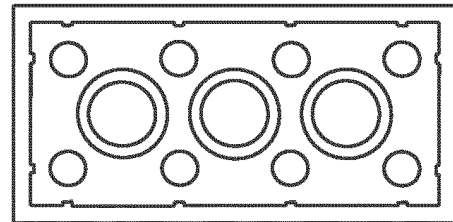
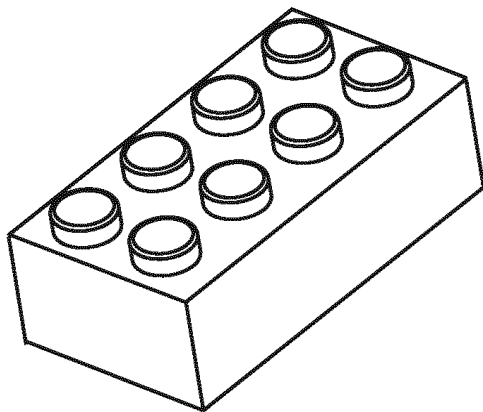
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 중합체성 PET 재료로 구성된 완구 조립 요소

(57) 요약

본 발명은 중합체성 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET) 재료로 구성되고 PET 폴리에스테르를 포함하는 수지의 사출 성형에 의해 제작된 완구 조립 요소에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 완구 조립 요소의 제작 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*B29C 45/0001* (2013.01)

*C08L 67/02* (2013.01)

*C08L 2207/20* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

중합체성 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET) 재료로 구성되고, PET 폴리에스테르를 포함하는 수지의 사출 성형에 의해 제작된, 완구 조립 요소.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

수지 내의 PET 폴리에스테르는 바이오-기반 중합체, 하이브리드 바이오-기반 중합체, 석유-기반 중합체 또는 이들의 임의의 혼합물인, 완구 조립 요소.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

PET 폴리에스테르 내의 바이오-기반 탄소의 함량은 PET 폴리에스테르 내의 총 탄소 함량을 기준으로 적어도 50%인, 완구 조립 요소.

#### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

수지 내의 바이오-기반 탄소의 함량은 수지 내의 총 탄소 함량을 기준으로 적어도 25%인, 완구 조립 요소.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

수지는 수지의 총 중량에 대해 적어도 50%(wt/wt)인 양으로 PET 폴리에스테르를 포함하는, 완구 조립 요소.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

PET 폴리에스테르의 적어도 일부는 재생 PET 폴리에스테르인, 완구 조립 요소.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

수지 내의 PET 폴리에스테르는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트-코-이소프탈레이트) 폴리에스테르인, 완구 조립 요소.

#### 청구항 8

제7항에 있어서,

폴리(에틸렌 테레프탈레이트-코-이소프탈레이트) 폴리에스테르 내의 이소프탈산의 양은 0.5 내지 12몰%, 바람직하게는 1 내지 3 몰%인, 완구 조립 요소.

#### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

PET 폴리에스테르의 고유 점도는 0.6 내지 1.1dl/g, 바람직하게는 0.7 내지 0.9dl/g, 보다 바람직하게는 0.75 내지 0.85dl/g의 범위에 있는, 완구 조립 요소.

**청구항 10**

제9항에 있어서,  
수지 내의 PET 폴리에스테르의 적어도 일부는 재생 병 등급 PET인, 완구 조립 요소.

**청구항 11**

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,  
수지는 충격 개질제를 더 포함하는, 완구 조립 요소.

**청구항 12**

제11항에 있어서,  
충격 개질제는 반응성 충격 개질제인, 완구 조립 요소.

**청구항 13**

제11항 또는 제12항에 있어서,  
수지 내의 충격 개질제의 양은 수지의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 30%(wt/wt)인, 완구 조립 요소.

**청구항 14**

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,  
완구 조립 요소는 0.5 내지 70% 사이의 결정도를 갖는 중합체성 PET 재료로 구성되는, 완구 조립 요소.

**청구항 15**

완구 조립 요소의 제작 방법으로서,  
a) PET 폴리에스테르를 포함하는 수지를 제공하는 단계, 및  
b) 상기 수지를 사출 성형하는 단계  
를 포함하는 완구 조립 요소의 제작 방법.

**청구항 16**

제15항에 있어서,  
수지는 충격 개질제를 더 포함하는, 완구 조립 요소의 제작 방법.

**청구항 17**

제16항에 있어서,  
충격 개질제는 사출 성형기의 급송 동안 PET 폴리에스테르와 혼합되는, 완구 조립 요소의 제작 방법.

**청구항 18**

제16항에 있어서,  
충격 개질제는 사출 성형기에 혼합물을 급송하기 전에 PET 폴리에스테르와 혼합되는, 완구 조립 요소의 제작 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

본 발명은 중합체성 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET) 재료로 구성되고 PET 폴리에스테르를 포함하는 수지의 사출 성형에 의해 제작된 완구 조립 요소에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 완구 조립 요소의 제작 방법

[0001]

에 관한 것이다.

**배경 기술**

- [0002] 일반적으로 PET 또는 PETE로 약칭되는, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)는 일반적인 열가소성 중합체 수지이다. 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)는 무정형(투명) 상태 및 반-결정형 상태로 존재한다. 무정형 PET 재료는 투명한 재료로 보이는 반면, 반-결정형 PET 재료는 그 결정 구조와 첨가제의 종류 및 양에 따라 투명하거나 불투명하고 백색으로 보일 수 있다.
- [0003] 오늘날 PET는 그 기계적 특성과 기계 차단 특성의 훌륭한 조합으로 인해 식품, 물 및 탄산수 및 탄산음료 등을 위한 용기를 만드는 데 널리 사용된다. 투명한 물병은 무정형 PET의 취입 성형에 의해 제작된다. 따라서, 무정형 PET는 예를 들어, 재생 음료병으로부터의 그 광범위한 이용 가능성으로 인해 공업 화합물의 제조를 위한 저가의 원료로 간주될 수 있다.
- [0004] PET는 사출 성형 화합물의 관점에서 수많은 단점을 갖는다. 개질되지 않은 PET는 건조 요건이 필수적이기 때문에 일반적으로 사출 성형 화합물로서 유용하지 않다. 일반적으로, 만족스러운 물리적 특성을 갖는 사출 성형체를 얻기 위해서 PET 수지는 50 내지 100ppm 범위의 수분 함량에 도달하도록 건조되어야 한다.
- [0005] 느린 결정화 속도는 PET 수지의 사출 성형에 있어서 문제점이다. 반-결정형 PET는 전형적으로 140 내지 150°C 범위의 온도에서 사출 성형되고, 경제적으로 실행 가능한 제조 속도를 얻기 위해 결정화제의 첨가가 요구된다. 또한, PET는 결정성이 증가함에 따라 점점 취성(brittle)이 된다. 무정형 PET는 전형적으로 5 내지 40도 범위의 온도에서 사출 성형된다. 이러한 경우에, 결정을 함유하지 않거나 소량의 결정만 함유하는 무정형 PET를 얻기 위해 전형적으로 결정화 억제제를 첨가할 필요가 있다. 그러나, 무정형 PET는 열처리(어닐링) 동안 결정화되는 경향이 있고, 결과물은 취성이다.
- [0006] 또한, 사출 성형된 PET 물체는 불량한 치수 안정성 및 불만족스러운 충격 강도를 나타내기 때문에 사출 성형된 PET 물체의 특성은 기술적 또는 상업적 관점에서 허용될 수 없는 것으로 알려져 있다.
- [0007] PET의 특성은 내구성 제품의 산업적 제조에 사용될 수 있는 정도로 개질되고 향상될 수 있다. 느린 결정화 속도는 기핵제(nucleating agent)의 첨가에 의해 개선될 수 있고, 불량한 충격 강도는 유리, 섬유, 광물질 또는 유기 강화재(reinforcement), 예컨대, 탄소 나노튜브, 그래핀 및 흑연(graphite), 및/또는 충격 개질제(impact modifier)의 첨가에 의해 개선될 수 있다.
- [0008] 표준 병 등급(bottle grade) PET는 전형적으로 0.75 내지 0.85dl/g 범위의 고유 점도를 갖는다. 공중합체 개질(산 또는 글리콜 개질)은 결정화 속도를 감소시키고 PET 용융 온도를 감소시키는 데 사용되고, 이에 의해 제조 공정에서 에너지 수요를 감소시킨다. 공중합체 개질을 갖는 표준 PET 병 중합체는, 결정화 속도를 줄이고 최대 100그램의 투명한 프리폼(preform)이 제조되도록 하기 위해 전형적으로 0%와 3몰% 사이의 이소프탈산(IPA) 개질을 갖는다.
- [0009] US 3,405,198은, 미분된(finely divided) 폴리에틸렌이 0.5 내지 50 중량%로 균질하게 분포된, 용융 조성물로서 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 사출 성형함으로써 달성되는, 내충격성의 사출 성형된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 제품을 설명한다.
- [0010] US 4,753,980은, 에틸렌 공중합체가 별개의 상 또는 3마이크로미터 미만의 다수의 평균 입자 크기를 갖는 별개의 입자로 폴리에스테르 매트릭스 전체에 걸쳐 분산되도록, 특정 에틸렌 공중합체 강인화제(toughener)를 폴리에스테르 매트릭스 내로 블렌딩(blending)함으로써 충격 강도가 개선된, 강인화된 열가소성 폴리에스테르 조성물, 예컨대, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 단독중합체 및 다른 유사한 중합체를 설명한다. 에틸렌 공중합체 강인화제는 폴리에스테르 및 에틸렌 공중합체만의 총 중량을 기준으로 3 내지 40 중량%의 양으로 존재한다. 이러한 조성물은 0°C 이하의 온도의 샘플을 이용하여 표준 노치 아이조드 시험(ASTM D-256)에 의해 측정된 바와 같이 뛰어난 저온 강인성을 갖는다고 말해진다.
- [0011] PET는 또한 완구 조립 요소와 같은 완구의 제작에 사용하기에 흥미로운 재료로 보인다. 그러나, 제품 안전성 및 놀이 경험의 요건을 만족하고, 이에 따라 예를 들어, 바닥에 떨어지거나 성인에 의해 밟혔을 때 부서지지 않는 오래 지속되는 완구 조립 브릭이 제조될 수 있도록 하기 위해 충격 강도는 수정될 필요가 있다. 개선된 충격 강도는, 예를 들어, ABS와 같은 종래 재료로 제조되었을 때 수년 동안 출시되어 온 전통적인 LEGO® 브릭의 형상과 같은 복잡한 형상을 갖는 사출 성형체에 초점을 맞출 필요가 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

**과제의 해결 수단**

- [0012] 본 발명의 발명자들은 완구 조립 요소, 특히, 충전된 PET 폴리에스테르를 사용하지 않고, 즉, 유리 강화재 등의 첨가 없이 충격 강도에 관한 요건을 충족시키는 완구 조립 브릭을 제작하기 위해 사출 성형 공정을 개발하였다.
- [0013] 본 발명의 발명자들은 또한 놀랍게도, 소량의 반응성 충격 개질제의 존재가 사출 성형된 완구 조립 브릭의 충격 강도에 현저한 영향을 주는 반면, 잘 알려진 샤르피 v-노치 시험(Charpy v-notch test)(ISO 179)을 사용하여 측정할 때 사출 성형된 충격 바(impact bar)의 충격 강도는 소량의 반응성 충격 개질제의 존재에 영향을 받지 않는 것으로 보인다는 것을 발견했다.
- [0014] 제1 측면에서, 본 발명은 중합체성 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET) 재료로 구성되고 PET 폴리에스테르를 포함하는 수지의 사출 성형에 의해 제작된 완구 조립 요소에 관한 것이다.
- [0015] 제2 측면에서, 본 발명은 다음의 단계를 포함하는 완구 조립 요소의 제작 방법에 관한 것이다.
- [0016] a) PET 폴리에스테르를 포함하는 수지를 제공하는 단계, 및
- [0017] b) 상기 수지를 사출 성형하는 단계

**도면의 간단한 설명**

- [0018] 도 1은 전통적인 상자-형상의 LEGO® 2\*4 브릭을 도시한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0019] 본 발명은 중합체성 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET) 재료로 구성되고 PET 폴리에스테르를 포함하는 수지의 사출 성형에 의해 제작되는 완구 조립 요소에 관한 것이다.
- [0020] 본원에서 사용될 때, 용어 “완구 조립 요소”는 상부면 상의 노브(knob)와 하부면 상의 상보적인 튜브(tube)가 제공된 상자-형상의 조립 브릭 형태의 전통적인 완구 조립 요소를 포함한다. 전통적인 상자-형상의 완구 조립 브릭이 도 1에 도시되어 있다. 전통적인 상자-형상의 완구 조립 브릭은 US 3,005,282에 처음으로 개시되었고, 상표명 LEGO® 및 LEGO® DUPLO®로 널리 판매되었다. 용어 “완구 조립 요소”는 또한 LEGO Group 이외의 다른 회사에서 제조되어서 LEGO 상표 이외의 다른 상표로 판매되는 다른 유사한 상자-형상의 조립 브릭을 포함한다.
- [0021] 용어 “완구 조립 요소”는 또한 전형적으로, 서로 호환 가능하여 서로 상호 연결될 수 있는 복수의 조립 요소를 포함하는 완구 조립 세트의 일부를 형성하는 다른 종류의 완구 조립 요소를 포함한다. 이러한 완구 조립 세트는 또한 LEGO 상표, 예를 들어, LEGO® bricks, LEGO® Technic 및 LEGO® DUPLO®로 판매된다. 이 완구 조립 세트의 일부는, 피규어가 완구 조립 세트 내의 다른 완구 조립 요소에 연결될 수 있도록 하부면 상에 상보적인 튜브를 갖는, 완구 조립 피규어, 예를 들어, LEGO® Minifigures(예를 들어, US 05/877,800 참조)를 포함한다. 이러한 완구 조립 피규어 또한 용어 “완구 조립 요소”에 포함된다. 용어 “완구 조립 요소”는 또한 LEGO Group 이외의 다른 회사에 의해 제조되어서 LEGO 상표 이외의 다른 상표로 판매되는 유사한 완구 조립 요소를 포함한다.
- [0022] 완구 조립 요소는 매우 다양한 형상, 크기 및 색상으로 이용 가능하다. LEGO® 브릭과 LEGO® DUPLO® 브릭 사이의 한 가지 차이점은 크기로, LEGO® DUPLO® 브릭은 모든 치수에서 LEGO® 브릭 크기의 두 배이다. 상부면 상에 4\*2 노브를 갖는 전통적인 상자-형상의 LEGO® 완구 조립 브릭의 크기는 길이가 약 3.2cm, 폭이 약 1.6cm, 그리고 높이가 약 0.96cm(노브 제외)이고, 각각의 노브의 직경은 약 0.48cm이다. 대조적으로, 상부면 상에 4\*2 노브를 갖는 LEGO® DUPLO® 브릭의 크기는 길이가 약 6.4cm, 폭이 약 3.2cm, 그리고 높이가 약 1.92cm(노브 제외)이고, 노브 각각의 직경은 약 0.96cm이다.
- [0023] 완구 조립 요소는 중합체성 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET) 재료로 구성되고, 요소는 PET 폴리에스테르를 포함하는 수지의 사출 성형에 의해 제작된다.

- [0024] 본원에서 사용될 때, 용어 “폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 폴리에스테르” 또는 (“PET 폴리에스테르”)는 PET 폴리에스테르의 단독중합체 및 공중합체 모두를 포함한다. PET 폴리에스테르의 단독중합체는 단량체 에틸렌 글리콜 및 테레프탈산의 중합에 의해 제조된다. PET 폴리에스테르의 공중합체는 단량체 에틸렌 글리콜, 테레프탈산 및 이산(diacid) 성분 및/또는 디올 성분일 수 있는 추가 공단량체의 중합에 의해 제조되고, 이에 의해 이산 개질 및/또는 디올 개질을 생성한다. 이산 개질은 아디프산, 숙신산, 이소프탈산, 푸란디카르복실산, 프탈산, 4,4’-비페닐 디카르복실산 및 2,6-나프탈렌디카르복실산을 포함하는 임의의 수의 이산으로부터 공단량체를 선택함으로써 생성될 수 있다. 바람직한 이산 공단량체는 이소프탈산 및 푸란디카르복실산을 포함한다. 디올 개질은 공단량체, 예컨대, 1,4-시클로헥산디메탄올, 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-시클로부탄디올, 디에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올 및 1,4-부탄디올을 선택함으로써 생성될 수 있다. 바람직한 디올 공단량체는 1,4-시클로헥산디메탄올, 및 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-시클로부탄디올을 포함한다. 일부 실시예에서, PET 폴리에스테르는 단량체 에틸렌 글리콜, 테레프탈산 및 하나 이상의 이산 성분(들) 및/또는 하나 이상의 디올 성분(들)의 중합에 의해 제조된다.
- [0025] 하나 이상의 이산 성분(들) 및 하나 이상의 디올 성분(들)의 적합한 선택은 실무자의 기술 내에 있다.
- [0026] 바람직한 일 실시예에서, 디올 성분은 무수 헥시톨이 아니며, 특히 디올 성분은 이소소르비드가 아니다.
- [0027] 용어 “폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 폴리에스테르”는 또한 PET 폴리에스테르의 다른 잘 알려지고 명백한 개질을 포함한다.
- [0028] 바람직한 실시예에서, PET 폴리에스테르는 비충전 PET 폴리에스테르이다.
- [0029] 본원에서 사용될 때, 용어 “비충전 PET 폴리에스테르”는, 강화 및 충전 재료, 예컨대, 유리, 유리 비드 (bead), 섬유, 광물 강화제, 예컨대, 알루미늄 실리케이트, 석면, 운모 및 탄산칼슘, 및 유기 강화제, 예컨대, 아라미드 섬유, 탄소 나노튜브, 그래핀 및 흑연을 포함하지 않는 PET 폴리에스테르 수지를 의미한다.
- [0030] 일 실시예에서, PET 폴리에스테르를 포함하는 수지는 유리, 유리 비드 및/또는 유리 섬유를 함유하지 않는다. 일 실시예에서, PET 폴리에스테르를 포함하는 수지는 섬유를 함유하지 않는다. 일 실시예에서, PET 폴리에스테르를 포함하는 수지는 무기 강화제, 예컨대, 알루미늄 실리케이트, 석면, 운모 및 탄산칼슘을 함유하지 않는다. 일 실시예에서, PET 폴리에스테르를 포함하는 수지는 유기 강화제, 예컨대, 아라미드 섬유, 탄소 나노튜브, 그래핀 및 흑연을 함유하지 않는다. 일 실시예에서, PET 폴리에스테르를 포함하는 수지는 유리 및 섬유를 함유하지 않는다.
- [0031] 또 다른 바람직한 실시예에서, PET 폴리에스테르를 포함하는 수지는, 수지의 총 중량에 대해 최대 5%(wt/wt)의 양, 예컨대, 0.1 내지 5%(wt/wt), 보다 바람직하게는 0.2 내지 4%(wt/wt), 가장 바람직하게는 0.5 내지 3%(wt/wt)의 양으로 하나 이상의 충전제(들)를 더 포함한다. 하나 이상의 충전제(들)는 무기 미립자상 물질 또는 나노복합체 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0032] 무기 미립자상 물질의 적합한 예는 무기산화물, 예컨대, 유리, MgO, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 및 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 히드록시드, 예컨대, Al(OH)<sub>3</sub> 및 Mg(OH)<sub>2</sub>; 염, 예컨대, CaCO<sub>3</sub>, BaSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub> 및 포스페이트; 실리케이트, 예컨대, 활석, 운모, 카올린, 윌라스토나이트, 몬트모릴로나이트, 나노점토, 장식 및 석면; 금속, 예컨대, 붕소 및 강철; 탄소-흑연, 예컨대, 탄소 섬유, 흑연 섬유 및 플레이크, 탄소 나노튜브 및 카본 블랙을 포함한다. 무기 미립자상 물질의 적합한 예는 또한 표면 처리된 및/또는 표면 개질된 SiO<sub>2</sub> 및 TiO<sub>2</sub>, 예를 들어, 알루미늄 표면 개질된 TiO<sub>2</sub> 포함한다.
- [0033] 나노복합체의 적합한 예는 점토 충전된 중합체, 예컨대, 점토/저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 나노복합체, 점토/고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 나노복합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS)/점토 나노복합체, 폴리아미드(PI)/점토 나노복합체, 에폭시/점토 나노복합체, 폴리프로필렌(PP)/점토 나노복합체, 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA)/점토 나노복합체 및 폴리비닐 클로라이드(PVC)/점토 나노복합체; 알루미늄 충전된 중합체, 예컨대, 에폭시/알루미늄 나노복합체, PMMA/알루미늄 나노복합체, PI/알루미늄 나노복합체, PP/알루미늄 나노복합체, LDPE/알루미늄 나노복합체 및 가교-결합된(cross-linked) 폴리에틸렌(XLPE)/알루미늄 나노복합체; 티탄산바륨 충전된 중합체, 예컨대, HDPE/티탄산바륨 나노복합체 및 폴리에테르이미드(PEI)/티탄산바륨 나노복합체; 실리카 충전된 중합체, 예컨대, PP/실리카 나노복합체, 에폭시/실리카 나노복합체, PVC/실리카 나노복합체, PEI/실리카 나노복합체, PI/실리카 나노복합체, ABS/실리카 나노복합체, 및 PMMA/실리카 나노복합체; 및 산화아연 충전된 중합체, 예컨대, LDPE/산화아연 나노복합체, PP/산화아연 나노복합체, 에폭시/산화아연 나노복합체 및 PMMA/산화아연 나노복합체를 포함한다.

- [0034] 일 실시예에서, 수지는 수지의 총 중량에 대해 적어도 50%(wt/wt)의 양으로 PET 폴리에스테르를 포함한다. 다른 실시예에서, 수지는 수지의 총 중량에 대해 적어도 60% 또는 70% 또는 80%(wt/wt)의 양으로 PET 폴리에스테르를 포함한다. 바람직한 실시예에서, 수지는 수지의 총 중량에 대해 적어도 85%, 예를 들어, 적어도 90%(wt/wt), 보다 바람직하게는 수지의 총 중량에 대해 적어도 95% 또는 97% 또는 99%(wt/wt)의 양으로 PET 폴리에스테르를 포함한다.
- [0035] 또 다른 실시예에서, 수지는 수지의 총 중량에 대해 50 내지 99%(wt/wt)의 양으로 PET 폴리에스테르를 포함한다. 다른 실시예에서, 수지는 수지의 총 중량에 대해 60 내지 95% 또는 70 내지 90% 또는 80 내지 85%(wt/wt)의 양으로 PET 폴리에스테르를 포함한다. 바람직한 실시예에서, 수지는 수지의 총 중량에 대해 85 내지 97%, 보다 바람직하게는 90 내지 97%, 보다 더 바람직하게는 90 내지 95%, 가장 바람직하게는 90 내지 92%(wt/wt)의 양으로 PET 폴리에스테르를 포함한다.
- [0036] 수지 내의 PET 폴리에스테르는 바이오-기반 중합체, 하이브리드 바이오-기반 중합체 또는 석유-기반 중합체 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0037] 본원에서 사용될 때, 용어 “바이오-기반 중합체”는 바이오매스로부터 유도된 단량체의 화학적 또는 생화학적 중합에 의해 제조된 중합체를 의미한다. 바이오-기반 중합체는 바이오매스로부터 유도된 적어도 두 가지의 상이한 단량체의 중합에 의해 제조된 중합체 뿐만 아니라 바이오매스로부터 유도된 한 종류의 단량체의 중합에 의해 제조된 중합체를 포함한다.
- [0038] 바람직한 실시예에서, 바이오-기반 중합체는 모두 바이오매스로부터 유도된 단량체의 화학적 또는 생화학적 중합에 의해 제조된다.
- [0039] 본 발명에 따른 바이오-기반 중합체는 다음을 포함한다.
- [0040] - 생화학적 중합에 의해 제조된 중합체, 즉, 예를 들어, 미생물의 사용에 의해 제조된 중합체. 단량체는 기질로서 바이오매스를 사용하여 제조된다.
- [0041] - 화학적 중합에 의해 제조된 중합체, 즉, 화학적 합성에 의해 제조된 중합체. 단량체는 기질로서 바이오매스를 사용하여 제조된다.
- [0042] 일부 실시예에서, 바이오-기반 중합체는 생화학적 중합에 의해 제조된다. 다른 실시예에서, 바이오-기반 중합체는 화학적 중합에 의해 제조된다. 또 다른 실시예에서, 바이오-기반 중합체는 생화학적 또는 화학적 중합에 의해 제조된다. 바이오-기반 중합체는 또한 생화학적 및 화학적 중합의 조합, 예를 들어, 두 단량체가 생화학적 반응 경로에 의해 이량체로 결합된 다음, 이량체가 화학 반응의 사용에 의해 중합되는 경우에 제조될 수 있다.
- [0043] 바이오-기반 중합체는 또한 석유-기반 중합체와 동일한 분자 구조를 갖지만, 바이오매스로부터 유도된 단량체의 화학적 및/또는 생화학적 중합에 의해 제조된 중합체를 포함한다.
- [0044] 본원에서 사용될 때, 용어 “석유-기반 중합체”는 석유, 석유 부산물 또는 석유-유도 공급원료로부터 유도된 단량체의 화학적 중합에 의해 제조된 중합체를 의미한다.
- [0045] 본원에서 사용될 때, 용어 “하이브리드 바이오-기반 중합체”는 적어도 두 가지의 상이한 단량체의 중합에 의해 제조되는 중합체를 의미하며, 여기서 적어도 하나의 단량체는 바이오매스로부터 유도되고, 적어도 하나의 단량체는 석유, 석유 부산물 또는 석유-유도 공급원료로부터 유도된다. 중합 공정은 전형적으로 화학적 중합 공정이다.
- [0046] 하이브리드 바이오-기반 중합체는 또한 총 탄소 함량 당 바이오-기반 탄소의 함량을 특징으로 할 수 있다. 본원에서 사용될 때, 용어 “바이오-기반 탄소”는, 바이오-기반 중합체 및/또는 하이브리드 바이오-기반 중합체의 일부를 형성하는 단량체의 제조에서 기질로서 사용되는 바이오매스로부터 유래하는 탄소 원자를 지칭한다. 하이브리드 바이오-기반 중합체에서 바이오-기반 탄소의 함량은 ASTM D6866 또는 CEN/TS 16137 또는 동등한 프로토콜에 명시된 바와 같은 탄소-14 동위원소 함량에 의해 결정될 수 있다.
- [0047] 일부 실시예에서, 하이브리드 바이오-기반 중합체 내의 바이오-기반 탄소의 함량은, 하이브리드 바이오-기반 중합체의 총 탄소 함량을 기준으로 적어도 25%, 예를 들어, 적어도 30% 또는 적어도 40%이다. 다른 실시예에서, 하이브리드 바이오-기반 중합체 내의 바이오-기반 탄소의 함량은, 총 탄소 함량을 기준으로 적어도 50%, 하이브리드 바이오-기반 중합체의 총 탄소 함량을 기준으로 예컨대, 적어도 60%, 예를 들어, 적어도 70%, 예컨대, 적

어도 80%이다.

- [0048] 일 실시예에서, 에틸렌 글리콜 단량체는 바이오-기반 단량체인 반면, 테레프탈산 단량체는 바이오-기반 단량체, 예를 들어, 석유-기반 단량체가 아니다. 또 다른 실시예에서, 테레프탈산 단량체는 바이오-기반 단량체인 반면, 에틸렌 글리콜 단량체는 바이오-기반 단량체가 아니다. 또 다른 실시예에서는, 에틸렌 글리콜 단량체 및 테레프탈산 단량체는 모두 바이오-기반 단량체이다. 또 다른 실시예에서는, 에틸렌 글리콜 단량체 및 테레프탈산 단량체는 모두 바이오-기반 단량체가 아니다.
- [0049] 바람직한 일 실시예에서, 에틸렌 글리콜 단량체는 바이오매스로부터 유도되고 에틸렌 글리콜 단량체 내의 총 탄소 함량을 기준으로 100%와 동일한 바이오-기반 탄소의 함량을 갖는 바이오-기반 단량체이다. 다른 실시예에서, 에틸렌 글리콜 단량체는 에틸렌 글리콜 단량체 내의 총 탄소 함량을 기준으로 적어도 25%, 예를 들어, 적어도 50%, 바람직하게는 적어도 70%, 보다 바람직하게는 적어도 90%, 그리고 가장 바람직하게는 적어도 95%인 바이오-기반 탄소의 함량을 갖는다.
- [0050] 바람직한 일 실시예에서, 테레프탈산 단량체는 바이오매스로부터 유도되고 테레프탈산 단량체 내의 총 탄소 함량을 기준으로 100%와 동일한 바이오-기반 탄소의 함량을 갖는 바이오-기반 단량체이다. 다른 실시예에서, 테레프탈산 단량체는 테레프탈산 단량체 내의 총 탄소 함량을 기준으로 적어도 25%, 예를 들어, 적어도 50%, 바람직하게는 적어도 70%, 보다 바람직하게는 적어도 90%, 그리고 가장 바람직하게는 적어도 95%인 바이오-기반 탄소의 함량을 갖는다.
- [0051] 일부 실시예에서, PET 폴리에스테르 내의 바이오-기반 탄소의 함량은 PET 폴리에스테르 내의 총 탄소 함량을 기준으로 적어도 25%이다. 다른 실시예에서, PET 폴리에스테르 내의 바이오-기반 탄소의 함량은 총 탄소 함량을 기준으로 적어도 50%, 예컨대, 적어도 60%, 예를 들어, 적어도 70%, 바람직하게는 적어도 80%, 보다 바람직하게는 적어도 90%, 보다 더 바람직하게는 적어도 95%이다. 가장 바람직한 실시예에서, PET 폴리에스테르 내의 바이오-기반 탄소의 함량은 PET 폴리에스테르 내의 총 탄소 함량을 기준으로 100%이다.
- [0052] 일부 실시예에서, 수지 내의 바이오-기반 탄소의 함량은 수지 내의 총 탄소 함량을 기준으로 적어도 25%이다. 다른 실시예에서, 수지 내의 바이오-기반 탄소의 함량은 수지 내의 총 탄소 함량을 기준으로 적어도 50%, 예컨대, 적어도 60%, 예를 들어, 적어도 70%, 바람직하게는 적어도 75%, 보다 바람직하게는 적어도 80%, 보다 더 바람직하게는 적어도 85%이다. 가장 바람직한 실시예에서, 수지 내의 바이오-기반 탄소의 함량은 수지 내의 총 탄소 함량을 기준으로 90%이다.
- [0053] 용어 “바이오-기반 중합체”, “하이브리드 바이오-기반 중합체” 및 “석유-기반 중합체”는 또한 재생 중합체를 포함한다. 본원에서 사용될 때, 용어 “재생 중합체”는 스크랩(scrab) 또는 폐플라스틱을 회수하고 이를 유용한 중합체성 재료로 재가공함으로써 얻어지는 중합체를 의미한다. 용어 “재생 중합체”는 기계적 재생 PET 및 화학적 재생 PET 모두를 포함한다. 용어 “기계적 재생 PET”는 용융되고, 선택적으로 업그レード되어 중합체 사슬의 길이가 증가된 다음, 후속 사출 성형 공정 또는 사출 성형 이전의 배합(compounding) 공정에서의 사용을 위해 펠렛 등으로 형성되는 PET를 의미한다. 용어 “화학적 재생 PET”는 PET를 예를 들어, 미생물을 사용하여 PET의 단량체 및/또는 올리고머(oligomer)로 화학적으로 분해(degrade)하고, 단량체/올리고머를 정제 한 다음, 재생 PET를 얻기 위해 단량체/올리고머를 중합함으로써 얻어지는 PET를 의미한다.
- [0054] 일부 실시예에서, 수지는 기계적 재생 PET 폴리에스테르를 포함한다. 다른 실시예에서, 수지는 기계적 재생 PET 폴리에스테르 및 바이오-기반 PET 폴리에스테르를 포함한다. 다른 실시예에서, 수지는 기계적 재생 PET 폴리에스테르 및 하이브리드 바이오-기반 PET 폴리에스테르를 포함한다. 또 다른 실시예에서, 수지는 기계적 재생 PET 폴리에스테르 및 석유-기반 PET 폴리에스테르를 포함한다. 또 다른 실시예에서, 수지는 기계적 재생 PET 폴리에스테르, 바이오-기반 PET 폴리에스테르 및 석유-기반 PET 폴리에스테르를 포함한다. 또 다른 실시예에서, 수지는 기계적 재생 PET 폴리에스테르, 하이브리드 바이오-기반 PET 폴리에스테르 및 석유-기반 PET 폴리에스테르를 포함한다. 또 다른 실시예에서는, 수지는 기계적 재생 PET 폴리에스테르, 바이오-기반 PET 폴리에스테르 및 하이브리드 바이오-기반 PET 폴리에스테르를 포함한다. 그리고 다른 실시예에서, 수지는 기계적 재생 PET 폴리에스테르, 바이오-기반 PET 폴리에스테르, 하이브리드 바이오-기반 PET 폴리에스테르 및 석유-기반 PET 폴리에스테르를 포함한다.
- [0055] 일부 실시예에서, 수지 내의 기계적 재생 PET 폴리에스테르의 양은 수지의 총 중량을 기준으로 적어도 10%(wt/wt), 예컨대, 적어도 20%, 또는 예를 들어, 적어도 30%, 예컨대, 적어도 40%, 또는 예를 들어, 적어도 50%이다. 다른 실시예에서, 수지 내의 기계적 재생 PET 폴리에스테르의 양은 수지의 총 중량을 기준으로 적어

도 60%(wt/wt), 예컨대, 적어도 70%, 또는 예를 들어, 적어도 75%, 예컨대, 적어도 80%, 또는 예를 들어, 적어도 85%이다.

[0056] 일부 실시예에서, PET 폴리에스테르는 화학적 재생 PET 단량체를 포함한다. 다른 실시예에서, PET 폴리에스테르는 화학적 재생 PET 단량체 및 바이오-기반 PET 단량체를 포함한다. 다른 실시예에서, PET 폴리에스테르는 화학적 재생 PET 단량체 및 하이브리드 바이오-기반 PET 단량체를 포함한다. 또 다른 실시예에서는, PET 폴리에스테르는 화학적 재생 PET 단량체 및 석유-기반 PET 단량체를 포함한다. 또 다른 실시예에서, PET 폴리에스테르는 화학적 재생 PET 단량체, 바이오-기반 PET 단량체 및 석유-기반 PET 단량체를 포함한다. 또 다른 실시예에서, PET 폴리에스테르는 화학적 재생 PET 단량체, 하이브리드 바이오-기반 PET 단량체 및 석유-기반 PET 단량체를 포함한다. 또 다른 실시예에서는, PET 폴리에스테르는 화학적 재생 PET 단량체, 바이오-기반 PET 단량체 및 하이브리드 바이오-기반 PET 단량체를 포함한다. 그리고 다른 실시예에서, PET 폴리에스테르는 화학적 재생 PET 단량체, 바이오-기반 PET 단량체, 하이브리드 바이오-기반 PET 단량체 및 석유-기반 PET 단량체를 포함한다.

[0057] 일부 실시예에서, PET 폴리에스테르 내의 화학적 재생 PET 단량체의 양은 PET 폴리에스테르의 총 중량을 기준으로 적어도 10%(wt/wt), 예컨대, 적어도 20%, 또는 예를 들어, 적어도 30%, 예컨대, 적어도 40%, 또는 예를 들어, 적어도 50%이다. 다른 실시예에서, PET 폴리에스테르 내의 화학적 재생 PET 단량체의 양은 PET 폴리에스테르의 총 중량을 기준으로 적어도 60%(wt/wt), 예컨대, 적어도 70%, 또는 예를 들어, 적어도 80%, 예컨대, 적어도 90%, 또는 예를 들어, 적어도 95%이다.

[0058] 순수한 단독중합체성 PET를 포함하는 수지의 사출 성형은 사출 성형 동안 결정화를 제어하는 것의 어려움 때문에 어려울 수 있는 것으로 알려져 있다. 이 단점을 극복하기 위해 PET의 결정화 속도를 저하시켜서 무정형 PET의 제작을 유발하는 결정화 억제제, 예컨대, 이소프탈산(IPA)을 첨가하는 것으로 알려져 있다. 결정화 억제제로서도 작용하고 이소프탈산을 사용할 때 얻어지는 효과와 유사하거나 동등한 결정화 속도 저하 효과를 제공하는, 다른 디카르복실산 및/또는 디올 또한 본 발명에서의 사용에 적합하다. PET의 결정화 속도를 또한 저하시킬 수 있는 디카르복실산의 적합한 예는 푸란디카르복실산이다.

[0059] 일부 실시예에서, 수지는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트-코-이소프탈레이트) 폴리에스테르를 포함한다. 바람직한 실시예에서, 수지 내의 PET 폴리에스테르는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트-코-이소프탈레이트) 폴리에스테르이다. 폴리(에틸렌 테레프탈레이트-코-이소프탈레이트) 폴리에스테르 내의 이소프탈산의 양은 전형적으로 0.5 내지 12 몰%, 바람직하게는 1 내지 3 몰%이다.

[0060] 폴리(에틸렌 테레프탈레이트-코-이소프탈레이트) 폴리에스테르의 화학적 조성, 즉, 폴리(테레프탈레이트-코-이소프탈레이트) 폴리에스테르 내의 이소프탈산의 양은 “Martinez de Ilarduya, A.; Kint, D. P.; Munoz-Guerra, S. Sequence Analysis of Poly(ethylene terephthalate-co-isophthalate) Copolymers by <sup>13</sup>C NMR. *Macromolecules* **2000**, 33, 4596-4598”에 설명된 방법에 따른 <sup>13</sup>C 핵 자기 공명 분광법(C NMR)을 특징으로 할 수 있다. 따라서, 이소프탈산의 양은 이 C NMR 방법을 사용하여 측정될 수 있다.

[0061] PET의 중요한 특성은 고유 점도(IV)이다. dl/g로 측정되는 고유 점도는 상대 점도를 농도 0까지 외삽함으로써 얻어진다. 고유 점도는 PET 중합체 사슬의 길이에 따라 달라진다. 중합체 사슬이 길수록 사슬 간의 엉킴(entanglement)이 많아져 점도가 높아진다. PET 수지의 특정한 배치(batch)의 평균 길이는 중합 공정 동안 제어될 수 있다.

[0062] PET 고유 점도(IV)는 ASTM D4603에 따라 측정될 수 있다.

[0063] 높은 IV 단독중합체 및 공중합체 PET 조성물은 이들의 높은 점도로 인해 사출 성형에서 가공하기 어렵다.

[0064] 일부 실시예에서, PET 폴리에스테르의 IV는 0.6 내지 1.1 dl/g, 예컨대, 0.7 내지 0.9 dl/g, 바람직하게는 0.75 내지 0.85dl/g의 범위에 있다.

[0065] 바람직한 실시예에서, PET 폴리에스테르는 병 등급의 PET이다. 용어 “병 등급”은 기술 분야에서 잘 알려져 있고, 병으로 쉽게 가공될 수 있는 PET 출발 재료를 지칭한다. 대부분의 실시예에서, “병 등급” PET는 1 내지 3몰%의 이소프탈산을 포함하는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트-코-이소프탈레이트) 폴리에스테르로 구성된다. 병 등급 PET에서 IV는 전형적으로 비-탄산수의 경우 0.70 내지 0.78dl/g의 범위에 있고, 탄산수의 경우 0.78 내지 0.85의 범위에 있다.

[0066] 상업적으로도 이용 가능한 PET 등급의 적합한 예는 Far Eastern New Century(FENC)에 의해 공급되는 병 등급

EASTLON PET CB-600, CB-602 및 CB-608, FENC에 의해 공급되는 상업 등급 소비자-사용후(post-consumer) rPET CB-602R, FENC에 의해 공급되는 부분적으로 바이오-기반인 병 등급 PET CB-602AB 및 Invista에 의해 공급되는 단독중합체 PET 등급 6020을 포함한다.

[0067] 일부 실시예에서, 수지는 충격 개질제를 더 포함한다. 충격 개질제는 반응성 충격 개질제이거나 비-반응성 충격 개질제일 수 있다. 일부 실시예에서, 수지는 반응성 및 비-반응성 충격 개질제 모두를 포함할 수 있다. 바람직한 실시예에서, 수지는 반응성 충격 개질제를 포함한다.

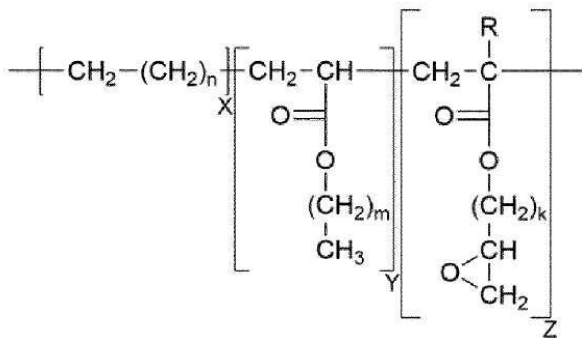
[0068] 본원에서 사용될 때, 용어 “충격 개질제”는 수지에 첨가되었을 때, 충격 강도가 하기에 정의된 바와 같은 “낙하 시험(drop test)”을 사용하여 측정될 경우, 사출 성형된 PET 요소의 충격 강도를 증가시키는 작용제(agent)를 의미한다.

[0069] 반응성 충격 개질제는 관능화된 말단기를 갖는다. 관능화는 두 가지 목적을 제공한다: 1) 충격 개질제를 중합체 매트릭스에 결합하는 것, 2) 향상된 분산을 위해 중합체 매트릭스와 충격 개질제 사이의 계면 에너지를 수정하는 것. 이러한 관능화된 말단기의 바람직한 예는 글리시딜 메타크릴레이트, 말레산 무수물 및 카르복실산을 포함한다.

[0070] 전형적으로, 반응성 충격 개질제는 PET 매트릭스에 그래프트(graft)함으로써 안정한 분산된 상을 형성하기 때문에 PET의 강화에 바람직하다. 비-반응성 충격 개질제는 강력한 배합에 의해 PET 내로 분산될 수 있으나, 배합기(compounder) 내의 하류에 유착될 수 있다.

[0071] 본 발명에서는, 반응성 충격 개질제가 바람직하다. 바람직한 실시예에서, 충격 개질제는 화학식 X/Y/Z의 공중합체이고, 여기서 X는 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 중합체이고, Y는 각각 3 내지 6 및 4 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 포함하는 모이어티(moiety)이며, Z는 메타크릴산, 글리시딜 메타크릴레이트, 말레산 무수물 또는 카르복실산을 포함하는 모이어티이다.

[0072] 바람직한 일 실시예에서, 충격 개질제는 다음의 화학식으로 기재될 수 있다:



[0073] 여기서  
 [0074] n은 1 내지 4의 정수,  
 [0075] m은 0 내지 5의 정수,  
 [0076] k는 0 내지 5의 정수, 그리고  
 [0077] R은 1 내지 5개의 탄소 또는 1개의 수소 원자의 알킬이다.

[0078] X는 충격 개질제의 40 내지 90%(wt/wt)를 구성하고, Y는 충격 개질제의 0 내지 50%(wt/wt), 예컨대, 10 내지 40%(wt/wt), 바람직하게는 15 내지 35%(wt/wt), 가장 바람직하게는 20 내지 35%(wt/wt)를 구성하며, Z는 충격 개질제의 0.5 내지 20%(wt/wt), 바람직하게는 2 내지 10%(wt/wt), 가장 바람직하게는 3 내지 8%(wt/wt)를 구성한다.

[0080] 다른 실시예에서, X는 충격 개질제의 70 내지 99.5%(wt/wt), 바람직하게는 80 내지 95%(wt/wt), 가장 바람직하게는 92 내지 97%(wt/wt)를 구성하고, Y는 충격 개질제의 0%(wt/wt)를 구성하며, Z는 충격 개질제의 0.5 내지 30%(wt/wt), 바람직하게는 5 내지 20%(wt/wt), 가장 바람직하게는 3 내지 8%(wt/wt)를 구성한다.

[0081] 본 발명의 수지에 사용될 수 있는 구체적인 충격 개질제의 적합한 예는 에틸렌-에틸렌 아크릴레이트-글리시딜

메타크릴레이트 및 에틸렌-부틸 아크릴레이트-글리시딜 메타크릴레이트를 포함한다. 상업적으로 이용 가능한 충격 개질제는 Paraloid™ EXM-2314(Dow Chemical Company의 아크릴 공중합체), Lotader® AX8700, Lotader® AX8900, Lotader AX8750®, Lotader® AX8950 및 Lotader® AX8840(Arkema에 의해 제조됨) 및 Elvaloy® PTW(DuPont에 의해 제조됨)를 포함한다.

[0082] 본 발명의 수지에 사용될 수 있는 구체적인 충격 개질제의 다른 적합한 예는 무수물 개질된 에틸렌 아크릴레이트를 포함한다.

[0083] 상업적으로 이용 가능한 충격 개질제는 Lotader® 3210, Lotader® 3410, Lotader® 4210, Lotader® 3430, Lotader® 4402, Lotader® 4503, Lotader® 4613, Lotader® 4700, Lotader® 5500, Lotader® 6200, Lotader® 8200, Lotader® HX8210, Lotader® HX8290, Lotader® LX4110, Lotader® TX8030(Arkema에 의해 제조됨), Bynel® 21E533, Bynel® 21E781, Bynel® 21E810 및 Bynel® 21E830(DuPont에 의해 제조됨)을 포함한다.

[0084] 다른 실시예에서, 충격 개질제는 개질된 에틸렌 비닐 아세테이트, 예를 들어, Bynel® 1123 또는 Bynel® 1124(DuPont에 의해 제조됨), 산 개질된 에틸렌 아크릴레이트, 예를 들어, Bynel® 2002 또는 Bynel® 2022(DuPont에 의해 제조됨), 개질된 에틸렌 아크릴레이트, 예를 들어, Bynel® 22E757, Bynel® 22E780 또는 Bynel® 22E804(DuPont에 의해 제조됨), 무수물 개질된 에틸렌 비닐 아세테이트, 예를 들어, Bynel® 30E670, Bynel® 30E671, Bynel® 30E753 또는 Bynel® 30E783(DuPont에 의해 제조됨), 및 산/아크릴레이트 개질된 에틸렌 비닐 아세테이트, 예를 들어, Bynel® 3101 또는 Bynel® 3126(DuPont에 의해 제조됨), 무수물 개질된 에틸렌 비닐 아세테이트, 예를 들어, Bynel® E418, Bynel® 3810, Bynel® 3859, Bynel® 3860 또는 Bynel® 3861(DuPont에 의해 제조됨), 무수물 개질된 에틸렌 비닐 아세테이트, 예를 들어, Bynel® 3930 또는 Bynel® 39E660(DuPont에 의해 제조됨), 및 무수물 개질된 고밀도 폴리에틸렌, 예를 들어, Bynel® 4033 또는 Bynel® 40E529(DuPont에 의해 제조됨), 무수물 개질된 선형 저밀도 폴리에틸렌, 예를 들어, Bynel® 4104, Bynel® 4105, Bynel® 4109, Bynel® 4125, Bynel® 4140, Bynel® 4157, Bynel® 4164, Bynel® 41E556, Bynel® 41E687, Bynel® 41E710, Bynel® 41E754, Bynel® 41E755, Bynel® 41E762, Bynel® 41E766, Bynel® 41E850, Bynel® 41E865 또는 Bynel® 41E871(DuPont에 의해 제조됨) 무수물 개질된 저밀도 폴리에틸렌, 예를 들어, Bynel® 4206, Bynel® 4208, Bynel® 4288 또는 Bynel® 42E703(DuPont에 의해 제조됨) 또는 무수물 개질된 폴리프로필렌, 예를 들어, Bynel® 50E571, Bynel® 50E662, Bynel® 50E725, Bynel® 50E739, Bynel® 50E803 또는 Bynel® 50E806(DuPont에 의해 제조됨)이다.

[0085] 다른 적합한 충격 개질제는 말레산 무수물 그래프트된 충격 개질제를 포함한다. 이러한 충격 개질제의 구체적인 예는 화학적으로 개질된 에틸렌 아크릴레이트 공중합체, 예컨대, Fusabond® A560(DuPont에 의해 제조됨), 무수물 개질된 폴리에틸렌, 예컨대, Fusabond® E158(DuPont에 의해 제조됨), 무수물 개질된 폴리에틸렌 수지, 예를 들어, Fusabond® E564 또는 Fusabond® E589 또는 Fusabond® E226 또는 Fusabond® E528(DuPont에 의해 제조됨), 무수물 개질된 고밀도 폴리에틸렌, 예를 들어, Fusabond® E100 또는 Fusabond® E265(DuPont에 의해 제조됨), 무수물 개질된 에틸렌 공중합체, 예를 들어, Fusabond® N525(DuPont에 의해 제조됨), 또는 화학적으로 개질된 프로필렌 공중합체, 예를 들어, Fusabond® E353(DuPont에 의해 제조됨)을 포함한다.

[0086] 또 다른 적합한 충격 개질제는 에틸렌-산 공중합체 수지, 예컨대, 에틸렌-메타크릴산(EMAA) 기반 공중합체 및 에틸렌-아크릴산(EAA) 기반 공중합체를 포함한다. 에틸렌-메타크릴산 기반 공중합체 충격 개질제의 구체적인 예는 Nucrel® 403, Nucrel® 407HS, Nucrel® 411HS, Nucrel® 0609HSA, Nucrel® 0903, Nucrel® 0903HC, Nucrel® 908HS, Nucrel® 910, Nucrel® 910HS, Nucrel® 1202HC, Nucrel® 599, Nucrel® 699, Nucrel® 925 및 Nucrel® 960(DuPont에 의해 제조됨)을 포함한다. 에틸렌-아크릴산 기반 공중합체의 구체적인 예는 Nucrel® 30707, Nucrel® 30907, Nucrel® 31001, Nucrel® 3990 및 Nucrel® AE(DuPont에 의해 제조됨). 에틸렌-아크릴산(EAA) 기반 공중합체의 에틸렌의 다른 구체적인 예는 Escor™ 5000, Escor™ 5020, Escor™ 5050, Escor™ 5080, Escor™ 5100, Escor™ 5200 및 Escor™ 6000(ExonMobile Chemical에 의해 제조됨)을 포함한다.

[0087] 또 다른 적합한 충격 개질제는 에틸렌산 공중합체의 이오노머(ionomer)를 포함한다. 이러한 충격 개질제의 구체적인 예는 Surlyn® 1601, Surlyn® 1601-2, Surlyn® 1601-2LM, Surlyn® 1605, Surlyn® 8150, Surlyn® 8320, Surlyn® 8528 및 Surlyn® 8660(DuPont에 의해 제조됨)을 포함한다.

[0088] 다른 실시예에서, 충격 개질제는 알킬 메타크릴레이트-실리콘/알킬 아크릴레이트 그래프트 공중합체이다. 그래프트 공중합체의 “알킬 메타크릴레이트”는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트

트, 이소프로필 메타크릴레이트 및 부틸 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나일 수 있다. 그래프트 공중합체 내의 “실리콘/알킬 아크릴레이트”는 실리콘 단량체 및 알킬 아크릴레이트 단량체의 혼합물을 중합함으로써 얻어지는 중합체를 지칭한다. 실리콘 단량체는 디메틸실록산, 헥사메틸시클로트리실록산, 옥타메틸시클로테트라실록산, 데카메틸시클로펜타실록산, 도데카메틸시클로헥사실록산, 트리메틸트리페닐시클로테트라실록산, 테트라메틸테트라페닐시클로테트라실록산 및 옥타페닐시클로테트라실록산으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 알킬 단량체는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 이소프로필 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트 및 부틸 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 그래프트 공중합체는 코어-셸 고무의 형태이고, 5 내지 90(wt/wt)의 그래프트율, -150 내지 -20°C의 코어의 유리 전이 온도, 및 20 내지 200°C의 셸의 유리 전이 온도를 갖는다. 본 발명의 일 실시예에서, 그래프트 공중합체는 메틸 메타크릴레이트-실리콘/부틸 아크릴레이트 그래프트 공중합체이다. 구체적인 예는 일본의 Mitsubishi Rayon Co., Ltd.에 의해 제작된 S-2001, S-2100, S-2200 및 S-2501을 포함한다.

- [0089] 다른 적합한 충격 개질제는 실록산 단위와, 카보네이트, 우레탄 또는 아미드 단위 중 적어도 하나를 함유하는, US 4,616,064에 언급된 실록산 중합체를 포함한다.
- [0090] 적합한 충격 개질제는 또한 WO 2018/089573 단락 [0043] 내지 [0072]에 언급된 충격 개질제를 포함한다.
- [0091] 다른 적합한 충격 개질제는 코어셸 충격 개질제, 예컨대, US 5,409,967에 언급된 충격 개질제를 포함한다.
- [0092] 일부 실시예에서, 수지 내의 충격 개질제의 양은 수지의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 3%(wt/wt)이다. 바람직한 실시예에서, 수지 내의 충격 개질제의 양은 수지의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 5%(wt/wt), 예컨대, 수지의 총 중량을 기준으로 1 내지 3%(wt/wt)이다.
- [0093] 다른 실시예에서, 수지 내의 충격 개질제의 양은 수지의 총 중량을 기준으로 5 내지 25%(wt/wt)이다. 따라서, 일부 실시예에서, 수지 내의 충격 개질제의 양은 수지의 총 중량을 기준으로 5 내지 15%(wt/wt), 예컨대, 수지의 총 중량을 기준으로 5 내지 10% 또는 10 내지 15% 또는 8 내지 12%(wt/wt)이다. 또 다른 실시예에서는, 수지 내의 충격 개질제의 양은 수지의 총 중량을 기준으로 15 내지 25%(wt/wt), 예컨대, 수지의 총 중량 기준으로 15 내지 20% 또는 20 내지 25%(wt/wt)이다.
- [0094] 수지의 총 중량을 기준으로 1 내지 3%(wt/wt)와 같은 소량의 충격 개질제만을 사용하는 것은, 수지를 사출 성형기에 급송(feeding)하기 전에 수지를 배합할 필요 없이 충격 개질제를 수지 내에 균일하게 분산시키는 것이 더 쉽기 때문에, 전체 사출 성형 공정에 유리하다.
- [0095] PET 폴리에스테르를 포함하는 수지는 충전제 및 충격 개질제 뿐만 아니라 다른 첨가제, 예컨대, 기핵제, 항-가수분해 첨가제, 이형제, 윤활제, UV 안정제, 내연제, 사슬 연장제, 가공 안정제, 항산화제 및 착색제 또는 안료도 포함할 수 있다.
- [0096] PET는 무정형 상태 및 반-결정형 상태로 발견될 수 있다. 무정형 상태에서 PET는 결정을 포함하지 않거나 매우 적은 결정만 포함하는 반면, 반-결정형 상태에서는 결정도(degree of crystallinity)가 현저하게 더 높다. 따라서, 일부 실시예에서, 완구 조립 요소는 0.5 내지 10% 사이, 바람직하게는 0.5 내지 5% 사이, 예컨대, 0.5 내지 2% 사이의 결정도를 갖는 무정형 중합체성 PET 재료로 구성된다. 다른 실시예에서, 완구 조립 요소는 10 내지 70% 사이, 바람직하게는 10 내지 50% 사이, 예를 들어, 10 내지 30% 사이의 결정도를 갖는 반-결정형 중합체성 PET 재료로 구성된다.
- [0097] 결정도는 다음의 공식을 사용하여 계산될 수 있다:
- [0098] % 결정성 =  $[(\Delta H_f - \Delta H_c) / \Delta H_f^\circ] * 100\%$
- [0099] 여기서 값  $\Delta H_f$ ,  $\Delta H_c$  및  $\Delta H_f^\circ$ 는 "Kong, Y.; Hay, J. The measurement of the crystallinity of polymers by DSC, *Polymer*, **2002**, *43*, 3873-3878"에 기재된 바와 같이 20mg 플랫 컷-아웃(flat cut-out) 샘플로 DSC 오토샘플러(Q2000, TA Instruments, USA) 상에서 측정된다.
- [0100] 높은 결정도를 목표로 하는 경우, 결정화 속도를 증가시키기 위해 사출 성형 전에 기핵제가 수지에 첨가될 수 있다. 일부 실시예에서, 수지 내의 결정화제의 양은 수지의 총 중량을 기준으로 0.025 내지 2%(w/w), 예컨대, 0.05% 내지 1.5%(w/w), 예를 들어, 수지의 총 중량을 기준으로 0.1% 내지 1%(w/w)이다.
- [0101] 바람직한 실시예에서, 중합체성 PET 재료는 무정형 PET이다.

- [0102] 본 발명은 또한 다음의 단계를 포함하는 완구 조립 요소의 제작 방법에 관한 것이다.
- [0103] a) PET 폴리에스테르를 포함하는 수지를 제공하는 단계, 및
- [0104] b) 상기 수지를 사출 성형하는 단계
- [0105] 본 방법에서 제공되고 가공되는 적합한 수지는 상기 설명된 수지를 포함한다.
- [0106] 바람직한 실시예에서, 수지는 충격 개질제를 더 포함한다. 충격 개질제는 반응성 충격 개질제 또는 비-반응성 충격 개질제일 수 있다. 일부 실시예에서, 수지는 반응성 및 비-반응성 충격 개질제의 혼합물을 포함할 수 있다. 바람직한 실시예에서, 수지는 하나 이상의 반응성 충격 개질제(들)를 포함한다.
- [0107] 충격 개질제의 적합한 예는 상기 언급된 충격 개질제를 포함한다.
- [0108] 일부 실시예에서, 충격 개질제는 사출 성형기의 급송 동안 PET 폴리에스테르와 혼합된다. 이러한 실시예에서, 충격 개질제의 양은, 수지 내의 충격 개질제의 적합한 분산을 얻도록 수지의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 최대 3%(wt/wt)이다.
- [0109] 바람직한 실시예에서, 반응성 충격 개질제는 사출 성형기의 급송 동안 PET 폴리에스테르와 혼합된다. 이러한 실시예에서, 반응성 충격 개질제의 양은, 수지 내의 충격 개질제의 적합한 분산을 얻도록 수지의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 최대 3%(wt/wt)이다. 다른 실시예에서, 반응성 충격 개질제의 양은 수지의 총 중량을 기준으로 최대 9%(wt/wt), 예를 들어, 최대 6%(wt/wt)이다.
- [0110] 다른 실시예에서, 충격 개질제는 혼합물을 사출 성형기에 급송하기 전에 PET 폴리에스테르와 혼합된다. 혼합은 건식 혼합 또는 배합에 의해 수행될 수 있다.
- [0111] 일부 실시예에서, 충격 개질제 및 PET 폴리에스테르는 사출 성형기의 급송 전에 건식 혼합된다. 이러한 실시예에서, 충격 개질제의 양은, 수지 내의 충격 개질제의 적합한 분산을 얻도록 수지의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 최대 5%(wt/wt)이다.
- [0112] 다른 실시예에서, 충격 개질제 및 PET 폴리에스테르는 사출 성형기에 급송되기 전에 배합함으로써 혼합된다. 이러한 경우에, 수지는 용융된 상태로 만들어진 다음, PET 폴리에스테르 내의 충격 개질제의 충분한 분산을 보장하기 위해 완전히 혼합되고, 이어서 혼합물은 냉각되고 펠렛으로 변형된 후, 펠렛은 사출 성형기로 급송된다.
- [0113] 충격 개질제 및 PET 폴리에스테르가 배합에 의해 혼합되는 실시예에서, 충격 개질제의 양은 전형적으로 수지의 총 중량을 기준으로 최대 25%(w/w)이다. 일부 실시예에서, 충격 개질제의 양은 수지의 총 중량을 기준으로 2 내지 15%(wt/wt), 예컨대, 2 내지 5%(wt/wt) 또는 5 내지 8%(wt/wt) 또는 8 내지 12%(wt/wt)이다.
- [0114] 일부 실시예에서, 충격 개질제 및 PET 폴리에스테르는 충분한 분산을 보장하기 위해 완전한 혼합에 의해 배합된 다음, 사출 성형기로 직접 급송된다.
- [0115] 다른 실시예에서, PET 폴리에스테르 및 충격 개질제는 마스터배치(masterbatch) 내로 혼합될 수 있고, 이어서 사출 성형기의 급송 동안 수지의 나머지와 혼합된다.
- [0116] 첨가제, 예컨대, 충전제, 기핵제, 향-가수분해 첨가제, 이형제, 윤활제, UV 안정제, 내연제, 사슬 연장제 가공 안정제, 항산화제 및 착색제 또는 안료가, 사출 성형기로 급송되기 전 또는 급송되는 동안에 첨가되고 충격 개질제 및 PET 폴리에스테르와 혼합될 수 있다.
- [0117] 성형 온도는 최종 중합체 재료의 결정도에 매우 중요하다.
- [0118] 무정형 PET 폴리에스테르를 목표로 하는 경우에, 성형 온도는 바람직하게는 5 내지 30°C, 예컨대, 15 내지 25°C의 범위이다. 이러한 경우에 수지 내의 PET 폴리에스테르는 전형적으로 PET 폴리에스테르의 공중합체, 예를 들어, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트-코-이소프탈레이트)이다.
- [0119] 반-결정형 또는 불투명 PET 재료를 목표로 하는 다른 경우에, 성형 온도는 바람직하게는 약 100 내지 150°C의 범위이다. 이러한 경우에 결정화를 촉진시키기 위해 전형적으로 기핵제가 사출 성형 전에 수지에 첨가된다.
- [0120] 예
- [0121] 하기의 예에서, 완구 조립 브릭이 사출 성형에 의해 어떻게 제작되는 지가 설명된다. 제작된 브릭은 이어서 “낙하 시험” 및 “샤르피 v-노치 시험”에 의해 시험되었다.

[0122] **낙하 시험**

[0123] **목적:** 시험 시편이 파손되는 특정한 높이를 결정하기 위해 철제 추를 다양한 높이에서 시험 브릭 상에 낙하시킴으로써 특정한 재료로 제조된 전통적인 LEGO® 2\*4 브릭(시험 시편으로도 지칭됨)의 충격 강도를 평가한다. 전통적인 LEGO® 2\*4 브릭이 도 1에 도시되어 있다.

[0124] **시험자(test person):** 시험자는 평균 성인이다.

[0125] **시험 조건:** 시험은 20 내지 25℃의 온도 및 20 내지 65%의 상대 습도를 갖는 실내에서 수행되어야 한다.

[0126] **시험 시편:** 시험은 관련 재료로 제조된 유사한 색상의 전통적인 LEGO® 2\*4 브릭에 대해 행해진다. 제조 후, 시험 시편은 20 내지 25℃ 및 20 내지 65% 상대 습도의 실내 조건에서 보관되어야 한다.

[0127] **시험 장비:** 시험 장비는 안전 표준 EN 71-1 : 2014 기계적 및 물리적 특성(Mechanical and Physical Properties), 섹션 8.7; 충격 시험(Impact test)에 기재된 시험 장비와 유사하다. 추는 다양한 지정된 낙하 높이에서 시험 시편으로 낙하된다. 추에는 낙하 전에 추를 제자리에 고정하기 위한 축(axle)이 장착되어 있고, 축에는 투하 장치(release mechanism)가 내장되어, 스플릿(split)을 당겨 낙하 타이밍을 제어할 수 있도록 한다. 추의 홀더는 수직 로드와 연결되어 있고, 낙하 높이는 추의 홀더를 수직 로드의 위아래로 활주시킴으로써 제어된다. 총 추/축 무게는 1.00kg이고, 추는 8cm의 직경을 갖는다. 시험 시편을 고정하는 시험 장비의 베이스 판(base plate)은 철로 구성된다.

[0128] **시험:** 시험은 다음 절차에 따라 제조 후 2 내지 10일 이내에 실행된다:

[0129] - 추는 추의 바닥이 베이스 판 위로 10cm가 되는 위치에 고정된다.

[0130] - 시험 시편은 상부-면 상의 커플링 노브가 아래쪽을 향하고 하부-면 상의 상보적인 튜브가 위쪽을 향하는 상태로 추 바로 아래의 베이스 판 상에 위치된다.

[0131] - 추는 시험 브릭 상으로 낙하되고, 브릭은 파손의 흔적(sign)(즉, 파열 또는 균열)에 대해 검사된다.

[0132] - 시험 시편에 파손의 흔적이 없으면, 추는 홀더에 다시 위치되고 추의 높이가 2cm 증가된다.

[0133] - 상기 설명된 바와 같이 새로운 시험 시편이 추 아래에 위치되고, 추는 다시 한 번 투하되며 뒤이어 시험 시편이 검사된다.

[0134] - 이 절차가 반복되고, 시험 시편이 파손되는 특정 높이에 도달할 때까지 추의 높이가 2cm씩 증가한다. 시험 시편이 파손되는 높이에서 새로운 두 번째 시험 시편이 시험되고 이 시편 또한 파손되면 추의 높이는 파손 높이로 기록된다. 두 번째 시편이 파손되지 않은 경우에는 추의 높이가 2cm 더 증가되고 새로운 시편이 시험된다.

[0135] - 최종 파손 높이는 두 번의 연속적인 파손을 유발하는 추 높이로 설명된다.

[0136] **샤르피 v-노치 시험**

[0137] 6.0 x 4.0 x 50.0 mm<sup>3</sup>, B x W x H의 치수를 갖고, 시험할 관련 재료로 된 성형된 플라스틱 로드가 0.5mm의 노치 팁 직경을 갖는 노치 커터(ZNO, Zwick, Germany)를 이용하여 ISO 179-1/1 eA에 따라 절단된다. 노치된 시편은 v-노치가 진자 반대쪽인 상태로 위치되고 ISO 179-1:2010에 기재된 원리에 따라 진자 충격 기계(HOT, Zwick, 독일)에서 시험된다.

[0138] **예 1. Paraloid™ EXL-2314를 이용한 PET의 개질**

[0139] 0.80 dl/g의 IV를 갖는 병 등급 PET CB-602[Far Eastern New Century(FENC)에 의해 공급됨]는 150℃에서 수분 함량 50 내지 100ppm으로 건조되었다. 건조된 PET 재료를 50℃ 미만까지 주위 냉각(ambient cooling) 시, PET는 충격 개질제 Paraloid™ EXM-2314(Dow Chemical Company의 아크릴 공중합체)와 하기 표에 언급된 양으로 건식 블렌딩되었다. 블렌드(blend)는 사출 성형(Arburg, Allrounder 470 E 1000-400, 30 mm 스크류, 독일) 또는 압출[트윈 스크류, Labtech Engineering Company Ltd, 태국]을 통해 직접 가공된 후에 사출 성형되었다.

시도	PET 등급	Paraloid™ EXL-2314 [% (w/w)]	압출기를 사용한 배합	사출 성형	인장 + 충격 바	2*4 브릭
1-1	CB-602	0	없음	있음	X	X
1-2	CB-602	1	없음	있음	X	
1-3	CB-602	2	없음	있음	X	X
1-4	CB-602	4	없음	있음	X	X
1-5	CB-602	0	있음	있음	X	
1-6	CB-602	1	있음	있음	X	
1-7	CB-602	2	있음	있음	X	

[0140]

[0141] 사출 성형 파라미터는 다음과 같았다:

[0142] 용융 온도: 295℃

[0143] 핫 러너(hot runner) 온도: 300℃

[0144] 성형 온도: 20℃

[0145] 압출 가공 파라미터는 다음과 같았다:

[0146] 스크류 속도: 60rpm

[0147] 배럴(barrel) 온도: 290℃

[0148] 용융 온도: 295 내지 300℃

[0149] 얻어진 2\*4 브릭 및 충격 바는 상기 설명된 바와 같이 낙하 시험 및 샤르피 v-노치 시험에서 각각 시험되었다. 결과는 하기 표에 나타난다.

시도	샤르피 v-노치 (kJ/m <sup>2</sup> )	낙하 시험 (2*4 브릭) cm
1-1	4.0	22
1-2	3.0	-
1-3	3.1	34
1-4	3.4	34
1-5	3.8	-
1-6	3.2	-
1-7	4.3	-

[0150]

[0151] 결과는 소량의 충격 개질제의 첨가는 샤르피 v-노치 시험을 사용하여 측정될 때 충격 강도에 영향을 주지 않는 반면, 낙하 시험을 사용하여 측정될 때는 충격 강도의 뚜렷한 개선(즉, 2 또는 4%의 충격 개질제를 각각 첨가했을 때, 22cm의 값이 34cm 로 증가됨)이 관찰되는 것을 보여준다.

[0152] 이 결과는 샤르피 v-노치 시험은 소량의 충격 개질제의 경우, 복잡한 형상, 예컨대, 2\*4 브릭의 충격 강도를 측정할 때 유용하지 않다는 것을 보여주기 때문에 매우 흥미롭다.

[0153] **예 2. 에틸렌-글리시딜 메타크릴레이트 공중합체(E-GMA) Lotader® AX8700 및 Lotader® AX8900을 이용한 PET 및 재생 PET(rPET)의 개질**

[0154] 0.80dl/g의 IV를 갖는 병 등급 PET CB-602[Far Eastern New Century(FENC)에 의해 공급됨] 및 0.82dl/g의 IV를 갖는 상업 등급 소비자-사용후 rPET CB-602R(FENC에 의해 공급됨)은 150℃에서 50 내지 100 ppm 수분 함량으로 건조되었다. 건조된 PET 샘플을 50℃ 미만까지 주위 냉각(ambient cooling) 시, 샘플은 에틸렌, 부틸 아크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트(에폭시드 관능성)의 반응성 랜덤 삼원공중합체인 Lotader® AX8700(Arkema에 의해 공급됨), 또는 에틸렌, 메틸 아크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트(에폭시드 관능성)의 반응성 랜덤 삼원공중합체인 Lotader® AX8900(Arkema에 의해 공급됨)과 하기 표에 언급된 양으로 건식 블렌딩되었고, 사출 성형(Arburg, Allrounder 470 E 1000-400, 30 mm 스크류, 독일)에 의해 가공되었다.

시도	PET 등급	개질제	충격 바	2*4 브릭
2-1	CB-602	없음	X	X
2-2	CB-602	1%(w/w) AX8700	-	X
2-3	CB-602	2%(w/w) AX8700	X	X
2-4	CB-602	3%(w/w) AX8700	-	X
2-5	CB-602	1%(w/w) AX8900	-	X
2-6	CB-602	3%(w/w) AX8900	-	X
2-7	CB-602R	없음	X	X
2-8	CB-602R	1%(w/w) AX8700	-	X

[0155]

사출 성형 공정 파라미터는 다음과 같았다:

[0156]

용융 온도: 295℃

[0157]

핫 러너 온도: 300℃

[0158]

성형 온도: 20℃

[0159]

얻어진 2\*4 브릭 및 충격 바는 상기 설명된 바와 같이 낙하 시험 및 샤르피 v-노치 시험에서 각각 시험되었다. 결과는 하기 표에 나타난다.

[0160]

시도	샤르피 v-노치 (kJ/m <sup>2</sup> )	낙하 시험 (2*4 브릭) Cm
2-1	4.0	22
2-2	-	36
2-3	4.0	38
2-4	-	42
2-5	-	36
2-6	-	40
2-7	4.2	40
2-8	-	44

[0161]

결과는 소량의 충격 개질제의 첨가는 샤르피 v-노치 시험을 사용하여 측정될 때 충격 강도에 영향을 주지 않는 반면, 낙하 시험을 사용하여 측정될 때는 충격 강도의 뚜렷한 개선(즉, 1, 2 또는 3%의 충격 개질제를 병 등급 CB-602에 첨가했을 때, 22cm의 값이 36 내지 40cm로 증가됨)이 관찰되는 것을 보여준다. 낙하 시험을 사용하여 측정된 충격 강도는 또한 재생 PET 등급 CB-602R에 대해서도 개선을 보여준다.

[0162]

이 결과는 예 1에서 얻어진 결과(즉, 샤르피 v-노치 시험은 소량의 충격 개질제에서, 복잡한 형상, 예컨대, 2\*4 브릭의 충격 강도를 측정할 때 유용하지 않다는 것이 관찰됨)와 유사하다.

[0163]

### 예 3. 다양한 충격 개질제를 이용한 다양한 PET 등급의 개질

[0164]

다음의 등급의 PET가 시험되었다:

[0165]

- 0.80dl/g의 IV를 갖는, 병 등급 PET CB-602[Far Eastern New Century(FENC)에 의해 공급됨]

[0166]

- 0.82dl/g의 IV를 갖는 상업 등급 소비자-사용후 rPET CB-602R[Far Eastern New Century(FENC)에 의해 공급됨]

[0167]

- 0.77dl/g의 IV를 갖는 부분적으로 바이오-기반 병 등급 PET CB-602AB[Far Eastern New Century(FENC)에 의해 공급됨]. 이 등급에서, MEG 단량체는 바이오-기반이다.

[0168]

- 0.66dl/g의 IV를 갖는 단독중합체 PET 등급 6020(Invista에 의해 공급됨)

[0169]

다음의 등급의 충격 개질제가 시험되었다:

[0170]

- 에틸렌, 메틸 아크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트(에폭시드 관능성)의 반응성 랜덤 삼원공중합체인 Lotader® AX8900(Arkema에 의해 공급됨)

[0171]

- 에틸렌, 부틸 아크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트(에폭시드 관능성)의 반응성 랜덤 삼원공중합체인

[0172]

Lotader® AX8700(Arkema에 의해 공급됨)

- [0173] - 에틸렌 및 글리시딜 메타크릴레이트(에폭시드 관능성)의 반응성 랜덤 공중합체인 Lotader® AX8840(Arkema에 의해 공급됨)
- [0174] - 에틸렌, 에틸 아크릴레이트 및 말레산 무수물(무수물 관능성)의 반응성 랜덤 삼원공중합체인 Lotader® 4700(Arkema에 의해 공급됨)
- [0175] - 에틸렌, 부틸 아크릴레이트 및 말레산 무수물(무수물 관능성)의 반응성 랜덤 삼원공중합체인 Lotader® 3430(Arkema에 의해 공급됨)
- [0176] - 실리콘-아크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트(에폭시드 관능성)로 구성된 반응성 고무인, Metablen® S-2200(Mitsubishi Chemical에 의해 공급됨)

[0177] PET 샘플은 150°C에서 50 내지 100ppm 수분 함량으로 건조되었다. 건조된 PET 샘플을 50°C 미만으로 주위 냉각 시, 샘플은 충격 개질제와 하기 표에 언급된 양으로 건식 블렌딩된 후, 압출(트윈 스크류, Labtech Engineering Company Ltd, 태국)을 통해 가공된 후, 2\*4 브릭을 제작하는 데 사용된 몰드(mold)가 불행히도 부서져 대체된 것을 제외하면, 예 1에 추가로 설명된 바와 같이 사출 성형(Arburg, Allrounder 470 E 1000-400, 30mm 스크류, 독일)되었다. 따라서, 시도 3-8 내지 3-16에서 제조된 브릭은 예 1 및 2에서 뿐만 아니라 시도 3-1 및 3-7에서 제조된 브릭과 상이한 몰드를 사용하여 사출 성형되었다. 제1 몰드(예 1, 2 및 시도 3-1 내지 3-7에서 사용됨)는 특정 벽 두께 및 지지 리브(rib)를 갖는 브릭을 제조하는 반면, 제2 몰드(시도 3-8 내지 3-16에서 사용됨)는 증가된 벽 두께를 갖지만 지지 리브를 갖지 않는 브릭을 제조한다. 결과적으로, 제1 몰드를 사용하여 제조된 브릭의 충격 강도는 제2 몰드를 사용하여 제조된 브릭의 충격 강도와 직접 비교될 수 없다.

시도	PET 등급	개질제	충격 바	LEGO® 2*4 브릭	DUPLO® 2*4 브릭
3-1	CB-602	없음	X	-	X
3-2	CB-602	6%(w/w) AX8700	X	-	X
2-1	CB-602	없음	X	X	
3-3	6020	없음	X	X	-
3-4	6020	6%(w/w) AX8900	X	X	-
3-5	CB-602	6%(w/w) AX8900	X	X	-
3-6	CB-602	20%(w/w) AX8900	X	X	-
3-7	CB-602	6%(w/w) 4700	X	X	-
3-8	CB-602	없음	-	X	-
3-9	CB-602	6%(w/w) 3430	X	X	-
3-10	CB-602	6%(w/w) AX8840	X	X	-
3-11	CB-602	6%(w/w) S-2200	X	X	-
3-12	CB-602	3%(w/w) 3430 + 3%(w/w) AX8900	X	X	-
3-13	CB-602R	6%(w/w) S-2200	X	X	-
3-14	CB-602R	6%(w/w) 3430	X	X	
3-15	CB-602AB	없음	X	X	-
3-16	CB-602AB	6%(w/w) AX8700	X	X	-

- [0178]
- [0179] 얻어진 2\*4 브릭 및 충격 바는 상기 설명된 바와 같이 낙하 시험 및 샤르피 v-노치 시험에서 각각 시험되었다. 결과는 하기 표에 나타난다.

시도	샤르피 v-노치 (kJ/m <sup>2</sup> )	낙하 시험 (2*4 LEGO® 또는 DUPLO® 브릭) Cm
3-1	4.0	32
3-2	6.2	42
2-1	4.0	22
3-3	3.7	18
3-4	5.9	50
3-5	6.3	54
3-6	10.6	>90
3-7	5.6	42
3-8	-	28
3-9	4.3	36
3-10	5.7	65
3-11	4.3	40
3-12	4.5	56
3-13	4.5	44
3-14	4.5	38
3-15	4.2	36
3-16	5.8	66

[0180]

[0181]

상기 결과는 6%(w/w)의 충격 개질제의 첨가는 샤르피 v-노치 시험에 의해 측정된 충격 강도를 약간 개선시키고, 낙하 시험에 의해 측정된 충격 강도를 현저하게 개선시킨다는 것을 보여준다. 결과는 또한 충격 개질제의 양을 20%(w/w)로 더 증가시켰을 때, 샤르피 v-노치 시험에 의해 측정될 때 충격 강도가 훨씬 더 개선되고, 낙하 시험에 의해 측정될 때 충격 강도는 현저하게 개선된다는 것을 보여준다.

[0182]

예 3의 결과는 또한 다양한 등급의 PET는 다양한 충격 강도를 제공하고, 또한 다양한 충격 개질제는 다양한 정도로 충격 강도를 개선시킨다는 것을 보여준다.

[0183]

**예 1 내지 3의 시험 결과의 요약**

[0184]

예 1 내지 3에서 본 발명의 발명자는 다음을 보여 주었다:

[0185]

- 다양한 등급의 PET 폴리에스테르는 완구 조립 요소, 특히 2\*4 브릭을 사출 성형하는 데 사용될 수 있다. 다양한 등급은 PET 단독중합체, 및 PET 및 IPA의 공중합체, 부분적 바이오-기반 PET 폴리에스테르 및 재생 PET 폴리에스테르를 포함한다. 시험된 PET 폴리에스테르의 고유 점도는 0.66dl/g에서 0.82dl/g까지 변화한다.

[0186]

- 다양한 등급의 충격 개질제가 사출 성형된 완구 조립 요소의 충격 강도를 개선시키는 데 사용될 수 있다. 다양한 등급은 아크릴 공중합체, 에틸렌 알킬 아크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트의 삼원공중합체, 에틸렌 및 글리시딜 메타크릴레이트의 공중합체, 에틸렌 알킬 아크릴레이트 및 말레산 무수물의 삼원공중합체, 및 실리콘-아크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트로 구성된 반응성 고무를 포함한다.

[0187]

- 충격 개질제의 농도가 0에서 20%(w/w)까지 증가될 때 충격 강도가 증가한다.

[0188]

- 소량[최대 3%(w/w)]의 충격 개질제가 PET 폴리에스테르와 블렌딩될 때, 샤르피 v-노치 시험을 사용할 때 충격 강도의 증가를 감지할 수 없는 반면, 낙하 시험을 사용할 때 충격 강도의 증가를 감지할 수 있다.

[0189]

- LEGO® 브릭 크기 및 LEGO® DUPLO® 브릭 크기의 완구 조립 요소가 시험되었으며, 두 가지 크기 모두에서 개선된 충격 강도가 감지되었다.

도면

도면1

