



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08L 67/00 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년05월10일 10-0717088 2007년05월04일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2001-7003652	(65) 공개번호	10-2001-0079894
(22) 출원일자	2001년03월22일	(43) 공개일자	2001년08월22일
심사청구일자	2004년09월21일		
번역문 제출일자	2001년03월22일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1999/007038	(87) 국제공개번호	WO 2000/17270
국제출원일자	1999년09월22일	국제공개일자	2000년03월30일

(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨, 코스타리카, 도미니카, 탄자니아,

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 우간다, 짐바브웨, 탄자니아,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장      T098A000800      1998년09월22일      이탈리아(IT)

(73) 특허권자      노바몬트 에스.피.에이.  
이탈리아공화국, I-28100 노바라, 비아 파우저 8

(72) 발명자      바스띠올리카띠아  
이탈리아이-28100노바라비아텔라노체63

    벨로띠비또리오  
이탈리아이-28010뿐따네또다고냐비아모라에지빈9

    몬띠노알레산드로  
이탈리아이-27038로비오로멜리나비아벨로띠15

(74) 대리인 특허법인코리아나

(56) 선행기술조사문헌  
US598487 A

WO98/20073 A

심사관 : 강형석

전체 청구항 수 : 총 25 항

## (54) 녹말 착물로 충전된 소수성 중합체

### (57) 요약

3  $\mu\text{m}$  미만의 수 평균 크기의 입자 형태인 중합체 매트릭스 내에 분산되고, 매트릭스 및 착물과 혼화가능한 기를 함유한 결합체에 의해 중합체 매트릭스에 결합된 녹말 착물을 충전제로서 함유하는 녹말과 비혼화성의 소수성 중합체로서, 녹말 착물이 940 내지 952  $\text{cm}^{-1}$  에서 2차 미분 IR 흡수를 나타내는 것을 특징으로 하거나 녹말 착물이 중합 매트릭스에 고정될 수 있는 착물 내에 함유된 반응기를 통해 중합 매트릭스에 결합되는 중합체. 지방족 폴리에스테르 또는 지방족 방향족 폴리에스테르와 같은 생분해성 중합체의 경우에, 녹말 착물은 매트릭스를 형성하는 중합체 및 EVOH 공중합체와는 다른 착화제에 의해 형성된다.

### 특허청구의 범위

#### 청구항 1.

소수성 중합 매트릭스내에 분산되고, 매트릭스 및 녹말 착물과 혼화가능한 기를 함유한 결합체에 의해 또는 중합 매트릭스에 고정될 수 있는 녹말-착물내에 존재하는 반응기에 의해 중합체 매트릭스에 결합된 입자의 형태로 녹말 착물을 충전제로서 함유하는 녹말과 비혼화성인 소수성 중합체에 있어서, 녹말 착물은 1  $\mu\text{m}$  미만의 수 평균 크기의 입자 형태이며, 100  $^{\circ}\text{C}$  물에서 20 % 미만의 용해도를 갖는 것을 특징으로 하며, 소수성 생분해성 중합체가 지방족 폴리에스테르 또는 지방족-방향족 폴리에스테르, 지방족 폴리아미드, 폴리아미드-폴리에스테르, 폴리우레탄 폴리에스테르, 폴리우레탄-폴리아미드, 폴리우레아-폴리에스테르로 이루어진 군으로부터 선택될 경우 상기 녹말 착물은 매트릭스를 형성하는 중합체 및 에틸렌-비닐알콜 공중합체와는 다른 착화제와 녹말의 착물인 것을 특징으로 하는 중합체.

#### 청구항 2.

제 1 항에 있어서, 결합체가 비닐 실란, 알킬 티타네이트, 및 비스-3-트리에톡시실릴프로필 테트라술피드로 이루어진 군으로부터 선택되는 중합체.

#### 청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 중합 매트릭스를 형성하는 중합체와는 다른 착화제가 폴리락트산, 폴리글리콜산, 폴리(락트-글리콜)산 공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체 및 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 중합체.

#### 청구항 4.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 소수성 중합체내에 분산된 착물을 포함하는 충전제의 양이 0.5 내지 50 중량% 인 중합체.

**청구항 5.**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 녹말 착물은,

녹말, 및 친액성기 및 소액성 서열을 함유하는 상기 녹말과 혼화가능한 중합체의 조성물로부터 제조되고, 상기 녹말 착물을 교반 하, 100℃ 물에서 처리함으로써 1 μm 미만의 수 평균 직경을 갖는 미소 분산 입자가 형성되는 중합체.

**청구항 6.**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 물 함량 20 중량% 미만 및 2 중량% 초과이고 Tg 가 0℃ 미만인 조성물을 사용하여 제조되는 중합체.

**청구항 7.**

제 5 항에 있어서, 녹말과 착물을 형성할 수 있는 중합체가 에틸렌과 극성 단량체의 공중합체를 포함하는 군으로부터 선택되는 중합체.

**청구항 8.**

제 7 항에 있어서, 공중합체가 비닐 알콜, 비닐 아세테이트 및 아크릴산과 에틸렌의 공중합체를 포함하는 군으로부터 선택되는 중합체.

**청구항 9.**

제 8 항에 있어서, 에틸렌/비닐 알콜 공중합체가 50 내지 75 몰% 의 비닐 알콜을 함유하는 중합체.

**청구항 10.**

제 5 항에 있어서, 녹말과 착물을 형성할 수 있는 중합체는 폴리에스테르/폴리우레탄, 폴리아미드/폴리에스테르, 지방족 폴리에스테르, 지방족 방향족 폴리에스테르 및 폴리아미드의 공중합체로부터 선택되는 중합체.

**청구항 11.**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 녹말 착화제는 지방산 또는 그의 유도체인 것인 중합체.

**청구항 12.**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 녹말 착화제는 소수성 매트릭스에 대한 반응기를 함유하는 것인 중합체.

**청구항 13.**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 녹말과 비혼화성의 소수성 중합체가 에틸렌 중합체 및 공중합체, 결정성 프로필렌 중합체 및 공중합체, 방향족 폴리에스테르 수지, 폴리아미드, 폴리옥시메틸렌 수지, 폴리페닐렌 옥시드 수지, 및 폴리카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 중합체.

#### 청구항 14.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 소수성 중합체가 스티렌-부타디엔 고무, 폴리부타디엔 고무, 폴리이소프렌 고무, 에틸렌-프로필렌 및 에틸렌-프로필렌-디엔 고무, 및 천연 고무로 이루어진 군으로부터 선택된 고무인 중합체.

#### 청구항 15.

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 충전된 중합체를 제조하는 방법에 있어서, 용융 상태로 또는 뜨거운 소련(mastication) 조건에서 중합체 매트릭스 및 착물과 반응할 수 있는 기를 함유하는 결합제의 존재하에, 녹말/중합체 착물을 함유하고 착화 중합체와 착물 사이에 연속적인 상호 관입 구조의 일부를 형성하는 조성물이, 녹말과 비혼화성인 소수성 중합체와 혼합되는 방법.

#### 청구항 16.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 가공 온도 140 °C 내지 160 °C 에서, 중합체 매트릭스 및 착물과 반응할 수 있는 기를 함유하는 결합제의 존재하에서, 녹말/중합체 착물을 함유하는 조성물이 고무와 혼합되는 방법.

#### 청구항 17.

제 15 항에 있어서, 결합제가 비닐 및 테트라설피드 실란 및 알킬 티타네이트로부터 선택되는 방법.

#### 청구항 18.

제 15 항에 있어서, 결합제가 착물에 대해 0.05 내지 10중량% 의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 19.

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 충전된 중합체를 제조하는 방법에 있어서, 중합 매트릭스는 지방족-방향족 폴리에스테르, 지방족 폴리아미드, 폴리아미드-폴리에스테르, 폴리우레탄-폴리에스테르, 폴리우레탄-폴리아미드 및 폴리우레아-폴리에스테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 생분해성 중합체이며, 제 1 항에 기재된 특징을 갖는 녹말의 착물과 중합 매트릭스를 형성하는 중합체를 용융-혼합하는 것을 포함하고, 추가로 매트릭스를 형성하는 중합체 및 에틸렌-비닐알콜 공중합체와는 다른 착화제와 착화된 녹말이 형성되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 20.

제 19 항에 있어서, 녹말 착물이 용융-혼합동안 미리 형성되거나 또는 형성되는 방법.

#### 청구항 21.

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 소수성 중합체로부터 수득가능한 성형품.

### 청구항 22.

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 소수성 중합체로부터 수득가능한 성형품에 있어서, 소수성 중합체가 지방족 폴리에스테르 및 지방족-방향족 폴리에스테르, 폴리우레탄-폴리아미드, 폴리우레아-폴리에스테르, 및 폴리우레탄-폴리에스테르로 구성되는 군으로부터 선택되는 성형품.

### 청구항 23.

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 소수성 중합체로부터 수득가능한 필름.

### 청구항 24.

제 14 항의 고무로부터 얻어질 수 있는 타이어.

### 청구항 25.

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 소수성 중합체로부터 수득가능한 퇴비화가능한 자루.

#### 명세서

#### 기술분야

본 발명은 충전제로서 매우 작은 크기의 입자 형태인 녹말 작물을 포함하는, 녹말과 비혼화성의 소수성 중합체에 관한 것이다.

#### 배경기술

녹말 및 에틸렌과 비닐 알콜의 공중합체와의 혼합물의 압출에 의해 에틸렌 공중합체와 상호 관입된 구조를 형성하는 작물의 형태로 제조된 생성물로 녹말이 존재한다는 것이 문헌(WO 92/14782, Bastioli et al. J. of Environmental Pol. Degradation - No. 1, Vol.3, 181-191, 1993)에 공지되어 있다. 명확하게 분리된 경계없이 혼합된 마이크론 이하의(sub-micronic) 크기의 상이 존재하는 구조가 TEM(투과형 전자 현미경) 관찰에 의해 확인된다.

100 °C 물의 헹찬 교반하에 처리된 결과, 상호 관입된 구조가 파괴되고, 미소-구형의 미소-분산이 1 μm 미만 직경의 입자와 응집을 형성하거나, 또는 녹말이 부분적으로 용해됨으로 인한 층상 구조를 형성한다.

비닐 알콜 60 몰% 를 함유한 EVOH 공중합체의 사용으로 물방울과 같은 구조가 관찰되었다. 반면에, 비닐알콜 80 몰% 를 함유한 공중합체의 사용으로 층상 구조가 만들어졌다.

녹말을 녹말과 비혼화성의 공중합체에 물에 잘 녹지 않는 작물의 형태로 매우 작은 크기의 분산된 입자로 분산시키는 것이 가능하도록 하는 것이, 이러한 충전제가 도입될 수 있는 개선된 특성 및 새로운 특성의 관점에서 상당히 요구된다.

현재까지, 녹말은 비파괴된 결정형의 폴리에틸렌과 같은 소수성 중합체에 분산된다.

파괴된 녹말은 고무에서 충전제로 사용되어 왔다(USP 5,374,671 및 5,545,680). 그러나, 고무와 같은 비혼화성의 중합체 매트릭스(matrix)에 녹말을 미세하게 분산시키는 데는 어려움이 있어서, 분산된 입자의 크기는 충분히 작지 않다. 녹말은 사실 필라멘트(filament)와 같은 입자의 형태로 분산된다.

상기에 언급된 미합중국 특허에서, 열가소성 중합체를 함유한 조성물에서 파괴된 분말을 사용할 가능성이 또한 주목되었다. 그러나, 상기 특허에서 언급된 조성물은 미소 분산의 형성에는 적합하지 않은데, 이것은 조성물을 제조하는 방법이 올바른 미소 구조를 형성하는데 적합하지 않고, 미소 구조를 형성하는데 적합하지 않은 과도한 친수성의 공중합체가 사용되었기 때문이다. EVOH 공중합체의 경우, 비닐 알콜 함량은 73 몰% 이다.

상기에 언급된 특허에서, 또한 추가로 검증되지 않고 녹말과 고무 사이에 혼화제(compatibilizing agent)로 작용할 수 있는 그래프팅제(grafting agent)를 사용할 가능성이 또한 언급되었다.

본 발명은 첨부된 특허청구범위에서 정의된 바와 같이, 녹말 착물로 충전된 소수성 중합체 및 그의 제조 방법을 제공한다.

녹말 착물이 940 내지 950  $\text{cm}^{-1}$  영역에서 2차-미분 FTIR 흡수에 의해 또는 2 $\theta$ 가 11° 내지 13° 및 19° 내지 21°인 영역에서 XR 회절 피크(peak)에 의해 특징화되고, 물에 잘 녹지 않는 입자 형태로, 1  $\mu\text{m}$  미만의 수 평균 크기를 갖고, (a) 중합체 매트릭스 및 착물과 상호작용할 수 있는 기를 함유하는 결합제(외부 결합제) 또는 중합 매트릭스에 고정될 수 있어 내부 결합체로 작용할 수 있는 착물에 존재하는 반응기에 의해 중합체 매트릭스에 고정되는 녹말 착물이 녹말과 비혼화성의 소수성 중합체에서 분산이 가능하다는 것을 발견하는 것은 뜻밖의 일이었다(상기 경우에는 외부 결합제가 생략될 수 있다).

예를 들어, 이것은 지방족 폴리에스테르 또는 지방족-방향족 폴리에스테르, 지방족 폴리아미드, 폴리아미드-폴리에스테르, 폴리우레탄-폴리에스테르와 같은 생분해성 중합체를 포함하는 매트릭스의 경우이다.

### 발명의 상세한 설명

이후부터 열거되는 것처럼, 상기에 나타난 유형의 생분해성 매트릭스와 사용될 수 있는 착물은 중합 매트릭스를 형성하는 중합체 및 에틸렌-비닐알콜 공중합체와는 다른 착화제와 녹말의 착물이다.

본 착물은 일반적으로 100 °C의 물에서 실질적으로 불용성이다.

용해도는 일반적으로 20 중량% 미만이다.

아밀로스는 전체적으로 또는 대체로 착화된 형태의 착물로 존재하며, 반면에 아밀로펙틴은 산에 의해 가수분해될 수 있다. 그러나, 이것은 결합되어 있는 것이 아니라, 아밀로펙틴 거대 분자가 수소 결합에 의해 및, 합성 중합체 또는 다른 착화제에 의해 착화된 아밀로스 분자와의 엉킴에 의해 사슬의 다양한 지점에 연결되는 것으로 생각된다. 착물의 미소 입자의 크기는 대략 아밀로펙틴 분자에 대해 기대된 크기이므로, 이 분자들은 아밀로스/합성 중합체 착물 또는 다른 착화제에 의해 형성된 껍질로 둘러싸인 핵을 형성하는 것으로 생각될 수 있다.

수소 브릿지(bridge)에 의한 상호 작용 또는 핵과의 엉킴에 의해, 껍질은 아밀로펙틴의 용매화에 대한 스크린(screen)으로 작용한다.

상기에 나타난 분산용으로 사용되는 녹말 조성물은 상기에 서술된 FTIR 밴드(band) 또는 XR 회절에서, 끓는 물에서 힘찬 교반에 의해 처리되어 생성된 1  $\mu\text{m}$  미만의 수 평균 직경의 미소 분산 입자의 피크를 나타내는 녹말 착물로 이루어지거나 또는 이를 포함한다.

충진제로서 사용가능한 착물의 형성에 사용가능한 녹말은 15 중량% 초과, 바람직하게는 20 중량% 초과, 아밀로스를 함유하고; 아밀로펙틴은 85 중량% 이하, 바람직하게는 80 중량% 이하의 양으로 존재한다.

녹말은 덩이줄기, 곡물 또는 콩류에서 얻을 수 있고, 옥수수, 감자, 타피오카, 완두 또는 쌀 전분 등에서 얻을 수 있다. 아밀로스 함량이 20 중량% 초과인 녹말이 바람직하다.

아밀로펙틴 함량이 85 중량% 초과인 녹말은, 아밀로펙틴이 아밀로스와 착물을 이루는 중합체와 착물을 형성하지 않기 때문에 적당하지 않으며; 다량의 녹말은 물에서 끓임으로 가용화된다.

상기에서 언급된 조성물은, 착화된 열가소성 중합체 및, 임의로 혼합물의 성분이 유동학적으로 혼화될 수 있게 하는 온도 및 전단 응력 조건하에서의 가소제와의 혼합물에서 또는 착화제와의 혼합물에서 녹말을 압출하여 제조된다. 적합한 제조 방법은 예를 들어, WO 92/14782 를 참조로 하여 설명된다. 또한, 녹말 및 착화제용 통상 용매를 사용하여 용액내 방법을 이용하는 것도 가능하다.

조성물은 바람직하게는 조건화 전에 압출기의 출구에서 물 함량을 20 중량% 미만, 바람직하게는 10 중량% 미만으로 가지고, 바람직하게는 2 % 이상, 더욱 바람직하게는 4 % 이상을 가진다. 초기 제형에서 녹말과 물의 함을 기준으로 한 바람직한 물의 함량은 5 % 초과 및 30 % 미만이다. 조성물의 Tg 는 바람직하게는 0 °C 미만이다.

본 발명의 방법에서 사용가능한 조성물의 형성에 적합한 조작 조건 선택의 척도는 물의 끓임과 교반에 의한, 임의적으로는 초음파 파쇄에 의한 미소-분산의 형성으로 구성될 수 있다.

녹말과 혼화가능한 중합체는, 생성된 압출된 조성물을 끓는 물로 처리하여 녹말의 부분적인 또는 완전한 비가용화를 제공할 수 있는 방식으로 친수성이 균형화된 소수성 서열이 삽입된 친수성 기를 함유한다.

예를 들어, 에틸렌과 비닐 알콜의 공중합체의 경우, 비닐 알콜 함량은 바람직하게는 50 몰% 초과이며, 80 내지 90 몰% 를 초과해서는 안되며, 그렇지 않을 경우, 물 중에서 끓임으로써 미소 분산 대신 층이 형성되고 녹말은 용해성이 있다.

다른 적당한 공중합체로는 에틸렌과 아크릴산의 공중합체가 있다 (바람직하게는, 15 내지 25 중량% 의 아크릴산을 함유한다).

일반적으로, 에틸렌과 극성 단량체의 모든 공중합체, 예를 들어 메타크릴산, 크로톤산 및 이타콘산, 말레산 무수물 및 비닐 아세테이트를 함유한 3량체와의 공중합체가 적합하다.

녹말과 착물을 형성할 수 있는 다른 중합체는 6-6 지방족 폴리아미드, 6-9 지방족 폴리아미드, 또는 12 지방족 폴리아미드, 지방족 폴리에스테르 및 지방족-방향족 폴리에스테르, 폴리우레탄/폴리아미드, 폴리우레탄/폴리에테르, 폴리아미드/폴리에스테르, 폴리우레아/폴리에스테르, 폴리우레아/폴리에테르, 폴리락트산, 폴리글리콜산, 폴리(락트-글리콜)산, 폴리 카프로락톤/우레탄이며, 폴리카프로락톤 블록의 크기는 300 내지 3000 분자량이다.

다른 착화제로는 지방산 및 그들의 유도체가 있다. 착화제는 소수성 매트릭스에 대한 반응기를 함유하며, 고무 매트릭스의 경우 테트라술피드 또는 불포화기와 같은 내부 결합체의 작용을 수행할 수 있다.

20 내지 50 몰% 의 에틸렌을 함유한 에틸렌/비닐 알콜 공중합체의 경우에, 이용가능한 모든 아밀로스 및 착물이 될 수 있는 공중합체의 양은 조성물의 약 20 중량% 이다.

EVOH 의 농도가 감소할수록, 상대적으로 착화된 아밀로스의 양은 점점 증가하고, 아밀로스의 양은 EVOH 의 농도가 10 % 가 될 때 2 배에서, EVOH 의 농도가 5 % 로 감소되면 3 배로 변화한다.

이것은 아밀로스 및 EVOH 간의 착물형성은 명확한 정의의 조성물의 착물을 형성하는 것이 아니라, 착물 계열을 형성하는 것을 보여주는 것이다.

녹말 착물용으로 바람직한 형성물은 녹말 45 내지 65 중량% 및 아밀로스 20 중량% 초과; 착화제 5 내지 35 중량%; 가소제 0 내지 20 중량%; 및 첨가된 물 0 내지 15 중량% 의 함량을 포함한다. 이런 제형은 분산된 상의 크기를 최소화한다.

소수성 중합체 내에 녹말 착물을 함유하는 조성물의 분산은 예를 들어 고무의 경우 밴버리(Banbury) 혼합기에서 압출 또는 캘린더링(calindering)과 같은 공지된 방법에 따라 블렌딩(blending)에 의해 수행된다.

고무 조성물용으로 바람직한 착화된 녹말은 고무에서 130 내지 170 °C, 바람직하게는 140 내지 160 °C 의 온도 범위에서 혼합에 의해 분산될 수 있다.

결합체의 존재 하에 조작하는 것이 가능하다. 착물이 녹말의 중합체 매트릭스에 고정될 수 있는 기를 포함할 때, 결합체의 사용이 생략될 수 있다.

매트릭스가 폴리올레핀 자체이거나 스티렌-부타디엔, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 또는 니트릴 고무, 탄성중합체계 에틸렌/프로필렌 또는 탄성중합체계 에틸렌/프로필렌 디엔 공중합체일 경우, 충전제 및 중합체 매트릭스와 반응할 수 있는 적합한 결합제는 디메틸디클로로실란, 메틸트리클로로실란, 머캡토프로필트리메톡시실란과 같은 지방족 실란 및 메타크릴-옥시-프로필트리메톡시실란 및 비닐트리에톡시실란과 같은 비닐 실란이다.

특히 적합한 실란은 비스-3-트리에톡시실릴프로필 테트라술퍼드이다.

사용될 수 있는 다른 결합제로는 알킬 티타네이트 또는 에스테르, 예컨대 테트라이소옥틸 티타네이트, 이소프로필-디이소스테아릴-메타크릴 티타네이트, 및 이소프로필트리아크릴 티타네이트가 있다.

결합제의 양은 녹말 착물의 0.05 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량% 이다.

바람직하게는 녹말 착물의 블렌딩 단계에서 결합제를 녹말 착물/소수성 중합체 혼합물에 첨가하는 것이다.

소수성 중합체로는 다른것들 중에서, LDPE, LLDPE, HDPE, 초저급 (ultra low) LLDPE 와 같은 에틸렌 중합체, 결정성 프로필렌 중합체 및 공중합체, 특히 이소택틱(isotactic) 폴리프로필렌, 및 에틸렌 또는 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> 알파 올레핀 1 내지 10 중량% 를 함유하는 결정성 프로필렌 공중합체가 포함된다.

사용될 수 있는 다른 열가소성 소수성 중합체는 폴리아미드, 방향족 폴리에스테르 수지, 폴리옥시메틸렌 수지, 폴리카보네이트, 폴리페닐렌 옥사이드 수지를 포함한다. 또한 스티렌-부타디엔 고무, 폴리부타디엔 또는 폴리이소프렌 고무, 또는 EP 및 EPDM 고무와 같은 타이어 산업에서 사용되는 고무가 사용될 수 있다.

고무는 예를 들어 실리카, 카본 블랙과 같은 성분 및 당업계에서 일반적으로 사용되는 가황제 및 가황 촉진제를 충전제로서 포함한다. 본 발명에 따른 녹말 착물을 포함하는 고무 매트릭스는 가치를 지닌 타이어의 제조에 편리하게 사용된다.

유사하게, 열가소성 중합체는 염료, 안정화제와 같은 첨가제, 및 당업계에서 일반적으로 사용되는 난연성 화합물을 함유할 수 있다.

상기에 설명된 특성을 갖는 충전제는 중합체 매트릭스에 더 나은 피복 특성, 특히 올레핀 중합체의 경우, 더 나은 전기적 손실 및 열적 손실, 더 나은 탄성 흐름 및 낮은 히스테리시스(특히 고무의 경우) 특성을 부여하며, 하나의 중합체에서 다른 중합체로 변하는 유리한 특성을 부여한다.

또한 생분해성 소수성 중합체가 사용될 수 있다. 그런 중합체의 예로는 지방족 폴리에스테르, 지방족-방향족 공중합에스테르, 지방족 폴리아미드, 폴리아미드-폴리에스테르 폴리우레아-폴리에스테르, 폴리우레탄-폴리에스테르 폴리우레탄-폴리아미드가 있다. 특정한 예는 폴리-엡실론-카프로락톤 및 폴리(부틸렌 테레프탈레이트-부틸렌 아디페이트)이다.

상기에 언급된 생분해성 중합체의 경우, 착화제가 매트릭스를 형성하는 중합체 및 에틸렌-비닐알콜 공중합체와는 다른 중합체이거나, 또는 지방산 및 그들의 유도체 또는 다른 착화제로부터 선택되는 녹말 착물을 중합 매트릭스에 첨가하는 것이 유리하다는 것을 알게 되었다.

이런 유형의 착물을 사용하면, 녹말의 특성을 매트릭스의 특성과 같거나 다른 특성을 부여하도록 정확히 조절할 수 있다.

퇴비화가능한 (compostable) 자루를 예를 들어, 천천히 생분해하거나 또는 전혀 생분해가능하지 않는 중합체와 녹말을 착화함으로써, 지방족 폴리에스테르 또는 지방족-방향족 폴리에스테르 매트릭스 내에 분산된 녹말 착물의 생분해성을 지연시키는 것이, 폐기물로 채워진 자루가 습한 장소 및/또는 습기와 접촉된 곳에서 저장될 때 자루의 조기 분해를 피하기에 유용하다는 것을 알게 되었다.

자루의 조기 파괴는 결과적으로 폐기물이 확산되는 문제가 발생하고, 이는 유기 폐기물의 수집용으로 퇴비화가능한 자루의 사용이 제한됨을 나타낸다.

녹말의 생분해성을 지연시키는데 사용되는 중합체로는 폴리락트산, 폴리글리콜산 및 폴리(락트-글리콜)산 공중합체가 포함된다.

실질적으로 생분해되지 않는 중합체의 예로는 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체가 있으며, 일반적으로 OH 기와 다른 극성기를 포함하는 에틸렌 공중합체이다.

폴리에스테르 기재-매트릭스와 불혼합성의 착화제의 경우에, 폴리에스테르-녹말 혼합물의 용융-블렌딩동안 녹말과 직접적으로 착물을 형성하는 것이 가능하다.

용융-블렌딩은 녹말과 폴리에스테르 중합 성분을 유동학적으로 혼화가능하게 하는 적합한 온도 및 전단 조건 하에서 수행된다.

이미 언급되었듯이, 지방족 폴리에스테르 또는 지방족-방향족 폴리에스테르와 같은 생분해성 중합체로 형성되거나 이를 포함하는 매트릭스 내에, 녹말 착물을 분산시키기 위해서 외부 결합제를 사용할 필요는 없다. 녹말 착물에 의해 형성된 충전제는 0.5 내지 50 중량%의 양으로 소수성 중합체에 분산된다. 가장 적합한 양은 중합체의 유형 및 중합체에 부여된 특성에 의존한다. 일반적으로, 유리하게는 2 내지 30 중량%의 양이 사용될 수 있다.

### 삭제

끓는 물을 사용한 테스트를 위해, 원료는 크로제닉밀(cryogenic mill)에서 분쇄되어 0.5 mm 메쉬(mesh)를 통과할 수 있는 분말로 감소된다.

분말 중량의 10 배(부피기준)의 물을 포함할 수 있는 환류 플라스크내로 분말을 도입하고 비등점까지 가열하여 4시간 동안 헹찬 교반 및, 필요하다면, 초음파 처리를 한다.

### 실시예

하기의 예는 본 발명의 비-제한적인 설명으로 제공된다.

하기의 예에서, 성분의 양은 특별한 언급이 없으면 중량%로 표현된다.

#### 실시예 1

혼합물은 하기를 함유하여 제조되었다:

- 40 % 세레스타 글로브(Cerestar Globe) 03401 녹말 (12.8 % 물)
- 40 % 니폰 고세이(Nippon Gohsei) A-4412 EVOH (44 몰% 에틸렌의 EVOH)
- 12 % 글리세롤
- 3 % 물
- 5 % 우레아

혼합물은 80/150/140/120 °C 의 온도 프로파일 및 약 40 rpm으로 조작된, D=20 mm 및 L/D=30 인 OMC 단축 압출기로 공급되었다.

6.5% H<sub>2</sub>O 를 함유한 압출물은 펠렛화되고 나서 D=10mm 및 L/D=20 인 하아케(Haake) 압출기를 사용한 발포압출에 의해 필름화되어 약 30 μm 두께의 필름으로 만들어졌다.

생성된 필름은 크로제닉밀에서 분쇄되어 0.5 mm 메쉬를 통과할 수 있는 분말로 감소되었다. 약 1 g 의 분말을 증류수 100 ml 를 포함한 플라스크내로 도입한 후 그 혼합물을 비등점에서 약 4 시간 동안 힘차게 교반시켰다. 최종적으로, 녹말과 EVOH 의 함에 해당하는, 초기 양의 약 75 % 인 불용성 잔여물을 여과하였다.

끓고 있는 잔여물은 개별 입자, 또는 각 입자가 0.5 μm 미만의 직경을 갖는 응집된 입자로 구성되어 있음이 TEM (투과형 전자 현미경) 에 의한 관찰로 확인되었다.

2차 미분 IR 에 의해 시험된 필름은 947cm<sup>-1</sup> 에서 녹말/EVOH 착물의 밴드가 나타나고, XR 회절 스펙트럼에서는 2θ가 13° 및 20°인 값에서 두 개의 피크를 나타내었다.

실시예 2-4

약 28 %의 아밀로스를 함유한 옥수수 녹말이 사용된 하기의 조성물은 실시예 1 에서 설명한 것과 같이 제조되었다.

실시예	2	3	4
단위	%	%	%
세레스타 글로브 03401 녹말	50	58	65
니폰 고세이 E-3808 EVOH	30	20	10
글리세롤	7	8	9
우레아	4	4	4
물	9	10	12

EVOH E-3808 은 38 몰% 의 에틸렌 함유.

끓임 테스트 중에 파괴 적용시, 녹말 및 EVOH 의 함과 거의 동일한 양의 불용성 잔여물이 얻어졌다. 분리된 입자의 크기는 0.5 μm 미만이였다.

2 차 미분 IR 에 의해 시험되었을 때, 모든 필름은 947cm<sup>-1</sup> 에서 착물의 밴드를 가지고, XR 에 의해 시험되었을 때는 2θ 가 약 13° 및 20°에서 두 개의 피크를 나타내었다.

실시예 5-16

많은 아밀로스 함량(로쿠에테 유릴론 7 (Roquette Eurylon 7), 70% 아밀로스)을 갖는 녹말이 사용된 하기의 조성물이 실시예 1 에서 설명된 것과 같은 방법으로 제조되었다.

실시예	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
유릴론 7	52	60	66	70	52	60	66	70	51	60	66	70
D-2908 EVOH	31	20	10	5	-	-	-	-	-	-	-	-
E-3808 EVOH	-	-	-	-	31	20	10	5	-	-	-	-
A-4412 EVOH	-	-	-	-	-	-	-	-	31	20	10	5
글리세롤	7	10	12	12	7	10	12	12	7	10	12	12
물	10	10	13	13	10	10	12	13	10	10	12	13

물 끓임 테스트의 파괴 적용 시, 녹말 및 EVOH 의 함과 동일한 양의 불용성 잔여물의 얻어졌는데, 가장 낮은 농도의 EVOH 가 얻어졌다. 분리된 입자의 크기는 1 μm 미만이였고, 유릴론의 농도가 52 내지 60% 인 경우를 제외하고 모든 경우에 입자의 크기는 0.5 μm 훨씬 미만이였다.

2차 미분 IR 에 의해 시험되었을 때, 모든 필름은 947cm<sup>-1</sup> 에서 착물의 밴드를 나타냈다.

실시예 17

실시에 2, 3 및 4 에 의해 얻어진 생성물은, 155℃ 에서 포미니 파렐(Pomini Farrel) 혼합기 내에서 페달용 SB 표준 등급 76 % 및 비스-3-트리에톡시실릴 프로필 테트라술퍼드 4 % 와 20 중량%의 함량으로 혼합된, 물 함량 6 내지 10 % 의 착화된 녹말을 생성했다. DMSO 에서 에칭 후에 최종 생성물은 0.5 μm 미만의 평균 크기를 갖는 착화된 녹말의 미소 분산임을 TEM 분석에 의해 확인하였다.

**비교예 1**

옥수수 녹말이 무아밀로스(amylose-free) 광택 녹말(Snowflake 04201-Cerestar)로 대체된 것을 제외하고, 실시예 5 의 조성물과 유사한 조성물이 제조되었다.

조성물을 필름으로 만든 후 끓는 물 중의 파괴 테스트는 측미 입자의 분산을 만들지 않았고, 중합체 덩어리의 양은 분자내에 존재하는 EVOH 의 양과 동일했다.

TEM 관찰에 의해 필름의 부분이 미소-층상 구조임을 확인했다.

**비교예 2**

7.1 부의 광택 녹말이 유틸론 7 녹말에 의해 대체되었다는 것 외에는 비교예 1 을 반복하여, 최종 혼합물의 아밀로스 농도가 5% 가 되었다. 조성물을 필름으로 만든 후 끓는 물 중의 파괴 테스트를 수행하여 EVOH 40 부와 녹말 15 부에 해당하는 잔여물을 생성했다 (이는, 존재하는 아밀로스의 양이 모든 아밀로펙틴의 용해를 스크린하기에 충분하지 않다는 것을 의미한다).

TEM 관찰에 의해 필름의 부분이 미소-층상 구조임을 확인했다.

**비교예 3**

EVOH 가 듀폰 엘바놀 71-30(DuPont Elvanol 71-30) 폴리비닐 알콜에 의해 대체된 것을 제외하고는 실시예 1 을 반복하였다.

조성물을 필름으로 만들고 끓는 물 중의 파괴 테스트를 수행하였더니, 어떤 불용성의 잔여물도 생성되지 않았다.

삭제

TEM 관찰에 의해 필름의 부분이 미소-층상 구조임을 확인했다.

**실시예 18**

180 °C/160 rpm 및 40 Kg/h의 출력으로 조작된 이축압출기 APV 2030 에서 하기의 조성물(중량부)을 압출하였다:

	비교	A	B
옥수수 녹말	26.4	26.4	26.4
에코플렉스(BASF)	63.8	53.3	56.3
에코-PLA D4200(Cargill)	0	7.5	0
락트산/글리콜산 공중합체(70:30)	-	-	7.5
글리세린	5.5	4.35	4.6
물	4.3	3.45	3.5

에코플렉스(Ecoflex)는 폴리(부틸렌 아디페이트/테레프탈레이트)공중합체이다.

압출 후 물 함량 및 MFR 은 하기와 같다.

삭제

삭제

	물	MFR(dg/min)
비교	1.6%	2.3
테스트 A	1.7%	2.6
테스트 B	1.6%	2.5

원료는 기올디(Ghioldi) 장치에서 필름으로 만들어졌다(직경 40 mm 및 헤드(head) 100mm).

자루(60×90cm)를 제조하였다.

자루를 채우기 위해 베어낸 풀을 사용하여, 30 °C 및 75% RH 에서 테스트를 수행하여, 비-이동성 자루를 얻기 위한 일수로 표현된 하기의 결과를 얻었다.

	일수(days)
비교	3
테스트 A	20
테스트 B	23

필름의 IR 스펙트럼은 착화된 녹말의 전형적인, 약 947cm<sup>-1</sup> 에서 FTIR 밴드를 나타내었다.

에코플렉스가 용해 후, 잔여 녹말은 폴리락트산 및 폴리(락트-글리콜)산으로 착화되었음이 발견되었다.