



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0167637
(43) 공개일자 2024년11월27일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>B32B 27/36</i> (2006.01) <i>B32B 27/08</i> (2006.01)
 <i>B32B 27/20</i> (2006.01) <i>C08G 63/08</i> (2006.01)
 <i>C08G 63/16</i> (2006.01) <i>C08G 63/183</i> (2006.01)
 <i>C08G 63/52</i> (2006.01) <i>C08J 5/18</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>B32B 27/36</i> (2013.01)
 <i>B32B 27/08</i> (2021.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7030019
 (22) 출원일자(국제) 2023년02월09일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2024년09월06일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2023/053212
 (87) 국제공개번호 WO 2023/152230
 국제공개일자 2023년08월17일
 (30) 우선권주장
 102022000002468 2022년02월10일 이탈리아(IT)</p> | <p>(71) 출원인
 노바몬트 에스.피.에이.
 이탈리아 28100 노바라 비아 기아코모 파우저 8</p> <p>(72) 발명자
 인구이 피에르 시모네
 이탈리아 28100 노바라 비아 아고냐 25/씨
 밀리차 티치아나
 이탈리아 28100 노바라 비아 주세페 레갈디 2/씨
 루소 클라우디오
 이탈리아 28100 노바라 코르소 23 마르초 374</p> <p>(74) 대리인
 특허법인코리아나</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **해양 환경에서 쉽게 분해되는 다층 필름**

(57) 요약

지방족 폴리에스테르, 지방족-방향족 폴리에스테르, 하나 이상의 락트산 폴리에스테르 및 임의로 무기 충전제, 가교제 및/또는 사슬 연장제를 포함하는, 해양 환경에서 고도로 생분해성이고 가정용 퇴비화에서 고도로 분해가 능한 다층 필름.

(52) CPC특허분류

B32B 27/20 (2013.01)

C08G 63/08 (2013.01)

C08G 63/16 (2013.01)

C08G 63/183 (2013.01)

C08G 63/52 (2013.01)

C08J 5/18 (2021.05)

B32B 2250/244 (2013.01)

B32B 2307/7163 (2013.01)

B32B 2439/70 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 하나의 층 A, 하나의 층 B 및/또는 하나의 층 C 를 포함하는 다층 필름으로서, 바람직하게는 A / B, A / C / B 및 A / C / A 로부터 선택된 배열을 특징으로 하고, 여기서 층 A 는 조성물의 전체에 대해, 하기를 포함하는 중합체 조성물로 구성되고:

i) 성분 i. 내지 v. 의 전체에 대해, 10 내지 49 중량%, 바람직하게는 14 내지 45 중량%, 더욱 더 바람직하게는 24 내지 40 중량% 또는 더욱 더 바람직하게는 35 내지 40 중량% 의, 하기를 포함하는 적어도 하나의 지방족 폴리에스테르 i.:

a) 디카르복실 성분의 전체에 대해, 하기를 포함하는 디카르복실 성분:

a1) 60 내지 95 몰%, 바람직하게는 70 내지 85 몰% 의 숙신산으로부터 유도된 단위;

a2) 5 내지 40 몰%, 바람직하게는 15 내지 30 몰% 의 4 초과와 탄소 원자 수를 갖는 적어도 포화 디카르복실산으로부터 유도된 단위;

b) 전체 디올 성분에 대해 하기를 포함하는 디올 성분:

b1) 95 내지 100 몰% 의 1,4-부탄디올로부터 유도된 단위, 및;

b2) 0 내지 5 몰% 의 1,4-부탄디올 이외의 적어도 하나의 포화 지방족 디올로부터 유도된 단위;

ii) 성분 i. 내지 v. 의 합에 대해, 0 내지 15 중량%, 바람직하게는 1 내지 5 중량% 의 하기를 포함하는 적어도 하나의 지방족-방향족 폴리에스테르 ii.:

c) 디카르복실 성분의 전체에 대해, 하기를 포함하는 디카르복실 성분:

c1) 42 내지 60 몰%, 바람직하게는 45 내지 49.5 몰% 의 적어도 하나의 방향족 디카르복실산으로부터 유도된 단위;

c2) 58 내지 40 몰%, 바람직하게는 50.5 내지 55 몰% 의 적어도 하나의 포화 지방족 디카르복실산으로부터 유도된 단위,

d) 전체 디올 성분에 대해, 하기를 포함하는 디올 성분:

d1) 95 내지 100 몰% 의 적어도 하나의 포화 지방족 디올로부터 유도된 단위;

d2) 0 내지 5 몰% 의 적어도 하나의 불포화 지방족 디올로부터 유도된 단위;

iii) 성분 i. 내지 v. 의 합에 대해, 51 내지 90 중량%, 바람직하게는 55 내지 86 중량%, 더욱 더 바람직하게는 60 내지 76 중량% 또는 더욱 더 바람직하게는 60 내지 65 중량% 의, 적어도 하나 이상의 락트산의 폴리에스테르;

iv) 성분 i. 내지 v. 의 합에 대해, 0 내지 1.5 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 0.2 중량%, 더욱 더 바람직하게는 0.2 내지 0.5 중량% 의, 적어도 하나의 무기 충전제;

v) 성분 i. 내지 v. 의 합에 대해, 0 내지 2.5 중량%, 더욱 바람직하게는 0.02 내지 1.5 중량% 의, 이소시아네이트, 퍼옥시드, 카르보디이미드, 이소시아누레이트, 옥사졸린, 에폭시드, 무수물, 디비닐에테르 및 이의 혼합물로부터 선택되는 기를 포함하는 2 개 및/또는 다수의 작용기를 갖는 적어도 하나의 화합물을 포함하는, 적어도 하나의 가교제 및/또는 사슬 연장제;

층 B 는 하기를 포함하는 적어도 하나의 지방족 폴리에스테르 및 하나의 지방족-방향족 폴리에스테르를 포함하고:

vi) 성분 vi. 내지 ix. 의 합에 대해, 40 내지 70 중량%, 바람직하게는 55 내지 65 중량% 의, 하기를 포함하는 적어도 하나의 지방족-방향족 폴리에스테르:

e) 디카르복실 성분의 전체에 대해, 하기를 포함하는 디카르복실 성분:

- e1) 42 내지 60 몰% 의 방향족 디카르복실로부터 유도된 단위;
- e2) 40 내지 58 몰% 의, 적어도 하나의 포화 지방족 디카르복실산으로부터 유도된 단위;
- e3) 0 내지 5 몰% 의, 적어도 하나의 불포화 지방족 디카르복실산으로부터 유도된 단위;
- f) 전체 디올 성분에 대해, 하기를 포함하는 디올 성분:
- f1) 95 내지 100 몰% 의 적어도 하나의 포화 지방족 디올로부터 유도된 단위;
- f2) 0 내지 5 몰% 의 적어도 하나의 불포화 지방족 디올로부터 유도된 단위;
- vii) 성분 vi. 내지 ix. 의 합에 대해, 30 내지 60 중량%, 바람직하게는 35 내지 45 중량% 의, 하기를 포함하는 적어도 하나의 지방족 폴리에스테르:
- g) 다음을 포함하는 디카르복실 포화 성분:
- g1) 55 내지 85 몰% 의 숙신산으로부터 유도된 단위;
- g2) 15 내지 45 몰% 의 4 초과와 탄소 원자 수를 갖는 디카르복실 포화 산으로부터 유도된 단위;
- h) 전체 디올 성분에 대해, 하기를 포함하는 디올 성분:
- h1) 95 내지 100 몰% 의 1,4-부탄디올로부터 유도된 단위;
- h2) 0 내지 5 몰% 의 1,4-부탄디올과 상이한 적어도 포화 지방족 디올로부터 유도된 단위;
- viii) 성분 vi. 내지 ix. 의 합에 대해, 0 내지 20 중량% 의, 적어도 폴리히드록시알카노에이트;
- ix) 성분 vi. 내지 ix. 의 합에 대해, 0 내지 2.5 중량%, 더욱 바람직하게는 0.02 내지 1.5 중량%, 더욱 더 바람직하게는 0.1 내지 1.0 중량% 의, 이소시아네이트, 페옥시드, 카르보다이미드, 이소시아누레이트, 옥사졸린, 에폭시드, 무수물, 디비닐에테르 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 기를 갖는 적어도 하나의 이작용성 및/또는 다작용성 화합물을 포함하는 적어도 하나의 가교제 및/또는 사슬 연장제;
- 층 C 는 지방족 폴리에스테르 (성분 x.) 또는 지방족-방향족 폴리에스테르 (성분 xi.) 또는 이들의 혼합물일 수 있는 폴리에스테르를 적어도 포함하는 다층 필름.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 4 초과와 탄소 원자 수를 갖는 층 A 의 포화 지방족 디카르복실산 (성분 a2) 이 아디프산, 아젤라산, 세바크산, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 다층 필름.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 4 초과와 탄소 원자 수를 갖는 포화 지방족 디카르복실산이 아젤라산인 다층 필름.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항에 있어서, 지방족 폴리에스테르 i. 이 폴리(1,4-부틸렌 숙시네이트-코-1,4-부틸렌-아디페이트), 폴리(1,4-부틸렌 숙시네이트-코-1,4-부틸렌-아젤레이트), 폴리(1,4-부틸렌 숙시네이트-코-1,4-부틸렌 세바케이트) 로 이루어진 군으로부터 선택되는 다층 필름.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 지방족-방향족 폴리에스테르 (성분 ii.) 가 바람직하게는 폴리(1,4-부틸렌 아디페이트-코-1,4-부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(1,4-부틸렌 세바케이트-코-1,4-부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(1,4-부틸렌 아젤레이트-코-1,4-부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(1,4-부틸렌 브라실레이트-코-1,4-부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(1,4-부틸렌 숙시네이트-코-1,4-부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(1,4-부틸렌 아디페이트-코-1,4-부틸렌 세바케이트-코-1,4-부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(1,4-부틸렌 아젤레이트-코-1,4-부틸렌 세바케이트-코-1,4-부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(1,4-부틸렌아디페이트-코-1,4-부틸렌-아젤레이트-코-1,4-부틸렌-테레프탈레이트), 폴리(1,4-부틸렌숙시네이트-코-1,4-부틸렌세바케이트-코-1,4-부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(1,4-부틸렌아디페이트-코-1,4-부틸렌 숙시네이트-코-1,4-부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(1,4-부틸렌아젤레이트-코-1,4-부틸렌 숙시네이트-코-1,4-부틸렌 테레프탈레이트) 로 구성된 군에서 선택되는 다층 필름.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 락트산 폴리에스테르 (성분 iii.) 가 적어도 95 중량% 의 L-락트산 또는 D-락트산 또는 그의 조합으로부터 유도된 반복 단위를 함유하고, 분자량 M_w 가 50000 초과이고 전단 점도가 50 과 250 Pa.s 사이, 바람직하게는 80 과 200 Pa.s 사이 (ASTM 표준 D3835 에 따라 $T = 190^\circ\text{C}$, 전단 속도 = 1000 s^{-1} , $D = 1 \text{ mm}$, $L/D = 10$ 에서 측정됨) 인 다층 필름.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 락트산 폴리에스테르가 적어도 96 중량% 의 L-락트산으로부터 유도된 단위, ≤ 4 중량% 의 D-락트산으로부터 유도된 단위를 포함하고, 160 내지 180°C 범위의 용점, 55 내지 65°C 범위의 유리 전이 온도 (T_g) 및 10 내지 50 g/10 분 범위의 건조된 중합체 (400 ppm 미만의 수분 함량) 에 대해 190°C 및 2.16 kg 에 서 ASTM-D1238 표준에 따라 측정된 MFR 을 갖는 다층 필름.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 무기 충전제 (성분 iv.) 가 카올린, 중정석 (barytes), 점토, 탈크, 칼슘 및 마그네슘, 철 및 납 카르보네이트, 수산화알루미늄, 규조토, 황산알루미늄, 황산바륨, 실리카, 운모, 이산화티타늄 및 규칙적으로 구성된 군에서 선택되는 다층 필름.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 무기 충전제 (성분 iv.) 가 입자의 주축에 대해 측정된 $10 \mu\text{m}$ 미만의 평균 산술 직경을 갖는, 더욱 바람직하게는 $2 \mu\text{m}$ 미만의 평균 산술 직경을 갖는 입자 형태 (ASTM 13320 에 따라 측정됨) 로 존재하는 운모, 칼슘 카르보네이트, 실리카 및 이의 혼합물로부터 선택되는 다층 필름.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 가교제 및/또는 사슬 연장제 (성분 v.) 가 이소시아네이트, 페 옥시드, 카르보디이미드, 이소시아누레이드, 옥사졸린, 에폭시드, 무수물, 디비닐에테르, 및 이의 혼합물로부터 선택된 2 개 및/또는 다수의 작용기로부터 선택되는 다층 필름.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 층 B 의 지방족 폴리에스테르 vi. 이 폴리(1,4-부틸렌 숙시네이트-코-1,4-부틸렌 아디페이트), 폴리(1,4-부틸렌 숙시네이트-코-1,4-부틸렌 아젤레이트), 폴리(1,4-부틸렌 숙시네이트-코-1,4-부틸렌 세바케이트) 로 이루어진 군에서 선택되는 다층 필름.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 층 B 의 지방족-방향족 폴리에스테르 (성분 vi.) 가 바람직하게는 폴리(1,4-부틸렌 아디페이트-코-1,4-부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(1,4-부틸렌 세바케이트-코-1,4-부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(1,4-부틸렌 아젤레이트-코-1,4-부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(1,4-부틸렌 브라실레이트-코-1,4-부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(1,4-부틸렌 숙시네이트-코-1,4-부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(1,4-부틸렌 아디페이트-코-1,4-부틸렌 세바케이트-코-1,4-부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(1,4-부틸렌 아젤레이트-코-1,4-부틸렌 세바케이트-코-1,4-부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(1,4-부틸렌아디페이트-코-1,4-부틸렌-아젤레이트-코-1,4-부틸렌-테레프탈레이트), 폴리(1,4-부틸렌숙시네이트-코-1,4-부틸렌세바케이트-코-1,4-부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(1,4-부틸렌아디페이트-코-1,4-부틸렌 숙시네이트-코-1,4-부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(1,4-부틸렌아젤레이트-코-1,4-부틸렌 숙시네이트-코-1,4-부틸렌 테레프탈레이트) 로 구성된 군에서 선택되는 다층 필름.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, UNI 11355 부록 A (시험 방법) 에 따른 봉해성이 180 일 이내에 90% 초과이고, 해양 환경에서 생분해성이 ISO 19679 에 따라 측정시 400 일 이내에 60% 초과인 것을 특징으로 하는 다층 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 해양 환경에서 고도로 생분해성이고 가정용 폐비화에서 고도로 분해성인 필름의 제조에 사용하기에 특히 적합한 중합체 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 오늘날 해양 환경에서의 생분해 문제는 매우 중요하다.

[0003] 자연에서 방출되는 임의의 성분, 물질 또는 제품이 잠재적인 생태학적 위험을 초래한다는 것은 잘 알려져 있으며, 이는 해양 환경에 있을 경우 더욱 심각하다.

[0004] 플라스틱 제품의 해양 환경으로의 통제되지 않은 방출은 생분해성에 관계없이 막대한 손상을 유발하므로 폐비화 가능한 제품의 사용 종료는 반드시 그 제품이 설계된 목적에 맞게 이루어져야 한다: 주방 및 정원 폐기물의 차별화된 수집 및 회수를 통한 산업용 폐비화, 폐비는 탄소가 점점 빈약해지고 따라서 점점 불모지가 되는 토양의 분해 문제를 해결하기 위한 필수 불가결한 도구가 된다.

[0005] 그러나, 불행하게도 임의의 패키징 재료 (유리, 알루미늄, 종이 등) 에서 발생하는 바와 같이, 플라스틱 제품이 자연에 버려지는 경우, 환경 손상을 피하기 위해 가능한 한 신속하게 생분해되어야 하는 것이 바람직하다.

[0006] 이러한 이유로, 생분해성이고, 폐비화가능하며, 해양 환경에서 신속하게 생분해될 수 있는 필름에 사용될 수 있는 중합체 조성물에 대한 특정 필요성이 존재한다.

[0007] 28°C 의 온도에서 폐비화 가능한 호기성 환경에서 분해될 수 있어서, 사용 후, 가정용 폐비화에서 처리될 수 있고, 또한 해수에서 생분해성이어서, 수중 미생물의 작용을 통해 바다에서 폐기될 수 있는 중합체 조성물이 특히 바람직하다.

[0008] 이러한 특성은 유일한 필수적인 특성은 아니며: 이러한 조성물로부터 수득된 필름은 적절한 상업적 사용을 위해, 강성 및 인장 강도와 같은 우수한 기계적 특성뿐만 아니라 투명성과 같은 최적의 광학 특성을 가져야 한다.

[0009] 예를 들어, WO/2018/181500 및 WO/2017/087658 은 폴리히드록시알카노에이트 (PHA) 와 지방족 방향족 폴리에스테르 또는 폴리부틸렌 숙시네이트가 조합되어 필름을 생성하는 조성물의 사용을 기술한다. 그러나 이 경우, 이들은 실온에서 낮은 생분해성과 해양 환경에서 낮은 생분해성을 나타낸다.

[0010] JP2021055084A 는 지방족 디올로부터 유도된 반복 단위 및 지방족 디카복실산으로부터 유도된 반복 단위를 주요 구성 단위로서 함유하는 지방족 폴리에스테르 수지 (A), 폴리히드록시알카노에이트 (B) 및 무기 충전제 (C) 를 포함하는 지방족 폴리에스테르 조성물을 포함하는 해양 생분해성 폴리에스테르로부터 제조된 필름으로서, 여기서 폴리히드록시알카노에이트 (B) 는 3-히드록시부티레이트 단위 및 3-히드록시헥사노에이트 단위를 주요 구성 단위로서 함유하고, 지방족 폴리에스테르 조성물 (A) 대 폴리히드록시알카노에이트 (B) 의 질량비가 95/5 내지 70/30 인 필름을 기재한다. 이들 필름은 비교적 불투명한 투명성 특성을 갖는다.

[0011] 또한, JP2021055084A 에 기재된 조성물에서, 폴리히드록시알카노에이트의 양은 30% 이하인데, 이는 이 물질이 높은 생분해성을 허용하지 않는 것으로 알려져 있기 때문이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 따라서, 본 발명의 과제는, 가정용 폐비화 조건 하에서 저온에서 쉽게 분해될 수 있고 해양 환경에서 쉽게 생분해될 수 있으며 최적의 기계적 및 광학적 특성을 갖는 것을 특징으로 하는 필름을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 이제 놀랍게도 지방족 폴리에스테르로 제조된 중합체 조성물에 의해 이 문제를 해결할 수 있는 것으로 밝혀졌으며, 이는 광학 및 기계적 특성을, 개선하지는 않더라도 유지하면서, 이러한 조성물로부터 수득된 필름의 저온 분해를 증가시킨다.

[0014] 또한, 이러한 조성물은 기존 장비를 변경할 필요 없이 블로운 필름 공정에 용이하게 사용될 수 있다.

- [0015] 본 발명의 일 목적은 단층 또는 다층일 수 있는 필름을 제조하기 위한 중합체 조성물을 제공하는 것이다.
- [0016] 특히, 본 발명은 전체 조성물에 대해, 하기를 포함하는 중합체 조성물에 관한 것이다:
- [0017] i) 성분 i. 내지 v. 의 합에 대해, 10 내지 49 중량%, 바람직하게는 14 내지 45 중량%, 더욱 더 바람직하게는 24 내지 40 중량% 또는 더욱 더 바람직하게는 35 내지 40 중량% 의, 하기를 포함하는 적어도 하나의 지방족 폴리에스테르 i.:
- [0018] a) 전체 디카르복실 성분과 비교해, 하기를 포함하는 디카르복실 성분:
- [0019] a1) 60 내지 95 몰%, 바람직하게는 70 내지 85 몰% 의 숙신산으로부터 유도된 단위;
- [0020] a2) 5 내지 40 몰%, 바람직하게는 15 내지 30 몰% 의 4 초과와 탄소 원자 수를 갖는 적어도 하나의 포화 디카르복실산으로부터 유도된 단위;
- [0021] b) 전체 디올 성분과 비교해, 하기를 포함하는 디올 성분:
- [0022] b1) 95 내지 100 몰% 의 1,4-부탄디올로부터 유도된 단위;
- [0023] b2) 0 내지 5 몰% 의 1,4-부탄디올 이외의 적어도 하나의 포화 지방족 디올로부터 유도된 단위;
- [0024] ii) 0 내지 15 중량%, 바람직하게는 1 내지 5 중량% 의 하기를 포함하는 적어도 하나의 지방족-방향족 폴리에스테르 ii.:
- [0025] c) 전체 디카르복실 성분과 비교해, 하기를 포함하는 디카르복실 성분:
- [0026] c1) 42 내지 60 몰%, 바람직하게는 45 내지 49.5 몰% 의 적어도 하나의 방향족 디카르복실산으로부터 유도된 단위;
- [0027] c2) 58 내지 40 몰%, 바람직하게는 55 내지 50.5 몰% 의 적어도 하나의 포화 지방족 디카르복실산으로부터 유도된 단위,
- [0028] d) 전체 디올 성분과 비교해, 하기를 포함하는 디올 성분:
- [0029] d1) 95 내지 100 몰% 의 적어도 하나의 포화 지방족 디올로부터 유도된 단위;
- [0030] d2) 0 내지 5 몰% 의 적어도 하나의 불포화 지방족 디올로부터 유도된 단위;
- [0031] iii) 성분 i. 내지 v. 의 합에 대해, 51 내지 49 중량%, 바람직하게는 55 내지 86 중량%, 더욱 더 바람직하게는 60 내지 76 중량% 또는 더욱 더 바람직하게는 60 내지 65 중량% 의, 적어도 하나의 락트산 폴리에스테르;
- [0032] iv) 성분 i. 내지 v. 의 합에 대해, 0 내지 1.5 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1.2 중량%, 더욱 더 바람직하게는 0.2 내지 0.5 중량% 의, 적어도 하나의 무기 충전제;
- [0033] v) 성분 i. 내지 v. 의 합에 대해, 0 내지 2.5 중량%, 바람직하게는 0.02 내지 1.5 중량%, 더욱 더 바람직하게는 0.1 내지 1.0 중량% 의, 이소시아네이트, 피옥시드, 카르보다이미드, 이소시아누레이트, 옥사졸린, 에폭시드, 무수물, 디비닐 에테르 및 이의 혼합물로부터 선택되는 기를 갖는 적어도 하나의 이작용성 및/또는 다작용성 화합물을 포함하는 적어도 하나의 가교제 및/또는 사슬 연장제.
- [0034] 상기 기재된 중합체 조성물은 단층 필름 또는 다층 필름을 제조하는데 사용될 수 있다.
- [0035] 본 발명에 따른 조성물의 지방족 폴리에스테르와 관련하여, 이들은 전체 중합체 조성물 i. 내지 v. 의 10 과 49 중량%, 바람직하게는 14 와 45 중량%, 더욱 더 바람직하게는 24 와 40 중량% 또는 더욱 더 바람직하게는 35 와 40 중량% 사이로 존재한다.
- [0036] 본 발명에 따른 조성물의 지방족 폴리에스테르 i. 에 관하여, 이들은 전체 디카르복실산 성분에 대하여, 60 내지 95 몰%, 바람직하게는 70 내지 85 몰% 의 숙신산으로부터 유도된 단위 (성분 a1), 및 5 내지 40 몰%, 바람직하게는 15 내지 30 몰% 의 4 초과와 탄소 원자 수를 갖는 적어도 하나의 포화 디카르복실산으로부터 유도된 단위 (성분 a2) 를 포함하는 디카르복실산 성분을 포함한다.
- [0037] 본 발명에 따른 조성물의 지방족 폴리에스테르 i. 의 숙신산 이외의 포화 지방족 디카르복실산 (성분 a2) 는 바람직하게는 C₅-C₂₄, 더욱 바람직하게는 C₅-C₁₃, 더욱 바람직하게는 C₅-C₁₁, 포화 디카르복실산, 이들의 C₁-C₂₄, 더욱 바람직하게는 C₁-C₄, 알킬 에스테르, 이들의 염 및 이의 혼합물로부터 선택된다. 바람직하게는, 숙신산

이외의 포화 지방족 디카르복실산은 하기로부터 선택된다: 2-에틸숙신산, 글루타르산, 2-메틸글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 운테칸이산, 도데칸이산, 브라실산 및 이들의 C_1 - C_{24} 알킬 에스테르. 본 발명의 바람직한 구현예에서, 숙신산 이외의 포화 지방족 디카르복실산은 아디프산, 아젤라산, 세바스산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 본 발명의 더욱 더 바람직한 구현예에서, 숙신산 이외의 포화 지방족 디카르복실산은 아젤라산이다.

[0038] 본 발명에 따른 조성물의 지방족 폴리에스테르 i. 의 디카르복실 성분은 바람직하게는 이타콘산, 푸마르산, 4-메틸렌-피멜산, 3,4-비스(메틸렌) 노난이산, 5-메틸렌-노난이산으로 이루어진 군에서 선택되는 불포화 지방족 디카르복실산, 이들의 C_1 - C_{24} , 바람직하게는 C_1 - C_4 알킬 에스테르, 이들의 염 및 이의 혼합물을 최대 5 % 로 포함할 수 있다. 본 발명의 바람직한 구현예에서, 불포화 지방족 디카르복실산은 50 몰% 이상, 바람직하게는 60 몰% 초과, 보다 바람직하게는 65 몰% 초과, 이타콘산, 이의 C_1 - C_{24} , 바람직하게는 C_1 - C_4 에스테르를 포함하는 혼합물을 포함한다. 보다 바람직하게는, 상기 불포화 지방족 디카르복실산은 이타콘산으로 이루어진다.

[0039] 본 발명에 따른 조성물의 지방족 폴리에스테르 i. 의 디올 성분은 바람직하게는 시스 2-부텐-1,4-디올, 트랜스 2-부텐-1,4-디올, 2-부틴-1,4-디올, 시스 2-펜텐-1,5-디올, 트랜스 2-펜텐-1,5-디올, 2-펜틴-1,5-디올, 시스 2-헥센-1,6-디올, 트랜스 2-헥센-1,6-디올, 2-헥신-1,6-디올, 시스 3-헥센-1,6-디올, 트랜스 3-헥센-1,6-디올, 3-헥센-1,6-디올로 이루어진 군으로부터 선택되는 불포화 지방족 디올을 최대 5 % 로 포함할 수 있다.

[0040] 특히 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 조성물의 지방족 폴리에스테르 i. 은 폴리(1,4-부틸렌 숙시네이트-코-아디페이트), 폴리(1,4-부틸렌 숙시네이트-코-1,4-부틸렌 아젤레이트), 폴리(1,4-부틸렌 숙시네이트-코-1,4-부틸렌 세바케이트) 로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0041] 보다 더 바람직한 구현예에서, 지방족 폴리에스테르 i. 는 폴리(1,4-부틸렌 숙시네이트-코-1,4-부틸렌 아젤레이트) 이다.

[0042] 본 발명에 따른 조성물의 지방족 폴리에스테르 i. 는 유리하게는 적어도 하나의 히드록시산으로부터 유도된 반복 단위를 디카르복실 성분의 총 몰에 대해서 0 과 49 몰% 사이, 바람직하게는 0 과 30 몰% 사이의 양으로 추가로 포함할 수 있다. 적합한 히드록시산의 예는 글리콜산, 히드록시부티르산, 히드록시카프로산, 히드록시발레르산, 7-히드록시헵탄산, 8-히드록시카프로산, 9-히드록시노난산, 락트산 또는 락티드이다. 히드록시산은 그대로 사슬 내에 삽입될 수 있거나, 또는 이들은 미리 이산 또는 디올과 또한 반응할 수 있다.

[0043] 비-말단 작용기를 갖는 긴 이작용성 분자가 또한 디카르복실산 성분의 총 몰에 대해 10 몰% 를 넘지 않는 양으로 첨가될 수 있다. 예는 이량체 산, 리시놀레산 및 에폭시 작용기를 갖는 산, 및 또한 분자량이 200 과 10000 사이인 폴리옥시에틸렌이다.

[0044] 디아민, 아미노산 및 아미노-알코올은 또한 디카르복실 성분의 총 몰에 대해 30 몰% 이하의 백분율로 존재할 수 있다.

[0045] 본 발명에 따른 조성물의 지방족 폴리에스테르 i. 의 제조 방법에서, 하나 이상의 다작용성 분자는 또한 유리하게는 분지형 생성물을 얻기 위해 디카르복실산 성분 (및 임의의 히드록시산) 의 총 몰에 0.1 과 3.0 몰 사이의 양으로 첨가될 수 있다. 이러한 분자의 예는 글리세롤, 펜타에리트리톨, 트리메틸올프로판, 시트르산, 디펜타에리트리톨, 모노안히드로소르비톨, 모노히드로만니톨, 산 트리글리세라이드 및 폴리글리세롤이다.

[0046] 본 발명에 따른 조성물의 지방족 폴리에스테르 i. 의 분자량 M_n 은 바람직하게는 20000 이상, 더욱 바람직하게는 40000 이상이다. 분자량의 다분산 지수 M_w/M_n 에 관하여, 이는 바람직하게는 1.5 와 10 사이, 더욱 바람직하게는 1.6 와 5 사이, 더 더욱 바람직하게는 1.8 와 3.5 사이이다.

[0047] 분자량 M_n 및 M_w 는 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 를 사용하여 측정될 수 있다. 결정은 일련의 2 개 컬럼의 세트 (입자 직경 5 μm 및 3 μm , 혼합 다공도를 가짐), 굴절률 검출기, 용리액으로서 클로로포름 (유량 0.5 ml/분) 을 사용하고 기준 표준으로서 폴리스티렌을 사용하는, 40°C 에서 유지되는 크로마토그래피 시스템으로 수행될 수 있다.

[0048] 지방족 폴리에스테르 i. 의 용융 흐름 속도 (MFR) 는 바람직하게는 500 과 1 g/10 분 사이, 보다 바람직하게는 100 과 3 g/10 분 사이, 보다 더 바람직하게는 15 와 4 g/10 분 사이이다 (ISO 1133 - 1 "Plastics - determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume flow rate (MVR) of thermoplastics - Part 1: Standard method" 에 따라 190°C/2.16 kg 에서 측정.).

[0049] 본 발명에 따른 조성물의 지방족 폴리에스테르 i. 의 말단 산기 함량은 바람직하게는 15 와 160 meq/kg 사이, 더욱 바람직하게는 30 과 100 meq/kg 사이, 더욱 더 바람직하게는 40 과 60 meq/kg 사이이다.

[0050] 말단 산기 함량은 다음과 같이 측정될 수 있다: 1.5 내지 3 g 의 폴리에스테르를 60 ml 의 클로로포름과 함께 100 ml 원뿔형 플라스크에 넣었다. 폴리에스테르가 완전히 용해된 후, 25 ml 2-프로판올을 첨가하고, 분석 직전에 1 ml 탈이온수를 첨가한다. 생성된 용액을 에탄올 중 NaOH 의 이전에 표준화된 용액으로 적정한다. 비-수성 용매에서의 산-염기 적정을 위한 유리 전극과 같은 적절한 지표를 사용하여 적정의 당량점을 결정하였다. 말단 산기 함량은 하기 식에 따라 에탄올 중 NaOH 용액의 소모량을 기준으로 계산된다:

$$\text{말단 산기 함량 (meq/kg 중합체)} = \frac{[(V_{eq} - V_b) \cdot T] \cdot 1000}{P}$$

[0051]

[0052] 식 중: V_{eq} = 샘플 적정의 당량점에서 에탄올 중 NaOH 용액의 ml;

[0053] V_b = 블랭크 적정 동안 pH = 9.5 를 도달하기 필요한 에탄올 중 NaOH 용액의 ml;

[0054] T = mol/리터로 표현되는 에탄올 중의 NaOH 용액의 농도;

[0055] P = 샘플 중량 (그램).

[0056] 바람직하게는 본 발명에 따른 조성물의 지방족 폴리에스테르 i. 는 고유 점도 (25°C 에서 농도 0.2 g/dl 의 CHCl_3 중 용액에 대해 Ubbelohde 점도계에 의해 측정됨) 가 0.3 dl/g 초과, 바람직하게는 0.3 과 2 dl/g 사이, 더욱 바람직하게는 0.4 와 1.3 dl/g 사이이다.

[0057] 본 발명에 따른 조성물의 지방족-방향족 폴리에스테르 ii. 에 관하여, 이들은 총 중합체 조성물 i. 내지 v. 의 0 과 15% 사이, 바람직하게는 1% 와 5% 사이로 존재한다.

[0058] 지방족-방향족 폴리에스테르 ii. 는 총 디카르복실 성분에 대해 42 - 60 몰%, 바람직하게는 45 - 49.5 몰% 의 적어도 하나의 방향족 디카르복실산으로부터 유래된 단위 (성분 c1), 및 58 - 40 몰%, 바람직하게는 55 - 50.5 몰% 의 적어도 하나의 포화 지방족 디카르복실산으로부터 유래된 단위 (성분 c2) 를 포함하는, 디카르복실 성분을 포함한다.

[0059] 본 발명에 따른 조성물의 지방족-방향족 폴리에스테르 ii. 의 방향족 디카르복실산 (성분 c1) 은 바람직하게는 프탈산 유형, 바람직하게는 테레프탈산 또는 이소프탈산, 보다 바람직하게는 테레프탈산의 방향족 디카르복실산, 및 헥테로시클릭 방향족 디카르복실 화합물, 바람직하게는 2,5-푸란디카르복실산, 2,4-푸란디카르복실산, 2,3-푸란디카르복실산, 3,4-푸란디카르복실산, 그의 에스테르, 염 및 이의 혼합물에서 선택된다.

[0060] 지방족-방향족 폴리에스테르 ii. 의 포화 지방족 디카르복실산 (성분 c2) 는 바람직하게는 $\text{C}_2\text{-C}_{24}$, 더욱 바람직하게는 $\text{C}_4\text{-C}_{13}$, 더욱 바람직하게는 $\text{C}_4\text{-C}_{11}$, 포화 디카르복실산, 이들의 $\text{C}_1\text{-C}_{24}$, 더욱 바람직하게는 $\text{C}_1\text{-C}_4$, 알킬 에스테르, 이들의 염 및 이의 혼합물로부터 선택된다. 바람직하게는, 포화 지방족 디카르복실산은 숙신산, 2-에틸숙신산, 글루타르산, 2-메틸글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 운데칸이산, 도데칸이산, 브라실산 및 이들의 $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ 알킬 에스테르에서 선택된다. 바람직하게는 상기 포화 디카르복실산은 숙신산, 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 브라실산 및 그의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택된다.

[0061] 본 발명에 따른 조성물의 지방족-방향족 폴리에스테르 ii. 의 디카르복실 성분은 바람직하게는 이타콘산, 푸마르산, 4-메틸렌-피멜산, 3,4-비스(메틸렌)노난이산, 5-메틸렌-노난이산으로부터 선택되는 불포화 지방족 디카르복실산, 이들의 $\text{C}_1\text{-C}_{24}$, 바람직하게는 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬 에스테르, 이들의 염 및 이의 혼합물을 최대 5 % 로 포함할 수 있다.

[0062] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 불포화 지방족 디카르복실산은 50 몰% 이상, 바람직하게는 60 몰% 초과, 보다 바람직하게는 65 몰% 초과 의 이타콘산, 이의 $\text{C}_1\text{-C}_{24}$, 더욱 바람직하게는 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 에스테르를 포함하는 혼합물을 포함한다. 보다 바람직하게는, 불포화 지방족 디카르복실산은 이타콘산으로 이루어진다.

[0063] 본 발명에 따른 조성물의 지방족-방향족 폴리에스테르 ii. 의 디올 성분은 총 디올 성분에 대해 95 - 100 몰%, 바람직하게는 97 - 100 몰% 의 적어도 하나의 포화 지방족 디올로부터 유래된 단위 (성분 d1), 및 총 디올 성분

에 대해 0 - 5 몰%, 바람직하게는 0 - 3 몰% 의 적어도 하나의 불포화 지방족 디올로부터 유래된 단위 (성분 d2) 를 포함한다.

[0064] 본 발명에 따른 조성물의 지방족-방향족 폴리에스테르 ii. 의 포화 지방족 디올 (성분 d1) 은 1,2-에탄디올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 1,1-운데칸디올, 1,12-도데칸디올, 1,13-트리데칸디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 네오펜틸글리콜, 2-메틸-1,3-프로판디올, 디안하이드로소르비톨, 디안하이드로만니톨, 디안하이드로이디톨, 시클로헥산디올, 시클로헥산메탄디올, 디알킬렌 글리콜 및 분자량 100-4000 의 폴리알킬렌 글리콜, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다. 바람직하게는, 디올 성분 중 50 몰% 이상은 1,2-에탄디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올로부터 선택된 하나 이상의 디올을 포함한다. 본 발명의 바람직한 구현예에서, 포화 지방족 디올은 1,4-부탄디올로부터 유래된다.

[0065] 본 발명에 따른 조성물의 지방족-방향족 폴리에스테르 ii. 의 불포화 지방족 디올 (성분 d2) 은 바람직하게는 시스 2-부텐-1,4-디올, 트랜스 2-부텐-1,4-디올, 2-부텐-1,4-디올, 시스 2-펜텐-1,5-디올, 트랜스 2-펜텐-1,5-디올, 2-펜텐-1,5-디올, 시스 2-헥센-1,6-디올, 트랜스 2-헥센-1,6-디올, 2-헥센-1,6-디올, 시스 3-헥센-1,6-디올, 트랜스 3-헥센-1,6-디올, 3-헥센-1,6-디올로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0066] 바람직한 구현예에서, 지방족-방향족 폴리에스테르 ii. 는 바람직하게는 폴리(1,4-부틸렌 아디페이트-코-1,4-부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(1,4-부틸렌 세바케이트-코-1,4-부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(1,4-부틸렌 아젤레이트-코-1,4-부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(1,4-부틸렌 브라실레이트-코-1,4-부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(1,4-부틸렌 숙시네이트-코-1,4-부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(1,4-부틸렌 아디페이트-코-1,4-부틸렌 세바케이트-코-1,4-부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(1,4-부틸렌 아젤레이트-코-1,4-부틸렌 세바케이트-코-1,4-부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(1,4-부틸렌 아디페이트-코-1,4-부틸렌 아젤레이트-코-1,4-부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(1,4-부틸렌 숙시네이트-코-1,4-부틸렌 세바케이트-코-1,4-부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(1,4-부틸렌 아디페이트-코-1,4-부틸렌 숙시네이트-코-1,4-부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(1,4-부틸렌 아젤레이트-코-1,4-부틸렌 숙시네이트-코-1,4-부틸렌 테레프탈레이트) 로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0067] 지방족-방향족 폴리에스테르 ii. 는 또한 유리하게는 디카르복실 성분의 총 몰에 대해 0 - 49 몰%, 바람직하게는 0 - 30 몰% 의 양으로 적어도 하나의 히드록시 산으로부터 유래된 반복 단위를 포함할 수 있다. 적합한 히드록시산의 예는 글리콜산, 히드록시부티르산, 히드록시카프로산, 히드록시발레르산, 7-히드록시헵탄산, 8-히드록시카프로산, 9-히드록시노난산, 락트산 또는 락티드이다. 히드록시산은 그대로 사슬 내에 삽입될 수 있거나, 또는 이들은 미리 이산 또는 디올과 또한 반응할 수 있다.

[0068] 비-말단 작용기를 갖는 긴 이작용성 분자가 또한 디카르복실산 성분의 총 몰에 대해 10 몰% 를 넘지 않는 양으로 첨가될 수 있다. 예는 이량체 산, 리시놀레산 및 에폭시 작용기를 갖는 산, 및 또한 분자량이 200 과 10000 사이인 폴리옥시에틸렌이다.

[0069] 디아민, 아미노산 및 아미노-알코올은 또한 디카르복실 성분의 총 몰에 대해 30 몰% 이하의 백분율로 존재할 수 있다.

[0070] 본 발명에 따른 조성물의 지방족-방향족 폴리에스테르 ii. 의 제조 방법에서, 하나 이상의 다작용성 분자는 또한 유리하게는 분지형 생성물을 얻기 위해 디카르복실산 성분 (및 임의의 히드록시산) 의 총 몰에 0.05 와 3 몰% 사이의 양으로 첨가될 수 있다. 이들 분자의 예는 글리세롤, 펜타에리트리톨, 트리메틸올프로판, 시트르산, 디펜타에리트리톨, 모노안하이드로소르비톨, 모노히드로만니톨, 산 트리글리세리드, 폴리글리세롤 등이다.

[0071] 본 발명에 따른 조성물의 지방족-방향족 폴리에스테르 ii. 의 분자량 M_n 은 바람직하게는 20000 이상, 더욱 바람직하게는 40000 이상이다. 분자량의 다분산도 M_w/M_n 에 관하여, 이는 바람직하게는 1.5 와 10 사이, 더욱 바람직하게는 1.6 과 5 사이, 더욱더욱 바람직하게는 1.8 과 2.7 사이이다.

[0072] 분자량 M_n 및 M_w 는 지방족 폴리에스테르 i. 에 대해 기재된 방법을 사용하여 측정될 수 있다.

[0073] 지방족-방향족 폴리에스테르 ii. 의 용융 흐름 속도 (MFR) 는 바람직하게는 500 과 1 g/10 분 사이, 보다 바람직하게는 100 과 3 g/10 분 사이, 보다 더 바람직하게는 15 와 3 g/10 분 사이이다 (ISO 1133 - 1 "Plastics - determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume flow rate (MVR) of thermoplastics - Part 1: Standard method" 에 따라 190°C/2.16 kg 에서 측정.).

[0074] 본 발명에 따른 조성물의 지방족-방향족 폴리에스테르 ii. 의 말단 산기 함량은 바람직하게는 100 meq/kg 미만,

바람직하게는 60 meq/kg 미만, 더욱 더 바람직하게는 40 meq/kg 미만이다.

- [0075] 말단 산기 함량은 지방족 폴리에스테르 i. 에 대해 기재된 방법에 따라 측정될 수 있다.
- [0076] 바람직하게는, 본 발명에 따른 조성물의 지방족-방향족 폴리에스테르 ii. 는 고유 점도 (25℃ 에서 농도 0.2 g/dl 의 CHCl_3 중 용액에 대해 Ubbelohde 점도계에 의해 측정됨) 가 0.3 dl/g 초과, 바람직하게는 0.3 과 2.0 dl/g 사이, 더욱 바람직하게는 0.4 와 1.1 dl/g 사이이다.
- [0077] 본 발명에 따른 조성물의 폴리에스테르 i. 및 ii. 는 당업계에서 공지된 임의의 방법에 따라 합성될 수 있다. 특히, 이들은 유리하게는 중축합 반응에 의해 수득될 수 있다.
- [0078] 유리하게는, 합성 공정은 적합한 촉매의 존재 하에 수행될 수 있다. 적합한 촉매는 유기금속 주석 화합물 예를 들어, 스탠노산 유도체, 티타늄 화합물 예를 들어, 오르토-부틸 티타네이트, 알루미늄 화합물 예를 들어, Al-트리이소프로필, 안티몬 및 아연 및 지르코늄 화합물 및 이의 혼합물을 포함한다.
- [0079] 폴리에스테르의 제조에 유리하게 사용될 수 있는 합성 방법의 예는 국제 특허 출원 PCT2016050963 에 기재되어 있다.
- [0080] 성분 i. 및 ii. 외에, 본 발명에 따른 조성물은 전체 i. 내지 v. 조성물에 대해 51 내지 90 중량%, 바람직하게는 55 내지 86 중량%, 더욱 더 바람직하게는 60 내지 76 중량% 또는 더욱 더 바람직하게는 60 내지 65 중량% 의 적어도 하나 이상의 락트산 폴리에스테르 (성분 iii.) 를 포함한다.
- [0081] 락트산 폴리에스테르는 폴리 L-락트산, 폴리 D-락트산, 폴리 D-L 락트산 스테레오 복합체, 50 몰% 초과와 상기 락트산 폴리에스테르를 포함하는 공중합체 또는 이의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0082] L-락트산 또는 D-락트산 또는 이의 조합으로부터 유도된 반복 단위를 95 중량% 이상 함유하고, 분자량 M_w 가 50000 초과이며, 건조된 중합체 (물 함량 400 ppm 미만) 상에서 전단 점도가 50 Pa.s 와 250 Pa.s 사이, 바람직하게는 80 Pa.s 와 200 Pa.s 사이 ($T = 190^\circ\text{C}$, 전단 속도 = 1000 s^{-1} , $D = 1\text{ mm}$, $L/D = 10$ 에서 ASTM 표준 D3835 에 따라서 측정됨) 인 락트산 폴리에스테르가 특히 바람직하다.
- [0083] 본 발명의 특히 바람직한 구현예에서, 락트산 폴리에스테르는 적어도 96 중량% 의 L-락트산으로부터 유도된 단위, ≤ 4 중량% 의 D-락트산으로부터 유도된 반복 단위를 포함하고, 용점은 160°C 내지 180°C 의 범위이고, 유리 전이 온도 (T_g) 는 55 내지 65°C 의 범위이고, MFR (건조된 중합체 (물 함량 400 ppm 미만) 상에서 ASTM-D1238 에 따라 190°C 및 2.16 kg 에서 측정됨) 은 10 내지 50 g/10 분의 범위이다. 이러한 특성을 갖는 락트산 폴리에스테르의 상업적 예는 Ingeo™ 브랜드 제품 Biopolymer 3251D 및 Luminy® L105 를 포함한다.
- [0084] 본 발명에 따른 조성물은 바람직하게는 i. 내지 v. 성분의 합이 0 내지 1.5 중량%, 바람직하게는 0.1 과 1.2% 사이, 더욱 더 바람직하게는 0.2 와 0.5% 사이의 적어도 하나의 무기 충전제 (성분 iv) 를 포함하고, 이는 바람직하게는 카올린, 중정석, 점토, 탈크, 칼슘 및 마그네슘, 철 및 납 카르보네이트, 수산화알루미늄, 규조토 (kieselguhr), 황산알루미늄, 황산바륨, 실리카, 운모, 이산화티타늄 및 규칙적으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0085] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 무기 충전제는 입자의 주축에 대해 측정된 10 μm 미만의 산술 평균 직경을 갖는, 보다 바람직하게는 2 μm 미만의 산술 평균 직경을 갖는 입자 형태 (ASTM 13320 에 따라 측정됨) 로 존재하는 탈크, 운모, 칼슘 카르보네이트, 실리카 또는 이의 혼합물을 포함한다. 본 발명의 바람직한 양상에서, 무기 필러는 실리카이다.
- [0086] 본 발명에 따른 조성물은 성분 i. 내지 v. 의 합에 대해 바람직하게는 0 내지 2.5 중량%, 보다 바람직하게는 0.02 내지 1.5 중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 1.0 중량% 의 적어도 하나의 가교제 및/또는 사슬 연장제 (성분 v.) 를 추가로 포함할 수 있다. 상기 성분 v. 는 가수분해에 대한 안정성을 개선하고, 이소시아네이트, 피옥시드, 카르보디이미드, 이소시아누레이드, 옥사졸린, 에폭시드, 무수물, 디비닐에테르 및 이의 혼합물 중 하나 이상으로부터 선택된 기를 갖는 이관능성 및/또는 다관능성 화합물로부터 선택된다. 바람직하게는, 가교제 및/또는 사슬 연장제는 에폭시드 또는 카르보디이미드기를 갖는 적어도 하나의 이관능성 및/또는 다관능성 화합물을 포함한다.
- [0087] 바람직하게는, 가교제 및/또는 사슬 연장제는 이소시아네이트기를 갖는 적어도 하나의 이관능성 및/또는 다관능성 화합물을 포함한다. 보다 바람직하게는, 가교제 및/또는 사슬 연장제는 이소시아네이트기를 갖는 하나

이상의 이관능성 및/또는 다관능성 화합물을 25 중량% 이상으로 포함한다. 이소시아네이트 기를 갖는 이작용성 및/또는 다작용성 화합물과 에폭시드 기를 갖는 이작용성 및/또는 다작용성 화합물의 혼합물이 특히 바람직하며, 이소시아네이트 기를 갖는 이작용성 및/또는 다작용성 화합물을 적어도 75 중량% 포함하는 것이 보다 더 바람직하다.

[0088] 바람직하게는, 이소시아네이트기를 갖는 이작용성 및 다작용성 화합물은 p-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4-톨루엔 디이소시아네이트, 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 1,3-페닐렌-4-클로로 디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐렌 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 3-메틸-4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 디페닐 에테르 디이소시아네이트, 2,4-시클로헥산 디이소시아네이트, 2,3-시클로헥산 디이소시아네이트, 1-메틸 2,4-시클로헥실 디이소시아네이트, 1-메틸 2,6-시클로헥실 디이소시아네이트, 비스-(이소시아네이트 시클로헥실)메탄, 2,4,6-톨루엔 트리이소시아네이트, 2,4,4'-디페닐에테르 트리이소시아네이트, 폴리메틸렌-폴리페닐-폴리이소시아네이트, 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트, 트리페닐메탄 트리이소시아네이트, 3,3'-디티올릴렌-4,4'-디이소시아네이트, 4,4'-메틸렌 비스(2-메틸페닐 이소시아네이트), 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,3-시클로헥실렌 디이소시아네이트, 1,2-시클로헥실렌 디이소시아네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직한 구현예에서, 이소시아네이트 기를 갖는 화합물은 4,4'-디페닐메탄-디이소시아네이트이다.

[0089] 에폭시드 기를 가지고 있는 이작용성 및 다작용성 화합물과 관련하여, 이들은 바람직하게는 벤조일 에폭시드, 라우로일 에폭시드, 이소노나노일 에폭시드, 디-(t-부틸에폭시이소프로필)벤젠, t-부틸 에폭시드, 디큐밀 에폭시드, 알파,알파'-디(t-부틸에폭시)디이소프로필벤젠, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸에폭시)헥산, t-부틸 큐밀 에폭시드, 디-t-부틸 에폭시드, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸에폭시)헥스-3-인, 디(4-t-부틸시클로헥실)에폭시디카르보네이트, 디세틸 에폭시디카르보네이트, 디미리스틸 에폭시디카르보네이트, 3,6,9-트리에틸-3,6,9-트리메틸-1,4,7-트리에폭소난, 디(2-에틸헥실) 에폭시디카르보네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0090] 본 발명에 따른 조성물에서 바람직하게 사용될 수 있는 카르보디이미드 기를 갖는 이작용성 및 다작용성 화합물은 폴리(시클로옥틸렌 카르보디이미드), 폴리(1,4-디메틸렌시클로헥실렌 카르보디이미드), 폴리(시클로헥실렌 카르보디이미드), 폴리(에틸렌 카르보디이미드), 폴리(부틸렌 카르보디이미드), 폴리(이소부틸렌 카르보디이미드), 폴리(노닐렌 카르보디이미드), 폴리(도데실렌 카르보디이미드), 폴리(네오헥틸렌 카르보디이미드), 폴리(1,4-디메틸렌 페닐렌 카르보디이미드), 폴리(2,2',6,6'-테트라이소프로필디페닐렌 카르보디이미드) (Stabaxol® D), 폴리(2,4,6-트리아소프로필-1,3-페닐렌 카르보디이미드) (Stabaxol® P-100), 폴리(2,6-디이소프로필-1,3-페닐렌 카르보디이미드) (Stabaxol P), 폴리(톨릴 카르보디이미드), 폴리(4,4'-디페닐메탄 카르보디이미드), 폴리(3,3'-디메틸-4,4'-비페닐렌 카르보디이미드), 폴리(p-페닐렌 카르보디이미드), 폴리(m-페닐렌 카르보디이미드), 폴리(3,3'-디메틸-4,4'-디페닐메탄 카르보디이미드), 폴리(나프틸렌 카르보디이미드), 폴리(이소포론 카르보디이미드), 폴리(큐멘 카르보디이미드), p-페닐렌 비스(에틸카르보디이미드), 1,6-헥사메틸렌 비스(에틸카르보디이미드), 1,8-옥타메틸렌 비스(에틸카르보디이미드), 1,10-데카메틸렌 비스(에틸카르보디이미드), 1,12-도데카메틸렌 비스(에틸카르보디이미드) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0091] 본 발명에 따른 조성물에서 유리하게 사용될 수 있는 에폭시드 기를 갖는 이작용성 및 다작용성 화합물의 예는 1000 과 10000 사이의 분자량 범위에 포함되고 분자 당 에폭시드의 수가 1 내지 30, 바람직하게는 5 와 25 사이의 에폭시드화 오일 및/또는 스티렌-글리시딜 에테르-메틸 메타크릴레이트, 글리시딜 에테르-메틸 메타크릴레이트로부터의 모든 폴리에폭시드, 및 디에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 폴리글리세롤 폴리글리시딜 에테르, 1,2-에폭시부탄, 폴리글리세롤 폴리글리시딜 에테르, 이소프렌 디에폭시드, 및 지환족 디에폭시드, 1,4-시클로헥산디메탄올 디글리시딜 에테르, 글리시딜 2-메틸페닐 에테르, 글리세롤 프로폭시락토트리글리시딜 에테르, 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르, 소르비톨 폴리글리시딜 에테르, 글리세롤 디글리시딜 에테르, 메타-자일렌디아민의 테트라글리시딜 에테르 및 비스페놀 A 의 디글리시딜 에테르 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 에폭시드이다.

[0092] 본 발명의 특히 바람직한 구현예에서, 조성물의 가교제 및/또는 사슬 연장제는 이소시아네이트 기, 바람직하게는 4,4'-디페닐메탄-디이소시아네이트를 갖는, 및/또는 카르보디이미드 기를 갖는, 및/또는 에폭시드 기, 바람직하게는 스티렌-글리시딜 에테르-메틸 메타크릴레이트 유형의 에폭시드 기를 갖는 화합물을 포함한다.

[0093] 본 발명의 특히 바람직한 구현예에서, 가교제 및/또는 사슬 연장제는 스티렌-글리시딜 에테르-메틸 메타크릴레이트 유형의 에폭시드 기를 갖는 화합물을 포함한다.

[0094] 본 발명에 따른 조성물의 이소시아네이트, 에폭시드, 카르보디이미드, 이소시아누레이트, 옥사졸린, 에폭시드,

무수물 및 디비닐에테르 기를 갖는 이작용성 및 다작용성 화합물과 함께, 촉매도 또한 반응성 기의 반응성을 상승시키기 위해 사용될 수 있다. 폴리에폭시드의 경우, 지방산 염이 바람직하게 사용되고, 더욱 더 바람직하게는 칼슘 및 아연 스테아레이트가 사용된다.

[0095] 무기 충전제 (성분 iv.) 및 가교제 및/또는 사슬 연장제 (성분 v.) 는 원하는 최종 농도로 직접 또는 호퍼에서 "마스터배치" 로서 압출 공정 동안 첨가될 수 있다. 본 발명에서 "마스터배치" 는 지방족-방향족 폴리에스테르 (성분 ii.) 또는 고농도의 가교제 및/또는 사슬 연장제 또는 무기 충전제를 갖는 락트산 폴리에스테르 (성분 iii.) 를 기반으로 하는 펠렛을 의미한다. 마스터배치 중의 첨가제의 농도는 일반적으로 10% 와 15% 사이이다. 예를 들어, 10 중량% 의 스티렌-글리시딜 에테르-메틸 메타크릴레이트 공중합체 (성분 v.) 및 90 중량% 의 락트산 폴리에스테르 (성분 iii.) 를 포함하는 Joncryl ADR4368CS 가 마스터배치 모드로 사용된다.

[0096] 본 발명에 따른 조성물은 다작용성 알코올의 에스테르로부터, 바람직하게는 다작용성 알코올과 지방산의 축합 생성물로부터 선택된 김서림 방지제를 함유할 수 있으며, 여기서 상기 김서림 방지제는 조성물의 총 중량에 대해 0.2 와 5 중량% 사이, 바람직하게는 1 과 3 중량% 사이의 양으로 존재한다. 김서림 방지제는 바람직하게는 8 내지 18 개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 12 내지 16 개의 탄소 원자를 갖는 지방산의 에스테르로부터 선택된다. 김서림 방지제로서 사용될 수 있는 적합한 화합물은 폴리글리세릴 라우레이트, 소르비탄 모노올레이트, 소르비탄 트리올레이트 및 글리세린 모노팔미테이트이다.

[0097] 본 발명에 따른 조성물은 바람직하게는 또한 가소제, UV 안정화제, 윤활제, 핵형성제, 계면활성제, 대전방지제, 안료, 난연제, 상용화제, 리그닌, 유기산, 산화방지제, 이형방지제, 왁스, 공정 보조제, 및 바람직하게는 비닐 중합체, 폴리에스테르 i. 및 ii. 이외의 이산 디올 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리카르보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 중합체 성분으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 다른 성분을 함유한다.

[0098] 가소제와 관련하여, 본 발명에 따른 조성물은 바람직하게는 프탈레이트, 예컨대 디이소노닐 프탈레이트, 트리멜리테이트, 예컨대 바람직하게는 n-옥탄올 및 n-데칸올로 이루어진 군으로부터 선택되는 C₄-C₂₀ 모노알코올과의 트리멜리트산 에스테르, 및 하기 구조를 갖는 지방족 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 가소제를 포함한다:

[0099] $R_1-O-C(O)-R_4-C(O)-[-O-R_2-O-C(O)-R_5-C(O)-]_m-O-R_3$

[0100] 식 중,

[0101] R₁ 은 H, C₁-C₂₄ 유형의 선형 및 분지형, 포화 및 불포화 알킬 잔기, C₁-C₂₄ 모노카르복실산으로 에스테르화된 폴리올 잔기로 구성된 기 중 하나 이상으로부터 선택되고;

[0102] R₂ 는 -CH₂-C(CH₃)₂-CH₂- 및 알킬렌 C₂-C₈ 기를 포함하고, 상기 -CH₂-C(CH₃)₂-CH₂- 기 몰 당 적어도 50% 로 이루어진다;

[0103] R₃ 은 H, C₁-C₂₄ 유형의 선형 및 분지형, 포화 및 불포화 알킬 잔기, C₁-C₂₄ 모노카르복실산으로 에스테르화된 폴리올 잔기로 구성된 기 중 하나 이상으로부터 선택되고;

[0104] R₄ 및 R₅ 는 동일하거나 상이하고, C₂-C₂₂, 바람직하게는 C₂-C₁₁, 더욱 바람직하게는 C₄-C₉ 알킬렌 중 하나 이상을 포함하며, 적어도 50 몰% 의 C₇ 알킬렌으로 이루어진다.

[0105] m 은 1 과 20 사이, 바람직하게는 2 와 10 사이, 보다 바람직하게는 3 과 7 사이의 수이다. 바람직하게는, 상기 에스테르에서 R₁ 및/또는 R₃ 기 중 적어도 하나는 스테아르산, 팔미트산, 9-케토스테아르산, 10-케토스테아르산 및 이의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 C₁-C₂₄ 모노카르복실산으로 에스테르화된 폴리올의 잔기를, R₁ 및/또는 R₃ 기의 총량에 대해 바람직하게는 ≥ 10 몰%, 보다 바람직하게는 ≥ 20 몰%, 보다 더 바람직하게는 ≥ 25 몰% 의 양으로 포함한다. 이러한 지방족 에스테르의 예는 이탈리아 특허 출원 MI2014A000030 및 PCT 출원 PCT/EP2015/050336, PCT/EP2015/050338 에 기재되어 있다.

[0106] 존재하는 경우, 선택된 가소제는 조성물의 총 중량에 대해 바람직하게는 5 중량% 이하로 존재한다.

[0107] 바람직하게는 윤활제는, 예를 들어 아연 스테아레이트, 칼슘 스테아레이트, 알루미늄 스테아레이트 및 아세틸 스테아레이트와 같은 지방 산의 에스테르 및 금속 염에서 선택된다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 조성물

은 조성물의 총 중량에 대해서 최대 1 중량%, 보다 바람직하게는 최대 0.5 중량%의 윤활제를 포함한다.

- [0108] 핵형성제의 예는 사카린 나트륨 염, 칼슘 실리케이트, 나트륨 벤조에이트, 칼슘 티타네이트, 질화 붕소, 이소택틱 폴리프로필렌, 저 분자량 PLA를 포함한다. 이들 첨가제는 조성물 총 중량에 대해서, 바람직하게는 최대 10 중량%, 및 보다 바람직하게는 5 중량%의 양으로 첨가된다.
- [0109] 또한, 필요한 경우, 안료, 예를 들어 이산화 티타늄, 점토, 구리 프탈로시아닌, 실리케이트, 산화 철 및 수산화 철, 카본 블랙, 및 산화 마그네슘이 첨가될 수 있다.
- [0110] 바람직한 비닐 중합체는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 이들의 공중합체, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 아세테이트, 폴리에틸 에틸 비닐 아세테이트 및 폴리에틸렌 비닐 알코올, 폴리스티렌, 염소화된 비닐 중합체, 폴리아크릴레이트를 포함한다.
- [0111] 본 발명에 따른 조성물의 폴리아미드에 관해서, 이들은 바람직하게는 폴리아미드 6 및 6,6, 폴리아미드 9 및 9,9, 폴리아미드 10 및 10,10, 폴리아미드 11 및 11,11, 폴리아미드 12 및 12,12 및 6/9, 6/10, 6/11, 6/12 유형의 그들의 조합, 그들의 혼합물 및 공중합체, 랜덤 및 블록 공중합체 둘 모두로 이루어지는 군에서 선택된다.
- [0112] 바람직하게는, 본 발명에 따른 조성물의 폴리카르보네이트는 폴리알킬렌 카르보네이트, 보다 바람직하게는 폴리에틸렌 카르보네이트, 폴리프로필렌 카르보네이트, 폴리부틸렌 카르보네이트, 그의 혼합물 및 랜덤 및 블록 공중합체 둘 모두로 이루어지는 군에서 선택된다.
- [0113] 폴리에테르 중에서, 바람직한 것은 2000 내지 100000, 바람직하게는 5000 내지 50000의 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리부틸렌 글리콜, 이들의 공중합체 및 이들의 블렌드로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0114] 본 발명에 따른 조성물은 필름, 바람직하게는 블로운 필름, 또한 다층 필름과 같은 제품을 제조하기 위한 다수의 실제 응용에 사용하기에 매우 적합하다. 본 발명에 따른 조성물은 다양한 종류의 포장, 특히 물품을 수송하기 위한 백 및 식품 및 채소용 백과 같은 식품 포장용 백을 제조하는 데 적합하다.
- [0115] 본 발명에 따른 조성물은 유리하게는 캐스트 압출 공정에서 사용될 수 있다.
- [0116] 본 발명에 따른 조성물로 제조된 필름은 유리하게는 12와 50 μm 사이, 바람직하게는 40 μm 이하, 더욱 바람직하게는 30 μm 이하의 두께를 갖는다.
- [0117] 단층 필름은 30 μm 두께 필름에 대해 ASTM D1003 표준에 따라 측정시 20% 미만, 바람직하게는 15% 미만의 광학 탁도 특성 및 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과 투명도를 갖는다.
- [0118] 본 발명의 추가의 목적인 다층 필름은 적어도 하나의 층 A, 하나의 층 B 및/또는 하나의 층 C를 포함하며, 바람직하게는 A/B, A/C/B 및 A/C/A로부터 선택된 배열을 특징으로 한다.
- [0119] 다층 필름은 유리하게는 40 마이크로미터 두께 필름 상에서 ASTM 표준 D1003에 따라 측정시 35% 미만, 바람직하게는 25% 미만의 광학 탁도 특성, 및 70% 초과, 바람직하게는 90% 초과 투명도를 갖는다.
- [0120] 본 발명의 의미 내에서 기계적 특성이 관여되는 한, 이들은 필름-형성 방향에 대해 종방향으로 ASTM D882 (23°C 및 55% 상대 습도에서의 건인력 및 $v_o = 50 \text{ mm/분}$)에 따라 결정되었다. 필름은, 단층 또는 다층이든 간에, 600 MPa 초과, 바람직하게는 800 MPa 초과, 더욱 더 바람직하게는 1100 MPa 초과 및 4000 MPa 미만, 바람직하게는 3500 MPa 미만, 더욱 더 바람직하게는 3200 MPa 미만의 영률을 특징으로 한다.
- [0121] 본 발명에 따라 수득된 단층 및 다층 필름 둘 모두는 유리하게는 30 μm 두께 필름에서 23°C 85% RH에서 ASTM F1249에 따라 측정시 200 g/m^2 /일 미만, 바람직하게는 150 g/m^2 /일 미만의 WVTR (수증기 투과율) 값을 나타낸다.
- [0122] 본 발명에 따른 다층 필름은 이하의 구조 및 조성을 가진다:
- [0123] 층 A
- [0124] 층 A는 위에서 설명한 성분 i. 내지 v.로 이루어진다.
- [0125] 층 B
- [0126] 층 B에 대해, 이는 적어도 하나의 지방족 폴리에스테르 및 하나의 지방족-방향족 폴리에스테르를 포함한다:

- [0127] vi) 40 내지 70 중량%, 바람직하게는 55 내지 65 중량% 의, 성분 vi. 내지 ix. 의 합을, 중량을 기준으로 포함하는 적어도 하나의 지방족-방향족 폴리에스테르;
- [0128] e) 전체 디카르복실 성분과 비교해, 하기를 포함하는 디카르복실 성분:
- [0129] e1) 42 내지 60 몰%, 바람직하게는 45 내지 49.5 몰% 의 적어도 하나의 방향족 디카르복실산으로부터 유도된 단위;
- [0130] e2) 58 내지 40 몰%, 바람직하게는 55 내지 50.5 몰% 의 적어도 하나의 포화 지방족 디카르복실산으로부터 유도된 단위.
- [0131] f) 전체 디올 성분과 비교해, 하기를 포함하는 디올 성분:
- [0132] f1) 95 내지 100 몰% 의 적어도 하나의 포화 지방족 디올로부터 유도된 단위;
- [0133] f2) 0 내지 5 몰% 의 적어도 하나의 불포화 지방족 디올로부터 유도된 단위.
- [0134] vii) 30 내지 60 중량%, 바람직하게는 35 내지 45 중량% 의, 성분 vi. 내지 ix. 의 합을, 중량을 기준으로 포함하는 적어도 하나의 지방족 폴리에스테르:
- [0135] g) 포화 디카르복실 성분
- [0136] g1) 55 내지 85 몰% 의 숙신산으로부터 유도된 단위;
- [0137] g2) 15 내지 45 몰% 의 4 초과와 탄소 원자 수를 갖는 적어도 하나의 포화 디카르복실산으로부터 유도된 단위;
- [0138] h) 전체 디올 성분과 비교해, 하기를 포함하는 디올 성분:
- [0139] h1) 95 내지 100 몰% 의 1,4-부탄디올로부터 유도된 단위;
- [0140] h2) 0 내지 5 몰% 의 1,4-부탄디올 이외의 적어도 하나의 포화 지방족 디올로부터 유도된 단위.
- [0141] viii) 0 내지 20 중량% 의 적어도 하나의 폴리히드록시알카노에이트;
- [0142] ix) 성분 vi. 내지 ix. 의 합에 대해, 0 내지 2.5 중량%, 더욱 바람직하게는 0.02 내지 1.5 중량%, 더욱 더 바람직하게는 0.1 내지 1.0 중량% 의, 이소시아네이트, 페옥시드, 카르보다이미드, 이소시아누레이트, 옥사졸린, 에폭시드, 무수물, 디비닐 에테르 및 이의 혼합물로부터 선택되는 기를 갖는 적어도 하나의 이작용성 및/또는 다작용성 화합물을 포함하는 적어도 하나의 가교제 및/또는 사슬 연장제.
- [0143] 지방족-방향족 폴리에스테르 vi. 에 관한 한, 이들은 지방족-방향족 폴리에스테르 ii. 로서 정의된다.
- [0144] 지방족 폴리에스테르 vii. 와 관련하여, 이들은 총 vi. 내지 ix. 중합체 조성물에 대해 30 과 60 중량% 사이, 바람직하게는 35 와 45 중량% 사이로 존재한다. 상기 지방족 폴리에스테르 vii. 는 총 디카르복실산 성분에 대하여, 55 내지 85 중량%, 바람직하게는 60 내지 75 중량% 의 숙신산으로부터 유도된 단위 (성분 g1), 및 15 내지 45 중량%, 바람직하게는 25 내지 40 중량% 의 4 초과와 탄소 원자 수를 갖는 적어도 하나의 포화 디카르복실산으로부터 유도된 단위 (성분 g2) 를 포함하는 디카르복실 성분을 포함한다.
- [0145] 바람직하게는, 지방족 폴리에스테르 vii. 의 숙신산 이외의 포화 지방족 디카르복실산은 바람직하게는 C_5-C_{13} , 바람직하게는 C_5-C_{11} , 포화 디카르복실산, 이들의 C_1-C_{24} , 바람직하게는 C_1-C_4 , 알킬 에스테르, 이들의 염 및 이의 혼합물로부터 선택된다. 바람직하게는, 숙신산 이외의 포화 지방족 디카르복실산은 글루타르산, 2-메틸글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 운테칸이산, 도데칸이산, 브라실산 및 이들의 C_1-C_{24} 알킬 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된다. 본 발명의 바람직한 구현예에서, 숙신산 이외의 포화 지방족 디카르복실산은 아디프산, 아젤라산, 세바스산 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 본 발명의 더욱 더 바람직한 구현예에서, 숙신산 이외의 포화 지방족 디카르복실산은 아젤라산이다.
- [0146] 지방족 폴리에스테르 vii. 의 디카르복실 성분은 바람직하게는 이타콘산, 푸마르산, 4-메틸렌-피멜산, 3,4-비스(메틸렌) 노난이산, 5-메틸렌-노난이산으로 이루어진 군에서 선택되는 불포화 지방족 디카르복실산, 이들의 C_1-C_{24} , 바람직하게는 C_1-C_4 알킬 에스테르, 이들의 염 및 이의 혼합물을 최대 5 % 로 포함할 수 있다. 본 발명의 바람직한 구현예에서, 불포화 지방족 디카르복실산은 50 몰% 이상, 바람직하게는 60 몰% 초과, 보다 바람직하게는 65 몰% 초과와 이타콘산 또는 이의 C_1-C_{24} , 바람직하게는 C_1-C_4 에스테르를 포함하는 혼합물을 포함한다.

보다 바람직하게는, 상기 불포화 지방족 디카르복실산은 이타콘산으로 이루어진다.

[0147] 지방족 폴리에스테르 vii. 의 디올 성분은 총 디올 성분에 대해 95 내지 100 몰%, 바람직하게는 97 내지 100 몰% 의 1,4-부탄디올로부터 유도된 단위 (성분 h1), 및 총 디올 성분에 대해 0 내지 5 몰%, 바람직하게는 0 내지 3 몰% 의, 1,4-부탄디올 이외의 적어도 하나의 포화 지방족 디올로부터 유도된 단위 (성분 h2) 를 포함한다.

[0148] 지방족 폴리에스테르 vii. 의 포화 지방족 디올은 1,2-에탄디올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,5-헵탄디올, 1,6-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 1,11-운데칸디올, 1,12-도데칸디올, 1,13-트리데칸디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 네오펜틸글리콜, 2-메틸-1,3-프로판디올, 디안하이드로소르비톨, 디안하이드로만니톨, 디안하이드로이디톨, 시클로헥산디올, 시클로헥산메탄디올, 디알킬렌 글리콜 및 분자량 100-4000 의 폴리알킬렌 글리콜, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다.

[0149] 지방족 폴리에스테르 vii. 의 디올 성분은 바람직하게는 시스 2-부텐-1,4-디올, 트랜스 2-부텐-1,4-디올, 2-부텐-1,4-디올, 시스 2-펜텐-1,5-디올, 트랜스 2-펜텐-1,5-디올, 2-펜텐-1,5-디올, 시스 2-헥센-1,6-디올, 트랜스 2-헥센-1,6-디올, 2-헥센-1,6-디올, 시스 3-헥센-1,6-디올, 트랜스 3-헥센-1,6-디올, 3-헥센-1,6-디올로 이루어진 군으로부터 선택되는 불포화 지방족 디올을 최대 5 % 로 포함할 수 있다.

[0150] 특히 바람직한 구현예에서, 지방족 폴리에스테르 vii. 는 폴리(1,4-부틸렌 숙시네이트-코-아디페이트), 폴리(1,4-부틸렌 숙시네이트-코-1,4-부틸렌 아젤레이트), 폴리(1,4-부틸렌 숙시네이트-코-1,4-부틸렌 세바케이트) 로 이루어진 군으로부터 선택된다. 보다 더 바람직한 구현예에서, 지방족 폴리에스테르 vii. 는 폴리(1,4-부틸렌 숙시네이트-코-1,4-부틸렌 아젤레이트) 이다.

[0151] 지방족 폴리에스테르 vii. 의 제조 방법에서, 하나 이상의 다작용성 분자는 또한 유리하게는 분지형 생성물을 얻기 위해 디카르복실산 성분 (및 임의의 히드록시산) 의 총 몰에 0.1 과 3 몰 사이의 양으로 첨가될 수 있다. 이들 분자의 예는 글리세롤, 펜타에리트리톨, 트리메틸올프로판, 시트르산, 디펜타에리트리톨, 모노안히드로소르비톨, 모노히드로만니톨, 산 트리글리세리드, 폴리글리세롤 등이다.

[0152] 지방족 폴리에스테르 vii 의 분자량 M_n 은 바람직하게는 ≥ 20000 , 보다 바람직하게는 ≥ 40000 이다. 분자량의 다분산도 M_w/M_n 에 관하여, 이는 바람직하게는 1.5 와 10 사이, 더욱 바람직하게는 1.6 과 5 사이, 더 더욱 바람직하게는 1.8 와 3.5 사이이다.

[0153] 분자량 M_n 및 M_w 는 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 를 사용하여 측정될 수 있다. 결정은 일련의 2 개 컬럼의 세트 (입자 직경 5 μm 및 3 μm , 혼합 다공도를 가짐), 굴절률 검출기, 용리액으로서 클로로포름 (유량 0.5 ml/분) 을 사용하고 기준 표준으로서 폴리스티렌을 사용하는, 40°C 에서 유지되는 크로마토그래피 시스템으로 수행될 수 있다.

[0154] 지방족 폴리에스테르 vii. 의 용융 흐름 속도 (MFR) 는 바람직하게는 500 과 1 g/10 분 사이, 보다 바람직하게는 100 과 3 g/10 분 사이, 보다 더 바람직하게는 15 와 4 g/10 분 사이이다 (ISO 1133 - 1 "Plastics - determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume flow rate (MVR) of thermoplastics - Part 1: Standard method" 에 따라 190°C/2.16 kg 에서 측정.).

[0155] 지방족 폴리에스테르 vii. 의 말단 산기 함량은 바람직하게는 15 와 160 meq/kg 사이, 더욱 바람직하게는 30 과 100 meq/kg 사이, 더욱 더 바람직하게는 40 과 60 meq/kg 사이이다.

[0156] 말단 산기 함량은 다음과 같이 측정될 수 있다: 1.5 내지 3 g 의 폴리에스테르를 60 ml 의 클로로포름과 함께 100 ml 원뿔형 플라스크에 넣었다. 폴리에스테르가 완전히 용해된 후, 25 ml 2-프로판올을 첨가하고, 분석 직전에 1 ml 탈이온수를 첨가한다. 생성된 용액을 에탄올 중 NaOH 의 이전에 표준화된 용액으로 적정한다. 비-수성 용매에서의 산-염기 적정을 위한 유리 전극과 같은 적절한 지표를 사용하여 적정의 당량점을 결정하였다. 말단 산기 함량은 하기 식에 따라 에탄올 중 NaOH 용액의 소모량을 기준으로 계산된다:

$$\text{말단 산기 함량 (meq/kg 중합체)} = \frac{[(V_{eq} - V_b) \cdot T] \cdot 1000}{P}$$

[0157] 식 중: V_{eq} = 샘플 적정의 당량점에서 에탄올 중 NaOH 용액의 ml;

[0158]

- [0159] V_b = 블랭크 적정 동안 pH = 9.5 를 도달하기 필요한 에탄올 중 NaOH 용액의 ml;
- [0160] T = 몰/리터로 표현되는 에탄올 중의 NaOH 용액의 농도;
- [0161] P = 샘플 중량 (그램).
- [0162] 바람직하게는, 지방족 폴리에스테르 vii. 는 고유 점도 (25 °C 에서 농도 0.2 g/dl 의 CHCl_3 중 용액에 대해 Ubbelohde 점도계에 의해 측정됨) 가 0.3 dl/g 초과, 바람직하게는 0.3 과 2 dl/g 사이, 더욱 바람직하게는 0.4 와 1.3 dl/g 사이이다.
- [0163] 폴리히드록시알카노에이트 viii. 는 바람직하게는 락트산 폴리에스테르, 폴리히드록시 부티레이트, 폴리히드록시 시 부티레이트-발레레이트, 폴리히드록시 부티레이트-프로파노에이트, 폴리히드록시 부티레이트-헥사노에이트, 폴리히드록시 부티레이트-데카노에이트, 폴리히드록시 부티레이트, 폴리히드록시 부티레이트, 폴리히드록시 부티레이트, 폴리 3-히드록시부티레이트-4-히드록시부티레이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 상기 폴리히드록시알카노에이트 viii. 는 성분 vi. 내지 ix. 의 합 0 내지 20 중량% 로 존재한다.
- [0164] 바람직한 구현예에서, 상기 락트산 폴리에스테르는 폴리 L-락트산, 폴리 D-락트산, 폴리 D-L 락트산 스테레오 복합체, 50 몰% 초과와 상기 락트산 폴리에스테르를 포함하는 공중합체 또는 이의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0165] L-락트산 또는 D-락트산 또는 이의 조합으로부터 유도된 반복 단위를 95 중량% 이상 함유하고, 분자량 Mw 가 50000 초과이며, 전단 점도가 50 Pa.s 와 700 Pa.s 사이, 바람직하게는 80 Pa.s 와 500 Pa.s 사이 (T = 190 °C, 전단 속도 = 1000 s^{-1} , D = 1 mm, L/D = 10 에서 ASTM D3835 표준에 따라서 측정) 인 락트산 폴리에스테르가 특히 바람직하다.
- [0166] 특히 바람직한 구현예에서, 락트산 폴리에스테르는 적어도 95 중량% 의 L-락트산으로부터 유도된 단위, ≤5 중량% 의 D-락트산으로부터 유도된 반복 단위를 포함하고, 용융 온도는 135°C 내지 175°C 의 범위이고, 유리 전이 온도 (Tg) 는 55 내지 65°C 의 범위이고, MFR (ISO 표준 1133-1 에 따라 190°C 및 2.16 kg 에서 측정됨) 은 1 내지 50 g/10 분의 범위이다. 이러한 특성을 갖는 락트산 폴리에스테르의 상업적 예는 예를 들어, Ingeo™ Biopolymer 4043D 및 3251D 이다.
- [0167] 가교제 및/또는 사슬 연장제 ix. 에 관하여, 이 성분은 성분 v. 로서 정의된다.
- [0168] 층 C
- [0169] 층 C 에 있어서, 이것은 지방족 폴리에스테르 (성분 x.) 또는 지방족-방향족 폴리에스테르 (성분 xi.) 또는 이들의 혼합물일 수 있는 적어도 하나의 폴리에스테르를 포함한다.
- [0170] 지방족 폴리에스테르 x. 에 있어서, 이들은 바람직하게는 총 디카르복실 성분에 대해 60 - 100 몰%, 바람직하게는 90 - 95 몰% 의 숙신산으로부터 유래된 단위, 및 0 - 40 몰%, 바람직하게는 5 - 10 몰% 의 숙신산 이외의 적어도 하나의 포화 디카르복실산으로부터 유래된 단위를 포함하는 디카르복실 성분을 포함한다.
- [0171] 바람직하게, 본 발명에 따른 조성물의 지방족 폴리에스테르 x. 의 숙신산 이외의 포화 지방족 디카르복실산은 바람직하게는 포화 $\text{C}_5\text{-C}_{13}$, 바람직하게는 $\text{C}_5\text{-C}_{11}$ 디카르복실산, 이들의 $\text{C}_1\text{-C}_{24}$, 바람직하게는 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬 에스테르, 이들의 염 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 바람직하게는, 숙신산 이외의 포화 지방족 디카르복실산은 글루타르산, 2-메틸글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 운데칸산, 도데칸산, 브라실산 및 이들의 $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ 알킬 에스테르로부터 선택된다. 바람직한 구현예에서, 숙신산 이외의 포화 지방족 디카르복실산은 아디프산, 아젤라산, 세바스산 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 더욱 더 바람직한 구현예에서, 숙신산 이외의 포화 지방족 디카르복실산은 아젤라산이다.
- [0172] 지방족-방향족 폴리에스테르 xi. 가 관련되는 한, 바람직하게는 이들은 지방족-방향족 폴리에스테르 ii. 로서 정의될 수 있다.
- [0173] 바람직하게는 층 C 는 지방족 폴리에스테르 (성분 x.) 를 포함한다.
- [0174] 가정용 퇴비화 조건에서 준비된 퇴비화성은 UNI 11355 부록 A (시험 방법) 에 따라 180 일 이내에 90% 이상의 붕해를 의미한다.

- [0175] 해양 환경에서 준비된 생분해성은 ISO 19679 에 따라 측정된 400 일 이내에 60% 이상의 생분해성을 의미한다.
- [0176] 특히 놀라운 것은 해양 생분해가 높은 폴리락트 백분율로 발생하는 반면, PLA 는 이러한 조건에서 생분해를 방해하는 것으로 알려져 있다.
- [0177] 다층 필름은 심지어 낮은 온도에서도 양호한 용접성이 달성될 수 있게 한다. 양호한 용접성은 1 초의 용접 시간 및 350 N 의 높은 유지 강도 동안, 15 cm² 테플론-코팅된 용접봉으로 85℃ 에서 제조된 B-층 (내부/내부 접착) 사이의 용접에서 ASTM F88 (기술 A, 300 mm/분, 시편 폭 25.4 mm) 에 따라 측정된 12 N 초과 용접 강도로서 정의된다.
- [0178] 본 발명에 따른 조성물은 또한 압출 코팅 기술을 사용하여, 섬유, 부직포, 호일, 성형, 열성형, 취입, 발포 및 적층 물품과 같은 다른 유형의 물품의 제조에 적용된다.
- [0179] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 조성물을 포함하는 물품에 관한 것이다.
- [0180] 본 발명에 따른 조성물을 포함하는 제품의 예는 하기와 같다:
- [0181] - 단층 및 이층 배향 필름 및 기타 중합체 재료를 갖는 다층 필름;
- [0182] - 농업 부문에서 농업-직물 천으로서 사용하기 위한 직물;
- [0183] - 우유, 요거트, 육류, 음료 등의 용기와 같은 단층 및 다층 형태의 열성형 식품 포장재;
- [0184] - 압출 코팅 기술을 사용하여 수득된 코팅;
- [0185] - 종이, 플라스틱, 알루미늄, 금속화 필름의 층이 있는 다층 라미네이트;
- [0186] - 일반적으로 과일 및 채소용 용기;
- [0187] - 섬유, 미세섬유, PLA, PET, PTT 등과 같은 경질 중합체로 제조된 코어 및 본 발명에 따른 물질로 제조된 외부 쉘을 갖는 복합 섬유, 다블렌 복합 섬유, 원형에서 다엽까지 다양한 단면을 갖는 섬유, 스테이플 섬유, 건강, 위생, 농업 및 의류 부문을 위한 직포 및 부직포 또는 스펀-본드 또는 열접착 직물.
- [0188] 본 발명은 이제 본 특허 출원의 보호 범위를 한정하지 않고 예시하도록 의도된 일부 구현예의 예시로 예시될 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0189] 실시예
- [0190] 성분 i.
- [0191] i= 하기 방법에 따라 제조된 폴리(1,4-부틸렌 숙시네이트-코-1,4-부틸렌 아젤라산) ("PBSAz-1"): 14830 g 의 숙신산, 2625 g 의 아젤라산, 2650 g 의 1,4-부탄디올, 25.7 g 의 글리세린 및 2.0 g 의 디이소프로필 트리에탄올아미노 티타네이트 (8.2 중량% 의 티타늄을 함유하는 Tyzor TE) 의 80 중량% 에탄올계 용액을 1.07 의 디올/디카르복실산 (MGR) 의 몰 비로, 기계적 교반 시스템, 질소 유입구, 증류 컬럼, 고비점 증류액 제거 시스템 및 고진공 시스템으로의 연결부가 장착된, 60 리터의 기하학적 용량을 갖는 강철 반응기에 충전하였다. 매스의 온도를 120 분에 걸쳐 230℃ 로 서서히 상승시켰다. 이론수의 95% 가 증류되면, 21.25 g 의 테트라 n-부틸 티타네이트 (반응기에 공급되는 모든 숙신산 및 아젤라산을 전환시킴으로써 이론적으로 얻을 수 있는 폴리(1,4-부틸렌 숙시네이트-코-1,4-부틸렌 아젤레이트) 의 양과 비교한 119 ppm 금속에 상응함) 를 첨가하였다. 그 후 반응기 온도를 235 내지 240℃ 로 상승시키고 압력을 60 분에 걸쳐 2 mbar 미만으로 서서히 감소시켰다. MFR 이 약 7 (190℃ 및 2.16 kg 에서 g/10 분) 인 폴리(1,4-부틸렌 숙시네이트-코-1,4-부틸렌 아젤레이트) 를 얻는데 필요한 시간 동안 반응을 진행시킨 후, 물질을 스트랜드로 수조 내로 배출하여 과립화하였다.
- [0192] 성분 ii.
- [0193] ii = 하기 방법에 따라 제조된 폴리(1,4-부틸렌 아디페이트-코-1,4-부틸렌 테레프탈레이트) ("PBAT"): 7453 g 의 테레프탈산, 7388 g 의 아디프산, 12033 g 의 1,4-부탄디올, 4.4 g 의 글리세롤 및 3.4 g 의 디이소프로필 트리에탄올아미노 티타네이트 (8.2 중량% 의 티타늄을 함유하는 Tyzor TE) 의 80 중량% 에탄올계 용액을 1.40 의 디올 대 디카르복실산 (MGR) 의 몰 비로, 기계적 교반 시스템, 질소 유입구, 증류 컬럼, 고비점 증류액 제거 시스템 및 고진공 시스템으로의 연결부가 장착된, 60 리터의 기하학적 용량을 갖는 강철 반응기에 충전하였다.

매스의 온도를 120 분에 걸쳐 230℃ 로 서서히 상승시켰다. 이론수의 95% 가 증류되면, 17.0 g 의 테트라 n-부틸 티타네이트 (반응기에 공급되는 모든 아디프산 및 테레프탈산을 전환시킴으로써 이론적으로 얻을 수 있는 폴리(1,4-부틸렌 아디페이트-코-1,4-부틸렌 테레프탈레이트) 의 양과 비교한 119 ppm 금속에 상응함) 를 첨가하였다. 그 후 반응기 온도를 235 내지 240℃ 로 상승시키고 압력을 60 분에 걸쳐 2 mbar 미만으로 서서히 감소시켰다. MFR 이 약 6 (190℃ 및 2.16 kg 에서 g/10 분) 인 폴리(1,4-부틸렌 아디페이트-코-1,4-부틸렌 테레프탈레이트) 를 얻는데 필요한 시간 동안 반응을 진행시킨 후, 물질을 스트랜드로 수조 내로 배출하여 과립화하였다.

[0194] 성분 iii.

[0195] iii-1 = 폴리락트산 ('PLA') Ingeo 3251D, MFR 36/10min (@ 190℃, 2.16Kg) 및 전단 점도 145 Pa.s (ASTM D3835, T=190℃, 전단 속도=1000s⁻¹, D=1mm, L/D=10 에서).

[0196] iii-2 = 폴리락트산 ('PLA') Ingeo 4043D, MFR 3/10min (@ 190℃, 2.16Kg) 및 전단 점도 360 Pa.s (ASTM D3835, T=190℃, 전단 속도=1000s⁻¹, D=1mm, L/D=10 에서).

[0197] 성분 vi.

[0198] vi = 성분 ii.

[0199] 성분 vii.

[0200] vii= 하기 방법에 따라 제조된 폴리(1,4-부틸렌 숙시네이트-코-1,4-부틸렌 아젤라산) ("PBSAz-2"): 9760 g 의 숙신산, 8370 g 의 아젤라산, 12250 g 의 1,4-부탄디올, 23.4 g 의 글리세린 및 2.0 g 의 디이소프로필 트리에탄올아미노 티타네이트 (8.2 중량% 의 티타늄을 함유하는 Tyzor TE) 의 80 중량% 에탄올계 용액을 1.07 의 디올/디카르복실산 (MGR) 의 몰 비로, 기계적 교반 시스템, 질소 유입구, 증류 컬럼, 고비점 증류액 제거 시스템 및 고진공 시스템으로의 연결부가 장착된, 60 리터의 기하학적 용량을 갖는 강철 반응기에 충전하였다. 매스의 온도를 120 분에 걸쳐 230℃ 로 서서히 상승시켰다. 이론수의 95% 가 증류되면, 21.25 g 의 테트라 n-부틸 티타네이트 (반응기에 공급되는 모든 숙신산 및 아젤라산을 전환시킴으로써 이론적으로 얻을 수 있는 폴리(1,4-부틸렌 숙시네이트-코-1,4-부틸렌 아젤레이트) 의 양과 비교한 119 ppm 금속에 상응함) 를 첨가하였다. 그 후 반응기 온도를 235 내지 240℃ 로 상승시키고 압력을 60 분에 걸쳐 2 mbar 미만으로 서서히 감소시켰다. MFR 이 약 7.6 (190℃ 및 2.16 kg 에서 g/10 분) 인 폴리(1,4-부틸렌 숙시네이트-코-1,4-부틸렌 아젤레이트) 를 얻는데 필요한 시간 동안 반응을 진행시킨 후, 물질을 스트랜드로 수조 내로 배출하여 과립화하였다.

[0201] 성분 x.

[0202] x = 성분 i.

[0203] 성분 xi.

[0204] xi = 성분 ii.

[0205] 마스터배치

[0206] m-1 = 15 중량% 의 실리카 (성분 iv.) 및 85 중량% 의 성분 ii. 를 포함하는 마스터배치.

[0207] m-2 = 10 중량% 의 Joncryl ADR4368CS (성분 v.) 및 90 중량% 의 성분 iii-1. 을 포함하는 마스터배치.

[0208] m-3 = 10 중량% 의 Joncryl ADR4368CS (성분 ix.) 및 90 중량% 의 폴리락트산 Ingeo 3251D (성분 viii.) 를 포함하는 마스터배치.

[0209] 표 1 에 나타난 조성물을 하기 조건 하에서 작동하는 공-회전 이축 압출기 모델 OMC EBV60/36 (L/D = 36; 직경 58 mm) 에 공급하였다:

[0210] - rpm : 140

[0211] - 유속: 40 kg/h

[0212] - 열 프로파일: 60-150-180-210x4-150x2℃

[0213] - 구역 4 에서의 진공 탈기

[0214] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 5의 생성된 화합물 과립을 120-170-210x7℃ 열 프로파일과 함께 64 rpm에서 작동하는 L/D 30 및 40 mm 직경 스크류를 갖는 기울디 모델 블로운 필름 기계에 26 kg/h의 유속으로 공급하였다. 공극을 0.9 mm 및 L/D 12로 한 성막 헤드를 180℃로 설정하였다. 필름-형성은 3.2의 취입비 및 14.5의 연신비로 수행하였다. 이는 30 μm의 필름 두께를 초래하였다.

[0215] 광학 특성은 ASTM 표준 D1003에 따라 결정되었다. 표 2를 참조한다

[0216] 기계적 특성은 ASTM D882 (23℃ 및 55% 상대 습도 및 $v_o = 50$ mm/min에서의 인장 강도)에 따라 결정되었다. 표 3을 참조한다.

[0217] 표 1- 실시예의 조성

실시예	성분 (%)					
	I	II	iii-1	iii-2	m-1	m-2
실시예 1	36.0	-	61.5	-	-	2.5
실시예 2	24.5	-	73.0	-	-	2.5
실시예 3	14.5	-	83.0	-	-	2.5
실시예 4	35.5	-	61.0	-	1	2.5
비교 1	73.0	-	24.5	-	-	2.5
비교 2	-	-	100	-	-	-
비교 3	35.7	-	-	63.0	-	1.3
비교 4	18.0	18	61.5	-	-	2.5
비교 5	100	-	-	-	-	-

[0218]

[0219] 실시예 5 - 배열 A / B를 갖는 2층 필름

[0220] 실시예 6 (층 B)의 제조: 58.5%의 성분 vi., 39%의 성분 vii. 및 2.5%의 마스터배치 m-3을 포함하는 조성물을 실시예 1 내지 4와 동일한 조건에서 작동하는, 공-회전 이축 압출기 모델 OMC EBV60/36 (L/D = 36; 직경 58 mm)에 공급하였다.

[0221] 실시예 1 (표 1) 및 실시예 6의 화합물 과립을 동시에 공압출기에 공급하여 A / B 배열을 갖는 2층 블로운 필름을 형성하였다. 이를 위해, 실시예 1의 화합물 과립 (층 A)을 2개의 압출기를 통해 공급하였으며, 제 1 압출기는 18.0 kg/h의 유속에서 60-170-200x3의 열 프로파일과 함께 35 rpm에서 작동하는 30의 L/D를 갖는 40 mm의 스크류 직경을 특징으로 하고, 제 2 압출기는 6.0 kg/h의 유속에서 60-170-200x3의 열 프로파일과 함께 24 rpm에서 작동하는 30의 L/D를 갖는 35 mm의 스크류 직경을 특징으로 한다.

[0222] 이와 병행하여, 실시예 6의 화합물 과립 (층 B)을 열 프로파일 60-135-145x3을 사용하여 30 rpm에서 작동하는 30의 L/D를 갖는 35 mm 스크류 직경을 갖는 압출기에 6.0 kg/h로 공급하였다. 일단 용융되면, 조성물을 200℃로 설정된 L/D9 및 0.9 mm의 공기 갭을 갖는 공압출-블로잉 헤드에서 커플링시켜, 다층 구조물을 3.2의 블로잉비 및 7의 신장비로 작동하는 필름-형성 공정에 공급하였다.

[0223] 이어서, 생성된 필름 (총 40 마이크로미터, 80% 층 A, 20% 층 B)을 광학 특성 (표 2), 기계적 특성 (표 3) 및 봉해 특성 (표 5)의 관점에서 특성화하였다.

[0224] 실시예 7 - 배열 A / C / B를 갖는 3층 필름

[0225] 실시예 1의 화합물 과립 (표 1, 층 A), 성분 xi. (층 C) 및 실시예 6의 화합물 과립 (층 B)을 동시에 공압출기에 공급하여 A / C / B 배열을 갖는 3층 블로운 필름을 형성하였다.

[0226] 이를 위해, 실시예 1의 화합물 과립을 15.0 kg/h의 유속으로 63 rpm에서 작동하는 30의 L/D를 갖는 35 mm의 스크류 직경을 갖는 제 1 압출기에 60-170-200x3의 열 프로파일로 공급하였고, 성분 xi.를 9.0 kg/h의 유속으로 60-135-160x3의 열 프로파일로 32 rpm에서 작동하는 30의 L/D를 갖는 40 mm의 스크류 직경을 특징으로 하는 제 2 압출기에 공급하였으며, 실시예 6의 화합물 과립을 6.0 kg/h로 25 rpm에서 작동하는 30의

L/D 를 갖는 35 mm 스크류 직경을 갖는 압출기에 열 프로파일 60-135-145x3 으로 공급하였다.

[0227] 일단 용융되면, 조성물을 200℃ 로 설정된 L/D9 및 0.9 mm 의 공기 갭을 갖는 공압출-블로잉 헤드에서 커플링시켜, 다층 구조물을 3.2 의 블로잉비 및 7 의 신장비로 작동하는 필름-형성 공정에 공급하였다.

[0228] 이어서, 생성된 필름 (총 40 마이크로미터, 50% 층 A, 30% 층 C, 20% 층 B) 을 광학 특성 (표 2), 기계적 특성 (표 3) 및 봉해 특성 (표 5) 의 관점에서 특성화하였다.

[0229] 실시예 8 - 배열 A / C / B 를 갖는 3 층 필름

[0230] 실시예 1 의 화합물 과립 (표 1, 층 A), 성분 x. (층 C) 및 실시예 6 의 화합물 과립 (층 B) 을 동시에 공압출기에 공급하여 A / C / A 배열을 갖는 3 층 블로운 필름을 형성하였다. 이를 위해, 실시예 1 의 화합물 과립을 15.0 kg/h 의 유속으로 58 rpm 에서 작동하는 30 의 L/D 를 갖는 35 mm 의 스크류 직경을 갖는 제 1 압출기에 60-170-200x3 의 열 프로파일로 공급하였고, 성분 x. 를 9.0 kg/h 의 유속으로 60-135-160x3 의 열 프로파일로 26 rpm 에서 작동하는 30 의 L/D 를 갖는 40 mm 의 스크류 직경을 특징으로 하는 제 2 압출기에 공급하였으며, 실시예 6 의 화합물 과립을 6.0 kg/h 로 25 rpm 에서 작동하는 30 의 L/D 를 갖는 35 mm 스크류 직경을 갖는 압출기에 열 프로파일 60-135-145x3 으로 공급하였다. 일단 용융되면, 조성물을 200℃ 로 설정된 L/D9 및 0.9 mm 의 공기 갭을 갖는 공압출-블로잉 헤드에서 커플링시켜, 다층 구조물을 3.2 의 블로잉비 및 7 의 신장비로 작동하는 필름-형성 공정에 공급하였다.

[0231] 이어서, 생성된 필름 (총 40 마이크로미터, 50% 층 A, 30% 층 C, 20% 층 B) 을 광학 특성 (표 2), 기계적 특성 (표 3) 및 봉해 특성 (표 5) 의 관점에서 특성화하였다.

[0232] 실시예 9 - 배열 A / C / A 를 갖는 3 층 필름

[0233] 실시예 1 의 화합물 과립 (표 1, 층 A) 및 성분 x. (층 C) 를 동시에 공압출기에 공급하여 A / C / A 배열을 갖는 3 층 블로운 필름을 형성하였다. 이를 위해, 실시예 1 의 화합물 과립을 2 개의 압출기를 통해 공급하였으며, 제 1 압출기는 10.6 kg/h 의 유속에서 60-170-200x3 의 열 프로파일과 함께 42 rpm 에서 작동하는 30 의 L/D 를 갖는 35 mm 의 스크류 직경을 특징으로 하고, 제 2 압출기는 10.9 kg/h 의 유속에서 60-170-200x3 의 열 프로파일과 함께 40 rpm 에서 작동하는 30 의 L/D 를 갖는 35 mm 의 스크류 직경을 특징으로 한다. 이와 병행하여, 성분 x. 를 열 프로파일 60-135-170x3 을 사용하여 24 rpm 에서 작동하는 30 의 L/D 를 갖는 40 mm 스크류 직경을 갖는 압출기에 8.8 kg/h 로 공급하였다. 일단 용융되면, 조성물을 200℃ 로 설정된 L/D9 및 0.9 mm 의 공기 갭을 갖는 공압출-블로잉 헤드에서 커플링시켜, 다층 구조물을 3.2 의 블로잉비 및 7 의 신장비로 작동하는 필름-형성 공정에 공급하였다.

[0234] 이어서, 생성된 필름 (총 40 마이크로미터, 35% 층 A, 30% 층 C, 35% 층 A) 을 광학 특성 (표 2), 기계적 특성 (표 3) 및 봉해 특성 (표 5) 의 관점에서 특성화하였다.

[0235] 표 2 - 광학 특성

실시예	탁도 [%].	투명도 [%]
실시예 1	9	97
실시예 2	7	97
실시예 3	9	97
실시예 4	10	91
실시예 5	12	97
실시예 7	26	90
실시예 8	21	97
실시예 9	17	99
비교 1	34	58
비교 2	32	58
비교 3	32	47
비교 4	21	96
비교 5	33	98

[0236]

[0237] 표 3- 기계적 특성은 ASTM D882 (23℃ 및 55% 상대 습도 및 $v_0 = 50 \text{ mm/min}$ 에서의 인장 강도) 에 따라 결정되었다

실시예	극한 인장 강도	수율 강도	영률
	σ_b (MPa)	σ_y (MPa)	E (MPa)
실시예 1	37	51	2440
실시예 2	42	55	2760
실시예 3	49	65	3010
실시예 5	31	42	1920
실시예 7	24	25	1170
실시예 8	24	21	1010
실시예 9	28	34	1650
비교 1	29	24	1070
비교 5	45	13	260

[0238]

[0239] 표 4 - ISO 19679 에 따른 해양 분해

[0240] 해양 생분해 시험은 표준 ISO19679:2020 "Determination of aerobic biodegradation of non-floating plastics at a seawater/sediment interface - Method by evolved carbon dioxide analysis" 에 따라 수행되었다. 무게가 약 20 mg 인 디스크로 자른 필름을 소위 연안 지역에서 취한 해양 퇴적물, 즉 물 아래 약 0.5/1m 에 놓고 모두 합성 해수에 담그고 28℃ 의 일정한 온도에서 인큐베이션했다. 생성된 CO_2 를 KOH 로 흡수시키고, HCl 로 적정하였다.

실시예	절대적 생분해성 (%)	일
실시예 1	76	420
비교 2	10	420

[0241]

[0242] 표 5 - 필름 봉해 과정

[0243] UNI 표준 11355 App. A. 에 따라 가정 퇴비화 조건 하에서 봉해를 수행하였다.

[0244] 본 발명에 따른 조성물을 포함하는 필름의 봉해 정도는 치수 5x5 cm 의 샘플을 슬라이드에 삽입하여 결정하였다. 슬라이드를 약 4 cm 의 퇴비의 제 1 층의 상부에 배치한 다음, 약 2 cm 의 제 2 퇴비 층으로 덮었다. 슬라이드를 주기적으로 관찰하고 촬영하여 봉해 정도를 확인하였다. 봉해 정도는 경험적 척도에 따라 할당되었다:

- [0245] - 봉해 정도 dd=0 변함없는 필름
- [0246] - 봉해 정도 dd=1 구멍 - 컷 등이 거의 없는 (1-2 개) 필름
- [0247] - 봉해 정도 dd=2 산발적인 컷이 있으나, 구조는 여전히 온전한 필름
- [0248] - 봉해 정도 dd=3 열화 영역 및 확산 파손, 구조 손실이 있는 필름
- [0249] - 봉해 정도 dd=4 잔류물이 거의 없고 어려움 없이 회복될 수 있는 필름
- [0250] - 봉해 정도 dd=5 완전히 봉해되어, 더 이상 보이지 않는 필름

실시예	봉해 정도 (dd)	일
실시예 1	5	180
실시예 5	5	135
실시예 7	5	121
실시예 8	5	121
실시예 9	5	149

[0251]