(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2025 년 1 월 2 일 (02.01.2025)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2025/005508 A1

(51) 국제특허분류:
C08G 63/16 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C08G 63/78 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2024/007455

(22) 국제출원일: 2024 년 5 월 31 일 (31.05.2024)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2023-0085268 2023 년 6 월 30 일 (30.06.2023) KR

(71) 출원인: 코오롱인더스트리 주식회사 (**KOLON INDUSTRIES, INC.**) [KR/KR]; 07793 서울특별시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR). 에스케이이노베이션 주식회사 (**SK INNOVATION CO., LTD.**) [KR/KR]; 03188 서울특별시 종로구 종로 26, Seoul (KR). 에스케이지오센트릭 주식회사 (**SK GEO CENTRIC CO., LTD.**) [KR/KR]; 03161 서울특별시 종로구 종로 51, Seoul (KR).

(72) 발명자: 임수진 (**IM, Sujin**); 07793 서울특별시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR). 김정순 (**KIM, Jeongsun**); 07793 서울특별시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR). 윤희원 (**YOON, Hoewon**); 07793 서울특별시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR). 김진우 (**KIM, Jinwoo**); 07793 서울특별시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR). 김유현 (**KIM, Yuhyun**); 07793 서울특별시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR). 이성원 (**LEE, Sung Won**); 07793 서울특별시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR). 남주현 (**NAM, Joo Hyun**); 07793 서울특별시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR). 신효주 (**SHIN, Hyo Joo**); 07793 서울특별시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR).

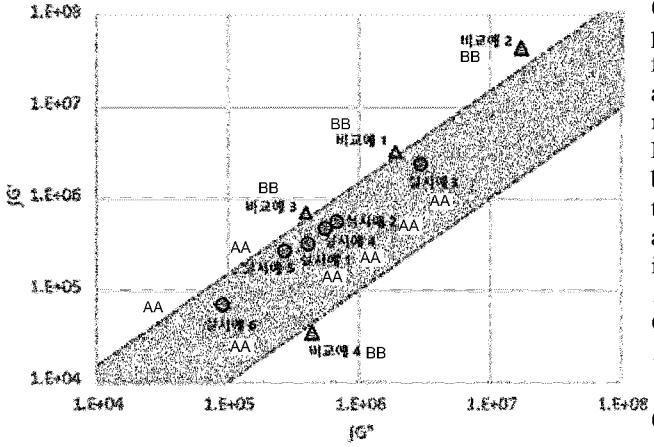
(74) 대리인: 팬코리아특허법인 (**PANKOREA PATENT AND LAW FIRM**); 06234 서울특별시 강남구 논현로 85길 70 13F, Seoul (KR).

(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, 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.

WO 2025/005508 A1

(54) **Title:** BIODEGRADABLE POLYESTER RESIN AND PREPARING METHOD THEREOF

(54) **발명의 명칭:** 생분해성 폴리에스테르 수지 및 이의 제조 방법



$$0.1 \leq \int_{\frac{10rad}{s}}^{\frac{100rad}{s}} G' \Big/ \int_{\frac{10rad}{s}}^{\frac{100rad}{s}} G'' \leq 1.5$$

AA ... Example
BB ... Comparative example

(57) **Abstract:** Provided are a biodegradable polyester resin composition, a preparing method thereof, and a biodegradable polyester film prepared from the composition, the composition comprising a resin, which includes a residue of a dicarboxylic acid component and a residue of a diol component, and satisfying equation 1. By satisfying equation 1, the productivity and processability of the biodegradable polyester resin composition are improved such that the tensile strength, elongation, and tear strength of the biodegradable polyester film can be enhanced. [Equation 1] In equation 1, G' is a storage modulus at a temperature of 190°C and a frequency of 10 rad/s to 100 rad/s in dynamic viscoelasticity measurement, and G" is a loss modulus at a temperature of 190°C and a frequency of 10 rad/s to 100 rad/s in dynamic viscoelasticity measurement.

(57) **요약서:** 디카르복실산 성분의 잔기 및 디올 성분의 잔기를 포함하는 수지를 포함하고, 하기 식 1 을 만족하는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물, 이의 제조 방법, 및 상기 조성물로부터 제조된 생분해성 폴리에스테르 필름에 관한 것이다. 하기 식 1 을 만족함으로써 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 생산성 및 가공성이 향상되어 생분해성 폴리에스테르 필름의 인장강도, 신장율, 인열강도를 개선할 수 있다. [식 1] 상기 식 1 에서, G' 은 동적 점탄성 측정에서 온도 190 ℃ 및 진동수 10rad/s 내지 100rad/s 영역에서의 저장탄성률이고, G" 은 동적 점탄성 측정에서 온도 190℃ 및 진동수 10rad/s 내지 100rad/s 영역에서의 손실탄성률이다.

[다음 쪽 계속]

(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))

명세서

발명의 명칭: 생분해성 폴리에스테르 수지 및 이의 제조 방법

기술분야

[1] 본 개시는 생분해성 폴리에스테르 수지 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[2] 폴리에스테르(polyester) 수지는 주쇄(main chain)에 에스터(ester, RO-C(=O)-R') 작용기를 가지는 고분자 수지를 말하며, 여러 산업 분야에서 포장용, 디스플레이용, 절연 재료용 등의 다양한 용도로 사용되고 있다. 최근에는 환경 보호 이슈를 고려하여, 생분해성 폴리에스테르 조성물에 대한 연구가 이어지고 있다.

[3] 일반적으로, 지방족 디카르복실산, 방향족 디카르복실산, 지방족 디올을 주원료로 하고, 분지제, 촉매, 열 안정제 등을 부원료로 하여, 생분해성 폴리에스테르 조성물을 제조한다.

[4] 구체적으로, 상기 부원료의 존재 하에 상기 주원료를 에스테르화 반응 및 중축합 반응시켜 생분해성 폴리에스테르 수지를 제조하며, 경우에 따라서는 상기 중축합 반응 이후 사슬 연장 반응을 시켜 생분해성 폴리에스테르 수지의 기계적 물성을 강화시키도 한다. 또한, 생분해성 폴리에스테르 제조시 원료 혼합물의 특성에 따라서도, 최종 생분해성 폴리에스테르 수지의 물성이 달라질 수 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[5] 일 구현예에 따르면, 우수한 가공성 및 기계적 물성을 가지는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물을 제공한다.

[6] 다른 구현예에 따르면, 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 생산성과 가공성을 개선할 수 있는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법을 제공한다.

과제 해결 수단

[7] 일 구현예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 디카르복실산 성분의 잔기 및 디올 성분의 잔기를 포함하는 수지를 포함하고, 하기 식 1을 만족한다:

[8] [식 1]

[9]
$$0.1 \leq \int_{\frac{10rad}{s}}^{\frac{100rad}{s}} G' \Big/ \int_{\frac{10rad}{s}}^{\frac{100rad}{s}} G'' \leq 1.5$$

[10] 상기 식 1에서, G'은 동적 점탄성 측정에서 온도 190℃ 및 진동수 10rad/s 내지 100rad/s 영역에서의 저장탄성률이고, G"은 동적 점탄성 측정에서 온도 190℃ 및 진동수 10rad/s 내지 100rad/s 영역에서의 손실탄성률이다.

[11] 상기 디카르복실산 성분은 탄소수 6 내지 12의 방향족 디카르복실산 및 탄소수 4 내지 10의 지방족 디카르복실산을 포함하고, 상기 탄소수 6 내지 12의 방향족 디카르복실산은 테레프탈산, 이소프탈산, 푸란디카르복실산, 나프탈렌디카르복실산, 이들의 디에스테르 유도체, 이들의 무수물, 또는 이들의 혼합물을 포함하고, 상기 탄소수 4 내지 10의 지방족 디카르복실산은 아디프산, 숙신산, 글루타르산, 아젤라산, 세바스산, 고리형 지방산, 이들의 디에스테르 유도체, 이들의 무수물, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[12] 상기 디카르복실산 성분은, 상기 디카르복실산 성분의 총량에 대해, 탄소수 6 내지 12의 방향족 디카르복실산 30 몰% 내지 70 몰% 및 탄소수 4 내지 10의 지방족 디카르복실산 30 몰% 내지 70 몰%을 포함할 수 있다.

[13] 상기 디올은 탄소수 2 내지 10의 지방족 디올을 포함하고, 상기 탄소수 2 내지 10의 지방족 디올은 1,4-부탄디올, 1,2- 부탄디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3- 프로판디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 2,2-디메틸,1,3-프로판디올, 고리형 지방족 디올류, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[14] 상기 디카르복실산 성분 및 상기 디올 성분의 몰비는 1.0:0.8 내지 1.0:1.2이다.

[15] 온도 190℃ 및 진동수 20rad/s에서 10분간 진동 시간 스윕(Oscillatory time sweep) 전후의 복소점도 변화율이 15% 미만이다.

[16] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 ASTM D1238 규격에 따라 2.16kg 하중 하에 190℃에서 측정된 용융흐름지수(MI)가 10 g/10min 이하이다.

[17] 다른 구현예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법은 방향족 디카르복실산, 지방족 디카르복실산, 및 지방족 디올을 포함하는 원료 혼합물을 제조하는 제1단계; 상기 원료 혼합물을 반응시켜 올리고머를 제조하는 제2단계; 상기 올리고머를 중축합하여 프리폴리머를 제조하는 제3단계; 및 상기 프리폴리머에 사슬연장제를 첨가하여 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물을 얻는 제4단계;를 포함하고, 상기 제1단계의 원료 혼합물이 포함하는 수분 함량은 3000ppm 이하이고, 상기 제4단계에서 제조된 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상기 식 1을 만족한다.

[18] 상기 방향족 디카르복실산의 입자크기 분산지수(SPAN)가 5.0 이하이다.

[19] 상기 제3단계에서 올리고머의 반응전환율은 하기 식 2로 표현되고, 상기 반응전환율이 90% 내지 100%이다:

[20] [식 2]

[21] 반응전환율(%)= $$\frac{SV - AV}{SV} \times 100$$

[22] 상기 식 2에서,

[23] AV는 하기 식 2-1로 표현되는 산가이고,

[24] SV는 하기 식 2-2로 표현되는 비누화가이다:

[25] [식 2-1]

[26] 산가(AV)= $$\frac{0.1 \times A \times P}{W}$$

[27] 상기 식 2-1에서, A는 0.1N 수산화나트륨 용액의 적정 부피(ml)이고, P는 0.1N 수산화나트륨 용액의 역가이고, W는 올리고머의 질량이다:

[28] [식 2-2]

[29] 비누화가(SV)= $$\frac{0.5 \times (C - B) \times Q}{W'}$$

[30] 상기 식 2-2에서, B는 0.5N 염산 용액(HCl)의 적정 부피(ml)이고, C는 바탕 용액(Blank 용액)의 적정 부피(ml)이고, Q는 0.5N 염산 용액의 역가이고, W'는 올리고머의 질량이다.

[31] 상기 방향족 디카르복실산은 테레프탈산, 이소프탈산, 푸란디카르복실산, 나프탈렌디카르복실산, 이들의 디에스테르 유도체, 이들의 무수물, 또는 이들의 조합이고, 상기 지방족 디카르복실산은 아디프산, 숙신산, 글루타르산, 아젤라산, 세바스산, 고리형 지방산, 이들의 디에스테르 유도체, 이들의 무수물, 또는 이들의 조합이다.

[32] 상기 원료 혼합물 총 몰수를 기준으로 상기 방향족 디카르복실산은 20 몰% 내지 50 몰% 포함하고, 상기 지방족 디카르복실산은 20 몰% 내지 50 몰% 포함할 수 있다.

[33] 상기 지방족 디올은 1,4-부탄디올, 1,2- 부탄디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3- 프로판디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 2,2-디메틸,1,3-프로판디올, 고리형 지방족 디올류, 또는 이들의 조합이다.

[34] 상기 원료 혼합물 총 몰수를 기준으로 상기 지방족 디올은 30 몰% 내지 60 몰% 포함할 수 있다.

[35] 상기 방향족 디카르복실산 및 지방족 디카르복실산과 상기 지방족 디올의 몰비는 1.0:0.8 내지 1.0:1.2이다.

[36] 또 다른 구현예에 따른 생분해성 폴리에스테르 필름은 전술한 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물을 블로운 필름 압출기로 용융압출하여 얻을 수 있고, 전술한 제조방법에 의해 제조된 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물을 블로운 필름 압출기로 용융압출하여 얻을 수 있다.

발명의 효과

[37] 일 구현예에 따른 폴리에스테르 수지 조성물은 생산성과 가공성이 개선될 수있다.

[38] 다른 구현예에 따른 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법은 각 공정의 반응속도를 균일하게 제어하고, 부반응을 억제할 수 있다.

[39] 일 구현예에 따른 폴리에스테르 수지 조성물로부터 제조된 폴리에스테르 필름은 우수한 인장강도, 신장율, 및 인열강도를 확보할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[40] 도 1은 실시예와 비교예에 따른 조성물의 10rad/s 내지 100rad/s에서 측정되는 저장탄성률의 면적과 손실탄성률의 면적에 해당하는 값을 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

[41] 이후 설명하는 기술의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 구현예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 구현되는 형태는 이하에서 개시되는 구현예들에 한정되는 것이 아니라 할 수 있다. 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않은 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.

[42] 본 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.

[43] 위와 같은 정의를 기반으로, 본 발명의 구현 예들을 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이들은 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며, 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[44]

[45] **[생분해성 폴리에스테르 수지 조성물]**

[46] 일 구현예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 디카르복실산 성분의 잔기 및 디올 성분의 잔기를 포함하는 수지를 포함하고, 하기 식 1을 만족한다.

[47] [식 1]

[48]
$$0.1 \leq \int_{\frac{10rad}{s}}^{\frac{100rad}{s}} G' \Big/ \int_{\frac{10rad}{s}}^{\frac{100rad}{s}} G'' \leq 1.5$$

[49] 상기 식 1에서, G'은 동적 점탄성 측정에서 온도 190℃ 및 진동수 10rad/s 내지 100rad/s 영역에서의 저장탄성률이고, G"은 동적 점탄성 측정에서 온도 190℃ 및 진동수 10rad/s 내지 100rad/s 영역에서의 손실탄성률이다.

[50] 일 구현예에서, 상기 저장탄성률(G')과 상기 손실탄성률(G")은 회전형 레오미터(TA社 HR-2)에 25mm 평행판(parallel plate)을 장착하여 측정한다.

[51] 상기 식 1 중 $\int_{10rad/s}^{100rad/s} G'$ 은 온도 190℃에서 진동수 10rad/s 내지 100rad/s 영역에서 진동수 스윕(Frequency sweep)을 진행하여 측정한 저장탄성률의 적분값이며, $\int_{10rad/s}^{100rad/s} G''$ 은 온도 190℃에서 진동수 10rad/s 내지 100rad/s 영역에서 진동수 스윕(Frequency sweep)을 진행하여 측정한 손실탄성률의 적분값을 말한다.

[52] 구체적으로, 온도 190℃에서 진동수 10rad/s 내지 100rad/s 영역에서의 저장탄성률의 적분값을 동일 조건 손실탄성률의 적분값으로 나눈 값은 0.1 내지 2.0이고, 예를 들어 0.1 내지 1.75이고, 예를 들어 0.1 내지 1.50이고, 예를 들어 0.15 내지 1.5이고, 예를 들어 0.20 내지 1.5이고, 예를 들어 0.25 내지 1.5이고, 예를 들어 0.3 내지 1.5이고, 예를 들어 0.4 내지 1.5이고, 예를 들어 0.50 내지 1.5이고, 예를 들어 0.50 내지 1.3이고, 예를 들어 0.50 내지 1.0이고, 이들에 제한되지 않는다.

[53] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물이 상기 식 1을 만족함으로써, 상기 조성물의 생산성 및 가공성이 향상될 수 있으며, 이로부터 제조되는 생분해성 폴리에스테르 필름의 인장강도, 신장율, 인열강도를 개선할 수 있다.

[54] 일 구현예에서, 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 포함되는 상기 디카르복실산 성분은 탄소수 6 내지 12의 방향족 디카르복실산 및 탄소수 4 내지 10의 지방족 디카르복실산을 포함한다.

[55] 상기 방향족 디카르복실산은 테레프탈산, 이소프탈산, 푸란디카르복실산, 나프탈렌디카르복실산, 이들의 디에스테르 유도체, 이들의 무수물, 또는 이들의 조합이며, 예를 들어 테레프탈산, 이소프탈산, 이들의 디에스테르 유도체, 또는 이들의 조합이고, 이들에 제한되지 않는다.

[56] 상기 지방족 디카르복실산은 아디프산, 숙신산, 글루타르산, 아젤라산, 세바스산, 고리형 지방산, 이들의 디에스테르 유도체, 이들의 무수물, 또는 이들의 조합이며, 예를 들어 아디프산, 숙신산, 이들의 디에스테르 유도체, 또는 이들의 조합이며, 이들에 제한되지 않는다.

[57] 일 구현예에서, 상기 디카르복실산 성분은, 상기 디카르복실산 성분의 총량에 대해, 상기 탄소수 6 내지 12의 방향족 디카르복실산 30 몰% 내지 70 몰% 및 탄소수 4 내지 10의 지방족 디카르복실산 30 몰% 내지 70 몰%을 포함할 수 있다.

[58] 일 구현예에서, 상기 지방족 디올은 1,4-부탄디올, 1,2- 부탄디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3- 프로판디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 2,2-디메틸,1,3-프로판디올, 고리형 지방족 디올류, 또는 이들의 조합이고, 이들에 제한되지 않는다.

[59] 일 구현예에서, 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 포함되는 상기 방향족 디카르복실산 및 지방족 디카르복실산과 상기 지방족 디올의 몰비는 1.0:0.8 내지 1.0:1.2이고, 예를 들어 1.0:0.8 내지 1.0:1.15이고, 예를 들어 1.0:1.1이고, 이들에 제한되지 않는다.

[60] 일 구현예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 온도 190℃ 및 진동수 20rad/s에서 10분간 진동 시간 스윕(Oscillatory time sweep) 전후의 복소점도 변화율이 15% 미만이다.

[61] 상기 복소점도는 회전형 레오미터(TA社 HR-2)를 이용하여 측정할 수 있으며, 복소점도 변화율은 각진동수 20rad/s에서 10분간 진동 시간 스윕을 진행하여 전후의 복소점도 값을 측정하여 구할 수 있다. 구체적으로, 복소점도 변화율은 [(10분 후 복소점도 값-초기 복소점도 값)/초기 복소점도 값] X 100(%)로 구할 수 있다.

[62] 일 구현예에서, 상기 복소점도 변화율은 15% 미만이고, 예를 들어 13% 미만이고, 예를 들어 11% 미만이고, 예를 들어 9% 미만이고, 예를 들어 6% 미만이며, 이들에 제한되지 않는다. 또한, 상기 복소점도의 변화율은 0.5% 이상이고, 예를 들어 1.0% 이상이고, 예를 들어 1.5% 이상이며, 이들에 제한되지 않는다.

[63] 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물이 상기 범위의 복소점도 변화율을 가짐으로써, 상기 조성물의 생산성 및 가공성이 향상될 수 있으며, 이로부터 제조되는 생분해성 폴리에스테르 필름의 인장강도, 신장율, 인열강도를 개선할 수 있다.

[64] 일 구현예에서, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 ASTM D1238 규격에 따라 2.16kg 하중 하에 190℃에서 측정된 용융흐름지수(MI)10g/10min 이하이다. 상기 용융흐름지수는 10g/10min 이하이고, 예를 들어 8g/10min 이하이고, 예를 들어 6g/10min 이하이고, 예를 들어 5g/10min 이하이며, 이들에 제한되지 않는다. 용융흐름지수가 상기 범위를 만족함으로써, 상기 조성물의 생산성 및 가공성이 향상될 수 있으며, 이로부터 제조되는 생분해성 폴리에스테르 필름의 인장강도, 신장율, 인열강도를 개선할 수 있다.

[65]

[66] **[생분해성 폴리에스테르 조성물의 제조 방법]**

[67] 다른 일 구현예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법은 방향족 디카르복실산, 지방족 디카르복실산, 및 지방족 디올을 포함하는 원료 혼합물을 제조하는 제1단계; 상기 원료 혼합물을 반응시켜 올리고머를 제조하는 제2단계; 상기 올리고머를 중축합하여 프리폴리머를 제조하는 제3단계; 및 상기 프리폴리머에 사슬연장제를 첨가하여 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물을 얻는 제4단계; 를 포함하며, 상기 제1단계의 원료 혼합물이 포함하는 수분 함량은 3000ppm 이하이고, 상기 제4단계에서 제조된 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 상기 식 1을 만족한다.

[68] 상기 제조방법에 의해 제조되는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 전술한 일 구현예와 동일할 수 있으며, 이하 전술한 내용과 중복되는 설명은 생략하고, 일 구현예의 제조 방법을 단계별로 설명한다.

[69]

[70] 제1 단계

[71] 제1 단계에서는, 방향족 디카르복실산, 지방족 디카르복실산, 및 지방족 디올을 포함하는 원료 혼합물을 제조한다.

[72] 상기 원료 혼합물이 포함하는 수분 함량은 칼 피셔 측정기(Karl Fischer Tritrator)를 이용하여 측정하며, 구체적으로는 칼피셔 시약(Karl Fischer Reagent, KFR)으로 적정하여 하기 식 3을 통해 수분 함량(%)을 계산한다.

[73] [식 3]

[74] $$\frac{(T-S)\times R}{M}\times 100$$

[75] 상기 식 3에서, T는 시료적정에 소모된 칼피셔 시약의 부피(ml)이고, S는 바탕 적정에 소모된 칼피셔 시약의 부피(ml)이고, R은 칼피셔 시약의 역가(mg/ml)이며, M은 시료의 질량(mg)이다.

[76] 일 구현예에서, 상기 원료 혼합물이 포함하는 수분 함량은 3000ppm 이하이고, 예를 들어 2900ppm 이하이고, 예를 들어 2800ppm 이하이고, 예를 들어 2600ppm 이하이고, 예를 들어 2200ppm 이하이고, 이들에 제한되지 않는다. 또한 원료 혼합물이 포함하는 수분 함량은 1400ppm 이상이고, 예를 들어 1500ppm 이상이며, 이들에 제한되지 않는다.

[77] 상기 원료 혼합물의 수분 함량이 상기 범위를 만족하지 못하면 수지 조성물의 제조 공정 중 촉매 활성을 저하시키고 수지 조성물의 가수분해를 유발하여 이로부터 형성되는 생분해성 폴리에스테르 수지 필름의 물리적 특성이 저하될 수 있고, 원료 혼합물의 수분 함량이 상기 범위를 만족함으로써, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물이 균일할 수 있다.

[78] 일 구현예에서, 상기 원료 혼합물에 포함되는 방향족 디카르복실산의 입자크기 분산지수(SPAN)는 5.0 이하이고, 예를 들어 4.5 이하이고, 예를 들어 4.0 이하이고, 예를 들어 3.5이며, 이들에 제한되지 않는다. 또한, 상기 방향족 디카르복실산의 입자 크기 분산지수는 0.5 이상이고, 예를 들어 1.0 이상이고, 예를 들어 1.5 이상이며, 이들에 제한되지 않는다.

[79] 상기 방향족 디카르복실산의 입자크기 분산지수(SPAN)는 입도분석기 (Beckman Coulter社, LS13320 XR, Dry powder module)를 사용하여 측정할 수 있다.

[80] 상기 방향족 디카르복실산의 입자크기 분산지수가 상기 범위에 해당함으로써, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물이 균일할 수 있다.

[81] 일 구현예에서, 상기 방향족 디카르복실산은 테레프탈산, 이소프탈산, 푸란디카르복실산, 나프탈렌디카르복실산, 이들의 디에스테르 유도체, 이들의 무수물, 또는 이들의 조합이며, 예를 들어 테레프탈산, 이소프탈산, 이들의 디에스테르 유도체, 또는 이들의 조합이고, 이들에 제한되지 않는다.

[82] 일 구현예에서, 상기 지방족 디카르복실산은 아디프산, 숙신산, 글루타르산, 아젤라산, 세바스산, 고리형 지방산, 이들의 디에스테르 유도체, 이들의 무수물, 또는 이들의 조합이며, 예를 들어 아디프산, 숙신산, 이들의 디에스테르 유도체, 또는 이들의 조합이며, 이들에 제한되지 않는다.

[83] 일 구현예에서, 상기 방향족 디카르복실산은 상기 원료 혼합물 총 몰수를 기준으로 20 몰% 내지 50 몰% 포함하고, 예를 들어 20 몰% 내지 45 몰%이고, 예를 들어 20 몰% 내지 40 몰%이고, 예를 들어 20 몰% 내지 35 몰%이고, 예를 들어 20 몰% 내지 30 몰%이고, 이들에 제한되지 않는다.

[84] 일 구현예에서, 상기 지방족 디카르복실산은 상기 원료 혼합물 총 몰수를 기준으로 20 몰% 내지 50 몰% 포함하고, 예를 들어 20 몰% 내지 45 몰%이고, 예를 들어 20 몰% 내지 40 몰%이고, 예를 들어 20 몰% 내지 35 몰%이고, 예를 들어 20 몰% 내지 30 몰%이고, 이들에 제한되지 않는다.

[85] 일 구현예에서, 상기 지방족 디올은 1,4-부탄디올, 1,2- 부탄디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3- 프로판디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 2,2-디메틸,1,3-프로판디올, 고리형 지방족 디올류, 또는 이들의 조합이고, 이들에 제한되지 않는다.

[86] 일 구현예에서, 상기 지방족 디올은 상기 원료 혼합물 총 몰수를 기준으로 30 몰% 내지 60 몰% 포함하고, 예를 들어 30 몰% 내지 55 몰%이고, 예를 들어 35 몰% 내지 55 몰%이고, 예를 들어 40 몰% 내지 60 몰%이고, 예를 들어 40 몰% 내지 55 몰%이고, 예를 들어 50 몰%이고, 이들에 제한되지 않는다.

[87] 일 구현예에서, 상기 방향족 디카르복실산 및 지방족 디카르복실산과 상기 지방족 디올의 몰비는 1.0:0.8 내지 1.0:1.2이고, 예를 들어 1.0:0.8 내지 1.0:1.15이고, 예를 들어 1.0:1.1이고, 이들에 제한되지 않는다.

[88] 다른 구현예에서, 상기 원료 혼합물은 분지제, 촉매 등 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 물성을 개선하기 위해 추가적으로 화합물을 더 포함할 수 있다.

[89] 일 예로, 상기 분지제는 가교 가능한 관능기로서 히드록시기(-OH), 카르복시기(-COOH), 무수물(anhydride)을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 분지제는 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨 등이 있다. 상기 분지제는 제1단계에서뿐만 아니라 제2단계 후반, 제3단계 후반에 첨가될 수 있다.

[90] 일 예로, 상기 촉매는 티타늄(Ti)계 촉매일 수 있으며, 상기 티타늄(Ti)계 촉매는 티타늄(Ti)계 에스테르화 촉매, 티타늄(Ti)계 중축합 촉매, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 티타늄(Ti)계 에스테르화 촉매는 유기산 킬레이트 티타늄 화합물, 무기계 티타늄 화합물을 포함할 수 있다. 상기 티타늄(Ti)계 중축합 촉매는 티타늄 테트라 알콕사이드 화합물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[91] 티타늄(Ti)계 촉매가 원료 혼합물에 더 포함됨으로써, 크기가 균일한 올리고머를 제조할 수 있어, 미반응을 방지할 수 있다.

[92]

[93] 제2단계

[94] 상기 제2단계에서는, 상기 원료 혼합물을 반응시켜 올리고머를 제조한다. 상기 제2단계에서 열분해를 방지하기 위해서는 짧은 시간에 반응을 효율적으로 수행해야 한다. 상기 제2단계의 수행 온도가 너무 낮으면 체류 시간이 길어지고 미반응물이 생성될 수 있으며 반응 온도가 너무 높으면 반응물 중 디올, 특히 1,4-부탄디올의 분해가 일어나 THF가 생성되기 때문에 1,4-부탄디올이 반응에 충분히 참여할 수 없어 미반응물이 생성될 수 있다.

[95] 상기 제2단계는 190℃ 내지 230℃의 온도 범위에서 수행됨으로써, 최종 생분해성 폴리에스테르 조성물 내에 거대 분자 또는 응집물을 최소화할 수 있다. 구체적으로, 상기 제2 단계에서, 190 내지 230℃ 온도범위에서 저진공 적용을 통해 상기 원료 혼합물의 에스테르화 반응을 진행하며, 부산물인 물(H_2O) 및 부반응물을 정류탑을 통해 계외로 제거하여 올리고머를 수득할 수 있다.

[96] 일 구현예에서, 상기 2단계에서 올리고머의 반응전환율은 하기 식 2로 표현되고, 상기 반응전환율이 90% 내지 100%이다.

[97] [식 2]

[98] 반응전환율(%)= $$\frac{SV - AV}{SV} \times 100$$

[99] 상기 식 2에서, AV(Acid Value)는 하기 식 2-1로 표현되는 산가이고, SV(Saponification value)는 하기 식 2-2로 표현되는 비누화가이다:

[100] [식 2-1]

[101] 산가(AV)= $$\frac{0.1 \times A \times P}{W}$$

[102] 상기 식 2-1에서, A는 0.1N 수산화나트륨 용액의 적정 부피(ml)이고, P는 0.1N 수산화나트륨 용액의 역가이고, W는 상기 올리고머의 질량(g)이다:

[103] [식 2-2]

[104] 비누화가(SV)= $$\frac{0.5 \times (C - B) \times Q}{W'}$$

[105] 상기 식 2-2에서, B는 0.5N 염산 용액(HCl)의 적정 부피(ml)이고, C는 바탕 용액(Blank 용액)의 적정 부피(ml)이고, Q는 0.5N 염산 용액의 역가이고, W'는 올리고머의 질량(g)이다.

[106] 상기 올리고머의 반응전환율은 90% 내지 100%이고, 예를 들어 91% 내지 100%이고, 예를 들어 93% 내지 100%이고, 예를 들어 95% 내지 100%이고, 예를 들어 96% 내지 100%이고, 이들에 제한되지 않는다.

[107] 상기 올리고머의 반응전환율이 상기 범위를 만족함으로써, 상기 제조 공정의 반응 속도를 균일하게 제어할 수 있고, 부반응을 억제하여 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물이 균일할 수 있다.

[108]

[109] 제3단계

[110] 상기 제3단계에서, 상기 올리고머를 중축합하여 프리폴리머를 제조할 수 있다. 상기 제3단계에서 열분해를 방지하기 위해 짧은 시간에 반응을 효율적으로 수행할 수 있다. 상기 제3단계의 수행 온도가 너무 높으면 중축합 반응 대비 열분해 반응이 우세하여 분해물이 생성될 뿐만 아니라 체류 시간이 길어질 수 있다.

[111] 이와 관련하여, 상기 제3 단계는 210℃ 내지 250℃의 온도 범위에서 1Torr 이하의 진공하에서 수행됨으로써, 최종 생분해성 폴리에스테르 조성물 내에 열분해로 생성되는 부산물을 최소화할 수 있다.

[112] 이에 따라, ASTM D1238 규격에 따라 2.16kg 하중 하에 190℃에서 측정된 용융흐름지수(MI)가 5g/10min 내지 60g/10min인 프리폴리머를 수득할 수 있다.

[113] 일 구현예에서, 상기 제3단계에서는 열 안정제를 더 첨가하여 반응시킬 수 있다.

[114] 일 예로, 상기 열 안정제는 인(P)계 열 안정제일 수 있으며, 예를 들어 트리 메틸 포스포노아세테이트(trimethyl phosphonoacetate), 트리 에틸 포스포노아세테이트(triethyl phosphonoacetate), 인산(phosphoric acid), 아인산(phosphorous acid), 폴리인산(polyphosphric acid), 트리메틸포스페이트(trimethyl phosphate: TMP), 트리에틸포스페이트(triethyl phosphate), 트리메틸포스핀(trimethyl phosphine), 트리페닐포스핀(triphenyl phosphine), 또는 이들의 조합일 수 있다.

[115] 상기 인(P)계 열 안정제를 추가함으로써 촉매의 활성은 저하시키지 않고 열분해를 방지할 수 있다.

[116]

[117] 제4단계

[118] 상기 제4단계에서, 상기 프리폴리머에 사슬 연장제를 첨가하여 점도를 추가로 높이고, 폴리에스테르 수지 조성물을 수득할 수 있다.

[119] 상기 제4단계에서, 상기 프리폴리머와 상기 사슬 연장제의 원활한 반응을 위해 빠른 속도 또는 높은 Shear로 혼합할 경우 전단 응력이 높아져 분해가 발생할 수 있으며 고온에서 반응할 경우에도 열분해가 발생하여 최종 생분해성 폴리에스테르의 분자량 분포가 급격히 높아진다.

[120] 따라서, 상기 제4단계는 정적 믹서 또는 동적 믹서를 사용하여, 120℃ 내지 250℃의 온도 범위에서, 0분 내지 30분 동안 수행되는 것이 바람직하다.

[121]

[122] **[생분해성 폴리에스테르 필름]**

[123] 다른 구현예에 따른 생분해성 폴리에스테르 필름은 전술한 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물을 블로운 필름 압출기로 용융압출하여 얻을 수 있으며, 또다른 구현예에 따른 생분해성 폴리에스테르 필름은 전술한 제조방법에 의해 제조된 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물을 블로운 필름 압출기로 용융압출하여 얻을 수 있으며, 생분해성 폴리에스테르 필름의 제조 공정은 이들에 제한되지 않는다.

[124] 상기 얻은 생분해성 폴리에스테르 필름은 두께가 30㎛ 내지 70㎛이고, 예를 들어 30㎛ 내지 60㎛이고, 예를 들어 40㎛ 내지 70㎛이고, 예를 들어 40㎛ 내지 60㎛이고, 예를 들어 50㎛이고, 이들에 제한되지 않는다.

[125]

[126] 이하, 본 발명의 실시예를 참조하여 설명하지만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범주가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[127]

[128] **생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 제조**

[129] **실시예 1**

[130] 제1단계: 테레프탈산(TPA) 24mol%, 아디프산(AA) 26mol%, 1,4-부탄디올(1,4-BDO) 50mol%를 교반하여 원료 혼합물을 제조한다. 상기 테레프탈산의 입자 크기 분산지수(SPAN)와 상기 원료 혼합물이 포함하는 수분 함량은 하기 표 1과 같다.

[131] 제2단계: 상기 제1단계의 원료 혼합물에 대해, 티타늄계 촉매인 테트라부틸티타네이트를 투입하고 220℃ 및 650mbar의 저진공에서 생성되는 유출수를 정류탑으로 제거하면서 반응시켜 올리고머를 제조한다. 제2단계에서 올리고머의 반응전환율은 하기 표 1과 같다.

[132] 제3단계: 상기 제2단계를 거친 반응혼합물을 250℃로 승온한후 1torr이하에서 축중합하여 토출 부하 도달 시 반응 종료하여 35,000g/mol의 수평균분자량을 갖는 프리폴리머를 수득한다.

[133] 제4단계: 수득한 생분해성 폴리에스테르 프리폴리머를 건조 후 Mixer로 사슬연장 공정을 실시하여 하기 표 2와 같은 특성을 가진 최종 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물을 수득한다.

[134]

[135] **실시예 2 내지 6**

[136] 하기 표 1과 같이 원료의 특성을 변경하여 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물을 제조한다.

[137]

[138] **비교예 1 내지 4**

[139] 하기 표 1과 같이 원료의 특성을 변경하여 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물을 제조한다.

[140]

[141] **실험예 1: 원료 혼합물의 물성**

[142] 원료 혼합물 내 수분 함량: 칼 피셔 측정기(Karl Fischer Tritrator)를 이용하고, 칼 피셔 시약(Karl Fischer Reagent, KFR)으로 적정하여 하기 식 3을 통해 수분 함량(%)을 계산한다.

[143] [식 3]

[144] $$\frac{(T-S)\times R}{M}\times 100$$

[145] 상기 식 3에서, T는 시료적정에 소모된 칼피셔 시약의 부피(ml)이고, S는 바탕적정에 소모된 칼피셔 시약의 부피(ml)이고, R은 칼피셔 시약의 역가(mg/ml)이며, M은 원료 혼합물 샘플의 질량(mg)이다.

[146] 방향족 디카르복실산의 입자크기 분산지수(SPAN): 입도분석기(Beckman Coulter社, LS13320 XR, Dry powder module)를 사용하여 측정하며, 하기 식 4를 이용하여 SPAN을 계산한다.

[147] [식 4]

[148] SPAN = (D90-D10)/D50

[149] 상기 식 4에서, D90은 입도분포의 누적곡선에서 입도가 작은 측으로부터 체적 누적이 90%에 해당하는 입도를 말하고, D10은 입도가 작은 측으로부터 체적 누적이 10%에 해당하는 입도를 말하고, D50은 입도가 작은 측으로부터 체적 누적이 50%에 해당하는 입도를 말한다.

[150]

[151] **실험예 2: 올리고머의 반응전환율 측정**

[152] 산가(AV, Acidity value)의 측정

[153] 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 4의 올리고머 샘플 0.2g 각각에 다이메틸폼아마이드(DMF) 50ml을 주입한 샘플 용액과, 샘플을 포함하지 않는 다이메틸폼아마이드 50ml 용매(이하, 바탕용액)를 준비한다. 85℃~90℃ 온도의 초음파 용해조에서 1시간 용해한 후 상온에서 방냉한다. 상기 샘플 용액과 바탕용액 각각에 0.1%의 로즐릭산(Rosolic acid) 2~3 방울을 가한 후 N/10-NaOH Methanol용액으로 적정한다. 종말점은 연노랑에서 엷은 보라색으로 색이 변할 때를 말하며, 산가는 하기 식 2-1을 이용하여 구한다:

[154] [식 2-1]

[155] 산가(AV)= $$\frac{0.1\times A\times P}{W}$$

[156] 상기 식 2-1에서, A는 0.1N 수산화나트륨 용액의 적정 부피(ml)이고, P는 0.1N 수산화나트륨 용액의 역가이고, W는 올리고머의 질량(g)이다.

[157] 비누화가(SV, Saponication value)의 측정

[158] 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 4의 올리고머 샘플 0.4g 각각에 0.5N의 KOH 알콜용액 20ml을 주입하고 비등석 2~3개을 넣어 샘플 용액을 준비하고, 샘플을 포함하지 않는 0.5N의 KOH 알코올용액 20ml에 비등석 2~3개를 넣어 바탕 용액을 준비한다. 상기 샘플 용액과 바탕용액을 냉각콘덴서가 장착된 110℃ Oil Bath에서 40분간 가수분해한다. 증류수 15ml을 주입하여 충분히 혼합하고 상온에서 방냉한다. 그 후 샘플 용액과 바탕용액 각각에 0.1%의 페놀프탈레인 3~4 방울을 가한 후 0.5N의HCl 로 적정한다. 종말점은 분홍색에서 무색으로 색이 변할 때를 말하며, 상기 비누화가는 하기 식 2-2를 이용하여 구한다:

[159] [식 2-2]

[160] 비누화가(SV)=

$$\frac{0.5 \times (C - B) \times Q}{W'}$$

[161] 상기 식 2-2에서, B는 0.5N 염산 용액(HCl)의 적정 부피(ml)이고, C는 바탕 용액(Blank 용액)의 적정 부피(ml)이고, Q는 0.5N 염산 용액의 역가이고, W'는 올리고머의 질량(g)이다.

[162] 반응전환율(%) 도출

[163] 상기에서 구한 산가(AV)와 비누화가(SV)를 하기 식 2에 적용하여 올리고머의 반응전환율을 구한다:

[164] [식 2]

[165] 반응전환율(%)=

$$\frac{SV - AV}{SV} \times 100$$

[166] 상기 방법으로 구한 올리고머의 반응전환율은 하기 표 1과 같다:

[167] [표1]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
1,4-BDO(mol%)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
TPA(mol%)	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24
AA(mol%)	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26

TPA의 SPAN	1.79	3.11	2.07	2.64	2.7	1.87	5.54	8.93	2.33	2.5
원료혼합물 내 수분 함량(ppm)	1480	1610	2850	1560	2130	2540	2080	1350	5000	5000
반응전환율(%)	98.4	98.9	98.7	96.4	91.5	99.9	97.0	98.1	93.1	83.4

[168]

[169] **실험예 3: 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 물성**

[170] 실시예 및 비교예의 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물에 대해 다음과 같은 방법으로 물성을 평가하고, 그 결과는 하기 표 2와 같다.

[171] 용융지수(Melt Index, MI): ASTM D1238 규격을 기반으로 하여 샘플 로딩 후 2.16kg 하중 하에 190℃에서 10분 동안 압출 점도계 오리피스를 통해 토출되는 폴리에스테르의 중량을 측정한다.

[172] 분자량 분포(PDI): 겔 투과 크로마토그래피 (GPC, Agilent사, Technology 1200 Series)로 측정하며 Chloroform을 용매로 하여 표준물로서 폴리스티렌을 사용한다. 컬럼 및 검출기 온도를 40℃로 하여 유속 1mL/min의 속도로 측정한다.

[173] 영점도(Zero Shear viscosity, η0): 1% 변형율(Strain)을 가지고 Frequency Sweep(주파수 조절 스윕) Test를 실시하여 각주파수 0.1rad/s에서의 복소점도값(Complex viscosity)을 말한다.

[174] 누적저장계수(Cot δ): 회전형 레오미터(TA社 HR-2)에 25mm 평행판(parallel plate)을 장착하고, 온도 190℃ 및 진동수 10rad/s 내지 100rad/s 영역에서 진동수 스윕(Frequency sweep)을 진행하여 저장탄성률 및 손실탄성률을 측정한다. 도 1에 상기 실시예와 비교예의 저장탄성률과 손실탄성률을 나타낸 그래프이다. 누적저장계수는 진동수 10rad/s 내지 100rad/s 영역에서의 저장탄성률의 적분값을 손실탄성률의 적분값으로 나눈 값을 말하며, 하기 식 1-1과 같다.

[175] [식 1-1]

[176]
$$\text{누적저장계수}(\cot\delta) = \int_{10rad/s}^{100rad/s} G' \Big/ \int_{10rad/s}^{100rad/s} G''$$

[177] 복소점도변화율: 회전형 레오미터(TA社 HR-2)를 이용하여 측정하고, 각주파수 20rad/s 및 1% 변형율 고정하여 10분간 Time Sweep Test를 실시할 때 초기 점도 대비 점도 변화율로 구한다. 구체적으로, 복소점도 변화율은 [(10분 후 복소점도 값-초기 복소점도 값)/초기 복소점도 값] X 100(%)로 구한다.

[178]

[179] **실험예 4: 생분해성 폴리에스테르 필름의 물성**

[180] 상기 실시예 및 비교예에서 얻은 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물을 블로운 필름 압출기로 용융압출하여 50㎛ 생분해성 폴리에스테르 필름을 제조하고, 하기의 방법으로 물성을 평가하며, 그 결과는 하기 표 2와 같다.

[181] 인장강도: 필름의 찢어짐에 대한 저항 정도를 말하며, ASTM D882 규격을 기반으로 하여 INSTRON社의 만능시험기 5965를 사용하여 인장강도를 측정한다.

[182] 신장률: ASTM D882 규격을 기반으로 하여 INSTRON社의 만능시험기 5965를 사용하여 신장률을 측정한다.

[183] 인열강도: ASTM D1922 규격을 기반으로 하여 Thwing-Albert instrument company社의 Elmendorf 인열시험기를 사용하여 인열강도를 측정한다.

[184] [표2]

	평가항목	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4
수지조성물	MI (g/10min)	3	2.7	3.5	3	3.3	3.1	3.4	2.8	3.1	3
	PDI	1.89	2.01	2.2	2.14	1.98	2.17	2.56	3.01	2.61	2.75
	영점도 (Pa.s)	4059	4425	3473	3863	3598	3696	3630	4672	3741	2990
	누적 저장 계수	0.783	0.836	0.798	0.852	0.988	0.754	1.680	2.462	1.742	0.079
	복소점도 변화율(%)	2.4	3.4	2.1	3.6	5.6	1.6	10.5	18.7	16.0	20.6
필름	인장강도 (kgf/㎠)	558	487	523	508	492	560	338	301	325	320
	신장율 (%)	470	463	460	455	456	468	435	428	431	438
	인열강도(g/㎛)	3.4	3.1	3.4	3.1	2.8	3.5	2.4	1.1	1.7	1.3

[185] 상기 표 2를 참조하면, 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 누적저장계수가 0.1 내지 1.5이고, 복소점도 변화율(%)이 6% 미만의 특성을 가짐을 확인할 수 있다. 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 필름은 비교예에 따른 생

분해성 폴리에스테르 필름보다 인장강도, 신장율, 인열강도가 더 우수함을 확인할 수 있다.

[186] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

청구범위

[청구항 1] 디카르복실산 성분의 잔기 및 디올 성분의 잔기를 포함하는 수지를 포함하고, 하기 식 1을 만족하는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물:

[식 1]

$$0.1 \leq \int_{\frac{10rad}{s}}^{\frac{100rad}{s}} G' \Big/ \int_{\frac{10rad}{s}}^{\frac{100rad}{s}} G'' \leq 1.5$$

상기 식 1에서,

G'은 동적 점탄성 측정에서 온도 190℃ 및 진동수 10rad/s 내지 100rad/s 영역에서의 저장탄성률이고,

G"은 동적 점탄성 측정에서 온도 190℃ 및 진동수 10rad/s 내지 100rad/s 영역에서의 손실탄성률이다.

[청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 디카르복실산 성분은 탄소수 6 내지 12의 방향족 디카르복실산 및 탄소수 4 내지 10의 지방족 디카르복실산을 포함하고,

상기 탄소수 6 내지 12의 방향족 디카르복실산은 테레프탈산, 이소프탈산, 푸란디카르복실산, 나프탈렌디카르복실산, 이들의 디에스테르 유도체, 이들의 무수물, 또는 이들의 혼합물을 포함하고,

상기 탄소수 4 내지 10의 지방족 디카르복실산은 아디프산, 숙신산, 글루타르산, 아젤라산, 세바스산, 고리형 지방산, 이들의 디에스테르 유도체, 이들의 무수물, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물.

[청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 디카르복실산 성분은, 상기 디카르복실산 성분의 총량에 대해, 탄소수 6 내지 12의 방향족 디카르복실산 30 몰% 내지 70 몰% 및 탄소수 4 내지 10의 지방족 디카르복실산 30 몰% 내지 70 몰%을 포함하는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물.

[청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 디올은 탄소수 2 내지 10의 지방족 디올을 포함하고,

상기 탄소수 2 내지 10의 지방족 디올은 1,4-부탄디올, 1,2- 부탄디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3- 프로판디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 2,2-디메틸,1,3-프로판디올, 고리형 지방족 디올류, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물.

[청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 디카르복실산 성분 및 상기 디올 성분의 몰비는 1.0:0.8 내지 1.0:1.2인 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물.

[청구항 6] 제1항에 있어서, 온도 190℃ 및 진동수 20rad/s에서 10분간 진동 시간 스윕(Oscillatory time sweep) 전후의 복소점도 변화율이 15% 미만인 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물.

[청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 ASTM D1238 규격에 따라 2.16kg 하중 하에 190℃에서 측정된 용융흐름지수(MI)가 10 g/10min 이하인 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물.

[청구항 8] 방향족 디카르복실산, 지방족 디카르복실산, 및 지방족 디올을 포함하는 원료 혼합물을 제조하는 제1단계;

상기 원료 혼합물을 반응시켜 올리고머를 제조하는 제2단계;

상기 올리고머를 중축합하여 프리폴리머를 제조하는 제3단계; 및

상기 프리폴리머에 사슬연장제를 첨가하여 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물을 얻는 제4단계;를 포함하고,

상기 제1단계의 원료 혼합물이 포함하는 수분 함량은 3000ppm 이하이고,

상기 제4단계에서 제조된 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물은 하기 식 1을 만족하는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법:

[식 1]

$$0.1 \leq \int_{\frac{10rad}{s}}^{\frac{100rad}{s}} G' \Big/ \int_{\frac{10rad}{s}}^{\frac{100rad}{s}} G'' \leq 1.5$$

상기 식 1에서,

G'은 동적 점탄성 측정에서 온도 190℃ 및 진동수 10rad/s 내지 100rad/s 영역에서의 저장탄성률이고,

G"은 동적 점탄성 측정에서 온도 190℃ 및 진동수 10rad/s 내지 100rad/s 영역에서의 손실탄성률이다.

[청구항 9] 제8항에 있어서, 상기 방향족 디카르복실산의 입자크기 분산지수(SPAN)가 5.0 이하인 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법.

[청구항 10] 제8항에 있어서, 상기 제3단계에서 올리고머의 반응전환율은 하기 식 2로 표현되고, 상기 반응전환율이 90% 내지 100%인 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법:

[식 2]

$$\text{반응전환율}(\%) = \frac{SV - AV}{SV} \times 100$$

상기 식 2에서,

AV는 하기 식 2-1로 표현되는 산가이고,

SV는 하기 식 2-2로 표현되는 비누화가이다:

[식 2-1]

산가(AV)= $$\frac{0.1 \times A \times P}{W}$$

상기 식 2-1에서, A는 0.1N 수산화나트륨 용액의 적정 부피(ml)이고, P는 0.1N 수산화나트륨 용액의 역가이고, W는 올리고머의 질량이다:

[식 2-2]

비누화가(SV)= $$\frac{0.5 \times (C - B) \times Q}{W'}$$

상기 식 2-2에서, B는 0.5N 염산 용액(HCl)의 적정 부피(ml)이고, C는 바탕 용액(Blank 용액)의 적정 부피(ml)이고, Q는 0.5N 염산 용액의 역가이고, W'는 올리고머의 질량이다.

[청구항 11] 제8항에 있어서, 상기 방향족 디카르복실산은 테레프탈산, 이소프탈산, 푸란디카르복실산, 나프탈렌디카르복실산, 이들의 디에스테르 유도체, 이들의 무수물, 또는 이들의 조합이고, 상기 지방족 디카르복실산은 아디프산, 숙신산, 글루타르산, 아젤라산, 세바스산, 고리형 지방산, 이들의 디에스테르 유도체, 이들의 무수물, 또는 이들의 조합인 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법.

[청구항 12] 제8항에 있어서, 상기 원료 혼합물 총 몰수를 기준으로 상기 방향족 디카르복실산은 20 몰% 내지 50 몰% 포함하고, 상기 지방족 디카르복실산은 20 몰% 내지 50 몰% 포함하는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법.

[청구항 13] 제8항에 있어서, 상기 지방족 디올은 1,4-부탄디올, 1,2- 부탄디올, 에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3- 프로판디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 2,2-디메틸,1,3-프로판디올, 고리형 지방족 디올류, 또는 이들의 조합인 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법.

[청구항 14] 제8항에 있어서, 상기 원료 혼합물 총 몰수를 기준으로 상기 지방족 디올은 30 몰% 내지 60 몰% 포함하는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법.

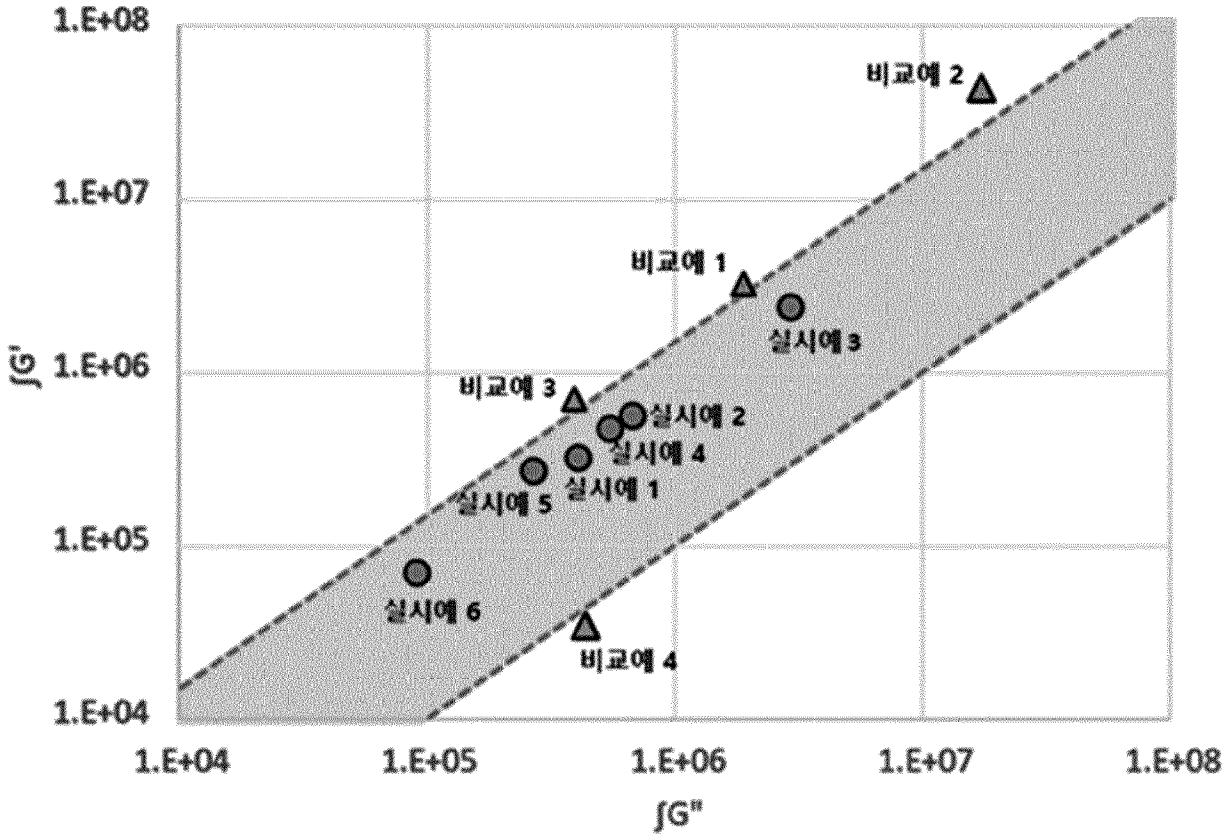
[청구항 15] 제8항에 있어서, 상기 방향족 디카르복실산 및 지방족 디카르복실산과 상기 지방족 디올의 몰비는 1.0:0.8 내지 1.0:1.2인 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물의 제조방법.

[청구항 16] 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물을 블로운 필름 압출기로 용융압출하여 얻은 생분해성 폴리에스테르 필름.

[청구항 17] 제8항 내지 제15항 중 어느 한 항의 제조방법에 의해 제조된 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물을 블로운 필름 압출기로 용융압출하여 얻은 생분해성 폴리에스테르 필름.

WO 2025/005508 PCT/KR2024/007455

[도1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2024/007455

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 63/16(2006.01)i; **C08G 63/78**(2006.01)i; **C08J 5/18**(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); B32B 27/10(2006.01); C08G 63/183(2006.01); C08G 63/78(2006.01); C08G 63/91(2006.01); C08J 5/18(2006.01); C08K 5/52(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(diol), 생분해성 폴리에스테르 수지(biodegradable polyester resin), 저장탄성률(storage modulus), 손실탄성률(loss modulus), 테레프탈산(terephthalic acid), 아디프산(adipic acid), 1,4-부탄디올(1,4-butanediol)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2023-0056491 A (ECOVANCE CO., LTD.) 27 April 2023 (2023-04-27) See paragraphs [0146], [0152], [0278]-[0287], [0296], [0299], [0377] and [0391]-[0395]; claim 1; and tables 1-2.	1-17
X	KR 10-2022-0159255 A (ECOVANCE CO., LTD.) 02 December 2022 (2022-12-02) See paragraphs [0254]-[0262], [0268], [0359]-[0363] and [0381]-[0383]; claim 1; and tables 1-2.	1-17
A	KR 10-1999-0088005 A (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 27 December 1999 (1999-12-27) See entire document.	1-17
A	KR 10-2014-0076355 A (SAMSUNG FINE CHEMICALS CO., LTD. et al.) 20 June 2014 (2014-06-20) See entire document.	1-17

☑ 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
12 September 2024	**13 September 2024**

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

International application No.
PCT/KR2024/007455

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2016-0237209 A1 (LOTTE FINE CHEMICAL CO., LTD.) 18 August 2016 (2016-08-18) See entire document.	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2024/007455

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2023-0056491 A	27 April 2023	KR 10-2671853 B1	04 June 2024
		WO 2023-068594 A1	27 April 2023
KR 10-2022-0159255 A	02 December 2022	CN 115386072 B	02 April 2024
		EP 4095180 A1	30 November 2022
		EP 4095180 B1	14 February 2024
		JP 2022-181205 A	07 December 2022
		JP 2023-058640 A	25 April 2023
		JP 7291268 B2	14 June 2023
		KR 10-2023-0058600 A	03 May 2023
		KR 10-2431671 B1	12 August 2022
		KR 10-2526520 B1	27 April 2023
		KR 10-2634461 B1	06 February 2024
		US 11667751 B2	06 June 2023
		US 11932725 B2	19 March 2024
		US 2022-0389154 A1	08 December 2022
		US 2023-0257516 A1	17 August 2023
KR 10-1999-0088005 A	27 December 1999	JP 11-315152 A	16 November 1999
		KR 10-0427491 B1	30 April 2004
KR 10-2014-0076355 A	20 June 2014	CN 104854163 A	19 August 2015
		JP 2016-500392 A	12 January 2016
		US 2015-0307657 A1	29 October 2015
		US 9416224 B2	16 August 2016
		WO 2014-092276 A1	19 June 2014
US 2016-0237209 A1	18 August 2016	CN 105658728 A	08 June 2016
		EP 3061790 A1	31 August 2016
		EP 3061790 A4	12 April 2017
		JP 2016-538355 A	08 December 2016
		KR 10-2015-0047939 A	06 May 2015
		WO 2015-060578 A1	30 April 2015

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2024/007455

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 63/16(2006.01)i; **C08G 63/78**(2006.01)i; **C08J 5/18**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08G 63/16(2006.01); B32B 27/10(2006.01); C08G 63/183(2006.01); C08G 63/78(2006.01); C08G 63/91(2006.01); C08J 5/18(2006.01); C08K 5/52(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), 생분해성 폴리에스테르 수지(biodegradable polyester resin), 저장탄성률(storage modulus), 손실탄성률(loss modulus), 테레프탈산(terephthalic acid), 아디프산(adipic acid), 1,4-부탄디올(1,4-butanediol)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2023-0056491 A (에코벤스 주식회사) 2023.04.27 단락 [0146], [0152], [0278]-[0287], [0296], [0299], [0377], [0391]-[0395]; 청구항 1; 및 표 1-2 참조.	1-17
X	KR 10-2022-0159255 A (에코벤스 주식회사) 2022.12.02 단락 [0254]-[0262], [0268], [0359]-[0363], [0381]-[0383]; 청구항 1; 및 표 1-2 참조.	1-17
A	KR 10-1999-0088005 A (도요 보세키 가부시키가이샤) 1999.12.27 전체 문헌 참조.	1-17
A	KR 10-2014-0076355 A (삼성정밀화학 주식회사 등) 2014.06.20 전체 문헌 참조.	1-17
A	US 2016-0237209 A1 (LOTTE FINE CHEMICAL CO., LTD.) 2016.08.18 전체 문헌 참조.	1-17

☐ 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 문헌과조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2024년09월12일(12.09.2024)	**2024년09월13일(13.09.2024)**

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/KR2024/007455

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2023-0056491 A	2023/04/27	KR 10-2671853 B1	2024/06/04
		WO 2023-068594 A1	2023/04/27
KR 10-2022-0159255 A	2022/12/02	CN 115386072 B	2024/04/02
		EP 4095180 A1	2022/11/30
		EP 4095180 B1	2024/02/14
		JP 2022-181205 A	2022/12/07
		JP 2023-058640 A	2023/04/25
		JP 7291268 B2	2023/06/14
		KR 10-2023-0058600 A	2023/05/03
		KR 10-2431671 B1	2022/08/12
		KR 10-2526520 B1	2023/04/27
		KR 10-2634461 B1	2024/02/06
		US 11667751 B2	2023/06/06
		US 11932725 B2	2024/03/19
		US 2022-0389154 A1	2022/12/08
		US 2023-0257516 A1	2023/08/17
KR 10-1999-0088005 A	1999/12/27	JP 11-315152 A	1999/11/16
		KR 10-0427491 B1	2004/04/30
KR 10-2014-0076355 A	2014/06/20	CN 104854163 A	2015/08/19
		JP 2016-500392 A	2016/01/12
		US 2015-0307657 A1	2015/10/29
		US 9416224 B2	2016/08/16
		WO 2014-092276 A1	2014/06/19
US 2016-0237209 A1	2016/08/18	CN 105658728 A	2016/06/08
		EP 3061790 A1	2016/08/31
		EP 3061790 A4	2017/04/12
		JP 2016-538355 A	2016/12/08
		KR 10-2015-0047939 A	2015/05/06
		WO 2015-060578 A1	2015/04/30