(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016 년 5 월 6 일 (06.05.2016)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2016/068432 A1

(51) 국제특허분류:
C08L 67/02 (2006.01) *A01K 73/00* (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2015/005149

(22) 국제출원일: 2015 년 5 월 22 일 (22.05.2015)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2014-0148270 2014 년 10 월 29 일 (29.10.2014) KR

(71) 출원인: **롯데정밀화학 주식회사 (LOTTE FINE CHEMICAL CO., LTD.)** [KR/KR]; 680-090 울산시 남구 여천로 217 번길 19, Ulsan (KR).

(72) 발명자: **김민경 (KIM, Min Kyoung)**; 158-755 서울시 양천구 목동동로 350 목동 5 단지아파트 507 동 203 호, Seoul (KR). **윤기철 (YUN, Ki Chull)**; 443-817 경기도 수원시 영통구 청명로 100 건영 1 차 422 동 1104 호, Gyeonggi-do (KR). **강경돈 (KANG, Gyung Don)**; 305-768 대전시 유성구 은구비남로 56 열매마을 9 단지 901 동 905 호, Daejeon (KR). **안지수 (AHN, Ji Soo)**; 305-744 대전시 유성구 배울 1 로 35 대덕테크노밸리 쌍용스윗닷홈 408 동 901 호, Daejeon (KR). **강상미 (KANG, Sang Mi)**; 302-829 대전시 서구 둔지로 19, Daejeon (KR). **김예진 (KIM, Ye Jin)**; 130-100 서울시 동대문구 사가정로 23 가길 23 은하수드림필 101 동 802 호, Seoul (KR). **양미화 (YANG, Mi Hwa)**; 627-805 경상남도 밀양시 남천강변로 1 길 13 신대동 무지개빌라 나동 102 호, Gyeongsangnam-do (KR). **변길석 (BYUN, Kil Seuk)**; 448-519 경기도 용인시 수지구 상현로 30-10 성원 3 차상떼빌아파트 225 동 2004 호, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: **특허법인 티앤아이 (TNI IP LAW FIRM)**; 135-848 서울시 강남구 역삼로 558, 7 층, 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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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), 유럽 (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 제 21 조(3))

(54) **Title**: BIODEGRADABLE RESIN COMPOSITION AND FISHING NET PRODUCED FROM SAME

(54) **발명의 명칭** : 생분해성 수지 조성물 및 그로부터 제조되는 어망

(57) **Abstract**: The present invention relates to a biodegradable resin having outstanding colouring properties, and provides is a resin composition which does not give rise to problems such as reduced strength due to colouration. The composition of the present invention, suggests that a PBSAT resin is used as a biodegradable resin, and colouration is performed with same. Also, at this time, the colourant can be mixed in the form of a master batch. In the present invention, the resin composition is used in the production of various products, in particular mono yarns produced via spinning and a fishing net manufactured from same is provided. Fishing nets such as the above are advantageous in that such fishing nets can be realised in various colours in accordance with customer requirements and satisfy the required strength and, after use, degrade naturally in seawater and so do not give rise to problems like environmental pollution.

(57) **요약서**: 본 발명은 착색성이 우수한 생분해성 수지에 관한 것으로, 착색에 의해 강도의 저하 등의 문제점이 발생하지 않는 수지 조성물을 제공한다. 본 발명의 조성물은 생분해성 수지로서 PBSAT 수지의 사용을 제안하고 이것과 착색제를 한다. 또한, 이때 착색제는 마스터배치의 형태로 혼합될 수 있다. 본 발명은 상기 수지 조성물을 각종 제품, 특히 방사에 의한 모노사 제조에 이용하고, 그로부터 제조되는 어망을 제공한다. 상기와 같은 어망은 고객의 요구에 따라 다양한 색상으로 구현 가능하고, 요구되는 강도를 만족하며, 사용 후에는 해수 중에서 자연 분해됨으로써 환경 오염 문제 등을 일으키지 않는 장점이 있다.

WO 2016/068432 A1

명세서

발명의 명칭: 생분해성 수지 조성물 및 그로부터 제조되는 어망

기술분야

[1] 본 발명은 생분해성 수지 조성물에 대한 것으로 착색이 용이하고, 또한 착색에 의해 강도 저하 및 변형의 문제가 발생하지 않는 생분해성 착색 수지 조성물을 제공한다. 나아가 본 발명은 다양한 색상으로 구현 가능한 생분해성 제품에 관한 것이다.

배경기술

[2] 해수 중에서 자연 분해가 가능한 소재를 어망 및 어구에 적용시킴으로써 폐어구에 의한 연안 해역의 오염과 유령 어업의 피해를 최소화시킬 수 있도록 하는 한편, 어망에 요구되는 강도와 유연성 및 신장 회복도를 동시에 확보할 수 있도록 어망용 생분해성 수지에 대한 개발이 이루어지고 있다. 이러한 생분해성 수지의 대표적인 것으로 폴리부틸렌 숙시네이트(PBS:poly butylene succinate) 수지 또는 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(PBAT: poly butylene adipate-co-terephthalate) 수지가 사용되어 왔다.

[3] 그러나 상기 수지들의 경우 착색이 잘 되지 않거나 착색되더라도 그로 인한 강도 저하 및 변형의 문제가 발생한다. 그러므로 다양한 색상의 요구되는 어망의 경우에는 생분해성이 없는 재료인 나일론 등으로 대체할 수 밖에 없었다. 즉 생분해성 수지와 분해되지 않는 일반 수지를 혼합하여 사용하여 어망을 제조하였다. 이러한 어망은 사용 후 폐기된 어망에 대해 부분적인 생분해만 일어나게 되므로, 나머지 분해되지 않는 부분에 의한 환경 오염 등 기존 어망에서의 문제점이 여전히 해결되지 않은 채 남아 있는 것이다.

[4] 따라서 착색 효과가 우수하고 또한 착색에 의한 강도 저하의 문제점이 발생되지 않음으로써, 착색이 요구되는 어망 등의 경우에도 완전히 생분해성 재료만으로 이루어지도록 하는 새로운 수지 또는 수지 조성물의 개발을 위한 연구가 계속되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[5] 본 발명은 착색 효과가 우수하고 착색에 의해 강도 저하의 문제가 발생하기 않는 생분해성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[6] 구체적으로, 생분해성 수지의 다양한 가공품 중에서 특히 수지를 방사하여 제조되는 착색 모노사의 물성이 어망 등에 요구되는 강도를 만족하도록 하는 생분해성 수지 조성물을 제공하고자 한다.

[7] 따라서 본 발명은 착색 효과가 우수한 생분해성 수지 조성물, 그로부터 제조되는 각종 성형품, 특히 모노사로서 다양한 색상으로 구현 가능하고 고객의 요구에 따른 어망 제조에 이용될 수 있는 모노사 및 나아가 사용 후 해수 중에서

미생물에 의해 자연 분해되어 환경 오염 등의 문제가 없으며 용도에 따라 다양한 색상으로 구현되는 어망을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

[8] 본 발명은 폴리부틸렌 숙시네이트 아디페이트 테레프탈레이트(PBSAT: poly butylene succinate-co-adipate-co-terephthalate) 100 중량부에 대하여 착색제 0.005 내지 0.0 15 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물을 제공한다.

[9] 바람직하게, 상기 착색제는 프탈로시아닌 그린(phthalocyanine green), 카본 블랙(carbon black), 프탈로시아닌 블루(phthalocyanine blue), 산화철(iron oxide) 및 트리페닐메탄(triphenylmethane)으로 이루어지는 그룹에서 선택되는 1종 이상이다.

[10] 바람직하게, 상기 착색제는 착색제 및 착색제를 피복하고 있는 생분해성 수지를 포함하는 구조의 마스터배치로서 제공된다.

[11] 바람직하게, 상기 PBSAT는 100,000 내지 200,000의 분자량(Mw)을 갖는 것이다.

[12] 바람직하게, 상기 PBSAT는 숙신산:아디프산:프탈산 잔기를 70~90:5~15:5~15의 몰%의 범위로 포함한다.

[13] 본 발명은 상기 수지 조성물을 방사하여 제조되는 모노사를 제공한다.

[14] 또한 본 발명은 상기 방사된 모노사를 전부 또는 일부 사용하여 제조되는 것을 특징으로 하는 어망을 제공한다.

발명의 효과

[15] 본 발명에 의하면 생분해성이며 착색 효과가 뛰어나고, 착색에 의해 강도 저하의 문제가 발생하지 않는 재료를 제공할 수 있는 장점이 있다. 본 발명의 수지 조성물은 다양한 색상으로 구현 가능하고 기계적 강도가 우수하며 변형 문제가 발생하지 않으므로, 요구되는 물성을 만족하며 최종 제품에서 원하는 색상을 구현할 수 있다. 그러므로 생분해성이 요구되는 물품의 제조에 유리하게 이용될 수 있다.

[16] 특히 본 발명은 어망의 제조에 이용될 때 고객의 선호에 따른 색상 및 어망에 요구되는 강도를 만족하며, 사용 후에는 해수 중에서 자연 분해되는 생분해성 어망을 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[17] 본 발명은 생분해성이며 착색 효과가 우수하고 착색에 의해 강도 저하의 문제가 발생하지 않는 새로운 재료로서, PBSAT 수지 100 중량부에 대하여 착색제 0.005 내지 0.015 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물을 제공한다.

[18] 상기 수지 조성물에 포함되는 PBSAT 수지는, 일 실시예로서 지방족 글리콜(glycols)인 부탄디올(1,4-butanediol)과, 디카르복실산(dicarboxylic

acids)으로 지방족 성분인 숙신산(succinic acid), 아디프산(adipic acid) 및 일 실시예로서 방향족 성분인 디메틸테레프탈레이트(DMT: dimethyl terephthalate)를 원료로 사용하여 제조되는 지방족/방향족 코폴리에스테르(co-polyester)이다. 상기 PBSAT 수지는 디카르복실산 잔기를 한 가지로 포함하는 폴리부틸렌 숙시네이트(PBS:poly butylene succinate) 수지 또는 디카르복실산 잔기를 두 가지로 포함하는 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(PBAT: poly butylene adipate- co-terephthalate) 수지에 비해 디카르복실산 잔기를 다성분으로 포함한다. 이러한 다성분의 조합은 그에 의한 공결정화로 인하여, 수지의 결정구조에 있어 무정형(비결정)의 영역을 상당 부분 존재하게 한다.

[19] 본 발명에서 착색을 위해 사용되는 착색제는 주로 생분해성 수지의 비결정 영역에 존재하는 것으로 생각되며, 이 때문에 결정성이 높을수록 착색 효과가 떨어지고, 반대로 비결정 영역이 많아지면 착색 효과가 좋아지는 것으로 이해된다. 또한, 결정 영역에 존재하는 착색제는 수지의 강도를 저하시키는 원인이 되므로, 수지의 구조에서 비결정 영역을 높이는 것이 최종적으로 얻어지는 재료에 있어서 요구되는 강도를 확보할 수 있는 일 수단이 된다.

[20] 그러므로 상기와 같은 요구에 따라 본 발명은 구조 내에 비결정 영역의 비율이 높은 수지로서 상기 PBSAT 수지를 착색 수지 조성물의 베이스 수지로서 사용하는 것을 제안한다.

[21] PBSAT 수지는 생분해성 수지로 상기와 같은 조건을 만족하도록 설계된 것이므로, 생분해성과 동시에 적은 양의 착색제에 의해서도 우수한 착색 효과를 나타낸다. 또한 기존의 수지가 색상을 구현하는 경우 현저한 물성 특히 강도 저하를 초래하고, 한편 강도 저하로 인한 문제를 해결하기 위하여 물품 제조시 생분해되지 않는 재료를 첨가해야 했던 것과 달리, 본 발명의 경우에는 우수한 착색 효과와 함께 물품 제조에 요구되는 물성을 유지한다. 따라서 본 발명의 수지 조성물은 다양한 물품의 제조에 유리하게 확대 적용될 수 있다.

[22] 본 발명의 수지 조성물에 포함되는 착색제로는 통상의 수지 착색을 위해 사용되는 것이라면 제한없이 사용될 수 있다. 예를 들면, 프탈로시아닌 그린(phthalocyanine green), 카본 블랙(carbon black), 프탈로시아닌 블루(phthalocyanine blue), 산화철(iron oxide), 트리페닐메탄(triphenylmethane) 등이 원하는 색상에 따라 선택하여 사용될 수 있고, 또한 이들 착색제는 1종 이상 혼합하여 사용될 수 있다.

[23] 한편, 본 발명에서는 조성물에 착색제를 제공하기 위한 일 수단으로서 마스터배치를 사용하는 것을 바람직한 실시예로 제시한다. 수지에 대한 착색제로 착색제를 직접 혼합하는 방법으로 착색하는 것은, 일반적으로 사용되는 페이스트상의 착색제가 금속 입자의 형태이기 때문에 수지 계면과의 융합성 (젖음성)이 부족하고, 따라서 수지와 혼합되었을 때 수지 중에서의 착색제의 분산성은 그다지 양호하지 않기 때문에 바람직하기 않다. 또한

일반적으로 도료로 사용되는 페이스트상의 착색제는 유기 용제를 함유하므로, 이를 그대로 혼합하여 사용할 경우 유기 용제 성분이 수지 중에 잔류하는 문제 등이 발생한다. 그러므로, 본 발명에서는 생분해성 수지 포함하는 피복물로 착색제의 금속 입자를 피복하여 이루어지는, 유동 용이한 입상 물질로 펠릿화한 마스터배치를 수지의 착색에 이용한다. 또한 이때 상기 착색제의 피복 물질로는 생분해성 수지를 사용하는 것이 최종적으로 얻어지는 수지 조성물의 생분해성과 관련하여 유리하다.

[24] 상기 마스터배치는 공지된 어떠한 제조 방법에 의해서도 제조할 수 있다. 예를 들어, 상기 서술한 착색제 및 생분해성 수지를 압출기에 의해 가열하면서 혼련한다. 당해 혼련 공정에 있어서의 가열 온도는 120~180℃ 의 범위로 하는 것이 바람직하다. 이와 같은 가열 및 혼련에 의해 페이스트상의 착색제에 포함되는 용제 성분이 제거된다. 이어서, 상기 혼련 공정에 의해 균일하게 혼련된 혼련물을 디스크 펠릿타이저로 실질적으로 고형분 100 % 의 펠릿상으로 제조하여 마스터배치의 제조를 완성한다.

[25] 마스터배치 내에는 0.5 내지 5 중량%로 범위로 착색제가 포함되는 것이 바람직하다. 0.5 중량% 미만으로 포함되면 착색 효과가 충분히 달성될 수 없고, 5 중량% 초과의 양으로 포함되면 마스터배치의 강도가 저하되어 수지와 혼합할 때 완전히 혼합되지 않아 펠렛화 되지 않는 등등 취급의 문제점이 발생하기 때문이다. 한편 본 발명에서 착색제를 제공하기 위한 수단으로서 마스터배치를 사용할 때에 마스터배치의 사용량은, 후술될 실시예 에서와 같이 수지에 대한 착색제의 비율이 상기 기재된 범위가 되도록 하는 양으로 사용한다.

[26] PBSAT 수지는 디카르복실산 잔기 중 숙신산:아디프산:프탈산 잔기를 바람직하게 70~90:5~15:5~15 몰%의 비율로 포함한다. 따라서 PBSAT 수지를 제조하기 위해서는, 상기 비율의 디카르복실산과 지방족 글리콜인 1,4-부탄디올을 1:1.2~2.0의 몰비로 사용하여 에스테르화 반응시키고 이어서 축중합 반응시킨다. 반응에 사용되는 반응기 및 반응 조건은 PBS 등 기존의 생분해성 수지에서 사용하는 방법을 제한없이 사용할 수 있다.

[27] 예를 들어 PBSAT 수지를 중합하기 위해서는, 먼저 프탈산의 일 실시예로서 디메틸테레프탈레이트와 1,4-부탄디올을 원료로 하고 여기에 금속 촉매 및 열안정제를 함께 첨가하고,180℃~200℃의 온도 조건하에서 약 0.5~ 1시간 동안 에스테르 교환 반응을 수행함으로써 이론량의 메탄올(CH_3OH)을 유출시키게 되며, 메탄올의 유출량이 이론치에 도달하면, 200 ~ 220℃로 승온시킨 후 아디프산과 숙신산을 추가로 투입하여 약 1~2시간 동안 에스테르화 반응을 수행시킴으로써, 소중합체(oligomer)를 형성시키는 한편 이론량의 물을 유출시키게 된다. 물이 이론량의 95% 정도가 나오면, 금속 촉매와 조색제 등을 넣고 온도를 240 ~ 250℃ 정도로 상승시키는 한편 1Torr 이하의 고진공 조건하에서 개략 2~3시간 정도 축중합 반응을 하여 미반응 원료(미반응 모노머), 저분자 올리고머 및 부생되는 물을 제거하면서 고분자량의 생분해성

폴리에스테르 수지를 얻을 수 있다.

[28] 다음으로 이렇게 제조된 PBSAT 수지와 상기 마스터배치를 혼합함으로써 바람직하게 수지 성형품으로 제조될 수 있는 수지 조성물을 제조한다. 이때 수지와 착색제의 혼합 비율은 PBSAT 수지 100 중량부에 대하여 착색제 0.005 내지 0.015 중량부의 범위가 되게 한다. 착색제가 0.005 중량부 미만으로 포함되면 조성물의 2차 성형시 착색이 불완전하거나 국부적으로 불안정성이 생기고, 반면 0.015 중량부를 초과하는 양으로 포함되면 제품의 강도 향상에 한계가 있어 물성적 측면에서 영향이 있다. 상기 혼합 과정에서는 혼합 탱크 내부에 교반 날개가 설치된 장비를 일 실시예로 사용할 수 있다. 탱크 내에 수지와 마스터배치를 정해진 비율로 넣고 골고루 혼합되도록 한다.

[29] 한편, 상기 혼합 탱크에는 일 실시예로서 착색 수지 조성물로부터 형성되는 모노사의 물성 향상을 위하여 산화방지제, UV 안정제, 분산제 등의 첨가제를 추가적으로 첨가할 수 있다. 산화방지제로는 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨-디-포스파이트(Bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritol-di-phosphite), 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)펜타에리트리톨-디-포스파이트(Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentraerythritol-di-phosphite), 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)벤젠(1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzene), 1,6-비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온아미도]헥산(1,6-Bis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionamido]hexane), 1,6-비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피온아미도]프로판(1,6-Bis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionamido]propane), 테트라키스[메틸렌(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로시나메이트)]메탄(tetrakis[methylene(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate)]methane) 등이 사용될 수 있고, UV 안정제로는 하이드록시벤조피논(Hydroxybenzophenone), 하이드록시페닐벤조트리아졸(Hydroxyphenylbenzotriazole), 또는 힌더드 아민(Hindered Amine) 계열이 사용될 수 있으며, 분산제로는 글리세린디아세트모노라우레이트, 글리세린디아세트모노카프레이트, 폴리글리세린 초산 에스테르, 디메틸아디페이트, 디부틸아디페이트, 트리에틸렌글리콜디아세테이트, 아세틸리시놀산 메틸, 아세틸트리부틸구연산, 폴리에틸렌글리콜, 디부틸디글리콜석시네이트, 비스(부틸디글리콜)아디페이트, 비스(메틸디글리콜)아디페이트 등이 사용될 수 있다. 이러한 첨가제는 PBSAT 수지 100 중량부에 대하여 첨가제 총량으로 0.2 내지 0.5 중량부의 범위로 포함될 수 있다.

[30] 다음으로 혼합 탱크에서 혼합된 수지 조성물은 사출 성형, 압출 성형, 블로우 성형 등의 종래 공지된 각종 성형 방법에 의해 성형함으로써 다양한 제품으로 제조될 수 있다.

[31] 또한 바람직한 예로서 본 발명은, 수지 조성물을 압출기로 투입하여 방사 가공용의 펠렛(pellet)이나 칩(chip)의 1차 성형품으로 제조한 다음 이로부터 2차 성형품에 해당하는 모노사를 수득하거나, 조성물을 바로 방사하여 얻어지는 모노사를 제공한다. 상기 방사는 용융 혼합물을 방사 홀 수가 예로서 40개인 용융방사장치를 이용하여 200-220℃에서 방사하고, 이때 연신비는 7.0-7.7 배 범위로 한다. 제조되는 모노사의 데니어(직경 또는 호수)는 용도에 따라 결정될 수 있는 것이므로 제한없이 본 발명의 범위에 포함된다.

[32] 나아가, 본 발명은 상기 모노사를 이용하여 통상적으로 널리 사용되는 편망기(그물을 짜는 기계)로부터 제조되는 어망을 제공한다. 상기 어망은 본 발명의 모노사로만 이루어진 것일 수도 있고, 부분적으로 포함하는 것일 수도 있다. 또한 상기 어망은 착색제의 선택에 의해 고객의 필요 또는 선호에 따라 다양한 색상을 가지고, 바람직한 강도를 나타내며, 사용 후에는 해수 중에서 자연 분해되는 생분해성 어망이다.

[33] 이하 실시예를 통해 본 발명을 설명한다. 그러나 이는 발명의 이해를 돕기 위한 것이므로 발명이 이에 한정되는 것으로 여겨져서는 안된다.

[34] 실시예 1

[35] (1) PBSAT 수지의 제조

[36] 콘덴서, 질소 주입구 및 교반기가 장착된 반응기(5t)에 디메틸테레프탈레이트(DMT) 63.1kg(325.0mol)과 1,4-부탄디올 702kg(7800.0mol)을 원료로 첨가하고, 열안정제로서 트리메틸포스페이트(trimethyl phosphate)와 트리메틸포스페이트(triphenyl phosphate)를 각각 325.0g, 130g 넣고 촉매로서 티타늄 부톡사이드 (titanium (IV) butoxide) 4550.0g을 넣고 200℃의 온도 조건하에서 1시간 동안 에스테르 교환반응을 수행하여 이론량의 메탄올(CH_3OH)을 유출시켰다. 메탄올의 유출량이 이론치인 22.1L에 도달하면, 220℃로 승온시킨 후 아디프산 47.5 kg(325.0mol)과 숙신산 690 kg(5850.0mol)을 추가로 투입하여 1시간 동안 에스테르화 반응을 수행시킴으로써, 소중합체(oligomer)를 형성시키는 한편 이론량의 물을 유출시켰다. 물이 이론량의 95% 정도(2220L)가 나왔을 때, 후 촉매로서 티타늄 부톡사이드 (titanium(IV) butoxide) 325g, 조색제로서 코발트 아세테이트(cobalt acetate)를 2600g 넣고 온도를 240℃로 상승시키는 한편, 1Torr 이하의 고진공 조건하에서 2시간 축중합 반응을 하여 미반응 원료(미반응 모노머), 저분자 올리고머 및 부생되는 물을 제거하면서 분자량(Mw) 100,000의 PBSAT 수지를 얻었다.

[37] (2) 마스터배치의 제조

[38] 분자량(Mw)이 100,000인 PBSAT 수지 100 g에 착색제로서 프탈로시아닌그린 1.5 g을 첨가하여 180℃로 설정된 용융 압출기(TEM 35B 2축 혼련기)로 혼합한 후 얻어진 스트랜드를 수냉하고, 이어서 커팅하여 마스터 배치를 얻었다.

[39] (3) 모노사 제조

[40] 상기 (1)의 방식으로 제조된 PBSAT 수지를 25 kg의 양으로 사용하고, 또한

여기에 착색용 마스터배치를 상기 (2)에서 제조된 양으로 혼합한 후 230 ℃의 온도에서 방사하였다. 이때, 1차 연신비와 2차 연신비를 조절함으로써 전체 연신비를 조절하였으며, 3호(직경 0.285 mm)의 모노사를 수득하였다.

[41] 실시예 2

[42] 실시예 1에서 마스터배치의 제조시 착색제로서 프탈로시아닌 그린 대신 카본블랙을 3.0 g 사용하는 것을 제외하고, 동일한 방법으로 1호(직경 0.165 mm)의 모노사를 수득하였다.

[43] 실시예 3

[44] 실시예 1에서 마스터배치의 제조시 착색제로서 프탈로시아닌 그린 대신 프탈로시아닌 블루를 2.5 g 사용하는 것을 제외하고, 동일한 방법으로 6호(직경 0.405 mm)의 모노사를 수득하였다.

[45] 실시예 4

[46] 실시예 1에서 마스터배치의 제조시 착색제로서 프탈로시아닌 그린 대신 산화철을 1.5 g 사용하는 것을 제외하고, 동일한 방법으로 5호(직경 0.37 mm)의 모노사를 수득하였다.

[47] 실시예 5

[48] 실시예 1에서 마스터배치의 제조시 착색제로서 프탈로시아닌 그린 대신 트리페닐메탄을 2.0 g 사용하는 것을 제외하고, 동일한 방법으로 8호(직경 0.47 mm)의 모노사를 수득하였다.

[49] 비교예 1

[50] 모노사 제조 단계에서 PBSAT 수지 대신 PBS 수지(S-Enpol, 4560C)를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 3호(직경 0.285 mm)의 모노사를 수득하였다.

[51] 비교예 2

[52] 모노사 제조 단계에서 PBSAT 수지 대신 PBS 수지(S-Enpol, 4560C)를 사용한 것을 제외하고, 실시예 2와 동일한 방법으로 1호(직경 0.165 mm)의 모노사를 수득하였다.

[53] 평가

[54] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1, 2의 모노사에 대해 정속 인장식 장력계 Instron 3365,USA 를 이용하여 KS K 0412(2005)법으로, 0.1s 마다 1/1,000 g까지 강도를 측정하였다. 결과를 방사 시 연신비와 함께 하기 표 1에 나타내었다.

[55] [표1]

	호수	연신비	기준강도(kgf)	측정강도(kgf)
실시예 1	3호	7.5	3.0	3.1
실시예 2	1호	8.0	0.7	1.2
실시예 3	6호	7.0	5.8	6.1
실시예 4	5호	7.2	4.85	5.2
실시예 5	8호	6.8	7.85	7.9
비교예 1	3호	7.0	3.0	2.3
비교예 2	1호	7.2	0.7	0.4

[56] 실시예 1 내지 5의 경우 기준 강도를 초과하는 값이 얻어진 반면 비교예의 모노사는 기준 강도에 못 미치는 결과가 나왔다. 즉, 본 발명의 수지 조성물은 착색 후에도 기존 생분해성 수지에 비해 개선된 강도를 나타내었으며, 각 호수의 모노머에 대해 요구되는 강도를 초과하는 값이 얻어져 어망 등의 제작에 이용 가능하다.

청구범위

[청구항 1] 폴리부틸렌 숙시네이트 아디페이트 테레프탈레이트(PBSAT: poly butylene succinate-co-adipate-co-terephthalate) 수지 100 중량부에 대하여 착색제 0.005 내지 0.015 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물.

[청구항 2] 제 1 항에서,
상기 착색제는 프탈로시아닌 그린(phthalocyanine green), 카본 블랙(carbon black), 프탈로시아닌 블루(phthalocyanine blue), 산화철(iron oxide) 및 트리페닐메탄(triphenylmethane)으로 이루어지는 그룹에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물.

[청구항 3] 제 1 항에서,
상기 착색제는 착색제 및 착색제를 피복하고 있는 생분해성 수지를 포함하는 구조의 마스터배치로서 제공되는 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물.

[청구항 4] 제 1 항에서,
상기 PBSAT 수지는 100,000-200,000 범위의 분자량(Mw)을 갖는 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물.

[청구항 5] 제 1 항에서,
상기 PBSAT 수지는 숙신산:아디프산:프탈산 잔기를 70~90:5~15:5~15의 몰%의 범위로 포함하는 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물.

[청구항 6] 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항의 수지 조성물로부터 제조된 것을 특징으로 모노사.

[청구항 7] 제 6 항의 모노사를 전부 또는 일부 사용하여 제조된 것을 특징으로 하는 어망.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2015/005149

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 67/02(2006.01)i, C08J 3/20(2006.01)i, A01K 73/00(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 67/02; C08L 101/16; C08L 3/02; C08L 67/06; C08G 63/08; C08L 3/00; C08L 67/00; D06M 23/00; D01F 8/14; A01K 73/00; C08L 67/04; C08G 63/00; C08J 3/20

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: poly butylene succinate-co-adipate-co-terephthalate, coloring agent, master batch, dicarboxylic acid residue, amorphous, amorphous, monofilament, fishing net

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2011-0047718 A1 (CHEN, S. -H. et al.) 03 March 2011 See abstract; claims 1, 5-7; and paragraph [0023].	1-7
Y	KR 10-0993635 B1 (REPUBLIC OF KOREA) 15 November 2010 See claim 3; paragraphs [0028]-[0030].	1-7
A	KR 10-0601304 B1 (KOLON CORPORATION) 13 July 2006 See claim 1; page 2 paragraph [0007].	1-7
A	KR 10-2012-0087578 A (LEE, Cheol et al.) 07 August 2012 See claims 1-4.	1-7
A	KR 10-0174649 B1 (SAEHAN INDUSTRIES INCORPORATION) 01 April 1999 See claim 5.	1-7
A	JP 2004-189770 A (UNIPLAS SHIGA KK. et al.) 08 July 2004 See paragraph [0031].	1-7

☐ 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
"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
28 JULY 2015 (28.07.2015)	**29 JULY 2015 (29.07.2015)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2015/005149

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2011-0047718 A1	03/03/2011	TW 201107365 A	01/03/2011
		TW 1398462 B	11/06/2013
KR 10-0993635 B1	15/11/2010	CN 102234851 A	09/11/2011
		CN 102234851 B	18/02/2015
		JP 2011-234718 A	24/11/2011
KR 10-0601304 B1	13/07/2006	KR 10-2002-0029954 A	22/04/2002
KR 10-2012-0087578 A	07/08/2012	NONE	
KR 10-0174649 B1	01/04/1999	KR 10-1997-0065614 A	13/10/1997
JP 2004-189770 A	08/07/2004	NONE	

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2015/005149

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 67/02(2006.01)i, C08J 3/20(2006.01)i, A01K 73/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08L 67/02; C08L 101/16; C08L 3/02; C08L 67/06; C08G 63/08; C08L 3/00; C08L 67/00; D06M 23/00; D01F 8/14; A01K 73/00; C08L 67/04; C08G 63/00; C08J 3/20

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: 폴리부틸렌 숙시네이트 아디페이트 테레프탈레이트, 착색제, 마스터배치, 디카르복시산 잔기, 무정형, 비결정성, 모노사, 어망

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	US 2011-0047718 A1 (CHEN, S.-H. et al.) 2011.03.03 초록; 청구항 1, 5-7; 및 단락 [0023] 참조.	1-7
Y	KR 10-0993635 B1 (대한민국) 2010.11.15 청구항 3; 단락 [0028]-[0030] 참조.	1-7
A	KR 10-0601304 B1 (주식회사 코오롱) 2006.07.13 청구항 1; 제2쪽 단락 7 참조.	1-7
A	KR 10-2012-0087578 A (이철 등) 2012.08.07 청구항 1-4 참조.	1-7
A	KR 10-0174649 B1 (주식회사새한) 1999.04.01 청구항 5 참조.	1-7
A	JP 2004-189770 A (UNIPLAS SHIGA KK et al.) 2004.07.08 단락 [0031] 참조.	1-7

☐ 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

"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
2015년 07월 28일 (28.07.2015)	2015년 07월 29일 (29.07.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관
김동석
전화번호 +82-42-481-5405

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2015/005149

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2011-0047718 A1	2011/03/03	TW 201107365 A TW I398462 B	2011/03/01 2013/06/11
KR 10-0993635 B1	2010/11/15	CN 102234851 A CN 102234851 B JP 2011-234718 A	2011/11/09 2015/02/18 2011/11/24
KR 10-0601304 B1	2006/07/13	KR 10-2002-0029954 A	2002/04/22
KR 10-2012-0087578 A	2012/08/07	없음	
KR 10-0174649 B1	1999/04/01	KR 10-1997-0065614 A	1997/10/13
JP 2004-189770 A	2004/07/08	없음	