

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-500380

(P2017-500380A)

(43) 公表日 平成29年1月5日(2017.1.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 63/16 (2006.01)	CO8G 63/16 ZBP	4J029
CO8G 63/82 (2006.01)	CO8G 63/82	4J200
CO8G 63/18 (2006.01)	CO8G 63/18	
CO8G 63/00 (2006.01)	CO8G 63/00	
CO8L 101/16 (2006.01)	CO8L 101/16	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2016-528015 (P2016-528015)
 (86) (22) 出願日 平成26年12月24日 (2014.12.24)
 (85) 翻訳文提出日 平成28年5月2日 (2016.5.2)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2014/012853
 (87) 国際公開番号 W02015/102305
 (87) 国際公開日 平成27年7月9日 (2015.7.9)
 (31) 優先権主張番号 10-2013-0167503
 (32) 優先日 平成25年12月30日 (2013.12.30)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)
 (31) 優先権主張番号 10-2013-0167505
 (32) 優先日 平成25年12月30日 (2013.12.30)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 508130188
 ロッテ精密化学株式会社
 LOTTE Fine Chemical
 Co., Ltd.
 大韓民国 44714 蔚山広域市 南区
 呂川路 217番ギル 19
 19, Yeochcheon-ro 217b
 eon-gil, Nam-gu, Ulsan,
 44714, Republic of
 Korea
 (74) 代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦
 (74) 代理人 100133400
 弁理士 阿部 達彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生分解性ポリエステル樹脂製造用組成物、及び生分解性ポリエステル樹脂の製造方法

(57) 【要約】

生分解性ポリエステル樹脂製造用組成物、及び生分解性ポリエステル樹脂の製造方法に係り、該生分解性ポリエステル樹脂製造用組成物は、ジカルボン酸、ジオール、触媒、及び前記触媒の活性を低下させる元素(L)を含む脱活性化剤を含み、触媒中の金属(M)の含量、及び元素(L)の含量は、重量比を基準に、下記条件を満足する：1.5 M/L 8.0。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジカルボン酸と、
ジオールと、
触媒と、

前記触媒の活性を低下させる元素 (L) を含む脱活性化剤と、を含み、

前記触媒中の金属 (M) の含量、及び前記元素 (L) の含量は、重量比を基準に、下記条件を満足する生分解性ポリエステル樹脂製造用組成物：

1.5 M / L 8.0。

【請求項 2】

前記ジカルボン酸は、芳香族ジカルボン酸を含み、

前記ジオールは、脂肪族ジオール及び芳香族ジオールのうち少なくとも 1 種のジオールを含み、

前記触媒中の金属 (M) の含量、及び前記元素 (L) の含量は、重量比を基準に、下記条件を満足することを特徴とする請求項 1 に記載の生分解性ポリエステル樹脂製造用組成物：

1.5 M / L 3.5。

【請求項 3】

前記ジカルボン酸は、置換もしくは非置換の C₄ - C₁₀ 脂肪族ジカルボン酸を含み、前記ジオールは、置換もしくは非置換の C₂ - C₁₀ 脂肪族ジオールを含み、前記触媒中の金属 (M) の含量、及び前記元素 (L) の含量は、重量比を基準に、下記条件を満足することを特徴とする請求項 1 に記載の生分解性ポリエステル樹脂製造用組成物：

3.0 M / L 8.0。

【請求項 4】

前記触媒は、酢酸カルシウム、酢酸マンガン、酢酸マグネシウム、酢酸亜鉛、モノブチル酸化スズ、ジブチル酸化スズ、二塩化ジブチルスズ、モノブチルヒドロキシ酸化スズ、オクチルスズ (octyltin)、テトラブチルスズ、テトラフェニルスズ、トリエチルチタネート、アセチルトリプロピルチタネート、テトラメチルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ n - ブチルチタネート及びテトラ (2 - エチルヘキシル) チタネートからなる群から選択された少なくとも 1 種の金属化合物を含み、

前記触媒の含量は、前記ジカルボン酸及び前記ジオールの総含量 100 重量部に対して、0.001 ~ 3 重量部であることを特徴とする請求項 1 に記載の生分解性ポリエステル樹脂製造用組成物。

【請求項 5】

前記触媒の含量は、前記ジカルボン酸及び前記ジオールの総合 100 重量部に対して、0.01 ~ 3 重量部であることを特徴とする請求項 2 に記載の生分解性ポリエステル樹脂製造用組成物。

【請求項 6】

前記触媒の含量は、前記ジカルボン酸及び前記ジオールの総合 100 重量部に対して、0.001 ~ 0.5 重量部であることを特徴とする請求項 3 に記載の生分解性ポリエステル樹脂製造用組成物。

【請求項 7】

前記元素 (L) は、リン (P) を含み、前記脱活性化剤は、亜リン酸、亜ホスホン酸 (phosphonous acid)、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリプロピル、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト及びトリスイソデシルホスファイトからなる群から選択された少なくとも 1 種のリン化合物を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の生分解性ポリエステル樹脂製造用組成物。

【請求項 8】

10

20

30

40

50

色安定化剤及び分枝剤のうち少なくとも一つをさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の生分解性ポリエステル樹脂製造用組成物。

【請求項 9】

前記分枝剤は、グリセロール、ペンタエリトリール、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ポリエーテルトリオール、トリメシン酸、トリメリット酸、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸、ピロメリット酸二無水物、またはそれらの組み合わせを含み、前記分枝剤の含量は、前記ジカルボン酸 1 モル部に対して、0.0005 ~ 0.05 モル部であることを特徴とする請求項 8 に記載の生分解性ポリエステル樹脂製造用組成物。

【請求項 10】

ジカルボン酸、ジオール、触媒、及び前記触媒の活性を低下させる元素 (L) を含む脱活性化剤を反応器に投入し、前記ジカルボン酸と前記ジオールとをエステル化反応させる段階 (エステル化段階) と、

前記エステル化段階の生成物を縮重合反応させて生分解性ポリエステル樹脂を得る段階 (縮重合段階) と、を含み、

前記触媒中の金属 (M) の含量、及び前記元素 (L) の含量は、重量比を基準に、下記条件を満足する生分解性ポリエステル樹脂の製造方法：

$$1.5 \leq M/L \leq 8.0。$$

【請求項 11】

前記ジカルボン酸は、芳香族ジカルボン酸を含み、

前記ジオールは、脂肪族ジオール及び芳香族ジオールのうち少なくとも 1 種のジオールを含み、

前記触媒中の金属 (M) の含量、及び前記元素 (L) の含量は、重量比を基準に、下記条件を満足することを特徴とする請求項 10 に記載の生分解性ポリエステル樹脂の製造方法：

$$1.5 \leq M/L \leq 3.5。$$

【請求項 12】

前記ジカルボン酸は、置換もしくは非置換の $C_4 - C_{10}$ 脂肪族ジカルボン酸を含み、

前記ジオールは、置換もしくは非置換の $C_2 - C_{10}$ 脂肪族ジオールを含み、

前記触媒中の金属 (M) の含量、及び前記元素 (L) の含量は、重量比を基準に、下記条件を満足することを特徴とする請求項 10 に記載の生分解性ポリエステル樹脂の製造方法：

$$3.0 \leq M/L \leq 8.0。$$

【請求項 13】

前記縮重合段階以後に、前記生分解性ポリエステル樹脂 100 重量部に対して、0.01 ~ 5 重量部の鎖延長剤を投入し、前記生分解性ポリエステル樹脂と反応させる段階 (鎖延長段階) をさらに含むことを特徴とする請求項 10 に記載の生分解性ポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項 14】

前記生分解性ポリエステル樹脂は、130,000 ~ 150,000 の重量平均分子量を有することを特徴とする請求項 11 に記載の生分解性ポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項 15】

前記生分解性ポリエステル樹脂は、0 を超えて 1.5 mg KOH/g 以下の酸価、及び $CIE_{1976} L^* a^* b^*$ (L^* = 明度指数、 a^* = 赤色指数、 b^* = 黄色指数) の色座標において、6 以下の b^* を有することを特徴とする請求項 11 に記載の生分解性ポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項 16】

前記生分解性ポリエステル樹脂は、0 を超えて 1.6 mg KOH/g 以下の酸価、及び $CIE_{1976} L^* a^* b^*$ (L^* = 明度指数、 a^* = 赤色指数、 b^* = 黄色指数) の色座標において、10 以下の b^* を有することを特徴とする請求項 12 に記載の生分解性

10

20

30

40

50

ポリエステル樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、生分解性ポリエステル樹脂製造用組成物、及び生分解性ポリエステル樹脂の製造方法に係り、さらに詳細には、触媒及び脱活性化剤を含む生分解性ポリエステル樹脂製造用組成物、及び生分解性ポリエステル樹脂の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

プラスチックは、高機能性及び耐久性などによって、実生活で有用に使用されている。しかし、従来のプラスチックは、埋め立て時、微生物による分解速度が遅く、焼却時に有害ガスを放出し、環境汚染の原因になるというような問題点があり、親環境的プラスチックの開発が進められた。

10

【0003】

かような生分解性プラスチックのうちでも、生分解性を有するポリエステル樹脂が注目を集めている。生分解性ポリエステル樹脂とは、バクテリア、藻類、かびのように、自然に存在する微生物によって、水と二酸化炭素とに、または水とメタンガスとに分解される重合体をいう。かような生分解性ポリエステル樹脂は、埋め立てまたは焼却による環境汚染を防止することができる強力な解決策として提示されている。

【0004】

20

一般的に、生分解性ポリエステル樹脂は、エステル化反応 (esterification reaction) と縮重合反応 (polycondensation reaction) とを含む重合反応を介して製造される。前述の反応を促進させるために、アンチモン化合物またはチタン化合物のような触媒が使用される。しかし、かような触媒は、正反応である重合反応の速度を速めるだけでなく、加水分解反応である逆反応の速度も速め、前記樹脂製造用組成物中に残留する触媒は、後工程において、熱分解反応、酸化反応及び加水分解反応などの副反応を促進させる。

【0005】

従って、活性が高い触媒を利用する場合、または過量の触媒を使用する場合、前述の逆反応及び副反応も促進されるために、生成された生分解性ポリエステル樹脂は、色度 (すなわち、高黄色度) を有し、前記樹脂の酸度も上昇し、物性が低下するという問題点がある。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の一具現例は、触媒及び脱活性化剤を含む生分解性ポリエステル樹脂製造用組成物を提供する。

【0007】

本発明の他の具現例は、前記生分解性ポリエステル樹脂製造用組成物を使用する生分解性ポリエステル樹脂の製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

40

【0008】

本発明の一側面は、ジカルボン酸、ジオール、触媒、及び前記触媒の活性を低下させる元素 (L) を含む脱活性化剤を含み、前記触媒中の金属 (M) の含量、及び前記元素 (L) の含量は、重量比を基準に、下記条件を満足する生分解性ポリエステル樹脂製造用組成物を提供する：

$$1.5 \leq M/L \leq 8.0$$

【0009】

前記ジカルボン酸は、芳香族ジカルボン酸を含み、前記ジオールは、脂肪族ジオール及び芳香族ジオールのうち少なくとも1種のジオールを含み、前記触媒中の金属 (M) の含量、及び前記元素 (L) の含量は、重量比を基準に、下記条件を満足することができる：

50

1.5 M / L 3.5

【0010】

前記ジカルボン酸は、置換もしくは非置換の $C_4 - C_{10}$ 脂肪族ジカルボン酸を含み、前記ジオールは、置換もしくは非置換の $C_2 - C_{10}$ 脂肪族ジオールを含み、前記触媒中の金属 (M) の含量、及び前記元素 (L) の含量は、重量比を基準に、下記条件を満足することができる：

3.0 M / L 8.0

【0011】

前記触媒は、酢酸カルシウム、酢酸マンガン、酢酸マグネシウム、酢酸亜鉛、モノブチル酸化スズ、ジブチル酸化スズ、二塩化ジブチルスズ (dibutyltin dichloride)、モノブチルヒドロキシ酸化スズ (monobutylhydroxy tin oxide)、オクチルスズ (octyltin)、テトラブチルスズ、テトラフェニルスズ、トリエチルチタネート、アセチルトリプロピルチタネート、テトラメチルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ n - ブチルチタネート及びテトラ (2 - エチルヘキシル) チタネートからなる群から選択された少なくとも1種の金属化合物を含み、前記触媒の含量は、前記ジカルボン酸及び前記ジオールの総含量100重量部に対して、0.001 ~ 3重量部でもある。

10

【0012】

前記触媒の含量は、前記ジカルボン酸及び前記ジオールの総合100重量部に対して、0.01 ~ 3重量部でもある。

20

【0013】

前記触媒の含量は、前記ジカルボン酸及び前記ジオールの総合100重量部に対して、0.001 ~ 0.5重量部でもある。

【0014】

前記元素 (L) は、リン (P) を含み、前記脱活性化剤は、亜リン酸、亜ホスホン酸 (phosphonous acid)、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリプロピル、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト及びトリスイソデシルホスファイトからなる群から選択された少なくとも1種のリン化合物を含んでもよい。

【0015】

前記生分解性ポリエステル樹脂製造用組成物は、色安定化剤及び分枝剤のうち少なくとも一つをさらに含んでもよい。

30

【0016】

前記分枝剤は、グリセロール、ペンタエリトリール、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ポリエーテルトリオール、トリメシン酸、トリメリット酸、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸、ピロメリット酸二無水物、またはそれらの組み合わせを含み、前記分枝剤の含量は、前記ジカルボン酸1モル部に対して0.0005 ~ 0.05モル部でもある。

【0017】

本発明の他の側面は、ジカルボン酸、ジオール、触媒、及び前記触媒の活性を低下させる元素 (L) を含む脱活性化剤を反応器に投入し、前記ジカルボン酸と前記ジオールとをエステル化反応させる段階 (エステル化段階) ; 並びに前記エステル化段階の生成物を縮重合反応させて生分解性ポリエステル樹脂を得る段階 (縮重合段階) ; を含み、前記触媒中の金属 (M) の含量、及び前記元素 (L) の含量は、重量比を基準に、下記条件を満足する生分解性ポリエステル樹脂の製造方法を提供する：

40

1.5 M / L 8.0

【0018】

前記縮重合段階以後に、前記生分解性ポリエステル樹脂100重量部に対して、0.01 ~ 5重量部の鎖延長剤を投入し、前記生分解性ポリエステル樹脂と反応させる段階 (鎖延長段階) をさらに含んでもよい。

50

【0019】

前記生分解性ポリエステル樹脂は、130,000～150,000の重量平均分子量を有することができる。

【0020】

前記生分解性ポリエステル樹脂は、0を超えて1.6mg KOH/g以下の酸価、及びCIE 1976 L* a* b* (L* = 明度指数、a* = 赤色指数、b* = 黄色指数)の色座標において、10以下のb*を有することができる。

【0021】

前記生分解性ポリエステル樹脂は、0を超えて1.5mg KOH/g以下の酸価、及びCIE 1976 L* a* b* (L* = 明度指数、a* = 赤色指数、b* = 黄色指数)の色座標において、6以下のb*を有することができる。

10

【発明の効果】

【0022】

本発明の一具現例による生分解性ポリエステル樹脂製造用組成物によれば、向上した色度、及び優秀な熱安定性を有する生分解性ポリエステル樹脂を得ることができる。また、前記生分解性ポリエステル樹脂は、熱または水気による分解反応が抑制されることによって低い酸価を有し、それによって、優秀な耐久性を有することができる。

【0023】

本発明の他の具現例による生分解性ポリエステル樹脂の製造方法は、樹脂内に残留する鎖延長剤が少量に存在することにより、低毒性を有する生分解性ポリエステル樹脂を提供することができる。

20

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下では、本発明の一具現例による生分解性ポリエステル樹脂製造用組成物について詳細に説明する。

【0025】

本明細書において、用語「ポリエステル」とは、1以上の二官能性(difunctional)カルボン酸、または3以上の多官能性カルボン酸と、1以上の二官能性ヒドロキシ化合物、または3以上の多官能性ヒドロキシ化合物とのエステル化反応及び縮重合反応によって製造された合成重合体を意味する。

30

【0026】

本明細書において、用語「ジカルボン酸」とは、ジカルボン酸自体、ジカルボン酸のエステル誘導体、ジカルボン酸のアシルハライド誘導体、ジカルボン酸の無水物誘導体、またはそれらの組み合わせを意味する。

【0027】

本明細書において、用語「ジオール」とは、ヒドロキシ基を2個以上含む化合物を意味する。

【0028】

本発明の一具現例による生分解性ポリエステル樹脂製造用組成物は、ジカルボン酸、ジオール、触媒、及び前記触媒の活性を低下させる元素(L)を含む脱活性化剤を含む。

40

【0029】

前記触媒中の金属(M)の含量、及び前記元素(L)の含量は、重量比を基準に、下記条件を満足する：

$$1.5 \leq M/L \leq 8.0$$

【0030】

前記ジカルボン酸は、脂肪族ジカルボン酸及び芳香族ジカルボン酸のうち少なくとも1種のジカルボン酸を含んでもよい。

【0031】

例えば、前記ジカルボン酸は、置換もしくは非置換のC₄-C₁₀脂肪族ジカルボン酸、及び置換もしくは非置換のC₈-C₂₀芳香族ジカルボン酸のうち少なくとも1種のジ

50

カルボン酸を含んでもよい。

【0032】

前記ジカルボン酸は、例えば、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、2-メチルグルタル酸、3-メチルグルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ブラシル酸、テトラデカン二酸、フマル酸、2,2-ジメチルグルタル酸、スベリン酸、マレイン酸、イタコン酸、またはそれらの組み合わせを含む脂肪族ジカルボン酸；及びテレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフト酸、1,5-ナフト酸、またはそれらの組み合わせを含む芳香族ジカルボン酸；のうち少なくとも1種のジカルボン酸を含んでもよい。

【0033】

前記ジオールは、脂肪族ジオール及び芳香族ジオールのうち少なくとも1種のジオールを含んでもよい。

【0034】

例えば、前記ジオールは、置換もしくは非置換の $C_2 - C_{10}$ 脂肪族ジオール、及び置換もしくは非置換の $C_6 - C_{20}$ 芳香族ジオールのうち少なくとも1種のジオールを含んでもよい。

【0035】

前記ジオールは、例えば、エタンジオール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、2,4-ジメチル-2-エチル-1,3-ヘキサジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2-イソブチル-1,3-プロパンジオール、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサジオール、またはそれらの組み合わせを含む脂肪族ジオール；及び1,2-ベンゼンジオール、1,3-ベンゼンジオール、1,4-ベンゼンジオール、1,3-ナフタレンジオール、1,4-ナフタレンジオール、1,7-ナフタレンジオール、2,3-ナフタレンジオール、2,6-ナフタレンジオール、2,7-ナフタレンジオール、またはそれらの組み合わせを含む芳香族ジオール；のうち少なくとも1種のジオールを含んでもよい。

【0036】

前記ジオールの含量は、前記ジカルボン酸の総含量1モル部に対して、1~2モル部でもある。

【0037】

前記ジカルボン酸と前記ジオールは、前記生分解性ポリエステル樹脂の製造のための重合時、化学量論的比率で反応する場合、1:1のモル比で反応することができる。前記ジオールの使用量：前記ジカルボン酸の使用量は、1:1でもあるが、反応を促進させて収率を高めるために、前記ジカルボン酸の使用量に比べ、前記ジオールの使用量が過量であってもよい。

【0038】

例えば、前記ジカルボン酸は、芳香族ジカルボン酸を含み、前記ジオールは、脂肪族ジオール及び芳香族ジオールのうち少なくとも1種のジオールを含み、前記触媒中の金属(M)の含量、及び前記元素(L)の含量は、重量比を基準に、下記条件を満足することができる：

$$1.5 \leq M/L \leq 3.5$$

【0039】

前述の $M/L < 1.5$ である場合には、合成された生分解性ポリエステル樹脂の色度は優秀であるが、酸価が高く、前述の $M/L > 3.5$ である場合には、合成された生分解性ポリエステル樹脂の酸価は低い、色度が不良である。

【0040】

他の例として、前記ジカルボン酸は、置換もしくは非置換の $C_4 - C_{10}$ 脂肪族ジカルボン酸を含み、前記ジオールは、置換もしくは非置換の $C_2 - C_{10}$ 脂肪族ジオールを含

10

20

30

40

50

み、前記触媒中の金属 (M) の含量、及び前記元素 (L) の含量は、重量比を基準に、下記条件を満足することができる：

$$3.0 \leq M/L \leq 8.0$$

【 0 0 4 1 】

前述の $M/L < 3.0$ である場合には、反応速度が遅く、生分解性ポリエステル樹脂の生産性が低下し、前述の $M/L > 8.0$ である場合には、合成された生分解性ポリエステル樹脂の熱的安定性及び色相が低下する。

【 0 0 4 2 】

その場合、前記生分解性ポリエステル樹脂は、150,000以上の重量平均分子量を有し、ASTM D 638を使用して測定されるとき、45MPa以上の引張強度を有することができる。

10

【 0 0 4 3 】

前記触媒は、酢酸カルシウム、酢酸マンガン、酢酸マグネシウム、酢酸亜鉛、モノブチル酸化スズ、ジブチル酸化スズ、二塩化ジブチルスズ (dibutyl tin dichloride)、モノブチルヒドロキシ酸化スズ (monobutylhydroxy tin oxide)、オクチルスズ (octyltin)、テトラブチルスズ、テトラフェニルスズ、トリエチルチタネート、アセチルトリプロピルチタネート、テトラメチルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ n - ブチルチタネート及びテトラ (2 - エチルヘキシル) チタネートからなる群から選択された少なくとも1種の金属化合物を含んでもよい。

【 0 0 4 4 】

前記触媒中の金属 (M) は、例えば、チタン (Ti)、スズ (Sn)、アンチモン (Sb)、セリウム (Ce)、ゲルマニウム (Ge)、亜鉛 (Zn)、コバルト (Co)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、アルミニウム (Al)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca) 及びストロンチウム (Sr) からなる群から選択された少なくとも1種の金属を含んでもよい。

20

前記触媒の含量は、前記ジカルボン酸及び前記ジオールの総含量100重量部に対して、0.001~3重量部でもある。

【 0 0 4 5 】

例えば、前記ジカルボン酸が芳香族ジカルボン酸を含み、前記ジオールが脂肪族ジオール及び芳香族ジオールのうち少なくとも1種のジオールを含む場合、前記触媒の含量は、前記ジカルボン酸及び前記ジオールの総合100重量部に対して、0.01~3重量部でもある。その場合、前記触媒の含量が前記範囲以内であれば、優秀な反応効率で重合反応が起こり、それによって製造された生分解性ポリエステル樹脂の色度などの物性低下が防止される。

30

【 0 0 4 6 】

他の例として、前記ジカルボン酸が、置換もしくは非置換の $C_4 - C_{10}$ 脂肪族ジカルボン酸を含み、前記ジオールが、置換もしくは非置換の $C_2 - C_{10}$ 脂肪族ジオールを含む場合、前記触媒の含量は、前記ジカルボン酸及び前記ジオールの総合100重量部に対して、0.001~0.5重量部でもある。その場合、前記触媒の含量が前記範囲以内であれば、生分解性ポリエステル樹脂の製造のための重合反応が遅延されずにも、逆反応速度を抑制し、分解反応発生を防止することができる。

40

【 0 0 4 7 】

前記触媒は、前記エステル化反応及び前記縮重合反応を促進させる役割を行う。

【 0 0 4 8 】

前記元素 (L) は、リン (P) を含み、前記脱活性化剤は、亜リン酸、亜ホスホン酸 (phosphonous acid)、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリプロピル、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト及びトリスイソデシルホスファイトからなる群から選択された少なくとも1種のリン化合物を含んでもよい。

【 0 0 4 9 】

50

前記生分解性ポリエステル樹脂製造用組成物は、色安定化剤及び分枝剤のうち少なくとも一つをさらに含んでもよい。

【0050】

前記色安定化剤は、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル及びリン酸トリフェニルからなる群から選択された少なくとも1種のホスフェート化合物を含んでもよい。

【0051】

前記触媒中の金属(M)の含量、及び前記色安定化剤中のリン(P)の含量は、重量比を基準に、下記条件を満足することができる：

$$3.5 \leq M/P \leq 55.8$$

10

【0052】

前述の $M/P < 3.5$ である場合には、酸価が上昇して望ましくなく、前述の $M/P > 55.8$ である場合には、黄色度が上昇して望ましくない。

【0053】

例えば、前記触媒中の金属(M)の含量、及び前記色安定化剤中のリン(P)の含量は、重量比を基準に、下記条件を満足することができる：

$$3.5 \leq M/P \leq 10.5$$

【0054】

前記分枝剤は、グリセロール、ペンタエリトリール、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ポリエーテルトリオール、トリメシ酸、トリメリット酸、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸、ピロメリット酸二無水物、またはそれらの組み合わせを含んでもよい。

20

【0055】

例えば、前記分枝剤は、3個以上のヒドロキシ基を有することができる。その場合、前記分枝剤は、官能基としてカルボン酸基(-COOH)を有さないために、前記生分解性ポリエステル樹脂製造用組成物から製造された前記生分解性ポリエステル樹脂の酸価を低くするのに一助となる。

【0056】

前記分枝剤の含量は、前記ジカルボン酸1モル部に対して、 $0.0005 \sim 0.05$ モル部でもある。

30

【0057】

前記分枝剤の含量が前記範囲以内であるならば、重合反応時間が短縮されながらも、低い酸価及び優秀な強度を有する生分解性ポリエステル樹脂が得られる。

【0058】

例えば、前記ジカルボン酸が置換もしくは非置換の $C_4 - C_{10}$ 脂肪族ジカルボン酸を含み、前記ジオールが置換もしくは非置換の $C_2 - C_{10}$ 脂肪族ジオールを含む場合、前記分枝剤の含量は、前記ジカルボン酸1モル部に対して、 $0.001 \sim 0.05$ モル部でもある。

【0059】

前記分枝剤の含量が前記範囲以内であるならば、前記生分解性ポリエステル樹脂製造用組成物から製造された生分解性ポリエステル樹脂のゲル化を防止しながらも、所望重合度の生分解性ポリエステル樹脂を得ることができる。

40

【0060】

以下、本発明の一具現例による生分解性ポリエステル樹脂の製造方法について詳細に説明する。

【0061】

本発明の一具現例による生分解性ポリエステル樹脂の製造方法は、ジカルボン酸、ジオール、触媒、及び前記触媒の活性を低下させる元素(L)を含む脱活性化剤を反応器に投入し、前記ジカルボン酸と前記ジオールとをエステル化反応させる段階(エステル化段階)；並びに前記エステル化段階の生成物を縮重合反応させて生分解性ポリエステル樹脂を

50

得る段階（縮重合段階）；を含む。

【0062】

前記触媒中の金属（M）の含量、及び前記元素（L）の含量は、重量比を基準に、下記条件を満足する：

$$1.5 \quad M/L \quad 8.0$$

【0063】

例えば、前記ジカルボン酸は、芳香族ジカルボン酸を含み、前記ジオールは、脂肪族ジオール及び芳香族ジオールのうち少なくとも1種のジオールを含み、前記触媒中の金属（M）の含量、及び前記元素（L）の含量は、重量比を基準に、下記条件を満足することができる：

$$1.5 \quad M/L \quad 3.5$$

【0064】

その場合、前記生分解性ポリエステル樹脂の製造方法は、高重合方法である。

【0065】

本明細書において、用語「高重合方法」とは、エステル化反応及び縮重合反応を介して合成された樹脂の重量平均分子量が130,000～150,000になるように重合させることを意味する。

【0066】

他の例として、前記ジカルボン酸は、置換もしくは非置換のC₄-C₁₀脂肪族ジカルボン酸を含み、前記ジオールは、置換もしくは非置換のC₂-C₁₀脂肪族ジオールを含み、前記触媒中の金属（M）の含量、及び前記元素（L）の含量は、重量比を基準に、下記条件を満足することができる：

$$3.0 \quad M/L \quad 8.0$$

【0067】

前記エステル化反応は、160～220 で60～300分間進められる。例えば、前記エステル化反応は、160～200 で60～300分間進められる。他の例として、前記エステル化反応は、180～220 で60～120分間進められる。

【0068】

前記エステル化反応の終了点は、その反応で副生される水/アルコールの量を測定して決定される。

【0069】

例えば、前記ジカルボン酸として、アジピン酸及びジメチルテレフタレートそれぞれ0.6mol及び0.4molずつ使用し、前記ジオールとして、1,4-ブタンジオール1.3molを使用する場合、使用されるアジピン酸及びジメチルテレフタレートの全量が1,4-ブタンジオールと反応すると仮定するとき、最大副生可能な1.2molの水、及び最大副生可能な0.8molのメタノールの90%以上、すなわち、水1.08mol及びメタノール0.72mol以上が副生されれば、前記エステル化反応を終了することができる。

【0070】

他の例として、前記ジカルボン酸として、コハク酸を1mol使用し、前記ジオールとして、1,4-ブタンジオールを1.3mol使用する場合、使用されるコハク酸の全量が1,4-ブタンジオールと反応すると仮定するとき、副生される2molの水90%以上、すなわち、1.8mol以上が副生されれば、前記エステル化反応を終了することができる。

【0071】

前記エステル化反応において、化学平衡を移動させて反応速度を速めるために、副生される水、アルコール及び/または未反応ジオールを、蒸発または蒸溜によって反応系外に排出させることができる。

【0072】

前述のようなエステル化反応によって、エステル結合を有するオリゴマーが生成される

10

20

30

40

50

。

【0073】

前述のようなエステル化反応の生成物（オリゴマー）は、高分子量化のために、さらに縮重合反応される。前記縮重合反応は、220～260 で40～300分間進められる。

。

【0074】

例えば、前記縮重合反応は、220～260 で120～300分間進められる。他の例として、前記縮重合反応は、220～250 で40～300分間進められる。

【0075】

前記縮重合反応は、2 torr以下の圧力で進められる。そのように、前記縮重合反応を真空下で進めることにより、未反応原料（未反応モノマー）、低分子オリゴマー及び副生される水/ブタノールを除去しながら、高分子量の生分解性ポリエステル樹脂を得ることができる。

10

【0076】

前記生分解性ポリエステル樹脂の製造方法は、前記縮重合段階以後に、前記生分解性ポリエステル樹脂100重量部に対して、0.01～5重量部の鎖延長剤を投入し、前記生分解性ポリエステル樹脂と反応させる段階（鎖延長段階）をさらに含んでもよい。

【0077】

例えば、前記鎖延長剤の投入量は、前記生分解性ポリエステル樹脂100重量部に対して、0.01～3重量部でもある。

20

【0078】

前記鎖延長剤の投入量が前記範囲以内であるならば、前記製造方法によって製造された生分解性ポリエステル樹脂には、少量の鎖延長剤が残留することにより、低毒性を有することができる、食品包装材料などとして使用されるという利点がある。

【0079】

前記ジカルボン酸が芳香族ジカルボン酸を含み、前記ジオールが脂肪族ジオール及び芳香族ジオールのうち少なくとも1種のジオールを含む場合、前記生分解性ポリエステル樹脂は、0を超えて1.5 mg KOH/g以下の酸価、及びCIE 1976 L*a*b*（L* = 明度指数、a* = 赤色指数、b* = 黄色指数）の色座標において、6以下のb*を有することができる。

30

【0080】

前記ジカルボン酸が、置換もしくは非置換のC₄-C₁₀脂肪族ジカルボン酸を含み、前記ジオールが、置換もしくは非置換のC₂-C₁₀脂肪族ジオールを含む場合、前記生分解性ポリエステル樹脂は、0を超えて1.6 mg KOH/g以下の酸価、及びCIE 1976 L*a*b*（L* = 明度指数、a* = 赤色指数、b* = 黄色指数）の色座標において、10以下のb*を有することができる。

【0081】

以下では、本発明について、実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明は、それらに限定されるものではない。

【実施例】

40

【0082】

実施例1：ポリブチレンアジペートテレフタレート（PBAT）樹脂の製造

（エステル化反応：ES）

コンデンサ、窒素注入口及び攪拌器が装着された500mlの3口丸底フラスコに、1,4-ブタンジオール（BDO）（135.18g、1.5mol）、アジピン酸（AA）（75.99g、0.52mol）、グリセロール（GC）（0.45g、0.0049mol）、下記表1に表示された量のテトラn-ブチルチタネート（TBT）及び垂リン酸（PPA）を投入して混合物を製造した。その後、前記混合物を185℃まで昇温させ、窒素雰囲気下で、理論値の90%以上の水（すなわち、17ml）が放出されるまで攪拌下で反応させ、そのとき、生成された水は、コンデンサを介して、系外で完全に排出

50

させた。次に、前記3口丸底フラスコに、ジメチルテレフタレート(DMT)(93.21g、0.48mol)を投入した後、理論値の90%以上のメタノール(すなわち、35ml)が放出されるまで、攪拌下で反応させ、そのとき、生成されたメタノールは、コンデンサを介して、前記3口丸底フラスコの外部に排出させた。

【0083】

(縮重合反応：PC)

次に、前記3口丸底フラスコを、2torr以下の真空下で、240度まで昇温させた後、下記表1に表示された時間の間反応を進めた後、前記フラスコの内容物を吐出させた。結果として、ポリブチレンアジペートテレフタレート(PBAT)を得た。

【0084】

実施例2, 3, 及び5~8：PBAT樹脂の製造

テトラn-ブチルチタネート(TBT)及び亜リン酸(PPA)の量を異ならせて投入し、前記エステル化反応において、下記表1に表示された量のリン酸トリメチル(TMP)をさらに投入して混合物を製造したという点を除いては、実施例1でのPBAT製造方法と同一方法を使用してPBATを製造した。

10

【0085】

実施例4：PBAT樹脂の製造

テトラn-ブチルチタネート(TBT)及び亜リン酸(PPA)の量を異にして投入し、前記エステル化反応において、下記表1に表示された量のリン酸トリフェニル(TPP)をさらに投入して混合物を製造したという点を除いては、実施例1でのPBAT製造方法と同一方法を使用してPBATを製造した。

20

【0086】

比較例1, 2：PBAT樹脂の製造

下記表1に表示されているように、テトラn-ブチルチタネート(TBT)及び亜リン酸(PPA)の量を異にして投入したという点を除いては、実施例1でのPBAT製造方法と同一方法を使用してPBATを製造した。

【0087】

前記各実施例及び比較例で使用された成分の量及び縮重合反応時間を下記表1に示した。また、PPA中のリン(L)の含量に対するTBT中のチタン(Ti)の含量比(Ti/L)、及びTMPまたはTPP中のリン(P)の含量に対するTBT中のチタン(Ti)の含量比(Ti/P)を計算し、下記表1に示した。

30

【0088】

【表 1】

	TBT (g(mmol))	PPA (g(mmol))	TMP または TPP (g(mmol))	Ti/L	Ti/P	縮重合反応 時間(分)
実施例 1	0.15 (0.44)	0.037 (0.45)	TMP:0	1.51	-	135
実施例 2	0.15 (0.44)	0.037 (0.45)	TMP:0.01 (0.07)	1.51	9.54	133
実施例 3	0.15 (0.44)	0.025 (0.30)	TMP:0.01 (0.07)	2.23	9.54	110
実施例 4	0.15 (0.44)	0.018 (0.22)	TPP:0.01 (0.031)	3.1	22.23	151
実施例 5	0.15 (0.44)	0.025 (0.30)	TMP:0.018 (0.13)	2.23	5.3	164
実施例 6	0.15 (0.44)	0.025 (0.30)	TMP:0.025 (0.18)	2.23	3.82	190
実施例 7	0.15 (0.44)	0.025 (0.30)	TMP:0.027 (0.19)	2.23	3.53	185
実施例 8	0.15 (0.44)	0.025 (0.30)	TMP:0.0018 (0.013)	2.23	53.02	135
比較例 1	0.15 (0.44)	0.05 (0.61)	TMP:0	1.12	-	212
比較例 2	0.24 (0.71)	0.025 (0.30)	TMP:0	3.57	-	142

10

20

【0089】

実施例 9 ~ 12 : P B S 樹脂の製造

(エステル化反応)

コンデンサ、窒素注入口及び攪拌器が装着された 500ml の 3 口丸底フラスコに、下記表 2 に表示された量の 1, 4 - ブタンジオール (B D O)、コハク酸 (S A)、グリセロール (G C)、テトラ - n - ブチルチタネート (T B T) 及び亜リン酸 (P P A) を投入して攪拌し、生分解性ポリエステル樹脂製造用組成物を製造した。前記生分解性ポリエステル樹脂製造用組成物を、下記表 3 に表示された温度まで昇温させ、窒素雰囲気下で、下記表 3 に表示された時間の間攪拌下で反応させた。

30

【0090】

(縮重合反応)

次に、前記 3 口丸底フラスコを、1 torr 以下の真空下で、下記表 3 に表示された温度まで昇温させた後、下記表 3 に表示された時間の間反応を進めた後、前記フラスコの内容物を吐出させた。結果として、ポリブチレンサクシネート (P B S) を得た。

40

【0091】

実施例 13 : P B S 樹脂の製造

亜リン酸 (P P A) の代わりに、亜リン酸トリフェニル (T P P i) を使用したという点を除いては、前記実施例 9 ~ 12 での P B S 合成方法と同一方法を使用して P B S を合成した。

【0092】

比較例 3 : P B S 樹脂の製造

亜リン酸 (P P A) を使用しなかったという点を除いては、前記実施例 9 ~ 12 での P B S 合成方法と同一方法を使用して P B S を合成した。

【0093】

50

比較例 4 : P B S 樹脂の製造

グリセロール (G C) の代わりに、リンゴ酸 (M A) を使用し、垂リン酸 (P P A) の代わりに、垂リン酸トリフェニル (T P P i) を使用したという点を除いては、前記実施例 9 ~ 1 2 での P B S 合成方法と同一方法を使用して P B S を合成した。

【 0 0 9 4 】

比較例 5 ~ 6 : P B S 樹脂の製造

下記表 2 に表示されているように、テトラ - n - ブチルチタネート (T B T) 及び垂リン酸 (P P A) の量を異にして投入したという点を除いては、実施例 9 ~ 1 2 での P B S 合成方法と同一方法を使用して P B S を合成した。

【 0 0 9 5 】

前記各実施例及び比較例で使用されたモノマー及び添加剤の量を、下記表 2 にそれぞれ示し、エステル化反応及び縮重合反応での条件を下記表 3 に示した。また、 P P A または T P P i 中のリン原子 (L) の含量に対する T B T 中のチタン原子 (T i) の含量比 (T i / L) を計算し、下記表 2 に示した。

【 0 0 9 6 】

【表 2】

	BDO (g(mol))	SA (g(mol))	GC または MA (g(mol))	TBT (g(mmol))	PPA または TPPI (g(mmol))	Ti/L
実施例 9	103.62 (1.15)	118.09 (1)	GC:0.3 (0.0033)	0.3 (0.88)	PPA:0.025 (0.3)	4.47
実施例 10	103.62 (1.15)	118.09 (1)	GC:0.15 (0.0016)	0.3 (0.88)	PPA:0.025 (0.3)	4.47
実施例 11	103.62 (1.15)	118.09 (1)	GC:0.15 (0.0016)	0.3 (0.88)	PPA:0.02 (0.24)	5.59
実施例 12	103.62 (1.15)	118.09 (1)	GC:0.15 (0.0016)	0.3 (0.88)	PPA:0.017 (0.21)	6.57
実施例 13	103.62 (1.15)	118.09 (1)	GC:0.15 (0.0016)	0.3 (0.88)	TPPI:0.1 (0.3)	4.23
比較例 3	103.62 (1.15)	118.09 (1)	GC:0.3 (0.0033)	0.3 (0.88)	-	-
比較例 4	103.62 (1.15)	118.09 (1)	MA:0.4 (0.0034)	0.23 (0.68)	TPPI:0.1 (0.3)	3.24
比較例 5	103.62 (1.15)	118.09 (1)	GC:0.15 (0.0016)	0.3 (0.88)	PPA:0.04 (0.48)	2.79
比較例 6	103.62 (1.15)	118.09 (1)	GC:0.15 (0.0016)	0.3 (0.88)	PPA:0.013 (0.16)	8.59

【 0 0 9 7 】

【表 3】

	エステル化 反応温度(°C)	エステル化 反応時間(分)	縮重合反応温度 (°C)	縮重合反応時間 (分)
実施例 9	200	90	240	180
実施例 10	200	70	240	270
実施例 11	200	80	240	270
実施例 12	200	80	240	240
実施例 13	200	80	240	300
比較例 3	200	90	240	120
比較例 4	200	70	240	180
比較例 5	200	80	240	480
比較例 6	200	80	240	160

10

【0098】

評価例 1：PBAT樹脂の特性評価

前記実施例 1～8、及び比較例 1, 2 で合成された PBAT 樹脂の重量平均分子量 (Mw)、色度、酸価、溶融指数変化及び引張強度低下率を、それぞれ下記のような方法で測定し、その結果を下記表 4 に示した。

20

【0099】

<重量平均分子量 (Mw) の測定>

前記各実施例及び比較例の PBAT 樹脂を、1 wt % 濃度でクロロホルムに溶解させて PBAT 樹脂溶液を得た後、前記 PBAT 樹脂溶液を、ゲル透過クロマトグラフィ (GPC) で分析し、重量平均分子量を測定した。そのとき、測定温度は 35 であり、流速は、1 ml / min であった。

【0100】

<色度測定>

(チップ製造)

前記各実施例及び比較例で製造された PBAT 樹脂を、二軸押出機 (Changsung P & R 社製、L / D : 36 / 1、直径 : 24.2 mm) を使用して、150 で溶融した後、射出機 (FANUC Co. Ltd, S-2000i50B) を使用して、それをペレット化してチップ (chip) を製造した。

30

【0101】

(色度測定)

前記チップを、それぞれガラス製セル (内部直径 10 mm、深さ 50 mm) に満たし、Konica Minolta 色差計を使用して、CIE - L * a * b * (CIE 1976) 表色系で L *、a * 及び b * を測定した。「L *」値、「a *」値及び「b *」値は、CIE - L * a * b * (CIE 1976) 表色系で表示される色調の指標である。「L *」値は、明るさを示し、その数値が大きいほど明るい。「a *」値は、赤色程度を示し、その数値が大きいほど赤色度が高い。「b *」値は、黄色程度を示し、その数値が大きいほど黄色度が高い。

40

【0102】

<酸価測定>

前記各実施例及び比較例で製造された各 PBAT 樹脂をジクロロメタンに溶解させた後で冷却させ、0.1 N KOH エチルアルコール溶液で滴定し、前記各 PBAT 樹脂の酸価を測定した。

【0103】

<溶融指数 (MI) 変化>

(加熱前の溶融指数測定)

50

前記各実施例及び比較例のPBA樹脂の溶融指数測定試験を、ASTM D 1238 によって、190 の温度、及び2.16 kgの荷重下で実施し、10分間オリフィス（半径：2 mm、長さ：8 mm）を通過して流れ出る前記各PBA樹脂の量（g）を測定して溶融指数（MI）として記録した。

【0104】

（加熱後溶融指数の測定）

100 の熱湯に、前記各実施例及び比較例で製造されたPBA樹脂のチップを入れ、その温度で4時間加熱した後、前記各PBA樹脂のチップを熱湯から取り出し、3時間乾燥させた後、加熱前溶融指数の測定方法と同一方法で、加熱後溶融指数を測定した。その後、溶融指数変化を下記数式1によって計算し、その結果を下記表4に示した。

10

[数1]

溶融指数変化 = 加熱後樹脂の溶融指数 - 加熱前樹脂の溶融指数

【0105】

<引張強度低下率>

（フィルム製造）

前記各実施例及び比較例で製造されたPBA樹脂のチップを4時間乾燥させた後、一軸ブローフィルム押出機（Daeryun機械、L/D：28：1、ダイ径：45 mm、バレル温度：190）を使用して、フィルムに成形した。結果として、30 μm厚のPBAフィルムを得た。

20

【0106】

（引張強度測定）

ASTM D 638を使用して、前記各フィルムの引張強度をそれぞれ測定した。

【0107】

（引張強度低下率）

温度及び相対湿度が、それぞれ40及び75%に維持される恒温恒湿気内に、前記各フィルムを4週間保管した後、ASTM D 638によって、2週間間隔で、前記各フィルムの垂直（MD）方向引張強度及び水平（TD）方向引張強度を、それぞれ2回測定した。その後、引張強度低下率を、下記数式2によって計算し、その結果を下記表4に示した。そのとき、引張強度低下率は、垂直（MD）方向引張強度低下率及び水平（TD）方向引張強度低下率の平均値である。

30

[数2]

引張強度低下率（%） = （初期引張強度 - 所定時間保管後の引張強度） / （初期引張強度） * 100

【0108】

【表 4】

	Mw (g/mol)	色度 (L*/b*)	酸価 (mgKOH /g)	溶融指数変 化	引張強度低下率 (%)	
					2週経 過	4週経 過
実施例 1	141,000	84.79/2.35	1.2	4.2	6	22
実施例 2	141,000	86.56/0.36	1.19	4.1	6	21
実施例 3	142,000	82.75/5.21	1.14	3.9	9	25
実施例 4	140,000	80.09/5.06	1.25	4.1	7	22
実施例 5	140,000	84.2/3.2	1.31	4.5	10	27
実施例 6	142,000	85.1/1.9	1.5	5.9	12	29
実施例 7	143,000	83.62/2.3	1.5	6.0	11	30
実施例 8	147,000	84.24/0.94	1.23	4.3	9	26
比較例 1	150,000	85.31/-1.37	3.2	9.5	24	41
比較例 2	145,000	80.59/11.56	0.97	3.2	5	14

10

【0109】

前記表 4 を参照すれば、実施例 1 ~ 8 の生分解性ポリエステル樹脂 (PBAT) は、比較例 1, 2 の生分解性ポリエステル樹脂 (PBAT) に比べ、低い黄色指数 (b*) 及び酸価を同時に有し、それによって、溶融指数変化が少なく、かつ引張強度低下率が低いということが分かった。一方、比較例 1 の生分解性ポリエステル樹脂 (PBAT) は、実施例 1 ~ 8 の生分解性ポリエステル樹脂 (PBAT) に比べ、黄色度は低い、酸価が高く、溶融指数変化及び引張強度低下率が多くて高いという短所がある。また、比較例 2 の生分解性ポリエステル樹脂 (PBAT) は、実施例 1 ~ 8 の生分解性ポリエステル樹脂 (PBAT) に比べ、酸価はるかに低く、溶融指数変化及び引張強度低下率が低い、黄色度が非常に高いという短所がある。

20

【0110】

評価例 2 : PBS 樹脂の特性評価

前記実施例 9 ~ 13、及び比較例 3 ~ 6 で合成された PBS 樹脂の重量平均分子量 (Mw)、色度、酸価、引張強度及び溶融指数変化を、評価例 1 と同一に評価し、前記溶融指数変化を利用して、下記のような方法で耐久性を評価し、その結果を下記表 5 に示した。

30

< 耐久性評価 >

耐久性は、溶融指数変化を、下記のような基準で判断して評価した。

：溶融指数変化が 10 以下である場合 (優秀)

：溶融指数変化が 10 を超えて 20 以下である場合 (良好)

x : 溶融指数変化が 20 超過である場合 (不良)

【0111】

【表 5】

	Mw (g/mol)	色度 (L*/b*)	酸価 (mgKOH/g)	引張強度 (Mpa)	溶融指数変 化	耐久性
実施例 9	214,120	88.62/4.3	1.51	48.5	7.0	◎
実施例 10	214,230	82/0.27	1.59	51.1	7.5	◎
実施例 11	224,580	83.11/1.64	1.2	51.4	6.7	◎
実施例 12	191,200	81.04/4.02	1.13	51.2	6.5	◎
実施例 13	207,510	80.8/0.89	1.39	50.5	6.7	◎
比較例 3	186,060	80.21/7.8	3.44	43.5	34.4	×
比較例 4	216,720	88.19/5.05	3	50.1	29	×
比較例 5	213,210	88.31/4.68	1.21	50.6	6.9	◎
比較例 6	211.138	80.13/8.23	2.1	44.1	19.8	○

10

【0112】

前記表 5 を参照すれば、実施例 9 ~ 13 の生分解性ポリエステル樹脂 (PBS) は、比較例 3, 4 及び 6 の生分解性ポリエステル樹脂 (PBS) に比べ、低い黄色指数 (b*) 及び酸価を有しながらも、引張強度及び耐久性にすぐれるということが分かった。一方、比較例 5 で製造された生分解性ポリエステル樹脂 (PBS) は、良好な物性を示すが、重合反応に相当な時間を要するために、生産性が低下するという短所がある。

20

【0113】


本発明は、実施例を参照して説明したが、それらは例示的なものに過ぎず、本技術分野の当業者であるならば、それらから多様な変形、及び均等な他の実施例が可能であるという点を理解するであろう。従って、本発明の真の技術的保護範囲は、特許請求の範囲の技術的思想によって定められるものである。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/012853

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08G 63/12(2006.01)i, C08G 63/82(2006.01)i, C08G 63/16(2006.01)i, C08L 67/02(2006.01)i</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 63/12; C08G 63/85; C08G 63/183; C08G 63/82; C08G 63/78; C08J 5/18; B32B 15/08; C08G 63/16; C08L 67/02 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: polyester, dicarboxylic acid, diol, catalyst, deactivating agent, branching agent, esterification, polycondensation		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2011-0007186 A (BASF SE) 21 January 2011 See claims 1-3 and 5; and paragraphs [0052], [0066], [0079], [0093], [0095], [0105], [0106] and [0112].	1-16
X	JP 2008-195845 A (TEIJIN FIBERS LTD) 28 August 2008 See claims 1-3; and paragraphs [0019] and, [0024]-[0033].	1-16
X	KR 10-2013-0078410 A (KOLON INDUSTRIES, INC.) 10 July 2013 See abstract; claims 1-3 and 6-12; paragraphs [0025]-[0043]; examples 1-5; and table 1.	1-16
X	JP 2008-255321 A (TORAY IND INC) 23 October 2008 See abstract; paragraphs [0014]-[0028], [0036]-[0039] and [0047]-[0049]; and claims 1-4.	1-16
A	JP 2003-127278 A (TEIJIN LTD) 08 May 2003 See the entire document.	1-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "J" 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 09 MARCH 2015 (09.03.2015)		Date of mailing of the international search report 10 MARCH 2015 (10.03.2015)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seousa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/012853

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0007186 A	21/01/2011	CN 102007160 A	06/04/2011
		CN 102007160 B	29/05/2013
		EP 2268704 A1	05/01/2011
		EP 2628758 A1	21/08/2013
		EP 2628758 B1	08/10/2014
		JP 2011-516708 A	26/05/2011
		US 2011-0034662 A1	10/02/2011
		WO 2009-127555 A1	22/10/2009
JP 2008-195845 A	28/08/2008	NONE	
KR 10-2013-0078410 A	10/07/2013	NONE	
JP 2008-255321 A	23/10/2008	NONE	
JP 2003-127278 A	08/05/2003	NONE	

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2014/012853
A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08G 63/12(2006.01)i, C08G 63/82(2006.01)i, C08G 63/16(2006.01)i, C08L 67/02(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08G 63/12; C08G 63/85; C08G 63/183; C08G 63/82; C08G 63/78; C08J 5/18; B32B 15/08; C08G 63/16; C08L 67/02 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: 폴리에스테르, 디카르복실산, 디올, 촉매, 탈활성화제, 분지제, 에스테르 화, 축중합		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2011-0007186 A (바스프 에스이) 2011.01.21 청구항 1-3 및 5; 및 단락 [0052], [0066], [0079], [0093], [0095], [0105], [0106] 및 [0112] 참조.	1-16
X	JP 2008-195845 A (TEIJIN FIBERS LTD) 2008.08.28 청구항 1-3; 및 단락 [0019] 및, [0024]-[0033] 참조.	1-16
X	KR 10-2013-0078410 A (코오롱인더스트리 주식회사) 2013.07.10 요약; 청구항 1-3 및 6-12; 단락 [0025]-[0043]; 실시예 1-5; 및 표 1 참조.	1-16
X	JP 2008-255321 A (TORAY IND INC) 2008.10.23 요약; 단락 [0014]-[0028], [0036]-[0039] 및 [0047]-[0049]; 및 청구항 1-4 참조.	1-16
A	JP 2003-127278 A (TEIJIN LTD) 2003.05.08 전체 문헌 참조.	1-16
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2015년 03월 09일 (09.03.2015)		국제조사보고서 발송일 2015년 03월 10일 (10.03.2015)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 ++82 42 472 7140		심사관 이동욱 전화번호 +82-42-481-8163

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2014/012853

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2011-0007186 A	2011/01/21	CN 102007160 A CN 102007160 B EP 2268704 A1 EP 2628758 A1 EP 2628758 B1 JP 2011-516708 A US 2011-0034662 A1 WO 2009-127555 A1	2011/04/06 2013/05/29 2011/01/05 2013/08/21 2014/10/08 2011/05/26 2011/02/10 2009/10/22
JP 2008-195845 A	2008/08/28	없음	
KR 10-2013-0078410 A	2013/07/10	없음	
JP 2008-255321 A	2008/10/23	없음	
JP 2003-127278 A	2003/05/08	없음	

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ

(74)代理人 100154922

弁理士 崔 允辰

(72)発明者 ジュン・リュム

大韓民国・ソウル・135-786・カンナム-グ・アプグジョン-ロ・151・115-1307

(72)発明者 ジョン・ピル・チュン

大韓民国・テジョン・305-728・ユソン-グ・ユソン-デロ・1741・108-1002

(72)発明者 ブム・ギョ・チャ

大韓民国・ソウル・151-836・グワナク-グ・グワナク-ロ・17-ギル・40・ルーム・307

Fターム(参考) 4J029 AA03 AB04 AB07 AC01 AC02 AC05 AD01 AD10 BA02 BA04
 BA05 BA07 BA08 BA10 BB04A BB05A BC05A BC06A CA02 CA03
 CA04 CA05 CA06 CA09 CB05A CB06A CC05A CC06A FC03 FC04
 FC05 FC08 FC16 FC17 FC35 FC36 FC43 GA13 GA14 GA17
 HA01 HB01 JA253 JA263 JB131 JB171 JC453 JC473 JC483 JC583
 JC751 JF033 JF131 JF141 JF181 JF321 JF371 JF541 KB02 KB04
 KB05 KH01
 4J200 AA03 AA10 BA19 BA20 EA04