(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2023 년 2 월 2 일 (02.02.2023)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2023/008959 A1

(51) 국제특허분류:
C08L 67/04 (2006.01) *C08J 3/02* (2006.01)
C08L 101/16 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2022/011218

(22) 국제출원일: 2022 년 7 월 29 일 (29.07.2022)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2021-0101052 2021 년 7 월 30 일 (30.07.2021) KR

(71) 출원인: 씨제이제일제당(주) (**CJ CHEILJEDANG CORPORATION**) [KR/KR]; 04560 서울특별시 중구 동호로 330, Seoul (KR).

(72) 발명자: 심유경 (**SHIM, Yoo-Kyoung**); 04560 서울특별시 중구 동호로 330, Seoul (KR). 박소연 (**PARK, Soyun**); 04560 서울특별시 중구 동호로 330, Seoul (KR). 박정일 (**PARK, Jeung Yil**); 04560 서울특별시 중구 동호로 330, Seoul (KR). 정진수 (**CHUNG, Jin Su**); 04560 서울특별시 중구 동호로 330, Seoul (KR).

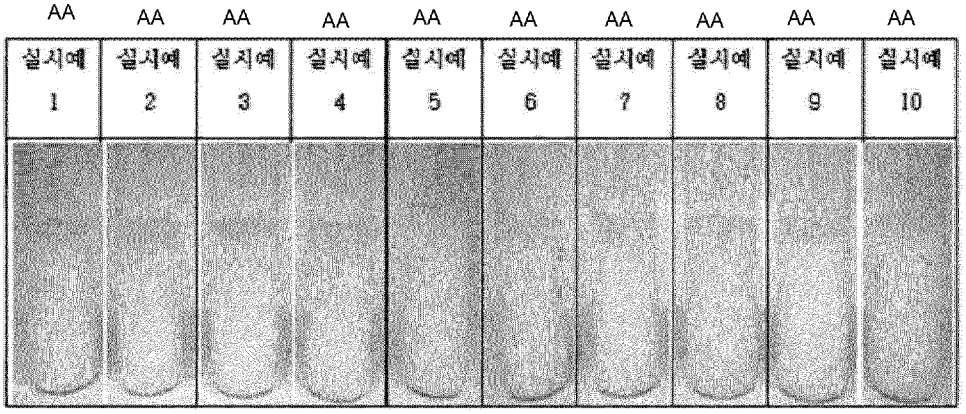
(74) 대리인: 제일특허법인(유) (**FIRSTLAW P.C.**); 06775 서울특별시 서초구 마방로 60, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유

(54) **Title:** POLYHYDROXYALKANOATE (PHA) DISPERSION AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) **발명의 명칭:** 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액 및 이의 제조 방법



AA ... Example

(57) **Abstract:** The present invention relates to a polyhydroxyalkanoate (PHA) dispersion and a preparation method therefor. Specifically, according to one embodiment of the present invention, a method for preparing a PHA dispersion comprises a step of dispersing a PHA in a solvent by using particle dispersion, melt dispersion or solvent extraction, so that a PHA dispersion, which comprises PHA particles having an average diameter of 0.5-5 μm and a deviation of diameter of ±0.3 μm, can be prepared, and thus dispersibility, dispersion stability and processability can be improved.

(57) **요약서:** 본 발명은 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액의 제조 방법은 입자 분산법, 용융 분산법 또는 용매 추출법을 이용하여 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)를 용매에 분산시키는 단계를 포함함으로써, 0.5 ㎛ 내지 5 ㎛인 평균 입경 및 ±0.3 ㎛ 이내의 입도 편차를 갖는 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 입자를 포함하는 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액을 제조할 수 있으므로, 분산성, 분산 안정성 및 가공성을 향상시킬 수 있다.

WO 2023/008959 A1

[다음 쪽 계속]

럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액 및 이의 제조 방법

기술분야

[1] 본 발명은 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[2] 최근 환경 문제에 대한 우려가 증가함에 따라 다양한 생활 용품 폐기물의 처리 및 이의 재활용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 구체적으로, 저렴하면서 가공성 등의 특성이 우수한 고분자 재료가 종이, 필름, 섬유, 포장재, 병, 용기 등과 같은 다양한 제품들을 제조하는데 널리 이용되고 있으나, 이러한 제품의 수명이 다하였을 때 소각 처리시에는 유해한 물질이 배출될 수 있고, 자연적으로 완전히 분해되기 위해서는 종류에 따라 수백 년이 걸리는 단점을 가지고 있다.

[3] 이에, 빠른 시간 내에 분해됨으로써 친환경성을 향상시킬 수 있으면서, 기계적 물성, 내유성, 내수성 및 가공성을 향상시켜 제품 자체의 수명을 증가시켜 폐기물의 양을 줄이거나 재활용성을 향상시킬 수 있는 생분해성 고분자에 대한 연구가 계속되고 있다.

[4] 폴리하이드록시알카노에이트(polyhydroxyalkanoates, PHA)는 수많은 미생물에 의해 생성되고, 세포내 저장 물질로 사용되는 여러 종류의 하이드록시 카르복실산으로 구성되는 생분해성 고분자이다.
폴리하이드록시알카노에이트는 기존의 석유로부터 유래된 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(polybutylene adipate terephthalate, PBAT), 폴리부틸렌 숙시네이트(polybutylene succinate, PBS), 폴리부틸렌 숙시네이트 테레프탈레이트(polybutylene succinate terephthalate, PBST), 폴리부틸렌 숙시네이트 아디페이트(polybutylene succinate adipate, PBSA)등과 같은 합성 고분자와 유사한 물성을 가지면서, 완전한 생분해성을 보이며, 생체적합성 또한 우수하다.

[5] 한편, 종이, 필름, 섬유, 포장재, 병, 용기 등과 같은 다양한 제품의 사용 수명 및 재활용성을 향상시키기 위해서는 강도와 같은 기계적 물성이나 내수성 및 내유성을 향상시키는 것이 중요하다. 이러한 물성을 향상시키기 위해서 제품의 표면에 코팅층을 형성하는 공정이 사용될 수도 있으나, 코팅층으로 인해 생분해성이나 재활용성이 저하되는 문제가 있다. 따라서, 생분해성 및 생체적합성이 우수하여 친환경적이면서 분산성, 코팅성 및 가공성이 우수한 생분해성 분산액 및 이를 효과적으로 제조할 수 있는 방법의 개발이 필요한 실정이다.

[6] [선행기술문헌]

[7] [특허문헌]

[8] (특허문헌 1) 한국 공개특허 제2012-0103158호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[9] 따라서, 본 발명은 생분해성 및 생체 적합성이 우수하여 친환경적이면서 분산성, 코팅성, 생산성 및 가공성을 향상시킬 수 있는 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액 및 이의 제조 방법을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

[10] 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액은 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 입자를 포함하고, 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 입자의 평균 입경이 0.5 ㎛ 내지 5 ㎛이고, 입도 편차가 ±0.3 ㎛ 이내이다.

[11] 본 발명의 다른 실시예에 따른 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액의 제조 방법은 입자 분산법, 용융 분산법 또는 용매 추출법을 이용하여 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)를 용매에 분산시키는 단계를 포함하고, 분산된 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 입자의 평균 입경이 0.5 ㎛ 내지 5 ㎛이고, 입도 편차가 ±0.3 ㎛ 이내이다.

발명의 효과

[12] 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액의 제조 방법은 입자 분산법, 용융 분산법 또는 용매 추출법을 이용하여 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)를 용매에 분산시키는 단계를 포함함으로써, 우수한 분산성 및 가공성을 갖는 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액을 효과적으로 제조할 수 있다.

[13] 구체적으로, 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액의 제조 방법에 따라 0.5 ㎛ 내지 5 ㎛인 평균 입경 및 ±0.3 ㎛ 이내의 입도 편차를 갖는 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 입자를 포함하는 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액을 제조할 수 있으므로, 분산성, 분산 안정성 및 가공성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[14] 도 1은 실시예 1 내지 10의 단계 (1)에서 준비된 PHA의 사진이다.

[15] 도 2는 실시예 1 내지 10에서 제조된 PHA 분산액의 사진이다.

[16] 도 3은 비교예 1 내지 3에서 제조된 PHA 분산액의 사진이다.

[17] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 생분해성 물품을 나타낸 것이다.

[18] 도 5은 본 발명의 다른 실시예에 따른 생분해성 물품을 나타낸 것이다.

[19] [부호의 설명]

[20] 1: 생분해성 물품

[21] 100: 기재

[22] 200: 생분해성 코팅층

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[23] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다. 본 발명은 이하에서 개시된 내용에 한정되는 것이 아니라 발명의 요지가 변경되지 않는 한, 다양한 형태로 변형될 수 있다.

[24] 본 명세서에 있어서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한, 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[25] 본 명세서에 기재된 구성성분의 양, 반응 조건 등을 나타내는 모든 숫자 및 표현은 특별한 기재가 없는 한 모든 경우에 "약"이라는 용어로써 수식되는 것으로 이해하여야 한다.

[26] 본 명세서에서 하나의 구성요소가 다른 구성요소의 상 또는 하에 형성되는 것으로 기재되는 것은, 하나의 구성요소가 다른 구성요소의 상 또는 하에 직접, 또는 또 다른 구성요소를 개재하여 간접적으로 형성되는 것을 모두 포함한다.

[27] 본 명세서에서 제 1, 제 2, 1차, 2차 등의 용어는 다양한 구성요소를 설명하기 위해 사용되는 것이고, 상기 구성요소들은 상기 용어에 의해 한정되지 않는다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소와 구별하는 목적으로만 사용된다.

[28] 본 명세서에 있어서, 각 구성요소의 "일면" / "타면" 또는 "상" / "하"에 대한 기준은 도면을 기준으로 설명하며, 이들 용어는 구성요소를 구분하기 위한 용어일 뿐, 실제 적용 시 상호 호환될 수 있다.

[29] 또한, 도면에서의 각 구성요소들의 크기는 설명을 위하여 과장될 수 있으며, 실제로 적용되는 크기를 의미하는 것은 아니다. 또한, 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.

[30]

[31] **<u>폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액</u>**

[32] 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액은 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 입자를 포함하고, 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 입자의 평균 입경이 0.5 ㎛ 내지 5 ㎛이고, 입도 편차가 ±0.3 ㎛ 이내이다.

[33] 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액의 고형분 함량은 10 중량% 내지 60 중량%일 수 있다. 예를 들어, 상기 PHA 분산액의 고형분 함량은 10 중량% 내지 60 중량%, 15 중량% 내지 55 중량%, 20 중량% 내지 55 중량%, 25 중량% 내지 50 중량%, 30 중량% 내지 45 중량% 또는 35 중량% 내지 45 중량%일 수 있다.

[34] 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액의 점도는 100 mPa·s 내지

1,000 mPa·s일 수 있다. 예를 들어, 상기 PHA 분산액의 점도는 100 mPa·s 내지 1,000 mPa·s, 100 mPa·s 내지 900 mPa·s, 100 mPa·s 내지 650 mPa·s, 100 mPa·s 내지 650 mPa·s, 105 mPa·s 내지 500 mPa·s, 105 mPa·s 내지 400 mPa·s, 110 mPa·s 내지 350 mPa·s 또는 115 mPa·s 내지 315 mPa·s일 수 있다.

[35] 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액의 헤이즈는 100% 내지 400%일 수 있다. 예를 들어, 상기 PHA 분산액의 헤이즈는 100% 내지 400%, 150% 내지 380%, 180% 내지 360%, 200% 내지 350%, 215% 내지 345%, 233% 내지 338%, 235% 내지 335% 또는 236% 내지 331%일 수 있다.

[36] 또한, 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액의 L*이 40 이상일 수 있고, a* 이 0.44 미만일 수 있고, b*이 6 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 PHA 분산액의 L*은 40 이상, 42 이상, 45 이상, 48 이상, 40 내지 60, 42 내지 58, 45 내지 55 또는 48 내지 55일 수 있고, a*은 0.44 미만, 0.43 이하, 0.42 이하, 0.4 이하, 0.01 이상 내지 0.44 미만, 0.05 내지 0.42 또는 0.08 내지 0.4일 수 있으며, b*은 6 이하, 5.8 이하, 5.6 이하, 3 내지 6, 3.3 내지 5.8, 3.5 내지 5.6 또는 3.7 내지 5.6일 수 있다.

[37] 상기 L*, 상기 a* 및 상기 b*은 국제 표준 컬러 측정 기구(CIE(Commission International d'Eclairage))에 의해 정립된 컬러 체계로서, Color를 L(명도), a(녹색에서 적색의 보색), b(황색에서 청색의 보색)로 표기하여 색상을 표현하며, 분광색차계 CM-5(제조사: 코니카 미놀타)를 이용하여 측정할 수 있다.

[38] 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액의 황색도(Y.I.)는 ASTME313 규격으로 측정될 수 있으며 5 내지 20일 수 있다. 예를 들어, 상기 PHA 분산액의 황색도(Y.I.)는 5 내지 20, 6 내지 18, 7 내지 15, 9 내지 13, 9.1 내지 12.99 또는 9.1 내지 12.95일 수 있다.

[39] PHA 분산액의 헤이즈, L*, a* 및 b*과 같은 색상 특성, 및 황색도가 상기 범위를 만족함으로써, 우수한 색상 특성을 가지며, 황변 방지 효과를 향상시킬 수 있다.

[40] 또한, 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액의 제타 전위(zeta potential)는 -10 mV 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 PHA 분산액의 제타 전위는 -10mV 이하, -15 mV 이하, -20 mV 이하, -25 mV 이하 또는 -30 mV 이하일 수 있고, -150 mV 이상, -125 mV 이상, -100 mV 이상 또는 -80 mV 이상일 수 있다. PHA 분산액의 제타 전위가 상기 범위를 만족함으로써, PHA 분산액 내의 입자간 분산 안정성 및 고함량의 PHA 분산액의 분산성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[41] 제타 전위(또는 동전기적 전위)는 입자를 둘러싼 이온의 전하와 분산액의 전하 사이의 전기 전위 차이를 의미한다. 구체적으로, 입자 주위에 존재하는 액상층에는 두 가지 종류가 있다. 이온이 강한 경계를 이루고 있는 내부 영역(Stem layer: 전자층)과 상대적으로 약하게 결합되어 있는 외부 영역(Defuse)이다. 상기 외부 영역(Defuse)은 이온과 입자가 안정하게 존재하는 이론적인 경계 내의 영역이다. 예를 들어, 입자가 움직이면 내부 영역의 이온은 소정의 경계 내에서 움직인다. 반면, 소정의 경계 밖에 존재하는 이온은 입자와 관계 없이 거대한 분산제처럼 독립적으로 운동하게 된다. 이러한 경계의 전위가

제타 전위이다.

[42] 상기 제타 전위는 제타플러스 제타 전위 분석기(ZetaPlus Zeta Potential Analyzer, 제조사: Brookhaven Instruments), 제타 사이저(제조사: melbourne instrument)등으로부터 측정될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[43] 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액의 pH는 3 내지 11 또는 4 내지 10일 수 있다.

[44] 또한, 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액의 광투과율은 10% 내지 99%일 수 있다. 예를 들어, 상기 PHA 분산액의 광투과율은 상기 PHA 분산액으로부터 형성된 생분해성 코팅층의 광투과율일 수 있으며, 10% 내지 99%, 10% 내지 90%, 15% 내지 95%, 20% 내지 90% 또는 25% 내지 85%일 수 있다.

[45]

[46] 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)

[47] 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)는 기존의 석유로부터 유래된 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(PBAT), 폴리부틸렌 숙시네이트(PBS), 폴리부틸렌 숙시네이트 테레프탈레이트(PBST), 폴리부틸렌 숙시네이트 아디페이트(PBSA)등과 같은 합성 고분자와 유사한 물성을 가지면서, 완전한 생분해성을 보이며, 생체 적합성 또한 우수하다.

[48] 구체적으로, 상기 PHA는 미생물 세포 내에 축적되는 열가소성의 천연 폴리에스터 고분자로서, 생분해성 소재이므로 퇴비화가 가능하고, 유독성 폐기물 발생도 없으면서 최종적으로 이산화탄소, 물 및 유기 폐기물로 분해될 수 있다. 특히, 상기 PHA는 토양 및 해양에서도 생분해될 수 있으므로, 이를 포함하는 분산액 및 이를 이용하여 제조된 생분해성 물품은 환경 친화적인 특성을 가질 수 있다. 따라서, 상기 PHA를 포함하는 분산액 및 이를 이용하여 제조된 생분해성 물품은 생분해성이 우수하고 친환경적이므로 다양한 분야에 활용될 수 있다는 것에 큰 이점이 있다.

[49] 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액은 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 입자를 포함함으로써, 기계적 물성의 저하 없이 생분해성을 향상시킬 수 있다.

[50] 상기 PHA는 살아있는 세포 내에 있는 하나 이상의 단량체 반복단위를 효소 촉매를 이용하여 중합함으로써 형성될 수 있다.

[51] 상기 PHA는 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 공중합체(이하, PHA 공중합체로 표기함)일 수 있으며, 구체적으로 중합체 사슬에 상이한 반복단위들이 불규칙하게(randomly) 분포되어 있는 공중합체일 수 있다.

[52] 상기 PHA에 혼입될 수 있는 반복단위의 예로는, 2-하이드록시부티레이트, 젖산, 글리콜산, 3-하이드록시부티레이트(이하, 3-HB로 표기함), 3-하이드록시프로피오네이트(이하, 3-HP로 표기함), 3-하이드록시발레레이트(이하, 3-HV로 표기함),

3-하이드록시헥사노에이트(이하, 3-HH로 표기함),
3-하이드록시헵타노에이트(이하, 3-HHep로 표기함),
3-하이드록시옥타노에이트(이하, 3-HO로 표기함),
3-하이드록시노나노에이트(이하, 3-HN으로 표기함),
3-하이드록시데카노에이트(이하, 3-HD로 표기함),
3-하이드록시도데카노에이트(이하, 3-HDd로 표기함),
4-하이드록시부티레이트(이하, 4-HB로 표기함), 4-하이드록시발레레이트(이하, 4-HV로 표기함), 5-하이드록시발레레이트(이하, 5-HV로 표기함) 및
6-하이드록시헥사노에이트(이하, 6-HH로 표기함)가 있을 수 있으며, 상기 PHA는 이들로부터 선택된 1종 이상의 반복단위를 함유할 수 있다.

[53] 구체적으로, 상기 PHA는 3-HB, 4-HB, 3-HP, 3-HH. 3-HV, 4-HV, 5-HV 및 6-HH로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 반복단위를 포함할 수 있다.

[54] 더욱 구체적으로, 상기 PHA는 4-HB 반복단위를 포함할 수 있다. 즉, 상기 PHA는 4-HB 반복단위를 포함하는 PHA 공중합체일 수 있다.

[55] 또한, 상기 PHA는 이성질체를 포함할 수 있다. 예컨대, 상기 PHA는 구조 이성질체, 거울상 이성질체 또는 기하 이성질체를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 PHA는 구조 이성질체를 포함할 수 있다.

[56] 또한, 상기 PHA는 4-HB 반복단위를 포함하면서, 상기 4-HB와 상이한 1개의 반복단위를 추가로 포함하거나, 서로 상이한 2개, 3개, 4개, 5개, 6개 또는 그 이상의 반복단위를 추가로 포함하는 PHA 공중합체일 수 있다. 예를 들어, 상기 PHA는 폴리 3-하이드록시부티레이트-co-4-하이드록시부티레이트(이하, 3HB-co-4HB로 표기함)일 수 있다.

[57] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 PHA 공중합체 내에 포함된 상기 4-HB 반복단위의 함량을 조절하는 것이 중요하다.

[58] 구체적으로, 본 발명에서 목적하는 물성을 구현하기 위해서, 특히 토양 및 해양에서의 생분해성을 증진시키고, 기계적 물성의 저하 없이 분산성, 분산 안정성, 저장 안정성, 코팅성, 내수성, 가공성, 생산성 등의 우수한 물성을 구현하기 위해서 상기 PHA 공중합체 내에 포함된 상기 4-HB 반복단위의 함량을 제어하는 것이 매우 중요하다.

[59] 더욱 구체적으로, 상기 PHA 공중합체는 상기 PHA 공중합체 총 중량을 기준으로 4-HB 반복단위를 0.1 중량% 내지 60 중량%로 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 4-HB 반복단위의 함량은 상기 PHA 공중합체 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 60 중량%, 0.1 내지 55 중량%, 0.5 내지 60 중량%, 0.5 내지 55 중량%, 1 중량% 내지 60 중량%, 1 중량% 내지 55 중량%, 1 중량% 내지 50 중량%, 2 중량% 내지 55 중량%, 3 중량% 내지 55 중량%, 3 중량% 내지 50 중량%, 5 중량% 내지 55 중량%, 5 중량% 내지 50 중량%, 10 중량% 내지 55 중량%, 10 중량% 내지 50 중량%, 1 중량% 내지 40 중량%, 1 중량% 내지 30 중량%, 1 중량% 내지 29 중량% 1 중량% 내지 25 중량%, 1 중량% 내지 24중량%, 2 중량% 내지 20

중량%, 2 중량% 내지 23중량%, 3 중량% 내지 20 중량%, 3 중량% 내지 15 중량%, 4 중량% 내지 18 중량%, 5 중량% 내지 15 중량%, 8 중량% 내지 12 중량%, 9 중량% 내지 12 중량%, 15 중량% 내지 55 중량%, 15 중량% 내지 50 중량%, 20 중량% 내지 55 중량%, 20 중량% 내지 50 중량%, 25 중량% 내지 55 중량%, 25 중량% 내지 50 중량%, 35 중량% 내지 60 중량%, 40 중량% 내지 55 중량% 또는 45 중량% 내지 55 중량%일 수 있다.

[60] 4-HB 반복단위의 함량이 상기 범위를 만족함으로써, 토양 및 해양에서의 생분해성을 증진시키고, 기계적 물성의 저하 없이 분산성, 분산 안정성, 저장 안정성, 코팅성, 가공성 및 생산성과 같은 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[61] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 PHA는 결정성이 조절된 PHA 공중합체일 수 있다. 구체적으로, 상기 PHA는 상기 4-HB 반복단위를 적어도 하나 이상 포함하고, 상기 4-HB 반복단위의 함량을 제어함으로써 상기 PHA의 결정성을 조절할 수 있다.

[62] 또한, 상기 PHA는 3-하이드록시부티레이트(3-HB), 4-하이드록시부티레이트(4-HB), 3-하이드록시프로피오네이트(3-HP), 3-하이드록시헥사노에이트(3-HH), 3-하이드록시발레레이트(3-HV), 4-하이드록시발레레이트(4-HV), 5-하이드록시발레레이트(5-HV) 및 6-하이드록시헥사노에이트(6-HH)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 반복단위를 포함하는 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 공중합체일 수 있다.

[63] 구체적으로, 상기 PHA 공중합체는 4-HB 반복단위를 포함하면서, 3-HB 반복단위, 3-HP 반복단위, 3-HH 반복단위, 3-HV 반복단위, 4-HV 반복단위, 5-HV 반복단위 및 6-HH 반복단위로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 반복단위를 추가로 포함할 수 있다. 더욱 구체적으로, 상기 PHA 공중합체는 4-HB 반복단위 및 3-HB 반복단위를 포함할 수 있다.

[64] 예를 들어, 상기 PHA 공중합체는 상기 PHA 공중합체 총 중량을 기준으로 3-HB 반복단위를 20 중량% 이상, 35 중량% 이상, 40 중량% 이상, 50 중량% 이상, 60 중량% 이상, 70 중량% 이상 또는 75 중량% 이상으로 포함할 수 있으며, 99 중량% 이하, 98 중량% 이하, 97 중량% 이하, 96 중량% 이하, 95 중량% 이하, 93 중량% 이하, 91 중량% 이하, 90 중량% 이하, 80 중량% 이하, 70 중량% 이하, 60 중량% 이하 또는 55 중량% 이하로 포함할 수 있다.

[65] 상기 결정성이 조절된 PHA는 분자구조상 비규칙성을 증가시킴으로써 결정성과 비정질성이 조절된 것일 수 있으며, 구체적으로는 단량체의 종류 또는 비율이나 이성질체의 종류 또는 함량을 조절한 것일 수 있다.

[66] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 PHA는 결정성이 서로 다른 2종 이상의 PHA를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 PHA는 결정성이 서로 다른 2종 이상의 PHA를 혼합하여 상기 특정 범위의 4-HB 반복단위의 함량을 갖도록 조절한 것일 수 있다.

[67] 구체적으로, 상기 PHA는 반결정형 PHA인 제 1 PHA를 포함할 수 있다.

[68] 상기 제 1 PHA는 결정성이 조절된 반결정형 PHA(이하, scPHA로 표기함)로서, 4-HB 반복단위를 0.1 중량% 내지 30 중량%로 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 제 1 PHA는 4-HB 반복단위를 0.1 중량% 내지 30 중량%, 0.5 중량% 내지 30 중량%, 1 중량% 내지 30 중량%, 3 중량% 내지 30 중량%, 1 중량% 내지 28 중량%, 1 중량% 내지 25 중량%, 1 중량% 내지 24 중량%, 1 중량% 내지 15 중량%, 2 중량% 내지 25 중량%, 3 중량% 내지 25 중량%, 3 중량% 내지 24 중량%, 5 중량% 내지 24 중량%, 7 중량% 내지 20 중량%, 10 중량% 내지 20 중량%, 15 중량% 내지 25 중량% 또는 15 중량% 내지 24 중량%로 포함할 수 있다.

[69] 상기 제 1 PHA의 유리 전이 온도(Tg)는 -30℃ 내지 80℃, -30℃ 내지 10℃, -25℃ 내지 5℃, -25℃ 내지 0℃, -20℃ 내지 0℃ 또는 -15℃ 내지 0℃일 수 있다. 상기 제 1 PHA의 결정화 온도(Tc)는 70℃ 내지 120℃, 75℃ 내지 120℃ 또는 75℃ 내지 115℃일 수 있으며, 상기 제 1 PHA의 용융 온도(Tm)는 105℃ 내지 165℃, 110℃ 내지 160℃, 115℃ 내지 155℃ 또는 120℃ 내지 150℃일 수 있다.

[70] 상기 제 1 PHA의 중량평균분자량은 10,000 g/mol 내지 1,200,000 g/mol, 50,000 g/mol 내지 1,100,000 g/mol 100,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol, 100,000 g/mol 내지 900,000 g/mol, 200,000 g/mol 내지 800,000 g/mol, 200,000 g/mol 내지 600,000 g/mol 또는 200,000 g/mol 내지 400,000 g/mol일 수 있다.

[71] 또한, 상기 PHA는 결정성이 조절된 비정형 PHA인 제 2 PHA를 포함할 수 있다.

[72] 상기 제 2 PHA는 결정성이 조절된 비정형 PHA(이하, aPHA로 표기함)로서, 4-HB 반복단위를 15 중량% 내지 60 중량%, 15 중량% 내지 55 중량%, 20 중량% 내지 55 중량%, 25 중량% 내지 55 중량%, 30 중량% 내지 55 중량%, 35 중량% 내지 55 중량%, 20 중량% 내지 50 중량%, 25 중량% 내지 50 중량%, 30 중량% 내지 50 중량%, 35 중량% 내지 50 중량% 또는 20 중량% 내지 40 중량%로 포함할 수 있다.

[73] 상기 제 2 PHA의 유리 전이 온도(Tg)는 -45℃ 내지 -10℃, -35℃ 내지 -15℃, -35℃ 내지 -20℃ 또는 -30℃ 내지 -20℃일 수 있다.

[74] 또한, 상기 제 2 PHA의 결정화 온도(Tc)는 측정되지 않거나, 60℃ 내지 120℃, 60℃ 내지 110℃, 70℃ 내지 120℃ 또는 75℃ 내지 115℃일 수 있다. 상기 제 2 PHA의 용융 온도(Tm)는 측정되지 않거나, 100℃ 내지 170℃, 100℃ 내지 160℃, 110℃ 내지 160℃ 또는 120℃ 내지 150℃일 수 있다.

[75] 상기 제 2 PHA의 중량평균분자량은 10,000 g/mol 내지 1,200,000 g/mol, 10,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol, 50,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol, 200,000 g/mol 내지 1,200,000 g/mol, 300,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol, 100,000 g/mol 내지 900,000 g/mol, 500,000 g/mol 내지 900,000 g/mol, 200,000 g/mol 내지 800,000 g/mol 또는 200,000 g/mol 내지 400,000 g/mol일 수 있다.

[76] 상기 제 1 PHA 및 상기 제 2 PHA는 4-HB 반복단위의 함량에 따라 구별될 수 있으며, 상기 유리 전이 온도(Tg), 상기 결정화 온도(Tc) 및 상기 용융 온도(Tm)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 특성을 가질 수 있다. 구체적으로,

상기 제 1 PHA 및 상기 제 2 PHA는 4-HB 반복단위의 함량, 유리 전이 온도(Tg), 결정화 온도(Tg), 용융 온도(Tm) 등에 따라 구별될 수 있다.

[77] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 PHA는 상기 제 1 PHA를 포함하거나, 상기 제 1 PHA 및 상기 제 2 PHA를 모두 포함할 수 있다.

[78] 구체적으로, 상기 PHA가 반결정형 PHA인 제 1 PHA를 포함하거나, 반결정형 PHA인 제 1 PHA 및 비정형 PHA인 제 2 PHA를 모두 포함함으로써, 더욱 구체적으로 상기 제 1 PHA 및 상기 제 2 PHA의 함량을 조절함으로써, 분산성, 분산 안정성, 저장 안정성, 코팅성 및 가공성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[79] 또한, 상기 PHA의 유리 전이 온도(Tg)는 -45℃ 내지 80℃, -35℃ 내지 80℃, -30℃ 내지 80℃, -25℃ 내지 75℃, -20℃ 내지 70℃, -35℃ 내지 5℃, -25℃ 내지 5℃, -35℃ 내지 0℃, -25℃ 내지 0℃, -30℃ 내지 -10℃, -35℃ 내지 -15℃, -35℃ 내지 -20℃, -20℃ 내지 0℃, -15℃ 내지 0℃ 또는 -15℃ 내지 -5℃일 수 있다.

[80] 상기 PHA의 결정화 온도(Tc)는 측정되지 않거나, 60℃ 내지 120℃, 60℃ 내지 110℃, 70℃ 내지 120℃, 75℃ 내지 120℃, 75℃ 내지 115℃, 75℃ 내지 110℃ 또는 90℃ 내지 110℃일 수 있다.

[81] 상기 PHA의 용융 온도(Tm)는 측정되지 않거나, 100℃ 내지 170℃, 105℃ 내지 170℃, 105℃ 내지 165℃, 110℃ 내지 160℃, 115℃ 내지 155℃, 110℃ 내지 150℃, 120℃ 내지 150℃ 또는 120℃ 내지 140℃일 수 있다.

[82] 또한, 상기 PHA의 중량평균분자량은 10,000 g/mol 내지 1,200,000 g/mol일 수 있다. 예를 들어, 상기 PHA의 중량평균분자량은 50,000 g/mol 내지 1,200,000 g/mol, 100,000 g/mol 내지 1,200,000 g/mol, 50,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol, 100,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol, 200,000 g/mol 내지 1,200,000 g/mol, 250,000 g/mol 내지 1,150,000 g/mol, 300,000 g/mol 내지 1,100,000 g/mol, 350,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol, 350,000 g/mol 내지 950,000 g/mol, 100,000 g/mol 내지 900,000 g/mol, 200,000 g/mol 내지 800,000 g/mol, 200,000 g/mol 내지 700,000 g/mol, 250,000 g/mol 내지 650,000 g/mol, 200,000 g/mol 내지 400,000 g/mol, 300,000 g/mol 내지 800,000 g/mol, 300,000 g/mol 내지 600,000 g/mol, 500,000 g/mol 내지 1,200,000 g/mol, 500,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol 550,000 g/mol 내지 1,050,000 g/mol, 550,000 g/mol 내지 900,000 g/mol, 600,000 g/mol 내지 900,000 g/mol 또는 500,000 g/mol 내지 900,000 g/mol일 수 있다.

[83] 시차 주사 열용량 분석법(DSC, Differential Scanning Calorimeter)에 의해 측정된 상기 PHA의 결정화도는 90% 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 PHA의 결정화도는 시차 주사 열용량 분석법에 의해 측정된 것일 수 있고, 90% 이하, 85% 이하, 80% 이하, 75% 이하 또는 70% 이하일 수 있다.

[84] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 PHA 분산액은 PHA 입자를 포함한다. 구체적으로, 상기 PHA 분산액은 상기 PHA로부터 얻어진 PHA 입자를 포함할 수 있다.

[85] 상기 PHA 입자의 평균 입경은 0.5 ㎛ 내지 5 ㎛일 수 있다. 예를 들어, 상기 PHA

입자의 평균 입경은 0.5 ㎛ 내지 5 ㎛, 0.5 ㎛ 내지 4.5 ㎛, 0.7 ㎛ 내지 4 ㎛, 1 ㎛ 내지 3.5 ㎛ 또는 1.2 ㎛ 내지 3.5 ㎛일 수 있다.

[86] 또한, 상기 PHA 입자의 입도 편차는 ±0.3 ㎛ 이내일 수 있다. 예를 들어, 상기 PHA 입자의 입도 편차는 ±0.2 ㎛ 이내, ±0.15 ㎛ 이내, ±0.1 ㎛ 이내 또는 ±0.05 ㎛ 이내일 수 있다.

[87] 상기 PHA 입자의 평균 입경 및 입도 편차는 나노입도분석기(ex. Zetasizer Nano ZS)로 측정될 수 있다. 구체적으로, 상기 PHA 입자에 대하여, Zetasizer Nano ZS(제조사: Marven)를 이용하여 25℃의 온도 및 175°의 측정앵글각도에서 동적 광산란(DLS)의 원리를 통해 평균 입경 및 입도 편차를 측정했다. 이때, 0.5의 신뢰구간에서의 다분산지수(polydispersity index, PDI)를 통해 도출된 피크(peak)의 값을 입경으로 측정하였다.

[88] 상기 PHA의 다분산지수(polydispersity index, PDI)는 3 미만일 수 있다. 예를 들어, 상기 PHA의 다분산지수는 3 미만, 2.8 이하, 2.5 이하, 2.5 미만, 2.1 이하 또는 2 이하일 수 있다.

[89] PHA의 평균 입경, 입도 편차 및 다분산지수가 상기 범위를 만족함으로써, 분산성, 분산 안정성, 저장 안정성, 코팅성 및 가공성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[90] 또한, 상기 PHA는 기계적인 방법 또는 물리적인 방법을 이용한 세포 파쇄(cell disruption)에 의해 수득된 것이거나, 비기계적인 방법 또는 화학적인 방법을 이용한 세포 파쇄(cell disruption)에 의해 수득된 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 PHA는 미생물 세포 내에 축적되는 열가소성의 천연 폴리에스테르 고분자로서 평균 입경이 비교적 큰 편이므로, 분산성, 코팅성 및 가공성을 향상시키기 위해서 파쇄하는 공정을 통해 수득된 것일 수 있다.

[91] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 PHA 분산액은 생분해성 고분자를 추가로 포함할 수 있다.

[92] 구체적으로, 상기 생분해성 고분자는 폴리락트산(PLA), 폴리부틸렌아디페이트 테레프탈레이트(PBAT), 폴리부틸렌숙시네이트(PBS), 열가소성 전분(TPS), 폴리부틸렌숙시네이트테레프탈레이트(PBST), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌숙시네이트아디페이트(PBSA), 폴리부틸렌아디페이트(PBA), 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌(PE) 및 폴리카프로락톤(PCL)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. PHA 분산액이 상기 생분해성 고분자를 추가로 포함함으로써, 기계적 물성과 같은 특성을 조절하는데 더욱 유리할 수 있다.

[93] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 PHA 분산액은 계면활성제를 포함할 수 있다. 상기 PHA 분산액이 계면활성제를 포함함으로써, 분산성, 분산 안정성, 저장 안정성, 코팅성 및 가공성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[94] 구체적으로, 상기 계면활성제는 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제, 인산계 계면활성제, 지방산계 계면활성제, 아크릴계 계면활성제, 우레탄계 계면활성제, 에폭시계 계면활성제 및 비이온성 계면활성제로 이루어진

군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 카르복실산, 아민, 이소시아네이트 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 고분자 계면활성제일 수 있다.

[95] 예를 들어, 상기 계면활성제는 폴리비닐알코올, 나트륨도데실벤젠 설포네이트, 폴리비닐피롤리돈, 메틸폴리에틸렌알킬 에테르, 알킬벤젠 설포네이트, 노닐페놀에테르 설페이트, 나트륨라우릴 설페이트, 리튬도데실 설페이트, 알킬 포스페이트, 글리세릴 에스테르 및 폴리프로필렌글리콜 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[96] 상기 PHA 분산액은 고형분 기준으로 상기 PHA 분산액 총 중량 대비 상기 계면활성제를 0.01 중량% 내지 10 중량%로 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 계면활성제의 함량은 고형분 기준으로 상기 PHA 분산액 총 중량 대비 0.01 중량% 내지 10 중량%, 0.01 중량% 내지 8 중량%, 0.05중량% 내지 5 중량%, 0.07 중량% 내지 3.5 중량%, 0.1 중량% 내지 5 중량%, 1 중량% 내지 5 중량%, 1.5 중량% 내지 5 중량%, 0.1 중량% 내지 2.5 중량% 또는 0.01 중량% 내지 3 중량%일 수 있다.

[97] 상기 PHA 분산액은 종래에 비하여 적은 양의 계면활성제를 포함함에도 불구하고 우수한 분산성, 분산 안정성, 저장 안정성, 코팅성 및 가공성을 갖는다.

[98] 상기 PHA 분산액은 레올로지 조절제, 산화방지제, 안정화제, 항균제, 소포제, 방부제 및 pH 조절제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.

[99] 상기 레올로지 조절제는 검류, 점토 광물, 섬유소 유도체, 셀룰로오스계 조절제, 아크릴계 조절제 및 우레탄계 조절제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 레올로지 조절제는 검류, 점토 광물 또는 셀룰로오스계 조절제 1종일 수 있고, 검류와 점토 광물 또는 검류와 셀룰로오스계 조절제와 같이 2종의 혼합물일 수 있다.

[100] 상기 검류는 잔탄검, 구아검, 젤란검, 로커스트검, 산탄검, 아라비아검, 카라기난, 카라야검, 가티검, 타라검, 타마린드검 및 트라가칸스검으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 상기 점토 광물은 벤토나이트, 스멕타이트, 에터펄자이트, 몬모릴로나이트, 카올리나이트, 세리사이트 및 일라이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[101] 상기 섬유소 유도체는 카제인, 카제인나트륨 및 알긴산나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 상기 셀룰로오스계 조절제는 메틸 셀룰로오스, 하이드록시프로필 셀룰로오스 및 메틸하이드록시프로필 셀룰로오스로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[102] 또한, 상기 레올로지 조절제는 가지형, 직선형, 판형, 비정형, 구형 또는 로드형의 형상을 가질 수 있다. 상기 레올로지 조절제가 상기와 같은 형상을 가짐으로써, 코팅성, 가공성 및 생산성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[103] 상기 레올로지 조절제는 고형분 기준으로 상기 PHA 분산액의 총 중량 대비

0.01 중량% 내지 20 중량%, 0.01 중량% 내지 15 중량%, 0.01 중량% 내지 12 중량%, 0.01 중량% 내지 10중량%, 0.01 중량% 내지 8 중량%, 0.01 중량% 내지 5 중량%, 0.01 중량% 내지 4 중량%, 0.01 중량% 내지 3 중량%, 0.02 중량% 내지 2 중량%, 0.02 중량% 내지 1.5 중량% 또는 0.03 중량% 내지 1 중량%로 포함될 수 있다.

[104] 상기 산화방지제는 오존이나 산소에 분해되는 것을 방지하거나 보관 시 산화를 방지하고, 물성 저하를 방지하기 위한 첨가제이다. 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한, 통상적으로 사용되는 산화방지제를 사용할 수 있다.

[105] 구체적으로, 상기 산화방지제는 힌더드 페놀계 산화 방지제 및 포스파이트계(인계) 산화 방지제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[106] 예를 들어, 상기 힌더드 페놀계 산화 방지제는
4,4'-메틸렌-비스(2,6-디-t-부틸페놀),
옥타데실-3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 펜타에리트리톨 테트라키스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트) 및
3,9-비스[2-[3-(3-tert-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시]-1,1-디메틸에틸]-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[107] 또한, 상기 포스파이트계(인계) 산화 방지제는
트리스-(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트,
비스-(2,4-디-t-부틸페닐)펜타에리트리톨-디포스파이트,
비스-(2,6-디-t-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨-디포스파이트,
디스테아릴-펜타에리트리톨-디포스파이트,
[비스(2,4-디-t-부틸-5-메틸페녹시)포스피노]비페닐 및
N,N-비스[2-[[2,4,8,10-테트라키스(1,1-디메틸에틸)디벤조[d,f][1,3,2]디옥시포스페핀-6-일]옥시]-에틸]에탄아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[108] 상기 산화방지제는 고형분 기준으로 상기 PHA 분산액의 총 중량 대비 0.01 중량% 내지 20 중량%, 0.01 중량% 내지 15 중량%, 0.01 중량% 내지 12 중량%, 0.01 중량% 내지 10 중량%, 0.01 중량% 내지 8 중량%, 0.01 중량% 내지 5 중량%, 0.2 중량% 내지 4.5 중량%, 0.2 중량% 내지 4 중량% 또는 0.5 중량% 내지 3 중량%로 포함될 수 있다.

[109] 상기 안정화제는 산화 및 열로부터 보호하고, 색상 변화를 방지하기 위한 첨가제이다. 상기 안정화제는 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한, 통상적으로 사용되는 안정화제를 사용할 수 있다.

[110] 구체적으로, 상기 안정화제는 트리메틸포스페이트, 트리페닐포스페이트, 트리메틸포스핀, 인산 및 아인산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[111] 상기 안정화제는 고형분 기준으로 상기 PHA 분산액의 총 중량 대비 0.01 중량% 내지 20 중량%, 0.01 중량% 내지 15 중량%, 0.01 중량% 내지 12 중량%, 0.01 중량% 내지 10 중량%, 0.01 중량% 내지 8 중량%, 0.01 중량% 내지 5 중량%, 0.2 중량% 내지 4.5 중량%, 0.2 중량% 내지 4 중량% 또는 0.5 중량% 내지 3 중량%로 포함될 수 있다.

[112] 상기 항균제는 유기산, 박테리오신 및 칼슘제제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 천연 항균제나 콜로이드 또는 은과 같은 원소를 포함하는 화합물일 수 있고, 폴리라이신, 벤지소치아졸리논, 식초분말, 키토올리고당, 과산화수소, 에틸렌다이아민테트라 아세트산, 소르빈산 칼륨, 솔빈산, 프로피온산, 프로피온산 칼륨, 안식향산 나트륨, 1,2-헥산디올 및 1,2-옥탄디올으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[113] 상기 항균제는 고형분 기준으로 상기 PHA 분산액의 총 중량 대비 0.01 중량% 내지 5 중량%, 0.01 중량% 내지 3 중량%, 0.01 중량% 내지 1 중량%, 0.1 중량% 내지 1 중량%, 0.2 중량% 내지 1 중량% 또는 0.3 중량% 내지 1 중량%로 포함될 수 있다.

[114] 또한, 상기 소포제는 거품생성을 방지하거나 감소시키기 위한 첨가제이다. 상기 소포제는 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한, 통상적으로 사용되는 소포제를 사용할 수 있다.

[115] 예를 들어, 상기 소포제는 알코올계 소포제, 극성 화합물계 소포제, 무기입자계 소포제 및 실리콘계 소포제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 에틸알코올, 2-에틸헥산올, 폴리실록산, 디메틸폴리실록산, 실리콘 페이스트, 실리콘 에멀젼, 실리콘 처리 분말, 불소실리콘, 디스테아린산, 에틸렌클리콜 및 천연왁스로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상 일 수 있다.

[116] 상기 소포제는 고형분 기준으로 상기 PHA 분산액의 총 중량 대비 0.0001 중량% 내지 5 중량%, 0.0001 중량% 내지 3 중량%, 0.0001 중량% 내지 1 중량%, 0.001 중량% 내지 1 중량% 또는 0.001 중량% 내지 0.5 중량%로 포함될 수 있다.

[117] 또한, 상기 방부제는 캄프리나 상수리 나무로부터 추출된 하이드록시아세토페논(hydroxyacetophenone), 병풀 추출물(centella asiatica extract), 1,2-헥산디올 및 1,3-부탄디올로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 천연 방부제일 수 있고, 벤지소치아졸리논(1,2-benzisothiazolin-3-one) 및 포타슘벤조에이트(potassuim benzoate)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 방부제일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[118] 상기 방부제는 고형분 기준으로 상기 PHA 분산액의 총 중량 대비 0.01 중량% 내지 20 중량%, 0.01 중량% 내지 15 중량%, 0.01 중량% 내지 12 중량%, 0.01 중량% 내지 10 중량%, 0.01 중량% 내지 8 중량%, 0.01 중량% 내지 5 중량%, 0.2 중량% 내지 4.5 중량%, 0.2 중량% 내지 4 중량% 또는 0.5 중량% 내지 3 중량%로 포함될 수 있다.

[119] 또한, 상기 pH 조절제는 용액에 첨가되어 pH를 조절하는 물질을 의미하며,

pH를 감소시키는 pH 감소제 및 pH를 증가시키는 pH 증가제 모두 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 pH 감소제는 황산, 염산 등과 같은 강산성 물질이거나, 암모늄 염 수용액일 수 있고, 상기 pH 증가제는 암모니아수, 수산화나트륨, 수산화리튬, 수산화칼륨 등과 같은 염기성 물질이거나 아세테이트 염 수용액일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[120] 예를 들어, 상기 pH 증가제는 초산, 젖산, 염산, 인산, 수산화나트륨, 구연산, 사과산, 푸마르산, 인산칼륨, 탄산수소 나트륨 및 인산나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상 일 수 있다.

[121] 상기 pH 조절제는 고형분 기준으로 상기 PHA 분산액의 총 중량 대비 0.01 중량% 내지 20 중량%, 0.01 중량% 내지 15 중량%, 0.01 중량% 내지 12 중량%, 0.01 중량% 내지 10 중량%, 0.01 중량% 내지 8 중량%, 0.01 중량% 내지 5 중량%, 0.2 중량% 내지 4.5 중량%, 0.2 중량% 내지 4 중량% 또는 0.5 중량% 내지 3 중량%로 포함될 수 있다.

[122]

[123] **<u>폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액의 제조 방법</u>**

[124] 본 발명의 다른 실시예에 따른 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액의 제조 방법은 입자 분산법, 용융 분산법 또는 용매 추출법을 이용하여 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)를 용매에 분산시키는 단계를 포함하고, 분산된 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 입자의 평균 입경이 0.5 ㎛ 내지 5 ㎛이고, 입도 편차가 ±0.3 ㎛ 이내이다.

[125] 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)은 기계적인 또는 물리적인 방법을 이용한 세포 파쇄(cell disruption)에 의해 수득된 것일 수 있다. 또는, 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)은 비기계적인 또는 화학적인 방법을 이용한 세포 파쇄에 의해 수득된 것일 수 있다.

[126] 상기 기계적인 또는 물리적인 방법을 이용한 세포 파쇄의 경우, 상기 비기계적인 또는 화학적인 방법을 이용한 세포 파쇄에 비하여 파쇄된 PHA의 평균 입경이 크므로, 분산성이 좀 더 낮다. 그러나, 본 발명에 따른 PHA 분산액의 제조 방법은 기계적인 또는 물리적인 방법을 이용한 세포 파쇄를 수행하더라도 우수한 분산성을 가질 수 있다.

[127] 또한, 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액의 제조 방법은 교반기(agitator), 균질기(homogenizer), 고압균질기, 고압분산기(microfluidizer) 및 콜로이드밀(colloid mill)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 장치로 수행되거나, 고전단력(high shear), 초음파 유화(ultra sonicator), 멤브레인 유화(membrane emulsification)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 방법으로 수행될 수 있다.

[128]

[129] <u>입자 분산법</u>

[130] 본 발명의 일 실시예에 따른 또 다른 PHA 분산액의 제조 방법은 (1-1) 물리적인

또는 화학적인 방법을 이용한 세포 파쇄에 의해 수득된 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)를 준비하는 단계; 및 (1-2) 입자 분산법을 이용하여 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)를 용매에 분산시키는 단계를 포함할 수 있다.

[131] 먼저, 물리적인 또는 화학적인 방법을 이용한 세포 파쇄에 의해 수득된 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)를 준비할 수 있다(단계 (1-1)).

[132] 상기 세포 파쇄 및 PHA에 대한 설명은 전술한 바와 같다.

[133] 또한, 상기 단계 (1-1)에서 제조된 PHA는 미립자 형태일 수 있다. 구체적으로, 상기 단계 (1-1)에서 물리적인 또는 화학적인 방법을 이용한 세포 파쇄에 의해 수득된 PHA는 미립자 형태의 분말일 수 있다.

[134] 이후, 입자 분산법을 이용하여 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)를 용매에 분산시킬 수 있다(단계 (1-2)).

[135] 구체적으로, 상기 단계 (1-2)는 상기 단계 (1-1)에서 준비된 PHA에 상기 계면활성제를 투입하는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 단계 (1-2)는 고형분 기준으로 상기 PHA 분산액 총 중량 대비 계면활성제를 0.01 중량% 내지 10 중량%, 0.01 중량% 내지 8 중량%, 0.05중량% 내지 5 중량%, 0.07 중량% 내지 3.5 중량%, 0.1 중량% 내지 5 중량%, 1 중량% 내지 5 중량%, 1.5 중량% 내지 5 중량%, 0.1 중량% 내지 2.5 중량% 또는 0.01 중량% 내지 3 중량%로 투입하는 단계를 포함할 수 있다.

[136] 상기 계면활성제는 상기 계면활성제는 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제, 인산계 계면활성제, 지방산계 계면활성제, 아크릴계 계면활성제, 우레탄계 계면활성제, 에폭시계 계면활성제 및 비이온성 계면활성제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 카르복실산, 아민, 이소시아네이트 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 고분자 계면활성제일 수 있다.

[137] 예를 들어, 상기 계면활성제는 폴리비닐알코올, 나트륨도데실벤젠 설포네이트, 폴리비닐피롤리돈, 메틸폴리에틸렌알킬 에테르, 알킬벤젠 설포네이트, 노닐페놀에테르 설페이트, 나트륨라우릴 설페이트, 리튬도데실 설페이트, 알킬 포스페이트, 글리세릴 에스테르, 폴리프로필렌글리콜 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 입자 분산법의 경우, 폴리비닐알코올 계면활성제가 용해도가 높으면서 반응 속도가 빠르고, 유해성을 낮출 수 있으며, 생산성 및 가공성을 향상시킬 수 있는 점에서 바람직할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[138] 또한, 상기 분산 단계는 균질기(homogenizer)를 이용하여 최대 분당 회전 속도(rpm) 대비 60% 내지 80% 속도로 20분 내지 60분 동안 고속 분산 처리하여 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 분산 단계는 균질기(homogenizer)를 이용하여 최대 분당 회전 속도(rpm) 대비 60% 내지 80%, 65% 내지 75% 또는 60% 내지 70%의 속도로 20분 내지 60분, 25분 내지 55분, 25분 내지 45분 또는 25분 내지

40분 동안 고속 분산 처리하여 수행될 수 있다.

[139] 또는, 상기 분산 단계는 20 Hz 이상의 에너지량으로 1시간 이하의 시간 동안 초음파 처리하여 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 분산 단계는 20 Hz 이상, 25 Hz 이상, 30 Hz 이상, 40 Hz 이상 또는 50 Hz 이상의 에너지량으로 1시간 이하, 55분 이하, 50분 이하 또는 45분 이하의 시간 동안 초음파 처리하여 수행되거나, 5분 이상, 10분 이상, 15분 이상 또는 20분 이상의 시간 동안 초음파 처리하여 수행될 수 있다.

[140] 상기 분산 단계가 상기 조건 하에서 수행됨으로써, 분산성, 분산 안정성, 저장 안정성, 코팅성 및 가공성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[141] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 분산 단계는 1차 분산 처리하는 단계; 및 2차 분산 처리하는 단계를 포함할 수 있다.

[142] 구체적으로, 상기 분산 단계는 상기 1차 분산 처리된 1차 수계 분산액을 여과, 세척 및 2차 분산 처리하여 수행될 수 있다.

[143] 더욱 구체적으로, 상기 분산 단계는 상기 단계 (1-1)에서 물리적인 방법을 이용한 세포 파쇄에 의해 수득된 PHA, 상기 PHA와 계면활성제의 혼합물, 또는 상기 PHA, 계면활성제 및 용매의 혼합물을 1차 분산 처리하여 1차 수계 분산액을 제조하고, 상기 1차 수계 분산액을 여과 및 세척한 다음 용매를 추가로 투입한 후, 2차 분산 처리하여 PHA 분산액을 제조할 수 있다.

[144] 상기 여과 단계는 종이, 직포, 부직포, 스크린, 고분자막 또는 웨지 와이어와 같은 여과재를 이용하여 수행될 수 있고, 흡인여과기, 가압여과기, 막분리기, 진공여과기, 감압진공여과기, 공업적 필터프레스, 튜브프레스, 플레이트 프레스, 게이지 프레스, 벨트 프레스, 스크루 프레스, 원판 프레스, 압착 기능 프레스 또는 원심분리기를 이용하여 수행될 수 있다.

[145] 상기 세척 단계는 용매를 이용하여 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 세척 단계에 사용되는 용매는 물, 증류수 또는 친수성 용매이거나, 물 또는 증류수와 친수성 용매의 혼합물일 수 있다. 예를 들어, 상기 친수성 용매는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, n-아밀알콜, 이소아밀알콜, sec-아밀알콜, tert-아밀알콜, 1-에틸-1-프로판올, 2-메틸-1-부탄올, n-헥산올 및 시클로헥산올로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[146] 또한, 상기 여과 및 세척된 1차 수계 분산액에 투입되는 용매는 물, 증류수 또는 친수성 용매일 수 있다. 예를 들어, 상기 1차 수계 분산액에 투입되는 용매는 상기 세척 단계에 사용되는 용매와 같을 수 있다.

[147] 상기 1차 및 2차 분산 단계는 균질기(homogenizer)를 이용하여 최대 분당 회전 속도(rpm) 대비 60% 내지 80% 속도로 20분 내지 60분 동안 분산 처리하여 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 1차 및 2차 분산 단계는 각각 균질기(homogenizer)를 이용하여 최대 분당 회전 속도(rpm) 대비 60% 내지 80%, 65% 내지 75% 또는 60% 내지 70%의 속도로 20분 내지 60분, 25분 내지 55분, 25분 내지 45분 또는 25분

내지 40분 동안 분산 처리하여 수행될 수 있다.

[148] 또한, 상기 분산 단계는 화학적인 방법을 이용한 세포 파쇄에 의해 수득된 PHA를 분산 처리하여 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 분산 단계는 상기 단계 (1-1)에서 화학적인 방법을 이용한 세포 파쇄에 의해 수득된 PHA, 상기 PHA와 계면활성제의 혼합물, 또는 상기 PHA, 계면활성제 및 용매의 혼합물을 분산 처리하여 PHA 분산액을 제조할 수 있다.

[149] 더욱 구체적으로, 상기 단계 (1-1)에서 기계적인 또는 물리적인 방법을 이용한 세포 파쇄에 의해 수득된 PHA의 평균 입경은, 비기계적인 또는 화학적인 방법을 이용한 세포파쇄에 의해 수득된 PHA의 평균 입경 보다 커서 분산성이 좀 더 낮으므로, 여과, 세척 및 2차 분산 처리가 추가로 수행되는 것이 바람직할 수 있다. 그러나, 단계 (1-1)에서 비기계적인 또는 화학적인 방법을 이용한 세포 파쇄에 의해 수득된 PHA의 평균 입경은 비교적 작아서 분산성이 좀 더 높으므로, 여과, 세척 및 2차 분산 단계를 선택적으로 추가 수행할 수 있다.

[150]

[151] <u>용융 분산법</u>

[152] 본 발명의 일 실시예에 따른 또 다른 PHA 분산액의 제조 방법은 (2-1) 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)를 준비하는 단계; 및 (2-2) 용융 분산법을 이용하여 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)를 용매에 분산시키는 단계를 포함할 수 있다.

[153] 먼저, 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)를 준비할 수 있다(단계 (2-1)).

[154] 상기 PHA에 대한 설명은 전술한 바와 같다.

[155] 상기 용융 분산법은 상기 입자 분산법과는 달리, 단계 (2-1)에서 준비된 PHA가 비기계적인 또는 화학적인 방법을 이용한 세포 파쇄에 의해 수득된 PHA가 아닐 수 있다. 구체적으로, 용융 분산법은 PHA를 용융시키는 단계를 포함하므로, 비기계적인 또는 화학적인 방법을 이용한 세포 파쇄에 의해 수득된 PHA 보다 평균 입경이 비교적 큰, 기계적인 또는 물리적인 방법을 이용한 세포 파쇄에 의해 수득된 PHA를 사용하더라도 분산성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[156] 예를 들어, 단계 (2-1)에서 기계적인 또는 물리적인 방법을 이용한 세포 파쇄에 의해 수득된 PHA가 그래뉼, 펠릿 등과 같이 평균 입경이 큰 형태이더라도 분산성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[157] 이후, 용융 분산법을 이용하여 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)를 용매에 분산시킬 수 있다(단계 (2-2)).

[158] 구체적으로, 상기 분산 단계는 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)를 용융시키는 단계; 상기 용융된 폴리하이드록시알카노에이트를 계면활성제와 혼합하는 단계; 및 용매 내에서 고압 분산시키는 단계를 포함할 수 있다.

[159] 더욱 구체적으로, 상기 단계 (2-1)에서 준비된 PHA를 용융시킨 후, 상기 용융물 또는 상기 용융물과 계면활성제의 혼합물을 1차 분산 처리하여 1차 수계 분산액을 제조하고, 상기 1차 수계 분산액을 용매 내에서 2차 고압 분산 처리

하여 PHA 분산액을 제조할 수 있다.

[160] 상기 용융 단계는 100℃ 내지 220℃에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 용융 단계는 100℃ 내지 220℃, 110℃ 내지 200℃, 120℃ 내지 170℃ 또는 130℃ 내지 160℃에서 수행될 수 있다.

[161] 또한, 상기 용융물과 혼합되는 계면활성제의 함량은 고형분 기준으로 상기 PHA 분산액 총 중량 대비 0.01 중량% 내지 10 중량%, 0.01 중량% 내지 8 중량%, 0.05중량% 내지 5 중량%, 0.07 중량% 내지 3.5 중량%, 0.1 중량% 내지 5 중량%, 1 중량% 내지 5 중량%, 1.5 중량% 내지 5 중량%, 0.1 중량% 내지 2.5 중량% 또는 0.01 중량% 내지 3 중량%일 수 있다.

[162] 구체적으로, 상기 계면활성제는 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제, 인산계 계면활성제, 지방산계 계면활성제, 아크릴계 계면활성제, 우레탄계 계면활성제, 에폭시계 계면활성제 및 비이온성 계면활성제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 카르복실산, 아민, 이소시아네이트 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 고분자 계면활성제일 수 있다.

[163] 예를 들어, 상기 계면활성제는 폴리비닐알코올, 나트륨도데실벤젠 설포네이트, 폴리비닐피롤리돈, 메틸폴리에틸렌알킬 에테르, 알킬벤젠 설포네이트, 노닐페놀에테르 설페이트, 나트륨라우릴 설페이트, 리튬도데실 설페이트, 알킬 포스페이트, 글리세릴 에스테르, 폴리프로필렌글리콜 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 용융 분산법의 경우, 나트륨도데실벤젠 설포네이트 계면활성제가 효율적인 코어셸을 형성할 수 있고, 제타 전위를 바람직한 범위로 제어할 수 있는 점에서 바람직할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[164] 상기 1차 분산 처리는 균질기(homogenizer)를 이용하여 최대 분당 회전 속도(rpm) 대비 60% 내지 80% 속도로 20분 내지 60분 동안 분산 처리하여 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 1차 분산 단계는 각각 균질기(homogenizer)를 이용하여 최대 분당 회전 속도(rpm) 대비 60% 내지 80%, 65% 내지 75% 또는 60% 내지 70%의 속도로 20분 내지 60분, 25분 내지 55분, 25분 내지 45분 또는 25분 내지 40분 동안 분산 처리하여 수행될 수 있다.

[165] 또한, 상기 2차 고압 분산 처리는 균질기(homogenizer)를 이용하여 최대 분당 회전 속도(rpm) 대비 60% 내지 80% 속도로 20분 내지 60분 동안 고압 분산 처리하여 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 2차 고압 분산 단계는 각각 균질기(homogenizer)를 이용하여 최대 분당 회전 속도(rpm) 대비 60% 내지 80%, 65% 내지 75% 또는 60% 내지 70%의 속도로 20분 내지 60분, 25분 내지 55분, 25분 내지 45분 또는 25분 내지 40분 동안 고압 분산 처리하여 수행될 수 있다.

[166] 상기 2차 고압 분산 처리에서 사용되는 용매는 물, 증류수 또는 친수성 용매일 수 있다. 구체적으로, 상기 용매는 물, 증류수 또는 친수성 용매이거나, 물 또는 증류수와 친수성 용매의 혼합물일 수 있다. 예를 들어, 상기 친수성 용매는

메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, n-아밀알콜, 이소아밀알콜, sec-아밀알콜, tert-아밀알콜, 1-에틸-1-프로판올, 2-메틸-1-부탄올, n-헥산올 및 시클로헥산올로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[167]

[168] 용매 추출법

[169] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 PHA 분산액의 제조 방법은 (3-1) 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)를 준비하는 단계; 및 (3-2) 용매 추출법을 이용하여 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)를 용매에 분산시키는 단계를 포함할 수 있다.

[170] 먼저, 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)를 준비할 수 있다(단계 (3-1)).

[171] 상기 PHA에 대한 설명은 전술한 바와 같다.

[172] 상기 용매 추출법은 상기 입자 분산법과는 달리, 단계 (3-1)에서 준비된 PHA가 비기계적인 또는 화학적인 방법을 이용한 세포 파쇄에 의해 수득된 PHA가 아닐 수 있다. 구체적으로, 용매 추출법은 PHA를 특정 제 1 용매를 사용하여 제 1 용액을 제조하는 단계를 포함하므로, 비기계적인 또는 화학적인 방법을 이용한 세포 파쇄에 의해 수득된 PHA 보다 평균 입경이 비교적 큰, 기계적인 또는 물리적인 방법을 이용한 세포 파쇄에 의해 수득된 PHA를 사용하더라도 분산성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[173] 예를 들어, 단계 (3-1)에서 기계적인 또는 물리적인 방법을 이용한 세포 파쇄에 의해 수득된 PHA가 그래뉼, 펠릿 등과 같이 평균 입경이 큰 형태이더라도 분산성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[174] 이후, 용매 추출법을 이용하여 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)를 용매에 분산시킬 수 있다(단계 (3-2)).

[175] 구체적으로, 상기 분산 단계는, 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)를 제 1 용매와 혼합하여 제 1 용액을 제조하는 단계; 계면활성제를 제 2 용매와 혼합하여 제 2 용액을 제조하는 단계; 상기 제 1 용액 및 상기 제 2 용액을 혼합하는 단계; 및 상기 혼합물을 초음파 분산 처리하는 단계를 포함할 수 있다.

[176] 상기 제 1 용매는 클로로포름, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 아이소부틸 아세테이트, 아밀 아세테이트, 아이소아밀 아세테이트, 프로필 프로피오네이트, 부틸 프로피오네이트, 아이소부틸 프로피오네이트, 에틸 부티레이트, 아이소부틸 아이소부티레이트, 디클로로메탄, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭시드, N-메틸피롤리돈, 메틸에틸케톤, 메틸렌클로라이드, 테트라하이드로퓨란, 톨루엔 및 아세톤으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[177] PHA와의 용해도가 높은 용매를 제 1 용매로 사용함으로써, 분산성을 향상시킬 수 있다. PHA와의 용해도가 높은 점에서 클로로포름이 바람직할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[178] 상기 제 1 용액 제조 단계에서 상기 PHA에 대한 상기 제 1 용매의 중량비는 1 : 9, 1.5 : 8.5, 2 : 8 또는 3 : 7일 수 있다.

[179] 상기 제 2 용매는 물, 증류수 또는 친수성 용매일 수 있다. 구체적으로, 상기 용매는 물, 증류수 또는 친수성 용매이거나, 물 또는 증류수와 친수성 용매의 혼합물일 수 있다. 예를 들어, 상기 친수성 용매는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, n-아밀알콜, 이소아밀알콜, sec-아밀알콜, tert-아밀알콜, 1-에틸-1-프로판올, 2-메틸-1-부탄올, n-헥산올 및 시클로헥산올로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[180] 상기 제 2 용액의 제조 단계에서 혼합되는 계면활성제의 함량은 고형분 기준으로 상기 PHA 분산액 총 중량 대비 0.01 중량% 내지 10 중량%, 0.01 중량% 내지 8 중량%, 0.05중량% 내지 5 중량%, 0.07 중량% 내지 3.5 중량%, 0.1 중량% 내지 5 중량%, 1 중량% 내지 5 중량%, 1.5 중량% 내지 5 중량%, 0.1 중량% 내지 2.5 중량% 또는 0.01 중량% 내지 3 중량%일 수 있다.

[181] 구체적으로, 상기 계면활성제는 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제, 인산계 계면활성제, 지방산계 계면활성제, 아크릴계 계면활성제, 우레탄계 계면활성제, 에폭시계 계면활성제 및 비이온성 계면활성제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 카르복실산, 아민, 이소시아네이트 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 고분자 계면활성제일 수 있다.

[182] 예를 들어, 상기 계면활성제는 폴리비닐알코올, 나트륨도데실벤젠 설포네이트, 폴리비닐피롤리돈, 메틸폴리에틸렌알킬 에테르, 알킬벤젠 설포네이트, 노닐페놀에테르 설페이트, 나트륨라우릴 설페이트, 리튬도데실 설페이트, 알킬 포스페이트, 글리세릴 에스테르, 폴리프로필렌글리콜 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 용매 추출법의 경우, 폴리비닐알코올 계면활성제가 제 2 용매, 특히 물 또는 증류수와의 용해성이 빠르고 우수하여 혼합성을 향상시킬 수 있는 점에서 바람직할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[183] 또한, 상기 제 2 용액의 제조 단계는 분산 처리하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 분산 단계는 균질기(homogenizer)를 이용하여 최대 분당 회전 속도(rpm) 대비 60% 내지 80%, 65% 내지 75% 또는 60% 내지 70%의 속도로 20분 내지 60분, 25분 내지 55분, 25분 내지 45분 또는 25분 내지 40분 동안 분산 처리하여 수행될 수 있다.

[184] 이후, 상기 제 1 용액 및 상기 제 2 용액의 혼합액을 20 Hz 이상의 에너지량으로 1시간 이하의 시간 동안 초음파 분산 처리할 수 있다. 예를 들어, 상기 초음파 분산 처리는 20 Hz 이상, 25 Hz 이상, 30 Hz 이상, 40 Hz 이상 또는 50 Hz 이상의 에너지량으로 1시간 이하, 55분 이하, 50분 이하 또는 45분 이하의 시간 동안 초음파 처리하여 수행되거나, 5분 이상, 10분 이상, 15분 이상 또는 20분 이상의 시간 동안 초음파 처리하여 수행될 수 있다.

[185] 또한, 초음파 분산 처리 단계 이후에, 상기 제 1 용액 및 상기 제 2 용액의 혼합액을 감압증류하는 단계를 추가로 수행할 수 있다. 예를 들어, 상기 혼합액을 60℃ 이하, 50℃ 이하 또는 40℃ 이하에서 감압증류기를 이용하여 잔류 용매를 제거할 수 있다.

[186] 또한, 초음파 분산 처리 단계 이후에, 상기 제 1 용액 및 상기 제 2 용액의 혼합액을 여과 및 세척한 후, 재분산하는 단계를 추가로 수행할 수 있다. 구체적으로, 상기 갑압증류를 통해 잔류 용매가 제거된 혼합물을 여과 및 세척한 후, 재분산하는 단계를 추가로 수행할 수 있다.

[187] 상기 여과 단계는 종이, 직포, 부직포, 스크린, 고분자막 또는 웨지 와이어와 같은 여과재를 이용하여 수행될 수 있고, 흡인여과기, 가압여과기, 막분리기, 진공여과기, 감압진공여과기, 공업적 필터프레스, 튜브프레스, 플레이트 프레스, 게이지 프레스, 벨트 프레스, 스크루 프레스, 원판 프레스, 압착 기능 프레스 또는 원심분리기를 이용하여 수행될 수 있다.

[188] 상기 세척 단계 및 재분산은 상기 제 2 용매를 이용하여 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 세척 단계에 사용되는 용매는 물, 증류수 또는 친수성 용매이거나, 물 또는 증류수와 친수성 용매의 혼합물일 수 있다.

[189] 또한, 상기 재분산은 균질기(homogenizer)를 이용하여 최대 분당 회전 속도(rpm) 대비 60% 내지 80%, 65% 내지 75% 또는 60% 내지 70%의 속도로 20분 내지 60분, 25분 내지 55분, 25분 내지 45분 또는 25분 내지 40분 동안 분산 처리하여 수행될 수 있다.

[190]

[191] **생분해성 물품의 제조 방법**

[192] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 생분해성 물품의 제조 방법은 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액을 제조하는 단계; 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액으로 생분해성 코팅층을 형성하는 단계를 포함한다.

[193] 상기 PHA 분산액의 제조에 대한 설명은 전술한 바와 같다.

[194] 이후, 상기 PHA 분산액을 이용하여 기재의 일면에 생분해성 코팅층을 형성한다.

[195] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 생분해성 코팅층을 형성하는 단계는, 상기 기재 상에 상기 PHA 분산액을 도포하고 이를 건조하여 수행될 수 있다.

[196] 상기 기재는 상기 기재의 표면 상에 생분해성 코팅층을 형성할 수 있는 물품이라면 한정되지 않는다. 예를 들어, 상기 기재는 종이, 크라프트지, 직물, 부직포, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름, 폴리부틸렌숙시네이트(PBS), 폴리부틸렌아디페이트(PBA), 폴리부틸렌아디페이트 테레프탈레이트(PBAT), 폴리부틸렌숙시네이트테레프탈레이트(PBST)와 같은 폴리에스테르계 필름 및 폴리이미드(PI)필름으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[197] 구체적으로, 상기 기재는 기재의 코팅성 향상 면에서 단일 소재의 기재인 것이

바람직할 수 있으며, 상기 기재는 종이, 크라프트지, 직물 또는 부직포일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 기재가 종이나 크라프트지를 포함하는 경우, 다른 플라스틱 재질보다 생분해성이 우수하여 친환경 포장재를 제공하는 데에 더욱 유리할 수 있다.

[198] 상기 기재의 두께는 20 ㎛ 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 기재의 두께는 20 ㎛ 이상, 50 ㎛ 이상, 70 ㎛ 이상, 100 ㎛ 이상, 130 ㎛ 이상, 150 ㎛ 이상, 200 ㎛ 이상, 300 ㎛ 이상 또는 500 ㎛ 이상일 수 있다.

[199] 또한, 상기 기재의 평량은 30 g/m^2 내지 500 g/m^{2}일 수 있다. 예를 들어, 상기 기재가 종이, 크라프트지, 직물, 편물 또는 부직포일 경우, 상기 기재의 평량은 30 g/m^2 내지 500 g/m^2, 30 g/m^2 내지 350 g/m^2, 30 g/m^2 내지 200 g/m^2, 50 g/m^2 내지 200 g/m^2, 80 g/m^2 내지 200 g/m^2, 100 g/m^2 내지 200 g/m^2, 130 g/m^2 내지 190 g/m^2, 150 g/m^2 내지 185 g/m^2 또는 120 g/m^2 내지 320 g/m^{2}일 수 있다.

[200] 한편, 상기 기재의 적어도 일면 상에는 배리어층이 배치될 수 있으며, 상기 기재의 표면 상에는 수분 및/또는 산소의 차단성을 갖도록 친환경 차단막이 코팅되어 있거나, 대전 방지 성능, 또는 접착 성능이 있는 기능성 코팅층을 더 포함할 수 있다. 상기 기능성 코팅층은 프라이머 코팅층 및 접착 코팅층을 포함할 수 있으며, 이들은 본 발명에서 목적하는 효과를 저해하지 않는 한, 통상적으로 사용되는 재질 및 물성을 가질 수 있다.

[201] 또한, 상기 기재 상에 도포되는 PHA 분산액은 5 g/m^2 내지 100 g/m^{2}의 도포량으로 도포될 수 있다. 예를 들어, 상기 도포량은 5 g/m^2 내지 100 g/m^2, 5 g/m^2 내지 85 g/m^2, 5 g/m^2 내지 70 g/m^2, 8 g/m^2 내지 60 g/m^2, 9 g/m^2 내지 50 g/m^2 또는 10 g/m^2 내지 40 g/m^{2}일 수 있다. 도포량이 상기 범위를 만족함으로써, 코팅성, 생산성 및 가공성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[202] 또한, 상기 도포는 1회 수행되어 단일 코팅층을 형성할 수 있고, 2회 이상 수행되어 복수개의 코팅층을 형성할 수 있다. 상기 도포량은 원하는 코팅층의 수에 따라 상기 범위 내에서 조절될 수 있다. 구체적으로, 상기 도포량은 복수개의 코팅층에 도포되는 도포량의 총 합일 수 있다.

[203] 상기 PHA 분산액이 기재 상에 도포된 이후에, 100℃ 내지 200℃에서 5초 내지 30분 동안 건조될 수 있다. 예를 들어, 상기 건조는 100℃ 내지 200℃, 110℃ 내지 185℃, 120℃ 내지 180℃ 또는 130℃ 내지 175℃에서 5초 내지 30분, 10초 내지 25분, 20초 내지 20분, 30초 내지 15분 또는 40초 내지 10분 동안 수행될 수 있다.

[204] 상기 생분해성 코팅층을 형성하는 단계는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 코팅 공정이라면 특별히 한정되지 않고 적용될 수 있다. 예를 들어, 상기 생분해성 코팅층을 형성하는 단계는 그라비아 코팅, 스롯 코팅, 닥터 블레이드 코팅, 스프레이 코팅, 바 코팅, 스핀 코팅 또는 인라인 코팅으로 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[205]

[206] **생분해성 물품**

[207] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 생분해성 물품은 기재; 및 생분해성 코팅층을 포함하고, 상기 생분해성 코팅층이 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 입자를 포함하고, 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 입자의 평균 입경이 0.5 ㎛ 내지 5 ㎛이고, 입도 편차가 ±0.3 ㎛ 이내이다.

[208] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 생분해성 물품을 나타낸 것이고, 도 5는 본 발명의 다른 실시예에 따른 생분해성 물품을 나타낸 것이다.

[209] 구체적으로, 도 4는 기재(100)의 일면에 생분해성 코팅층(200)이 형성된 생분해성 물품(1)을 예시하고 있고, 도 5는 기재(100)의 양면에 생분해성 코팅층(200)이 형성된 생분해성 물품(1)을 예시하고 있다.

[210] 상기 생분해성 물품은 기재의 일면 또는 양면에 생분해성 코팅층을 포함하고, 상기 생분해성 코팅층은 0.5 ㎛ 내지 5 ㎛인 평균 입경 및 ±0.3 ㎛ 이내의 입도 편차를 갖는 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 입자를 포함함으로써, 생분해성 및 생체 적합성이 우수하여 친환경적이면서 우수한 분산성, 코팅성, 생산성 및 가공성을 가질 수 있다.

[211] 상기 기재에 대한 설명은 전술한 바와 같다.

[212] 또한, 상기 생분해성 코팅층의 두께는 5 ㎛ 내지 50 ㎛, 5 ㎛ 내지 40 ㎛ 또는 6 ㎛ 내지 30 ㎛일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[213] 상기 생분해성 코팅층을 포함하는 생분해성 물품은 포장재, 골판지 박스, 쇼핑백, 일회용 식기류, 포장용 용기 또는 종이 빨대일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

발명의 실시를 위한 형태

[214] 상기 내용을 하기 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 실시예의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[215]

[216] **[실시예]**

[217] **PHA 분산액의 제조**

[218] **<입자 분산법>**

[219] **실시예 1**

[220] (1) PHA 준비 단계

[221] 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)(4-하이드록시부티레이트(4-HB)의 함량: 10 중량%, 중량평균분자량(Mw): 800,000 g/mol, 다분산지수(PDI): 2.0, 제조사: CJ) 분말을 준비하였다. 상기 PHA 분말은 균질기(제품명: homomixer mark2, 제조사: primix)를 이용한 물리적인 파쇄에 의해 수득된 것이다.

[222] (2) PHA 분산액의 제조

[223] 상기 PHA 분말 30 중량부, 계면활성제로서 10% 농도의 폴리비닐알코올(PVA, 제조사: kuraray, 수화율(hydrosis rate): 80%) 20 중량부, 및 증류수(DI water) 50

중량부를 1L의 유리 비커에 넣고, 균질기(homogenizer, 선속도: 1,250 cm/초, 제품명: Homomixer mark2, 제조사: primix, 최대 분당 회전 속도: 12,000 rpm)를 이용하여 최대 분당 회전 속도 대비 70%의 속도로 30분 동안 1차 분산 처리하여 1차 수계 분산액을 제조하였다.

[224] 이후, 상기 1차 수계 분산액을 가압 여과기를 이용하여 여과하고, 물로 세척한 다음, 증류수를 추가로 투입하고, 균질기(제품명: homomixer mark2, 제조사: primix)를 이용하여 수계 내에서 2차 분산처리하여 40 중량%의 고형분 함량을 갖는 PHA 분산액을 제조하였다.

[225]

[226] **실시예 2**

[227] 단계 (1)에서

폴리하이드록시알카노에이트(PHA)(4-하이드록시부티레이트(4-HB)의 함량: 10 중량%, 중량평균분자량(Mw): 380,000 g/mol, 다분산지수(PDI): 1.9, 제조사: CJ) 분말을 준비한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 PHA 분산액을 제조하였다.

[228]

[229] **실시예 3**

[230] (1) PHA 준비 단계

[231] 5 중량%의 고형분 함량을 갖는

폴리하이드록시알카노에이트(PHA)(4-하이드록시부티레이트(4-HB)의 함량: 10 중량%, 중량평균분자량(Mw): 800,000 g/mol, 다분산지수(PDI): 1.9, 제조사: CJ)를 준비하였다. 상기 PHA는 균질기(제품명: homomixer mark2, 제조사: primix)를 이용한 물리적인 파쇄에 의해 수득된 것이다.

[232] (2) PHA 분산액의 제조

[233] 상기 PHA 600 중량부, 계면활성제로서 10% 농도의 폴리비닐알코올(PVA, 제조사: kuraray, 수화율(hydrosis rate): 80%) 20 중량부를 1L의 유리 비커에 넣고, 균질기(homogenizer, 선속도: 1,250 cm/초, 제품명: Homomixer mark2, 제조사: primix, 최대 분당 회전 속도: 12,000 rpm)를 이용하여 최대 분당 회전 속도 대비 70%의 속도로 30분 동안 1차 분산 처리하여 1차 수계 분산액을 제조하였다.

[234] 이후, 상기 1차 수계 분산액을 가압 여과기를 이용하여 여과하고, 물로 세척한 다음, 증류수를 추가로 투입하고, 균질기(제품명: homomixer mark2, 제조사: primix)를 이용하여 수계 내에서 2차 분산 처리하여 40 중량%의 고형분 함량을 갖는 PHA 분산액을 제조하였다.

[235]

[236] **실시예 4**

[237] 단계 (1)에서 10 중량%의 고형분 함량을 갖는

폴리하이드록시알카노에이트(PHA)(4-하이드록시부티레이트(4-HB)의 함량: 10 중량%, 중량평균분자량(Mw): 900,000 g/mol, 다분산지수(PDI): 1.6, 제조사: CJ)를

준비하고, 단계 (2)에서 상기 PHA를 400 중량부로 사용하는 것을 제외하고, 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 PHA 분산액을 제조하였다.

[238]

[239] **실시예 5**

[240] (1) PHA 준비 단계

[241] 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)(4-하이드록시부티레이트(4-HB)의 함량: 10 중량%, 중량평균분자량(Mw): 600,000 g/mol, 다분산지수(PDI): 1.92, 제조사: CJ) 분말을 준비하였다. 상기 PHA 분말은 나트륨도데실벤젠 설포네이트를 이용한 화학적인 파쇄에 의해 수득된 것이다.

[242] (2) PHA 분산액의 제조

[243] 상기 PHA 분말 40 중량부, 계면활성제로서 10% 농도의 폴리비닐알코올(PVA, 제조사: kuraray, 수화율(hydrosis rate): 80%) 1 중량부, 및 증류수(DI water) 60 중량부를 1L의 유리 비커에 넣고, 균질기(homogenizer, 선속도: 1,250 cm/초, 제품명: Homomixer mark2, 제조사: primix, 최대 분당 회전 속도: 12,000 rpm)를 이용하여 최대 분당 회전 속도 대비 70%의 속도로 30분 동안 1차 분산 처리하여 1차 수계 분산액을 제조하였다.

[244] 이후, 상기 1차 수계 분산액을 가압 여과기를 이용하여 여과하고, 물로 세척한 다음, 증류수를 추가로 투입하고, 균질기(제품명: homomixer mark2, 제조사: primix)를 이용하여 수계 내에서 2차 분산처리하여 40.1 중량%의 고형분 함량을 갖는 PHA 분산액을 제조하였다.

[245]

[246] **실시예 6**

[247] 상기 실시예 5의 단계 (1)에서 준비된 PHA 분말을 이용하여 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 PHA 분산액을 제조하였다.

[248]

[249] **실시예 7**

[250] 단계 (1)에서 10 중량%의 고형분 함량을 갖는 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)(4-하이드록시부티레이트(4-HB)의 함량: 10 중량%, 중량평균분자량(Mw): 600,000 g/mol, 다분산지수(PDI): 1.92, 제조사: CJ)를 준비한 것을 제외하고, 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 PHA 분산액을 제조하였다.

[251]

[252] **<용융 분산법>**

[253] **실시예 8**

[254] (1) PHA 준비 단계

[255] 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)(4-하이드록시부티레이트(4-HB)의 함량: 10 중량%, 중량평균분자량(Mw): 800,000 g/mol, 다분산지수(PDI): 1.9, 제조사: CJ) 그래뉼을 준비하였다. 상기 PHA 그래뉼은 균질기(제품명: homomixer mark2,

제조사: primix)를 이용한 물리적인 파쇄에 의해 수득된 것이다.

[256] (2) PHA 분산액의 제조

[257] 상기 PHA 그래뉼 30 중량부를 170℃에서 용융시킨 후, 나트륨도데실벤젠 설포네이트(SDS, sodium dodecylbenzene sulfonate) 2 중량부와 혼합하고, 균질기(homogenizer, 선속도: 1,250 cm/초, 제품명: Homomixer mark2, 제조사: primix, 최대 분당 회전 속도: 12,000 rpm)를 이용하여 최대 분당 회전 속도 대비 70%의 속도로 30분 동안 1차 분산 처리하여 1차 수계 분산액을 제조하였다.

[258] 이후, 상기 1차 수계 분산액을 용매 내에서 고압균질기(제품명: homomixer mark2, 제조사: premix, 최대 분당 회전 속도: 8,000 rpm)를 이용하여 30분 동안 2차 고압 분산 처리하여 40 중량%의 고형분 함량을 갖는 PHA 분산액을 제조하였다.

[259]

[260] **<용매 추출법>**

[261] **실시예 9**

[262] (1) PHA 준비 및 제 1 용액의 제조

[263] 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)(4-하이드록시부티레이트(4-HB)의 함량: 10 중량%, 중량평균분자량(Mw): 800,000 g/mol, 다분산지수(PDI): 2.0, 제조사: CJ) 펠릿을 준비하였다. 상기 PHA 펠릿은 균질기(제품명: homomixer mark2, 제조사: primix)를 이용한 물리적인 파쇄에 의해 수득된 것이다.

[264] 또한, 상기 PHA 펠릿 10 중량부를 클로로포름 90 중량부와 혼합하여 제 1 용액을 제조하였다.

[265] (2) 제 2 용액의 제조

[266] 계면활성제인 2% 농도의 폴리비닐알코올(PVA, 제조사: kuraray, 수화율(hydrosis rate): 80%) 20 중량부를 1L의 유리 비커에 넣고, 제 2 용매인 증류수를 투입한 후, 균질기(homogenizer, 선속도: 1,250 cm/초, 제품명: Homomixer mark2, 제조사: primix, 최대 분당 회전 속도: 12,000 rpm)를 이용하여 최대 분당 회전 속도 대비 10%의 속도로 5분 동안 분산 처리하여 제 2 용액을 제조하였다.

[267] (3) PHA 분산액의 제조

[268] 상기 제 1 용액 및 상기 제 2 용액을 혼합한 혼합액을 35 Hz의 에너지량으로 30분 동안 초음파 분산 처리하였다.

[269] 상기 초음파 분산 처리된 혼합액을 감압증류기(제품명: N-21000, 제조사: eyela)를 이용하여 40℃에서 잔류 용매를 제거한 후, 가압 여과기를 이용하여 여과하고, 물로 세척한 다음, 수계 내에서 재분산시켜 40 중량%의 고형분 함량을 갖는 PHA 분산액을 제조하였다.

[270]

[271] **실시예 10**

[272] 단계 (1)에서

폴리하이드록시알카노에이트(PHA)(4-하이드록시부티레이트(4-HB)의 함량: 50 중량%, 중량평균분자량(Mw): 900,000 g/mol, 다분산지수(PDI): 1.6, 제조사: CJ) 펠릿을 준비한 것을 제외하고, 상기 실시예 9와 동일한 방법으로 PHA 분산액을 제조하였다.

[273]

[274] **비교예 1**

[275] (1) PHA 준비 단계

[276] 실시예 1의 단계 (1)과 동일한 PHA 분말을 준비하였다.

[277] (2) PHA 분산액의 제조

[278] 상기 PHA 분말 30 중량부 및 증류수(DI water) 70 중량부를 1L의 유리 비커에 넣고, 균질기(homogenizer, 선속도: 1,250 cm/초, 제품명: Homomixer mark2, 제조사: primix, 최대 분당 회전 속도: 12,000 rpm)를 이용하여 최대 분당 회전 속도 대비 70%의 속도로 30분 동안 분산 처리하여 30 중량%의 고형분 함량을 갖는 PHA 분산액을 제조하였다.

[279]

[280] **비교예 2**

[281] 단계 (2)에서 계면활성제를 투입하지 않은 것을 제외하고, 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 PHA 분산액을 제조하였다.

[282]

[283] **비교예 3**

[284] 상기 실시예 10의 단계 (1)과 동일한 PHA 펠릿을 이용하여 상기 비교예 1의 단계 (2)와 동일한 방법으로 PHA 분산액을 제조하였다.

[285]

[286] **비교예 4**

[287] 단계 (2)에서 균질기(homogenizer, 선속도: 1,250 cm/초, 제품명: Homomixer mark2, 제조사: primix, 최대 분당 회전 속도: 12,000 rpm)를 이용하여 최대 분당 회전 속도 대비 40%의 속도로 30분 동안 분산 처리한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 PHA 분산액을 제조하였다.

[288]

[289] **[실험예]**

[290] **실험예 1: 헤이즈(haze)**

[291] 상기 실시예 1 내지 10 및 비교예 1 내지 4의 PHA 분산액에 대하여, 헤이즈미터(CM-5 제조사: 코니카 미놀타)를 이용하여 헤이즈를 측정하였다.

[292]

[293] **실험예 2: 색상(color)**

[294] 상기 실시예 1 내지 10 및 비교예 1 내지 4의 PHA 분산액에 대하여, 분광색차계 CM-5(제조사: 코니카 미놀타)를 이용하여 색상 특성인 L*, a* 및 b*을 측정하였다.

[295]

[296] **실험예 3: 황색도(Y.I.)**

[297] 상기 실시예 1 내지 10 및 비교예 1 내지 4의 PHA 분산액에 대하여, 광학 측정 장비 분광색차계 CM-5(제조사: 코니카 미놀타)을 이용하여, ASTM E313에 따라 황색도를 측정하였다.

[298]

[299] **실험예 4: 제타 전위(zeta potential)**

[300] 상기 실시예 1 내지 10 및 비교예 1 내지 4의 PHA 분산액에 대하여, 제타플러스 제타 전위 분석기(ZetaPlus Zeta Potential Analyzer, 제조사: Brookhaven Instruments)를 이용하여 제타 전위를 측정하였다.

[301]

[302] **실험예 5: 평균 입경 및 입도 편차**

[303] 상기 실시예 1 내지 10 및 비교예 1 내지 4의 PHA 분산액에 포함된 PHA 입자에 대하여, 나노입도분석기(제품명: Zetasizer Nano ZS, 제조사: Marven)를 이용하여 25℃의 온도 및 175°의 측정앵글각도에서 동적 광산란(DLS)의 원리를 통해 평균 입경 및 입도 편차를 측정했다. 이때, 0.5의 신뢰구간에서의 다분산지수(polydispersity index, PDI)를 통해 도출된 피크(peak)의 값을 입경으로 측정하였다.

[304]

[305] **실험예 6: 분산 안정성**

[306] 상기 실시예 1 내지 10 및 비교예 1 내지 4의 PHA 분산액을 각각 시험관에 넣고 50℃에서 2주 동안 방치한 후에, 하기 평가 기준에 따라 육안으로 분산 안정성을 평가하였다.

[307] ◎: 상분리 및 침전이 발생하지 않음.

[308] ○: 상분리가 약간 발생하였으나, 침전은 발생하지 않음.

[309] △: 상분리 및 침전이 일부 발생함.

[310] ×: 상분리 및 침전이 뚜렷하게 발생함.

[311]

[312] **실험예 7: 점도**

[313] 상기 실시예 1 내지 10 및 비교예 1 내지 4의 PHA 분산액에 대하여, 전단속도에 따른 전단응력을 측정하는 점도계(제조사: brookfiled)를 이용하여 23℃에서 12 rpm의 전단 속도로 점도를 측정하였다.

[314]

[315] [표1]

구분	haze (%)	L*	a*	b*	Y.I.	Zeta 전위 (mV)	평균입경 (㎛)	입도편차 (㎛)
실시예 1	305	48.86	0.34	4.53	11.57	-56.1	2.75	±0.3
실시예 2	236	51.97	0.33	3.72	9.10	-62.4	2.83	±0.3
실시예 3	313	48.17	0.33	4.60	11.83	-56.6	2.73	±0.3
실시예 4	331	54.41	0.12	5.52	12.92	-52.9	1.21	±0.3
실시예 5	304	50.78	0.09	4.89	11.94	-98.7	2.32	±0.3
실시예 6	298	48.32	0.09	4.49	11.54	-88.1	2.38	±0.3
실시예 7	275	49.70	0.14	4.25	10.70	-93.1	2.52	±0.3
실시예 8	325	54.69	0.11	5.46	12.72	-63.5	2.13	±0.3
실시예 9	305	48.13	0.38	4.44	11.45	-58.5	3.17	±0.3
실시예 10	288	49.84	0.40	4.34	10.91	-64.2	3.42	±0.3
비교예 1	232	47.30	0.44	5.43	10.22	-24.6	80.22	±0.3
비교예 2	256	48.20	0.11	4.12	9.90	-35.3	3.21	±30
비교예 3	-	-	-	-	-	-	-	-
비교예 4	282	49.2	0.12	4.52	10.02	-53.2	5.12	±2

[316]

[317] [표2]

구분	분산 안정성	점도(mPa s)
실시예 1	◎	260
실시예 2	◎	280
실시예 3	◎	190
실시예 4	◎	250
실시예 5	◎	310
실시예 6	◎	270
실시예 7	◎	150
실시예 8	○	120
실시예 9	○	180
실시예 10	○	200
비교예 1	△	310
비교예 2	×	측정불가
비교예 3	×	측정불가
비교예 4	△	320

[318]

[319] 상기 표 1 및 2에서 보는 바와 같이, 실시예 1 내지 10의 PHA 분산액은 비교예 1 내지 4의 분산액에 비하여 분산성 및 가공성이 매우 우수하였다.

[320] 구체적으로, 실시예 1 내지 10의 PHA 분산액은 본 발명의 일 실시예에 따른 입자 분산법, 용융 분산법 또는 용매 추출법으로 제조됨으로써, 상기 PHA 분산액에 포함된 PHA 입자의 평균 입경 및 입도 편차가 특정 범위를 만족하고, 제타 전위, 분산 안정성 및 점도 특성이 모두 바람직한 범위를 만족함으로써 우수한 분산성 및 가공성을 나타내었다.

[321] 반면, 비교예 1 내지 4의 PHA 분산액은 포함된 PHA 입자의 평균 입경 및 입도 편차가 특정 범위를 만족하지 않고, 제타 전위, 분산 안정성 및 점도 특성이 바람직한 범위를 만족하지 않음으로써, 분산성, 분산 안정성 및 가공성이 매우 좋지 않았다. 특히, 비교예 3은 PHA가 전혀 용해 및 분산되지 않았다.

청구범위

[청구항 1] 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 입자를 포함하고,
상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 입자의 평균 입경이 0.5 ㎛ 내지 5 ㎛이고, 입도 편차가 ±0.3 ㎛ 이내인,
폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액.

[청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)의 분자량이 10,000 g/mol 내지 1,200,000 g/mol이고, 다분산지수(polydispersity index, PDI)가 2.5 미만인,
폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액.

[청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)는 시차 주사 열용량 분석법(DSC, Differential Scanning Calorimeter)에 의해 측정된 결정화도가 90% 이하이고, 유리 전이 온도가 -45℃ 내지 80℃인,
폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액.

[청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)가
3-하이드록시부티레이트(3-HB), 4-하이드록시부티레이트(4-HB),
3-하이드록시프로피오네이트(3-HP), 3-하이드록시헥사노에이트(3-HH),
3-하이드록시발레레이트(3-HV), 4-하이드록시발레레이트(4-HV),
5-하이드록시발레레이트(5-HV) 및 6-하이드록시헥사노에이트(6-HH)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 반복단위를 포함하는
폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 공중합체인,
폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액.

[청구항 5] 제 4 항에 있어서,
상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 공중합체가 상기
폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 공중합체 총 중량을 기준으로
4-하이드록시부티레이트(4-HB) 반복단위를 0.1 중량% 내지 60 중량%로 포함하는, 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액.

[청구항 6] 제 1 항에 있어서,
상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액이 생분해성 고분자를 추가로 포함하고,
상기 생분해성 고분자가 폴리락트산(PLA), 폴리부틸렌아디페이트 테레프탈레이트(PBAT), 폴리부틸렌숙시네이트(PBS), 열가소성 전분(TPS), 폴리부틸렌숙시네이트테레프탈레이트(PBST),
폴리에틸렌테레프탈레이트(PET),
폴리부틸렌숙시네이트아디페이트(PBSA), 폴리부틸렌아디페이트(PBA),
폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌(PE) 및 폴리카프로락톤(PCL)로 이루어진

군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는,
폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액.

[청구항 7] 제 1 항에 있어서,
상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액의 고형분 함량이 10 중량% 내지 60 중량%이고,
상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액이 고형분 기준으로 상기 분산액 총 중량 대비 계면활성제를 0.01 중량% 내지 10 중량%로 포함하는, 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액.

[청구항 8] 제 7 항에 있어서,
상기 계면활성제가 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제, 인산계 계면활성제, 지방산계 계면활성제, 아크릴계 계면활성제, 우레탄계 계면활성제, 에폭시계 계면활성제 및 비이온성 계면활성제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이거나, 카르복실산, 아민, 이소시아네이트 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 고분자 계면활성제인, 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액.

[청구항 9] 제 1 항에 있어서,
상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액은 헤이즈가 100% 내지 400%이고, 황색도(Y.I.)가 5 내지 20인,
폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액.

[청구항 10] 제 1 항에 있어서,
상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액은, L*이 40 이상이고, a*이 0.44 미만이고, b*이 6 이하이고, 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액.

[청구항 11] 제 1 항에 있어서,
상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액은, 제타 전위(zeta potential)가 -10 mV 이하인, 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액.

[청구항 12] 제 1 항에 있어서,
상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액은, pH가 3 내지 11이고, 광투과율이 10% 내지 99%인, 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액.

[청구항 13] 입자 분산법, 용융 분산법 또는 용매 추출법을 이용하여
폴리하이드록시알카노에이트(PHA)를 용매에 분산시키는 단계를 포함하고,
분산된 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 입자의 평균 입경이 0.5 ㎛ 내지 5 ㎛이고, 입도 편차가 ±0.3 ㎛ 이내인,
폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액의 제조 방법.

[청구항 14] 제 13 항에 있어서,
상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액의 제조 방법이

교반기(agitator), 균질기(homogenizer), 고압균질기, 고압분산기(microfluidizer) 및 콜로이드밀(colloid mill)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 장치로 수행되거나, 고전단력(high shear), 초음파 유화(ultra sonicator), 멤브레인 유화(membrane emulsification)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 방법으로 수행되는, 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액의 제조 방법.

[청구항 15] 제 13 항에 있어서,
(1-1) 물리적인 또는 화학적인 방법을 이용한 세포 파쇄에 의해 수득된 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)를 준비하는 단계; 및
(1-2) 입자 분산법을 이용하여 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)를 용매에 분산시키는 단계를 포함하는, 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액의 제조 방법.

[청구항 16] 제 15 항에 있어서,
상기 단계 (1-2)가 상기 분산액 총 중량을 기준으로 계면활성제를 0.01 중량% 내지 10 중량%로 투입하는 단계를 포함하는, 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액의 제조 방법.

[청구항 17] 제 15 항에 있어서,
상기 분산 단계가 균질기(homogenizer)를 이용하여 최대 분당 회전 속도(rpm) 대비 60% 내지 80% 속도로 10분 내지 60분 동안 고속 분산 처리하여 수행되는, 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액의 제조 방법.

[청구항 18] 제 15 항에 있어서,
상기 분산 단계가,
1차 분산 처리하는 단계 및 2차 분산 처리하는 단계를 포함하며,
상기 1차 분산 처리된 1차 수계 분산액을 여과, 세척 및 2차 분산 처리하여 수행되는, 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액의 제조 방법.

[청구항 19] 제 13 항에 있어서,
(2-1) 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)를 준비하는 단계; 및
(2-2) 용융 분산법을 이용하여 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)를 용매에 분산시키는 단계를 포함하고,
상기 분산 단계가,
상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)를 용융시키는 단계;
상기 용융된 폴리하이드록시알카노에이트를 계면활성제와 혼합하는 단계; 및
용매 내에서 고압 분산시키는 단계를 포함하는, 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액의 제조 방법.

[청구항 20] 제 19 항에 있어서,
상기 용융 단계가 100℃ 내지 220℃에서 수행되는,
폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액의 제조 방법.

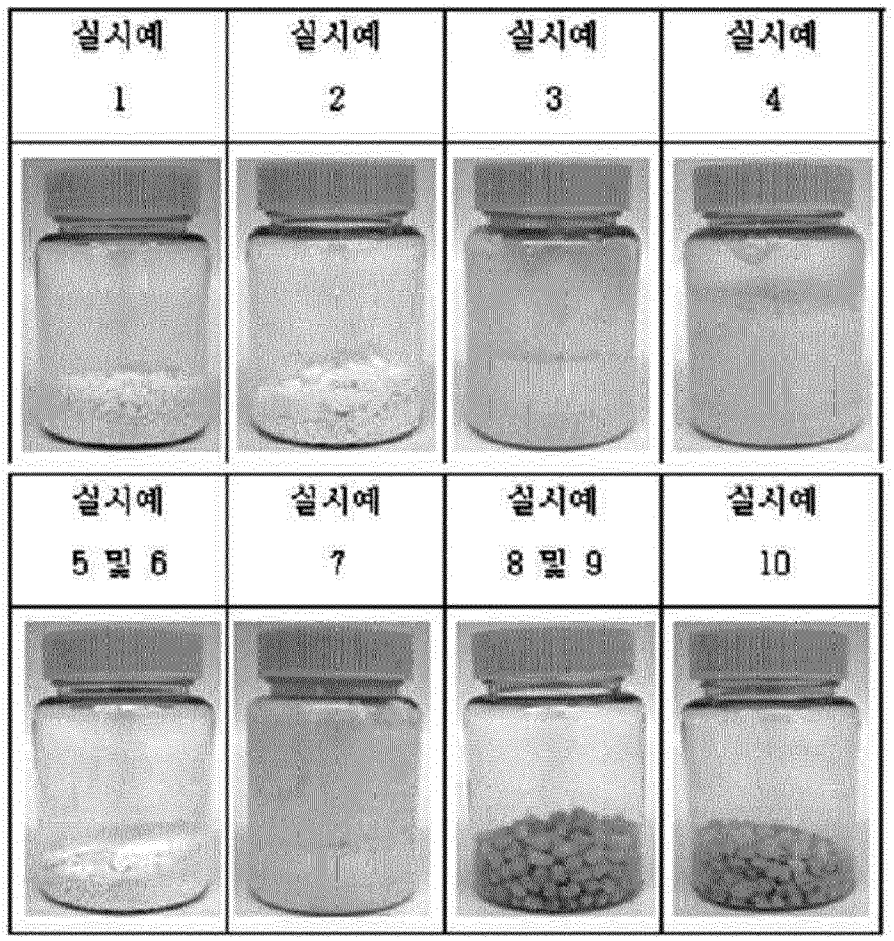
[청구항 21] 제 13 항에 있어서,
(3-1) 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)를 준비하는 단계; 및
(3-2) 용매 추출법을 이용하여 상기
폴리하이드록시알카노에이트(PHA)를 용매에 분산시키는 단계를
포함하고,
상기 분산 단계가,
상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)를 제 1 용매와 혼합하여 제 1
용액을 제조하는 단계;
계면활성제를 제 2 용매와 혼합하여 제 2 용액을 제조하는 단계;
상기 제 1 용액 및 상기 제 2 용액을 혼합하는 단계; 및
초음파 분산 처리하는 단계를 포함하는,
폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액의 제조 방법.

[청구항 22] 제 21 항에 있어서,
상기 제 1 용매가 클로로포름, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트,
아이소부틸 아세테이트, 아밀 아세테이트, 아이소아밀 아세테이트,
프로필 프로피오네이트, 부틸 프로피오네이트, 아이소부틸
프로피오네이트, 에틸 부티레이트, 아이소부틸 아이소부티레이트,
디클로로메탄, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드,
디메틸설폭시드, N-메틸피롤리돈, 메틸에틸케톤, 메틸렌클로라이드,
테트라하이드로퓨란, 톨루엔 및 아세톤으로 이루어진 군으로부터 선택된
1종 이상이고,
상기 제 2 용매가 물 또는 알코올계인,
폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액의 제조 방법.

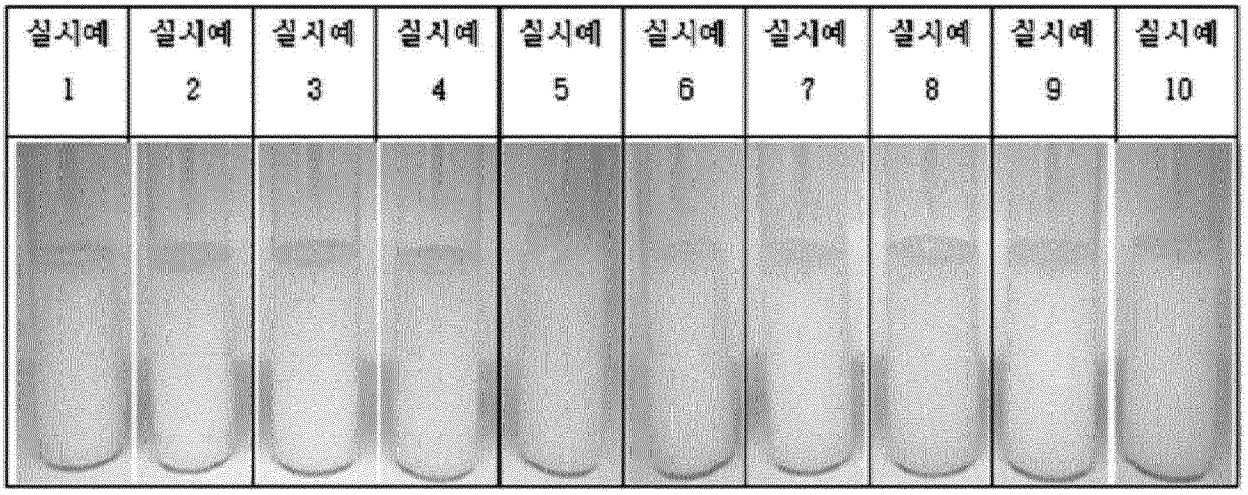
[청구항 23] 제 21 항에 있어서,
상기 초음파 분산 처리가 20 Hz 이상의 에너지량으로 1시간 이하의 시간
동안 수행되는, 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 분산액의 제조 방법.

WO 2023/008959 PCT/KR2022/011218

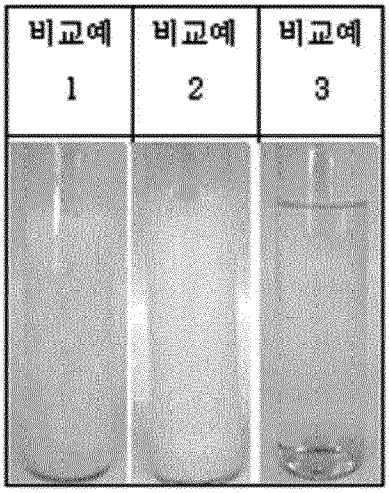
[도1]



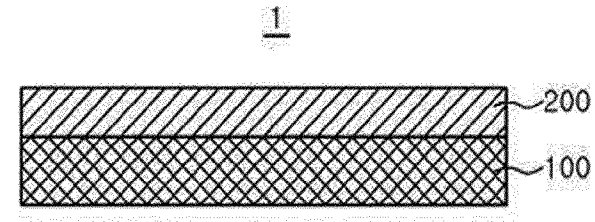
[도2]



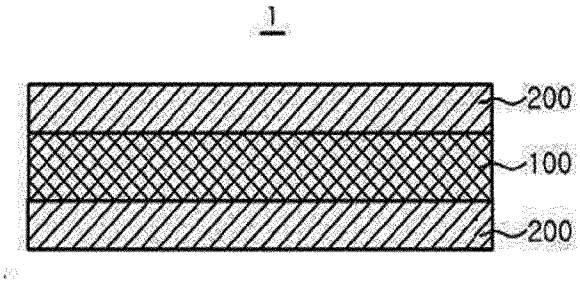
[도3]



[도4]



[도5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2022/011218

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 67/04(2006.01)i; **C08L 101/16**(2006.01)i; **C08J 3/02**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L 67/04(2006.01); C08G 63/06(2006.01); C08J 3/03(2006.01); C08L 5/00(2006.01); C12P 7/62(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 폴리하이드록시알카노에이트(polyhydroxyalkanoates, PHA), 분산액(dispersion), 계면활성제(surfactant)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2019-097518 A (KANEKA CORP.) 24 June 2019 (2019-06-24) See claims 5-12; example 1; and paragraphs [0062]-[0090].	1-2,7-18
Y		3-6,19-23
Y	US 2013-0225761 A1 (METABOLIX, INC.) 29 August 2013 (2013-08-29) See claims 1-6; and paragraphs [0009]-[0101].	3-6,19-20
Y	JP 2000-502375 A (MONSANTO COMPANY) 29 February 2000 (2000-02-29) See claims 1-10; example 2; and page 15.	21-23
A	WO 2018-186278 A1 (KANEKA CORPORATION) 11 October 2018 (2018-10-11) See entire document.	1-23
A	JP 2006-274182 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 12 October 2006 (2006-10-12) See entire document.	1-23

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
07 November 2022	**07 November 2022**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2022/011218

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2019-097518 A	24 June 2019	None	
US 2013-0225761 A1	29 August 2013	EP 2702091 A1	05 March 2014
		EP 2702091 B1	13 February 2019
		ES 2722748 T3	16 August 2019
		US 9085688 B2	21 July 2015
		WO 2012-149407 A1	01 November 2012
JP 2000-502375 A	29 February 2000	EP 0866829 A1	30 September 1998
		EP 0866829 B1	26 March 2003
		JP 3920924 B2	30 May 2007
		WO 97-21762 A1	19 June 1997
WO 2018-186278 A1	11 October 2018	CN 110475868 A	19 November 2019
		EP 3608415 A1	12 February 2020
		EP 3608415 A4	13 January 2021
		JP 7123909 B2	23 August 2022
		US 11332612 B2	17 May 2022
		US 2021-0054191 A1	25 February 2021
JP 2006-274182 A	12 October 2006	None	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2022/011218

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 67/04(2006.01)i; **C08L 101/16**(2006.01)i; **C08J 3/02**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08L 67/04(2006.01); C08G 63/06(2006.01); C08J 3/03(2006.01); C08L 5/00(2006.01); C12P 7/62(2006.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 폴리하이드록시알카노에이트(polyhydroxyalkanoates, PHA), 분산액(dispersion), 계면활성제(surfactant)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2019-097518 A (KANEKA CORP.) 2019.06.24 청구항 5-12; 실시예 1; 단락 [0062]-[0090]	1-2,7-18
Y		3-6,19-23
Y	US 2013-0225761 A1 (METABOLIX, INC.) 2013.08.29 청구항 1-6; 단락 [0009]-[0101]	3-6,19-20
Y	JP 2000-502375 A (MONSANTO COMPANY) 2000.02.29 청구항 1-10; 실시예 2; 페이지 15	21-23
A	WO 2018-186278 A1 (KANEKA CORPORATION) 2018.10.11 전문	1-23
A	JP 2006-274182 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 2006.10.12 전문	1-23

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☑ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2022년11월07일(07.11.2022)	**2022년11월07일(07.11.2022)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관
대한민국 특허청 **(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)**	**허주형**
팩스 번호 **+82-42-481-8578**	전화번호 **+82-42-481-5373**

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2022/011218

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2019-097518 A	2019/06/24	없음	
US 2013-0225761 A1	2013/08/29	EP 2702091 A1	2014/03/05
		EP 2702091 B1	2019/02/13
		ES 2722748 T3	2019/08/16
		US 9085688 B2	2015/07/21
		WO 2012-149407 A1	2012/11/01
JP 2000-502375 A	2000/02/29	EP 0866829 A1	1998/09/30
		EP 0866829 B1	2003/03/26
		JP 3920924 B2	2007/05/30
		WO 97-21762 A1	1997/06/19
WO 2018-186278 A1	2018/10/11	CN 110475868 A	2019/11/19
		EP 3608415 A1	2020/02/12
		EP 3608415 A4	2021/01/13
		JP 7123909 B2	2022/08/23
		US 11332612 B2	2022/05/17
		US 2021-0054191 A1	2021/02/25
JP 2006-274182 A	2006/10/12	없음	