



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년06월01일
(11) 등록번호 10-1151941
(24) 등록일자 2012년05월24일

- (51) 국제특허분류(Int. C1.)
C08L 101/00 (2006.01) *C08L 101/16*
(2006.01)
C08L 33/00 (2006.01) *C08L 67/02* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2006-7012355
- (22) 출원일자(국제) 2004년12월17일
심사청구일자 2009년12월17일
- (85) 번역문제출일자 2006년06월21일
- (65) 공개번호 10-2006-0120214
- (43) 공개일자 2006년11월24일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2004/042436
- (87) 국제공개번호 WO 2005/063886
국제공개일자 2005년07월14일
- (30) 우선권주장
10/999,475 2004년11월30일 미국(US)
60/531,739 2003년12월22일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2002327107 A*
KR1020030069984 A*
WO2002078944 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 21 항

심사관 : 최승삼

(54) 발명의 명칭 개선된 레올로지를 갖는 생분해성 중합체의 상용성화블렌드

(57) 요 약

본 발명은 중합체 블렌드의 총 중량을 기준으로, (A) 약 0°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 하나 이상의 가요성 생분해성 중합체(A) 약 5 내지 약 95중량%; (B) 약 10°C보다 높은 유리 전이 온도를 갖는 하나 이상의 강성 생분해성 중합체(B) 약 5 내지 약 95중량%; 및 (C) 하나 이상의 상용화제(C) 약 0.25 내지 약 10중량%를 포함하는 생분해성 중합체의 블렌드에 관한 것이며, 이 중합체 블렌드는 개별적인 중합체(A) 및 (B)보다 더 높은 제로 전단 용융 점도를 갖는다.

특허청구의 범위

청구항 1

- (A) 0°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 하나 이상의 가요성 생분해성 중합체(A) 5 내지 95중량%;
 (B) 10°C보다 높은 유리 전이 온도를 갖는 하나 이상의 강성 생분해성 중합체(B) 95 내지 5중량%; 및
 (C) 하나 이상의 상용화제(C) 0.25 내지 10중량%

를 포함하는 중합체 블렌드로서,

이때 상기 중량%는 중합체 블렌드의 총 중량을 기준으로 하고,

상기 중합체 블렌드는 개별적인 중합체(A) 및 (B)보다 더 높은 제로(0) 전단 용융 점도를 갖고,

상기 강성 생분해성 중합체(B)는 폴리에스터아마이드; 설폰화된 테레프탈레이트 단위, 및 에틸렌 글라이콜, 다이에틸렌 글라이콜, 트라이에틸렌 옥사이드 및 폴리에틸렌 글라이콜로 이루어진 군으로부터 선택되는 둘 이상의 상이한 다이올로부터 유도되는 지방족 단위를 포함하는 폴리에틸렌 테레프탈레이트; 폴리락트산을 기제로 하는 생중합체(biopolymer); 폴리에틸렌 카본에이트; 폴리하이드록시뷰티레이트; 및 폴리하이드록시발레레이트로 이루어진 군으로부터 선택되고,

상기 상용화제(C)는 폴리아크릴레이트를 포함하는,

중합체 블렌드.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

중합체 블렌드의 총 중량을 기준으로 1 내지 50중량%의 하나 이상의 생분해성 첨가제(D)를 포함하되, 상기 생분해성 첨가제(D)가 미정질 셀룰로즈, 폴리비닐 알콜, 열가소성 전분, 탄산칼슘, 수산화칼슘, 산화칼슘, 산화바륨, 수산화바륨, 규산나트륨, 인산칼슘, 산화마그네슘 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 중합체 블렌드.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

중합체(A)가 지방족-방향족 코폴리에스터, 폴리카프로락톤, 폴리뷰틸렌 석신에이트, 폴리뷰틸렌 석신에이트 아디페이트 및 폴리에틸렌 석신에이트로 이루어진 군으로부터 선택되는, 중합체 블렌드.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

하나 이상의 중합체(A)가,

(1) 방향족 다이카복실산 잔기 1 내지 65몰%; 및 4 내지 14개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 다이카복실산 잔기 및 5 내지 15개의 탄소 원자를 함유하는 지환족 다이카복실산 잔기로 이루어진 군으로부터 선택되는 비-방향족 다이카복실산 잔기 99 내지 35몰%를 포함하는 이산 잔기(상기 이산 잔기의 총 몰%는 100몰%임); 및

(2) 2 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 하나 이상의 지방족 다이올, 2 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 폴리알킬렌 에터, 및 4 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 지환족 다이올로 이루어진 군으로부터 선택되는 다이올 잔기(상기 다이올 잔기의 총 몰%는 100몰%임)

를 포함하는 지방족-방향족 코폴리에스터인, 중합체 블렌드.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

방향족 다이카복실산 잔기가 테레프탈산, 아이소프탈산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 중합체 블렌드.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

지방족-방향족 코폴리에스터가 테레프탈산 잔기 40 내지 60몰%를 포함하는, 중합체 블렌드.

청구항 7

제 4 항에 있어서,

비-방향족 다이카복실산 잔기가 아디프산, 글루타르산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 중합체 블렌드.

청구항 8

제 4 항에 있어서,

다이올 잔기가 에틸렌 글라이콜, 다이에틸렌 글라이콜, 프로필렌 글라이콜, 1,3-프로페인다이올, 2,2-다이에틸-1,3-프로페인다이올, 1,3-뷰테인다이올, 1,4-뷰테인다이올, 1,5-펜테인다이올, 1,6-헥세인다이올, 폴리에틸렌 글라이콜, 다이에틸렌 글라이콜, 2,2,4-트라이메틸-1,6-헥세인다이올, 티오다이에탄올, 1,3-사이클로헥세인다이에탄올, 1,4-사이클로헥세인다이메탄올, 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올, 트라이에틸렌 글라이콜, 테트라에틸렌 글라이콜 및 둘 이상의 다이올 잔기의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 중합체 블렌드.

청구항 9

제 4 항에 있어서,

다이올 잔기가 1,4-뷰테인다이올, 에틸렌 글라이콜, 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 및 둘 이상의 다이올 잔기의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 중합체 블렌드.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

다이올 잔기가 1,4-뷰테인다이올 80 내지 100몰%를 포함하고, 다이올 잔기의 총 몰%가 100몰%인, 중합체 블렌드.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

하나 이상의 중합체(B)가 폴리락트산을 기제로 하는 생중합체인, 중합체 블렌드.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

중합체(A):중합체(B) 비가 1:3인, 중합체 블렌드.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상용화제(C)를 0.25 내지 5.0중량% 포함하는, 중합체 블렌드.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

폴리아크릴레이트가 메틸 메타크릴레이트 또는 글라이시딜 메타크릴레이트 단량체를 포함하는, 중합체 블렌드.

청구항 15

(A) (1) 테레프탈산 잔기 35 내지 65몰%, 및 아디프산 잔기, 글루타르산 잔기 또는 아디프산 잔기와 글루타르산 잔기의 조합 65 내지 35몰%를 포함하는 방향족 다이카복실산 잔기; 및 (2) 1,4-뷰테인다이올을 포함하는 다이올 잔기를 포함하는 지방족-방향족 코폴리에스터인 하나 이상의 중합체(A) 5 내지 95중량%;

(B) 폴리락트산을 기제로 하는 생중합체인 하나 이상의 중합체(B) 5 내지 95중량%; 및

(C) 폴리아크릴레이트를 포함하는 하나 이상의 상용화제(C) 0.25 내지 10중량%

를 포함하는 중합체 블렌드로서,

이때 상기 중량%는 중합체 블렌드의 총 중량을 기준으로 하고,

상기 중합체 블렌드는 개별적인 중합체(A) 및 (B)보다 더 높은 제로 전단 용융 점도를 갖는,

중합체 블렌드.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

폴리아크릴레이트가 메틸메타크릴레이트 또는 글라이시딜 메타크릴레이트 단량체를 포함하는, 중합체 블렌드.

청구항 17

제 15 항에 있어서,

중합체 블렌드의 총 중량을 기준으로 1 내지 50중량%의 하나 이상의 생분해성 첨가제(D)를 포함하되, 상기 생분해성 첨가제(D)가 미정질 셀룰로즈, 폴리비닐 알콜 및 열가소성 전분으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 중합체 블렌드.

청구항 18

제 4 항 또는 제 15 항에 있어서,

지방족-방향족 코폴리에스터가 분지된 것인, 중합체 블렌드.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

중합체(A):중합체(B) 비가 1:3인, 중합체 블렌드.

청구항 20

제 1 항 또는 제 15 항에 따른 중합체 블렌드를 포함하는 필름 또는 시트.

청구항 21

제 1 항 또는 제 15 항에 따른 중합체 블렌드를 포함하는 성형 또는 형상화된 제품.

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

삭제

청구항 70

삭제

청구항 71

삭제

청구항 72

삭제

청구항 73

삭제

청구항 74

삭제

청구항 75

삭제

청구항 76

삭제

청구항 77

삭제

청구항 78

삭제

청구항 79

삭제

청구항 80

삭제

청구항 81

삭제

청구항 82

삭제

청구항 83

삭제

청구항 84

삭제

청구항 85

삭제

청구항 86

삭제

청구항 87

삭제

청구항 88

삭제

청구항 89

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 생분해성 중합체 블렌드에 관한 것이다. 바람직하게는, 본 발명은 상용화제를 사용하

여 가공할 때 개선된 가공성을 갖는 블렌드를 생성시키기 위한, 생분해성 폴리에스터와 폴리에스터 아마이드 같은 두 생중합체(biopolymer)의 블렌드에 관한 것이다. 생분해성 중합체 블렌드는 다수의 용도에 적합할 수 있다.

배경 기술

[0002]

생분해성 물질은 미생물에 의해 촉진되는 분해에 의해 중합체 크기가 단량체 또는 단쇄(이어 이들은 미생물에 의해 흡수됨)로 감소됨으로써 그 강도가 감소되는 성분으로 이루어진다. 호기성 환경에서는, 이들 단량체 또는 단쇄가 산화되어 궁극적으로 CO_2 , H_2O 및 새로운 세포 생물자원(biomass)이 된다. 협기성 환경에서는, 단량체 또는 단쇄가 산화되어 궁극적으로 CO_2 , H_2O , 아세테이트, 메테인 및 세포 생물자원이 된다. 성공적인 생분해를 위해서는, 생분해성 물질과 활성 미생물 개체군 또는 활성 미생물 개체군에 의해 생성되는 효소 사이에 직접적인 물리적 접촉이 확립되어야 할 필요가 있다. 본 발명의 필름 및 블렌드를 분해시키는데 유용한 활성 미생물 개체군은 통상적으로 유입물(폐 스트림)의 셀룰로즈 물질 함량이 높은 임의의 도시 또는 산업 폐수 처리 설비로부터 수득될 수 있다. 뿐만 아니라, 성공적인 생분해를 위해서는, 특정한 최소한의 물리적 및 화학적 조건, 예컨대 적합한 pH, 온도, 산소 농도, 적절한 영양분 및 수분 함량이 충족되어야 할 필요가 있다.

[0003]

생중합체에 대한 요구에 부응하여, 환경으로 폐기될 때 생분해되는 것으로 밝혀진 다수의 신규 생중합체가 개발되었다.

[0004]

현재 공지되어 있는 생중합체는 독특한 특성, 이점 및 취약점을 갖는다. 예를 들어, 몇몇 생중합체는 강도가 셀 뿐만 아니라 상당히 강성이고 부서지기 쉬운 경향이 있다. 이로 인해 이들은 우수한 굽힘능 및 접힘능이 요구되는 랩, 백 및 다른 포장재를 제조하는데 사용하기 위한 가요성 시트 또는 필름이 요구될 때 거의 고려되지 못한다. 다른 생중합체의 경우에는, 이들로부터 필름을 취입할 수 없는 것으로 생각된다.

[0005]

반면, PCL 및 현재 시판되고 있는 특정 지방족 방향족 폴리에스터 같은 생중합체는 바로 위에 논의된 더욱 강성인 생중합체에 비해 몇 배 더 가요성이다. 그러나, 이들은 비교적 낮은 용점을 가져서 새롭게 가공되고/되거나 가열될 때 자가 접착되는 경향이 있다. 필름으로 용이하게 취입되기는 하지만, 이들 필름은 스플 상으로 감길 때(이는 전형적으로 판매 및 다른 장소 및 회사로의 수송을 위해 필요함) 자가 접착되는 경향이 있기 때문에 대량으로 가공되기는 곤란하다. 이러한 필름의 자가-접착(또는 "접착")을 방지하기 위하여, 전형적으로는 실리카 또는 다른 충전제를 혼입시킬 필요가 있다. 필름을 취입하는 상기 예에서 암시하는 바와 같이, 보다 두꺼운 부품의 성형, 압출 및 형상화(forming) 또한 매우 어렵다.

[0006]

성형, 압출 또는 형상화되는 부품에 대한 다른 중요한 기준은 온도 안정성이다. "온도 안정성"은 선적 또는 저장 동안 겪을 수 있는 고온 또는 저온, 또는 넓은 범위의 온도에 노출될 때에도 목적하는 특성을 유지하는 능력이다. 예를 들어, 더욱 가요성인 생중합체중 다수는 실온보다 상당히 더 높이 가열될 때 연질이 되고 들러붙는 경향이 있어서, 목적하는 포장 특성을 유지하는 능력이 손상된다. 다른 중합체는 동결점(즉, 0°C)보다 상당히 더 낮게 냉각될 때 강성이 되고 부서지기 쉬워질 수 있다. 따라서, 단일 단독중합체 또는 공중합체는 그 자체만으로는 넓은 온도 범위 내에서 충분한 안정성을 가질 수 없다.

[0007]

전술한 내용으로 보아, 기존의 생중합체에 비해 넓은 온도 범위에 걸쳐 증가된 온도 안정성과 함께 우수한 강도 및 충격 특성을 모두 갖는 성형, 압출 또는 형상화된 부품으로 용이하게 제조될 수 있는, 개선된 가공성을 갖는 생분해성 중합체 블렌드를 제공한다면, 당해 분야에서 진일보하는 것이다.

[0008]

발명의 개요

[0009]

본 발명은 상용화제의 존재하에서 개선된 가공성을 갖는 특수한 생분해성 중합체 블렌드 조성물 범위를 개시한다. 이러한 중합체 블렌드는 강성, 인성 및 생분해성이 요구되는 다양한 용도에 사용하기 위한 필름, 섬유 및 부품으로 성형, 압출 또는 형상화될 수 있다.

[0010]

본 발명의 중합체 블렌드는, 중합체 블렌드의 총 중량을 기준으로, (A) 약 0°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 하나 이상의 가요성 생분해성 중합체(A) 약 5 내지 약 95중량%; (B) 약 10°C보다 높은 유리 전이 온도를 갖는 하나 이상의 강성 생분해성 중합체(B) 약 95 내지 약 5중량%; 및 (C) 하나 이상의 상용화제(C) 약 0.25 내지

약 10중량%를 포함하며, 이 중합체 블렌드는 개별적인 중합체(A) 및 (B)보다 더 높은 제로 전단 용융 점도를 갖는다.

[0011]

본 발명의 다른 실시양태에서는, 중합체 블렌드의 총 중량을 기준으로, (A) (1) 방향족 다이카복실산 잔기 약 1 내지 65몰%; 및 약 4 내지 14개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 다이카복실산 잔기 및 약 5 내지 15개의 탄소 원자를 함유하는 지환족 다이카복실산 잔기로 이루어진 군으로부터 선택되는 비-방향족 다이카복실산 잔기 99 내지 약 35몰%를 포함하는 이산 잔기(이 이산 잔기의 총 몰%는 100몰%임); 및 (2) 약 2 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 하나 이상의 지방족 다이올, 약 2 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 폴리알킬렌 에터, 및 약 4 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 지환족 다이올로 이루어진 군으로부터 선택되는 다이올 잔기(이 다이올 잔기의 총 몰%는 100몰%임)를 포함하는, 약 0°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 하나 이상의 중합체(A) 약 5 내지 약 95중량%; (B) 폴리락트산으로부터 유도되는 생중합체인 하나 이상의 중합체(B) 약 5 내지 약 95중량%; 및 (C) 하나 이상의 상용화제(C) 약 0.25 내지 약 10중량%를 포함하는 중합체 블렌드가 제공되며, 이 중합체 블렌드는 개별적인 중합체(A) 및 (B)보다 더 높은 제로 전단 용융 점도를 갖는다.

[0012]

본 발명의 또 다른 실시양태는, 중합체 블렌드의 총 중량을 기준으로, (A) (1) 테레프탈산 잔기 약 35 내지 65몰% 및 아디프산 잔기, 글루타르산 잔기 또는 아디프산 잔기와 글루타르산 잔기의 조합 65 내지 약 35몰%를 포함하는 방향족 다이카복실산 잔기; 및 (2) 1,4-뷰테인다이올로 구성되는 다이올 잔기로 본질적으로 이루어지는, 약 0°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 하나 이상의 중합체(A) 약 5 내지 약 95중량%; (B) 폴리락트산으로부터 유도되는 생중합체인 하나 이상의 중합체(B) 약 5 내지 약 95중량%; 및 (C) 폴리아크릴레이트로 본질적으로 이루어지는 하나 이상의 상용화제(C) 약 0.25 내지 약 10중량%를 포함하는 중합체 블렌드이고, 이 중합체 블렌드는 개별적인 중합체(A) 및 (B)보다 더 높은 제로 전단 용융 점도를 갖는다.

[0013]

이들 실시양태중 임의의 실시양태에서, 중합체(A)는 약 15 내지 약 85중량%로 존재할 수 있고, 중합체(B)는 약 15 내지 약 85중량%로 존재할 수 있다. 바람직하게는, 중합체(A)는 약 50 내지 약 85중량%로 존재할 수 있고, 중합체(B)는 약 15 내지 약 50중량%로 존재할 수 있다. 더욱 바람직하게는, 중합체(A)는 약 20 내지 약 40중량%로 존재할 수 있고, 중합체(B)는 약 60 내지 약 80중량%로 존재할 수 있다. 더욱 더 바람직하게는, 중합체(A)는 약 20 내지 약 31중량%로 존재할 수 있고, 중합체(B)는 약 80 내지 약 69중량%로 존재할 수 있다. 기재된 중량%는 모두 중합체 블렌드의 총 중량%(즉, 100중량%)를 기준으로 한다.

[0014]

이들 생분해성 중합체 블렌드는 기존의 생중합체 블렌드에 비해 넓은 온도 범위에 걸쳐 증가된 온도 안정성과 함께 우수한 강도 및 충격 특성을 모두 갖는 성형, 입출 또는 형상화된 부품으로 용이하게 제조될 수 있는 개선된 가공성을 제공한다.

발명의 상세한 설명

[0015]

본 발명은 이후 "생중합체(들)(B)"로도 불리는 비교적 높은 강성을 갖는 하나 이상의 생중합체를 이후 "생중합체(들)(A)"로도 불리는 비교적 높은 가요성을 갖는 하나 이상의 생중합체(A)와 블렌딩시킴으로써 상기 개선을 달성한다. 신규 블렌드는 개별적인 중합체 성분과 비교할 때 제로 전단 용융 점도를 특징으로 하는 개선된 가공성을 갖는다. 뿐만 아니라, 이들 블렌드는 환경에 폐기될 때 분해에 대한 불안정성의 문제가 있는 종래의 플라스틱보다 탁월하다.

[0016]

달리 표시되지 않는 한, 구성성분의 양, 특성(예: 분자량), 반응 조건을 표시하고 이후 본 명세서 및 청구의 범위에 사용되는 모든 수치는 모든 경우에 용어 "약"에 의해 변화되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 달리 표시되지 않는 한, 하기 명세서 및 첨부된 청구의 범위에 기재되는 수치 매개변수는 본 발명에 의해 수득하고자 하는 목적하는 특성에 따라 변화될 수 있는 어림값이다. 적어도, 각 수치 매개변수는 보고된 유의한 숫자의 수치에 비추어, 또한 통상적인 반올림 기법을 적용함으로써 해석되어야 한다. 또한, 본 개시내용 및 청구의 범위에 언급되는 범위는 단순히 끝점(들)만이 아니라 전체 범위를 구체적으로 포함하고자 한다. 예를 들어, 0 내지 10으로 언급되는 범위는 예를 들어 1, 2, 3, 4 등과 같은 0과 10 사이의 모든 정수, 예컨대 1.5, 2.3, 4.57, 6.1113 등과 같은 0과 10 사이의 모든 분수 및 끝점 0과 10을 개시하고자 하는 의도이다. 또한, 예컨대 "C1 내지 C5 탄화수소" 같은 화학적 치환기와 관련된 범위는 C1 탄화수소와 C5 탄화수소뿐만 아니라 C2, C3 및 C4 탄화수소를 구체적으로 포함 및 개시하는 의도이다.

[0017]

본 발명의 넓은 영역을 기술하는 수치 범위 및 매개변수가 어림값임에도 불구하고, 구체적인 실시예에 기재되는 수치 값은 가능한 한 정밀하게 보고된다. 그러나, 임의의 수치 값은 개별적인 시험 측정치에서 발견되는

표준 편차로부터 불가피하게 기인하는 특정 오차를 내재적으로 함유한다.

[0018] 한 실시양태에 대하여 본원에 기재되는 임의의 중량%는 다른 실시양태와 공동으로 사용될 수 있다.

[0019] 생중합체에 대한 요구에 부응하여, 환경에 폐기될 때 생분해되는 것으로 밝혀진 다수의 신규 생중합체가 개발되었다. 이들중 몇몇은 지방족-방향족 코폴리에스터, 폴리에스터아마이드, 개질된 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리락트산계 중합체, 폴리하이드록시알칸오에이트(PHA)로 알려진 중합체[이는 폴리하이드록시뷰티레이트(PHB), 폴리하이드록시발레레이트(PHV) 및 폴리하이드록시뷰티레이트-하이드록시발레레이트 공중합체(PHBV)를 포함함] 및 폴리카프로락톤(PCL)이다.

[0020] 본 발명에 따른 중합체 블렌드는 비교적 높은 강성을 갖는 하나 이상의 생중합체 및 비교적 높은 가요성을 갖는 하나 이상의 생중합체를 포함한다. 올바른 비율로 함께 블렌딩시키는 경우, 다양한 용도의 성형, 압출 또는 형상화된 부품으로 별도로 사용될 때의 각 중합체의 불리한 특성을 상쇄 또는 제거하면서 각 중합체로부터 유리한 특성을 유도할 수 있다. 비교적 강성인 중합체와 비교적 가요성인 중합체를 블렌딩시킴으로써, 본 발명자들은 상용화될 때 블렌드의 용융 점도 특성이 개별적으로 사용되는 경우의 각 중합체의 바람직한 특성을 실질적으로 능가함을 발견하였다. 따라서, 예기치 못한 상승 효과가 있다.

[0021] 통상적으로 "가요성"임을 특징으로 할 수 있는 생중합체(A)는 약 0°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체를 포함한다. 하나의 실시양태에서, 가요성 생중합체(A)는 약 -10°C 미만의 유리 전이 온도를 가질 것이다. 본 발명의 다른 실시양태에서, 가요성 생중합체는 약 -20°C 미만, 더욱 더 바람직하게는 약 -30°C 미만의 유리 전이 온도를 가질 것이다.

[0022] 통상적으로 약 0°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 중합체임을 특징으로 하는 "가요성" (A) 중합체는 바람직하게는 중합체 블렌드의 총 중량을 기준으로, 약 15 내지 약 50중량%, 더욱 바람직하게는 약 20 내지 약 40중량%, 더욱 더 바람직하게는 약 21 내지 약 30중량%의 농도를 가질 것이다.

[0023] 연질 또는 가요성 생중합체(A)의 예는 다음과 같은 것을 포함하지만 이들로 한정되지는 않는다: 지방족-방향족 코폴리에스터[예컨대, 바스프(BASF)에서 제조한 것 및 이스트만 케미칼 컴파니(Eastman Chemical Company)에서 이전에 제조한 것], 5개 이상의 탄소 원자를 갖는 반복 단위를 포함하는 지방족 폴리에스터, 예컨대 폴리하이드록시발레레이트, 폴리하이드록시뷰티레이트-하이드록시발레레이트 공중합체 및 폴리카프로락톤[예컨대, 다이셀 케미칼(Daicel Chemical), 몬산토(Monsanto), 솔베이(Solvay) 및 유니온 카바이드(Union Carbide)에서 제조한 것], 및 석신에이트계 지방족 중합체, 예를 들어 폴리뷰틸렌 석신에이트(PBS), 폴리뷰틸렌 석신에이트 아디페이트(PBSA) 및 폴리에틸렌 석신에이트(PES)[예컨대, 쇼와 하이 폴리머(Showa High Polymer)에서 제조한 것].

[0024] 본원에 사용되는 용어 "폴리에스터"는 "코폴리에스터"를 포함하는 의도이며, 하나 이상의 이작용성 카복실산과 하나 이상의 이작용성 하이드록실 화합물의 중축합에 의해 제조된 합성 중합체를 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 전형적으로, 이작용성 카복실산은 다이카복실산이고, 이작용성 하이드록실 화합물은 예컨대 글라이콜 및 다이올 같은 이가 알콜이다. 본원에 사용되는 용어 "잔기"는 상응하는 단량체를 포함하는 중축합 반응을 통해 중합체 또는 가소화제 내로 혼입되는 임의의 유기 구조체를 의미한다. 본원에 사용되는 용어 "반복 단위"는 카본일옥시기를 통해 결합된 다이카복실산 잔기 및 다이올 잔기를 갖는 유기 구조체를 의미한다. 그러므로, 다이카복실산 잔기는 다이카복실산 단량체 또는 그와 관련된 산 할라이드, 에스터, 염, 무수물 또는 이들의 혼합물로부터 유도될 수 있다. 따라서, 본원에 사용되는 용어 다이카복실산은 다이카복실산, 및 고분자량 폴리에스터를 제조하기 위한 다이올과의 중축합 과정에 유용한 그와 관련된 산 할라이드, 에스터, 반-에스터, 염, 반-염, 무수물, 혼합 무수물 또는 이들의 혼합물을 비롯한 다이카복실산의 임의의 유도체를 포함하고자 하는 의도이다.

[0025] 본 발명에 포함되는 폴리에스터(들)는 반복 단위의 총 몰수가 100몰%가 되도록 실질적으로 동량으로 반응하는 산 잔기(100몰%) 및 다이올 잔기(100몰%)를 실질적으로 동몰량으로 함유한다. 따라서, 본 개시내용에 제공되는 몰%는 산 잔기의 총 몰수, 다이올 잔기의 총 몰수, 또는 반복 단위의 총 몰수에 기초할 수 있다. 예를 들어, 총 산 잔기를 기준으로 아디프산 30몰%를 함유하는 코폴리에스터는 코폴리에스터가 총 100몰% 산 잔기 중에 아디프산 잔기 30몰%를 함유함을 의미한다. 따라서, 산 잔기 매 100몰에 아디프산 잔기 30몰이 존재한다. 다른 예에서, 총 다이올 잔기를 기준으로 1,6-헥세인다이올 30몰%를 함유하는 코폴리에스터는 코폴리에스터가 총 100몰% 다이올 잔기 중에 1,6-헥세인다이올 잔기 30몰%를 함유함을 의미한다. 그러므로, 다이올 잔기 매 100몰마다 1,6-헥세인다이올 잔기 30몰이 존재한다.

- [0026] 본 발명의 하나의 실시양태에서, 본 발명의 중합체 블렌드는 본 발명의 성분(A)을 구성하는 지방족-방향족 코폴리에스터(본원에서는 AAPE라고 함)를 포함하며, 이는 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제 5,661,193 호, 제 5,599,858 호, 제 5,580,911 호 및 제 5,446,079 호에 기재된 것을 포함한다.
- [0027] 하나의 실시양태에서, 본 발명의 중합체 블렌드를 제조하는데 사용될 수 있는 "가요성" 중합체는 바스프에서 제조되어 에코플렉스(ECOFLEX)라는 상표명으로 시판되는 지방족-방향족 코폴리에스터를 포함한다. 바스프에서 제조되는 지방족-방향족 코폴리에스터는 1,4-뷰테인다이올, 아디프산 및 다이메틸테레프탈레이트(DMT)로부터 유도되는 통계적 코폴리에스터를 포함한다. 일부 경우에는, 쇠 연장제로서 다이아이소사이아네이트를 사용한다.
- [0028] 본 발명의 코폴리에스터 조성물은 2 내지 약 8개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 다이올, 2 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 폴리알킬렌 에터 글라이콜 및 약 4 내지 약 12개의 탄소 원자를 함유하는 지환족 다이올로부터 선택되는 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 선형 또는 분지된 다이올의 잔기를 함유하는 다이올 잔기를 포함하는 선형 랜덤 코폴리에스터 또는 분지되고/되거나 쇠 연장된 코폴리에스터일 수 있는 하나 이상의 AAPE를 포함할 수 있다. 치환된 다이올은 전형적으로 할로, C_6-C_{10} 아릴 및 C_1-C_4 알콕시로부터 독립적으로 선택되는 1 내지 약 4개의 치환기를 함유할 것이다. 사용될 수 있는 다이올의 예는 에틸렌 글라이콜, 다이에틸렌 글라이콜, 프로필렌 글라이콜, 1,3-프로페인다이올, 2,2-다이메틸-1,3-프로페인다이올, 1,3-뷰테인다이올, 1,4-뷰테인다이올, 1,5-펜테인다이올, 1,6-헥세인다이올, 폴리에틸렌 글라이콜, 다이에틸렌 글라이콜, 2,2,4-트라이메틸-1,6-헥세인다이올, 티오다이에탄올, 1,3-사이클로헥세인다이메탄올, 1,4-사이클로헥세인다이메탄올, 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로뷰테인다이올, 트라이에틸렌 글라이콜 및 테트라에틸렌 글라이콜을 포함하지만, 이들로 국한되지는 않는다. 하나의 실시양태에서, 지방족 다이올이 바람직하다. 다른 실시양태에서, 더욱 바람직한 다이올은 1,4-뷰테인다이올, 1,3-프로페인다이올, 에틸렌 글라이콜, 1,6-헥세인다이올, 다이에틸렌 글라이콜 및 1,4-사이클로헥세인다이메탄올로부터 선택되는 하나 이상의 다이올을 포함한다. 또 다른 실시양태에서는, 1,4-뷰테인다이올, 에틸렌 글라이콜 및 1,4-사이클로헥세인다이메탄올(단독 또는 조합하여)이 바람직하다.
- [0029] AAPE는 또한 산 잔기의 총 몰수를 기준으로, 하나 이상의 치환 또는 비치환, 선형 또는 분지된, 비-방향족 다이카복실산(2 내지 약 12개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 다이카복실산 및 약 5 내지 약 10개의 탄소 원자를 함유하는 지환족 다이카복실산으로부터 선택됨)의 잔기 약 35 내지 약 99몰%를 함유하는 이산 잔기도 포함한다. 치환된 비-방향족 다이카복실산은 전형적으로 할로, C_6-C_{10} 아릴 및 C_1-C_4 알콕시로부터 선택되는 1 내지 약 4개의 치환기를 함유할 것이다. 지방족 및 지환족 다이카복실산의 비한정적인 예는 말론산, 석신산, 글루타르산, 아디프산, 피멘산, 아젤라산, 세바스산, 퓨마르산, 2,2-다이메틸 글루타르산, 수베르산, 1,3-사이클로펜테인다이카복실산, 1,4-사이클로헥세인다이카복실산, 1,3-사이클로헥세인다이카복실산, 다이글라이콜산, 이타콘산, 말레산 및 2,5-노보네인다이카복실산을 포함한다. 비-방향족 다이카복실산 외에도, AAPE는 산 잔기의 총 몰수를 기준으로, 6 내지 약 10개의 탄소 원자를 함유하는 하나 이상의 치환 또는 비치환 방향족 다이카복실산의 잔기 약 1 내지 약 65몰%를 포함한다. 치환된 방향족 다이카복실산이 사용되는 경우, 이들은 할로, C_6-C_{10} 아릴 및 C_1-C_4 알콕시로부터 선택되는 1 내지 약 4개의 치환기를 전형적으로 함유할 것이다. 본 발명의 AAPE에 사용될 수 있는 방향족 다이카복실산의 비한정적인 예는 테레프탈산, 아이소프탈산, 5-설포아이소프탈산의 염 및 2,6-나트탈렌다이카복실산이다. 다른 실시양태에서, AAPE는 1,4-뷰테인다이올, 1,3-프로페인다이올, 에틸렌 글라이콜, 1,6-헥세인다이올, 다이에틸렌 글라이콜 및 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 중 하나 이상의 잔기를 포함하는 다이올 잔기; 및 산 잔기의 총 몰수를 기준으로 (i) 글루타르산, 다이글라이콜산, 석신산, 1,4-사이클로헥세인다이카복실산 및 아디프산(바람직하게는, 글루타르산 및 아디프산, 단독 또는 조합하여)으로부터 선택되는 하나 이상의 비-방향족 다이카복실산의 잔기 약 35 내지 약 95몰%; (ii) 테레프탈산 및 아이소프탈산으로부터 선택되는 하나 이상의 방향족 다이카복실산의 잔기 약 5 내지 약 65몰%를 포함하는 이산 잔기를 포함한다. 더욱 바람직하게는, 비-방향족 다이카복실산은 아디프산을 포함할 수 있고, 방향족 다이카복실산은 테레프탈산을 포함할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 다이올은 약 95 내지 약 100몰%, 바람직하게는 100몰%의 1,4-뷰테인다이올을 포함할 것이다.
- [0030] 하나의 실시양태에서는, AAPE가 테레프탈산을 약 25 내지 약 65몰%, 바람직하게는 약 35 내지 약 65몰%, 더욱 더 바람직하게는 약 40 내지 약 60몰%의 양으로 포함하는 것이 바람직하다. 또한, AAPE가 아디프산을 약 75 내지 약 35몰%, 바람직하게는 약 65 내지 약 35몰%, 더욱 바람직하게는 약 60 내지 약 40몰%의 양으로 포함하는 것이 바람직하다.

- [0031] 본 발명의 AAPE의 다른 바람직한 조성물은 이산 성분 100몰% 및 다이올 성분 100몰%를 기준으로 하기 몰%의 하기 다이올 및 다이카복실산(또는 다이에스터 같은 그의 코폴리에스터-형성 등가물)으로부터 제조된 것이다:
- [0032] (1) 글루타르산(약 30 내지 약 75%); 테레프탈산(약 25 내지 약 70%); 1,4-뷰테인다이올(약 90 내지 100%); 및 개질 다이올(0 내지 약 10%);
- [0033] (2) 석신산(약 30 내지 약 95%); 테레프탈산(약 5 내지 약 70%); 1,4-뷰테인다이올(약 90 내지 100%); 및 개질 다이올(0 내지 약 10%); 및
- [0034] (3) 아디프산(약 30 내지 약 75%); 테레프탈산(약 25 내지 약 70%); 1,4-뷰테인다이올(약 90 내지 100%); 및 개질 다이올(0 내지 약 10%).
- [0035] 하나의 실시양태에서, 하나 이상의 개질 다이올은 1,4-사이클로헥세인다이메탄올, 트라이에틸렌 글라이콜, 폴리에틸렌 글라이콜 및 네오펜틸 글라이콜로부터 선택된다. 일부 AAPE는 아디프산 잔기 약 50 내지 약 60몰%, 테레프탈산 잔기 약 40 내지 약 50몰% 및 1,4-뷰테인다이올 잔기 95몰% 이상을 포함하는 선형, 분지 또는 쇄 연장된 코폴리에스터일 수 있다. 더욱 더 바람직하게는, 아디프산 잔기는 약 55 내지 약 60몰%이고, 테레프탈산 잔기는 약 40 내지 약 45몰%이며, 1,4-뷰테인다이올 잔기는 약 95 내지 100몰%이다. 이러한 조성물은 테네시주 킹스포트 소재의 이스트만 케미칼 캄파니에서 이스타 바이오(Eastar Bio; 등록상표) 코폴리에스터로 이미 시판되고 있다.
- [0036] 또한, 바람직한 AAPE의 구체적인 예는 (a) 글루타르산 잔기 50몰%, 테레프탈산 잔기 50몰% 및 1,4-뷰테인다이올 잔기 100몰%, (b) 글루타르산 잔기 60몰%, 테레프탈산 잔기 40몰% 및 1,4-뷰테인다이올 잔기 100몰%, 또는 (c) 글루타르산 잔기 40몰%, 테레프탈산 잔기 60몰% 및 1,4-뷰테인다이올 잔기 100몰%를 함유하는 폴리(테트라메틸렌 글루타레이트-코-테레프탈레이트); (a) 석신산 잔기 85몰%, 테레프탈산 잔기 15몰% 및 1,4-뷰테인다이올 잔기 100몰%, 또는 (b) 석신산 잔기 70몰%, 테레프탈산 잔기 30몰% 및 1,4-뷰테인다이올 잔기 100몰%를 함유하는 폴리(테트라메틸렌 석신에이트-코-테레프탈레이트); 석신산 잔기 70몰%, 테레프탈산 잔기 30몰% 및 에틸렌 글라이콜 잔기 100몰%를 함유하는 폴리(에틸렌 석신에이트-코-테레프탈레이트); 및 (a) 아디프산 잔기 85몰%, 테레프탈산 잔기 15몰% 및 1,4-뷰테인다이올 잔기 100몰%, 또는 (b) 아디프산 잔기 55몰%, 테레프탈산 잔기 45몰% 및 1,4-뷰테인다이올 잔기 100몰%를 함유하는 폴리(테트라메틸렌 아디페이트-코-테레프탈레이트)를 포함한다.
- [0037] AAPE는 바람직하게는 약 10 내지 약 1,000개의 반복 단위, 바람직하게는 약 15 내지 약 600개의 반복 단위를 포함한다. AAPE는 또한 폐놀/테트라클로로에테인의 60/40(중량 기준) 용액 100ml에서 코폴리에스터 0.5g의 농도를 사용하여 25°C에서 측정할 때 약 0.4 내지 약 2.0dL/g, 더욱 바람직하게는 약 0.7 내지 약 1.4dL/g의 고유 점도를 갖는다.
- [0038] AAPE를 포함하지만 이것으로 한정되지는 않는 임의의 생중합체는 임의적으로 분지제의 잔기를 함유할 수 있다. 하나의 실시양태에서, AAPE의 총 중량을 기준으로 한 분지제의 중량% 범위는 약 0 내지 약 2중량%(본원에서 wt%는 중량%를 나타냄), 바람직하게는 약 0.1 내지 약 1중량%, 가장 바람직하게는 약 0.1 내지 약 0.5중량%이다. 분지제는 바람직하게는 약 50 내지 약 5000, 더욱 바람직하게는 약 92 내지 약 3000의 중량평균 분자량 및 약 3 내지 약 6개의 작용기를 갖는다. 예를 들어, 분지제는 3 내지 6개의 하이드록실기를 갖는 폴리올의 에스터화된 잔기, 3 또는 4개의 카복실기(또는 에스터를 형성하는 등가의 기)를 갖는 폴리카복실산 또는 총 3 내지 6개의 하이드록실기 및 카복실기를 갖는 하이드록시산일 수 있다.
- [0039] 분지제로서 사용될 수 있는 대표적인 저분자량 폴리올은 글라이세롤, 트라이메틸올프로페인, 트라이메틸올에테인, 폴리에터트라이올, 글라이세롤, 1,2,4-뷰테인트라이올, 웬타에리트리톨, 1,2,6-헥세인트라이올, 솔비톨, 1,1,4,4-테트라키스(하이드록시메틸) 사이클로헥세인, 트리스(2-하이드록시에틸) 아이소사이아뉴레이트 및 다이펜타에리트리톨을 포함한다. 고분자량 폴리올(분자량 400 내지 3000)의 특정 분지제의 예는 2 내지 3개의 탄소를 갖는 알킬렌 옥사이드(예: 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드)와 폴리올 개시제를 축합시킴으로써 유도되는 트라이올이다. 분지제로서 사용될 수 있는 대표적인 폴리카복실산은 헤미멜리트산, 트라이멜리트산(1,2,4-벤젠트라이카복실산) 및 무수물, 트라이메스산(1,3,5-벤젠트라이카복실산), 피로멜리트산 및 무수물, 벤젠테트라카복실산, 벤조페논 테트라카복실산, 1,1,2,2-에테인테트라카복실산, 1,1,2-에테인트라이카복실산, 1,3,5-펜테인트라이카복실산 및 1,2,3,4-사이클로펜테인테트라카복실산을 포함한다. 산을 그 자체로 사용할 수 있기는 하지만, 바람직하게는 이들을 저급 알킬 에스터, 또는 환상 무수물이 생성될 수 있는 경우에는 환상 무수물의 형태로 사용한다. 분지제로서 대표적인 하이드록시산은 말산, 시트르산, 타타르산, 3-하이드록시글루타르산, 무스산, 트라이하이드록시글루타르산, 4-카복시프탈산 무수물, 하이드록시아이소프

탈산 및 4-(베타-하이드록시에틸)프탈산을 포함한다. 이러한 하이드록시산은 3개 이상의 하이드록실기 및 카복실기의 조합을 함유한다. 특히 바람직한 분지제는 트라이멜리트산, 트라이메스산, 펜타에리트리톨, 트라이메틸을 프로페인 및 1,2,4-뷰테인트라이올을 포함한다.

[0040] 본 발명의 지방족-방향족 폴리에스터는 또한 용융 점도를 증가시키기 위하여 하나 이상의 이온-함유 단량체도 포함할 수 있다. 이온-함유 단량체가 설포아이소프탈산의 염 또는 이들의 유도체로부터 선택되는 것이 바람직하다. 이러한 유형의 단량체의 전형적인 예는 소디오설포아이소프탈산 또는 소디오설포아이소프탈산의 다이메틸 에스터이다. 이온-함유 단량체의 바람직한 농도 범위는 산 잔기의 총 몰수를 기준으로 약 0.3 내지 약 5.0몰%, 더욱 바람직하게는 약 0.3 내지 약 2.0몰%이다.

[0041] 본 발명의 분지된 AAPE의 일례는 1,4-뷰테인디아이올 잔기 100몰%, 테레프탈산 잔기 43몰% 및 아디프산 잔기 57몰%를 함유하고 약 0.5중량% 펜타에리트리톨로 분지된 폴리(테트라메틸렌 아디페이트-코-테레프탈레이트)이다. 다이메틸 아디페이트, 다이메틸 테레프탈레이트, 펜타에리트리톨 및 1,4-뷰테인디아이올의 에스터 교환 및 중축합에 의해 상기 AAPE를 제조할 수 있다. 처음에 티타늄 테트라아이소프로록사이드로서 존재하는 Ti 100ppm의 존재하에서 진공하에 단량체를 190°C에서 1시간동안, 200°C에서 2시간동안, 210°C에서 1시간동안, 이어 250°C에서 1.5시간동안 가열하는 것과 같은 당해 분야에 공지되어 있는 임의의 통상적인 방법에 의해 AAPE를 제조할 수 있다.

[0042] 분지된 AAPE의 다른 예는 1,4-뷰테인디아이올 잔기 100몰%, 테레프탈산 잔기 43몰% 및 아디프산 잔기 57몰%를 함유하고 피로멜리트산 이무수몰 0.3중량%로 분지된 폴리(테트라메틸렌 아디페이트-코-테레프탈레이트)이다. 압출기를 사용하여 선형 폴리(테트라메틸렌 아디페이트-코-테레프탈레이트)를 피로멜리트산 이무수몰과 함께 반응성 압출시킴으로써 상기 AAPE를 생성시킨다.

[0043] 본 발명의 AAPE는 또한 조성물의 총 중량을 기준으로 0 내지 약 5중량%, 하나의 실시양태에서는 0.1 내지 5중량%의 하나 이상의 쇄 연장체를 포함할 수 있다. 예시적인 쇄 연장체는 미국 특허 제 5,817,721 호에 개시된 것과 같은 다이비닐 에터, 또는 예컨대 미국 특허 제 6,303,677 호에 개시되어 있는 것과 같은 다이아이소사아이네이트이다. 대표적인 다이비닐 에터는 1,4-뷰테인디아이올 다이비닐 에터, 1,5-헥세인디아이올 다이비닐 에터 및 1,4-사이클로헥산디아메탄을 다이비닐 에터이다.

[0044] 대표적인 다이아이소사아이아네이트는 톨루엔 2,4-다이아이소사아이아네이트, 톨루엔 2,6-다이아이소사아이아네이트, 2,4'-다이페닐메테인 다이아이소사아이아네이트, 나프틸렌-1,5-다이아이소사아이아네이트, 자일릴렌 다이아이소사아이아네이트, 헥사메틸렌 다이아이소사아이아네이트, 아이소포론 다이아이소사아이아네이트 및 메틸렌비스(2-아이소사아이아네이토사이클로헥세인)이다. 바람직한 다이아이소사아이아네이트는 헥사메틸렌 다이아이소사아이아네이트이다. 중량% 범위는 AAPE의 총 중량%를 기준으로, 바람직하게는 약 0.3 내지 약 3.5중량%, 가장 바람직하게는 약 0.5 내지 약 2.5중량%이다. 또한, 원칙상 3개 이상의 작용기를 갖는 아이소사아이아뉴레이트 및/또는 바이우레아기를 함유할 수 있는 삼작용성 아이소사아이아네이트 화합물을 사용하거나, 또는 다이아이소사아이아네이트 화합물을 트라이- 또는 폴리아이소사아이아네이트로 일부 대체하는 것도 가능하다.

[0045] 전형적인 중축합 반응 조건을 이용하여 적절한 다이카복실산, 에스터, 무수물 또는 염, 적절한 다이올 또는 다이올 혼합물, 및 임의의 분지제로부터 본 발명의 AAPE를 용이하게 제조한다. 연속식, 반-연속식 및 회분식 작동 방식에 의해 이들을 제조할 수 있으며, 다양한 반응기 유형을 이용할 수 있다. 적합한 반응기 유형의 예는 교반식 탱크 반응기, 연속 교반식 탱크 반응기, 슬러리 반응기, 관상 반응기, 와이핑-필름 반응기, 낙하필름 반응기 또는 압출 반응기를 포함하지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 본원에 사용되는 용어 "연속식"은 중단되지 않는 방식으로 반응물을 도입하는 동시에 생성물을 회수하는 공정을 의미한다. "연속식"은 "회분식" 공정과는 대조적으로 공정이 실질적으로 또는 완전히 연속적으로 작동됨을 의미한다. "연속식"은 예컨대 시동, 반응기 유지 또는 예정된 가동 중지 시간으로 인해 공정이 정상적으로 중단되는 것을 금지함을 의미하지는 않는다. 본원에 사용되는 용어 "회분식" 공정은 모든 반응물을 반응기에 첨가한 다음 소정 반응 절차에 따라 가공하며, 그 동안 물질을 반응기 내로 공급하거나 제거하지 않는 공정을 의미한다. 용어 "반연속식"은 반응물중 일부를 공정 개시시에 부가하고 반응이 진행됨에 따라 나머지 반응물을 연속적으로 공급하는 공정을 의미한다. 다르게는, 반연속식 공정은 또한 반응이 진행됨에 따라 하나 이상의 생성물을 연속적으로 제거함을 제외하고는, 모든 반응물을 공정 개시시에 첨가하는 회분식 공정과 유사한 공정도 포함할 수 있다. 경제적인 이유 때문에, 또한 코폴리에스터가 너무 오랫동안 승온의 반응기에 체류되는 경우 외관상 열화될 수 있기 때문에 중합체의 탁월한 착색을 달성하기 위해서는, 공정을 연속식 공정으로서 작동시키는 것이

유리하다.

[0046] 당해 분야의 숙련자에게 공지되어 있고 예컨대 미국 특허 제 2,012,267 호에 기재되어 있는 절차에 의해 본 발명의 AAPE를 제조한다. 이러한 반응은 통상 예컨대 알록시 티타늄 화합물, 알칼리 금속 수산화물 및 알콜레이트, 유기 카복실산의 염, 알킬 주석 화합물, 금속 산화물 등과 같은 중축합 촉매의 존재하에 150 내지 300°C에서 수행된다. 촉매는 반응물의 총 중량을 기준으로 10 내지 1000ppm의 양으로 통상적으로 사용된다.

[0047] 통상적인 코폴리에스터 중합 조건을 이용하여 다이올과 다이카복실산의 반응을 수행할 수 있다. 예를 들어, 다이카복실산 성분의 에스터 형태로부터의 에스터 교환 반응에 의해 코폴리에스터를 제조하는 경우, 반응 공정은 2개의 단계를 포함할 수 있다. 제 1 단계에서는, 다이올 성분과 예컨대 다이메틸 테레프탈레이트 같은 다이카복실산 성분을 약 0.0 내지 약 414kPa 게이지(60psig)의 압력에서 승온, 전형적으로는 약 150 내지 약 250°C에서 약 0.5 내지 약 8시간동안 반응시킨다. 바람직하게는, 에스터 교환 반응의 온도 범위는 약 1 내지 약 4시간동안 약 180 내지 약 230°C인 한편, 바람직한 압력 범위는 약 103(15psig) 내지 약 276kPa 게이지(40psig)이다. 그 후, 반응 생성물을 감압하에 보다 고온에서 가열하여 다이올(이는 이들 조건하에서 용이하게 휘발되어 시스템으로부터 제거됨)을 제거하면서 AAPE를 생성시킨다. 이 제 2 단계 또는 중축합 단계를, 고 진공하에 통상 약 230 내지 약 350°C, 바람직하게는 약 250 내지 약 310°C, 가장 바람직하게는 약 260 내지 약 290°C에서, 고유 점도에 의해 결정되는 목적하는 중합도를 갖는 중합체가 수득될 때까지 약 0.1 내지 약 6시간, 바람직하게는 약 0.2 내지 약 2시간동안 지속시킨다. 약 53(400토르) 내지 약 0.013kPa(0.1토르)의 감압하에서 중축합 단계를 수행할 수 있다. 교반 또는 적절한 조건을 이용하여 두 단계 모두에서 적절하게 열 전달시키고 반응 혼합물의 표면을 새롭게 한다. 두 단계의 반응 속도는 예컨대 사염화티탄, 이아세트산망간, 산화안티몬, 다이류틸린 다이아세테이트, 염화아연 또는 이들의 조합 같은 적절한 촉매에 의해 증가된다. 특히 산과 에스터의 혼합 단량체 공급물이 사용되는 경우 미국 특허 제 5,290,631 호에 기재되어 있는 것과 유사한 3-단계 제조 절차를 이용할 수도 있다. 예를 들어, 처음에 티타늄 테트라아이소프로포사이드로서 존재하는 Ti 100ppm의 존재하에서 진공하에, 다이메틸 글루타레이트, 다이메틸 테레프탈레이트 및 1,4-뷰테인다이올을 처음에는 200°C에서 1시간동안, 이어 245°C에서 0.9시간동안 가열함으로써, 전형적인 지방족-방향족 코폴리에스터, 즉 테레프탈산 잔기 30몰%를 함유하는 폴리(테트라메틸렌 글루타레이트-코-테레프탈레이트)를 제조할 수 있다.

[0048] 에스터 교환 반응에 의한 다이올 성분과 다이카복실산 성분의 반응을 완전히 종결시키기 위하여, 때때로 다이카복실산 성분 1몰에 대해 다이올 성분 약 1.05 내지 약 2.5몰을 사용하는 것이 바람직하다. 그러나, 당해 분야의 숙련자는, 다이올 성분 대 다이카복실산 성분의 비는 반응 공정이 이루어지는 반응기의 디자인에 의해 통상적으로 결정됨을 알 것이다.

[0049] 다이카복실산 성분의 산 형태로부터의 직접적인 에스터화에 의해 코폴리에스터를 제조함에 있어서는, 다이카복실산 또는 다이카복실산의 혼합물을 다이올 성분 또는 다이올 성분의 혼합물 및 분자화 단량체 성분과 반응시킴으로써 폴리에스터를 생성시킨다. 약 7(1psig) 내지 약 1379kPa 게이지(200psig), 바람직하게는 689kPa(100psig) 미만의 압력에서 반응을 수행하여, 약 1.4 내지 약 10의 평균 중합도를 갖는 저분자량 코폴리에스터 생성물을 제조한다. 직접적인 에스터화 반응 동안 이용되는 온도는 전형적으로 약 180 내지 약 280°C, 더욱 바람직하게는 약 220 내지 약 270°C이다. 이어, 이러한 저분자량 중합체를 중축합 반응에 의해 중합시킬 수 있다. 바스프에서 에코플렉스라는 상표명으로 현재 시판되는 중합체는 -33°C의 유리 전이 온도 및 105 내지 115°C의 용점을 갖는다.

[0050] 폴리카프로락톤(PCL)도 또한 비교적 낮은 용점 및 매우 낮은 유리 전이 온도를 갖는, 본 발명에 유용한 중합체(A)인 생분해성 연질 지방족 폴리에스터이다. 이는 E-카프로락톤을 중합시킴으로써 제조되기 때문에 이런 명칭을 갖는다. PCL의 유리 전이 온도는 -60°C이고, 용점은 고작 60°C이다. 이 때문에, PCL 및 낮은 용점을 갖는 다른 유사한 지방족 폴리에스터는 필름 취입 및 취입 성형 같은 통상적인 기법에 의해 가공되기 힘들다. PCL로부터 제조되는 필름은 압출될 때 들러붙고 130°C에 걸쳐 낮은 용융 강도를 갖는다. 또한, 상기 중합체의 느린 결정화로 인해 시간에 따라 특성이 변화된다. PCL을 다른 중합체와 블렌딩시켜 PCL의 가공성을 개선시킨다. 한 가지 통상적인 PCL은 유니온 카바이드(Union Carbide)에서 제조되는 톤(TONE)이다. PCL의 다른 제조업체는 다이셀 케미칼, 리미티드(Daicel Chemical, Ltd.) 및 솔베이(Solvay)를 포함한다.

[0051] ϵ -카프로락톤은 반응성을 그 특징으로 하는 7원 고리 화합물이다. 절단은 통상적으로 카본일기에서 이루어진다. ϵ -카프로락톤은 과산화 공정에 의해 사이클로헥산온으로부터 전형적으로 제조된다. PCL은 ϵ -카프로락톤을 중합시킴으로써 제조되는 폴리에스터이다. 알루미늄 알킬, 유기 금속 조성물, 예컨대 Ia, IIa, IIb 또는 IIIa족 금속 알킬, 그리냑드(Grignard) 시약, II족 금속 다이알킬, 칼슘 또는 다른 금속 아마이드 또는

알킬 아마이드; 알칼리토 헥사모니에이트, 알칼리 산화물 및 아세토나이트릴의 반응 생성물; 삼알콕시화알루미늄, 수소화알루미늄 알칼리토류 또는 수소화붕소알칼리토류, 알칼리금속 또는 알칼리토 수산화물 또는 알칼리금속 단독 같은 다양한 촉매의 영향하에 보다 고분자량의 PCL을 제조할 수 있다. 지방족 다이올(HO--R--OH)(이는 말단기를 형성함)을 사용하여 개시시킴으로써 PCL을 전형적으로 제조한다.

[0052] 본 발명의 종합체 블렌드를 제조하는데 사용될 수 있는 종합체(A)인 다른 "가요성" 지방족 폴리에스터는 미생물-유도되는 발효를 이용하여 제조되는 폴리하이드록시뷰티레이트-하이드록시발레레이트 공중합체(PHBV)이다. 이들 PHBV 코폴리에스터중 하나는 몬산토 캄파니(Monsanto Company)에서 제조되고 약 0°C의 유리 전이 온도 및 약 170°C의 융점을 갖는다.

[0053] PHBV를 제조하는 발효 공정에서는, 단일 세균 종이 옥수수 및 감자 공급원료를 폴리하이드록시뷰티레이트와 하이드록시발레레이트 성분의 공중합체로 전환시킨다. 공급원료를 조절함으로써, 두 종합체 부분의 비율을 변화시켜 상이한 등급의 물질을 제조할 수 있다. 모든 등급은 여전히 생분해성이면서 내수성이다. PHBV의 세계적인 생산업체는 바이오플(BIOPOL) 제품을 갖는 몬산토, 및 다양한 등급의 폴리하이드록시-알칸오에이트(PHA)를 갖는 메타볼릭스(METABOLIX)이다.

[0054] 종합체(A)인 "가요성" 지방족 폴리에스터의 다른 부류는 폴리뷰틸렌 석신에이트(PBS), 폴리뷰틸렌 석신에이트 아디페이트(PBSA) 및 폴리에틸렌 석신에이트(PES) 같은 반복 석신에이트 단위를 기제로 한다. 이들 석신에이트-계 지방족 폴리에스터는 각각 쇼와 하이 폴리머, 리미티드에서 제조되며, 바이오넬(BIONELLE)이라는 상표명으로 시판되고 있다. PBS(바이오넬 1001)는 -30°C의 유리 전이 온도 및 114°C의 융점을 갖는다. PBSA(바이오넬 3001)는 -35°C의 유리 전이 온도 및 95°C의 융점을 갖는다. PES(바이오넬 6000)는 -4°C의 유리 전이 온도 및 102°C의 융점을 갖는다.

[0055] 석신에이트계 지방족 폴리에스터의 표적 용도는 필름, 시트, 필라멘트, 발포-성형 제품 및 발포-팽창 제품을 포함한다. 석신에이트-계 지방족 폴리에스터는 퇴비, 습윤 토양, 활성 슬러지를 갖는 물 및 해수에서 생분해성이다. PBSA는 퇴비 환경에서 급속하게 분해되어 생분해 면에서 셀룰로즈와 유사한 반면, PBS는 덜 신속하게 분해되고 생분해 면에서 신문지와 유사하다.

[0056] 고분자량 및 유용한 물리적 특성을 갖는 석신에이트 지방족 폴리에스터를 제조하는 2단계 공정에 따라 석신에이트-계 지방족 폴리에스터를 제조한다. 제 1 단계에서는, 글라이콜 및 지방족 다이카복실산으로부터 저분자량 하이드록시-종결된 지방족 폴리에스터 예비중합체를 제조한다. 테트라아이소프로필티탄에이트, 테트라아이소프로포시 티타늄, 다이뷰톡시다이아세토아세톡시 티타늄 또는 테트라뷰틸티탄에이트 같은 티탄 촉매에 의해 상기 중합을 촉진시킨다. 제 2 단계에서는, 헥사메틸렌 다이아이소사이아네이트(HMDI) 같은 다이아이소사이아네이트를 폴리에스터 예비중합체와 반응시킴으로써 고분자량 폴리에스터를 제조한다. 몇몇 제조업체에서는 먼저 촉합 반응에서 1,4-뷰테인다이올을 석신산과 반응시켜 예비중합체를 제조한 다음 예비중합체를 쇄 연장제로서의 HMDI와 반응시킴으로써 PBS를 제조한다.

[0057] 먼저 1,4-뷰테인다이올, 석신산 및 아디프산을 촉합시켜 예비중합체를 제조한 다음 예비중합체를 쇄 연장제로서의 HMDI와 반응시킴으로써 PBSA 공중합체를 제조한다.

[0058] 에틸렌 글라이콜과 석신산을 반응시키고 HMDI 또는 다이페닐메테인 다이아이소사이아네이트를 쇄 연장제로서 사용함으로써 PES 단독중합체를 제조한다.

[0059] 일반적으로, 통상 "강성"이거나 덜 가요성임을 특징으로 할 수 있는 생중합체(B)는 약 10°C보다 높은 유리 전이 온도를 갖는 중합체를 포함한다. 강성 생중합체(B)는 약 20°C보다 높은 유리 전이 온도를 가질 것이다. 본 발명의 하나의 실시양태에서, 강성 생중합체(B)는 약 30°C보다 높고, 더욱 바람직하게는 40°C보다 높은 유리 전이 온도를 가질 것이다.

[0060] 또한, "강성" (B) 중합체는 통상 중합체(A)보다 더욱 결정질이다. 강성 중합체(B)는 중합체 블렌드의 총 중량을 기준으로, 바람직하게는 생분해성 중합체 블렌드의 약 50 내지 약 85중량%, 더욱 바람직하게는 약 60 내지 약 80중량%, 가장 바람직하게는 약 70 내지 약 79중량%의 농도를 가질 것이다.

[0061] 강성 생중합체(B)의 예는 다음을 포함하지만, 이들로 국한되지는 않는다: 폴리에스터아마이드[예컨대, 바이엘(Bayer)에서 제조된 것], 듀퐁(Du Pont)에서 제조된 것과 같은 개질된 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리락트산(PLA)을 기제로 하는 생중합체[예를 들어, 카길-다우 폴리머즈(Cargill-Dow Polymers) 및 다이아邋PNP 잉크(Dianippon Ink)에서 제조된 것], 폴리락트산을 기제로 하는 삼원공중합체, 폴리글라이콜산, 폴리알킬렌 카본에이트[예컨대, PAC 폴리머즈(PAC Polymers)에서 제조된 폴리에틸렌 카본에이트], 폴리하이드록시알칸오

에이트(PHA), 폴리하이드록시뷰티레이트(PHB), 폴리하이드록시발레레이트(PHV), 폴리하이드록시뷰티레이트-하이드록시발레레이트 공중합체(PHBV). 본 발명의 영역에 속하는 생중합체(B)는 바람직하게는 합성 폴리에스터 또는 폴리에스터 아마이드이다.

[0062] 하나의 실시양태에서, 본 발명에 따른 중합체 블렌드를 제조하는데 사용될 수 있는 강성 중합체는 폴리락트산(PLA)을 포함한다. PLA는 사출 성형, 압출, 열성형될 수 있거나 또는 방사 또는 용융-취입 섬유로서 사용되어 부직 제품을 생성시킬 수 있는 강한 열가소성 물질이다. 락트산의 고분자량 중합체($M_n=50,000-110,000$)는 통상적인 토양 세균에 의해 분해될 수 있는 유용한 제품으로 제조될 수 있는 강한 열가소성이다. PLA의 가능한 용도는 포장용 종이 코팅(식품 및 음료 판지), 패스트 푸드용 플라스틱 발포체, 전자레인저에서 사용가능한 용기, 및 일회용 기저귀 또는 야외 쓰레기봉투 같은 다른 소비 제품을 포함한다. PLA는 단독중합체일 수 있거나, 또는 글라이콜라이드, 락톤 또는 다른 단량체와 공중합될 수 있다. PLA-계 중합체의 한 가지 특히 매력적인 특징은 이들이 재생가능한 농작물로부터 유도된다는 것이다.

[0063] 락트산이 단일 단계에서 상업적인 규모로 직접 고분자량 중합체로 중합되기 어렵기 때문에, 대부분의 업체에서는 2-단계 공정을 이용한다. 먼저 물을 제거함으로써 락트산을 3000 미만의 분자량을 갖는 선형 쇄로 올리고 머화시킨다. 이어, 올리고머를 락타이드로 해중합시키는데, 락타이드는 2개의 축합된 락트산 분자로 구성된 환상 이량체이다. 이러한 6-원 고리를 정제하고 개환 중합시켜, 50,000 내지 110,000의 분자량을 갖는 폴리락트산을 생성시킨다.

[0064] 락트산이 비대칭 탄소 원자를 갖기 때문에, 이는 몇 가지 이성질체 형태로 존재한다. 대부분의 통상적으로 시판되는 락트산은 동일한 부분의 L-(+)-락트산 및 D-(-)-락트산을 함유하고, 따라서 광학적으로 불활성이어서 회전력을 갖지 않는다. 라세미 혼합물은 DL-락트산으로 불린다.

[0065] 폴리락트산은 전형적으로 약 59°C의 유리 전이 온도 및 약 178°C의 융점을 갖는다. 이는 낮은 신장률을 갖고 상당히 경질이다.

[0066] 본 발명의 중합체 블렌드 내에 사용될 수 있는 다른 강성 중합체(B)는 CPLA로 알려져 있으며, 이는 PLA의 유도체로서 다이아닛론 잉크에서 시판되고 있다. CPLA의 두 부류가 시판되고 있으며, "CPLA 강성" 및 "CPLA 가요성"이라고 불리나 둘 다 본원에서 정의된 "강성" 중합체이다. 경질 CPLA는 60°C의 유리 전이 온도를 갖는 반면, 연질 CPLA는 51°C의 유리 전이 온도를 갖는다.

[0067] 바이엘 코포레이션(Bayer Corporation)은 백(BAK)이라는 명칭으로 시판되는 폴리에스터아마이드를 제조한다. 백의 한 형태는 아디프산, 1,4-뷰테인다이올 및 6-아미노카프로산으로부터 제조된다. 22,700의 Mn 및 69,700의 Mw를 갖는 폴리에스터아마이드이고 방향족 성분을 갖는 백 1095는 125°C의 융점을 갖는다. 백 2195는 175°C의 융점을 갖는다. 백 1095 및 백 2195의 유리 전이 온도를 측정하기는 곤란하지만, 백을 연질 중합체와 블렌딩시킴으로써 개선된 특성을 수득할 수 있다는 점에서 백이 강성 중합체 같은 형태를 나타내는 것으로 보이기 때문에, 본 발명자들은 백 중합체의 유리 전이 온도가 본질적으로 약 10°C 이상인 것으로 생각한다.

[0068] 본 발명의 중합체 블렌드 내에 사용될 수 있는 다른 강성 중합체(B)는 듀퐁에 의해 제조되고 바이오맥스(BIOMAX)라는 상표명으로 시판되고 있는 광범위한 개질된 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 폴리에스터를 포함한다. 듀퐁의 개질된 PET 중합체는 티츠(Tietz)의 미국 특허 제 5,053,482 호, 갤러거(Gallagher) 등의 미국 특허 제 5,097,004 호, 티츠의 미국 특허 제 5,097,005 호, 갤러거 등의 미국 특허 제 5,171,308 호, 갤러거 등의 미국 특허 제 5,219,646 호 및 로메서(Romesser) 등의 미국 특허 제 5,295,985 호에 더욱 상세하게 기재되어 있다. 본 발명에 따른 중합체 블렌드를 제조하는데 사용될 수 있는 적합한 "강성" 중합체를 개시하기 위하여, 상기 특허를 구체적으로 인용하여 본원을 개시한다.

[0069] 일반적으로, 듀퐁의 개질된 PET 중합체는 교대하는 테레프탈레이트 단위 및 지방족 성분 단위를 포함함을 특징으로 할 수 있으며, 지방족 성분은 둘 이상의 상이한 다이올(예컨대, 에틸렌 글라이콜, 다이에틸렌 글라이콜, 트라이에틸렌 옥사이드, 폴리에틸렌 글라이콜, 분지되거나 분지되지 않은 저급 알케인 다이올 및 이들의 유도체)로부터 유도되는 둘 이상의 상이한 지방족 단위의 통계학적인 분포를 포함한다. 지방족 단위중 일부는 또한 아디프산 같은 지방족 이산으로부터 유도될 수도 있다. 또한, 반복 테레프탈레이트 단위 내의 소량의 폐닐렌기를 설포화시키고, 알칼리금속 또는 알칼리토금속 염기로 중화시킨다. 개질된 PET 중합체의 지방족 부분 및 통계적으로 유의한 양의 설포화된 테레프탈레이트 단위는 둘 다 바이오맥스 중합체의 생분해성에 상당히 기여한다.

[0070] 몇몇 바이오맥스 등급의 중합체는 200 내지 208°C의 융점 및 40 내지 60°C의 유리 전이 온도를 갖는다. 바이

오맥스 6926은 이러한 등급중 하나이다. 이는 비교적 강하고 강성인 중합체이며, 보다 연질의 중합체와 블렌딩될 때 텁텁 및 다른 포장재에 적합한 탁월한 시트 및 필름을 생성시킨다.

[0071] 미쓰이 케미칼즈, 인코포레이티드(Mitsui Chemicals, Inc.)는 함께 축합된 폴리락타이드, 폴리글라이콜라이드 및 폴리카프로락톤으로부터 유도되는 단위를 포함하는 삼원공중합체를 제조한다. 따라서, 이 중합체는 지방족 중합체이고, PLA/PGA/PCL 삼원공중합체임을 특징으로 할 수 있다. 이 중합체의 세 등급, 즉 H100J, S100 및 T100이 입수 가능하다. H100J 등급의 PLA/PGA/PCL 삼원공중합체는 74°C의 유리 전이 온도 및 173°C의 융점 을 갖는 것으로 분석되었다.

[0072] PAC 폴리머즈 인코포레이티드는 10 내지 28°C의 유리 전이 온도를 갖는 폴리에틸렌 카본에이트(PEC)를 제조한다. PET는 본 발명에 따른 중합체 블렌드를 제조하기 위한 강성 중합체이다.

[0073] 중합체(A) 및 중합체(B)는 둘 다 폐놀/테트라클로로에테인의 60/40중량부 용액 100ml중 0.5g 샘플에 대해 25°C에서 측정될 때 약 0.2 내지 약 3.0d1/g의 고유 점도를 가질 수 있다.

[0074] 본 발명의 성분(C)은 상용화제를 포함한다. 상용화제는 중합체 블렌드의 총 중량을 기준으로, 0.25 내지 약 10중량%, 바람직하게는 약 0.25 내지 5중량%의 양으로 본 발명에 존재한다. 종종 상용화제는 비혼화성 블렌드의 두 성분(본 발명의 경질 중합체 및 연질 중합체)의 블록 공중합체이다. 예를 들어, A와 B의 블록 공중합체는 중합체 B의 다른 긴 부분과 연결된 중합체 A의 하나의 긴 부분을 갖는 중합체이다. 이러한 블록 공중합체를 사용한 연질 중합체와 경질 중합체(중합체 A 및 중합체 B)의 블렌드에서, A 블록은 중합체 A 상에 존재하게 되고 B 블록은 중합체 B 상에 존재하게 된다. 블록 공중합체는 두 상을 함께 결합시키고 하나의 상에서 다른 상으로 에너지를 전달할 수 있다.

[0075] 그라프트 공중합체도 상용화제로서 사용된다. 몇몇 상용화제는 폴리뷰타다이엔 주쇄상에 그라프트된 폴리스타이렌의 그라프트 공중합체를 함유할 수 있다.

[0076] 상용화에는 다음이 고려될 수 있다: (a) 목적하는 분산 수준, (b) 생성된 모양이 후속 가공에 민감하지 않을 것, 및 (c) 고체 상태의 상 사이의 상호작용이 생성물의 성능을 최대화시킬 것. 상용화제를 첨가함으로써, 또는 반응성 가공에 의해, 상용화를 달성할 수 있다.

[0077] A-B형 블록 공중합체를 갖는 이원 A/B 중합체 블렌드의 가장 단순한 경우를 고려하여, (i) 계면 인장 계수가 상 계면의 두께에 반비례하고, (ii) 중합체 쇄-말단이 상 계면에 집중되고, (iii) 열역학에 의해 저분자량 성분이 상 계면으로 밀려진다는 결론에 도달하였다. 이를 관찰 결과는 임의의 시스템에서 유지되는 것으로 생각된다. 블록 공중합체의 효율은 두 상에서의 공중합체 용해 및 교질 입자(micelle)의 생성에 의해 한정된다. 따라서, 첨가시킴으로써 효과적으로 상용화시키는 데에는 공중합체 분지가 얹힘(entanglement) 분자량 바로 위이도록 짚을 필요가 있다. 한 이론은 분산된 입자의 크기 및 계면 인장 계수가 동일한 수학적 함수를 따를 것으로 예측한다. 반응성 상용화는 계면에 바로 상용화 공중합체를 생성시킨다. 따라서, 여기에서는 공중합체가 두 중합체에 용해되고/되거나 교질 중간-상을 형성하지 않은 채 계면에 유지되는 것이 중요하다. 달리 말해, 효과적인 반응성 상용화는 고분자량의 공중합체를 생성시켜야 한다. 이전에는 반응성 공정에 의해 말레산 무수물을 함유하는 다성분 아크릴 공중합체와 폴리비닐아세테이트 블렌드를 제조하였다. 반응성 상용화는 상 경계를 가로질러 이루어지는 신속한 이질 반응이다. 가장 흔히 반응은 두 중합체에 부착된 화학적 활성 기 사이에서 직접 이루어지지만, 일부 경우에는 공중합체 생성을 촉진시키기 위하여 제 3의 반응성 성분을 첨가해야 한다.

[0078] 몇몇 경우에는 상용화제로서 블록 공중합체를 사용함이 공지되어 있다. 예를 들어, 몇몇 연구에서는 폴리아이소프렌 및 폴리뷰타다이엔으로 이루어진 이블록 물질을 사용함으로써 이를 물질의 고무-고무 블렌드를 상용화시키고자 하는 시도가 있었다. 문현[코헨(R. Cohen) 등, *Macromolecules* 15, 370, 1982; *Macromolecules* 12, 131, 1979; *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 18, 2148, 1980; *J. Macromol. Sci.-Phys.* B17 (4), 625, 1980] 참조. 이를 블록 공중합체의 대부분은 이전에는 연속적인 음이온 중합 공정에 의해 제조되었으며, 따라서 비교적 소수의 단량체로 한정된다. 또한, 에틸렌-프로필렌 고무와 폴리프로필렌의 그라프트 공중합체를 사용함으로써 이를 두 물질의 고무-플라스틱 블렌드 같은 다른 블렌드를 상용화시키는 것도 알려져 있다. 코란(A. Y. Coran) 등의 미국 특허 제 4,299,931 호 및 제 4,999,403 호 참조.

[0079] 다양한 방법이 상용성을 성공적으로 향상시킨 것으로 보고되어 있다[잔토스(Xanthos, M.) 및 대글리(S. S. Dagli), *Compatibilization of Polymer Blends by Reactive Processing*, in *Polym. Eng. Sci.*, 1991, p. 929-35 및 기술의 개관을 위해 그에 인용된 논문 참조]. 반응성 가공은 오랫동안 중합체 블렌딩 파트너의 상용성

을 달성하기 위한 수단으로서 인지되어 왔다. 그렇지 않은 경우 비상용성인 블렌드 성분과 특이적인 상호작용 및/또는 화학 반응을 할 수 있는 부분을 갖는 그라프트 또는 블록 공중합체 같은 공중합체를 반응성 가공을 이용하여 제조함으로써 상용성을 향상시키는 것이 공지되어 있다. 상기 언급된 개관 논문은 배합 동안의 반응을 통해 중합체 블렌드의 상용화를 제공하는 수단으로서의 연속적인 반응성 가공, 특히 압출에 관한 것이다. 미국 특허 제 3,856,886 호는 중합체 주쇄가 방향족 하이드록시기를 함유하고 방향족 폴리카본에이트가 방향족 하이드록시기를 통해 주쇄 상으로 그라프트된 열가소성 그라프트 공중합체를 개시하였다. 개시된 그라프트 공중합체는 폴리카본에이트 및/또는 올레핀성 불포화 단량체의 중합체와 블렌드를 형성한 것으로 기재되어 있다.

[0080] 본 발명의 영역 내에 속하는 상용화제는 동일 반응계 내에서 상용화제를 형성하는 전통적인 블록 공중합체 및 반응성 중합체를 포함한다. 상용화제는 상기 유형의 블록 또는 그라프트 공중합체일 수 있다. 가장 넓은 의미에서, 본 발명에 유용한 상용화제는 본원에 기재되어 있는 경질 또는 연질 성분과 혼화성 또는 비혼화성, 반응성 또는 비-반응성일 수 있다. 본 발명의 상용화제가 특성상 반응성인 것이 바람직하다. 하나의 실시양태에서는, 상용화제가 본 발명의 중합체 성분중 하나와 혼화성이고 다른 하나와 반응성이다. 이들 유형의 상용화제에 대한 탁월한 개론은 문헌[Polymer Blends Vol. 1, 폴(D. R. Paul) 및 벡널(C. B. Bucknall), 2000]에서 찾아볼 수 있다. 효과적인 블록 공중합체의 예는 본원에 개시된 것과 동일한 "경질" 및 "연질" 중합체의 블록을 포함하며, 이 블록은 상기 "경질" 및 "연질" 중합체의 블렌드의 계면에 존재한다. 일반적으로, 블록A가 "경질" 중합체와 혼화성 또는 상용성이고 블록B가 "경질" 중합체와 혼화성 또는 상용성인 임의의 블록A-코-블록B 공중합체가 적합한 것으로 생각된다. 반응성 상용화제는 전형적으로(그러나 항상은 아님) 블렌드의 하나의 상과 혼화성이며, 블렌드의 다른 상중 몇몇 화합물과 반응하여 동일 반응계 내에서 이러한 유형의 블록 공중합체를 생성시킨다. 한정되는 것은 아니지만, 이들 "반응성 상용화제"가 넓게 보아 에틸렌성 불포화 단량체임을 특징으로 하는 단량체를 포함하는 것이 바람직하다. 이들은 비-산 비닐 단량체, 산 비닐 단량체 및/또는 이들의 혼합물 및 이들의 유도체를 포함하지만, 이들로 국한되지는 않는다. 라텍스 중합체를 제조하는데 사용될 수 있는 적합한 비-산 비닐 단량체는 아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트, 아세토아세톡시 에틸 아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 뷰틸 아크릴레이트, 뷰틸 메타크릴레이트, 아이소뷰틸 아크릴레이트, 아이소뷰틸 메타크릴레이트, 에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 아이소프렌, 옥틸 아크릴레이트, 옥틸 메타크릴레이트, 아이소-옥틸 아크릴레이트, 아이소-옥틸 메타크릴레이트, 트라이메틸프로필 트라이아크릴레이트, 스타이렌, 메틸스타이렌, 글라이시딜 메타크릴레이트(또는 임의의 에폭시 작용성 아크릴레이트), 카보다이이미드 메타크릴레이트, C₁-C₁₈ 알킬 크로톤에이트, 다이-n-뷰틸 말리에이트, 또는 비닐 나프탈렌, 다이-옥틸말리에이트, 알릴 메타크릴레이트, 다이-알릴 말리에이트, 다이-알릴말론에이트, 메톡시뷰텐일 메타크릴레이트, 아이소본일 메타크릴레이트, 하이드록시뷰텐일 메타크릴레이트, 하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 아크릴로나이트릴, 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드, 비닐 아세테이트, 비닐 에틸렌 카본에이트, 에폭시 뷰텐, 3,4-다이하이드록시뷰텐, 하이드록시에틸(메트)아크릴레이트(또는 임의의 하이드록실 작용성 아크릴레이트), 메타크릴아마이드, 아크릴아마이드, 뷰틸 아크릴아마이드, 에틸 아크릴아마이드, 뷰타다이엔, 비닐 에스터 단량체, 비닐(메트)아크릴레이트, 아이소프로펜일(메트)아크릴레이트, 지환족 에폭시(메트)아크릴레이트, 에틸폼아마이드, 4-비닐-1,3-다이옥솔란-2-온, 2,2-다이메틸-4-비닐-1,3-다이옥솔란 및 3,4-다이-아세톡시-1-뷰텐 또는 이들의 혼합물을 포함하지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 라텍스 중합체를 제조하는데 사용될 수 있는 산 비닐 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 크로톤산 및 모노비닐 아디페이트를 포함하지만, 이들로 국한되지는 않는다. 적합한 단량체는 문헌["The Brandon Associates", 제2판, 1992 뉴햄프셔 메리맥]; 및 ["Polymers and Monomers", 폴리사이언스, 인코포레이티드(Polyscience, Inc.)의 1966-1997 카탈로그, 미국 펜실바니아주 워링تون]에 기재되어 있다.

[0081] 바람직한 상용화제는 폴리락트산과 혼화성인 폴리아크릴레이트이다. 가장 바람직한 상용화제는 메틸메타크릴레이트 및/또는 글라이시딜 메타크릴레이트를 함유하는 공중합체이다.

[0082] 전분, 셀룰로즈, 다른 다당류 및 단백질로부터 유도되는 중합체 및 유도체 같은 다양한 천연 중합체 및 이들의 유도체를 포함하는 것도 본 발명의 영역 내에 속한다. 또한, 중합체 블렌드의 자가-접착을 감소시키고 비용을 낮추고 탄성 모듈러스(영률(Young's modulus))를 증가시키기 위하여 무기 충전제를 혼입시키는 것도 본 발명의 영역에 속한다. 뿐만 아니라, 목적하는 연화 및 신장 특성을 부여하기 위하여 다양한 가소화제를 사용할 수 있다.

[0083] 난연제의 존재가 본 발명에 중요한 것은 아니지만, 코폴리에스터 조성물은 또한 인-함유 난연제도 포함할 수

있다. 난연제는 당해 분야에 널리 알려져 있는 광범위한 인화합물, 예컨대 포스핀, 포스파이트, 포스핀아이트, 포스폰아이트, 포스핀에이트, 포스폰에이트, 포스핀 옥사이드 및 포스페이트를 포함할 수 있다.

[0084] 인-함유 난연제의 예는 트라이뷰틸 포스페이트, 트라이에틸 포스페이트, 트라이-뷰톡시에틸 포스페이트, t-뷰틸페닐 다이페닐 포스페이트, 2-에틸헥실 다이페닐 포스페이트, 에틸 다이메틸 포스페이트, 아이소데실 다이페닐 포스페이트, 트라이라우릴 포스페이트, 트라이페닐 포스페이트, 트라이크레실 포스페이트, 트라이자일렌일 포스페이트, t-뷰틸페닐 다이페닐포스페이트, 레조르시놀 비스(다이페닐 포스페이트), 트라이벤질 포스페이트, 페닐 에틸 포스페이트, 트라이메틸 티오노포스페이트, 페닐 에틸 티오노포스페이트, 다이메틸 메틸포스폰에이트, 다이에틸 메틸포스폰에이트, 다이에틸 웬틸포스폰에이트, 다이라우릴 메틸포스폰에이트, 다이페닐 메틸포스폰에이트, 다이벤질 메틸포스폰에이트, 다이페닐 크레실포스폰에이트, 다이메틸 크레실포스폰에이트, 다이메틸 메틸티오노포스폰에이트, 페닐 다이페닐포스핀에이트, 벤질 다이페닐포스핀에이트, 메틸 다이페닐포스핀에이트, 트라이메틸 포스핀 옥사이드, 트라이에틸 포스파이트, 트라이뷰틸 포스파이트, 트라이라우릴 포스파이트, 트라이페닐 포스파이트, 트라이벤질 포스파이트, 페닐 다이에틸 포스파이트, 페닐 다이메틸 포스파이트, 벤질 다이메틸 포스파이트, 다이메틸 메틸포스폰아이트, 다이에틸 웬틸포스폰아이트, 다이페닐 메틸포스폰아이트, 다이벤질 메틸포스폰아이트, 다이메틸 크레실포스폰아이트, 메틸 다이메틸포스핀아이트, 메틸 다이에틸포스핀아이트, 페닐 다이페닐포스핀아이트, 메틸 다이페닐포스핀아이트, 벤질 다이페닐포스핀아이트, 트라이페닐 포스핀, 트라이벤질 포스핀 및 메틸 다이페닐 포스핀을 포함한다.

[0085] 본 발명에 유용한 인-함유 난연제를 기재하는데 사용되는 용어 "인을 함유한 산"은 인산 같은 무기산, 포스폰산 및 포스핀산 같은 직접적인 탄소-대-인 결합을 갖는 산, 인산의 1급 에스터 및 2급 에스터 같은 하나 이상의 에스터화되지 않은 잔류 산 기를 함유하는 부분 에스터화된 인을 함유한 산 등을 포함한다. 본 발명에 사용될 수 있는 전형적인 인을 함유한 산은 다음을 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다: 다이벤질 인산, 다이뷰틸 인산, 다이(2-에틸헥실)인산, 다이페닐 인산, 메틸 페닐 인산, 페닐 벤질 인산, 헥실포스폰산, 페닐포스폰산, 톨릴포스폰산, 벤질포스폰산, 2-페닐에틸포스폰산, 메틸헥실포스핀산, 다이페닐포스핀산, 페닐나프틸포스핀산, 다이벤질포스핀산, 메틸페닐포스핀산, 페닐포스포너스산(phenylphosphonous acid), 톨릴포스포너스산, 벤질 포스포너스산, 뷰틸 인산, 2-에틸 헥실 인산, 페닐 인산, 크레실 인산, 벤질 인산, 페닐 아인산, 크레실 아인산, 벤질 아인산, 다이페닐 아인산, 페닐 벤질 아인산, 다이벤질 아인산, 메틸 페닐 아인산, 페닐 페닐포스폰산, 톨릴 메틸포스폰산, 에틸 벤질포스폰산, 메틸 에틸포스포너스산, 메틸 페닐포스포너스산, 및 페닐 페닐포스포너스산. 난연제는 전형적으로 인산의 하나 이상의 모노에스터, 다이에스터 또는 트라이에스터를 포함한다. 다른 예에서, 난연제는 본원에서 "RDP"로 약칭되는 레조르시놀 비스(다이페닐 포스페이트)를 포함한다.

[0086] 난연제는 코폴리에스터 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 5 내지 약 40중량%의 농도로 중합체 블렌드에 첨가될 수 있다. 난연제 수준의 다른 실시양태는 약 7 내지 약 35중량%, 약 10 내지 약 30중량%, 및 약 10 내지 약 25중량%이다. 본 발명의 난연성 코폴리에스터 조성물은 전형적으로 UL94 연소 시험에서 V2 이상의 등급을 갖는다. 또한, 본 난연성 코폴리에스터 조성물은 전형적으로 연방 자동차 안전 규격 302(전형적으로 FMVSS 302라고 불림)에서 0의 연소 등급을 갖는다.

[0087] 산화 안정화제도 본 발명의 중합체 블렌드에 포함시켜, 롤에서 용융 또는 반-용융 물질을 가공하는 동안 산화에 의한 열화를 방지할 수 있다. 이러한 안정화제는 다이스테아릴 티오다이프로피온에이트 또는 다이라우릴 티오다이프로피온에이트 같은 에스터; 시바-가이기 아게(Ciba-Geigy AG)에서 구입가능한 어가녹스(IRGANOX; 등록상표) 1010, 에틸 코포레이션(Ethyl Corporation)에서 구입가능한 에타녹스(ETHANOX; 등록상표) 330 및 뷰틸화 하이드록시톨루엔 같은 폐놀 안정화제; 및 시바-가이기 아게로부터 구입가능한 어가포스(Irgafos; 등록상표) 및 GE 스페셜티 케미칼즈(GE Specialty Chemicals)에서 구입가능한 웨스턴(WESTON; 등록상표) 안정화제 같은 인 함유 안정화제를 포함하지만, 이들로 국한되지는 않는다. 이들 안정화제는 단독으로 또는 조합되어 사용될 수 있다.

[0088] 또한, 중합체 블렌드는 필요에 따라 염료, 안료, 및 예컨대 충전제, 무광제(matting agent), 점착 방지제, 대전 방지제, 발포제, 잘게 썬(chopped) 섬유, 유리, 충격 개질제, 카본 블랙, 활석, TiO_2 등과 같은 가공 보조제를 함유할 수 있다. 종종 토너라고 불리는 착색제를 첨가하여 코폴리에스터 및 최종-사용 제품에 목적하는 중간 색조 및 명도를 부여할 수 있다.

[0089] 바람직하게는, 코폴리에스터 조성물은 또한 0 내지 약 30중량%의 하나 이상의 가공 보조제를 포함하여, 조성

물의 표면 특성을 변화시키고/시키거나 유동을 향상시킬 수 있다. 가공 보조제의 대표적인 예는 탄산칼슘, 활석, 점토, TiO_2 , NH_4Cl , 실리카, 산화칼슘, 황산나트륨 및 인산칼슘을 포함한다. 본 발명의 코폴리에스터 조성물 중 가공 보조제 양의 다른 예는 약 5 내지 약 25중량%, 및 약 10 내지 약 20중량%이다. 바람직하게는, 가공 보조제는 또한 생분해 가속화제, 즉 환경에서의 생분해 속도를 증가시키거나 가속시키는 가공 보조제이다. 본 발명과 관련하여, 예를 들어 탄산칼슘, 수산화칼슘, 산화칼슘, 산화바륨, 수산화바륨, 규산나트륨, 인산칼슘, 산화마그네슘 등과 같은 퇴비화 환경의 pH를 바꾸는 기능을 할 수 있는 가공 보조제가 생분해 과정도 가속화시킬 수 있는 것으로 밝혀졌다. 본 발명의 경우, 바람직한 가공 보조제는 탄산칼슘이다.

[0090] 본 발명의 중합체(A) 및 (B)는 생분해성이고, 또한 환경에서의 이들의 붕해 및 생분해성을 향상시키기 위하여 생분해성 첨가제를 함유할 수도 있다. 코폴리에스터 조성물은 약 1 내지 약 50중량%의 생분해성 첨가제를 포함할 수 있다. 생분해성 첨가제 수준의 다른 예는 약 5 내지 약 25중량%, 및 약 10 내지 약 20중량%이다. 이러한 첨가제의 한 가지 효과는 코폴리에스터 조성물의 생분해성을 증가시키고 높은 농도의 다양한 첨가제 때문에 감소된 생분해성을 보충하는 것이다.

[0091] 본 발명의 코폴리에스터 조성물에 포함될 수 있는 생분해성 첨가제의 대표적인 예는 미정질 셀룰로즈, 폴리락트산, 폴리하이드록시뷰티레이트, 폴리하이드록시발레레이트, 폴리비닐 알콜, 열가소성 전분 또는 다른 탄수화물, 또는 이들의 조합을 포함한다. 바람직하게는, 생분해성 첨가제는 열가소성 전분이다. 열가소성 전분은 파괴된 결정질 구조를 부여하기 위한 압출 조리에 의해 젤라틴화된 전분이다. 본원에 사용되는 열가소성 전분은 예컨대 문헌[바스티올리(Bastioli, C.) Degradable Polymers, 1995, Chapman & Hall:런던, 페이지 112-137]에 기재되어 있는 바와 같이 "구조 파괴 전분" 및 "젤라틴화 전분"을 포함하고자 하는 의도이다. 젤라틴화된다는 것은 전분 과립이 물중에서 골고루 잘 섞인 점성 분산액을 형성하도록 충분히 팽윤되어 파괴됨을 의미한다. 약 60°C에서 물 또는 수용액의 존재하에 가열하는 것과 같은 임의의 공기 절차에 의해 젤라틴화시킨다. 강알칼리의 존재는 이 과정을 촉진시키는 것으로 알려져 있다. 옥수수, 밀, 쌀, 감자 및 타피오카 같은 곡물 날알 또는 뿌리 작물로부터의 임의의 개질되지 않은 전분으로부터, 전분의 아밀로즈 및 아밀로펙틴 성분으로부터, 부분 해중합된 전분 및 유도화된 전분 같은 개질된 전분 생성물로부터, 또한 전분 그라프트 공중합체로부터 열가소성 전분을 제조할 수 있다. 열가소성 전분은 내셔널 스타치 캄파니(National Starch Company)에서 시판중이다.

[0092] 예를 들어 난연제, 이형 첨가제, 다른 가공 보조제 및 토너 같은 코폴리에스터 조성물의 다양한 성분을 회분식, 반연속식 또는 연속식 공정에서 블렌딩시킬 수 있다. 캘린더링 전에, 당해 분야의 숙련자에게 널리 공지되어 있는 임의의 고-강도 혼합 장치(예: 벤버리(Banbury) 혼합기)에서 소규모 배치를 용이하게 제조할 수 있다. 또한, 성분을 적절한 용매중의 용액으로 블렌딩시킬 수도 있다. 용융 블렌딩 방법은 코폴리에스터를 용융시키기에 충분한 온도에서 코폴리에스터, 첨가제 및 임의의 추가적인 중합되지 않는 성분을 블렌딩시킴을 포함한다. 블렌드를 냉각시키고 추후 사용을 위해 펠렛화시킬 수 있거나, 또는 상기 용융 블렌드로부터 필름 또는 시트를 직접 캘린더링시킬 수 있다. 본원에 사용되는 용어 "용융"은 단순히 AAPE의 연화를 포함하지만 이것으로 국한되지는 않는다. 중합체 분야에 통상적으로 알려져 있는 용융 혼합 방법에 대해서는 문헌 ["Mixing and Compounding of Polymers" (마나스-즐로초워(I. Manas-Zloczower) 및 태드며(Tadmor) 편집, Carl Hanser Verlag Publisher, 1994, 뉴욕주 뉴욕)]을 참조한다. 착색된 시트 또는 필름이 필요한 경우에는, 다이올과 다이카복실산의 반응 동안 안료 또는 착색제를 코폴리에스터 조성물에 포함시킬 수 있거나, 또는 이를 안료 또는 착색제를 미리 제조된 코폴리에스터와 용융 블렌딩시킬 수 있다. 착색제를 포함시키는 바람직한 방법은 반응성 기를 갖는 열안정성 유기 착색 화합물을 갖는 착색제를 사용하여 착색제를 코폴리에스터 내로 공중합 및 혼입시킴으로써 그의 색조를 개선시키는 것이다. 예를 들어, 반응성 하이드록실 및/또는 카복실기를 갖는 염료 같은 착색제(예: 청색 및 적색의 치환된 안트라퀴논, 이들로 한정되지는 않음)를 중합체 쇄 내로 공중합시킬 수 있다. 염료를 착색제로서 사용하는 경우, 이들을 에스터 교환 또는 직접적인 에스터화 반응 후에 코폴리에스터 반응 공정에 첨가할 수 있다.

[0093] 본 발명의 중합체 조성물은 또한 가소화제를 포함할 수 있다. 가소화제의 존재는 생성되는 필름 또는 시트의 가요성 및 우수한 기계적 특성을 향상시키는데 유용하다. 가소화제는 또한 폴리에스터의 가공 온도를 낮추는데 도움이 된다. 가소화제는 전형적으로 하나 이상의 방향족 고리를 포함한다. 바람직한 가소화제는 5밀(0.127mm) 두께의 폴리에스터 필름을 용해시켜 160°C 이하에서 투명한 용액을 생성시킴으로써 나타나는 바와 같이 폴리에스터에 가용성이다. 더욱 바람직하게는, 가소화제는 5밀(0.127mm) 두께의 폴리에스터 필름을 용해시켜 150°C 이하에서 투명한 용액을 생성시킴으로써 나타나는 바와 같이 폴리에스터에 가용성이다. 폴리에스터에서의 가소화제의 용해도는 다음과 같이 결정할 수 있다:

- [0094] 1. 표준 참조 필름[두께 5밀(0.127mm) 및 바이알의 폭과 대략 동일한 폭]의 1/2인치 조각을 작은 바이알에 넣는다.
- [0095] 2. 필름이 완전히 덮일 때까지 바이알에 가소화제를 첨가한다.
- [0096] 3. 필름과 가소화제를 포함하는 바이알을 선반에 놓고 1시간 후 및 4시간째에 다시 관찰한다. 필름 및 액체의 외관에 주목한다.
- [0097] 4. 주위 온도에서 관찰한 다음, 바이알을 가열 블록에 넣고 온도를 1시간동안 75°C로 유지시킨 다음 필름 및 액체의 외관을 관찰한다.
- [0098] 5. 100°C, 140°C, 150°C 및 160°C에서 각각 단계 4를 반복한다.
- [0099] 본 발명에 유용할 수 있는 가소화제의 예는 다음과 같다:

표 A

가소화제

아디포산 유도체
다이카프릴 아디페이트
다이-(2-에틸헥실 아디페이트)
다이(n-헵틸, n-노닐) 아디페이트
다이아이소뷰틸 아디페이트
다이아이소테실 아디페이트
다이노닐 아디페이트
다이-(트라이데실) 아디페이트
아젤라산 유도체
다이-(2-에틸헥실 아젤레이트)
다이아이소데실 아젤레이트
다이아이소옥틸 아젤레이트
다이메틸 아젤레이트
다이-n-헥실 아젤레이트
벤조산 유도체
다이에틸렌 글라이콜 디이벤조에이트(DEGDB)
다이프로필렌 글라이콜 디이벤조에이트
프로필렌 글라이콜 디이벤조에이트
폴리에틸렌 글라이콜 200 디이벤조에이트
네오펜틸 글라이콜 디이벤조에이트
시트르산 유도체
아세틸 트라이-n-부틸 시트레이트
아세틸 트라이에틸 시트레이트
트라이-n-부틸 시트레이트
트라이에틸 시트레이트
이량체 산 유도체
비스-(2-하이드록시에틸 디아미레이트)
에폭시 유도체
에폭시화 아마인유
에폭시화 대두유
2-에틸헥실 에폭시탈레이트
퓨마르산 유도체
다이뷰틸 퓨마레이트
글라이세롤 유도체
글라이세롤 트라이벤조에이트
글라이세롤 트라이아세테이트
글라이세롤 디아아세테이트 모노라우레이트
아이소뷰티레이트 유도체
2,2,4-트라이메틸-1,3-펜테인다이올, 디아아이소뷰티레이트
텍산을 디아아이소뷰티레이트
아이소프탈산 유도체
다이메틸 아이소프탈레이트
다이페닐 아이소프탈레이트
다이-n-부틸프탈레이트
라우르산 유도체
메틸 라우레이트
리놀레산 유도체
메틸 리놀리에이트, 75%
말레산 유도체
다이-(2-에틸헥실) 말리에이트
다이-n-부틸 말리에이트
멜리테이트

[0100]

트라이카프릴 트라이멜리테이트
트라이아이소데실 트라이멜리테이트
트라이-(n-옥틸, n-데실) 트라이멜리테이트
트라이아이소닐 트라이멜리테이트
미리스트산 유도체
아이소프로필 미리스테이트
올레산 유도체
뷰틸 올리에이트
글라이세롤 모노올리에이트
글라이세롤 트라이올리에이트
메틸 올리에이트
n-프로필 올리에이트
테트라하이드로퓨르퓨릴 올리에이트
팔미트산 유도체
아이소프로필 팔미테이트
메틸 팔미테이트
파라핀 유도체
클로로파라핀, 41% 염소
클로로파라핀, 50% 염소
클로로파라핀, 60% 염소
클로로파라핀, 70% 염소
인산 유도체
2-에틸헥실 디아페닐 포스페이트
아이소데실 디아페닐 포스페이트
t-뷰틸페닐 디아페닐 포스페이트
레조르시놀 비스(다이페닐 포스페이트)(RDP)
100% RDP
75% RDP, 25% DEGDB의 블렌드(총량 기준)
50% RDP, 50% DEGDB의 블렌드(총량 기준)
25% RDP, 75% DEGDB의 블렌드(총량 기준)
트라이-뷰톡시에틸 포스페이트
트라이뷰틸 포스페이트
트라이크레실 포스페이트
트라이페닐 포스페이트
프탈산 유도체
뷰틸 벤질 프탈레이트
데산올 벤질 프탈레이트
뷰틸 옥틸 프탈레이트
다이카프릴 프탈레이트
다이사이클로헥실 프탈레이트
다이-(2-에틸헥실) 프탈레이트
다이에틸 프탈레이트
다이헥실 프탈레이트
다이아이소뷰틸 프탈레이트
다이아이소데실 프탈레이트
다이아이소헵틸 프탈레이트
다이아이소노닐 프탈레이트
다이아이소옥틸 프탈레이트
다이메틸 프탈레이트
다이트라이데실 프탈레이트
다이운데실 프탈레이트

[0101]

리시놀레산 유도체	
뷰틸 리시놀리에이트	
글라이세롤 트라이(아세틸) 리시놀리에이트	
메틸 아세틸 리시놀리에이트	
메틸 리시놀리에이트	
n-뷰틸 아세틸 리시놀리에이트	
프로필렌 글라이콜 리시놀리에이트	
세마스산 유도체	
다이뷰틸 세바케이트	
다이-(2-에틸헥실) 세바케이트	
다이메틸 세바케이트	
스테아르산 유도체	
에틸렌 글라이콜 모노스테아레이트	
글라이세롤 모노스테아레이트	
아이소프로필 아이소스테아레이트	
메틸 스테아레이트	
n-뷰틸 스테아레이트	
프로필렌 글라이콜 모노스테아레이트	
석신산 유도체	
다이에틸 석신에이트	
셀폰산 유도체	
N-에틸 o,p-톨루엔셀폰아마이드	
o,p-톨루엔셀폰아마이드	

[0102]

[0103] AAPE에서의 가소화제의 용해도는 또한 문헌[콜맨(Michael M. Coleman), 그라프(John E. Graf) 및 페인터(Paul C. Painter), Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends]에 기재되어 있는 용해도 매개변수 결정법을 이용하여 예측될 수 있다. 상기 문헌에서, 용해도 값은 시험되는 다양한 가소화제에 따라 달라졌다. 이스타(EASTAR(상표)) 바이오의 용해도 값은 10.17(cal/cc) $^{1/2}$ 일 수 있다. 각 가소화제의 용해도 값과 비교하여 콜맨 등의 실험 데이터를 평가하면, 용매/가소화제가 중합체에 기인한 값의 $\pm 2(\text{cal/cc})^{1/2}$ 에 속하는 경우, 용매/가소화제가 소정 수준에서 중합체와 상용성임을 암시한다. 또한, 가소화제 용해도 값이 AAPE 코폴리에스터의 용해도 값에 근접할수록 더욱 상용성이다. 그러나, 용해도 매개변수는 두 분자가 접촉할 때 여러 힘이 함께 작용하기 때문에, 특히 가소화제/용매가 중합체의 거대분자에 비해 매우 작기 때문에, 단순하게는 순수하게 명명된 물질이지 않은 물질이 일부 존재하기 때문에 절대적이지는 않다. 예를 들어, 다이프로필렌 글라이콜 다이벤조에이트의 경우, 상업적으로 제조된 물질은 소정 수준의 다이프로필렌 글라이콜 모노벤조에이트, 프로필렌 글라이콜 다이벤조에이트 및 그의 모노벤조에이트 및 복수개의 폴리프로필렌 글라이콜 기를 포함할 수 있다.

[0104]

상기와 유사한 시험이 문헌[The Technology of Plasticizers, 시어스(J. Kern Sears) 및 다비(Joseph R. Darby), Society of Plastic Engineers/Wiley and Sons 출판, 뉴욕, 1982, pp 136-137]에 기재되어 있다. 상기 시험에서는, 중합체 입자를 가열된 현미경 대 위의 가소화제 방울에 위치시킨다. 중합체가 없어지면, 이는 가용화된 것이다. 가소화제의 용해도 매개변수에 따라 가소화제를 분류할 수도 있다. 문헌[콜맨 등, Polymer 31, 1187 (1990)]에 기재된 방법에 의해 가소화제의 용해도 매개변수, 또는 응집 에너지 밀도의 계급 근을 계산할 수 있다. 가장 바람직한 가소화제는 약 8.17 내지 약 9.17 2(cal/cc) $^{1/2}$, 13.0cal 0.5cm $^{-1}$ 1.5의 용해도 매개변수(δ)를 가질 것이다. 가소화제의 용해도 매개변수가 폴리에스터의 용해도 매개변수의 2.0단위 내에 속해야 하고, 바람직하게는 폴리에스터의 용해도 매개변수로부터 1.5단위 적어야 하고, 더욱 바람직하게는 폴리에스터의 용해도 매개변수보다 1.0단위 적어야 하는 것으로 통상적으로 이해된다.

[0105]

본 발명에 따라 사용될 수 있는 가소화제의 예는 (i) 프탈산, 아디프산, 트라이멜리트산, 벤조산, 아젤라산, 테레프탈산, 아이소프탈산, 뷰티르산, 글루타르산, 시트르산 및 인산중 하나 이상의 잔기를 포함하는 산 잔기 및 (ii) 약 20개 이하의 탄소 원자를 함유하는 지방족, 지환족 및 방향족 알콜중 하나 이상의 잔기를 포함하는 알콜 잔기를 포함하는 에스터이다. 또한, 가소화제의 알콜 잔기의 비한정적인 예는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 아이소프로판올, 뷰탄올, 아이소뷰탄올, 스테아릴 알콜, 라우릴 알콜, 페놀, 벤질 알콜, 하이드로퀴논, 카테콜, 레조르시놀, 에틸렌 글라이콜, 네오펜틸 글라이콜, 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 및 다이에틸렌 글라이콜을 포함한다. 가소화제는 또한 하나 이상의 벤조에이트, 프탈레이트, 포스페이트 또는 아이소프탈레이트를 포함할 수 있다.

[0106]

하나의 실시양태에서, 바람직한 가소화제는 N-에틸-o,p-톨루엔셀폰아마이드, 2-에틸헥실 다이페닐 포스페이트, 아이소데실 디아페닐 포스페이트, 트라이뷰틸 포스페이트, t-뷰틸페닐 디아페닐 포스페이트, 트

라이크레실 포스페이트, 클로로파라핀(60% 염소), 클로로파라핀(50% 염소), 다이에틸 석신에이트, 다이-n-뷰틸 말리에이트, 다이-(2-에틸헥실) 말리에이트, n-뷰틸 스테아레이트, 아세틸 트라이에틸 시트레이트, 트라이에틸 시트레이트, 트라이-n-뷰틸 시트레이트, 아세틸 트라이-n-뷰틸 시트레이트, 메틸 올리에이트, 다이뷰틸 퓨마레이트, 다이아이소뷰틸 아디페이트, 다이메틸 아젤레이트, 에폭시화 아마인유, 글라이세롤 모노올리에이트, 메틸 아세틸 리시놀리에이트, n-뷰틸 아세틸 리시놀리에이트, 프로필렌 글라이콜 리시놀리에이트, 폴리에틸렌 글라이콜 200 다이벤조에이트, 다이에틸렌 글라이콜 다이벤조에이트, 다이프로필렌 글라이콜 다이벤조에이트, 다이메틸 프탈레이트, 다이에틸 프탈레이트, 다이-n-뷰틸프탈레이트, 다이아이소뷰틸 프탈레이트, 뷰틸 벤질 프탈레이트 및 글라이세롤 트라이아세테이트로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0107] 제 2 실시양태에서, 바람직한 가소화제는 N-에틸-o,p-톨루엔설폰아마이드, 2-에틸헥실 다이페닐 포스페이트, 아이소데실 다이페닐 포스페이트, 트라이뷰틸 포스페이트, t-뷰틸페닐 다이페닐 포스페이트, 트라이크레실 포스페이트, 클로로파라핀(60% 염소), 클로로파라핀(50% 염소), 다이에틸 석신에이트, 다이-n-뷰틸 말리에이트, 다이-(2-에틸헥실) 말리에이트, n-뷰틸 스테아레이트, 아세틸 트라이에틸 시트레이트, 트라이에틸 시트레이트, 트라이-n-뷰틸 시트레이트, 다이메틸 아젤레이트, 폴리에틸렌 글라이콜 200 다이벤조에이트, 다이에틸렌 글라이콜 다이벤조에이트, 다이프로필렌 글라이콜 다이벤조에이트, 다이메틸 프탈레이트, 다이에틸 프탈레이트, 다이-n-뷰틸프탈레이트, 다이아이소뷰틸 프탈레이트, 뷰틸 벤질 프탈레이트 및 글라이세롤 트라이아세테이트로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0108] 제 3 실시양태에서, 바람직한 가소화제는 N-에틸-o,p-톨루엔설폰아마이드, 2-에틸헥실 다이페닐 포스페이트, 아이소데실 다이페닐 포스페이트, t-뷰틸페닐 다이페닐 포스페이트, 트라이크레실 포스페이트, 클로로파라핀(60% 염소), 클로로파라핀(50% 염소), 다이에틸 석신에이트, 다이-n-뷰틸 말리에이트, n-뷰틸 스테아레이트, 폴리에틸렌 글라이콜 200 다이벤조에이트, 다이에틸렌 글라이콜 다이벤조에이트, 다이프로필렌 글라이콜 다이벤조에이트, 다이메틸 프탈레이트, 다이에틸 프탈레이트, 다이-n-뷰틸프탈레이트, 다이아이소뷰틸 프탈레이트 및 뷰틸 벤질 프탈레이트로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0109] 제 4 실시양태에서, 바람직한 가소화제는 N-에틸-o,p-톨루엔설폰아마이드, 2-에틸헥실 다이페닐 포스페이트, 아이소데실 다이페닐 포스페이트, t-뷰틸페닐 다이페닐 포스페이트, 트라이크레실 포스페이트, 클로로파라핀(60% 염소), 폴리에틸렌 글라이콜 200 다이벤조에이트, 다이에틸렌 글라이콜 다이벤조에이트, 다이프로필렌 글라이콜 다이벤조에이트, 다이메틸 프탈레이트, 다이에틸 프탈레이트, 다이-n-뷰틸프탈레이트 및 뷰틸 벤질 프탈레이트로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0110] 제 5 실시양태에서, 바람직한 가소화제는 N-에틸-o,p-톨루엔설폰아마이드, t-뷰틸페닐 다이페닐 포스페이트, 트라이크레실 포스페이트, 다이에틸렌 글라이콜 다이벤조에이트, 다이프로필렌 글라이콜 다이벤조에이트, 다이메틸 프탈레이트, 다이에틸 프탈레이트 및 뷰틸 벤질 프탈레이트로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0111] 제 6 실시양태에서, 바람직한 가소화제는 N-에틸-o,p-톨루엔설폰아마이드, 다이에틸렌 글라이콜 다이벤조에이트, 다이프로필렌 글라이콜 다이벤조에이트 및 다이메틸 프탈레이트로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0112] 제 7 실시양태에서는, 다이에틸렌 글라이콜 다이벤조에이트가 바람직한 가소화제이다.

[0113] 본 발명의 AAPE, 중합체(A) 및 (B), 중합체 블렌드, 필름 및 시트, 난연제 및 첨가제와 관련하여 본원에 사용되는 용어 "생분해성"은, 본 발명의 폴리에스터 조성물, 필름 및 시트가 예컨대 "수성 또는 퇴비 환경에서 방사성 라벨링된 플라스틱 물질의 호기성 생분해를 결정하는 표준 시험 방법"이라는 명칭의 ASTM 표준 방법 D6340-98에 의해 정의되는 바와 같이 적절하고 입증가능한 시간 범위 내에 환경의 영향하에 분해됨을 의미한다. 본 발명의 AAPE, 중합체(A) 및 (B), 필름 및 시트, 난연제 및 첨가제는 또한 "생분해성"일 수 있어서, 이들 물질이 DIN 방법 54900에 의해 결정될 때 퇴비화 환경에서 용이하게 부서짐을 의미한다. AAPE, 조성물, 필름 및 시트는 처음에는 열, 물, 공기, 미생물 및 다른 인자의 작용에 의해 환경에서 분자량이 감소된다. 이러한 분자량 감소에 따라 물리적 특성(필름 강도)이 손실되고 종종 필름이 파괴된다. AAPE의 분자량이 충분히 낮아지면, 미생물에 의해 단량체 및 올리고머가 흡수된다. 호기성 환경에서, 이들 단량체 또는 올리고머는 산화되어 궁극적으로 CO₂, H₂O 및 새로운 세포 생물자원이 된다. 혼기성 환경에서, 단량체 또는 올리고머는 산화되어 궁극적으로 CO₂, H₂, 아세테이트, 메테인 및 세포 생물자원이 된다. 성공적인 생분해를 위해서는 생분해성 물질과 활성 미생물 개체군 또는 활성 미생물 개체군에 의해 생성되는 효소가 직접 물리적으로 접촉되어야 한다. 본 발명의 필름, 코폴리에스터 및 코폴리에스터 조성물을 분해시키는데 유용한 활성 미생물 개체군은 임의의 도시 또는 산업 폐수 처리 설비 또는 퇴비화 설비에서 통상적으로 수득될 수 있다. 뿐만 아니라, 성공적인 생분해를 위해서는 적합한 pH, 온도, 산소 농도, 적절한 영양분 및 수분 함량 같은 특정한

최소한의 물리적 및 화학적 조건이 충족되어야 한다.

[0114] 퇴비화는 고체 유기 폐기물의 미생물에 의한 분해 및 토양으로의 전환으로서 정의될 수 있다. 퇴비 더미의 핵심적인 특징중 하나는 이들이 자가 가열성이라는 것이며, 열은 유기 물질의 대사 과정의 자연적인 부산물이다. 더미의 크기 또는 절연되는 능력에 따라, 열이 포획되어 내부 온도를 높일 수 있다. 퇴비 더미 내에서의 효율적인 분해는 미생물 개체군의 자연적인 진행 또는 계승이 이루어지는지의 여부에 달려 있다. 처음에 퇴비의 미생물 개체군은 중간 온도에서 잘 성장하는(mesophilic)(최적 성장 온도 20 내지 45°C) 종이 우세하다.

[0115] 과정은 중간 온도에서 잘 성장하는 자생 미생물 군의 중식 및 유기 물질의 대사로 시작된다. 이는 다량의 대사 열의 발생으로 이어지고, 이 대사 열로 인해 더미의 내부 온도가 약 55 내지 65°C로 높아진다. 보다 높은 온도는 한편으로는 호열성 종(최적 성장 온도 45 내지 60°C)의 성장을 촉진시키는 선택적인 압박인자로서 작용하고, 다른 한편으로는 중간 온도에서 잘 성장하는 종을 억제한다.

[0116] 온도 프로파일이 종종 자연 상태에서 중간 온도에서 잘 성장하는 개체군과 호열성 개체군 사이를 교대하면서 주기적이기는 하지만, 도시 퇴비 설비는 최적 분해 속도를 수득하기 위하여 이들의 작동 온도를 55 내지 60°C로 조절하고자 한다. 도시 퇴비 장치는 또한 전형적으로 호기성 과정이며, 이는 미생물의 대사적 필요에 충분한 산소를 공급하여 생분해 속도를 가속화시킬 수 있다.

[0117] 목적하는 특성을 부여하기 위하여 본 발명의 생분해성 중합체 블렌드 내에 다수의 임의적인 성분을 포함시킬 수 있다. 이들은 가소화제, 난연제, 충전제, 천연 중합체 및 비-생분해성 중합체를 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다.

[0118] 영률을 증가시키고, 비용 및 중합체 블렌드가 가공 동안 "점착"되거나 자가-점착되는 경향을 감소시킴을 포함하는(이들로 한정되지는 않음) 여러 이유 때문에 충전제를 임의적으로 첨가할 수 있다. 본 발명의 영역 내에 속하는 충전제는 종종 다음 세 가지 부류 또는 범주에 속한다: (1) 무기 미립자 충전제, (2) 섬유 및 (3) 유기 충전제.

[0119] 용어 "입자" 또는 "미립자 충전제"는 임의의 다수의 상이한 형상 및 종횡비를 갖는 충전제 입자를 포함하는 것으로 넓게 해석되어야 한다. 일반적으로, "입자"는 약 10:1 미만의 종횡비(즉, 길이 대 두께의 비)를 갖는 고체이다. 약 10:1보다 큰 종횡비를 갖는 고체는 "섬유"로서 더욱 잘 이해되며, 이 용어는 이후 정의 및 논의될 것이다.

[0120] 본질적으로 불활성이건 반응성이건 상관없이 임의의 공기 충전제를 생분해성 중합체 블렌드 내로 혼입시킬 수 있다. 일반적으로, 무기 충전제를 첨가하면 생성되는 중합체 블렌드의 비용을 크게 감소시키는 경향이 있다. 비교적 소량의 무기 충전제가 사용되는 경우에는 최종 조성물의 강도에 대한 효과가 최소화되는 반면, 비교적 다량의 무기 충전제는 이러한 효과를 최대화시키는 경향이 있다. 무기 충전제 첨가가 중요한 물리적 매개변수(예: 인장 강도 또는 가요성)를 손상시키는 경향이 있는 경우에는, 의도된 용도에 요구되는 적절한 기계적 특성을 유지하면서 생성되는 조성물의 비용을 감소시키기 위하여 딱 그 정도의 충전제를 첨가해야 한다. 그러나, 무기 충전제 첨가가 소정 용도의 하나 이상의 목적하는 물리적 특성(예: 강성, 압축 강도)을 개선시키는 경우에는, 비용을 크게 감소시키는 동시에 이 목적하는 특성을 제공하기 위하여 첨가되는 충전제의 양을 최대로 하는 것이 바람직할 수 있다.

[0121] 생분해성 중합체 블렌드 내에 포함될 수 있는 유용한 무기 충전제의 예는 모래, 자갈, 으깨진 암석, 보크사이트, 그라나이트, 석회석, 사암, 유리 비이드, 에어로겔, 제로겔, 운모, 점토, 알루미나, 실리카, 카울린, 미소구, 중공 유리구, 다공성 세라믹 구, 석고 이수화물, 불용성 염, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 수산화칼슘, 알루민산칼슘, 탄산마그네슘, 이산화티탄, 활석, 세라믹 물질, 포졸란 물질, 염, 지르코늄 화합물, 조노틀라이트(결정질 규산칼슘 겔), 경량의 팽창된 점토, 펄라이트, 베어미콜라이트, 수화되거나 수화되지 않은 수경 시멘트 입자, 경석, 제올라이트, 박막된 암석, 광석, 미네랄 및 다른 지질학적 물질 같은 여러가지 물질을 포함한다. 금속 및 금속 합금(예: 스테인레스 강, 철 및 구리), 볼 및 중공 구형 물질(예: 유리, 중합체 및 금속), 줄밥(filing), 펠렛, 박편 및 분말(예: 마이크로실리카) 같은 물질을 비롯한 광범위한 다른 무기 충전제를 중합체 블렌드에 첨가할 수 있다.

[0122] 무기 충전제의 입자 크기 또는 입자 크기 범위는 중합체 블렌드로부터 제조되는 필름, 시트 또는 다른 제품의 벽 두께에 따라 달라질 것이다. 일반적으로, 벽 두께가 클수록 허용가능한 입자 크기가 커진다. 대부분의 경우, 비용을 감소시키고 무기 충전제의 비표면적을 감소시키기 위하여 소정 용도에 허용가능한 입자 크기의

범위 내에서 입자 크기를 최대화시키는 것이 바람직할 것이다. 상당량의 가요성, 인장 강도 및 급 힘 내구성을 갖고자 의도하는 필름(예컨대, 플라스틱 백)의 경우, 무기 충전제의 입자 크기는 바람직하게는 필름의 벽 두께의 약 10% 미만일 것이다. 예를 들어, 두께 40μ 의 취입 필름의 경우, 무기 충전제 입자가 약 4μ 이하의 입자 크기를 갖는 것이 바람직할 것이다.

[0123] 중합체 블렌드에 첨가되는 미립자 충전제의 양은 다른 첨가되는 성분의 양 및 종류, 및 충전제 입자 자체의 비표면적 및/또는 팩킹 밀도 같은 다양한 인자에 따라 달라질 것이다. 따라서, 본 발명의 중합체 블렌드 내의 미립자 충전제의 농도는 중합체 블렌드의 약 5부피% 내지 약 90부피% 범위에 속할 수 있다. 사용될 수 있는 다양한 무기 충전제의 밀도 변화 때문에, 몇몇 경우에는 무기 충전제의 농도를 부피%보다는 중량%로 표현하는 것이 더욱 옳을 수 있다. 이에 비추어, 무기 충전제 성분은 중합체 블렌드의 5중량% 내지 95중량%의 넓은 범위로 포함될 수 있다.

[0124] 제조되는 제품의 요구되는 성능 기준 때문에 열가소성 상의 특성이 우세해야 하는 경우에는, 무기 충전제가 바람직하게는 중합체 블렌드의 약 5 내지 약 50부피%의 양으로 바람직하게 포함될 것이다. 반면, 고도로 무기 충전된 시스템을 제조해야 하는 경우에는, 무기 충전제가 약 50 내지 약 90부피%의 양으로 바람직하게 포함될 것이다.

[0125] 이들 경쟁적인 목표에 비추어, 무기 충전제의 실제 바람직한 양은 광범위하게 달라질 수 있다. 그러나, 일반적으로는, 생성되는 중합체 블렌드의 비용을 상당히 감소시키기 위하여, 무기 충전제 성분이 바람직하게는 중합체 블렌드의 약 15중량%보다 많은 양으로, 더욱 바람직하게는 약 25중량%보다 많은 양으로, 더욱 특히 바람직하게는 약 35중량%보다 많은 양으로, 가장 바람직하게는 약 50중량%보다 많은 양으로 포함될 것이다. 그러나, 무기 충전제는 임의의 양으로, 예컨대 중합체 블렌드의 약 3중량%보다 많은 양으로, 바람직하게는 약 5중량%보다 많은 양으로, 더욱 바람직하게는 약 10중량%보다 많은 양으로 포함될 수 있다.

[0126] 중합체 블렌드의 물리적 특성을 개선시키기 위하여 광범위한 섬유를 임의적으로 사용할 수 있다. 전술한 충전제와 마찬가지로, 섬유는 전형적으로 열가소성 상과는 별도의 상이한 고체 상을 구성할 것이다. 그러나, 섬유의 형상 때문에, 즉 약 10:1보다 큰 종횡비를 가짐으로써, 이들은 미립자 충전제보다 더욱 우수하게 강도 및 인성을 부여할 수 있다. 본 명세서 및 첨부된 청구의 범위에서 사용되는 용어 "섬유" 및 "섬유상 물질"은 무기 섬유 및 유기 섬유 둘 다를 포함한다. 섬유를 성형가능한 혼합물에 첨가하여 생성되는 시트 및 제품의 굴곡 강도 및 인장 강도 뿐만 아니라 가요성, 연성, 급습성, 응집, 신장능, 굴곡능, 인성, 완전-접힘성(dead-fold) 및 파쇄 에너지를 증가시킬 수 있다.

[0127] 중합체 블렌드 내로 혼입될 수 있는 섬유는 목재, 식물 잎 및 식물 줄기로부터 추출되는 셀룰로즈 섬유 같은 천연 발생 유기 섬유를 포함한다. 또한, 유리, 흑연, 실리카, 세라믹, 암면 또는 금속 물질로부터의 무기 섬유도 사용할 수 있다. 바람직한 섬유는, 통상적인 조건하에서 용이하게 분해되기 때문에, 면, 목재 섬유(경질목재 또는 연질목재 섬유, 예로는 남부 경질목재 및 남부 소나무가 포함됨), 아마, 마닐라삼, 사이잘삼, 모시, 대마 및 베개스(bagasse)를 포함한다. 재생지 섬유도 다수의 경우에 사용될 수 있으며 매우 싸고 풍부하다. 섬유는 하나 이상의 필라멘트, 직물, 메쉬 또는 매트를 포함할 수 있으며, 본 발명의 중합체 블렌드와 동시에 압출되거나, 또는 달리 블렌딩 또는 함침될 수 있다.

[0128] 본 발명의 제품을 제조하는데 사용되는 섬유는, 더 길고 더 좁은 섬유가 두꺼운 섬유보다 상당히 더 적은 부피 및 질량을 매트릭스에 부가하면서 중합체 블렌드에 더욱 센 강도를 부여할 수 있기 때문에, 바람직하게는 높은 길이 대 폭 비(또는 "종횡비")를 갖는다. 섬유는 약 10:1 이상, 바람직하게는 약 25:1보다 크고, 더욱 바람직하게는 약 100:1보다 크며, 가장 바람직하게는 약 250:1보다 큰 종횡비를 갖는다.

[0129] 중합체 블렌드에 첨가되는 섬유의 양은 최종 성형품의 목적하는 특성에 따라 달라지며, 인장 강도, 인성, 가요성 및 비용이 임의의 혼합 디자인으로 첨가되어야 하는 섬유의 양을 결정하는데 있어서의 주요 기준이다. 따라서, 본 발명의 중합체 블렌드 내의 섬유의 농도는 중합체 블렌드의 0 내지 약 90중량%에 속할 수 있다. 바람직하게는, 섬유는 중합체 블렌드의 약 3 내지 약 80중량%, 더욱 바람직하게는 약 5 내지 약 60중량%, 더욱 더 바람직하게는 약 10 내지 약 30중량%의 양으로 포함될 것이다.

[0130] 본 발명의 중합체 블렌드는 또한 광범위한 유기 충전제를 포함할 수 있다. 중합체 블렌드 및 첨가되는 유기 충전제의 용점에 따라, 유기 충전제는 별도의 입자로서 유지되고 열가소성 상으로부터 분리된 고체 상을 구성할 수 있거나, 또는 부분적으로 또는 완전히 용융되고 열가소성 상과 부분적으로 또는 완전히 결합될 수 있다.

- [0131] 유기 충전제는 예를 들어 시겔(seagel), 코르크, 시드(seed), 젤라틴, 목재분, 텁밥, 분쇄된 중합체 물질, 한천-계 물질 등과 같은 광범위한 천연 발생 유기 충전제를 포함할 수 있다. 유기 충전제는 또한 본질적으로 무한히 다양한 하나 이상의 합성 중합체도 포함할 수 있다. 유기 충전제의 다양한 특성 때문에, 통상적으로 임의적인 유기 충전제 성분에 대한 바람직한 농도 범위는 없을 것이다.
- [0132] 전분 및 셀룰로즈의 유도체, 단백질 및 그의 유도체, 및 다른 다당류(예: 다당류 검) 및 그의 유도체를 비롯한 천연 중합체(이들중 일부는 생분해성 첨가제로서 본원에 기재되어 있음)를 본 발명의 중합체 블렌드 내에 사용할 수 있다.
- [0133] 전분 유도체의 예는 개질된 전분, 양이온성 및 음이온성 전분, 및 전분 아세테이트 같은 전분 에스터, 전분 하이드록시에틸 에터, 알킬 전분, 텍스트린, 아민 전분, 포스페이프 전분 및 다이알데하이드 전분을 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다.
- [0134] 셀룰로즈의 유도체의 예는 셀룰로즈 에스터(예: 셀룰로즈 폼에이트, 셀룰로즈 아세테이트, 셀룰로즈 다이아세테이트, 셀룰로즈 프로피온에이트, 셀룰로즈 뷰티레이트, 셀룰로즈 발레레이트, 혼합 에스터 및 이들의 혼합물) 및 셀룰로즈 에터(예: 메틸하이드록시에틸셀룰로즈, 하이드록시메틸에틸셀룰로즈, 카복시메틸셀룰로즈, 메틸셀룰로즈, 에틸셀룰로즈, 하이드록시에틸셀룰로즈, 하이드록시에틸프로필셀룰로즈 및 이들의 혼합물)를 포함하지만, 이들로 국한되지는 않는다.
- [0135] 본 발명의 중합체 블렌드 내로 혼입될 수 있는 다른 다당류-계 중합체는 알긴산, 알기네이트, 파이코콜로이드, 한천, 아라비아 검, 구아 검, 아카시아 검, 카라기난 검, 플리셀라란(flircellaran) 검, 가티(ghatti) 검, 실름(psyllium) 검, 퀸스(quince) 검, 타마린드(tamarind) 검, 로커스트 콩 검, 카라야 검, 잔탄 검 및 트라가칸트 검, 및 이들의 혼합물 또는 유도체를 포함한다.
- [0136] 적합한 단백질-계 중합체는 예를 들어 자인(Zein).RTM.(옥수수로부터 유도되는 프롤라민), 콜라겐(동물 결합 조직 및 뼈로부터 추출됨) 및 그의 유도체(예: 젤라틴 및 아교), 카제인(젖소 우유의 주요 단백질), 해바라기 단백질, 달걀 단백질, 대두 단백질, 식물 젤라틴, 글루텐 및 이들의 혼합물 또는 유도체를 포함한다.
- [0137] 중합체 블렌드의 중요한 특징이 이들이 통상적으로 생분해성인 것으로 생각되는 것이기는 하지만, 생분해성이 아닌 하나 이상의 중합체를 포함시키는 것도 명백히 본 발명의 영역 내에 속한다. 비-생분해성 중합체가 통상적으로 우세한 연속 상이 아닌 분산 상을 구성하는 경우에는, 비-생분해성 중합체를 포함하는 중합체 블렌드가 그럼에도 불구하고 적어도 부분적으로는 생분해성이다. 분해되는 경우, 중합체 블렌드는 비-생분해성 중합체의 전체 시트 및 필름보다 탁월한 비-생분해성 잔기를 남길 수 있다.
- [0138] 시트 및 필름을 제조하는데 적합한 통상적인 비-생분해성 중합체의 예는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리뷰틸렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 1,4-사이클로헥세인디아메탄올로 개질된 PET(PETG), 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드(PVDC), 폴리스타이렌, 폴리아마이드, 나일론, 폴리카본에이트, 폴리설파이드, 폴리설폰, 상기중 하나 이상을 포함하는 공중합체 등을 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다.
- [0139] 본 발명은 또한 본원에 기재된 임의의 중합체 블렌드를 포함하는 필름 또는 시트의 제조 방법, 및 이로부터 제조된 필름 또는 시트를 포함한다. AAPE, 분지화 단량체, 첨가제, 가공 보조제 및 난연제의 다양한 실시양태가 상기 기재되었다. 일부 실시양태에서는, 본 발명의 중합체 블렌드(들)의 사출 성형, 압출 취입 성형, 필름/시트 압출 또는 캘린더링 단계를 포함하는, 이러한 제품, 필름, 시트 및/또는 섬유를 제조하는 방법을 개시한다.
- [0140] 실시예를 포함하는 본 발명에서는, 하기 측정법이 적용된다: 아이조드(Izod) 충격 강도는 ASTM 방법 D256에 의해 측정된다. 고유 점도(IV)는 폐놀/테트라클로로에테인의 60/40(중량 기준) 용액(PM95) 100ml 중에서 0.5g 샘플에 대해 25°C에서 dL/g 단위로 측정된다. 제로 전단 점도는 토크 유동계에 의해 측정되며 포이즈 단위로 보고된다. 유리 전이 온도(Tg) 및 융점(Tm)은 20°C/분의 주사 속도에서 DSC에 의해 측정된다. 본원에 사용되는 약칭은 다음과 같다: "IV"는 고유 점도이고; "g"는 그램이고; "psi"는 파운드/제곱인치이며; "cc"는 세제곱센티미터이고; "m"은 미터이고; "rpm"은 분당 회전수이며; "AAPE"는 지방족 방향족 코폴리에스터이고, 본원에 사용되는 바와 같이 아디페이트 대 테레프탈레이트의 몰%가 55/45인 폴리(테트라메틸렌 아디페이트-코-테레프탈레이트)를 일컫는다. PLA는 폴리락트산이다.
- [0141] 상용화제의 존재하에서 비교적 경질 중합체를 비교적 가요성 중합체와 블렌딩시킴으로써, 상용화제를 함유하는 블렌드의 충격 특성이 실제로 상용화제를 갖지 않는 동일한 브렌드의 충격 특성을 능가하는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 하기 실시예에서는 예기치못한 상승 효과의 놀라운 결과가 입증된다. 실시예에서 보여지는 바

와 같이, 75중량% PLA와 이스타 바이오의 블렌드는 21ft-lbs/in의 비-노치드 충격 강도를 갖는다. 그러나, 상용화제를 1중량%만 첨가해도 이 값은 38ft-lbs/in로 증가된다(81% 증가). 상용화제 함량을 3중량%로 높이면 45ft-lbs/in의 비-노치드 충격 강도가 얻어진다(119% 증가).

[0142] 본 발명의 블렌드는 또한 성형된 플라스틱 부품, 필름, 섬유, 또는 고체 발포 플라스틱 제품으로서 유용하다. 이러한 부품의 예는 안경테, 칫솔 손잡이, 장난감, 자동차 외장재, 공구 손잡이, 카메라 부품, 면도기 부품, 잉크 펜 배럴, 일회용 주사기, 병, 부직물, 식품 랩, 포장 필름 등을 포함한다.

[0143] 본 발명의 바람직한 실시양태를 구체적으로 참조하여 본 발명을 상세하게 기재하였으나, 본 발명의 원리 및 영역 내에서 변화 및 변형시킬 수 있는 것으로 생각된다. 뿐만 아니라, 상기 표시된 모든 특허, 특허원(공개 또는 비공개, 외국 또는 자국), 문헌 또는 다른 간행물은 본 발명을 실행하는데 관련된 임의의 개시내용과 관련하여 본원에 참고로 인용된다.

실시예

[0144] 본 발명에 의해 제공되는 중합체 블렌드 및 대표적인 폴리에스터의 제조를 비롯한 이들의 제조 방법이 하기 실시예에 의해 추가로 예시된다. TA 인스트루먼츠(Instruments) 2950 시차 주사 열량기(DSC)를 20°C/분의 주사 속도로 사용하여 블렌드의 유리 전이 온도(Tg)를 측정하였다.

[0145] 하기 실시예에서는, 일반적인 방법에 의해 블렌드를 제조하였다:

[0146] 19mm APV 이중 스크류 압출기에서 배합함으로써 PLA와 AAPE의 블렌드를 제조하였다. 전형적인 절차는 다음과 같다: 물질을 60 내지 70°C에서 하룻밤동안 건조시켜 50ppm 미만의 수분 함량을 갖도록 하였다. 성분을 백 블렌딩시킨 다음 압출기 배럴 내로의 호퍼를 통해 아큐레이트(AccuRate) 공급기를 이용하여 목적하는 속도로 첨가하였다. 압출 조건을 대략적으로 기재한다:

[0147] 대역 1 온도=120°C

[0148] 대역 2 온도=220°C

[0149] 대역 3 온도=220°C

[0150] 대역 4 온도=220°C

[0151] 대역 5 온도=220°C

[0152] 용융물 온도=230°C

[0153] 스크류 속도=150rpm

[0154] 그 후, 압출기에서 나가는 물질의 스트랜드를 물에서 급랭시키고 웰렛화기로 잘게 썰었다.

[0155] 제조된 블렌드를 토요(Toyo) 90 사출 성형기에서 하기 조건하에 성형시켰다. 이들 조건은 이상적인 조건으로서 간주되어서는 안되며, 이러한 유형의 블렌드에서 이용될 수 있는 전형적인 조건이다. 노즐 온도=200°C; 대역 1 온도=200°C; 대역 2 온도=200°C; 대역 3 온도=200°C; 대역 4 온도=200°C; 용융물 온도=200°C.

표 I

출발 물질 특징 결정

물질	등급	IV	DSC(°C)					190°C에서의 제로 전단 절도 포이즈		
			제 1 가열		냉각		제 2 가열			
			Tg	T _m	T _{cc}	Tg	T _m			
AAPE	이스타 바이오 층합체	1,061	-31	50,111	25	-31	113	4323		
PLA	PLA 5429B	1,388	63	151		58		36460		
상용화제	알마텍스(Aimatex) PD6100		71			50				

알마텍스 PD6100은 글라이시딜 메타크릴레이트 약 16%, 스타이렌 35% 및 나머지량의 아이소메타크릴레이트를 함유한다. 이 물질은 폴리락트산과 혼화성이다.

이스타 바이오 층합체는 아디프산 55몰%, 테레프탈산 45몰% 및 1,4-뷰테인다이올 100몰%를 함유하는 것으로 정의되며, 이 때 이산 성분의 총 몰%는 100몰%이고, 다이올 성분의 몰%는 100몰%이다.

PLA 5429B는 표 I에 도시된 바와 같이 상이한 절도를 갖는 폴리락트산이다.

[0156]

표 II

블렌드 특징

블렌드	이스타 바이오 층합체 %	PLA %	% 상용화제	190°C에서의 절도(포이즈[P])				
				0	1	10	100	400
1	75	25	0	3105	3089	2817	2340	1767
2	74	25	1	4401	4234	3691	2808	2027
3	72	25	3	6422	5984	5077	3503	2372
4	70	25	5	12403	10949	8754	5046	3062
5	25	75	0	32199	25299	15132	7996	4347
6	25	74	1	190100	68774	30079	11383	5479
7	25	72	3	520600	107140	41430	13483	6098
8	25	70	5	645900	125270	46202	14377	6342

[0157]

블렌드	이스타 바이오 %	PLA %	% 상용화제	23°C에서의 아이조드 충격 강도, 비-노치드 [ft-lb/in]	
				0	1
5	25	75	0	20.71	
6	25	74	1	37.76	
7	25	72	3	46.17	
8	25	70	5	49.87	

[0158]

[0159] 상기 데이터에 기초하여, 본원의 해당 조성물은 독특하고 AAPE/PLA 블렌드 비에 따라 달라짐이 명백하다.

[0160]

본 발명의 바람직한 실시양태를 구체적으로 참조하여 본 발명을 상세하게 기재하였으나, 본 발명의 원리 및 영역 내에서 변화 및 변형시킬 수 있는 것으로 생각된다.