



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2023-0018413  
(43) 공개일자 2023년02월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B29C 48/78 (2019.01) B29C 48/00 (2019.01)  
B29C 48/92 (2019.01) D01F 6/84 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
B29C 48/78 (2019.02)  
B29C 48/022 (2019.02)

(21) 출원번호 10-2022-7044958  
(22) 출원일자(국제) 2021년06월02일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2022년12월21일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/020956  
(87) 국제공개번호 WO 2021/246433  
국제공개일자 2021년12월09일

(30) 우선권주장  
JP-P-2020-096144 2020년06월02일 일본(JP)

(71) 출원인  
미쯔비시 가스 케미칼 컴파니, 인코포레이티드  
일본 도쿄 100-8324 짜요다구 마루노우찌 2-쵸메 5-2  
고쿠리츠다이가쿠호우진 도쿄다이가쿠  
일본, 도쿄, 분쿄구, 혼고 7-쵸메 3-1

(72) 발명자  
마에하라, 아키라  
일본국, 니가타 9503112, 니가타-시, 키타-구, 타  
유하마 신와리, 182, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파  
니 인코포레이티드 니가타 연구소내  
이와타, 타다히사  
일본국, 도쿄 1138654, 분쿄구, 혼고 7-쵸메,  
3-1, 고쿠리츠다이가쿠호우진 도쿄다이가쿠내  
(뒷면에 계속)

(74) 대리인  
특허법인씨엔에스

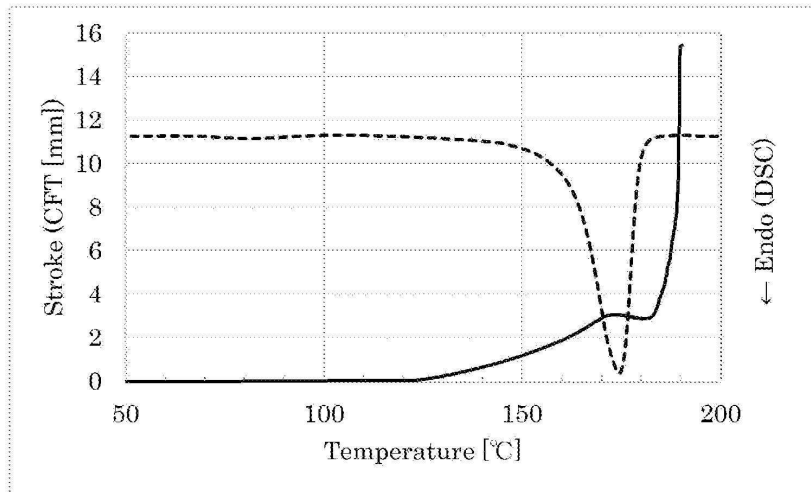
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **고분자 성형물의 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은, 용융상태시에 분자량 저하되기 쉬운 고분자여도, 용융성형시에 큰 분자량 저하를 일으키지 않는, 고분자 성형물의 제조방법을 제공하는 것을 과제로 한다. 본 발명에 따르면, 상이한 라멜라두께를 갖는 라멜라결정을 포함하는 고분자를, 일부의 라멜라결정은 용융하여 유동화하고, 그 외 잔부의 라멜라결정은 용융하지 않고 잔존하고 있는 온도범위에 있어서, 용융성형하는 것을 포함하는, 고분자 성형물의 제조방법이 제공된다.

**대표도** - 도1



(52) CPC특허분류

*B29C 48/92* (2019.02)

*D01F 6/84* (2013.01)

*B29K 2067/04* (2019.01)

*B29K 2995/006* (2013.01)

(72) 발명자

**오무라, 타쿠**

일본국, 도쿄 1138654, 분쿄구, 혼고 7-쵸메, 3-1,  
고쿠리츠다이가쿠호우진 도쿄다이가쿠내

**카베, 타이조**

일본국, 효고켄 6795198, 사요-군, 사요-쵸, 고우  
토, 1쵸메 1방 1고, 자이단호징 코우키도히카리카  
가쿠켄큐센타내

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

상이한 라멜라두께를 갖는 라멜라결정을 포함하는 고분자를, 일부의 라멜라결정은 용융하여 유동화하고, 그 외 잔부의 라멜라결정은 용융하지 않고 잔존하고 있는 온도범위에 있어서, 용융성형하는 것을 포함하는, 고분자 성형물의 제조방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 온도범위가, 플로우테스터 승온법에 의한 유출개시온도보다 높으며, 또한 시차주사열량계에 의해 측정되는 결정용해가 완전히 완료되는 것을 나타내는 온도보다 낮은 범위인, 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 온도범위가, 플로우테스터 승온법에 의한 유출개시온도보다 높으며, 또한 보의 용해종료온도보다 낮은 범위인, 방법.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

일부의 라멜라결정은 용융하여 유동화하고, 그 외 잔부의 라멜라결정은 용융하지 않고 잔존하고 있는 온도범위에 있어서, 용융시킨 고분자를, 공기 중에 있어서 냉각하는 것을 포함하는, 방법.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

용융성형이, 용융압출에 의한 성형인, 방법.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

용융성형이, 용융압출방사에 의한 성형인, 방법.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

용융성형을 1회 행하는, 방법.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고분자가, 열가소성 수지를 포함하는, 방법.

#### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고분자가, 폴리에스테르를 포함하는, 방법.

#### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 고분자가, 지방족 폴리에스테르를 포함하는, 방법.

**청구항 11**

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 고분자가, 생분해성 고분자를 포함하는, 방법.

**청구항 12**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 고분자가, 모노머유닛으로서 3-하이드록시부티르산을 포함하는 공중합체인, 방법.

**청구항 13**

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 고분자가, 폴리-L-유산, 폴리-p-디옥사논, 폴리부틸렌석시네이트, 폴리부틸렌석시네이트아디페이트, 또는 글리콜산과 유산의 공중합체를 포함하는, 방법.

**청구항 14**

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 고분자가, 모노머유닛으로서 3-하이드록시부티르산과 4-하이드록시부티르산을 포함하는 공중합체이고, 4-하이드록시부티르산의 비율이 5몰% 이상 40몰% 이하인, 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 두께나 길이나 폭이나 결정화도가 상이한 라멜라결정을 갖는 결정성의 열가소성 고분자체에 대하여, 모든 결정을 용융하고 그 후 성형(成形)하는 것이 아니라, 일부의 결정은 용융시키지 않는 부분용융상태에서 성형하는 방법에 관한 것이다. 즉, 본 발명은, 용점이 고온측인 라멜라결정은 용융하기 어려운 온도로서, 또한 저용점측인 라멜라결정과 비정영역이 용융하여 유동화하는 온도에 있어서 고분자를 용융성형하는 방법에 관한 것이다.

[0002] 또한, 고분자의 용점이, 가열에 의한 분자량 저하를 일으키는 열분해온도에 가까운 경우에는, 용융상태시에 고분자의 분자량이 저하되는 경우가 있다. 본 발명은, 이러한 고분자어도, 성형시에 큰 분자량 저하를 일으키지 않는 성형방법에 관한 것이다.

[0003] 또한, 본 발명은 결정화가 느려 용융방사공정에 있어서 섬유끼리가 교착하는 것을 방지하는 방사방법에 관한 것이다. 나아가, 본 발명은, 유리전이점이 실온보다 낮고 섬유화할 때에 교착하기 쉬운 고분자어도 교착을 방지하는 방사방법에 관한 것이다. 교착이란, 고분자의 점착성이 강해짐으로써 섬유끼리가 들러붙어, 섬유끼리를 해서(解舒)하는 것이 곤란한 상태이다.

**배경 기술**

[0004] 폴리하이드록시알카노에이트(Polyhydroxyalkanoate, 폴리하이드록시알칸산, 이후 PHA라고도 약칭한다)는, 미생물이 축적되는 열가소성의 폴리에스테르이며, 생분해성·생체적합성·생체흡수성의 플라스틱으로서 주목받아, 많은 연구가 이루어져 왔다(비특허문헌 1). PHA를 구성하는 모노머유닛은 100종류 이상 알려져 있다. 대표적인 PHA는, (R)-3-하이드록시부티레이트((R)-3-하이드록시부티르산이라고도 한다. 이하, 3HB라고 약칭한다)로 이루어지는 폴리-3-하이드록시부티레이트(이하, P(3HB)라고 약칭한다)이다(비특허문헌 1).

[0005] P(3HB)의 용점은 175~180℃ 정도이며, 폴리프로필렌(이하, PP라고 약칭한다)과 동일한 정도의 높은 용점을 갖는다. P(3HB)의 파괴강도는, PP와 동일한 정도인데, 파괴연신이 5% 이하이고, 유리전이점이 4℃(실온 이하)이다.

[0006] P(3HB)는, 결정성이 높고, 딱딱하여 깨지기 쉬운 재료인 점에서, 단체의 필름 등 성형체로는 사용되지 않는 경

우가 많다. 공업적으로 PHA를 이용하고자 하는 경우, 그 물성(결정성, 기계적 물성 등)을 향상시키는 방법으로는, 제2성분 모노머유닛을 도입하여 공중합체화하는 방법, 분자량을 증대시키는 방법, 및 이종(異種) 고분자재료와 복합화하는 방법 등이 알려져 있다.

- [0007] P(3HB)를 비롯한 PHA는 열분해를 받기 쉽고, P(3HB)의 용점 부근에서 현저한 중량 감소는 일어나지 않으나, 중합체의 절단에 의해 분자량 저하를 일으키는 것이 알려져 있고, 용융상태시에 분자량 저하되기 쉽다는 큰 문제가 있다. 또한, PHA의 결정화속도는 전통적인 공업용 폴리머보다 현저하게 느리고, 유리전이점은 실온 이하이다. PHA를 가열용융상태를 거쳐 성형(成型)하는 경우에는, 고화를 위한 냉각시간이 오래 걸려 생산성이 나쁘다는 문제, 용융방사에 있어서는 결정화가 느리기 때문에 아몰퍼스상태에서 권취되어, 실이 교착된다는 문제, 교착을 피하기 위해서는 겹치지 않도록 권취할 필요가 있다는 문제, 권취한 후에 고화(결정화)를 위해 긴 냉각시간이 걸린다는 문제 등, 성형가공상의 몇 가지 문제가 있다. 또한, 느린 결정화속도는 구정(球晶)의 큰 성장으로 이어져, 성형물의 물성의 저하나 경년열화에도 영향을 미친다. 공중합체화는, 추가적인 낮은 핵형성밀도, 요컨대 결정화속도의 감소를 일으키는 경우가 있어, 공중합체화시켜도 상기 성형가공상의 문제는 여전히 남아 있다. 나아가, 고분자량으로 하면 용융점도가 지나치게 높아진다는 다른 문제도 있다.
- [0008] 폴리에스테르 등의 열가소성 고분자재료의 용융성형에 있어서는, 결정화속도를 개선할 목적으로 다양한 결정핵제가 검토되고 있다.
- [0009] 공지의 결정핵제로는, 예를 들어 특정 폴리에스테르에 대하여,
- [0010] Zn분말, Al분말, 그래파이트, 카본블랙 등의 무기물 단체;
- [0011] ZnO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 등의 금속산화물;
- [0012] 질화알루미늄, 질화규소, 질화티탄, 질화붕소 등의 질화물;
- [0013] Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>, CaSiO<sub>3</sub>, BaSO<sub>4</sub>, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 등의 무기염;
- [0014] 탈크, 카올린, 클레이, 백토 등의 점토류;
- [0015] 옥살산칼슘, 옥살산나트륨, 안식향산칼슘, 프탈산칼슘, 주석산칼슘, 스테아르산마그네슘, 폴리아크릴산염 등의 유기염류;
- [0016] 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 고분자 화합물;
- [0017] 등을 첨가하는 것이 알려져 있다(특허문헌 1).
- [0018] 또한, PHA의 결정핵제로서, 탈크, 미립화운모, 질화붕소, 탄산칼슘과 같은 입상물이 시도되고 있다. 보다 효과적인 것으로는, 시클로헥실포스폰산 등의 유기포스폰산 혹은 유기포스핀산 또는 그들의 에스테르, 혹은 그들의 산 혹은 에스테르의 유도체, 및 주기율표의 제IA~VA족 또는 제IB~VB족의 금속의 산화물, 수산화물 및 포화 또는 불포화카르본산염 등의 금속 화합물을 함께 긴밀하게 혼합하는 방법이 알려져 있다(특허문헌 2).
- [0019] 나아가서는 PHA에 대한 핵제로는,
- [0020] 소르비톨 및 안식향산나트륨(특허문헌 3);
- [0021] 에리스리톨, D-아라비톨, 리비톨, 자일리톨, 갈락티톨, D-만니톨, L-만니톨, D-소르비톨, myo-이노시톨, scyllo-이노시톨과 같은 당알코올(특허문헌 4);
- [0022] 폴리비닐알코올, 키틴, 키토산(특허문헌 5);
- [0023] 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드, 폴리부틸렌옥사이드 등의 폴리알킬렌옥사이드(특허문헌 6);
- [0024] 폴리유산이나 PHA 등의 지방족 폴리에스테르에 지방족 카르본산아미드, 지방족 카르본산염, 지방족 알코올 및 지방족 카르본산에스테르(특허문헌 7~9);
- [0025] 디메틸아디페이트, 디-2-에틸헥실아디페이트, 디이소부틸아디페이트, 디부틸아디페이트, 디이소데실아디페이트, 디부틸디글리콜아디페이트, 디부틸세바케이트, 디-2-에틸헥실세바케이트와 같은 지방산 에스테르류(특허문헌 10);
- [0026] 인디고, 퀴나크리돈, 퀴나크리돈마젠타와 같은 C=O와 NH, S 및 O로부터 선택되는 관능기를 분자 내에 갖는 환상 화합물(특허문헌 11);

- [0027] 분자 내에 C=O와 NH기를 갖는 환상 화합물인 케토피롤류(특허문헌 12);
- [0028] 비스벤질리덴소르비톨이나 비스(p-메틸벤질리덴)소르비톨과 같은 소르비톨계 유도체(특허문헌 13);
- [0029] 피리딘, 피리미딘, 피라진, 피리다진, 트리아진, 이미다졸과 같은 질소함유 헤테로방향족핵을 포함하는 화합물(특허문헌 14);
- [0030] 인산에스테르 화합물(특허문헌 15);
- [0031] 고급지방산의 비스아미드 및 고급지방산의 금속염(특허문헌 16);
- [0032] 지방산이나 지방산아미드(특허문헌 17);
- [0033] 분지상 폴리유산(특허문헌 18);
- [0034] 펜타에리스리톨(특허문헌 19);
- [0035] 펜타에리스리톨과 무기충전제나 유기충전제(특허문헌 20);
- [0036] 소르비톨아세탈, 아미드결합을 갖는 화합물과 펜타에리스리톨(특허문헌 21)
- [0037] 트립토판, 페닐알라닌, p-클로로-페닐알라닌, m-티로신, 페닐글리신, p-하이드록시페닐글리신, 메티오닌, o-티로신 및 발린 등 아미노산류나 포스파티딜콜린(특허문헌 22~특허문헌 24);
- [0038] 아스파탐 등 디펩티드류(특허문헌 25); 및
- [0039] 우라실, 티민 등의 핵산염기류(특허문헌 26)
- [0040] 가 알려져 있다.
- [0041] 이들은, PHA나 폴리유산 등, 지방족 폴리에스테르의 느린 결정화속도를 촉진하고, 성형가공시의 가공성의 개선을 도모하기 위해 채용된 수단인데, 강도의 저하를 일으키거나, 성형체 표면외관이 악화되는 등 효과가 불충분하거나, 추가로 다른 첨가물을 첨가해야 하는 것 등의 문제는 여전히 남아 있다. 또한, 핵제의 종류에 따라서는 성형 후에 결정화가 진행됨에 따라, 상용성이나 분자량의 차이로부터 결정의 밖으로 압출되어 블룸이나 블리드를 일으키는 경우도 있으며, 그러한 경우에는 분산제, 응집방지제, 상용화제 등 추가로 첨가물이 필요하게 되는 경우도 있다. 생체 내에서 사용되는 것을 상정하여, 생체 내에서 분해흡수 혹은 대사되기 쉬운, 즉 독성이 없는 지방산류나 아미노산류로 이루어지는 핵제도 상기에는 포함되어 있으나, 실질적으로 효과가 높은 결정핵제는 아직 발견되지 않은 것이 현상이다.
- [0042] 또한, PHA의 결정화 특성을 개선하기 위해, 다른 PHA나 생분해성 폴리머를 블렌드하는 시도도 이루어지고 있다. 특허문헌 27~29에는, 3HB와 3-하이드록시발레레이트(3-하이드록시발레르산, 이하, 3HV라고 약칭한다)로 이루어지는 P(3HB-co-3HV) 공중합체, 3HB와 3-하이드록시헥사노에이트(3-하이드록시헥산산, 이하, 3HHx라고 약칭한다)로 이루어지는 P(3HB-co-3HHx) 공중합체, 또는 3HB와 3-하이드록시옥타노에이트(3-하이드록시옥탄산, 이하, 3HO라고 약칭한다)로 이루어지는 P(3HB-co-3HO) 공중합체에, 보다 용점이 높은 P(3HB)를 결정핵제(성핵제)로서 첨가하는 것이 개시되어 있다.
- [0043] 특허문헌 27~29에 있어서는,
- [0044] 블렌드한 건조분말PHA를 그대로, 혹은 드라이아이스의 존재하에서 믹싱하는 건식 혼합;
- [0045] 클로로포름 등의 용매로 일부 또는 전부를 용해시키면서 교반혼합한 후에 용매를 증발시켜 폴리머를 석출시키거나, 빈용매 중에서 석출시키거나 하는 용액혼합; 그리고
- [0046] 첨가하는 고용점측의 P(3HB)를 용융시키지 않는 온도이며, 첨가되는 저용점측의 PHA(실시예에 있어서 P(3HB-co-3HV), P(3HB-co-3HHx) 혹은 P(3HB-co-3HO))가 용융상태가 되는 온도에서 충분히 교반혼합하는, 이른바 부분용융 혼합;
- [0047] 등의 혼합방법이 기재되어 있는데, 혼합시키는 고용점측의 소량의 P(3HB)가 저용점측의 PHA 공중합체에 대하여 미세하고 균일하게 분산될 필요성을 언급하고 있다.
- [0048] 상기한 혼합법에 있어서, 각각 불리한 점이 있다. 건식 혼합에서는 폴리머분말을 혼합하였다고 해도 분말입자 경 이하에서의 균일혼합에는 한계가 있다. 용액혼합에서는 클로로포름 등의 양용매가 대량으로 필요하게 되고, 재침전회수하는 경우에는 빈용매가 양용매의 5~10배량으로 더욱 대량으로 필요하게 되는 것이나, 재침전시에 용

해도의 차이로 인해 석출되는 폴리머중에 편재가 발생할 가능성이 있다. 블렌드물의 부분용융상태여도, 첨가된 결정성이 높고 용점도 높은 P(3HB)는, P(3HB)입자가 거의 그대로의 크기로 용융하지 않고 혼합될 수 있기 때문에, 미소의 균일한 미결정핵이 되기에는 적합하지 않다. 블렌드물을 균일하게 혼합하기 위해 P(3HB)의 용점 이상으로 온도를 높여 혼합하는 방법은 일반적인 용융혼합이 되는데, P(3HB)의 용점 부근에서는 P(3HB)를 비롯한 PHA류는 열분해나 교반에 따른 열화, 분자량 저하를 피할 수 없다.

[0049] 일단 균체로부터 추출된 P(3HB)와 PHA 공중합체의 블렌드에 의해 결정화 촉진을 목표로 하는 방법이 아닌, 결정핵이 될 수 있는 P(3HB)나 3HB 리치의 PHA를 다른 PHA 공중합체와 함께 배양 중에 균체 중에서 블렌드체로서 생산하고, 균체로부터 PHA를 추출한 후에 P(3HB)와 PHA를 블렌드하지 않아도 되는 방법도 보고되어 있다. 특허문헌 30에는, 배양 도중에 탄소원의 공급을 변화시킴으로써 P(3HB) 혹은 3HHx 비율이 낮은 P(3HB-co-3HHx)를 3HHx 비율이 증가한 P(3HB-co-3HHx)와 함께 생산시키는 방법이 기재되어 있다. 특허문헌 31 및 특허문헌 32에는, 유전자 재조합 기술에 의해 동일 균체 내에 기질특이성이 상이한 PHA 중합효소를 복수종 유지시킴으로써 용점이 상이한 PHA의 블렌드체를 동일 세포 내에서 제조하는 방법이 개시되어 있다. 170℃ 이하의 온도에서 성형가공하는 것도 가능하다는 기재도 있으나, 어떠한 온도범위에서 성형가공할 수 있는 것인지 불분명하고, 공지의 성형가공에 있어서는 고분자의 용점 이상으로 용융 후 성형하는 것이 일반적이며, 해당 문헌에 있어서도 한 번 용융한 PHA 블렌드체의 고화속도(결정화속도)를 향상시키는 것을 목적으로 하고 있다.

[0050] 비특허문헌 2~4는, P(3HB)가 결정핵이 될 수 있는 것을 목표로 한 것은 아닌데, P(3HB)와 PHA 공중합체를 동일균체 내에서 블렌드 생산하는 PHA 생산 야생주에 대한 기재가 있고, 기질특이성이 상이한 PHA 중합효소를 동일 균체 내에 자연스럽게 유지함으로써, P(3HB) 호모폴리머와 C4~C12의 PHA 공중합체의 블렌드 생산이 기재되어 있다.

[0051] 한편, 초고분자량체 P(3HB)를 이용한 보고나, 분자량에 의존하지 않고 결정형성을 제어하여 고강도화를 도모하는 보고도 있다. 예를 들어, 유전자 재조합 대장균을 이용하여 수평균분자량 150만(중량평균분자량 300만) 이상의 초고분자량 P(3HB)를 생합성하고, 이 초고분자량 P(3HB)를 이용하여, 물성이 개선된 P(3HB) 필름이 얻어지고 있다(특허문헌 33 및 비특허문헌 5).

[0052] 또한, 분자량에 의존하지 않는 P(3HB)의 섬유화의 방법으로서, P(3HB)를 용융압출하고, 유리전이온도+15℃ 이하로 급랭, 고화시켜 비정질의 섬유를 제작하고, 비정질의 섬유를 냉연신하여 비정질의 섬유의 분자쇄를 배향시켜 열처리함으로써, P(3HB) 섬유가 얻어지고 있다(이하, 「냉연신법」이라고도 기재한다)(특허문헌 34 및 특허문헌 35). 나아가, 이 용융압출섬유를 PHA의 유리전이온도+15℃ 이하로 급랭, 고화시켜 비정질의 섬유를 제작하고, 이 비정질의 섬유를 유리전이온도+15℃ 이하에 방치하여 미결정핵을 형성(등온결정화)한 결정화섬유를 제작하고, 이 결정화섬유를 연신하고, 추가로 긴장열처리를 하는 것을 특징으로 하는 섬유의 제조방법(이하, 「미결정핵 연신법」이라고도 기재한다)도 개시되어 있다(특허문헌 36).

[0053] 그러나 초고분자량 P(3HB)의 제조효율은 나빠 비용이 늘어나는 것, 냉연신법은 비정질의 섬유를 얻기 위해 유리전이온도 부근의 저온으로 급랭할 필요가 있는 것, 미결정핵 연신법은 일단 용융한 P(3HB)의 미결정을 생성시키기 위해, 유리전이온도 부근의 저온으로 급랭하고, 나아가 저온에서 장시간 유지할 필요가 있는 것 등으로부터, 상기 방법은, 공업적으로 불리하다.

[0054] 유전자 재조합 대장균으로 만들어진 중량평균분자량이 270만인 초고분자량 P(3HB)를 통상의 미생물 유래에서 중량평균분자량이 52만인 P(3HB)에 첨가하고, 클로로포름에 용해 후 캐스트필름을 성형하고, 200℃에서 핫프레스 후에 빙수로 쿨링 후, 냉연신을 실시한 초고분자량체 미량첨가 P(3HB) 필름에서의 200℃ 재가열 후의 결정성장 관찰에서는, 초고분자량체 P(3HB)는 핵제와 같이 거동하여, 핵형성을 촉진하는 것이 시사되어 있다(비특허문헌 6). 중량평균분자량 347만의 초고분자량 P(3HB)를 중량평균분자량 52만의 P(3HB)에 소량 첨가하고, 180℃, 190℃, 200℃에서 용융방사를 행한 보고도 있으며(비특허문헌 7), 그곳에서는 용점 이상의 가열용융에 의해 분자량은 저하되어 있으나, 초고분자량 P(3HB)의 첨가는 P(3HB)의 분해 초기의 열분해를 억제하고, 용융방사의 가공성을 개선한 것이 나타나 있다. 용융방사 후에 4℃로 냉각하고, 2단계 냉연신의 적용에 의해, 초고분자량 P(3HB)를 5중량% 첨가한 블렌드 P(3HB) 섬유가 740MPa의 강도를 나타낸 것이 보고되어, 초고분자량 P(3HB) 사용량은 소량으로 가능하게 되나, 4℃라는 냉각상태에서의 2단계의 냉연신이 필요하고, 조각이 번잡하여 공업화에 적합하다고는 할 수 없다.

[0055] 또한, 특정 범위의 용점을 갖는 생분해성 폴리에스테르를 주체로 하는 성형재료를, 특정 범위의 가열온도에서 용융성형함으로써 용융성형물을 제조할 때에, 냉결정화열, 및 그 용해열과 냉결정화열의 합을, 각각 얻어진 용융성형물의 결정화능력, 및 그 결정화도의 지표로 하여, 특정 범위로 함으로써 용융성형물을 제조하는 것이 보고되어 있다(특허문헌 37). 나아가, 3HB와 3-하이드록시헥사노에이트의 공중합체를 결정을 완전히 용융하지 않

는 온도(160℃ 전후)에서 가공하는 것이 보고되어 있다(비특허문헌 8). 나아가, 폴리(3-하이드록시부티레이트)계 수지로 이루어지는 튜브로서, 폴리(3-하이드록시부티레이트)계 수지의 시차주사열량분석에 있어서의 용점 피크온도와, 용점피크의 종료온도의 차가 10℃ 이상인, 튜브가 보고되어 있다(특허문헌 38). 나아가, 폴리(3-하이드록시알카노에이트)를 포함하는 생분해성 수지 조성물을 가열용융혼련하여 성형체로 성형할 때에, 가열용융혼련 후의 성형기 출구에서의 잔존결정량을 근적외분광법에 의한 스펙트럼에 의해 확인하고, 상기 성형체의 근적외분광법에 의한 결정화피크가 성형 직후로부터 200초 이내에 관찰되도록 상기 성형기 출구에서의 잔존결정량을 조정하는 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 성형체의 제조법이 보고되어 있다(특허문헌 39). 그러나, 용융성형의 온도를, 플로우테스터 승온법에 의한 유출개시온도보다 높으며, 또한 시차주사열량계에 의해 측정되는 결정용해가 완전히 완료되는 것을 나타내는 온도(특히, 보외(補外) 용해종료온도보다 낮은 온도)로 하는 것에 대해서는 기재되어 있지 않다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0056]

- (특허문헌 0001) 일본특허공개 H07-126496호 공보
- (특허문헌 0002) 일본특허공개 H03-024151호 공보
- (특허문헌 0003) W02006/012917호 공보
- (특허문헌 0004) W02008/099586호 공보
- (특허문헌 0005) 일본특허공개 2007-077232호 공보
- (특허문헌 0006) 일본특허공개 2010-229407호 공보
- (특허문헌 0007) 일본특허공개 H09-278991호 공보
- (특허문헌 0008) 일본특허공개 H11-005849호 공보
- (특허문헌 0009) 일본특허공개 H07-188537호 공보
- (특허문헌 0010) 일본특허공개 H11-116783호 공보
- (특허문헌 0011) 일본특허공개 2003-238779호 공보
- (특허문헌 0012) 일본특허공개 2003-327803호 공보
- (특허문헌 0013) 일본특허공개 H10-158369호 공보
- (특허문헌 0014) 일본특허공표 2007-517126호 공보
- (특허문헌 0015) 일본특허공개 2003-192884호 공보
- (특허문헌 0016) 일본특허공개 H6-299054호 공보
- (특허문헌 0017) 일본특허공개 H8-27363호 공보
- (특허문헌 0018) 일본특허공개 2009-024058호 공보
- (특허문헌 0019) 일본특허공개 2017-101256호 공보
- (특허문헌 0020) W02015/052876호 공보
- (특허문헌 0021) W02014/068943호 공보
- (특허문헌 0022) 일본특허공개 2006-282940호 공보
- (특허문헌 0023) 일본특허공개 H06-345950호 공보
- (특허문헌 0024) 일본특허공표 H10-504583호 공보
- (특허문헌 0025) 일본특허공개 2019-119839호 공보
- (특허문헌 0026) 일본특허공개 2019-119840호 공보

- (특허문헌 0027) 일본특허공표 H08-510498호 공보
- (특허문헌 0028) W02002/055581호 공보
- (특허문헌 0029) W02002/050461호 공보
- (특허문헌 0030) 일본특허공개 2004-250629호 공보
- (특허문헌 0031) W02015/146195호 공보
- (특허문헌 0032) W02017/056442호 공보
- (특허문헌 0033) 일본특허공개 H10-176070호 공보
- (특허문헌 0034) 일본특허공개 2003-328230호 공보
- (특허문헌 0035) 일본특허공개 2003-328231호 공보
- (특허문헌 0036) W02006/038373호 공보
- (특허문헌 0037) 일본특허 제4245306호 공보
- (특허문헌 0038) W02020/040093호 공보
- (특허문헌 0039) 일본특허공개 2010-241075호 공보

**비특허문헌**

- [0057] (비특허문헌 0001) Alistair J.Anderson et al., Microbiological Reviews, Vol.54, No.4, 450-472, 1990
- (비특허문헌 0002) H.Abe, et al., International Journal of Biological Macromolecules, 1994, vol.16, 115-119.
- (비특허문헌 0003) M.Kato et Aal., Bull.Chem.Soc.Jpn, 1996, vol.69, 515-520.
- (비특허문헌 0004) H.Matsusaki et al., Journal of bacteriorogy, 1998, vol.180, 6459-6467.
- (비특허문헌 0005) Kusaka et al., Appl.Microbiol.Biotechnol., 47 140-143(1997). Molecular mass of poly[(R)-3-hydroxybutyric acid] produced in a recombinant Escherichia coli.
- (비특허문헌 0006) T.Kabe et al., Macromolecules, 2012, 45, 1858-1865.
- (비특허문헌 0007) T.Kabe en al., ACS symposium series on Biobased Monomers, Polymers, and Materials, Chaper 5, 63-75.
- (비특허문헌 0008) 일본포장학회지 Vo.28, No.2(2019) 109-115

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0058] 상기한 바와 같이, 종래의 방법은, 결정화가 느린 결정성 고분자(폴리에스테르)를 용융 후에, 신속하게 1차 핵 형성시키는 것, 결합이 있는 큰 구멍을 형성시키지 않는 것, 강도를 높이도록 결정화시키는 것, 가공하기 쉽도록 고화·결정화시키는 것과 같은 시점에서 개발되어 온 것이다. 생분해성 결정성 고분자의 용융성형에 있어서, 결정화속도의 느림으로부터 오는 가공성의 나쁨을 향상시키거나 강도를 높이거나 할 목적으로 다양한 결정화 촉진의 시도가 이루어지고 있으나, 여전히, 개량의 여지가 있다.
- [0059] 본 발명은, 용융상태시에 분자량 저하되기 쉬운 고분자여도, 용융성형시에 큰 분자량 저하를 일으키지 않는, 고분자 성형물의 제조방법을 제공하는 것을 과제로 한다. 나아가, 본 발명은, 결정화가 느린 고분자(예를 들어, 생분해성 폴리에스테르 등)의 결정화시간을 단축하고, 사출성형, 블로우성형, 필름성형, 섬유유의 방사, 압출발포, 비드발포 등의 가공에 있어서의 고분자의 용융가공성을 개선하고, 생산성을 향상시킬 수 있는, 고분

자 성형물의 제조방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0060] 본 발명자는 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 적당한 조성의 반결정성 PHA 공중합체는, 애초에 단일의 용점을 갖는 것이 아니라, 다양한 두께의 라멜라결정(결정성 세그먼트의 집합체)을 비롯한 결정을 내부에 가질 수 있었던 것이고, 따라서 다양한 용점을 갖는 미세 라멜라결정과 비정의 집합체인 것에 주목하였다. 그리고, 본 발명자는, 공중합체 전체를 용융할 수 있는 온도보다 낮은 온도이며, 또한 상대적으로 얇고 용점이 보다 낮은 미세한 라멜라결정이나 비정영역을 유동화시키는 온도에 있어서, 공중합체를 용융함(요컨대, 부분용융함)으로써, 미세하지만 두꺼운 라멜라결정이 용융하지 않은 상태에서 용융가공할 수 있는 것을 발견하였다. 용융하지 않는 두꺼운 미세한 라멜라결정이 분자쇄 내부 혹은 분자쇄 사이에 이미 균일하게 분산되어 있는 상태에 있는 점에서, 완전용융시의 경우와 같이 용융 후에 결정 1차 핵형성을 기다릴 필요없이, 부분용융상태로부터 바로 성형할 수 있는 것이 발견되었다. 또한, 폴리에스테르(PHA)를 용융가공했을 때의 비정상상태가 일으키는 점착성으로부터 오는 가공특성의 나쁨도 극적으로 개선할 수 있는 것이나, PHA의 열분해온도보다 낮은 온도에서 성형함으로써 현저한 분자량 저하를 방지할 수 있는 것도 발견되었다. 본 발명은 이들 지면에 기초하여 완성한 것이다.
- [0061] 본 발명에 따르면, 이하의 발명이 제공된다.
- [0062] <1> 상이한 라멜라두께를 갖는 라멜라결정을 포함하는 고분자를, 일부의 라멜라결정은 용융하여 유동화하고, 그 외 잔부의 라멜라결정은 용융하지 않고 잔존하고 있는 온도범위에 있어서, 용융성형하는 것을 포함하는, 고분자 성형물의 제조방법.
- [0063] <2> 상기 온도범위가, 플로우테스터 승온법에 의한 유출개시온도보다 높으며, 또한 시차주사열량계에 의해 측정되는 결정용해가 완전히 완료되는 것을 나타내는 온도보다 낮은 범위인, <1>에 기재된 방법.
- [0064] <3> 상기 온도범위가, 플로우테스터 승온법에 의한 유출개시온도보다 높으며, 또한 보의 용해종료온도보다 낮은 범위인, <1> 또는 <2>에 기재된 방법.
- [0065] <4> 일부의 라멜라결정은 용융하여 유동화하고, 그 외 잔부의 라멜라결정은 용융하지 않고 잔존하고 있는 온도 범위에 있어서, 용융시킨 고분자를, 공기 중에 있어서 냉각하는 것을 포함하는, <1> 내지 <3> 중 어느 하나에 기재된 방법.
- [0066] <5> 용융성형이, 용융압출에 의한 성형인, <1> 내지 <4> 중 어느 하나에 기재된 방법.
- [0067] <6> 용융성형이, 용융압출방사에 의한 성형인, <1> 내지 <5> 중 어느 하나에 기재된 방법.
- [0068] <7> 용융성형을 1회 행하는, <1> 내지 <6> 중 어느 하나에 기재된 방법.
- [0069] <8> 상기 고분자가, 열가소성 수지를 포함하는, <1> 내지 <7> 중 어느 하나에 기재된 방법.
- [0070] <9> 상기 고분자가, 폴리에스테르를 포함하는, <1> 내지 <8> 중 어느 하나에 기재된 방법.
- [0071] <10> 상기 고분자가, 지방족 폴리에스테르를 포함하는, <1> 내지 <9> 중 어느 하나에 기재된 방법.
- [0072] <11> 상기 고분자가, 생분해성 고분자를 포함하는, <1> 내지 <10> 중 어느 하나에 기재된 방법.
- [0073] <12> 상기 고분자가, 모노머유닛으로서 3-하이드록시부티르산을 포함하는 공중합체인, <1> 내지 <11> 중 어느 하나에 기재된 방법.
- [0074] <13> 상기 고분자가, 폴리-L-유산, 폴리-p-디옥사논, 폴리부틸렌석시네이트, 폴리부틸렌석시네이트아디페이트, 또는 글리콜산과 유산의 공중합체를 포함하는, <1> 내지 <12> 중 어느 하나에 기재된 방법.
- [0075] <14> 상기 고분자가, 모노머유닛으로서 3-하이드록시부티르산과 4-하이드록시부티르산을 포함하는 공중합체이고, 4-하이드록시부티르산의 비율이 5몰% 이상 40몰% 이하인, <1> 내지 <13> 중 어느 하나에 기재된 방법.

**발명의 효과**

- [0076] 본 발명에 의한 고분자 성형물의 제조방법에 따르면, 용융상태시에 분자량 저하되기 쉬운 고분자여도, 용융성형시에 있어서의 분자량 저하를 억제할 수 있다. 본 발명에 의한 고분자 성형물의 제조방법에 따르면, 고분자의

결정화의 시간을 단축하고, 사출성형, 블로우성형, 필름성형, 섬유 의 방사, 압출발포, 비드발포 등의 가공에 있어서의 고분자의 용융가공성을 개선하고, 생산성을 향상시킬 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0077]

도 1은, 비교예 1의 샘플 S1(P(3HB) 호모폴리머)의 플로우테스터 승온법에 의한 유동곡선(실선)과 DSC곡선(파선)을 나타낸다.

도 2는, 실시예 1의 샘플 S2(P(3HB-co-11.8몰% 4HB))의 플로우테스터 승온법에 의한 유동곡선(실선)과 DSC곡선(파선)을 나타낸다. 실시예 1의 보외 용융종료온도(158.7℃)와 DSC곡선이 베이스라인으로 되돌아올 때의 온도(167.0℃)를 나타내었다.

도 3은, 실시예 2의 샘플 S3(P(3HB-co-13.1몰% 4HB))의 플로우테스터 승온법에 의한 유동곡선(실선)과 DSC곡선(파선)을 나타낸다. 실시예 2의 보외 용융종료온도(135.1℃)와 DSC곡선이 베이스라인으로 되돌아올 때의 온도(155.0℃)를 나타내었다.

도 4는, 실시예 3의 샘플 S34(P(3HB-co-14.7몰% 4HB))의 플로우테스터 승온법에 의한 유동곡선(실선)과 DSC곡선(파선)을 나타낸다.

도 5는, 실시예 4의 샘플 S5(P(3HB-co-15.3몰% 4HB))의 플로우테스터 승온법에 의한 유동곡선(실선)과 DSC곡선(파선)을 나타낸다.

도 6은, 실시예 5의 샘플 S6(P(3HB-co-15.3몰% 4HB))의 플로우테스터 승온법에 의한 유동곡선(실선)과 DSC곡선(파선)을 나타낸다.

도 7은, 실시예 6의 샘플 S7(P(3HB-co-16.0몰% 4HB))의 플로우테스터 승온법에 의한 유동곡선(실선)과 DSC곡선(파선)을 나타낸다.

도 8은, 실시예 7의 샘플 S8(P(3HB-co-17.8몰% 4HB))의 플로우테스터 승온법에 의한 유동곡선(실선)과 DSC곡선(파선)을 나타낸다.

도 9는, 실시예 8의 샘플 S9(P(3HB-co-17.9몰% 4HB))의 플로우테스터 승온법에 의한 유동곡선(실선)과 DSC곡선(파선)을 나타낸다.

도 10은, 실시예 9의 샘플 S10(P(3HB-co-28.7몰% 4HB))의 플로우테스터 승온법에 의한 유동곡선(실선)과 DSC곡선(파선)을 나타낸다.

도 11은, 실시예 10의 샘플 S11(P(3HB-co-32.9몰% 4HB))의 플로우테스터 승온법에 의한 유동곡선(실선)과 DSC곡선(파선)을 나타낸다.

도 12는, 비교예 2의 샘플 S12(P(3HB-co-74.6몰% 4HB))의 플로우테스터 승온법에 의한 유동곡선(실선)과 DSC곡선(파선)을 나타낸다.

도 13은, 실시예 24의 샘플 S13(P(3HB-co-8.0몰% 3HV))의 플로우테스터 승온법에 의한 유동곡선(실선)과 DSC곡선(파선)을 나타낸다.

도 14는, 실시예 25의 샘플 S14(P(3HB-co-12.0몰% 3HV))의 플로우테스터 승온법에 의한 유동곡선(실선)과 DSC곡선(파선)을 나타낸다.

도 15는, 실시예 26의 샘플 S15(P(3HB-co-35.5몰% 3HV))의 플로우테스터 승온법에 의한 유동곡선(실선)과 DSC곡선(파선)을 나타낸다.

도 16은, 실시예 27의 샘플 S16(P(3HB-co-48.2몰% 3HV))의 플로우테스터 승온법에 의한 유동곡선(실선)과 DSC곡선(파선)을 나타낸다.

도 17은, 실시예 28의 샘플 S17(P(3HB-co-61.5몰% 3HV))의 플로우테스터 승온법에 의한 유동곡선(실선)과 DSC곡선(파선)을 나타낸다.

도 18은, 실시예 29의 샘플 S18(P(3HB-co-73.2몰% 3HV))의 플로우테스터 승온법에 의한 유동곡선(실선)과 DSC곡선(파선)을 나타낸다.

도 19는, 참고예 1, 실시예 6, 22, 23의 샘플 S7(P(3HB-co-16몰% 4HB))의 DSC 측정결과와 광각X선회절도를 나

타낸다.

도 20은, 참고예 2, 실시예 25, 31, 32, 33, 비교예 13의 샘플 S14(P(3HB-co-12몰% 3HV))의 DSC 측정결과와 광각X회절도를 나타낸다.

도 21은, 비교예 14의 샘플 S19(PGA)의 플로우테스터 승온법에 의한 유동곡선(실선)과 DSC곡선(파선)을 나타낸다.

도 22는, 실시예 34의 샘플 S20(PLLA)의 플로우테스터 승온법에 의한 유동곡선(실선)과 DSC곡선(파선)을 나타낸다.

도 23은, 실시예 35의 샘플 S21(PGLA)의 플로우테스터 승온법에 의한 유동곡선(실선)과 DSC곡선(파선)을 나타낸다.

도 24는, 실시예 36의 샘플 S22(PPDO)의 플로우테스터 승온법에 의한 유동곡선(실선)과 DSC곡선(파선)을 나타낸다.

도 25는, 실시예 37의 샘플 S23(PBS)의 플로우테스터 승온법에 의한 유동곡선(실선)과 DSC곡선(파선)을 나타낸다.

도 26은, 실시예 38의 샘플 S24(PBSA)의 플로우테스터 승온법에 의한 유동곡선(실선)과 DSC곡선(파선)을 나타낸다.

도 27은, 비교예 15의 샘플 S25(PCL)의 플로우테스터 승온법에 의한 유동곡선(실선)과 DSC곡선(파선)을 나타낸다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0078] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.
- [0079] 본 발명에 따른 고분자 성형물의 제조방법은, 상이한 라멜라두께를 갖는 라멜라결정을 포함하는 고분자를, 일부의 라멜라결정은 용융하여 유동화하고, 그 외 잔부의 라멜라결정은 용융하지 않고 잔존하고 있는 온도범위에 있어서, 용융성형하는 것을 포함한다.
- [0080] 본 발명에 있어서는, 결정성 열가소성 수지의 유동성을 플로우테스터로 평가했을 때에 측정된 유출개시온도 이상이며, 시차주사열량계(DSC)에 의해 측정되는 결정용해가 완전히 완료되는 것을 나타내는 온도보다 저온의 온도역에서 용융하고, 그 후 성형함으로써, 결정화가 느리고 가공특성이 나쁜 열가소성 수지의 가공성을 향상시킬 수 있다.
- [0081] 「시차주사열량계(DSC)에 의해 측정되는 결정용해가 완전히 완료되는 것을 나타내는 온도」란, 바람직하게는, 용해피크의 보외 용해종료온도이다. 용해피크의 보외 용해종료온도란, 후기하는 실시예에 기재된 바와 같이 구할 수 있다. 즉, 용해피크가 샤프한 경우에는, JIS-K7121에 준거하고, 용해피크의 보외 용해종료온도는, 피크 종료 전의 최대경사의 점에서 그은 접선과 피크 후의 베이스라인의 교점의 온도이다(Rigaku, Thermo plus EVO 소프트웨어에 의해 인식시킨다). 용해피크 형상이 복수 중첩되어 있는 경우에는, 보다 고온측의 피크에 대하여 매뉴얼로 접선을 다시 그어, 베이스라인과의 교점을 보외 용해종료온도로 한다.
- [0082] 나아가, 용융성형은 종래에 있어서는, 용점+20℃, 용점+10℃, 용점+5℃ 등, 용점 이상의 온도에서 용융되고, 그 후 성형되는 것이 일반적이다. 이에 반해, 본 발명과 같이 부분용융상태에서 성형하는 경우에는 용점보다 낮은 온도에서 부분용융시키기 때문에, 용점과 열분해점이 가까운 고분자의 경우에는 열에 의한 분해, 즉 분자량 저하를 억제할 수 있어, 성형 후의 고분자의 분자량을 높은 상태로 유지할 수 있으므로, 물성 면에서도 보다 유익하다. 나아가 부분용융상태에서의 용융에는, 완전용융보다 더욱 낮은 온도이기 때문에, 고분자의 열분해뿐만 아니라, 미량으로 혼입되는 수분이 가열상태로 관여하는 고분자의 분자쇄의 가수분해도 감소할 수 있는 것이 추찰되므로, 원료의 수분함량은 일반적으로는 낮은 편이 바람직한데, 특별히 저농도가 되도록 감량·유지할 필요성이 감소한다. 이에 따라, 방사나 성형장치에 있어서 대기 중의 수분이, 원료 고분자로 이행하는, 건조 원료 고분자의 건조상태를 엄밀하게 유지하기 위한 특별한 장치가 필요없게 된다는 이점도 예상된다.
- [0083] 한편, 본 발명은 결정핵제의 첨가를 하지 않아도 용융결정화가 느린 폴리에스테르의 성형가공성을 개선하고, 생산성을 향상시키는 것인데, 결정핵제의 사용을 방해하는 것은 아니다.
- [0084] 본 발명의 일례로는, 고분자로서 P(3HB-co-4HB)를 사용할 수 있다. 이 경우, 본 발명의 방법은, P(3HB-co-

4HB)의 용융시에, 폴리머 내부의 3HB 세그먼트로 이루어지는 상대적으로 얇은 라멜라결정을 비롯한 결정이나 비정영역이 용융, 유동화하기 시작하는 온도로부터, 3HB 세그먼트로 이루어지는 상대적으로 두꺼운 라멜라결정 등이 용융하는 온도의 사이에서 용융압출하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.

- [0085] 본 발명은, 폴리에스테르 공중합체(특히 PHA 공중합체)에 포함되는 라멜라결정을 비롯한 결정의 일부를 남기고 용융성형하고, 그 다 녹지 않고 남은 결정이 결정핵이 됨으로써, 일반적인 용융성형에서의 1차 핵형성을 기다리지 않고 성형하는 것이 가능해지는 것을 특징으로 하는, 생분해성 폴리에스테르 성형물의 제조방법이다.
- [0086] 따라서, 결정화가 느린 결정성 열가소성 고분자의 성형가공성의 나쁨을 개선하고, 완전용융시와는 달리 결정 1차 핵형성을 기다리는 일 없이, 부분용융 직후에 성형할 수 있어, 생산성이 향상된다.
- [0087] 결정성 열가소성 고분자의 벌크 중에 이미 분산되어 있는 라멜라결정을 비롯한 결정의 일부의 결정이 다 녹지 않고 남아 결정핵으로서 작용하기 때문에, 1차 핵형성의 대기시간이 필요없게 되고, 용융압출 직후의 결정성의 낮음에서 오는 점착성도 감소하여, 섬유나 필름 등 성형체가 교착하기 어려워지고, 용융방사 직후, 필름화 직후에 권취나 연신이 가능하여, 생산성이 향상된다.
- [0088] 일부의 결정이 다 녹지 않고 남은 상태에서 용융방사하고, 그 직후에 연신함으로써, 다 녹지 않고 남아 있는 라멜라결정은 배향하고, 비정상상태의 고분자쇄는 고배향하고, 결정을 성형하기 쉬운 모노머유닛 연속세그먼트가 모여 결정화가 촉진된다. 열분해를 일으키는 고온에서의 용융을 행하지 않음으로써, 열분해에 의한 분자량 저하가 억제되고, 성형물의 분자량 유지, 요킨대, 열에 의한 열화를 방지하는 것으로도 이어진다. 나아가 고분자에 잔존수분이 있는 경우나, 공기 중의 수분을 흡습하기 쉬운 고분자여도, 부분용융성형으로 용융온도를 낮출 수 있기 때문에, 완전용융성형보다 열과 수분이 관여하는 가수분해의 정도도 저하할 수 있어, 고분자의 분자량 저하가 억제되고, 성형물의 분자량 유지로 이어진다.
- [0089] [고분자에 대하여]
- [0090] 고분자로는, 특별히 한정되지 않는데, 예를 들어, 이하의 것을 사용할 수 있다. 한편, 고분자는 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상의 고분자를 조합하여 이용할 수도 있다.
- [0091] 폴리에스테르;
- [0092] 폴리아미드;
- [0093] 폴리올레핀;
- [0094] 산변성 폴리올레핀(무수말레산그래프트폴리에틸렌이나 무수말레산그래프트폴리프로필렌 등);
- [0095] 에틸렌-비닐 화합물 공중합체(에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 에틸렌-비닐알코올 공중합체, 에틸렌-염화비닐 공중합체, 에틸렌-(메트)아크릴산 공중합체나 그의 이온 가교물(이오노머), 에틸렌-메타크릴산메틸 공중합체 등)
- [0096] 스티렌계 수지(폴리스티렌, 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체,  $\alpha$ -메틸스티렌-스티렌 공중합체 등);
- [0097] 폴리비닐 화합물(폴리아크릴산메틸, 폴리메타크릴산메틸 등);
- [0098] 폴리카보네이트;
- [0099] 폴리에테르(폴리에틸렌옥사이드 등).
- [0100] 상기 중에서도, 폴리에스테르, 폴리올레핀, 또는 폴리아미드가 바람직하다. 폴리에스테르, 폴리올레핀, 또는 폴리아미드에 대하여 이하에 설명한다.
- [0101] <폴리에스테르>
- [0102] 폴리에스테르로는, 예를 들어,
- [0103] 하이드록시카르보산 및 이들의 에스테르형성성 유도체로 이루어지는 것;
- [0104] 디카르보산을 포함하는 다가카르보산 및 이들의 에스테르형성성 유도체로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상과 글리콜을 포함하는 다가알코올로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상으로 이루어지는 것; 또는
- [0105] 환상 에스테르로 이루어지는 것;
- [0106] 등을 들 수 있다.

- [0107] 하이드록시카르본산 및 이들의 에스테르형성성 유도체로 이루어지는 것으로는, 지방족 폴리에스테르가 바람직하다.
- [0108] 지방족 폴리에스테르는, 지방족 하이드록시카르본산의 호모폴리머(예를 들어, 폴리3-하이드록시프로피온산, 폴리3-하이드록시부티르산, 폴리3-하이드록시발레르산, 폴리4-하이드록시부티르산, 폴리3-하이드록시헥산산, 폴리3-하이드록시옥탄산, 폴리4-하이드록시발레르산, 폴리4-하이드록시헥산산, 폴리5-하이드록시발레르산, 폴리2-하이드록시부티르산, 폴리2-하이드록시발레르산, 폴리2-하이드록시헥산산, 폴리유산, 폴리글리콜산, 폴리카프로락톤 등), 코폴리머(예를 들어, 3-하이드록시프로피온산과 3-하이드록시부티르산의 코폴리머, 3-하이드록시프로피온산과 3-하이드록시발레르산의 코폴리머, 3-하이드록시프로피온산과 4-하이드록시부티르산의 코폴리머, 3-하이드록시프로피온산과 3-하이드록시헥산산의 코폴리머, 3-하이드록시프로피온산과 3-하이드록시옥탄산의 코폴리머, 3-하이드록시부티르산과 3-하이드록시발레르산의 코폴리머, 3-하이드록시부티르산과 4-하이드록시부티르산의 코폴리머, 3-하이드록시부티르산과 3-하이드록시헥산산의 코폴리머, 3-하이드록시부티르산과 3-하이드록시옥탄산의 코폴리머, 3-하이드록시발레르산과 4-하이드록시부티르산의 코폴리머, 3-하이드록시발레르산과 3-하이드록시헥산산의 코폴리머, 3-하이드록시발레르산과 3-하이드록시옥탄산의 코폴리머, 유산과 글리콜산의 코폴리머, 유산과  $\epsilon$ -카프로락톤의 코폴리머, 유산과 3-하이드록시프로피온산의 코폴리머, 유산과 3-하이드록시부티르산의 코폴리머, 유산과 3-하이드록시발레르산의 코폴리머, 유산과 3-하이드록시부티르산의 코폴리머, 유산과 3-하이드록시헥산산의 코폴리머, 유산과 3-하이드록시옥탄산의 코폴리머, 글리콜산과  $\epsilon$ -카프로락톤의 코폴리머, 글리콜산과 3-하이드록시프로피온산의 코폴리머, 글리콜산과 3-하이드록시부티르산의 코폴리머, 글리콜산과 3-하이드록시발레르산의 코폴리머, 글리콜산과 4-하이드록시부티르산의 코폴리머, 글리콜산과 3-하이드록시헥산산의 코폴리머, 글리콜산과 3-하이드록시옥탄산의 코폴리머,  $\epsilon$ -카프로락톤과 3-하이드록시프로피온산의 코폴리머,  $\epsilon$ -카프로락톤과 3-하이드록시부티르산의 코폴리머,  $\epsilon$ -카프로락톤과 3-하이드록시발레르산의 코폴리머,  $\epsilon$ -카프로락톤과 4-하이드록시부티르산의 코폴리머,  $\epsilon$ -카프로락톤과 3-하이드록시헥산산의 코폴리머,  $\epsilon$ -카프로락톤과 3-하이드록시옥탄산의 코폴리머) 및 터폴리머 등의 3종류 이상의 모노머로 구성되는 공중합체, 지방족 다가알코올카르본산의 호모폴리머(예를 들어, 폴리부틸렌석시네이트 등) 및 코폴리머(예를 들어, 부탄디올과 석신산 및 아디프산의 코폴리머 등), 지방족 하이드록시카르본산과 지방족 다가알코올 및 지방족 다가카르본산으로 이루어지는 코폴리머(예를 들어, 폴리유산과 폴리부틸렌석시네이트의 블록 코폴리머), 폴리디옥사논이나 디옥사논을 포함하는 공중합체, 및 그들의 혼합물을 포함한다.
- [0109] 본 발명에서 취급하는 고분자에 있어서, 라멜라결정이나 방상(房狀) 미셀구조, 구정, 텐드라이트, 씨시카뱀 구조, 연쇄결정 등 결정성 세그먼트의 고분자구조를 구성하기 위해서는 고결정성의 연속 모노머유닛 연쇄, 예를 들어, 유산의 연쇄, 글리콜산의 연쇄,  $\epsilon$ -카프로락톤의 연쇄, 3-하이드록시프로피온산의 연쇄, 3-하이드록시부티르산의 연쇄, 3-하이드록시발레르산의 연쇄, 4-하이드록시부티르산의 연쇄, 3-하이드록시헥산산의 연쇄, 3-하이드록시헥산산의 연쇄, 3-하이드록시옥탄산의 연쇄, 4-하이드록시발레르산의 연쇄, 4-하이드록시헥산산의 연쇄, 5-하이드록시발레르산의 연쇄, 2-하이드록시부티르산의 연쇄, 2-하이드록시발레르산의 연쇄, 2-하이드록시헥산산의 연쇄, 부틸렌석시네이트의 연쇄, 부틸렌석시네이트아디페이트의 연쇄 등, 결정성의 마이크로구조를 취하기에 충분한 연쇄구조가 고분자쇄 중에 반복존재하는 것이 바람직하다. 모노머유닛으로서 입체이성체 혹은 광학이성체가 존재하는 경우에는, 동일한 입체이성체로 만들어진 연쇄로 이루어지는 결정성 세그먼트가 필요하며, 예를 들어, L-유산의 연쇄, D-유산의 연쇄, R-3-하이드록시부티르산의 연쇄, S-3-하이드록시부티르산의 연쇄, R-3-하이드록시발레르산의 연쇄, S-3-하이드록시발레르산의 연쇄, R-3-하이드록시헥산산의 연쇄, S-3-하이드록시헥산산의 연쇄 등, 동일한 입체이성체의 연쇄구조가 결정구조를 구성하기 위해서는 중요한 요소이다. 입체이성체 혹은 광학이성체가 존재하는 모노머유닛을 포함하는 폴리에스테르의 경우, 결정성이 저하되고, 결정성 세그먼트가 얻어지기 어려워진다. 특히 생물학적으로 이들 모노머유닛으로 이루어지는 고분자를 합성하는 경우에는, R-3-하이드록시부티르산의 연쇄를 갖고, 제2성분으로서 그 외 모노머유닛을 도입한 2원 공중합체 혹은 3원 이상의 공중합체가 보다 바람직하다.
- [0110] 지방족 폴리에스테르는 화학합성법이어도 생물합성법의 어느 것에 의해 생성되어도 상관없는데, 연쇄구조에 의한 결정성 세그먼트를 확보하기 위해서는, 입체이성체가 있는 모노머유닛을 포함하는 경우에는, 예를 들어 L-유산과 글리콜산의 공중합체, D-유산과 글리콜산의 공중합체, R-3-하이드록시부티르산과 4-하이드록시부티르산의 공중합체, S-3-하이드록시부티르산과 4-하이드록시부티르산의 공중합체, R-3-하이드록시부티르산과  $\epsilon$ -카프로락톤의 공중합체, S-3-하이드록시부티르산과  $\epsilon$ -카프로락톤의 공중합체, 등과 같이, 어느 쪽의 입체이성체로 이루어지는 공중합체인 것이 바람직하다.
- [0111] 폴리에스테르가, 3-하이드록시부티르산단위와 4-하이드록시부티르산단위를 포함하는 경우에 있어서는, 전체 모

노머단위에 대한 4-하이드록시부티르산단위의 비율은, 바람직하게는 5몰% 이상 40몰% 이하이다. 전체 모노머단위에 대한 4-하이드록시부티르산의 비율은, 5몰% 이상, 6몰% 이상, 7몰% 이상, 8몰% 이상, 9몰% 이상, 10몰% 이상, 11몰% 이상, 12몰% 이상, 13몰% 이상, 14몰% 이상, 15몰% 이상, 또는 16몰% 이상이어도 되고, 17몰% 이상, 18몰% 이상, 19몰% 이상, 20몰% 이상이어도 된다. 전체 모노머단위에 대한 4-하이드록시부티르산단위의 비율은, 35몰% 이하, 34몰% 이하, 33몰% 이하, 32몰% 이하, 31몰% 이하, 30몰% 이하, 29몰% 이하, 28몰% 이하, 27몰% 이하, 26몰% 이하, 25몰% 이하, 24몰% 이하, 23몰% 이하, 22몰% 이하, 또는 21몰% 이하여도 된다.

[0112] 폴리에스테르가, 3-하이드록시부티르산단위와 3-하이드록시발레르산단위를 포함하는 경우에 있어서는, 전체 모노머단위에 대한 3-하이드록시발레르산단위의 비율은, 바람직하게는 5몰% 이상 90몰% 이하이다. 전체 모노머단위에 대한 3-하이드록시발레르산단위의 비율은, 5몰% 이상, 6몰% 이상, 7몰% 이상, 8몰% 이상, 9몰% 이상, 10몰% 이상, 15몰% 이상, 20몰% 이상, 25몰% 이상, 30몰% 이상, 35몰% 이상, 또는 40몰% 이상이어도 되고, 45몰% 이상, 50몰% 이상, 55몰% 이상, 60몰% 이상이어도 된다. 전체 모노머단위에 대한 3-하이드록시발레르산단위의 비율은, 90몰% 이하, 85몰% 이하, 80몰% 이하, 75몰% 이하, 70몰% 이하, 65몰% 이하여도 된다.

[0113] 폴리에스테르로는, 디카르본산을 포함하는 다가카르본산 및 이들의 에스테르형성성 유도체로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상과 글리콜을 포함하는 다가알코올로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상으로 이루어지는 것이어도 된다.

[0114] 디카르본산의 구체예로는, 옥살산, 말론산, 석신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 테칸디카르본산, 도데칸디카르본산, 테트라데칸디카르본산, 헥사데칸디카르본산, 3-시클로부탄디카르본산, 1,3-시클로펜탄디카르본산, 1,2-시클로헥산디카르본산, 1,3-시클로헥산디카르본산, 1,4-시클로헥산디카르본산, 2,5-노보난디카르본산, 다이머산 등으로 예시되는 포화 지방족 디카르본산 또는 이들의 에스테르형성성 유도체, 푸마르산, 말레산, 이타콘산 등으로 예시되는 불포화 지방족 디카르본산 또는 이들의 에스테르형성성 유도체, 오르토프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 1,3-나프탈렌디카르본산, 1,4-나프탈렌디카르본산, 1,5-나프탈렌디카르본산, 2,6-나프탈렌디카르본산, 2,7-나프탈렌디카르본산 등의 나프탈렌디카르본산류, 4,4'-비페닐디카르본산, 4,4'-비페닐설폰디카르본산, 4,4'-비페닐에테르디카르본산, 1,2-비스(페녹시)에탄-p,p'-디카르본산, 안트라센디카르본산 등으로 예시되는 방향족 디카르본산 또는 이들의 에스테르형성성 유도체, 5-나트륨설포이소프탈산, 2-나트륨설포테레프탈산, 5-리튬설포이소프탈산, 2-리튬설포테레프탈산, 5-칼륨설포이소프탈산, 2-칼륨설포테레프탈산 등으로 예시되는 금속설포네이트기함유 방향족 디카르본산 또는 그들의 저급알킬에스테르 유도체 등을 들 수 있다.

[0115] 상기 디카르본산 중에서도, 얻어지는 폴리에스테르의 물리특성 등의 관점에서, 특히, 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌디카르본산류의 사용이 바람직하다. 한편, 필요에 따라 다른 디카르본산을 공중합할 수도 있다.

[0116] 글리콜의 구체예로는, 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 1,2-부틸렌글리콜, 1,3-부틸렌글리콜, 2,3-부틸렌글리콜, 1,4-부틸렌글리콜, 1,5-펜탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,6-헥산디올, 1,2-시클로헥산디올, 1,3-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디올, 1,2-시클로헥산디메탄올, 1,3-시클로헥산디메탄올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 1,4-시클로헥산디에탄올, 1,10-데카메틸렌글리콜, 1,12-도데칸디올, 폴리에틸렌글리콜, 폴리트리메틸렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜 등으로 예시되는 지방족 글리콜, 하이드로퀴논, 4,4'-디하이드록시비스페놀, 1,4-비스( $\beta$ -하이드록시에톡시)벤젠, 1,4-비스( $\beta$ -하이드록시에톡시페닐)설폰, 비스(p-하이드록시페닐)에테르, 비스(p-하이드록시페닐)설폰, 비스(p-하이드록시페닐)메탄, 1,2-비스(p-하이드록시페닐)에탄, 비스페놀A, 비스페놀C, 2,5-나프탈렌디올, 이들 글리콜에 에틸렌옥사이드가 부가된 글리콜 등으로 예시되는 방향족 글리콜을 들 수 있다.

[0117] 이들 글리콜 이외의 다가알코올의 구체예로는, 트리메틸올메탄, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨, 글리세롤, 헥산트리올 등을 들 수 있다.

[0118] 환상 에스테르의 구체예로는,  $\epsilon$ -카프로락톤,  $\beta$ -프로피오락톤,  $\beta$ -메틸- $\beta$ -프로피오락톤,  $\delta$ -발레로락톤, 글리콜라이드, 락티드 등을 들 수 있다.

[0119] 다가카르본산, 하이드록시카르본산의 에스테르형성성 유도체의 구체예로는, 이들의 알킬에스테르, 산클로라이드, 산무수물 등을 들 수 있다.

[0120] <폴리올레핀>

[0121] 산소흡수성 조성물에 이용되는 폴리올레핀으로는, 예를 들어, 저밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 선상 저밀도 폴리에틸렌, 선상 초저밀도 폴리에틸렌 등의 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐-1,

폴리-4-메틸펜텐-1 등의 올레핀 단독중합체; 에틸렌-프로필렌 랜덤 공중합체, 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체, 에틸렌-프로필렌-폴리부텐-1 공중합체, 에틸렌-환상 올레핀 공중합체 등의 에틸렌과  $\alpha$ -올레핀의 공중합체; 에틸렌-(메트)아크릴산 공중합체 등의 에틸렌- $\alpha, \beta$ -불포화카르본산 공중합체, 에틸렌-(메트)아크릴산에틸 공중합체 등의 에틸렌- $\alpha, \beta$ -불포화카르본산에스테르 공중합체, 에틸렌- $\alpha, \beta$ -불포화카르본산 공중합체의 이온가교물, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 등의 기타 에틸렌 공중합체; 환상 올레핀류 개환중합체 및 그의 수소첨가물; 환상 올레핀류-에틸렌 공중합체; 와 이들 폴리올레핀을 무수말레산 등의 산무수물 등으로 그래프트변성한 그래프트변성 폴리올레핀 등을 들 수 있다.

[0122] <폴리아미드>

[0123] 폴리아미드로는, 예를 들어, 락탐 혹은 아미노카르본산으로부터 유도되는 단위를 주구성단위로 하는 폴리아미드나, 지방족 디아민과 지방족 디카르본산으로부터 유도되는 단위를 주구성단위로 하는 지방족 폴리아미드, 지방족 디아민과 방향족 디카르본산으로부터 유도되는 단위를 주구성단위로 하는 부분 방향족 폴리아미드, 방향족 디아민과 지방족 디카르본산으로부터 유도되는 단위를 주구성단위로 하는 부분 방향족 폴리아미드 등을 들 수 있다. 한편, 여기서 말하는 폴리아미드는, 필요에 따라, 주구성단위 이외의 모노머단위가 공중합된 것일 수도 있다.

[0124] 락탐 혹은 아미노카르본산의 구체예로는,  $\epsilon$ -카프로락탐이나 라우로락탐 등의 락탐류, 아미노카프로산, 아미노운데칸산 등의 아미노카르본산류, 파라-아미노메틸안식향산과 같은 방향족 아미노카르본산 등을 들 수 있다.

[0125] 지방족 디아민의 구체예로는, 탄소수 2~12의 지방족 디아민 혹은 그의 기능적 유도체, 지환족의 디아민 등을 들 수 있다. 한편, 지방족 디아민은, 직쇄상의 지방족 디아민일 수도 분지를 갖는 쇄상의 지방족 디아민일 수도 있다. 이러한 직쇄상의 지방족 디아민의 구체예로는, 에틸렌디아민, 1-메틸에틸렌디아민, 1,3-프로필렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 펜타메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 헵타메틸렌디아민, 옥타메틸렌디아민, 노나메틸렌디아민, 데카메틸렌디아민, 운데카메틸렌디아민, 도데카메틸렌디아민 등의 지방족 디아민 등을 들 수 있다. 지환족 디아민의 구체예로는, 시클로헥산디아민, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1,4-비스(아미노메틸)시클로헥산 등을 들 수 있다.

[0126] 지방족 디카르본산의 구체예로는, 직쇄상의 지방족 디카르본산이나 지환족 디카르본산 등을 들 수 있다. 특히, 탄소수 4~12의 알킬렌기를 갖는 직쇄상 지방족 디카르본산이 바람직하다. 직쇄상 지방족 디카르본산으로는, 아디프산, 세바스산, 말론산, 석신산, 글루타르산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 운데칸산, 운데카디온산, 도데칸디온산, 다이머산 및 이들의 기능적 유도체 등을 들 수 있다. 지환족 디카르본산으로는, 1,4-시클로헥산디카르본산, 헥사하이드로테레프탈산, 헥사하이드로이소프탈산 등을 들 수 있다.

[0127] 방향족 디아민의 구체예로는, 메타자일틸렌디아민, 파라자일틸렌디아민, 파라-비스(2-아미노에틸)벤젠 등을 들 수 있다.

[0128] 방향족 디카르본산의 구체예로는, 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산, 2,6-나프탈렌디카르본산, 디페닐-4,4'-디카르본산, 디페녹시에탄디카르본산 및 그의 기능적 유도체 등을 들 수 있다.

[0129] 구체적인 폴리아미드로는, 폴리아미드4, 폴리아미드6, 폴리아미드10, 폴리아미드11, 폴리아미드12, 폴리아미드4,6, 폴리아미드6,6, 폴리아미드6,10, 폴리아미드6T, 폴리아미드9T, 폴리아미드6IT, 폴리메타자일틸렌아디파미드(폴리아미드MXD6), 이소프탈산 공중합 폴리메타자일틸렌아디파미드(폴리아미드MXD6I), 폴리메타자일틸렌세바카미드(폴리아미드MXD10), 폴리메타자일틸렌도데카나미드(폴리아미드MXD12), 폴리1,3-비스아미노시클로헥산아디파미드(폴리아미드BAC6), 폴리파라자일틸렌세바카미드(폴리아미드PXD10) 등이 있다. 보다 바람직한 폴리아미드로는, 폴리아미드6, 폴리아미드MXD6, 폴리아미드MXD6I를 들 수 있다.

[0130] <고분자의 분자량>

[0131] 폴리하이드록시알카노에이트 등의 지방족 하이드록시카르본산 폴리머에 대해서는, 폴리스티렌 환산 겔침투 크로마토그래피 측정에 의한 중량평균분자량은, 바람직하게는 10만 이상이고, 보다 바람직하게는 20만 이상이며, 나아가 30만 이상, 40만 이상 또는 50만 이상이어도 된다. 폴리스티렌 환산 겔침투 크로마토그래피 측정에 의한 중량평균분자량은, 60만 이상, 70만 이상, 80만 이상, 90만 이상, 100만 이상, 110만 이상, 120만 이상, 130만 이상, 140만 이상, 150만 이상, 200만 이상, 300만 이상, 또는 400만 이상이어도 된다. 폴리스티렌 환산 겔침투 크로마토그래피 측정에 의한 중량평균분자량의 상한은 특별히 한정되지 않는데, 일반적으로는, 2000만 이하이며, 1000만 이하, 800만 이하, 700만 이하, 600만 이하, 500만 이하, 400만 이하, 또는 300만 이하여도 된다. 단 용융성형을 행하는 경우에는 열분해에 의한 분자량 저하와 용융시의 점도가 지나치게 높아지지 않는

것을 감안하여, 폴리스티렌 환산 겔침투 크로마토그래피 측정에 의한 중량평균분자량은 40만 이상, 250만 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 50만 이상, 220만 이하이며, 더욱 바람직하게는 60만 이상, 200만 이하이다.

- [0132] 지방족 하이드록시카르보산 폴리머 이외의 고분자의 분자량에 대해서는, 고분자의 종류에 따라 적절한 것을 적당히 사용할 수 있다.
- [0133] <고분자의 바람직한 태양>
- [0134] 본 발명의 고분자는, 랜덤 폴리머, 블록 폴리머, 교호 폴리머, 또는 그래프트 폴리머 중 어느 것이어도 되는데, 바람직하게는 랜덤 폴리머이다.
- [0135] 고분자는, 열가소성 수지를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0136] 고분자는, 보다 바람직하게는 생분해성 고분자이고, 더욱 바람직하게는 생체흡수성 고분자이다. 생분해성이란, 자연환경(예를 들어, 토양, 퇴비, 호소(湖沼), 해수 등)에 있어서 미생물이나 효소에 의해 분해될 수 있거나, 또는 생체 내에서 비독성 성분으로 분해될 수 있는 것을 의미한다. 생체흡수성이란, 인간 또는 동물 등의 생체에 의해 대사될 수 있는 것을 의미한다.
- [0137] 고분자의 용점은 특별히 한정되지 않는데, 바람직하게는 180℃ 이하이고, 보다 바람직하게는 175℃ 이하이고, 더욱 바람직하게는 175℃ 미만이다. 고분자의 용점은, 170℃ 이하, 160℃ 이하, 150℃ 이하, 140℃ 이하, 또는 130℃ 이하여도 된다. 고분자의 용점의 하한은 특별히 한정되지 않는데, 일반적으로는, 40℃ 이상이며, 50℃ 이상, 60℃ 이상, 70℃ 이상, 80℃ 이상, 90℃ 이상, 또는 100℃ 이상이어도 된다. 고분자가 복수의 용점을 갖는 경우에는, 주성분의 용점이 상기 범위 내이면 된다.
- [0138] [용융성형에 대하여]
- [0139] 본 발명에 있어서는, 상기한 고분자를 용융성형한다. 고분자를 용융성형할 때에는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한 추가로, 첨가제를 첨가할 수도 있다.
- [0140] 첨가제로는, 산화방지제, 열안정제(예를 들어, 힌더드페놀, 하이드로퀴논, 포스파이트류 및 이들의 치환체 등), 자외선흡수제(예를 들어, 레조르시놀, 살리실레이트), 착색방지제(아인산염, 차아인산염 등), 활제, 이형제(몬탄산 및 그의 금속염, 그의 에스테르, 그의 하프에스테르, 스테아릴알코올, 스테아라미드 및 폴리에틸렌왁스 등), 착색제(염료 또는 안료 등), 도전제 혹은 착색제로서의 카본블랙, 가소제, 난연제(브롬계 난연제, 인계 난연제, 적린, 실리콘계 난연제 등), 난연조제, 및 대전방지제로부터 선택되는 1종 이상을 들 수 있다.
- [0141] 고분자에 첨가제를 배합하는 방법으로는, 특별히 한정되는 것은 아니고, 드라이블렌드, 용액배합, 고분자의 중합시에 있어서의 첨가 등을 들 수 있다.
- [0142] 고분자는, 사출성형, 사출압축성형, 압축성형, 압출성형(용융압출성형), 블로우성형, 프레스성형, 방사(용융압출방사) 등의 공지의 용융성형을 행할 수 있다.
- [0143] 용융성형의 횟수는 특별히 한정되지 않는데, 바람직하게는 1회만 행할 수 있다.
- [0144] 본 발명에 있어서, 성형 후에 고화하는 공정은, 성형금형 중, 기체(예를 들어, 공기, 질소 등) 중, 또는 액체(예를 들어, 물, 알코올, 글리세린 혹은 그들의 혼합물 등) 중에 행할 수 있다. 즉, 본 발명의 방법에 의해 부분용융한 고분자를, 성형금형 중, 기체 중 또는 액체 중에 있어서 냉각함으로써, 고화를 행할 수 있다. 바람직하게는, 부분용융한 고분자를, 성형금형 중, 공기 중 또는 수중에 있어서 냉각할 수 있다. 보다 바람직하게는, 부분용융한 고분자를, 성형금형 중, 또는 공기 중에 있어서 냉각할 수 있다.
- [0145] 본 발명의 방법으로 제조되는 고분자 성형품으로는, 사출성형품, 압출성형품, 프레스성형품, 시트, 파이프, 미연신필름, 1축연신필름, 2축연신필름 등의 각종 필름, 미연신사, 초연신사 등의 각종 섬유 등을 들 수 있다. 한편, 본 발명의 방법으로 제조되는 고분자 성형품으로는, 튜브 형상의 것이어도 되고, 튜브 형상 이외의 것이어도 된다.
- [0146] 이하에 실시예, 비교예, 참고예를 나타내어, 본 발명을 상세히 서술한다. 한편 본 출원의 명세서에 있어서의 실시예, 비교예, 참고예, 태양의 기재는, 본 발명의 내용의 이해를 지원하기 위한 설명으로서, 그 기재는 본 발명의 기술적 범위를 좁게 해석할 근거가 되는 성격의 것은 아니다. 한편, 이하의 실시예, 비교예에서 사용하는 열가소성 고분자는, 다음의 것을 이용하였다.
- [0147] 실시예

- [0148] <사용 폴리머>
- [0149] 폴리3-하이드록시부티르산(P(3HB))은 미쯔비시가스화학제의 「비오그린(등록상표)(Mw 94만)」을 사용하였다.
- [0150] P(3HB-co-4HB) 공중합체는 W02019/044837에 기재된 방법에 따라 배양법에 의해 제조하였다. 사용하는 탄소원의 종류나 공급비율을 적당히 변경함으로써 다양한 4HB비율의 P(3HB-co-4HB) 공중합체를 제조하였다.
- [0151] P(3HB-co-3HV) 공중합체는 ICI사의 Biopol(8.0몰% 3HV품과 12.0몰% 3HV품)을 사용하고, 또한, 3HV 리치의 P(3HB-co-3HV) 공중합체는 일본특허공개 H04-084890과 일본특허공개 H01-069622에 기재된 방법에 따라 배양법에 의해 제조하였다.
- [0152] 폴리글리콜산(PGA)은 주식회사BMG의 「PGA(MFR(240,10)=0.5-5.0g/10min)」를, 폴리L-유산(PLLA)은 주식회사BMG의 「PLLA(Mw 47만)」를, 폴리카프로락톤(PCL)은 Ingevity사의 「Capa6800(Mw 8만)」을,
- [0153] 글리콜산과 L-유산의 공중합체는 주식회사BMG의 「PGLA(90:10)(글리콜산 88.5몰%:L-유산 11.5몰%, MFR(240,10)=2.75)」를 사용하였다.
- [0154] 폴리-p-디옥사논(PPDO)은 주식회사BMG의 「PPDO」를 사용하였다.
- [0155] 폴리부틸렌석시네이트(PBS)는, 미쯔비시화학주식회사제 「BioPBS(등록상표) FZ91PB(MFR190,10)=5g/10min)」를, 폴리부틸렌석시네이트아디페이트는 미쯔비시화학주식회사제 「BioPBS(등록상표) FD92PB(MFR190,10)=4g/10min)」를 사용하였다.
- [0156] 균체로부터의 PHA의 추출방법은 이미 공지된 바와 같이, 클로로포름을 비롯한 할로젠화탄화수소용매를 이용하여 추출하고, 헥산이나 메탄올과 같은 비용매로 석출시키는 용매추출법을 이용할 수도 있고, 일본특허공개 H04-061638, 일본특허공개 H07-177894, W02004/029266에 기재가 있는 바와 같이, 수계 추출법을 이용할 수도 있다.
- [0157] 열가소성 고분자의 분석방법을 위한 각종 평가방법과 용융압출방법에 대하여 서술한다.
- [0158] (1) 열가소성 고분자의 분자량 측정
- [0159] [PHA 분자량 측정(겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)법)]
- [0160] PHA 분자량의 측정은 이하와 같이 겔 퍼미에이션 크로마토그래피법에 의해 행하였다.
- [0161] PHA가 약 0.5mg/ml가 되도록 클로로포름을 첨가하고, 60℃에서 4시간 용해시킨 후, 실온으로 되돌리고, 구멍직경 0.2 μm의 PTFE 필터로 여과하여 불용물을 제거하고, 측정샘플로 하였다. GPC조건은 이하와 같다.
- [0162] 장치: 시마즈제작소제 HPLC Prominence 시스템
- [0163] 칼럼: 쇼와전공제 Shodex K-806L(2개 직렬)
- [0164] 칼럼온도: 40℃
- [0165] 이동상: 클로로포름(1ml/min)
- [0166] 검출기: RI(40℃)
- [0167] 스탠더드: Shodex 폴리스티렌 분자량 스탠더드(687만~1270)
- [0168] 주입량: 60 μl
- [0169] 분석시간: 30분
- [0170] (2) 열가소성 고분자의 유출개시온도 측정
- [0171] [플로우테스터에 의한 열가소성 고분자의 유출개시온도 측정]
- [0172] 열가소성 고분자를 플로우테스터 CFT-500D형(Capillary Rheometer Flowtester, (주)시마즈제작소제) 혹은 CFT-500EX((주)시마즈제작소제)를 사용하여 측정한다. 측정에 사용하는 샘플양은, 펠릿상, 분말상, 필름상 등의 열가소성 고분자가 약 1.2g 정도이며, 실린더에 충전하여 측정한다. 분말상의 고분자를 사용하는 경우에는 적절한 조립기(造粒器), 프레스기를 사용하여 성형해서 실린더에 충전할 수도 있다. 다이(노즐)는 직경 1.0mm, 두께 1.0mm인 것을 사용하고, 5kg의 압출하중을 가하여, 초기설정온도 30℃~140℃(고분자의 종류와 용점에 따라 적절히 선택한다)에서 예열시간 240초 후, 3℃/분의 속도로 130~260℃(고분자의 종류와 용점에 따라 적절히 선택한다)까지 등속승온했을 때의 스트로크길이(mm)와 온도의 곡선을 구한다. 온도상승에 수반하여, 열가소성 고

분자가 가열되고, 다이로부터 폴리머가 유출되기 시작한다. 이때의 온도를 유출개시온도로 한다.

- [0173] (3) 열가소성 고분자의 용융거동 측정
- [0174] [시차주사열량계(DSC)에 의한 열적 성질의 측정]
- [0175] 폴리하이드록시알카노에이트류를 비롯한 열가소성 고분자의 용융거동은, 시차주사열량계(Rigaku, Thermo plus EVO DSC8230)를 이용하여 측정하였다. 측정분위기는 질소(30ml/분)로 하고, 30℃로부터 130~260℃(고분자의 종류와 용점에 따라 적절히 선택한다)까지 20℃/분으로 승온하였다. 샘플은 1mg 전후로 하고, 알루미늄제의 샘플 팬을 사용하였다. 온도 교정(校正)에는 인듐을 사용하였다.
- [0176] 용해피크가 샤프한 경우에는, JIS-K7121에 준거하고, 용해피크의 보외 용해종료온도는, 피크종료 전의 최대경사의 점에서 그은 접선과 피크 후의 베이스라인의 교점의 온도로 하는데(Rigaku, Thermo plus EVO 소프트웨어에 의해 인식시킨다), 용해피크 형상이 복수 중첩되어 있는 경우에는, 보다 고온측의 피크에 대하여 매뉴얼로 접선을 다시 그어, 베이스라인과의 교점을 보외 용해종료온도로 하였다.
- [0177] (4) 열가소성 고분자의 부분용융압출 및 용융압출
- [0178] [플로우테스터를 이용한 일정 온도에 의한 용융방사]
- [0179] 플로우테스터 CFT-500D형((주)시마즈제작소제) 혹은 CFT-500EX((주)시마즈제작소제)를 사용하여 용융압출방사를 행하였다.
- [0180] <각종 분석결과>
- [0181] 4HB함유 PHA 공중합체의 DSC와 CFT(캐필러리 플로우테스터: Capillary Flowtester)의 측정결과를 하기 표 1에 나타낸다.

[0182] [표 1]

표1 4HB함유 PHA 공중합체의 부분용융방사 상황과 가온상태변화의 거동

	샘플 No.	실시예 비교예	조성	CFT 유출개시 온도 [°C]	DSC1st 피크의 보외 용해종료 온도 [°C]	DSC1st 피크의 베이스 라인 도달온도 [°C]	부분 용융 압출의 가부	부분용융 압출 가능온도 [°C]
도 1	S1	비교예 1	3HB100 몰 %	181.0	179.7	188.7	불가	-
도 2	S2	실시예 1	4HB11.8 몰 %	131.3	158.7	167.0	가능	131.3~ 158.7
도 3	S3	실시예 2	4HB13.1 몰 %	125.1	135.1	155.0	가능	125.1~ 135.1
도 4	S4	실시예 3	4HB14.7 몰 %	113.9	140.9	144.7	가능	113.9~ 140.9
도 5	S5	실시예 4	4HB15.3 몰 %	109.4	130.2 168.9	172.6	가능	109.4~ 168.9
도 6	S6	실시예 5	4HB15.3 몰 %	113.8	145.6	161.1	가능	113.8~ 145.6
도 7	S7	실시예 6	4HB16.0 몰 %	94.0	105.8, 175.9	178.2	가능	94.0~ 175.9
도 8	S8	실시예 7	4HB17.8 몰 %	96.2	107.3, 175.6	177.6	가능	96.2~ 175.6
도 9	S9	실시예 8	4HB17.9 몰 %	131.3	146.0	151.7	가능	131.3~ 146.0
도 10	S10	실시예 9	4HB28.7 몰 %	109.5	55.9, 166.7	170.3	가능	109.5~ 166.7
도 11	S11	실시예 10	4HB32.9 몰 %	123.1	55.9, 88.1, 144.7	151.4	가능	123.1~ 144.7
도 12	S12	비교예 2	4HB74.6 몰 %	94.6	64.1	72.1	불가	...

[0183]

[0184] <비교예 1> 샘플 S1

[0185] Mw 94만의 P(3HB)(샘플 S1로 한다)를 플로우테스터(CFT)와 DSC로 분석하였다. CFT 유출개시온도는 181.0°C이고, DSC에 의한 결정용해피크의 폭은 약 140~189°C였다. 결정용해피크 정점은 175.0°C이고, DSC 보외 용해종료온도는 179.7°C, 용점피크가 베이스라인에 도달하는 온도는 188.7°C였다. CFT 유출개시온도보다 DSC 보외 용해종료온도가 낮고, 완전용융상태가 아니면 유출되지 않는 것이 판명되었다. 즉, DSC 보외 용해종료온도 이하의 온도에서는 유출되지 않고, 부분용융압출은 할 수 없었다. 도 1에 CFT와 DSC의 측정결과를 나타내었다.

[0186] <실시예 1> 샘플 S2

[0187] Mw 116만의 P(3HB-co-11.8몰% 4HB)(샘플 S2로 한다)를 CFT와 DSC로 분석하였다. CFT 유출개시온도는 131.3°C이고, DSC에 의한 결정용해피크의 폭은 약 80~167°C였다. 결정용해피크 정점은 95.2°C와 141.8°C이고, DSC 보외 용해종료온도는 158.7°C, 용점피크가 베이스라인에 도달하는 온도는 167.0°C였다. CFT 유출개시온도보다

DSC 보의 용해종료온도가 높으며, 131.3 이상 158.7℃ 미만의 범위에서 부분용융압출할 수 있는 것이 판명되었다. 도 2에 CFT와 DSC의 측정결과를 나타내었다.

[0188] 부분용융이 가능한 온도로서 135℃(실시에 11), 150℃(실시에 12), 거의 용융해 있는 온도로서 170℃(비교예 3), 180℃(비교예 4)에서 용융방사를 행하였다.

[0189] 용융방사 전의 Mw는 116만이었다는 것에 반해, 135℃에서의 부분용융방사 후의 Mw는 110만, 150℃에서의 부분용융방사 후의 Mw는 108만이고, 170℃에서의 용융방사 후의 Mw는 72만이고, 180℃에서의 용융방사 후의 Mw는 46만이었다. 각각의 온도에서의 용융방사 후의 분자량Mw의 잔존율은 용융방사 전의 분자량Mw 116만을 100%로 하면, 135℃에서 95%, 150℃에서 93%인 것에 반해 170℃에서는 62%, 180℃에서는 39%이며, 보다 저온에서 방사할 수 있는 것은 분자량 저하의 억제에 효과적인 것이 명확해졌다. 특히 완전용융상태가 아닌 135℃나 150℃에서의 부분용융방사에서는 분자량 저하 억제가 현저하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.

[0190] 또한, 135℃, 150℃에서의 부분 용융압출방사에서는, 170℃, 180℃의 용융압출방사에서 보이는 바와 같은 방사 직후의 폴리머의 점착성이 억제되어 교착하지 않고, 실온에서 30분~1시간 정도의 결정화시간을 취하는 일 없이, 권취나 연신으로 옮겨갈 수 있었다. 즉, 부분 용융압출방사에 의해, 결정화시간을 단축하고, 고분자의 용융가공성을 개선하고, 생산성을 향상시킬 수 있는 것이 나타났다.

[0191] [표 2]

표2 샘플 S2(P(3HB-co-11.8몰% 4HB))의 각 온도에 따른 용융압출 전후의 용융상태와 용융압출 후의 분자량Mw의 변화

샘플 No.	실시에 비교예	부분용융압출 가능온도 [℃]	용융압출 온도 [℃]	용융상태	용융압출 전후 Mw	Mw 잔존율*3 [%]
S2		131.3~158.7	미용융	미용융	116 만*1	100
S2	실시에 1 1	131.3~158.7	135.0	부분용융	110 만*2	95
S2	실시에 1 2	131.3~158.7	150.0	부분용융	108 만*2	93
S2	비교예 3	131.3~158.7	170.0	용융	72 만*2	62
S2	비교예 4	131.3~158.7	180.0	용융	46 만*2	39

\*1 용융압출 전의 Mw

\*2 용융압출 후의 Mw

\*3 Mw 잔존율:

$$[\text{용융압출 후의 중량평균분자량(Mw)} \div \text{용융압출 전의 중량평균분자량(Mw)}] \times 100$$

[0192]

<실시에 2> 샘플 S3

[0193]

[0194] Mw 100만의 P(3HB-co-13.1몰% 4HB)(샘플 S3으로 한다)를 CFT와 DSC로 분석하였다. CFT 유출개시온도는 125.1℃이고, DSC에 의한 결정용해피크의 폭은 약 49~144℃였다. 결정용해피크 정점은 63.7℃와 114.8℃이고, DSC 보의 용해종료온도는 135.1℃, 용점피크가 베이스라인에 도달하는 온도는 155.0℃였다. CFT 유출개시온도보다 DSC 보의 용해종료온도가 높으며, 125.1 이상 135.1℃ 미만의 범위에서 부분용융압출할 수 있는 것이 판명되었다. 도 3에 CFT와 DSC의 측정결과를 나타내었다.

[0195] 부분용융이 가능한 온도로서 126℃(실시에 13), 130℃(실시에 14), 135℃(실시에 15), 거의 용융해 있는 온도로서 150℃(비교예 5), 160℃(비교예 6), 170℃(비교예 7)에서 용융방사를 행하였다.

[0196] 용융방사 전의 Mw는 100만이었다는 것에 반해, 126℃에서의 부분용융방사 후의 Mw는 95만, 130℃에서의 부분용융방사 후의 Mw는 97만, 135℃에서의 부분용융방사 후의 Mw는 97만, 140℃에서의 부분용융방사 후의 Mw는 92만, 150℃에서의 용융방사 후의 Mw는 82만, 160℃에서의 용융방사 후의 Mw는 65만이고, 170℃에서의 용융방사 후의 Mw는 54만이었다. 각각의 온도에서의 용융방사 후의 분자량Mw의 잔존율은 용융방사 전의 분자량Mw 100만을 100%로 하면, 126℃에서 95%, 130℃에서 97%, 135℃에서 97%, 150℃에서 82%, 160℃에서 65%인 것에 반해 170℃에서는 53%이며, 보다 저온에서 방사할 수 있는 것, 특히 부분용융상태가 가능한 저온에서 방사할 수 있는 것은 분자량 저하의 억제에 효과적인 것이 명확해졌다. 특히 완전용융상태가 아닌 것이 명확한 135℃ 이하에서의 부분용융방사에서는 분자량 저하 억제가 현저하였다.

[0197] 결과를 표 3에 나타내었다.

[0198] 170℃의 용융방사에서는, 압출된 폴리머의 점착성이 강하여, 교착이 보이고, 권취 후에 고화된 폴리머는 해서할 수 없었다. 한편으로 135℃ 이하에서 부분 용융압출방사한 실에서는 점착성이 거의 보이지 않고, 방사 직후에 교착하지 않고 권취나 연신이 가능하였다. 즉, 부분 용융압출방사에 의해, 결정화시간을 단축하고, 고분자의 용융가공성을 개선하고, 생산성을 향상시킬 수 있는 것이 나타났다.

[0199] [표 3]

표 3 샘플 S3(P(3HB-co-13.1몰% 4HB))의 각 온도에 따른 용융압출 전후의 용융상태와 용융압출 후의 분자량Mw의 변화

샘플 No.	실시예 비교예	부분용융압출 가능온도 [°C]	용융압출 온도 [°C]	용융상태	용융압출 전후 Mw	잔존율*3 [%]
S3		125.1~135.1	미용융	미용융	100만*1	100
S3	실시예 1 3	125.1~135.1	126.0	부분용융	95만*2	95
S3	실시예 1 4	125.1~135.1	130.0	부분용융	97만*2	97
S3	실시예 1 5	125.1~135.1	135.0	부분용융	97만*2	97
S3	비교예 5	125.1~135.1	150.0	용융	82만*2	82
S3	비교예 6	125.1~135.1	160.0	용융	65만*2	65
S3	비교예 7	125.1~135.1	170.0	용융	54만*2	53

\*1 용융압출 전의 Mw

\*2 용융압출 후의 Mw

\*3 Mw 잔존율:

[용융압출 후의 중량평균분자량(Mw)÷용융압출 전의 중량평균분자량(Mw)]×100

[0200]

[0201] <실시예 3> 샘플 S4

[0202] Mw 90만의 P(3HB-co-14.7몰% 4HB)(샘플 S4로 한다)를 CFT와 DSC로 분석하였다. CFT 유출개시온도는 113.9℃이고, DSC에 의한 결정용해피크의 폭은 약 88~145℃였다. 결정용해피크 정점은 93.6℃이고, DSC 보외 용해종료온도는 140.9℃, 용점피크가 베이스라인에 도달하는 온도는 144.7℃였다. CFT 유출개시온도보다 DSC 보외 용해종료온도가 높으며, 113.9 이상 140.9℃ 미만의 범위에서 부분용융압출할 수 있는 것이 판명되었다. 도 4에 CFT와 DSC의 측정결과를 나타내었다.

[0203] 부분용융이 가능한 온도로서 115℃(실시예 16), 130℃(실시예 17), 140℃(실시예 18), 거의 용융해 있는 온도로서 170℃(비교예 8)에서 용융방사를 행하였다.

[0204] 용융방사 전의 Mw는 90만이었던 것에 반해, 115℃에서의 부분용융방사 후의 Mw는 89만, 130℃에서의 부분용융방사 후의 Mw는 84만, 140℃에서의 용융방사 후의 Mw는 87만, 150℃에서의 용융방사 후의 Mw는 87만이고, 170℃에서의 용융방사 후의 Mw는 55만이었다. 각각의 온도에서의 용융방사 후의 분자량Mw의 잔존율은 용융방사 전의 분자량Mw 90만을 100%로 하면, 115℃에서 99%, 130℃에서 94%, 140℃에서 97%인 것에 반해 170℃에서는 61%이며, 보다 저온에서 방사할 수 있는 것은 분자량 저하의 억제에 효과적인 것이 명확해졌다. 특히 140℃ 이하에서의 부분용융상태에서의 저온 부분용융방사에서는 분자량 저하 억제가 현저하였다. 결과를 표 4에 나타내었다.

[0205] 170℃의 용융방사에서는, 압출된 폴리머의 점착성이 강하여 교착이 보이고, 권취 후에 고화된 폴리머는 해서할 수 없었다. 한편으로 140℃ 이하에서 부분 용융압출방사한 실에서는 점착성이 거의 보이지 않고, 방사 직후에 교착하지 않고 권취나 연신이 가능하였다. 즉, 부분 용융압출방사에 의해, 결정화시간을 단축하고, 고분자의 용융가공성을 개선하고, 생산성을 향상시킬 수 있는 것이 나타났다.

[0206] [표 4]

표 4 샘플 S4(P(3HB-co-14.7몰% 4HB))의 각 온도에 따른 용융압출 전후의 용융상태와 용융압출 후의 분자량Mw의 변화

샘플 No.	실시에 비교예	부분용융압출 가능온도 [°C]	용융압출 온도 [°C]	용융상태	용융압출 전후 Mw	Mw 잔존율*3 [%]
S4		113.9~140.9	미용융	미용융	90 만*1	100
S4	실시에 1 6	113.9~140.9	115.0	부분용융	89 만*2	99
S4	실시에 1 7	113.9~140.9	130.0	부분용융	84 만*2	94
S4	실시에 1 8	113.9~140.9	140.0	부분용융	87 만*2	97
S4	비교예 8	113.9~140.9	170.0	용융	55 만*2	61

\*1 용융압출 전의 Mw

\*2 용융압출 후의 Mw

\*3 Mw 잔존율:

[용융압출 후의 중량평균분자량(Mw)÷용융압출 전의 중량평균분자량(Mw)]×100

[0207]

[0208]

<실시에 4> 샘플 S5

[0209]

Mw 75만의 P(3HB-co-15.3몰% 4HB)(샘플 S5로 한다)를 CFT와 DSC로 분석하였다. CFT 유출개시온도는 109.4°C이고, DSC에 의한 결정용해피크의 폭은 약 58~170°C였다. 결정용해피크 정점은 65.5, 92.7, 110.0, 164.3°C이고, DSC 보의 용해종료온도는 80.0, 109.0, 130.2, 168.9°C, 용점피크가 베이스라인에 도달하는 온도는 172.6°C였다. CFT 유출개시온도보다 DSC 보의 용해종료온도가 높으며, 109.4 이상 168.9°C 미만의 범위에서 부분용융압출할 수 있는 것이 판명되었다. 도 5에 CFT와 DSC의 측정결과를 나타내었다.

[0210]

부분용융이 가능한 온도로서 115°C(실시에 19), 120°C(실시에 20), 125°C(실시에 21)에서 용융방사를 행하였다.

[0211]

용융방사 전의 Mw는 75만이었던 것에 반해, 115°C, 120°C, 125°C에서의 부분용융방사 후의 Mw는 모두 75만이였다. 150°C를 대폭 하회하는 온도에서의 부분용융상태에서 방사할 수 있는 것은 분자량 저하의 억제에 효과적인 것이 명확해졌다. 결과를 표 5에 나타내었다.

[0212]

125°C 이하에서 부분 용융압출방사한 실에서는 점착성이 거의 보이지 않고, 방사 직후에 교착하지 않고 권취나 연신이 가능하였다. 즉, 부분 용융압출방사에 의해, 결정화시간을 단축하고, 고분자의 용융가공성을 개선하고, 생산성을 향상시킬 수 있는 것이 나타났다.

[0213]

[표 5]

표 5 샘플 S5(P(3HB-co-15.3몰% 4HB))의 각 온도에 따른 용융압출 전후의 용융상태와 용융압출 후의 분자량Mw의 변화

샘플 No.	실시에 비교예	부분용융압출 가능온도 [°C]	용융압출 온도 [°C]	용융상태	용융압출 전후 Mw	Mw 잔존율*2 [%]
S5		109.4~168.9	미용융	미용융	75 만*1	100
S5	실시에 1 9	109.4~168.9	115.0	부분용융	75 만*2	99
S5	실시에 2 0	109.4~168.9	120.0	부분용융	75 만*2	100
S5	실시에 2 1	109.4~168.9	125.0	부분용융	75 만*2	100

\*1 용융압출 전의 Mw

\*2 용융압출 후의 Mw

\*3 Mw 잔존율:

[용융압출 후의 중량평균분자량(Mw)÷용융압출 전의 중량평균분자량(Mw)]×100

[0214]

[0215]

<실시에 5> 샘플 S6

[0216] Mw 71만의 P(3HB-co-15.3몰% 4HB)(샘플 S6으로 한다)를 CFT와 DSC로 분석하였다. CFT 유출개시온도는 113.8℃이고, DSC에 의한 결정융해피크의 폭은 약 81~155℃였다. 결정융해피크 정점은 91.2℃이고, DSC 보의 융해종료온도는 145.6℃, 용점피크가 베이스라인에 도달하는 온도는 161.1℃였다. CFT 유출개시온도보다 DSC 보의 융해종료온도가 높으며, 113.8 이상 145.6℃ 미만의 범위에서 부분용융압출할 수 있는 것이 판명되었다. 도 6에 CFT와 DSC의 측정결과를 나타내었다.

[0217] 거의 용융해 있는 온도로서 160℃(비교예 9), 170℃(비교예 10)에서 용융방사를 행하였다.

[0218] 용융방사 전의 Mw는 71만이었던 것에 반해, 160℃에서의 용융방사 후의 Mw는 48만, 170℃에서의 용융방사 후의 Mw는 31만이고, 부분용융상태가 아닌 160℃나 170℃에서의 고온에서의 용융방사에서는 분자량 저하를 피하기 어려운 것이 판명되었다. 결과를 표 6에 나타내었다.

[0219] 160℃, 170℃의 용융방사로 압출된 폴리머에는 점착성이 강하게 보이고, 연신하기 위해서는 실온에서 30분 내지 1시간 정도의 결정고화시간이 필요하였다.

[0220] [표 6]

표 6 샘플 S6(P(3HB-co-15.3몰% 4HB))의 각 온도에 따른 용융압출 전후의 용융상태와 용융압출 후의 분자량Mw의 변화

샘플 No.	실시에 비교예	부분용융압출 가능온도 [°C]	용융압출 온도 [°C]	용융상태	용융압출 전후 Mw	Mw 잔존율 <sup>*3</sup> [%]
S6		113.8~145.6	미용융	미용융	71 <sup>*1</sup>	100
S6	비교예 9	113.8~145.6	160.0	용융	48 <sup>*2</sup>	68
S6	비교예 10	113.8~145.6	170.0	용융	31 <sup>*2</sup>	43

\*1 용융압출 전의 Mw

\*2 용융압출 후의 Mw

\*3 Mw 잔존율:

[용융압출 후의 중량평균분자량(Mw)÷용융압출 전의 중량평균분자량(Mw)]×100

[0221]

[0222] <실시에 6> 샘플 S7

[0223] Mw 62만의 P(3HB-co-16.0몰% 4HB)(샘플 S7로 한다)를 CFT와 DSC로 분석하였다. CFT 유출개시온도는 94.0℃이고, DSC에 의한 결정융해피크의 폭은 약 57~178℃였다. 결정융해피크 정점은 99.4℃이고, 메인의 용융피크의 DSC 보의 융해종료온도는 105.8℃, 메인 용융피크에 이은 완만한 용융피크의 DSC 보의 융해종료온도는 139.7℃, 고온측의 용융피크의 DSC 보의 융해종료온도는 175.9℃, 용점피크가 베이스라인에 도달하는 온도는 178.2℃였다. CFT 유출개시온도보다 DSC 보의 융해종료온도가 높으며, 94.0 이상 175.9℃ 미만의 범위에서 부분용융압출할 수 있는 것이 판명되었다. 도 7에 CFT와 DSC의 측정결과를 나타내었다.

[0224] 부분용융이 가능한 온도로서 130℃(실시에 22), 160℃(실시에 23)에서 용융방사를 행하였다.

[0225] 용융방사 전의 Mw는 62만이었던 것에 반해, 130℃에서의 부분용융방사 후의 Mw는 61만, 160℃에서의 부분용융방사 후의 Mw는 50만, 170℃에서의 용융방사 후의 Mw는 44만이었다. 각각의 온도에서의 용융방사 후의 분자량Mw의 잔존율은 용융방사 전의 분자량Mw 62만을 100%로 하면, 130℃에서 98%, 160℃에서 81%인 것에 반해 170℃에서는 71%였다. DSC로 고온부분(172℃ 부근)에서 용융하는 결정이 일부 혼입되어 있는 샘플 S7과 같은 경우에는, 160, 170℃에 있어서도 일부의 결정이 용융하지 않고 남아 있는 부분용융상태라고 생각되는데, PHA의 용융온도로는 상대적으로 높은 온도이기 때문에 분자량 저하가 보이고 있다. 130℃로 저온에서 용융방사한 경우에는 분자량 저하 억제는 명백하며, 보다 저온에서 방사할 수 있는 것은 분자량 저하의 억제에 효과적인 것을 확인할 수 있었다.

[0226] [표 7]

표 7 샘플 S7(P(3HB-co-16.0몰% 4HB))의 각 온도에 따른 용융압출 전후의 용융상태와 용융압출 후의 분자량Mw의 변화

샘플 No.	실시예 비교예	부분용융압출 가능온도 [°C]	용융압출 온도 [°C]	용융상태	용융압출 전후 Mw	Mw 잔존율 <sup>*3</sup> [%]
S7		94.0~175.9	미용융	미용융	62 만 <sup>*1</sup>	100
S7	실시예 2 2	94.0~175.9	130.0	부분용융	61 만 <sup>*2</sup>	98
S7	실시예 2 3	94.0~175.9	160.0	부분용융	50 만 <sup>*3</sup>	81

\*1 용융압출 전의 Mw

\*2 용융압출 후의 Mw

\*3 Mw 잔존율:

[용융압출 후의 중량평균분자량(Mw)÷용융압출 전의 중량평균분자량(Mw)]×100

[0227]

[0228]

<실시예 7> 샘플 S8

[0229]

Mw 58만의 P(3HB-co-17.8몰% 4HB)(샘플 S8로 한다)를 CFT와 DSC로 분석하였다. CFT 유출개시온도는 96.2°C이고, DSC에 의한 결정용해피크의 폭은 약 43~177°C였다. 결정용해피크 정점은 47.5°C와 100.6°C이고, 166.6°C에도 3HB 리치 결정 유래로 생각되는 작은 용융피크의 정점이 있었다. 메인의 용융피크의 DSC 보외 용해종료온도는 107.3°C, 메인 용융피크에 이은 완만한 용융피크의 DSC 보외 용해종료온도는 142.1°C, 고온측의 용융피크의 DSC 보외 용해종료온도는 175.6°C, 용점피크가 베이스라인에 도달하는 온도는 177.6°C였다. CFT 유출개시온도보다 DSC 보외 용해종료온도가 높으며, 96.2 이상 175.6°C 미만의 범위에서 부분용융압출할 수 있는 것이 판명되었다. 도 8에 CFT와 DSC의 측정결과를 나타내었다.

[0230]

<실시예 8> 샘플 S9

[0231]

Mw 63만의 P(3HB-co-17.9몰% 4HB)(샘플 S9로 한다)를 CFT와 DSC로 분석하였다. CFT 유출개시온도는 131.3°C이고, DSC에 의한 결정용해피크의 폭은 약 90~149°C였다. 결정용해피크 정점은 116.9°C와 131.7°C이고, DSC 보외 용해종료온도는 146.0°C, 용점피크가 베이스라인에 도달하는 온도는 151.7°C였다. CFT 유출개시온도보다 DSC 보외 용해종료온도가 높으며, 131.3 이상 146.0°C 미만의 범위에서 부분용융압출할 수 있는 것이 판명되었다. 도 9에 CFT와 DSC의 측정결과를 나타내었다.

[0232]

<실시예 9> 샘플 S10

[0233]

Mw 105만의 P(3HB-co-28.7몰% 4HB)(샘플 S10으로 한다)를 CFT와 DSC로 분석하였다. CFT 유출개시온도는 109.5°C이고, DSC에 의한 결정용해피크의 폭은 약 39~167°C였다. 결정용해피크 정점은 47.0°C와 164.0°C이고, DSC 보외 용해종료온도는 55.9°C와 166.7°C, 용점피크가 베이스라인에 도달하는 온도는 170.3°C였다. 고온측의 용융피크는, 3HB 리치의 PHA가 약간 블렌드되어 생합성된 결과 생긴 피크일 가능성도 있는데, CFT 유출개시온도보다 DSC 보외 용해종료온도가 높으며, 109.5 이상 166.7°C 미만의 범위에서 결정 성분은 잔존하고 있는 것으로 생각되고, 이 범위에서는 부분용융압출할 수 있는 것이 판명되었다. 도 10에 CFT와 DSC의 측정결과를 나타내었다.

[0234]

<실시예 10> 샘플 S11

[0235]

Mw 104만의 P(3HB-co-32.9몰% 4HB)(샘플 S11로 한다)를 CFT와 DSC로 분석하였다. CFT 유출개시온도는 123.1°C이고, DSC에 의한 결정용해피크의 폭은 약 40~148°C였다. 결정용해피크 정점은 44.8°C, 79.1°C와 123.8°C이고, DSC 보외 용해종료온도는 55.9°C, 88.1°C와 144.7°C, 용점피크가 베이스라인에 도달하는 온도는 151.4°C였다. CFT 유출개시온도보다 DSC 보외 용해종료온도가 높으며, 123.1 이상 144.7°C 미만의 범위에서 부분용융압출할 수 있는 것이 판명되었다. 도 11에 CFT와 DSC의 측정결과를 나타내었다.

[0236]

<비교예 2> 샘플 S12

[0237]

Mw 111만의 P(3HB-co-74.6몰% 4HB)(샘플 S12로 한다)를 CFT와 DSC로 분석하였다. CFT 유출개시온도는 94.6°C이고, DSC에 의한 결정용해피크의 폭은 약 39~72°C였다. 결정용해피크 정점은 58.7°C이고, DSC 보외 용해종료

온도는 64.1℃, 용점피크가 베이스라인에 도달하는 온도는 72.1℃였다. CFT 유출개시온도보다 DSC 보의 용해종료온도가 낮으며, 94.6℃ 이상의 완전용융상태가 아니면 유출되지 않는 것이 판명되었다. 도 12에 CFT와 DSC의 측정결과를 나타내었다.

[0238] 3HV함유 PHA 공중합체의 DSC와 CFT의 측정결과를 하기 표 8에 나타낸다.

[0239] [표 8]

표 8 3HV함유 PHA 공중합체의 부분용융방사 상황과 가온상태변화의 거동

	샘플 No.	실시에 비교예	조성	CFT 유출 개시 온도 [℃]	DSC1st 피크의 보의 용해종료 온도 [℃]	DSC1st 피크의 베이스라인 도달온도 [℃]	부분 용융 압출의 가부	부분용융 압출 가능온도 [℃]
도 1	S1	비교예 1	3HB100 몰 %	181.0	179.7	188.7	불가	-
도 1 3	S13	실시에 24	3HV8.0 몰 %	151.6	164.9	173.9	가능	151.6~164.9
도 1 4	S14	실시에 25	3HV12.0 몰 %	140.4	156.7	165.7	가능	140.4~156.7
도 1 5	S15	실시에 26	3HV35.5 몰 %	85.1	106.0, 173.0	174.6	가능	85.1~173.0
도 1 6	S16	실시에 27	3HV48.2 몰 %	83.8	94.8, 173.7	177.7	가능	83.8~173.7
도 1 7	S17	실시에 28	3HV61.5 몰 %	84.5	97.5, 173.2	178.5	가능	84.5~173.2
도 1 8	S18	실시에 29	3HV73.2 몰 %	91.1	101.3, 174.3	178.2	가능	91.1~174.3

[0240]

[0241] <실시에 24> 샘플 S13

[0242] Mw 46만의 P(3HB-co-8.0몰% 3HV)(샘플 S13으로 한다)를 CFT와 DSC로 분석하였다. CFT 유출개시온도는 151.6℃이고, DSC에 의한 결정용해피크의 폭은 약 125~174℃였다. 결정용해피크 정점은 152.1℃이고, DSC 보의 용해종료온도는 164.9℃, 용점피크가 베이스라인에 도달하는 온도는 173.9℃였다. CFT 유출개시온도보다 DSC 보의 용해종료온도가 높으며, 151.6 이상 164.9℃ 미만의 범위에서 부분용융압출할 수 있는 것이 판명되었다. 도 13에 CFT와 DSC의 측정결과를 나타내었다.

[0243] 부분용융이 가능한 온도로서 160℃(실시에 30), 거의 용융해 있는 온도로서 175℃(비교예 11), 185℃(비교예 12)에서 용융방사를 행하였다.

[0244] 용융방사 전의 Mw는 46만이었던 것에 반해, 160℃에서의 용융방사 후의 Mw는 45만, 175℃에서의 용융방사 후의 Mw는 39만, 185℃에서의 용융방사 후의 Mw는 36만이고, 각각의 온도에서의 용융방사 후의 분자량Mw의 잔존율은 용융방사 전의 분자량Mw 46만을 100%로 하면, 160℃에서 97%인 것에 반해 175℃에서 86%, 185℃에서는 79%였다.

[0245] P(3HB-co-4HB) 공중합체뿐만 아니라, 다른 모노머유닛으로 이루어지는 P(3HB-co-3HV) 공중합체여도, 보다 저온에서의 용융방사에서는 분자량 저하를 억제하는 효과가 현저하였다. 결과를 표 9에 나타내었다.

[0246] 185℃의 용융방사에서는, 압출된 폴리머의 점착성이 강하여 교착이 보이고, 권취 후에 고화한 폴리머는 헤서할 수 없었다. 한편으로, 160℃에서 부분 용융압출방사한 실에서는 점착성이 거의 보이지 않고, 방사 직후에 교착하지 않고 권취나 연신이 가능하였다. 즉, 부분 용융압출방사에 의해, 결정화시간을 단축하고, 고분자의 용융 가공성을 개선하고, 생산성을 향상시킬 수 있는 것이 나타났다.

[0247] [표 9]

표 9 샘플 S13(P(3HB-co-8.0몰% 3HV))의 각 온도에 따른 용융압출 전후의 용융상태와 용융압출 후의 분자량Mw의 변화

샘플 No.	실시에 비교예	부분용융압출 가능온도 [°C]	용융압출 온도 [°C]	용융상태	용융압출 전후 Mw	Mw 잔존율*1 [%]
S 1 3		151.6~164.9	미용융	미용융	4 6 만*1	100
S 1 3	실시에 3 0	151.6~164.9	160.0	부분용융	4 5 만*2	9 7
S 1 3	비교예 1 1	151.6~164.9	175.0	용융	4 0 만*2	8 6
S 1 3	비교예 1 2	151.6~164.9	185.0	용융	3 6 만*2	7 9

\*1 용융압출 전의 Mw

\*2 용융압출 후의 Mw

\*3 Mw 잔존율:

[용융압출 후의 중량평균분자량(Mw)÷용융압출 전의 중량평균분자량(Mw)]×100

[0248]

[0249]

<실시에 25> 샘플 S14

[0250]

Mw 19만의 P(3HB-co-12.0몰% 3HV)(샘플 S14로 한다)를 CFT와 DSC로 분석하였다. CFT 유출개시온도는 140.4℃이고, DSC에 의한 결정용해피크의 폭은 약 124~166℃였다. 결정용해피크 정점은 144.9℃이고, DSC 보외 용해종료온도는 156.7℃, 용점피크가 베이스라인에 도달하는 온도는 165.7℃였다. CFT 유출개시온도보다 DSC 보외 용해종료온도가 높으며, 140.4 이상 156.7℃ 미만의 범위에서 부분용융압출할 수 있는 것이 판명되었다. 도 14에 CFT와 DSC의 측정결과를 나타내었다.

[0251]

부분용융이 가능한 온도로서 145℃(실시에 31), 150℃(실시에 32), 155℃(실시에 33), 거의 용융해 있는 온도로서 170℃(비교예 13)에서 용융방사를 행하였다.

[0252]

용융방사 전의 Mw는 19만이었던 것에 반해, 145℃, 150℃, 155℃에서의 용융방사 후의 Mw는 모두 19만, 170℃에서의 용융방사 후의 Mw는 16만이며, 각각의 온도에서의 용융방사 후의 분자량Mw의 잔존율은 용융방사 전의 분자량Mw 19만을 100%로 하면, 145℃에서 98%, 150℃에서 98%, 155℃에서 98%인 것에 반해 170℃에서는 83%였다.

[0253]

P(3HB-co-4HB) 공중합체뿐만 아니라, P(3HB-co-3HV) 공중합체여도, 보다 저온에서의 용융방사에서는 분자량 저하를 억제하는 효과가 현저하였다. 결과를 표 10에 나타내었다.

[0254]

170℃의 용융방사에서는, 압출된 폴리머의 점착성이 강하여 교착이 보이고, 권취 후에 고화한 폴리머는 헤서할 수 없었다. 한편으로 150℃ 이하에서 부분 용융압출방사한 실에서는 점착성이 거의 보이지 않고, 방사 직후에 교착하지 않고 권취나 연신이 가능하였다. 즉, 부분 용융압출방사에 의해, 결정화시간을 단축하고, 고분자의 용융가공성을 개선하고, 생산성을 향상시킬 수 있는 것이 나타났다.

[0255] [표 10]

표 10 샘플 S14(P(3HB-co-12.0몰% 3HV))의 각 온도에 따른 용융압출 전후의 용융상태와 용융압출 후의 분자량Mw의 변화

샘플 No.	실시예 비교예	부분용융압출 가능온도 [°C]	용융압출 온도 [°C]	용융상태	용융압출 전후 Mw	Mw 잔존율* <sub>3</sub> [%]
S 1 4		140.4~156.7	미용융	미용융	1 9 万 <sup>*1</sup>	100
S 1 4	실시예 3 1	140.4~156.7	145.0	부분용융	1 9 万 <sup>*2</sup>	98
S 1 4	실시예 3 2	140.4~156.7	150.0	부분용융	1 9 万 <sup>*2</sup>	98
S 1 4	실시예 3 3	140.4~156.7	155.0	부분용융	1 9 万 <sup>*2</sup>	98
S 1 4	비교예 1 3	140.4~156.7	170.0	용융	1 6 万 <sup>*2</sup>	83

\*1 용융압출 전의 Mw

\*2 용융압출 후의 Mw

\*3 Mw 잔존율:

[용융압출 후의 중량평균분자량(Mw)÷용융압출 전의 중량평균분자량(Mw)]×100

[0256]

[0257]

<실시예 26> 샘플 S15

[0258]

Mw 33만의 P(3HB-co-35.5몰% 3HV)(샘플 S15로 한다)를 CFT와 DSC로 분석하였다. CFT 유출개시온도는 85.1°C이고, DSC에 의한 결정용해피크의 폭은 약 45~173°C였다. 결정용해피크 정점은 89.0°C이고, 165.4°C에도 3HB 리치 결정 유래로 생각되는 작은 용융피크의 정점이 있었다. 메인의 용융피크의 DSC 보외 용해종료온도는 106.0°C, 고온측의 용융피크의 DSC 보외 용해종료온도는 173.0°C, 용점피크가 베이스라인에 도달하는 온도는 174.6°C였다. CFT 유출개시온도보다 DSC 보외 용해종료온도가 높으며, 85.1 이상 173.0°C 미만의 범위에서 부분용융압출할 수 있는 것이 판명되었다. 가령 3HB 리치 결정 유래로 생각되는 고온측의 작은 용융피크를 나타내는 성분이 혼입되어 있지 않다고 가정해도, 저온측의 용융피크의 보외 용해종료온도는 106.0°C이고, 그 경우에는 85.1 이상 106.0°C 미만의 범위에서 부분용융압출할 수 있는 것을 알 수 있다. 도 15에 CFT와 DSC의 측정결과를 나타내었다.

[0259]

<실시예 27> 샘플 S16

[0260]

Mw 83만의 P(3HB-co-48.2몰% 3HV)(샘플 S16으로 한다)를 CFT와 DSC로 분석하였다. CFT 유출개시온도는 83.8°C이고, DSC에 의한 결정용해피크의 폭은 약 50~178°C였다. 결정용해피크 정점은 75.0°C와 88.7°C이고, 165.7°C에도 3HB 리치 결정 유래로 생각되는 작은 용융피크의 정점이 있었다. 메인의 용융피크의 DSC 보외 용해종료온도는 94.8°C, 고온측의 용융피크의 DSC 보외 용해종료온도는 173.7°C, 용점피크가 베이스라인에 도달하는 온도는 177.7°C였다. CFT 유출개시온도보다 DSC 보외 용해종료온도가 높으며, 83.8 이상 173.7°C 미만의 범위에서 부분용융압출할 수 있는 것이 판명되었다. 가령 3HB 리치 결정 유래로 생각되는 고온측의 작은 용융피크를 나타내는 성분이 혼입되어 있지 않다고 가정해도, 저온측의 용융피크의 보외 용해종료온도는 94.8°C이고, 그 경우에는 83.8 이상 94.8°C 미만의 범위에서 부분용융압출할 수 있는 것을 알 수 있다. 도 16에 CFT와 DSC의 측정결과를 나타내었다.

[0261]

<실시예 28> 샘플 S17

[0262]

Mw 73만의 P(3HB-co-61.5몰% 3HV)(샘플 S17로 한다)를 CFT와 DSC로 분석하였다. CFT 유출개시온도는 84.5°C이고, DSC에 의한 결정용해피크의 폭은 약 56~178°C였다. 결정용해피크 정점은 90.5°C이고, 166.3°C에도 3HB 리치 결정 유래로 생각되는 작은 용융피크의 정점이 있었다. 메인의 용융피크의 DSC 보외 용해종료온도는 97.5°C, 고온측의 용융피크의 DSC 보외 용해종료온도는 173.2°C, 용점피크가 베이스라인에 도달하는 온도는 178.5°C였다. CFT 유출개시온도보다 DSC 보외 용해종료온도가 높으며, 84.5 이상 173.2°C 미만의 범위에서 부분용융압출할 수 있는 것이 판명되었다. 가령 3HB 리치 결정 유래로 생각되는 고온측의 작은 용융피크를 나타내는 성분이 혼입되어 있지 않다고 가정해도, 저온측의 용융피크의 보외 용해종료온도는 97.5°C이고, 그 경우에는 84.5 이상 97.5°C 미만의 범위에서 부분용융압출할 수 있는 것을 알 수 있다. 도 17에 CFT와 DSC의 측정결과를 나타내었다.

[0263]

<실시예 29> 샘플 S18

- [0264] Mw 73만의 P(3HB-co-73.2몰% 3HV)(샘플 S18로 한다)를 CFT와 DSC로 분석하였다. CFT 유출개시온도는 91.1℃이고, DSC에 의한 결정융해피크의 폭은 약 64~179℃였다. 결정융해피크 정점은 95.0℃이고, 166.9℃에도 3HB 리치 결정 유래로 생각되는 작은 용융피크의 정점이 있었다. 메인의 용융피크의 DSC 보외 융해종료온도는 101.3℃, 고온측의 용융피크의 DSC 보외 융해종료온도는 174.3℃, 용융피크가 베이스라인에 도달하는 온도는 178.2℃였다. CFT 유출개시온도보다 DSC 보외 융해종료온도가 높으며, 91.1 이상 174.3℃ 미만의 범위에서 부분용융압출할 수 있는 것이 판명되었다. 가령 3HB 리치 결정 유래로 생각되는 고온측의 작은 용융피크를 나타내는 성분이 혼입되어 있지 않다고 가정해도, 저온측의 용융피크의 보외 융해종료온도는 101.3℃이고, 그 경우에는 91.1 이상 101.3℃ 미만의 범위에서 부분용융압출할 수 있는 것을 알 수 있다. 도 18에 CFT와 DSC의 측정결과를 나타내었다.
- [0265] <부분용융상태의 해석>
- [0266] DSC의 승온과정에서 보이는 열가소성 고분자의 용융피크의 형상으로부터, 보외 융해종료온도보다 낮은 영역에서의 용융성형에서는 결정구조가 잔존하고 있다고 생각되고, 플로우테스터 승온법에서의 유출개시온도가 DSC의 보외 융해종료온도보다 낮은 경우에는, CFT 유출개시온도와 DSC 보외 융해종료온도 사이에서 용융성형은 부분용융상태에서의 성형이라고 생각된다. DSC의 승온과정에서의 폴리머의 결정구조변화를 광각X선회절(WAXD)을 사용하여 해석하였다.
- [0267] <참고예 1>
- [0268] 실시예 6, 22, 23에서 사용한 샘플 S7, P(3HB-co-16.0몰% 4HB) 2mg을 X선용의 캐필러리에 넣고, DSC를 측정할 수 있는 승온장치에 넣어, 승온속도 10℃/분으로 가열하면서, 광각X선을 촬영하였다. 광각X선은 2℃ 간격으로, 촬영시간 1초로 측정하였다. DSC 측정은, 약 50℃에서 200℃까지 행하였다. 그때의 DSC곡선과 광각X선 측정 회절도를 도 19에 나타내었다.
- [0269] DSC곡선에는 2개의 흡열(융해)피크가 관측되었다. 저온측의 흡열피크는, 두께가 얇은 라멜라결정의 융해피크라고 생각된다. 고온측의 흡열피크는, 두꺼운 라멜라결정의 융해피크라고 생각된다. 광각X선도에는, 명확한 결정의 존재를 나타내는 2개의 링패턴을 확인할 수 있었다. 저온측의 흡열피크를 넘어도, 2개의 결정 유래의 피크는 소멸되지 않은 점에서, 두께가 두꺼운 결정은 잔존하고 있는 것을 알 수 있다.
- [0270] 이 샘플은 실시예 6에서 나타낸 바와 같이 94.0 이상 175.9℃ 미만의 범위에서 부분용융압출이 가능하고, 실제로 그 범위 내인 130℃에서도 용융압출방사 가능하였다(실시예 22). 광각X선도로부터, 130℃에서도 결정 유래의 피크(링패턴)는 확인할 수 있었다. 따라서, 이 샘플을 이용한 130℃에서의 용융방사에서는, 모든 결정을 용융하고 있지 않은 상태, 요컨대 부분용융상태에서 방사가 가능한 것이 증명되었다.
- [0271] <참고예 2>
- [0272] 실시예 25, 31, 32, 33, 비교예 13에서 사용한 샘플 S14, P(3HB-co-12.0몰% 3HV) 2mg을 X선용의 캐필러리에 넣고, DSC를 측정할 수 있는 승온장치에 넣어, 승온속도 10℃/분으로 가열하면서, 광각X선을 촬영하였다. 광각X선은 2℃ 간격으로, 촬영시간 1초로 측정하였다. DSC 측정은, 약 50℃에서 200℃까지 행하였다. 그때의 DSC곡선과 광각X선 측정 회절도를 도 20에 나타내었다.
- [0273] 이쪽의 DSC곡선에는 흡열피크는 1개밖에 존재하지 않았다. 광각X선도에는, 명료한 2개의 결정 유래의 회절패턴을 관측할 수 있었다. 이 샘플은 실시예 25에서 나타낸 바와 같이 140.4 이상 156.7℃ 미만의 범위에서 부분용융압출이 가능하고, 실제로 그 범위 내인 145℃, 150℃, 155℃에서도 부분 용융압출방사 가능하였다(실시예 31, 32, 33). 도 21의 광각X선도의 4에서 나타낸 150℃에서의 회절패턴은, 150℃에서의 용융방사온도에서도 결정 유래의 패턴이 존재하고 있어, 모든 결정을 용융하고 있지 않은 상태, 요컨대 부분용융상태에서 방사가 가능한 것이 증명되었다. 보외 융해종료온도 156.7℃와 용융피크가 베이스라인에 도달하는 온도 165.7℃ 사이에 있는 160℃의 광각X선회절도(도 20의 5)에서도 약간이지만 결정 유래의 링패턴은 확인할 수 있는 점에서, 160℃에 있어서도 대부분의 결정은 용해하고 있으나, 매우 약간의 결정은 잔존하고 있다고 생각된다.
- [0274] 기타 생분해성 폴리머의 DSC와 CFT의 측정결과를 하기 표 11에 나타낸다.

[0275] [표 11]

표 11 기타 생분해성 폴리머의 부분용융방사 상황과 가온상태변화의 거동

	샘플 No.	실시에 비교예	조성	CFT 유출 개시온도 [°C]	DSC1st 피크의 보외 용해종료 온도 [°C]	DSC1st 피크의 베이스라인 도달온도 [°C]	부분용융 압출의 가부	부분용융 압출 가능온도 [°C]
도 21	S19	비교예 14	PGA	233.9	232.7	240.0	불가	-
도 22	S20	실시에 34	PLLA	193.6	198.4	204.4	가능	193.6~198.4
도 23	S21	실시에 35	GA88.5%, LA11.5%	203.5	212.6	220.8	가능	203.5~212.6
도 24	S22	실시에 36	PPDO	108.4	117.3	123.6	가능	108.4~117.3
도 25	S23	실시에 37	PBS	117.7	119.5	124.4	가능	117.7~119.5
도 26	S24	실시에 38	PBSA	87.3	94.5	98.4	가능	87.3~94.5
도 27	S25	비교예 15	PCL	69.3	63.7	70.4	불가	-

[0276]

[0277] <비교예 14> 샘플 S19(PGA)

[0278] 주식회사BMG의 폴리글리콜산(PGA)(샘플 S19로 한다)을 플로우테스터(CFT)와 DSC로 분석하였다. CFT 유출개시온도는 233.9°C이고, DSC에 의한 결정용해피크의 폭은 약 195~240°C였다. 결정용해피크 정점은 228.0°C이고, DSC 보외 용해종료온도는 232.7°C, 용점피크가 베이스라인에 도달하는 온도는 240.0°C였다. CFT 유출개시온도보다 DSC 보외 용해종료온도가 낮고, 완전용융상태가 아니면 유출되지 않는 것이 판명되었다. 도 21에 CFT와 DSC의 측정결과를 나타내었다.

[0279] <실시에 34> 샘플 S20(PLLA)

[0280] 주식회사BMG의 Mw 47만의 PLLA(샘플 S20으로 한다)를 CFT와 DSC로 분석하였다. CFT 유출개시온도는 193.6°C이고, DSC에 의한 결정용해피크의 폭은 약 155~204°C였다. 결정용해피크 정점은 193.6°C이고, DSC 보외 용해종료온도는 198.4°C, 용점피크가 베이스라인에 도달하는 온도는 204.4°C였다. CFT 유출개시온도보다 DSC 보외 용해종료온도가 높으며, 193.6 이상 198.4°C 미만의 범위에서 부분용융압출할 수 있는 것이 판명되었다. 도 22에 CFT와 DSC의 측정결과를 나타내었다.

[0281] <실시에 35> 샘플 S21(PGLA)

[0282] 주식회사BMG의 PGLA(샘플 S21로 한다)를 CFT와 DSC로 분석하였다. CFT 유출개시온도는 203.5°C이고, DSC에 의한 고온측의 결정용해피크의 폭은 약 190~221°C였다. 결정용해피크 정점은 207.3°C이고, DSC 보외 용해종료온도는 212.6°C, 용점피크가 베이스라인에 도달하는 온도는 220.8°C였다. CFT 유출개시온도보다 DSC 보외 용해종료온도가 높으며, 203.5 이상 212.6°C 미만의 범위에서 부분용융압출할 수 있는 것이 판명되었다. 도 23에 CFT와 DSC의 측정결과를 나타내었다.

[0283] <실시에 36> 샘플 S22(PPDO)

[0284] 주식회사BMG의 PPDO(샘플 S22로 한다)를 CFT와 DSC로 분석하였다. CFT 유출개시온도는 108.4°C이고, DSC에 의한 고온측의 결정용해피크의 폭은 약 77~124°C였다. 결정용해피크 정점은 104.2°C와 113.1°C이고, DSC 보외 용해종료온도는 117.3°C, 용점피크가 베이스라인에 도달하는 온도는 123.6°C였다. CFT 유출개시온도보다 DSC 보외 용해종료온도가 높으며, 108.4 이상 117.3°C 미만의 범위에서 부분용융압출할 수 있는 것이 판명되었다. 도 24에 CFT와 DSC의 측정결과를 나타내었다.

[0285] <실시예 37> 샘플 S23(PBS)

[0286] 미쯔비화학주식회사의 PBS(샘플 S23으로 한다)를 CFT와 DSC로 분석하였다. CFT 유출개시온도는 117.7℃이고, DSC에 의한 결정용해피크의 폭은 약 80~124℃였다. 결정용해피크 정점은 115.0℃이고, DSC 보외 용해종료온도는 119.5℃, 용점피크가 베이스라인에 도달하는 온도는 124.4℃였다. CFT 유출개시온도보다 DSC 보외 용해종료온도가 높으며, 117.7 이상 119.5℃ 미만의 범위에서 부분용융압출할 수 있는 것이 판명되었다. 도 25에 CFT와 DSC의 측정결과를 나타내었다.

[0287] <실시예 38> 샘플 S24(PBSA)

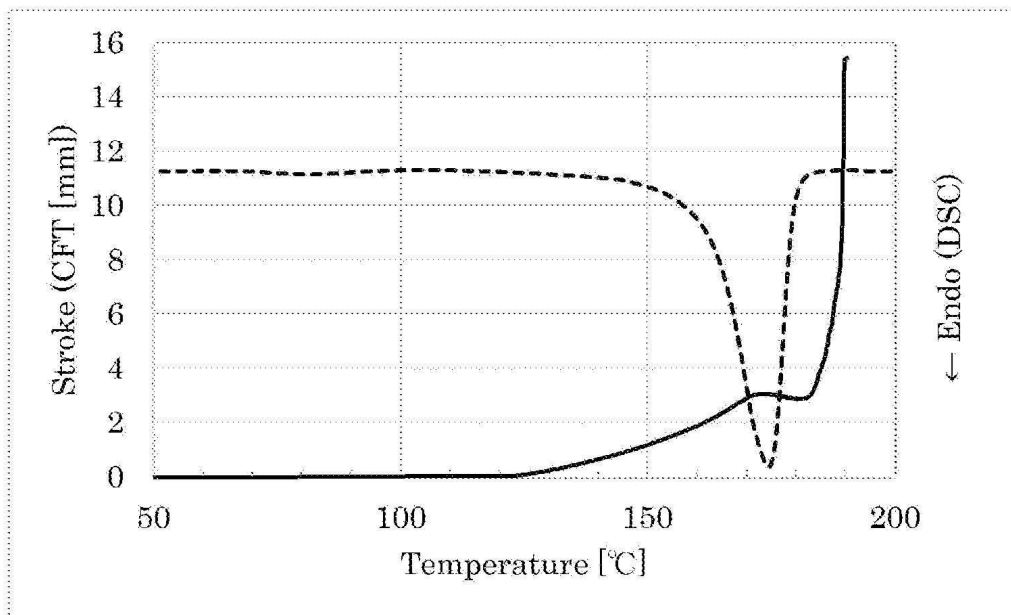
[0288] 미쯔비화학주식회사의 PBSA(샘플 S24로 한다)를 CFT와 DSC로 분석하였다. CFT 유출개시온도는 87.3℃이고, DSC에 의한 결정용해피크의 폭은 약 55~98℃였다. 결정용해피크 정점은 90.1℃이고, DSC 보외 용해종료온도는 94.5℃, 용점피크가 베이스라인에 도달하는 온도는 98.4℃였다. CFT 유출개시온도보다 DSC 보외 용해종료온도가 높으며, 87.3 이상 94.5℃ 미만의 범위에서 부분용융압출할 수 있는 것이 판명되었다. 도 26에 CFT와 DSC의 측정결과를 나타내었다.

[0289] <비교예 15> 샘플 S25(PCL)

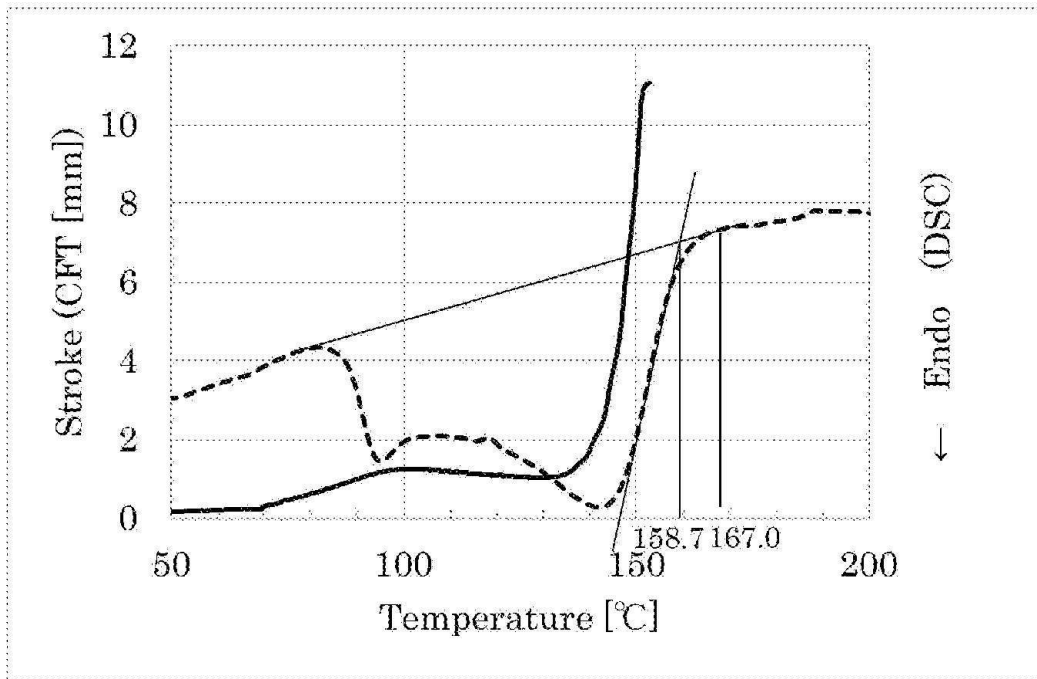
[0290] Ingevity사의 폴리카프로락톤(PCL)(샘플 S25로 한다)을 플로우테스터(CFT)와 DSC로 분석하였다. CFT 유출개시온도는 69.3℃이고, DSC에 의한 결정용해피크의 폭은 약 35~70℃였다. 결정용해피크 정점은 59.3℃이고, DSC 보외 용해종료온도는 63.7℃, 용점피크가 베이스라인에 도달하는 온도는 70.4℃였다. CFT 유출개시온도보다 DSC 보외 용해종료온도가 낮으며, 완전용융상태가 아니면 유출되지 않는 것이 판명되었다. 도 27에 CFT와 DSC의 측정결과를 나타내었다.

**도면**

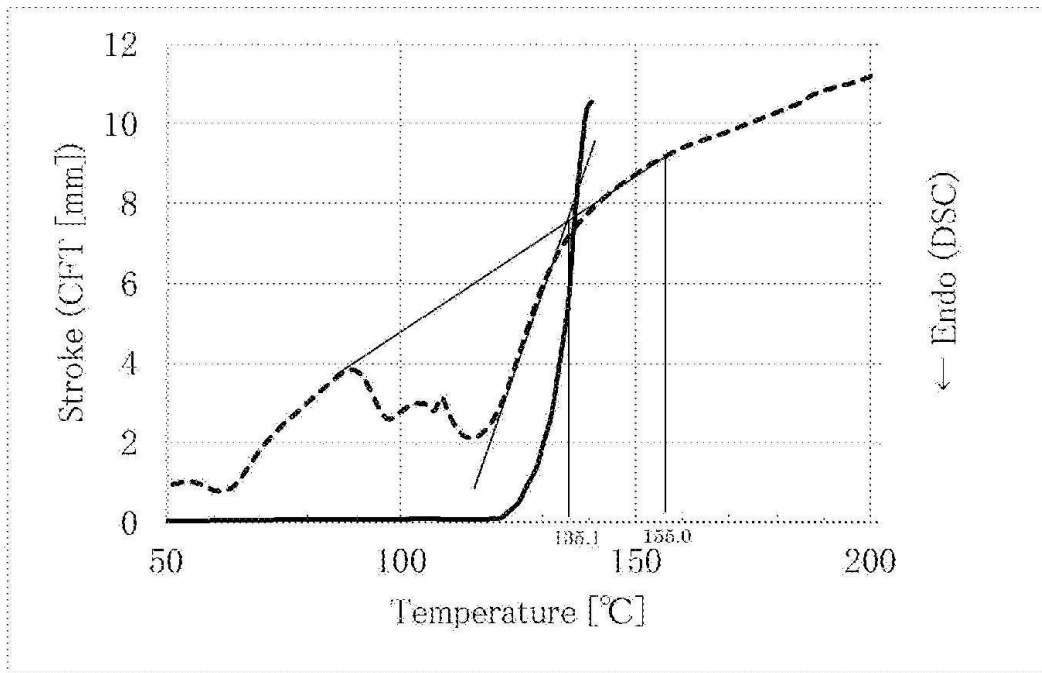
**도면1**



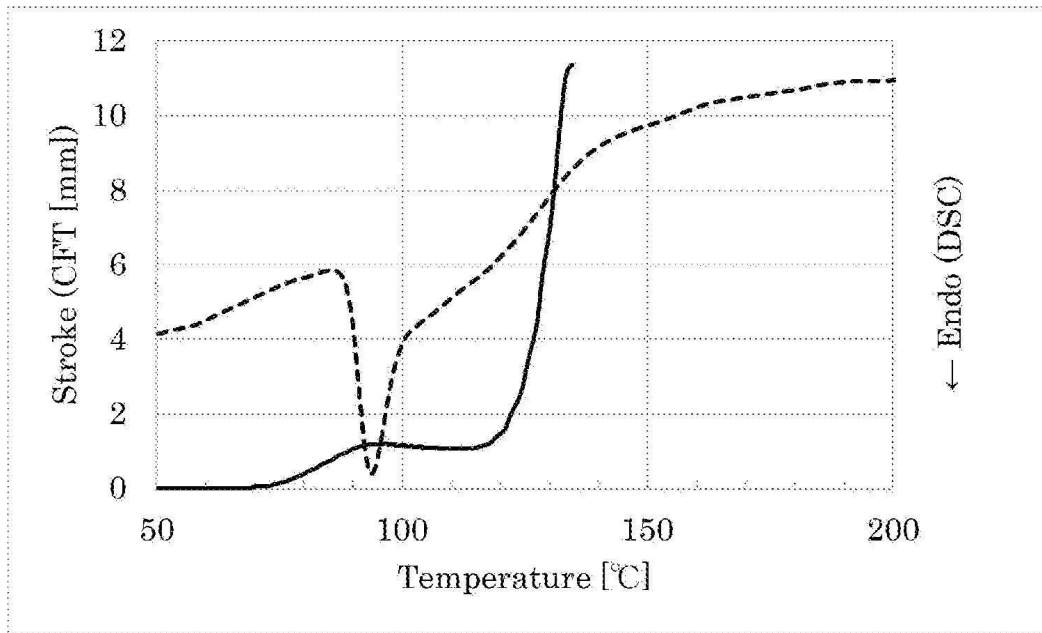
도면2



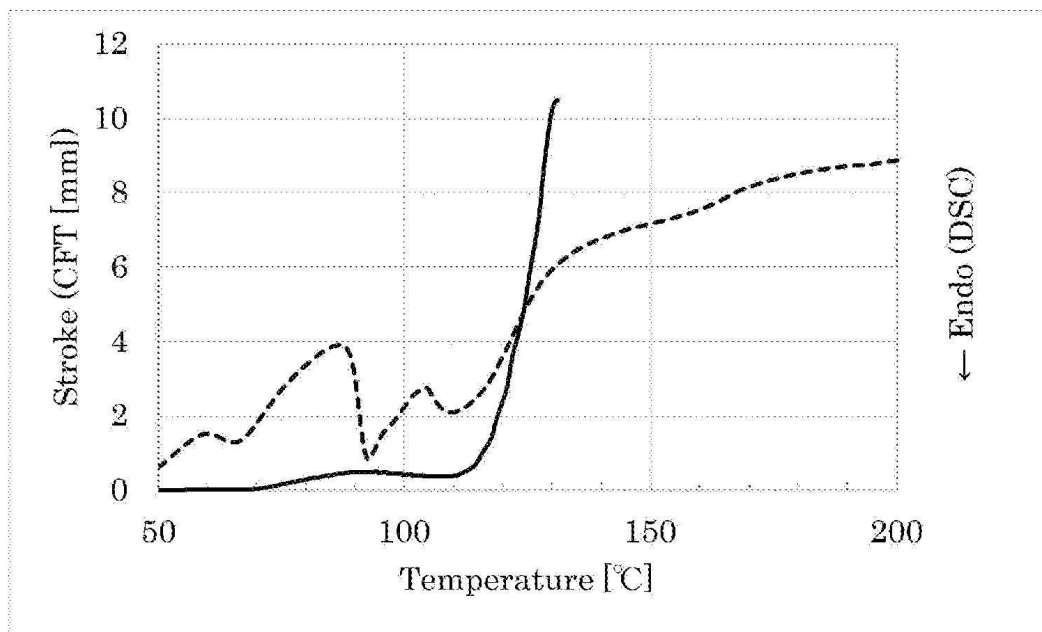
도면3



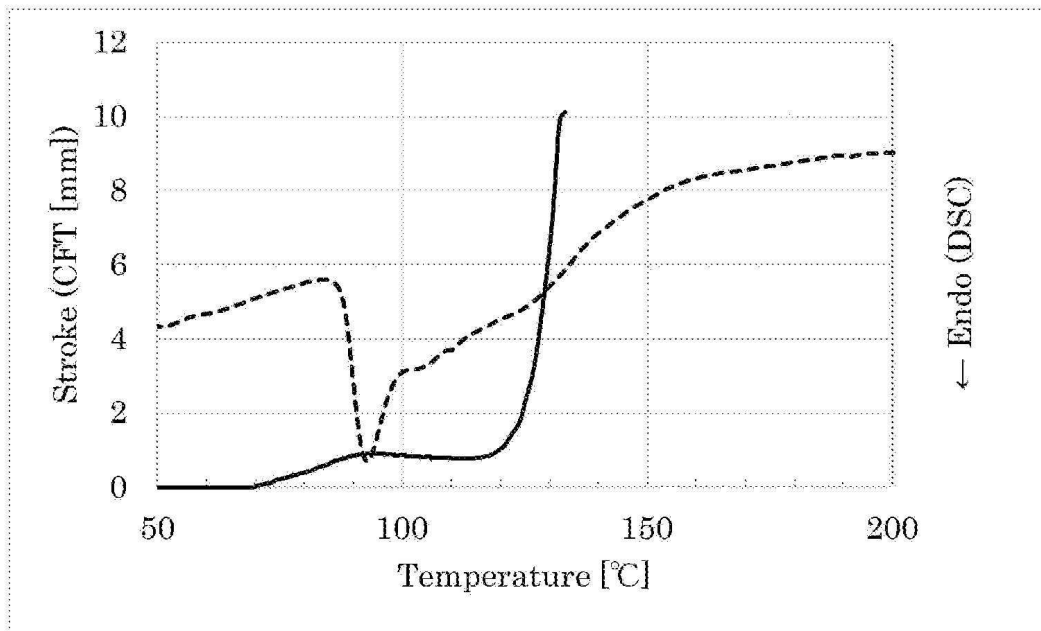
도면4



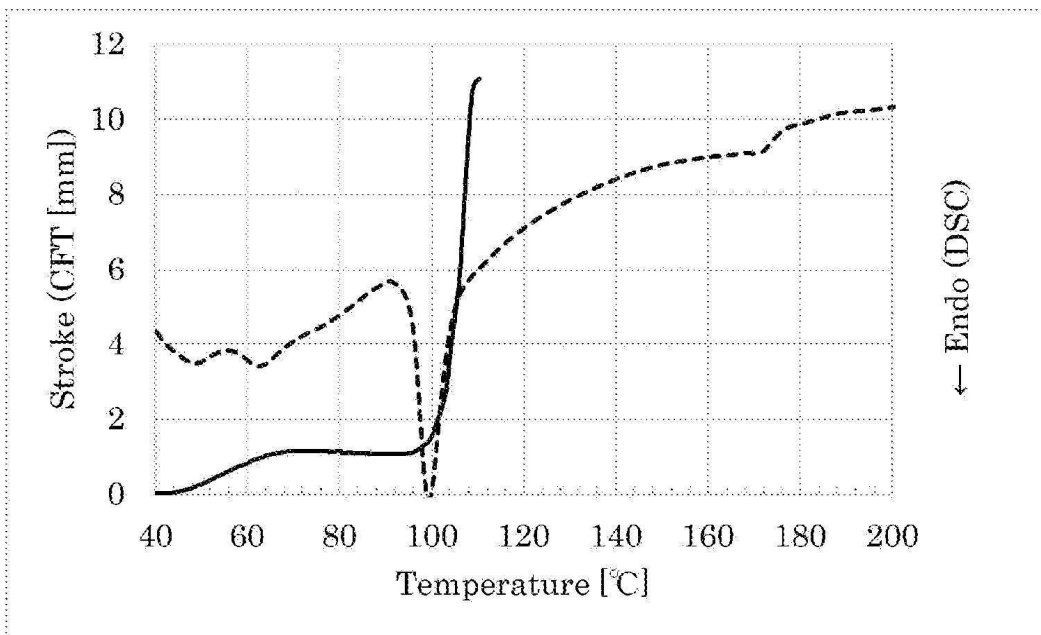
도면5



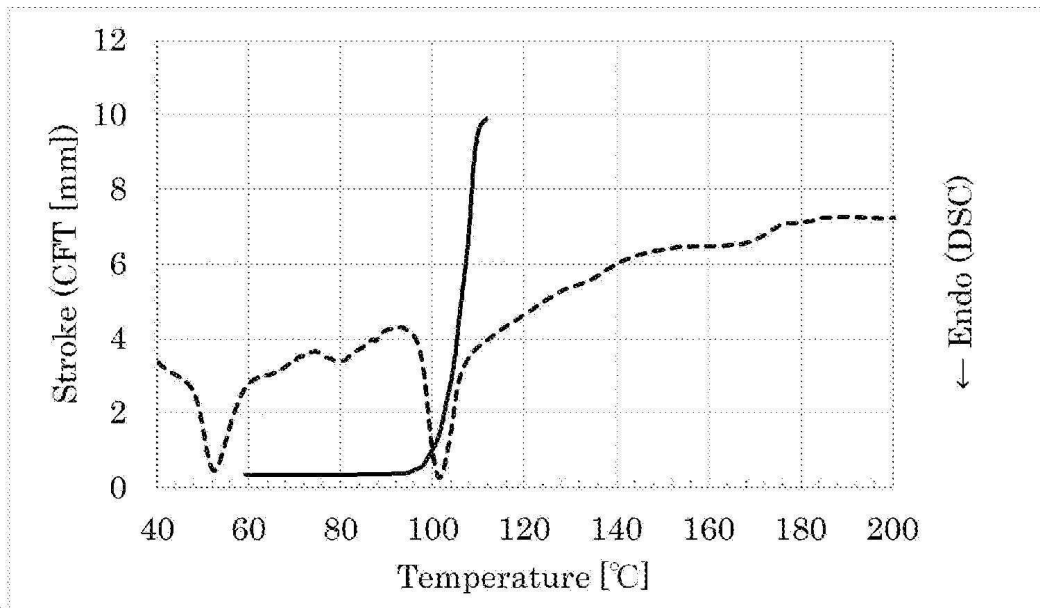
도면6



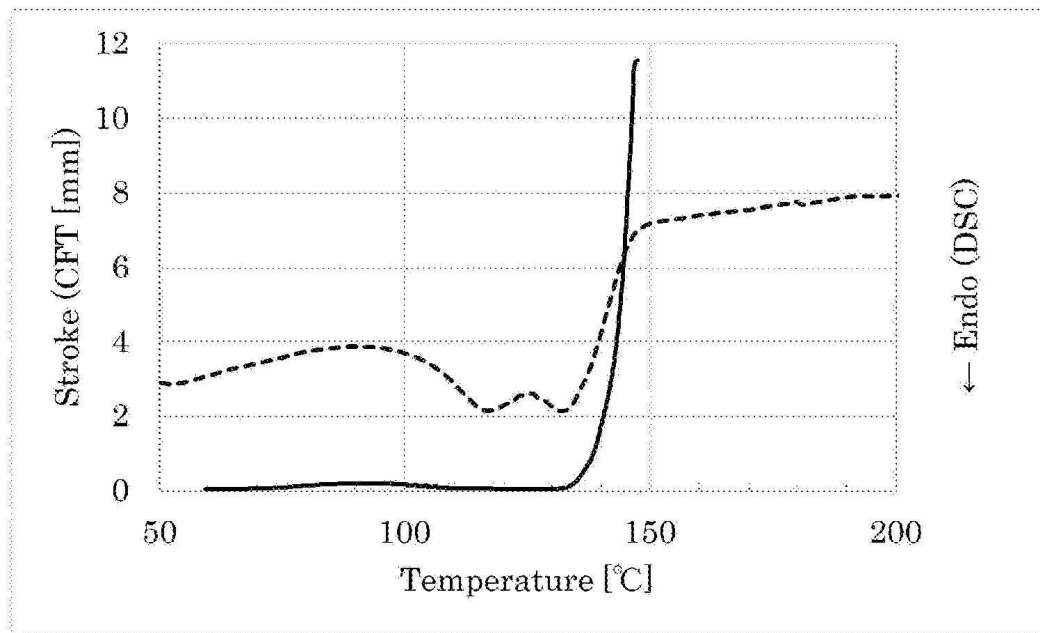
도면7



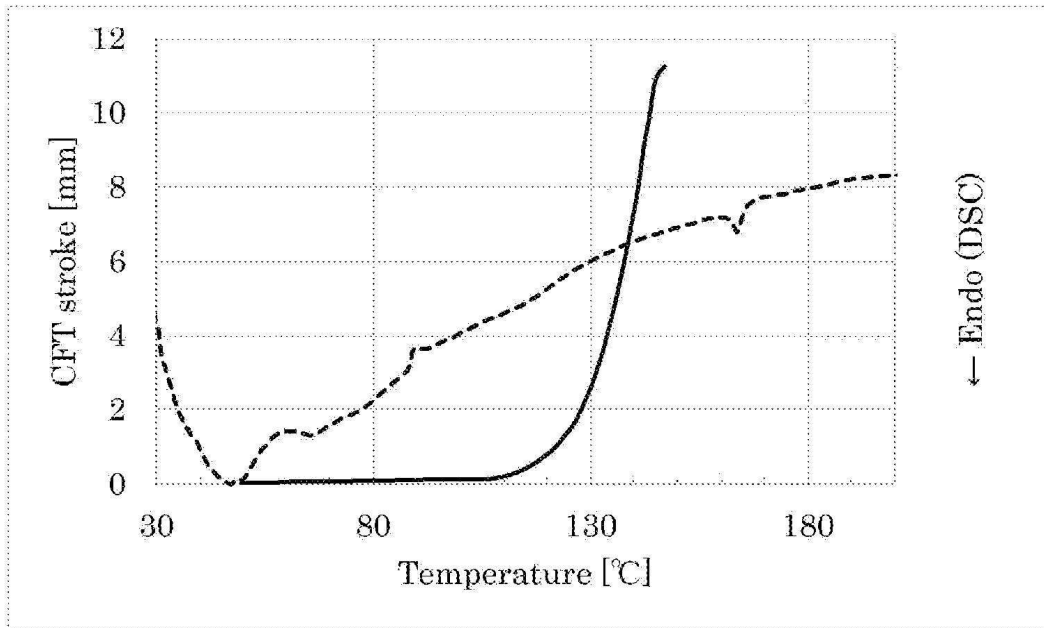
도면8



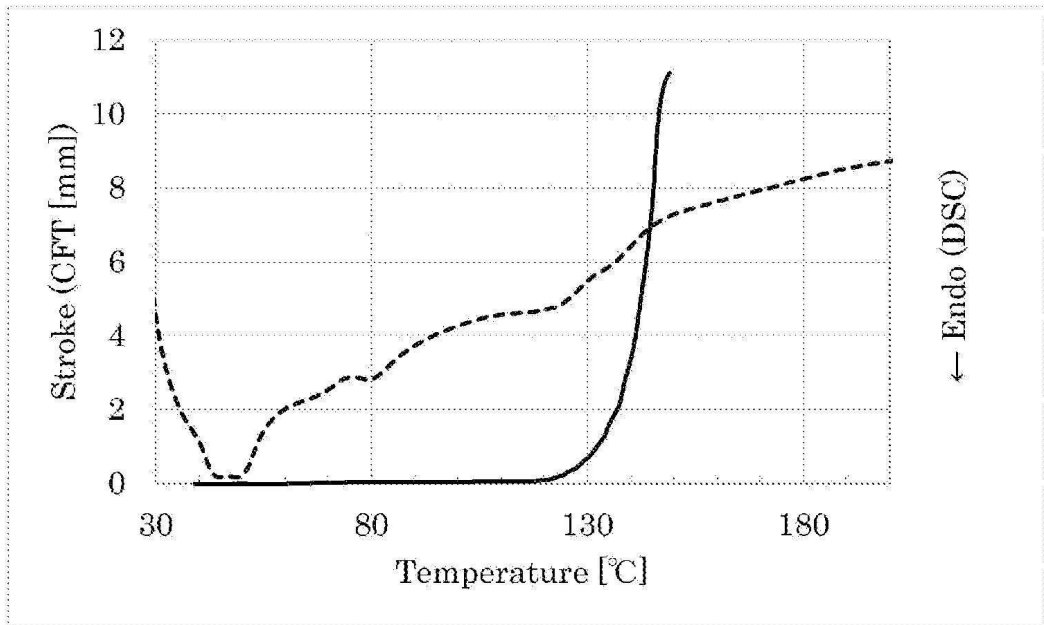
도면9



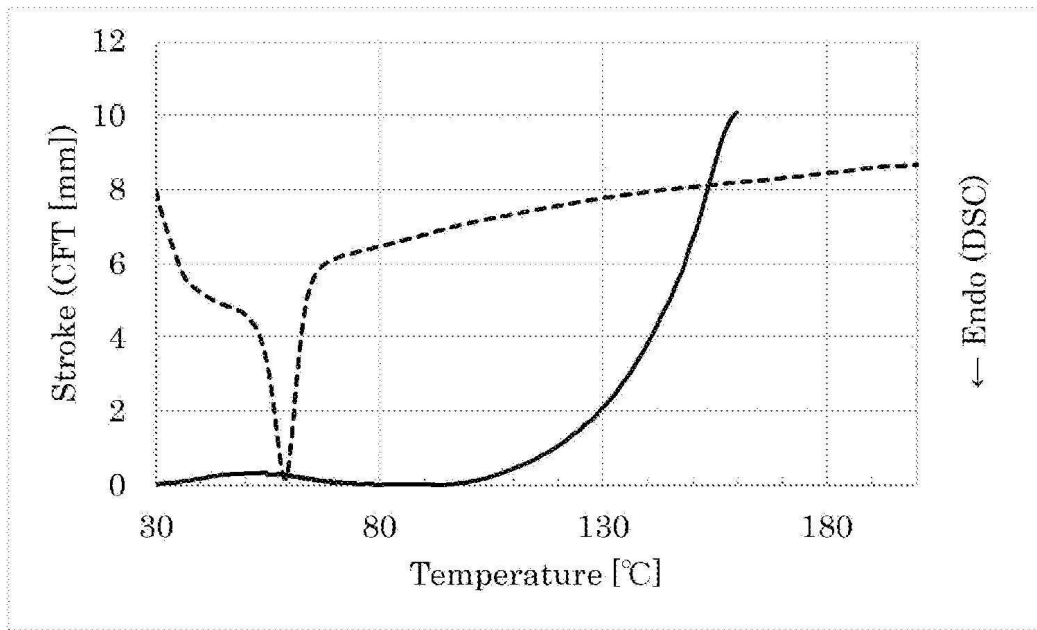
도면10



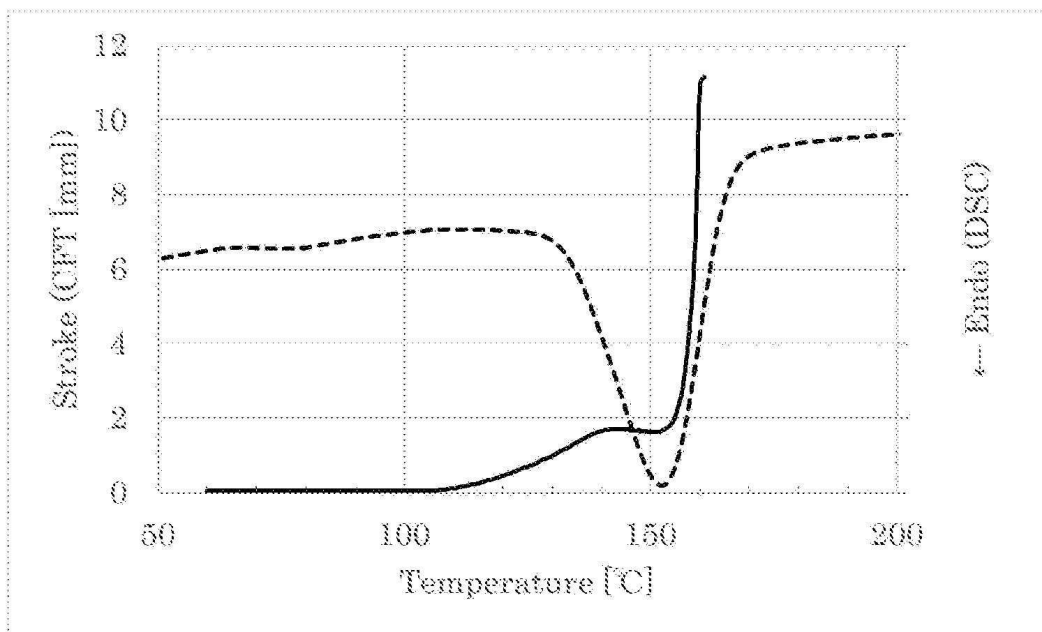
도면11



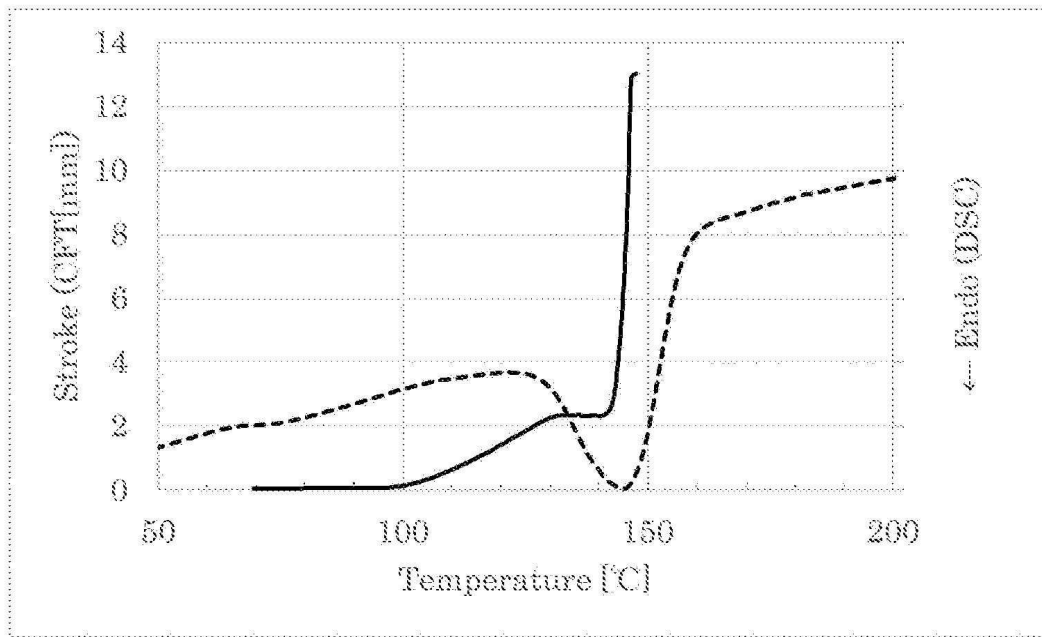
도면12



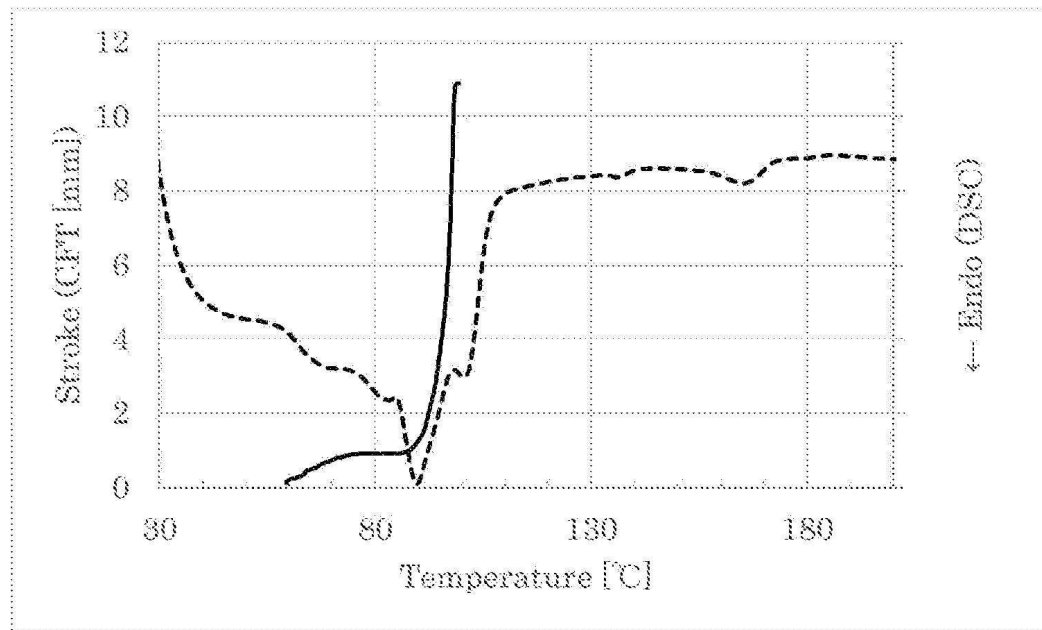
도면13



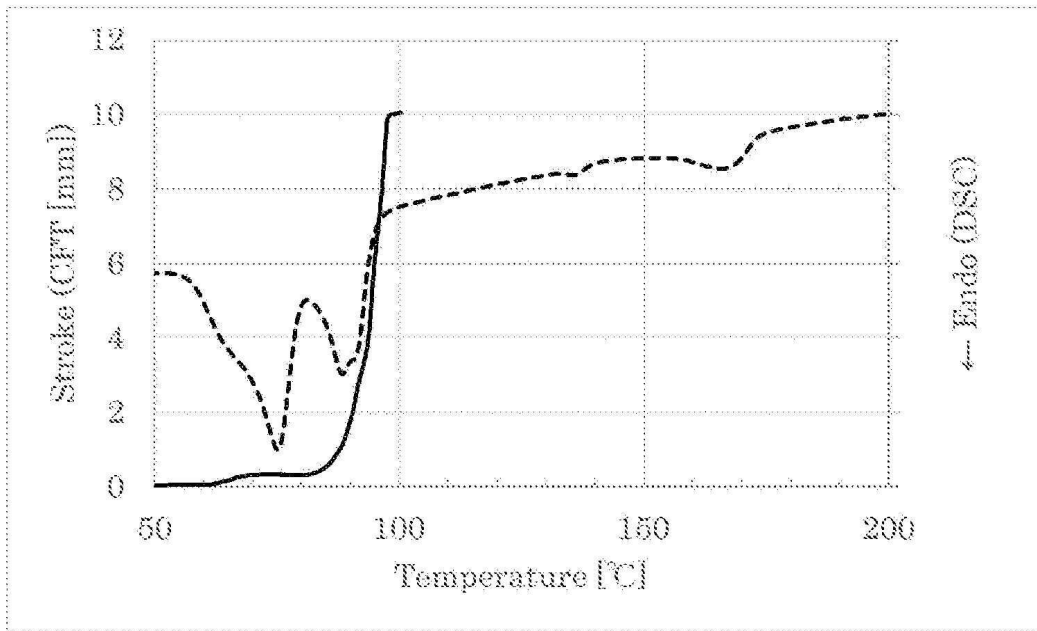
도면14



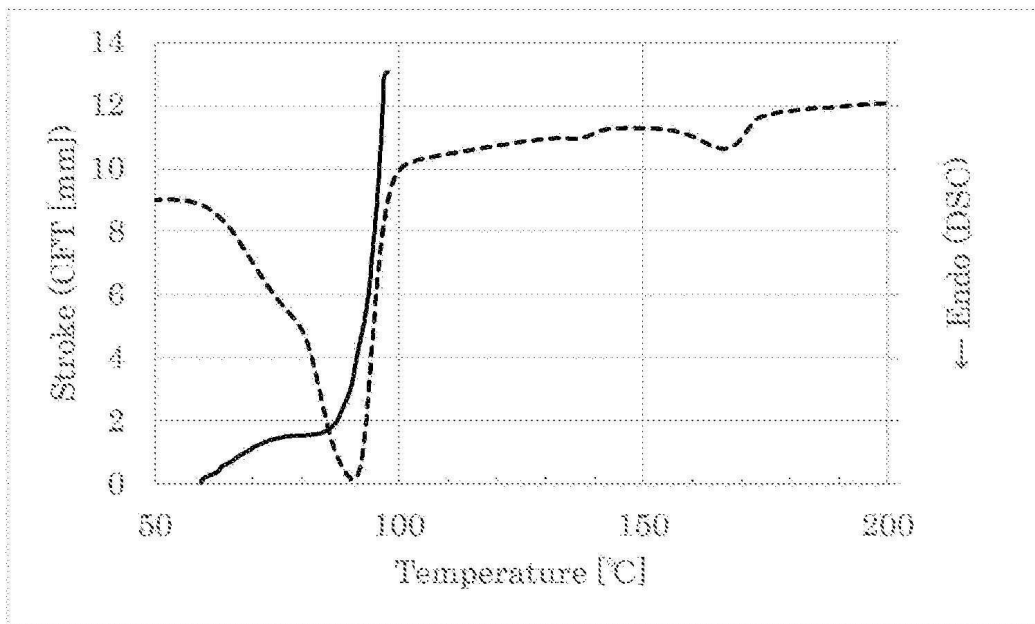
도면15



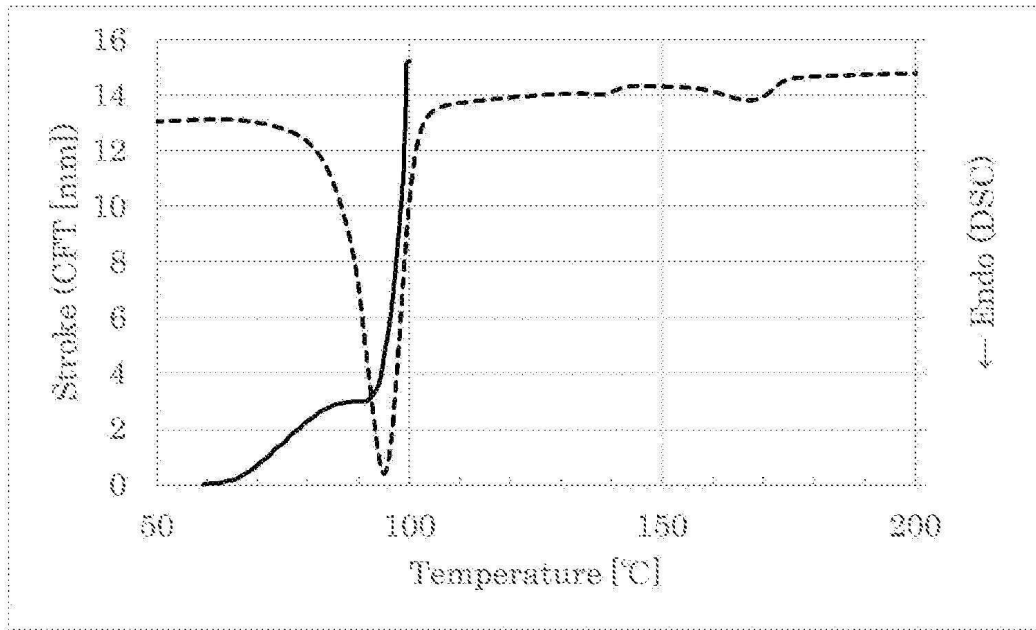
도면16



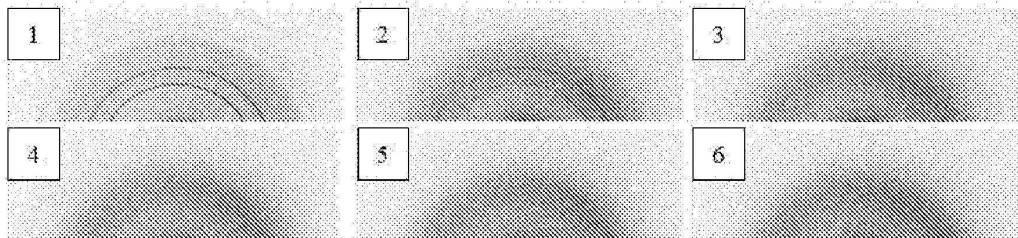
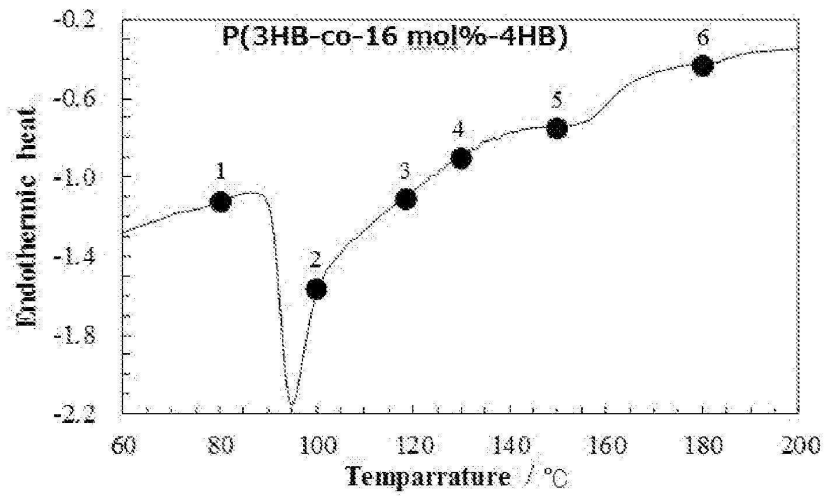
도면17



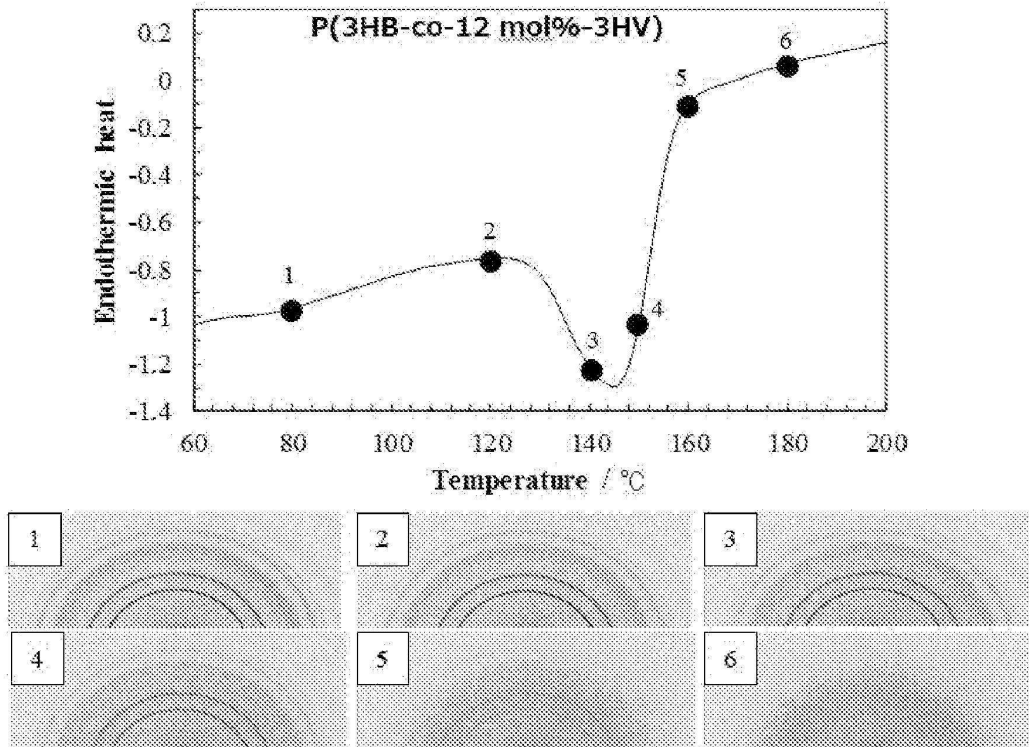
도면18



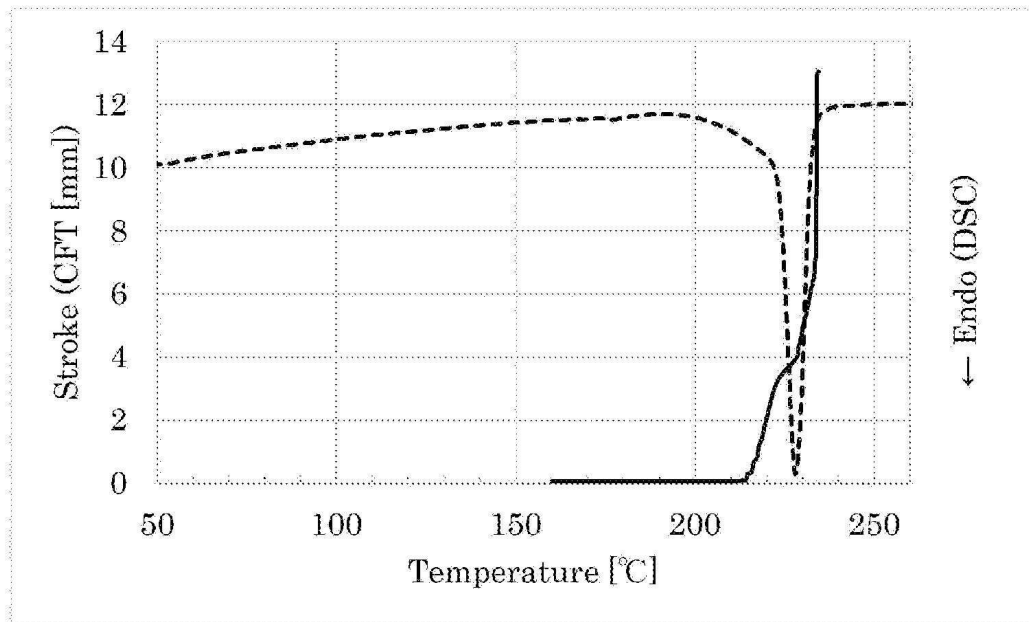
도면19



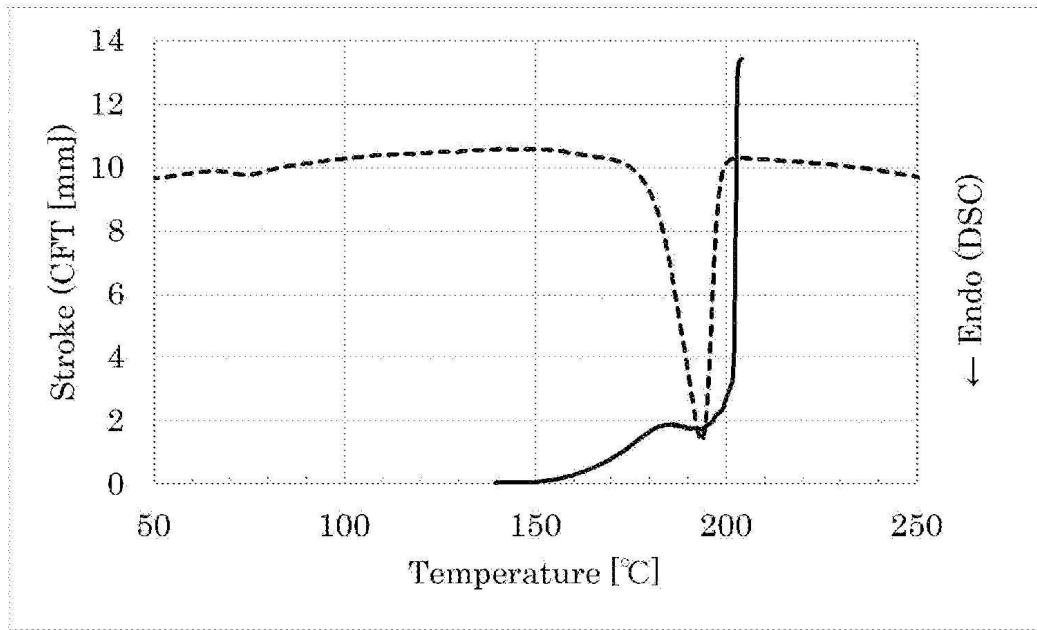
도면20



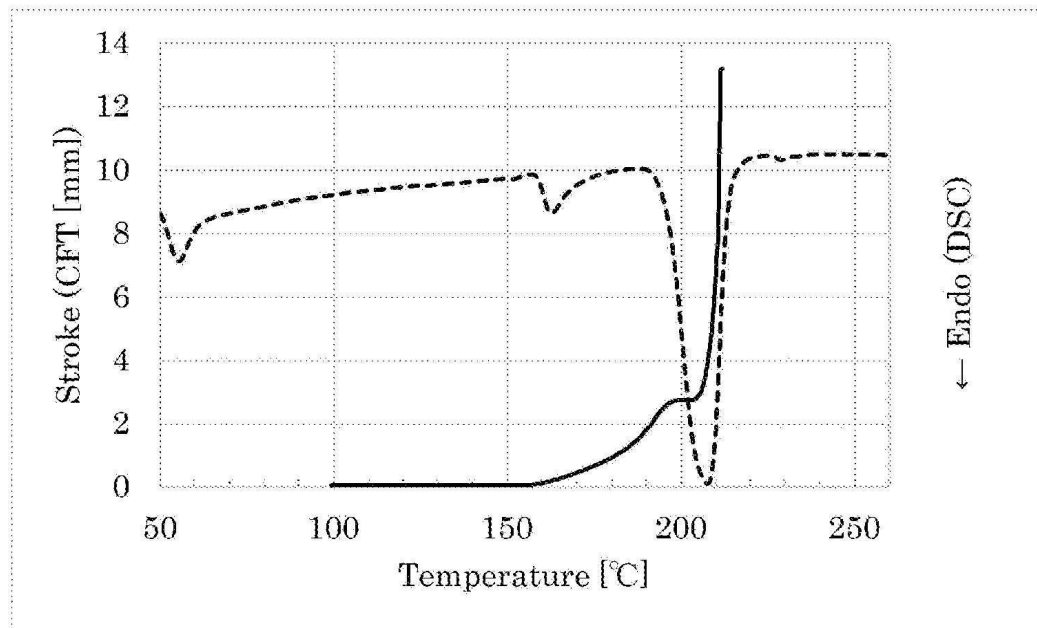
도면21



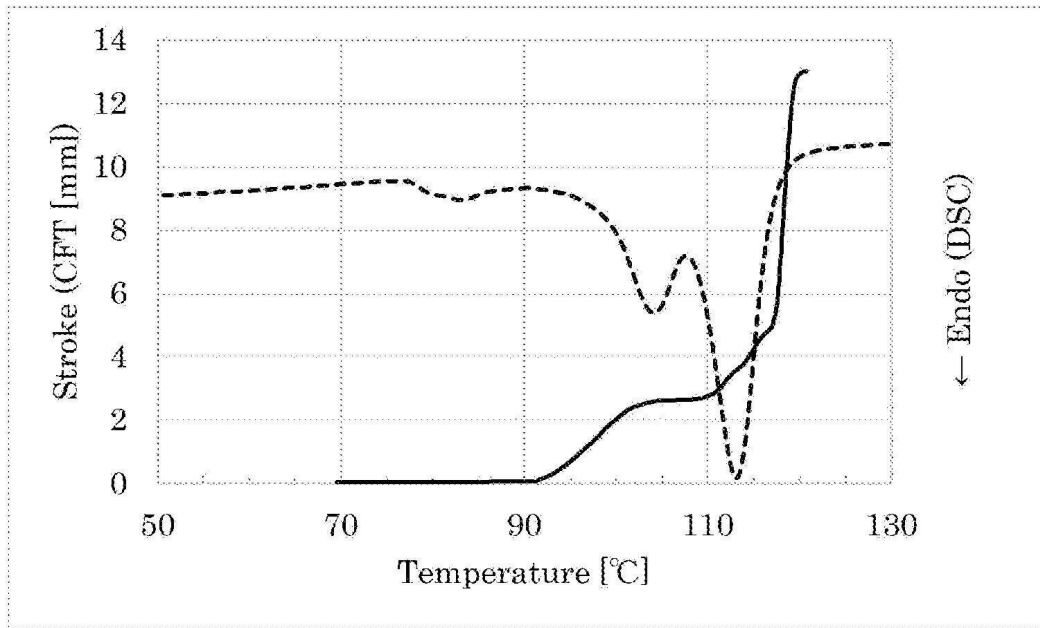
도면22



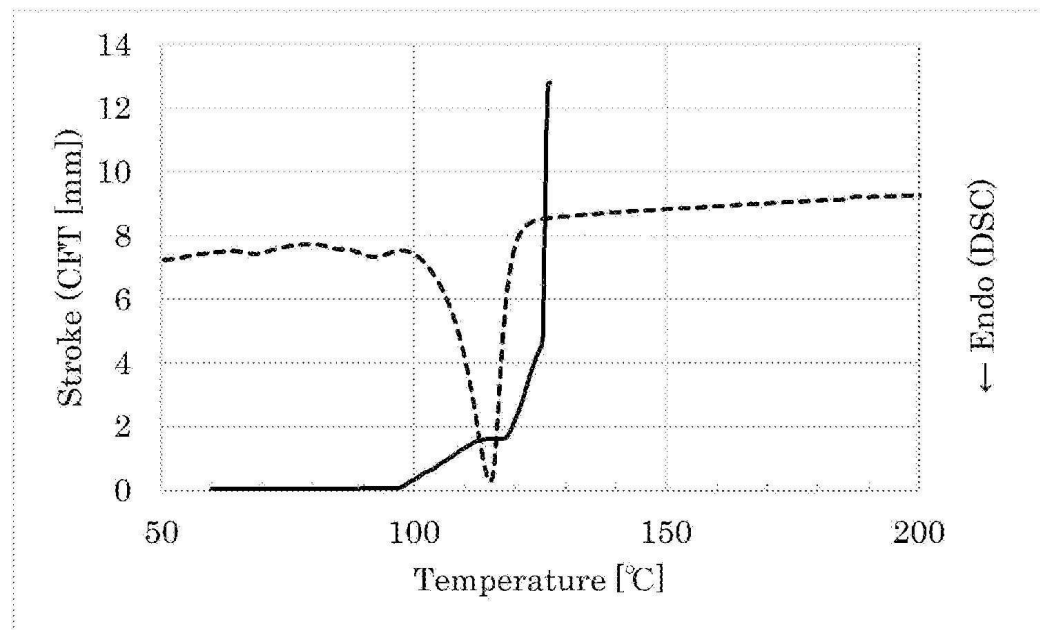
도면23



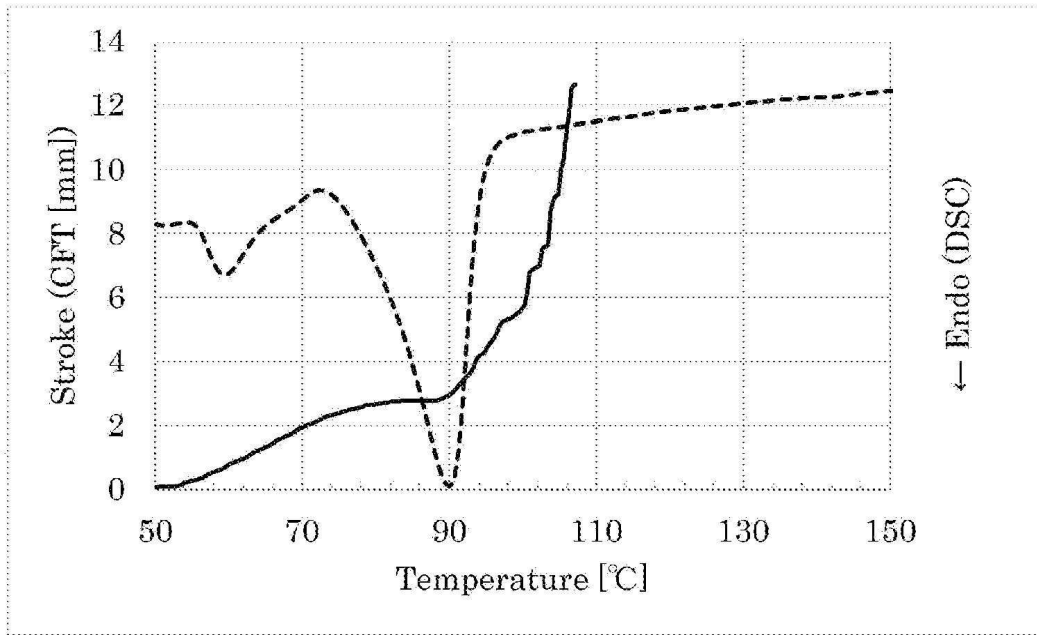
도면24



도면25



도면26



도면27

