(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0044742
(43) 공개일자 2025년04월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B29C 48/00 (2019.01) *B29C 48/08* (2019.01)
B29C 48/21 (2019.01) *B29C 48/92* (2019.01)
B29C 55/12 (2006.01) *B29C 55/28* (2006.01)
B29C 71/02 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
B29K 67/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B29C 48/022 (2019.02)
B29C 48/0017 (2019.02)
(21) 출원번호 10-2025-7006783
(22) 출원일자(국제) 2023년07월28일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2025년02월27일
(86) 국제출원번호 PCT/US2023/029022
(87) 국제공개번호 WO 2024/030347
국제공개일자 2024년02월08일
(30) 우선권주장
63/369,997 2022년08월01일 미국(US)

(71) 출원인
데니머 아이피씨오 엘엘씨
미국 39817 조지아 베인브리지 인더스트리얼 불러바드 140
(72) 발명자
사만타 사티아브라타
미국 39819 조지아주 베인브릿지 윈덤 웨이 드라이브 2226
에머리 로라
미국 54130 위스콘신주 카우카우나 디어링 레인 더블유211
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **치수적으로 안정한 생분해성 필름**

(57) 요 약

생분해성 필름의 치수 안정성을 개선하기 위한 방법이 제공된다.방법은 닙 롤러에 폴리(히드록시알카노에이트)-계 블로우 중합체 필름을 제공하는 단계, 어닐링 롤러에 폴리(히드록시알카노에이트)-계 블로우 중합체 필름을 공급하는 단계, 및 미리 결정된 기간 동안 그리고 약 80 내지 약 150 ℃ 범위의 온도에서 어닐링 롤러와의 접촉에 의해 블로우 필름을 가열하는 단계를 포함한다.

(52) CPC특허분류
B29C 48/0018 (2019.02)
B29C 48/08 (2021.08)
B29C 48/21 (2021.08)
B29C 48/92 (2019.02)
B29C 55/12 (2013.01)
B29C 55/28 (2013.01)
C08J 5/18 (2021.05)
B29C 2948/92704 (2019.02)
B29C 2948/92923 (2019.02)
(72) 발명자
디렌조 제리
미국 19810 델라웨어주 윌밍턴 데본 코트 13
존슨 아담
미국 39819 조지아주 베인브릿지 애스턴 웨이 2042

명 세 서

청구범위

청구항 1

생분해성 필름의 치수 안정성을 개선하기 위한 방법으로서,

닙 롤러에 폴리(히드록시알카노에이트)-계 블로우 중합체 필름을 제공하는 단계,

어닐링 롤러에 상기 폴리(히드록시알카노에이트)-계 블로우 중합체 필름을 공급하는 단계, 및

약 1초 내지 약 1분의 범위인 미리 결정된 기간 동안 그리고 약 80 내지 약 150 ℃ 범위의 온도에서 상기 어닐링 롤러와의 접촉에 의해 상기 블로우 중합체 필름을 가열하는 단계를 포함하는, 생분해성 필름의 치수 안정성을 개선하기 위한 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 블로우 중합체 필름은 약 100 내지 약 120 ℃ 범위의 온도로 가열되는, 생분해성 필름의 치수 안정성을 개선하기 위한 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 블로우 중합체 필름은 약 7 미크론 내지 약 250 미크론 범위의 두께를 갖는, 생분해성 필름의 치수 안정성을 개선하기 위한 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 폴리(히드록시알카노에이트)-계 블로우 중합체 필름은 기계 방향으로 약 0.3배 내지 약 10배에서 연신되는, 생분해성 필름의 치수 안정성을 개선하기 위한 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 폴리(히드록시알카노에이트)-계 블로우 중합체 필름은 횡방향으로 약 0.3배 내지 약 10배에서 연신되는, 생분해성 필름의 치수 안정성을 개선하기 위한 방법.

청구항 6

제1항의 방법에 따라 제조되는 폴리(히드록시알카노에이트)-계 필름.

청구항 7

제6항의 폴리(히드록시알카노에이트)-계 필름을 포함하는 치수적으로 안정한 생분해성 포장 필름.

청구항 8

생분해성 필름의 치수 안정성을 개선하기 위한 방법으로서,

폴리(히드록시알카노에이트)-계 이축-배향 중합체 필름을 여러 기계 방향 배향(MDO) 및 여러 횡방향 배향(TDO)으로 제공하는 단계,

어닐링 롤러에 상기 이축-배향 중합체 필름을 공급하는 단계, 및

약 1초 내지 약 1분의 범위인 미리 결정된 기간 동안 그리고 약 80 내지 약 150 ℃ 범위의 온도에서 상기 어닐링 롤러와의 접촉에 의해 상기 이축-배향 중합체 필름을 가열하는 단계를 포함하는, 생분해성 필름의 치수 안정

성을 개선하기 위한 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 이축-배향 중합체 필름은 약 100 내지 약 120 ℃ 범위의 온도로 가열되는, 생분해성 필름의 치수 안정성을 개선하기 위한 방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 이축-배향 중합체 필름은 약 7 미크론 내지 약 250 미크론 범위의 두께를 갖는, 생분해성 필름의 치수 안정성을 개선하기 위한 방법.

청구항 11

제8항의 방법에 의해 제조되는 이축-배향 폴리(히드록시알카노에이트)-계 필름.

청구항 12

제11항의 이축-배향 폴리(히드록시알카노에이트)-계 필름을 포함하는 치수적으로 안정한 생분해성 포장 필름.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 관련 출원

[0002] 본 출원은 2022년 8월 1일자로 출원된 미국 가출원 제63/369,997호에 대한 우선권을 주장한다.

[0003] 기술분야

[0004] 본 개시내용은 생분해성 필름, 특히 폴리(히드록시알카노에이트)-계 중합체 필름의 치수 안정성을 개선하기 위한 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0005] 블로우 중합체 필름은 필름 제조업체가 식품 포장 응용 분야를 사용하기 위해 중합체 필름을 변환하는 주요 프로세싱 기법이다. 블로우 중합체 필름은 통상적으로 가요성 포장에 널리 사용되는 백 제조 및 열-밀봉 프로세스에 사용된다. 블로우 중합체 필름의 안정성은 제품 품질을 유지하고 보관 동안 식품 품질 저하를 방지하는 데 중요하다. 백-제조 및 열 밀봉 프로세스는 일반적으로 고온에서 수행된다. 반결정질 중합체 필름은 상승된 온도로부터 냉각됨에 따라 수축되는 경향이 있다. 수축도는 필름 재료의 조성 및 필름들을 제조하기 위해 사용되는 프로세싱 조건에 크게 의존한다. 반-결정질 재료는 비정질 재료보다 더 수축된다. 상승된 온도로부터 냉각될 때 필름의 치수 불안정성 또는 수축은 완제품의 전체 품질에 중요한 역할을 한다. 백 제조 또는 열-밀봉 프로세스 후에 상당한 수축은 누출, 핀홀 형성 리스크 및 밀봉 영역의 파손을 포함하여 완제품의 일부 불완전성에 기여할 수 있다.

[0006] 생분해성 폴리(히드록시알카노에이트)계 중합체 필름은 또한 상승된 온도로부터 실온으로 냉각될 때 수축된다. 폴리(히드록시알카노에이트) 기반 필름의 수축 특성은 필름을 사용한 코팅, 금속화, 라미네이션, 프린팅, 백 제조 및 밀봉 프로세스 동안 중요한 문제를 야기한다. 종래의 블로우 필름 프로세스는 110 ℃에서 기계 방향(MD)으로 측정된 45% 내지 50% 수축을 갖는 폴리(히드록시알카노에이트)-계 중합체 필름을 제조한다. 수축 측정을 위해 선택한 온도는 대부분의 필름의 장비의 포스트 프로세싱 피스에 사용되는 온도이다. 폴리(히드록시알카노에이트)-계 중합체 필름의 수축 값은 다른 중합체 필름의 경우 5% 미만의 산업 표준에 비해 상당히 높다. 따라서, 포장 응용들에 사용될 때 현저하게 더 낮은 수축을 갖는 필름을 제공하는 폴리(히드록시알카노에이트)-계 중합체 필름을 제조하기 위한 개선된 프로세스가 필요하다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0007] 상술한 관점에서, 본 개시내용의 일 실시형태는 MDO(machine direction oriented) 생분해성 필름의 치수 안정성을 개선하기 위한 방법을 제공한다. 본 방법은 닙 롤러에 폴리(히드록시알카노에이트)-계 블로우 중합체 필름을 제공하는 단계, 어닐링 롤러에 폴리(히드록시알카노에이트)-계 블로우 중합체 필름을 공급하는 단계, 및 미리 결정된 기간 동안 그리고 약 80 내지 약 150 ℃ 범위의 온도에서 어닐링 롤러와의 접촉에 의해 블로우 필름을 가열하는 단계를 포함한다.

[0008] 하나의 실시형태에서, 방법은 약 100 내지 약 120 ℃ 범위의 온도로 어닐링 롤러와의 접촉에 의해 블로우 필름을 가열하는 단계를 포함한다.

[0009] 하나의 실시형태에서, 블로우 필름은 약 7 미크론 내지 약 260 미크론인 두께를 갖는다.

[0010] 다른 실시형태에서, 방법에 따른 미리 결정된 기간은 약 1초 내지 약 1분의 범위이다.

[0011] 다른 실시형태에서, 닙 롤러에 폴리(히드록시알카노에이트)-계 블로우 중합체 필름을 제공하고, 어닐링 롤러에 폴리(히드록시알카노에이트)-계 블로우 중합체 필름을 공급하고, 그리고 미리 결정된 기간 동안 그리고 약 80 내지 약 150 ℃ 범위의 온도에서 어닐링 롤러와의 접촉에 의해 블로우 필름을 가열하는 것에 의해 제조된 기계 방향 배향된(machine direction oriented, MDO) 폴리(히드록시알카노에이트)-계 필름이 제공된다.

[0012] 다른 실시형태에서, 닙 롤러에 폴리(히드록시알카노에이트)-계 블로우 중합체 필름을 제공하고, 어닐링 롤러에 폴리(히드록시알카노에이트)-계 블로우 중합체 필름을 공급하고, 그리고 미리 결정된 기간 동안 그리고 약 80 내지 약 150 ℃ 범위의 온도에서 어닐링 롤러와의 접촉에 의해 블로우 필름을 가열하는 것에 의해 제조된 치수적으로 안정한 생분해성 포장 필름이 제공된다.

[0013] 다른 실시형태에서, 생분해성 필름의 치수 안정성을 개선하기 위한 방법이 제공되며, 이는 폴리(히드록시알카노에이트)-계 이축-배향 중합체 필름을 여러 기계 방향 배향(MDOP) 및 여러 횡방향 배향(TDO)으로 제공하는 단계, 어닐링 롤러에 이축-배향 필름을 공급하는 단계, 및 미리 결정된 기간 동안 그리고 약 80 내지 약 150 ℃ 범위의 온도에서 어닐링 롤러와의 접촉에 의해 이축-배향 필름을 가열하는 단계를 포함한다.

[0014] 또 다른 실시형태에서, 생분해성 필름은 기계 방향으로 약 0.3 내지 약 10 배 연신된다.

[0015] 또 다른 실시형태에서, 생분해성 필름은 횡방향으로 약 0.3 내지 약 10 배 연신된다.

[0016] 아래에서 더 상세히 설명되는 바와 같이, 특정 블로우 필름 어닐링 조건은 최적의 치수 안정성을 제공하거나 폴리(히드록시알카노에이트)-계 필름의 수축을 최소화할 수 있다. 본 발명에 따르면, 블로우 필름 압출 프로세스 동안 생성된 고유 응력을 완화하기 위해 열처리 프로세스가 적용된다. 적절하게 어닐링되면, 폴리(히드록시알카노에이트)-계 필름은 시간이 지남에 따라, 또는 상승된 온도에 노출될 때 직경이 변화하지 않아야 한다. 따라서, 본 개시내용의 실시형태들은 고온(100 ℃)에서 4% 이하의 수축을 갖는 폴리(히드록시알카노에이트)-계 필름을 제공할 수 있는 블로우 필름 어닐링 조건을 제공한다. 본 개시내용에 따라 제조된 치수적으로 안정한 폴리(히드록시알카노에이트)-계 필름은 식품 포장 산업에서 특히 유용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 일 양태에서, 본 발명은 다른 것들 중에서도 소비재를 위한 포장에 적합한 중합체 필름 조성물을 제공한다.

[0018] 바람직하게는, 중합체 필름 조성물은 생분해성이고/이거나 퇴비화가능하다. 특히 바람직하게는, 중합체 필름 조성물은 생분해성이고 퇴비화가능하다.

[0019] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은, 용어 "생분해성" 은 무산소 및 유산소 환경(ASTM D5511에 의해 확인됨)에서, 토양 환경(ASTM 5988에 의해 확인됨)에서, 담수 환경(ASTM D5271(EN 29408)에 의해 확인됨)에서, 또는 해양 환경(ASTM D6691 에 의해 확인됨)에서 살아 있는 유기체(미생물) 에 의해 생분해를 겪을 플라스틱 또는 중합체성 재료를 지칭한다. 생분해성 플라스틱의 생분해성은 또한 ASTM D6868 및 European EN 13432 를 사용하여 결정될 수 있다.

[0020] 본 개시내용의 중합체 필름 조성물은 바람직하게는 또한 산업용 또는 가정용 퇴비화가능성에 관해 ASTM D6400에 의해 결정할 때 "퇴비화가능 (compostable)" 하다.

[0021] 특히, 생분해성 중합체 필름 조성물은 제1 생분해성 중합체로서 폴리(히드록시알카노에이트)를 포함한다.

조성물은 일반적으로 약 5 중량% 내지 약 95 중량% 폴리(히드록시알카노에이트)로 구성된다. 보다 바람직하게는, 조성물은 약 35 중량% 내지 약 90 중량% 폴리(히드록시알카노에이트)로 구성된다. 더욱 바람직하게는, 중합체 조성물은 약 40 중량% 내지 약 70 중량% 폴리(히드록시알카노에이트)를 포함한다.

[0022] 일부 경우에, 조성물에서의 폴리(히드록시알카노에이트)는 바람직하게는 제1 공중합체 및 제2 공중합체의 혼합물로 이루어진다. 제1 공중합체는 3-히드록시부티레이트의 약 90 내지 약 99.9 몰% 단량체 잔기 및 5 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 제2 3-히드록시알카노에이트의 약 0.1 내지 약 10 몰% 단량체 잔기를 포함한다. 제2 공중합체는 3-히드록시부티레이트의 적어도 70 몰% 단량체 잔기 및 제2 3-히드록시알카노에이트의 양보다 적어도 6 몰% 미만인 양으로 5 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 제2 3-히드록시알카노에이트의 단량체 잔기를 포함한다.

[0023] 제1 공중합체 및 제2 공중합체에서의 제2 3-히드록시알카노에이트의 몰백분율에서의 차이가 적어도 6 몰%일 때, 제1 및 제2 공중합체가 더 이상 서로 혼화가능하지 않지만 그 대신에 조성물 내에서 상이한 폴리(히드록시알카노에이트)로 분리되는 것임을 알아냈다. 이는 유리하게는 최종 조성물의 특성을 변경하는데 사용될 수 있다.

[0024] 이러한 경우에, 비교적 적은 양의 제2 폴리(히드록시알카노에이트) 공중합체의 포함은 조성물의 충격 특성 또는 인성을 개선하여, 개선된 성능을 갖는 제품을 제공한다.

[0025] 중합체 조성물은 또한, 폴리(부틸렌 숙시네이트), 폴리(부틸렌 숙시네이트-코-아디페이트), 폴리(락트 산), 셀룰로오스 에스테르(이를 테면, 셀룰로오스 아세테이트), 열가소성 스타치 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 제2 생분해성 중합체를 포함한다. 이 제2 생분해성 중합체의 양은 전형적으로 전체 조성물의 약 5 중량% 내지 약 95 중량%이다.

[0026] 일부 실시형태들에서, 제2 생분해성 중합체는 중합체 조성물의 약 5 중량% 내지 약 50 중량%의 양으로 폴리(부틸렌 숙시네이트)를 포함할 수 있다. 더욱 바람직하게는, 중합체 조성물은 약 10 중량% 내지 약 30 중량% 폴리(부틸렌 숙시네이트)를 포함한다.

[0027] 일부 실시형태들에 따르면, 제2 생분해성 중합체는 중합체 조성물의 약 5 중량% 내지 약 50 중량%의 양으로 폴리(부틸렌 숙시네이트)-코-부틸렌 아디페이트를 포함할 수 있다. 더욱 바람직하게는, 중합체 조성물은 약 10 중량% 내지 약 30 중량% 폴리(부틸렌 숙시네이트)-코-부틸렌 아디페이트를 포함한다.

[0028] 일부 경우들에, 제2 생분해성 중합체는 중합체 조성물의 약 10 중량% 내지 약 70 중량%의 양으로 폴리(락트 산)을 포함할 수 있다. 더욱 바람직하게는, 중합체 조성물은 약 20 중량% 내지 약 60 중량% 폴리(락트 산)을 포함한다.

[0029] 특정 실시형태들에서, 제2 생분해성 중합체는 중합체 조성물의 약 5 중량% 내지 약 50 중량%의 양으로 셀룰로오스 아세테이트 또는 다른 셀룰로오스 에스테르를 포함할 수 있다. 더욱 바람직하게는, 중합체 조성물은 약 10 중량% 내지 약 30 중량% 셀룰로오스 아세테이트 또는 다른 셀룰로오스 에스테르를 포함한다.

[0030] 위에 논의된 다양한 조성물 각각에서, 폴리(히드록시알카노에이트) 중합체는 단일 타입의 단량체 잔기만으로 구성된 호모폴리머일 수 있다. 일반적으로, 폴리(히드록시알카노에이트) 중합체는 적어도 2개의 상이한 타입의 단량체 잔기로 구성된 공중합체이다. 일부 경우들에, 폴리(히드록시알카노에이트 중합체는 적어도 세 가지 상이한 유형의 히드록시알카노에이트 단량체 잔기로 구성되는 삼중합체일 수 있다.

[0031] 예를 들어, 일부 실시형태들에서, 적어도 하나의 폴리(히드록시알카노에이트) 중합체는 바람직하게는 3-히드록시부티레이트의 약 75 내지 약 99.9 몰% 단량체 잔기 및 5 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 제2 3-히드록시알카노에이트의 약 0.1 내지 약 25몰% 단량체 잔기로 이루어진 공중합체이다.

[0032] 다른 실시형태들에서, 적어도 하나의 폴리(히드록시알카노에이트) 중합체는 바람직하게는 약 75 내지 약 99.9 mole% 의 3-히드록시부티레이트 단량체 잔기 및 약 0.1 내지 약 25 mole% 의 3-히드록시헥사노에이트 단량체 잔기, 및 약 0.1 내지 약 25 mole% 의 5 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 제3 3-히드록시알카노에이트 단량체 잔기로 구성된 삼중합체이다.

[0033] 일반적으로, 적어도 하나의 폴리(히드록시알카노에이트) 중합체는 ASTM D6474-20에 의해 결정시 보다 약 50,000 달톤 내지 약 7백5십만 달톤의 중량 평균분자량, 보다 더 바람직하게는 약 300,000 달톤 내지 약 3백만 달톤의 중량 평균 분자량을 갖는다.

[0034] 특정 실시형태들에서, 폴리(히드록시알카노에이트) 및 적어도 하나의 생분해성 중합체는 바람직하게는 에스테르 교환 반응에서 서로 반응한다. 이러한 경우에, 소량의 촉매(이를 테면, 주석 에틸헥사노에이트)가 에스테르 교환 반응을 용이하게 하기 위해 조성물에 임의로 혼입될 수 있다. 폴리(히드록시알카노에이트) 및 적어도 하나의 생분해성 중합체의 에스테르 교환 반응은, 예를 들어, 더 적은 에너지 소비로 더 나은 가공성을 제공하는 분지형 구조를 유도한다. 에스테르 교환 반응은 또한 개선된 물리적 특성을 제공할 수 있는데, 이는 에스테르 교환 반응되는 중합체가 계면제로서 작용할 수 있고 완전히 반응하지 않았을 수 있는 조성물 내의 다른 중합체 분자의 양립성을 개선할 수 있기 때문이다.

[0035] 보다 통상적으로, 위에 설명된 에스테르 교환 반응은 반응성 압출 프로세스에서 폴리(히드록시알카노에이트) 및 적어도 하나의 생분해성 중합체를 서로 반응시킴으로써 수행된다.

[0036] 핵화제는 또한 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량%의 양으로 중합체 조성물에 존재한다. 특정 실시형태들에서, 코어 층 핵화제는 바람직하게는 에리트리톨, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 인공 감미료, 스테아레이트, 다당류, 소르비톨, 만니톨, 이노시톨, 폴리에스테르 왁스, 나노클레이, 베헨아미드, 에루카미드, 스테아르아미드, 올레아미드, 폴리히드록시부티레이트, 티민, 시아누르산, 시토신, 아데닌, 우라실, 구아닌, 보론 니트라이드 및 이의 혼합물로 이루어지는 그룹에서 선택되는 핵화제를 포함한다.

[0037] 중합체 조성물은 또한 임의로 가소제 재료를 포함할 수 있다. 가소제에 적절한 재료는 통상적으로, 세바케이트, 시트레이트, 아디프산, 숙신산 및 글루카르산의 지방성 에스테르, 락테이트, 알킬 디에스테르, 시트레이트, 알킬 메틸 에스테르, 디벤조에이트, 프로필렌 카르보네이트, ASTM D6474-20에 의해 결정시 200-10,000 g/mol의 수 평균 분자량을 갖는 카프로락톤 디올, ASTM D6474-20에 의해 결정시 400-10,000 g/mol의 수 평균 분자량을 갖는 폴리(에틸렌 글리콜), 식물성 오일의 에스테르, 장쇄 알킬 산, 아디페이트, 글리세롤, 이소소르비드 유도체 또는 이의 혼합물, 중합체성 가소제, 히드록시부티레이트 외의 히드록시알카노에이트의 적어도 18 몰% 단량체 잔기를 포함하는 폴리(히드록시알카노에이트) 공중합체, 및 이의 혼합물로 구성된 그룹에서 선택된다.

[0038] 중합체 조성물 중 가소제의 양은 최대 약 15 중량%일 수 있다. 보다 바람직하게는, 중합체 조성물은 약 5 중량% 내지 약 15 중량%의 가소제로 구성된다.

[0039] 임의로, 중합체 조성물은 또한 필러 재료를 포함할 수 있다. 필러에 적절한 재료는 통상적으로 칼슘 카르보네이트, 탈크, 나노 클레이, 나노셀룰로오스, 헴프 섬유, 카올린, 카본 블랙, 규회석, 유리 섬유, 탄소 섬유, 흑연 섬유, 운모, 실리카, 돌로마이트, 바륨 술페이트, 마그네타이트, 할로이사이트, 징크 옥시드, 티타늄 디옥시드, 몬모릴로나이트, 장석, 석면, 붕소, 강철, 탄소 나노튜브, 셀룰로오스 섬유, 아마, 면, 전분, 다당류, 알루미늄 히드록시드, 마그네슘 히드록시드, 개질 전분, 키틴 및 키토산, 알지네이트, 글루텐, 제인, 카제인, 콜라겐, 젤라틴, 다당류, 구아 검, 잔탄 검, 숙시노글리칸, 천연 고무; 로진산, 리그닌, 천연 섬유, 주트, 케나프, 헴프, 분쇄 너트 쉘, 목분 및 이의 혼합물로 구성되는 그룹에서 선택된다.

[0040] 중합체 조성물 중 필러의 양은 최대 약 50 중량%일 수 있다. 보다 바람직하게는, 코어 층 중합체 조성물은 약 5 중량% 내지 약 40 중량%의 필러로 구성된다.

[0041] 또한, 중합체 조성물은 또한 최대 20 중량%의 충격 개질제를 포함할 수 있다. 더욱 바람직하게는, 중합체 조성물은 약 5 중량% 내지 약 15 중량%의 충격 개질제를 포함한다. 중합체 조성물에 대한 적절한 충격 개질제는 바람직하게는 아크릴계 수지 및 에멀젼, 이소소르비드 유도체, 천연 고무, 지방성 폴리에스테르, 또는 이의 혼합물로 이루어지는 그룹에서 선택된다.

[0042] 또한, 일부 경우들에, 중합체 조성물은 폴리(비닐 알코올), 폴리(비닐 아세테이트), 폴리(비닐 라우레이트), 폴리(에틸렌 비닐 아세테이트), 폴리(글리콜산), 푸란디카르복실산계 폴리에스테르, 셀룰로오스, 나노셀룰로오스, 글루칸, 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹에서 선택되는 하나 이상의 첨가제를 최대 50 중량%를 포함할 수 있다.

[0043] 위에 논의된 다양한 중합체 조성물 각각에서, 폴리(히드록시알카노에이트) 중합체는 단일 타입의 단량체 잔기만으로 구성된 호모폴리머일 수 있다. 일반적으로, 폴리(히드록시알카노에이트) 중합체는 적어도 2개의 상이한 타입의 단량체 잔기로 구성된 공중합체이다. 일부 경우들에, 폴리(히드록시알카노에이트 중합체는 적어도 세 가지 상이한 유형의 히드록시알카노에이트 단량체 잔기로 구성되는 삼중합체일 수 있다.

[0044] 예를 들어, 일부 실시형태들에서, 적어도 하나의 폴리(히드록시알카노에이트) 중합체는 바람직하게는 3-히드록시부티레이트의 약 75 내지 약 99.9 몰% 단량체 잔기 및 5 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 제2 3-히드록시알카노

에이트의 약 0.1 내지 약 25몰% 단량체 잔기로 이루어진 공중합체이다.

[0045] 다른 실시형태들에서, 적어도 하나의 폴리(히드록시알카노에이트) 중합체는 바람직하게는 약 75 내지 약 99.9 mole% 의 3-히드록시부티레이트 단량체 잔기 및 약 0.1 내지 약 25 mole% 의 3-히드록시헥사노에이트 단량체 잔기, 및 약 0.1 내지 약 25 mole% 의 5 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 제3 3-히드록시알카노에이트 단량체 잔기로 구성된 삼중합체이다.

[0046] 일반적으로, 적어도 하나의 폴리(히드록시알카노에이트) 중합체는 ASTM D6474-20에 의해 결정시 보다 약 50,000 달톤 내지 약 7백5십만 달톤의 중량 평균분자량, 보다 더 바람직하게는 약 300,000 달톤 내지 약 3백만 달톤의 중량 평균 분자량을 갖는다.

[0047] 추가의 양태에서, 본 개시내용은 또한 위에 언급된 중합체 조성물로 활용하는 소비재 제품을 위한 제품 포장을 제공한다. 구체적으로, 제품 포장은 전술한 중합체 조성물을 포함하는 적어도 하나의 생분해성 포장을 포함한다. 제품 포장은 의류, 생활용품, 식품, 건강 및 미용 제품의 포장에 사용될 수 있다.

[0048] 특정 실시형태들에서, 이 생분해성 포장 부분은 사출 몰딩, 압축 몰딩, 열성형(thermoforming), 캐스트 및 블로우 필름 형성, 압출 코팅, 압출 블로우 몰딩, 사출 연신 블로우 몰딩 및 압출 프로파일링으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 방법에 의해 형성될 수 있다.

[0049] 결정화도

[0050] 반결정질 중합체(또는 공중합체)의 체적% 결정화도(Φ_c)는 종종 중합체가 어떤 유형의 최종 사용 특성을 보유하는지를 결정한다. 예를 들어, 고(50% 초과) 결정질 폴리에틸렌 중합체는 강하고 단단하며 플라스틱 우유 용기와 같은 제품에 적합하다. 반면 저결정질 폴리에틸렌은 유연하고 질기며, 식품용 랩이나 쓰레기 봉투와 같은 제품에 적합하다. 결정화도는 x-선 회절, 시차 주사 열량계(DSC), 밀도 측정, 및 적외선 흡수를 포함하는 다수의 방식으로 결정될 수 있다. 가장 적합한 방법은 테스트되는 재료에 따라 달라진다.

[0051] 폴리(히드록시알카노에이트) 공중합체의 체적% 결정화도(Φ_c)는 폴리(히드록시알카노에이트) 공중합체에서 폴리(3-히드록시헥사노에이트)의 몰백분율에 따라 달라질 수 있다. 폴리(3-히드록시헥사노에이트)의 첨가는 폴리(히드록시알카노에이트) 공중합체의 체적% 결정화도, 결정화 레이트, 및 용융 온도를 효과적으로 낮추면서 공중합체의 가요성 및 분해성의 증가를 제공한다. 본 명세서에 기재된 바와 같은 핵화제는 폴리(히드록시알카노에이트) 공중합체의 결정화 프로세스를 가속화하는 데 사용될 수 있다.

[0052] 일반적으로, 본 발명의 폴리(히드록시알카노에이트)는 바람직하게는 x-선 회절을 통해 측정할 때 약 0.1% 내지 약 99%; 더 바람직하게는 약 2% 내지 약 80%; 더 바람직하게는 약 20% 내지 약 70%의 결정화도를 갖는다.

[0053] 본 발명의 폴리(히드록시알카노에이트)가 몰딩 제품 또는 필름으로 프로세싱될 때, 이러한 폴리(히드록시알카노에이트)에서의 결정성의 양은 x-선 회절을 통해 측정될 때 보다 바람직하게는 약 10% 내지 약 80%; 보다 바람직하게는 약 20% 내지 약 70%; 보다 더 바람직하게는 약 30% 내지 약 60%이다.

[0054] 용융 온도

[0055] 바람직하게는, 본 발명의 생분해성 폴리(히드록시알카노에이트)는 약 30 ℃ 내지 약 170 ℃, 보다 바람직하게는 약 90 ℃ 내지 약 165 ℃, 보다 더 바람직하게는 약 130 ℃ 내지 약 160 ℃의 용융 온도(T_m)를 갖는다.

[0056] 필름 제조의 방법

[0057] 증가된 생분해성 및/또는 퇴비화가능성을 갖는 용기 라벨로서 사용되는 본 발명의 필름들은 종래의 필름 제조 장비 상에서 단일 또는 다층 필름을 제조하기 위한 종래의 절차를 사용하여 프로세싱될 수 있다. 본 발명의 폴리(히드록시알카노에이트)의 펠렛은 건식 블렌딩된 다음 필름 압출기에서 용융 혼합될 수 있다. 대안적으로, 불충분한 혼합이 필름 압출기에서 발생하면, 펠렛은 건식 블렌딩된 다음, 예비-배합 압출기에서 용융 혼합되어 필름 압출 전에 재펠렛화로 이어진다.

[0058] 본 발명의 폴리(히드록시알카노에이트)는 PLASTICS EXTRUSION TECHNOLOGY--2nd Ed., by Allan A. Griff (Van Nostrand Reinhold-1976)에 기술된 캐스트 또는 블로우 필름 압출 방법 양쪽 모두를 사용하여 필름으로 용융 프로세싱될 수 있다. 캐스트 필름 프로세스에서, 용융 중합체 혼합물은 선형 슬롯 다이를 통해 압출된다. 일반적으로, 플랫 웨브는 대형 이동 폴리싱된 금속 롤 상에서 냉각된다. 웨브는 빠르게 냉각되고, 이 제1 롤을 필오프하고, 하나 이상의 보조 냉각 롤 위를 통과시킨 다음, 고무 코팅된 당김 또는 "홀-오프" 롤들의 세

트를 통과시키고, 마지막으로 권취기로 전달된다.

[0059] 블로우 필름 압출 프로세스에서, 용융 중합체 포뮬레이션은 얇은 환형 다이 개구를 통해 상방으로 압출된다. 블로우 필름 프로세스는 튜블라 필름 압출이라고도 한다. 공기는 다이의 중심을 통해 유입되어 튜브를 팽창시켜 이를 부풀리게 한다. 따라서, 내부 기압의 제어에 의해 일정한 크기로 유지되는 이동 버블이 형성된다. 필름의 튜브는 공기에 의해 냉각되고, 튜브를 둘러싸는 하나 이상의 칠 링을 통해 블로우된다. 그런 다음, 튜브는 한 쌍의 풀 롤을 통해 플랫 프레임으로 그리고 권취기로 이것을 드로잉하여 콜랍스시킨다. 라벨 응용을 위해 플랫한 튜블라 필름은 이후에 라벨로 사용하기에 적합한 폭으로 슬릿 오픈, 언폴딩 및 추가 슬릿된다.

[0060] 캐스트 필름 및 블로우 필름 프로세스들 둘 모두가 단층 또는 다층 필름 구조를 생성하기 위해 사용될 수 있다. 단일 열가소성 재료 또는 열가소성 구성요소의 블렌드로부터 단층 필름의 생산을 위해, 단일 압출기 및 단일 매니폴드 다이만이 요구된다.

[0061] 다층 필름의 제조를 위해, 공압출 프로세스가 바람직하게 사용된다. 이러한 프로세스는 다층 필름 구조를 달성하기 위해 하나보다 많은 압출기 및 공압출 피드-블록 또는 다중-매니폴드 다이 시스템 또는 이 둘의 조합을 필요로 한다.

[0062] 매우 놀랍게도, 블로우 필름 및 캐스트 필름 제조 프로세스 동안에 어닐링 롤러의 어닐링 온도는 폴리(히드록시알카노에이트)-계 중합체 필름의 수축을 제어할 수도 또는 이를 최소화할 수도 있음을 알아냈다. 폴리(히드록시알카노에이트)-계 중합체 필름의 개선된 어닐링 프로세스는 일 기간 동안에 그 유리 전이 온도 위에서 그리고 그 융용 온도 아래에서 필름을 가열한 다음, 재료가 이완할 수 있도록 필름을 실온으로 다시 냉각하는 것을 허용하는 것에 의해 실현될 수 있다. 반결정질 필름 재료를 비교적 더 높은 온도에서 어닐링하는 것은 결정질 모폴로지, 밀도, 그레인 사이즈 등과 같은 마이크로 및 매크로-구조적 특징들의 관점에서 필름의 품질을 개선할 수 있는 것으로 여겨진다. 따라서, 개선된 어닐링 프로세스는 필름 재료 내의 내부 응력을 완화함으로써 필름 치수 안정성을 제공하고/하거나 수축을 최소화할 수 있다. 전체 수축 개선은 어닐링 온도 및 어닐링 시간에 의존한다.

[0063] 다음의 비제한적인 예는 블로우 필름 프로세스를 위한 기계 방향 배향(MDO) 및 이축-배향 프로세스를 위한 기계 방향 배향(MDO) 및 횡방향 배향(TDO) 둘 모두를 갖는 폴리(히드록시알카노에이트)계 중합체 필름의 수축을 제어하기 위한 프로세스를 예시한다.

[0064] **실시예 1**

[0065] 포뮬레이션된 폴리(히드록시알카노에이트)-계 중합체 재료를 기계 방향(MDO)으로 3회 연신하는 종래의 블로우 필름 프로세스를 사용하여 배리어 및 프린트 필름으로 변환되었다. 동일한 압출기 및 MDO 프로파일로 다양한 어닐링 롤러 온도로 실험을 수행하였다. 필름 샘플들은 60 ℃, 80 ℃, 100 ℃, 110 ℃ 및 120 ℃에서 어닐링 롤러 온도로 준비되었다. ASTM D2732에 설명된 방법을 사용하여 기계 방향(MD) 및 횡방향(TD) 수축 양쪽 모두를 45 ℃, 80 ℃, 100 ℃ 및 110 ℃에서 조사하였다. 45 ℃, 80 ℃, 100 ℃ 및 110 ℃에서 필름 어닐링 온도 및 수축 데이터는 표 1에 나와 있다. 수축 측정 온도는 코팅, 금속화 및 밀봉 온도(80 ℃, 100 ℃ 및 110 ℃)와 같은 완제품 보관 및 선적 및 포스트 프로세싱 온도에 대해 45 ℃의 보관 온도를 기준으로 선택되었다.

[0066] 표 1

어닐링 롤러 온도(℃)	수축 측정 온도(℃)	오일욕에서의 시간(sec)	MD 수축(%)	TD 수축(%)
60	45	30	4	0
60	80	30	33	-1.3
60	100	30	43	-1.7
60	110	30	49.3	-2
80	45	30	2	0
80	80	30	26.7	-3.7
80	100	30	37.7	-4.2
80	110	30	44.8	-4.5
100	45	30	1.7	0
100	80	30	14.7	-3
100	100	30	25.7	-4.2
100	110	30	32.7	-5
110	45	30	0.8	0
110	80	30	6.7	-1
110	100	30	13	-2.3
110	110	30	18	-2.7
120	45	30	0	0
120	80	30	1.8	-0.2
120	100	30	4	-1
120	110	30	6	-1

[0067]

[0068] 위의 표에서 볼 수 있듯이, 어닐링 온도(60 ℃)가 낮은 폴리(히드록시알카노에이트) 필름 수축 값은 산업 표준인 5% 미만과 비교하여 매우 높았다. 수축 값은 100 ℃를 넘는 어닐링 온도에서 상당하게 감소되었고 120 ℃의 어닐링 온도에서는 5% 미만의 산업 표준 값에 도달했다.

[0069] 다음의 비제한적인 예는 이축-배향 필름 프로세스에 의해 제조된 폴리(히드록시알카노에이트)-계 중합체 필름의 수축을 제어하기 위한 프로세스를 예시한다.

[0070] **실시예 2**

[0071] 샘플 폴리(히드록시알카노에이트)-계 필름은 동일한 압출기 및 MDO 프로파일을 사용하여 다양한 횡방향 배향(TDO) 어닐링 온도를 사용하여 준비되었다. 사용되었던 횡방향(TD) 어닐링 온도는 60 ℃, 93 ℃ 및 129 ℃였다. 수축 측정 온도는 완제품 보관/선적 및 포스트 프로세싱 프로세스를 위해 예상되는 최대 온도(45 ℃); 마찬가지로 코팅, 금속화 및 실링 온도(80 ℃, 100 ℃ 및 110 ℃)로 선택되었다. 완성된 필름을 110 ℃ 오븐에서 10분 동안 가열하여 기계 방향(MD) 및 횡방향(TD) 수축 모두를 조사하였다. 수축 값을 결정하기 위해 ISO 14616을 사용하였다. 결과는 하기 표에 제공된다.

[0072] 표 2

어닐링 온도(℃)	오븐 수축 온도 (℃)	오븐 시간 (분)	MD 수축(%)	TD 수축(%)
60	110	10	14	39
93	110	10	6	22
129	110	10	0	0

[0073]

[0074] 더 낮은 어닐링 온도(60 ℃)에서의 폴리(히드록시알카노에이트) 필름 수축 값은 산업 표준인 5% 미만과 비교하여 매우 높았다. 수축 값은 더 높은 어닐링 온도에서 상당하게 감소되었고 129 ℃의 어닐링 온도에서는 5% 미만의 산업 표준 값에 도달했다.

[0075] 폴리(히드록시알카노에이트)-계 중합체 필름은 용융 강도 강화제, 사슬 연장제 및 기타 프로세싱 보조제로 폴리(히드록시알카노에이트)를 개질시켜 제조되었다. 본 개시내용에 따라 제조된 폴리(히드록시알카노에이트)-계 필름은 약 50 내지 80 중량%의 폴리(히드록시알카노에이트) 공중합체 및 약 20 내지 약 50 중량%의 중합체 개질제를 포함할 수 있다. 일부 실시형태들에서, 폴리(히드록시알카노에이트) 공중합체는 폴리-3-히드록시부티레이트-코-3-히드록시헥사노에이트이다.

[0076] 본 개시내용에 따른 생분해성 필름을 제조하는데 사용될 수 있는 예시적인 포뮬레이션은 다음 표에 나타내었다.

[0077] 표 3

식	폴리(히드록시알카노에이트) 중합체 wt.%	폴리(히드록시알카노에이트)중합체 wt.%	중량(%)	중량(%)	중량(%) $CaCO_3$	중량(%)	중량(%)
	중합체 중 6 몰% 헥사노에이트	중합체 중 2 몰% 헥사노에이트	폴리락트산	폴리에틸렌 글리콜		펜타에리트리톨	폴리(부틸렌 숙시네이트-아디페이트)
1	60	0	36	3	0	1	0
2	60	0	39	0	0	1	0
3	0	60	36	3	0	1	0
4	50	0	25	5	19	1	0
5	70	0	19	0	0	1	10
6	70	0	16	3	0	1	10

[0078]

[0079] 폴리(히드록시알카노에이트) 필름은 배향이 있든 없든 양쪽 모두 캐스트 및 블로우 필름 라인 양쪽 모두에서 실행되도록 포뮬레이션되었다. 폴리(히드록시알카노에이트) 필름은 포장 응용에 사용하기 위한 우수한 배리어와 라벨에 사용하기 위한 우수한 프린팅능력을 제공하는 높은 다인 레벨을 제공한다. 여러 포뮬레이션이 폴리(히드록시알카노에이트) 필름을 제조하는 데 테스트되었으며, 이들 포뮬레이션은 개별적인 응용 및 장비에 맞게 변경 및 최적화될 수 있다.

[0080] 본 발명을 위한 바람직한 실시형태에 대한 전술한 설명은 예시 및 설명의 목적으로 제공되었다. 이들은 배타적이거나 또는 본 발명을 개시된 바로 그 형태로 한정하려고 의도된 것은 아니다. 많은 변경 및 변형은 상기 교시에 비추어 가능하다. 실시형태들은, 본 발명의 원리 및 그 실제 응용의 최선의 예시를 제공함으로써 당업자가 고려되는 특정 용도에 적합한 다양한 수정으로 그리고 다양한 실시형태에서 본 발명을 이용할 수 있게 하기 위한 노력에서 선택되고 설명된다. 이러한 모든 변형 및 변화는 공정하고, 합법적이며, 공평하게 자격이 있는 범위에 따라 해석될 때, 첨부된 청구범위에 의해 결정되는 본 발명의 범위 내에 있다.