



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0002693
 (43) 공개일자 2015년01월07일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C07D 307/08</i> (2006.01) <i>C07D 307/12</i> (2006.01)
 <i>C07D 407/14</i> (2006.01) <i>C07D 407/06</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2014-7029952</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2013년03월14일
 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2014년10월24일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2013/031438</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2013/148255
 국제공개일자 2013년10월03일</p> <p>(30) 우선권주장
 61/618,030 2012년03월30일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
 스 33427 쓰리엠 센터</p> <p>(72) 발명자
 카바나 모린 에이.
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
 스 33427 쓰리엠 센터
 레반도스키 케빈 엠.
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
 스 33427 쓰리엠 센터</p> <p>(74) 대리인
 유미특허법인</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **시트르산의 테트라하이드로푸르푸릴 및/또는 알킬-치환 테트라하이드로푸르푸릴 에스테르를 함유하는 조성물**

(57) 요약

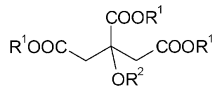
시트르산의 테트라하이드로푸르푸릴 및/또는 알킬-치환 테트라하이드로푸르푸릴 에스테르를 함유하는 조성물이 제공된다. 시트르산의 이들 에스테르는 재생성(renewable) 물질로부터 형성될 수 있으며, 예를 들어 다양한 중합체 물질용의 가소제로서 사용될 수 있다. 전형적으로, 시트르산의 테트라하이드로푸르푸릴 및/또는 알킬-치환 테트라하이드로푸르푸릴 에스테르는 냄새가 적고, 다양한 중합체 물질과의 상용성이 우수하고, 중합체 물질의 핫멜트 처리(hot melt processing) 동안 종종 직면되는 온도에서 사용될 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

a) 하기 화학식 I로 표시되는 2가지 이상의 서로 상이한 시트레이트 에스테르를 포함하는, 조성물:

[화학식 I]



상기 식에서,

각각의 R¹은 알킬, 테트라하이드로푸르푸릴 기 또는 알킬-치환된 테트라하이드로푸르푸릴 기이고, 하나 이상의 R¹은 테트라하이드로푸르푸릴 기 또는 알킬-치환된 테트라하이드로푸르푸릴 기이며;

R²는 수소 또는 아실 기임.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 조성물은 중합체 물질을 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 중합체 물질은 지방족 폴리에스테르, 셀룰로오스 에스테르, 폴리비닐 클로라이드 또는 아크릴 중합체를 포함하는 열가소성 중합체인, 조성물.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 중합체 물질은 탄성중합체성 중합체인, 조성물.

청구항 5

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물은, 상기 조성물의 총 중량을 기준으로, 화학식 I로 표시되는 시트레이트 에스테르 5 내지 50 중량% 및 중합체 물질 50 내지 95 중량%를 포함하는, 조성물.

청구항 6

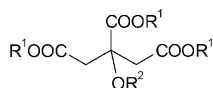
제2항 내지 제5항 중 어느 한 항의 조성물을 포함하는, 물품.

청구항 7

a) 하기 화학식 I로 표시되는 하나 이상의 시트레이트 에스테르; 및

b) 하기 화학식 II로 표시되는 하나 이상의 시트레이트 에스테르를 포함하는, 조성물:

[화학식 I]

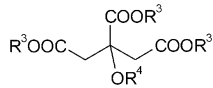


상기 식에서,

각각의 R¹은 알킬, 테트라하이드로푸르푸릴 기 또는 알킬-치환된 테트라하이드로푸르푸릴 기이고, 하나 이상의 R¹은 테트라하이드로푸르푸릴 기 또는 알킬-치환된 테트라하이드로푸르푸릴 기이며;

R²는 수소 또는 아실 기임;

[화학식 II]



상기 식에서,

각각의 R³은 알킬이고;

R⁴는 수소 또는 아실 기임.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 조성물은 중합체 물질을 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 중합체 물질은 지방족 폴리에스테르, 셀룰로오스 에스테르, 폴리비닐 클로라이드 또는 아크릴 중합체를 포함하는 열가소성 중합체인, 조성물.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 중합체 물질은 탄성중합체성 중합체인, 조성물.

청구항 11

제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물은, 상기 조성물의 총 중량을 기준으로, 화학식 I로 표시되는 시트레이트 에스테르 및 화학식 II로 표시되는 시트레이트 에스테르를 합하여 5 내지 50 중량% 및 중합체 물질 50 내지 95 중량%를 포함하는, 조성물.

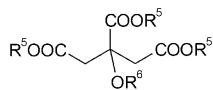
청구항 12

제8항 내지 제11항 중 어느 한 항의 조성물을 포함하는, 물품.

청구항 13

a) 하기 화학식 III으로 표시되는 하나 이상의 시트레이트 에스테르를 포함하는, 조성물:

[화학식 III]



상기 식에서,

각각의 R⁵는 테트라하이드로푸르푸릴 기 또는 알킬-치환된 테트라하이드로푸르푸릴 기이고;

R⁶은 수소 또는 아실 기임.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 조성물은 중합체 물질을 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 15

제14항의 조성물을 포함하는, 물품.

명세서

기술분야

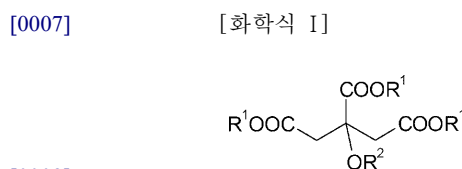
- [0001] 관련 출원과의 상호 참조
- [0002] 본 출원은 그 개시 내용이 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된, 2012년 3월 30일자로 출원된 미국 가특허 출원 제61/618,030호의 이익을 주장한다.
- [0003] 시트르산의 하나 이상의 테트라하이드로푸르푸릴 및/또는 알킬-치환 테트라하이드로푸르푸릴 에스테르를 함유하는 조성물 및 물질이 제공된다.

배경 기술

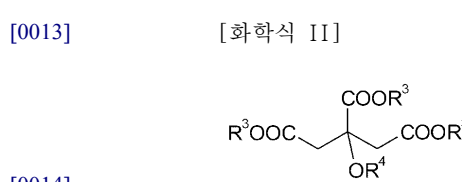
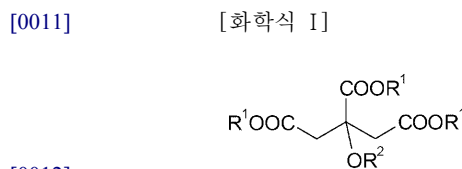
- [0004] 시트르산의 다양한 에스테르는 공지되어 있으며, 다양한 중합체 재료용의 가소제로서 사용되어 왔는데, 이는 예를 들어 국제특허 공개 WO 2011/082052호 (마이어스(Myers) 등), 미국 특허 공개 제2011/0046283호 (그래스(Grass) 등), 및 미국 특허 제4,710,532호 (홀(Hull) 등), 미국 특허 제5,026,347호 (파텔(Patel)), 미국 특허 제6,403,825호 (프라피어(Frappier) 등), 미국 특허 제5,102,926호 (로스(Ross) 등) 및 미국 특허 제7,166,654호 (후지타(Fujita) 등)에 기재된 바와 같다. 전형적으로 이들 에스테르는 시트르산 및 석유 기재의 알코올로부터 제조된다.

발명의 내용

- [0005] 시트르산의 테트라하이드로푸르푸릴 에스테르, 및 시트르산의 알킬-치환 테트라하이드로푸르푸릴 에스테르, 또는 이들 둘 모두를 포함하는 조성물이 제공된다. 시트르산의 테트라하이드로푸르푸릴 및/또는 알킬-치환 테트라하이드로푸르푸릴 에스테르는 재생성 자원(renewable resource)으로부터 형성될 수 있으며, 예를 들어 다양한 중합체 물질용의 가소제로서 사용될 수 있다. 전형적으로, 시트르산의 테트라하이드로푸르푸릴 및/또는 알킬-치환 테트라하이드로푸르푸릴 에스테르는 냄새가 적고, 다양한 중합체 물질, 예를 들어 친수성 중합체 물질과의 상용성이 우수하고, 중합체 물질의 핫멜트 처리(hot melt processing) 동안 종종 직면되는 온도에서 사용될 수 있다.
- [0006] 제1 태양에서, 하기 화학식 I로 표시되는 2가지 이상의 서로 상이한 시트레이트 에스테르를 함유하는 조성물이 제공된다:



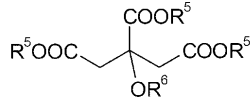
- [0009] 화학식 I에서, 각각의 R¹ 기는 알킬, 테트라하이드로푸르푸릴, 또는 알킬-치환된 테트라하이드로푸르푸릴이고, 하나 이상의 R¹은 테트라하이드로푸르푸릴 기 또는 알킬-치환된 테트라하이드로푸르푸릴 기이다. R² 기는 수소 또는 아실이다.
- [0010] 제2 태양에서, (a) 하기 화학식 I로 표시되는 하나 이상의 시트레이트 에스테르 및 하기 화학식 II로 표시되는 하나 이상의 시트레이트 에스테르를 함유하는 조성물이 제공된다:



[0015] 화학식 I에서, 각각의 R¹ 기는 알킬, 테트라하이드로푸르푸릴, 또는 알킬-치환된 테트라하이드로푸르푸릴이고, 하나 이상의 R¹은 테트라하이드로푸르푸릴 기 또는 알킬-치환된 테트라하이드로푸르푸릴 기이다. R² 기는 수소 또는 아실이다. 화학식 II에서, 각각의 R³ 기는 알킬이고, R⁴ 기는 수소 또는 아실이다.

[0016] 제3 태양에서, 하기 화학식 III으로 표시되는 하나 이상의 시트레이트 에스테르를 함유하는 조성물이 제공된다:

[0017] [화학식 III]



[0018]

[0019] 화학식 III에서, 각각의 R⁵ 기는 테트라하이드로푸르푸릴 기 또는 알킬-치환된 테트라하이드로푸르푸릴 기이다. R⁶ 기는 수소 또는 아실이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 시트르산의 하나 이상의 테트라하이드로푸르푸릴 및/또는 알킬-치환 테트라하이드로푸르푸릴 에스테르를 포함하는 조성물이 제공된다. 시트르산의 이들 에스테르는 시트르산을 테트라하이드로푸르푸릴 알코올 및/또는 알킬-치환 테트라하이드로푸르푸릴 알코올과 반응시킴으로써 형성될 수 있다. 시트르산 및 알코올 둘 모두는 식물-기재의 물질(즉, 재생성 물질)일 수 있다. 시트르산의 테트라하이드로푸르푸릴 및/또는 알킬-치환 테트라하이드로푸르푸릴 에스테르는 다양한 중합체 물질, 예를 들어 친수성인 것과 상용성이며, 중합체 물질용의 가스제로서 기능할 수 있다.

[0021] 단수형 용어("a", "an", "the"), "적어도 하나" 및 "하나 이상"은 교환가능하게 사용된다.

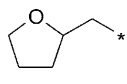
[0022] 용어 "및/또는"은 A 및/또는 B가 A 단독, B 단독, 또는 A 및 B 둘 모두를 말하는 표현에서와 같이 하나 또는 둘 모두를 의미한다.

[0023] 용어 "알킬"은 알칸의 1가 라디칼을 말한다. 적합한 알킬 기는 탄소 원자수가 20 이하, 탄소 원자수가 16 이하, 탄소 원자수가 12 이하, 탄소 원자수가 10 이하, 탄소 원자수가 8 이하, 탄소 원자수가 6 이하, 탄소 원자수가 4 이하, 또는 탄소 원자수가 3 이하일 수 있다. 알킬 기는 선형, 분지형, 환형 또는 이들의 조합일 수 있다. 선형 알킬 기는 종종 탄소 원자수가 1 내지 20이거나, 탄소 원자수가 1 내지 10이거나, 탄소 원자수가 1 내지 6이거나, 또는 탄소 원자수가 1 내지 4이다. 분지형 알킬 기는 종종 탄소 원자수가 3 내지 20, 탄소 원자수가 3 내지 10, 또는 탄소 원자수가 3 내지 6이다. 환형 알킬 기는 종종 탄소 원자수가 3 내지 20, 탄소 원자수가 5 내지 20, 탄소 원자수가 6 내지 20, 탄소 원자수가 5 내지 10, 또는 탄소 원자수가 6 내지 10이다.

[0024] 용어 "아실"은 화학식 -(CO)R^a로 표시되는 1가 기를 말하며, 상기 식에서, R^a는 알킬 기이고, (CO)는 카르보닐 기 (즉, 탄소 원자가 이중 결합을 갖는 산소 원자에 부착된 것)를 나타낸다. 알킬 기 R^a는 종종 탄소 원자수가 1 내지 10, 탄소 원자수가 1 내지 6, 탄소 원자수가 1 내지 4, 또는 탄소 원자수가 1 내지 3이다. 하나의 예시적인 아실 기로는 아세틸 기 -(CO)CH₃이 있다.

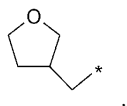
[0025] 용어 "테트라하이드로푸르푸릴 기"는

[0026] 2-테트라하이드로푸르푸릴 기



[0027]

[0028] 3-테트라하이드로푸르푸릴 기



[0029]

[0030] 또는 2-테트라하이드로푸르푸릴 기 및 3-테트라하이드로푸르푸릴 기 둘 모두를 말한다. 별표 기호는 테트라하이드로푸르푸릴 기가 시트레이트 에스테르 화합물의 나머지에 부착되는 부위를 나타낸다.

[0031] 용어 "알킬-치환된 테트라하이드로푸르푸릴" 기는 하나 이상의 알킬 기로 치환된 2-테트라하이드로푸르푸릴 기 또는 3-테트라하이드로푸르푸릴 기를 말한다. 알킬 치환체의 수는 종종 1 내지 3의 범위이다. 테트라하이드로푸르푸릴 기에 적합한 알킬 치환체는 종종 탄소 원자수가 1 내지 10, 탄소 원자수가 1 내지 6, 탄소 원자수가 1 내지 4, 또는 탄소 원자수가 1 내지 3이다. 알킬은 5원 고리의 임의의 적합한 탄소 원자 상에 위치할 수 있지만, 종종 4-위치 또는 5-위치에 있다. 일부 실시 형태에서, 알킬 치환체는 5-메틸-2-테트라하이드로푸르푸릴에 서와 같이 메틸이다.

[0032] 용어 "THF 기"는 테트라하이드로푸르푸릴 기, 알킬-치환된 테트라하이드로푸르푸릴 기, 또는 이들 둘 모두를 말하는 데 사용될 수 있다.

[0033] 용어 "THF-시트레이트 에스테르"는 하나, 2개 또는 3개의 테트라하이드로푸르푸릴 기, 알킬-치환된 테트라하이드로푸르푸릴 기, 또는 이들의 조합을 갖는 시트레이트 에스테르를 말한다.

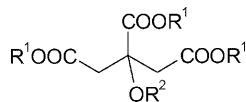
[0034] 용어 "시트르산의 알킬 에스테르"는 용어 "트라이(알킬)-시트레이트 에스테르"와 상호교환가능하게 사용되며, 3개의 알킬 기를 갖는 시트레이트 에스테르를 말한다. 더 구체적으로, 상기 화합물은 화학식 $-(CO)OR^a$ 로 표시되는 3개의 기를 갖는 시트레이트 에스테르이며, 상기 식에서, R^a 는 알킬 기이다. 알킬 기는 탄소 원자수가 20 이하, 탄소 원자수가 16 이하, 탄소 원자수가 12 이하, 탄소 원자수가 10 이하, 탄소 원자수가 8 이하, 탄소 원자수가 6 이하, 탄소 원자수가 4 이하, 또는 탄소 원자수가 3 이하일 수 있다. 알킬 기는 선형, 분지형, 환형 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0035] 용어 "시트레이트 에스테르"는 (a) 하나 이상의 THF-시트레이트 에스테르 + (b) 존재할 수 있는 임의의 선택적인 트라이(알킬)-시트레이트 에스테르를 말한다.

[0036] 용어 "중합체 물질"은 임의의 단일중합체, 공중합체, 삼원공중합체 등을 말한다.

[0037] 제1 태양에서, 하기 화학식 I로 표시되는 2가지 이상의 서로 상이한 THF-시트레이트 에스테르를 함유하는 조성물이 제공된다:

[0038] [화학식 I]



[0039] 화학식 I에서, 각각의 R^1 기는 알킬, 테트라하이드로푸르푸릴, 또는 알킬-치환된 테트라하이드로푸르푸릴이고, 하나 이상의 R^1 은 테트라하이드로푸르푸릴 기 또는 알킬-치환된 테트라하이드로푸르푸릴 기이다. R^2 기는 수소 또는 아실이다. 알킬, 테트라하이드로푸르푸릴, 알킬-치환된 테트라하이드로푸르푸릴, 및 아실 기는 상기에 정의된 것과 동일하다.

[0041] 단일 THF 기 (즉, 테트라하이드로푸르푸릴 기 및/또는 알킬-치환된 테트라하이드로푸르푸릴 기)를 갖는 THF-시트레이트 에스테르는 모노(THF)-다이(알킬)-시트레이트 에스테르로 칭해질 수 있다. 모노(THF)-다이(알킬)-시트레이트 에스테르는 THF와 동등한 하나의 R^1 기 (즉, 화학식 I 중 하나의 R^1 기는 테트라하이드로푸르푸릴 기 및/또는 알킬-치환된 테트라하이드로푸르푸릴 기임) 및 알킬과 동등한 2개의 R^1 기를 갖는다. 2개의 THF 기를 갖는 THF-시트레이트 에스테르는 다이(THF)-모노(알킬)-시트레이트 에스테르로 칭해질 수 있다. 다이(THF)-모노(알킬)-시트레이트 에스테르는 THF와 동등한 2개의 R^1 기 및 알킬과 동등한 하나의 R^1 기를 갖는다. 3개의 THF 기를 갖는 THF-시트레이트 에스테르는 트라이(THF)-시트레이트 에스테르로 칭해질 수 있다. 트라이(THF)-시트레이트 에스테르는 THF 기와 동등한 3개의 R^1 기를 갖는다.

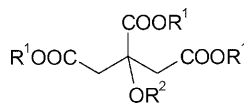
[0042] 이러한 제1 태양에서, 조성물은 2가지 이상의 서로 상이한 THF-시트레이트 에스테르를 함유한다. 모노(THF)-다이(알킬)-시트레이트 에스테르는 다이(THF)-모노(알킬)-시트레이트 에스테르와 조합되거나, 트라이(THF)-시트레이트 에스테르와 조합되거나, 또는 이들 둘 모두와 조합될 수 있다. 이와 유사하게, 다이(THF)-모노(알킬)시트

레이트 에스테르는 모노(THF)-다이(알킬)-시트레이트 에스테르와 조합되거나, 트라이(THF)-시트레이트 에스테르와 조합되거나, 또는 이들 둘 모두와 조합될 수 있다.

[0043] 화학식 I로 표시되는 2가지 이상의 서로 상이한 THF-시트레이트를 갖는 조성물은 1 내지 75 중량%의 모노(THF)-다이(알킬)-시트레이트 에스테르, 1 내지 75 중량%의 다이(THF)-모노(알킬)-시트레이트 에스테르, 및 1 내지 75 중량%의 트라이(THF)-시트레이트 에스테르를 함유할 수 있다. 화학식 I로 표시되는 2가지 이상의 서로 상이한 THF-시트레이트 에스테르를 갖는 일부 특정 조성물은 1 내지 50 중량%의 모노(THF)-다이(알킬)-시트레이트 에스테르, 10 내지 75 중량%의 다이(THF)-모노(알킬)-시트레이트 에스테르, 및 1 내지 50 중량%의 트라이(THF)-시트레이트 에스테르를 함유한다. 더욱 특정한 조성물은 10 내지 50 중량%의 모노(THF)-다이(알킬)-시트레이트 에스테르, 30 내지 70 중량%의 다이(THF)-모노(알킬)-시트레이트 에스테르, 및 10 내지 50 중량%의 트라이(THF)-시트레이트 에스테르를 함유한다. 일부의 더욱 더 특정한 조성물은 15 내지 35 중량%의 모노(THF)-다이(알킬)-시트레이트 에스테르, 35 내지 65 중량%의 다이(THF)-모노(알킬)-시트레이트 에스테르, 및 15 내지 35 중량%의 트라이(THF)-시트레이트 에스테르를 함유한다. 중량% 값은 조성물 중 시트레이트 에스테르 (즉, 하나 이상의 THF 기를 갖는 시트레이트 에스테르 + 존재할 수 있는 임의의 다른 시트레이트 에스테르, 예를 들어 트라이(알킬)-시트레이트 에스테르)의 총 중량을 기준으로 한다.

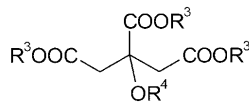
[0044] 제2 태양에서, (a) 하기 화학식 I로 표시되는 하나 이상의 THF-시트레이트 에스테르 및 하기 화학식 II로 표시되는 하나 이상의 트라이(알킬)-시트레이트 에스테르를 함유하는 조성물이 제공된다:

[0045] [화학식 I]



[0046]

[0047] [화학식 II]



[0048]

[0049] 화학식 I에서, 각각의 R¹ 기는 알킬, 테트라하이드로푸르푸릴, 또는 알킬-치환된 테트라하이드로푸르푸릴이다. R¹ 기들 중 하나 이상은 테트라하이드로푸르푸릴 기 또는 알킬-치환된 테트라하이드로푸르푸릴 기이다. R² 기는 수소 또는 아실이다. 화학식 II에서, 각각의 R³ 기는 알킬이고, R⁴ 기는 수소 또는 아실이다. 알킬, 테트라하이드로푸르푸릴, 알킬-치환된 테트라하이드로푸르푸릴, 및 아실 기는 상기에 정의된 것과 동일하다.

[0050] 이러한 태양에서, 화학식 II로 표시되는 트라이(알킬)-시트레이트 에스테르는 화학식 I로 표시되는 하나 이상의 THF-시트레이트 에스테르와 조합될 수 있다. 즉, 트라이(알킬)-시트레이트 에스테르는 모노(THF)-다이(알킬)-시트레이트 에스테르와 조합되거나, 다이(THF)-모노(알킬)-시트레이트 에스테르와 조합되거나, 트라이(THF)-시트레이트 에스테르와 조합되거나, 또는 이들의 조합과 조합될 수 있다.

[0051] 일부 특정 조성물은 화학식 II로 표시되는 트라이(알킬)-시트레이트 에스테르 0.5 내지 75 중량% 및 화학식 I로 표시되는 THF-시트레이트 에스테르 25 내지 99.5 중량%를 함유한다. 일부의 더욱 특정한 조성물은 1 내지 60 중량%의 트라이(알킬)-시트레이트 에스테르 및 40 내지 99 중량%의 THF-시트레이트 에스테르를 함유한다. 일부의 더욱 더 특정한 조성물은 10 내지 60 중량%의 트라이(알킬)-시트레이트 에스테르 및 40 내지 90 중량%의 THF-시트레이트 에스테르, 또는 10 내지 40 중량%의 트라이(알킬)-시트레이트 에스테르 및 60 내지 90 중량%의 THF-시트레이트 에스테르를 함유한다. 중량% 값은 조성물 중 시트레이트 에스테르의 총 중량을 기준으로 한다.

[0052] 제2 태양의 일부 실시 형태에서, 트라이(알킬)-시트레이트 에스테르는 트라이(THF)-시트레이트 에스테르와 혼합된다. 일부 이러한 조성물은 10 내지 90 중량%의 트라이(THF)-시트레이트 에스테르 및 10 내지 90 중량%의 트라이(알킬)-시트레이트 에스테르를 함유한다. 일부의 더욱 특정한 조성물은 20 내지 80 중량%의 트라이(THF)-시트레이트 에스테르 및 20 내지 80 중량%의 트라이(알킬)-시트레이트 에스테르를 함유한다. 일부의 더욱 특정한 조성물은 40 내지 60 중량%의 트라이(THF)-시트레이트 에스테르 및 40 내지 60 중량%의 트라이(알킬)-시트레이트 에스테르를 함유한다. 이들 실시 형태에서 THF-시트레이트 에스테르는 주로 트라이(THF)-시트레이트 에스테르

테르이지만, 조성물들 중 임의의 것은 0 내지 10 중량%의 다이(THF)-모노(알킬)-시트레이트 에스테르, 모노(THF)-다이(알킬)-시트레이트 에스테르, 또는 이들의 조합을 함유할 수 있다. 중량% 값은 조성물 중 시트레이트 에스테르의 총 중량을 기준으로 한다.

[0053]

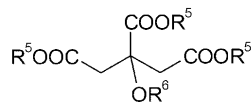
제2 태양의 다른 실시 형태에서, 조성물은 상이한 THF-시트레이트 에스테르들의 혼합물을 함유한다. 일부 이러한 조성물은 0 내지 50 중량%의 트라이(THF)-시트레이트 에스테르, 1 내지 75 중량%의 다이(THF)-모노(알킬)-시트레이트 에스테르, 5 내지 75 중량%의 모노(THF)-다이(알킬)-시트레이트 에스테르, 및 0.5 내지 75 중량%의 트라이(알킬)-시트레이트 에스테르를 함유한다. 일부의 더욱 특정한 조성물은 1 내지 40 중량%의 트라이(THF)-시트레이트 에스테르, 5 내지 60 중량%의 다이(THF)-모노(알킬)-시트레이트 에스테르, 10 내지 60 중량%의 모노(THF)-다이(알킬)-시트레이트 에스테르, 및 1 내지 60 중량%의 트라이(알킬)-시트레이트 에스테르를 함유한다. 일부의 더욱 더 특정한 조성물은 1 내지 30 중량%의 트라이(THF)-시트레이트 에스테르, 10 내지 60 중량%의 다이(THF)-모노(알킬)-시트레이트 에스테르, 20 내지 60 중량%의 모노(THF)-다이(알킬)-시트레이트 에스테르, 및 1 내지 50 중량%의 트라이(알킬)-시트레이트 에스테르를 함유한다. 또 다른 조성물은 1 내지 20 중량%의 트라이(THF)-시트레이트 에스테르, 10 내지 40 중량%의 다이(THF)-모노(알킬)-시트레이트 에스테르, 20 내지 60 중량%의 모노(THF)-다이(알킬)-시트레이트 에스테르, 및 1 내지 40 중량%의 트라이(알킬)-시트레이트 에스테르를 함유한다. 중량% 값은 조성물 중 시트레이트 에스테르의 총 중량을 기준으로 한다.

[0054]

제3 태양에서, 하기 화학식 III으로 표시되는 하나 이상의 트라이(THF)-시트레이트 에스테르를 함유하는 조성물이 제공된다:

[0055]

[화학식 III]



[0056]

[0057]

화학식 III에서, 각각의 R^5 기는 테트라하이드로푸르푸릴 기 또는 알킬-치환된 테트라하이드로푸르푸릴 기이다. R^6 기는 수소 또는 아실이다. 테트라하이드로푸르푸릴, 알킬-치환된 테트라하이드로푸르푸릴, 및 아실 기는 상기에 정의된 것과 동일하다.

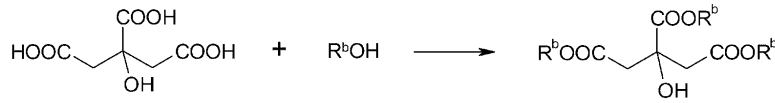
[0058]

화학식 III으로 표시되는 트라이(THF)-시트레이트 에스테르는 단독으로 (예를 들어, 조성물 중 유일한 시트레이트 에스테르로서) 사용될 수 있거나, 또는 트라이(THF)-시트레이트 에스테르가 아닌, 화학식 I로 표시되는 하나 이상의 THF-시트레이트 에스테르 및/또는 화학식 II로 표시되는 하나 이상의 트라이(알킬)-시트레이트 에스테르와 조합될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 트라이(THF)-시트레이트 에스테르는 조성물 중 유일한 시트레이트 에스테르이다. 다른 실시 형태에서, 트라이(THF)-시트레이트 에스테르는 조성물 중 유일한 THF-시트레이트 에스테르이지만, 화학식 II로 표시되는 하나 이상의 트라이(알킬)-시트레이트 에스테르와 조합된다. 이러한 조성물은 화학식 III으로 표시되는 트라이(THF)-시트레이트 에스테르 10 내지 90 중량% 및 화학식 II로 표시되는 트라이(알킬)-시트레이트 에스테르 10 내지 90 중량%, 화학식 III으로 표시되는 트라이(THF)-시트레이트 에스테르 20 내지 80 중량% 및 화학식 II로 표시되는 트라이(알킬)-시트레이트 에스테르 20 내지 80 중량%, 또는 화학식 III으로 표시되는 트라이(THF)-시트레이트 에스테르 40 내지 60 중량% 및 화학식 II로 표시되는 트라이(알킬)-시트레이트 에스테르 40 내지 60 중량%를 함유할 수 있다.

[0059]

화학식 I 또는 화학식 III으로 표시되는 다양한 THF-시트레이트 에스테르 및 화학식 II로 표시되는 다양한 트라이(알킬)-시트레이트 에스테르는 강산 촉매의 존재 하에 알코올을 시트르산과 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 강산 촉매는 황산, p-톨루엔 설펜산, 메탄설펜산, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 이 반응은 종종 환류 조건 하에서 또는 약 80°C 내지 160°C의 범위의 온도에서 실시된다. 종종 유기 용매, 예를 들어 헵탄, 톨루엔 등이 반응 혼합물 중에 포함된다. 원하는 반응 생성물에 따라, 알코올은 THF 알코올 (즉, $R^b\text{OH}$ 는 테트라하이드로푸르푸릴 알코올, 알킬-치환된 테트라하이드로푸르푸릴 알코올, 또는 이들의 혼합물임), 알킬 알코올 (즉, R^b 가 상기에 정의된 알킬인 화학식 $R^b\text{OH}$ 로 표시되는 알코올), 또는 이들의 혼합물이다. 당해 반응은 하기 반응식 A에 예시되어 있다.

[0060] [반응식 A]



[0061]

[0062]

트라이(THF)-시트레이트 에스테르는 테트라하이드로푸르푸릴 알코올 (즉, 테트라하이드로푸란-2-메탄올 또는 테트라하이드로푸란-3-메탄올) 또는 알킬-치환 테트라하이드로푸르푸릴 알코올 (예를 들어, 5-메틸-테트라하이드로푸란-2-메탄올)을 이용하여 제조될 수 있다. 종종 시트르산 1몰당 3몰 초과인 테트라하이드로푸르푸릴 알코올이 트라이(THF)-시트레이트 에스테르로의 완전한 전환에 사용된다.

[0063]

반응식 A에 대한 대안으로서, 화학식 I로 표시되는 다양한 THF-시트레이트 에스테르는 또한 테트라하이드로푸르푸릴 알코올 및/또는 알킬-치환 테트라하이드로푸르푸릴 알코올을 이용한 화학식 III으로 표시되는 트라이(알킬)-시트레이트 에스테르의 에스테르 교환에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 트라이(메틸)-시트레이트 에스테르 또는 트라이(에틸)-시트레이트 에스테르는 알코올 ROH에 의해 에스테르 교환될 수 있으며, 여기서 R^b는 테트라하이드로푸르푸릴 또는 알킬-치환된 푸르푸릴이다.

[0064]

트라이(알킬)-시트레이트 에스테르는 알킬 알코올을 사용하여 제조될 수 있다. 종종 시트르산 1몰당 3몰 초과인 알킬 알코올을 사용하여 트라이(알킬)-시트레이트 에스테르로의 완전한 전환을 성취한다. 일부 트라이(알킬)-시트레이트 에스테르는 예를 들어 상표명 시트로플렉스(CITROFLEX)로 베르텔루스 스페셜티즈, 인크.(Vertellus Specialties, Inc.; 미국 노스캐롤라이나주 그린스보로 소재)로부터 구매가능하다.

[0065]

모노(THF)-다이(알킬)-시트레이트 에스테르 및 다이(THF)-모노(알킬)-시트레이트 에스테르는 THF 알코올 (즉, 테트라하이드로푸르푸릴 알코올 및/또는 알킬-치환 테트라하이드로푸르푸릴 알코올)을 알킬 알코올과 조합하여 사용하여 제조될 수 있다. THF 알코올의 양에 대한 알킬 알코올의 양을 변화시켜 시트레이트 에스테르들의 상이한 혼합물을 생성할 수 있다. 종종 상기 생성물은 모노(THF)-다이(알킬)-시트레이트 에스테르 및 다이(THF)-모노(알킬)-시트레이트 에스테르 둘 모두의 혼합물을 함유한다. 부가적으로, 상기 생성물은 종종 적어도 약간의 트라이(알킬)-시트레이트 에스테르 및 적어도 약간의 트라이(THF)-시트레이트 에스테르를 포함한다.

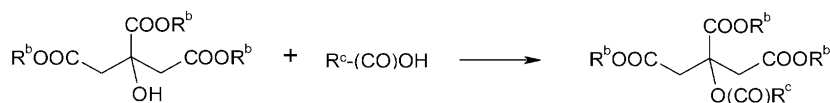
[0066]

시트르산 및 THF 알코올 둘 모두는 재생성 물질로부터 형성될 수 있다. 종종 시트르산은 다양한 곰팡이 (예를 들어, 아스페르길루스 니게르(*Aspergillus niger*))에 의해 당으로부터 생성된다. THF 알코올은 C5 당 (즉, 탄소 원자수가 5인 당)으로부터 형성될 수 있다. C5 당은 탈수되어 푸르푸랄 (즉, 2-푸르알데하이드 또는 푸르푸르알데하이드)로 될 수 있으며, 이는 수소화되어 푸르푸릴 알코올로 될 수 있다. 푸르푸릴 알코올은 니켈 촉매에 의해 추가로 수소화되어 테트라하이드로푸르푸릴 알코올로 될 수 있다. 테트라하이드로푸르푸릴 알코올의 제조 방법이 참고 문헌[Hoydonckx et al., Furfural and Derivatives, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., pp. 285-313 (2012)]에 추가로 기재되어 있다.

[0067]

다양한 THF-시트레이트 에스테르 또는 트라이(알킬)-시트레이트 에스테르를 반응식 B에 나타낸 바와 같이 추가로 반응시켜서 하이드록실 기를 아실옥시 기로 대체할 수 있다. 첨가된 반응물은 알킬 카복실산 (나타낸 바와 같이 R^c-(CO)OH), 알킬 무수물 (R^c-(CO)O(CO)-R^c), 또는 알킬 산 클로라이드 (R^c가 알킬인 R^c-(CO)Cl)일 수 있다. 알킬 기는 탄소 원자수가 20 이하, 탄소 원자수가 16 이하, 탄소 원자수가 12 이하, 탄소 원자수가 10 이하, 탄소 원자수가 8 이하, 탄소 원자수가 6 이하, 탄소 원자수가 4 이하, 또는 탄소 원자수가 3 이하일 수 있다. 알킬 기는 선형, 분지형, 환형 또는 이들의 조합일 수 있다. 이 반응은 종종 약 80°C 내지 120°C의 범위의 온도에서 실시된다.

[0068] [반응식 B]



[0069]

[0070]

조성물들 중 임의의 것은 중합체 물질을 추가로 포함할 수 있다. 적합한 중합체 물질은 하나 이상의 THF-시트레이트 에스테르를 포함하는 조성물과 상용성(즉, 혼화가능하도록) 선택된다. 상용성은 중합체 물질과 THF-시트레이트 에스테르의 혼합물로부터 제조된 필름의 탁도(haze)의 측정에 의해 결정될 수 있다. 탁도를 측

정하는 하나의 적합한 방법은 실시예 섹션(section)에 포함된 시험 방법 3 (전체 투과율, 탁도 및 투명도의 측정)에 기재되어 있다. 전형적으로, 낮은 탁도 값 (예를 들어, 5 미만, 4 미만, 3 미만, 2 미만, 또는 1 미만) 은 상용성 성분을 갖는 혼합물과 관련된다.

[0071] 전형적으로, THF-시트레이트 에스테르는 THF-시트레이트 에스테르가 중합체 물질에 용해성일 경우 중합체 물질과 상용성인 것으로 간주된다. 중합체 물질과 THF-시트레이트 에스테르의 상용성은 또한 중합체 물질 및 THF-시트레이트 에스테르의 용해도 파라미터의 계산을 통하여 결정될 수 있다. 상기 두 물질의 용해도 파라미터가 가까울수록 이들 물질이 상용성일 가능성이 더 커진다. 용해도 파라미터는 논문 [Belmares et al., *J. Comp. Chem.*, 24 (15), 1813 (2004)]에 기재된 그리고 상표명 쿨기(CULGI)로 쿨기 소프트웨어(Culgi Software; 네덜란드 라이덴 소재)로부터 구매가능한 소프트웨어로 구현된 일반적인 절차를 이용하여 계산될 수 있다. 다양한 THF-시트레이트 에스테르의 용해도 파라미터는 종종 7 내지 13 cal^{0.5}/cm^{1.5}의 범위, 8 내지 12 cal^{0.5}/cm^{1.5}의 범위, 또는 9 내지 12 cal^{0.5}/cm^{1.5}의 범위이다. 트라이(알킬)-시트레이트 에스테르만큼 우수하게 또는 그보다 더 우수하게, THF-시트레이트 에스테르의 용해도 파라미터는 다양한 물질, 예를 들어 폴리락트산과 매칭될 (matched) 수 있다.

[0072] THF-시트레이트 에스테르와의 조합에 적합한 중합체 물질은 전형적으로 친수성이다. 예시적인 중합체 물질에는 다양한 열가소성 중합체, 예를 들어 다양한 지방족 폴리에스테르 (예를 들어, 폴리락트산), 셀룰로오스 에스테르, 폴리비닐 클로라이드, 및 다양한 아크릴 중합체, 예를 들어 폴리(메틸 메타크릴레이트)가 포함된다. 다른 예시적인 중합체 물질에는 다양한 탄성중합체성 중합체, 예를 들어 접착제 조성물에 포함되는 것이 포함된다. 종종, 탄성중합체성 중합체는 하나 이상의 알킬 (메트)아크릴레이트 및 선택적으로 극성 단량체, 예를 들어 (메트)아크릴산을 이용하여 형성된 중합체와 같은 아크릴 중합체이다.

[0073] 지방족 폴리에스테르는 하나 이상의 지방족 하이드록시카르복실산의 탈수-중축합 반응에 의해 형성될 수 있다. 예시적인 하이드록시카르복실산에는 L-락트산, D-락트산, 글리콜산, 3-하이드록시프로판산, 3-하이드록시부티르산, 4-하이드록시부티르산, 4-하이드록시펜탄산, 3-하이드록시펜탄산, 5-하이드록시펜탄산, 3-하이드록시헥산산, 6-하이드록시헥산산, 3-하이드록시헵탄산, 3-하이드록시옥탄산, 또는 이들의 혼합물이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다.

[0074] 대안적으로, 지방족 폴리에스테르는 지방족 폴리카르복실산 (즉, 2개 이상의 카르복실산 기를 갖는 화합물) 및 지방족 폴리올 (즉, 2개 이상의 하이드록실 기를 갖는 화합물)을 함유하는 혼합물의 탈수-중축합 반응에 의해 형성될 수 있다. 폴리카르복실산의 예에는 옥살산, 석신산, 말론산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 운데칸다이옥산, 도데칸다이옥산 및 이들의 무수물이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 폴리올의 예에는 에틸렌 글리콜, 다이에틸렌 글리콜, 트라이에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 1,3-프로판다이올, 1,2-프로판다이올, 다이프로필렌 글리콜, 1,2-부탄다이올, 1,3-부탄다이올, 1,4-부탄다이올, 3-메틸-1,5-펜탄다이올, 1,6-헥산다이올, 1,9-노난다이올, 네오펜틸 글리콜, 테트라메틸렌 글리콜 및 1,4-사이클로헥산다이메탄올이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 적합한 폴리카르복실산은 종종 2개의 카르복실산 기를 가지며, 적합한 폴리올은 종종 2개의 하이드록실 기를 갖는다.

[0075] 지방족 폴리에스테르는 폴리락트산 기재의 수지 (PLA-기재의 수지)일 수 있다. 일부 예시적인 PLA-기재의 수지는 L-락트산, D-락트산, 또는 이들의 혼합물로부터 형성될 수 있다. 다른 예시적인 PLA-기재의 수지는 하나 이상의 지방족 하이드록시카르복실산 (락트산 이외의 것)과 조합된 L-락트산, D-락트산, 또는 이들의 혼합물로부터 제조될 수 있다. 또 다른 PLA-기재의 수지로는 L-락티드, D-락티드, 또는 이들의 혼합물로부터 제조된 공중합체가 있다. 락티드는 하이드록실 기를 갖는 화합물, 예를 들어 하이드록시카르복실산의 존재 하에 개환 중합 반응이 가능할 수 있는 락트산의 환형 이량체이다. 적합한 하이드록시카르복실산에는 글리콜산, 3-하이드록시프로판산, 3-하이드록시부티르산, 4-하이드록시부티르산, 4-하이드로펜탄산, 3-하이드록시펜탄산, 5-하이드록시펜탄산, 3-하이드록시헥산산, 6-하이드록시헥산산, 3-하이드록시헵탄산, 3-하이드록시옥탄산, 또는 이들의 혼합물이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 예시적인 하이드록시카르복실산은 상기에 열거된 것과 동일하다. 하나의 더욱 특정한 실시예에서, PLA-기재의 수지는 (1) L-락트산, D-락트산, 또는 이들의 혼합물 + (2) 글리콜산의 공중합체이다.

[0076] 다른 예시적인 PLA-기재의 수지는 (1) 락트산 (예를 들어, D-락트산, L-락트산, 또는 이들의 혼합물), (2) 지방족 폴리카르복실산 (즉, 2개 이상의 카르복실산 기를 갖는 화합물), 및 (3) 지방족 폴리올 (즉, 2개 이상의 하이드록실 기를 갖는 화합물)의 조합을 이용하여 제조될 수 있다. 또 다른 PLA-기재의 수지는 (1) 락티드 (예를 들어, D-락티드, L-락티드, 또는 이들의 혼합물), (2) 지방족 폴리카르복실산, 및 (3) 지방족 폴리올의 조합을

이용하여 제조될 수 있다. 적합한 폴리카르복실산 및 폴리올은 상기에 열거된 것과 동일하다.

- [0077] PLA-기재의 수지는 종종 락트산 단위 (즉, 중합체 물질에 존재하는 락트산의 잔기) 및 다른 선택적 단위, 예를 들어 하이드록시카르복실산 단위 (즉, 중합체 물질에 존재하는 하이드록시카르복실산의 잔기), 폴리카르복실산 단위 (즉, 중합체 물질에 존재하는 폴리카르복실산의 잔기), 및 폴리올 단위 (즉, 중합체 물질에 존재하는 폴리올의 잔기)를 포함한다. 이들 PLA-기재의 수지는 종종 50 중량% 이상의 락트산 단위를 함유한다. 예를 들어, PLA-기재의 수지는 60 중량% 이상, 70 중량% 이상, 80 중량% 이상, 90 중량% 이상, 95 중량% 이상, 또는 98 중량% 이상의 락트산 단위를 함유할 수 있다.
- [0078] 적합한 PLA-기재의 수지는 상표명 인게오(INGEO) (예를 들어, 인게오 4032D, 인게오 4043D, 및 인게오 4060D)로 네이처웍스, 엘엘씨(NatureWorks, LLC; 미국 미네소타주 미네톤카 소재)로부터 구매가능하다.
- [0079] PLA-기재의 수지는 조성물 중의 유일한 중합체 물질로서 사용될 수 있거나, 또는 다른 중합체 물질, 예를 들어 다른 폴리에스테르 수지, 폴리올레핀 (예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 또는 이들의 공중합체) 등과 조합될 수 있다. 다수의 실시 형태에서, 중합체 물질 중 50 중량% 이상은 PLA-기재의 수지이다. 예를 들어, 중합체 물질은 50 내지 95 중량%의 PLA-기재의 수지 및 5 내지 50 중량%의 다른 폴리에스테르 및/또는 폴리올레핀, 60 내지 95 중량%의 PLA-기재의 수지 및 5 내지 40 중량%의 다른 폴리에스테르 및/또는 폴리올레핀, 또는 75 내지 95 중량%의 PLA-기재의 수지 및 5 내지 25 중량%의 다른 폴리에스테르 및/또는 폴리올레핀을 포함할 수 있다.
- [0080] 다른 실시 형태에서, 중합체 물질은 셀룰로오스 에스테르 (즉, 셀룰로오스와 카르복실산의 반응 생성물)이다. 예시적인 셀룰로오스 에스테르에는 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 트리아아세테이트, 셀룰로오스 프로피오네이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 셀룰로오스 트라이프로피오네이트, 셀룰로오스 부티레이트, 셀룰로오스 트라이부티레이트, 및 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트가 포함된다. 존재하는 하이드록실 기의 수에 따라 상이한 용해도를 갖는 다양한 셀룰로오스 에스테르가 제조될 수 있다. 다양한 셀룰로오스 에스테르가 이스트먼(Eastman; 미국 테네시주 킹스포트 소재)으로부터 구매가능하다.
- [0081] 또 다른 실시 형태에서, 중합체 물질은 폴리비닐 클로라이드 (PVC) 수지이다. 폴리비닐 클로라이드는 단일중합체 또는 공중합체를 형성하도록 중합될 수 있다. 공중합체의 형성에 적합한 공단량체는 예를 들어 에틸렌계 불포화 올레핀, 예를 들어 탄소 원자수가 2 내지 10 또는 탄소 원자수가 2 내지 6인 것 (예를 들어, 에틸렌 및 프로필렌), 탄소 원자수가 2 내지 10 또는 탄소 원자수가 2 내지 6 또는 탄소 원자수가 2 내지 6인 카르복실산과 같은 카르복실산의 비닐 에스테르 (예를 들어, 비닐 아세테이트, 비닐 프로프로이오네이트, 및 2-에틸헥산산 비닐 에스테르), 비닐 할라이드 (예를 들어, 비닐 플루오라이드, 비닐리덴 플루오라이드, 및 비닐리덴 클로라이드), 비닐 에테르 (예를 들어, 비닐 메틸 에테르 및 비닐 부틸 에테르), 비닐 피리딘, 및 불포화 산 (예를 들어, 말레산, 푸마르산)을 포함한다.
- [0082] PVC 수지는 종종 50 중량% 이상의 비닐 클로라이드 단위 (즉, 중합체 물질에 존재하는 비닐 클로라이드 단량체의 잔기)를 함유한다. 예를 들어, 폴리비닐 클로라이드 수지는 60 중량% 이상, 70 중량% 이상, 80 중량% 이상, 90 중량% 이상, 95 중량% 이상, 또는 98 중량% 이상의 비닐 클로라이드 잔기를 함유한다.
- [0083] PVC 수지는 상표명 옥시비닐즈(OXYVINYL)로 옥시켄(OxyChem; 미국 텍사스주 델러스 소재)으로부터, 상표명 포르몰론(FORMOLON)으로 포르모사 플라스틱스(Formosa Plastics; 미국 뉴저지주 리빙스턴 소재)로부터, 또는 상표명 게온(GEON)으로 폴리원(PolyOne; 미국 오하이오주 아본 레이크 소재)으로부터 구매가능하다.
- [0084] 또 다른 실시 형태에서, 열가소성 중합체 물질은 폴리(메틸 메타크릴레이트) (PMMA) 또는 이들의 공중합체이다. 공중합체는 메틸 메타크릴레이트와 다양한 선택적 단량체, 예를 들어 다양한 알킬 (메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴산의 혼합물로부터 제조된다. PMMA는 상표명 엘바사이트(ELVACITE)로 루사이트 인터내셔널(Lucite International; 미국 테네시주 멤피스 소재)로부터, 그리고 상표명 플렉시글라스(PLEXIGLAS)로 아르케마(Arkema; 미국 펜실베이니아주 브리스톨 소재)로부터 구매가능하다.
- [0085] 본 조성물을 사용하여 접착제 조성물을 제공할 수 있다. 이러한 조성물에서, 중합체 물질은 탄성중합체 물질이다. 탄성중합체 물질은 종종 예를 들어 하나 이상의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체를 사용하여 형성된 것과 같은 아크릴 중합체이다. 아크릴 중합체는 종종 하나 이상의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체 및 하나 이상의 극성 단량체, 예를 들어 (메트)아크릴산, 하이드록시-치환된 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체, 또는 이들의 혼합물로부터 형성될 경우의 공중합체이다.
- [0086] 임의의 적합한 분자량이 시트레이트 에스테르와 조합되는 중합체 물질에 대하여 사용될 수 있다. 중량 평균 분

자량은 종종 1,000 g/몰 이상, 10,000 g/몰 이상, 20,000 g/몰 이상, 50,000 g/몰 이상, 100,000 g/몰 이상, 또는 200,000 g/몰 이상이다. 중량 평균 분자량은 1,000,000 g/몰 이하, 800,000 g/몰 이하, 600,000 g/몰 이하, 40,000 g/몰 이하일 수 있다. 예를 들어, 중합체 물질은 10,000 g/몰 내지 1,000,000 g/몰의 범위, 20,000 g/몰 내지 600,000 g/몰의 범위, 50,000 g/몰 내지 500,000 g/몰의 범위, 또는 10,000 g/몰 내지 100,000 g/몰의 범위일 수 있다.

[0087] 하나 이상의 시트레이트 에스테르 (즉, 하나 이상의 THF-시트레이트 에스테르 + 임의의 선택적 트라이(알킬)-시트레이트 에스테르)를 함유하는 조성물이 중합체 물질용의 가스제로서 사용될 수 있다. 종종 가스제를 중합체 물질에 첨가하여 중합체 물질이 더 큰 가요성, 더 큰 연성 및 더 큰 가공성(즉, 처리 용이성)을 갖게 한다. 더 구체적으로, 가스제를 중합체 물질에 첨가하여 생긴 혼합물은 전형적으로 중합체 물질 단독과 비교하여 더 낮은 유리 전이 온도를 갖는다. 중합체 물질의 유리 전이 온도는 하나 이상의 시트레이트 에스테르의 첨가에 의해 예를 들어 30°C 이상만큼, 40°C 이상만큼, 50°C 이상만큼, 60°C 이상만큼, 또는 70°C 이상만큼 저하될 수 있다. 상기 온도 변화(즉, 감소)는 중합체 물질에 첨가되는 가스제의 양과 상관되는 경향이 있다. 일반적으로 가요성을 증가시키고, 연신율을 증가시키고, 가공성을 증가시키는 것은 유리 전이 온도의 저하이다.

[0088] 일부 실시 형태에서, 복수의 시트레이트 에스테르를 포함하는 것이 유리하다. 상이한 시트레이트 에스테르들과 중합체 물질의 혼합물은 종종 화학식 III으로 표시되는 트라이(THF)-시트레이트 에스테르만을 사용하는 조성물보다 더 낮은 점도를 갖는 조성물을 제공할 수 있다. 달리 말하면, 화학식 I로 표시되는 2가지 이상의 THF-시트레이트 에스테르를 함유하는 조성물 또는 화학식 I로 표시되는 THF-시트레이트 에스테르 + 화학식 II로 표시되는 트라이(알킬)시트레이트 에스테르를 함유하는 조성물은 종종 화학식 III으로 표시되는 단일한 트라이(THF)-시트레이트 에스테르를 갖는 조성물보다 더 낮은 점도를 가질 것이다. 부가적으로, 화학식 I로 표시되는 2가지 이상의 THF-시트레이트 에스테르를 함유하는 조성물 또는 화학식 I로 표시되는 THF-시트레이트 에스테르 + 화학식 II로 표시되는 트라이(알킬)시트레이트 에스테르를 함유하는 조성물은 종종 화학식 III으로 표시되는 단일한 트라이(THF)-시트레이트 에스테르를 갖는 조성물보다 더 큰 연신율(즉, 파단신율)을 가질 것이다.

[0089] 반면에, 화학식 III으로 표시되는 트라이(THF)-시트레이트 에스테르는 화학식 II로 표시되는 다이(THF)-모노(알킬)-시트레이트 에스테르 및 모노(THF)-다이(알킬)-시트레이트 에스테르보다 더 높은 비점을 갖는 경향이 있다. 즉, 트라이(THF)-시트레이트 에스테르의 사용은 다른 THF-시트레이트 에스테르보다 조성물의 에이징 안정성(age stability)을 더 많이 향상시킬 수 있다. 부가적으로, 중합체 물질과 트라이(THF)-시트레이트 에스테르의 혼합물은 화학식 II로 표시되는 다이(THF)-모노(알킬)-시트레이트 에스테르 및 모노(THF)-다이(알킬)-시트레이트 에스테르와 비교하여 더 높은 모듈러스(modulus)를 가질 수 있다.

[0090] 트라이(THF)-시트레이트 에스테르, 다이(THF)-모노(알킬)-시트레이트 에스테르, 및 모노(THF)-다이(알킬)-시트레이트 에스테르의 영향은 다양할 수 있기 때문에, 특성, 예를 들어 연신율, 모듈러스, 유리 전이 온도 및 에이징 안정성은 조성물에 포함되는 상기 하나 이상의 THF-시트레이트 에스테르의 선택에 의해 달라질 수 있다. 즉, 특정 응용에 따라, 가스제가 원하는 특성을 제공하도록 선택될 수 있다.

[0091] 중합체 물질 + 하나 이상의 시트레이트 에스테르 둘 모두를 포함하는 조성물은 종종 조성물의 총 중량을 기준으로, 1 중량% 이상의 시트레이트 에스테르를 함유한다. 조성물이 1 중량% 미만 또는 5 중량% 미만의 시트레이트 에스테르를 함유할 경우, 시트레이트 에스테르의 첨가의 영향은 검출되지 않을 수 있다. 예를 들어, 유리 전이 온도가 전혀 변화되지 않거나 또는 단지 매우 조금 변화될 수 있다. 본 조성물은 예를 들어 5 중량% 이상, 10 중량% 이상, 15 중량% 이상, 20 중량% 이상, 또는 25 중량% 이상의 시트레이트 에스테르를 포함할 수 있다. 조성물 중 시트레이트 에스테르의 양은 조성물의 전체 중량을 기준으로, 99 중량% 이하일 수 있다. 상기 상한치는 종종 시트레이트 에스테르와 중합체 물질의 상용성에 의해 결정된다. 일부 예시적인 조성물은 95 중량% 이하, 75 중량% 이하, 50 중량% 이하, 40 중량% 이하, 30 중량% 이하, 또는 20 중량% 이하의 시트레이트 에스테르를 포함할 수 있다.

[0092] 열가소성 중합체 물질을 포함하는 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로, 1 내지 95 중량%의 시트레이트 에스테르 및 5 내지 99 중량%의 중합체 물질을 함유할 수 있다. 일부 예시적인 조성물은 5 내지 95 중량%의 시트레이트 에스테르 및 5 내지 95 중량%의 중합체 물질, 5 내지 75 중량%의 시트레이트 에스테르 및 25 내지 95 중량%의 중합체 물질, 5 내지 50 중량%의 시트레이트 에스테르 및 50 내지 95 중량%의 중합체 물질, 5 내지 30 중량%의 시트레이트 에스테르 및 70 내지 95 중량%의 중합체 물질, 또는 5 내지 20 중량%의 시트레이트 에스테르 및 80 내지 95 중량%의 중합체 물질을 함유한다.

[0093] 접착제로 사용하기 위한, 탄성중합체성 중합체 물질을 포함하는 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로, 70 내

지 99 중량%의 중합체 물질 및 1 내지 30 중량%의 시트레이트 에스테르를 함유할 수 있다. 일부 예시적인 조성물은 75 내지 99 중량%의 중합체 물질 및 1 내지 25 중량%의 시트레이트 에스테르, 80 내지 99 중량%의 중합체 물질 및 1 내지 20 중량%의 시트레이트 에스테르, 또는 80 내지 95 중량%의 중합체 물질 및 5 내지 20 중량%의 시트레이트 에스테르를 함유한다.

[0094] 임의의 다른 선택 성분이 조성물에 첨가될 수 있다. 이러한 선택 성분은 블로킹 방지제(anti-blocking agent), 슬립 방지제(anti-slip agent), 충전제, 핵 형성제, 열안정제, 광안정제, 윤활제, 안료, 착색제, 산화방지제, 정전기 방지제, 난연제, 용융 강도 보강제(melt strength enhancer), 충격 조절제(impact modifier) 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 이러한 추가의 선택 성분의 사용은 특정 응용용 조성물을 제공하는 데 바람직할 수 있다.

[0095] 부가적으로, 다양한 THF-시트레이트 에스테르는 하나 이상의 다른 유형의 가소제, 예를 들어 석유-기재의 것(즉, 재생성 재료를 기재로 하는 것이 아닌 가소제)과 조합되어 사용될 수 있다. 일부 예시적인 가소제에는 다양한 프탈레이트 에스테르, 예를 들어 다이에틸 프탈레이트, 다이아이소부틸 프탈레이트, 다이부틸 프탈레이트, 다이아이소헥틸 프탈레이트, 다이옥틸 프탈레이트, 다이아이소옥틸 프탈레이트, 다이노닐 프탈레이트, 다이아이소노닐 프탈레이트, 다이아이소데실 프탈레이트, 및 벤질부틸 프탈레이트; 다양한 아디페이트 에스테르, 예를 들어 다이-2-에틸헥실 아디페이트, 다이옥틸 아디페이트, 다이아이소노닐 아디페이트, 및 다이아이소데실 아디페이트; 다양한 포스페이트 에스테르, 예를 들어 트라이-2-에틸헥실 포스페이트, 2-에틸헥실 다이페닐 포스페이트, 트라이옥틸포스페이트, 및 트라이크레실 포스페이트; 다양한 트라이메티테이트(trimellitate) 에스테르, 예를 들어 트리스-2-에틸헥실 트라이메틸레이트 및 트라이옥틸 트라이메틸레이트; 다양한 세바케이트 및 아젤레이트 에스테르; 및 다양한 셀포네이트 에스테르가 포함된다. 다른 예시적인 가소제에는 프로판다이올 또는 부탄다이올과 아디프산의 축합 반응에 의해 형성될 수 있는 폴리에스테르 가소제가 포함된다.

[0096] 중합체 물질과 하나 이상의 시트레이트 에스테르를 혼합하는 임의의 적합한 방법, 예를 들어 적합한 용매 (예를 들어, 상기 중합체 물질 및 상기 하나 이상의 시트레이트 에스테르 둘 모두를 용해시키는 용매)의 존재 하에서의 혼합, 용융 혼합 또는 건식 혼합이 사용될 수 있다. 혼합은 예를 들어 용융 압출기, 혼련 압출기, 롤 밀(roll mill), 고전단 혼합기, 이축 배합기, 또는 본 기술 분야에 공지된 임의의 다른 처리 장비를 사용하여 실시될 수 있다. 혼합에 필요한 조건은 전형적으로 당업자에게 잘 알려져 있다.

[0097] 하나의 예시적인 혼합 방법에서, 중합체 물질 및 상기 하나 이상의 시트레이트 에스테르는 소정의 중량비로 혼합되고, 그 후 용융 압출될 수 있다. 다른 실시예에서, 중합체 물질 및 상기 하나 이상의 시트레이트 에스테르는 소정의 중량비로 혼합되고, 그 후 펠렛으로 성형된다. 펠렛을 성형 및/또는 압출 처리 방법에서 사용하여 다양한 물품을 제조할 수 있다.

[0098] 임의의 적합한 물품이 상기 혼합물로부터 형성될 수 있다. 일부 예시적인 물품은 사출 성형, 압축 성형 등과 같은 방법에 의해 제조된 성형품이다. 다른 예시적인 물품은 방사법 (예를 들어, 용융 방사) 또는 압출에 의해 형성된 섬유이다. 또 다른 예시적인 물품은 용매-함유 혼합물로부터의 캐스팅(casting), 용융 압축, 용융 압출 등에 의해 제조된 필름이다.

[0099] 물품들 중 일부는 접착 물품이다. 달리 말하면, 본 명세서에 개시된 조성물은 접착제 조성물일 수 있다. 접착제 조성물은 접착제 조성물을 유체 상태로 용융시킴으로써 표면에 적용될 수 있다. 예를 들어, 접착제 층이 용융 압출법에 의해 테이프 베킹과 같은 기재 상에 형성될 수 있다.

[0100] 압출법은 조성물 중 중합체 물질의 적어도 일부의 정렬을 야기하는 경향이 있다. 이는 용매 캐스팅되거나 압축 성형된 것이라기보다는 압출된 조성물로부터의 모듈러스의 향상에 이르게 될 수 있다. 모듈러스는 기계 방향으로의 신장에 의해 추가로 향상될 수 있다. 신장은 중합체 물질의 추가의 정렬을 야기하는 경향이 있다.

[0101] 본 조성물로부터 제조된 중합체 필름은 임의의 원하는 두께를 가질 수 있다. 종종 필름은 시각적으로 투명하다. 캔은 실시예 섹션에 기재된 시험 방법 3 (전체 투과율, 탁도 및 투명도의 측정)을 이용할 경우 5% 미만의 탁도, 90% 이상인 투과율, 및 90% 이상인 투명도를 갖는다. 이러한 필름 샘플의 탁도는 종종 5% 미만, 4% 미만, 3% 미만, 2 중량% 미만, 또는 1 중량% 미만이다. 투과율 및 투명도 둘 모두는 종종 92% 이상, 94% 이상, 95% 이상, 96% 이상, 98% 이상 또는 99% 이상이다. 낮은 탁도 (예를 들어, 5% 미만), 높은 투과율 (예를 들어, 90% 초과), 및 높은 투명도 (예를 들어, 90% 초과)는 전형적으로 중합체 물질과 가소제 (예를 들어, THF-시트레이트 에스테르) 사이의 우수한 상용성을 나타낸다.

[0102] 일부 물품은 식물-기재의 것이거나, 생분해성이거나, 또는 이들 둘 모두인 중합체 물질을 사용하여 제조된다.

예를 들어, THF-시트레이트 에스테르와 조합되는 중합체 물질은 셀룰로오스-기재의 물질 또는 폴리(락트산)-기재의 물질일 수 있다. 종종 이러한 조성물이 요구되며, 그 이유는 가소제 및 중합체 물질 둘 모두가 석유 자원 이라기보다는 식물로부터 수득될 수 있기 때문이다. 달리 말하면, 이들 조성물은 환경 친화성인 것으로 간주될 수 있으며, 재생성 자원으로부터 유도될 수 있다.

[0103] 일부 전통적인 가소제 (예를 들어, 다양한 프탈산 에스테르, 예를 들어 다이에틸 프탈레이트)는 그의 상대적으로 높은 휘발성으로 인하여 물품의 외부 표면으로 이동하여 증발되는 경향이 있다. 이들 전통적인 가소제가 이를 함유하는 중합체 필름과 같은 물품으로부터 증발할 때, 물품은 그의 초기 가요성과 비교하여 감소된 가요성을 가질 수 있다. 부가적으로, 다른 특성, 예를 들어 인장 강도, 인열 강도, 및 파단신율은 반대로 변경될 수 있다. 이러한 변화를 겪은 물품은 불량한 에이징 안정성을 나타내는 것을 특징으로 하는 경향이 있다.

[0104] 프탈산 에스테르 (예를 들어, 다이에틸 프탈레이트) 및 구매가능한 트라이(알킬)-시트레이트 에스테르 (예를 들어, 상표명 시트로플렉스로 베르텔루스 (미국 노스캐롤라이나주 그린스보로 소재)로부터 구매가능한 트라이(알킬)-시트레이트 에스테르) 둘 모두와는 대조적으로, THF-시트레이트 에스테르는 덜 휘발성인 경향이 있으며, 이를 함유하는 물품은 향상된 에이징 안정성을 가질 수 있다. 달리 말하면, THF-시트레이트 에스테르는 많은 전통적인 가소제와 동일한 유리 전이 온도를 제공할 수 있지만, 향상된 에이징 안정성을 가질 수 있다. 다양한 가소제의 휘발성은 승온에 노출된 조성물의 중량 손실률을 모니터링함으로써 비교될 수 있다. 예를 들어, 시트레이트 에스테르는 100°C에서 96시간까지 가열될 수 있으며, 이때 중량 손실률은 2 중량% 미만, 1 중량% 미만, 0.8 중량% 미만, 0.6 중량% 미만, 또는 0.5 중량% 미만이다. THF-시트레이트를 가소제로 사용하여 제조된 중합체 필름은 보통의 사용 조건 하에서 가소제의 손실이 최소이거나 또는 전혀 없을 수 있다.

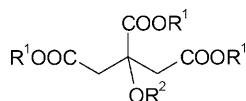
[0105] 많은 일반적으로 사용되는 프탈레이트 에스테르와 비교하여, 화학식 I로 표시되는 THF-시트레이트 에스테르는 친수성 중합체 물질과의 상용성이 더 큰 경향이 있으며, 더 낮은 휘발성을 갖는 경향이 있으며, 유리 전이 온도의 저하에 더 효과적인 경향이 있다. 많은 구매가능한 트라이(알킬)-시트레이트 에스테르와 비교하여, THF-시트레이트 에스테르는 전형적으로 친수성 중합체 물질과 다소 더 상용성이며, 더 낮은 휘발성을 가지며, 유리 전이 온도의 저하에 있어서 비교적 효과적이다.

[0106] 대체로, THF-시트레이트 에스테르는 다양한 재생성 중합체 물질, 예를 들어 셀룰로오스-기재의 중합체 물질 및 폴리(락트산)-기재의 중합체 물질을 비롯한 다양한 중합체 물질용의 가소제로서 유리하게 사용될 수 있다.

[0107] 조성물 및 물품인 다양한 항목이 제공된다.

[0108] 항목 1은 하기 화학식 I로 표시되는 2가지 이상의 서로 상이한 시트레이트 에스테르를 함유하는 조성물이다:

[0109] [화학식 I]



[0110]

[0111] 화학식 I에서, 각각의 R¹ 기는 알킬, 테트라하이드로푸르푸릴 기, 또는 알킬-치환된 테트라하이드로푸르푸릴 기이고, 하나 이상의 R¹은 테트라하이드로푸르푸릴 기 또는 알킬-치환된 테트라하이드로푸르푸릴 기이고; R²는 수소 또는 아실 기임.

[0112] 항목 2는 상기 조성물이 중합체 물질을 추가로 포함하는, 항목 1의 조성물이다.

[0113] 항목 3은 중합체 물질이 재생성 자원으로부터 제조되거나, 생분해성이거나, 또는 이들 둘 모두인, 항목 2의 조성물이다.

[0114] 항목 4는 중합체 물질이 지방족 폴리에스테르, 셀룰로오스 에스테르, 폴리비닐 클로라이드 또는 아크릴 중합체를 포함하는 열가소성 중합체인, 항목 2 또는 3의 조성물이다.

[0115] 항목 5는 지방족 폴리에스테르가 폴리락트산-기재의 수지인, 항목 4의 조성물이다.

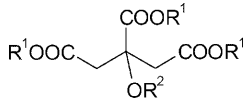
[0116] 항목 6은 중합체 물질이 탄성중합체성 중합체인, 항목 2 또는 3의 조성물이다.

[0117] 항목 7은 상기 조성물이, 상기 조성물의 총 중량을 기준으로, 화학식 I로 표시되는 시트레이트 에스테르 5 내지 50 중량% 및 중합체 물질 50 내지 95 중량%를 포함하는, 항목 2 내지 6 중 어느 하나의 조성물이다.

[0118] 항목 8은 항목 2 내지 7 중 어느 하나의 조성물을 포함하는 물품이다.

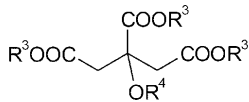
[0119] 항목 9는 (a) 하기 화학식 I로 표시되는 하나 이상의 시트레이트 에스테르 및 하기 화학식 II로 표시되는 하나 이상의 시트레이트 에스테르를 함유하는 조성물이다:

[0120] [화학식 I]



[0121]

[0122] [화학식 II]



[0123]

[0124] 화학식 I에서, 각각의 R^1 기는 알킬, 테트라하이드로푸르푸릴, 또는 알킬-치환된 테트라하이드로푸르푸릴이고, 하나 이상의 R^1 은 테트라하이드로푸르푸릴 기 또는 알킬-치환된 테트라하이드로푸르푸릴 기이다. R^2 기는 수소 또는 아실이다. 화학식 II에서, 각각의 R^3 기는 알킬이고, R^4 기는 수소 또는 아실이다.

[0125] 항목 10은 상기 조성물이 중합체 물질을 추가로 포함하는, 항목 9의 조성물이다

[0126] 항목 11은 중합체 물질이 재생성 자원으로부터 제조되거나, 생분해성이거나, 또는 이들 둘 모두인, 항목 10의 조성물이다.

[0127] 항목 12는 중합체 물질이 지방족 폴리에스테르, 셀룰로오스 에스테르, 폴리비닐 클로라이드 또는 아크릴 중합체를 포함하는 열가소성 중합체인, 항목 10 또는 11의 조성물이다.

[0128] 항목 13은 지방족 폴리에스테르가 폴리락트산-기재의 수지인, 항목 12의 조성물이다.

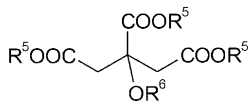
[0129] 항목 14는 중합체 물질이 탄성중합체성 중합체인, 항목 10 또는 11의 조성물이다.

[0130] 항목 15는 상기 조성물이, 상기 조성물의 총 중량을 기준으로, 화학식 I로 표시되는 시트레이트 에스테르 및 화학식 II로 표시되는 시트레이트 에스테르를 합하여 5 내지 50 중량% 및 중합체 물질 50 내지 95 중량%를 포함하는, 항목 10 내지 14 중 어느 하나의 조성물이다.

[0131] 항목 16은 항목 10 내지 15 중 어느 하나의 조성물을 포함하는 물품이다.

[0132] 항목 17은 하기 화학식 III으로 표시되는 하나 이상의 시트레이트 에스테르를 함유하는 조성물이다:

[0133] [화학식 III]



[0134]

[0135] 화학식 III에서, 각각의 R^5 기는 테트라하이드로푸르푸릴 기 또는 알킬-치환된 테트라하이드로푸르푸릴 기이다. R^6 기는 수소 또는 아실이다.

[0136] 항목 18은 상기 조성물이 중합체 물질을 추가로 포함하는, 항목 17의 조성물이다.

[0137] 항목 19는 중합체 물질이 재생성 자원으로부터 제조되거나, 생분해성이거나, 또는 이들 둘 모두인, 항목 18의 조성물이다.

[0138] 항목 20은 중합체 물질이 지방족 폴리에스테르, 셀룰로오스 에스테르, 폴리비닐 클로라이드 또는 아크릴 중합체를 포함하는 열가소성 중합체인, 항목 18 또는 19의 조성물이다.

- [0139] 항목 21은 지방족 폴리에스테르가 폴리락트산-기재의 수지인, 항목 20의 조성물이다.
- [0140] 항목 22는 중합체 물질이 탄성중합체성 중합체인, 항목 18 또는 19의 조성물이다.
- [0141] 항목 23은 상기 조성물이, 상기 조성물의 총 중량을 기준으로, 화학식 I로 표시되는 시트레이트 에스테르 및 화학식 II로 표시되는 시트레이트 에스테르를 합하여 5 내지 50 중량% 및 중합체 물질 50 내지 95 중량%를 포함하는, 항목 18 내지 22 중 어느 하나의 조성물이다.
- [0142] 항목 24는 항목 18 내지 23 중 어느 하나의 조성물을 포함하는 물품이다.
- [0143] 항목 25는, 상기 조성물이 접착제 조성물인, 항목 6, 16, 또는 24 중 어느 하나의 물품이다.
- [0144] 항목 26은 접착제 조성물이 핫멜트 처리가능한 것인, 항목 25의 물품이다.
- [0145] 실시예
- [0146] 실시예에서 사용되는 바와 같이, 모든 중량 및 백분율은 달리 특정되지 않으면 중량 기준이다.
- [0147] 아세트산 무수물을 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich; 미국 미주리주 세인트 루이스 소재)로부터 획득할 수 있다.
- [0148] 아세톤을 브이더블유알(VWR; 미국 펜실베이니아주 웨스트 체스터 소재)로부터 획득하였다.
- [0149] 알코올인 아이소부탄올, n-부탄올 (1-부탄올), 및 THF-알코올로 칭해지는 테트라하이드르톨푸르푸릴 알코올을 알파 에이사(Alfa Aesar; 미국 매사추세츠주 워드 힐 소재)로부터 획득하였다.
- [0150] 셀룰로오스 아세테이트를 이스트먼 케미칼 컴퍼니(Eastman Chemical Company; 미국 테네시주 킹스포트 소재)로부터 상표명 CA-398-3 및 CA-398-30으로 획득하였다. CA-398-3 및 CA-398-30의 수평균 분자량은 각각 30,000 g/몰 및 50,000 g/몰이다.
- [0151] 트라이(알킬)시트레이트 에스테르를 베르텔루스 퍼포먼스 머티리얼즈(Vertellus Performance Materials; 미국 노스캐롤라이나주 그린스보로 소재) 및/또는 알파 에이사 (미국 매사추세츠주 워드 힐 소재)로부터 상표명 시트로플렉스 2 (트라이에틸 시트레이트), 시트로플렉스 4 (트라이-n-부틸 시트레이트), 및 시트로플렉스 A-4 (아세틸 트라이-n-부틸 시트레이트)로 획득하였다.
- [0152] 시트르산을 알파 에이사 (미국 매사추세츠주 워드 힐 소재)로부터 획득하였다.
- [0153] 다이에틸 프탈레이트를 시그마-알드리치 (미국 미주리주 세인트 루이스 소재)로부터 획득할 수 있다.
- [0154] 에틸 아세테이트를 브이더블유알(미국 펜실베이니아주 웨스트 체스터 소재)로부터 획득하였다.
- [0155] 메탄설폰산을 알드리치 케미칼(Aldrich Chemical; 미국 위스콘신주 밀워키 소재)로부터 획득하였다.
- [0156] 중량 평균 분자량이 약 62,000 g/몰인 폴리(비닐 클로라이드) 수지를 알드리치 케미칼 (미국 위스콘신주 밀워키 소재)로부터 제품 번호 18958-8로 획득하였다.
- [0157] 폴리락트산을 네이처웍스, 엘엘씨(Natureworks, LLC; 미국 미네소타주 미네톤카 소재)로부터 상표명 PLA 4032D로 획득하였다.
- [0158] 시험 방법
- [0159] 시험 방법 1A: 시차 주사 열량계(DSC)를 사용한 유리 전이 온도의 측정
- [0160] 티에이 인스트루먼트(TA Instruments; 미국 델라웨어주 뉴캐슬 소재)로부터 획득할 수 있는, 뚜껑을 갖춘 개개의 표준 알루미늄 DSC 팬 내에 대략 5 내지 7 밀리그램의 중합체 필름 샘플을 넣었다. 그 후, 상기 팬을 시차 주사 열량계 (티에이 인스트루먼트로부터의 모델 Q2000 DSC)의 오토샘플러(auto sampler) 내에 넣었다. 각각의 분석을 위하여, 샘플을 포함하는 팬을 봉입된 DSC 셀에서의 구분되는 포스트들 중 하나에 놓고, 다른 포스트 상에 비어있는 기준 팬을 놓았다. 각각의 샘플을 -20℃ 내지 250℃의 온도 범위에 걸쳐 가열-냉각-가열 프로파일을 가하였다. 상기 프로파일의 제2 가열 단계 동안의 유리 전이 온도 (Tg)로서 유리 전이 피크의 증점 온도(피크의 절반 높이)를 기록하였다.
- [0161] 시험 방법 1B: 시차 주사 열량계(DSC)를 사용한 유리 전이 온도의 측정
- [0162] 샘플을 -20℃ 내지 210℃의 온도 범위에 걸쳐 가열-냉각-가열 프로파일을 가한 것을 제외하고는 시험 방법 1A에 대한 것과 동일한 방식으로 샘플을 시험하였다.

- [0163] 시험 방법 2: 필름의 물리적 특성의 측정
- [0164] 필름의 퍼센트 연신율 및 모듈러스를 엠티에스 시스템즈 코퍼레이션(MTS Systems Corporation; 미국 미네소타주 에덴 프레리 소재)으로부터 신테크(SINTECH)로 구매가능한 인장 시험기를 사용하여 측정하였다. 이러한 시험용의 시편은 폭이 2.54 cm이고 길이가 15 cm였다. 5.1 cm의 초기 조(jaw) 분리 및 12.7 cm/min의 크로스헤드(crosshead) 속도를 이용하였다.
- [0165] 시험 방법 3: 전체 투과율, 탁도 및 투명도의 측정
- [0166] 필름을 비와이케이-가드너 유에스에이(BYK-Gardner USA; 미국 메릴랜드주 컬럼비아 소재)로부터 상표명 헤이즈-가드 플러스(HAZE-GARD PLUS) (모델 4725)로 구매가능한 탁도계를 사용하여 하기의 광학 파라미터에 대하여 측정하였다: 시간 투과율 (전체 투과율), 탁도 및 투명도. 크기가 15 cm × 15 cm인 샘플 시편을, 측정할 섹션에 오일, 때, 먼지 또는 지문이 존재하지 않도록 필름으로부터 절단하였다. 그 후, 시편을 탁도계의 탁도 포트(haze port)를 가로질러서 수동으로 장착하고, 측정이 시작되게 하였다. 광학 파라미터를 측정하여 기록하였다. 전체 투과율을 하기 표에서 "Trans"로 나타낸다.
- [0167] 시험 방법 4: 필름의 중량 손실률의 측정
- [0168] 25 mm의 원을 각각의 필름 샘플용으로 다이컷(die cut)하고, 초기 중량을 기록하였다. 샘플을 100°C 오븐 내에 4시간, 24시간, 48시간 및 96시간 동안 두고, 오븐으로부터 꺼낸 후 중량을 기록하였다. 샘플을 각각의 시간에 대하여 이중으로 실행하고, 중량 손실률 (%)을 평균하였다.
- [0169] 시험 방법 5: 가스 크로마토그래피 분석
- [0170] 샘플로부터의 대략 100 mg의 생성물을 칭량하여 100 mL 메스 플라스크(volumetric flask) 내에 넣었다. 샘플을 다이클로로메탄을 이용하여 100 mL 표시선까지 희석시켰다. 그 후, 샘플을 오토샘플러 바이알 내에 넣고, 테플론 코팅된 캡으로 밀봉하였다. 샘플을 하기와 같은 조건에 따라 분석하였다:
- [0171] GC 기기 파라미터:
- [0172] GC 기기: 5973 MSD를 갖춘 애질런트(Agilent) 6890 시리즈
- [0173] 컬럼: 제이 앤드 더블유(J & W) DB-5ms (30 미터 × 320 마이크로미터 × 1 마이크로미터)
- [0174] 프로그램: 40°C로부터 320°C까지 20°C/min으로 가열; 320°C에서 2분간 유지
- [0175] 가스상: 헬륨, 50 센티미터/초
- [0176] 주입: 25 마이크로리터, 20:1로 분할
- [0177] 전달 라인 온도: 300°C
- [0178] 검출: 이아이 스캔(EI Scan) 14-650Da
- [0179] GC 피크 면적비를 결정하여 샘플 중 트라이(THF 시트레이트), 다이(THF)-모노(알킬)-시트레이트, 모노(THF)-다이(알킬)-시트레이트, 및 트라이(알킬)-시트레이트의 상대적인 양을 나타냈다.
- [0180] 시험 방법 6 : 시트레이트 에스테르의 열중량 분석 (TGA)
- [0181] 시트레이트 에스테르의 중량 손실률을 TGA에 의해 측정하였다. 대략 30 내지 50 밀리그램의 샘플을 표준 알루미늄 팬 내에 넣고, 티에이 인스트루먼츠 (미국 델라웨어주 뉴캐슬 소재)로부터 구매가능한 모델 TGA 2950을 사용하여 10°C/min의 속도로 500°C로 가열하였다. 각각의 샘플의 중량 손실률을 200°C 및 250°C에서 측정하였다.
- [0182] 실시예 1 내지 실시예 4
- [0183] 테트라하이드로푸르푸릴 알코올 (THF-알코올), 시트르산, 1-부탄올 (BuOH), 메탄설폰산 (MSA), 및 톨루엔의 혼합물을 가열 환류시켰다. 각각의 성분의 양을 표 1에 나타낸다. 유리수를 딘스타크 트랩 (Dean and Stark trap)에 수집하였다. 반응의 완료 (4 내지 6시간) 후, 상기 혼합물을 냉각시키고, 그 후 포화 수성 중탄산나트륨 및 염수로 세척하였다. 그 후, 유기층을 회전 증발기(rotovaporizer)에서 진공 하에 농축시켰다. 그 후, 조 생성물을 기계적으로 교반하고, 75°C에서 높은 진공 (0.8 mmHg) 하에 가열하여 테트라하이드로푸르푸릴 시트레이트를 황색 또는 주황색 오일로서 생성하였다.
- [0184] 실시예 1 내지 실시예 4에서 형성된 생성물의 비를 시험 방법 5에 따라 가스 크로마토그래피로부터 결정하였다.

그 결과가 표 2에 나타나 있다.

표 1

시트레이트 에스테르 PE-1 내지 PE-4 의 제조

예	THF-알코올 (그램)	시트르산 (그램)	BuOH (그램)	MSA (그램)	톨루엔 (mL)	생성량 (그램)
1	146.68	80.00		1.00	300	130.30
2	77.90	80.40	55.80	1.00	300	112.40
3	51.05	80.00	74.16	1.00	300	134.45
4	112.58	80.30	29.65	1.00	300	95.03

[0185]

[0186]

실시예 5

[0187]

실시예 1의 트라이(THF)-시트레이트 (20.34 g, 45 밀리몰), 아세트산 무수물 (5.05 g, 49 밀리몰), 및 메탄설폰산 (0.030 g, 0.31 밀리몰)을 100℃에서 3시간 동안 가열하였다. 상기 혼합물을 냉각시키고, 에틸 아세테이트 (100 mL)로 희석시키고, 포화 수성 중탄산나트륨으로 세척하였다. 그 다음에 유기층을 진공 하에 농축시켰다. 헥산 중 에틸 아세테이트의 구배 (50%에서 85%까지)를 이용하여 실리카 겔에서 컬럼 크로마토그래피에 의해 조 오일을 정제하여 최종 생성물을 황색 오일로서 수득하였다 (생성량: 17.27 g).

[0188]

실시예 6

[0189]

테트라하이드로푸르푸릴 알코올 (585.70 g, 5.7 몰), 시트르산 (600.00 g, 3.1 몰), 아이소부탄올 (415.80 g, 5.6 몰), 메탄설폰산 (5.00 g, 52 밀리몰), 및 톨루엔 (1675 mL)의 혼합물을 가열 환류시켰다. 유리수를 덩스탁 트랩에 수집하였다. 11시간 후, 상기 혼합물을 냉각시키고, 그 후 포화 수성 중탄산나트륨으로 세척하였다. 유기층을 황산마그네슘으로 건조시키고, 회전 증발기에서 진공 하에 농축시켰다. 그 후, 조 생성물을 교반하고, 80℃에서 높은 진공 (0.3 mmHg) 하에 17시간 동안 가열하여 테트라하이드로푸르푸릴 시트레이트를 황색 오일로서 생성하였다 (생성량: 934.58 g). 형성된 생성물의 상대적인 양 (실시예에서 모든 시트레이트 에스테르의 중량 백분율)을 가스 크로마토그래피 (시험 방법 5)를 이용하여 결정하였으며, 이를 표 2에 나타낸다.

표 2

형성된 생성물의 상대적인 양

예	트라이(THF)- 시트레이트	다이(THF)-모노(알킬)- 시트레이트	모노(THF)-다이(알킬)- 시트레이트	트라이(알킬)- 시트레이트
1	100.0			
2	3.7	30.7	45.7	19.9
3	0.4	12.4	45.6	41.6
4	24.0	49.9	23.4	2.7
6	6.1	33.7	42.9	17.1

[0190]

[0191]

시트레이트 에스테르의 열중량 분석

[0192]

상기에 설명한 TGA법 (시험 방법 6)을 사용하여 실시예 1 내지 실시예 6을 분석하였다. 그 결과를 2가지의 구 매가능한 트라이(알킬)-시트레이트 에스테르 (시트로플렉스 2 및 시트로플렉스 4)와 비교하였다. 200℃ 및 250℃에서의 중량 손실률 (%)을 표 3에 나타낸다.

표 3

시트레이트 에스테르의 열중량 분석

예	200℃에서의 중량 손실률 (중량%)	250℃에서의 중량 손실률 (중량%)
시트로플렉스 2	18.4	96.2
시트로플렉스 4	14.3	79.5
1	1.4	2.4
2	5.1	17.7
3	5.1	28.3
4	2.3	10.6
5	2.3	7.0
6	3.4	15.0

[0193]

[0194]

용해도 파라미터

[0195]

다양한 시트레이트 에스테르의 용해도 파라미터를 문헌[Belmares et al., J. Comp. Chem., 25 (15), 1814 (2004)]에 기재된 그리고 쿨기 비브이 (주소: 네덜란드 2300 AG 라이덴 피.오.박스 252)로부터 구매가능한 쿨기 소프트웨어로 구현된 일반적인 절차를 사용하여 분자 동역학 시뮬레이션으로부터 결정하였다. 결과를 표 4에 나타내며, 문헌[Karst, D. and Yang, Y., J. Appl. Poly. Sci., 96, 416-422 (2005)]에 보고된 폴리락트산의 용해도 파라미터와 비교한다.

표 4

용해도 파라미터

물질	분자 동역학 용해도 파라미터 (cal/cc) ^{1/2}
폴리락트산	9.90
트라이(에틸)-시트레이트	11.70
트라이(부틸)-시트레이트	8.87
실시예 1	11.10
다이(THF)-모노(부틸)-시트레이트	9.72
모노(THF)-다이(부틸)-시트레이트	9.32
실시예 5	9.30

[0196]

[0197]

실시예 7 내지 실시예 11과 비교예 C1 내지 비교예 C5

[0198]

셀룰로오스 아세테이트 조성물들 각각은, 20 중량%의 고형물로 아세톤에 셀룰로오스 아세테이트 (CA-398-30)를 용해시킴으로써 제조하였다. 표 5에 나타난 가스제를, 조성물의 전체 고형물 (셀룰로오스 아세테이트 및 가스제)을 기준으로 하여 20 중량%의 가스제를 제공하는 양으로 상기 조성물에 첨가하였다. 조성물을 균질해질 때까지 (약 1시간) 혼합하였다. 상기 용액을 0.05 mm 폴리프로필렌 담체 필름 상에 나이프 코팅함으로써 필름을 각각의 용액으로부터 제조하였다. 각각의 캐스팅된 필름을 실온에서 2분 동안, 그리고 그 후 70℃로 설정된 오븐에서 15분 동안 건조시켰다. 건조시킨 필름을 냉각 후 담체 필름으로부터 제거하여 표 5에 나타난 최종 두께를 제공하였다.

[0199]

비교예 C1 내지 비교예 C5를 가스제를 이용하지 않고서 (C1), 다이에틸 프탈레이트를 이용하여 (C2), 시트로플렉스 2를 이용하여 (C3), 시트로플렉스 4를 이용하여 (C4), 또는 시트로플렉스 A4를 이용하여 (C5) 제조하였다.

[0200]

필름의 Tg를 시험 방법 1A에 따라 측정하고, 전체 투과율 ("Trans"), 탁도, 및 투명도를 시험 방법 3에 따라 측정하였다. 결과를 표 5에 나타낸다.

[0201]

실시예 12 내지 실시예 16과 비교예 C6 내지 비교예 C10

[0202] 셀룰로오스 아세테이트가 CA-398-3이라는 것을 제외하고는 실시예 7 내지 실시예 11 및 비교예 C1 내지 비교예 C5에 대한 절차에 따라 셀룰로오스 아세테이트 필름을 제조하고 시험하였다. 결과를 표 5에 나타낸다.

[0203] 실시예 17 내지 실시예 21과 비교예 C11 내지 비교예 C15

[0204] 셀룰로오스 아세테이트가 중량 기준으로 50/50의 CA-398-3과 CA-398-30의 혼합물이라는 것을 제외하고는 실시예 7 내지 실시예 11 및 비교예 C1 내지 비교예 C5에 대한 절차에 따라 셀룰로오스 아세테이트 필름을 제조하고 시험하였다. 결과를 표 5에 나타낸다.

표 5

가소화된 셀룰로오스 아세테이트 필름의 광학 특성 및 Tg

예	가소제	가소제 (중량%)	두께 (mm)	Trans (%)	탁도 (%)	투명도 (%)	Tg (°C)
C1	없음	0	0.030	94.87	0.51	99.6	196
C2	다이에틸 프탈레이트	20	0.028	94.90	0.40	99.60	134
C3	시트로플렉스 2	20	0.034	94.93	0.40	99.63	134
C4	시트로플렉스 4	20	0.036	95.13	0.45	99.60	118
C5	시트로플렉스 A4	20	0.035	94.90	10.42	99.40	163
7	실시예 1	20	0.034	95.03	0.39	99.30	141
8	실시예 2	20	0.039	95.03	0.45	99.63	140
9	실시예 3	20	0.044	94.77	0.50	99.43	137
10	실시예 4	20	0.037	94.73	0.35	99.63	134
11	실시예 5	20	0.030	94.93	0.59	99.50	140
C6	없음	0	0.032	94.87	0.99	99.47	191
C7	다이에틸 프탈레이트	20	0.034	94.53	0.67	99.60	123
C8	시트로플렉스 2	20	0.033	95.47	0.51	99.60	120
C9	시트로플렉스 4	20	0.035	95.13	0.47	99.63	125
C10	시트로플렉스 A4	20	0.036	91.63	27.40	99.53	164
12	실시예 1	20	0.036	94.50	0.57	99.60	132
13	실시예 2	20	0.038	95.13	0.73	99.63	119
14	실시예 3	20	0.037	95.10	0.68	99.57	134
15	실시예 4	20	0.041	95.00	0.54	99.60	133
16	실시예 5	20	0.040	95.00	0.47	99.67	138
C11	없음	0	0.028	94.93	0.64	99.57	193
C12	다이에틸 프탈레이트	20	0.030	95.10	0.43	99.6	126
C13	시트로플렉스 2	20	0.030	94.97	0.40	99.67	126
C14	시트로플렉스 4	20	0.030	95.23	0.30	99.70	131
C15	시트로플렉스 A4	20	0.030	92.33	13.63	99.57	163
17	실시예 1	20	0.030	95.07	0.42	99.70	133
18	실시예 2	20	0.030	94.47	0.40	99.70	127
19	실시예 3	20	0.030	95.23	0.63	99.60	134
20	실시예 4	20	0.030	95.10	0.40	99.63	137
21	실시예 5	20	0.030	95.20	0.36	99.63	137

[0205]

실시예 22와 비교예 C16 및 비교예 C17

[0206]

[0207] 압출기 호퍼(hopper) 내에서 셀룰로오스 아세테이트 (CA-398-30)를 표 6에 나타낸 가소제와 블렌딩하여 20 중량 %의 가소제를 갖는 조성물을 제공함으로써 조성물들을 제조하였다. 각각의 조성물은 용융 온도를 230°C로 하고 다이 온도를 221°C로 설정하여 이축 압출기를 통하여 압출하여 표 6에 나타낸 최종 필름 두께를 제공하였다.

필름 샘플을 시험 방법 3에 따라 전체 투과율, 탁도 및 투명도에 대하여 시험하고 시험 방법 1A 및 시험 방법 2에 따라 물리적 특성에 대하여 시험하였다. 결과는 표 6에 나타낸다.

표 6

압출되고 가소화된 셀룰로오스 아세테이트 필름의 특성

예	가소제	가소제 (중량%)	두께 (mm)	Trans (%)	탁도 (%)	투명도 (%)	연신율 (%)	모듈러스 (MPa)
C16	다이에틸 프탈레이트	20	0.030	94.7	7.1	96.6	8	13
C17	시트로플렉스 2	20	0.034	94.7	0.7	99.4	6	15
22	실시에 1	20	0.041	94.2	0.8	99.4	4	39

[0208]

실시에 23 내지 실시에 31과 비교예 C18 및 비교예 C19

[0209]

폴리락트산 (PLA 4032D)을 80℃로 설정된 오븐에서 2시간 동안 건조시켰다. 표 7에 나타낸 20 중량%의 시트레이트 에스테르 가소제 및 80% 중량%의 폴리락트산을 갖는 조성물을 용융 처리기(melt processor)에서 200-210℃의 온도에서 혼합 속도를 100 rpm (분당 회전수)으로 하여 배합하였는데, 상기 용융 처리기는 씨.더블유. 브라벤더 인스트루먼트즈 컴퍼니(C.W. Brabender Instruments Company; 미국 뉴저지주 해컨색 소재)로부터의 브라벤더 ATR 플라스터-코더(Plasti-Corder)였다.

[0210]

[0211]

5 mil (0.127 밀리미터) shim을 갖추고, 온도 설정치가 200℃이고, 클램프 힘이 24,000 파운드 (10,886 kg)인 고온 프레스(hot press) (카버(Carver) 2699, 미국 소재의 카버 인크.(Carver Inc.))에서 두 폴리이미드 필름들 사이에 3.5 g의 조성물을 가압함으로써 필름을 제조하였다. 각각의 가압된 필름의 두께를 표 7에 나타낸다. 필름을 시험 방법 2 및 시험 방법 3을 이용하여 전체 투과율, 탁도, 투명도, 파단신율, 및 모듈러스에 대하여 시험하였다. 이들 결과를 표 7에 나타낸다. 유리 전이 온도를 시험 방법 1B에 따라 측정하였다. 필름 중량 손실률을 시험 방법 4에 따라 결정하였다. 결과가 표 8에 나타나 있다.

표 7

가소화된 PLA 필름의 특성

예	가소제	가소제 (중량%)	두께 (mm)	Trans (%)	탁도(%)	투명도 (%)	연신율 (%)	모듈러스 (MPa)
C18	없음	0		95.0	2.9	95.3	ND	ND
C19	시트로플렉스 4	20	0.089	94.4	4.1	91.9	179	498
23	실시에 1	10	0.102	94.4	4.1	94.4	ND	ND
24	실시에 1	20	0.102	94.5	2.8	94.6	248	967
25	실시에 1	30	0.102	93.5	4.0	85.3	ND	ND
26	실시에 2	20	0.076	94.9	4.2	94.5	197	252
27	실시에 3	20	0.076	95.0	2.3	96.3	207	58
28	실시에 4	20	0.102	94.8	4.1	94.9	218	529
29	시트로플렉스 4 및 실시에 1 (중량 기준으로 50/50)	20	0.076	94.6	3.7	95.4	107	921
30	실시에 6	10	ND	ND	ND	ND	ND	ND
31	실시에 6	20	ND	ND	ND	ND	ND	ND

ND: 측정되지 않음

[0212]

표 8

가소제의 Tg 및 가소화된 PLA 필름의 중량 손실률

예	가소제	Tg (°C)	100°C에서의 필름 중량 손실률 (중량%)			
			4 시간	24 시간	48 시간	96 시간
C18	없음	63	0.05	0.06	0.02	0.05
C19	시트로플렉스 4	31	1.03	1.14	1.17	1.18
23	실시에 1	49	0.08	ND	0.10	0.11
24	실시에 1	39	0.14	0.17	0.21	0.23
25	실시에 2	20	0.20	ND	ND	ND
26	실시에 2	26	0.21	0.35	0.46	0.53
27	실시에 3	27	0.48	0.75	0.88	0.93
28	실시에 4	30	0.20	0.32	0.40	0.46
29	시트로플렉스 4 / 실시에 1 (중량 기준으로 50/50)	32	0.48	0.51	0.54	0.53
30	실시에 6	45	ND	ND	ND	ND
31	실시에 6	30	ND	ND	ND	ND

ND: 측정되지 않음

[0213]

[0214]

실시에 32 내지 실시에 35와 비교예 C20 내지 비교예 C22

[0215]

폴리락탄 (PLA 4032D)을 압출 전 24시간 동안 65°C로 설정된 건조기 내에 두었다. 건조시킨 PLA를 표 9에 나타낸 유형 및 양의 가소제와 블렌딩함으로써 조성물을 제조하였다. 그 후, 용융 온도를 176°C로 하고 다이 온도를 176°C로 하여 이축 압출기를 통하여 조성물을 압출하였다. 0.01 내지 0.09 mm의 범위의 두께를 갖는 필름을 수득하고, 필름 샘플을 상기에 설명한 방법을 이용하여 전체 투과율, 탁도 및 투명도, 파단신율, 및 모듈러스에 대하여 시험하였다. 유리 전이 온도를 시험 방법 1A에 따라 측정하였다. 결과가 표 9에 나타나 있다.

표 9

가소화된 PLA 필름의 특성

예	가소제	가소제 (중량%)	Trans (%)	탁도 (%)	투명도 (%)	두께 (mm)	연신율 (%)	모듈러스 (MPa)	Tg (°C)
C20	없음	0	94.2	1.2	99.2	0.064	5	1515	62.1
C21	시트로플렉스 2	20	94.2	3.5	97.2	0.076	222	661	37.3
C22	시트로플렉스 4	20	94.2	3.0	98.4	0.064	346	682	35.6
32	실시에 1	20	94.3	1.2	99.2	0.051	6	2150	39.7
33	실시에 1	12	94.8	0.8	99.2	0.064	5	2179	50.6
34	실시에 2	20	94.4	3.2	97.9	0.089	291	992	33.0
35	실시에 2	12	94.1	0.7	98.9	0.013	34	1603	40.0

[0216]

[0217]

실시에 36 내지 실시에 38과 비교예 C23 및 비교예 C24

[0218]

PLA 용융 압출 필름 샘플을 기계 방향 (MD) 및 횡방향 (CD) 둘 모두의 방향으로 배향, 즉 신장시켰다. 필름 샘플을 63.5 mm × 63.5 mm 정사각형으로 절단하였다. 각각의 필름을 카로(KARO) IV 실험실용 신장기 (독일 소재의 브뤼크너 테크놀로지 홀딩(Brueckner Technology Holding)) 내에 두고, 55°C로 30초 동안 가열하고, 31.8 mm/sec의 속도로 신장시키고, 그 후 55°C에서 어닐링하여 101.6 mm × 101.6 mm의 비를 갖는 필름을 수득하였다. 필름을 시험 방법 2에 따라 물리적 특성에 대하여 기계 방향 (MD) 및 횡방향 (CD) 둘 모두로 시험하였다. 결과가 표 10에 예시되어 있다.

표 10

배향된 그리고 가소화된 PLA 필름의 물리적 특성

예	필름 예	두께 (mm)	연신율 MD (%)	모듈러스 MD (MPa)	연신율 CD (%)	모듈러스 CD (MPa)
C23	C21	0.025	116	452	33	856
C24	C22	0.025	98	1028	73	956
36	32	0.127	66	3114	30	2449
37	34	0.025	34	1603	8	2116
38	35	0.025	6	2077	4	1781

[0219]

[0220]

실시예 39 내지 실시예 42와 비교예 C25

[0221]

표 10에 나타난 양의 PVC (폴리(비닐 클로라이드)), 가소제 및 테트라하이드로푸란의 혼합물을 실온에서 12시간 동안 진탕시켰다. 대략 5.0 g의 각각의 용액을 알루미늄 팬 내에 붓고, 진공 (0.5 mmHg) 하에 실온에서 24시간 동안 건조시켰다. 비교예 25는 PVC만을 함유한다 (가소제를 첨가하지 않았음). 모든 샘플은 투명 필름이었다. 각각의 샘플의 유리 전이 온도를 시험 방법 1B에 따라 측정하고, 이를 표 11에 나타낸다.

표 11

가소화된 폴리(비닐 클로라이드) 조성물 및 Tg

예	가소제	가소제 (그램)	PVC (그램)	테트라하이드로푸란 (그램)	Tg (°C)
C25	없음				81
39	실시예 1	0.50	4.50	20.80	47
40	실시예 1	1.01	4.00	21.82	33
41	실시예 1	0.51	4.50	19.42	47
42	실시예 1	1.00	4.00	20.91	17

[0222]