

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2011-0063439 (43) 공개일자 2011년06월10일
(51) Int. Cl. <i>C08L 3/02</i> (2006.01) <i>C08L 3/04</i> (2006.01) <i>C08L 23/04</i> (2006.01) <i>C08L 33/04</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2011-7004710 (22) 출원일자(국제출원일자) 2009년07월31일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2011년02월28일 (86) 국제출원번호 PCT/AU2009/000979 (87) 국제공개번호 WO 2010/012041 국제공개일자 2010년02월04일 (30) 우선권주장 2008903922 2008년07월31일 오스트레일리아(AU)	(71) 출원인 트리스타노 피티와이 리미티드 오스트레일리아 빅토리아 3122 호손 737-741 버우드 로드 퍼시픽 타워 레벨 5 스위트 5-10 (72) 발명자 창평 천 중국 지양쑤 난징 지양닝 디스트릭트 에스디9 우이 가든 웨어즈 존 오스트레일리아 빅토리아 3196 이디스베일 3 에스플러네이드 레인 (74) 대리인 석혜선, 김용인

전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 열가소성 전분을 포함하는 조성물

(57) 요약

본 발명은 0.905g/cm^3 미만의 밀도를 가진 매우 낮은 밀도의 폴리에틸렌, 에틸렌 아크릴산 코폴리머 및 열가소성 전분 및/또는 이의 구성 성분을 포함하는 조성물에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

0.905g/cm³ 미만의 밀도를 가진 매우 낮은 밀도의 폴리에틸렌, 에틸렌 아크릴산 코폴리머 및 열가소성 전분 및/또는 이의 구성 성분을 포함하는 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

매우 낮은 밀도의 폴리에틸렌은 약 0.85g/cm³ 내지 0.905g/cm³의 밀도를 갖는 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

매우 낮은 밀도 폴리에틸렌, 에틸렌 아크릴산 코폴리머 및 열가소성 전분 및/또는 이의 구성 성분의 물리적 블렌드의 형태인 조성물.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

매우 낮은 밀도 폴리에틸렌, 에틸렌 아크릴산 코폴리머 및 열가소성 전분 및/또는 이의 구성 성분의 용융 처리 블렌드의 형태인 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 한 항에 있어서,

매우 낮은 밀도 폴리에틸렌은 약 5중량% 내지 약 25중량%의 양으로 존재하고, 에틸렌 아크릴산 코폴리머는 약 5중량% 내지 약 25중량%의 양으로 존재하고, 열가소성 전분 및/또는 이의 구성 성분은 약 50중량% 내지 약 80중량%의 양으로 존재하는 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

약 1중량% 내지 약 10중량%의 양으로 에틸렌 바이닐 아세테이트 코폴리머를 더 포함하는 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

0.905g/cm³ 초과와 밀도를 가진 하나 이상의 폴리에틸렌 폴리머를 더 포함하는 조성물.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

0.905g/cm³ 초과와 밀도를 가진 하나 이상의 폴리에틸렌 폴리머는 저밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌 및 고밀도 폴리에틸렌으로부터 선택되는 조성물.

청구항 9

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

0.905g/cm³ 초과와 밀도를 가진 하나 이상의 폴리에틸렌 폴리머는 약 5중량% 내지 약 20중량%의 양으로 존재하는 조성물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

스테아르산 칼슘, 스테르산, 스테아르산 마그네슘, 스테아르산 나트륨, 산화 폴리에틸렌, 올레아미드, 스테아르아미드 및 에루카미드로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 더 포함하는 조성물.

청구항 11

0.905g/cm^3 미만의 밀도를 가진 매우 낮은 밀도의 폴리에틸렌, 에틸렌 아크릴산 코폴리머 및 열가소성 전분 및/또는 이의 구성 성분을 포함하는 조성물을 용융 처리하는 단계를 포함하는 폴리올레핀과 열가소성 전분 블렌드 제조 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

매우 낮은 밀도 폴리에틸렌은 약 0.85g/cm^3 내지 0.905g/cm^3 의 밀도를 가지는 방법.

청구항 13

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서,

매우 낮은 밀도 폴리에틸렌은 약 5중량% 내지 약 25중량%의 양으로 존재하고, 에틸렌 아크릴산 코폴리머는 약 5중량% 내지 약 25중량%의 양으로 존재하고, 열가소성 전분 및/또는 이의 구성 성분은 약 50중량% 내지 약 80중량%의 양으로 존재하는 방법.

청구항 14

제 11 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

용융 처리될 조성물은 약 1중량% 내지 약 10중량%의 양으로 에틸렌 바이닐 아세테이트 코폴리머를 더 포함하는 방법.

청구항 15

제 11 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

용융 처리될 조성물은 0.905g/cm^3 초과 밀도를 가진 하나 이상의 폴리에틸렌 폴리머를 더 포함하는 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

0.905g/cm^3 초과 밀도를 가진 하나 이상의 폴리에틸렌 폴리머는 저밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌 및 고밀도 폴리에틸렌으로부터 선택되는 방법.

청구항 17

제 15 항 또는 제 16 항에 있어서,

0.905g/cm^3 초과 밀도를 가진 하나 이상의 폴리에틸렌 폴리머는 약 5중량% 내지 약 20중량%의 양으로 사용되는 방법.

청구항 18

제 11 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,

형성된 폴리올레핀과 열가소성 전분 블렌드는 0.905g/cm^3 초과 밀도를 가진 하나 이상의 폴리에틸렌 폴리머와 용융 처리되는 방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

형성된 폴리올레핀과 열가소성 전분 블렌드와 용융 처리되는 $0.905\text{g}/\text{cm}^3$ 초과 밀도를 가진 하나 이상의 폴리에틸렌 폴리머는 저밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌 및 고밀도 폴리에틸렌으로부터 선택되는 방법.

청구항 20

제 18 항 또는 제 19 항에 있어서,

형성된 폴리올레핀과 열가소성 전분 블렌드 및 $0.905\text{g}/\text{cm}^3$ 초과 밀도를 가진 하나 이상의 폴리에틸렌 폴리머는 각각 약 40중량% 내지 약 60중량% 및 약 40중량% 내지 약 60중량%의 양으로 함께 용융 처리되는 방법.

청구항 21

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하거나 조성물로 생산된 제품.

청구항 22

제 21 항에 있어서,

압출 제품 또는 주조 제품의 형태인 제품.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

필름의 형태인 제품.

청구항 24

제 11 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 따라 생산된 제품.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 열가소성 전분(TPS)을 포함하는 조성물에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 TPS와 폴리올레핀을 포함하는 조성물, 이를 제조하는 방법 및 이로부터 형성된 제품에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 지속가능성과 환경에 대한 강조는 항상 증가함에 따라, 재생가능한 생물학적으로 유도된 성분들로부터 유도되거나 이를 포함하는 폴리머 재료들을 개발하는 것에 대한 연구들이 상응하게 증가하였다.

[0003] 이런 폴리머 재료들을 개발하는 현재의 많은 연구는 전분과 같은 천연적으로 발생하는 바이오-폴리머들을 사용하는 것에 초점을 두고 있다. 전분은 재생 자원들(즉, 식물 제품)로부터 유도되고, 쉽게 구입할 수 있고 비교적 저렴하다는 점에서 매력적이다. 그러나, 천연 형태의 전분의 기계적 특성들은 석유 유도(즉, "합성") 폴리머들의 기계적 특성들과 비교해서 매우 나쁘다.

[0004] 전분의 기계적 특성들은 TPS를 형성하기 위해 다가 알콜과 같은 가소제와 용융 혼합함으로써 개선될 수 있다. 그러나, TPS의 개선된 기계적 특성들은 석유 유도 폴리머들의 기계적 특성들과 비교하여 여전히 비교적 나쁘다.

[0005] 따라서 전분 또는 TPS는 자기만으로는 석유 유도 폴리머들에 대한 실행가능한 대안으로 생각되지 않는다.

[0006] 전분과 석유 유도 폴리머들의 장점들을 유도하기 위해서, 상당한 금액 또는 연구가 이런 두 폴리머 재료들의 블렌드들(blends)을 개발하는 것에 집중되었다. 그러나, 일반적으로 소수성인 석유 유도 폴리머들과 비교적 친수성인 전분을 혼합하여 우수한 특성들을 가진 블렌드를 생산하는 것은 실제로는 어려운 것으로 입증되었다. 특히, 석유 유도 폴리머들로 전분 또는 TPS를 용융 처리하면 여러 상의 불연속 입자모양(multi-phase

discontinuous morphology)을 가진 폴리머 블렌드의 형성을 일으킨다. 이런 입자모양들은 통상적으로 불안정하고 높은 계면장력을 나타내고, 이와 같은 것은 종종 결과로 얻은 폴리머 블렌드의 적어도 기계적 특성들에 악영향을 준다.

[0007] 그럼에도 불구하고, 전분 또는 TPS 및 석유 유도 폴리머들의 유용한 블렌드가 개발되었다. 예를 들어, 폴리에스터/TPS 블렌드는 우수한 기계적 특성들을 나타내고 완전히 생분해될 수 있도록 제제화될 수 있다. 그러나, 폴리에스터 기질의 가수분해 민감성 때문에, 이들의 용도는 제한적일 수 있는데, 예를 들어, 이런 블렌드는 일반적으로 용융-재생에 적합하지 않다.

[0008] 폴리올레핀/TPS 블렌드(예를 들어, 폴리에틸렌/TPS 블렌드)가 개발되었다. 폴리올레핀 기질의 비-가수분해 민감성 때문에, 이런 블렌드는 이들의 폴리에스터/TPS 유사물보다 재생에 더욱 적합할 것으로 적어도 예상된다. 그러나, 폴리올레핀의 높은 소수성 특성과 TPS의 친수성 특성 사이의 고유한 비 상용성은 유용한 특성들을 가진 블렌드를 얻는데 문제가 있는 것으로 입증되었다.

[0009] US 6,605,657은 폴리올레핀/TPS 블렌드를 제조하는 방법을 개시하며, 비교적 수분 제거된 TPS가 제 1 압출 장치에서 제조되고 용융물로서 제 2 압출 장치에서 제조된 폴리올레핀 용융물과 혼합된다. 결과로 얻은 블렌드는 우수한 기계적 특성들을 나타낸다. 그러나, 적어도 블렌드를 제조하는 방법은 단점들이 없는 것은 아니다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] TPS와 석유 유도 폴리머들을 포함하는 폴리머 블렌드가 개발되었지만, 이런 블렌드 및/또는 이런 블렌드를 제조하는 방법과 관련된 하나 이상의 불이익 또는 단점을 다루거나 약화시키거나 유용한 다른 폴리머 블렌드 및/또는 이를 제조하기 위한 방법을 적어도 제공할 기회가 남아있다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 따라서 $0.905\text{g}/\text{cm}^3$ 미만의 밀도를 가진 매우 낮은 밀도의 폴리에틸렌, 에틸렌 아크릴산 코폴리머 및 열가소성 전분 및/또는 이의 구성 성분을 포함하는 조성물을 제공한다.

[0012] 본 발명에 따른 조성물들은 블렌드로서 폴리머 성분들 사이의 우수한 상용성을 나타내며 우수한 특성들을 나타내는 폴리머 제품들을 제공하는데 사용될 수 있다.

[0013] 일반적으로, 본 발명에 따른 조성물들은 약 5-25중량%의 매우 낮은 밀도의 폴리에틸렌(VLDPE), 약 5-25중량%의 에틸렌 아크릴산 코폴리머(EAA) 및 약 50-80중량% TPS 및/또는 이의 구성 성분들을 포함할 것이다.

[0014] 한 실시예에서, 조성물은 $0.905\text{g}/\text{cm}^3$ 초과와 밀도를 가진 하나 이상의 폴리에틸렌 폴리머를 더 포함한다. 그 경우에, $0.905\text{g}/\text{cm}^3$ 초과와 밀도를 가진 하나 이상의 폴리에틸렌 폴리머는 일반적으로 약 5-20중량%의 양으로 존재할 것이다.

[0015] $0.905\text{g}/\text{cm}^3$ 초과와 밀도를 가진 하나 이상의 폴리에틸렌 폴리머와 별개로 또는 이외에, 본 발명에 따른 조성물들은 에틸렌 바이닐 아세테이트 코폴리머(EVA)를 더 포함할 수 있다. 그 경우에, EVA는 일반적으로 약 1-10중량% 범위의 양으로 존재할 것이다.

[0016] 본 발명에 따른 조성물들은 조성물들의 선-용융 처리 형태(즉, 성분들의 물리적 블렌드) 및 후-용융 처리 형태(즉, 성분들의 통합 친밀 블렌드(integral intimate blend)) 모두를 포함한다. 그래도, 선-용융 처리 형태인 본 발명에 따른 조성물은 용융 처리 제품 속으로 뒤이어 용융 처리되는 유일한 목적을 위해 제조될 것을 알 것이다.

[0017] TPS는 본질적으로 선-용융 처리 조성물로 존재할 수 있고 또는 조성물의 용융 처리 동안 이의 구성 성분들로부터 직접(in situ)에서 제조되는 것이 유리할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 선-용융 처리 조성물은 VLDPE, EAA, TPS 및/또는 TPS의 구성 성분, 즉 전분 및 하나 이상의 가소제를 포함할 수 있다. 용융 처리되자마자, 조성물에서 전분 및 하나 이상의 가소제는 TPS로 변환될 것이고 결과로 얻은 용융 처리 조성물은 VLDPE, EAA 및 TPS를 포함할 것이다. 다시 말하면, 본 발명에 따른 후-용융 처리 조성물에서, 선-용융 처리 조성물에서 TPS의 임의의 구성 성분들은 용융 처리 동안 TPS로 실질적으로 변환될 것이라는 것이 목wjr이다.

- [0018] 본 발명은 또한 폴리올레핀 및 열가소성 전분 블렌드를 제조하는 방법을 제공하며, 이 방법은 $0.905\text{g}/\text{cm}^3$ 미만의 밀도를 가진 매우 낮은 밀도의 폴리에틸렌, 에틸렌 아크릴산 코폴리머, 및 열가소성 전분 및/또는 이의 구성 성분을 포함하는 조성물을 용융 처리하는 단계를 포함한다.
- [0019] 본 발명의 방법에 따라 용융 처리될 조성물은 $0.905\text{g}/\text{cm}^3$ 초과와 밀도를 가진 하나 이상의 폴리에틸렌 폴리머를 더 포함할 수 있다. $0.905\text{g}/\text{cm}^3$ 초과와 밀도를 가진 하나 이상의 폴리에틸렌 폴리머 이외에 또는 별개로, 본 발명의 방법에 따라 용융 처리될 조성물은 EVA를 포함할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 한 실시예에서, 폴리올레핀과 TPS 블렌드는 (1) 본 발명에 따라 제조된 폴리올레핀과 TPS 블렌드 및 (2) $0.905\text{g}/\text{cm}^3$ 초과와 밀도를 가진 하나 이상의 폴리에틸렌 폴리머를 함께 용융 처리함으로써 제조된다.
- [0021] 본 발명에 따라 용융 처리된 폴리머 조성물들은 수분에 대한 낮은 민감성, 인쇄가 잘 되는 표면, 전분의 높은 함량, % 신장률과 같은 우수한 기계적 특성과 같은 바람직한 특성들을 나타내고, 쉽게 용융-재생될 수 있다. 또한, 이런 특성들은 비교적 높은 TPS 함량으로 얻을 수 있고, 이것이 조성물에서 석유 유도 폴리머의 양을 최소화한다.
- [0022] 이론에 한정되지 않기를 바라며, 본 발명에 따른 조성물로 형성된 제품들의 우수한 특성들은 높은 상용화 형태로 TPS와 폴리에틸렌 성분을 제공하는 조성물의 능력으로부터 적어도 부분적으로 시작되는 것으로 생각된다. 본 발명의 일부 실시예들에서, 조성물의 TPS와 폴리에틸렌 성분은 안정한 연속 상 입자모양(co-continuous phase morphology)을 형성하는 것으로 생각된다.
- [0023] 본 발명의 다른 태양들은 이하에서 더 상세하게 기술된다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명의 내용 중에 포함되어 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 본 명세서에서 사용된 대로, TPS와 폴리에틸렌 상 영역의 내용에서 "연속 상 입자모양"이라는 표현은 상 영역을 통과하는 연속된 경로가 다른 상 영역 경계를 넘지 않고 모든 상 영역 경계들까지 늘어질 수 있는 기하학적 상태를 의미한다. 연속 상 입자모양이 "안정하다"는 것은 개개의 상 영역들이 용융 처리 동안 또는 그 후 융합을 견디는 것을 의미한다.
- [0026] 본 발명에 따른 조성물들은 $0.905\text{g}/\text{cm}^3$ 미만의 밀도를 가진 VLDPE를 포함한다. 일반적으로, VLDPE는 약 $0.85\text{g}/\text{cm}^3$ 내지 $0.905\text{g}/\text{cm}^3$, 예를 들어, 약 $0.88\text{g}/\text{cm}^3$ 내지 $0.905\text{g}/\text{cm}^3$ 의 밀도를 가질 것이다. VLDPE는 초 저밀도 폴리에틸렌(ULDPE)로 당업계에 공지되어 있고 일반적으로 에틸렌과 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐과 같은 하나 이상의 알파-올레핀의 코폴리머이다.
- [0027] VLDPE는 일반적으로 $190^\circ\text{C}/2.16\text{kg}$ 에서 약 $0.5\text{g}/10\text{분}$ 내지 약 $10\text{g}/10\text{분}$ 의 용융 지수를 가질 것이다.
- [0028] 본 발명에 따라 사용될 수 있는 적절한 VLDPE는 약 $0.904\text{g}/\text{cm}^3$ 의 밀도 및 $190^\circ\text{C}/2.16\text{kg}$ 에서 약 $4\text{g}/10\text{분}$ 의 용융 지수를 가진 에틸렌/옥텐 코폴리머 및 약 $0.884\text{g}/\text{cm}^3$ 의 밀도 및 $190^\circ\text{C}/2.16\text{kg}$ 에서 약 $0.7\text{g}/10\text{분}$ 의 용융 지수를 가진 에틸렌/부텐 코폴리머 및 약 $0.8985\text{g}/\text{cm}^3$ 의 밀도 및 $190^\circ\text{C}/2.16\text{kg}$ 에서 약 $5\text{g}/10\text{분}$ 의 용융 지수를 가진 에틸렌/부텐 코폴리머를 포함하나 이에 제한되지 않는다.
- [0029] 폴리에틸렌 폴리머의 밀도 또는 용융 지수에 대한 언급은 각각 ASTM D792 및 ASTM D1238에 따라 측정된 밀도 또는 용융 지수를 의미한다.
- [0030] 본 발명에 따른 조성물들은 EAA를 포함한다. 당업자는 EAA는 에틸렌과 아크릴산의 코폴리머인 것을 알 것이다. 일반적으로, 코폴리머의 아크릴산 함량은 약 5-20%, 예를 들어, 8-15%일 것이다. EAA는 일반적으로 $190^\circ\text{C}/2.16\text{kg}$ 에서 약 $10\text{g}/10\text{분}$ 내지 약 $20\text{g}/10\text{분}$ 의 용융 지수를 가질 것이다.
- [0031] 본 발명에 따라 사용하기 위한 VLDPE와 EAA의 적절한 등급은 구입할 수 있다.
- [0032] 본 발명에 따른 조성물들은 TPS 및 이의 구성 성분들을 더 포함한다. 당업자는 TPS는 하나 이상의 가소제를 포

합하는 전분의 파괴된 형태라는 것을 알 것이다. 따라서, 본 명세서에 사용된 대로, TPS의 내용에서 "이의 구성 성분들"이란 표현은 TPS를 제조하는데 사용되는 개별 성분들을 의미한다.

- [0033] 전분은 주로 식물들의 씨앗, 열매, 덩이줄기, 뿌리 및 줄기에서 주로 발견되고 1-4 탄소 위치에 글루코오스 결합에 의해 연결된 반복하는 글루코오스 기들로 구성된 천연 유도 폴리머이다. 전분은 두 형태의 알파-D-글루코오스 폴리머: 아밀로스, 약 1×10^5 의 분자량을 가진 실질적으로 선형인 폴리머; 아밀로펙틴, 약 1×10^7 의 분자량을 가진 가지가 많은 폴리머로 구성된다. 각각의 반복하는 글루코오스 단위는 통상적으로 3개의 유리 하이드록실기를 가져서, 폴리머에 친수성과 반응성 작용기들을 제공한다. 대부분의 전분은 20 내지 30% 아밀로오스 및 70 내지 80% 아밀로펙틴을 포함한다. 그러나, 전분의 출처에 따라, 아밀로오스 대 아밀로펙틴의 비율은 현저하게 변할 수 있다. 예를 들어, 일부 옥수수 잡종은 100% 아밀로펙틴(찰 옥수수 전분) 또는 50 내지 95%의 점진적으로 높은 아밀로오스 함량을 가진 전분을 제공한다. 전분은 주로 약 15중량%의 물 함량을 가진다. 그러나, 전분은 물 함량을 1% 아래로 감소하도록 건조될 수 있다.
- [0034] 전분은 통상적으로 약 15 내지 45%의 결정체를 가진 작은 과립들로 존재한다. 과립들의 크기는 전분의 출처에 따라 변할 수 있다. 예를 들어, 옥수수 전분은 약 $5\mu\text{m}$ 내지 약 $40\mu\text{m}$ 의 입자 크기 지름을 갖는 반면, 감자 전분은 통상적으로 약 $50\mu\text{m}$ 내지 약 $100\mu\text{m}$ 의 입자 크기 지름을 가진다.
- [0035] 전분의 "천연" 형태는 화학적으로 변형될 수 있다. 화학적으로 변형된 전분은 산화 전분, 에터화 전분, 에스터화 전분, 가교 전분 또는 이런 화학적 변형의 조합(예를 들어, 에터화 및 에스터화 전분)을 포함하나 이에 제한되지 않는다. 화학적으로 변형된 전분은 일반적으로 하나 이상의 시약과 전분의 하이드록실기를 반응시킴으로써 제조된다. 종종 치환도(DS)로 불리는 반응의 정도는 상응하는 천연 전분과 비교할 때 변형 전분의 물리화학적 특성들을 현저하게 변화시킬 수 있다. 천연 전분에 대한 DS는 0으로 지정되고 완전히 치환된 변형 전분의 경우 3까지 변할 수 있다. 치환기의 형태와 DS에 따라, 화학적으로 변형된 전분은 천연 전분에 비해 상당히 다른 친수성/소수성 특성을 나타낼 수 있다.
- [0036] 천연 전분 및 화학적으로 변형된 전분은 일반적으로 나쁜 열가소성 특성을 나타낸다. 이런 특성을 향상시키기 위해서, 전분은 당업계에 주지된 수단에 의해 TPS로 변환될 수 있다. 예를 들어, 천연 전분 또는 화학적으로 변형된 전분은 하나 이상의 가소제와 용융 처리될 수 있다. 다가 알콜들은 일반적으로 TPS의 제조에서 가소제로 사용된다.
- [0037] TPS의 중량%에 대한 언급은 따라서 TPS의 전분 및 가소제 구성 성분의 전체 질량을 포함하는 것을 의미한다.
- [0038] TPS가 유도될 수 있는 전분은 옥수수 전분, 감자 전분, 밀 전분, 대두 전분, 타피오카 전분, 고 아밀로오스 전분 또는 이의 조합을 포함하나 이에 제한되지 않는다.
- [0039] 전분이 화학적으로 변형되는 경우, 일반적으로 에터화되거나 에스터화될 것이다. 적절한 에터화 전분은 에틸기 및/또는 프로필기로 치환된 것들을 포함하나 이에 제한되지 않는다. 적절한 에스터화 전분은 액틸(actyl), 프로파노일(propanoyl) 및/또는 부타노일(butanoyl)기로 치환된 것들을 포함하나 이에 제한되지 않는다.
- [0040] 본 발명의 한 실시예에서, TPS를 제조하는데 사용된 전분은 $DS > 0.1$ 을 가진 옥수수 전분 또는 옥수수 전분 아세트산염이다.
- [0041] TPS는 일반적으로 하나 이상의 다가 알콜 가소제를 포함할 것이다. 적절한 다가 알콜은 글리세롤, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 에틸렌 다이글리콜, 프로필렌 다이글리콜, 에틸렌 트라이글리콜, 프로필렌 트라이글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 1,2-프로페인다이올, 1,3-프로페인다이올, 1,2-부테인다이올, 1,3-부테인다이올, 1,4-부테인다이올, 1,5-펜테인다이올, 1,6-헥세인다이올, 1,5-헥세인다이올, 1,2,6-헥세인트라이올, 1,3,5-헥세인트라이올, 네오-펜틸 글리콜, 트라이메틸올 프로페인, 펜타에리트리톨, 만니톨, 소르비톨 및 이의 아세테이트, 에톡실레이트 및 프로폭실레이트 유도체를 포함하나 이에 제한되지 않는다.
- [0042] 한 실시예에서, TPS는 글리세롤 및/또는 소르비톨 가소제를 포함한다.
- [0043] TPS의 가소제 함량은 일반적으로 전분 및 가소제 성분을 합한 질량에 대해 약 5중량% 내지 약 50중량%, 예를 들어, 약 10중량% 내지 약 40중량% 또는 약 10중량% 내지 약 30중량%일 것이다.
- [0044] 본 발명에 따른 조성물은 선-용융 처리 조성물(예를 들어, VLDPE, EAA 및 TPS 및/또는 이의 구성 성분의 물리적 블렌드) 또는 후-용융 처리 조성물(예를 들어, VLDPE, EAA 및 TPS의 통합 친밀 블렌드)의 형태로 제공될 수 있

다.

- [0045] 본 발명에 따른 조성물이 선-용융 처리 형태로 제공되는 경우, 조성물은 궁극적으로 용융 처리되도록 준비될 것이고 그 안에 개별 성분들의 용융 처리 블렌드를 형성할 것을 알 것이다. 이 경우에, TPS의 일부 또는 전부는 TPS를 제조하는데 사용된 구성 성분들(즉, 전분과 하나 이상의 가소제)로 대체되는 것이 유리할 수 있다. 특히, 전분 및 하나 이상의 가소제는 VLDPE, EAA 및 TPS를 포함하는 용융 처리 조성물을 생산하기 위해서 VLDPE 및 EAA의 존재하에서 용융 처리될 수 있다는 것이 발견되었다.
- [0046] 본 발명에 따른 조성물들은 약 5중량% 내지 약 25중량%, 예를 들어, 약 15중량%의 VLDPE, 약 5중량% 내지 약 25중량%, 예를 들어, 약 15중량%의 EAA 및 약 50중량% 내지 약 80중량%, 예를 들어, 약 70중량%의 TPS 및/또는 이의 구성 성분을 포함할 것이다.
- [0047] 본 발명에 따른 조성물이 TPS의 구성 성분을 포함하는 경우, 이런 성분들의 전체 질량은 본질적으로 TPS의 질량과 동일하다고 생각할 수 있고 따라서 약술한 TPS에 대한 동일한 중량% 범위를 이런 전체 성분들에 사용한다. TPS의 각각의 성분에 대한 상대 중량% 범위는 본 명세서에서 약술한다.
- [0048] 본 발명에 따른 조성물들은 $0.905\text{g}/\text{cm}^3$ 초과와 밀도를 가진 하나 이상의 폴리에틸렌 폴리머를 포함할 수 있다. 예를 들어, 조성물은 0.910 내지 $0.940\text{g}/\text{cm}^3$ 의 밀도를 갖는 것으로 일반적으로 간주하는 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)을 포함할 수 있다. LDPE의 적절한 등급은 $190^\circ\text{C}/2.16\text{kg}$ 에서 약 $0.2\text{g}/10\text{분}$ 내지 약 $7\text{g}/10\text{분}$ 의 용융 지수를 갖는 것을 포함하나 이에 제한되지 않는다.
- [0049] LDPE 이외에 또는 별개로, 조성물들은 $0.915\text{g}/\text{cm}^3$ 내지 $0.925\text{g}/\text{cm}^3$ 의 밀도를 갖는 것으로 일반적으로 간주하는 선형 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), $0.926\text{g}/\text{cm}^3$ 내지 $0.940\text{g}/\text{cm}^3$ 의 밀도를 갖는 것으로 일반적으로 간주하는 중밀도 폴리에틸렌(MDPE) 및/또는 $0.941\text{g}/\text{cm}^3$ 이상의 밀도를 갖는 것으로 일반적으로 간주하는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)을 포함할 수 있다.
- [0050] 본 발명에 따라 사용하기 위한 LDPE, LLDPE, MDPE 및 HDPE의 적절한 등급은 구입할 수 있다.
- [0051] 포함될 때, $0.905\text{g}/\text{cm}^3$ 초과와 밀도를 가진 하나 이상의 폴리에틸렌 폴리머는 약 5중량% 내지 약 20중량%의 양으로 조성물에 일반적으로 존재할 것이다.
- [0052] 예를 들어, 본 발명에 따른 조성물들은 약 10중량%의 VLDPE, 약 10중량%의 EAA, 약 65중량%의 TPS 및/또는 이의 구성 성분 및 약 15중량%의 LDPE를 포함할 수 있다.
- [0053] $0.905\text{g}/\text{cm}^3$ 초과와 밀도를 가진 하나 이상의 폴리에틸렌 폴리머 이외에 또는 별개로, 본 발명에 따른 조성물은 약 1중량% 내지 약 10중량%의 양으로 EVA를 포함할 수 있다.
- [0054] 예를 들어, 조성물은 약 10중량%의 VLDPE, 약 10중량%의 EAA, 약 65%의 TPS 및/또는 이의 구성 성분, 약 10중량%의 LDPE 및 약 5중량%의 EVA를 포함할 수 있다.
- [0055] 본 발명에 따른 조성물들은 하나 이상의 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0056] 이런 첨가제들은 충전제(예를 들어, 탄산칼슘, 활석, 점토(예를 들어, 몬트몰릴로나이트) 및 이산화티타늄); 안료; 정전기방지제; 및 처리 보조제(예를 들어, 스테아르산 칼슘, 스테아르산, 스테아르산 마그네슘, 스테아르산 나트륨, 산화 폴리에틸렌, 올레아미드, 스테아르아미드 및 에루카미드)를 포함할 수 있다.
- [0057] 일반적으로, 첨가제들은 약 0.5중량% 내지 약 2중량%의 양으로 사용될 것이다.
- [0058] 용융 처리 블렌드의 형태로 제공된 본 발명에 따른 조성물들은 본 발명의 방법에 따라 제조될 수 있다.
- [0059] 따라서, 본 발명에 따라 폴리올레핀 및 TPS 블렌드는 VLDPE, EAA 및 TPS 및/또는 이의 구성 성분을 포함하는 조성물을 용융 처리하여 제조된다.
- [0060] 용융 처리는 당업계에 주지된 기술들과 장비를 사용하여 수행될 수 있다. 일반적으로, 용융 처리는 단일 스크루 압출기, 한 쌍 스크루 압출기, 다른 다중 스크루 압출기 또는 파렐 연속 혼합기(Farrell continuous mixers)와 같은 연속 압출 장치를 사용하여 한다. 용융 처리는 조성물의 성분들 사이의 친밀한 혼합을 향상시키기 위해 충분한 시간 동안과 적절한 온도에서 수행된다. 당업자는 용융 처리는 일반적으로 적절한 온도 범위 내에서 수행되며 이 범위는 처리될 폴리머(들)의 특성에 따라 변할 것이라는 것을 알 것이다. 일반적으로, 본 발명에 따른

조성물들은 약 150℃ 내지 약 210℃의 온도에서 용융 처리될 것이다.

- [0061] 상기한 대로, 용융 처리될 조성물이 TPS의 구성 성분들을 포함하는 경우, 본 발명에 따른 방법은 용융 처리 동안 이런 성분들을 TPS로 유리하게 변환시킨다.
- [0062] 본 발명의 방법에 따라 용융 처리될 조성물은 고속 혼합기에서 물리적으로 먼저 혼합될 수 있다. 예를 들어, 이 방법은 먼저 전분, EAA, VLDPE 및 글리세롤 및/또는 소르비톨과 같은 하나 이상의 다가 알코올의 첨가 순서로 고속 혼합기에서의 혼합을 포함할 수 있다. $0.905\text{g}/\text{cm}^3$ 초과와 밀도를 가진 하나 이상의 폴리에틸렌 폴리머가 조성물에 사용될 때, 이들은 VLDPE 후 바로 첨가될 수 있다. EVA가 조성물에 사용되는 경우, 모든 폴리에틸렌 폴리머들이 첨가된 후 바로 첨가될 수 있다. 하나 이상의 첨가제가 조성물에 사용되는 경우, 하나 이상의 가소제 바로 직전에 첨가될 수 있다.
- [0063] 본 발명에 따른 조성물들이 $0.905\text{g}/\text{cm}^3$ 초과와 밀도를 가진 하나 이상의 폴리에틸렌 폴리머를 포함하는 경우, 이런 폴리에틸렌 성분(들)은 본 발명의 방법에 따라 용융 처리되는 조성물의 일부를 형성할 수 있거나 폴리에틸렌 성분의 일부 또는 전부는 제 2 용융 처리 단계의 일부로 주입될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 방법에 따라 제조된 폴리올레핀과 TPS 블렌드는 $0.905\text{g}/\text{cm}^3$ 초과와 밀도를 가진 폴리에틸렌 폴리머와 함께 뒤이어 혼합될 수 있고 이 혼합물은 다른 폴리에틸렌 폴리머를 블렌드 속에 포함하도록 용융 처리된다.
- [0064] 따라서, 본 발명의 한 실시예에서, 이 방법은 이렇게 형성된 폴리올레핀과 TPS 블렌드를 $0.905\text{g}/\text{cm}^3$ 초과와 밀도를 가진 하나 이상의 폴리에틸렌 폴리머로 용융 처리하는 것을 더 포함한다. 이 경우에, 약 40중량% 내지 약 60중량%의 이렇게 형성된 폴리올레핀과 TPS 블렌드는 일반적으로 약 60중량% 내지 약 40중량%의 $0.905\text{g}/\text{cm}^3$ 초과와 밀도를 가진 하나 이상의 폴리에틸렌 폴리머로 용융 처리될 것이다.
- [0065] 본 발명에 따른 폴리올레핀과 TPS 블렌드는 종래의 폴리올레핀/TPS 블렌드에 비해 여러 우수한 특성들을 나타내는 것으로 발견되었다. 예를 들어, 본 발명에 따른 블렌드는 높은(예를 들어, 약 40-50중량%) TPS 하중에서도 우수한 % 신장률을 나타낸다. 따라서 이 조성물로 형성된 필름들과 같은 제품들은 개선된 천공 및 인열 저항력을 나타낼 수 있다. 이 블렌드는 수분에 대해 감소된 민감성을 나타낼 수 있고 인쇄에 특히 적합한 표면은 코로나 처리와 같은 표면 변형 기술들로 처리되지 않는다. 특히, 블렌드는 표면 처리들을 받지 않고 습윤성 표면(예를 들어, 약 42-55 다인과 동일한 표면 곡성을 가짐)을 나타낼 수 있다. 따라서 조성물로 형성된 필름은 먼저 표면 처리되지 않고 인쇄될 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 블렌드는 용융-재생에 매우 적합하다.
- [0066] 본 발명에 따른 폴리올레핀과 TPS 블렌드는 필름들과 주조 제품들을 제조하는데 매우 적합하다. 이런 제품들은 패키징과 같은 여러 응용분야에서 쉽게 사용될 수 있다.
- [0067] 이론에 제한되지 않기를 바라며, 본 발명에 따른 블렌드에 의해 제공된 개선된 특성들은 적어도 부분적으로 매우 상용화된 블렌드의 TPS와 폴리에틸렌 상 영역 때문인 것으로 생각된다. 특히, TPS와 폴리에틸렌 상 영역은 연속 입자모양이 제공될 수 있다고 생각된다. 폴리에틸렌과 TPS 상 영역 사이의 상용화의 높은 등급은 EAA 및 TPS와 조합된 VLDPE의 독특한 블렌드로부터 얻는 것으로 생각된다.
- [0068] 본 발명의 실시예들은 다음 비 제한적인 예들을 참조하여 더 기술된다.
- [0069] **실시예들**
- [0070] 실시예 1
- [0071] 아래 표 1(조성물 A)에 나열된 성분들을 전분, EAA, VLDPE, LDPE, 스테아르산칼슘, 스테아르산, 글리세롤 및 소르비톨의 첨가 순서로 고속 혼합기에서 먼저 혼합하였다. 얻은 물리적 블렌드를 용융 프로파일 140/170/175/175/165/155 deg.C, 토크 < 80%, 스크루 속도 320-350rpm, -0.05bar의 진공 및 200kg/h의 출력을 가진 구멍이 있는 한 쌍 스크루 압출기에서 용융 처리하여 블렌드 A를 제조하였다. 그런 후에 50중량% 블렌드 A 및 50중량% LLDPE의 조성물로 발포하여 필름을 제조하였다. 얻은 필름은 만능 인장 검사 장치를 사용하여 검사하여 15 마이크론의 규격, 14 MPa에서 파손되는 인장 강도 및 > 200%의 신장률을 가졌다.

표 1

[0072]

조성물 A

성분	등급 및 제조사	양	%
옥수수 전분	등급: 식용 또는 산업용 1등급 제품 제조사: Shandong Zhucheng Starch Pty Ltd. 치환도: >0.1	50kg/100.8kg	49.60
글리세롤	등급: 비누화 글리세롤 또는 식물성 글리세롤 제조사: Nanjing Soap factory 순도: $\geq 96\%$ 용융점: >250deg.C	11kg/100.8kg	10.91
소르비톨	등급: 산업용 소르비톨 제조사: Jiangsu Luo'er Gaici Pty Ltd. 순도: $\geq 70\%$ 용융점: $\approx 100\text{deg.C}$	5kg/100.8kg	4.96
EAA	등급: Primacor 3340 제조사: DOW MFI: 10.5g/10mins(190deg.C, 2.16kg) 밀도: 0.938g/cm^3 9.5%의 아크릴산 함량을 가진 에틸렌-아크릴산 코폴리머	12kg/100.8kg	11.91
VLDPE	등급: Attane 4404 제조사: DOW MFI: 4g/10mins(190deg.C, 2.16kg) 밀도: 0.904g/cm^3	10kg/100.8kg	9.92
LDPE	등급: 1FTB 제조사: Beijing Yanshan Pty Ltd. MFI: 7g/10mins(190deg.C, 2.16kg) 밀도: 0.92g/cm^3	12kg/100.8kg	11.91
스테아르산	등급: 1801 제조사: Shanghai factory	0.5kg/100.8kg	0.49
스테아르산 칼슘	등급: 1801 제조사: Shanghai factory	0.3kg/100.8kg	0.30
전체		100.8kg	100%

[0073]

실시예 2

[0074]

아래 표 2(조성물 B)에 나열된 성분들을 전분, LDPE, VLDPE, EAA, 스테아르산칼슘, 스테아르산, 글리세롤 및 소르비톨의 첨가 순서로 고속 혼합기에서 먼저 혼합하였다. 얻은 물리적 블렌드를 용융 프로파일 140/170/175/175/165/155 deg.C, 토크 < 80%, 스크루 속도 320-350rpm, -0.05bar의 진공 및 200kg/h의 출력을 가진 구멍이 있는 한 쌍 스크루 압출기에서 용융 처리하여 블렌드 B를 제조하였다. 그런 후에 블렌드 B를 사용하여 발포하여 필름을 제조하였다. 얻은 필름은 만능 인장 검사 장치를 사용하여 검사하여 10 MPa에서 파손되는 인장 강도 및 > 250%의 신장률을 가졌다. 필름은 우수한 블로킹방지 및 정전기방지 특성을 나타내었다.

표 2

[0075]

조성물 B

성분	등급 및 제조사	양	%
옥수수 전분	등급: 식용 또는 산업용 1등급 제품 제조사: Shandong Zhucheng Starch Pty Ltd. 치환도: >0.1	42kg/100.8kg	41.66

글리세롤	등급: 비누화 글리세롤 또는 식물성 글리세롤 제조사: Nanjing Soap factory 순도: $\geq 96\%$ 용융점: $>250\text{deg.C}$	11kg/100.8kg	10.91
소르비톨	등급: 산업용 소르비톨 제조사: Jiangsu Luo'er Gaici Pty Ltd. 순도: $\geq 70\%$ 용융점: $\approx 100\text{deg.C}$	10kg/100.8kg	9.92
EAA	등급: Primacor 3340 제조사: DOW MFI: 10.5g/10mins(190deg.C, 2.16kg) 밀도: 0.938g/cm^3 9.5%의 아크릴산 함량을 가진 에틸렌-아크릴산 코폴리머	12kg/100.8kg	11.91
VLDPE	등급: Attane 4404 제조사: DOW MFI: 4g/10mins(190deg.C, 2.16kg) 밀도: 0.904g/cm^3	10kg/100.8kg	9.92
LDPE	등급: 1FTB 제조사: Beijing Yanshan Pty Ltd. MFI: 7g/10mins(190deg.C, 2.16kg) 밀도: 0.92g/cm^3	15kg/100.8kg	14.89
스테아르산	등급: 1801 제조사: Shanghai factory	0.5kg/100.8kg	0.49
스테아르산 칼슘	등급: 1801 제조사: Shanghai factory	0.3kg/100.8kg	0.30
전체		100.8kg	100%

[0076] 실시예 3

[0077] 아래 표 3(조성물 C)에 나열된 성분들을 전분, EAA, VLDPE, EVA, LDPE, 스테아르산칼슘, 스테아르산, 글리세롤 및 소르비톨의 첨가 순서로 고속 혼합기에서 먼저 혼합하였다. 얻은 물리적 블렌드를 용융 프로파일 140/165/170/170/170/155 deg.C, 토크 < 80%, 스크루 속도 320-350rpm, -0.05bar의 진공 및 200kg/h의 출력을 가진 구멍이 있는 한 쌍 스크루 압출기에서 용융 처리하여 블렌드 C를 제조하였다. 블렌드 C를 통상적인 발포제 마스터배치로 용융 처리함으로써 발포체를 형성하였다. 얻은 발포체는 부드러운 발포체 포장 재료로서 적합하고 우수한 부드러움과 부드러운 터치 특성을 가진다.

표 3

[0078] 조성물 C

성분	등급 및 제조사	양	%
옥수수 전분	등급: 식용 또는 산업용 1등급 제품 제조사: Shandong Zhucheng Starch Pty Ltd. 치환도: >0.1	50kg/105.8kg	47.23
글리세롤	등급: 비누화 글리세롤 또는 식물성 글리세롤 제조사: Nanjing Soap factory 순도: $\geq 96\%$ 용융점: $>250\text{deg.C}$	11kg/105.8kg	10.42
소르비톨	등급: 산업용 소르비톨 제조사: Jiangsu Luo'er Gaici Pty Ltd. 순도: $\geq 70\%$ 용융점: $\approx 100\text{deg.C}$	5kg/105.8kg	4.72

EAA	등급: Primacor 3340 제조사: DOW MFI: 10.5g/10mins(190deg.C, 2.16kg) 밀도: 0.938g/cm ³ 9.5%의 아크릴산 함량을 가진 에틸렌-아크릴산 코폴리머	12kg/105.8kg	11.34
ULDPE	등급: Attane 4404 제조사: DOW MFI: 4g/10mins(190deg.C, 2.16kg) 밀도: 0.904g/cm ³	10kg/105.8kg	9.45
LDPE	등급: 1FTB 제조사: Beijing Yanshan Pty Ltd. MFI: 7g/10mins(190deg.C, 2.16kg) 밀도: 0.92g/cm ³	11kg/105.8kg	10.42
EVA	등급: 14-2, V4110J 제조사: Beijing Yanshan Pty Ltd., Yangzi Pty Ltd. MFI: 2g/10mins(190deg.C, 2.16kg) 밀도: 0.93g/cm ³	6kg/105.8kg	5.67
스테아르산	등급: 1801 제조사: Shanghai factory	0.5kg/105.8kg	0.47
스테아르산 칼슘	등급: 1801 제조사: Shanghai factory	0.3kg/105.8kg	0.28
전체		105.8kg	100%

[0079] 실시예 4

[0080] 블렌드 B를 20중량% LDPE(용융 지수 0.3g/10mins 및 0.922g/cm³의 밀도)로 용융 처리하였고 0.380mm 두께의 시트로 성형하였다. 얻은 시트는 첨상 시트(cuspated sheet)로 가열 성형하였다.

[0081] 실시예 5

[0082] 블렌드 B를 50 마이크론 필름으로 발포하였고 6kg의 짐 운반 용량을 가진 쇼핑백으로 변형하였다. 이 백은 HDPE로 제조된 백과 필적할만한 인열, 인장 및 신장 특성을 갖는 것을 발견하였다. 필름은 종래의 공정을 사용하여 코로마 선-처리 없이 쉽게 인쇄될 수 있다.

[0083] 실시예 6

[0084] 블렌드 B를 10중량% HDPE로 용융 처리하였고 쇼핑백 용도로 사용하는데 적절한 필름으로 발포하였다. 얻은 필름은 블렌드 B로 제조한 필적할만한 필름보다 100% 더 단단하다는 것을 발견하였다.

[0085] 본 명세서와 다음 청구항 전체에서, 내용이 달리 요구하지 않는 한, "포함하다"라는 단어는 언급된 정수 또는 단계 또는 정수 또는 단계의 그룹을 포함하는 것을 암시하나 임의의 다른 정수 또는 단계 또는 정수 또는 단계의 그룹을 배제하는 것은 아니라고 이해해야 할 것이다.

[0086] 본 명세서에서 임의의 선행 공보(또는 이로부터 얻은 정보) 또는 공지된 임의의 내용에 대한 언급은 선행 공보(또는 이로부터 얻은 정보) 또는 공지된 내용이 본 명세서가 관련되는 기술 분야에서 일반적인 지식의 일부를 구성한다는 것을 인정 또는 허용 또는 어떤 형태의 주장이 아니며 이렇게 해석해서는 안 된다.