



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. C08K 5/101 (2006.01)	(45) 공고일자 2007년03월22일
	(11) 등록번호 10-0697748
	(24) 등록일자 2007년03월14일

(21) 출원번호 10-2002-7011739	(65) 공개번호 10-2002-0079948
(22) 출원일자 2002년09월07일	(43) 공개일자 2002년10월19일
심사청구일자 2006년02월08일	
번역문 제출일자 2002년09월07일	
(86) 국제출원번호 PCT/EP2001/002491	(87) 국제공개번호 WO 2001/66630
국제출원일자 2001년03월06일	국제공개일자 2001년09월13일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리제, 모잠비크, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 시에라리온, 콜롬비아,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, 터키,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장 10010826.1 2000년03월08일 독일(DE)

(73) 특허권자 바스프 악티엔게젤샤프트
독일 테-67056 루드빅샤펜 칼-보쉬-스트라췌 38

(72) 발명자 비트,우베
독일67112무터스타트가르텐스트라췌33체

스쿠핀,가브리엘
독일67346스파이어쉬베르트스트라췌46

(74) 대리인 장수길

김영

(56) 선행기술조사문헌

JP04318074 A

WO9311937 A

US5500465 A

* 심사관에 의하여 인용된 문헌

DE4440858 A

US5861216 A

심사관 : 정진성

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 필름 또는 코팅의 수증기 투과성의 감소 방법

(57) 요약

본 발명은 제1 단계로 Z_1 중합체 조성물(Q)의 기본인 중합체 (Q1)와 상용성인 40 내지 98.5 중량%의 적어도 하나의 중합체, Z_2 상용화제로서 0.5 내지 20 중량%의 전분 또는 셀룰로즈 또는 이들의 혼합물, Z_3 1 내지 20 중량%의 밀랍 또는 몬탄 에스테르 왁스 또는 이들의 혼합물, 및 Z_4 0 내지 20 중량%의 적어도 하나의 첨가제를 포함하는 조성물 (Z) (여기에서, 중량백분율은 Z의 총중량을 기준으로 한다)을 제조하고, 제2 단계로 조성물 Z를 Q의 기본인 중합체 (Q1)과 배합시키는 것을 포함하는, 밀랍을 포함하거나 몬탄 에스테르 왁스를 포함하거나 또는 이들의 혼합물을 포함하는 중합체 조성물 (Q)로부터 제조된 필름 또는 코팅의 수증기 투과성을 감소시키는 방법에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

제1 단계로 Z_1 중합체 조성물(Q)의 기본인 중합체 (Q1)와 상용성인 40 내지 98.5 중량%의 적어도 하나의 중합체, Z_2 상용화제로서 0.5 내지 20 중량%의 전분 또는 셀룰로즈 또는 이들의 혼합물, Z_3 1 내지 20 중량%의 밀랍 또는 몬탄 에스테르 왁스 또는 이들의 혼합물, 및 Z_4 0 내지 20 중량%의 적어도 하나의 첨가제를 포함하는 조성물 (Z) (여기에서, 중량백분율은 Z의 총중량을 기준으로 한다)을 제조하고, 제2 단계로 조성물 Z를 Q의 기본인 중합체와 배합시키는 것을 포함하는, 밀랍을 포함하거나 몬탄 에스테르 왁스를 포함하거나 또는 이들의 혼합물을 포함하는 중합체 조성물 (Q)로부터 제조된 필름 또는 코팅의 수증기 투과성의 감소 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, Z가 Z_2 와 Z_3 을 혼합시키고, 이 혼합물을 Z_1 과 배합시킴으로서 제조되는 방법.

청구항 3.

제 1 항 또는 2 항에 있어서, Z의 총중량을 기준으로 하여 60 내지 97 중량%의 Z_1 , 1 내지 15 중량%의 Z_2 , 2 내지 15 중량%의 Z_3 및 0 내지 10 중량%의 Z_4 를 사용하는 방법.

청구항 4.

Z₁) 중합체 조성물(Q)의 기본인 중합체 (Q1)와 상용성인 40 내지 98.5 중량%의 적어도 하나의 중합체, Z₂) 상용화제로서 0.5 내지 20 중량%의 전분 또는 셀룰로즈 또는 이들의 혼합물, Z₃) 1 내지 20 중량%의 밀랍 또는 몬탄 에스테르 왁스 또는 이들의 혼합물, 및 Z₄) 0 내지 20 중량%의 적어도 하나의 첨가제를 포함하는 조성물 (Z) (여기에서, 중량백분율은 Z의 총중량을 기준으로 한다)을 Q의 기본인 중합체와 배합시킴으로써 밀랍을 포함하거나 몬탄 에스테르 왁스를 포함하거나 또는 이들의 혼합물을 포함하는 중합체 조성물 (Q)로부터 수득할 수 있는 필름 또는 코팅.

청구항 5.

제 4 항에 있어서, 16 내지 57 [ASTM F 1249에 따라 측정, g · 100 μm · m⁻² · d⁻¹]의 수증기 투과율을 갖는 필름 또는 코팅.

청구항 6.

Z₁) 40 내지 98.5 중량%의 적어도 하나의 부분적으로 방향족인 폴리에스테르,

Z₂) 0.5 내지 20 중량%의 전분 또는 셀룰로즈 또는 이들의 혼합물,

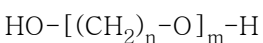
Z₃) 1 내지 20 중량%의 밀랍 또는 몬탄 에스테르 왁스 또는 이들의 혼합물, 및

Z₄) 0 내지 20 중량%의 적어도 하나의 첨가제를 포함하는 조성물.

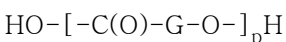
청구항 7.

제 6 항에 있어서, 성분 Z₁으로 사용된 폴리에스테르가 실질적 성분으로서 A) a1) 30 내지 95 mol%의 적어도 하나의 지방족 또는 적어도 하나의 지환족 디카복실산 또는 그의 에스테르-형성 유도체 또는 이들의 혼합물, a2) 5 내지 70 mol%의 적어도 하나의 방향족 디카복실산 또는 그의 에스테르-형성 유도체 또는 이들의 혼합물, 및 a3) 0 내지 5 mol%의 설포네이트기를 함유하는 화합물로 이루어진 산 성분, 및 B) C₂-C₁₂ 알칸디올 또는 C₅-C₁₀ 사이클로알칸디올 또는 이들의 혼합물로 구성된 균으로부터 선택된 적어도 하나의 디올 성분, 및 필요에 따라, C) c1) 에테르 작용기를 함유하며 하기 화학식 I로 표시되는 적어도 하나의 디하이드록시 화합물, c2) 하기 화학식 IIa 또는 IIb의 적어도 하나의 하이드록시카복실산, c4) 적어도 하나의 디아미노-C₁-C₈ 알칸, c5) 하기 화학식 III의 적어도 하나의 2,2'-비스옥사졸린, 및 c6) 천연 아미노산, 4 내지 6개의 탄소원자를 갖는 디카복실산을 4 내지 10개의 탄소원자를 갖는 디아민과 중축합시킴으로써 수득할 수 있는 물질량 18,000 g/mol 이하의 폴리아미드, 하기 화학식 IVa 및 IVb의 화합물, 및 하기 화학식 V의 반복단위를 갖는 폴리옥사졸린으로 구성된 균으로부터 선택된 적어도 하나의 아미노카복실산, 및 c1 내지 c6로 이루어진 혼합물로 구성된 균으로부터 선택된 성분, 및 D) d1) 에스테르 형성을 할 수 있는 적어도 3개의 기를 갖는 적어도 하나의 화합물, d2) 적어도 하나의 이소시아네이트, 및 d3) 적어도 하나의 디비닐 에테르, 및 d1) 내지 d3)으로 이루어진 혼합물로 구성된 균으로부터 선택된 성분으로 구성된 균으로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 성분을 함유하는 조성물.

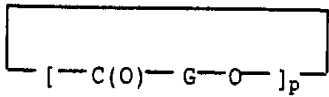
[화학식 I]



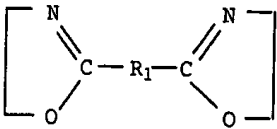
[화학식 IIa]



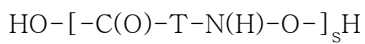
[화학식 IIb]



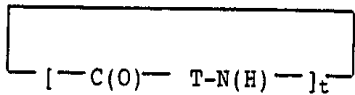
[화학식 III]



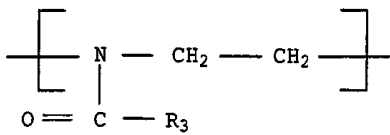
[화학식 IVa]



[화학식 IVb]



[화학식 V]



상기 식에서,

n은 2, 3 또는 4이고,

m은 2 내지 250의 정수이며,

p는 1 내지 1500의 정수이고,

r은 1 내지 4의 정수이며,

G는 페닐렌, $-(\text{CH}_2)_q-$ (여기에서 q는 1 내지 5의 정수이다), $-\text{C}(\text{R})\text{H}-$ 및 $-\text{C}(\text{R})\text{HCH}_2$ (여기에서 R은 메틸 또는 에틸이다)로 구성된 군으로부터 선택된 래디칼이고,

R^1 은 단일결합, $(\text{CH}_2)_z$ 알킬렌 (여기에서 z는 2, 3 또는 4이다) 또는 페닐렌이며,

s는 1 내지 1500의 정수이고,

t는 1 내지 4의 정수이며,

T는 페닐렌, $-(\text{CH}_2)_n-$ (여기에서 n은 1 내지 12의 정수이다), $-\text{C}(\text{R}^2)\text{H}-$ 및 $-\text{C}(\text{R}^2)\text{HCH}_2$ (여기에서 R^2 는 메틸 또는 에틸이다)로 구성된 군으로부터 선택된 래디칼이고,

R³은 수소, C₁-C₆-알킬, C₅-C₈-사이클로알킬, 비치환되거나 3개 이하의 C₁-C₄-알킬 치환체를 갖는 페닐, 또는 테트라하이드로푸릴이다.

청구항 8.

삭제

청구항 9.

제 6 항 또는 7항에 따른 조성물을 사용함으로써 필름 또는 코팅의 수증기 투과성을 감소시키는 방법.

청구항 10.

밀랍을 포함하거나, 몬탄 에스테르 왁스를 포함하거나 또는 이들의 혼합물을 포함하는 중합체 조성물의 제조시에 상용화제로서 전분, 셀룰로즈 또는 이들의 혼합물을 사용하는 방법.

명세서

기술분야

본 발명은 밀랍을 포함하거나 몬탄 (montan) 에스테르 왁스를 포함하거나 또는 이들의 혼합물을 포함하는 중합체 조성물 (Q)로부터 제조된 필름 또는 코팅의 수증기 투과성을 감소시키는 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 밀랍을 포함하거나 몬탄 에스테르 왁스를 포함하거나 또는 이들의 혼합물을 포함하는 중합체 조성물 (Q)로부터 제조된 필름 또는 코팅에 관한 것이다. 본 발명은 또한, Z₁) 40 내지 98.5 중량%의 적어도 하나의 부분적으로 방향족인 폴리에스테르, Z₂) 0.5 내지 20 중량%의 전분, 셀룰로즈 또는 이들의 혼합물, Z₃) 1 내지 20 중량%의 밀랍 또는 몬탄 에스테르 왁스 또는 이들의 혼합물, 및 Z₄) 0 내지 20 중량%의 적어도 하나의 첨가제를 포함하는 조성물, 및 프리믹스 (premix)로서 및 수증기 투과성을 감소시키기 위한 이들의 용도에 관한 것이다.

배경기술

필름 또는 코팅을 생산하기 위한 중합체 조성물은 그 자체가 공지되어 있다. 대부분의 필름 또는 코팅은 식품 및 음료수 분야에서의 용도와 같은 다수의 목적을 위해서는 수증기에 대해 충분한 불투과성이 아니다. 또한, 직쇄 중합체 조성물은 일반적으로 기술적인 필요조건을 모두 충족시키지 못하는 것으로도 알려져 있다. 이들은 첨가제가 첨가되는 경우에만 경제적으로 및 기술적으로 유용하게 된다. 중합체 조성물에 필요한 첨가제의 양은 대부분 단지 소량이고, 이러한 소량의 첨가제의 혼입 및 균일한 분포는 종종 기술적으로 어렵기 때문에, 중합체 조성물에 첨가제가 대부분 첨가된 형태는 첨가제가 비교적 고농도로 존재하는 마스터배치(masterbatch)라고도 알려져 있는 프리믹스의 형태이다.

왁스와 같은 윤활제가 첨가제로서 사용되는 경우에, 실행에 있어서의 문제점은 윤활제를 중합체 매트릭스에 혼합시키는 것이 종종 어렵고, 이들이 매트릭스에서 응집하여 그의 표면에 잔류한다는 점이다. 이러한 현상은 우선 사용된 혼합 유니트, 예를 들어 압출기의 벽에 윤활제의 침적물을 야기시킨다. 두번째로는, 외부 윤활로 인하여 후속단계에서 첨가될 수 있는 어떠한 첨가제에라도 혼합시키는 것이 어렵게 된다. 프리믹스는 필요한 높은 왁스 및 첨가제 농도를 갖도록 제조하는 것이 어렵기 때문에 윤활제의 이러한 특성은 마스터배치의 제조과정 중에서 특별한 문제를 야기시킨다.

생분해성 중합체, 전분 또는 셀룰로즈, 및 왁스를 기본으로 하는 조성물은 공지되어 있다 (DE-A1 44 40 858).

예를들어, WO 98/14326은 폴리하이드록시알카노에이트와 같은 폴리에스테르, 및 첨가제로서 조성물 100 중량부를 기준으로 하여 2 내지 30 중량부의 왁스를 포함할 수 있는 조성물을 기술하고 있다. 이것은 또한 일반적으로, 조성물은 섬유상 또는 층상 (lamellar) 충전제 또는 보강제를 포함할 수도 있다고 기술하고 있다.

또한, 주성분으로서 왁스로부터, 및 폴리비닐알콜과 같은 중합체로부터 또는 아세테이트 또는 아크릴레이트로부터 형성된 왁스상 층을 포함하는 생분해성 라미네이트도 공지되어 있다. 이러한 왁스상 층은 또한 점증제, 예를들어 전분, 메틸셀룰로오스 또는 하이드록시메틸셀룰로오스를 포함할 수도 있다 (EP-B1 616 569).

WO 98/20073은 생분해성 중합체, 예를들어 지방족-방향족 코폴리에스테르를 기본으로 하는 전분-함유 조성물에 관한 것이다. 이들은 중합체 매트릭스 및 그안에 분산된 충전제 사이의 상용화제로서 에스테르화된 폴리올, 즉 지방 또는 오일을 0.5 내지 20 중량%의 양으로 포함한다. 전분의 양은 예를들어 20 내지 95 중량%, 바람직하게는 30 내지 75 중량%이다. 첨가제로서는 왁스가 언급된다.

WO 94/3543은 존재하는 유동개선제 (flow improver)가 특히 개개 조성물의 총중량을 기준으로 하여 5 내지 70 중량%의 폴리올레핀 왁스를 포함할 수 있는 생분해성 조성물을 기술하고 있다. 이 특허공보에 따르면, 유동개선제는 높은 충전제 함량을 갖는 조성물을 제조하는데 특히 유용하다. 그의 기계적 특성이 예로서 연구된 조성물은 폴리에틸렌-비닐알콜, 폴리에틸렌-아크릴산, 40 또는 25%의 목분 (wood flour) 및 각각 7 또는 5%의 폴리에틸렌 왁스를 기본으로 한다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 필름 또는 코팅의 수증기 투과성을 감소시키는 방법을 제공하는 것이다. 특히, 제공되는 방법은 환경적으로 상용성인 필름 또는 코팅을 제공하여야 한다. 본 발명의 추가의 목적은 감소된 수증기 투과성을 가지며, 식품 및 음료수 분야에서 사용될 수 있는 필름 또는 코팅을 제공하는 것이다. 마지막으로, 제공되는 필름 또는 코팅은 우수한 표면을 가져야 한다.

본 발명자들은 본 발명의 목적이 중합체 조성물에서 밀랍 또는 몬탄 에스테르 왁스 또는 이들의 혼합물을 사용하여 이로부터 생산된 코팅 또는 필름의 수증기 투과성을 감소시킴으로써 성취된다. 놀랍게도, 전분 또는 셀룰로오스가 밀랍 또는 몬탄 에스테르 왁스 또는 이들의 혼합물을 중합체 매트릭스에 결합시키기 위한 상용화제로서 적합한 것으로도 확인되었으며, 따라서, 본 발명의 목적은 제1 단계로 Z_1 중합체 조성물(Q)의 기본인 중합체 (Q_1)와 상용성인 40 내지 98.5 중량%의 적어도 하나의 중합체, Z_2 상용화제로서 0.5 내지 20 중량%의 전분 또는 셀룰로오스 또는 이들의 혼합물, Z_3 1 내지 20 중량%의 밀랍 또는 몬탄 에스테르 왁스 또는 이들의 혼합물, 및 Z_4 0 내지 20 중량%의 적어도 하나의 첨가제를 포함하는 조성물 (Z) (여기에서, 중량백분율은 Z의 총중량을 기준으로 한다)을 제조하고, 제2 단계로 조성물 Z를 Q의 기본인 중합체 Q_1 과 배합시키는 것을 포함하는, 밀랍을 포함하거나 몬탄 에스테르 왁스를 포함하거나 또는 이들의 혼합물을 포함하는 중합체 조성물 (Q)로부터 제조된 필름 또는 코팅의 수증기 투과성을 감소시키는 방법을 이용함으로써 이루어진다.

본 발명에 따라 프리믹스로서 사용될 수 있는 바람직한 조성물 Z는 60 내지 97 중량%의 Z_1 , 1 내지 15 중량%의 Z_2 , 2 내지 15 중량%의 Z_3 및 0 내지 10 중량%의 Z_4 를 포함한다. 또 다른 바람직한 구체예에서, 조성물 Z는 70 내지 95.9 중량%의 Z_1 , 1 내지 10 중량%의 Z_2 , 3 내지 10 중량%의 Z_3 및 0.1 내지 10 중량%의 Z_4 를 포함한다.

원칙적으로 중합체 Z_1 에 대해서는 제한이 없지만, 열가소적으로 가공가능한 중합체가 바람직하다. 바람직한 중합체에는 생분해성 중합체가 포함된다. 이들에는 매우 다양한 구조의 중합체, 및 또한 다양한 생분해성 중합체의 혼합물이 포함된다.

락트산의 중합체 반응생성물이 신규한 방법에서 생분해성 중합체로서 사용될 수 있다. 이들은 그 자체가 공지되어 있거나, 그 자체가 공지된 방법에 의해서 제조될 수 있다. 폴리락티드 이외에 락트산과 다른 단량체를 기본으로하는 공중합체 또는 블록 공중합체가 사용될 수도 있다. 대부분은 선형 폴리락티드가 사용된다. 그러나, 분지된 락트산 중합체가 사용될 수도 있다. 분지제 (branching agent)의 예는 다작용성 산 또는 알콜이다. 예로서 언급될 수 있는 폴리락티드는 필수적으로 락트산으로부터, 또는 적어도 하나의 지방족 C_4 - C_{10} 디카복실산 및 3 내지 5개의 하이드록실기를 갖는 적어도 하나의 C_3 - C_{10} 알칸올에 의한 그의 C_1 - C_4 -알킬 에스테르 또는 이들의 혼합물로부터 수득될 수 있는 것이다.

생분해성 중합체의 또 다른 예는 지방족 폴리에스테르이다. 이들에는 지방족 하이드록시카복실산 또는 락톤의 단독중합체, 및 또한 다양한 하이드록시카복실산 또는 락톤 또는 이들의 혼합물의 공중합체 또는 블록 공중합체가 포함된다. 이들 지방족 폴리에스테르는 또한 디올 및(또는) 이소시아네이트의 단위를 포함할 수도 있다. 지방족 폴리에스테르는 또한 삼작

용성 또는 다작용성 화합물로부터, 예를들어 에폭사이드로부터, 산으로부터 또는 트리올로부터 유도한 단위를 포함할 수도 있다. 지방족 폴리에스테르는 후자의 단위를 개별적인 단위로서, 또는 이들의 다수를 아마도 디올 및(또는) 이소시아네이트와 함께 포함할 수 있다.

지방족 폴리에스테르를 제조하는 방법은 숙련된 전문가에게 공지되어 있다. 지방족 폴리에스테르는 일반적으로 10,000 내지 100,000 g/mol의 물질량(수-평균)을 갖는다.

특히 바람직한 지방족 폴리에스테르에는 폴리카프로락톤이 포함된다.

특히 바람직한 지방족 폴리에스테르는 폴리-3-하이드록시부타노에이트, 및 3-하이드록시부타노산 또는 그의 혼합물과 4-하이드록시부타노산 및 3-하이드록시발레르산의 공중합체인데, 여기에서 특히 3-하이드록시발레르산의 중량비는 30% 이하, 바람직하게는 20%이다. 이러한 형태의 적합한 중합체에는 또한 R-입체특이적 배열을 갖는 것, 예를들어 WO 96/09402에 기술된 것이 포함된다. 폴리하이드록시부타노에이트 또는 이들의 공중합체는 미생물적으로 제조될 수 있다. 다양한 세균 및 진균으로부터의 제조방법은 예를들어 문헌(Nachr. Chem Tech. Lab. 39, 1112-1124 (1991))에서 볼 수 있으며, 입체특이적 중합체의 제조방법은 WO 96/09402로부터 공지되어 있다.

또한, 전술한 하이드록시카복실산 또는 락톤 또는 이들의 혼합물의 블록 공중합체, 올리고머 또는 중합체가 사용될 수도 있다.

그밖의 다른 지방족 폴리에스테르는 지방족 또는 지환족 디카복실산 또는 이들의 혼합물로부터, 및 지방족 또는 지환족 디올, 또는 이들의 혼합물로부터 형성된 것이다. 본 발명에 따르면 랜덤 또는 블록 공중합체가 사용될 수 있다.

본 발명에 따른 적합한 지방족 디카복실산은 일반적으로 2 내지 10개의 탄소원자, 바람직하게는 4 내지 6개의 탄소원자를 포함한다. 이들은 선형이거나 분지될 수 있다. 본 발명의 목적에 따르면, 사용될 수 있는 지환족 디카복실산은 일반적으로 7 내지 10개의 탄소원자를 갖는 것, 특히 8개의 탄소원자를 갖는 것이다. 그러나, 원칙적으로는 더 큰 수의 탄소원자, 예를 들어 30개 까지의 탄소원자를 갖는 디카복실산을 사용할 수도 있다.

그의 예로는 언급될 수 있는 것은 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 아젤라산, 세바크산, 푸마르산, 2,2-디메틸글루타르산, 수베르산, 1,3-사이클로펜탄디카복실산, 1,4-사이클로헥산디카복실산, 1,3-사이클로헥산디카복실산, 디글리콜산, 이타콘산, 말레산 및 2,5-노르보르난디카복실산, 바람직하게는 아디프산이다.

마찬가지로 사용될 수 있는 것으로는 상기 언급한 지방족 또는 지환족 디카복실산의 에스테르-형성 유도체, 특히 디메틸, 디에틸, 디-n-프로필, 디이소프로필, 디-n-부틸, 디이소부틸, 디-tert-부틸, 디-n-펜틸, 디이소펜틸 및 디-n-헥실 에스테르와 같은 디-C₁-C₆-알킬 에스테르가 또한 언급될 수 있다. 디카복실산의 무수물도 마찬가지로 사용될 수 있다.

디카복실산 또는 이들의 에스테르-형성 유도체는 개별적으로 또는 이들 중의 두가지 또는 그 이상의 혼합물로서 사용될 수도 있다.

사용될 수 있는 지방족 폴리에스테르의 예는 WO 94/14870에 기술된 것과 같은 지방족 코폴리에스테르, 특히 숙신산으로부터, 그의 디에스테르로부터, 또는 다른 지방족 산 또는 각각의 디에스테르의 혼합물, 예를들어 글루타르산 및 부탄디올, 또는 이 디올과 에틸렌글리콜, 프로판디올 또는 헥산디올 또는 이들의 혼합물로 이루어진 혼합물로부터 제조된 지방족 코폴리에스테르이다.

이러한 형태의 지방족 폴리에스테르는 일반적으로 10,000 내지 100,000 g/mol의 물질량(수-평균)을 갖는다.

지방족 폴리에스테르는 또는 다른 단량체를 함유하는 랜덤 또는 블록 코폴리에스테르일 수도 있다. 다른 단량체의 비율은 일반적으로 10 중량% 이하이다. 바람직한 공단량체는 하이드록시카복실산 또는 락톤 또는 이들의 혼합물이다.

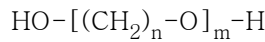
지방족 폴리에스테르의 제조시에는 물론 두가지 이상의 공단량체로부터 및(또는) 다른 단위로부터, 예를들어 에폭사이드, 또는 다작용성 지방족 또는 방향족 산, 또는 다작용성 알콜로부터 제조된 혼합물이 사용될 수도 있다.

중합체 조성물은 또한 반방향족(semiaromatic) 폴리에스테르를 기본으로 할 수도 있다. 본 발명의 목적에 따르면 이들은 폴리에테르에스테르, 폴리에스테르아미드 및 폴리에테르에스테르아미드와 같은 폴리에스테르 유도체가 포함된다. 적

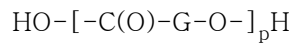
합한 생분해성 반방향족 폴리에스테르에는 선형 비-쇄-연장된 폴리에스테르 (WO 92/09654)가 포함된다. 바람직한 것은 쇠-연장되고(되거나) 분지된 반방향족 폴리에스테르이다. 후자의 화합물은 서두에 언급된 특허공보들, WO 96/15173 내지 15176, 21689 내지 21692, 25446, 25448 또는 WO 98/12242 (이들은 본 명세서에 명백하게 참고로 포함된다)로부터 공지되어 있다. 다양한 반방향족 폴리에스테르의 혼합물이 사용될 수도 있으며, 반방향족 폴리에스테르와 폴리락티드의 배합물도 또한 사용될 수 있다.

바람직한 반방향족 폴리에스테르에는 실질적 성분으로서 A) a1) 30 내지 95 mol%의 적어도 하나의 지방족 또는 적어도 하나의 지환족 디카복실산 또는 그의 에스테르-형성 유도체 또는 이들의 혼합물, a2) 5 내지 70 mol%의 적어도 하나의 방향족 디카복실산 또는 그의 에스테르-형성 유도체 또는 이들의 혼합물, 및 a3) 0 내지 5 mol%의 설포네이트기를 함유하는 화합물로 이루어진 산 성분, 및 B) C₂-C₁₂ 알칸디올 또는 C₅-C₁₀ 사이클로알칸디올 또는 이들의 혼합물로 구성된 균으로부터 선택된 적어도 하나의 디올 성분, 및 필요에 따라, C) c1) 에테르 작용기를 함유하며 하기 화학식 I로 표시되는 적어도 하나의 디하이드록시 화합물, c2) 하기 화학식 IIa 또는 IIb의 적어도 하나의 하이드록시카복실산, c3) 적어도 하나의 아미노-C₂-C₁₂ 알칸올 또는 적어도 하나의 아미노-C₅-C₁₀ 사이클로알칸올, 또는 이들의 혼합물, c4) 적어도 하나의 디아미노-C₁-C₈ 알칸, c5) 하기 화학식 III의 적어도 하나의 2,2'-비스옥사졸린, 및 c6) 천연 아미노산, 4 내지 6개의 탄소원자를 갖는 디카복실산을 4 내지 10개의 탄소원자를 갖는 디아민과 중축합시킴으로써 수득할 수 있는 물질량 18,000 g/mol 이하의 폴리아미드, 하기 화학식 IVa 및 IVb의 화합물, 및 하기 화학식 V의 반복단위를 갖는 폴리옥사졸린으로 구성된 균으로부터 선택된 적어도 하나의 아미노카복실산, 및 c1 내지 c6로 이루어진 혼합물로 구성된 균으로부터 선택된 성분, 및 D) d1) 에스테르 형성을 할 수 있는 적어도 3개의 기를 갖는 적어도 하나의 화합물, d2) 적어도 하나의 이소시아네이트, 및 d3) 적어도 하나의 디비닐 에테르, 및 d1) 내지 d3)으로 이루어진 혼합물로 구성된 균으로부터 선택된 성분으로 구성된 균으로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 성분을 함유하는 폴리에스테르가 포함된다:

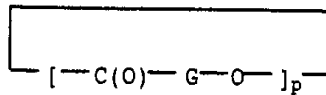
화학식 I



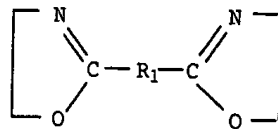
화학식 IIa



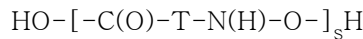
화학식 IIb



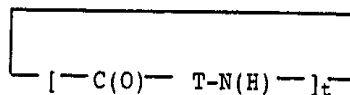
화학식 III



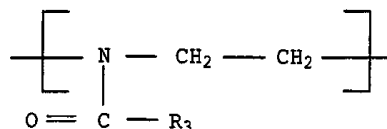
화학식 IVa



화학식 IVb



화학식 V



상기 식에서,

n은 2, 3 또는 4이고,

m은 2 내지 250의 정수이며,

p는 1 내지 1500의 정수이고,

r은 1 내지 4의 정수이며,

G는 페닐렌, $-(CH_2)_q-$ (여기에서 q는 1 내지 5의 정수이다), $-C(R)H-$ 및 $-C(R)HCH_2$ (여기에서 R은 메틸 또는 에틸이다)로 구성된 군으로부터 선택된 래디칼이고,

R^1 은 단일결합, $(CH_2)_z$ 알킬렌 (여기에서 z는 2, 3 또는 4이다) 또는 페닐렌이며,

s는 1 내지 1500의 정수이고,

t는 1 내지 4의 정수이며,

T는 페닐렌, $-(CH_2)_n-$ (여기에서 n은 1 내지 12의 정수이다), $-C(R^2)H-$ 및 $-C(R^2)HCH_2$ (여기에서 R^2 는 메틸 또는 에틸이다)로 구성된 군으로부터 선택된 래디칼이고,

R^3 은 수소, C_1-C_6 -알킬, C_5-C_8 -사이클로알킬, 비치환되거나 3개 이하의 C_1-C_4 -알킬 치환체를 갖는 페닐, 또는 테트라하이드로푸릴이다.

바람직한 반방향족 폴리에스테르에서 산 성분 A는 30 내지 70 mol%, 특히는 40 내지 60 mol%의 a1 및 30 내지 70 mol%, 특히는 40 내지 60 mol%의 a2를 함유한다.

사용되는 각각의 지방족 및 지환족 산 또는 상응하는 유도체 a1은 상기 언급한 것일 수 있다. 특히 바람직한 것은 아디프산 또는 세바크산, 또는 이들 각각의 에스테르-형성 유도체, 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이다. 아디프산 또는 그의 에스테르-형성 유도체, 예를들어 그의 알킬 에스테르 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

방향족 디카복실산 a2는 일반적으로 8 내지 12개의 탄소원자, 바람직하게는 8개의 탄소원자를 갖는 것, 예를들어 테레프탈산, 이소프탈산, 2,6-나프토산 및 1,5-나프토산, 및 또한 그의 에스테르-형성 유도체이다. 이들의 특정한 예는 디- C_1-C_6 -알킬 에스테르, 예를들어 디메틸, 디에틸, 디-n-프로필, 디이소프로필, 디-n-부틸, 디이소부틸, 디-tert-부틸, 디-n-펜틸, 디이소펜틸 또는 디-n-헥실 에스테르이다. 디카복실산 a2의 무수물도 또한 적합한 에스테르-형성 단위이다.

그러나, 원칙적으로는 더 큰 수의 탄소원자, 예를들어 20개 이하의 탄소원자를 갖는 방향족 디카복실산 a2를 사용할 수도 있다.

방향족 디카복실산 또는 이들의 에스테르-형성 유도체 a2는 개별적으로 또는 이들 중의 두 개 또는 그 이상의 혼합물로서 사용될 수 있다. 테레프탈산 또는 디메틸 테레프탈레이트와 같은 그의 에스테르-형성 유도체를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

설포네이트기를 함유하는 사용된 화합물은 통상적으로 설포네이트-함유 디카복실산 또는 그의 에스테르-형성 유도체의 알칼리금속 염 또는 알칼리토금속 염, 바람직하게는 5-설포이소프탈산의 알칼리금속 염 또는 이들의 혼합물, 특히 바람직하게는 나트륨 염이다.

바람직한 구체예들 중의 하나에서, 산 성분 A는 40 내지 60 mol%의 a1, 40 내지 60 mol%의 a2 및 0 내지 2 mol%의 a3를 함유한다. 또 다른 바람직한 구체예에서, 산 성분 A는 40 내지 59.9 mol%의 a1, 40 내지 59.9 mol%의 a2 및 0.1 내지 1 mol%의 a3, 특히는 40 내지 59.8 mol%의 a1, 40 내지 59.8 mol%의 a2 및 0.2 내지 0.5 mol%의 a3를 함유한다.

디올 B는 일반적으로 2 내지 12 개의 탄소원자, 바람직하게는 4 내지 6개의 탄소원자를 갖는 분지되거나 선형인 알칸디올로 구성된 군, 또는 5 내지 10개의 탄소원자를 갖는 사이클로알칸디올로 구성된 군으로부터 선택된다.

적합한 알칸디올의 예는 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 2,4-디메틸-2-에틸-1,3-헥산디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 2-에틸-2-부틸-1,3-프로판디올, 2-에틸-2-이소부틸-1,3-프로판디올 및 2,2,4-트리메틸-1,6-헥산디올, 특히는 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올 또는 2,2-디메틸-1,3-프로판디올 (네오펜틸 글리콜); 사이클로펜탄디올, 1,4-사이클로헥산디올, 1,2-사이클로헥산디메탄올, 1,3-사이클로헥산디메탄올, 1,4-사이클로헥산디메탄올 또는 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올이다. 다양한 알칸디올의 혼합물이 사용될 수도 있다.

과량의 산기 또는 OH 말단기가 필요한 지 여부에 따라 성분 A나 성분 B가 과량으로 사용될 수 있다. 한가지 바람직한 구체예에서, 사용된 성분 A와 B의 몰비는 0.4:1 내지 1.5:1, 바람직하게는 0.6:1 내지 1.1:1이다.

성분 A 및 B 이외에도, 필름 또는 코팅의 기본이 되며 신규한 방법에서 사용될 수 있는 폴리에스테르는 다른 성분들을 함유할 수 있다.

바람직하게 사용되는 디하이드록시 화합물 c1은 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 및 폴리테트라하이드로푸란 (폴리THF), 특히 바람직하게는 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜 및 폴리에틸렌 글리콜이며, 이들의 혼합물이 사용될 수도 있고, 다양한 변수 n (화학식 I 참조)을 갖는 화합물, 예를들어 그 자체가 공지된 중합방법을 사용하고 우선 에틸렌옥사이드와 중합시킨 다음에 프로필렌 옥사이드와 중합시킴으로써 수득할 수 있는 프로필렌 단위 (n=3)를 함유하는 폴리에틸렌 글리콜, 특히 바람직하게는 다양한 변수 n을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 (여기에서는 에틸렌옥사이드로부터 형성된 단위가 주성분이다)을 기본으로 하는 중합체도 마찬가지로 사용될 수 있다. 폴리에틸렌 글리콜의 물질량 (M_n)은 일반적으로 250 내지 8000 g/mol, 바람직하게는 600 내지 3000 g/mol의 범위 내에서 선택된다.

바람직한 한가지 구체예에서 반방향족 폴리에스테르를 제조하기 위해서는 예를들어, B 및 c1의 몰량을 기준으로하여 15 내지 98 mol%, 바람직하게는 60 내지 99.5 mol%의 디올 B 및 0.2 내지 85 mol%, 바람직하게는 0.5 내지 30 mol%의 디하이드록시 화합물 c1이 사용될 수 있다.

한가지 바람직한 구체예에서, 사용된 하이드록시카복실산 c2)는 글리콜산, D-, L- 또는 D,L-락트산, 6-하이드록시헥사노산, 이들의 사이클릭 유도체, 예를들어 글리콜리드 (1,4-디옥산-2,5-디온), D- 또는 L-디락티드 (3,6-디메틸-1,4-디옥산-2,5-디온), p-하이드록시벤조산, 또는 그밖의 이들의 올리고머 및 중합체, 예를들어 3-폴리하이드록시부티르산, 폴리하이드록시발레르산, 폴리락티드 (예를들어, EcoPAL™ (Cargill)의 형태), 또는 그밖에 3-폴리하이드록시부티르산과 폴리하이드록시발레르산의 혼합물 (후자는 제네카 (Zeneca)로부터 Biopol™로 입수할 수 있다), 및 반방향족 폴리에스테르를 제조하기 위해서 특히 바람직하게는 그의 저분자량 및 사이클릭 유도체이다.

사용될 수 있는 하이드록시카복실산의 양은 예를들어 A 및 B의 양을 기준으로 하여 0.01 내지 50 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 40 중량%이다.

본 발명의 목적에 따라, 또한 4-아미노메틸사이클로헥산메탄올을 포함하는 사용되는 아미노-C₂-C₁₂ 알칸올 또는 아미노-C₅-C₁₀ 사이클로알칸올은 바람직하게는 아미노-C₂-C₆ 알칸올, 예를들어 2-아미노에탄올, 3-아미노프로판올, 4-아미노부탄올, 5-아미노펜탄올 또는 6-아미노헥산올, 또는 그밖의 아미노-C₅-C₆ 사이클로알칸올, 예를들어 아미노사이클로펜탄올 및 아미노사이클로헥산올, 또는 이들의 혼합물이다.

사용되는 디아미노-C₁-C₈ 알칸올은 바람직하게는 디아미노-C₄-C₆ 알칸, 예를들어 1,4-디아미노부탄, 1,5-디아미노펜탄 또는 1,6-디아미노헥산 (헥사메틸렌디아민, HMD)이다.

한가지 바람직한 구체예에서 반방향족 폴리에스테르를 제조하기 위해서는 B, c3 및 c4의 몰량을 기준으로 하여 0.5 내지 99.5 mol%, 바람직하게는 70 내지 98.0 mol%의 디올 성분 B, 0.5 내지 99.5 mol%, 바람직하게는 0.5 내지 50 mol%의 c3, 및 0 내지 50 mol%, 바람직하게는 0 내지 35 mol%의 c4가 사용될 수 있다.

상기 화학식 III의 2,2'-비스옥사졸린 c5는 일반적으로 문헌 (Angew. Chem. Int. Edit., Vol. 11 (1972), pp. 287-288)의 방법에 의해서 수득할 수 있다. 특히 바람직한 비스옥사졸린은 R¹이 단일결합, (CH₂)_q 알킬렌 (여기에서 q는 2, 3 또는 4 이다), 예를들어 메틸렌, 에탄-1,2-디일, 프로판-1,3-디일 또는 프로판-1,2-디일, 또는 페닐렌기인 화합물이다. 언급될 수 있는 특히 바람직한 비스옥사졸린은 2,2'-비스(2-옥사졸린), 비스(2-옥사졸리닐)메탄, 1,2-비스(2-옥사졸리닐)에탄, 1,3-비스(2-옥사졸리닐)프로판 및 1,4-비스(2-옥사졸리닐)부탄, 특히 1,4-비스(2-옥사졸리닐)벤젠, 1,2-비스(2-옥사졸리닐)벤젠 또는 1,3-비스(2-옥사졸리닐)벤젠이다.

반방향족 폴리에스테르의 제조시에는 예를들어, 각각의 경우에 성분 B1, c3, c4 및 c5의 총몰량을 기준으로 하여 70 내지 98 mol%의 B1, 30 mol% 이하의 c3 및 0.5 내지 30 mol%의 c4 및 0.5 내지 30 mol%의 c5가 사용될 수 있다. 또 다른 바람직한 구체예에서는 A와 B의 총중량을 기준으로 하여 0.1 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.2 내지 4 중량%의 c5가 사용될 수 있다.

사용되는 성분 c6은 천연 아미노카복실산일 수 있다. 이들에는 발린, 로이신, 이소로이신, 트레오닌, 메티오닌, 페닐알라닌, 트리프토판, 리신, 알라닌, 아르기닌, 아스파르탐산, 시스테인, 글루탐산, 글리신, 히스티딘, 프롤린, 세린, 티로신, 아스파라긴 및 글루타민이 포함된다.

상기 화학식 IVa 및 IVb의 바람직한 아미노카복실산은 s 가 1 내지 1000의 정수이고 t가 1 내지 4의 정수, 바람직하게는 1 또는 2이며, T가 페닐렌 및 -(CH₂)_n- (여기에서 n은 1, 5 또는 12이다)으로 구성된 군으로부터 선택된 것이다.

c6은 또한 상기 화학식 V의 폴리옥사졸린일 수도 있다. 그러나, c6은 또한 다양한 아미노카복실산 및(또는) 폴리옥사졸린의 혼합물일 수도 있다.

한가지 바람직한 구체예에서, 사용된 c6의 양은 성분 A 및 B의 총량을 기준으로하여 0.01 내지 50 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 40 중량%이다.

반방향족 폴리에스테르를 제조하기 위해서 필요에 따라 사용될 수 있는 그밖의 다른 성분들에는 에스테르 형성을 할 수 있는 적어도 3개의 기를 함유하는 화합물 d1이 포함된다.

화합물 d1은 바람직하게는 에스테르 결합을 생성시킬 수 있는 3 내지 10개의 작용기를 함유한다. 특히 바람직한 화합물 d1은 분자내에 이러한 형태의 작용기 3 내지 6개, 특히 3 내지 6개의 하이드록시기 및(또는) 카복실기를 갖는다. 언급될 수 있는 예는 타르타르산, 시트르산, 말레산; 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄; 펜타에리트리톨; 폴리에테르트리올; 글리세롤; 트리메신산; 트리멜리트산, 트리멜리트산 무수물; 피로멜리트산, 피로멜리트산 이무수물; 및 하이드록시이소프탈산이다.

화합물 d1의 일반적인 사용량은 성분 A를 기준으로하여 0.01 내지 5 mol%, 바람직하게는 0.05 내지 4 mol%이다.

사용되는 성분 d2는 이소시아네이트 또는 다양한 이소시아네이트의 혼합물이다. 예를들어, 방향족 또는 지방족 디이소시아네이트가 사용될 수 있다. 그러나, 더 고작용성 이소시아네이트가 사용될 수도 있다.

본 발명의 목적에 따르면, 방향족 디이소시아네이트 d2는 특히 톨릴렌 2,4-디이소시아네이트, 톨릴렌 2,6-디이소시아네이트, 디페닐메탄 2,2'-디이소시아네이트, 디페닐메탄 2,4'-디이소시아네이트, 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트, 나프틸렌 1,5-디이소시아네이트 또는 크시릴렌 디이소시아네이트이다.

이들 중에서, 특히 바람직한 것은 성분 d2로서 디페닐메탄 2,2'-, 2,4'- 및 4,4'-디이소시아네이트이다. 후자의 디이소시아네이트는 일반적으로 혼합물로서 사용된다.

또한 사용될 수 있는 3-환 이소시아네이트 d2는 트리(4-이소시아노페닐)메탄이다. 다환 방향족 디이소시아네이트는 예를들어, 단일- 또는 2-환 디이소시아네이트의 제조 중에 생성된다.

성분 d2는 또한 예를들어, 이소시아네이트기를 캡핑하기 위하여 성분 d2의 총중량을 기준으로 하여 종속적인 양, 예를들어 5 중량% 이하의 우레티온기를 함유할 수 있다.

바람직한 이소시아누레이트에는 지방족 이소시아누레이트, 예를들어 2 내지 20개의 탄소원자, 바람직하게는 3 내지 12개의 탄소원자를 갖는 알킬렌 디이소시아네이트 또는 사이클로알킬렌 디이소시아네이트, 예를들어 이소포론 디이소시아네이트로부터 유도되는 이소시아누레이트가 포함된다. 여기에서 알킬렌 디이소시아네이트는 선형이거나 분지될 수 있다. 특히 바람직한 것은 n-헥사메틸렌 디이소시아네이트를 기본으로 하는 디이소시아누레이트이다.

일반적으로 사용되는 성분 d2의 양은 A 및 B의 총몰량을 기준으로하여 0.01 내지 5 mol%, 바람직하게는 0.05 내지 4 mol%이다.

사용될 수 있는 디비닐 에테르 d3은 일반적으로 통상적이며 시판품을 이용할 수 있는 어떠한 디비닐 에테르라도 된다. 바람직한 것은 1,4-부탄디올 디비닐 에테르, 1,6-헥산디올 디비닐 에테르 또는 1,4-사이클로헥산디메탄올 디비닐 에테르 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이다.

바람직하게 사용되는 디비닐 에테르의 양은 A 및 B의 총중량을 기준으로 하여 0.01 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.2 내지 4 중량%이다.

바람직한 반방향족 폴리에스테르의 예는 다음의 성분들을 기본으로 한다:

A, B, d1

A, B, d2

A, B, d1, d2

A, B, d3

A, B, c1

A, B, c1, c3

A, B, c3, c4

A, B, c3, c4, c5

A, B, d1, c3, c5

A, B, c3, d3

A, B, c3, d1

A, B, c1, c3, d3

A, B, c2

이들 중에서, 특히 바람직한 것은 A, B 및 d1, 또는 A, B 및 d2, 또는 A, B, d1 및 d2를 기본으로 하는 반방향족 폴리에스테르이다. 또 다른 바람직한 구체예에서, 반방향족 폴리에스테르는 A, B, c3, c4 및 c5, 또는 A, B, d1, c3 및 c5를 기본으로 한다.

반방향족 폴리에스테르의 제조는 그 자체가 공지되어 있거나, 또는 그 자체가 공지된 방법, 예를들어 WO 96/15173에 제시된 방법에 의해서 수행될 수 있다.

바람직한 반방향족 폴리에스테르는 5000 내지 50,000 g/mol, 특히 10,000 내지 40,000 g/mol의 물질량 Mn과 50 내지 400 ml/g, 특히 100 내지 300 ml/g의 점도수 (*o*-디클로로벤젠/폐놀; 중량비 50/50, 중합체 0.5 중량%의 농도, 25°C에서 측정) 및 60 내지 170°C, 바람직하게는 80 내지 150°C의 용점을 특징으로 한다.

본 발명에 따르면, 조성물 Z에서 성분 Z₁로 사용되는 중합체는 중합체 조성물 Q의 기본인 중합체 Q₁과 상용성이 있다. 두 개의 중합체 성분은 일반적으로 성분들이 혼화성이거나, 하나의 중합체가 다른 중합체 성분에 용해하는 경향을 갖는다면, 상용성이 있는 것으로 이해된다 (참조, B. Vollmert, Grundriss der makromolekulen Chemie, Vol. IV, pp. 222 et seq., E. Vollmert Verlag 1979). 상용성을 결정하는 한가지 방법은 용해도 파라미터, 투명도 (optical clarity) 또는 유리전이온도에 있어서의 그들의 차이를 이용하거나, 분광학적 방법, 예를들어 NMR, IR 또는 형광 측정을 이용하거나, 또는 연무 (haze) 측정 또는 산란방법을 이용하는 것이다 (참조, 예를들어, L.A. Utracki "Polymer Alloys and Blends" pp. 34-42, New York 1989).

사용되는 중합체 Z₁은 중합체 조성물 Q에서 사용되는 것과 동일한 것이 바람직하다. 중합체 조성물 Q는 중합체 Q₁을 기본으로 하거나, 또는 다양한 중합체 Q₁의 혼합물을 기본으로 할 수 있다. 중합체 Q₁은 바람직하게는 Z₁에 대해 언급한 것이다.

신규한 방법에서 사용된 전분의 공급원 및 조성물은 매우 광범하게 변화할 수 있다. 여기에서 사용된 용어 전분에 포함되는 물질의 예는 주로 아밀로즈 및(또는) 아밀로펙틴으로부터 조성된 천연 또는 식물성 공급원의 폴리사카라이드이다. 전분은 예를들어, 감자, 쌀, 타피오카, 옥수수, 완두콩, 또는 밀, 귀리 또는 호밀 등의 곡물류와 같은 다양한 식물로부터 수득될 수 있다. 바람직한 것은 감자, 옥수수, 밀 또는 쌀로부터 제조되는 전분이다. 또한 상이한 공급원의 전분의 혼합물을 사용할 수도 있다. 특히 바람직한 전분에는 감자 전분이 포함된다. 그러나, 열가소적으로 가공할 수 있는 전분을 사용할 수도 있다. 이들에는 측쇄, 예를들어 에테르기를 통해서 또는 에스테르기를 통해서 전분에 결합된 측쇄를 갖는 전분이 포함된다.

분말상 전분을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 적합한 분말의 예는 300 내지 900 kg/m³의 벌크 밀도를 갖는 것이다. 바람직한 분말은 600 내지 800 kg/m³의 벌크 밀도를 갖는다. 분말은 일반적으로 분말을 기준으로 하여 2 내지 20 중량%의 물을 함유한다.

사용된 셀룰로스는 매우 다양한 공급원의 것일 수 있다. 예를들어, 리그닌을 함유하지 않는 목화화과 같은 공급원으로부터, 또는 리그닌을 함유하는 목재와 같은 공급원으로부터 유도된 셀룰로스를 사용할 수 있으며, 이 경우에 사용된 셀룰로스, 예를들어 목재 셀룰로스는 실질적으로 리그닌이 제거되어야 한다.

신규한 방법에서는 개질된 셀룰로스가 사용될 수도 있다. 본 발명의 목적에 따르면, 이들은 셀룰로스 에스테르 또는 셀룰로스 에테르이다. 이들 중에서 바람직한 것은 치환도가 2.5 이하인 것이다. 바람직한 치환체 래디칼은 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알카노일이다. 바람직한 셀룰로스 에스테르의 예는 셀룰로스 아세테이트, 셀룰로스 프로피오네이트, 셀룰로스 부티레이트, 셀룰로스 아세테이트 프로피오네이트 및 셀룰로스 아세테이트 부티레이트이다.

미세섬유 형태의 셀룰로스를 사용하는 것이 바람직하다. 섬유는 일반적으로 소량, 일반적으로는 섬유를 기준으로 하여 2 내지 12 중량%, 바람직하게는 2 내지 5 중량%의 물을 함유한다.

신규한 방법에서는 또한 다양한 전분 또는 다양한 셀룰로스의 혼합물, 또는 하나 또는 그 이상의 전분과 하나 또는 그 이상의 셀룰로스의 혼합물을 사용할 수도 있다.

조성물 Z는 성분 Z₃으로서 밀랍 또는 몬탄 에스테르 왁스를 포함한다. 본 발명에 따르면, 성분 Z₃은 또한 밀랍과 몬탄 에스테르 왁스의 혼합물일 수도 있다. 한가지 바람직한 구체예에서, Z₃은 밀랍이다. 밀랍은 오염물질로서 소량의 다른 왁스를 포함할 수도 있다. 그러나, Z₃으로서 사용된 밀랍은 바람직하게는 실질적으로 다른 왁스를 포함하지 않는다. Z₃으로서 사용된 밀랍은 다양한 기원의 것일 수 있으며, 따라서 다양한 조성을 가질 수 있다. 다양한 조성의 몬탄 에스테르 왁스도 마찬가지로 사용될 수 있다. 밀랍 및 몬탄 에스테르 왁스는 일반적으로 각각 60 내지 85°C, 바람직하게는 60 내지 65°C의 적점 (drop point), 15 내지 22의 산가, 및 85 내지 158, 바람직하게는 85 내지 105의 비누화값을 갖는다. 밀랍은 다양한 형태로, 예를들어 용융물로서 또는 입자로서 사용될 수 있다. 신규한 방법에서 사용되는 경우에 밀랍은 일반적으로 정제 (pastille)의 형태이다.

조성물 Z는 구성성분들을 바람직하게는 중합체 Z₁이 용융되는 온도범위 내에서, 예를들어 220 내지 260℃에서, 어떠한 형태의 혼합장치에서라도, 예를들어 하케 혼련기 (Haake kneaders)와 같은 혼련기 (kneader), 텀블링 믹서 (tumbling mixer) 또는 밴버리 믹서 (Banbury mixer)와 같은 믹서 (mixer), 또는 일축 스크류 압출기 (single-screw extruder) 및 바람직하게는 이축 스크류 압출기 (twin-screw extruder)와 같은 압출기에서 혼합시키고(시키거나) 균질화시킴으로써 제조할 수 있다. 성분들의 첨가순서는 변화시킬 수 있으며, 두가지 성분을 전혼합시킬 수 있거나, 또는 3가지 성분 모두를 함께 혼합시킬 수도 있다. 중합체 성분 Z₁을 초기 충전물로 하고, 이것을 용융시킨 다음에 상용화제 Z₂ 및 밀랍 Z₃을 첨가하는 것이 일반적으로 바람직하다. 여기에서는 Z₂와 Z₃의 혼합물을 첨가하는 것이 특히 바람직하다.

더구나, 조성물은 또한 지방 아미드, 특히 에루카미드, 지방산의 모노-, 디- 또는 트리글리세라이드, 특히 글리세롤 모노스테아레이트 또는 글리세롤 트리스테아레이트, 탈크, 중화제, 안정화제 또는 착색제와 같은 첨가제 Z₄를 포함할 수도 있으며, 여기에서 사용할 수 있는 안정화제의 예는 토코페롤 (비타민 E), 유기인 화합물, 모노-, 디- 또는 폴리페놀, 하이드로퀴논, 디아릴아민 또는 티오 에테르이다. 첨가할 수 있는 착색제의 예는 UV 안정화제, 안료, 카본블랙 또는 형광염료이다. 형광염료 중에서는 이온기를 함유하지 않으며 비스스티릴벤젠, 스틸벤, 벤즈옥시졸, 쿠마린 또는 피렌의 부류로부터, 특히는 시아노스티릴 화합물의 부류로부터 유도되는 광학증백제 (optical brightener)가 특히 바람직하다. 바람직한 구체예에서, 조성물 Z는 첨가제 Z₄로서 글리세롤 모노스테아레이트를 함유한다. 이들 그밖의 다른 첨가제의 첨가순서는 변화될 수 있으며, 예를들어 첨가제를 Z의 성분중의 하나와 전혼합시킬 수도 있다. 그러나, 이들은 또한 어느 정도는 전혼합시키거나, 어느 정도 또는 전부를 후에 도입시킬 수도 있다.

조성물 Z는 프리믹스 (매스터배치)로서, 존재하는 밀랍 및 다른 첨가제의 목적하는 최종농도에 도달하는데 필요한 양으로 중합체 조성물 Q에 첨가할 수 있거나, 또는 그 반대로 할 수 있다. 여기에서, 중합체 조성물 Q는 그들 자체가 상기 언급한 바와 같은 안정화제 또는 염료, 또는 그밖의 충전제 또는 보강제와 같은 첨가제를 포함할 수 있거나, 이들은 Z를 첨가한 후에 조성물 Q에 첨가될 수도 있다. 생분해성 중합체 조성물에서, Q 또는 그밖의 것에 존재할 수 있는 충전제 또는 보강제는 Z를 첨가한 후에 이들 조성물에 첨가할 수 있으며, 셀룰로즈 섬유, 사이잘 (sisal) 또는 헴프 (hemp) 와 같은 전분 또는 셀룰로즈이다. 그밖의 다른 적합한 첨가제의 예는 핵형성제로서 탄산칼슘, 황산칼슘 및 탈크이다.

한가지 바람직한 구체예에서, 신규한 방법에 의해서 제조된 중합체 조성물 Q는 중합체 조성물의 총중량을 기준으로 하여 0.1 내지 2 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1 중량%의 밀랍 또는 몬탄 에스테르 왁스 또는 이들의 혼합물, 및 또한 0.1 내지 50 중량%, 바람직하게는 1 내지 20 중량%의 첨가제, 예를들어 충전제, 보강제 또는 그밖의 다른 첨가제 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

신규한 방법의 잇점은 감소된 수투과성을 갖는 필름 또는 코팅을 제공하는 것이다. 또한, 필름 표면은 좋은 느낌을 갖는다. 신규한 방법의 또 다른 잇점은 중합체 조성물의 이송율 (conveying rate), 즉 압출기 스크류의 분당, 회전당, 처리량이 신규한 방법에 의해서 제조되지 않은 중합체 조성물의 경우보다 5 내지 15% 이상이라는 점이다.

실시에

시험방법:

용융용적지수 (melt volume index; MVI) [cm³/10']는 2.16 kg의 하중으로 190℃에서 DIN 53735 또는 ISO 1133에 따라 측정하였다.

인열강도 [N/mm²] (평행 및 수직 각각의 경우)는 S3A 눌린 아령형태 (stamped-out dumb bell-shaped)의 시험편을 사용하여 DIN 53504로 측정하였다 (50 mm 길이, 상부에서 8.5 mm의 최대 폭, 및 4 mm 시험 폭). 클램프 사이의 간격은 시험의 시작시에는 25 mm였으며, 시험편에 대한 인발율 (pull rate)은 100 mm/분이었다.

수증기 투과율 WVP [g · 100 μm · m⁻² · d⁻¹]는 ASTM F 1249 (시험장치: Mocon Permatran W 600)에 따른 캐리어-가스 (carrier-gas) 방법을 사용하여 측정하였다. 이 방법에서 필름을 통해서 확산하는 수증기 분자는 캐리어 가스 (무수 질소)에 의해서 수증기의 유량을 정량하는 적외선 검출기로 이송된다. 수증기의 유량을 사용하여 100 μm의 두께를 기본으로 하는 수증기 투과율을 측정한다.

적점 [℃]은 DIN 51801에 따른 우벨로드 (Ubbelohde) 방법에 의해서 측정하였다.

산가 [mg KOH/g]는 DIN 53402에 따라 측정하였다.

비누화값 [mg KOH/g]은 DIN 53401에 따라 측정하였다.

재료:

사용된 중합체 Z₁₁ 내지 Z₁₃은 1,4-부탄디올, 아디프산 및 테레프탈산 (몰비: 100:45:55)으로부터, 및 사용된 모든 단량체의 총중량을 기준으로 하여 0.1 중량%의 글리세롤 및 사용된 모든 단량체의 총중량을 기준으로 하여 0.5 중량%의 헥사메틸렌 디이소시아네이트로부터 구성되며, Z₁₁은 5 cm³/10', Z₁₂는 7 cm³/10', Z₁₃은 15 cm³/10'의 용융용적지수 (MVI)를 특징적으로 나타내는 폴리에스테르였다.

중합체 Z₁₁은 중합체 Q₁로 사용되었다.

사용된 상용화제는 분말상 감자전분 (백색)(Z₂₁) 또는 미세섬유 형태의 셀룰로즈 (Z₂₂)(셀룰로즈 함량이 99.5%이고 스크린 잔류물이 > 71 μm: 0.1%, > 32 μm: 3%인 마이크로섬유)였다. 비교를 위해서는 MVI가 25 cm³/10' (Zcomp₂₁)인 폴리카프로락톤, 및 분말상 탈크 (Zcomp₂₂)가 각각 사용되었다.

사용된 성분 Z₃₁은 정제 형태의 밀랍이었다. 밀랍은 63℃의 적점, 19.3의 산가, 75.3의 에스테르가 및 94.6의 비누화값을 가졌다.

조성물 Z의 제조

실시에 1 내지 5

폴리에스테르는 하케 혼련기 내에서 10분 동안, 150℃에서 어니일링시키고, 생성물 토크 (torque)를 측정하였다. 그 후에 상용화제와 혼합된 왁스를 가하고, 3분 후에 생성물 토크를 측정하였다. 여기에서 토크는 중합체 매트릭스에 대한 왁스의 통합의 척도이다. 토크의 강하 (fall-off)는 왁스에 의한 외부 윤활화에 기인하는 것이다. 결과는 표 1에 제시하였다.

비교실시에 1comp 및 2comp

실시에 1 내지 5에 기술된 실험을 상용화제를 사용하지 않고 반복해서 수행하였다. 생성된 펠릿은 왁스와 같은 느낌이었다. 냉각수는 비교적 대량의 왁스를 포함하였다.

[표 1]
조성물 Z의 제조

실시에 번호	상용화제		왁스 (중량%)	토크	
	형태	양 (중량%)		첨가 전의 폴리에스테르	첨가 후
1comp	-	-	5	640	5
2comp	-	-	10	620	5
1	Z ₂₁	5	10	600	520
2	Z ₂₁	10	15	770	440

3	Z ₂₂	5	5	670	590
4	Z ₂₂	10	10	680	450
5	Z ₂₂	15	15	670	390

실시예 6 내지 13

상용화제 Z₂₁ 및 Z₂₂를 각각 80℃에서 밀랍 Z₃₁과 전혼합시키고, 각각 폴리에스테르 Z₁₁ 및 Z₁₂에 첨가하였다. 처리는 표 2에 제시된 조건하에 압출기 (Werner & Pfleider ZSK 이축 스크류 압출기) 내에서 수행하였다. 그후 조성물을 수욕 냉각시키고 펠릿화하였다.

비교실시예 3comp 내지 7comp

밀랍 Z₃₁을 표 3에 제시된 조건하에 압출기 (Werner & Pfleider ZSK 이축 스크류 압출기) 내에서 폴리에스테르 Z₁₁ 및 Z₁₃과 각각 혼합하였다. 그후 조성물을 수욕 냉각시키고 펠릿화하였다.

비교실시예 8comp 내지 11comp

상용화제 Z₂₁ 및 Z₂₂ 대신에 각각 폴리카프로락톤 Zcomp₂₁ 및 탈크 Zcomp₂₂를 사용하여 실시예 6 내지 13을 반복해서 수행하였다. 실험조건 및 결과는 표 3에 제시하였다.

[표 2]
신규한 조성물 Z의 제조

조성물:	6	7	8	9	10	11	12	13	14
폴리에스테르	Z ₁₁	Z ₁₁	Z ₁₁	Z ₁₁	Z ₁₂	Z ₁₂	Z ₁₂	Z ₁₂	
Z ₂₁ [%]	5	10	-	-	2.5	5	10	20	1
Z ₂₂ [%]	-	-	5	10	-	-	-	-	
Zcomp ₂₁ [%]	-	-	-	-	-	-	-	-	
Zcomp ₂₂ [%]	-	-	-	-	-	-	-	-	
Z ₃₁ [%]	10	10	10	10	10	10	10	10	5
조건:									
압출기 ZSK	30	30	30	30	30	30	30	30	
처리온도 [℃]	130	130	130	130	130	130	130	130	
회전속도 [rpm]	200	200	200	200	200	200	200	200	
처리량 [kg/h]	10	10	10	10	5	5	5	5	
소견	c	c	c	c	c	c	c	c	

a) 수옥중의 왁스
 b) 매우 왁스상의 펠릿 표면
 c) a)도 아니고 b)도 아님

[표 3]
비교용 조성물의 제조

조성물:	3comp	4comp	5comp	6comp	7comp	8comp	9comp	10comp	11comp
폴리에스테르	Z ₁₁	Z ₁₁	Z ₁₃	Z ₁₁	Z ₁₁	Z ₁₁	Z ₁₁	Z ₁₁	Z ₁₁
Z ₂₁ [%]	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Z ₂₂ [%]	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Z _{comp21} [%]	-	-	-	-	-	5	10	-	-
Z _{comp22} [%]	-	-	-	-	-	-	-	5	10
Z ₃₁ [%]	5	5	5	5	11	10	10	10	10
조건:									
압출기 ZSK	25	40	40	30	30	30	30	30	30
처리온도 [°C]	130	130	130	130	130	130	130	130	130
회전속도 [rpm]	100	100	100	400	400	200	200	200	200
처리량 [kg/h]	5	5	5	10	10	10	10	10	10
소견	a,b	a,b	a,b	a,b	a,b	a,b	a,b	a,b	a,b
a) 수옥중의 왁스 b) 매우 왁스상의 펠릿 표면 c) a)도 아니고 b)도 아님									

중합체 조성물 Q의 제조 및 이로부터 필름의 생산

실시예 15 내지 19

실시예 10 내지 14의 조성물을 약 160°C에서 스크류 직경이 60 mm인 윈드몰러 앤드 홀셔 압출기 (Windmoller & Holscher extruder) 내에서 중합체 Q₁로 처리하여 중합체 조성물을 수득하였다. 실시예 14 내지 17의 중합체 조성물 각각을 중합체 조성물을 기준으로 하여 0.6 중량%의 미세한 탈크 및 0.2 중량%의 에루카미드와 혼합하였다. 중합체 조성물 18을 중합체 조성물을 기준으로 하여 0.2 중량%의 에루카미드와 혼합하였다. 중합체 조성물을 표 4에 제시된 조건하에서 사용하여 중공필름 (blow film)을 생산하고, 이것은 절단하여 플랫필름 (flat film)을 수득하였다.

비교실시예 12comp

중합체 Q₁ (0.2 중량%의 에루카미드 함유) 만을 사용하여 실시예 18을 반복 수행하였다.

신규한 필름은 밀랍을 포함하지 않는 필름과 비교하는 경우에도 우수한 인열강도를 갖는다. 단지 0.2 중량%의 밀랍 함량을 갖는 경우에도 신규한 필름의 수증기 투과율은 55% 까지 감소하였다.

12comp와 비교하여 이송율은 9% 까지 증가하였다.

[표 4]
중합체 조성물의 제조 및 필름의 생산

중합체 조성물:	15	16	17	18	19	12comp
조성물 번호	10	11	13	13	14	-
조성 [중량%]	2	2	2	2	2	0
Q1 ₁ [중량%]	98	98	98	98	98	100
필름 생산:						
출발속도 (take-off speed) [m/min]	17.2	17.2	17.2	17.1	9.0	9.0
팽창 성능	3.6	3.6	3.6	3.6	3.0	3.0
슬립 (slip)	우수	우수	우수	우수	우수	우수
$\sigma_{ }$ [N/mm ²]	33.2	32.7	29.9	29.1	28.5	33.1
σ_{\perp} [N/mm ²]	40.9	39.6	35.7	31.4	33.1	37.5
필름 두께 [μm]	20	20	21	20	47	49
WVP [$\text{g} \cdot 100 \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$]	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	35	78
느낌	a	a	a	a	a	???
n.m.: 측정하지 않음; a: 좋음						