

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2024년 5월 23일 (23.05.2024)



WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2024/106952 A1

(51) 국제특허분류:

C08G 63/16 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

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.

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2023/018385

(22) 국제출원일:

2023년 11월 15일 (15.11.2023)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2022-0153976 2022년 11월 16일 (16.11.2022) KR

(71) 출원인: 주식회사 삼양사 (SAMYANG CORPORATION) [KR/KR]; 03129 서울특별시 종로구 종로 33길 31, Seoul (KR).

(72) 발명자: 이민선 (LEE, Min Sun); 34020 대전광역시 유성구 배울2로 61, 1001동 1302호, Daejeon (KR). 장윤주 (CHANG, Yun Ju); 34020 대전광역시 유성구 배울2로 61, 1001동 301호, Daejeon (KR). 권재관 (KWON, Jae Kwan); 35216 대전광역시 서구 청사로 65, 106동 1406호, Daejeon (KR). 김미란 (KIM, Mi Ran); 34050 대전광역시 유성구 문지로 300, 106동 702호, Daejeon (KR). 김종훈 (KIM, Jong Hun); 21562 인천광역시 남동구 호구포로 803, 2304동 1602호, Incheon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 한성 (HANSUNG INTELLECTUAL PROPERTY); 06233 서울특별시 강남구 강남대로 84길 23, 4층, 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, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

(54) Title: BIODEGRADABLE COPOLYMERIZED POLYESTER RESIN HAVING EXCELLENT STRENGTH AND COLOR CHARACTERISTICS, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND MOLDED ARTICLE COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 강도 및 색상 특성이 우수한 생분해성 공중합 폴리에스테르 수지 및 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 성형품

(57) Abstract: The present invention relates to a biodegradable copolymerized polyester resin, a preparation method therefor, and a molded article comprising same, and more specifically to a polyester resin, a preparation method therefor, and a molded article comprising same, the polyester resin comprising: a repeating unit derived from a dicarboxylic component containing a specific amount of adipic acid or an ester thereof, or succinic acid or an ester thereof, and a repeating unit derived from a diol component containing a specific amount of chain-extended anhydrosugar alcohol and anhydrosugar alcohol-alkylene glycol. Thus, compared to conventional biodegradable polyester resins (e.g., PBAT resin), the polyester resin excellently maintains biodegradability and, at the same time, has notably enhanced strength (e.g., tensile strength) and color characteristics, and also has excellent viscosity, melt index, etc.

(57) 요약서: 본 발명은 생분해성 공중합 폴리에스테르 수지 및 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 아디프산 또는 이의 에스테르, 또는 숙신산 또는 이의 에스테르를 특정 함량으로 포함하는 디카르복실 성분으로부터 유래된 반복 단위와 사슬 연장된 무수당 알코올 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 특정 함량으로 포함하는 디올 성분으로부터 유래된 반복 단위를 포함함으로써, 종래의 생분해성 폴리에스테르 수지(예를 들면, PBAT 수지)와 비교하여, 생분해성을 우수하게 유지하는 동시에 강도(예컨대, 인장 강도) 및 색상 특성이 현저히 향상되고, 점도, 용융 지수 등도 우수한 폴리에스테르 수지 및 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것이다.



WO 2024/106952 A1

명세서

발명의 명칭: 강도 및 색상 특성이 우수한 생분해성 공중합 폴리에스테르 수지 및 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 성형품 기술분야

- [1] 본 발명은 생분해성 공중합 폴리에스테르 수지 및 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 아디프산 또는 이의 에스테르, 또는 숙신산 또는 이의 에스테르를 특정 함량으로 포함하는 디카르복실 성분으로부터 유래된 반복 단위와 사슬 연장된 무수당 알코올 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 특정 함량으로 포함하는 디올 성분으로부터 유래된 반복 단위를 포함함으로써, 종래의 생분해성 폴리에스테르 수지(예를 들면, PBAT 수지)와 비교하여, 생분해성을 우수하게 유지하는 동시에 강도(예컨대, 인장 강도) 및 색상 특성이 현저히 향상되고, 점도, 용융 지수 등도 우수한 폴리에스테르 수지 및 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 수소화 당(“당 알코올”이라고도 함)은 당류가 갖는 환원성 말단기에 수소를 부가하여 얻어지는 화합물을 의미하는 것으로, 일반적으로 $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ (여기서, n 은 2 내지 5의 정수)의 화학식을 가지며, 탄소수에 따라 테트리톨, 펜티톨, 헥시톨 및 헵티톨(각각, 탄소수 4, 5, 6 및 7)로 분류된다. 그 중에서 탄소수가 6개인 헥시톨에는 소르비톨, 만니톨, 이디톨, 갈락티톨 등이 포함되며, 소르비톨과 만니톨은 특히 효용성이 큰 물질이다.
- [3] 무수당 알코올은 분자 내 하이드록시기가 두 개인 디올(diol) 형태를 가지며, 전분에서 유래하는 헥시톨을 활용하여 제조할 수 있다(예컨대, 한국등록특허 제 10-1079518호, 한국공개특허공보 제10-2012-0066904호). 무수당 알코올은 재생 가능한 천연자원으로부터 유래한 친환경 물질이라는 점에서 오래 전부터 많은 관심과 함께 그 제조방법에 관한 연구가 진행되어 오고 있다. 이러한 무수당 알코올 중에서 솔비톨로부터 제조된 이소소르비드가 현재 산업적 응용범위가 가장 넓다.
- [4] 무수당 알코올의 용도는 심장 및 혈관 질환 치료, 패치의 접착제, 구강 청정제 등의 약제, 화장품 산업에서 조성물의 용매, 식품산업에서는 유화제 등 매우 다양하다. 또한, 폴리에스테르, PET, 폴리카보네이트, 폴리우레탄, 에폭시 수지 등 고분자 물질의 유리전이온도를 올릴 수 있고, 이들 물질의 강도 개선효과가 있으며, 천연물 유래의 친환경소재이기 때문에 바이오 플라스틱 등 플라스틱 산업에서도 매우 유용하다. 또한, 접착제, 친환경 가소제, 생분해성 고분자, 수용성 락카의 친환경 용매로도 사용될 수 있는 것으로 알려져 있다.
- [5] 이렇듯 무수당 알코올은 그 다양한 활용 가능성으로 인해 많은 관심을 받고 있으며, 실제 산업에의 이용도도 점차 증가하고 있다.

- [6] 한편, 화석 자원의 고갈, 석유 자원의 대량 소비에 의한 대기 중 이산화탄소의 증가 및 그에 따른 지구 온난화 문제 등에 대응하기 위하여, 화석 자원의 사용량을 감소시키려는 노력이 이루어지고 있다. 이와 관련하여 환경 순환형 고분자에 대한 관심이 높으며, 무수당 알코올과 같은 바이오매스(Biomass) 원료를 이용한 폴리에스테르 수지에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 바이오매스(Biomass) 원료를 이용한 지방족 폴리에스테르 수지는, 포장재, 성형품, 및 필름 등의 분야에서 광범위하게 사용되고 있으며, 환경 호르몬이 존재하지 않는 친환경 플라스틱 중의 하나이다. 또한, 생분해성을 가짐으로써 최근 이슈화되고 있는 폐플라스틱으로 인한 환경 오염 문제를 해결할 수 있는 친환경 소재로서 주목받고 있다.
- [7] 최근에는 내열 식품 용기에 주로 사용되는 폴리카보네이트에 있어서, 비스페놀 A의 유해성이 밝혀지면서, 친환경적이고, 투명성 및 내열성을 지닌 폴리에스테르 수지에 대한 필요성이 증대되고 있다.
- [8] 종래의 테레프탈산과 에틸렌글리콜로 구성된 호모폴리에스테르의 경우, 연신 결정화와 열 고정을 통해 기계적 물성 및 내열성을 어느 정도 향상시킬 수 있으나, 적용 용도 및 내열성 향상에 한계가 있다. 따라서, 최근에는 전분으로부터 유도되는 바이오매스 유래 화합물인 이소소르비드를 폴리에스테르 수지의 공단량체로 사용하여, 폴리에스테르 수지의 내열성을 향상시키는 방법이 개발되었다. 그러나, 이소소르비드는 이차 알코올이므로, 반응성이 낮아, 시트나 병의 제조에 사용되는 고점도의 폴리에스테르 수지를 형성하기 어렵다고 알려져 있다.
- [9] 또한, 생분해성 지방족 폴리에스테르 수지의 대표적인 PBAT(polybutylene adipate-co-terephthalate) 수지는 지방족과 방향족을 포함하는 공중합 수지로서, 다양한 가공성을 가진다. 그러나 단가가 고가이어서 이를 원료로 이용하여 제조되는 포장용 필름 등 제품 단가를 크게 높이는 원인이 되고 있으며, 기계적 물성과 색상 특성이 떨어지는 단점을 가지고 있다.
- [10] 따라서, 생분해성을 우수하게 유지하면서도 종래의 생분해성 폴리에스테르 수지(예를 들면, PBAT 수지)가 지닌 기계적 물성 및 색상 특성이 떨어지는 문제점이 개선된 생분해성 폴리에스테르 수지에 대한 개발이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [11] 본 발명은 상기한 종래 기술의 문제점들을 해결하고자 한 것으로, 종래의 생분해성 폴리에스테르 수지(예를 들면, PBAT 수지)와 비교하여, 생분해성을 우수하게 유지하는 동시에 강도(예컨대, 인장 강도) 및 색상 특성이 현저히 향상되고, 점도, 용융 지수 등도 우수한 폴리에스테르 수지 및 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 성형품을 제공하는 것을 기술적 과제로 한다.

과제 해결 수단

- [12] 상기한 기술적 과제를 달성하고자, 본 발명은, 디카르복실 성분으로부터 유래된 반복 단위; 및 디올 성분으로부터 유래된 반복 단위;를 포함하며, 상기 디카

르복실 성분이, 디카르복실 성분 전체 100 몰% 기준으로, 20 몰% 초과 내지 100 몰%의 지방족 디카르복실 화합물을 포함하고, 상기 지방족 디카르복실 화합물이 아디프산, 아디프산의 에스테르, 숙신산, 숙신산의 에스테르, 또는 이들의 조합을 포함하며, 상기 디올 성분이, 디올 성분 전체 100 몰% 기준으로, 0.5 몰% 초과 내지 35 몰% 미만의 사슬 연장된 무수당 알코올 및 0.5 몰% 초과 내지 25 몰% 미만의 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 포함하는, 생분해성 폴리에스테르 수지가 제공된다.

- [13] 본 발명의 다른 측면에 따르면, (1) 디카르복실 성분과 디올 성분을 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응시키는 단계; 및 (2) 상기 (1)단계에서 얻어진 반응 생성물을 중축합 반응시키는 단계;를 포함하며, 상기 디카르복실 성분이, 디카르복실 성분 전체 100 몰% 기준으로, 20 몰% 초과 내지 100 몰%의 지방족 디카르복실 화합물을 포함하고, 상기 지방족 디카르복실 화합물이 아디프산, 아디프산의 에스테르, 숙신산, 숙신산의 에스테르, 또는 이들의 조합을 포함하며, 상기 디올 성분이, 디올 성분 전체 100 몰% 기준으로, 0.5 몰% 초과 내지 35 몰% 미만의 사슬 연장된 무수당 알코올 및 0.5 몰% 초과 내지 25 몰% 미만의 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 포함하는, 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조 방법이 제공된다.

- [14] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 본 발명에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지를 포함하는 성형품이 제공된다.

발명의 효과

- [15] 본 발명에 따르면, PBAT 수지와 같은 종래의 생분해성 폴리에스테르 수지와 비교하여, 생분해성을 우수하게 유지하는 동시에 강도(예컨대, 인장 강도) 및 색상 특성이 현저히 향상되고, 점도, 용융 지수 등도 우수하여, 생분해성, 중합 물성(예컨대, 점도, 색가 등) 및 기계적 물성(예컨대, 강도, 용융 지수 등)이 모두 우수하게 균형 잡힌 폴리에스테르 수지를 얻을 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [16] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- [17] 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 수지는 디카르복실 성분으로부터 유래된 반복 단위; 및 디올 성분으로부터 유래된 반복 단위를 포함한다.

[18] 디카르복실 성분

- [19] 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 수지에 반복 단위로서 포함되는 디카르복실 성분은 지방족 디카르복실 화합물을 포함하며, 상기 지방족 디카르복실 화합물은 아디프산, 아디프산의 에스테르, 숙신산, 숙신산의 에스테르, 또는 이들의 조합을 포함한다.
- [20] 본 발명에 있어서, 상기 디카르복실 성분은, 디카르복실 성분 전체 100 몰% 기준으로, 상기 지방족 디카르복실 화합물을 20 몰% 초과 내지 100 몰%의 양으로 포함한다. 디카르복실 성분 전체 100 몰% 내의 상기 지방족 디카르복실 화합물

함량이 20 몰% 이하이면, 결과 공중합체의 생분해성 및 색상 특성이 열악해질 수 있다.

- [21] 보다 구체적으로, 디카르복실 성분 전체 100 몰% 내의 상기 지방족 디카르복실 화합물 함량은, 21 몰% 이상, 25 몰% 이상, 30 몰% 이상, 35 몰% 이상, 40 몰% 이상, 45 몰% 이상 또는 50 몰% 이상일 수 있고, 또한 100 몰% 이하, 95 몰% 이하, 90 몰% 이하, 85 몰% 이하, 80 몰% 이하, 75 몰% 이하 또는 70 몰% 이하일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [22] 일 구체예에서, 상기 아디프산의 에스테르 또는 숙신산의 에스테르는 각각 아디프산 또는 숙신산의 모노에스테르, 디에스테르 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 보다 구체적으로는 디에스테르 화합물일 수 있다. 예를 들면, 상기 아디프산의 에스테르 또는 숙신산의 에스테르는 각각 아디프산 또는 숙신산의 디(C1-C6)알킬에스테르, 예컨대, 디메틸 아디페이트, 디에틸 아디페이트, 디메틸 숙시네이트 또는 디에틸 숙시네이트 등일 수 있다.
- [23] 일 구체예에서, 상기 지방족 디카르복실 화합물은 아디프산 또는 이의 에스테르 및 숙신산 또는 이의 에스테르 이외의 지방족 디카르복실 화합물(이하, “추가 지방족 디카르복실 화합물”)을 더 포함할 수 있으며, 보다 구체적으로는, 탄소수 8 내지 14의 지방족 디카르복실산 또는 이의 에스테르를 더 포함할 수 있다. 이러한 추가 지방족 디카르복실 화합물은, 지방족 디카르복실 화합물 전체 100 몰% 기준으로, 예컨대, 0 내지 30 몰%의 양으로 포함될 수 있고, 보다 구체적으로는 0 내지 20 몰% 또는 0 내지 10 몰%의 양으로 포함될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [24] 일 구체예에서, 상기 추가 지방족 디카르복실 화합물은 사이클로헥산디카르복실산 또는 이의 에스테르, 세바식산 또는 이의 에스테르, 이소데실숙신산 또는 이의 에스테르, 말레산 또는 이의 에스테르, 푸마르산 또는 이의 에스테르, 글루타르산 또는 이의 에스테르, 아젤라산 또는 이의 에스테르, 이타콘산 또는 이의 에스테르, 글루탐산 또는 이의 에스테르, 2,5-푸란디카르복실산 또는 이의 에스테르, 테트라하이드로푸란-2,5-디카르복실산 또는 이의 에스테르, 테트라하이드로푸란-3,5-디카르복실산 또는 이의 에스테르, 운데칸이산 또는 이의 에스테르, 도데칸이산 또는 이의 에스테르, 트리데칸이산 또는 이의 에스테르, 테트라데칸이산 또는 이의 에스테르, 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것일 수 있다.
- [25] 일 구체예에서, 상기 지방족 디카르복실산의 에스테르 화합물은 모노에스테르 화합물, 디에스테르 화합물 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 바람직하게는 디에스테르 화합물일 수 있다. 예를 들면, 상기 지방족 디카르복실산의 에스테르 화합물은 지방족 디카르복실산의 디(C1-C6)알킬에스테르일 수 있다.
- [26] 일 구체예에서, 상기 디카르복실 성분은 방향족 디카르복실 화합물을 더 포함할 수 있다.

- [27] 보다 구체적으로, 상기 방향족 디카르복실 화합물은 탄소수 8 내지 16의 방향족 디카르복실산 또는 이의 에스테르를 포함할 수 있다.
- [28] 일 구체예에서, 상기 방향족 디카르복실 화합물은 프탈산 또는 이의 에스테르, 테레프탈산 또는 이의 에스테르, 이소프탈산 또는 이의 에스테르, 1,5-나프탈렌 디카르복실산 또는 이의 에스테르, 2,6-나프탈렌디카르복실산 또는 이의 에스테르, 디펜산 또는 이의 에스테르, p-페닐렌 디아세트산 또는 이의 에스테르, o-페닐렌 디아세트산 또는 이의 에스테르, 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것일 수 있다.
- [29] 또한, 일 구체예에서, 상기 방향족 디카르복실산의 에스테르 화합물은 모노에스테르 화합물, 디에스테르 화합물 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 바람직하게는 디에스테르 화합물일 수 있다. 예를 들면, 상기 방향족 디카르복실산의 에스테르 화합물은, 방향족 디카르복실산의 디(C1-C6)알킬에스테르, 예컨대, 디메틸 테레프탈레이트, 디에틸 테레프탈레이트, 디메틸 이소프탈레이트 또는 디에틸 이소프탈레이트 등일 수 있다.
- [30] 일 구체예에서, 상기 디카르복실 성분은, 디카르복실 성분 전체 100 몰% 기준으로, 상기 방향족 디카르복실 화합물을 0 몰% 내지 80 몰% 미만의 양으로 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [31] 보다 구체적으로, 디카르복실 성분 전체 100 몰% 내의 상기 방향족 디카르복실 화합물 함량은, 1 몰% 이상, 5 몰% 이상, 10 몰% 이상, 15 몰% 이상, 20 몰% 이상, 25 몰% 이상 또는 30 몰% 이상일 수 있고, 또한 79 몰% 이하, 75 몰% 이하, 70 몰% 이하, 65 몰% 이하, 60 몰% 이하, 55 몰% 이하 또는 50 몰% 이하일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [32] 디올 성분
- [33] 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 수지에 반복 단위로서 포함되는 디올 성분은, 디올 성분 전체 100 몰% 기준으로, 0.5 몰% 초과 내지 35 몰% 미만의 사슬 연장된 무수당 알코올 및 0.5 몰% 초과 내지 25 몰% 미만의 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 포함한다.
- [34] 상기 디올 성분 전체 100 몰% 내의 상기 사슬 연장된 무수당 알코올 함량이 0.5 몰% 이하이면, 결과 공중합체의 분자량 향상 및 강도 개선 효과가 부족해질 수 있고, 반대로 그 함량이 35 몰% 이상이면, 반응성이 낮아 결과 공중합체의 분자량 향상에 어려움이 있으며, 색가 개선 및 용융 지수가 높아져 필름 및 사출 성형성 및 가공성이 저하될 수 있다.
- [35] 일 구체예에서, 상기 디올 성분 내의 상기 사슬 연장된 무수당 알코올 함량은, 디올 성분 전체 100 몰% 기준으로, 0.6 몰% 이상, 1 몰% 이상, 1.5 몰% 이상, 2 몰% 이상, 2.5 몰% 이상, 3 몰% 이상, 3.5 몰% 이상, 4 몰% 이상, 4.5 몰% 이상 또는 5 몰% 이상일 수 있고, 또한, 34 몰% 이하, 33 몰% 이하, 32 몰% 이하, 31 몰% 이하, 30 몰% 이하, 29 몰% 이하, 28 몰% 이하, 27 몰% 이하, 26 몰% 이하 또는 25 몰% 이하일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

- [36] 상기 디올 성분 전체 100 몰% 내의 상기 무수당 알코올-알킬렌 글리콜 함량이 0.5 몰% 이하이면, 결과 공중합체의 분자량 향상 및 강도 개선 효과가 부족해질 수 있고, 반대로 그 함량이 25 몰% 이상이면, 결과 공중합체의 분자량 향상에 어려움이 있으며, 강도 및 색가 개선 효과가 부족해질 수 있고, 용융 지수가 높아져 필름 및 사출 성형성 및 가공성이 저하될 수 있다.
- [37] 일 구체예에서, 상기 디올 성분 내의 상기 무수당 알코올-알킬렌 글리콜 함량은, 디올 성분 전체 100 몰% 기준으로, 0.6 몰% 이상, 1 몰% 이상, 1.5 몰% 이상, 2 몰% 이상, 2.5 몰% 이상, 3 몰% 이상, 3.5 몰% 이상, 4 몰% 이상, 4.5 몰% 이상 또는 5 몰% 이상일 수 있고, 또한, 24 몰% 이하, 23몰% 이하, 22 몰% 이하, 21 몰% 이하, 20 몰% 이하, 19몰% 이하, 18 몰% 이하, 17 몰% 이하, 16 몰% 이하, 15 몰% 이하, 14 몰% 이하, 13몰% 이하, 12 몰% 이하, 11 몰% 이하 또는 10 몰% 이하 일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [38] 본 발명에 있어서, “무수당 알코올”은 일반적으로 수소화 당(hydrogenated sugar) 또는 당 알코올(sugar alcohol)이라고 불리우는, 당류가 갖는 환원성 말단기에 수소를 부가하여 얻어지는 화합물로부터 하나 이상의 물 분자를 제거하여 얻은 임의의 물질을 의미한다.
- [39] 상기 무수당 알코올은 일무수당 알코올, 이무수당 알코올 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [40] 상기 일무수당 알코올은 수소화 당의 내부로부터 물 분자 1개가 제거되어 형성되는 무수당 알코올로서, 분자 내 하이드록시기가 네 개인 테트라올(tetraol) 형태를 가진다. 본 발명에 있어서, 상기 일무수당 알코올의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 일무수당 헥시톨일 수 있으며, 보다 구체적으로는 1,4-언하이드로헥시톨, 3,6-언하이드로헥시톨, 2,5-언하이드로헥시톨, 1,5-언하이드로헥시톨, 2,6-언하이드로헥시톨 또는 이들 중 2 이상의 혼합물일 수 있다.
- [41] 상기 이무수당 알코올은 수소화 당의 내부로부터 물 분자 2개가 제거되어 형성되는 무수당 알코올로서, 분자 내 하이드록시기가 두 개인 디올(diol) 형태를 가지며, 전분에서 유래하는 헥시톨을 활용하여 제조할 수 있다. 이무수당 알코올은 재생 가능한 천연자원으로부터 유래한 친환경 물질이라는 점에서 오래 전부터 많은 관심과 함께 그 제조방법에 관한 연구가 진행되어 오고 있다. 이러한 이무수당 알코올 중에서 솔비톨로부터 제조된 이소소르비드가 현재 산업적 응용 범위가 가장 넓다. 본 발명에 있어서, 상기 이무수당 알코올의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 이무수당 헥시톨일 수 있으며, 보다 구체적으로는 1,4:3,6-디언하이드로헥시톨일 수 있다. 상기 1,4:3,6-디언하이드로헥시톨은 이소소르비드, 이소만니드, 이소이디드 또는 이들 중 2 이상의 혼합물일 수 있다.
- [42] 본 발명의 바람직한 일 구체예에서, 상기 무수당 알코올로는 이무수당 헥시톨이, 보다 바람직하게는 이소소르비드(1,4:3,6-디언하이드로소르비톨), 이소만니드(1,4:3,6-디언하이드로만니톨), 이소이디드(1,4:3,6-디언하이드로이디톨) 또는

이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이, 가장 바람직하게는 이소소르비드가 사용될 수 있다.

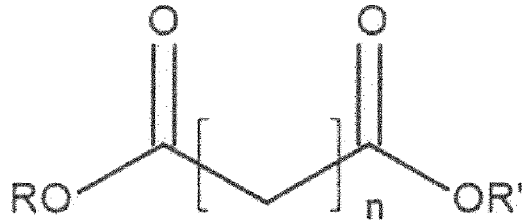
- [43] 일 구체예에서, 상기 사슬 연장된 무수당 알코올은 전술한 무수당 알코올과 사슬 연장용 성분의 반응으로부터 제조된 것일 수 있다.
- [44] 일 구체예에서, 상기 사슬 연장용 성분은 이소시아네이트기, 이소시아누레이트기, 카보디이미드기 및 에폭시기로부터 선택되는 하나 이상의 작용기를 갖는 화합물일 수 있으며, 폴리이소시아네이트, 에피할로히드린, 디아민계 화합물, 디카복실레이트계 화합물, 디아크릴레이트계 화합물 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있다.
- [45] 일 구체예에서, 상기 폴리이소시아네이트는 메틸렌디페닐 디이소시아네이트(MDI)(예컨대, 2,4- 또는 4,4'-메틸렌디페닐 디이소시아네이트), 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI), 자일릴렌 디이소시아네이트(XDI), m- 또는 p-테트라메틸자일릴렌 디이소시아네이트(TMXXDI), 톨루엔 디이소시아네이트(TDI), 디- 또는 테트라-알킬디페닐메탄 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸디페닐-4,4'-디이소시아네이트(TODI), 페닐렌 디이소시아네이트(예컨대, 1,3-페닐렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트), 나프탈렌 디이소시아네이트(naphthalene diisocyanate, NDI), 또는 4,4'-디벤질디이소시아네이트 등과 같은 방향족 폴리이소시아네이트; 수소화 MDI(H12MDI), 1-메틸-2,4-디이소시아나토시클로헥산, 1,12-디이소시아나토도데칸, 1,6-디이소시아나토-2,2,4-트리메틸헥산, 1,6-디이소시아나토-2,4,4-트리메틸헥산, 이소포론 디이소시아네이트(isophorone diisocyanate, IPDI), 테트라메톡시부탄-1,4-디이소시아네이트, 부탄-1,4-디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI)(예컨대, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트), 이량체 지방산 디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 시클로헥산 디이소시아네이트(예컨대, 시클로헥산-1,4-디이소시아네이트) 또는 에틸렌 디이소시아네이트 등과 같은 지방족 폴리이소시아네이트; 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [46] 일 구체예에서, 이소시아누레이트기를 갖는 화합물은 헥사메틸렌디이소시아네이트-이소시아누레이트, 이소프론디이소시아네이트-이소시아누레이트, 톨루엔디이소시아네이트-이소시아누레이트, 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [47] 일 구체예에서, 상기 에피할로히드린은 알킬기(예컨대, C1-C4 알킬)로 치환되거나 비치환된 에피할로히드린일 수 있으며, 바이오매스 원료로부터 유래된 바이오 기반의 화합물인 것이 친환경성의 측면에서 바람직하다.
- [48] 일 구체예에서, 상기 에피할로히드린은 에피클로로히드린, 에피브로모히드린, 에피요오도히드린, 메틸에피클로로히드린, 메틸에피브로모히드린, 메틸에피요오도히드린 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[49] 일 구체예에서, 상기 디아민계 화합물은 헥사메틸렌디아민, 에틸렌디아민, p-페닐렌디아민, 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[50] 일 구체예에서, 상기 디카복실레이트계 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다:

[51] [화학식 1]

[52]



[53] 상기 화학식 1에서, R 및 R'은 각각 독립적으로 C₁₋₂₀ 알킬기를 나타내고, n은 2 내지 8의 정수를 나타낸다.

[54] 보다 구체적으로, 상기 화학식 4에서, R 및 R'은 각각 독립적으로 C₁₋₁₂ 알킬기 (보다 더 구체적으로는 C₁₋₈ 알킬기, 보다 더 구체적으로는 C₁₋₆ 알킬기, 보다 더 구체적으로는 C₁₋₄ 알킬기)를 나타내고, n은 4 내지 8의 정수를 나타낸다.

[55] 바람직한 일 구체예에서, 상기 디카복실산의 디에스테르는, 예컨대, 디메틸 아디페이트, 디부틸 세바케이트 또는 이들의 혼합물일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[56] 일 구체예에서, 상기 디아크릴레이트계 화합물은, 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 부탄디올디아크릴레이트, 헥산디올디아크릴레이트 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[57] 상기 사슬 연장용 성분은 두개 이상 분자의 무수당 알코올을 연결하여 한 분자의 사슬 연장된 무수당 알코올로 만드는 역할을 수행한다.

[58] 일 구체예에서, 무수당 알코올 100 중량부에 반응되는 사슬 연장용 성분의 양은, 예컨대, 5 중량부 이상, 10 중량부 이상 또는 15 중량부 이상일 수 있으며, 또한 35 중량부 이하, 30 중량부 이하 또는 25 중량부 이하일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[59] 일 구체예에서, 상기 무수당 알코올과 상기 사슬 연장용 성분의 반응은, 예컨대, 50°C 이상, 보다 구체적으로는 50°C 내지 110°C의 온도에서, 1시간 이상, 보다 구체적으로는 1시간 내지 10시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

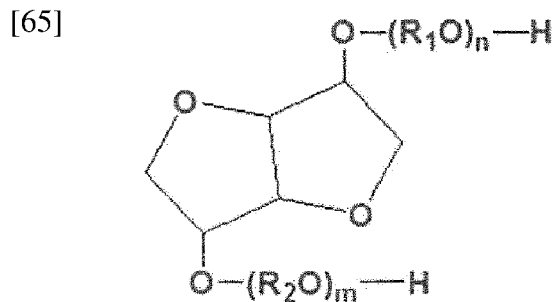
[60] 일 구체예에서, 상기 무수당 알코올-알킬렌 글리콜은 전술한 무수당 알코올의 양 말단 또는 일 말단의 히드록시기와 알킬렌 옥사이드를 부가 반응시켜 제조된 것일 수 있다.

[61] 일 구체예에서, 상기 알킬렌 옥사이드는 탄소수 2 내지 20의 선형 알킬렌 옥사이드 또는 탄소수 3 내지 20의 분지형 알킬렌 옥사이드일 수 있으며, 보다 구체적으로는 탄소수 2 내지 10의 선형 알킬렌 옥사이드 또는 탄소수 3 내지 10의 분지형 알킬렌 옥사이드, 보다 더 구체적으로는 탄소수 2 내지 8의 선형 알킬렌 옥사이드 또는 탄소수 3 내지 8의 분지형 알킬렌 옥사이드, 더욱 더 구체적으로는 탄소수 2 내지 4의 선형 알킬렌 옥사이드 또는 탄소수 3 내지 4의 분지형 알킬렌 옥사이드일 수 있다.

[62] 일 구체예에서, 상기 알킬렌 옥사이드는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 이들의 조합일 수 있다.

[63] 보다 구체적으로, 상기 무수당 알코올-알킬렌 글리콜은 하기 화학식 A로 표시되는 화합물일 수 있다:

[64] [화학식 A]



[66] 상기 화학식 A에서,

[67] R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 20의 선형 알킬렌기 또는 탄소수 3 내지 20의 분지형 알킬렌기, 보다 구체적으로는 탄소수 2 내지 10의 선형 알킬렌기 또는 탄소수 3 내지 10의 분지형 알킬렌기, 보다 더 구체적으로는 탄소수 2 내지 8의 선형 알킬렌기 또는 탄소수 3 내지 8의 분지형 알킬렌기, 더욱 더 구체적으로는 탄소수 2 내지 4의 선형 알킬렌기 또는 탄소수 3 내지 4의 분지형 알킬렌기를 나타내고,

[68] m 및 n 은 각각 독립적으로 0 내지 15의 정수를 나타내되, 단 $m+n$ 은 1 내지 30의 정수를 나타낸다.

[69] 보다 바람직하게는, 상기 화학식 A에서,

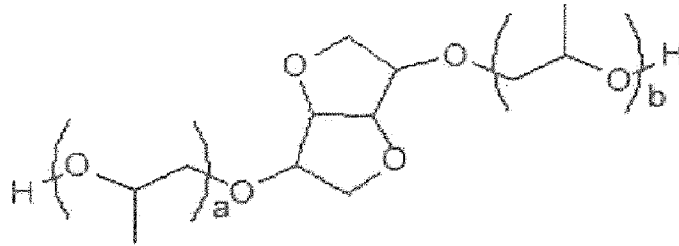
[70] R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 에틸렌기, 프로필렌기 또는 이소프로필렌기를 나타내고, R_1 및 R_2 는 서로 같거나 다를 수 있으나, 바람직하게는 R_1 및 R_2 는 서로 동일하며,

[71] m 및 n 은 각각 독립적으로 1 내지 14의 정수를 나타내되, 단 $m+n$ 은 2 내지 15의 정수, 바람직하게는 3 내지 15의 정수를 나타낸다.

[72] 일 구체예에서, 상기 무수당 알코올-알킬렌 글리콜로는 하기 이소소르비드-프로필렌 글리콜, 이소소르비드-에틸렌 글리콜 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.

[73] [이소소르비드-프로필렌 글리콜]

[74]

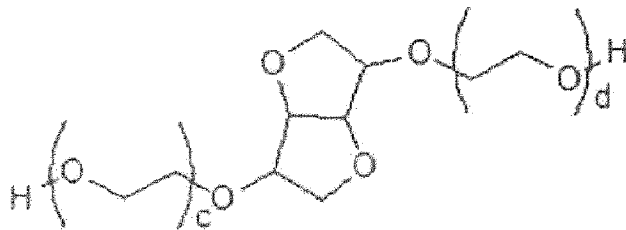


[75] 상기 화학식에서,

[76] a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 15의 정수이되, 단 a+b는 1 내지 30의 정수이고, 바람직하게는 a 및 b는 각각 독립적으로 1 내지 14의 정수이되, 단 a+b는 2 내지 15(바람직하게는 3 내지 15)의 정수일 수 있다.

[77] [이소소르비드-에틸렌 글리콜]

[78]



[79] 상기 화학식에서,

[80] c 및 d는 각각 독립적으로 0 내지 15의 정수이되, 단 c+d는 1 내지 30의 정수이고, 바람직하게는 c 및 d는 각각 독립적으로 1 내지 14의 정수이되, 단 c+d는 2 내지 15(바람직하게는 3 내지 15)의 정수일 수 있다.

[81] 일 구체예에서, 무수당 알코올과 알킬렌 옥사이드의 반응은, 예컨대, 산 또는 알칼리 촉매의 존재 하에, 100°C 내지 150°C에서 3 시간 내지 8 시간 동안, 보다 구체적으로는 100°C 내지 140°C에서 5 시간 내지 6 시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 특별히 제한되는 것은 아니다.

[82] 본 발명에 있어서, 상기 사슬 연장된 무수당 알코올은 사슬 연장제가 무수당 알코올 분자들을 가교시킨 구조로 인하여 공중합 폴리에스테르 수지의 분자량, 모듈러스(modulus) 및 인장강도를 상승시키며, 상기 무수당 알코올-알킬렌 글리콜은 색가와 신율을 개선시키는 작용을 한다.

[83] 또한, 상기 사슬 연장된 무수당 알코올과 무수당 알코올-알킬렌 글리콜은 공중합 폴리에스테르 수지의 분자량 향상 효과를 가져오며, 분자량이 상승될수록 가교된 폴리에스테르 수지의 용융 지수를 낮추는 효과를 가져올 수 있다. 따라서, 상기 사슬 연장된 무수당 알코올과 무수당 알코올-알킬렌 글리콜의 함량 조절을 통해, 생분해성 공중합 폴리에스테르 수지의 고강도 구현이 가능하면서도 동시에 우수한 생분해성을 유지하며, 중합 물성(예: 점도, 색가) 및 기계적 물성(예: 강도, 용융 지수)에 대한 밸런스 있는 개선이 가능하다.

- [84] 일 구체예에서, 상기 디올 성분은, 상기 사슬 연장된 무수당 알코올과 무수당 알코올-알킬렌 글리콜 이외의 지방족 디올(이하, “추가의 지방족 디올”)을 더 포함할 수 있다.
- [85] 일 구체예에서, 상기 디올 성분 내에 추가의 지방족 디올이 더 포함되는 경우, 그 함량은, 상기 디올 성분 총 100 중량%를 기준으로, 40 몰% 내지 99 몰% 미만일 수 있다. 디올 성분 내의 상기 추가의 지방족 디올 함량이 40 몰% 미만이면 결과 공중합체의 분자량 향상에 어려움이 있으며, 강도 및 색가 개선 효과가 부족해질 수 있고, 용융 지수가 높아져 필름 및 사출 성형성 및 가공성이 저하될 수 있으며, 반대로, 추가의 지방족 디올 함량이 99 몰% 이상이면 결과 공중합체의 분자량 향상 및 강도 개선 효과가 부족해질 수 있다.
- [86] 일 구체예에서, 상기 디올 성분 내의 상기 추가의 지방족 디올 함량은, 디올 성분 전체 100 몰% 기준으로, 41 몰% 이상, 45 몰% 이상, 50 몰% 이상, 55 몰% 이상 또는 60 몰% 이상일 수 있고, 또한, 98.9 몰% 이하, 98몰% 이하, 97 몰% 이하, 96 몰% 이하, 95 몰% 이하 또는 94 몰% 이하일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [87] 일 구체예에서, 상기 추가의 지방족 디올은 탄소수 2 내지 10의 선형 지방족 디올 또는 탄소수 3 내지 10의 분지형 지방족 디올일 수 있으며, 보다 구체적으로는 탄소수 2 내지 8의 선형 지방족 디올 또는 탄소수 3 내지 8의 분지형 지방족 디올, 보다 더 구체적으로는 탄소수 2 내지 6의 선형 지방족 디올 또는 탄소수 3 내지 6의 분지형 지방족 디올일 수 있다.
- [88] 보다 구체적으로, 상기 지방족 디올은 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,2-프로판 디올, 1,3-프로판 디올, 1,2-부탄 디올, 1,3-부탄 디올, 1,4-부탄 디올, 1,2-펜탄 디올, 1,3-펜탄 디올, 1,4-펜탄디올, 1,5-펜탄 디올, 1,2-헥산 디올, 1,3-헥산 디올, 1,4-헥산 디올, 1,5-헥산 디올, 1,6-헥산 디올, 네오펜틸 글리콜, 1,2-사이클로헥산 디올, 1,3-사이클로헥산 디올, 1,4-사이클로헥산 디올, 1,2-사이클로헥산 디메탄올, 1,3-사이클로헥산 디메탄올, 1,4-사이클로헥산 디메탄올, 테트라메틸사이클로부탄 디올, 트리시클로데칸디메탄올, 아다만탄디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판 디올, 2-에틸-2-*t*-부틸-1,3-프로판 디올, 2,2,4-트리메틸-1,6-헥산 디올 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [89] 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 수지의 고유 점도(IV)는, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지를 페놀과 테트라클로로에탄의 혼합물 (중량비 = 50:50)에 녹여 0.5 중량% 용액을 제조한 후, 우베로드 점도계를 이용하여 35°C에서 측정할 수 있다. 일 구체예에서, 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 수지의 고유 점도 값은 1.1 이상, 1.15 이상 또는 1.2 이상일 수 있고, 또한 1.8 이하, 1.7 이하 또는 1.6 이하일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [90] 또한 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 수지는 낮은 용융 지수(Melt Flow Index, MI)를 나타낼 수 있다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 용융 지수는 ASTM D1238에 의거하여 190°C, 2.16kg 하중에서 3분 체류 후 측정될 수 있다. 일 구체예에서, 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 수지의 용융 지수는 3 g/10min

이상, 3.5 g/10min 이상 또는 4 g/10min 이상일 수 있고, 또한 11 g/10min 이하, 10 g/10min 이하, 9 g/10min 이하, 8 g/10min 이하, 7 g/10min 이하 또는 6 g/10min 이하일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[91] 또한 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 수지는 인장 강도 및 신율이 높아 기계적 물성이 우수하다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 인장 강도 및 신율은 ASTM D638에 의거하여 측정될 수 있다. 일 구체예에서, 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 수지의 인장 강도는 290 kgf/cm² 이상, 300 kgf/cm² 이상 또는 310 kgf/cm² 이상일 수 있고, 또한 500 kgf/cm² 이하, 450 kgf/cm² 이하 또는 410 kgf/cm² 이하일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 또한 일 구체예에서, 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 수지의 신율은 550% 이상, 570% 이상 또는 600% 이상일 수 있고, 또한 950% 이하, 900% 이하 또는 850% 이하일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[92] 또한 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 수지는 색가가 낮아 색상 특성이 우수하다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 색가는, 예컨대, Nippon denshoku 社の ZE 6000를 이용하여 color-b값으로서 측정될 수 있다. 일 구체예에서, 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 수지의 색가는 13 미만, 12 이하, 11 이하 또는 10 이하일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[93] 본 발명의 다른 측면에 따르면, (1) 디카르복실 성분과 디올 성분을 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응시키는 단계; 및 (2) 상기 (1)단계에서 얻어진 반응 생성물을 중축합 반응시키는 단계;를 포함하며, 상기 디카르복실 성분이, 디카르복실 성분 전체 100 몰% 기준으로, 20 몰% 초과 내지 100 몰%의 지방족 디카르복실 화합물을 포함하고, 상기 지방족 디카르복실 화합물이 아디프산, 아디프산의 에스테르, 숙신산, 숙신산의 에스테르, 또는 이들의 조합을 포함하며, 상기 디올 성분이, 디올 성분 전체 100 몰% 기준으로, 0.5 몰% 초과 내지 35 몰% 미만의 사슬 연장된 무수당 알코올 및 0.5 몰% 초과 내지 25 몰% 미만의 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 포함하는, 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조 방법이 제공된다.

[94] 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 수지 제조 방법에서 사용되는 상기 디카르복실 성분, 디올 성분, 지방족 디카르복실 화합물, 사슬 연장된 무수당 알코올, 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜에 대해서는 앞서 설명한 바와 같다.

[95] 또한, 상기 지방족 디카르복실 화합물은 전술한 추가의 지방족 디카르복실 화합물을 더 포함할 수 있고, 상기 디카르복실 성분은 전술한 방향족 디카르복실 화합물을 더 포함할 수 있으며, 상기 디올 성분은 전술한 추가 지방족 디올을 더 포함할 수 있다.

[96] 일 구체예에 따르면, 상기 (1)단계에서는, 디카르복실 성분에 대한 디올 성분의 반응 몰비(디올 성분의 총 몰수/디카르복실 성분의 총 몰수)가 1.0 내지 1.5가 되도록 투입한 다음, 150 내지 250°C, 바람직하게는 200 내지 250°C, 더욱 바람직하게는 200 내지 240°C의 온도 및 0.1 내지 3.0 kgf/cm², 바람직하게는 0.2 내지 2.0 kgf/cm²

cm²의 압력 조건(감압 조건)에서 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응이 수행될 수 있다.

- [97] 여기서, 상기 디카르복실 성분에 대한 디올 성분의 반응 몰비(디올 성분의 총 몰수/디카르복실 성분의 총 몰수)가 1 미만이면, 중합 반응 시 미반응 디카르복실 성분이 잔류하여 폴리에스테르 수지의 기계적 물성 및 색상이 저하될 우려가 있고, 1.5를 초과하면 중합 반응 속도가 너무 느려서 폴리에스테르 수지의 생산성이 저하될 우려가 있다.
- [98] 상기 에스테르화 반응 시간 또는 에스테르 교환 반응 시간은 통상 1 내지 5시간, 바람직하게는 3 내지 4시간 정도이며, 반응 온도 및 압력, 디카르복실 성분 대비 디올 성분의 반응 몰비에 따라 달라질 수 있다.
- [99] 상기 (1) 단계에서는 촉매가 필요하지 않으나, 일 구체예에서는 반응 시간 단축을 위하여 촉매를 사용할 수도 있다. 상기 (1) 단계의 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응은 배치(Batch)식 또는 연속식으로 수행될 수 있고, 각각의 반응 원료는 별도로 투입될 수 있다.
- [100] 일 구체예에 따르면, 상기 (2)단계에서는, 중축합 반응의 개시 전에, 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응의 반응 생성물에 중축합 촉매 및 안정제 등을 첨가할 수 있다. 상기 중축합 촉매로는, 이 분야에서 통상적으로 사용되는 중축합 촉매를 제한 없이 사용할 수 있고, 예를 들면, 티타늄계 화합물, 게르마늄계 화합물, 안티몬계 화합물, 알루미늄계 화합물 및 주석계 화합물 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 중축합 반응에 첨가되는 상기 안정제로는, 일반적으로 인계 화합물을 사용할 수 있고, 예를 들면 인산, 트리메틸포스페이트, 트리에틸포스페이트 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [101] 상기 중축합 반응은 200 내지 280°C, 바람직하게는 210 내지 260°C, 더욱 바람직하게는 220 내지 240°C의 온도 및 500 내지 0.1mmHg의 감압 조건에서 수행된다. 상기 감압 조건은 중축합 반응의 부산물을 제거하기 위한 것이다.
- [102] 본 발명에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지는, PBAT 수지와 같은 종래의 생분해성 폴리에스테르 수지와 비교하여, 생분해성을 우수하게 유지하는 동시에 강도(예컨대, 인장 강도) 및 색상 특성이 현저히 향상되고, 점도, 용융 지수 등도 우수하므로, 이를 성형하여, 다양한 용품에 유용하게 사용될 수 있다.
- [103] 따라서 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 본 발명에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지를 포함하는 성형품이 제공된다. 본 발명에서 '성형품'은 압출, 사출, 또는 기타 공지된 가공에 의한 성형품을 의미한다.
- [104] 이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [105] [실시예]
- [106] [무수당 알코올-알킬렌 글리콜의 제조]
- [107] E15: 이소소르비드-에틸렌 글리콜(이소소르비드의 에틸렌 옥사이드 5몰 부가물)의 제조

- [108] 이소소르비드 73.1g, 에틸렌 옥사이드 110g 및 촉매로서 수산화나트륨 0.2g을, 질소 가스관 및 냉각 장치가 설치된 컬럼, 교반기, 온도계 및 히터를 구비하고 가압이 가능한 반응 장치에 넣고 서서히 승온시켰다. 120°C내지 160°C의 온도에서 2시간 내지 4시간 동안 유지하면서 반응시켜 이소소르비드 양 말단의 히드록시기의 수소가 히드록시에틸기로 치환된 형태인 이소소르비드-에틸렌 글리콜(이소소르비드의 에틸렌 옥사이드 5몰 부가물)을 제조하였다.
- [109] [사슬 연장된 무수당 알코올의 제조]
- [110] [제조예 A-1] 이소소르비드와 헥사메틸렌 이소시아네이트(HDI)를 이용하여 제조된 사슬 연장된 무수당 알코올의 제조
- [111] 이소소르비드 206g 및 촉매로서 디부틸주석디라우레이트(Dibutyltin dilaurate) 0.11g을 반응기에 넣고 교반하면서 질소 분위기를 30분동안 유지하였다. 이후 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI) 71g을 1시간 내지 2시간 동안 조금씩 투입하였다. 이때 반응 내부 온도는 최대 70°C가 넘지 않도록 조절하였다. 반응 도중 발열이 되면, 반응 온도를 60°C로 조절하고, 1시간 내지 2시간 동안 교반 하면서 반응을 진행하고, 반응 완료 후에는 상온으로 냉각하여, HDI로 사슬 연장된 이소소르비드 184g을 수득하였다.
- [112] [제조예 B-1] 이소소르비드와 4,4'-메틸렌디페닐 디이소시아네이트(MDI)를 이용하여 제조된 사슬 연장된 무수당 알코올의 제조
- [113] 이소소르비드 206g 및 촉매로서 디부틸주석디라우레이트(Dibutyltin dilaurate) 0.11g을 반응기에 넣고 교반하면서 질소 분위기를 30분동안 유지하였다. 이후 4,4'-메틸렌디페닐 디이소시아네이트 (MDI) 106g을 1시간 내지 2시간 동안 조금씩 투입하였다. 이때 반응 내부 온도는 최대 70°C가 넘지 않도록 조절하였다. 반응 도중 발열이 되면, 반응 온도를 60°C로 조절하고, 1시간 내지 2시간 동안 교반 하면서 반응을 진행하고, 반응 완료 후에는 상온으로 냉각하여, MDI로 사슬 연장된 이소소르비드 217g을 수득하였다.
- [114] [제조예 C-1] 이소소르비드와 이소포론 디이소시아네이트(IPDI)를 이용하여 제조된 사슬 연장된 무수당 알코올의 제조
- [115] 이소소르비드 206g 및 촉매로서 디부틸주석디라우레이트(Dibutyltin dilaurate) 0.11g을 반응기에 넣고 교반하면서 질소 분위기를 30분동안 유지하였다. 이후 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI) 94g을 1시간 내지 2시간 동안 조금씩 투입하였다. 이때 반응 내부 온도는 최대 70°C가 넘지 않도록 조절하였다. 반응 도중 발열이 되면, 반응 온도를 60°C로 조절하고, 1시간 내지 2시간 동안 교반 하면서 반응을 진행하고, 반응 완료 후에는 상온으로 냉각하여, IPDI로 사슬 연장된 이소소르비드 211g을 수득하였다.
- [116] [제조예 D-1] 이소소르비드와 톨루엔 디이소시아네이트(TDI)를 이용하여 제조된 사슬 연장된 무수당 알코올의 제조
- [117] 이소소르비드 206g 및 촉매로서 디부틸주석디라우레이트(Dibutyltin dilaurate) 0.11g을 반응기에 넣고 교반하면서 질소 분위기를 30분동안 유지하였다. 이후 톨

루엔 디이소시아네이트 (TDI) 74g을 1시간 내지 2시간 동안 조금씩 투입하였다. 이때 반응 내부 온도는 최대 70°C가 넘지 않도록 조절하였다. 반응 도중 발열이 되면, 반응 온도를 60°C로 조절하고, 1시간 내지 2시간 동안 교반 하면서 반응을 진행하고, 반응 완료 후에는 상온으로 냉각하여, TDI로 사슬 연장된 이소소르비드 192g을 수득하였다.

[118] [제조예 E-1] 이소소르비드와 양 말단에 사슬연장기(-epoxy)를 가지는 이소소르비드를 이용하여 제조된 사슬 연장된 무수당 알코올의 제조

[119] 이소소르비드 100g 및 촉매로서 디부틸주석디라우레이트(Dibutyltin dilaurate) 0.17g을 반응기에 넣고 교반하면서 질소 분위기를 30분동안 유지하였다. 이후 에피클로로히드린(epichlorohydrin) 208g을 30분 내지 1시간 동안 조금씩 투입하였다. 이때 반응 내부 온도는 최대 70°C가 넘지 않도록 조절하였다. 반응 도중 발열이 되면, 반응 온도를 60°C로 조절하고, 1시간 내지 2시간 동안 교반 하면서 반응을 진행하고, 반응 완료 후에는 상온으로 냉각하여, 양말단에 에폭시(-epoxy)를 가지는 이소소르비드 중간체 129g을 수득하였다. 이후 촉매 0.13g, 이소소르비드 241g을 투입하여 동일한 제조법으로 제조하여 양 말단에 사슬연장기(-epoxy)를 가지는 이소소르비드로 사슬 연장된 이소소르비드 580g을 수득하였다.

[120] [제조예 F-1] 이소소르비드와 톨루엔디이소시아네이트-이소시아누레이트(TLA)를 이용하여 제조된 사슬 연장된 무수당 알코올의 제조

[121] 이소소르비드 206g 및 촉매로서 디부틸주석디라우레이트(Dibutyltin dilaurate) 0.07g을 반응기에 넣고 교반하면서 질소 분위기를 30분동안 유지하였다. 이후 톨루엔디이소시아네이트-이소시아누레이트(TLA) 142.25g을 1시간 내지 2시간 동안 조금씩 투입하였다. 이때 반응 내부 온도는 최대 70°C가 넘지 않도록 조절하였다. 반응 도중 발열이 되면, 반응 온도를 60°C로 조절하고, 1시간 내지 2시간 동안 교반하면서 반응을 진행하고, 반응 완료 후에는 상온으로 냉각하여, TLA로 사슬 연장된 이소소르비드 188g을 수득하였다.

[122] [생분해성 폴리에스테르 수지의 제조]

[123] 실시에 1 내지 19 및 비교예 1 내지 10

[124] 1L의 용융 축합 반응기에 하기 표1(실시예) 및 표 2(비교예)에 나타난 각 조성의 반응물을 넣고, 산 성분을 기준으로 750ppm의 티타늄계 촉매를 첨가한 후, 온도를 210°C까지 승온시켜 에스테르화 반응을 진행시켰으며, 부산물로 생성되는 물과 알코올을 제거하였다. 부산물인 물과 알코올이 계외로 80% 유출되었을 때, 축합 촉매를 산 성분 기준으로 550ppm을 첨가하여 240°C까지 온도를 승온시키면서 반응계의 압력을 1mmHg까지 서서히 감압하여 생분해성 폴리에스테르 수지를 제조하였다. 상기 제조된 실시예 1 내지 19 및 비교예 1 내지 10의 폴리에스테르 수지의 물성을 평가하여 각각 하기 표1과 표2에 나타내었다.

[125] [물성 평가]

- [126] (1) 고유 점도(IV): 생분해성 폴리에스테르 수지를 페놀과 테트라클로로에탄의 혼합물 (중량비=50:50)에 녹여 0.5 중량% 용액을 제조한 후, 우베로드 점도계를 이용하여 35°C에서 고유 점도를 측정하였다.
- [127] (2) 용점: 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 10°C분의 승온 속도로 승온한 후 냉각하여 열이력을 제거하고, 다시 승온하여 용점을 측정하였다.
- [128] (3) 인장 강도 및 신율: ASTM D638에 의거하여 인장 강도 및 신율을 측정하였다.
- [129] (4) 색가(b): Nippon denshoku 社の ZE 6000를 이용하여 color-b값을 측정하였다. 측정된 color-b값이 낮을수록 황변이 적은 것을 의미한다.
- [130] (5) 용융 지수(Melt Flow Index): ASTM D1238에 의거하여 190°C/2.16kg 하중에서 3분 체류 후 측정하였다.
- [131] (6) 생분해도: 생분해성 폴리에스테르 수지 칩을 냉동 분쇄한 후, 퇴비 조건에서의 생분해를 측정하기 위해 30~40°C온도 및 55~60% 습도로 유지되는 퇴비 속에 상기 냉동 분쇄된 수지 칩을 매립하여 일정한 시간 간격으로 (1개월 후, 2개월 후 및 3개월 후) 생분해도를 측정하였다. 이때 사용된 표준 토양 및 매립 조건은 ASTM D 5338-92를 따랐다.
- [132]

[133] [표 1]

구분		실시에									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
디카르복실 성분	DMT (mol%)	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5
	아디프산 (mol%)	52.5	52.5	52.5	52.5	52.5	52.5	52.5	52.5	52.5	52.5
	숙신산 (mol%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
디올 성분	1,4-BDO (mol%)	92	85	75	72	94	75	60	67	75	70
	A-1 (mol%)	5	10	15	25	0	0	0	0	0	0
	B-1 (mol%)	0	0	0	0	1	15	25	0	0	0
	C-1 (mol%)	0	0	0	0	0	0	0	30	15	0
	D-1 (mol%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	25
	E-1 (mol%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	F-1 (mol%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	EI5 (mol%)	3	5	10	3	5	10	15	3	10	5
물성	고유 점도(dl/g)	1.31	1.35	1.38	1.34	1.28	1.35	1.36	1.38	1.34	1.37
	융점(°C)	136	138	146	155	137	142	149	153	149	154
	인장 강도(kgf/cm ²)	321	353	345	351	311	362	384	374	355	362
	신율(%)	775	785	799	771	782	793	801	784	812	763
	색가(b)	9	8	9	10	7	10	10	9	8	10
	Melt Flow Index (g/10min)	5	5	4	4	6	5	5	4	6	4
생분해에 의한 무게 감소율	30 일 후(%)	21.6	22.8	35.9	34.8	22.5	34.2	38.1	34.1	32.2	30.8
	60 일 후(%)	41.2	42.6	55.9	54.8	42.9	54.7	53.8	60.8	58.9	55.1
	90 일 후(%)	76.8	77.9	78.5	76.8	75.5	77.2	75.9	77.5	75.4	74.1

[134] [표 1](계속)

구분		실시예								
		11	12	13	14	15	16	17	18	19
디카르복실 성분	DMT (mol%)	47.5	47.5	70	30	0	0	0	47.5	47.5
	아디프산 (mol%)	52.5	52.5	30	70	0	0	100	52.5	52.5
	숙신산 (mol%)	0	0	0	0	100	100	0	0	0
디올 성분	1,4-BDO (mol%)	85	84	85	85	90	85	90	98	96
	A-1 (mol%)	0	0	5	10	5	0	5	0	0
	B-1 (mol%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	C-1 (mol%)	0	0	0	0	0	5	0	0	0
	D-1 (mol%)	5	1	0	0	0	0	0	0	0
	E-1 (mol%)	0	0	0	0	0	0	0	1	0
	F-1 (mol%)	0	0	0	0	0	0	0	0	1
	Et5 (mol%)	10	15	10	5	5	10	5	1	3
물성	고유 점도(dl/g)	1.33	1.34	1.3	1.36	1.57	1.53	1.37	1.23	1.25
	융점(°C)	130	128	156	118	105	103	103	125	126
	인장 강도(kgf/cm ²)	333	321	354	339	405	391	282	301	315
	신율(%)	775	789	769	811	601	611	856	779	781
	색가(b)	7	8	7	10	5	6	4	9	8
	Melt Flow Index (g/10min)	6	5	5	7	5	5	6	6	6
생분해에 의한 무게 감소율	30 일 후(%)	29.4	31.4	18.6	38.4	35.4	37.1	45.5	36.5	35.4
	60 일 후(%)	48.8	50.7	38.4	56.4	54.8	58.4	68.3	57.8	56.4
	90 일 후(%)	74.8	73.8	72.1	79.4	80.1	81.2	89.4	75.4	77.2

[135] [표 2]

구분		비교예									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
디카르복실 성분	DMT (mol%)	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	80	0
	아디프산 (mol%)	52.5	52.5	52.5	52.5	52.5	52.5	52.5	52.5	20	0
	숙신산 (mol%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
디올 성분	1,4-BDO (mol%)	100	90	90	90	80	80	40	99	85	40
	A-1 (mol%)	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0
	B-1 (mol%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	C-1 (mol%)	0	0	0	0	0	0	35	0.5	0	35
	D-1 (mol%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	이소소르비드 (mol%)	0	10	0	0	10	0	0	0	0	0
	EI5 (mol%)	0	0	10	0	10	10	25	0.5	10	25
	이소시아네이트 가교된 EI5	0	0	0	10	0	10	0	0	0	0
물성	고유 점도(dl/g)	1.25	1.08	1.15	1.11	1.09	1.1	0.99	1.19	1.25	1.07
	융점(°C)	125	127	125	121	115	112	114	125	140	-
	인장 강도(kgf/cm ²)	281	233	202	262	225	254	228	265	304	241
	신율(%)	766	750	780	665	721	755	726	755	521	511
	색가(b)	15	20	25	27	26	25	34	14	22	30
	Melt Flow Index (g/10min)	12	13	15	20	19	20	30	13	12	28
생분해에 의한 무게 감소율	30일 후(%)	19.8	18.5	20.3	20.3	31.5	26.4	30.1	17.8	10.5	15.8
	60일 후(%)	38.2	35.8	40.5	41.5	56.8	48.2	57.1	35.2	21.8	20.5
	90일 후(%)	62.8	63.5	66.7	57.8	78.5	65.8	72.8	61.8	35	49.2

[136] 상기 표 1 및 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 19의 수지는, 비교예 1내지 10의 수지에 비하여, 인장 강도 및 색상 특성이 현저히 향상되었고, 우수한 생분해성을 나타내었으며, 특히, 종래의 폴리부틸렌아디페이트 테레프탈레이트(PBAT)수지인 비교예 1보다 현저히 우수한 생분해성, 인장 강도 및 색상 특성을 나타내었다.

청구범위

- [청구항 1] 디카르복실 성분으로부터 유래된 반복 단위; 및 디올 성분으로부터 유래된 반복 단위;를 포함하며,
상기 디카르복실 성분이, 디카르복실 성분 전체 100 몰% 기준으로, 20 몰% 초과 내지 100 몰%의 지방족 디카르복실 화합물을 포함하고,
상기 지방족 디카르복실 화합물이 아디프산, 아디프산의 에스테르, 숙신산, 숙신산의 에스테르, 또는 이들의 조합을 포함하며,
상기 디올 성분이, 디올 성분 전체 100 몰% 기준으로, 0.5 몰% 초과 내지 35 몰% 미만의 사슬 연장된 무수당 알코올 및 0.5 몰% 초과 내지 25 몰% 미만의 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 포함하는,
생분해성 폴리에스테르 수지.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 지방족 디카르복실 화합물이 아디프산 또는 이의 에스테르 및 숙신산 또는 이의 에스테르 이외의 지방족 디카르복실 화합물을 더 포함하는, 생분해성 폴리에스테르 수지.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 디카르복실 성분이 방향족 디카르복실 화합물을 더 포함하는, 생분해성 폴리에스테르 수지.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 사슬 연장된 무수당 알코올이 무수당 알코올과 사슬 연장용 성분의 반응으로부터 제조된 것인, 생분해성 폴리에스테르 수지.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 무수당 알코올-알킬렌 글리콜이 무수당 알코올의 양 말단 또는 일 말단의 히드록시기와 알킬렌 옥사이드를 부가 반응시켜 제조된 것인, 생분해성 폴리에스테르 수지.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 디올 성분이 사슬 연장된 무수당 알코올과 무수당 알코올-알킬렌 글리콜 이외의 지방족 디올을 더 포함하는, 생분해성 폴리에스테르 수지.
- [청구항 7] (1) 디카르복실 성분과 디올 성분을 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응시키는 단계; 및
(2) 상기 (1)단계에서 얻어진 반응 생성물을 중축합 반응시키는 단계;를 포함하며,
상기 디카르복실 성분이, 디카르복실 성분 전체 100 몰% 기준으로, 20 몰% 초과 내지 100 몰%의 지방족 디카르복실 화합물을 포함하고,
상기 지방족 디카르복실 화합물이 아디프산, 아디프산의 에스테르, 숙신산, 숙신산의 에스테르, 또는 이들의 조합을 포함하며,
상기 디올 성분이, 디올 성분 전체 100 몰% 기준으로, 0.5 몰% 초과 내지 35 몰% 미만의 사슬 연장된 무수당 알코올 및 0.5 몰% 초과 내지 25 몰% 미만의 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 포함하는,
생분해성 폴리에스테르 수지의 제조 방법.

[청구항 8] 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지를 포함하는 성형품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/018385

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 63/16(2006.01)i; C08L 67/02(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)

C08G 63/16(2006.01); C07D 307/20(2006.01); C07H 15/26(2006.01); C08G 18/12(2006.01); C08G 18/32(2006.01);
C08G 63/12(2006.01); C08G 63/181(2006.01); C08G 63/60(2006.01); C08G 63/64(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: 디카르복실산(dicarboxylic acid), 디올(diols), 무수당 알코올(anhydrous alcohol), 무수당 알코올-알킬렌 글리콜(anhydrous alcohol alkylene glycol), 생분해성 폴리에스테르 수지(biodegradable polyester resin)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2210711 B1 (SAMYANG CORPORATION) 03 February 2021 (2021-02-03) See claims 1-13.	1-8
Y	KR 10-2022-0080552 A (SAMYANG CORPORATION) 14 June 2022 (2022-06-14) See claims 1-23.	1-8
A	KR 10-2021-0002155 A (SAMYANG CORPORATION) 07 January 2021 (2021-01-07) See entire document.	1-8
A	KR 10-2022-0091636 A (SAMYANG CORPORATION) 01 July 2022 (2022-07-01) See entire document.	1-8
A	KR 10-2022-0057932 A (SAMYANG CORPORATION) 09 May 2022 (2022-05-09) See entire document.	1-8



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

20 February 2024

Date of mailing of the international search report

20 February 2024

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/018385

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2210711	B1	03 February 2021	CN	114630854	A	14 June 2022
				CN	114630854	B	16 May 2023
				EP	4053185	A1	07 September 2022
				WO	2021-086037	A1	06 May 2021
KR	10-2022-0080552	A	14 June 2022	None			
KR	10-2021-0002155	A	07 January 2021	KR	10-2259555	B1	03 June 2021
KR	10-2022-0091636	A	01 July 2022	KR	10-2589190	B1	16 October 2023
KR	10-2022-0057932	A	09 May 2022	KR	10-2549914	B1	30 June 2023

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08G 63/16(2006.01)i; C08L 67/02(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08G 63/16(2006.01); C07D 307/20(2006.01); C07H 15/26(2006.01); C08G 18/12(2006.01); C08G 18/32(2006.01); C08G 63/12(2006.01); C08G 63/181(2006.01); C08G 63/60(2006.01); C08G 63/64(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: 디카르복실산(dicarboxylic acid), 디올(diol), 무수당 알코올(anhydrous alcohol), 무수당 알코올-알킬렌 글리콜(anhydrous alcohol alkylene glycol), 생분해성 폴리에스테르 수지(biodegradable polyester resin)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2210711 B1 (주식회사 삼양사) 2021.02.03 청구항 1-13	1-8
Y	KR 10-2022-0080552 A (주식회사 삼양사) 2022.06.14 청구항 1-23	1-8
A	KR 10-2021-0002155 A (주식회사 삼양사) 2021.01.07 전문	1-8
A	KR 10-2022-0091636 A (주식회사 삼양사) 2022.07.01 전문	1-8
A	KR 10-2022-0057932 A (주식회사 삼양사) 2022.05.09 전문	1-8
☐ 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 2024년02월20일 (20.02.2024)		국제조사보고서 발송일 2024년02월20일 (20.02.2024)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2210711 B1	2021/02/03	CN 114630854 A	2022/06/14
		CN 114630854 B	2023/05/16
		EP 4053185 A1	2022/09/07
		WO 2021-086037 A1	2021/05/06
KR 10-2022-0080552 A	2022/06/14	없음	
KR 10-2021-0002155 A	2021/01/07	KR 10-2259555 B1	2021/06/03
KR 10-2022-0091636 A	2022/07/01	KR 10-2589190 B1	2023/10/16
KR 10-2022-0057932 A	2022/05/09	KR 10-2549914 B1	2023/06/30