



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년12월06일

(11) 등록번호 10-2334602

(24) 등록일자 2021년11월30일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08J 3/00* (2006.01) *C08J 3/20* (2006.01)  
*C08K 7/00* (2006.01) *C08L 23/08* (2006.01)  
*C08L 67/04* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*C08J 3/005* (2013.01)  
*C08J 3/20* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7006223
- (22) 출원일자(국제) 2014년06월06일  
 심사청구일자 2019년05월09일
- (85) 번역문제출일자 2016년03월08일
- (65) 공개번호 10-2016-0042974
- (43) 공개일자 2016년04월20일
- (86) 국제출원번호 PCT/IB2014/062037
- (87) 국제공개번호 WO 2015/019203  
 국제공개일자 2015년02월12일
- (30) 우선권주장  
 61/863,936 2013년08월09일 미국(US)  
 61/907,592 2013년11월22일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌  
 US20120040582 A1\*  
 (뒷면에 계속)

- (73) 특허권자  
 킴벌리-클라크 월드와이드, 인크.  
 미국 위스콘신주 54956 니나 원체스터 로드 2300
- (72) 발명자  
 토폴카라에브, 바실리, 에이.  
 미합중국 54956 위스콘신 니나 원체스터 로드 2300  
 매케네니, 라이언, 제이  
 미합중국 54956 위스콘신 니나 원체스터 로드 2300  
 스콜, 네일, 티.  
 미합중국 54956 위스콘신주 니나 원체스터 로드 2300
- (74) 대리인  
 양영준, 류현경

전체 청구항 수 : 총 31 항

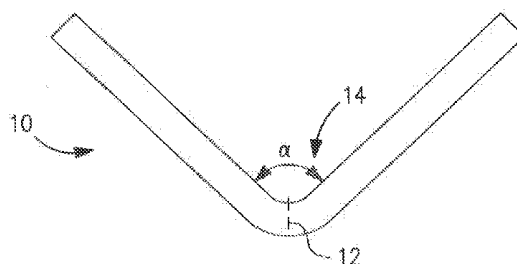
심사관 : 김수미

(54) 발명의 명칭 **형상 보유 특성을 구비한 연성 중합체 물질**

### (57) 요약

하나 이상의 각도 변위를 가지는 3차원 구성을 갖는 형상화된 중합체 물질을 제공한다. 중합체 물질은 매트릭스 중합체를 포함하는 연속상을 함유하는 열가소성 조성물로부터 형성된다. 마이크로나노 첨가제 및 나노나노 첨가제가 이산 도메인의 형태로 연속상 내부에 분산되어 있고, 다공성 망이 물질 내에 정의된다.

**대표도** - 도2



(52) CPC특허분류

*C08K 7/00* (2013.01)  
*C08L 23/08* (2013.01)  
*C08L 67/04* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020040019358 A  
KR1020140123060 A  
W02012020336 A2  
W02012147529 A1  
US20140044954 A1

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하나 이상의 각도 변위를 가지는 3차원 구성을 갖는 형상화된 중합체 물질로, 여기서 상기 중합체 물질은 매트릭스 중합체를 포함하는 연속상을 포함하는 열가소성 조성물로부터 형성되고, 여기서 중합체 마이크로나노포 첨가제 및 중합체 나노나노포 첨가제가 이산 도메인의 형태로 상기 연속상 내에 분산되어 있고, 여기서 다공성 망이 상기 물질 내에 정의되며,

여기서 중합체 마이크로나노포 첨가제는 열가소성 조성물의 중량을 기준으로 1중량% 내지 20중량%의 양으로 존재하고,

중합체 나노나노포 첨가제는 열가소성 조성물의 중량을 기준으로 0.01중량% 내지 15중량%의 양으로 존재하고,

다공성 망은 800nm 이하의 평균 단면 치수를 갖는 복수의 나노포어(nanopore)를 포함하고,

나노나노포 첨가제의 이산 도메인은 1 내지 500nm의 평균 단면 치수를 가지며,

마이크로나노포 첨가제의 이산 도메인은 0.5 내지 50  $\mu\text{m}$ 의 평균 단면 치수를 가지며,

형상화된 중합체 물질은 0.1 내지 1의 굽힘 보유 지수 및/또는 비틀림 보유 지수를 나타내는, 형상화된 중합체 물질.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 각도 변위는  $5^\circ$  내지  $250^\circ$ 의 범위인, 형상화된 중합체 물질.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 3차원 구성은 다수의 각도 변위를 가지는, 형상화된 중합체 물질.

#### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 중합체 물질은 굴곡되는, 형상화된 중합체 물질.

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 중합체 물질은 비틀어지는, 형상화된 중합체 물질.

#### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 물질은 0.2 내지 0.95의 굽힘 보유 지수 및/또는 비틀림 보유 지수를 나타내는, 형상화된 중합체 물질.

#### 청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 물질의 평균 포어 부피는  $\text{cm}^3$  당 15% 내지 80%인, 형상화된 중합체 물질.

#### 청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 물질의 밀도는  $1.2\text{g}/\text{cm}^3$  이하인, 형상화된 중합체 물질.

#### 청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 물질의 탄성계수는 2500MPa 이하인, 형상화된 중합체 물질.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 다공성 망은 10 내지 100nm의 평균 단면 치수를 가지는 복수의 나노포어를 포함하는, 형

상화된 중합체 물질.

#### 청구항 11

제10항에 있어서, 상기 나노포어는 상기 물질의 총 포어 부피의 20부피% 이상을 구성하는, 형상화된 중합체 물질.

#### 청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 다공성 망은 마이크로포어를 더 포함하는, 형상화된 중합체 물질.

#### 청구항 13

제12항에 있어서, 상기 마이크로포어의 종횡비는 1 내지 30인, 형상화된 중합체 물질.

#### 청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 연속상은 상기 열가소성 조성물의 60중량% 내지 99중량%을 구성하는, 형상화된 중합체 물질.

#### 청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 매트릭스 중합체는 폴리에스테르 또는 폴리올레핀을 포함하는, 형상화된 중합체 물질.

#### 청구항 16

제15항에 있어서, 상기 폴리에스테르는 0℃ 이상의 유리 전이 온도를 갖는, 형상화된 중합체 물질.

#### 청구항 17

제15항에 있어서, 상기 폴리에스테르는 폴리락트산을 포함하는, 형상화된 중합체 물질.

#### 청구항 18

삭제

#### 청구항 19

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 마이크로네포 첨가제는 폴리올레핀을 포함하는, 형상화된 중합체 물질.

#### 청구항 20

제19항에 있어서, 상기 폴리올레핀은 프로필렌 동중중합체, 프로필렌/ $\alpha$ -올레핀 공중합체, 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 공중합체, 또는 이들의 조합인, 형상화된 중합체 물질.

#### 청구항 21

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 매트릭스 중합체를 위한 용해도 파라미터 대 상기 마이크로네포 첨가제의 용해도 파라미터의 비는 0.5 내지 1.5이고, 상기 매트릭스 중합체의 용융 유속 대 상기 마이크로네포 첨가제의 용융 유속의 비는 0.2 내지 8이고, 그리고/또는 상기 매트릭스 중합체의 영률 탄성 계수 대 상기 마이크로네포 첨가제의 영률 탄성 계수의 비는 1 내지 250인, 형상화된 중합체 물질.

#### 청구항 22

삭제

#### 청구항 23

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 나노네포 첨가제는 관능화 폴리올레핀인, 형상화된 중합체 물질.

#### 청구항 24

제1항에 있어서, 상기 나노내포 첨가제는 반응성인, 형상화된 중합체 물질.

#### 청구항 25

제24항에 있어서, 상기 나노내포 첨가제는 폴리에폭시드인, 형상화된 중합체 물질.

#### 청구항 26

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 마이크로내포 첨가제는 상기 연속상의 중량을 기준으로, 상기 조성물의 2중량% 내지 20중량%을 구성하는, 형상화된 중합체 물질.

#### 청구항 27

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 나노내포 첨가제는 상기 연속상의 중량을 기준으로, 상기 조성물의 0.1중량% 내지 10중량%을 구성하는, 형상화된 중합체 물질.

#### 청구항 28

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 열가소성 조성물은 간기 개질제를 더 포함하고, 간기 개질제는 실리콘, 실리콘-폴리에테르 공중합체, 지방족 폴리에스테르, 방향족 폴리에스테르, 알킬렌 글리콜, 알칸, 아민 옥사이드, 지방산 에스테르, 지방산 아마이드, 미네랄유, 또는 식물유를 포함하는, 형상화된 중합체 물질.

#### 청구항 29

제1항 또는 제2항의 중합체 물질을 포함하는 관형 부재.

#### 청구항 30

매트릭스 중합체를 포함하는 연속상을 포함하는 열가소성 조성물로부터 형성되는 연성 중합체 물질을 형상화하기 위한 방법으로, 여기서 중합체 마이크로내포 첨가제 및 중합체 나노내포 첨가제가 이산 도메인의 형태로 상기 연속상 내부에 분산되되, 상기 방법은 상기 중합체 물질을 하나 이상의 각도 변위를 가지는 3차원 구성으로 물리적으로 변형시키는 단계를 포함하며,

여기서 마이크로내포 첨가제는 열가소성 조성물의 중량을 기준으로 1중량% 내지 20중량%의 양으로 존재하고,

나노내포 첨가제는 열가소성 조성물의 중량을 기준으로 0.01중량% 내지 15중량%의 양으로 존재하고,

나노내포 첨가제의 이산 도메인은 1 내지 500nm의 평균 단면 치수를 가지며,

마이크로내포 첨가제의 이산 도메인은 0.5 내지 30  $\mu\text{m}$ 의 평균 단면 치수를 가지며,

형상화된 중합체 물질은 0.1 내지 1의 굽힘 보유 지수 및/또는 비틀림 보유 지수를 나타내는, 방법.

#### 청구항 31

제30항에 있어서, 상기 물질은 물리적 변형 전에 연신되어서 다공성 망을 상기 물질 내에 형성하는, 방법.

#### 청구항 32

제30항에 있어서, 상기 중합체 물질은 굴곡되거나 비틀어지는, 방법.

#### 청구항 33

제30항에 있어서, 물리적 변형은 0 $^{\circ}\text{C}$  내지 50 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 일어나는, 방법.

### 발명의 설명

### 기술 분야

#### 관련 출원

본 출원은 2013년 8월 9일에 출원된 미국 가출원 일련번호 61/863,936 및 2013년 11월 22일에 출원된 61/907,592에 대한 우선권을 주장하고, 상기 출원들은 본원에 그것의 전체 내용이 참조로 포함된다.

[0003] 본 발명은 형상 보유 특성을 구비한 연성 중합체 물질에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0004] 중합체 물질은 다른 유형의 물질로는 쉽게 달성될 수 없는 어느 정도의 기능성(예, 장벽 특성, 강도, 단열성 등)을 제공하기 위해 다양한 용품에 일상적으로 사용된다. 이러한 전통적인 "고 기능성" 중합체 물질과 연관된 되풀이되는 문제점 중 하나는 이 물질이 너무 강성이라는 것이다. 예를 들면, 유체 파이프는 본질적으로 강성인 중합체 물질로부터 형성되어서 파이프의 수명 동안 강도와 견고성을 제공할 수 있게 된다. 그러나, 이러한 강성 물질 관련하여 흔한 문제 중 하나는, 설치 도중에 종종 요구되는 것처럼 이들을 다른 형상이나 방향으로 조작하는 것이 곤란하다는 것이다. 현재 이용 가능한 구성성분들을 가지고, 사용자는 다수의 파이프 부위들과 연결기들을 통합해서 각도를 가진 경로를 생성해야 한다. 이와 같이, 쉽게 위치시킬 수 있지만, 원하는 적용 용도를 위해 충분한 강도와 강성을 여전히 보유하는, 개선된 중합체 물질에 대한 필요성이 현재 존재한다.

### 발명의 내용

[0005] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 하나 이상의 각도 변위를 가지는 3차원 구성을 갖는 형상화된 중합체 물질이 개시된다. 상기 중합체 물질은 매트릭스 중합체를 포함하는 연속상을 함유하는 열가소성 조성물로부터 형성된다. 마이크로나노 첨가제 및 나노나노 첨가제가 이산 도메인의 형태로 연속상 내부에 분산되어 있고, 다공성 망이 물질 내에 정의된다.

[0006] 본 발명의 다른 특징들과 측면들은 이하에서 더욱 상세히 설명한다.

### 도면의 간단한 설명

[0007] 통상의 기술자를 위한 본 발명의 최상의 모드를 포함한 본 발명의 모든 가능한 개시 내용을, 첨부 도면이 참조되는 명세서의 나머지 부분에서 더욱 구체적으로 기재한다.

도 1은 본 발명의 형상화된 중합체 물질의 일 실시예의 상면도이고;

도 2는 도 1의 형상화된 중합체 물질의 측면도이고;

도 3은 도 1의 형상화된 중합체 물질의 사시도이고;

도 4는 본 발명의 형상화된 중합체 물질의 다른 일 실시예의 사시도이고;

도 5는 본 발명의 형상화된 중합체 물질의 다른 일 실시예의 사시도이고;

도 6 및 도 7은 실시예 1의 미신축 필름의 SEM 현미경사진들이고, 이때 필름은 도 6에서는 기계 방향에 대해 수직으로 절단되었고 도 7에서는 기계 방향에 대해 평행으로 절단되었고; 그리고

도 8 및 도 9는 실시예 1의 신축 필름의 SEM 현미경사진(필름은 기계 방향 배향에 평행하게 절단되었다).

도 10 및 도 11은 실시예 2의 미신축 필름의 SEM 현미경사진들이고, 이때 필름은 도 10에서는 기계 방향에 대해 수직으로 절단되었고 도 11에서는 기계 방향에 대해 평행으로 절단되었고;

도 12 및 도 13은 실시예 2의 신축 필름의 SEM 현미경사진(필름은 기계 방향 배향에 평행하게 절단되었다);

도 14 및 도 15는 본원에서 설명된 굽힘 보유 시험을 수행하기 위해 사용될 수 있는 예시적인 시험 장비의 사진들이고; 그리고

도 16 내지 도 18은 본원에서 설명된 비틀림 보유 시험을 수행하기 위해 사용될 수 있는 예시적인 시험 장비의 사진들이다.

본 명세서 및 도면에서 참조 특징의 반복적인 사용은 발명의 동일하거나 유사한 특징 또는 요소를 나타내기 위한 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 이하, 하나 이상의 예가 후술되어 있는 본 발명의 다양한 실시예들을 상세히 설명한다. 각각의 예는 본 발명을 한정하는 것이 아니라, 본 발명의 설명을 위해서 제공된다. 실제로, 본 발명의 사상이나 범위로부터 벗어나지 않고 본 발명에 있어서 다양한 수정과 변형을 행할 수 있다는 점은 통상의 기술자에게 자명할 것이다. 예를 들

어, 하나의 실시예에 일부로서 예시하거나 설명하는 특징들을 다른 하나의 실시예에 사용하여 추가적인 실시예를 얻을 수 있다. 따라서, 본 발명은 이러한 변형들 및 변경들을 첨부된 특허청구범위 및 그들의 등가물들의 범주 내로 포함시키고자 하는 것이다.

[0009] 일반적으로, 본 발명은 유연하면서도, 물리적 변형(예, 굽힘, 접힘, 비틀림 등)을 받은 후에 그 형상을 보유할 수 있는 중합체 물질에 관한 것이다. 이러한 독특한 속성은 물질이 그것의 형성 또는 사용 도중에 다른 형상으로 더욱 쉽게 조작될 수 있게 한다. 예를 들면, 중합체 물질은 하나 이상의 각도 변위를 갖는 3차원 구성으로 물리적으로 변형(예, 굽힘, 비틀림 등) 될 수 있다. 상기 각도 변위는, 예를 들면, 약  $5^{\circ}$  내지 약  $250^{\circ}$ , 일부 실시예에서는 약  $10^{\circ}$  내지 약  $200^{\circ}$ , 일부 실시예에서는 약  $20^{\circ}$  내지 약  $180^{\circ}$ , 및 일부 실시예에서는 약  $30^{\circ}$  내지 약  $120^{\circ}$ 의 범위일 수도 있다. 소정의 실시예들에서, 상기 3차원 구성은 동일하거나 상이한 평면에 놓여 있을 수도 있는, 다수의 각도 변위(예, 2, 3, 4 등)를 가질 수도 있다.

[0010] 변형되는 특성의 방식에 관계없이, 생성된 중합체 물질은 그것의 변형된 형상을 보유할 수 있다. 상기 물질의 그러한 형상 보유 특성은 약 0.1 내지 1, 일부 실시예에서는 약 0.2 내지 약 0.95, 일부 실시예에서는 약 0.4 내지 약 0.9, 및 일부 실시예에서는 약 0.5 내지 약 0.8의 범위 내에 있는 굽힘 보유 지수 및/또는 비틀림 보유 지수에 의해 특징될 수도 있다. 이하에서 보다 상세히 설명되는 바와 같이, "굽힘 보유 지수(bend retention index)"는 굽힘 해제 각도를 굽힘 각도로 나누어 결정되는데, 여기서 "굽힘 각도"는 예컨대 물질의 길이측면 치수에 수직인 선 주위에 대해, 30초 동안 굽힘 힘(예, 9.90kg-힘/cm)을 받은 후의 물질의 각도이며, "굽힘 해제 각도"는 30초 동안 힘을 해제한 후 물질의 각도이다. 마찬가지로, "비틀림 보유 지수(twist retention index)"는 비틀림 해제 각도를 비틀림 각도로 나누어 결정되는데, 여기서 "비틀림 각도"는 예컨대 물질의 길이측면 치수에 평행한 선 주위에 대해, 30초 동안 시계반대방향 힘(예, 3.50kg-힘/cm)을 받은 후의 물질의 각도이며, "비틀림 해제 각도"는 30초 동안 힘을 해제한 후 물질의 각도이다. 물론, 그것의 형상을 보유할 수 있는 반면, 본 발명의 주요 이점은 이러한 구성이 영구적이지 않다는 것이다. 정반대로, 심지어 소정의 형상으로 변형된 후에도, 원하는 경우에는 그 이후에 중합체 물질이 다른 형상으로 변형될 수 있다. 따라서, 중합체 물질은 거의 모든 3차원 구성으로 쉽게 형상화되고 재-형상화될 수 있다.

[0011] 연성과 형상 보유 특성의 독특한 조합은 물질이 형성되는 방식에 대한 선택적 제어를 통해 하나의, 단일체(monolithic) 중합체 물질에 대해 달성될 수 있다. 더욱 구체적으로, 중합체 물질은 매트릭스 중합체, 마이크로 내포 첨가제, 및 나노내포 첨가제를 포함하는 연속상을 함유하는 열가소성 조성물로부터 형성된다. 상기 첨가제들은 매트릭스 중합체 보다 상이한 탄성계수를 가지도록 선택될 수도 있다. 이러한 식으로, 마이크로내포 첨가제 및 나노내포 첨가제는 이산 마이크로 크기 및 나노 크기 도메인 각각으로서 연속상 내에 분산될 수 있다. 물질의 사용 이전 및/또는 이후에, 응력 변형(deformational strain)을 받게 되면, 물질들의 비친화성 때문에 발생하는 응력 집중의 결과로서, 집중적인 국부 전단 영역들 및/또는 응력 집중(intensity) 영역들(예, 수직 응력)이 마이크로 크기의 이산 상 도메인들 근처에서 형성할 수 있다. 이들 전단 및/또는 응력 집중 영역들은 마이크로 크기의 도메인들에 인접한 중합체 매트릭스에서 일부 초기 해리(debonding)를 초래할 수도 있다. 특히, 그러나, 국부 전단 및/또는 응력 집중 영역들은 또한 마이크로 크기의 영역들과 중첩되는 나노 크기의 이산 상 도메인들 근처에서 생성될 수도 있다. 이러한 중첩하는 전단 및/또는 응력 집중 영역들은 심지어 추가 해리가 중합체 매트릭스에서 발생하게 하고, 이렇게 하여 나노 크기의 도메인들 및/또는 마이크로 크기의 도메인들에 인접하여 상당한 수의 포어들을 생성한다.

[0012] 따라서 다공성 망이 상기 중합체 물질 내부에 형성될 수 있다. 이 망 내부의 포어 중 상당 부분은 "나노-규모" 크기 ("나노포어(nanopore)"), 예컨대 평균 단면 치수가 약 800nm 이하, 일부 실시예에서는 약 5 내지 약 250nm, 일부 실시예에서는 약 10 내지 약 100nm를 가질 수도 있다. 용어 "단면 치수"는 일반적으로 그것의 주축(예컨대 길이)에 대해 실질적으로 직각을 이루고 또한 전형적으로 응력 변형 중에 인가된 응력의 방향에 대해 실질적으로 직각인 포어의 특징적인 치수(예컨대, 폭 또는 직경)를 말한다. 그러한 나노포어들은 예를 들면 중합체 물질의 총 포어 부피의 약 15부피% 이상, 일부 실시예에서는 약 20부피% 이상, 일부 실시예에서는 약 30부피% 내지 100부피% 및 일부 실시예에서는 약 40부피% 내지 약 90부피%를 구성할 수도 있다.

[0013] 상술한 바와 같이, 응력 변형 중에 생성된 중복하는 전단 및/또는 응력 집중 영역의 결과 나노 크기 도메인 및/또는 마이크로 크기 도메인에 인접하는 포어가 형성되는 결과를 가져올 수 있다. 물질의 독특한 성질과 이를 형성하는 방법으로 인해, 포어들은 응력의 방향에 대략 수직으로 연장되는 중합체 매트릭스의 융기부들이 사이에 위치되는 교번하는 밴드 영역 내부에 분포될 수도 있다. 융기부들은 상대적으로 공극이 없고 강직한 상태로 남아있을 수 있다. 그러나, 중합체 매트릭스는 또한 그 내부의 고농도의 포어 때문에 본래 비교적 연성으로 남아있는 밴드 영역 내에 브리지를 형성할 수 있다. 이러한 특징들의 조합은 강성 융기부의 존재로 인해 구조적 일



체성을 갖는 물질을 초래할 수 있으면서도, 비교적 연성 브리지의 존재로 인해 휠 수 있고 에너지를 소산할 수 있다. 다른 것들 중에서, 물질의 연성을 향상시키지만, 충분한 정도의 강도를 보유할 수 있게 해서, 사용 중에 원하는 형상을 보유할 수 있다.

[0014] 마이크로포어들은 또한 연신 동안, 약 0.5 내지 약 30  $\mu\text{m}$ , 일부 실시예에서는 약 1 내지 약 20  $\mu\text{m}$ , 및 일부 실시예에서는 약 2  $\mu\text{m}$  내지 약 15  $\mu\text{m}$ 의 평균 단면 치수를 갖는 마이크로 크기 도메인들에서 또는 그 주변에 형성될 수 있다. 마이크로포어들 및/또는 나노포어들은 구형, 세장형 것 등과 같은 임의로 규칙적이거나 비규칙적일 수 있다. 어떤 경우에, 마이크로포어 및/또는 나노포어의 축방향 치수는 단면 치수보다 클 수 있어서, 종횡비(축방향 치수 대 단면 치수의 비)는 약 1 내지 약 30, 일부 실시예에서 약 1.1 내지 약 15 및 일부 실시예에서 약 1.2 내지 약 5이다. “축방향 치수”는 주축(예, 길이)의 방향의 치수이다. 본 발명자들은 포어들(예, 마이크로포어들, 나노포어들 또는 모두)이 물질 전체에서 실질적으로 균일한 방식으로 분포될 수 있다는 것을 또한 발견하였다. 예를 들어, 포어들은 응력이 가해지는 방향에 대략 수직하는 방향으로 배향되는 컬럼들로 분포될 수 있다. 이들 컬럼은 보통 물질의 폭을 가로질러 서로에게 대략 평행할 수도 있다. 이론에 의해 제한되는 것을 의도하지 않지만, 그러한 균질하게 분포된 다공성 망의 존재는 양호한 기계적 특성을 초래할 수 있는 것으로 여겨진다.

[0015] 본 발명의 다양한 실시예를 이제 보다 상세하게 설명하기로 한다.

## [0016] I. 열가소성 조성물

### [0017] A. 매트릭스 중합체

[0018] 상기에서 나타낸 바와 같이, 열가소성 조성물은 그 안에 마이크로내포(microinclusion) 첨가제 및 나노내포(nano inclusion) 첨가제가 분산되어 있는, 연속상을 함유한다. 상기 연속상은, 통상적으로 열가소성 조성물의 약 60중량% 내지 약 99중량%, 일부 실시예들에서는 약 75중량% 내지 약 98중량%, 일부 실시예들에서는 약 80중량% 내지 약 95중량%를 구성하는, 하나 이상의 매트릭스 중합체를 함유한다. 연속상을 형성하는 데 사용되는 매트릭스 중합체(들)의 성질은 중요한 것이 아니며, 임의의 적절한 중합체가 일반적으로 사용될 수 있는데, 예컨대, 폴리에스테르, 폴리올레핀, 스티렌 중합체, 폴리아미드 등이 있다. 소정의 실시예들에서, 예를 들어, 폴리에스테르를 조성물에 사용하여 중합체 매트릭스를 형성할 수 있다. 다양한 폴리에스테르 중 임의의 것을 일반적으로 사용할 수 있는데, 예컨대, 지방족 폴리에스테르, 예컨대, 폴리카프롤락톤, 폴리에스테르아미드, 폴리락트산(PLA) 및 그 공중합체, 폴리글리콜산, 폴리알킬렌 카르보네이트(예를 들어, 폴리에틸렌 카르보네이트), 폴리-3-하이드록시부티레이트(PHB), 폴리-3-하이드록시발레레이트(PHV), 폴리-3-하이드록시부티레이트-코-4-하이드록시부티레이트, 폴리-3-하이드록시부티레이트-코-3-하이드록시발레레이트 공중합체(PHBV), 폴리-3-하이드록시부티레이트-코-3-하이드록시헥사노에이트, 폴리-3-하이드록시부티레이트-코-3-하이드록시옥타노에이트, 폴리-3-하이드록시부티레이트-코-3-하이드록시데카노에이트, 폴리-3-하이드록시부티레이트-코-3-하이드록시옥타데카노에이트, 및 숙시네이트계 지방족 중합체(예를 들어, 폴리부틸렌 숙시네이트, 폴리부틸렌 숙시네이트, 아디페이트, 폴리에틸렌 숙시네이트 등); 지방족-방향족 코폴리에스테르(예를 들어, 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 아디페이트 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 아디페이트 이소프탈레이트, 폴리부틸렌 아디페이트 이소프탈레이트 등); 지방족 폴리에스테르(예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 등); 기타 등등이 있다.

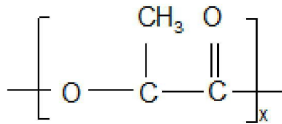
[0019] 일부 경우에, 열가소성 조성물은, 본래 강성이며 이에 따라 비교적 높은 유리 전이 온도를 갖는 적어도 하나의 폴리에스테르를 포함할 수 있다. 예를 들어, 유리 전이 온도(“ $T_g$ ”)는, 약 0°C 이상, 일부 실시예들에서는 약 5°C 내지 약 100°C, 일부 실시예들에서는 약 30°C 내지 약 80°C, 일부 실시예들에서는 약 50°C 내지 약 75°C 일 수 있다. 폴리에스테르는, 또한, 약 140°C 내지 약 300°C, 일부 실시예들에서는 약 150°C 내지 약 250°C, 일부 실시예들에서는 약 160°C 내지 약 220°C의 용융 온도를 가질 수 있다. 용융 온도는, ASTM D-3417에 따라 시차주사 열량측정(DSC)을 이용하여 결정될 수 있다. 유리 전이 온도는, ASTM E1640-09에 따라 동적 기계적 분석에 의해 결정될 수도 있다.

[0020] 한 가지 구체적인 적절한 강성 폴리에스테르는 폴리락트산으로, 일반적으로 락트산의 임의의 이성질체의 단량체 단위, 예컨대 좌회전성-락트산(“L-락트산”), 우회전성-락트산(“D-락트산”), 메소-락트산, 또는 이들의 혼합물로부터 유도될 수도 있다. 단량체 단위는 또한 락트산의 임의의 이성질체, 이를테면 L-락타이드, D-락타이드, 메조-락타이드 또는 그것들의 혼합물의 무수물로부터도 형성될 수 있다. 그런 락트산 및/또는 락타이드의 고리형 이량체 또한 사용될 수 있다. 임의의 공지된 중합법, 예컨대 중축합 또는 고리-개방 중합이 락트산을 중합하기 위하여 사용될 수 있다. 소량의 사슬-확장제(예컨대 다이이소시아네이트 화합물, 에폭시 화합물 또는 산



무수물)가 또한 사용될 수 있다. 폴리락트산은 동중중합체거나 공중합체, 예컨대 L-락트산으로부터 유도된 단량체 단위 및 D-락트산으로부터 유도된 단량체 단위를 함유하는 것일 수 있다. 요구되지는 않지만, L-락트산으로부터 유도된 단량체 단위와 D-락트산으로부터 유도된 단량체 단위 중 하나의 함량 비율은 바람직하게는 약 85 몰% 이상, 일부 실시예에서는 약 90 몰% 이상, 및 일부 실시예에서는 약 95 몰% 이상이다. 각각이 L-락트산으로부터 유도된 단량체 단위와 D-락트산으로부터 유도된 단량체 단위 사이에 상이한 비율을 가지는 다중 폴리락트산은 임의의 백분율로 혼합될 수 있다. 물론, 폴리락트산은 다른 유형의 중합체(예를 들어, 폴리올레핀, 폴리에스테르 등)와 함께 배합될 수도 있다.

[0021] 구체적일 일 실시예에서, 폴리락트산은 다음과 같은 일반 구조를 갖는다:



[0022]

[0023] 본 발명에서 사용될 수 있는 적절한 폴리락트산 중합체의 특정한 일례는, BIOMER™ L9000이라는 상품명으로 독일 Krailling에 소재하는 Biomer, Inc.에 의해 시판되고 있다. 다른 적절한 폴리락트산 중합체는, 미국 미네소타주 미네통카에 소재하는 Natureworks LLC에 의해 (NATUREWORKS®) 또는 Mitsui Chemical (LACEA™)에서 시판되고 있다. 또 다른 적절한 폴리락트산은, 미국 특허 제4,797,468호, 제5,470,944호, 제5,770,682호, 제5,821,327호, 제5,880,254호, 제6,326,458호에 기재된 것일 수 있다.

[0024] 폴리락트산은, 통상적으로, 약 40,000 내지 약 180,000그램/몰, 일부 실시예들에서는 약 50,000 내지 약 160,000그램/몰, 일부 실시예들에서는 약 80,000 내지 약 120,000그램/몰의 수평균 분자량( $M_n$ )을 갖는다. 마찬가지로, 중합체는, 또한, 통상적으로, 약 80,000 내지 약 250,000그램/몰, 일부 실시예들에서는 약 100,000 내지 약 200,000그램/몰, 일부 실시예들에서는, 약 110,000 내지 약 160,000그램/몰의 중량 평균 분자량( $M_w$ )을 갖는다. 중량 평균 분자량 대 수평균 분자량의 비( $M_w/M_n$ ), 즉, "다중분산 지수(polydispersity index)"도 비교적 낮다. 예를 들어, 다중분산 지수는, 통상적으로, 약 1.0 내지 약 3.0, 일부 실시예들에서는 약 1.1 내지 약 2.0, 일부 실시예들에서는 약 1.2 내지 약 1.8일 수 있다. 중량 평균 분자량과 수 평균 분자량은 본 기술분야의 숙련자에게 알려져 있는 방법에 의해 결정될 수 있다.

[0025] 또한, 폴리락트산은,  $1000\text{sec}^{-1}$ 의 전단 속도와  $190^\circ\text{C}$ 의 온도에서 결정되는 바와 같이, 약 50 내지 약 600 Pa·s, 일부 실시예들에서는 약 100 내지 약 500Pa·s, 일부 실시예들에서는 약 200 약 400Pa·s의 겔보기 점성도를 가질 수 있다. (건조 상태를 기준으로) 폴리락트산의 용융된 유속은, 또한, 2160그램의 하중과  $190^\circ\text{C}$ 에서 결정되는 바와 같이, 약 0.1 내지 약 40그램/10분, 일부 실시예들에서는 약 0.5 내지 약 20그램/10분, 일부 실시예들에서는 약 5 내지 약 15그램/10분 일 수 있다.

[0026] 순수 폴리에스테르의 일부 유형(예를 들어, 폴리락트산)은, 출발물질 폴리락트산의 건조 중량에 기초하여 약 500 내지 600ppm 이상의 습기 함량을 갖도록 주변 환경으로부터 물을 흡수할 수 있다. 습기 함량은, 후술하는 바와 같이 ASTM D 7191-05에 따라, 당업계에 알려져 있듯이 다양한 방식으로 결정될 수 있다. 용융 가공 동안 물이 존재함으로써 폴리에스테르를 가수분해적으로 분해시킬 수 있고 그 분자량을 감소시킬 수 있기 때문에, 때로는 배합 전에 폴리에스테르를 건조시키는 것이 바람직하다. 대부분의 실시예들에서는, 예를 들면, 마이크로내포 및 나노내포 첨가제와 배합하기 이전에 폴리에스테르는 약 300ppm 이하, 일부 실시예에서 약 200ppm 이하, 일부 실시예에서 약 1 내지 약 100ppm의, 수분 함량을 갖는 것이 바람직하다. 폴리에스테르의 건조는, 예를 들면 약  $50^\circ\text{C}$  내지 약  $100^\circ\text{C}$ , 및 일부 실시예에서는 약  $70^\circ\text{C}$  내지 약  $80^\circ\text{C}$ 에서 실시될 수 있다.

[0027] B. 마이크로내포 첨가제

[0028] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "마이크로내포 첨가제"는 일반적으로 중합체 매트릭스 내에 마이크로 크기의 이산 도메인들의 형태로 분산될 수 있는 임의의 비정질, 정질, 또는 반-정질 물질을 가리킨다. 예를 들면, 응력 변형 이전에, 도메인들은 약  $0.05\mu\text{m}$  내지 약  $30\mu\text{m}$ , 일부 실시예에서는 약  $0.1\mu\text{m}$  내지 약  $25\mu\text{m}$ , 일부 실시예에서는 약  $0.5\mu\text{m}$  내지 약  $20\mu\text{m}$ , 및 일부 실시예에서는 약  $1\mu\text{m}$  내지 약  $10\mu\text{m}$ 의, 평균 단면 치수를 가질 수도 있다. 용어 "단면 치수"는 일반적으로 그것의 주축(예컨대 길이)에 대해 실질적으로 직각을 이루고 또한 전형적으로 응력 변형 중에 인가된 응력의 방향에 대해 실질적으로 직각인 도메인의 특징적인 치수(예컨대, 폭 또는 직경)를 말한다. 마이크로내포 첨가제로부터 전형적으로 형성되는 동안, 마이크로 크기의

도메인들이 또한 마이크로나포 첨가제 또는 나노나포 첨가제 및/또는 조성물의 다른 성분들과 조합하여 형성될 수 있다는 것이 이해될 것이다.

[0029] 마이크로나포 첨가제는 일반적으로 본래 중합체며, 비교적 높은 분자량을 가져서 열가소성 조성물의 안정성과 용융 강도를 개선하는 데 일조한다. 통상적으로, 마이크로나포 중합체는 매트릭스 중합체와 대략 혼합되지 않을 수도 있다. 이러한 식으로, 첨가제는 매트릭스 중합체의 연속상 내에서 이산 위상 도메인들로서 더욱 양호하게 분산될 수 있다. 이산 도메인들은 외부 힘에서 발생한 에너지를 흡수할 수 있고, 그것은 최종 물질의 전체 터프니스 및 강도를 증가시킨다. 도메인들은 다양한 상이한 형상들, 예를 들면, 타원형, 구형, 원통형, 판상형, 관형 등을 가질 수 있다. 일 실시예에서, 예를 들면 도메인들은 실질적으로 타원 형상을 갖는다. 개별적인 도메인의 물리적 치수는, 통상적으로 외부 응력의 인가시 중합체 물질을 통한 균열의 전파를 최소화할 정도로 작지만, 미시적 플라스틱 변형을 개시하고 입자 포함물에서의 및 그 주위에서의 전단 및/또는 응력 집중 구역들을 허용할 정도로 크다.

[0030] 중합체들은 혼합되지 않을 수도 있지만, 마이크로나포 첨가제는 그럼에도 불구하고 매트릭스 중합체의 용해도 파라미터와 비교적 유사한 용해도 파라미터를 갖도록 선택될 수 있다. 이것은, 이산 및 연속상들의 경계들의 물리적 상호작용과 계면 상용성을 개선할 수 있고, 이에 따라, 조성물이 파단될 가능성을 감소시킨다. 이러한 점에서, 매트릭스 중합체를 위한 용해도 파라미터 대 첨가제의 용해도 파라미터의 비는, 통상적으로 약 0.5 내지 약 1.5이고, 일부 실시예들에서는 약 0.8 내지 약 1.2이다. 예를 들면, 마이크로나포 첨가제는 약 15 내지 약  $30\text{MJoules}^{1/2}/\text{m}^{3/2}$ , 일부 실시예들에서는 약 18 내지 약  $22\text{MJoules}^{1/2}/\text{m}^{3/2}$ 의 용해도 파라미터를 가질 수 있는 한편, 폴리락트산은 약  $20.5\text{MJoules}^{1/2}/\text{m}^{3/2}$ 의 용해도 파라미터를 가질 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 "용해도 파라미터"라는 용어는, 응집 에너지 밀도의 제곱근이며 아래 식에 따라 산출되는 "힐데브란트 용해도 파라미터(Hildebrand Solubility Parameter)"를 가리킨다.

[0031] 
$$\delta = \sqrt{((\Delta H_v - RT)/V_m)}$$

[0032] 여기서,

[0033]  $\Delta H_v$  = 기화열

[0034]  $R$  = 이상 기체 상수

[0035]  $T$  = 온도

[0036]  $V_m$  = 분자 부피

[0037] 많은 중합체를 위한 힐데브란트 용해도 파라미터도, 본 명세서에 참고로 인용되는 Solubility Handbook of Plastics, by Wyeych (2004)에 의해 이용가능하다.

[0038] 마이크로나포 첨가제는 또한, 소정의 용융 유속(또는 점성도)을 가져서, 이산 도메인들 및 생성되는 포어들이 적절히 유지될 수 있음을 보장할 수 있다. 예를 들어, 첨가제의 용융 유속이 너무 빠르면, 첨가제가 연속상을 통해 제어되지 않고 흐르고 분산되는 경향이 있다. 이에 따라, 유지하기 어려우며 또한 이르게 파단될 가능성이 있는 박층 판형 도메인 또는 공동 연속상 구조가 발생한다. 역으로, 첨가제의 용융 유속이 너무 느리면, 첨가제가 함께 모여서, 배합 동안 분산되기 어려운 매우 큰 타원 도메인을 형성하는 경향이 있다. 이에 따라, 연속상 전체에 걸쳐 첨가제의 불균일한 분포가 발생할 수 있다. 이와 관련하여, 본 발명자들은 마이크로나포 첨가제의 용융 유속 대 매트릭스 중합체의 용융 유속의 비가 전형적으로 약 0.2 내지 약 8, 일부 실시예에서는 약 0.5 내지 약 6, 및 일부 실시예에서는 약 1 내지 약 5라는 것을 발견하였다. 예를 들어 마이크로나포 첨가제는 2160g의 하중 및 190℃에서 측정되는 바, 약 0.1 내지 약 250그램/10분, 일부 실시예들에서는 약 0.5 내지 약 200그램/10분, 일부 실시예들에서는 약 5 내지 약 150그램/10분을 가질 수 있다.

[0039] 상술한 특성들에 더하여, 원하는 다공성 망을 달성하도록 마이크로나포 첨가제의 기계적 특징들도 선택될 수 있다. 예를 들어, 매트릭스 중합체와 마이크로나포 첨가제의 배합물이 외력과 가해지면, 응력 집중(예를 들어, 수직 응력 또는 전단 응력을 포함함), 및 전단 및/또는 플라스틱 항복 구역이, 첨가제와 매트릭스 중합체의 탄성 계수의 차이로 인해 발생하는 응력 집중의 결과로서 이산 위상 도메인들에서 및 이산 위상 도메인들 주위에서 개시될 수 있다. 응력 집중이 클수록 도메인에서의 국부적 플라스틱 흐름이 더욱 강화되는데, 이는 응력이 부여되는 경우 도메인이 상당히 세장될 수 있게 한다. 이렇게 세장된 도메인들은, 예를 들어 조성물이 강성 폴리에스테르 수지인 경우 조성물이 매트릭스 중합체보다 더욱 유연하고 부드러운 거동을 나타낼 수 있게 한다. 응력

집중을 향상시키도록, 마이크로내포 첨가제는 매트릭스 중합체에 비해 비교적 낮은 영(Young)의 탄성 계수를 갖도록 선택될 수 있다. 예를 들어, 매트릭스 중합체의 탄성 계수 대 첨가제의 탄성 계수의 비는, 통상적으로, 약 1 내지 약 250, 일부 실시예들에서는 약 2 내지 약 100, 일부 실시예들에서는 약 2 내지 약 50이다. 마이크로내포 첨가제의 탄성 계수는, 예를 들어, 약 2 내지 약 1000메가파스칼(MPa), 일부 실시예들에서는 약 5 내지 약 500MPa, 일부 실시예들에서는 약 10 내지 약 200MPa일 수 있다. 대조적으로, 폴리락트산의 탄성 계수는, 예를 들어, 통상적으로 약 800MPa 내지 약 3000MPa이다.

[0040] 상술한 특성들을 갖는 다양한 마이크로내포 첨가제를 사용할 수 있지만, 특히 적절한 첨가제의 예는, 폴리올레핀 등의 합성 중합체(예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌 등); 스티렌 공중합체(예를 들어, 스티렌-부타디엔-스티렌, 스티렌-이소프렌-스티렌, 스티렌-에틸렌-프로필렌-스티렌, 스티렌-에틸렌-부타디엔-스티렌 등); 폴리테트라플루오로에틸렌; 폴리에스테르(예를 들어, 재생 폴리에스테르, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 등); 폴리비닐 아세테이트(예를 들어, 폴리(에틸렌 비닐 아세테이트), 폴리비닐 클로라이드 아세테이트 등); 폴리비닐 알코올(예를 들어, 폴리비닐 알코올, 폴리(에틸렌 비닐 알코올) 등); 폴리비닐 부티랄; 아크릴 수지(예를 들어, 폴리아크릴레이트, 폴리메틸아크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트 등); 폴리아미드(예를 들어, 나일론); 폴리비닐 클로라이드; 폴리비닐리덴 클로라이드; 폴리스티렌; 폴리우레탄; 기타 등등을 포함할 수 있다. 적절한 폴리올레핀은, 예를 들어, 에틸렌 중합체(예를 들어, 저밀도 폴리에틸렌("LDPE"), 고밀도 폴리에틸렌("HDPE"), 선형 저밀도 폴리에틸렌("LLDPE") 등), 프로필렌 동중중합체(예를 들어, 교대배열, 혼성배열, 동일배열 등), 프로필렌 공중합체 등을 포함할 수 있다.

[0041] 구체적인 일 실시예에서, 중합체는, 동중폴리프로필렌 또는 프로필렌 공중합체 등의 프로필렌 중합체다. 프로필렌 중합체는, 예를 들어, 실질적으로 동일배열 폴리프로필렌 동중중합체 또는 약 10중량% 이하의 다른 단량체, 즉, 적어도 약 90중량%의 프로필렌을 포함하는 공중합체로부터 형성될 수 있다. 이러한 동중중합체는 약 160℃ 내지 약 170℃의 용융점을 가질 수 있다.

[0042] 다른 실시예에서, 폴리올레핀은 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> α-올레핀 또는 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> α-올레핀 등의 다른 α-올레핀과 에틸렌 또는 프로필렌의 공중합체일 수 있다. 적합한 α-올레핀의 구체적인 예시로는 다음을 포함한다: 1-부텐; 3-메틸-1-부텐; 3,3-다이메틸-1-부텐; 1-펜텐; 하나 이상의 메틸, 에틸 또는 프로필 치환기를 가지는 1-펜텐; 하나 이상의 메틸, 에틸 또는 프로필 치환기를 가지는 1-헥센; 하나 이상의 메틸, 에틸 또는 프로필 치환기를 가지는 1-헵텐; 하나 이상의 메틸, 에틸 또는 프로필 치환기를 가지는 1-옥텐; 하나 이상의 메틸, 에틸 또는 프로필 치환기를 가지는 1-노넨; 에틸, 메틸 또는 다이메틸-치환된-1-데센; 1-도데센; 및 스티렌. 특히 바람직한 α-올레핀 공단량체는 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐이다. 그런 공중합체의 에틸렌 또는 프로필렌 함량은 약 60 몰% 내지 약 99 몰%, 일부 실시예에서는 약 80 몰% 내지 약 98.5 몰% 및 일부 실시예에서는 약 87 몰% 내지 약 97.5 몰% 일 수 있다. α-올레핀 함량은 마찬가지로 약 1 몰% 내지 약 40 몰%, 일부 실시예에서는 약 1.5 몰% 내지 약 15 몰% 및 일부 실시예에서는 약 2.5 몰% 내지 약 13 몰% 범위일 수 있다.

[0043] 본 발명에서 사용하기 위한 예시적인 올레핀 공중합체는, 미국 텍사스주 휴스턴에 소재하는 ExxonMobil Chemical Company에 의해 EXACT™라는 상품명으로 시판되는 에틸렌계 공중합체를 포함한다. 적합한 다른 에틸렌 공중합체는 미시간주 미드랜드 소재 Dow Chemical Company로부터 ENGAGE™, AFFINITY™, DOWLEX™ (LLDPE) 및 ATTANE™ (ULDPE)이란 명칭 하에 입수가가능하다. 다른 적합한 에틸렌 중합체는 미국 특허 제4,937,299호(Ewen 등); 제5,218,071호(Tsutsui 등); 제5,272,236호(Lai, 등); 및 제5,278,272호(Lai, 등)에 기술되어 있다. 적합한 프로필렌 공중합체는 또한 텍사스주 휴스턴 소재 ExxonMobil Chemical Co.로부터 명칭 VISTAMAXX™; 벨기에 Feluy의 Atofina Chemicals로부터 FINA™(예컨대 8573); Mitsui Petrochemical Industries로부터 입수가가능한 TAFMER™; 및 미시간주 미드랜드 소재 Dow Chemical Co.로부터 입수가가능한 VERSIFY™ 하에 활용될 수 있다. 적절한 폴리프로필렌 동중중합체는, 마찬가지로, Exxon Mobil 3155 폴리프로필렌, Exxon Mobil Achieve™ 수지, 및 Total M3661 PP 수지를 포함할 수 있다. 다른 적합한 프로필렌 중합체의 예시들은 미국 특허 제6,500,563호(Datta, 등); 제5,539,056호(Yang, 등); 및 제5,596,052호(Resconi, 등)에 기술되어 있다.

[0044] 다양하게 공지되어 있는 기법들 중 어느 것이든지 일반적으로 올레핀 공중합체를 형성하기 위해 사용될 수 있다. 예를 들어 올레핀 중합체는 유리 라디칼 또는 배위 촉매(예컨대 지글러-나타)를 사용하여 형성될 수 있다. 바람직하게는 올레핀 중합체는 단일-부위 배위 촉매, 예컨대 메탈로센 촉매로부터 형성된다. 그런 촉매 시스템은 공단량체가 분자 사슬 내에 무작위로 분포되고 상이한 분자량 단편들을 가로질러 균일하게 분포되는 에틸렌 공중합체를 유발한다. 메탈로센-촉매된 폴리올레핀은 예를 들면 미국 특허 제5,571,619호(McAlpin 등); 제5,322,728호(Davis 등); 제5,472,775호(Obieski 등); 제5,272,236호(Lai 등); 및 제6,090,325호(Wheat,

등)에 기술되어 있다. 메탈로센 촉매의 예시로는 비스(n-부틸사이클로펜타디에닐)티타늄 다이클로라이드, 비스(n-부틸사이클로펜타디에닐)지르코늄 다이클로라이드, 비스(사이클로펜타디에닐)스칸듐 클로라이드, 비스(인테닐)지르코늄 다이클로라이드, 비스(메틸사이클로펜타디에닐)티타늄 다이클로라이드, 비스(메틸사이클로펜타디에닐)지르코늄 다이클로라이드, 코발토센, 사이클로펜타디에닐티타늄 트라이클로라이드, 페로센, 하프노센 다이클로라이드, 아이소프로필(사이클로펜타디에닐-1-플루오레닐)지르코늄 다이클로라이드, 몰리브도센 다이클로라이드, 니켈로센, 니오보센 다이클로라이드, 루테노센, 티타노센 다이클로라이드, 지르코노센 클로라이드 하이드라이드, 지르코노센 다이클로라이드 등. 메탈로센 촉매를 사용하여 만들어진 중합체는 전형적으로 좁은 분자량 범위를 가진다. 예를 들어 메탈로센-촉매된 중합체는 4 아래의 다중분산성 수( $M_w/M_n$ ), 조절된 짧은 사슬 분지화 분포 및 조절된 동일배열성을 가질 수 있다.

[0045] 사용되는 물질에 상관없이, 열가소성 조성물의 마이크로내포 첨가제의 상대 백분율은, 조성물의 기본 특성들에 상당한 영향을 끼치지 않고서 원하는 특성을 달성하도록 선택된다. 예를 들어, 마이크로내포 첨가제는, 통상적으로, 연속상(매트릭스 중합체(들))의 중량에 기초하여 열가소성 조성물의 약 1중량% 내지 약 30중량%, 일부 실시예들에서는 약 2중량% 내지 약 25중량%, 일부 실시예들에서는, 약 5중량% 내지 약 20중량%의 양으로 사용된다. 전체 열가소성 조성물 내의 마이크로내포 첨가제의 농도는, 마찬가지로, 약 0.1중량% 내지 약 30중량%, 일부 실시예들에서는 약 0.5중량% 내지 약 25중량%, 일부 실시예들에서는 약 1중량% 내지 약 20중량%일 수 있다.

#### [0046] C. 나노내포 첨가제

[0047] 본원에서 사용된, 용어 “나노내포 첨가제(nanoinclusion additive)”는 일반적으로 나노 크기의 이산 도메인들의 형태로 중합체 매트릭스 내에 분산될 수 있는 임의의 비정질, 정질, 또는 반-정질 물질을 가리킨다. 예를 들면, 응력 변형 이전에, 도메인들은 약 1 내지 약 1000nm, 일부 실시예에서는 약 5 내지 약 800nm, 일부 실시예에서는 약 10 내지 약 500nm, 일부 실시예에서는 약 20 내지 약 200nm의 평균 단면 치수를 가질 수도 있다. 나노 크기 도메인들은 또한 마이크로내포 첨가제 및 나노내포 첨가제 및/또는 조성물의 다른 성분들의 조합에서 형성될 수 있다는 것이 이해될 것이다. 나노내포 첨가제는 전형적으로 연속상(매트릭스 중합체(들)) 중량을 기준으로, 열가소성 조성물의 약 0.05중량% 내지 약 20중량%, 일부 실시예에서는 약 0.1중량% 내지 약 10중량%, 및 일부 실시예에서는 약 0.5중량% 내지 약 5중량%의 양으로 사용될 수 있다. 전체 열가소성 조성물에서 나노내포 첨가제의 농도는 유사하게 열가소성 조성물의 약 0.01중량% 내지 약 15중량%, 일부 실시예에서는 약 0.05중량% 내지 약 10중량%, 및 일부 실시예에서는 약 0.3중량% 내지 약 6중량%로 구성될 수 있다.

[0048] 나노내포 첨가제는, 본래 중합체일 수 있으며, 비교적 큰 분자량을 가져서 열가소성 조성물의 안정성과 용융 강도를 개선하는 데 일조한다. 나노내포 첨가제가 나노 크기 도메인들 내로 분산되는 능력을 향상시키도록, 나노내포 첨가제는, 또한 마이크로내포 첨가제 및 매트릭스 중합체와 일반적으로 상용가능한 물질로부터 선택될 수도 있다. 이는, 매트릭스 중합체 또는 마이크로내포 첨가제가 폴리에스테르와 같이 극성 부분을 갖는 경우에 특히 유용할 수 있다. 이러한 나노내포 첨가제의 일례는 관능화된 폴리올레핀이다. 극성 성분은, 예를 들어, 하나 이상의 관능기에 의해 제공될 수 있고, 무극성 성분은 올레핀에 의해 제공될 수 있다. 나노내포 첨가제의 올레핀 성분은, 일반적으로, 상술한 바와 같이 임의의 선형 또는 브랜치형  $\alpha$ -올레핀 단량체, 올리고머, 또는 올레핀 단량체로부터 유도되는 중합체(공중합체를 포함함)로부터 형성될 수 있다.

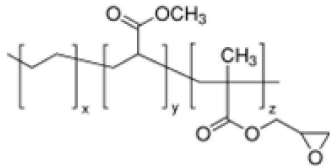
[0049] 나노내포 첨가제의 관능기는, 분자에 극성 성분을 제공하며 매트릭스 중합체와 비상용성인 임의의 기, 분자 세그먼트, 및/또는 블록일 수 있다. 폴리올레핀과 비상용성인 분자 세그먼트 및/또는 블록의 예는 아크릴레이트, 스티레닉, 폴리에스테르, 폴리아미드 등을 포함할 수 있다. 관능기는 이온 성질을 가질 수 있고 대전된 금속 이온을 포함할 수 있다. 특히 적절한 관능기는, 말레 무수물, 말레산, 푸마르산, 말레이미드, 말레산 하이드라이드, 말레산 무수물과 디아민의 반응 산물, 메틸나틱 무수물, 디클로로말레산 무수물, 말레산 아마이드 등이다. 말레산 무수물 개질된 폴리올레핀이 본 발명에서 사용하는 데 특히 적절하다. 이러한 개질된 폴리올레핀은, 통상적으로, 말레산 무수물을 중합체 기본골격 물질 상에 그래프트함으로써 형성된다. 이러한 말레산화 폴리올레핀은, E. I. du Pont de Nemours and Company에 의해 Fusabond®라는 상품명으로 시판되고 있으며, 예를 들어, P 시리즈(화학적 개질된 폴리프로필렌), E 시리즈(화학적 개질된 폴리에틸렌), C 시리즈(화학적 개질된 에틸렌 비닐 아세테이트), A 시리즈(화학적 개질된 에틸렌 아크릴레이트 공중합체 또는 테르중합체), 또는 N 시리즈(화학적 개질된 에틸렌-프로필렌, 에틸렌-프로필렌 디엔 단량체("EPDM") 또는 에틸렌-옥텐)이 있다. 대안으로, 말레산화 폴리올레핀도, Chemtura Corp.에 의해 Polybond® 라는 상품명으로 그리고 Eastman Chemical Company에 의해 Eastman G series라는 상품명으로 시판되고 있다.



- [0050] 소정의 실시예들에서, 나노내포 첨가제도 반응성일 수 있다. 이러한 반응성 나노내포 첨가제의 일례는, 평균적으로 분자당 적어도 두 개의 옥시란(oxirane) 고리를 포함하는 폴리에폭시드이다. 이론에 제한되지 않고, 이러한 폴리에폭시드 분자는 소정의 조건 하에서 매트릭스 중합체(예를 들어, 폴리에스테르)의 반응을 유도할 수 있고, 이에 따라 유리 전이 온도를 상당히 감소시키지 않고서 그 용융 강도를 개선할 수 있다고 여겨진다. 반응은, 사슬 연장, 측쇄 가지화, 그래프트, 공중합체 형성 등을 포함할 수 있다. 사슬 연장은, 예를 들어, 서로 다른 다양한 반응 경로를 통해 발생할 수 있다. 예를 들어, 개질제는, 폴리에스테르의 카르복실 말단기를 통해(에스테르화) 또는 히드록실기를 통해(에테르화) 친핵성 고리-열림 반응을 가능하게 할 수 있다. 옥사졸린 측반응도 마찬가지로 발생하여 에스테르아미드 부분을 형성할 수 있다. 이러한 반응을 통해, 매트릭스 중합체의 분자량이 증가되어서, 용융 가공 동안 종종 관찰되는 분해에 대항할 수 있다. 상술한 바와 같이 매트릭스 중합체와의 반응을 유도하는 것이 바람직할 수 있지만, 본 발명자들은, 과도한 반응으로 인해 중합체 기본골격들 간의 가교결합이 발생할 수 있음을 발견하였다. 이러한 가교결합이 상당한 정도로 진행될 정도로 허용된다면, 그 결과로 형성되는 중합체 배합물이 매우 취약해져 원하는 강도와 세장 특성을 갖는 물질 내로 처리되는 것이 어려울 수 있다.
- [0051] 이러한 점에서, 본 발명자들은, 비교적 낮은 에폭시 관능을 갖는 폴리에폭시드가 특히 효과적이라는 점을 발견하였는데, 이는 "에폭시 등가 중량"으로 정량화될 수 있다. 에폭시 등가 중량은, 에폭시기의 하나의 분자를 포함하는 수지의 양을 반영하며, 개질제의 수평균 분자량을 분자의 에폭시기의 수로 나눔으로써 산출될 수 있다. 본 발명의 폴리에폭시드는, 통상적으로, 2.5 내지 7의 다중분산 지수와 함께, 통상적으로, 약 7,500 내지 약 250,000그램/몰, 일부 실시예들에서는 약 15,000 내지 약 150,000그램/몰, 일부 실시예들에서는, 약 20,000 내지 약 100,000그램/몰의 수평균 분자량을 갖는다. 폴리에폭시드는, 50 미만, 일부 실시예들에서는 5 내지 45, 일부 실시예들에서는 15 내지 40개의 에폭시기를 포함할 수 있다. 이어서, 에폭시 등가 중량은, 약 15,000그램/몰 미만, 일부 실시예들에서는 약 200 내지 약 10,000그램/몰, 일부 실시예들에서는 약 500 내지 약 7,000그램/몰일 수 있다.
- [0052] 폴리에폭시드는, 말단 에폭시기, 골격 옥시란 단위, 및/또는 펜던트 에폭시기를 포함하는, 선형 또는 가지형 동중중합체 또는 공중합체(예를 들어, 랜덤, 그래프트, 블록 등) 일 수 있다. 이러한 폴리에폭시드를 형성하는 데 사용되는 단량체는 가변적일 수 있다. 구체적인 일 실시예에서, 예를 들어, 폴리에폭시드는 적어도 하나의 에폭시-관능 (메타)크릴 단량체 성분을 포함한다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "(메타)크릴"이라는 용어는, 아크릴 및 메타크릴 단량체, 뿐만 아니라 이들의 염 또는 에스테르, 에컨대, 아크릴레이트와 메타크릴레이트 단량체를 포함한다. 예를 들어, 적절한 에폭시-관능 (메타)크릴 단량체는, 1,2-에폭시기를 포함하는 것, 예를 들어, 글리시딜 아크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트를 포함할 수 있지만, 이에 한정되지 않는다. 다른 적절한 에폭시-관능 단량체는, 알릴 글리시딜 에테르, 글리시딜 에타크릴레이트, 및 글리시딜 이토코네이트를 포함한다.
- [0053] 폴리에폭시드는, 상술한 바와 같이, 통상적으로, 비교적 큰 분자량을 갖고, 이에 따라, 사슬 연장을 야기할 수 있고 또한 원하는 배합물 형태(morphology)를 달성하는 데 일조할 수 있다. 따라서, 생성되는 중합체의 용융 유속은, 2160그램의 하중과 190℃ 온도에서 결정되는 바와 같이, 통상적으로, 약 10 내지 약 200그램/10분, 일부 실시예들에서는 약 40 내지 약 150그램/10분, 일부 실시예들에서는 약 60 내지 약 120그램/10분일 수 있다.
- [0054] 원하는 경우, 원하는 분자량을 달성하는 데 일조하도록 폴리에폭시드에 추가 단량체를 또한 사용할 수 있다. 이러한 단량체는, 가변될 수 있으며, 예를 들어, 에스테르 단량체, (메타)크릴 단량체, 올레핀 단량체, 아미드 단량체 등을 포함할 수 있다. 구체적인 일 실시예에서, 예를 들어, 폴리에폭시드는, 적어도 하나의 선형 또는 가지형 α-올레핀 단량체를 포함하며, 에컨대, 2 내지 20개의 탄소 원자, 바람직하게는 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 것을 포함한다. 구체적인 예는, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐; 3-메틸-1-부텐; 3,3-디메틸-1-부텐; 1-펜텐; 하나 이상의 메틸, 에틸, 또는 프로필 치환기를 갖는 1-펜텐; 하나 이상의 메틸, 에틸, 또는 프로필 치환기를 갖는 1-헥센; 하나 이상의 메틸, 에틸, 또는 프로필 치환기를 갖는 1-헵텐; 하나 이상의 메틸, 에틸, 또는 프로필 치환기를 갖는 1-옥텐; 하나 이상의 메틸, 에틸, 또는 프로필 치환기를 갖는 1-노넨; 에틸, 메틸 또는 디메틸-치환된 1-데센; 1-도데센; 및 스티렌을 포함한다. 특히 바람직한 α-올레핀 공단량체는 에틸렌 및 프로필렌이다.
- [0055] 또 다른 적절한 단량체는, 에폭시-관능이 아닌 (메타)크릴 단량체를 포함할 수 있다. 이러한 (메타)크릴 단량체의 예는, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-프로필 아크릴레이트, i-프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, s-부틸 아크릴레이트, i-부틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, n-아밀 아크릴레이트, i-아밀 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, 2-에틸부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이

트, n-옥틸 아크릴레이트, n-데실 아크릴레이트, 메틸시클로헥실 아크릴레이트, 시클로펜틸 아크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, n-프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, i-프로필 메타크릴레이트, i-부틸 메타크릴레이트, n-아밀 메타크릴레이트, n-헥실 메타크릴레이트, i-아밀 메타크릴레이트, s-부틸-메타크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 2-에틸부틸 메타크릴레이트, 메틸시클로헥실 메타크릴레이트, 시나밀 메타크릴레이트, 크로틸 메타크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 시클로펜틸 메타크릴레이트, 2-에톡시에틸 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트 등, 및 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0056] 본 발명의 특히 바람직한 일 실시예에서, 폴리에폭시드는, 에폭시-관능 (메타)크릴 단량체 성분,  $\alpha$ -올레핀 단량체 성분, 및 비-에폭시 관능 (메타)크릴 단량체 성분으로부터 형성되는 테르중합체다. 예를 들어, 폴리에폭시드는, 다음과 같은 구조를 갖는 폴리(에틸렌- $\alpha$ -메틸아크릴레이트- $\alpha$ -글리시딜 메타크릴레이트)일 수 있다:



[0057]

[0058] 여기서, x, y, z는 1 이상이다.

[0059]

에폭시 관능 단량체는, 알려져 있는 다양한 기술들을 이용하여 중합체로 형성될 수 있다. 예를 들어, 극성 관능기를 포함하는 단량체는 중합체 기본골격에 그래프트되어 그래프트 공중합체를 형성할 수 있다. 이러한 그래프트 기술들은 당업계에 공지되어 있으며, 예를 들어, 미국 특허 제5,179,164호에 개시되어 있다. 다른 실시예들에서, 에폭시 관능기를 포함하는 단량체는, 고압 반응, 지글러-나타 촉매 반응 시스템, 단일 사이트 촉매(예를 들어, 메탈로센) 반응 시스템 등의 공지된 자유 라디칼 중합체화 기술들을 이용하여, 단량체와 함께 공중합체화되어 블록 또는 랜덤공중합체를 형성할 수 있다.

[0060]

단량체 성분(들)의 관련 부분은, 에폭시-반응과 용융 유속 간의 균형을 달성하도록 선택될 수 있다. 더욱 구체적으로, 고 에폭시 단량체 함량은, 매트릭스 중합체와의 양호한 반응성을 초래할 수 있지만, 그 함량이 너무 높으면, 폴리에폭시드가 중합체 배합물의 용융 강도에 악영향을 끼치는 정도로 용융 유속이 감소될 수 있다. 따라서, 대부분의 실시예들에서, 에폭시-관능 (메타)크릴 단량체(들)는, 공중합체의 약 1중량% 내지 약 25중량%, 일부 실시예들에서는 약 2중량% 내지 약 20중량%, 일부 실시예들에서는 약 4중량% 내지 약 15중량%를 구성한다.  $\alpha$ -올레핀 단량체(들)는, 마찬가지로, 공중합체의 약 55중량% 내지 약 95중량%, 일부 실시예들에서는 약 60중량% 내지 약 90중량%, 일부 실시예들에서는 약 65중량% 내지 약 85중량%일 수 있다. 다른 단량체 성분들(예를 들어, 비-에폭시 관능 (메타)크릴 단량체)은, 사용시, 공중합체의 약 5중량% 내지 약 35중량%, 일부 실시예들에서는 약 8중량% 내지 약 30중량%, 일부 실시예들에서는 약 10중량% 내지 약 25중량%를 구성할 수 있다. 본 발명에 사용될 수 있는 적절한 폴리에폭시드의 한 가지 특정한 예는, LOTADER® AX8950 또는 AX8900라는 상품명으로 Arkema에 의해 시판되고 있다. LOTADER® AX8950은, 예를 들어, 70 내지 100g/10분의 용융 유속을 갖고, 글리시딜 메타크릴레이트 단량체 함량 7중량% 내지 11중량%, 메틸 아크릴레이트 단량체 함량 13중량% 내지 17중량%, 및 에틸렌 단량체 함량 72중량% 내지 80중량%를 갖는다. 다른 적절한 폴리에폭시드는, 에틸렌, 부틸 아크릴레이트, 및 글리시딜 메타크릴레이트의 테르중합체로, 12g/10분의 용융 속도를 갖는 ELVALOY® PTW라는 상품명으로 Dupont에 의해 시판되고 있다.

[0061]

폴리에폭시드를 형성하는 데 사용되는 단량체의 유형과 상대적 함량을 제어하는 것에 더하여, 원하는 이점을 달성하도록 전체 중량 퍼센트도 제어될 수 있다. 예를 들어, 개질 레벨이 너무 낮으면, 용융 강도와 원하는 기계적 특성의 증가를 달성하지 못할 수 있다. 그러나, 본 발명자들은, 또한, 개질 레벨이 너무 높으면, 에폭시 관능기에 의한 물리적 망 형성과 강력한 분자 상호작용(예를 들어, 가교결합)으로 인해 처리가 제한될 수 있다는 점을 발견하였다. 따라서, 폴리에폭시드는, 통상적으로, 조성물에 사용되는 매트릭스 중합체의 중량에 기초하여 약 0.05중량% 내지 약 10중량%, 일부 실시예들에서는 약 0.1중량% 내지 약 8중량%, 일부 실시예들에서는 약 0.5중량% 내지 약 5중량%, 일부 실시예들에서는 약 1중량% 내지 약 3중량%의 양으로 사용된다. 또한, 폴리에폭시드는, 조성물의 총 중량에 기초하여 약 0.05중량% 내지 약 10중량%, 일부 실시예들에서는 약 0.05중량% 내지 약 8중량%, 일부 실시예들에서는 약 0.1중량% 내지 약 5중량%, 일부 실시예들에서는 약 0.5중량% 내지 약 3중량%를 구성할 수 있다.

[0062]

다른 반응성 나노나포 첨가제도 본 발명에서 사용될 수 있는데, 예를 들어, 옥사졸린-관능화된 중합체, 시아나

이드-관능화된 중합체 등이 있다. 이러한 반응성 나노내포 첨가제는, 사용시, 폴리에폭시드에 대하여 상술한 농도 내에서 사용될 수 있다. 구체적인 일 실시예에서는, 옥사졸린 고리를 포함하는 단량체와 그래프트된 폴리올레핀인 옥사졸린-그래프트된 폴리올레핀이 사용될 수 있다. 옥사졸린은, 2-옥사졸린을 포함할 수 있는데, 예를 들어, 2-비닐-2-옥사졸린(예를 들어, 2-이소프로페닐-2-옥사졸린), 2-페티-알킬-2-옥사졸린(예를 들어, 올레산, 리놀레산, 팔미톨레산, 가돌레산, 에루스산, 및/또는 아라키돈산의 에탄올아미드로부터 얻을 수 있음), 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 다른 일 실시예에서, 옥사졸린은, 예를 들어, 리시놀옥사졸린 말레이네이트, 운데실-2-옥사졸린, 소야-2-옥사졸린, 리시너스-2-옥사졸린 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 또 다른 일 실시예에서, 옥사졸린은, 2-이소프로페닐-2-옥사졸린, 2-이소프로페닐-4,4-디메틸-2-옥사졸린, 및 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0063] 카본 블랙, 카본 나노튜브, 카본 나노섬유, 나노클레이, 금속 나노입자, 나노실리카, 나노알루미나 등의 나노필러가 사용될 수 있다. 나노클레이는 특히 적절하다. "나노클레이(nanoclay)"라는 용어는, 일반적으로, 통상적으로 판상체 구조를 갖는 클레이 물질(천연 발생 미네랄, 유기적으로 개질된 미네랄, 또는 합성 나노물질)의 나노입자를 가리킨다. 나노클레이의 예는, 예를 들어, 몬트모릴로나이트(2:1 계층 스택타이트 클레이 구조), 벤토나이트(주로 몬트모릴로나이트로 형성된 알루미늄 필로실리케이트), 카올리나이트(1:1 판 구조 및  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 라는 실험식을 갖는 알루미늄노실리케이트), 할로이사이트(1:1 판형 구조 및  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 라는 실험식을 갖는 알루미늄노실리케이트)를 포함한다. 적절한 나노클레이의 일례는, Southern Clay Products, Inc.에 의해 시판되고 있는 몬트모릴로나이트 나노클레이인 Cloisite®이다. 합성 나노클레이의 다른 예는, 혼합된-금속 하이드록시드 나노클레이, 계층화된 이중 하이드록시드 나노클레이(예를 들어, 세피오사이트), 라포나이트, 헥토라이트, 사포나이트, 인도나이트 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

[0064] 원하는 경우, 나노클레이는, 매트릭스 중합체(예를 들어, 폴리에스테르)와의 상용성을 개선하는 데 일조하도록 표면 처리제를 포함할 수 있다. 표면 처리제는, 유기성 또는 무기성일 수 있다. 일 실시예에서는, 유기 양이온을 클레이와 반응시킴으로써 얻어지는 유기 표면 처리제가 사용된다. 적절한 유기 양이온은, 예를 들어, 양이온을 클레이와 교환할 수 있는 4차 유기 암모늄 화합물, 예컨대, 디메틸 비스[수소화 우지] 암모늄 클로라이드(2M2HT), 메틸 벤질 비스[수소화 우지] 암모늄 클로라이드(MB2HT), 메틸 트리스[수소화 우지 알킬] 클로라이드(M3HT) 등을 포함할 수 있다. 시판되고 있는 유기 나노클레이의 예는, 예를 들어, 디메틸 벤질 수소화 우지 암모늄 염으로 개질된 몬트모릴로나이트 클레이인 Dellite® 43B(이탈리아 리보르노에 소재하는 Laviosa Chimica)를 포함할 수 있다. 다른 예는, Cloisite® 25A 및 Cloisite® 30B(Southern Clay Products) 및 Nanofil 919(Süd Chemie)를 포함한다. 원하는 경우, 나노필러는 첨가제와 조성물의 나머지 중합체들과의 상용성을 향상시키는 마스터 배치를 형성하도록 담체 수지와 배합될 수 있다. 특히 적절한 담체 수지는, 예를 들어, 위에서 더욱 상세히 설명한 바와 같이, 폴리에스테르(예를 들어, 폴리락트산, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 등); 폴리올레핀(예를 들어, 에틸렌 중합체, 프로필렌 중합체 등); 기타 등등을 포함한다.

[0065] 본 발명의 특정 실시예에서, 다수의 나노내포 첨가제는 조합하여 사용될 수 있다. 예를 들면, 제1 나노내포 첨가제(예, 폴리에폭시드)는 약 50 내지 약 500nm, 일부 실시예에서는 약 60 내지 약 400nm, 및 일부 실시예에서는 약 80 내지 약 300nm의 평균 단면 치수를 갖는 도메인들의 형태로 분산될 수 있다. 제2 나노내포 첨가제(예, 나노필러)는 또한 약 1 내지 약 50nm, 일부 실시예에서는 약 2 내지 약 45nm, 및 일부 실시예에서는 약 5 내지 약 40nm의 평균 단면 치수를 갖는 것과 같이, 제1 나노내포 첨가제보다 더 작은 도메인들의 형태로 분산될 수 있다. 사용 시에, 제1 및/또는 제2 나노내포 첨가제는 전형적으로, 연속상(매트릭스 중합체(들))의 중량을 기준으로, 열가소성 조성물의 약 0.05중량% 내지 약 20중량%, 일부 실시예에서는 약 0.1중량% 내지 약 10중량%, 및 일부 실시예에서는 약 0.5중량% 내지 약 5중량%를 구성한다. 전체 열가소성 조성물에서 제1 및/또는 제2 나노내포 첨가제의 농도는 비슷하게 열가소성 조성물의 약 0.01중량% 내지 약 15중량%, 일부 실시예에서는 약 0.05중량% 내지 약 10중량%, 및 일부 실시예에서는 약 0.1중량% 내지 약 8중량%를 구성한다.

#### [0066] D. 다른 성분들

[0067] 서로 다른 다양한 이유 때문에 조성물을 위한 다양한 성분들을 사용할 수 있다. 예를 들어, 구체적인 일 실시예에서, 간기 개질제(interphase modifier)가 열가소성 조성물에 사용되어서, 마이크로내포 첨가제와 매트릭스 중합체 간의 연결과 마찰 정보를 감소시키는 데 일조하고 이에 따라 해리의 균일성과 정도를 향상시킬 수 있다. 이러한 식으로, 포어들은 조성물 전체에 걸쳐 더욱 균질한 방식으로 분포될 수 있다. 개질제는 실온(예를 들어, 25℃)에서 액체 또는 반고체 형태이어서, 비교적 낮은 점성도를 보유하여 열가소성 조성물 내에 더욱 쉽게 통합되고 중합체 표면으로 쉽게 이동할 수 있다. 이러한 점에서, 간기 개질제의 운동 점성도는, 통상적으로, 40℃



에서 결정되는, 약 0.7 내지 약 200 센티스토크("cs"), 일부 실시예들에서는 약 1 내지 약 100cs, 일부 실시예들에서는 약 1.5 내지 약 80cs이다. 또한, 간기 개질제는, 통상적으로, 매트릭스 중합체와 첨가제 간의 계면 장력의 변화를 야기하는, 마이크로나노 첨가제를 위한 친화도를 갖도록 소수성을 갖는다. 매트릭스 중합체와 마이크로나노 첨가제 간의 계면에서의 물리력을 감소시킴으로써, 개질제의 저 점성도 소수성이 해리를 용이하게 하는 데 일조할 수 있다고 여겨진다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "소수성"이라는 용어는, 통상적으로, 약 40° 이상, 일부 경우엔 약 60° 이상의 공기 중의 수 접촉각을 갖는 물질을 가리킨다. 대조적으로, "친수성"이라는 용어는, 통상적으로, 약 40° 미만의 공기 중의 수 접촉각을 갖는 물질을 가리킨다. 접촉각을 측정하기 위한 한 가지 적절한 시험은 ASTM D5725-99 (2008)이다.

[0068] 적절한 소수성 저 점성도 간기 개질제는, 예를 들어, 실리콘, 실리콘-폴리에테르 공중합체, 지방족 폴리에스테르, 방향족 폴리에스테르, 알킬렌 글리콜(예를 들어, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리부틸렌 글리콜 등), 알칸디올(예를 들어, 1,3-프로판디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 2,2,4-트리메틸-1,6 헥산디올, 1,3-시클로헥산디메탄올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-시클로부탄디올 등), 아민 옥사이드(예를 들어, 옥틸디메틸아민 옥사이드), 지방산 에스테르, 지방산 아미드(예를 들어, 올레아미드, 에루카미드, 스테아르아미드, 에틸렌 비스(스테아르아미드) 등), 미네랄, 및 식물유 등을 포함할 수 있다. 특히 적절한 한 가지 액체 또는 반고체는, 예를 들어, BASF Corp.에 의해 Pluriol® WI라는 상품명으로 시판되고 있는 폴리에테르 폴리올이다. 다른 적절한 개질제는, 예를 들어, Hallstar에 의해 HALLGREEN® IM라는 상품명으로 시판되고 있는 부분적으로 재생가능한 에스테르이다.

[0069] 간기 개질제는, 사용시, 연속상(매트릭스 중합체(들))의 중량에 기초하여 열가소성 조성물의 약 0.1중량% 내지 약 20중량%, 일부 실시예들에서는 약 0.5중량% 내지 약 15중량%, 일부 실시예들에서는 약 1중량% 내지 약 10중량%를 구성할 수 있다. 전체 열가소성 조성물 내의 간기 개질제의 농도는, 마찬가지로, 약 0.05중량% 내지 약 20중량%, 일부 실시예들에서는 약 0.1중량% 내지 약 15중량%, 일부 실시예들에서는 약 0.5중량% 내지 약 10중량%를 구성할 수 있다.

[0070] 상기에서 언급된 양으로 사용 시, 간기 개질제는, 열가소성 조성물의 전체적인 용융 특성을 방해하지 않고 중합체의 계면으로 쉽게 이동할 수 있으며 해리를 용이하게 하는 특징을 갖는다. 예를 들어, 간기 개질제는, 통상적으로, 중합체의 유리 전이 온도를 감소시킴으로써 중합체에 대하여 가소화 효과를 갖지 않는다. 이와는 상당히 대조적으로, 본 발명자들은, 열가소성 조성물의 유리 전이 온도가 초기 매트릭스 중합체와 실질적으로 동일할 수 있음을 발견하였다. 이와 관련하여, 조성물의 유리 전이 온도 대 매트릭스 중합체의 유리 전이 온도의 비는, 통상적으로, 약 0.7 내지 약 1.3, 일부 실시예들에서는 약 0.8 내지 약 1.2, 일부 실시예들에서는 약 0.9 내지 약 1.1이다. 열가소성 조성물은, 예를 들어, 약 35℃ 내지 약 80℃, 일부 실시예들에서는 약 40℃ 내지 약 80℃, 일부 실시예들에서는 약 50℃ 내지 약 65℃의 유리 전이 온도를 가질 수 있다. 또한, 열가소성 조성물의 용융 유속도, 매트릭스 중합체의 용융 유속과 유사할 수 있다. 예를 들어, (건조 상태에 있는) 조성물의 용융 유속은, 2160그램의 하중과 190℃의 온도에서 결정되는, 약 0.1 내지 약 70그램/10분, 일부 실시예들에서는 약 0.5 내지 약 50그램/10분 일부 실시예들에서는 약 5 내지 약 25그램/10분일 수 있다.

[0071] 계면 부착을 개선하고 도메인과 매트릭스 간의 계면 장력을 감소시키고 이에 따라 혼합 동안 더욱 작은 도메인들의 형성을 가능하게 하는 상용화제도 사용될 수 있다. 적절한 상용화제의 예는, 예를 들어, 에폭시 또는 말레산 무수물 화학적 부분으로 관능화된 공중합체를 포함할 수 있다. 말레산 무수물 상용화제의 일례는, 폴리프로필렌-그래프트된-말레산 무수물이며, 이것은 Orevac™ 18750 및 Orevac™ CA 100라는 상품명으로 Arkema에 의해 시판되고 있다. 상용화제는, 사용시, 연속상 매트릭스의 중량에 기초하여 열가소성 조성물의 약 0.05중량% 내지 약 10중량%, 일부 실시예들에서는 약 0.1중량% 내지 약 8중량%, 일부 실시예들에서는 약 0.5중량% 내지 약 5중량%를 구성할 수 있다.

[0072] 열가소성 조성물에 또한 사용될 수 있는 다른 적절한 물질로는, 예를 들어, 촉매, 향산화제, 안정화제, 계면활성제, 왁스, 고체 용제, 필러, 핵제(예를 들어, 칼슘 카르보네이트 등), 미립자, 및 열가소성 조성물의 가공성과 기계적 특성을 향상시키도록 첨가되는 기타 물질이 있다. 그러나, 본 발명의 한 가지 유익한 측면은, 발포제(예를 들어, 클로로플루오로카본, 하이드로클로로플루오로카본, 하이드로카본, 이산화탄소, 초임계 이산화탄소, 질소 등) 및 가소제(예를 들어, 고체 또는 반고체 폴리에틸렌 글리콜) 등의 다양한 종래의 첨가제를 필요로 하지 않고 양호한 특성들이 제공될 수 있다는 것이다. 사실상, 열가소성 조성물에는, 일반적으로, 발포제 및/또는 가소제가 없을 수도 있다. 예를 들어, 발포제 및/또는 가소제는, 열가소성 조성물의 약 1중량%, 일부 실시예들에서는 약 0.5중량% 이하, 일부 실시예들에서는 약 0.001중량% 내지 약 0.2중량%의 양으로 존재할 수 있다. 또

한, 응력 백화 특성으로 인해, 더욱 상세히 후술하는 바와 같이, 형성되는 조성물은, 이산화 티타늄 등의 종래의 안료를 필요로 하지 않고 불투명한 색(예를 들어, 백색)을 달성할 수 있다. 소정의 실시예들에서, 예를 들어, 안료는, 열가소성 조성물의 약 1중량% 이하, 일부 실시예들에서는 약 0.5중량% 이하, 일부 실시예들에서는 약 0.001중량% 내지 약 0.2중량%의 양으로 존재할 수 있다.

## [0073] II. 중합체 물질

[0074] 본 발명의 중합체 물질은, 특정한 적용 용도에 따라 서로 다른 다양한 형태들을 가질 수 있는데, 예를 들어, 필름, 섬유성 물질, 성형된 용품, 프로파일 등, 및 이들의 합성물과 적층체가 있다. 일 실시예에서, 예를 들어, 중합체 물질은 필름 또는 필름의 층 형태로 되어 있다. 다층 필름들은, 2개 내지 15개 층을 포함할 수 있고, 일부 실시예들에서는 3개 내지 12개 층을 포함할 수 있다. 이러한 다층 필름들은, 정상적으로 적어도 하나의 베이스층과 적어도 하나의 추가층(예를 들어, 스킨층)을 포함하지만, 필요로 하는 임의의 개수의 층들을 포함할 수도 있다. 예를 들어, 다층 필름은 베이스층과 하나 이상의 스킨층으로부터 형성될 수 있고, 베이스층 및/또는 스킨층(들)은 본 발명의 중합체 물질로부터 형성된다. 그러나, 베이스층 및/또는 스킨층(들)에서 폴리올레핀 중합체 등의 다른 중합체 물질도 사용될 수 있다는 점을 이해해야 한다. 필름의 두께는 연성을 증가시키도록 비교적 작을 수 있다. 예를 들어, 필름은, 약 1 내지 약 200  $\mu\text{m}$ , 일부 실시예들에서는 약 2 내지 약 150  $\mu\text{m}$ , 일부 실시예들에서는 약 5 내지 약 100  $\mu\text{m}$ , 일부 실시예들에서는 약 10 내지 약 60  $\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있다.

[0075] 필름에 더하여, 중합체 물질은, 또한, 섬유성 물질 또는 섬유성 물질의 층이나 성분의 형태로 될 수 있고, 이는 개별적인 스테이플 섬유들 또는 필라멘트들(연속 섬유들), 및 이러한 섬유들로부터 형성되는 방사, 직물 등을 포함할 수 있다. 방사는, 예를 들어, 함께 트위스팅되는("스핀 방사") 다수의 스테이플 섬유, 트위스팅 없이 함께 레이어드된(laid) 필라멘트("제로-트위스트 방사"), 약간 트위스팅되고 함께 레이어드된 필라멘트, 트위스팅이 있거나 없는 단일 필라멘트("모노필라멘트") 등을 포함할 수 있다. 방사는 텍스처링될 수도 있고 아닐 수도 있다. 적절한 직물은, 마찬가지로, 예를 들어, 직조된 직물, 편직물, 부직포(예를 들어, 스펀본드 웹, 펄트블로운 웹, 본디드 카디드 웹, 습식-레이드 웹, 에어레이드 웹, 코폼 웹, 수력 영킵 웹 등)을 포함할 수 있다. 열가소성 조성물로부터 형성된 섬유들은, 일반적으로, 단성분 및 다성분(예를 들어, 시스-코어(sheath-core) 구성, 나란한 구성, 세그먼트화 파이 구성, 바다 속 섬(island-in-the-sea) 구성 등)을 포함하는 임의의 원하는 구성을 가질 수 있다. 일부 실시예들에서는, 섬유들은, 강도 및 기타 기계적 특성을 더욱 향상시키도록 하나 이상의 추가 중합체를 성분(예를 들어, 이성분) 또는 구성요소(예를 들어, 이구성요소(biconstituent))로서 포함할 수 있다. 예를 들어, 열가소성 조성물은 시스/코어 이성분 섬유의 시스 성분을 형성할 수 있는 한편, 추가 중합체는 코어 성분을 형성할 수 있고, 그 반대의 경우도 가능하다. 추가 중합체는, 열가소성 중합체일 수 있는데, 예컨대, 폴리에스테르, 예를 들어, 폴리락트산, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 등; 폴리올레핀, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌 등; 폴리테트라플루오로에틸렌; 폴리비닐 아세테이트; 폴리비닐 클로라이드 아세테이트; 폴리비닐 부티랄; 아크릴 수지, 예를 들어, 폴리아크릴레이트, 폴리메틸아크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트 등; 폴리아미드, 예를 들어, 나일론; 폴리비닐 클로라이드; 폴리비닐리덴 클로라이드; 폴리스티렌; 폴리비닐 알코올; 및 폴리우레탄이 있다.

[0076] 그 특정 형태에 관계없이, 본 발명의 중합체 물질은 일반적으로 매트릭스 중합체, 마이크로나노 첨가제, 나노나노 첨가제, 뿐만 아니라 다른 선택사항 성분들을 함유할 수도 있는, 열가소성 조성물로부터 형성된다. 초기 열가소성 조성물을 형성하기 위해, 성분들은 통상적으로, 알려져 있는 다양한 기술들 중 임의의 기술을 이용하여 함께 배합된다. 예를 들어 일 실시예에서, 성분들은 별도로 또는 조합되어 공급될 수 있다. 예를 들어 성분들은 먼저 함께 건조 혼합되어 본질적으로 균질한 건조 혼합물을 형성하고, 그것들은 마찬가지로 동시에 또는 순서대로 물질들을 분산적으로 배합하는 용융 가공 장치에 공급될 수 있다. 배치식 및/또는 연속식 용융 가공 기법이 사용될 수 있다. 예를 들어 믹서/반죽기, Banbury 믹서, Farrel 연속식 믹서, 단일-스크류 압출기, 트윈-스크류 압출기, 롤 밀 등이 물질을 혼합하고 용융 가공하기 위해 활용될 수 있다. 특히 적합한 용융 가공 장치는 공-회전하는, 트윈-스크류 압출기이다(예컨대 Werner & Pfleiderer Corporation (뉴저지주 램지)으로부터 입수가능한 ZSK-30 압출기 또는 Thermo Electron Corp.(잉글랜드 스톤)으로부터 활용될 수 있는 Thermo Prism<sup>TM</sup> USALAB 16 압출기). 그런 압출기들은 송급 및 환기 포트를 포함할 수 있고 고강도의 분배적이고 분산적인 혼합을 제공한다. 예를 들어 성분들은 트윈-스크류 압출기의 동일하거나 상이한 송급 포트에 송급되고 용융 혼합되어 실질적으로 균질한 용융된 혼합물이 형성된다. 바람직하다면, 다른 첨가제들이 또한 중합체 용융물에 주입되거나 및/또는 별도로 압출기의 길이를 따라 다른 지점에서 압출기에 송급될 수 있다.

[0077] 생성된 용융 배합 조성물은 상기에서 언급된 것처럼 일반적으로 마이크로나노 첨가제의 마이크로 크기의 도메인

들 및 나노내포 첨가제의 나노 크기의 도메인들을 함유한다. 전단/압력과 열의 정도는, 충분한 분산을 보장하지만 오히려 도메인들이 원하는 특성을 달성할 수 없을 정도로 도메인의 크기를 감소시키지 않게끔 높게 제어될 수 있다. 예를 들어, 배합은, 통상적으로, 약 180℃ 내지 약 300℃의 온도, 일부 실시예들에서는 약 185℃ 내지 약 250℃의 온도, 일부 실시예들에서는 약 190℃ 내지 약 240℃의 온도에서 발생한다. 마찬가지로 용융 가공 중에 외관상 전단속도는 약 10 초<sup>-1</sup> 내지 약 3000 초<sup>-1</sup>의 범위, 일부 실시예에서는 약 50 초<sup>-1</sup> 내지 약 2000 초<sup>-1</sup>, 및 일부 실시예에서는 약 100 초<sup>-1</sup> 내지 약 1200 초<sup>-1</sup>의 범위일 수 있다. 외관상 전단 속도는  $4Q/\pi R^3$ 과 같은데, 이때  $Q$ 는 중합체 용융물의 부피 유속(“m<sup>3</sup>/s”)이고,  $R$ 은 그것을 통해 용융된 중합체가 흘러가는 모세관(예컨대 압출기 다이)의 반경(“m”)이다. 물론 다른 변수, 예컨대 작업처리율과 역비례하는, 용융 공정 중의 거주 시간도 또한 원하는 균질성 정도를 이루기 위해 조절될 수 있다.

[0078] 원하는 전단 조건(예컨대 속도, 체류 시간, 전단속도, 용융 가공 온도 등)을 이루기 위하여, 압출기 스크류(들)의 속도는 특정 범위로 선택될 수 있다. 일반적으로 생성물 온도의 증가는 시스템 안으로의 추가의 기계 에너지 유입으로 인한 스크류 속도가 증가하면서 관찰된다. 예를 들어 스크류 속도는 약 50 내지 약 600rpm일 수 있고, 일부 실시예에서 약 70 내지 약 500rpm, 및 일부 실시예에서는 약 100 내지 약 300rpm일 수 있다. 이 결과, 생성되는 도메인의 크기에 악영향을 끼치지 않고 마이크로내포 첨가제를 분산시키기에 충분히 높은 온도가 발생할 수 있다. 용융 전단 속도 및, 이어서 첨가제들이 분산되는 정도는 또한 압출기의 혼합 구역 내에서 하나 이상의 분포성 및/또는 분산성 혼합 요소들을 사용함으로써 증가될 수 있다. 단일 스크류 압출기에 적합한 분포성 믹서는 예를 들면 Saxon, Dulmage, Cavity Transfer 믹서 등을 포함할 수 있다. 마찬가지로 적합한 분산성 믹서는 Blister 고리, Leroy/Maddock, CRD 믹서 등을 포함할 수 있다. 해당 기술분야에 잘 알려져 있는 것과 같이, 혼합은 중합체 용융물의 접힘과 재배향을 생성하는 배럴의 핀, 예컨대 Buss 반죽기 압출기, Cavity Transfer 믹서 및 Vortex Intermeshing Pin(VIP) 믹서를 사용함으로써 추가로 개선될 수 있다.

[0079] 일단 형성되었으면, 다공성 망이 상기 중합체 물질에 도입될 수도 있다. 예를 들면, 상기 물질은 길이방향(예를 들어, 기계 방향), 가로방향(예를 들어, 교차 기계 방향) 및 이들의 조합으로 연신될 수도 있다. 원하는 연신을 수행하도록, 열가소성 조성물은, 전구체 형상으로 형성될 수 있고, 연신될 수 있고, 그 후에 원하는 물질(예를 들어, 필름, 섬유 등)로 변환될 수 있다. 일 실시예에서, 전구체 형상은, 약 1 내지 약 5000 μm, 일부 실시예들에서는 약 2 내지 약 4000 μm, 일부 실시예들에서는 약 5 내지 약 2500 μm, 일부 실시예들에서는 약 10 내지 약 500 μm의 두께를 갖는 필름일 수 있다. 전구체 형상을 형성하는 것의 대안으로, 열가소성 조성물은, 또한, 중합체 물질을 위해 원하는 형태로 형상화되고 있을 때 제 위치에서 연신될 수도 있다. 일 실시예에서, 예를 들어, 열가소성 조성물은 필름 또는 섬유로 형성되고 있을 때 연신될 수 있다.

[0080] 다양한 연신 기법들, 예컨대 흡인(예컨대 섬유 연신 장치), 인장 프레임 연신, 2축 연신, 다축 연신, 프로파일 연신, 진공 연신 등이 사용될 수도 있다. 예를 들어 일 실시예에서, 조성물은 예컨대 Marshall and Williams, Co.(Providence, Rhode Island)로부터 상업적으로 입수가능한 기계 방향 배향기 (“MDO”)로 연신된다. MDO 유닛은, 통상적으로, 기계 방향으로 계속 연신하고 필름을 얇게 만드는 복수의 연신 롤(예를 들어, 5 내지 8개)을 갖는다. 상기 조성물은, 단일 또는 다수의 이산 연신 동작들에서 연신될 수도 있다. MDO 장치의 롤들 중 일부는 점점 더 높은 속도로 작동하지 않을 수도 있다는 점에 주목하기 바란다. 상술한 방식으로 물질을 연신하도록, 일반적으로 MDO의 롤들이 가열되지 않는 것이 바람직하다. 그럼에도 불구하고, 원하는 경우, 조성물의 온도가 상술한 범위들 아래에서 유지되는 한 하나 이상의 롤을 약간 가열하여 연신 공정을 용이하게 할 수 있다.

[0081] 연신의 정도는 연신되고 있는 물질(예를 들어, 섬유 또는 필름)의 성질에 따라서 부분적으로 달라지지만, 일반적으로는 원하는 다공성 망이 달성되는 것을 보장하도록 선택된다. 이와 관련하여, 조성물은, 일반적으로 약 1.1 내지 약 3.5, 일부 실시예들에서는 약 1.2 내지 약 3.0, 일부 실시예들에서는 약 1.3 내지 약 2.5의 연신 비율로(예를 들어, 기계 방향으로) 연신된다. 연신 비율은, 연신된 물질의 길이를 그 물질의 연신 전의 길이로 나눈으로써 결정될 수 있다. 또한, 연신 비율은, 원하는 특성들을 달성하는 데 일조하도록 가변될 수 있는데, 예를 들어, 약 5% 내지 약 1500%/분의 변형, 일부 실시예들에서는 약 20% 내지 약 1000%/분의 변형, 일부 실시예들에서는 약 25% 내지 약 850%/분의 변형이 가능하다. 조성물은 일반적으로 연신 동안 매트릭스 중합체 및 마이크로내포 첨가제의 유리 온도 아래 온도에서 유지된다. 다른 것들 중에서도, 이것은 다공성 망이 불안정하게 되는 그런 정도로 중합체 사슬이 변경되지 않는 것을 보장하는 것을 돕는다. 예를 들면, 조성물은 매트릭스 중합체의 유리 전이 온도 보다 적어도 약 10℃, 일부 실시예에서 적어도 약 20℃, 그리고 일부 실시예에서, 적어도 약 30℃ 아래 온도에서 연신될 수도 있다. 예를 들면, 조성물은 약 -50℃ 내지 약 125℃, 일부 실시예에서 약 -25℃ 내지 약 100℃, 그리고 일부 실시예에서 약 -20℃ 내지 약 50℃의 온도에서 연신될 수도 있다. 비록



조성물이 외부 열을 가하지 않고 연신되는 것이 통상적이지만(예, 가열된 물), 그러한 열은 가공성을 개선하고, 연신력을 감소시키고, 연신 비율을 증가시키고, 섬유 단일성을 개선하도록 선택사항으로 사용될 수도 있다.

[0082] 다공성 망을 형성하는 것에 더하여, 연신은 또한 마이크로 크기의 도메인들의 축방향 치수를 유의적으로 증가시켜서 그것들이 일반적으로 선형의 세장형 형상을 갖도록 할 수 있다. 예를 들면, 세장형 마이크로 크기의 도메인들은 연신 이전의 도메인들의 축방향 치수보다, 약 10% 이상, 일부 실시예에서는 약 20% 내지 약 500%, 및 일부 실시예에서는 약 50% 내지 약 250% 더 큰 평균 축방향 치수를 가질 수 있다. 연신 후의 축방향 치수는, 예를 들면, 약 0.5 내지 약 250  $\mu\text{m}$ , 일부 실시예에서는 약 1 내지 약 100  $\mu\text{m}$ , 일부 실시예에서는 약 2 내지 약 50  $\mu\text{m}$ , 및 일부 실시예에서는 약 5 내지 약 25  $\mu\text{m}$ 의 범위일 수 있다. 마이크로 크기 도메인들은 또한 비교적 얇을 수 있고 이에 따라 작은 단면 치수, 예를 들어, 약 0.05 내지 약 50  $\mu\text{m}$ , 일부 실시예들에선 약 0.2 내지 약 10  $\mu\text{m}$ 의 두께, 및 일부 실시예들에선 약 0.5 내지 약 5  $\mu\text{m}$ 를 가질 수도 있다. 이것은 약 2 내지 약 150, 일부 실시예에서는 약 3 내지 약 100, 및 일부 실시예에서는 약 4 내지 약 50의 제1 도메인들에 대한 종횡비(단면 치수에 대한 축방향 치수의 비율)를 초래할 수 있다.

[0083] III. 물리적 변형

[0084] 본 발명의 중합체 물질의 독특한 구조는 그것이 물리적 변형(예, 굽힘, 신축, 비틀림 등)을 보다 쉽게 겪고 복잡한 3차원 구조를 만들 수 있게 한다. 특히, 이러한 물리적 변형은 주변 조건 하에서 발생할 수 있다. 따라서, 예를 들면, 상기 물질은 약 0°C 내지 약 50°C, 일부 실시예에서는 약 5°C 내지 약 40°C, 일부 실시예에서는 약 10°C 내지 약 35°C의 온도에 있는 동안 변형될 수도 있다. 다른 것들보다도, 이는 중합체 사슬이 다공성 망이 불안정하게 될 정도로 변경되지 않도록 돕는다.

[0085] 중합체 물질이 변형될 수 있는 다양한 방법은 특정 적용 용도에 따라 달라질 수도 있다. 예를 들면, 3차원 구성은 동일하거나 상이한 평면에 놓여 있는 하나 이상의 각도 변위를 가질 수도 있다. 도 1 내지 도 3을 참조하면, 예를 들면, L 자형 3차원 구성으로 변형되는 중합체 물질(10)의 하나의 특정 실시예가 도시된다. 이러한 특정 실시예에서, 물질(10)은 선(12) 주위에 대해 변형되어서, 약 5° 내지 약 160°, 일부 실시예에서는 약 20° 내지 약 130°, 및 일부 실시예에서는 약 30° 내지 120°의 굽힘 각도  $\alpha$ 를 가질 수도 있는 각도 변위(14)를 정의하게 된다. 물론, 본 발명은 도 1 내지 도 3에 도시된 방식으로 선 주위에 대해 변형되는 물질에 반드시 한정되는 것은 아니다. 도 4에는, 예를 들면, 나선형 비틀림에 의해 정의된 각도 변위(22)를 포함하는 물질(20)의 또 다른 실시예가 도시되어 있다.

[0086] 또한, 물질이 2개 이상, 일부 실시예에서는 3개 이상, 일부 실시예에서는 4개 내지 10개와 같은 다수의 각도 변위를 가질 수도 있다는 것을 이해해야 한다. 각각의 각도 변위는, 예를 들어 약 5° 내지 약 160°, 일부 실시예에서는 약 20° 내지 약 130°, 및 일부 실시예에서는 약 30° 내지 120°의 범위일 수도 있다. 다수의 각도 변위를 갖는 중합체 물질의 사용은 설치 또는 사용하는 동안, 다른 방향으로 신장되어야 하는 용품에 특히 적합할 수도 있다. 일 실시예에서, 예를 들어, 물질은 예컨대, 유체를 운반하기 위한 중공 통로를 포함하고, 사용 중에 그것이 가로질러야 하는 경로에 따라 하나 이상의 각도에서 굴곡되는 관형 부재(예, 파이프)에 사용될 수도 있다. 이러한 관형 부재의 한 예가 도 5에서 구성요소 (30)으로 도시되어 있다. 도시된 바와 같이, 본 실시예의 관형 부재(30)는 중공 통로(61)를 정의하고 세 가지 각도 변위(40, 50, 60)를 포함한다. 각각의 각도 변위 사이의 관형 부재(50)의 부위들은 직선 또는 곡선일 수도 있다. 도시된 실시예에서는, 예를 들어, 변위 각도(40, 50) 사이의 관형 부재(50)의 부위는 대략 선형이지만, 변위 각도(50, 60) 사이의 부위는 약간 만곡되어 있다.

[0087] 그 특정 구성에 관계없이, 생성된 형상화된 중합체 물질은 일반적으로 다공성이고, 물질의  $\text{cm}^3$  당 약 15% 내지 약 80%, 일부 실시예에서는 약 20% 내지 약 70%, 일부 실시예에서는 물질의  $\text{cm}^3$  당 약 30% 내지 약 60%를 구성할 수도 있는 다공성 망을 정의한다. 상기한 바와 같이, 이러한 높은 포어 부피의 존재는 중합체 물질의 연성을 향상시킬 수 있다. 일 실시예에서, 예를 들어, 예컨대 23°C에서 ASTM D638-10에 따라 결정되는 바와 같이, 중합체 물질은 약 2500 메가파스칼("MPa") 이하, 일부 실시예들에서는 약 2200MPa 이하, 일부 실시예들에서는 약 50MPa 내지 약 2000MPa, 그리고 일부 실시예들에서는 약 100MPa 내지 약 1000MPa의 탄성계수를 가질 수도 있다. 또한 높은 포어 부피의 존재는 다른 이점을 제공할 수 있다. 예를 들어, 중합체 물질은, 24시간 당 제곱미터 당 그램( $\text{g}/\text{m}^2/24\text{시간}$ ) 단위로 측정되는 바와 같이, 수증기가 물질을 통해 투과하는 비율인 비교적 높은 수증기 투과율(water vapor transmission rate)("WVTR")에 의해 특징화될 수 있는 바와 같이 수증기에 일반적으로 투과성일 수도 있다. 예를 들어, 중합체 물질은, 예컨대 ASTM E96/96M-12, 절차 B 또는 INDA 시험 절차 IST-70.4

(01)에 따라 측정되는 바와 같이, 약  $300\text{g}/\text{m}^2$ -24시간 이상, 일부 실시예들에서는 약  $500\text{g}/\text{m}^2$ -24시간 이상, 일부 실시예들에서는 약  $1,000\text{g}/\text{m}^2$ -24시간 이상, 일부 실시예들에서는 약  $3,000$  내지 약  $15,000\text{g}/\text{m}^2$ -24시간의 WVTR을 나타낼 수 있다. 증기가 통과할 수 있게 하는 것에 더해서, 물질의 비교적 높은 포어 부피는 또한 물질의 밀도를 낮출 수 있으며, 이로 인해 여전히 양호한 물성을 달성하는 더욱 가볍고 유연성 있는 물질을 사용할 수 있게 할 수 있다. 예를 들면, 조성물은 약  $1.2\text{g}/\text{cm}^3$  이하, 일부 실시예에서는 약  $1.0\text{g}/\text{cm}^3$  이하, 일부 실시예에서는 약  $0.2\text{g}/\text{cm}^3$  내지 약  $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ , 그리고 일부 실시예에서는 약  $0.1\text{g}/\text{cm}^3$  내지  $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 의 비교적 낮은 밀도를 가질 수도 있다.

[0088] 중합체 물질은 또한 약  $0.40(\text{watts per meter-kelvin; "W/m-K"})$  이하, 일부 실시예들에서는 약  $0.20\text{W/m-K}$  이하, 일부 실시예들에서는 약  $0.15\text{W/m-K}$  이하, 일부 실시예들에서는 약  $0.01$  내지 약  $0.12\text{W/m-K}$ , 일부 실시예들에서는 약  $0.02$  내지 약  $0.10\text{W/m-K}$  같은 비교적 낮은 열 전도성을 나타낼 수도 있다. 특히, 물질은 비교적 낮은 두께에서 이러한 낮은 열 전도성 값을 달성할 수 있으며, 이는 물질이 더욱 큰 정도의 연성과 상용성을 보유할 수 있게 한다. 이러한 이유 때문에, 중합체 물질은, 물질의 두께로 나눈 물질의 열 전도성과 같으며 제곱미터-켈빈 당 와트(“ $\text{W}/\text{m}^2\text{K}$ ”) 단위로 제공되는 비교적 낮은 "열 어드미턴스(thermal admittance)"를 나타낼 수도 있다. 예를 들어, 물질은, 약  $1000\text{W}/\text{m}^2\text{K}$  이하, 일부 실시예들에서는 약  $10$  내지 약  $800\text{W}/\text{m}^2\text{K}$ , 일부 실시예들에서는 약  $20$  내지 약  $500\text{W}/\text{m}^2\text{K}$ , 일부 실시예들에서는 약  $40$  내지 약  $200\text{W}/\text{m}^2\text{K}$ 의 열 어드미턴스를 나타낼 수 있다. 중합체 물질의 실제 두께는, 그 물질의 특정한 형태에 따라 달라질 수도 있지만, 통상적으로는, 약  $5\mu\text{m}$  내지 약  $100\text{mm}$ , 일부 실시예들에서는 약  $10\mu\text{m}$  내지 약  $50\text{mm}$ , 일부 실시예들에서는 약  $200\mu\text{m}$  내지 약  $25\text{mm}$ , 그리고 일부 실시예들에서는 약  $50\mu\text{m}$  내지 약  $5\text{mm}$ 이다.

[0089] 중합체 물질은 높은 정도의 초기 연성을 발휘할 수 있지만, 원하는 경우에 이러한 연성을 선택적으로 감소시키는 것이 가능하다. 예를 들면, 이것은 설치 도중에 소정 형상으로 용품(예, 파이프)을 조작하기 위해 연성이 필요하지만, 용품이 설치된 후에 강성이 필요한 경우에 유용할 수도 있다. 이와 관련하여, 중합체 물질의 적어도 일부분은 중합체 물질의 결정성을 증가시키고 수축의 결과로서 포어의 일부 혹은 전부의 크기를 감소시켜서 강성을 증가시키는 열 처리 공정을 받을 수도 있다. 예를 들면, 변형된 중합체 물질은 중합체 매트릭스의 유리 전이 온도 또는 그 위의 온도, 예컨대 약  $40^\circ\text{C}$  내지 약  $200^\circ\text{C}$ , 일부 실시예에서는 약  $50^\circ\text{C}$  내지 약  $150^\circ\text{C}$ , 일부 실시예에서는 약  $70^\circ\text{C}$  내지 약  $120^\circ\text{C}$ 로 가열될 수도 있다. 이러한 온도에서, 중합체는 유동하기 시작하고 잠재적으로 결정화해서 포어들이 와해하고 크기가 감소하는 결과를 초래할 것이다.

#### [0090] IV. 용품

[0091] 쉽게 형상화되고 향상된 특성을 제공할 수 있는 독특한 능력 때문에, 본 발명의 생성된 중합체 물질은, 흡수 용품, 패키징 필름, 배리어 필름, 의료용 제품(예, 가운, 수술용 드레이프, 페이스마스크, 머리 덮개, 수술용 캡, 신발 덮개, 살균 랩, 보온 담요, 가열 패드 등) 등의 서로 다른 다양한 유형의 용품들에 사용하는 데 적합하다. 예를 들어, 중합체 물질은, 물 또는 기타 유체를 흡수할 수 있는 "흡수 용품"에 통합될 수 있다. 그런 흡수 용품의 예시로는, 그것들에 한정되는 것은 아니지만 개인용 흡수 용품, 예컨대 기저귀, 훈련 팬티, 흡수성 팬티, 실금 용품, 여성용 위생 제품(예컨대 생리대), 수영복, 베이비 수건, 글러브 티슈 등; 의료 흡수 용품, 예컨대 의류, 천공재, 언더패드, 베드패드, 흡수 드레이프 및 의료용 티슈; 식품 서비스 와이퍼; 의류 용품; 파우치 등을 포함한다. 그런 용품을 형성하기에 적합한 물질 및 공정은 해당 기술분야의 숙련자들에게 잘 알려져 있다. 예를 들어 흡수 용품은 전형적으로 실질적으로 액체-불투과성 층(예컨대 외부 커버), 액체-투과성 층(예컨대 신체측 라이너, 서지 층 등) 및 흡수성 코어를 포함한다.

[0092] 중합체 물질은 또한 매우 다양한 상이한 형태의 용품에 사용될 수 있다. 비제한적인 예시는, 예를 들면, 장난감; 조명 기구; 스크린 지원 시스템; 냉장 유닛(예, 냉장고, 냉동고, 자동 판매기 등)을 위한 절연 물질들; 자동차 부품(예, 전면 또는 후면 시트, 헤드레스트, 암레스트, 도어 패널, 후면 선반/패키지 트레이, 스티어링 휠 및 내장 트림, 대쉬보드 등); 건축 패널 및 부품(예, 지붕, 벽 공동, 언더 플로어 등); 의류(예, 코트, 셔츠, 바지, 장갑, 앞치마, 작업복, 신발, 부츠, 모자, 양말 라이너 등); 가구 및 침구(예, 침낭, 이불 등); 유체 저장/이송 시스템(예, 액체/기체 탄화수소, 액체 질소, 산소, 수소, 또는 원유 용 파이프 또는 탱크); 극한 환경(예, 수중 또는 우주); 음식 및 음료 제품(예, 컵, 컵 홀더, 접시 등); 용기 및 병; 등을 포함한다. 일 실시예에서, 예를 들면, 중합체 물질은 액션 피규어, Lego® 장난감 등의 장난감 디자인에 사용될 수 있다. 또한, 중합체 물질은, 일반적으로 신체의 일부에 대하여 맞게 되는 형상을 갖는 임의의 용품을 포함하는 것을 의미하

는 "의복"에 사용될 수 있다. 이러한 용품의 예는, 제한 없이, 의류(예를 들어, 셔츠, 바지, 청바지, 슬랙스, 스커트, 코트, 액티브웨어, 운동복, 에어로빅, 및 체육복, 수영복, 사이클링 저지 또는 반바지, 수영복/욕실 수트(bathing suit), 레이스 수트, 담복, 바디수트 등); 신발류(예를 들어, 신발, 양말, 부츠 등); 보호용 의류(예를 들어, 소방관 코트), 의류 액세서리(예를 들어, 벨트, 브라 스트랩, 사이드 패널, 장갑, 양말, 레깅스, 정형외과 교정기(orthopedic brace) 등), 속옷(예를 들어, 언더웨어, t-셔츠 등), 압박 옷, 걸치는 옷(예를 들어, 킷 살바, 토가, 판초, 망토, 숄 등)을 포함한다.

[0093] 중합체 물질은 임의의 구체적인 응용분야 내의 다양한 용품들에 사용될 수 있다. 예를 들어, 자동차 응용분야를 고려할 때, 중합체 물질은 섬유 용품에 또는 고체 물딩으로서 사용될 수 있다. 예를 들어, 중합체 물질의 섬유들은, 차량의 편안함 및/또는 심미성을 향상시킬 수 있는 용품들(예를 들어, 선 바이저용 커버링 및/또는 패딩, 스피커 하우징과 커버링, 시트 커버링, 시일 슬립제, 시트 커버링, 카펫팅용 뒤판, 및 카펫 뒤판을 포함한 카펫 강화, 카 매트, 및 카 매트용 뒤판, 시트 벨트와 시트 벨트 앵커리지를 위한 커버링, 트렁크 플로어 커버링과 라이너, 후방 헬프 패널, 헤드라이너 페이싱과 뒤판, 덮개 뒤판, 일반적인 장식 패브릭 등), 대략적인 온도 및/또는 차음을 제공할 수 있는 물질(예를 들어, 컬럼 패딩, 도어 트림 패드, 후드 라이너, 전체적 차음 물질, 머플러 랍, 마디워크 파트, 창문, 살룬 루프, 선루프, 타이어 강화물 등), 및 여과/엔진 물질(예를 들어, 연료 필터, 오일 필터, 배터리 분리기, 캐빈 에어 필터, 트랜스미션 터널 물질, 연료 탱크 등)에 유익하게 사용될 수 있다.

[0094] 중합체 물질을 포함한 고체 물딩을 이용하여 자동차 안전 부품들을 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 중합체 물질은 차량의 후면, 전면 및 / 또는 측면들의 크럼플 영역(crumple zone) 같은 수동 안전 구성요소 내부; 에어백 또는 스티어링 휠의 구성요소(예, 붕괴형 스티어링 칼럼); 화물 장벽; 또는 보행자 안전 시스템의 구성요소(예, 범퍼, 후드, 창틀 등의 구성요소 등) 같은 자동차의 안전 셀 내부에 포함될 수 있다.

[0095] 중합체 물질의 저밀도는 자동차 응용분야에서 중량 감소 이점을 제공할 수 있다. 예를 들어, 중합체 물질은, 제한 없이, 자동차의 구조의 부품일 수 있으며, 후드, 범퍼, 및/또는 범퍼 지지부, 트렁크 뚜껑, 및/또는 구획부, 및 차량의 하체일 수 있다.

[0096] 중합체 물질의 이렇게 광범위한 응용분야는 광범위한 분야에 적용될 수 있으며, 결코 자동차 산업으로 한정하려는 것이 아니다. 예를 들어, 중합체 물질은, 제한 없이, 항공 및 우주 응용분야(예를 들어, 항공기, 헬리콥터, 우주 수송, 군 항공우주 디바이스 등), 해양 응용분야(보트, 선박, 레크리에이션 차량), 기차 등을 포함하는 임의의 적절한 응용분야의 수송 산업에서 사용될 수 있다. 중합체 물질은, 임의의 원하는 방식으로 수송 응용분야에서, 예를 들어, 섬유 용품이나 고체 물딩에서, 온도 및/또는 차음을 위한 미학적 응용분야에서, 여과 및/또는 엔진 부품에서, 안전 부품 등에서 이용될 수 있다.

[0097] 본 발명은 다음의 실시예를 참조하여 더 잘 이해될 수 있다.

[0098] 시험 방법

[0099] 굽힘 보유

[0100] 굴곡된 후 그 형상을 보유하기 위한 중합체 물질의 능력을 이하의 시험에 따라 결정할 수도 있다. 먼저, 물질을 ASTM D638 I 형(0.3175cm 두께, 1.27cm 폭, 16.51cm 길이)에 따른 크기를 갖는 사출 성형된 시험 바 시편으로 형성시킬 수도 있다. 시험은 두께 0.3175cm, 폭 1.27cm, 길이 12.7cm의 크기를 갖는 IZOD 바로 수행할 수도 있다.

[0101] 일단 형성되면, 시편을 물질의 각 단부에 부착된 클램프로 수직면 상 시험 장비에 고정한다. 이 시험에 대한 예시적인 시험 장비가 도 14에 도시된다. 도시된 바와 같이, 최상부 토크 클램프를 51mm의 이격 거리를 두고 최하부 시편 클램프 위에 중앙을 맞추고, 시편을 클램프들 사이에 중앙에 위치시킨다. 토크를 소정의 설정(예, 9.90kg-힘/cm)으로 조정해서, 굽힘 힘을 그 길이측면 치수에 대해 수직인 선 주위에 대해 시험 시편에 적용한다. 30초 동안 토크를 인가한 후, 시편의 각도 변위를 "굽힘 각도"로 즉시 기록한다. 도 15를 참조하면, 예를 들면, 예시적인 측정은 약 60°의 굽힘 각도를 갖는 것으로 도시되어 있다. 그 후, 굽힘 힘을 해제하고, 시편이 추가로 30초 동안 클램프에 남아서, 이완된 상태를 달성할 수 있게 된다. 시편이 30초 동안 이완될 수 있게 한 후, 시편의 각도 변위를 다시 "굽힘 해제 각도"로서 기록한다. 그 후 굽힘 해제 각도 대 굽힘 각도의 비("굽힘 보유 지수")를 계산하며, 더욱 큰 값일수록 더욱 양호한 형상 보유 특성을 갖는 물질을 나타내는 것이다.

- [0102] 굽힘 시험은 주위 조건 하에서 수행될 수도 있다(예, 약 25℃의 온도).
- [0103] 비틀림 보유
- [0104] 비틀어진 후 그 형상을 보유하기 위한 중합체 물질의 능력을 이하의 시험에 따라 결정할 수도 있다. 먼저, 물질을 ASTM D638 I 형(0.3175cm 두께, 1.27cm 폭, 16.51cm 길이)에 따른 크기를 갖는 사출 성형된 시험 바 시편으로 형성시킬 수도 있다. 시험은 두께 0.3175cm, 폭 1.27cm, 길이 12.7cm의 크기를 갖는 IZOD 바로 수행할 수도 있다.
- [0105] 일단 형성되면, 시편을 물질의 각 단부에 부착된 클램프로 수평면 상 시험 장비에 고정한다. 이 시험에 대한 예시적인 시험 장비가 도 16-17에 도시된다. 도시된 바와 같이, 각각의 클램프의 최상부 예지들을 51mm의 이격 거리를 두고 서로에게 평행하도록 위치시키고, 시편을 그 최상부 예지가 양쪽 클램프 모두의 최상부 예지에 근접 하면서 정렬하도록 위치시킨다. 토크를 소정의 설정(예, 3.50kg-힘/cm)으로 조정해서, 시계반대방향 비틀림 힘을 그 길이측면 치수에 대해 평행한 선 주위에 대해 시험 시편에 적용한다. 30초 동안 토크를 인가한 후, 시편의 각도 변위를 "비틀림 각도"로 즉시 기록한다. 도 18을 참조하면, 예를 들면, 예시적인 측정은 약 90°의 비틀림 각도를 갖는 것으로 도시되어 있다. 그 후, 비틀림 힘을 해제하고, 시편이 추가로 30초 동안 클램프에 남아서, 이완된 상태를 달성할 수 있게 된다. 시편이 30초 동안 이완될 수 있게 한 후, 시편의 각도 변위를 다시 "비틀림 해제 각도"로서 기록한다. 그 후 비틀림 해제 각도 대 비틀림 각도의 비("비틀림 보유 지수")를 계산하는데, 더욱 큰 값일수록 더욱 양호한 형상 보유 특성을 갖는 물질을 나타내는 것이다.
- [0106] 비틀림 시험은 주위 조건 하에서 수행될 수도 있다(예, 약 25℃의 온도).
- [0107] 수증기 투과율 ("WVTR"):
- [0108] 물질의 WVTR을 측정하기 위해 사용된 시험은 물질의 본질을 기초로 달라질 수 있다. WVTR 값을 측정하기 위한 한 가지 기법은 ASTM E96/96M-12, 절차 B이다. 다른 방법은 INDA 시험 절차 IST-70.4 (01)을 포함하는 것이다. INDA 시험 절차는 다음과 같이 요약된다. 건조 챔버를 온도와 습도를 알고 있는 습식 챔버로부터 영구적인 보호 필름 및 시험하고자 하는 샘플 물질에 의해 분리시킨다. 보호 필름의 목적은 뚜렷한 공기 갭을 정의하고 그 공기를 공기 갭에 잡아두거나 진정시키는 것이고 한편 공기 갭은 특성화된다. 건조 챔버, 보호 필름 및 습식 챔버는 확산 셀을 구성하고 그 안에서 시험 필름이 밀봉된다. 샘플 홀더는 Mocon/Modem Controls, Inc. (Minneapolis, Minnesota)에 의해 제조된 Permatran-W 모델 100K로서 알려져 있다. 제 1 시험은 100% 상대 습도를 생성하는 증발기 어셈블리 사이의 공기 갭과 보호 필름의 WVTR로 이루어진다. 수증기는 공기 갭과 보호 필름을 통해 확산된 후 수증기 농도에 비례하는 건조 가스 흐름과 섞인다. 처리를 위해 컴퓨터에 전기 신호가 발송된다. 컴퓨터는 공기 갭과 보호 필름의 투과율을 계산하고 그 값을 나중에 사용하기 위해 저장한다.
- [0109] 보호 필름과 공기 갭의 투과율은 컴퓨터에 CalC로서 저장된다. 그런 다음 샘플 물질은 시험 셀에 밀봉된다. 다시 수증기가 공기 갭을 통해 보호 필름 및 시험 물질로 확산되고, 그런 다음 시험 물질을 스위핑하는 건조 가스 흐름과 섞인다. 또한, 다시 이 혼합물은 증기 센서에 운반된다. 그러면 컴퓨터가 공기 갭, 보호 필름 및 시험 물질의 조합의 투과율을 계산한다. 그런 다음 이 정보는 습기가 시험 물질을 통해 투과되는 투과율이 다음 방정식을 따라 계산하는 데 사용된다:
- [0110] 
$$TR_{\text{시험 물질}}^{-1} = TR_{\text{시험 물질, 보호 필름, 공기 갭}}^{-1} + TR_{\text{보호 필름, 공기 갭}}^{-1}$$
- [0111] 그런 다음 수증기 투과율("WVTR")은 다음과 같이 계산된다:
- [0112] 
$$WVTR = \frac{F \rho_{\text{sat}}(T) RH}{A P_{\text{sat}}(T) (1 - RH)}$$
- [0113] 여기서,
- [0114] F = 분당 cm<sup>3</sup>의 수증기의 흐름;
- [0115]  $\rho_{\text{sat}}(T)$  = 온도 T에서 포화된 공기 중의 물의 밀도;
- [0116] RH = 셀의 명시된 위치에서의 상대습도;



- [0117] A = 셀의 단면적; 및
- [0118]  $P_{\text{sat}}(T)$  = 온도 T에서 수증기의 포화 증기압.
- [0119] 전도성 특성:
- [0120] 열 전도성 (W/mK) 및 내열성( $\text{m}^2\text{K}/\text{W}$ )은 ASTM E-1530-11을 따라 Anter Unitherm Model 2022 시험기를 사용하여 측정될 수 있다 ( “보호된 열 흐름 미터 기법에 의한 물질의 열적 투과에 대한 저항” ). 표적 시험 온도는 25℃ 일 수 있고 적용된 하중은 0.17MPa일 수 있다. 시험 전에 샘플은 23℃ ( $\pm 2^\circ\text{C}$ )의 온도 및 50% ( $\pm 10\%$ )의 상대 습도에서 40 + 시간 동안 조절될 수 있다. 열 어드미턴스 ( $\text{W}/\text{m}^2\text{K}$ ) 또한 내열성으로 1을 나눔으로써 계산될 수 있다.
- [0121] 필름 인장 특성:
- [0122] MTS Synergie 200 인장 프레임 상에서 인장 특성들(예를 들어, 피크 응력, 탄성율, 파단 변형, 및 파단시 부피당 에너지)에 대하여 필름을 시험할 수 있다. 시험은, (약 23℃에서) ASTM D638-10에 따라 수행될 수 있다. 필름 샘플들은, 시험 전에 중심 폭이 3.0mm인 개뼈 형상으로 절단될 수 있다. 개뼈 필름 샘플들은, 게이지 길이가 18.0mm인 MTS Synergie 200 장치 상에서 그립을 사용하여 제 위치에서 유지될 수 있다. 필름 샘플들은 파단이 발생할 때까지 5.0in/분의 크로스헤드 속도로 신축될 수 있다. 기계 방향(MD)과 교차 방향(CD)으로 각 필름마다 5개의 샘플을 시험할 수 있다. 컴퓨터 프로그램(예를 들어, TestWorks 4)은, 시험 동안 데이터를 수집하고 탄성율, 피크 응력, 세장, 및 파단 에너지를 포함한 다수의 특성들이 결정될 수 있는 응력 대 변형 곡선을 생성하는데 사용될 수 있다.
- [0123] 용융 유속:
- [0124] 용융 유속("MFR")은, 통상적으로 190℃, 210℃, 또는 230℃에서 10분 동안 2160그램의 하중을 받는 압출 유동계 오리피스(0.0825-인치 직경)를 통해 흐르는 중합체의 중량(gram)이다. 달리 언급하지 않는 한, 용융 유속은 Tinius Olsen Extrusion Plastometer를 이용한 ASTM Test Method D1239에 따라 측정된다.
- [0125] 열적 특성:
- [0126] 유리 전이 온도( $T_g$ )는, ASTM E1640-09에 따라 동적 기계적 분석(DMA)에 의해 결정될 수 있다. TA Instruments의 Q800 기구를 사용할 수 있다. 인장/인장 기하학적 구조에서, 그리고 가열속도가 3℃/분인 -120℃ 내지 150℃ 범위의 온도 스위프(sweep) 모드에서, 실험을 실행할 수 있다. 변형 진폭 주파수는 시험 동안 일정하게(2Hz) 유지될 수 있다. 3개의 독립적 샘플을 시험하여 평균 유리 전이 온도를 구할 수 있는데, 이는 탄젠트  $\delta$  곡선의 피크 값에 의해 정의되며, 여기서 탄젠트  $\delta$ 는 손실 탄성율 대 저장 탄성율의 비로 정의된다( $\tan \delta = E''/E'$  ).
- [0127] 용융 온도는 시차주사 열량측정(DSC)에 의해 결정될 수 있다. 시차주사 열량측정계는, 액체 질소 냉각 액세서리 및 UNIVERSAL ANALYSIS 2000 (version 4.6.6) 분석 소프트웨어 프로그램이 갖추질 수 있는 DSC Q100 Differential Scanning Calorimeter일 수 있으며, 이러한 액세서리와 프로그램 모두는 미국 델라웨어주 뉴캐슬에 소재하는 T.A. Instruments Inc.에 의해 시판되고 있다. 샘플을 직접 다루는 것을 피하도록, 트위저(tweezer) 또는 기타 도구를 사용할 수 있다. 샘플들은, 알루미늄 팬 내에 두고 분석 저울 상에서 0.01mg의 정밀도로 계량될 수 있다. 뚜껑이 팬 상의 물질 샘플 위로 주름질 수 있다. 통상적으로, 수지 펠릿들은 칭량통에 직접 들 수 있다.
- [0128] 시차주사 열량계를 위한 조작 매뉴얼에 설명되어 있는 바와 같이, 시차주사 열량계는 인듐 금속 표준을 사용하여 교정될 수 있고 베이스라인 보정이 수행될 수 있다. 물질 샘플은, 시험을 위해 시차주사 열량계의 시험 챔버 내에 둘 수 있고, 비어있는 팬이 참조로서 사용될 수 있다. 모든 시험은 시험 챔버 상에서 55- $\text{cm}^3$ /분 질소 퍼지(산업용)로 실행될 수 있다. 수지 펠릿 샘플에 대하여, 가열 및 냉각 프로그램은, -30℃로의 챔버의 평형으로 시작되어, 10℃/분의 가열 속도로 200℃까지의 제1 가열 기간, 3분 동안 200℃에서의 샘플의 평형, 10℃/분의 냉각 속도로 -30℃까지의 제1 냉각 기간, 3분 동안 -30℃에서의 평형, 10℃/분의 가열 속도로 200℃까지의 제2 가열 기간이 이어지는 2-사이클 시험이다. 섬유 샘플에 대하여, 가열 및 냉각 프로그램은, -25℃의 챔버 평형에서 시작되어, 10℃/분의 가열 속도로 200℃까지의 가열 기간, 3분 동안 200℃에서의 평형, 10℃/분의 냉각 속도로 -30℃까지의 냉각 기간이 이어지는 1-사이클 시험일 수 있다. 모든 시험은 시험 챔버 상에서 55- $\text{cm}^3$ /분 질소 퍼지(산업용)로 실행될 수 있다.

[0129] 변곡 피크, 흡열 피크, 및 발열 피크의 유리 전이 온도( $T_g$ ), 및 DSC 플롯 상의 피크들 하에 있는 영역들을 식별하는 정량화하는 UNIVERSAL ANALYSIS 2000 분석 소프트웨어 프로그램을 이용하여 결과를 평가할 수 있다. 유리 전이 온도는 기울기의 명백한 변화가 발생한 플롯라인 상의 영역으로서 식별될 수 있고, 용융 온도는 자동 변속 산출을 이용하여 결정될 수 있다.

[0130] 밀도 및 퍼센트 포어 부피:

[0131] 밀도 및 퍼센트 포어 부피를 측정하기 위하여, 시편의 폭 ( $W_i$ )과 두께 ( $T_i$ )가 연신 전에 초기에 측정될 수 있다. 시편의 표면 상의 두 개의 마킹 사이의 거리를 측정함으로써 연신 전의 길이( $L_i$ )도 결정될 수 있다. 이후, 시편은 공극형성(voiding)을 개시하도록 연신될 수 있다. 이어서, 시편의 폭( $W_f$ ), 두께( $T_f$ ), 및 길이( $L_f$ )는, Digimatic Caliper(Mitutoyo Corporation)를 이용하여 최근접 0.01mm까지 측정될 수 있다. 연신 전의 부피( $V_i$ )는  $W_i \times T_i \times L_i = V_i$ 에 의해 산출될 수 있다. 연신 후의 부피( $V_f$ )도  $W_f \times T_f \times L_f = V_f$ 에 의해 산출되었다. 밀도( $P_f$ )는  $P_f = P_i / \Phi$ 에 의해 산출될 수 있고; 여기서,  $P_i$ 는 전구체 물질의 밀도이고, 퍼센트 포어 부피( $\%V_v$ )는  $\%V_v = (1 - 1 / \Phi) \times 100$ 에 의해 산출될 수 있다.

[0132] 습기 함량:

[0133] 습기 함량은, 그 전문이 본 명세서에 모든 면에서 참고로 인용되는 실질적으로 ASTM D 7191-05에 따라 Arizona Instruments Computrac Vapor Pro moisture analyzer (Model No. 3100)를 사용하여 결정될 수 있다. 시험 온도 (§ X2.1.2)는 130℃일 수 있고, 샘플 크기 (§ X2.1.1)는 2 내지 4그램일 수 있고, 유리병 퍼지 시간 (§ X2.1.4)은 30초일 수 있다. 또한, 종료 기준 (§ X2.1.3)은 "예측" 모드로서 정의될 수 있고, 이는 (종점 습기 함량을 수학적으로 산출하는) 내장된 프로그래밍된 기준이 충족될 때 시험이 종료됨을 의미한다.

### 실시예 1

[0134] 중합체 물질 내에 독특한 다공성 망을 생성하는 능력을 입증하였다. 처음에, 85.3중량%의 폴리락트산(PLA 6201D, Natureworks®), 9.5중량%의 마이크로나노 첨가제, 1.4중량%의 나노나노 첨가제, 및 3.8중량%의 내부 간기 개질제로 열가소성 조성물을 형성했다. 마이크로나노 첨가제는, 29g/10분 (190℃, 2160 g)의 용융 유속과 0.866 g/cm<sup>3</sup>의 밀도를 갖는 폴리올레핀 공중합체 엘라스토머인, 비스타맥스(Vistamaxx)<sup>TM</sup> 2120(ExxonMobil)이었다. 나노나노 첨가제는 5-6g/10분 (190℃/2160 g)의 용융 유속과, 7 내지 11중량% 함량의 글리시딜 메타크릴레이트, 13 내지 17중량% 함량의 메틸 아크릴레이트, 및 72 내지 80중량% 함량의 에틸렌을 갖는 폴리(에틸렌-코-메틸 아크릴레이트-코-글리시딜 메타크릴레이트)(Lotader® AX8900, Arkema)였다. 내부 간기 개질제는 폴리알킬렌 글리콜 관능 유체인 BASF의 PLURIOL® WI 285 윤활제였다.

[0135] 중합체들을, 미국 뉴저지주 램지에 소재하는 Werner and Pfleiderer Corporation에 의해 제조된 화합물을 위해 동 회전 트윈-스크류 압출기(ZSK-30, 직경 30 mm, 길이 1328mm)에 공급하였다. 압출기는, 송급 호퍼로부터 다이로 1 내지 14로 연속되는 14개 구역을 보유하였다. 제1 배럴 구역 #1은 15파운드/시간의 총 처리량으로 중량 측정 피더를 통해 수지를 수용하였다. 주입기 펌프를 통해 PLURIOL® WI285을 배럴 구역 #2에 첨가하였다. 수지를 압출하는 데 사용된 다이는, 4mm만큼 분리된 3개의 다이 개구(직경 6mm)를 가졌다. 형성시, 압출된 수지를 팬 냉각 컨베이어 벨트 상에서 냉각하여 Conair pelletizer에 의해 펠릿으로 형성하였다. 압출기 스크류 속도는 200회전/분("rpm")이었다. 이어서, 펠릿들을, 212℃로 가열한 단일 스크류 압출기에 대량 공급하였고, 이때 용융된 배합물은 4.5 인치 폭 슬릿 다이를 통해 빠져나가고 36 μm 내지 54 μm 범위 두께의 필름으로 연신되었다. 필름들은, 공동형성과 공극 형성을 개시하도록 기계 방향으로 약 100%로 신축되었다.

[0136] 전자 주사 현미경(SEM)에 의해 신축 전과 후의 필름들의 형태를 분석하였다. 그 결과가 도 6 내지 도 9에 도시되어 있다. 도 6과 도 7에 도시한 바와 같이, 약 2 내지 약 30 μm의 축방향(기계 방향) 크기 및 약 1 내지 약 3 μm의 가로방향(교차 기계 방향) 치수를 갖는 도메인들에 마이크로나노 첨가제를 초기에 분산하는 한편, 나노나노 첨가제를 약 100 내지 약 300nm의 축방향 크기를 갖는 구형 또는 회전타원체형 도메인들로서 초기에 분산하였다. 도 8과 도 9는 신축 후의 필름을 도시한다. 도시한 바와 같이, 포어들은 나노 첨가제들 주위에 형성되었다. 마이크로나노 첨가제 주위에 형성된 마이크로포어들은, 축방향으로 약 2 내지 약 20 μm에 걸친 넓은 크기의 분포를 갖는 세장형 또는 슬릿형 형상을 가졌다. 나노나노 첨가제에 연관된 나노포어들은, 일반적으로, 약 50 내지 약 500nm 크기를 가졌다.

## 실시예 2

[0137] 실시예 1의 배합된 펠렛들을 제3 내포 첨가제와 건식 배합하였으며, 상기 첨가제는 22 중량%의 스티렌계 공중합체 변성 나노클레이 및 78 중량% 폴리프로필렌 (Exxon Mobil 3155)를 함유하는 할로이사이트(halloisite) 클레이 마스터배치(MacroComp MNH-731-36, MacroM)였다. 혼합비는, 펠렛 90중량% 및 클레이 마스터배치 10중량%이었으며, 이 클레이 마스터배치는 총 2.2%의 클레이 함량을 제공하였다. 이어서, 건조 배합물을 212℃로 가열된 신호 스크류 압출기에 대량 공급하였고, 여기서 용융된 배합물은 4.5인치 폭 슬릿 다이를 통해 배출되어 51 내지 58  $\mu\text{m}$  필름 두께로 연신되었다. 필름들은, 공동형성과 공극 형성을 개시하도록 기계 방향으로 약 100%로 신축되었다.

[0138] 전자 주사 현미경(SEM)에 의해 신축 전과 후의 필름들의 형태를 분석하였다. 그 결과가 도 10 내지 도 13에 도시되어 있다. 도 10과 도 11에 도시한 바와 같이, 나노클레이 입자들 중 일부(더욱 밝은 영역들로서 보일 수 있음)는 매우 작은 도메인들의 형태로 분산되었고 - 즉, 축방향 치수가 약 50 내지 약 300nm이었다. 마스터배치 자체도, 마이크로 규모 크기(약 1 내지 약 5  $\mu\text{m}$ 의 축방향 치수)의 도메인들을 형성하였다. 또한, 마이크로내포 첨가제(Vistamax™)는 세장형 도메인을 형성하고, 나노내포 첨가제(Lotader®, 초미세한 어두운 점으로 보임) 및 나노클레이 마스터배치는 구상 도메인을 형성했다. 신축된 필름은 도 12와 도 13에 도시되어 있다. 도시한 바와 같이, 공극 구조는 더욱 개방적이며 넓은 범위의 포어 크기를 입증한다. 제1 내포물(Vistamax™)에 의해 형성된 매우 세장형인 마이크로포어와 더불어, 나노클레이 마스터배치 내포물들은 약 10  $\mu\text{m}$  이하의 축방향 크기 및 약 2  $\mu\text{m}$ 의 가로방향 크기를 가진 더욱 개방형 구상 마이크로포어를 형성했다. 구상 나노포어들은 또한 제2 내포 첨가제(Lotader®)와 제3 내포 첨가제(나노클레이 입자들)에 의해 형성된다.

## 실시예 3

[0139] 독특한 특성을 갖는 중합체 물질을 생성하는 능력을 입증하였다. 초기에, 85.3중량% PLA 6201D, 9.5중량%의 Vistamax™ 2120, 1.4중량%의 Lotader® AX8900, 및 3.8중량%의 PLURIOL® WI 285의 배합물을 형성하였다. 중합체들을, 미국 뉴저지주 램지에 소재하는 Werner and Pfleiderer Corporation에 의해 제조된 화합물을 위해 동 회전 트윈-스크류 압출기(ZSK-30, 직경 30 mm, 길이 1328mm)에 공급하였다. 압출기는, 송급 호퍼로부터 다이로 1 내지 14로 연속되는 14개 구역을 보유하였다. 제1 배럴 구역 #1은 15파운드/시간의 총 처리량으로 중량 측정 피더를 통해 수지를 수용하였다. 주입기 펌프를 통해 PLURIOL® WI285을 배럴 구역 #2에 첨가하였다. 수지를 압출하는 데 사용된 다이는, 4mm만큼 분리된 3개의 다이 개구(직경 6mm)를 가졌다. 형성시, 압출된 수지를 팬 냉각 컨베이어 벨트 상에서 냉각하여 Conair pelletizer에 의해 펠릿으로 형성하였다. 압출기 스크류 속도는 200회전/분("rpm")이었다. 이어서, 펠릿들을, 212℃에서 단일 스크류 압출기에 대량 공급하였고, 이때 용융된 배합물은 4.5 인치 폭 슬릿 다이를 통해 빠져나가고 0.54 내지 0.58mm 범위 두께의 필름으로 연신되었다.

## 실시예 4

[0140] 실시예 3에서 제조된 시트를 6" 길이로 절단하고, 이어서 50mm/분에서 인장 모드로 MTS 820 수력 인장 프레임에 이용하여 100% 신장율로 연신하였다.

## 실시예 5

[0141] 실시예 3에서 제조된 시트를 6" 길이로 절단하고, 이어서 50mm/분에서 인장 모드로 MTS 820 수력 인장 프레임에 이용하여 150% 신장율로 연신하였다.

## 실시예 6

[0142] 실시예 3에서 제조된 시트를 6" 길이로 절단하고, 이어서 50mm/분에서 인장 모드로 MTS 820 수력 인장 프레임에 이용하여 200% 신장율로 연신하였다. 그런 다음 실시예 3 내지 6의 열적 특성을 결정하였다. 결과는 하기 표에 나타나 있다.

표 1

실시예	샘플 두께 (mm)	상부 표면 온도 (°C)	하부 표면 온도 (°C)	히트 싱크 온도 (°C)	평균 샘플 온도 (°C)	내열성 ( $\text{m}^2 \text{K/W}$ )	열 어드미턴스 ( $\text{W/m}^2 \text{K}$ )	열 전도성 ( $\text{W/mK}$ )
3	0.58	40.5	30.0	11.3	35.3	0.0032	312.5	0.180

4	0.54	40.5	26.4	10.3	33.5	0.0054	185.2	0.100
5	0.57	40.5	26.1	10.3	33.3	0.0057	175.4	0.100
6	0.56	40.5	25.1	10.0	32.8	0.0064	156.3	0.087

### 실시예 7

[0144] 펠렛을 실시예 3에서 기술된 것처럼 형성하였고 이어서 25:1의 L/D 비를 갖는 Rheomix 252 단일 스크류 압출기로 대량 공급하였고 이어서 212℃의 온도로 가열하였고, 여기서 용융 배합물은 Haake 6 인치 폭의 주조 필름 다이를 통과하여 방출되고 Haake 테이크 업 롤을 통해 39.4 μm 내지 50.8 μm 범위의 두께를 갖는 필름으로 연신하였다. 필름은 75mm의 게이지 길이에서 그립을 구비한 MTS Synergie 200 인장 프레임을 통해 50mm/분의 인발 속도로 160%의 길이방향 변형(67%/분의 변형율)까지 기계 방향으로 연신되었다.

### 실시예 8

[0145] 필름이 또한 50mm의 게이지 길이에서 그립으로 50mm/분의 인발 속도에서 100%의 변형(100%/분의 변형율)까지 교차 기계 방향으로 신축되었다는 것을 제외하고는, 필름은 실시예 7에서 기술된 바와 같이 형성되었다. 실시예 7 및 8의 필름의 다양한 특성들은 상기에서 기술된 바와 같이 시험되었다. 결과는 하기 표에 나타나 있다.

[0146] 필름 특성

표 2

실시예	평균 두께(μm)	팽창비(φ)	공극 부피 퍼센트(%V <sub>v</sub> )	밀도(g/cm <sup>3</sup> )	WVTR (g/m <sup>2</sup> *24시간)
7	41.4	1.82	45	0.65	5453
8	34.0	2.13	53	0.56	4928

[0148] 인장 특성

표 3

실시예	평균 두께(μm)	평균 탄성 계수(MPa)	평균 항복 응력(MPa)	평균 파단 응력(MPa)	평균 파단시 변형(%)	평균 파단시 부피 당 에너지(J/cm <sup>3</sup> )
7	MD	44.5	466	41.4	36.9	54.6
	CD	40.4	501	15.9	15.9	62.6
8	MD	37.3	265	26.7	26.3	85.5
	CD	34.3	386	25.1	25.2	45.8

### 실시예 9

[0150] 실시예 1에 기재된 바와 같이 펠릿을 형성하고 나서 사출 성형 장치(Spritzgiessautomaten BOY 22D) 내에 대량 공급해서 ASTM D638 I 형에 따른 인장 바를 형성했다. 사출 성형 공정용 온도 구역은 185℃ 내지 225℃ 범위이었으며, 유지 압력은 10 내지 14초, 냉각 시간은 25 내지 50초, 작동주기 시간은 35 내지 65초, 금형 온도는 약 10℃ 또는 21℃ 중 하나였다. 일단 형성되면, 이어서 인장 바를 MTS 810 시스템을 통해 23℃(± 3℃)에서 50mm/분의 속도로 60% 신장률까지 연신시켰다.

[0151] 상술한 바와 같이 샘플 중 5개를 굽힘 및 비틀림 시험을 실시하였다. 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 (GP22, BASF), 폴리프로필렌 (SV954, Basell)로 형성한 대조군 샘플들도 시험하였다. 평균 결과가 하기에 개시되고 있다.

표 4

	굽힘 각도 (°)	해제 각도 (°)	굽힘 대 해제 각도의 비 (“굽힘 보유 지수”)
실시예 9	76.2	48.8	0.64

대조군 ABS	16.2	3.0	0.19
대조군 PP	24.6	3.4	0.14

표 5

[0153]

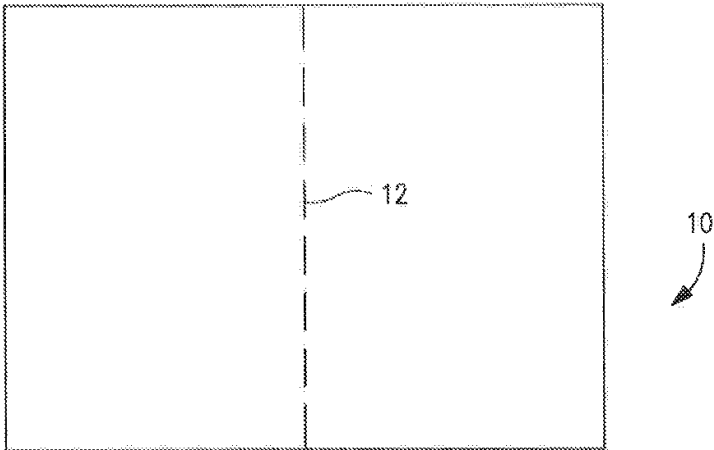
	비틀림 각도 (°)	해제 각도 (°)	비틀림 대 해제 각도의 비 (“비틀림 보유 지수”)
실시예 9	167.4	113.2	0.68
대조군 ABS	15.6	0.4	0.03
대조군 PP	34.4	3.6	0.10

[0154]

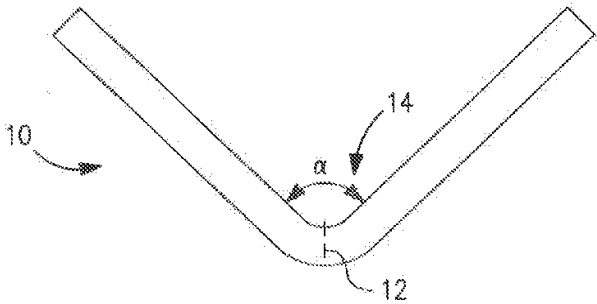
본 발명을 본 발명의 특정 실시예들에 관하여 상세히 설명하였지만, 통상의 기술자라면, 전술한 바를 이해함에 따라, 이러한 실시예들에 대한 대체예, 변형예, 균등예를 쉽게 구상할 수 있다는 점을 알 것이다. 이에 따라, 본 발명의 범위는 청구범위 및 그 균등물로서 평가되어야 한다.

도면

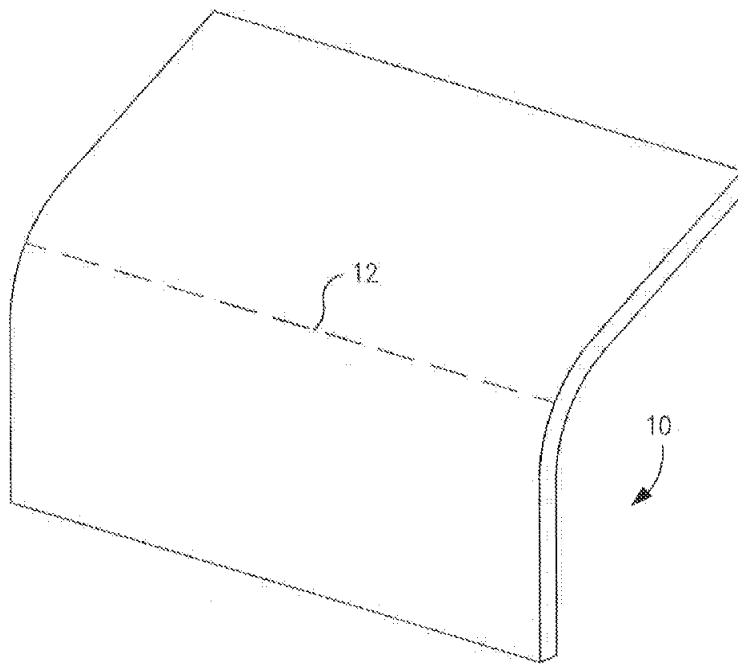
도면1



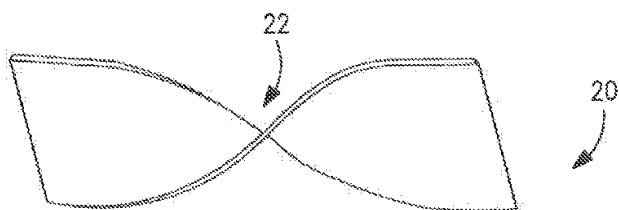
도면2



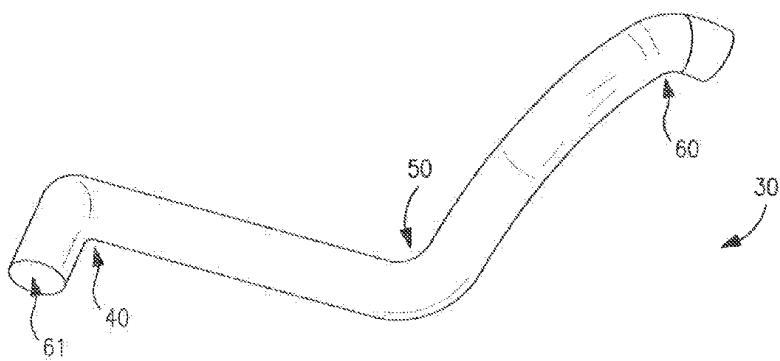
도면3



도면4

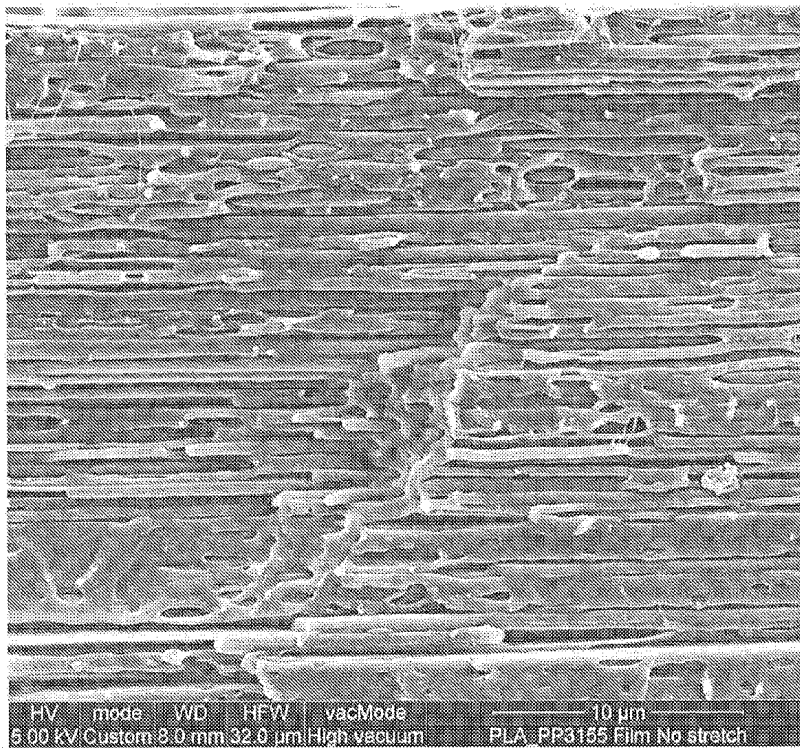


도면5

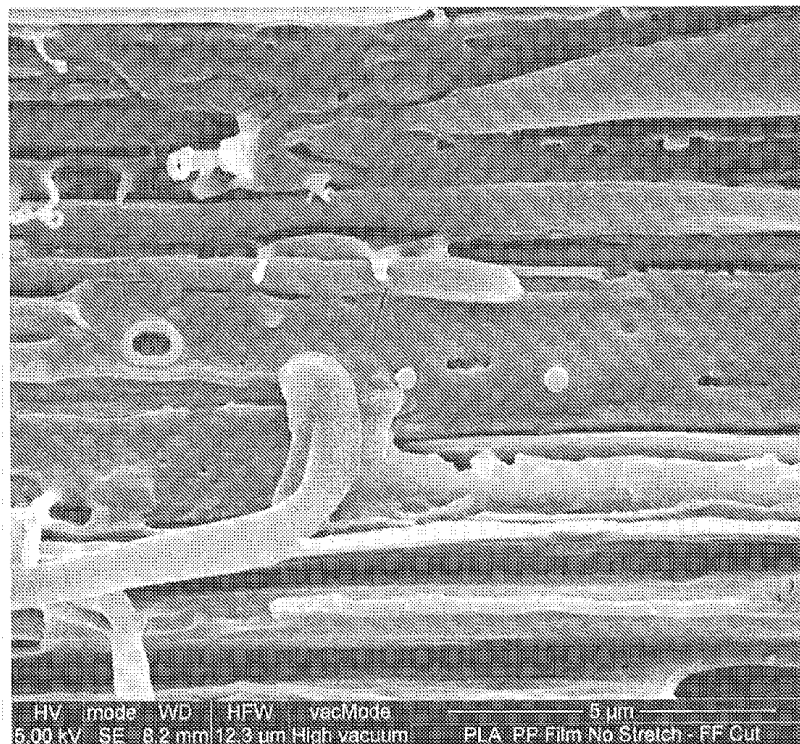




도면6

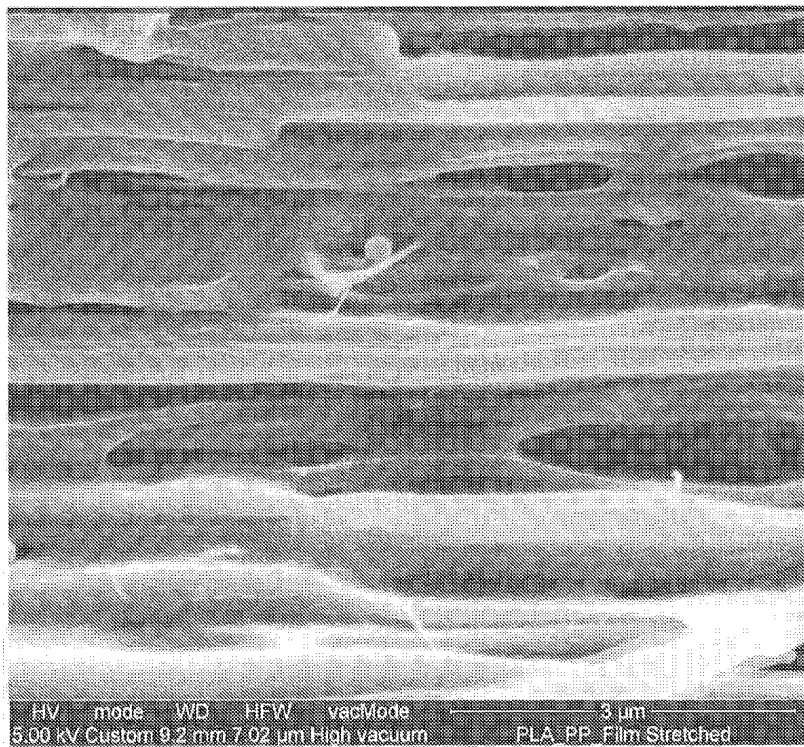


도면7

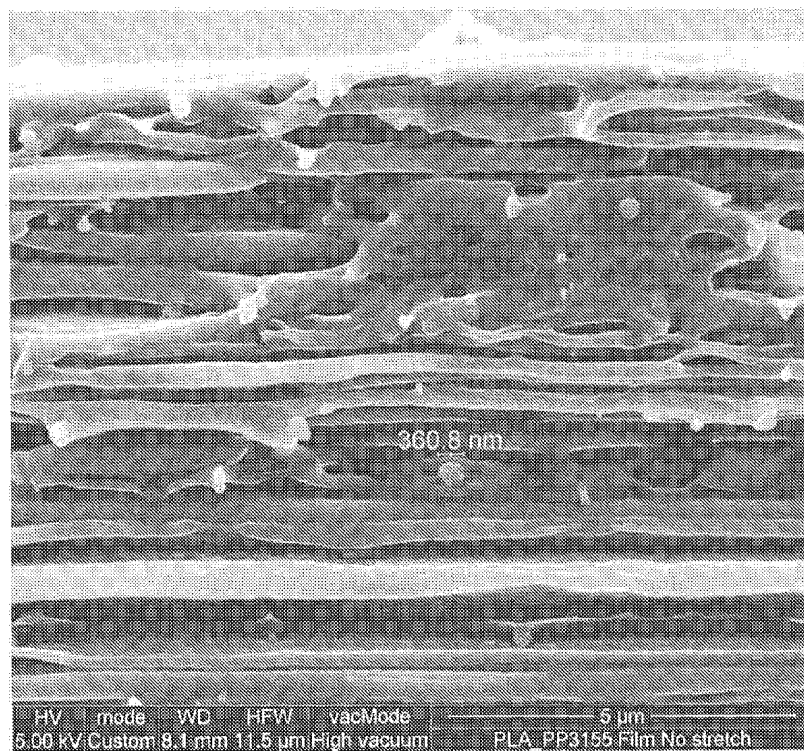




도면8

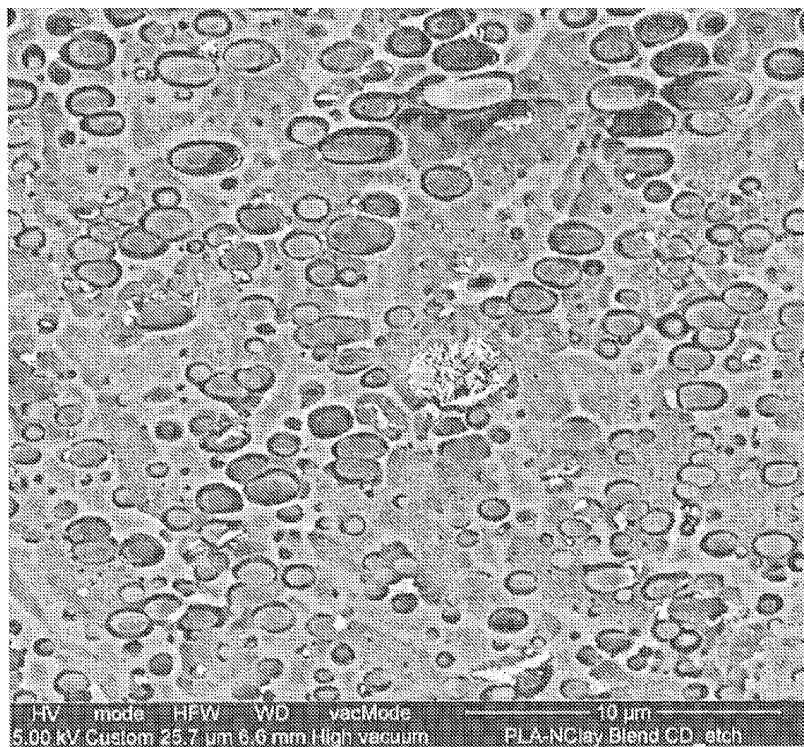


도면9

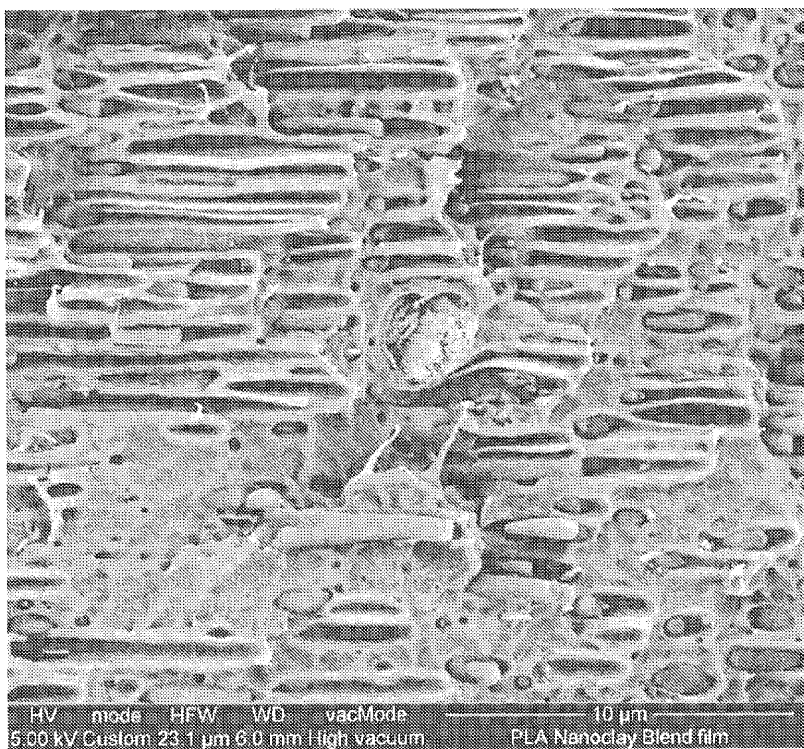




도면10

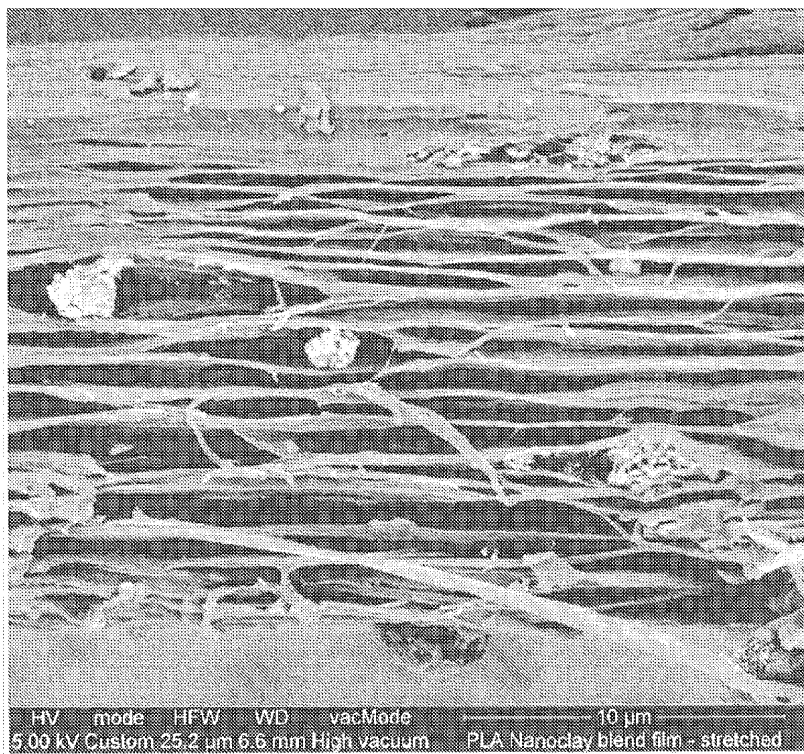


도면11

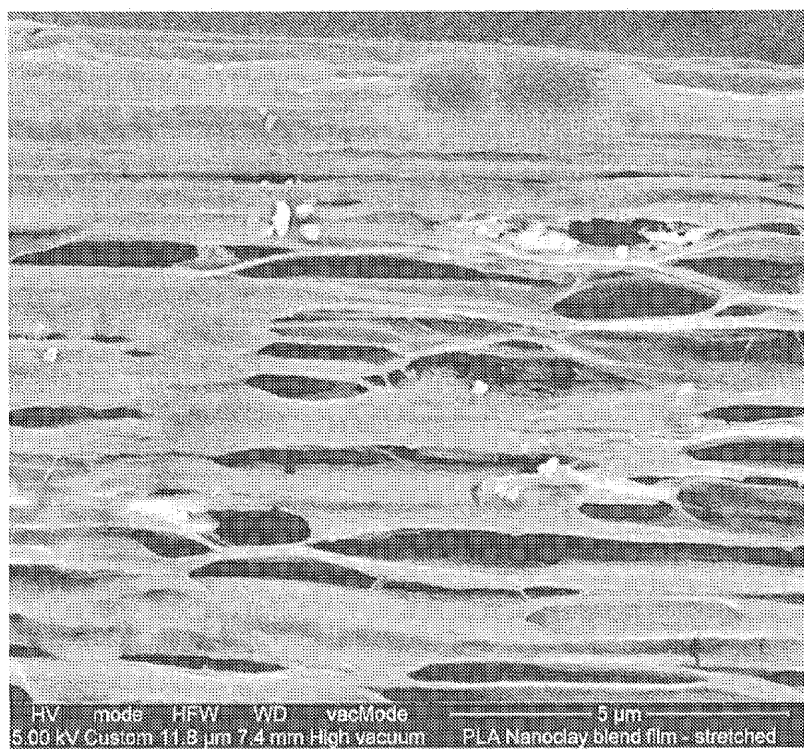




도면12

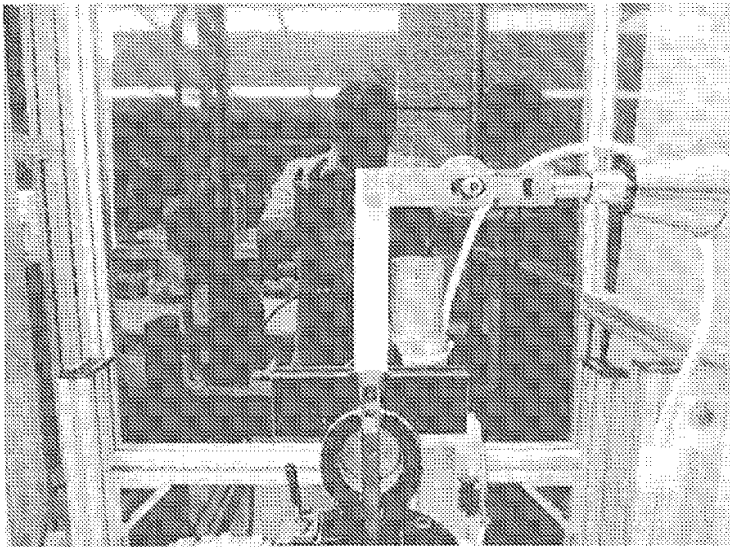


도면13

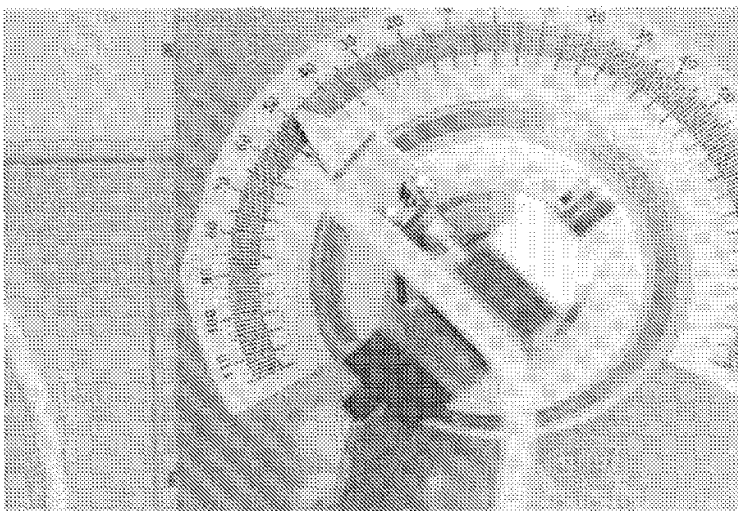




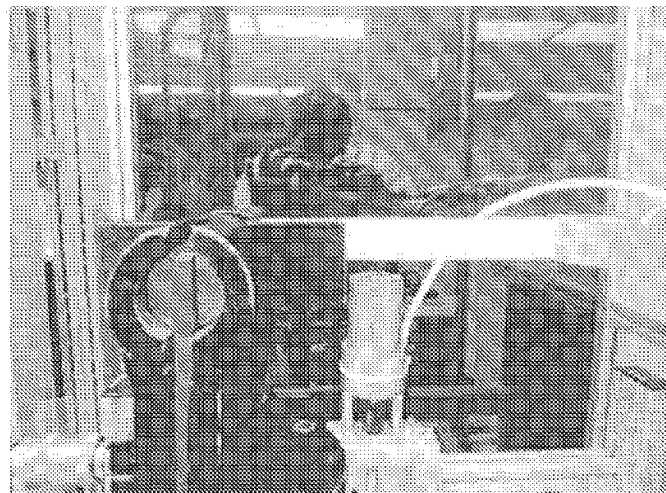
도면14



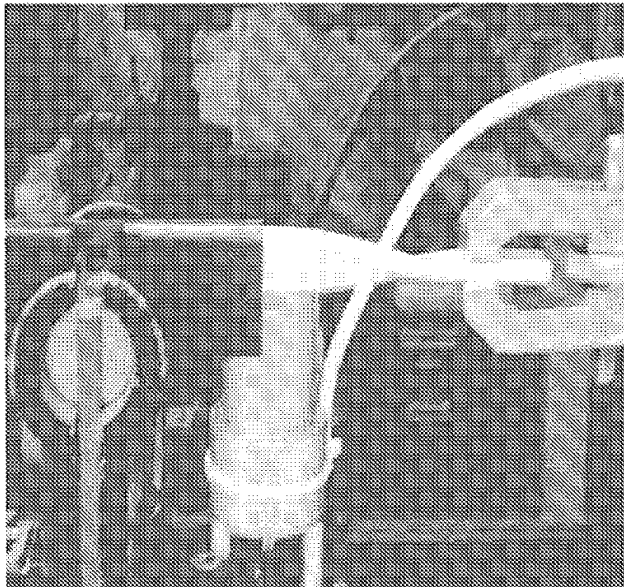
도면15



도면16



도면17



도면18

