(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2023 년 11 월 30 일 (30.11.2023)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2023/229221 A1

(51) 국제특허분류:
C08L 67/02 (2006.01) *C08L 33/12* (2006.01)
C08L 67/04 (2006.01) *C08L 33/06* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2023/004951

(22) 국제출원일: 2023 년 4 월 12 일 (12.04.2023)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2022-0064184 2022 년 5 월 25 일 (25.05.2022) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (**LG CHEM, LTD.**) [KR/KR]; 07336 서울특별시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 박성은 (**PARK, Sung Eun**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 유기현 (**YOO, Ki Hyun**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이혜경 (**LEE, Hye Kyong**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이광진 (**LEE, Kwang Jin**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (**BAE, KIM & LEE IP**); 04521 서울특별시 중구 청계천로 30, 5층, Seoul (KR).

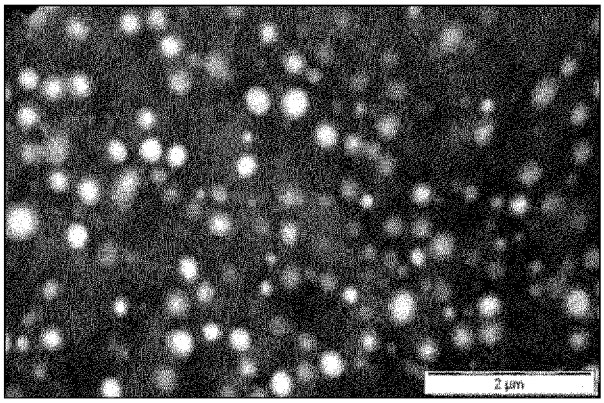
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, 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.

(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:** RESIN COMPOSITION AND MOLDED PRODUCT

(54) **발명의 명칭:** 수지 조성물 및 성형품



(57) **Abstract:** The present invention relates to a biodegradable resin composition comprising different types of biodegradable resin, and a biodegradable molded product molded therefrom, the resin composition having improved compatibility between different types of biodegradable resin such that increased viscosity of the resin composition is prevented while physical properties thereof are improved, thereby having excellent processability.

(57) **요약서:** 본 발명은 이종(異種)의 생분해성 수지를 포함하는 생분해성 수지 조성물에 관한 것으로, 이종(異種)의 생분해성 수지 사이의 상용성이 개선되어 기계적 물성이 향상되면서도 수지 조성물의 점도가 증가하는 것이 방지되어 가공성이 우수한 수지 조성물 및 이로부터 성형된 생분해성 성형품에 관한 것이다.

WO 2023/229221 A1

명세서

발명의 명칭: 수지 조성물 및 성형품

기술분야

[1] [관련출원과의 상호인용]

[2] 본 발명은 2022년 5월 25일에 출원된 한국 특허 출원 제10-2022-0064184호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용을 본 명세서의 일부로서 포함한다.

[3] [기술분야]

[4] 본 발명은 수지 조성물 및 이로부터 성형된 생분해성 성형품에 관한 것이다.

배경기술

[5] 열가소성 수지는 기계적 특성 및 화학적 특성이 우수하여 음용수 용기, 의료용, 식품 포장지, 식품 용기, 자동차 성형품, 농업용 비닐 등 다양한 분야에서 사용되고 있다.

[6] 이 중에서도 폴리에틸렌 필름 등은 기계적 물성이 우수하고, 인체에 무해하면서도, 열을 가하면 지속적으로 변형이 가능하기 때문에, 식품 포장용 핫 실링 백이나, 농업용 멀칭 필름 등으로 주로 이용되고 있다.

[7] 식품 포장용 핫 실링 백은 식품 등을 진공 포장하는데 많이 이용되고 있는데, 낮은 실링 온도에서도 우수한 접합 강도를 달성할 수 있는 폴리에틸렌 필름이 주로 사용되고 있다.

[8] 농업용 멀칭 필름은 멀칭 농법에 주로 사용되고 있다. 멀칭이란 농작물을 재배할 때 토양의 표면을 덮어주는 자재이다. 다양한 종류의 자재로서 토양의 상면을 피복하면, 잡초의 생육을 차단할 수 있고, 병충해를 예방할 수 있으며, 이에 따라 농약 사용을 절감할 수 있다. 또한, 토양의 온도를 쉽게 조절할 수 있고, 토양 내 유익한 박테리아를 증식시킬 수도 있으며, 토양 침식을 방지하고, 토양 수분을 유지할 수 있다. 이러한 멀칭 자재로는 볏짚, 목초 등 작물의 잎이나, 폴리올레핀계열의 필름 등을 사용할 수 있고, 일반적으로는 폴리에틸렌 필름 등의 합성 수지가 주로 사용되고 있다.

[9] 그러나, 폴리에틸렌 필름은 자연 환경에서 분해되지 않고, 재활용에도 한계가 있다. 특히, 최근에는 버려진 폴리에틸렌 필름 등의 플라스틱이 바다로 유입되고, 바다에서 환류 및 태양 빛에 의해 크기가 아주 작은 미세 플라스틱으로 파쇄되는 현상이 문제가 되고 있다. 이러한 미세 플라스틱은 수십억 내지 수백억 이상의 셀 수 없는 양이 바다에 부유하고 있는 것으로 알려져 있으며, 이는 바다 생물의 체내에 유입되고, 생태계 내에 축적되어, 먹이 사슬 전체에 영향을 미치게 된다.

[10] 이에 따라, 최근 생분해성 플라스틱에 대한 관심도가 높아지고 있다. 이 중에서도 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(polybutylene adipate terephthalate, 이

하 PBAT라 함.) 및 폴리젖산(polylactic acid, 이하 PLA라 함.)가 생분해성 플라스틱으로 관심을 받고 있으며, 이들을 동시에 포함하는 생분해성 수지 조성물에 대하여, PBAT 및 PLA의 상용성을 향상시키기 위한 노력이 계속되고 있다.

[11] PBAT 및 PLA를 포함하는 생분해성 수지 조성물의 상용화제는 작동 원리에 따라 물리적 상용화제와 화학적 상용화제로 구분될 수 있다. 물리적 상용화제는 PBAT 또는 PLA를 포함하는 공중합체를 사용하는 것이 대표적이다. 그러나, 이와 같은 물리적 상용화제를 사용하는 경우, 물리적 상용화제가 가소제와 유사한 역할을 수행하기 때문에 기계적 물성이 저하되는 문제가 있다.

[12] 화학적 상용화제는 고분자의 양 말단과 반응하는 작용기를 포함하는 화합물을 사용하는 것으로 화학적 상용화제가 사슬 연장제의 역할을 수행하여 분자량이 증가하는 특성을 나타내나, 작용기의 반응이 과도하게 일어날 경우 수지 조성물의 점도가 급격히 상승하여 가공 치 처리가 어려운 문제가 있다. 이에, 종래의 화학적 상용화제의 경우 수지 조성물 내 사용량을 극히 제한하여 사용하는 것이 일반적이다.

[13] 한편, 등록특허공보 제10-2045863호(특허문헌 1)는 에폭시기를 함유하고 스티렌, 아크릴산 에스테르 및/또는 메타크릴산 에스테르를 기재로 하는 공중합체를 포함하는 생분해성 폴리에스테르 필름을 개시하고 있다. 상기 특허문헌 1에서 개시하는 공중합체를 PBAT 및 PLA의 상용화제로 사용하는 경우, 특정 함량 이상 사용 시, PBAT 및 PLA 계면에서 PBAT-g-PLA를 형성할 뿐만 아니라, 각 수지에서 PBAT-g-PBAT 및/또는 PLA-g-PLA를 다량 형성하게 되어 수지 조성물의 점도를 급격히 상승시키는 문제가 발생하게 된다. 이러한 급격한 점도 상승은 수지 조성물의 가공 시 통제가 어렵기 때문에, 수지 조성물의 용도를 확대하기에 제한적이다. 따라서, 이종의 생분해성 수지를 포함하는 생분해성 수지 조성물에서 화학적 상용화제로서 성능은 유지하되, 점도 상승을 적정 범위로 조절하여 가공성을 확보할 수 있는 상용화제를 확보하는 것이 중요하다.

[14] [선행기술문헌]

[15] [특허문헌]

[16] (특허문헌 1) KR 10-2045863 B1

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[17] 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 이종(異種)의 생분해성 수지를 포함하는 생분해성 수지 조성물에 있어서, 이종(異種)의 생분해성 수지 사이의 상용성을 개선하여 용융지수 및 분산상의 도메인 개수를 조절함으로써, 기계적 물성을 향상시키면서도 수지 조성물의 점도 증가를 방지하는 것이다.

[18] 즉, 본 발명은 이종(異種)의 생분해성 수지를 포함하는 생분해성 수지 조성물에 있어서, 상용성 개선에 따라 용융지수 및 분산상의 도메인 개수가 조절되어, 기

계적 물성이 향상되면서도 수지 조성물의 점도가 증가하는 것이 방지되어 가공성까지 우수한 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[19] 또한, 본 발명은 상기 수지 조성물로부터 성형되어 생분해성을 나타내는 성형품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

[20] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 수지 조성물 및 성형품을 제공한다.

[21] (1) 본 발명은 연속상 및 분산상을 포함하고, 상기 연속상은 제1 생분해성 수지를 포함하며, 상기 분산상은 제2 생분해성 수지를 포함하고, ISO 1133에 따라 190 ℃에서 5 kg의 하중으로 측정한 용융지수가 3.0 g/10 min 이상 13.5 g/10 min 이하이며, 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 25,000 배율에서 촬영한 이미지에서 관찰되는 분산상의 도메인 개수가 35 개 이상인 수지 조성물을 제공한다.

[22] (2) 본 발명은 상기 (1)에 있어서, 상기 제1 생분해성 수지는 지방족 폴리에스테르 단위 및 방향족 폴리에스테르 단위를 포함하는 것인 수지 조성물을 제공한다.

[23] (3) 본 발명은 상기 (1) 또는 (2)에 있어서, 상기 제1 생분해성 수지는 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트를 포함하는 것인 수지 조성물을 제공한다.

[24] (4) 본 발명은 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 있어서, 상기 제2 생분해성 수지는 폴리젖산을 포함하는 것인 수지 조성물을 제공한다.

[25] (5) 본 발명은 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 있어서, 상기 수지 조성물은 제1 생분해성 수지 및 제2 생분해성 수지의 합 100 중량부에 대하여, 제1 생분해성 수지를 50 중량부 이상 90 중량부 이하, 및 제2 생분해성 수지를 10 중량부 이상 50 중량부 이하의 함량으로 포함하는 것인 수지 조성물을 제공한다.

[26] (6) 본 발명은 상기 (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 있어서, 상기 수지 조성물은 ISO 1133에 따라 190 ℃에서 5 kg의 하중으로 측정한 용융지수가 4.5 g/10 min 이상 12.0 g/10 min 이하인 것인 수지 조성물을 제공한다.

[27] (7) 본 발명은 상기 (1) 내지 (6) 중 어느 하나에 있어서, 상기 수지 조성물은 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 25,000 배율에서 촬영한 이미지에서 관찰되는 분산상의 도메인 크기가 700 nm 이하인 수지 조성물을 제공한다.

[28] (8) 본 발명은 상기 (1) 내지 (7) 중 어느 하나에 있어서, 상기 수지 조성물은 시차주사 열량계(DSC)를 이용하여 8 mg(오차범위 1 mg)의 시료를 투입하고 질소 기류 하에서 180 ℃까지 10 ℃/min의 승온 속도로 1차 가열한 후, 10 ℃/min의 하온 속도로 -50 ℃까지 냉각하고, 180 ℃까지 10 ℃/min의 승온 속도로 2차 가열하여 측정한 용융 엔탈피(△Hm)가 0.01 J/g 이상 3.6 J/g 이하인 수지 조성물을 제공한다.

[29] (9) 본 발명은 상기 (1) 내지 (8) 중 어느 하나에 있어서, 상기 수지 조성물은 수지 조성물 전체의 중량평균 분자량이 137,000 이상 200,000 이하인 것인 수지 조성물을 제공한다.

[30] (10) 본 발명은 상기 (1) 내지 (9) 중 어느 하나에 있어서, 상기 수지 조성물은 ASTM D638에 따라 인장속도 50 mm/min으로 측정한 인장강도가 245 kgf/cm^2 이상 500 kgf/cm^2 이하인 것인 수지 조성물을 제공한다.

[31] (11) 본 발명은 상기 (1) 내지 (10) 중 어느 하나에 있어서, 상기 수지 조성물은 아크릴계 공중합체 및 상기 아크릴계 공중합체로부터 형성된 상용화부 중 적어도 하나 이상을 더 포함하는 것인 수지 조성물을 제공한다.

[32] (12) 본 발명은 상기 (11)에 있어서, 상기 아크릴계 공중합체는 메틸 (메트)아크릴레이트 단량체 단위, 에폭시기를 포함하는 (메트)아크릴레이트 단량체 단위 및 탄소수 2 내지 10의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위를 포함하는 것인 수지 조성물을 제공한다.

[33] (13) 본 발명은 상기 (11) 또는 (12)에 있어서, 상기 아크릴계 공중합체는 메틸 (메트)아크릴레이트 단량체 단위 25 중량% 이상 65 중량% 이하, 에폭시기를 포함하는 (메트)아크릴레이트 단량체 단위 15 중량% 이상 60 중량% 이하 및 탄소수 2 내지 10의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위 5 중량% 이상 32 중량% 이하를 포함하는 것인 수지 조성물을 제공한다.

[34] (14) 본 발명은 상기 (11) 내지 (13) 중 어느 하나에 있어서, 상기 수지 조성물은 제1 생분해성 수지 및 제2 생분해성 수지의 합 100 중량부에 대하여, 상기 아크릴계 공중합체 및 상기 아크릴계 공중합체로부터 유도된 상용화부를 0.01 중량부 이상 10.0 중량부 이하의 함량으로 포함하는 것인 수지 조성물을 제공한다.

[35] (15) 본 발명은 상기 (11) 내지 (14) 중 어느 하나에 있어서, 상기 아크릴계 공중합체는 에폭시 당량(E.E.W)이 200 g/eq 이상 800 g/eq 이하인 것인 수지 조성물을 제공한다.

[36] (16) 본 발명은 상기 (11) 내지 (15) 중 어느 하나에 있어서, 상기 아크릴계 공중합체는 중량평균 분자량이 10,000 이상 100,000 이하인 것인 수지 조성물을 제공한다.

[37] (17) 본 발명은 상기 (11) 내지 (16) 중 어느 하나에 있어서, 상기 아크릴계 공중합체는 유리전이온도가 45 ℃ 이상 85 ℃ 이하인 것인 수지 조성물을 제공한다.

[38] (18) 본 발명은 상기 (1) 내지 (17) 중 어느 하나에 따른 수지 조성물로부터 성형된 성형품을 제공한다.

발명의 효과

[39] 본 발명의 수지 조성물은 이종(異種)의 생분해성 수지를 포함하는 생분해성 수지 조성물로서, 이종(異種)의 생분해성 수지 사이의 상용성 개선에 따라 용융지수 및 분산상의 도메인 개수가 조절되어, 기계적 물성이 향상되면서도 수지 조성물의 점도가 증가하는 것이 방지되어 가공성이 우수하다.

[40] 또한, 본 발명은 상기 수지 조성물로부터 성형된 성형품은 기계적 물성이 우수하고, 생분해성을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[41] 도 1은 본 발명의 실시예 2에서 제조된 수지 조성물에 대해 투과전자현미경을 이용하여 25,000 배율로 촬영한 이미지이다.

[42] 도 2는 본 발명의 실시예 2에 대한 투과전자현미경 이미지에 도메인 개수 및 크기를 측정하기 위한 도메인을 표시한 이미지이다.

[43] 도 3은 본 발명의 비교예 1에서 제조된 수지 조성물에 대해 투과전자현미경을 이용하여 25,000 배율로 촬영한 이미지이다.

[44] 도 4는 본 발명의 비교예 1에 대한 투과전자현미경 이미지에 도메인 개수 및 크기를 측정하기 위한 도메인을 표시한 이미지이다.

발명의 실시를 위한 형태

[45] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[46] 본 발명의 설명 및 청구범위에서 사용된 용어나 단어는, 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여, 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[47] 본 발명에서 용어 '단량체 단위'는 단량체로부터 기인한 성분, 구조 또는 그 물질 자체를 나타내는 것일 수 있고, 구체적인 예로, 중합체의 중합 시, 투입되는 단량체가 중합 반응에 참여하여 중합체 내에서 이루는 반복단위를 의미하는 것일 수 있다.

[48] 본 발명에서 사용하는 용어 '조성물'은 해당 조성물의 재료로부터 형성된 반응생성물 및 분해 생성물뿐만 아니라 해당 조성물을 포함하는 재료들의 혼합물을 포함한다.

[49]

[50] 본 발명은 수지 조성물을 제공한다.

[51] 상기 수지 조성물은 이종(異種)의 생분해성 수지를 포함하는 생분해성 수지 조성물일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 수지 조성물은 연속상 및 분산상을 포함하고, 상기 연속상은 제1 생분해성 수지를 포함하며, 상기 분산상은 제2 생분해성 수지를 포함하고, ISO 1133에 따라 190 ℃에서 5 kg의 하중으로 측정한 용융지수가 3.0 g/10 min 이상 13.5 g/10 min 이하이며, 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 25,000 배율에서 촬영한 이미지에서 관찰되는 분산상의 도메인 개수가 35 개 이상인 것일 수 있다.

[52] 상기 수지 조성물은 상기 제1 생분해성 수지를 포함하여 형성된 연속상에 상기 제2 생분해성 수지를 포함하여 형성된 분산상이 분산된 형태의 수지 조성물일 수 있다. 상기 제1 생분해성 수지 및 제2 생분해성 수지는 서로 종류가 상이한 생분해성 수지로서, 생분해성 수지로 알려진 수지라면 모두 사용 가능하나, 구체적인 예로, 상기 제1 생분해성 수지는 지방족 폴리에스테르 단위 및 방향족 폴리에스테르 단위를 포함하는 폴리에스테르계 수지일 수 있다. 더욱 구체적인 예로,

상기 제1 생분해성 수지는 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(PBAT)를 포함하는 것일 수 있다. PBAT는 아디프산, 1,4-부탄디올 및 테레프탈산의 랜덤 공중합체로서, 저밀도 폴리에틸렌에 대한 생분해성 수지의 대안으로 제시되고 있다. 특히, 상기 PBAT는 아디프산과 1,4-부탄디올에 의해 형성된 지방족 폴리에스테르 단위로부터 생분해성을 확보하면서, 테레프탈산과 1,4-부탄디올에 의해 형성된 방향족 폴리에스테르 단위로부터 기계적 물성을 확보할 수 있다.

[53] 상기 제2 생분해성 수지는 제1 생분해성 수지와 상이한 생분해성 수지라면, 모두 사용 가능하나, 구체적인 예로, 제2 생분해성 수지는 폴리젖산(PLA)을 포함하는 것일 수 있다. PLA는 바이오 원료로 생산되어 미생물에 의한 작용으로 수개월 내 물과 이산화탄소 등으로 자연 분해되는 친환경 생분해성 수지에 해당한다.

[54] 상기 수지 조성물은 제1 생분해성 수지 및 제2 생분해성 수지의 합 100 중량부에 대하여, 제1 생분해성 수지를 50 중량부 이상 90 중량부 이하의 함량으로 포함하는 것일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 수지 조성물은 제1 생분해성 수지 및 제2 생분해성 수지의 합 100 중량부에 대하여, 제1 생분해성 수지를 50 중량부 이상, 55 중량부 이상, 60 중량부 이상, 65 중량부 이상, 또는 70 중량부 이상의 함량으로 포함할 수 있고, 또한, 90 중량부 이하, 85 중량부 이하, 또는 80 중량부 이하의 함량으로 포함할 수 있으며, 이 범위 내에서 기계적 물성 및 가공성이 더욱 우수할 수 있다.

[55] 상기 수지 조성물은 제1 생분해성 수지 및 제2 생분해성 수지의 합 100 중량부에 대하여, 제2 생분해성 수지를 10 중량부 이상 50 중량부 이하의 함량으로 포함하는 것일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 수지 조성물은 제1 생분해성 수지 및 제2 생분해성 수지의 합 100 중량부에 대하여, 제2 생분해성 수지를 10 중량부 이상, 15 중량부 이상, 또는 20 중량부 이상의 함량으로 포함할 수 있고, 또한, 50 중량부 이하, 45 중량부 이하, 40 중량부 이하, 35 중량부 이하, 또는 30 중량부 이하의 함량으로 포함할 수 있으며, 이 범위 내에서 기계적 물성 및 가공성이 더욱 우수할 수 있다.

[56] 상기 수지 조성물은 ISO 1133에 따라 190 ℃에서 5 kg의 하중으로 측정한 용융지수가 3.0 g/10 min 이상 13.5 g/10 min 이하인 것일 수 있다. 상기 용융지수는 수지 조성물의 이종(異種)의 생분해성 수지 사이의 상용성을 나타내는 지표 중 하나인 점도를 나타내는 것으로, 수지 조성물의 점도가 상승되는 경우, 용융지수가 낮아지게 된다. 즉, 용융지수가 낮으면 점도가 높다는 것을 의미하고, 용융지수가 낮으면 점도가 높아져 가공성이 저하될 수 있다. 이어서 기재하는 아크릴계 공중합체의 에폭시기는 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트 및/또는 폴리젖산의 카르복실산기와 반응할 수 있다. 이 때, 상기 반응이 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트 및/또는 폴리젖산의 계면에서 일어나는 경우, 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트-g-폴리젖산(PBAT-g-PLA)와 같은 그라프트 중합체의 중합 형태를 형성하게 되고, 이에 따라 계면 접착력이 강화되어 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트와 폴리젖산 사이의 상용성이 강화되게 된다.

즉, 용융지수가 본 발명에서 한정하는 범위 내인 경우, 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트-g-폴리젖산(PBAT-g-PLA)와 같은 그라프트 중합체가 적정 범위 내로 형성되었음을 나타낸다. 구체적인 예로, 상기 수지 조성물은 ISO 1133에 따라 190 ℃에서 5 kg의 하중으로 측정한 용융지수가 3.0 g/10 min 이상, 3.5 g/10 min 이상, 4.0 g/10 min 이상, 4.5 g/10 min 이상, 또는 4.8 g/10 min 이상일 수 있고, 또한, 13.5 g/10 min 이하, 13.4 g/10 min 이하, 13.3 g/10 min 이하, 13.2 g/10 min 이하, 13.1 g/10 min 이하, 13.0 g/10 min 이하, 12.9 g/10 min 이하, 12.8 g/10 min 이하, 12.7 g/10 min 이하, 12.6 g/10 min 이하, 12.5 g/10 min 이하, 12.4 g/10 min 이하, 12.3 g/10 min 이하, 12.2 g/10 min 이하, 12.1 g/10 min 이하, 12.0 g/10 min 이하, 11.9 g/10 min 이하, 11.8 g/10 min 이하, 또는 11.7 g/10 min 이하일 수 있으며, 이 범위 내에서 이종(異種)의 생분해성 수지 사이의 상용성이 개선되어 기계적 물성이 향상되면서도 수지 조성물의 점도가 증가하는 것이 방지되어 가공성이 더욱 우수하다.

[57] 상기 수지 조성물은 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 25,000 배율에서 촬영한 이미지에서 관찰되는 분산상의 도메인 개수가 35 개 이상인 것일 수 있다. 상기 수지 조성물을 투과전자현미경을 이용하여 관찰하면, 제1 생분해성 수지를 포함하는 연속상에 제2 생분해성 수지를 포함하는 분산상이 도메인을 형성하고 있다. 이 때, 제1 생분해성 수지와 제2 생분해성 수지의 상용성에 따라 동일한 연속상에 분산된 분산상의 도메인이 개수가 달라지게 된다. 즉, 제1 생분해성 수지와 제2 생분해성 수지의 상용성이 우수할수록 동일한 연속상에 분산된 분산상의 도메인 개수는 증가하게 된다. 구체적인 예로, 상기 수지 조성물은 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 25,000 배율에서 촬영한 이미지에서 관찰되는 분산상의 도메인 개수가 35 개 이상, 40 개 이상, 45 개 이상, 50 개 이상, 55 개 이상, 60 개 이상, 65 개 이상, 70 개 이상, 75 개 이상, 80 개 이상, 85 개 이상, 90 개 이상, 95 개 이상, 또는 100 개 이상일 수 있고, 상한은 특별히 제한되지 않으나, 1,000 개 이하, 900 개 이하, 800 개 이하, 700 개 이하, 600 개 이하, 500 개 이하, 400 개 이하, 300 개 이하, 200 개 이하, 또는 150 개 이하일 수 있으며, 이 범위 내에서 이종(異種)의 생분해성 수지 사이의 상용성이 개선되어 기계적 물성이 향상되면서도 수지 조성물의 점도가 증가하는 것이 방지되어 가공성이 더욱 우수하다. 여기서, 상기 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 25,000 배율에서 촬영한 이미지는 가로(단경) 3.4 ㎛ 및 세로(장경) 4.9 ㎛ 크기의 이미지일 수 있다. 또한, 상기 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 25,000 배율에서 촬영한 이미지에서 도메인의 개수 측정 시, 측정의 대상이 되는 도메인은 투과전자현미경 이미지 내에서 도메인의 장경의 길이가 150 nm 이상인 도메인 중, 명도를 흑(black)을 0, 백(white)를 10으로 구분하였을 때, 명도가 9 이상의 밝기를 나타내는 도메인일 수 있다, 도메인 크기는 도메인 각각의 장경을 기준으로한 크기의 산술 평균 값이다. 구체적인 예로, 상기 도메인은 폴리젖산일 수 있고, 연속상인 매트릭스는 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트일 수 있다. 상기 도메인은 폴리젖산 및 폴리부틸렌 아디페이

트 테레프탈레이트의 유리전이온도 차이 및 용융 점도 차이를 통하여 추정할 수 있는 특징일 수 있다. 더욱 구체적인 예로 상기 도메인은 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트의 유리전이온도는 저온(약 -30 ℃)인 반면, 폴리젖산의 유리전이온도는 고온(약 60 ℃)이기 때문에, 동일한 가공 조건에서 두 수지의 흐름성이 극명하게 차이나기 때문에 나타나는 모폴로지 특성에 해당할 수 있다. 또한, 투과전자현미경을 통해 확인한 이미지에서 관찰되는 분산상인 폴리젖산은 명색으로 확인되는데, 이를 통해 투과 빔(beam)에 의한 영향이 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트 수지 보다 더 강함을 추정할 수 있다.

[58] 상기 수지 조성물은 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 25,000 배율에서 촬영한 이미지에서 관찰되는 분산상의 도메인 크기가 700 nm 이하인 것일 수 있다. 제1 생분해성 수지와 제2 생분해성 수지의 상용성에 따라 동일한 연속상에 분산된 분산상의 도메인 크기가 달라지게 된다. 즉, 제1 생분해성 수지와 제2 생분해성 수지의 상용성이 우수할수록 동일한 연속상에 분산된 분산상의 도메인 크기는 감소하게 된다. 구체적인 예로, 상기 수지 조성물은 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 25,000 배율에서 촬영한 이미지에서 관찰되는 분산상의 도메인 크기가 700 nm 이하, 650 nm 이하, 500 nm 이하, 450 nm 이하, 또는 400 nm 이하인 것일 수 있고, 하한은 특별히 제한되지 않으나, 10 nm 이상, 50 nm 이상, 100 nm 이상, 150 nm 이상, 또는 200 nm 이상인 것일 수 있으며, 이 범위 내에서 이종(異種)의 생분해성 수지 사이의 상용성이 개선되어 기계적 물성이 향상되면서도 수지 조성물의 점도가 증가하는 것이 방지되어 가공성이 더욱 우수하다. 여기서, 상기 이미지의 크기 및 도메인의 선택 기준은 앞서 기재한 것과 동일하고, 상기 도메인 크기는 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 25,000 배율에서 촬영한 이미지에서 관찰되는 분산상의 도메인 각각의 장경을 기준으로한 크기가 상기 범위 내인 것을 의미하는 것일 수 있고, 또는, 도메인 크기의 산술 평균 값이 상기 범위 내인 것을 의미하는 것일 수 있다.

[59] 상기 수지 조성물은 시차 주사 열량계(DSC)를 이용하여 8 mg(오차범위 1 mg)의 시료를 투입하고 질소 기류 하에서 180 ℃까지 10 ℃/min의 승온 속도로 1차 가열한 후, 10 ℃/min의 하온 속도로 -50 ℃까지 냉각하고, 180 ℃까지 10 ℃/min의 승온 속도로 2차 가열하여 측정한 용융 엔탈피(△Hm)가 0.01 J/g 이상 3.6 J/g 이하인 것일 수 있다. 상기 용융 엔탈피(△Hm)는 상기 용융지수에 더하여, 수지 조성물의 이종(異種)의 생분해성 수지 사이의 상용성을 나타내는 지표로서, 구체적인 예로 제2 생분해성 수지, 보다 구체적인 예로 폴리젖산의 냉결정화 과정에서 생성된 용융 엔탈피(△Hm)를 나타내는 것일 수 있다. 수지 조성물이 이종(異種)의 생분해성 수지를 포함하는 경우, 이들 사이의 상용성에 따라 제2 생분해성 수지의 결정성이 감소하게 되고, 이는 냉결정화 피크의 감소와 용융 엔탈피의 감소로 나타나게 된다. 용융 엔탈피(△Hm)는 이와 같이 수지 조성물의 이종(異種)의 생분해성 수지의 상용성에 따라 변화하는 냉결정화도에 따른 용융 엔탈피(△Hm)를 측정한 것으로, 용융 엔탈피(△Hm)가 낮을수록 수지 조성물의 이종(異種)의

생분해성 수지의 상용성이 우수함을 나타낸다. 구체적인 예로, 상기 수지 조성물은 시차 주사 열량계(DSC)를 이용하여 8 mg(오차범위 1 mg)의 시료를 투입하고 질소 기류 하에서 180 ℃까지 10 ℃/min의 승온 속도로 1차 가열한 후, 10 ℃/min의 하온 속도로 -50 ℃까지 냉각하고, 180 ℃까지 10 ℃/min의 승온 속도로 2차 가열하여 측정한 용융 엔탈피(△Hm)가 0.01 J/g 이상, 0.02 J/g 이상, 0.03 J/g 이상, 0.04 J/g 이상, 0.05 J/g 이상, 0.06 J/g 이상, 0.07 J/g 이상, 0.08 J/g 이상, 0.09 J/g 이상, 또는 0.1 J/g 이상일 수 있고, 또한, 3.6 J/g 이하, 또는 3.5 J/g 이하일 수 있으며, 이 범위 내에서 이종(異種)의 생분해성 수지 사이의 상용성이 개선되어 기계적 물성이 향상되면서도 수지 조성물의 점도가 증가하는 것이 방지되어 가공성이 더욱 우수하다.

[60] 상기 수지 조성물은 수지 조성물 전체의 중량평균 분자량이 137,000 이상 200,000 이하인 것일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 수지 조성물은 수지 조성물 전체의 중량평균 분자량이 137,000 이상, 137,500 이상, 또는 138,000 이상인 것일 수 있고, 또한, 200,000 이하, 195,000 이하, 190,000 이하, 185,000 이하, 180,000 이하, 175,000 이하, 170,000 이하, 165,000 이하, 160,000 이하, 또는 159,000 이하인 것일 수 있으며, 이 범위 내에서 이종(異種)의 생분해성 수지, 특히 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트 및/또는 폴리젖산에서, 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트-g-폴리젖산(PBAT-g-PLA)와 같은 그라프트 중합체가 적정 수준으로 형성되어 분자량을 증가시키면서도 수지 조성물의 인장강도를 더욱 향상시킬 수 있다. 상기 중량평균 분자량은 단위 없이 표시될 수 있으나, 몰질량에 따라, g/mol의 단위로 표시될 수 있다.

[61] 상기 수지 조성물은 ASTM D638에 따라 인장속도 50 mm/min으로 측정한 인장강도가 245 kgf/cm^2 이상 500 kgf/cm^2 이하인 것일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 수지 조성물은 ASTM D638에 따라 측정한 인장강도가 245 kgf/cm^2 이상, 250 kgf/cm^2 이상, 255 kgf/cm^2 이상, 또는 260 kgf/cm^2 이상인 것일 수 있고, 또한, 500 kgf/cm^2 이하, 490 kgf/cm^2 이하, 480 kgf/cm^2 이하, 470 kgf/cm^2 이하, 460 kgf/cm^2 이하, 450 kgf/cm^2 이하, 440 kgf/cm^2 이하, 430 kgf/cm^2 이하, 420 kgf/cm^2 이하, 또는 415 kgf/cm^2 이하인 것일 수 있다.

[62] 상기 수지 조성물은 ASTM D638에 따라 측정한 신율이 400 % 이상인 것일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 수지 조성물은 ASTM D638에 따라 측정한 신율이 400 % 이상, 410 % 이상, 420 % 이상, 430 % 이상, 440 % 이상, 450 % 이상, 460 % 이상, 470 % 이상, 480 % 이상, 490 % 이상, 500 % 이상, 510 % 이상, 520 % 이상, 530 % 이상, 540 % 이상, 550 % 이상, 560 % 이상, 570 % 이상, 580 % 이상, 또는 590 % 이상인 것일 수 있고, 또한, 700 % 이하, 690 % 이하, 680 % 이하, 670 % 이하, 또는 665 % 이하인 것일 수 있다.

[63] 상기 수지 조성물은 아크릴계 공중합체 및 상기 아크릴계 공중합체로부터 형성된 상용화부 중 적어도 하나 이상을 더 포함하는 것일 수 있다.

[64] 상기 아크릴계 공중합체는 에폭시기와 같은 반응성 작용기를 포함하는 공중합체로서 상기 수지 조성물 내에서 PBAT 및 PLA에 대한 상용성을 향상시키기 위한 화학적 상용화제로서 포함될 수 있다. 상기 아크릴계 공중합체는 수지 조성물 내에서 그 자체로서 존재할 수도 있고, 반응성 작용기가 제1 생분해성 수지 및 제2 생분해성 수지와 반응하여 화학적 결합을 통한 상용화부의 형태로서 존재할 수도 있으며, 두 형태가 공존할 수도 있다.

[65] 상기 아크릴계 공중합체는 메틸 (메트)아크릴레이트 단량체, 에폭시기를 포함하는 (메트)아크릴레이트 단량체 및 탄소수 2 내지 10의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체를 포함하여 공중합된 아크릴계 공중합체일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 아크릴계 공중합체는 메틸 (메트)아크릴레이트 단량체, 에폭시기를 포함하는 (메트)아크릴레이트 단량체 및 탄소수 2 내지 10의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체를 포함하여 공중합된 랜덤 공중합체일 수 있고, 선형의 랜덤 공중합체일 수 있다. 여기서 '(메트)아크릴레이트'는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 모두 포함하는 의미이다.

[66] 상기 아크릴계 공중합체는 메틸 (메트)아크릴레이트 단량체 단위를 25 중량% 이상 65 중량% 이하의 함량으로 포함하는 것일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 아크릴계 공중합체는 메틸 (메트)아크릴레이트 단량체로부터 형성된 메틸 (메트)아크릴레이트 단량체 단위를 25 중량% 이상, 30 중량% 이상, 35 중량% 이상, 또는 40 중량% 이상의 함량으로 포함하는 것일 수 있고, 또한, 65 중량% 이하, 60 중량% 이하, 55 중량% 이하, 또는 50 중량% 이하의 함량으로 포함하는 것일 수 있으며, 이 범위 내에서 제2 생분해성 수지와 혼용성이 우수하고, 제1 생분해성 수지와도 상대적으로 친화성이 우수하여, 제1 생분해성 수지와 제2 생분해성 수지의 상용성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[67] 상기 아크릴계 공중합체는 에폭시기를 포함하는 (메트)아크릴레이트 단량체로부터 형성된 에폭시기를 포함하는 (메트)아크릴레이트 단량체 단위를 15 중량% 이상 60 중량% 이하의 함량으로 포함하는 것일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 아크릴계 공중합체는 에폭시기를 포함하는 (메트)아크릴레이트 단량체로부터 형성된 에폭시기를 포함하는 (메트)아크릴레이트 단량체 단위를 15 중량% 이상, 20 중량% 이상, 25 중량% 이상, 30 중량% 이상, 35 중량% 이상, 또는 40 중량% 이상의 함량으로 포함하는 것일 수 있고, 또한, 60 중량% 이하, 55 중량% 이하, 50 중량% 이하, 또는 45 중량% 이하의 함량으로 포함하는 것일 수 있으며, 이 범위 내에서 고분자 사슬의 유연성을 증가시킬 수 있고, 제1 생분해성 수지와 제2 생분해성 수지의 상용성을 더욱 향상시킬 수 있으며, 특히, 수지 조성물로부터 필름을 제조하였을 때 필름 계면 간의 사슬 확산 및 엉킴을 증가시킬 수 있다.

[68] 상기 에폭시기를 포함하는 (메트)아크릴레이트 단량체는 글리시딜기를 포함하는 (메트)아크릴레이트 단량체일 수 있고, 구체적인 예로 글리시딜 (메트)아크릴레이트 단량체일 수 있다. 상기 에폭시기를 포함하는 (메트)아크릴레이트 단량체는 단량체 내에 포함된 에폭시기가 제1 생분해성 수지 또는 제2 생분해성 수지에

포함된 히드록시기(-OH), 또는 카르복실산기(-COOH)와 반응하여 화학적 상용화제로서의 기능을 부여할 수 있다. 또한, 상기 반응이 제1 생분해성 수지와 제2 생분해성 수지의 계면에서 일어나는 경우, 제1 생분해성 수지와 제2 생분해성 수지의 상용성 및 계면 접착력을 더욱 향상시킬 수 있다.

[69] 상기 아크릴계 공중합체는 탄소수 2 내지 10의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체로부터 형성된 탄소수 2 내지 10의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위를 5 중량% 이상 32 중량% 이하의 함량으로 포함하는 것일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 아크릴계 공중합체는 탄소수 2 내지 10의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체로부터 형성된 탄소수 2 내지 10의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위를 5 중량% 이상, 10 중량% 이상, 또는 15 중량% 이상의 함량으로 포함하는 것일 수 있고, 또한, 32 중량% 이하, 31 중량% 이하, 30 중량% 이하, 25 중량% 이하, 또는 20 중량% 이하의 함량으로 포함하는 것일 수 있으며, 이 범위 내에서 고분자 사슬의 유연성을 증가시킬 수 있고, 제1 생분해성 수지와 제2 생분해성 수지의 상용성을 더욱 향상시킬 수 있으며, 특히, 수지 조성물로부터 필름을 제조하였을 때 필름 계면 간의 사슬 확산 및 엉킴을 증가시킬 수 있다.

[70] 상기 탄소수 2 내지 10의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체는 에틸 (메트)아크릴레이트, n-프로필 (메트)아크릴레이트, iso-프로필 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, iso-부틸 (메트)아크릴레이트, t-부틸 (메트)아크릴레이트, 펜틸 (메트)아크릴레이트, 헥실 (메트)아크릴레이트, 헵틸 (메트)아크릴레이트, 옥틸 (메트)아크릴레이트, iso-옥틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 데실 (메트)아크릴레이트, iso-데실 (메트)아크릴레이트, 도데실 (메트)아크릴레이트, iso-보닐 (메트)아크릴레이트 및 라우릴 (메트)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 탄소수 2 내지 10의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체는 탄소수 3 내지 9 또는 4 내지 8의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체일 수 있고, 더욱 구체적인 예로 부틸 (메트)아크릴레이트 및 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[71] 상기 아크릴계 공중합체는 상기 메틸 (메트)아크릴레이트 단량체, 에폭시기를 포함하는 (메트)아크릴레이트 단량체 및 탄소수 2 내지 10의 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 단량체 혼합물과, 중합 개시제 및 유화제 등을 포함하는 중합용 조성물을, 유화 중합하여 제조될 수 있다.

[72] 상기 아크릴계 공중합체의 중합 시, 중합 온도 및 중합 시간은 필요에 따라 실시될 수 있고, 구체적인 예로, 50 ℃ 이상 200 ℃ 이하의 중합 온도 범위 내에서 0.5 시간 이상 20 시간 이하의 중합 시간으로 실시될 수 있다.

[73] 상기 중합 개시제는 무기 또는 유기 과산화물일 수 있고, 구체적인 예로, 포타슘 퍼설페이트, 소듐 퍼설페이트, 암모늄 퍼설페이트 등을 포함하는 수용성 중합 개시제와, 큐멘 하이드로퍼옥시드, 벤조일 퍼옥시드 등을 포함하는 유용성 중합 개시제일 수 있다.

[74] 상기 중합 개시제와 함께 과산화물의 반응 개시를 촉진시키기 위해 활성화제를 함께 사용할 수 있으며, 이러한 활성화제로는 소듐 포름알데히드 설폭실레이트, 소듐 에틸렌디아민테트라아세테이트, 황산 제1 철, 및 덱스트로오스로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다.

[75] 중합 개시제는 건조 중량 기준으로 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여, 0.1 중량부 내지 10 중량부로 투입될 수 있고, 구체적인 예로, 0.1 중량부 내지 5 중량부로 투입될 수 있다.

[76] 상기 중합은 중합 반응의 효율을 증대시키기 위한 관점에서 연쇄 이동제(또는, 사슬 이동제)를 더 포함하여 실시될 수 있다. 상기 연쇄 이동제는, 중합 과정에서 한 종류의 단량체로만 구성된 중합체인 호모 폴리머들을 마이셀 내로 들여보내는 역할을 할 수 있다. 상기 연쇄 이동제는 탄소 수 5 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬티올 화합물일 수 있고, 구체적인 예로, 헥산티올, 사이클로헥산티올, 아다만탄티올, 헵탄티올, 옥탄티올, 노난티올, 데칸티올, 운데칸티올, 도데칸티올, 헥사데칸티올, 옥타데칸티올 등일 수 있다. 또한, 상기 연쇄 이동제는 건조 중량 기준으로 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 10 중량부로 투입될 수 있고, 구체적인 예로, 0.1 중량부 내지 5 중량부로 투입될 수 있다.

[77] 상기 유화 중합은 하기 (S10) 단계 내지 (S30) 단계를 포함하여 실시될 수 있다.

[78] (S10) 단계: 유화제를 용매에 분산시켜 유화액을 제조하는 단계

[79] (S20) 단계: 각 단량체 성분을 포함하는 단량체 혼합물 및 유화제 등을 혼합하여 프리에멀젼을 제조하는 단계

[80] (S30) 단계: 중합 개시제의 존재 하에, 상기 (S10) 단계에서 제조된 유화액 및 상기 (S20) 단계에서 제조된 프리에멀젼을 혼합하고 유화 중합을 실시하는 단계

[81] 상기 아크릴계 공중합체를 중합하기 위한 유화 중합은 상기 (S10) 단계 내지 (S30) 단계에 따라 실시될 수 있다.

[82] 먼저, (S10) 단계로, 유화제를 포함하는 유화액을 제조한다. 이는, 하기 프리에멀젼(pre-emulsion) 제조 과정과 별도이다. 유화제는, 음이온성 유화제를 단독으로 사용하거나, 혹은 음이온성 유화제, 양이온성 유화제, 및 비이온성 유화제를 함께 사용할 수 있으며, 이러한 유화제 성분 및 물 등의 용매를 혼합하여, 유화액을 제조할 수 있다. 상기 유화액 제조 과정에서, 수 나노미터 크기의 마이셀 초기 입자(micelle)가 안정적으로 형성될 수 있다. 그리고, (S20) 단계로, 상기 단량체 혼합물을 포함하는, 프리 에멀젼을 제조하는 과정으로, 상술한 각 단량체, 유화제 등을 물에 혼합하여 프리 에멀젼을 제조한다. 이 때 역시, 유화제로는, 음이온성 유화제를 단독으로 사용하거나, 혹은 음이온성 유화제 및 상술한 비이온성 유화제를 함께 사용할 수 있다. 이 과정에서 상기 프리 에멀젼 내에는, 나노 사이즈의 라텍스 입자들이 형성될 수 있다. 즉, 상술한 유화제는, 유화액 제조 단계, 및 프리 에멀젼 제조 단계 중 어느 한 단계 이상에서 사용될 수 있다. 그리고, (S30) 단계로, 상기 제조된 상기 유화액에 중합 개시제를 투입한 후, 상기 프리 에멀젼 및 중합 개시제를 균등한 비율로 소정의 시간 동안 연속 투입한다.

[83] 상기 유화액에 투입되는 중합 개시제의 함량은, 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 0 중량부 초과 내지 1 중량부일 수 있고, 상기 프리 에멀젼과 함께 투입되는 중합 개시제의 함량은, 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 2 중량부일 수 있으며, 상기 연속 투입하는 시간은, 약 3 시간 내지 약 7 시간일 수 있다. 이 과정을 통해서, 프리 에멀젼 내 부유 모노머 또는 중합체들이 상기 유화액에서 생성된 초기 입자들 내로 유입될 수 있다. 이러한 반응의 결과물들은, 이후, 추가 중합 개시제의 존재 하에, 가온 중합하는 과정을 거칠 수도 있으며, 이를 통해 나머지 단량체 들의 중합이 이루어진다. 이 때, 중합 개시제는 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 10 중량부가 더 투입될 수 있고, 상기 가온 중합은, 약 75 ℃ 내지 약 85 ℃의 온도에서, 약 40 분 내지 약 80 분 동안 진행될 수 있다. 이러한 유화 중합 방법은, 유화액 제조 과정과 프리 에멀젼 제조 과정으로 이원화되어 있고, 이후, 유화액에 프리 에멀젼을 혼합하는 단순한 방법으로 진행될 수 있어, 종래의 방법들에 비해 공정 안정성 및 생산성을 향상시킬 수 있다.

[84] 상기 유화 중합에 사용되는 유화제는, 음이온성 유화제, 양이온성 유화제, 및 비이온성 유화제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할수 있다. 상기 유화제는 친수성(hydrophilic) 기와 소수성(hydrophobic)기를 동시에 가지고 있는 물질로, 유화 중합 과정에서, 미셀(micelle) 구조를 형성하고, 미셀 구조 내부에서 각 단량체의 중합이 일어날 수 있게 한다. 유화 중합에 일반적으로 사용되는 유화제는, 음이온성 유화제, 양이온성 유화제, 및 비이온성 유화제 등으로 나뉠 수 있는데, 유화 중합에서의 중합 안정성 측면에서 2종 이상을 서로 섞어 사용할 수도 있다. 구체적인 예로, 상기 비이온성 유화제는 폴리에틸렌옥사이드 알킬 아릴 에테르, 폴리에틸렌옥사이드 알킬 아민, 및 폴리에틸렌옥사이드 알킬 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 또한, 상기 음이온성 유화제는 소듐 알킬 디페닐 에테르 디설포네이트, 소듐 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 설페이트, 소듐 폴리옥시에틸렌 아릴 에테르 설페이트, 소듐 알킬 설페이트, 소듐 알킬 벤젠 설포네이트, 및 디알킬 소듐설포석시네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 이들은 단독 혹은 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있고, 음이온 유화제와 비이온 유화제를 혼합하여 사용하는 경우 보다 효과적일 수 있다. 또한, 상기 유화제는 상기 라텍스 입자의 제조에 사용되는 단량체 성분 총 100 중량부에 대해, 약 0.1 중량부 내지 약 10 중량부, 또는, 약 1 중량부 내지 약 5 중량부로 사용될 수 있다.

[85] 상기 중합용 조성물은, 상기 유화제 또는 단량체 성분 외에, 물 등의 수성 용매를 더 포함할 수도 있다. 이 때, 상기 수성 용매는 라텍스 입자의 안정성 및 점도 조절 측면에서, 상기 라텍스 입자 100 중량부에 대해, 약 10 내지 약 1,000 중량부로 사용될 수 있으며, 조성물 총량을 기준으로 하였을 때, 총 고형분 함량(total solid content, TSC)이 약 10 중량% 내지 약 60 중량%로 조절되도록 사용될 수 있다.

[86] 상기 수지 조성물은 제1 생분해성 수지 및 제2 생분해성 수지의 합 100 중량부에 대하여, 상기 아크릴계 공중합체 및 상기 아크릴계 공중합체로부터 유도된 상용화부를 0.01 중량부 이상 10.0 중량부 이하의 함량으로 포함하는 것일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 수지 조성물은 제1 생분해성 수지 및 제2 생분해성 수지의 합 100 중량부에 대하여, 상기 아크릴계 공중합체 및 상기 아크릴계 공중합체로부터 유도된 상용화부를 0.01 중량부 이상, 0.02 중량부 이상, 0.03 중량부 이상, 0.04 중량부 이상, 0.05 중량부 이상, 0.06 중량부 이상, 0.07 중량부 이상, 0.08 중량부 이상, 0.09 중량부 이상, 또는 0.1 중량부 이상의 함량으로 포함할 수 있고, 또한, 10.0 중량부 이하, 9.0 중량부 이하, 8.0 중량부 이하, 7.0 중량부 이하, 6.0 중량부 이하, 5.0 중량부 이하, 4.5 중량부 이하, 4.0 중량부 이하, 3.5 중량부 이하, 3.0 중량부 이하, 2.5 중량부 이하, 2.0 중량부 이하, 1.5 중량부 이하, 또는 1.0 중량부 이하의 함량으로 포함할 수 있으며 이 범위 내에서 이종(異種)의 생분해성 수지 사이의 상용성이 더욱 개선되어 기계적 물성이 더욱 향상되면서도 수지 조성물의 점도가 증가하는 것이 방지되어 가공성이 더욱 우수하다.

[87] 상기 아크릴계 공중합체는 에폭시 당량(E.E.W)이 200 g/eq 이상 800 g/eq 이하인 것일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 아크릴계 공중합체는 에폭시 당량(E.E.W)이 200 g/eq 이상, 210 g/eq 이상, 220 g/eq 이상, 230 g/eq 이상, 240 g/eq 이상, 250 g/eq 이상, 260 g/eq 이상, 270 g/eq 이상, 280 g/eq 이상, 290 g/eq 이상, 300 g/eq 이상, 310 g/eq 이상, 320 g/eq 이상, 330 g/eq 이상, 340 g/eq 이상, 또는 350 g/eq 이상인 것일 수 있고, 800 g/eq 이하, 700 g/eq 이하, 600 g/eq 이하, 500 g/eq 이하, 490 g/eq 이하, 480 g/eq 이하, 470 g/eq 이하, 460 g/eq 이하, 450 g/eq 이하, 440 g/eq 이하, 430 g/eq 이하, 420 g/eq 이하, 410 g/eq 이하, 400 g/eq 이하, 390 g/eq 이하, 380 g/eq 이하, 370 g/eq 이하, 또는 360 g/eq 이하인 것일 수 있고, 이 범위 내에서 이종(異種)의 생분해성 수지 사이의 상용성을 더욱 향상시킬 수 있다. 특히, 생분해성 수지가 폴리에스테르계 수지인 경우, 폴리에스테르계 수지의 히드록시기 또는 카르복실산기와 효과적으로 반응하여 화학적 상용화제로서 성능을 더욱 향상시킬 수 있다.

[88] 상기 아크릴계 공중합체는 중량평균 분자량이 10,000 이상 100,000 이하인 것일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 아크릴레 공중합체는 중량평균 분자량이 10,000 이상, 15,000 이상, 20,000 이상, 25,000 이상, 또는 30,000 이상인 것일 수 있고, 또한, 100,000 이하, 90,000 이하, 80,000 이하, 70,000 이하, 60,000 이하, 50,000 이하, 또는 40,000 이하인 것일 수 있으며, 이 범위 내에서 이종(異種)의 생분해성 수지, 특히 폴리에스테르계 수지 고유의 특성을 저해하지 않으면서, 화학석 상용화제로서의 작용이 더욱 우수할 수 있다. 상기 중량평균 분자량은 단위 없이 표시될 수 있으나, 몰질량에 따라, g/mol의 단위로 표시될 수 있다.

[89] 상기 아크릴계 공중합체는 유리전이온도가 45 ℃ 이상 85 ℃ 이하인 것일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 아크릴계 공중합체는 유리전이온도가 45 ℃ 이상, 46 ℃ 이상, 47 ℃ 이상, 48 ℃ 이상, 49 ℃ 이상, 50 ℃ 이상, 51 ℃ 이상, 52 ℃ 이상, 53 ℃

이상, 54 ℃ 이상, 55 ℃ 이상, 56 ℃ 이상, 57 ℃ 이상, 58 ℃ 이상, 또는 59 ℃ 이상인 것일 수 있고, 또한, 85 ℃ 이하, 84 ℃ 이하, 83 ℃ 이하, 82 ℃ 이하, 81 ℃ 이하, 80 ℃ 이하, 79 ℃ 이하, 78 ℃ 이하, 77 ℃ 이하, 76 ℃ 이하, 75 ℃ 이하, 74 ℃ 이하, 73 ℃ 이하, 72 ℃ 이하, 71 ℃ 이하, 또는 70 ℃ 이하인 것일 수 있으며, 이 범위 내에서 이종(異種)의 생분해성 수지를 포함하는 수지 조성물에 대한 상용화제로의 가공이 더욱 용이할 수 있다.

[90]

[91] 본 발명은 성형품을 제공한다.

[92] 상기 성형품은 상기 수지 조성물, 즉 생분해성 수지 조성물로부터 성형된 생분해성 성형품일 수 있다. 여기서, 성형품은 사출 등을 통해 형성된 사출 성형품은 물론 필름 형성에 의해 형성된 필름 성형품을 모두 포함한다.

[93] 상기 성형품은 생분해성 필름일 수 있고, 구체적인 예로 농업용 멀칭 필름이나, 식품 포장재 등으로 이용하기 위한 필름일 수 있다.

[94]

[95] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[96]

[97] **제조예 및 비교 제조예: 아크릴계 공중합체 제조**

[98] **제조예 1**

[99] 온도계, 교반기, 적하 깔때기, 질소 도입관 및 환류 냉각기를 구비한 3 L 용량의 유리 반응기에 단량체인 메틸 메타크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트 및 2-에틸헥실 아크릴레이트 총 100 중량부를 기준으로, 200 중량부의 증류수와 유화제로 소듐 디옥틸 설포석시네이트(소듐 비스(2-에틸헥실) 설포석시네이트) 0.5 중량부를 넣고 교반하였다. 교반 중에 반응기 내부를 질소 가스로 치환한 다음, 유리 반응기를 70 ℃로 승온시키고, 포타슘 퍼설페이트 0.2 중량부를 첨가하여 10 분 동안 교반하였다.

[100] 별도로, 비이커에 단량체인 메틸 메타크릴레이트 45 중량부, 글리시딜 메타크릴레이트 40 중량부 및 부틸 아크릴레이트 15 중량부를 투입하고, 30 분 동안 충분히 혼합하였다. 여기에 연쇄 이동제로 1-옥탄티올을 상기 단량체 총 100 중량부 대비 0.5 중량부로 투입하고, 교반기로 충분히 섞은 후, 이 혼합물을 상기 유리 반응기에 4 시간 동안 균등하게 연속 투입하였다.

[101] 이 후, 중합 반응 시간이 4 시간이 경과된 시점부터, 유리 반응기 내부의 온도를 70 ℃로 30 분 동안 유지시킨 다음, 상온으로 냉각하였다. 얻어진 유화 중합 결과물을 칼슘 아세테이트 수용액을 이용하여 응고시키고, 85 ℃까지 승온 열처리한 후에 탈수하고, 60 ℃에서 16 시간 동안 건조하여, 아크릴계 공중합체를 수득하였다.

[102]

[103] **제조예 2**

[104] 상기 제조예 1에서, 부틸 아크릴레이트 15 중량부 대신 2-에틸헥실 아크릴레이트를 15 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 실시하여, 아크릴계 공중합체를 수득하였다.

[105]

[106] **제조예 3**

[107] 상기 제조예 1에서, 메틸 메타크릴레이트를 45 중량부 대신 55 중량부로, 글리시딜 메타크릴레이트를 40 중량부 대신 30 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 실시하여, 아크릴계 공중합체를 수득하였다.

[108]

[109] **제조예 4**

[110] 상기 제조예 1에서, 메틸 메타크릴레이트를 45 중량부 대신 30 중량부로, 글리시딜 메타크릴레이트를 40 중량부 대신 55 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 실시하여, 아크릴계 공중합체를 수득하였다.

[111]

[112] **제조예 5**

[113] 상기 제조예 1에서, 메틸 메타크릴레이트를 45 중량부 대신 30 중량부로, 글리시딜 메타크릴레이트를 40 중량부 대신 55 중량부로, 부틸 아크릴레이트 15 중량부 대신 2-에틸헥실 아크릴레이트를 15 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 실시하여, 아크릴계 공중합체를 수득하였다.

[114]

[115] **제조예 6**

[116] 상기 제조예 1에서, 메틸 메타크릴레이트를 45 중량부 대신 55 중량부로, 글리시딜 메타크릴레이트를 40 중량부 대신 20 중량부로, 부틸 아크릴레이트 15 중량부 대신 2-에틸헥실 아크릴레이트를 25 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 실시하여, 아크릴계 공중합체를 수득하였다.

[117]

[118] **비교 제조예 1**

[119] 특허문헌 1에 기재된 마스터배치 A의 제조에 사용되고, 상업적으로 입수 가능한 공중합체(메틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트 및 스티렌의 공중합체)를 이용하였다.

[120]

[121] **비교 제조예 2**

[122] 상기 제조예 1에서, 메틸 메타크릴레이트를 45 중량부 대신 64 중량부로, 글리시딜 메타크릴레이트를 40 중량부 대신 2.1 중량부로, 부틸 아크릴레이트를 15 중량부 대신 33.9 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 실시하여, 아크릴계 공중합체를 수득하였다.

[123]

[124] **비교 제조예 3**

[125] 상기 제조예 1에서, 메틸 메타크릴레이트를 45 중량부 대신 62.3 중량부로, 글리시딜 메타크릴레이트를 40 중량부 대신 5.2 중량부로, 부틸 아크릴레이트 15 중량부 대신 2-에틸헥실 아크릴레이트를 32.5 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 실시하여, 아크릴계 공중합체를 수득하였다.

[126]

[127] **비교 제조예 4**

[128] 상기 제조예 1에서, 메틸 메타크릴레이트를 45 중량부 대신 60 중량부로, 글리시딜 메타크릴레이트를 40 중량부 대신 10 중량부로, 부틸 아크릴레이트를 15 중량부 대신 30 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 실시하여, 아크릴계 공중합체를 수득하였다.

[129]

[130] **실시예 및 비교예: 수지 조성물 제조**

[131] **실시예 1**

[132] 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(제조사: Xinjiang Blueridge Tunhe Chemical Industry社, 제품명: TH801T) 및 폴리젖산(제조사: Natureworks社, 제품명: Ingeo Biopolymer 2003D)를 각각 오븐을 이용하여 60 ℃에서 24 시간 동안 건조하였다.

[133] 이어서, 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트 80 중량부, 폴리젖산 20 중량부 및 상기 제조예 1에서 수득한 아크릴계 공중합체 0.3 중량부를 혼합하고, Thermo Electron Karlsruhe GmbH社의 Haake Rheomix OS Lab mixer를 이용하여, 170 ℃에서 60 rpm 조건으로 10 분 동안 블렌딩하였다. 이어서, 이를 분쇄하여 수지 조성물을 수득하였다.

[134]

[135] **실시예 2**

[136] 상기 실시예 1에서, 상기 제조예 1에서 수득한 아크릴계 공중합체 0.3 중량부 대신 1.0 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 수지 조성물을 수득하였다.

[137]

[138] **실시예 3**

[139] 상기 실시예 1에서, 상기 제조예 1에서 수득한 아크릴계 공중합체 0.3 중량부 대신 상기 제조예 2에서 수득한 아크릴계 공중합체를 1.0 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 수지 조성물을 수득하였다.

[140]

[141] **실시예 4**

[142] 상기 실시예 1에서, 상기 제조예 1에서 수득한 아크릴계 공중합체 0.3 중량부 대신 상기 제조예 3에서 수득한 아크릴계 공중합체를 1.0 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 수지 조성물을 수득하였다.

[143]

[144] **실시예 5**

[145] 상기 실시예 1에서, 상기 제조예 1에서 수득한 아크릴계 공중합체 0.3 중량부 대신 상기 제조예 4에서 수득한 아크릴계 공중합체를 1.0 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 수지 조성물을 수득하였다.

[146]

[147] **실시예 6**

[148] 상기 실시예 1에서, 상기 제조예 1에서 수득한 아크릴계 공중합체 0.3 중량부 대신 상기 제조예 5에서 수득한 아크릴계 공중합체를 1.0 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 수지 조성물을 수득하였다.

[149]

[150] **실시예 7**

[151] 상기 실시예 1에서, 상기 제조예 1에서 수득한 아크릴계 공중합체 0.3 중량부 대신 상기 제조예 6에서 수득한 아크릴계 공중합체를 1.0 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 수지 조성물을 수득하였다.

[152]

[153] **비교예 1**

[154] 상기 실시예 1에서, 상기 제조예 1에서 수득한 아크릴계 공중합체를 투입하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 수지 조성물을 수득하였다.

[155]

[156] **비교예 2**

[157] 상기 실시예 1에서, 상기 제조예 1에서 수득한 아크릴계 공중합체 0.3 중량부 대신 상기 비교 제조예 1의 공중합체를 1.0 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 수지 조성물을 수득하였다.

[158]

[159] **비교예 3**

[160] 상기 실시예 1에서, 상기 제조예 1에서 수득한 아크릴계 공중합체 0.3 중량부 대신 상기 비교 제조예 2에서 수득한 아크릴계 공중합체를 1.0 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 수지 조성물을 수득하였다.

[161]

[162] **비교예 4**

[163] 상기 실시예 1에서, 상기 제조예 1에서 수득한 아크릴계 공중합체 0.3 중량부 대신 상기 비교 제조예 3에서 수득한 아크릴계 공중합체를 1.0 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 수지 조성물을 수득하였다.

[164]

[165] **비교예 5**

[166] 상기 실시예 1에서, 상기 제조예 1에서 수득한 아크릴계 공중합체 0.3 중량부 대신 상기 비교 제조예 4에서 수득한 아크릴계 공중합체를 1.0 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 수지 조성물을 수득하였다.

[167]

[168] **실험예**

[169] **실험예 1**

[170] 상기 제조예 1 내지 6 및 비교 제조예 2 내지 4에서 제조된 아크릴계 공중합체에 대해, 아래와 같은 방법으로 유리전이온도, 분자량 및 에폭시 당량을 측정하여, 단량체 조성과 함께 하기 표 1에 나타내었다.

[171] 또한, 비교 제조예 1의 공중합체에 대해, 유리전이온도, 분자량 및 에폭시 당량을 측정하여, 하기 표 1에 나타내었다.

[172]

[173] * 유리전이온도(℃): 시차 주사 열량계(제조사: TA Instruments, 모델명: DSC 250)를 이용하여 상기 제조예 및 비교 제조예에서 제조된 각각의 아크릴계 공중합체의 시료 8 mg(오차범위 1 mg)을 투입하고, 질소 기류 하에서 300 ℃까지 10 ℃/min의 승온 속도로 1차 가열한 후, 10 ℃/min의 하온 속도로 0 ℃까지 냉각하고, 300 ℃까지 10 ℃/min의 승온 속도로 2차 가열하여 유리전이온도를 측정하였다.

[174]

[175] * 중량평균 분자량 및 수평균 분자량: 상기 수득된 아크릴계 공중합체 시료에 대하여 겔 투과 크로마토 그래피(GPC: gel permeation chromatography, PL GPC220, Agilent Technologies社)를 이용하여 하기의 조건에서 중량평균 분자량 및 수평균 분자량을 측정하였다. 이때, 시료는 용매 Tetrahydrofuran(Stabilized with BHT)에 2 mg/ml의 농도로 녹인 용액을 일부 취하여 사용하였다.

[176] - 컬럼: PL MiniMixed B X 2

[177] - 용매: Tetrahydrofuran(Stabilized with BHT)

[178] - 유속: 0.3 ml/min

[179] - 시료농도: 2.0 mg/ml

[180] - 컬럼 온도: 40 ℃

[181] - 검출기: Waters 2414 Refractive Index Detector

[182] - Data processing: Empower

[183] - 검정 곡선: 폴리스티렌 표준품 (분자량: 2,000 / 10,000 / 30,000 / 70,000 / 200,000 / 700,000 / 2,000,000 / 4,000,000 / 10,000,000의 9종) 사용

[184]

[185] * 에폭시 당량(g/eq): Bruker社의 700MHz NMR spectrometer를 이용하여 핵자기 공명 분광법에 따라 글리시딜 메타크릴레이트의 함량비(몰비)를 측정하고 이를 통해 에폭시기의 당량 수(eq/mol)를 구하고, 상기에서 측정한 수평균 분자량(Mn) 값을 이용하여 에폭시 당량(g/eq)을 산출하였다.

[186]

[187] [표1]

구분	단량체 조성				유리전이온도	중량평균분자량	에폭시 당량[9]
	MMA[1]	GMA[2]	BA[3]	2-EHA[4]			
	(중량%)				(℃)	(g/mol)	(g/eq)
제조예 1	45.0	40.0	15.0	-	65	33,000	355
제조예 2	45.0	40.0	-	15.0	57	33,000	355
제조예 3	55.0	30.0	15.0	-	68	33,000	471
제조예 4	30.0	55.0	15.0	-	57	33,000	258
제조예 5	30.0	55.0	-	15.0	52	33,000	259
제조예 6	55.0	20.0	-	25.0	47	30,000	708
비교 제조예 1	-				54	6,800	285
비교 제조예 2	64.0	2.1	33.9	-	35	30,000	6,796
비교 제조예 3	62.3	5.2	-	32.5	34	30,000	2,712
비교 제조예 4	60.0	10.0	30.0	-	39	28,000	1,414

1) MMA: 메틸 메타크릴레이트
2) GMA: 글리시딜 메타크릴레이트
3) BA: 부틸 아크릴레이트
4) 2-EHA: 2-에틸헥실 아크릴레이트

[188]

[189] **실험예 2**

[190] 상기 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 5에서 제조된 수지 조성물에 대해, 아래와 같은 방법으로 용융지수, 용융 엔탈피(△Hm), 도메인 개수 및 크기를 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

[191]

[192] * 용융 지수(Melt flow ratio, MFR): Gottfert社 Melt flow indexer인 MI-4를 이용하여, ISO 1133(190 ℃, 5 kg)에 따라, 상기 수득된 수지 조성물 시료의 용융 지수를 측정하였다.

[193]

[194] * 용융 엔탈피(△Hm): 시차 주사 열량계(DSC)를 이용하여, 8 mg(오차범위 1 mg)의 상기 수득된 수지 조성물 시료를 투입하고 질소 기류 하에서 180 ℃까지 10 ℃/min의 승온 속도로 1차 가열하였다. 이어서, 10 ℃/min의 하온 속도로 -50 ℃까지 냉각하고, 180 ℃까지 10 ℃/min의 승온 속도로 2차 가열하여, 폴리젖산의 냉결정화 과정에서 생성된 용융 엔탈피(△Hm)를 측정하였다.

[195]

[196] * 도메인 개수 및 크기: 상기 수득된 수지 조성물을 Microtome을 이용하여 박편을 제작하고, 이를 오스뮴 테트록시드 증기(osmium tetroxide vapour)로 염색(staining)하여 시편을 준비하고, 시편에 대해 투과전자현미경을 이용하여 25,000 배율로 촬영하였다. 촬영된 투과전자현미경 이미지에 대해 Image J 프로그램을 사용하여 도메인의 개수와 크기를 측정하였다. 이 때, 도메인의 개수 및 크기 측정 시, 측정의 대상이 되는 도메인은 투과전자현미경 이미지 내에서 도메인의 장경의 길이가 150 nm 이상인 도메인 중, 명도를 흑(black)을 0, 백(white)를 10으로 구분하였을 때, 명도가 9 이상의 밝기를 나타내는 도메인을 선택하였고, 도메인 크기는 도메인 각각의 장경을 기준으로한 크기의 산술 평균 값이다.

[197] 실시예 2 및 비교예 1의 수지 조성물에 대해 상기 투과전자현미경을 이용하여 25,000 배율로 촬영한 이미지를 도 1(실시예 2) 및 도 3(비교예 1)에 나타내었고, 도 1 및 도 3에 대하여 도메인 개수 및 크기를 측정하기 위한 도메인을 표시한 이미지를 각각 도 2(실시예 2) 및 도 4(비교예 1)에 나타내었다.

[198]

[199] [표2]

구분	용융지수	용융 엔탈피(△Hm)	도메인 개수	도메인 크기
	(g/10 min)	(J/g)	(개)	(nm)
실시예 1	11.3	0.4	70	480
실시예 2	6.9	0.2	105	280
실시예 3	6.7	0.2	100	282

실시예 4	7.6	0.3	90	400
실시예 5	5.0	0.1	125	210
실시예 6	4.8	0.1	135	200
실시예 7	10.6	0.5	60	600
비교예 1	14.3	4.1	19	732
비교예 2	0.0	0.2	107	230
비교예 3	14.2	4.0	19	740
비교예 4	14.2	4.0	20	710
비교예 5	14.0	3.9	24	700

[200]

[201] 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 실시예 1 내지 7에서 제조된 수지 조성물은 용융지수가 3.0 g/10 min 이상 13.5 g/10 min 이하의 범위의 값을 나타내고, 용융 엔탈피가 0.01 J/g 이상 3.6 J/g 이하의 범위의 값을 나타내며, 도메인이 50 개 이상이고, 도메인 크기가 650 nm 이하인 것을 확인할 수 있었다.

[202] 반면, 비교예 1 및 3 내지 5에서 제조된 수지 조성물은 용융지수가 13.5 g/10 min을 초과하고, 용융 엔탈피도 3.6 J/g을 초과하며, 도메인 개수가 19 개 내지 24 개 수준이고, 도메인 크기도 700 nm 이상인 것을 확인할 수 있었다.

[203] 특히, 비교 제조예 1의 공중합체를 포함하는 비교예 2에서 제조된 수지 조성물은 점도가 급격히 상승하여 용융 지수가 나타나지 않을 정도로 매우 낮은 것을 확인할 수 있었다.

[204]

[205] **실험예 3**

[206] 상기 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 5에서 제조된 수지 조성물에 대해, 아래와 같은 방법으로 분자량 및 분자량 분포, 인장강도 및 신율을 측정하여 하기 표 3에 나타내었다.

[207]

[208] * 중량평균 분자량 및 분자량 증가율: 상기 수득된 수지 조성물 시료에 대하여 겔 투과 크로마토 그래피(GPC: gel permeation chromatography, PL GPC220, Agilent Technologies社)를 이용하여 하기의 조건에서 중량평균 분자량을 측정하였다. 이때, 시료는 용매 Chloroform에 1 mg/ml의 농도로 녹인 용액을 일부 취하여 사용하였다.

[209] - 컬럼: PL MiniMixed B X 2

[210] - 용매: Chloroform

[211] - 유속: 1.0 ml/min

[212] - 시료농도: 1.0 mg/ml

[213] - 컬럼 온도: 40 ℃

[214] - 검출기: Waters 2414 Refractive Index Detector

[215] - Data processing: Empower

[216] - 검정 곡선: 폴리스티렌 표준품 (분자량: 2,000 / 10,000 / 30,000 / 70,000 / 200,000 / 700,000 / 2,000,000 / 4,000,000 / 10,000,000의 9종) 사용

[217]

[218] 또한, 아크릴계 공중합체를 투입하지 않은 비교예 1의 수지 조성물에 대해 측정된 중량평균 분자량을 기준으로, 실시예 1 내지 7 및 비교예 2 내지 5의 수지 조성물에 대해 측정된 중량평균 분자량의 증가율을 하기 수학식 1에 따라 계산하여 나타내었다.

[219] [수학식 1]

[220] 분자량 증가율 = (실시예 1 내지 7 및 비교예 2 내지 5의 수지 조성물에 대해 측정된 중량평균 분자량/비교예 1의 수지 조성물에 대해 측정된 중량평균 분자량) X 100

[221]

[222] * 인장강도 및 신율: 상기 수득된 수지 조성물을 각각 130 mm X 130 mm X 2 mm 크기의 몰드에 넣고, 180 ℃에서 약 5분 동안 예열한 후, 20 MPa의 압축 하중 조건 하에서 3 분 동안 프레스 가공한 뒤 상온에서 퀜칭하여 시편을 제조하였다. 제조된 시편을 ASTM D638, Type 4 기준에 따라 시험 시편으로 준비하고, Instron 社의 만능 물성 시험기(Instron 3365)를 이용하여, 50 mm/min 조건에서 ASTM D638 기준에 따라 신율 및 인장 강도를 측정하였다.

[223]

[224] [표3]

구분	중량평균 분자량	분자량 증가율	인장 강도	신율
	(g/mol)	(Index)	(kgf/cm^2)	(%)
실시예 1	141,000	104	334	675
실시예 2	150,000	111	392	670
실시예 3	152,000	113	385	670
실시예 4	145,000	107	360	670
실시예 5	159,000	118	400	665
실시예 6	159,000	118	410	665
실시예 7	141,000	104	300	665
비교예 1	135,000	100	230	670
비교예 2	175,000	130	393	590

비교예 3	135,000	100	233	670
비교예 4	135,000	100	233	670
비교예 5	138,000	102	243	670

[225]

[226] 상기 표 2 및 3에 나타낸 바와 같이, 용융지수 및 도메인 개수가 본 발명에서 한정하는 범위 내인 실시예 1 내지 7의 수지 조성물은, 용융지수 및 도메인 개수가 본 발명에서 한정하는 범위 밖인 비교예 1 및 3 내지 5 대비 신율을 동등 수준으로 유지하면서, 인장강도가 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[227] 반면, 특허문헌 1에서 개시하는 공중합체를 상용화제로 포함한 비교예 2의 수지 조성물은 상용화제를 포함하지 않는 비교예 1에서 제조된 수지 조성물 대비 중량평균 분자량이 현저히 증가하여 인장 강도는 증가한 것으로 나타나나, 아크릴계 공중합체를 동일한 함량으로 포함하는 실시예 1 내지 7의 수지 조성물 대비 신율이 급격히 저하된 것을 확인할 수 있었다. 이는, 비교예 2의 수지 조성물의 상용화제인 공중합체의 높은 반응성으로 인해, PBAT-g-PLA가 형성되었을 뿐만 아니라, 상용화제인 공중합체가 각 수지의 사슬 연장제로 작용하여 PBAT-g-PBAT 및/또는 PLA-g-PLA를 다량 형성하여 분자량을 급격히 증가시킨 것으로부터 기인한 것으로 예상된다.

[228] 또한, 실시예 1 내지 7의 수지 조성물의 중량평균 분자량이 비교예 1 대비 증가한 것을 확인할 수 있는데, 이는 상용화제인 아크릴계 공중합체가 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트 및 폴리젖산의 계면에서 화학적 결합을 유도하여 사슬 연장제로서도 기능을 하였기 때문이다.

[229] 반면, 비교예 3 내지 5의 수지 조성물은 중량평균 분자량이 비교예 1 대비 증가하지 않거나, 소폭 증가한 것을 확인할 수 있는데, 이는 상용화제인 아크릴계 공중합체를 이용하더라도, 수지 조성물의 용융지수 및 도메인 개수를 본 발명에서 한정하는 범위 내로 조절하지 못하는 경우에는 분자량 증가 효과도 나타나지 않는 것을 보여준다.

[230]

[231] 이와 같은 결과로부터, 이종(異種)의 생분해성 수지 사이의 상용성이 개선되어 기계적 물성이 향상되면서도 수지 조성물의 점도가 증가하는 것이 방지되어 가공성이 우수함을 확인할 수 있었다.

청구범위

[청구항 1] 연속상 및 분산상을 포함하고,
상기 연속상은 제1 생분해성 수지를 포함하며,
상기 분산상은 제2 생분해성 수지를 포함하고,
ISO 1133에 따라 190 ℃에서 5 kg의 하중으로 측정한 용융지수가 3.0 g/10 min 이상 13.5 g/10 min 이하이고,
투과전자현미경(TEM)을 이용하여 25,000 배율에서 촬영한 이미지에서 관찰되는 분산상의 도메인 개수가 35 개 이상인 수지 조성물.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 제1 생분해성 수지는 지방족 폴리에스테르 단위 및 방향족 폴리에스테르 단위를 포함하는 것인 수지 조성물.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 제1 생분해성 수지는 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트를 포함하는 것인 수지 조성물.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 제2 생분해성 수지는 폴리젖산을 포함하는 것인 수지 조성물.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 수지 조성물은 제1 생분해성 수지 및 제2 생분해성 수지의 합 100 중량부에 대하여, 제1 생분해성 수지를 50 중량부 이상 90 중량부 이하, 및 제2 생분해성 수지를 10 중량부 이상 50 중량부 이하의 함량으로 포함하는 것인 수지 조성물.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 수지 조성물은 ISO 1133에 따라 190 ℃에서 5 kg의 하중으로 측정한 용융지수가 4.5 g/10 min 이상 12.0 g/10 min 이하인 것인 수지 조성물.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 수지 조성물은 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 25,000 배율에서 촬영한 이미지에서 관찰되는 분산상의 도메인 크기가 700 nm 이하인 수지 조성물.

[청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 수지 조성물은 시차 주사 열량계(DSC)를 이용하여 8 mg(오차범위 1 mg)의 시료를 투입하고 질소 기류 하에서 180 ℃까지 10 ℃/min의 승온 속도로 1차 가열한 후, 10 ℃/min의 하온 속도로 -50 ℃까지 냉각하고, 180 ℃까지 10 ℃/min의 승온 속도로 2차 가열하여 측정한 용융 엔탈피(△Hm)가 0.01 J/g 이상 3.6 J/g 이하인 수지 조성물.

[청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 수지 조성물은 수지 조성물 전체의 중량평균 분자량이 137,000 이상 200,000 이하인 것인 수지 조성물.

[청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 수지 조성물은 ASTM D638에 따라 인장속도 50 mm/min으로 측정한 인장강도가 245 kgf/cm^2 이상 500 kgf/cm^2 이하인 것인 수지 조성물.

[청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 수지 조성물은 아크릴계 공중합체 및 상기 아크릴계 공중합체로부터 형성된 상용화부 중 적어도 하나 이상을 더 포함하는 것인 수지 조성물.

[청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 아크릴계 공중합체는 메틸 (메트)아크릴레이트 단량체 단위, 에폭시기를 포함하는 (메트)아크릴레이트 단량체 단위 및 탄소수 2 내지 10의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위를 포함하는 것인 수지 조성물.

[청구항 13] 제11항에 있어서,
상기 아크릴계 공중합체는 메틸 (메트)아크릴레이트 단량체 단위 25 중량% 이상 65 중량% 이하, 에폭시기를 포함하는 (메트)아크릴레이트 단량체 단위 15 중량% 이상 60 중량% 이하 및 탄소수 2 내지 10의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체 단위 5 중량% 이상 32 중량% 이하를 포함하는 것인 수지 조성물.

[청구항 14] 제11항에 있어서,
상기 수지 조성물은 제1 생분해성 수지 및 제2 생분해성 수지의 합 100 중량부에 대하여, 상기 아크릴계 공중합체 및 상기 아크릴계 공중합체로부터 유도된 상용화부를 0.01 중량부 이상 10.0 중량부 이하의 함량으로 포함하는 것인 수지 조성물.

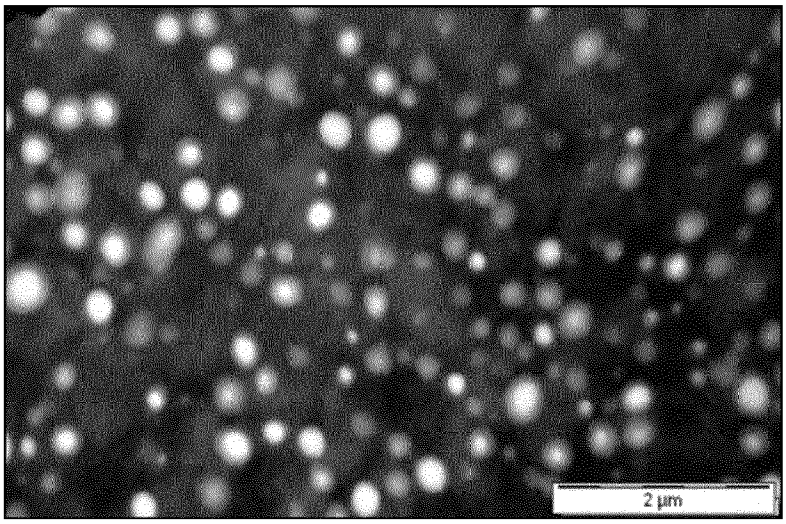
[청구항 15] 제11항에 있어서,
상기 아크릴계 공중합체는 에폭시 당량(E.E.W)이 200 g/eq 이상 800 g/eq 이하인 것인 수지 조성물.

[청구항 16] 제11항에 있어서,
상기 아크릴계 공중합체는 중량평균 분자량이 10,000 이상 100,000 이하인 것인 수지 조성물.

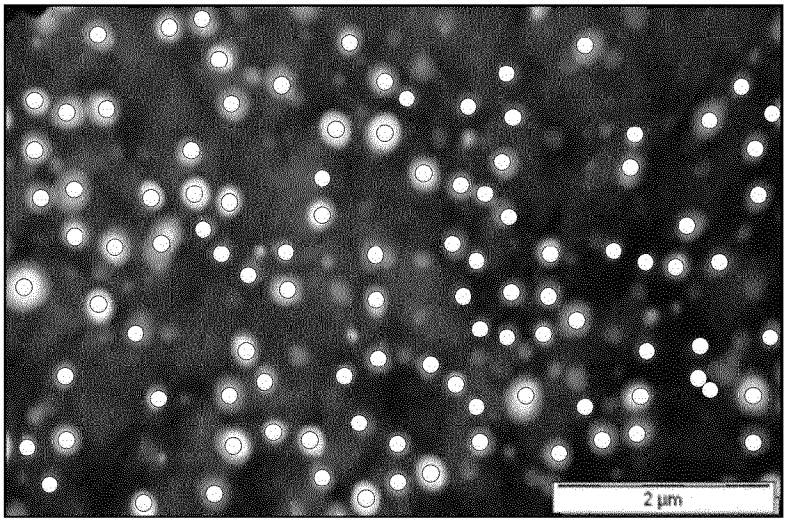
[청구항 17] 제11항에 있어서,
상기 아크릴계 공중합체는 유리전이온도가 45 ℃ 이상 85 ℃ 이하인 것인 수지 조성물.

[청구항 18] 제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 따른 수지 조성물로부터 성형된 성형품.

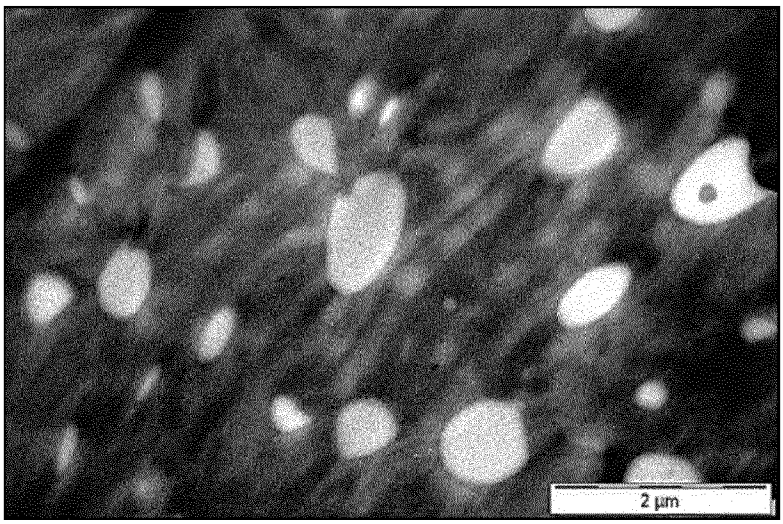
[도1]



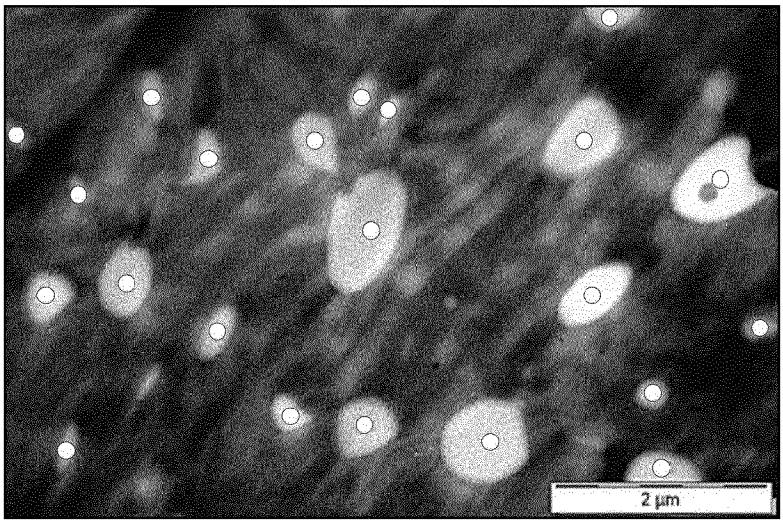
[도2]



[도3]



[도4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2023/004951

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 67/02(2006.01)i; **C08L 67/04**(2006.01)i; **C08L 33/12**(2006.01)i; **C08L 33/06**(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(2006.01); C08L 101/00(2006.01); C08L 101/16(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: 생분해성(biodegradable), 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(polybutylene adipate terephthalate), 폴리젖산(polylactic acid), 분산상(dispersed phase), 연속상(continuous phase), 용융지수(melt flow ratio), 도메인(domain), 상용화제(compatibilizer), 아크릴계 공중합체(acrylic copolymer), 에폭시기(epoxy group)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KE LI, J. P. et al. Dynamic rheological behavior and morphology of polylactide/poly (butylenes adipate-co-terephthalate) blends with various composition ratios. Advances in Polymer Technology. 2011, vol. 30, no. 2, pp. 150-157. See abstract; pages 152-155; table 1; and figure 6(g).	1-18
Y	KR 10-2006-0120214 A (EASTMAN CHEMICAL COMPANY) 24 November 2006 (2006-11-24) See claims 1-84; and table 1.	1-18
Y	ZHANG, Y. et al. Epoxy 기능화된 Acrylate 입자가 가소화된 PLA Blown Films의 물성에 미치는 영향. Polymer (Korea). 2016, vol. 40, no. 3, pp. 429-438 (The Influence of Epoxy Functionalized Acrylate Particles on the Properties of Plasticized PLA Blown Films.) See pages 433-436; and table 2.	1-18
A	DENG, Y. et al. Optimising ductility of poly (lactic acid)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends through co-continuous phase morphology. Journal of Polymers and the Environment. 2018, vol. 26, pp. 3802-3816. See entire document.	1-18

☑ 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
17 July 2023	**18 July 2023**

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.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	김대진 등. PLA/PBAT 블렌드의 개질과 열적, 기계적 특성. Applied Chemistry for Engineering. 2013, vol. 24, no. 1, pp. 104-111 (KIM, Dae-Jin et al. Modification of PLA/PBAT Blends and Thermal/ Mechanical Properties.) See entire document.	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2023/004951

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2006-0120214 A	24 November 2006	CN 1898326 A	17 January 2007
		CN 1898326 B	16 May 2012
		EP 1699872 A1	13 September 2006
		EP 1699872 B1	28 June 2017
		EP 2562216 A2	27 February 2013
		EP 2562216 A3	21 May 2014
		EP 2562216 B1	21 June 2017
		JP 2007-515544 A	14 June 2007
		JP 4976138 B2	18 July 2012
		KR 10-1151941 B1	01 June 2012
		US 2005-0154114 A1	14 July 2005
		US 7368503 B2	06 May 2008
		WO 2005-063886 A1	14 July 2005

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2023/004951

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 67/02(2006.01)i; **C08L 67/04**(2006.01)i; **C08L 33/12**(2006.01)i; **C08L 33/06**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08L 67/02(2006.01); C08L 101/00(2006.01); C08L 101/16(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: 생분해성(biodegradable), 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(polybutylene adipate terephthalate), 폴리젖산(polylactic acid), 분산상(dispersed phase), 연속상(continuous phase), 용융지수(melt flow ratio), 도메인(domain), 상용화제(compatibilizer), 아크릴계 공중합체(acrylic copolymer), 에폭시기(epoxy group)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KE LI, J. P. 등, "Dynamic rheological behavior and morphology of polylactide/poly (butylenes adipate-co-terephthalate) blends with various composition ratios", Advances in Polymer Technology, 2011, 제30권, 제2호, 페이지 150-157 초록; 페이지 152-155; 표 1; 도면 6(g)	1-18
Y	KR 10-2006-0120214 A (이스트만 케미칼 컴파니) 2006.11.24 청구항 1-84; 표 1	1-18
Y	ZHANG, Y. 등, "Epoxy 기능화된 Acrylate 입자가 가소화된 PLA Blown Films 의 물성에 미치는 영향", Polymer (Korea), 2016, 제40권, 제3호, 페이지 429-438 페이지 433-436; 표 2	1-18
A	DENG, Y. 등, "Optimising ductility of poly (lactic acid)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends through co-continuous phase morphology", Journal of Polymers and the Environment, 2018, 제26권, 페이지 3802-3816 전문	1-18

☑ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☑ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

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

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2023년07월17일(17.07.2023)	**2023년07월18일(18.07.2023)**

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**

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2023/004951

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	김대진 등, "PLA/PBAT 블렌드의 개질과 열적, 기계적 특성", Applied Chemistry for Engineering, 2013, 제24권, 제1호, 페이지 104-111 전문	1-18

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2023/004951

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2006-0120214 A	2006/11/24	CN 1898326 A	2007/01/17
		CN 1898326 B	2012/05/16
		EP 1699872 A1	2006/09/13
		EP 1699872 B1	2017/06/28
		EP 2562216 A2	2013/02/27
		EP 2562216 A3	2014/05/21
		EP 2562216 B1	2017/06/21
		JP 2007-515544 A	2007/06/14
		JP 4976138 B2	2012/07/18
		KR 10-1151941 B1	2012/06/01
		US 2005-0154114 A1	2005/07/14
		US 7368503 B2	2008/05/06
		WO 2005-063886 A1	2005/07/14