



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년02월28일

(11) 등록번호 10-1711224

(24) 등록일자 2017년02월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 67/04 (2006.01) C08F 283/12 (2006.01)

C08G 77/442 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)

C08L 33/12 (2006.01) C08L 51/08 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7020028

(22) 출원일자(국제) 2010년01월15일

심사청구일자 2014년12월18일

(85) 번역문제출일자 2011년08월29일

(65) 공개번호 10-2011-0122143

(43) 공개일자 2011년11월09일

(86) 국제출원번호 PCT/US2010/021154

(87) 국제공개번호 WO 2010/088067

국제공개일자 2010년08월05일

(30) 우선권주장

JP-P-2009-020474 2009년01월30일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

EP1887029 A1\*

JP2939309 B2\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박  
스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

스와 도시히로

일본 158-8583 도쿄도 세따가야꾸 다마가와다이  
2조메 1 33

사꾸라이 아이조

일본 158-8583 도쿄도 세따가야꾸 다마가와다이  
2조메 1 33

(74) 대리인

양영준, 김영

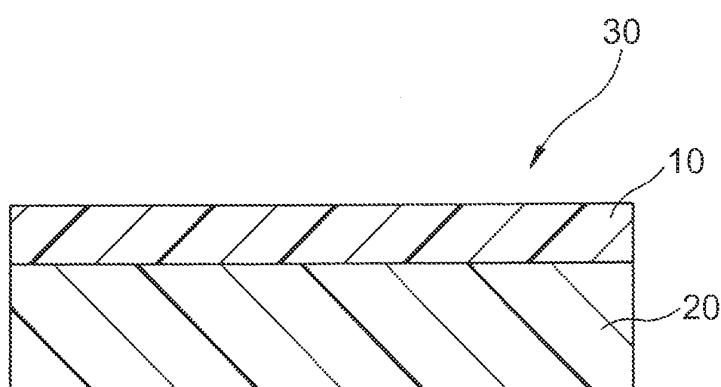
전체 청구항 수 : 총 2 항

심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 폴리락트산-포함 수지 조성물 및 필름

**(57) 요 약**

폴리락트산; 및 반응성 실리콘; 및 메틸 (메트)아크릴레이트를 포함하는 (메트)아크릴-실리콘 공중합체를 포함하며, 여기서 (메트)아크릴-실리콘 공중합체의 중량 평균 분자량이 25,000 이상인 폴리락트산-포함 수지 조성물. 폴리락트산-포함 수지 조성물의 제조 방법, 폴리락트산-포함 수지 필름, 폴리락트산-포함 수지 이형 필름, 폴리락트산-포함 수지 이형 필름, 및 폴리락트산-포함 수지 필름의 제조 방법 또한 개시된다.

**대 표 도 - 도1**

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

폴리락트산; 및

(i) 메틸 (메트)아크릴레이트 및 (ii) (메트)아크릴로일 기 또는 메르캅토 기로부터 선택되는 반응성 기를 갖는 반응성 실리콘으로부터 형성된 (메트)아크릴-실리콘 공중합체를 포함하며,

여기서 (메트)아크릴-실리콘 공중합체의 중량 평균 분자량이 25,000 이상이고, (메트)아크릴-실리콘 공중합체가 10 내지 50 중량% 미만의 실리콘을 포함하는, 폴리락트산-포함 수지 조성물을 포함하는 이형 필름.

#### 청구항 2

제1항의 폴리락트산-포함 수지 이형 필름; 및

제2 폴리락트산-포함 수지 필름을 포함하며,

여기서 제2 폴리락트산-포함 수지 필름이 폴리락트산-포함 수지 이형 필름 상에 적층된 폴리락트산-포함 수지 이형 필름 적층체.

#### 청구항 3

삭제

#### 청구항 4

삭제

#### 청구항 5

삭제

#### 청구항 6

삭제

#### 청구항 7

삭제

#### 청구항 8

삭제

#### 청구항 9

삭제

#### 청구항 10

삭제

#### 청구항 11

삭제

#### 청구항 12

삭제

## 청구항 13

삭제

## 발명의 설명

## 기술 분야

[0001] 주성분으로서 폴리락트산을 포함하는 수지 조성물 및 폴리락트산-포함 수지 필름, 특히 폴리락트산-포함 이형가능한 수지 필름이 기술된다.

## 배경 기술

[0002] 이형가능한 시트는, 기재의 조성을 기준으로, 폴리에스테르 및 폴리올레핀과 같은 석유-유래의 합성 중합체로부터 제조된 이형가능한 시트, 및 글라신지 및 점토 코팅지와 같은 다양한 종이 기재로부터 제조된 이형가능한 시트로 대별된다. 이형가능한 시트는 감압성 접착제 표면 또는 기타 재료 표면을 보호하는 목적으로 사용된다. 일단 이형가능한 시트가 사용 후에 더이상 필요하지 않으면, 이들은 통상적으로 폐기된다. 그러나, 근년에 환경 의식이 고취됨에 따라 석유-유래의 합성 중합체 필름은 간혹 환경에 미치는 영향이 큰 것으로 간주된다. 반면에, 소정의 처리를 받은 종이 기재는 폐지로서 재순환될 수 있다. 그러나, 투명도, 평탄성, 내진성(dust resistance) 등의 관점에서, 종이는 합성 중합체 필름으로부터 형성된 이형가능한 시트에 비해 열등한 경향이 있다.

[0003] 폴리락트산(PLA: Polylactic acid)은 환경친화적 수지로서 상당한 관심을 받고 있다. PLA는 옥수수 또는 사탕수수와 같은 식물로부터 제조되므로, 재생가능한 자원으로 분류되는 바이오매스-유래의 수지이다. PLA는 상대적으로 적은 양의 제조 에너지를 필요로 하며, 전형적으로 소각시에 발생하는 단위 중량 당 이산화탄소의 양이 상대적으로 적다.

[0004] 그러나, PLA 필름은 범용 방향족 폴리에스테르 필름에 비교할 때 내열성이 불량한 경향이 있다. 그러므로, 폴리에스테르 필름과는 달리, PLA-기체의 필름은 그 위에 반응성 실리콘을 코팅된 후에 용이하게 열경화(예를 들어 140 내지 160°C에서)시킬 수 없다. 예를 들어, 코카이(Kokai)(일본 미심사 특허공보) 제2000-280429호에 기술된 바와 같이, 상대적으로 낮은 온도(예를 들어 100°C)에서 경화될 수 있는 반응성 실리콘 조차도 PLA 필름의 변형을 유발할 수 있다. PLA 필름의 열 손상은 경화 시간을 단축함으로써 감소시킬 수 있었다. 그러나, 더 짧은 경화 시간은 더 많은 양의 고가 촉매의 사용을 필요로 한다. 이러한 촉매는 PLA 이형가능한 시트를 상용하기에는 너무 고가가 되게 할 것이다. 이러한 경화의 짧은 시간 및/또는 낮은 온도는 또한, 실리콘을 부분적으로 미경화된 채 남길 수 있으며, 이는 감압성 접착제 표면 내로 그의 이동을 허용하여 감압성 접착제의 잔여 접착력(residual adhesive force)을 손상시킬 수 있다.

[0005] 상기 언급한 문제점으로 인하여, 허용가능한 특성을 여전히 제공하는 새로운 환경친화적 이형가능한 시트의 필요성이 남아있다.

## 발명의 내용

## 과제의 해결 수단

[0006] 폴리락트산-포함 수지 조성물 및 이를 조성물로부터 제조된 필름이 기술된다. 더욱 구체적으로, 폴리락트산-포함 수지는 폴리락트산 및 (메트)아크릴-실리콘 공중합체의 블렌드를 포함한다. 폴리락트산-포함 수지 조성물로부터 제조된 필름은, 예를 들어, 이형가능한 시트를 제조하기 위해 사용될 수 있다.

[0007] 첫 번째 태양에는, 폴리락트산(PLA)-포함 수지 조성물이 제공된다. 폴리락트산-포함 수지 조성물은 폴리락트산 및 (메트)아크릴-실리콘 공중합체를 포함한다. (메트)아크릴-실리콘 공중합체는 25,000 그램/몰 이상의 중량 평균 분자량을 가지며 (i) 메틸 (메트)아크릴레이트 및 (ii) 반응성 실리콘으로부터 형성된다. (메트)아크릴-실리콘 공중합체는 (메트)아크릴-실리콘 공중합체의 총 중량을 기준으로 10 내지 50 중량% 미만의 실리콘을 포함한다.

[0008] 두 번째 태양에는, 폴리락트산-포함 필름이 제공된다. 폴리락트산-포함 필름은 폴리락트산-포함 수지 조성물을 포함한다. 폴리락트산-포함 수지 조성물은 폴리락트산 및 (메트)아크릴-실리콘 공중합체를 포함한다. (메트)아크릴-실리콘 공중합체는 25,000 그램/몰 이상의 중량 평균 분자량을 가지며 (i) 메틸 (메트)아크릴레이트 및

(ii) 반응성 실리콘으로부터 형성된다. (메트)아크릴-실리콘 공중합체는 (메트)아크릴-실리콘 공중합체의 총 중량을 기준으로 10 내지 50 중량% 미만의 실리콘을 포함한다. 필름의 두께가 30 마이크로미터( $\mu\text{m}$ )인 경우, JIS K 7136에 따라 측정할 때 필름의 탁도 값은 10% 이하이다. 일부 구현예에서, 폴리락트산-포함 필름은 감압 성 접착제 층에 인접하여 위치하는 이형가능한 시트로서 사용된다.

[0009] 세 번째 태양에는, 폴리락트산-포함 수지 조성물의 제조 방법이 제공된다. 본 방법은 (메트)아크릴-실리콘 공중합체를 제조하는 단계 및 (메트)아크릴-실리콘 공중합체를 폴리락트산과 혼합하는 단계를 포함한다. (메트)아크릴-실리콘 공중합체는 25,000 그램/몰 이상의 중량 평균 분자량을 가지며 (i) 메틸 (메트)아크릴레이트 및 (ii) 반응성 실리콘으로부터 형성된다. (메트)아크릴-실리콘 공중합체는 (메트)아크릴-실리콘 공중합체의 총 중량을 기준으로 10 내지 50 중량% 미만의 실리콘을 포함한다.

[0010] 네 번째 태양에는, 폴리락트산-포함 필름의 제조 방법이 제공된다. 본 방법은 폴리락트산-포함 수지 조성물을 형성시키는 단계 및 폴리락트산-포함 수지를 폴리락트산-포함 필름으로 압출하는 단계를 포함한다. 폴리락트산-포함 수지는, (메트)아크릴-실리콘 공중합체를 제조하고 (메트)아크릴-실리콘 공중합체를 폴리락트산과 혼합함으로써 형성된다. (메트)아크릴-실리콘 공중합체는 25,000 그램/몰 이상의 중량 평균 분자량을 가지며 (i) 메틸 (메트)아크릴레이트 및 (ii) 반응성 실리콘으로부터 형성된다. (메트)아크릴-실리콘 공중합체는 (메트)아크릴-실리콘 공중합체의 총 중량을 기준으로 10 내지 50 중량% 미만의 실리콘을 포함한다.

[0011] 다섯 번째 태양에는, 필름 적층체가 제공된다. 필름 적층체는 제2 폴리락트산-포함 필름에 인접하여 위치하는 이형 필름인 제1 폴리락트산-포함 필름을 포함한다. 제1 폴리락트산-포함 필름은 폴리락트산-포함 수지 조성물을 포함한다. 폴리락트산-포함 수지 조성물은 폴리락트산 및 (메트)아크릴-실리콘 공중합체를 포함한다. (메트)아크릴-실리콘 공중합체는 25,000 그램/몰 이상의 중량 평균 분자량을 가지며 (i) 메틸 (메트)아크릴레이트 및 (ii) 반응성 실리콘으로부터 형성된다. (메트)아크릴-실리콘 공중합체는 (메트)아크릴-실리콘 공중합체의 총 중량을 기준으로 10 내지 50 중량% 미만의 실리콘을 포함한다.

[0012] 하기의 상세한 설명을 읽음으로써 이들 및 다양한 기타 특색 및 이점이 명백해질 것이다.

### 도면의 간단한 설명

[0013] 본 개시는 본 개시의 다양한 구현예에 대한 하기의 상세한 설명을 첨부된 도면과 관련하여 고찰함으로써 더욱 완전하게 이해될 수 있다.

<도 1>

도 1은 PLA-포함 이형가능한 수지 필름 적층체의 구현예의 획단면도이다.

<도 2>

도 2는 공중합체 내의 메틸 아크릴레이트(MA: methyl acrylate)와 실리콘(KF-2001)의 조성비 및 조성물 내의 PLA와 공중합체의 블렌딩비가 변화하는 경우의 PLA-포함 수지 필름의 탁도 값(%)을 예시하는 3차원 막대 그래프이다.

<도 3>

도 3은 공중합체 내의 메틸 아크릴레이트(MA)와 실리콘(KF-2001)의 조성비 및 조성물 내의 PLA와 공중합체의 중량비가 변화하는 경우의 PLA-포함 수지 필름의 박리력(N/18  $\text{mm}$ )을 예시하는 3차원 막대 그래프이다.

도면은 반드시 축척대로 도시된 것은 아니다. 도면에 사용된 동일한 번호는 동일한 구성요소를 지칭한다. 그러나, 주어진 도면에서 구성요소를 지칭하기 위한 번호의 사용은 동일한 번호로 표지된 다른 도면의 구성요소를 한정하고자 하는 것이 아님을 이해할 것이다.

하기의 설명에서, 본 명세서의 일부를 형성하고 몇 개의 구체적인 구현예가 예시로서 도시되어 있는 첨부 도면을 참조한다. 본 개시의 범주 또는 사상으로부터 벗어남이 없이 다른 구현예가 고려되고 이루어질 수 있음을 이해하여야 한다. 따라서, 하기의 상세한 설명은 한정적인 의미로 취해져서는 안 된다. 본 명세서에 제공된 정의는 본 명세서에 빈번하게 사용되는 소정 용어들의 이해를 용이하게 하기 위한 것이며 본 발명의 범주를 한정하고자 하는 것은 아니다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 폴리락트산-포함 수지 조성물 및 이를 조성물로부터 제조된 필름이 기술된다. 더욱 구체적으로, 폴리락트산-포함 수지는 폴리락트산 및 (메트)아크릴-실리콘 공중합체의 블렌드를 포함한다. 폴리락트산-포함 수지 조성물로부터 제조된 필름은, 예를 들어, 이형가능한 시트를 제조하기 위해 사용될 수 있다. 폴리락트산-포함 수지 조성물을 제조하는 방법 및 이를 조성물로부터 필름을 제조하는 방법이 기술된다.
- [0015] 달리 지시되지 않는 한, 명세서 및 특허청구범위에서 사용되는, 특정부 크기, 양 및 물리적 특성을 표현하는 모든 수치는 모든 경우에 있어서 용어 "약"에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 반대로 지시되지 않는 한, 전술한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에 개시된 수치적 파라미터는 근사치이며, 이는 당업자가 본 명세서에 개시된 교시를 이용하여 얻고자 하는 목적하는 특성에 따라 변동될 수 있다.
- [0016] 종점(endpoint)에 의한 수치 범위의 언급은 그 범위 내에 포함되는 모든 수(예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4 및 5를 포함함)와 그 범위 내의 임의의 범위를 포함한다.
- [0017] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 바와 같이, 단수 형태("a", "an" 및 "the")는 그 내용이 명백하게 다르게 지시하지 않는 한 복수의 지시 대상을 갖는 구현예를 포함한다. 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 바와 같이, 용어 "또는"은 일반적으로 그 내용이 명백하게 다르게 지시하지 않는 한 "및/또는"을 포함하는 의미로 채용된다.
- [0018] 달리 지시되지 않는 한, 본 명세서에 주어진 모든 양은 중량 기준이다.
- [0019] 본 명세서에 언급되는 문자량은, 일반적으로 폴리스티렌에 대하여 중합체의 중량 평균 문자량을 지칭한다. 문자량은 겔 투과 크로마토그래피(GPC: gel permeation chromatography)에 의해 측정될 수 있다.
- [0020] 용어 "(메트)아크릴", "(메트)아크릴레이트" 및 "(메트)아크릴로일"은, 각각 아크릴 및 메트아크릴, 아크릴레이트 및 메트아크릴레이트, 및 아크릴로일 및 메트아크릴로일을 포함한다.
- [0021] 폴리락트산-포함 수지 조성물은 (A) 폴리락트산 및 (B) (메트)아크릴-실리콘 공중합체를 포함한다. (메트)아크릴-실리콘 공중합체(B)는 25,000 그램/몰 이상의 중량 평균 문자량을 가지며 (i) 메틸 (메트)아크릴레이트 및 (ii) 반응성 실리콘으로부터 형성된다. (메트)아크릴-실리콘 공중합체는 (메트)아크릴-실리콘 공중합체의 총 중량을 기준으로 10 내지 50 중량% 미만의 실리콘을 포함한다.
- [0022] 일부 구현예에서, 폴리락트산-포함 수지 조성물은 필름으로 형성된다. 폴리락트산-포함 수지로부터 제조된 필름은 높은 투명도 및 낮은 탁도를 가질 수 있다. 필름의 두께가 30 마이크로미터인 경우, JIS K 7136을 사용하여 측정할 때 필름의 탁도 값은 약 10% 이하일 수 있다. 폴리락트산-포함 필름은 감압성 접착제 층에 인접하여 위치시키기 위한 이형가능한 필름으로서 사용될 수 있다. 이형 필름의 두께가 30 마이크로미터인 경우, 이형 필름의 박리력을, 폴리락트산만을 포함하는 필름에 비교하여 약 65% 이하의 박리력일 수 있다.
- [0023] 폴리락트산-포함 수지 조성물로부터 제조된 필름은 (메트)아크릴-실리콘 공중합체의 실리콘 부분의 존재를 기초로 하는 이형성(releasability)을 가질 수 있다. 감압성 접착제 층 다음에 위치하는 경우, 폴리락트산-포함 수지 조성물의 감압성 접착제 층 내로의 이동은 매우 적거나 없다. 즉, 감압성 접착제 층의 접착 강도 감소를 유발할 수 있는, 이형가능한 시트로부터 감압성 접착제 층 내로의 블리드(bleed)가 매우 적거나 없다.
- [0024] 폴리락트산-포함 이형 필름을, 예를 들어, 상표명 스카치(SCOTCH) 810으로 스미토모 3M 리미티드(Sumitomo 3M Limited)(일본 소재)로부터 구매가능한 감압성 접착제와 같은 감압성 접착제에 인접하여 위치시킴으로써 JIS Z 0237을 사용하여 박리력을 측정할 수 있다. JIS Z 0237은 주로 감압성 접착제의 "자가 접착력(self-adhesive force)"을 측정하기 위한 것이지만, 감압성 접착제로부터의 이형가능한 시트의 "박리력" 측정에 이를 사용할 수 있다.
- [0025] PLA 및 (메트)아크릴-실리콘 공중합체는 완전히 또는 거의 완전히 서로 상용성일 수 있다. 즉, 혼화성 시스템 블렌드 또는 부분적 혼화성 시스템 블렌드가 형성될 수 있다. 구문 "혼화성 시스템 블렌드"는, 성분들이 균일하게 상용성인 상태에 있는, 혼화성 단일상 시스템 블렌드를 지칭한다. 구문 "부분적 혼화성 시스템 블렌드"는, 성분들이 상 분리된 상태에 있으나 적어도 부분적으로 상용성인, 부분적 혼화성 상 분리 시스템 블렌드를 지칭한다.
- [0026] PLA-포함 수지 조성물이 혼화성 시스템 블렌드인지, 또는 부분적 혼화성 시스템 블렌드인지 여부는, PLA-포함 수지 조성물의 유리 전이 온도(Tg: glass transition point)를 측정함으로써 결정할 수 있다. 시차 주사 열량계(본 명세서에서 "DSC(differential scanning calorimeter)"라고 지칭함)를 사용하여 Tg를 측정할 수 있다. Tg가 단일 지점에서 관찰된다면, PLA-포함 수지 조성물의 성분들은 상용성인 상태에 있다. Tg가 2개의 지점에

서 관찰된다면, PLA-포함 수지 조성물의 성분들은 상 분리된 상태에 있다.

[0027] 부분적 혼화성 시스템 블렌드는, 공-연속(co-continuous) 구조 또는 해도형(island and sea) 구조를 갖는 것으로 기술될 수 있는 상 분리된 상태를 가질 수 있다. 더욱 구체적으로, 부분적 혼화성 시스템 블렌드에서는, 간혹 PLA 및 (메트)아크릴-실리콘 공중합체가 조합되어 연속 구조를 형성하거나, (메트)아크릴-실리콘 공중합체의 미세 입자(도(island))가 PLA의 매트릭스(해(sea)) 내에 거의 균일하게 분산된 구조, 또는 역으로, PLA의 미세 입자(도)가 (메트)아크릴-실리콘 공중합체의 매트릭스(해) 내에 거의 균일하게 분산된 구조를 블렌드가 가질 수 있다. 이를 성분은 적어도 부분적으로 혼화성이므로, 혼화성 세그먼트는 블렌드 내에서 비혼화성 세그먼트의 상용화를 보조할 수 있다. 구문 "적어도 부분적으로 상용성인 PLA-포함 수지 블렌드"는 부분적 상용성 PLA-포함 수지 조성물, 완전 상용성 PLA-포함 수지, 또는 그 사이의 것을 지칭할 수 있다.

[0028] PLA-포함 수지 조성물의 부분적 혼화성 시스템 블렌드에서, PLA가 많이 함유된 상의  $T_g$  및/또는 (메트)아크릴-실리콘 공중합체가 많이 함유된 상의  $T_g$ 는 순수한 성분의 원래  $T_g$ 로부터 섭씨 수 도 만큼 이동할 수 있다. 이러한 이동은, (메트)아크릴-실리콘 공중합체가 PLA가 많이 함유된 상과 부분적으로 상용성이고/이거나, PLA가 (메트)아크릴-실리콘 공중합체가 많이 함유된 상과 부분적으로 상용성임을 나타낸다.  $T_g$  이동의 정도는 통상적으로 약 3°C 이상, 약 3.5°C 이상, 또는 약 4°C일 수 있다. 부연하면, PLA-포함 수지 조성물이 "부분적 상용성" 상태에 있을 경우, 조성물은 2개의  $T_g$  값을 가질 것이며, 여기서 하나는 PLA로부터 유래하고 하나는 (메트)아크릴-실리콘 공중합체로부터 유래하나, 이를  $T_g$  값을 중 적어도 하나는 다른  $T_g$  값을 향해 이동할 것이다.

[0029] PLA-포함 수지 조성물 내의 PLA는 구체적으로 한정되지 않는다. PLA는, 성분 단위가 L-락트산만으로 구성된 폴리(L-락트산)일 수 있으며; 성분 단위가 D-락트산만으로 구성된 폴리(D-락트산); 및 L-락트산 단위 및 D-락트산 단위 양자 모두가 다양한 비율로 존재하는 폴리(D/L-락트산)을 모두 이용할 수 있다. L- 또는 D-락트산의 공중합체 및 지방족 하이드록시카르복실산(락트산 이외의), 예를 들어, 글리콜산, 3-하이드록시부티르산, 4-하이드록시부티르산, 4-하이드록시발레르산, 5-하이드록시발레르산 또는 6-하이드록시카프로산 또한 PLA로서 이용할 수 있다. 하나 이상의 종류의 PLA를 PLA-포함 수지 조성물에 이용할 수 있다.

[0030] L-락트산, D-락트산 또는 D/L-락트산 혼합물을 직접 탈수화-축중합시키거나, 락트산의 사이클릭 이량체인 락티드를 개환 중합시킴으로써 PLA를 제조할 수 있다. 개환 중합화는, 고급 알코올 또는 하이드록시카르복실산과 같은 하이드록실 기를 갖는 화합물의 존재 하에 수행될 수 있다. 락트산 및 다른 지방족 하이드록시카르복실산의 공중합체는, 락트산 및 지방족 하이드록시카르복실산의 탈수화-축중합을 수행하거나, 지방족 하이드록시카르복실산의 사이클릭 형태를 가진 락티드를 개환 공중합시킴으로써 제조할 수 있다. PLA를 제조하는 예시적 방법은 코카이 제2003-286401호 및 제2004-10842호에서 발견할 수 있다.

[0031] 본 명세서에 이용되는 일부 적합한 폴리락트산은 락트산 단위, 지방족 다가 카르복실산 단위, 및 지방족 다가 알코올 단위를 성분 단위로 갖는 지방족 폴리에스테르 수지를 포함할 수 있다. 락트산 단위를 갖는 폴리에스테르 수지의 제조에 사용할 수 있는 지방족 다가 카르복실산의 예는 옥살산, 석신산, 말론산, 글루타르산, 아디프산, 피넬산, 수베르산, 아젤라산, 운데칸다이오산, 도데칸다이오산, 및 그의 무수물을 포함할 수 있다. 이를 지방족 다가 카르복실산은 또한 산 무수물, 또는 산 무수물을 포함하는 혼합물일 수 있다. 폴리락트산의 제조에 사용될 수 있는 지방족 다가 알코올의 예는 에틸렌 글리콜, 다이에틸렌 글리콜, 트라이에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 다이프로필렌 글리콜, 1,3-부탄다이올, 1,4-부탄다이올, 3-메틸-1,5-펜탄다이올, 1,6-헥산다이올, 1,9-노난다이올, 네오텐릴 글리콜, 테트라메틸렌 글리콜 및 1,4-사이클로헥산다이메탄올을 포함할 수 있다.

[0032] 락트산 단위, 지방족 다가 카르복실산 단위, 및 지방족 다가 알코올 단위를 포함하는 지방족 폴리에스테르 수지는, 지방족 다가 폴리카르복실산 및 지방족 다가 알코올을 (예를 들어) PLA 또는 락트산 및 다른 하이드록시카르복실산의 공중합체와 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 다른 방법은 지방족 다가 카르복실산 및 지방족 다가 알코올을 락트산과 반응시키는 단계를 포함한다. 또 다른 방법은 지방족 다가 카르복실산 및 지방족 다가 알코올을 (예를 들어) 락티드, 또는 하이드록시카르복실산의 사이클릭 에스테르와 반응시키는 단계를 포함한다.

[0033] 다른 적합한 폴리락트산은 다기능성 다당류 및 락트산 단위를 갖는 지방족 폴리에스테르 수지를 포함할 수 있다. 다기능성 다당류의 예는 셀룰로오스, 셀룰로오스 니트레이트, 셀룰로오스 아세테이트, 메틸 셀룰로오스, 에틸 셀룰로오스, 카르복시메틸 셀룰로오스, 니트로셀룰로오스, 셀로판(등록 상표), 비스코스 레이온(viscose rayon), 재생 셀룰로오스, 예를 들어, 쿠프라, 헤미셀룰로오스, 전분, 아밀로펙틴, 텍스트린, 텍스트란, 글리코겐, 페틴, 키틴, 키토산, 그의 혼합물, 및 그의 유도체를 포함한다. 일부 구현예에서는, 셀룰로오스 아세테이트 및 에틸 셀룰로오스를 다기능성 다당류로 이용할 수 있다.

- [0034] 락트산 단위 및 다기능성 다당류를 포함하는 지방족 폴리에스테르 수지는, 다기능성 다당류를 락트산과 반응시키거나 PLA 또는 락트산 및 다른 하이드록시카르복실산의 공중합체와 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 또 다른 방법은 다기능성 다당류를 하이드록시카르복실산의 사이클릭 에스테르, 또는 락트산의 사이클릭 이량체인 락티드와 반응시키는 단계를 포함한다.
- [0035] 일부 구현예에서, 이용되는 PLA는 락트산의 단일중합체, 락트산의 공중합체, 락트산 및 지방족 하이드록시카르복실산(락트산 이외의)의 공중합체, 락트산, 지방족 다가 카르복실산 및 지방족 다가 알코올을 포함하는 지방족 폴리에스테르 수지 등을 포함할 수 있다. 락트산의 예시적인 공중합체는 L-락트산 및 D-락트산의 공중합체, 및 L-락트산 및 D-락트산의 락트산 공중합체 및 락트산 단일중합체의 공중합체를 포함한다. 지방족 하이드록시카르복실산 및 락트산의 공중합체를 이용하는 구현예에서, 공중합체는 종종 약 50 중량% 이상의 락트산 성분을 포함한다. 지방족 다가 카르복실산 및 지방족 다가 알코올을 이용하는 구현예에서, 공중합체는 약 50 중량% 이상의 락트산 성분을 포함할 수 있다.
- [0036] 본 명세서에 이용되는 폴리락트산은 PLA-포함 수지 조성물로부터 제조될 용품에서 목적하는 물리적 특성에 기초하여 다양한 분자량을 가질 수 있다. 조성물을 필름, 시트 등으로 형성시킬 때 충분한 기계적 특성 및 목적하는 효과가 얻어지는 한, PLA의 분자량은 구체적으로 한정되지 않는다. 그러나, PLA의 분자량이 너무 낮은 경우, 용품에는 감소된 강도 및 빠른 분해 속도의 문제가 생길 수 있다. 필름 또는 그의 시트의 신장 특성이 중요한 경우, 폴리스티렌을 표준품으로 사용하는 엘 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정되는 바와 같이 PLA의 중량 평균 분자량은 약 10,000 그램/몰 이상일 수 있다. 일부 구현예에서, PLA의 중량 평균 분자량은 약 50,000 그램/몰 이상, 약 70,000 그램/몰 이상, 약 90,000 그램/몰 이상, 약 100,000 그램/몰 이상, 약 500,000 그램/몰 이상, 또는 약 1,000,000 그램/몰 이상일 수 있다. PLA의 분자량이 너무 높은 경우, 처리 중에 조성물이 변질될 수 있으며 성형하기 어렵게 될 수 있다. 일부 구현예에서, PLA의 분자량은 약 5,000,000 그램/몰 이하, 약 2,000,000 그램/몰 이하, 1,000,000 그램/몰 이하, 또는 500,000 그램/몰 이하일 수 있다.
- [0037] PLA-포함 수지 조성물은 또한, (메트)아크릴-실리콘 공중합체를 포함할 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "(메트)아크릴-실리콘 공중합체"는, (i) 메틸 (메트)아크릴레이트와 같은 (메트)아크릴로일 기를 갖는 다양한 단량체를 사용하여 형성시킨 (메트)아크릴계 성분 및 (ii) 실리콘 성분을 포함하는 공중합체를 지칭한다. (메트)아크릴-실리콘 공중합체는, i) 메틸 (메트)아크릴레이트 및 (ii) 반응성 실리콘으로부터 형성된다. 달리 말해서, (메트)아크릴-실리콘 화합물은 메틸 (메트)아크릴레이트와 같은 단량체로부터 유래하는 제1 성분, 및 실리콘으로부터 유래하는 제2 성분을 포함할 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "반응성 실리콘"은 메틸 (메트)아크릴레이트와 반응하여 (메트)아크릴-실리콘 공중합체를 형성할 수 있는 실리콘-기체의 재료를 지칭한다.
- [0038] (메트)아크릴-실리콘 공중합체의 분자량은, PLA의 분자 구조, PLA의 결정도, (메트)아크릴-실리콘 공중합체의 분자 구조 등과 같은 다수의 인자에 기초하여 선택될 수 있다. GPC에 의해 측정되는 (메트)아크릴-실리콘 공중합체의 중량 평균 분자량이 약 25,000 그램/몰 이상인 일부 구현예에서는, 시간에 따라 PLA로부터 (메트)아크릴-실리콘 공중합체가 블리드-아웃(bleed-out)되는 것을 억제할 수 있다. 일부 구현예에서, (메트)아크릴-실리콘 공중합체의 중량 평균 분자량은 약 30,000 그램/몰 이상, 약 35,000 그램/몰 이상, 또는 약 40,000 그램/몰 이상일 수 있다. 그러나, 중량 평균 분자량이 너무 높은 경우, (메트)아크릴-실리콘 공중합체의 점도가 너무 높아 PLA와의 양호한 혼합이 어려울 수 있다. 일부 구현예에서, (메트)아크릴-실리콘 공중합체의 분자량은 약 150,000 그램/몰 이하, 약 120,000 이하, 또는 약 100,000 이하이다.
- [0039] (메트)아크릴-실리콘 공중합체의 분자 구조는 광범위하게 변동될 수 있다. (메트)아릴-실리콘 공중합체는 메틸 (메트)아크릴레이트 및 실리콘으로부터 제조된다. 메틸 (메트)아크릴레이트의 중합체는 실리콘에 직접 결합되거나 적절한 기능 기를 사용하여 실리콘에 간접적으로(다른 분자를 통하여) 결합될 수 있다. 적절한 기능기는 하이드록실 기, 아이소시아네이트 기 또는 에폭시 기를 포함할 수 있다. 대안적으로, 실리콘에 포함된 반응성 기는 메틸 (메트)아크릴레이트의 중합화 중에 반응하여 (메트)아크릴-실리콘 공중합체를 형성할 수 있다. 일부 구현예에서, (메트)아크릴-실리콘 공중합체는 블록 공중합체, 그래프트 공중합체 또는 그의 조합일 수 있으며, 여기에는 메틸 (메트)아크릴레이트 블록 및 실리콘 블록이 존재한다. 이러한 공중합체에서는, (메트)아크릴레이트로부터 유래하는 (메트)아크릴-실리콘 공중합체 부분 및 실리콘으로부터 유래하는 (메트)아크릴-실리콘 공중합체 부분 양자 모두가 분자 내에서 소정의 길이 만큼 연장되어 그들의 고유한 특성을 효과적으로 발휘한다. 이러한 특성은, 예를 들어, PLA와의 혼화성 또는 이형성을 포함할 수 있다.
- [0040] (메트)아크릴-실리콘 공중합체의 일부는 메틸 (메트)아크릴레이트로부터 형성된다. 메틸 (메트)아크릴레이트는 메틸 아크릴레이트, 메틸 메트아크릴레이트 또는 그의 조합일 수 있다. 이론에 구속되고자 하는 것은

아니지만, 메틸 (메트)아크릴레이트로부터 형성되는 (메트)아크릴-실리콘 공중합체 부분은 PLA-포함 수지 조성물 내의 폴리락트산에 대한 친화도를 갖는다. 이 친화도는, PLA가 (메트)아크릴-실리콘 공중합체와 혼합될 때 혼화성 시스템 블렌드 또는 부분적 혼화성 시스템 블렌드의 형성을 가능하게 한다.

[0041] (메트)아크릴-실리콘 공중합체의 실리콘 부분은, 수소 원자, 하이드록실 기, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>6</sub> 알킬 기, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>6</sub> 알킬 할라이드 기, 또는 치환되거나 비치환된 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴 기를 포함할 수 있는 측쇄를 가진 폴리실록산 골격을 갖는 중합체일 수 있다. 일부 구현예에서, 측쇄는 수소 원자, 하이드록실 기 또는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>3</sub> 알킬 기를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 측쇄는 메틸 기를 포함할 수 있다.

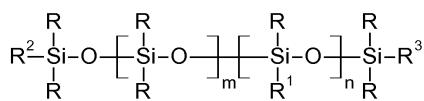
[0042] (메트)아크릴-실리콘 공중합체가 메틸 (메트)아크릴레이트의 중합화 중에 실리콘을 반응시킴으로써 형성되는 경우, 측쇄 내에는 또한, 적어도 하나의 라디칼 반응성 기, 예를 들어 비닐 기, 알릴 기, 아이소프로펜일 기, 알릴옥시 기, (메트)아크릴로일 기 또는 메르캅토 기가 하나 또는 양자 모두의 종단 기(말단 기), 또는 그의 조합에 포함될 수 있다. 일부 구현예에서, 메틸 (메트)아크릴레이트와의 상대적으로 양호한 반응성으로 인해, 라디칼 반응성 기는 (메트)아크릴로일 기 또는 메르캅토 기일 수 있다.

[0043] (메트)아크릴로일 기 및 메르캅토 기는 공중합체의 형성에 있어서 상이한 방식으로 작용한다. (메트)아크릴로일 기가 포함되는 경우, 이는 다른 라디칼 반응성 기와 중합화 반응을 하여 중합체 분자 쇄의 반복 단위가 된다. 메르캅토 기가 포함되는 경우, 이는 다른 라디칼 반응성 기와 첨가 반응을 하여 라디칼 반응을 정지시키고 공중합체의 말단부를 형성한다. 예를 들어, 측쇄 내에 메르캅토 기를 가진 실리콘을 사용할 경우, 주쇄로서 실리콘, 및 측쇄로서 폴리(메틸 (메트)아크릴레이트)를 갖는 그래프트 공중합체가 수득된다. 반면에, 말단 기로서 (메트)아크릴로일 기를 가진 실리콘을 사용할 경우, (메트)아크릴로일 기는 메틸 (메트)아크릴레이트와 함께 중합되고, 주쇄로서 폴리(메틸(메트)아크릴레이트), 및 측쇄로서 실리콘을 갖는 그래프트 공중합체가 수득될 수 있다. 대안적으로, 말단 위치 양자 모두에 메르캅토 기(즉, 말단 메르캅토 기 또는 메르캅토 엔드 캡핑(end capping) 기)를 가진 실리콘을 사용할 경우, 이들 메르캅토 기에 결합된 폴리(메틸 (메트)아크릴레이트)를 가진 블록 공중합체가 수득될 수 있다. 이들에 의해 예시되는 바와 같이, 라디칼 반응성 기의 종류 및 위치를 적절하게 선택함으로써 다양한 분자 구조를 갖는 공중합체를 제조할 수 있다.

[0044] 실리콘의 중량 평균 분자량은 일반적으로 약 500 그램/몰 이상일 수 있다. 실리콘의 중량 평균 분자량이 약 500 이상일 경우, PLA-포함 수지 조성물은 일반적으로 이형성 또는 발수성과 같은 실리콘의 고유한 특성을 나타낼 수 있다. 일부 구현예에서, 실리콘의 중량 평균 분자량은 약 1,000 그램 이상, 약 2,000 그램/몰, 약 5,000 그램/몰, 또는 약 10,000 그램/몰일 수 있다. 일부 구현예에서, 실리콘의 중량 평균 분자량은 약 50,000 이하일 수 있다. 실리콘의 분자량이 약 50,000 그램/몰 이하일 경우, PLA 및 (메트)아크릴-실리콘 공중합체를 효과적으로 혼합하여 적어도 부분적으로 상용성인 PLA-포함 수지 조성물을 형성시킬 수 있다. 일부 구현예에서, 실리콘의 분자량은 약 40,000 그램/몰 이하, 약 30,000 그램/몰 이하, 약 20,000 그램/몰 이하, 또는 약 10,000 이하일 수 있다.

[0045] 이용할 수 있는 반응성 실리콘의 예는 화학식 (I)의 화합물을 포함한다.

[0046] [화학식 (I)]



[0047]

[0048] 화학식 (I)에서, 변수  $m$ 은 약 10 내지 약 600의 정수일 수 있다.  $m$ 이 약 10 이상일 경우, PLA-포함 수지 조성물은 이형성 및 발수성과 같은 실리콘의 특성을 나타낼 수 있다.  $m$ 이 약 600 이하일 경우, PLA 및 (메트)아크릴-실리콘 공중합체를 효과적으로 혼합하여 적어도 부분적으로 상용성인 PLA-포함 수지 조성물을 수득할 수 있다. 일부 구현예에서, 변수  $m$ 은 약 20 내지 약 500, 또는 약 40 내지 약 400, 또는 약 50 내지 약 300의 정수이다.

[0049] 화학식 (I)의 변수  $n$ 은 0, 또는 적어도 1과 동일한 정수와 동일할 수 있다. 변수  $n$ 은 종종 약 50의 정수와 동일하거나 그 이하이다.  $n$ 이 약 50 이하일 경우, (메트)아크릴-실리콘 공중합체의 제조 중에 젤의 형성을 방지할 수 있다. 일부 구현예에서, 변수  $n$ 은 약 40 이하, 약 30 이하, 또는 약 20 이하의 정수와 동일하다.

- [0050] 화학식 (I)에서 각각의 R은 독립적으로 수소 원자, 하이드록실 기, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>6</sub> 알킬 기, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>6</sub> 알킬 할라이드 기, 또는 치환되거나 비치환된 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴 기일 수 있다. 일부 예시적 구현예에서, 각각의 R은 독립적으로 수소 원자, 하이드록실 기 또는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>3</sub> 알킬 기일 수 있다. 일부 특정 구현예에서, 각각의 R은 메틸기이다.
- [0051] 화학식 (I)에서 각각의 R<sup>1</sup>은 독립적으로 비닐 기, 알릴 기, 아이소프로펜일 기, 알릴옥시 기, (메트)아크릴로일 기 또는 메르캅토 기로부터 선택된 라디칼 반응성 기일 수 있다. 일부 구현예에서, 각각의 R<sup>1</sup>은 (메트)아크릴로일 기 또는 메르캅토 기로부터 독립적으로 선택될 수 있다.
- [0052] 변수 n이 1과 동일하거나 그 이상일 경우, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자, 하이드록실 기, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>6</sub> 알킬 기, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>6</sub> 알킬 할라이드 기, 치환되거나 비치환된 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴 기, 비닐 기, 알릴 기, 아이소프로펜일 기, 알릴옥시 기, (메트)아크릴로일 기 또는 메르캅토 기일 수 있다. 일부 구현예에서 n이 1 이상일 경우, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자, 하이드록실 기, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>3</sub> 알킬 기, (메트)아크릴로일 기 또는 메르캅토 기일 수 있다.
- [0053] n이 0과 동일할 경우(즉, 라디칼 반응성 기가 실리콘의 측쇄 내에 존재하지 않을 경우), R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup> 중의 하나, 또는 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup> 양자 모두는 각각 독립적으로 비닐 기, 알릴 기, 아이소프로펜일 기, 알릴옥시 기, (메트)아크릴로일 기 및 메르캅토 기로부터 선택된 라디칼 반응성 기이다. 일부 구현예에서 n이 0일 경우, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup> 중의 하나, 또는 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup> 양자 모두는 각각 독립적으로 (메트)아크릴로일 기 또는 메르캅토 기이다. R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup> 중의 적어도 하나가 이들 기 중의 하나로부터 선택되는 한, 다른 R<sup>2</sup> 또는 R<sup>3</sup> 기는 수소 원자, 하이드록실 기, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>6</sub> 알킬 기, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>6</sub> 알킬 할라이드 기, 또는 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴 기일 수 있다.
- [0054] 화학식 (I)의 반응성 실리콘의 예는 메르캅토-개질된 실리콘, 예를 들어 상표명 KF-2001, KF-2004, 및 X-22-167B로 신-에츠 케미칼 컴퍼니 리미티드(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)(일본 도쿄 소재)로부터, 상표명 SMS-022, SMS-042, 및 SMS-992로 젤레스트(Gelest)(펜실베니아주 모리스빌 소재)로부터, 그리고 상표명 PS848, PS849, PS849.5, PS850, PS850.5 및 PS927로 유나이티드 케미칼 테크놀로지스 인코포레이티드(United Chemical Technologies, Inc.)(펜실베니아주 브리스톨 소재)로부터 구매가능한 것들을 포함한다. 다른 반응성 실리콘은 메트아크릴-개질된 실리콘, 예를 들어 상표명 X-22-174DX, X-22-2426 및 X-22-2475로 신-에츠 케미칼 컴퍼니 리미티드(일본 도쿄 소재)로부터 구매가능한 것들이다. 이들 구매가능한 제품들은 종종 상이한 분자량, 분자량 분포, 라디칼 반응성 기의 당량 등을 갖는다. 반응성 실리콘은 최종 PLA-포함 수지 조성물 또는 그의 필름에서 목적하는 특성에 기초하여 선택될 수 있다.
- [0055] (메트)아크릴-실리콘 공중합체는 (i) 메틸 (메트)아크릴레이트 및 (ii) 반응성 실리콘 이외의 다른 성분으로부터 임의로 형성될 수 있다. 예를 들어, (메트)아크릴산 에스테르로부터 제3 임의 성분이 형성될 수 있다. (메트)아크릴 에스테르로부터 유래하는 성분은, 다양한 PLA와 함께 사용하기 위한 (메트)아크릴-실리콘 공중합체의 혼화성을 조정하기 위해 사용될 수 있다. 예시적인 (메트)아크릴산 에스테르는 화학식 (II), (III), 및 (IV)로 나타낸다:
- [0056] [화학식 (II)]
- [0057]  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^4)-\text{COO}-\text{R}^5$
- [0058] [화학식 (III)]
- [0059]  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^4)-\text{COO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x-\text{R}^6$
- [0060] [화학식 (IV)]
- [0061]  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^4)-\text{COO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y-\text{Ar}$

- [0062] 각각의  $R^4$  기는 수소 원자 또는 메틸 기이다. 각각의  $R^5$  기는  $C_2$  내지  $C_{14}$  알킬 기이다. 일부 구현예에서,  $R^5$ 는  $C_2$  내지  $C_8$  알킬 기일 수 있다. 각각의  $R^6$  기는 메틸 기 또는 에틸 기이다. 기 Ar은 아릴 기이다. 일부 구현예에서, 기 Ar은 페닐 기일 수 있다. 각각의 변수 x 및 y는 각각 1과 동일하거나 그 이상인 정수이다.
- [0063] 화학식 (II)의 (메트)아크릴산 에스테르의 예는 에틸 (메트)아크릴레이트 및 n-부틸 (메트)아크릴레이트를 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 화학식 (III)의 (메트)아크릴산 에스테르의 예는 메톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 메톡시트라이에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트 및 메톡시노나에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트를 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 화학식 (IV)의 (메트)아크릴산 에스테르의 예는 페녹시에틸 (메트)아크릴레이트 및 페녹시테트라에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트를 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 이들 임의 화합물 중의 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0064] 또 다른 임의 성분을 사용하여 (메트)아크릴-실리콘을 형성시킬 수 있다. 예를 들어, (메트)아크릴-실리콘을 형성시키기 위해 사용되는 반응 혼합물은 다양한 라디칼 중합성 단량체, 예를 들어 (메트)아크릴산, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, N,N-다이메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 에틸렌, 프로필렌, 스티렌, 비닐 아세테이트, 비닐 에테르, 비닐 클로라이드, 아크릴로니트릴, N-비닐파롤리돈, 부타다이엔 및 아이소프렌을 임의로 포함할 수 있다. (메트)아크릴-실리콘에 포함될 임의의 상기 임의 라디칼 중합성 단량체의 양은, 종종 PLA-포함 수지 조성물의 목적하는 특성에 기초하여 선택될 수 있다.
- [0065] (메트)아크릴-실리콘 공중합체는, 예를 들어, 메틸 (메트)아크릴레이트, 반응성 실리콘(예를 들어, 메르캅토-개질된 실리콘 또는 메트아크릴-개질된 실리콘) 및, 목적하는 경우, 상기의 임의 단량체를 라디칼 중합화 개시제의 존재 하에 반응시킴으로써 수득할 수 있다. 통상적으로 이용되는 열 중합화 개시제 또는 광중합화 개시제를 라디칼 중합화 개시제로 이용할 수 있다.
- [0066] 열 중합화 개시제는, 예를 들어, 아조 화합물, 퍼옥사이드, 하이드록시 퍼옥사이드, 과산 또는 퍼에스테르를 포함할 수 있다. 예시적인 아조 화합물은 2,2'-아조비스-아이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 다이메틸 2,2'-아조비스-아이소부티레이트, 다이메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로파오네이트), 아조비스-다이페닐메탄 및 4,4'-아조비스-(4-시아노펜탄산)을 포함한다. 예시적인 퍼옥사이드 화합물은 벤조일 퍼옥사이드, tert-부틸 퍼옥사이드, 사이클로헥사논 퍼옥사이드, 메틸 에틸 케톤 퍼옥사이드 및 과산화수소를 포함한다. 예시적인 하이드록시 퍼옥사이드 화합물은 tert-부틸 하이드로퍼옥사이드 및 큐멘 하이드로퍼옥사이드를 포함한다. 예시적인 과산 화합물은 과초산, 과벤조산 및 과황산 칼륨을 포함한다. 예시적인 퍼에스테르 화합물은 다이아이소프로필 퍼카보네이트를 포함한다.
- [0067] 이용할 수 있는 광중합화 개시제는, 예를 들어, 알킬페논-기제의 광중합화 개시제, 아실포스핀 옥사이드-기제의 광중합화 개시제, 벤조페논-기제의 광중합화 개시제, 티오잔톤-기제의 광중합화 개시제, 예를 들어 2-아이소프로필티오잔톤, 벤질, 퀴논 유도체 및 3-케토쿠마린을 포함한다. 이들 화합물 중의 하나 이상을 사용할 수 있다. 광중합화 개시제를 이용하는 일부 구현예에서는, 이와 조합하여 감광제를 사용할 수 있다.
- [0068] (메트)아크릴-실리콘 공중합체는 용매 내에서 용액 중합화에 의해 제조될 수 있다. 용액 중합화에 사용되는 용매는 라디칼 중합화에서 단량체 및 반응 산물에 대해 불활성이고 반응에 유해 효과를 갖지 않는 임의의 유기 용매일 수 있다. 일부 구현예에서, 용매는  $-10^{\circ}\text{C}$  내지  $50^{\circ}\text{C}$ 에서 액체일 수 있다. 일부 구현예에서는, 에스테르-기제의 용매, 케톤-기제의 용매, 알코올-기제의 용매 또는 툴루엔을 사용할 수 있다. 예시적인 에스테르-기제의 용매는 에틸 아세테이트 및 부틸 아세테이트를 포함한다. 예시적인 케톤-기제의 용매는 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 아이소부틸 케톤 및 메틸 프로필 케톤을 포함한다. 예시적인 알코올-기제의 용매는 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올 및 부탄올을 포함한다.
- [0069] 라디칼 중합화 반응은 메틸 (메트)아크릴레이트, 반응성 실리콘, 라디칼 중합화 개시제 및 용매를 반응 용기에 투입함으로써 수행할 수 있다. 일부 구현예에서는, 임의 단량체와 같은 임의 성분 또한 투입할 수 있다. 광 또는 열을 사용하여 라디칼 중합화 개시제를 분해할 수 있다. 일부 구현예에서는, 메틸 (메트)아크릴레이트 및 반응성 실리콘의 전체 양을 용기 내에 일시에 투입하여 중합시킬 수 있다. 일부 구현예에서는, 메틸 (메트)아크릴레이트 및/또는 반응성 실리콘을 별개의 분량으로 용기 내에 투입할 수 있다. 일부 구현예에서는, 메틸 (메트)아크릴레이트 및/또는 반응성 실리콘을 연속적으로 용기 내에 투입할 수 있다. 수득되는 (메트)아크릴-실리콘 공중합체의 문자 구조를, 성분들이 용기에 투입되는 방식에 기초하여 조정할 수 있다. 상암 또는 감암 하에 용매를 증류하거나 적절한 용매(예를 들어, 메탄올, 헥산, 물) 내에서 재침전시킴으로써 (메트)아크릴-실

리콘 공중합체를 회수할 수 있다.

[0070] (메트)아크릴-실리콘 공중합체에서, 메틸 (메트)아크릴레이트 부분(즉, 메틸 (메트)아크릴레이트로부터 유래되는 (메트)아크릴-실리콘 공중합체의 부분) 및 실리콘 부분(즉, 메틸 (메트)아크릴레이트로부터 유래되는 (메트)아크릴-실리콘 공중합체의 부분)의 중량비는 90:10 내지 50:50 초과, 80:20 내지 50:50 초과, 90:10 내지 55:45, 80:20 내지 55:45, 90:10 내지 60:40, 또는 80:20 내지 60:40일 수 있다. 달리 말해서, (메트)아크릴-실리콘 공중합체는 공중합체의 총 중량을 기준으로 50 중량% 미만의 실리콘을 포함한다. 예를 들어, (메트)아크릴-실리콘 공중합체는 10 내지 50 중량% 미만의 실리콘, 10 내지 45 중량%의 실리콘, 10 내지 40 중량%의 실리콘, 10 내지 30 중량%의 실리콘, 또는 10 내지 20 중량%의 실리콘을 포함할 수 있다. 이를 중량비 범위 내의 조성을 갖는 (메트)아크릴-실리콘 공중합체는 이형성과 같은 특성을 나타내는 경향이 있으며 PLA-포함 수지 조성물 내에 포함될 경우에 PLA와의 적합한 혼화성을 갖는 경향이 있다.

[0071] 다양한 비율의 PLA 및 (메트)아크릴-실리콘 공중합체를 PLA-포함 수지 조성물에 이용할 수 있다. PLA의 양이 PLA 및 (메트)아크릴-실리콘 공중합체의 총 중량을 기준으로 99 중량% 이하일 경우, (메트)아크릴-실리콘 공중합체의 실리콘 부분의 특성, 예를 들어 이형성을 PLA-포함 수지 조성물에 부여할 수 있다. PLA의 양이 PLA 및 (메트)아크릴-실리콘 공중합체의 총 중량을 기준으로 50 중량% 이상일 경우, PLA의 이점, 예를 들어, 환경적으로 유리한 특성이 PLA-포함 수지 조성물에 실현될 수 있다. PLA 및 (메트)아크릴-실리콘 공중합체 사이의 중량비는 99:1 내지 50:50, 97:3 내지 50:50, 91:9 내지 50:50, 99:1 내지 60:40, 97:3 내지 60:40, 91:9 내지 60:40, 99:1 내지 70:30, 97:3 내지 70:30, 또는 91:9 내지 70:30일 수 있다.

[0072] PLA-포함 수지 조성물이 부분적 혼화성 시스템 블렌드인 일부 구현예에서는, 분자 내에 PLA를 포함하는 (메트)아크릴계 그래프트 공중합체 또는 (메트)아크릴계 블록 공중합체를 첨가하여 상 분리된 시스템을 추가로 안정화 시킬 수 있다.

[0073] (메트)아크릴계 그래프트 공중합체는, 이용될 경우에, PLA 및 (메트)아크릴계 중합체를 갖는 다양한 블록 공중합체를 포함할 수 있다. 일례는 (메트)아크릴계 그래프트 공중합체로서, 여기서는 (메트)아크릴산 에스테르의 중합화로부터 형성된 주쇄에 약 2,000 그램/몰 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 PLA가 그래프트될 수 있다. (메트)아크릴산 에스테르의 예는 (메트)아크릴산, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 글리시딜 (메트)아크릴레이트 및 N,N-다이메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트를 포함하나, 이에 한정되지 않는다. PLA는 상기 논의된 PLA 중 임의의 것이거나 다른 유형의 PLA일 수 있다. 일부 구현예에서, PLA를 포함하는 그래프트 쇄는 PLA 및 (메트)아크릴-실리콘 공중합체의 상 분리 구조를 방지하거나 최소화할 수 있다.

[0074] (메트)아크릴계 블록 공중합체는, 이용될 경우에, PLA 블록 및 (메트)아크릴계 중합체 블록을 갖는 다양한 블록 공중합체를 포함할 수 있다. PLA 블록은 상기 논의된 PLA 중 임의의 것이거나 다른 유형의 PLA일 수 있다. (메트)아크릴계 중합체 블록은 (메트)아크릴산 에스테르 또는 다른 아크릴 단량체로부터 유래될 수 있다. (메트)아크릴산 에스테르의 예는 (메트)아크릴산, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 글리시딜 (메트)아크릴레이트 및 N,N-다이메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트를 포함하나, 이에 한정되지 않는다. (메트)아크릴계 블록 공중합체는 상용화제 등으로서 작용할 수 있다.

[0075] PLA 및 (메트)아크릴-실리콘 공중합체에 부가하여, PLA-포함 수지 조성물은 또한 하나 이상의 종류의 첨가제를 임의로 포함할 수 있다. 예시적인 첨가제는 산화방지제, 열 안정화제, 광 안정화제, 정전기 방지제 및 난연제를 포함한다. 이러한 첨가제를 공지의 양으로 블렌딩하여 목적하는 효과를 발생시킬 수 있다.

[0076] PLA, (메트)아크릴-실리콘 공중합체 및, 목적하는 경우에, 상기의 임의 성분을 혼합함으로써, PLA-포함 수지 조성물을 제조할 수 있다. 혼합되는 성분들의 양 또는 특성을 고려하여 혼합 방법을 선택할 수 있다. 용융-흔련 (melt-kneading) 기술과 같은 용매 기체의 비용매 방법인 것들과 같은 임의의 적합한 혼합 방법을 사용할 수 있다.

[0077] 용매를 사용하여 성분들을 혼합하는 일부 구현예에서는, PLA 및 (메트)아크릴-실리콘 공중합체를 적절한 용매, 예를 들어 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 클로로포름, 1,4-다이옥산, N,N-다이메틸포름아미드 또는 다이메틸실록사이드에 용해시킬 수 있으며, 이어서 용액에 교반, 진탕 등을 가하여 혼합이 이루어지게 할 수 있다. PLA 및 (메트)아크릴-실리콘 공중합체는 동일한 용매, 또는 상이한 용매에 용해시킨 후에 함께 혼합할 수 있다.

[0078] 용융 흔련을 사용하여 성분들을 혼합하는 일부 구현예에서는, 공지의 용융-흔련 기술 및 공지의 장치, 예를 들어 트윈-스크류 혼련기(twin-screw kneader), 헨셀 혼합기(Henschel mixer) 또는 리본 블렌더(ribbon blende r)를 사용하여 고체 상태에서 PLA 및 (메트)아크릴-실리콘 공중합체를 혼합할 수 있다. 용융 혼련은, 수익성

및 공정의 환경 영향 최소화에 있어서 유리할 수 있다. 용융 혼련 온도는, PLA 및 (메트)아크릴-실리콘 공중합체가 충분히 혼합되는 온도일 수 있다. 일부 구현예에서, 온도는 약 100°C 이상, 약 120°C 이상, 약 140°C 이상, 또는 약 160°C 이상일 수 있다.

[0079] 공지 기술을 사용하여 PLA-포함 수지 조성물을 다양한 형상의 용품으로 형성시킬 수 있다. 예를 들어, PLA-포함 수지 조성물을 용매에 용해시킬 수 있다. 필름 형성을 위한 공지의 용액 캐스팅 방법을 사용하여 적절한 기재 상에 PLA-포함 수지 조성물을 포함하는 생성 용액을 캐스팅한 후에 건조시켜 PLA-포함 수지 필름 또는 시트를 형성시킬 수 있다. 용매를 포함하는 PLA-포함 수지 조성물은, 목적하는 경우, 농도를 조정하기 위하여 농축하거나 용매로 회석할 수 있다.

[0080] 사출 성형 방법, 압출 취입 성형 방법, 압출 연신 취입 성형 방법, 사출 취입 성형 방법, 사출 연신 취입 성형 방법, 이축 연신 방법, 열형성 방법, 압축 성형 방법 등을 사용하여 PLA-포함 수지 조성물로부터 성형된 용품을 제조할 수 있다. T-다이 성형 방법, 취입 성형 방법, 또는 인플레이션 성형 방법과 같은 일반적 압출 성형 방법을 사용하여, 필름-형상, 시트-형상, 또는 플레이트-형상의 용품 또한 제조할 수 있다. 용융-혼련에 의해 PLA-포함 수지 조성물을 제조한 후에, 이어서 T-다이 성형 방법, 취입 성형 방법, 인플레이션 성형 방법 등을 사용하여, 용융-혼련된 조성물을 성형할 수 있다.

[0081] 일부 구현예에서는, PLA-포함 수지 조성물이 필름 또는 시트 형태를 갖도록 만들 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이 "필름" 및 "시트"는 일반적으로 두께가 약 3 밀리미터 미만인 얇은 직사각형 용품과 동일한 의미를 가지며, 이를 지칭한다. 예를 들어, 원래 형성될 때, 두께는 종종 약 5 마이크로미터 내지 약 3 밀리미터의 범위이다. 또한 성형된 용품을 연신하여 두께가 5 마이크로미터 미만인 필름을 제조할 수 있다. PLA-포함 수지 필름 또는 PLA-포함 수지 시트(이하, "PLA-포함 수지 필름"으로 지칭함)의 두께는 상기의 두께보다 크거나 작을 수 있다. PLA-포함 수지 필름은 단층 구조, 또는 2개 이상의 층을 포함하는 다층 구조를 가질 수 있다.

[0082] 일부 구현예에서, 두께가 30 마이크로미터인 PLA-포함 수지 필름은 약 10% 이하의 탁도 값을 가질 수 있다. 약 10% 이하의 탁도 값을, (메트)아크릴-실리콘 공중합체가 PLA와 성공적으로 혼합되며, 이들 2가지 중합체성 재료가 완전하지는 않더라도 적어도 부분적으로 서로 상용성임을 의미할 수 있다. 본 명세서에 논의된 바와 같이, 탁도 값을 JIS K 7136에 따라 측정할 수 있다. 일부 구현예에서, 두께가 30 마이크로미터인 PLA-포함 수지 필름의 탁도 값을 약 8% 이하 또는 약 5% 이하일 수 있다.

[0083] 본 명세서에 사용되는 바와 같이 박리력은, 필름이 압력-접착제 층에 인접하여 위치할 때 PLA만을 포함하는 필름에 비교한 PLA-포함 수지 필름의 박리력을 지칭할 수 있다. 구체적으로, 상표명 스카치 810으로 스미토모 3M 리미티드(일본 도쿄 소재)로부터 구매가능한 감압성 접착 테이프와 같은 감압성 접착 테이프에 PLA-포함 수지 필름을 적층하고 박리력을 측정함으로써 박리력을 평가할 수 있다. 이 박리력을, 동일한 감압성 접착 테이프에 PLA만의 필름을 적층함으로써 제조된 샘플의 박리력에 비교할 수 있다. 측정은 JIS Z 0237에 따라 실행할 수 있다. JIS Z 0237은 감압성 접착 테이프의 자가 접착력을 측정하기 위해 설계된 것임을 유의해야 한다. 반면에, 박리력은 필름의 이형성을 의미한다. 그러므로, 자가 접착력 및 박리력은 서로 반대지만, 동일한 수치 값을 갖는다.

[0084] 일부 구현예에서, 두께가 30 마이크로미터인 PLA-포함 수지 필름의 박리력은 PLA만의 수지 필름에 비해 약 65% 이하일 수 있다. PLA-포함 수지 필름의 더 낮은 박리력은, (메트)아크릴-실리콘 공중합체가 PLA 와 효과적으로 혼합되며, 이들 2개 성분이 적어도 부분적으로 서로 상용성임을 의미한다. 일부 구현예에서, 두께가 30  $\mu\text{m}$ 인 PLA-포함 수지 필름의 박리력은 PLA만의 필름에 비해 약 60% 이하, 약 50% 이하, 또는 약 40% 이하일 수 있다.

[0085] 일부 구현예에서, PLA-포함 수지 필름은 실리콘 부분으로 인해 이형가능하거나 탈형가능(demoldable)하므로, 이형 라이너 또는 이형가능한 시트로서 사용될 수 있다. 이형 라이너(이형가능한 라이너 또는 이형가능한 시트 또는 이형 시트라고도 지칭할 수 있음)는, 예를 들어 보건의료 산업 또는 건축 장식에서 감압성 접착제 시트에 인접하여 위치하고 이에 접촉할 수 있다. PLA-포함 수지 필름 또는 PLA-포함 수지 이형 필름은 다른 용품의 제조에서 중간 처리에 이용될 수 있다. 즉, 이형 필름은 감압성 접착제가 목적하는 기재에 접촉될 때까지 감압성 접착제 층을 보호하기 위해 사용될 수 있다. 구체적인 용도에 무관하게, 이형 라이너를 폐기할 필요가 있을 경우에 환경 영향의 최소화에 있어서, PLA의 특징 및 특색이 유리할 수 있다.

[0086] 도 1은 PLA 및 (메트)아크릴-실리콘 공중합체를 포함하는 PLA-포함 수지 필름(10) 및 제2 PLA-포함 수지 필름(20)을 예시하며, 이들은 적층되어 PLA-포함 수지 이형 필름 적층체(30)를 생성한다. 제2 PLA-포함 수지 필름(20)은 이형가능하거나 비-이형가능할 수 있다. PLA-포함 수지 필름(10)의 박리력을 제어함으로써, PLA-포함

수지 이형 필름 적층체(30)를, 제2 PLA-포함 수지 필름(20)이 기재, 또는 테이프를 위한 백 코팅을 가진 배킹 재료인 단면 이형가능한 라이너 또는 양면 이형가능한 라이너로 사용할 수 있다. 이 경우에, 적층체는 전체로서 상기 폴리락트산의 특징적 특색을 활용할 수 있으므로, 적층체를 폐기할 때의 환경 영향을 감소시킬 수 있다. 적층체(30)는 PLA-포함 수지 필름(10) 및 제2 PLA-포함 수지 필름(20)을 별도로 형성시킨 후에 열-압축 결합에 의해 이들 필름을 함께 적층함으로써 제조할 수 있다. 대안적으로, 다층 압출 다이 등을 사용하여 필름 형성 및 적층화를 동시에 수행할 수 있다.

[0087] 감압성 접착 테이프의 제조에 있어서, 용융 혼련 및 압출의 동시 사용에 의해 적층체의 제조 공정이 무용매일 수 있다. 고온 용융 감압성 접착제를 이용할 경우, 환경 영향을 최소화하기 위하여 감압성 접착제/기재/백 코팅의 제조 공정이 모두 무용매일 수 있다.

[0088] 본 개시가 이렇게 한정되는 것은 아니나, 하기에 제공된 실시예들의 논의를 통해 본 개시의 다양한 태양에 대한 인식이 얻어질 것이다.

#### 실시예

[0089] 실시예 및 비교예에 이용되는 PLA는 상표명 LACEA H440으로 일본 도쿄 소재의 미쓰이 케미칼스 인코포레이티드 (Mitsui Chemicals, Inc.)로부터 구매가능하다.

[0090] KF-2001 실리콘 오일, KF-410 메틸스티릴-개질된 실리콘 오일, X-22-167B 실리콘 오일, 및 X-22-174DX 실리콘 오일은 일본 도쿄 소재의 신-에츠 케미칼 컴퍼니 리미티드로부터 입수하였다.

[0091] 2,2'-아조비스(2,4-다이메틸발레로니트릴)(V-65)은 일본 오사카 소재의 와코 퓨어 케미칼 인더스트리스 리미티드(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)로부터 입수하였다.

[0092] 메틸 아크릴레이트(MA)는 일본 오사카 소재의 와코 퓨어 케미칼 인더스트리스 리미티드로부터 입수하였다.

[0093] 메틸 (메트)아크릴레이트(MMA)는 일본 오사카 소재의 와코 퓨어 케미칼 인더스트리스 리미티드로부터 입수하였다.

[0094] 본 명세서에 주어진 모든 양은 달리 지시되지 않는 한 중량 기준으로 주어진다.

#### 박리력

[0095] 박리력은 JIS Z 0237에 따라 측정하였다. JIS Z 0237은 감압성 접착 테이프의 자가 접착력을 측정하기 위해 설계된 것임을 유의해야 한다. 반면에, 박리력은 필름의 이형성을 의미한다. 그러므로, 자가 접착력 및 박리력은 서로 반대지만, 동일한 수치 값을 갖는다. 구체적으로, 시험하고자 하는 PLA-포함 조성물의 박리력은, 먼저 30  $\mu\text{m}$  두께의 조성물 필름을 18  $\text{mm}$  폭의 감압성 접착 테이프(상표명 스카치 810 테이프로 스미토모 3M 리미티드(일본 도쿄 소재)로부터 구매가능함)에 적층함으로써 측정되었다. 2000 그램 롤러로 적층체를 전후로 룰링함으로써(각각 한번씩) 적층체에 압력을 적용하였다(300  $\text{mm}/\text{분}$ ). 이어서, 적층체를 실온에서 밤새 정치시켜 두었다. 이어서, PLA-포함 조성물 내에 PLA만 포함하는 조성물 또한 30  $\mu\text{m}$  필름으로 형성시키고 동일한 양식으로 감압성 접착 테이프에 적층하였다.

[0096] 이어서, 인장 시험기(일본 교토 소재의 시마즈 코포레이션(Shimadzu Corp.)에서 제조한 오토그래프(Autograph) AG-X 100N)를 사용하여 180°의 박리 각도 및 300  $\text{mm}/\text{min}$ 의 박리 속도로 감압성 접착 테이프를 연속적으로 박리 시켰다. 이 시간에서의 하중을 이형력으로서 측정하였다. 동일한 절차를 PLA만의 조성물에 실행하고 2개의 값을 비교하여 퍼센트를 얻었다.

#### 잔여 접착력(Residual Adhesive Force)

[0097] 박리력 측정 후에, 감압성 접착 테이프(시험하고자 하는 PLA-포함 필름에 사전에 적층됨)를 미사용 미처리 폴리 에스테르 필름에 적층하고 2,000 그램의 롤러를 위로 뒤로(over and back) 통과시킴으로써(300  $\text{mm}/\text{min}$ ) 압력을 가하였다. 박리력 측정으로부터 30 분 후에 접착력을 측정하였고 이를 잔여 접착력으로 보고한다(박리 각도: 180°, 박리 속도: 300  $\text{mm}/\text{min}$ ).

#### 탁도 값

[0098] 니폰 덴쇼쿠 인더스트리스 컴퍼니 리미티드(Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.)(일본 도쿄 소재)로부터의 탁도계 모델 NDH2000을 사용하여 JIS K 7136에 따라 샘플의 탁도 값을 측정하였다.

실시예 1

28 부의 메틸 아크릴레이트(MA), 측쇄 메르캅토-개질된 반응성 실리콘으로서 12 부의 KF-2001, 및 40 부의 메틸 에틸 케톤을 포함하는 용액에 0.08 부의 2,2'-아조비스(2,4-다이메틸발레로니트릴)(V-65)을 첨가하였다. 중량비는 70:30(MA:KF-2001)이었다. 용액을 10 분 동안 질소 퍼지한 후, 50°C의 항온조에서 24 시간 동안 반응이 진행되도록 하였다. 투명한 점성 용액이 수득되었다. 아크릴-실리콘 공중합체의 중량 평균 분자량은 54,000 그램/몰이었다.

아크릴-실리콘 공중합체 용액을 건조시킨 후에, 1,4-다이옥산에 재용해시켜 고체 함량이 15 중량%인 용액을 제조하였다. 별도로 PLA를 1,4-다이옥산에 용해시켜 고체 함량이 15 중량%인 용액을 제조하였다. 21 부의 15 중량% PLA 용액 및 9 부의 15 중량% 아크릴-실리콘 공중합체 용액을 혼합하여 코팅 용액을 제조하였다.

이 용액을 50  $\mu\text{m}$  두께의 미처리 폴리에스테르 필름 기재 상에 캡을 500  $\mu\text{m}$ 로 조정하여 나이프 코팅하였다. 이어서, 코팅된 필름을 100°C의 오븐 내에서 7 분 동안 건조시켰다. 실온으로 냉각시킨 후에, 폴리에스테르 필름으로부터 코팅을 분리하여 30  $\mu\text{m}$  두께의 PLA/아크릴-실리콘 공중합체 블렌드 필름을 수득하였다. 건조 필름에서 PLA 및 아크릴-실리콘 공중합체 사이의 중량비는 70:30이었다.

박리력, 잔여 접착력 및 탁도 값을 측정하였으며, 이를 표 1에 나타낸다.

실시예 2 및 실시예 3:

30 부(실시예 2) 및 32.5 부(실시예 3)의 15 중량% PLA 용액; 및 3 부(실시예 2) 및 1 부(실시예 3)의 15 중량% 아크릴-실리콘 공중합체를 이용한 점을 제외하고는, 실시예 1에 기술된 바와 같이 PLA/아크릴-실리콘 공중합체 필름을 수득하였다. 건조 필름에서 PLA 및 아크릴-실리콘 공중합체 사이의 중량비는 각각 91:9(실시예 2) 및 97:3(실시예 3)이었다.

박리력, 잔여 접착력 및 탁도 값을 측정하였으며, 이를 표 1에 나타낸다.

실시예 4

65:35(MA:KF-2001)의 중량비를 가진 용액을 이용하여 26 부의 MA 및 14 부의 KF-2001을 제공한 점을 제외하고는, 실시예 1에 기술된 바와 같이 아크릴-실리콘 공중합체를 수득하였다. 아크릴-실리콘 공중합체의 중량 평균 분자량은 47,000 그램/몰이었다.

실시예 1에 기술된 바와 같이 PLA/아크릴-실리콘 공중합체 필름을 제조하여 박리력, 잔여 접착력 및 탁도 값을 측정하였으며, 이를 표 1에 나타낸다.

실시예 5

75:25(MA:KF-2001)의 중량비를 가진 용액을 이용하여 30 부의 MA 및 10 부의 KF-2001을 제공한 점을 제외하고는, 실시예 1에 기술된 바와 같이 아크릴-실리콘 공중합체를 수득하였다. 아크릴-실리콘 공중합체의 중량 평균 분자량은 63,000 그램/몰이었다.

실시예 1에 기술된 바와 같이 PLA/아크릴-실리콘 공중합체 필름을 제조하여 박리력, 잔여 접착력 및 탁도 값을 측정하였으며, 이를 표 1에 나타낸다.

실시예 6

80:30(MA:KF-2001)의 중량비를 가진 용액을 이용하여 32 부의 MA 및 8 부의 KF-2001을 제공한 점을 제외하고는, 실시예 1에 기술된 바와 같이 아크릴-실리콘 공중합체를 수득하였다. 아크릴-실리콘 공중합체의 중량 평균 분자량은 72,000 그램/몰이었다.

실시예 1에 기술된 바와 같이 PLA/아크릴-실리콘 공중합체 필름을 제조하여 박리력, 잔여 접착력 및 탁도 값을 측정하였으며, 이를 표 1에 나타낸다.

실시예 7 및 실시예 8:

30 부(실시예 7) 및 32.5 부(실시예 8)의 15 중량% PLA 용액 및 3 부(실시예 7) 및 1 부(실시예 8)의 15 중량% 아크릴-실리콘 공중합체 용액을 이용한 점을 제외하고는, 실시예 6에 기술된 바와 같이 PLA/아크릴-실리콘 공중합체 필름을 수득하였다. 실시예 1에 기술된 바와 같이 필름을 제조하여 박리력, 잔여 접착력 및 탁도 값을 측정하였으며, 이를 표 1에 나타낸다.

실시예 9

[0123] 90:10(MA/KF-2001)의 중량비를 가진 용액을 이용하여 36 부의 MA 및 4 부의 KF-2001을 제공한 점을 제외하고는, 실시예 1에 기술된 바와 같이 아크릴-실리콘 공중합체를 수득하였다. 아크릴-실리콘 공중합체의 중량 평균 분자량은 120,000 그램/몰이었다.

[0124] 실시예 1에 기술된 바와 같이 PLA/아크릴-실리콘 공중합체 필름을 제조하여 박리력, 잔여 접착력 및 탁도 값을 측정하였으며, 이를 표 1에 나타낸다.

실시예 10 및 실시예 11:

[0126] 20 부(실시예 10) 및 16.5 부(실시예 11)의 15 중량% PLA 용액 및 13.3 부(실시예 10) 및 16.5 부(실시예 11)의 15 중량% 아크릴-실리콘 공중합체 용액을 이용한 점을 제외하고는, 실시예 9에 기술된 바와 같이 PLA/아크릴-실리콘 공중합체 필름을 수득하였다. 건조 필름에서 PLA 및 아크릴-실리콘 공중합체 사이의 중량비는 각각 60:40(실시예 10) 및 50:50(실시예 11)이었다. 박리력, 잔여 접착력 및 탁도 값을 측정하였으며, 이를 표 1에 나타낸다.

비교예 1:

[0128] 실시예 1에 기술된 바와 같이 15 중량% PLA 용액을 수득하여 미처리 폴리에스테르 필름 상에 코팅하였다. 박리력, 잔여 접착력 및 탁도 값을 측정하였으며, 이를 표 1에 나타낸다.

비교예 2:

[0130] 50:50(MA:KF-2001)의 중량비를 가진 용액을 이용하여 20 부의 MA 및 20 부의 KF-2001을 제공한 점을 제외하고는, 실시예 1에 기술된 바와 같이 아크릴-실리콘 공중합체를 수득하였다. 아크릴-실리콘 공중합체의 중량 평균 분자량은 30,000 그램/몰이었다.

[0131] 실시예 1에 기술된 바와 같이 PLA/아크릴-실리콘 공중합체 필름을 제조하였다. 필름을 분리한 후에 폴리에스테르 필름 상에서 백색 계열의 부착물(whitish fouling)이 관찰되었다. 건조 필름에서 PLA 및 아크릴-실리콘 공중합체의 혼합 중량비는 각각 70:30이었다. 탁도 값을 측정하였고, 필름은 탁도 값이 34.7%(표 1 참조)인 극도로 상 분리된 필름인 것으로 결정되었다. 박리력 및 잔여 접착력은 측정하지 않았다.

비교예 3:

[0133] 40:20(MA:KF-2001)의 중량비를 가진 용액을 사용하여 16 부의 MA 및 24 부의 KF-2001을 제공한 점을 제외하고는, 실시예 1에 기술된 바와 같이 아크릴-실리콘 공중합체를 수득하였다. 아크릴-실리콘 공중합체의 중량 평균 분자량은 26,000 그램/몰이었다.

[0134] 실시예 1에 기술된 바와 같이 PLA/아크릴-실리콘 공중합체 필름을 제조하였다. 필름을 분리한 후에 폴리에스테르 필름 상에서 백색 계열의 부착물이 관찰되었다. 건조 필름에서 PLA 및 아크릴-실리콘 공중합체 사이의 혼합비는 20:30이었다. 필름의 탁도 값을 측정하였고, 필름은 탁도 값이 53.6%(표 1 참조)인 극도로 상 분리된 필름인 것으로 결정되었다. 박리력 및 잔여 접착력은 측정하지 않았다.

비교예 4:

[0136] 30:70(MA:KF-2001)의 중량비를 가진 용액을 이용하여 12 부의 MA 및 28 부의 KF-2001을 제공한 점을 제외하고는 실시예 1에 기술된 바와 같이 아크릴-실리콘 공중합체를 수득하였다. 아크릴-실리콘 공중합체의 중량 평균 분자량은 24,000 그램/몰이었다.

[0137] 실시예 1에 기술된 바와 같이 PLA/아크릴-실리콘 공중합체 필름을 제조하였다. 필름을 분리한 후에 폴리에스테르 필름 상에서 백색 계열의 부착물이 관찰되었다. 건조 필름에서 PLA 및 아크릴-실리콘 공중합체 사이의 중량비는 70:30이었다. 탁도 값을 측정하였고, 필름은 탁도 값이 64.5%(표 1 참조)인 극도로 상 분리된 필름인 것으로 결정되었다. 박리력 및 잔여 접착력은 측정하지 않았다.

비교예 5 내지 비교예 8:

[0139] PLA 및 KF-2001 실리콘 오일을 각각 클로로포름에 용해시켜 별도의 15 중량% 용액을 제조하였다. 실시예 1에 기술된 바와 같이 PLA-실리콘 오일 필름을 제조하여 표 1에 나타낸 PLA 및 KF-2001 실리콘 오일의 비율을 제공하였다. 박리력, 잔여 접착력 및 탁도 값을 측정하였고, 이를 표 1에 나타낸다.

[0140]

비교예 9 내지 비교예 12:

[0141]

PLA 및 KF-410을 각각 1,4-다이옥산에 용해시켜 15 중량% 용액을 제조하였다. 표 1에 나타낸 바와 같은 PLA 및 KF-410 실리콘 오일의 비율을 사용하여 실시예 1에 기술된 바와 같이 PLA-실리콘 오일 필름을 제조하였다. 박리력 및 탁도 값을 측정하였고, 이를 표 1에 나타낸다. 이들 필름은 매우 높은 박리력을 가졌으므로(표 1 참조), 잔여 접착력의 측정은 수행하지 않았다. 비교예 11 및 비교예 12는 매우 높은 탁도 값을 가졌으며 실리콘 오일의 블리드-아웃이 관찰되었다.

**표 1**

실시예	공중합체의 비율 MA/KF-2001 (중량%/중량%)	조성물의 비율 PLA/공중합체 (중량%/중량%)	탁도 값 (%)	박리력 (N/18 mm)	잔여 접착력 (N/18 mm)
1	70/30	70/30	3.4	0.047	7.55
2	70/30	91/9	0.8	0.122	7.8
3	70/30	97/3	0.7	5.05	8.43
4	65/35	70/30	5.0	0.043	8.0
5	75/25	70/30	0.6	0.041	8.1
6	80/20	70/30	0.5	0.05	8.1
7	80/20	91/9	0.8	1.46	8.65
8	80/20	97/3	1.1	5.75	8.03
9	90/10	70/30	2.3	1.08	8.43
10	90/10	60/40	5.2	1.45	7.3
11	90/10	50/50	7.7	1.3	7.3
C 1	-	(100/0)	0.3	9.45	6.85
C 2	50/50	70/30	34.7	-	-
C 3	40/60	70/30	53.6	-	-
C 4	30/70	70/30	64.5	-	-
C 5	-	98.5/1.5*	9.44	7.5	6.8
C 6	-	95.2/4.8*	27.79	7.3	7.3
C 7	-	91/9*	42.11	7.0	7.1
C 8	-	83/17*	56.43	6.7	6.5
C 9	-	98.5/1.5**	4.0	8.91	-
C 10	-	95.2/4.8**	11.1	8.8	-
C 11	-	91/9**	24.3	8.36	-
C 12	-	83/17**	40.5	7.95	-

\* 아크릴-실리콘 공중합체 대신에 KF-2001을 사용하였다.

\*\* 아크릴-실리콘 공중합체 대신에 KF-410을 사용하였다.

[0142]

비교예 13 내지 비교예 15:

[0144]

15 부의 메틸 아크릴레이트, 85 부의 메틸 에틸 케톤 및 0.04 부의 V-65를 사용하여 실시예 1에 기술된 바와 같이 폴리(메틸 아크릴레이트)를 제조하였다. 폴리(메틸 아크릴레이트)의 중량 평균 분자량은 65,000 그램/몰이었다.

[0145]

표 2에 나타낸 비율로 실시예 1에 기술된 바와 같이 PLA-폴리(메틸 아크릴레이트) 필름을 제조하였다. 박리력, 잔여 접착력 및 탁도 값을 측정하였고, 이를 표 2에 나타낸다.

[0146]

비교예 16 내지 비교예 18:

[0147]

PLA, 폴리(메틸 아크릴레이트)(비교예 13 내지 비교예 15에서 제조된 바와 같음) 및 KF-2001 실리콘 오일을 각각 클로로포름에 용해시켜 15 중량% 용액을 제조하였다. 표 2에 나타낸 비율로 실시예 1에 기술된 바와 같이 PLA-폴리(메틸 아크릴레이트)-실리콘 오일 필름을 제조하였다. 박리력, 잔여 접착력 및 탁도 값을 측정하였고, 이를 표 2에 나타낸다.

## 표 2

실시 예	비율 PLA/PMA/KF-2001 (총량%/총량%/총량%)	탁도 값 (%)	박리력 (N/18 mm)	잔여 접착력 (N/18 mm)
C 13	50/50/-	14.29	8.75	7.5
C 14	70/30/-	7.21	8.75	7.4
C 15	91/9/-	2.93	9.35	7.7
C 16	70/27/3	56.15	8.56	5.8
C 17	70/24/6	78.82	7.63	6.5
C 18	70/21/9	85.25	7.65	6.3

[0148]

[0149] 실시 예 12 내지 실시 예 19 및 비교 예 19 및 비교 예 20:

[0150]

표 3에 나타낸 바와 같이 성분들을 변화시킨 점을 제외하고는 실시 예 1에 기술된 바와 같이 필름을 제조하였다. 박리력, 잔여 접착력 및 탁도 값을 측정하였고, 이를 표 3에 나타낸다. 비교를 위하여, 실시 예 4 및 비교 예 2의 결과들을 표 3에 반복한다.

[0151]

비교 예 19 및 비교 예 20은 (비교 예 2와 유사하게) PLA 포함 필름이 분리된 후에 폴리에스테르 필름의 백색 계열의 접착물을 가지고 있었다. 탁도 값을 측정하였고, 필름들은 각각 10.34% 및 17.21%의 탁도 값을 가진 극도로 상 분리된 필름인 것으로 결정되었다. 이를 샘플에 대해서는 박리력 및 잔여 접착력을 측정하지 않았다.

[0152]

실시 예 20

[0153]

16 부의 MA, 4 부의 X-22-167B, 20 부의 메틸 에틸 케톤 및 0.04 부의 V-65를 이용한 점을 제외하고는 실시 예 1에 기술된 바와 같이 공중합체를 수득하였다.

[0154]

실시 예 1에 기술된 바와 같이, 상기 수득된 아크릴-실리콘 공중합체 용액으로부터 표 3에 나타낸 비율을 갖는 PLA/아크릴-실리콘 공중합체 필름을 제조하였다. 박리력, 잔여 접착력 및 탁도 값을 측정하였으며, 이를 표 3에 나타낸다.

[0155]

실시 예 21

[0156]

3.9 부의 MA, 2.1 부의 X-22-174DX, 34 부의 메틸 에틸 케톤 및 0.024 부의 V-65를 이용한 점을 제외하고는 실시 예 1에 기술된 바와 같이 공중합체를 수득하였다.

[0157]

실시 예 1에 기술된 바와 같이 표 3에 나타낸 비율을 갖는 PLA/아크릴-실리콘 공중합체 필름을 제조하였다. 박리력, 잔여 접착력 및 탁도 값을 측정하였으며, 이를 표 3에 나타낸다.

[0158]

실시 예 22

[0159]

11 부의 메틸 (메트)아크릴레이트(MMA), 9 부의 KF-2001, 20 부의 메틸 에틸 케톤 및 0.04 부의 V-65를 이용한 점을 제외하고는 실시 예 1에 기술된 바와 같이 공중합체를 수득하였다.

[0160]

실시 예 1에 기술된 바와 같이 표 3에 나타낸 비율을 갖는 PLA/메트아크릴-실리콘 공중합체 필름을 제조하였다. 박리력, 잔여 접착력 및 탁도 값을 측정하였으며, 이를 표 3에 나타낸다.

## 표 3

실시 예	공중합체의 비율 MA/KF-2001 (중량%/중량%)	조성물의 비율 PLA/공중합체 (중량%/중량%)	탁도 값 (%)	박리력 (N/18 mm)	잔여 접착력 (N/18 mm)
4	65/35 (분자량 47,000)	70/30	5.0	0.043	8.0
12	65/35	91/9	1.06	0.055	8.6
13	65/35	97/3	0.93	1.68	8.5
C 19	60/40	70/30	10.34	-	-
14	60/40 (분자량 41,000)	91/9	2.1	0.052	7.9
15	60/40	97/3	0.95	0.61	8.6
C 20	55/45	70/30	17.21	-	-
16	55/45 (분자량 39,000)	91/9	3.83	0.054	8.3
17	55/45	97/3	1.39	0.2	8.2
C 2	50/50 (분자량 30,000)	70/30	34.7	-	-
18	50/50	91/9	6.36	0.071	7.7
19	50/50	97/3	2.32	0.41	8.3
20	80/20* (분자량 26,000)	70/30	4.8	0.14	8.3
21	65/35** (분자량 77,000)	91/9	4.0	3.45	7.7
22	55/45*** (분자량 40,000)	70/30	6.4	2.65	7.6

\* 실시 예 20은 KF-2001 실리콘 오일 대신에 X-22-167B를 포함하였다.

\*\* 실시 예 21은 KF-2001 실리콘 오일 대신에 X-22-174DX를 포함하였다.

\*\*\* 실시 예 22는 메틸 아크릴레이트 대신에 메틸(메트)아크릴레이트(MMA)를 포함하였다.

[0161]

실시 예 23

[0163]

수지 혼련기(씨모 사이언티픽(Thermo Scientific)의 HAAKE 미니랩(HAAKE MiniLab))를 200°C로 예열하고, 동일한 방향으로 12 rpm/회전의 스크류 회전 속도에서 5.5 그램의 PLA를 5 분에 걸쳐 혼련기에 투입하였다. 이어서, 스크류 회전 속도를 12 rpm으로 유지하면서 0.5 그램의 아크릴-실리콘 공중합체를 5 분에 걸쳐 투입하였다. 회전 속도를 50 rpm으로 증가시켜 10 분 동안 혼련한 후에, 인출 포트(take-out port)로부터 섬유가닥-유사(strand-like) 화합물을 인출하였다.

[0164]

이 화합물을 2개의 폴리이미드 필름 사이에 개재시키고 200°C의 가열 압착기에 의해 필름으로 형성시켜 105 μm 두께의 필름을 수득하였다. 박리력, 잔여 접착력 및 탁도 값을 측정하였으며, 이를 표 4에 나타낸다.

## 표 4

실시 예	공중합체의 비율 MA/KF-2001 (중량%/중량%)	조성물의 비율 PLA/공중합체 (중량%/중량%)	탁도 값 (%)	박리력 (N/18 mm)	잔여 접착력 (N/18 mm)
23	70/30	91/9	2.7	0.06	7.3

[0165]

실시 예 24

[0167]

500 μm 캡 대신에 200 μm 캡으로 코팅 용액을 적용한 점을 제외하고는 실시 예 2에 기술된 바와 같이 PLA/아크릴-실리콘 공중합체 필름을 제조하였다.

[0168]

이 필름(폴리에스테르 기재를 가짐)의 코팅된 표면, 및 비교예 1에 기술된 바와 같이 수득된 PLA만의 필름(폴리

에스테르 기재를 가짐)의 코팅된 표면을, 120°C에서 0.2 m/min으로 가열 적층기를 사용하여 서로 적층하였다. 적층화 후에, 양자 모두의 표면 상의 폴리에스테르 기재를 박리시켰다. 적층체 필름의 탁도 값, 및 각각의 표면의 박리력 및 잔여 접착력: A(PLA/아크릴-실리콘 공중합체 필름 측면) 및 B(PLA만의 필름 측면)를 측정하였다. 결과는 표 5에 나타낸다.

표 5

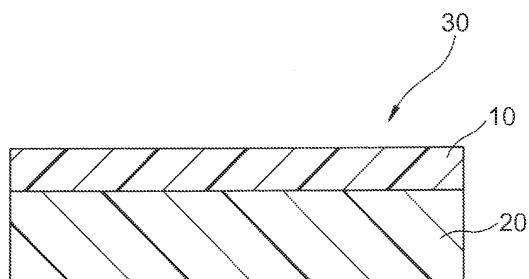
	공중합체의 비율 MA/KF-2001 (중량%/중량%)	조성물의 비율 PLA/공중합체 (중량%/중량%)	탁도 값 (%)	박리력 (N/18 mm)	잔여 접착력 (N/18 mm)
표면 A	70/30	91/9	2.5	0.085	8.0
표면 B	-	100/0		10.2	7.4

[0169]

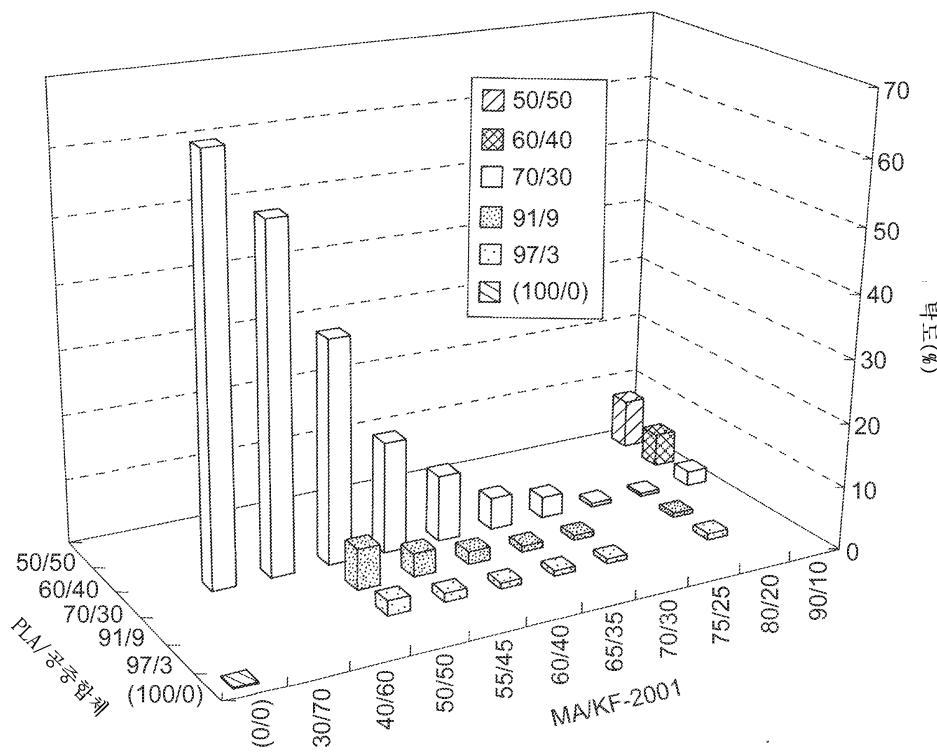
[0170] 이상과 같이, PLA-포함 수지 조성물 및 필름의 구현예들을 개시하였다. 전술한 구현 및 기타 구현은 하기의 특허청구범위의 범주 내에 속한다. 당업자는 본 개시가 개시된 바와는 다른 구현예로 실시될 수 있음을 인식할 것이다. 개시된 구현예는 한정이 아니라 예시를 목적으로 제공되며, 본 개시는 하기의 특허청구범위에 의해서만 한정된다.

## 도면

### 도면1



도면2



도면3

