

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2023년 2월 2일 (02.02.2023)



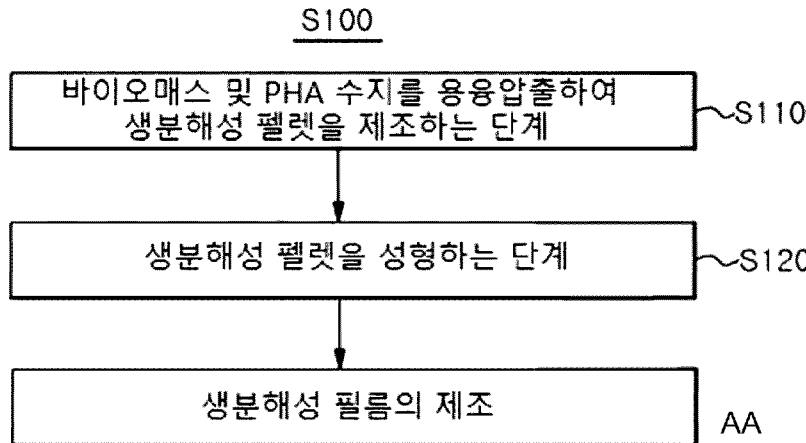
(10) 국제공개번호

WO 2023/008903 A1

- (51) 국제특허분류: *C08L 67/04* (2006.01) *B29C 48/08* (2019.01)
C08K 11/00 (2006.01) *A01G 13/02* (2006.01)
B29B 9/12 (2006.01) Seoul (KR). 박정일 (**PARK, Jeung Yil**); 04560 서울특별시 중구 동호로 330, Seoul (KR). 윤기철 (**YOON, Ki Chull**); 04560 서울특별시 중구 동호로 330, Seoul (KR).
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2022/011029
- (22) 국제출원일: 2022년 7월 27일 (27.07.2022)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2021-0101044 2021년 7월 30일 (30.07.2021) KR
- (71) 출원인: 씨제이제일제당(주) (**CJ CHEILJEDANG CORPORATION**) [KR/KR]; 04560 서울특별시 중구 동호로 330, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 정민호 (**JUNG, Minho**); 04560 서울특별시 중구 동호로 330, Seoul (KR). 여준석 (**YEO, Jun Seok**); 04560 서울특별시 중구 동호로 330, Seoul (KR). 문선주 (**MOON, Sun-Joo**); 04560 서울특별시 중구 동호로 330, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 제일특허법인(유) (**FIRSTLAW P.C.**); 06775 서울특별시 서초구 마방로 60, 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, 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, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유

(54) Title: BIODEGRADABLE RESIN COMPOSITION, AND BIODEGRADABLE FILM AND BIODEGRADABLE MULCHING FILM EACH USING SAME

(54) 발명의 명칭: 생분해성 수지 조성물, 및 이를 이용한 생분해성 필름 및 생분해성 멀칭 필름



S110 ... Step of melt-extruding biomass and PHA resin to prepare biodegradable pellets

S120 ... Step of molding biodegradable pellets

AA ... Manufacture of biodegradable film

(57) Abstract: An embodiment of the present invention provides a biodegradable resin composition containing biomass and a polyhydroxyalkanoate (PHA) resin, a biodegradable film and a mulching film formed using same, and a method for preparing same. A biodegradable resin composition according to an embodiment can enhance tensile strength, elongation, flexibility, and impact resistance of a film formed therefrom by containing the specific components, can be applied to various fields due to biodegradability thereof in both soil and the ocean, and can exert excellent characteristics when usefully applied to, especially, a mulching film.



WO 2023/008903 A1

럼 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 본 발명의 일 실시예는 바이오매스(biomass) 및 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 수지를 포함하는, 생분해성 수지 조성물, 이를 이용하여 형성된 생분해성 필름 및 멀칭 필름, 및 이의 제조방법을 제공한다. 일 실시예에 따른 생분해성 수지 조성물은 상기 특정 성분을 포함함으로써, 이로부터 형성된 필름의 인장강도, 연신율, 유연성, 및 내충격성을 향상시킬 수 있고, 토양 및 해양 모두에서 생분해가 가능하며, 다양한 분야에 적용될 수 있고, 특히 멀칭 필름으로서 유용하게 적용되어 우수한 특성을 발휘할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 생분해성 수지 조성물, 및 이를 이용한 생분해성 필름 및 생분해성 멀칭 필름

기술분야

[1] 본 발명은 생분해성 수지 조성물, 및 이를 이용한 생분해성 필름 및 생분해성 멀칭 필름에 관한 것이다.

[2]

배경기술

[3] 멀칭 필름은 농작물을 재배할 때 밭고랑과 같은 농작물 재배지의 표면을 덮어주는 필름으로서, 수분 증발 억제, 잡초 성장 억제, 및 토양 내 비료 성분 유실 억제 등 다양한 기능으로 사용량이 지속적으로 늘고 있으며, 농업 생산성 증대에 크게 기여하고 있다.

[4] 그러나, 이러한 멀칭 필름은 사용 후 수거나 재활용에 따른 어려움 때문에 토양에 방기된 채 농촌의 환경을 크게 오염시키는 요인으로 인식되어 왔다.

[5] 현재, 사용되고 있는 생분해성 멀칭 필름의 재료로는 폴리부틸렌아디페이트 테레프탈레이트(PBAT)와 같은 지방족 폴리에스터(Polyester) 계열이 많이 사용되고 있으며, 최근에는 다양한 생분해성 폴리에스터를 이용하여 필름의 기계적 강도, 가수분해 특성 등 생분해성 폴리에스터의 물성의 한계를 개선하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

[6] 그러나, 상기 PBAT는 우수한 기계적 물성, 성형성을 갖고 있지만 다른 생분해성 고분자 수지와 마찬가지로 원료가 고가이므로 그 용도 확대에 제한이 있다. 또한, PBAT는 화학적 가수 분해되어 쉽고 빠르게 분해가능 하나, 테레프탈레이트는 유해성 규제 물질로서, 토양오염 및 환경호르몬 발생에 우려가 있을 수 있다.

[7] 또한, PBAT 및 폴리락트산(PLA) 등의 생분해 소재를 활용한 생분해성 멀칭 필름이 개발되었다.

[8] 그러나, 작물의 재배기간을 고려한 생분해 속도 조절이 쉽지 않고, 강도 및 유연성이 낮아 쉽게 찢어지는 등 품질이 떨어지며, 가격이 비싸 널리 활용하는데에 어려움이 있다.

[9] 따라서, 토양오염 및 환경호르몬 발생의 문제를 최소화하면서, 생분해성은 물론, 강도 및 유연성 등의 기계적 물성이 우수한 생분해성 멀칭 필름의 개발이 시급한 실정이다.

[10] [선행기술문헌]

[11] [특허문헌]

[12] (특허문헌 1) 한국 등록특허 제1294346호

[13]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [14] 본 발명의 목적은 인장강도, 연신율, 유연성 및 내충격성의 기계적 물성을 향상시킬 수 있으면서 동시에 토양 및 해양 모두에서 생분해가 가능한 생분해성 수지 조성물을 제공하고자 한다.
- [15] 본 발명의 다른 목적은 상기 생분해성 수지 조성물로부터 형성되는 생분해성 필름 및 이의 제조 방법을 제공하고자 한다.
- [16] 본 발명의 다른 목적은 상기 생분해성 수지 조성물로부터 형성되고, 토양 및 해양 모두에서 생분해가 가능함은 물론, 적절한 상기 기계적 특성이 모두 우수하며, 토양 개량, 수분 증발 억제, 잡초 성장 억제 등 다양한 기능을 갖는, 생분해성 멀칭 필름을 제공하고자 한다.

[17]

과제 해결 수단

- [18] 본 발명은 바이오매스(biomass) 및 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 수지를 포함하는, 생분해성 수지 조성물을 제공한다.
- [19] 또한, 본 발명은 바이오매스 및 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 수지를 포함하는, 생분해성 필름을 제공한다.
- [20] 아울러, 본 발명은 1) 바이오매스 및 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 수지를 용융 압출하여 생분해성 펠렛을 제조하는 단계; 및 2) 상기 생분해성 펠렛을 성형하는 단계;를 포함하는, 생분해성 필름의 제조 방법을 제공한다.
- [21] 나아가, 본 발명은 생분해성 수지 조성물로부터 형성된 생분해성 멀칭 필름을 제공한다.

[22]

발명의 효과

- [23] 일 실시예에 따른 생분해성 수지 조성물은 바이오매스(biomass) 및 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 수지를 포함함으로써, 이로부터 형성된 필름의 인장강도, 연신율, 유연성 및 내충격성의 기계적 물성을 향상시킬 수 있고, 이를 이용한 필름 및 제품은 토양 및 해양 모두에서 생분해가 가능하여, 보다 다양한 분야에 적용되어 우수한 특성을 발휘할 수 있다.
- [24] 특히, 상기 바이오매스가 에폭시화 처리된 바이오매스를 포함하는 경우, 상용성을 더욱 개선할 수 있고, 생분해 속도를 더욱 향상시킬 수 있으며, 생분해성 필름 및 멀칭 필름의 원가 개선이 가능하다.
- [25] 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 생분해성 수지 조성물을 사용하여 토양 및 해양 모두에서 생분해가 가능하고, 동시에 열적 특성 및 기계적 특성이 향상된, 품질이 우수한 생분해성 필름 및 멀칭 필름을 제공할 수 있다.

[26]

도면의 간단한 설명

[27] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 생분해성 필름의 제조 공정 흐름도를 나타낸 것이다.

[28]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[29] 이하 본 발명에 대해 보다 구체적으로 설명한다.

[30] 구현에는 이하에서 개시된 내용에 한정되는 것이 아니라 발명의 요지가 변경되지 않는 한, 다양한 형태로 변형될 수 있다.

[31] 본 명세서에 있어서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한, 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[32] 또한, 본 명세서에 기재된 구성요소의 물성 값, 치수 등을 나타내는 모든 수치 범위는 특별한 기재가 없는 한 모든 경우에 "약"이라는 용어로 수식되는 것으로 이해하여야 한다.

[33] 본 명세서에서 제 1, 제 2 등의 용어는 다양한 구성요소를 설명하기 위해 사용되는 것이고, 상기 구성요소들은 상기 용어에 의해 한정되지 않는다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로 구별하는 목적으로만 사용된다.

[34]

[생분해성 수지 조성물]

[35] 본 발명의 일 실시예에 따른 생분해성 수지 조성물은 바이오매스(biomass) 및 폴리하이드록시알카노에이트(이하, PHA로 표기함) 수지를 포함한다.

[36] 상기 생분해성 수지 조성물은 바이오매스 및 PHA 수지를 포함함으로써, 인장강도, 연신율, 유연성 및 내충격성의 기계적 특성을 동시에 향상시킬 수 있고, 이로부터 형성된 생분해성 필름 및 멀칭 필름은 토양 및 해양 모두에서 생분해가 가능함은 물론, 강도 및 유연성이 뛰어나 쉽게 찢어지지 않아 우수한 품질 및 수명 특성을 발휘할 수 있다.

[37] 특히, 본 발명은 일 실시예에 따라, 상기 바이오매스를 사용함으로써 비용을 개선하고, 토양의 지력을 높이는 등 토양 개량 효과가 있으며, 상기 바이오매스 및 상기 PHA와의 상용성이 우수하여 가교 결합력이 좋아져 본 발명에서 목적하는 상기 효과를 효율적으로 달성할 수 있다는 데에 기술적 의의가 있다.

[38]

[39] 이하, 상기 생분해성 수지 조성물의 각 구성 성분을 구체적으로 설명한다.

[40]

[바이오매스(biomass)]

[41] 본 발명의 일 실시예에 따른 생분해성 수지 조성물은 바이오매스(biomass)를 포함한다.

[42] 상기 생분해성 수지 조성물이 바이오매스를 포함함으로써, 생분해성 향상은 물론, 토양 개량 역할도 가능하다. 즉, 상기 바이오매스는 생분해성이 우수하고,

미분해 시 파쇄가 용이하며, 비료를 개선하고, 토양의 지력을 높이는 등 토양 개량 효과가 있다.

[45] 본 발명의 일 실시예에 따라 사용 가능한 상기 바이오매스는 식물체 원천(Plant source)으로서, 다양한 범주의 식물체 유래 천연물을 포함할 수 있다.

[46] 상기 바이오매스는 초본계 유래 천연물 및 목본계 유래 천연물, 이들의 구성 성분인 리그닌, 셀룰로오스, 및 바이오 부산물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[47] 구체적으로, 상기 바이오매스는 벧짚, 보리짚, 밀짚, 왕겨, 옥수수 대와 잎, 대두줄기, 콩각지, 양파줄기, 고구마줄기, 솔잎 및 커피 찌꺼기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 초본계 유래 천연물을 포함할 수 있다.

[48] 상기 바이오매스는 포플러, 버드나무, 은단풍, 미루나무, 녹색 물푸레나무, 검정호두나무, 풍나무, 및 시카모어로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 침엽수, 활엽수의 목본계 유래 천연물을 포함할 수 있다.

[49] 또한, 상기 바이오매스는 커넵과 짚류 및 리시놀산 추출용 피마자 등의 산업작물; 옥수수 전분, 옥수수유, 대두유, 대두가루, 밀전물 및 기타 식물유 등의 농작물; 조류, 대형 해조류, 해초 및 해양 미생물 등의 수중 자원; 옥수수대, 밀짚, 및 벧짚 등의 농업작물 찌꺼기; 기타 농장이나 육류 가공 작업에서 생겨나는 쓰레기 및 에너지를 포함한 여러 원천을 포함할 수 있다.

[50] 또한, 상기 바이오매스는 상기 식물체 원천의 구성 성분을 포함할 수 있으며, 예를 들어, 리그닌, 셀룰로오스, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[51] 또한, 상기 바이오매스는 상기 식물체 원천의 바이오 부산물을 포함할 수 있으며, 예를 들어, 커피박, 대두피, 옥피, 및 옥수수대로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[52] 상기 바이오매스는 이의 표면에 작용기로서 수산기(OH기)를 포함할 수 있다.

[53] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 바이오매스는 에폭시화 처리된 표면 개질된 바이오매스를 포함할 수 있다.

[54] 상기 바이오매스는 에폭시화 처리에 의해 결합성이 증가하여 바이오매스의 분자량 또는 함량을 늘릴 수 있다.

[55] 상기 바이오매스는 에폭시화 처리된 수산기(OH기)를 포함하는 바이오매스를 포함할 수 있고, 이러한 바이오매스는 수산기(OH기)를 포함하는 상기 PHA 수지와 상용성이 우수하며, 서로 용이하게 혼합되면서 가교 결합이 이루어져 우수한 결합력을 가질 수 있다.

[56] 일반적으로, 에폭시화 처리되지 않은 바이오매스, 예를 들어 셀룰로오스(cellulose) 및 리그닌(lignin) 등은 수산기(OH기)를 포함하나, 열을 가할 때 용융이 어렵기 때문에 분산성이 떨어지고, 고체 상태로 존재하기 때문에, 이로 인해 PHA 수지와 혼합이 용이하지 않다. 이러한 문제로 인해, 바이오매스 함량을 증가시킬수록 필름의 물성이 감소하게 된다.

[57] 이에, 본 발명에서는 에폭시화 처리된 수산기(OH기)를 포함하는 바이오매스를

사용함으로써, 동일한 작용기(OH기)를 갖는 상기 PHA 수지와 상용성을 더욱 좋게 하여 상기 PHA 수지와 혼합을 용이하게 하고, 나아가 상기 PHA 수지와 함께 가고 결합되어 생분해성 필름의 물성을 더욱 향상시킬 수 있다는 것에 큰 의미가 있다.

- [58] 또한, 상기 에폭시화 처리된 바이오매스는 에폭시화 처리되지 않은 바이오매스(예컨대, 에폭시화 처리되지 않은 리그닌, 염산당화 리그닌, 에폭시화되지 않은 초본계 효소당화 리그닌)에 비해 필름 제조시 연신율(신율) 및 인장강도를 더욱 향상시킬 수 있다.
- [59] 상기 에폭시화 처리된 바이오매스는 에폭시 작용기를 상기 에폭시화 처리된 바이오매스의 수산기(OH기) 1 당량에 대하여 1 내지 20 몰, 또는 5 내지 10 몰을 포함할 수 있다.
- [60] 상기 에폭시화 처리는 후술하는 내용을 참조한다.
- [61] 상기 바이오매스는 상기 생분해성 수지 조성물 총 중량을 기준으로, 10 내지 50 중량%로 포함될 수 있다. 구체적으로, 상기 바이오매스의 함량은 상기 생분해성 수지 조성물 총 중량을 기준으로, 예를 들어 15 내지 50 중량%, 예를 들어 15 내지 45 중량%, 예를 들어 15 내지 40 중량%, 예를 들어 15 내지 35 중량%, 예를 들어 17 내지 50 중량%, 예를 들어 17 내지 45 중량%, 예를 들어 17 내지 40 중량%, 예를 들어 17 내지 35 중량%, 예를 들어 17 내지 30 중량%, 예를 들어 20 내지 50 중량%, 예를 들어 20 내지 45 중량%, 또는 예를 들어 20 내지 40 중량%일 수 있다.
- [62] 상기 바이오매스의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우, 생분해성이 더욱 향상되고 토양 개량 효과가 있으며, 상기 PHA 수지와 가교 결합력이 좋아져 본 발명에서 목적하는 효과를 효율적으로 달성할 수 있다.
- [63]
- [64] **폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 수지**
- [65] 본 발명의 일 실시예에 따른 생분해성 수지 조성물은 PHA 수지를 포함한다.
- [66] 상기 PHA 수지는 기존의 석유로부터 유래된 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(PBAT), 폴리부틸렌 숙시네이트(PBS), 폴리부틸렌 숙시네이트 테레프탈레이트(PBST), 폴리부틸렌 숙시네이트 아디페이트(PBSA)등과 같은 합성 고분자와 유사한 물성을 가지면서, 완전한 생분해성을 보이며, 생체 적합성 또한 우수하다.
- [67] 구체적으로, 상기 PHA 수지는 미생물 세포 내에 축적되는 열가소성의 천연 폴리에스터 고분자로서, 생분해성 소재로 퇴비화가 가능하고, 유독성 폐기물 발생도 없으면서 최종적으로 이산화탄소, 물, 유기 폐기물로 분해될 수 있다. 특히, 상기 PHA 수지는 토양 및 해양에서 생분해 될 수 있으므로, 상기 생분해성 수지 조성물이 PHA 수지를 포함하는 경우, 토양 및 해양 등 어떠한 환경 조건에서도 생분해 되어 환경 친화적인 특성을 갖는다. 따라서, 상기 PHA 수지를 포함하는 생분해성 수지 조성물을 이용하여 형성된 생분해성 필름은

- 다양한 분야에 활용될 수 있다.
- [68] 상기 PHA 수지는 살아있는 세포 내에 있는 하나 이상의 단량체 반복단위를 효소 촉매 중합함으로써 형성될 수 있다.
- [69] 상기 PHA 수지는 공중합 폴리하이드록시알카노에이트 수지(이하, PHA 공중합체로 표기함)일 수 있으며, 구체적으로, 중합체 사슬에 상이한 반복단위들이 불규칙하게(randomly) 분포되어 있는 2개 이상의 상이한 반복단위들을 함유하는 공중합체일 수 있다.
- [70] 상기 PHA에 혼입될 수 있는 반복단위의 예로는, 2-하이드록시부티레이트, 락트산, 글리콜산, 3-하이드록시부티레이트(이하, 3-HB로 표기함), 3-하이드록시프로피오네이트(이하, 3-HP로 표기함), 3-하이드록시발레레이트(이하, 3-HV로 표기함), 3-하이드록시헥사노에이트(이하, 3-HH로 표기함), 3-하이드록시헵타노에이트(이하, 3-HHep로 표기함), 3-하이드록시옥타노에이트(이하, 3-HO로 표기함), 3-하이드록시노나노에이트(이하, 3-HN으로 표기함), 3-하이드록시데카노에이트(이하, 3-HD로 표기함), 3-하이드록시도데카노에이트(이하, 3-HDd로 표기함), 4-하이드록시부티레이트(이하, 4-HB로 표기함), 4-하이드록시발레레이트(이하, 4-HV로 표기함), 5-하이드록시발레레이트(이하, 5-HV로 표기함) 및 6-하이드록시헥사노에이트(이하, 6-HH로 표기함)가 있을 수 있으며, 상기 PHA 수지는 이들로부터 선택된 1종 이상의 반복단위를 함유할 수 있다.
- [71] 구체적으로, 상기 PHA 수지는 3-HB, 4-HB, 3-HP, 3-HH, 3-HV, 4-HV, 5-HV 및 6-HH로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 반복단위를 포함할 수 있다.
- [72] 더욱 구체적으로, 상기 PHA 수지는 4-HB 반복단위를 포함할 수 있다. 즉, 상기 PHA 수지는 4-HB 반복단위를 포함하는 PHA 공중합체일 수 있다.
- [73] 또한, 상기 PHA 수지는 이성질체를 포함할 수 있다. 예컨대, 상기 PHA 수지는 구조 이성질체, 거울상 이성질체 또는 기하 이성질체를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 PHA 수지는 구조 이성질체를 포함할 수 있다.
- [74] 또한, 상기 PHA 수지는 4-HB 반복단위를 포함하면서, 상기 4-HB와 상이한 1개의 반복단위를 추가로 포함하거나, 서로 상이한 2개, 3개, 4개, 5개, 6개 또는 그 이상의 반복단위를 추가로 포함하는 PHA 공중합체일 수 있다.
- [75] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 PHA 수지는 3-HB, 3-HP, 3-HH, 3-HV, 4-HV, 5-HV 및 6-HH로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 반복단위, 및 4-HB 반복단위를 포함하는 공중합 폴리하이드록시알카노에이트 수지를 포함할 수 있다.
- [76] 구체적으로, 상기 PHA 공중합체는 4-HB 반복단위를 포함하면서, 3-HB 반복단위, 3-HP 반복단위, 3-HH 반복단위, 3-HV 반복단위, 4-HV 반복단위, 5-HV 반복단위 및 6-HH 반복단위로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 반복

단위를 추가로 포함할 수 있다. 더욱 구체적으로, 상기 PHA 수지는 3-HB 반복단위 및 4-HB 반복단위를 포함하는 공중합 폴리하이드록시알카노에이트 수지일 수 있다.

- [77] 예컨대, 상기 PHA 수지는 폴리 3-하이드록시부티레이트-co-4-하이드록시부티레이트(이하, 3HB-co-4HB로 표기함)일 수 있다.
- [78] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 PHA 공중합체 내에 상기 4-HB 반복단위의 함량을 조절하는 것이 중요하다.
- [79] 즉, 본 발명에서 목적하는 물성 특성을 구현하기 위해, 특히 토양 및 해양의 생분해성을 증진시키고, 열적 특성, 및 기계적 특성의 우수한 물성을 구현하기 위해 상기 PHA 공중합체 내에 상기 4-HB 반복단위의 함량이 중요할 수 있다.
- [80] 더욱 구체적으로, 상기 PHA 공중합체는 상기 PHA 공중합체 총 중량을 기준으로 4-HB 반복단위를 0.1 중량% 내지 60 중량%로 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 4-HB 반복단위의 함량은 상기 PHA 공중합체 총 중량을 기준으로 예를 들어, 0.1 내지 55 중량%, 0.5 내지 60 중량%, 0.5 내지 55 중량%, 1 중량% 내지 60 중량%, 1 중량% 내지 55 중량%, 1 중량% 내지 50 중량%, 2 중량% 내지 55 중량%, 3 중량% 내지 55 중량%, 3 중량% 내지 50 중량%, 5 중량% 내지 55 중량%, 5 중량% 내지 50 중량%, 10 중량% 내지 55 중량%, 10 중량% 내지 50 중량%, 1 중량% 내지 40 중량%, 1 중량% 내지 30 중량%, 1 중량% 내지 29 중량%, 1 중량% 내지 25 중량%, 1 중량% 내지 24 중량%, 2 중량% 내지 20 중량%, 2 중량% 내지 23 중량%, 3 중량% 내지 20 중량%, 3 중량% 내지 15 중량%, 4 중량% 내지 18 중량%, 5 중량% 내지 15 중량%, 8 중량% 내지 12 중량%, 9 중량% 내지 12 중량%, 15 중량% 내지 55 중량%, 15 중량% 내지 50 중량%, 20 중량% 내지 55 중량%, 20 중량% 내지 50 중량%, 25 중량% 내지 55 중량%, 25 중량% 내지 50 중량%, 35 중량% 내지 60 중량%, 40 중량% 내지 55 중량% 또는 45 중량% 내지 55 중량%일 수 있다.
- [81] 상기 4-HB 반복단위의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우, 토양 및 해양의 생분해성을 증진시키고, 재료의 열적 특성을 개선하고, 유연성 및 강도 등의 기계적 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [82] 또한, 상기 PHA 수지는 상기 4-HB 반복단위를 적어도 하나 이상 포함하고, 상기 4-HB 반복단위의 함량을 제어함으로써 상기 PHA 수지의 결정성을 조절할 수 있다. 즉, 상기 PHA 수지는 결정성이 조절된 PHA 공중합체일 수 있다.
- [83] 상기 결정성이 조절된 PHA 수지는 분자 구조상 비규칙성을 증가시킴으로써 결정성과 비정질성이 조절된 것일 수 있으며, 구체적으로는 단량체의 종류, 단량체의 비율 또는 이성질체의 종류 및/또는 함량을 조절한 것일 수 있다.
- [84] 상기 PHA 수지는 결정성이 서로 다른 2 종 이상의 PHA 수지를 조합하여 포함할 수 있다. 즉, 상기 PHA 수지는 결정성이 서로 다른 2 종 이상의 PHA 수지를 혼합하여 상기 특정 범위의 4-HB 반복단위의 함량을 갖도록 조절될 수

- 있다.
- [85] 예컨대, 상기 PHA 수지는 4-HB 반복단위의 함량이 서로 다른 제 1 PHA 수지와 제 2 PHA 수지의 혼합 수지를 포함하며, 상기 PHA 수지는 상기 PHA 수지 총 중량을 기준으로 4-HB 반복단위가 0.1 내지 60 중량%가 되도록 조절될 수 있다. 상기 제 1 PHA 수지와 제 2 PHA 수지의 구체적인 특징은 후술하는 내용을 참조할 수 있다.
- [86] 한편, 상기 PHA 공중합체는 예를 들어, 상기 PHA 공중합체 총 중량을 기준으로 3-HB 반복단위를 20 중량% 이상, 35 중량% 이상, 40 중량% 이상, 50 중량% 이상, 60 중량% 이상, 70 중량% 이상 또는 75 중량% 이상으로 포함할 수 있으며, 99 중량% 이하, 98 중량% 이하, 97 중량% 이하, 96 중량% 이하, 95 중량% 이하, 93 중량% 이하, 91 중량% 이하, 90 중량% 이하, 80 중량% 이하, 70 중량% 이하, 60 중량% 이하 또는 55 중량% 이하로 포함할 수 있다.
- [87] 한편, 상기 PHA 수지는, 유리전이 온도(T_g)가 예를 들면 -45°C 내지 80°C , -35°C 내지 80°C , -30°C 내지 80°C , -25°C 내지 75°C , -20°C 내지 70°C , -35°C 내지 5°C , -25°C 내지 5°C , -35°C 내지 0°C , -25°C 내지 0°C , -30°C 내지 -10°C , -35°C 내지 -15°C , -35°C 내지 -20°C , -20°C 내지 0°C , -15°C 내지 0°C , 또는 -15°C 내지 -5°C 일 수 있다.
- [88] 상기 PHA 수지는, 결정화 온도(T_c)가 예를 들어 측정되지 않을 수 있거나, 예를 들어 70°C 내지 120°C , 75°C 내지 120°C , 75°C 내지 115°C , 75°C 내지 110°C , 또는 90°C 내지 110°C 일 수 있다.
- [89] 상기 PHA 수지는, 용융 온도(T_m)가 예를 들면 측정되지 않을 수 있거나, 예를 들면 100°C 내지 170°C , 예를 들면 110°C 내지 150°C , 또는 예를 들면 120°C 내지 140°C 일 수 있다.
- [90] 상기 PHA 수지는, 중량평균 분자량(M_w)이 예를 들면 $10,000\text{ g/mol}$ 내지 $1,200,000\text{ g/mol}$ 일 수 있다. 예를 들어, 상기 PHA의 중량평균분자량은 $50,000\text{ g/mol}$ 내지 $1,200,000\text{ g/mol}$, $100,000\text{ g/mol}$ 내지 $1,200,000\text{ g/mol}$, $50,000\text{ g/mol}$ 내지 $1,000,000\text{ g/mol}$, $100,000\text{ g/mol}$ 내지 $1,000,000\text{ g/mol}$, $200,000\text{ g/mol}$ 내지 $1,200,000\text{ g/mol}$, $250,000\text{ g/mol}$ 내지 $1,150,000\text{ g/mol}$, $300,000\text{ g/mol}$ 내지 $1,100,000\text{ g/mol}$, $350,000\text{ g/mol}$ 내지 $1,000,000\text{ g/mol}$, $350,000\text{ g/mol}$ 내지 $950,000\text{ g/mol}$, $100,000\text{ g/mol}$ 내지 $900,000\text{ g/mol}$, $200,000\text{ g/mol}$ 내지 $800,000\text{ g/mol}$, $200,000\text{ g/mol}$ 내지 $700,000\text{ g/mol}$, $250,000\text{ g/mol}$ 내지 $650,000\text{ g/mol}$, $200,000\text{ g/mol}$ 내지 $400,000\text{ g/mol}$, $300,000\text{ g/mol}$ 내지 $800,000\text{ g/mol}$, $300,000\text{ g/mol}$ 내지 $600,000\text{ g/mol}$, $500,000\text{ g/mol}$ 내지 $1,200,000\text{ g/mol}$, $500,000\text{ g/mol}$ 내지 $1,000,000\text{ g/mol}$, $550,000\text{ g/mol}$ 내지 $1,050,000\text{ g/mol}$, $550,000\text{ g/mol}$ 내지 $900,000\text{ g/mol}$ 또는 $600,000\text{ g/mol}$ 내지 $900,000\text{ g/mol}$ 일 수 있다.
- [91] 상기 PHA 수지는 제 1 PHA 수지, 제 2 PHA 수지, 또는 제 1 PHA 수지 및 제 2 PHA 수지의 혼합 수지를 포함할 수 있다.
- [92] 상기 제 1 PHA 수지 및 상기 제 2 PHA 수지는 4-HB 반복단위의 함량, 유리전이

온도(Tg), 결정화 온도(Tc), 및 용융 온도(Tm)가 서로 다를 수 있다.

- [93] 구체적으로, 상기 제 1 PHA 수지는, 상기 4-HB 반복단위를, 상기 제 1 PHA 수지 총 중량을 기준으로 예를 들면 15 중량% 내지 60 중량%, 15 중량% 내지 55 중량%, 20 중량% 내지 55 중량%, 25 중량% 내지 55 중량%, 30 중량% 내지 55 중량%, 35 중량% 내지 55 중량%, 20 중량% 내지 50 중량%, 25 중량% 내지 50 중량%, 30 중량% 내지 50 중량%, 35 중량% 내지 50 중량%, 또는 20 중량% 내지 40 중량%로 포함할 수 있다.
- [94] 상기 제 1 PHA 수지는, 유리전이 온도(Tg)가 예를 들면 -45°C 내지 -10°C, -35°C 내지 -10°C, -35°C 내지 -15°C, -35°C 내지 -20°C, 또는 -30°C 내지 -20°C일 수 있다.
- [95] 상기 제 1 PHA 수지는, 결정화 온도(Tc)가 예를 들어 측정되지 않을 수 있거나, 예를 들어 60°C 내지 120°C, 60°C 내지 110°C, 70°C 내지 120°C, 또는 75°C 내지 115°C일 수 있다.
- [96] 상기 제 1 PHA 수지는, 용융 온도(Tm)가 예를 들면 측정되지 않을 수 있거나, 예를 들면 100°C 내지 170°C, 100°C 내지 160°C, 110°C 내지 160°C, 또는 120°C 내지 150°C일 수 있다.
- [97] 상기 제 1 PHA 수지는 중량평균 분자량(Mw)이 예를 들면 10,000 g/mol 내지 1,200,000 g/mol, 10,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol, 50,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol, 50,000 g/mol 내지 1,200,000 g/mol, 200,000 g/mol 내지 1,200,000 g/mol, 300,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol, 100,000 g/mol 내지 900,000 g/mol, 500,000 g/mol 내지 900,000 g/mol, 200,000 g/mol 내지 800,000 g/mol, 또는 200,000 g/mol 내지 400,000 g/mol일 수 있다.
- [98] 한편, 상기 제 2 PHA 수지는, 상기 4-HB 반복단위를, 상기 제 2 PHA 수지 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 30 중량%로 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 제 2 PHA 수지는 4-HB 반복단위를 예를 들면 0.1 중량% 내지 30 중량%, 0.5 중량% 내지 30 중량%, 1 중량% 내지 30 중량%, 3 중량% 내지 30 중량%, 1 중량% 내지 28 중량%, 1 중량% 내지 25 중량%, 1 중량% 내지 24 중량%, 1 중량% 내지 20 중량%, 1 중량% 내지 15 중량%, 2 중량% 내지 25 중량%, 3 중량% 내지 25 중량%, 3 중량% 내지 24 중량%, 5 중량% 내지 24 중량%, 5 중량% 내지 20 중량%, 5 중량% 초과 내지 20 중량% 미만, 7 중량% 내지 20 중량%, 10 중량% 내지 20 중량%, 15 중량% 내지 25 중량%, 또는 15 중량% 내지 24 중량%로 포함할 수 있다.
- [99] 상기 제 1 PHA 수지 및 상기 제 2 PHA 수지는 4-HB 반복단위의 함량이 서로 상이할 수 있다.
- [100] 상기 제 2 PHA 수지는, 유리전이 온도(Tg)가 예를 들면 -30°C 내지 80°C, 예를 들면 -30°C 내지 10°C 예를 들면 -25°C 내지 5°C, 예를 들면 -25°C 내지 0°C, 예를 들면 -20°C 내지 0°C, 또는 예를 들면 -15°C 내지 0°C일 수 있다.
- [101] 상기 제 1 PHA 수지의 유리전이 온도(Tg) 및 상기 제 2 PHA 수지의 유리전이 온도(Tg)가 서로 상이할 수 있다.

- [102] 상기 제 2 PHA 수지는, 결정화 온도(T_c)가 예를 들어 70°C 내지 120°C, 예를 들어 75°C 내지 115°C, 또는 80°C 내지 110°C이거나, 예를 들어 측정되지 않을 수 있다.
- [103] 상기 제 2 PHA 수지는, 용융 온도(T_m)가 예를 들면 100°C 내지 170°C, 예를 들면 105°C 내지 165°C, 예를 들면 110°C 내지 160°C, 예를 들면 100°C 내지 150°C, 예를 들면 115°C 내지 155°C, 예를 들면 120°C 내지 160°C, 또는 예를 들면 120°C 내지 150°C일 수 있다.
- [104] 상기 제 2 PHA 수지는 중량평균 분자량(M_w)이 10,000 g/mol 내지 1,200,000 g/mol, 50,000 g/mol 내지 1,100,000 g/mol, 100,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol, 300,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol, 100,000 g/mol 내지 900,000 g/mol, 200,000 g/mol 내지 800,000 g/mol, 200,000 g/mol 내지 600,000 g/mol, 200,000 g/mol 내지 400,000 g/mol, 또는 400,000 g/mol 내지 700,000 g/mol일 수 있다.
- [105] 구체적으로, 상기 제 1 PHA 수지는 -35°C 내지 -15°C의 유리전이 온도(T_g)를 갖고, 상기 제 2 PHA 수지는 -15°C 내지 0°C의 유리전이 온도(T_g), 80°C 내지 110°C의 결정화 온도(T_c), 및 120°C 내지 160°C의 용융 온도(T_m) 중에서 선택된 적어도 하나의 특성을 만족하고, 상기 제 1 PHA 수지의 유리전이 온도(T_g) 및 상기 제 2 PHA 수지의 유리전이 온도(T_g)가 서로 상이할 수 있다. 또한, 상기 제 1 PHA 수지는 결정화 온도(T_c) 및 용융 온도(T_m)가 측정되지 않을 수 있다.
- [106] 상기 제 1 PHA 수지 및 상기 제 2 PHA 수지가 각각 상기 범위의 4-HB 반복단위, 유리전이 온도(T_g), 결정화 온도(T_c), 및 용융 온도(T_m) 중 적어도 하나 이상을 만족하는 경우, 본 발명에서 목적하는 효과를 달성하는 데에 더욱 유리할 수 있다.
- [107] 또한, 상기 제 1 PHA 수지 및 상기 제 2 PHA 수지는 각각 결정화도(결정성)가 조절된 PHA 수지일 수 있다.
- [108] 예를 들어, 상기 제 1 PHA 수지는 비정형 PHA 수지(이하, aPHA 수지로 표기함)를 포함할 수 있고, 상기 제 2 PHA 수지는 반결정형 PHA 수지(이하, scPHA 수지로 표기함)를 포함할 수 있다.
- [109] 구체적으로, 상기 제 1 PHA 수지는 aPHA 수지이거나, aPHA 수지 및 scPHA 수지가 혼합된 수지일 수 있다.
- [110] 구체적으로, 상기 제 2 PHA 수지는 scPHA 수지이거나, aPHA 수지 및 scPHA 수지가 혼합된 수지일 수 있다.
- [111] 상기 aPHA 수지 및 scPHA 수지는 4-HB 반복단위의 함량, 유리전이 온도(T_g), 결정화 온도(T_c), 용융 온도(T_m) 등에 따라 구별될 수 있다.
- [112] 상기 aPHA 수지는 상기 PHA 수지 총 중량을 기준으로 4-HB 반복단위를 예를 들어 25 내지 50 중량% 포함할 수 있다.
- [113] 상기 aPHA 수지의 유리전이 온도(T_g)는 예를 들어 -35°C 내지 -20°C일 수 있다.
- [114] 상기 aPHA 수지의 결정화 온도(T_c)는 측정되지 않을 수 있다.

- [115] 상기 aPHA 수지의 용융 온도(T_m)는 측정되지 않을 수 있다.
- [116] 상기 scPHA 수지는 상기 PHA 수지 총 중량을 기준으로 4-HB 반복단위를 예를 들어 1 내지 25 중량% 미만으로 포함할 수 있다.
- [117] 상기 scPHA 수지의 유리전이 온도(T_g)는 -20°C 내지 0°C 일 수 있다.
- [118] 상기 scPHA 수지의 결정화 온도(T_c)는 75°C 내지 115°C 일 수 있다.
- [119] 상기 scPHA 수지의 용융 온도(T_m)는 예를 들어 110°C 내지 160°C 일 수 있다.
- [120] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 생분해성 수지 조성물 총 중량을 기준으로, 상기 PHA 수지를 5 중량% 이상, 8 중량% 이상, 10 중량% 이상, 12 중량% 이상, 14 중량% 이상, 15 중량% 이상, 16 중량% 이상, 또는 17 중량% 이상 포함할 수 있고, 80 중량% 이하, 70 중량% 이하, 60 중량% 이하, 50 중량% 이하, 또는 40 중량% 이하로 포함할 수 있다.
- [121] 구체적으로, 상기 생분해성 수지 조성물은 상기 생분해성 수지 조성물 총 중량을 기준으로, 상기 PHA 수지를 예를 들어 10 내지 80 중량%, 예를 들어 10 내지 70 중량%, 예를 들어 10 내지 60 중량%, 예를 들어 10 내지 50 중량%, 예를 들어 10 내지 40 중량%, 예를 들어 10 내지 30 중량%, 예를 들어 14 내지 80 중량%, 예를 들어 14 내지 70 중량%, 예를 들어 14 내지 60 중량%, 예를 들어 14 내지 50 중량%, 예를 들어 15 내지 80 중량%, 예를 들어 15 내지 70 중량%, 예를 들어 15 내지 60 중량%, 예를 들어 15 내지 50 중량%, 예를 들어 17 내지 80 중량%, 예를 들어 17 내지 50 중량%, 예를 들어 17 내지 30 중량%, 예를 들어 20 내지 80 중량%, 예를 들어 20 내지 75 중량%, 예를 들어 20 내지 70 중량%, 예를 들어 20 내지 60 중량%, 예를 들어 20 내지 40 중량%, 또는 예를 들어 40 내지 80 중량%로 포함할 수 있다.
- [122] 본 발명은 또 다른 실시예에 따라, 상기 생분해성 수지 조성물 총 중량을 기준으로, 제 1 PHA 수지를 예를 들어 5 내지 80 중량%, 예를 들어 10 내지 80 중량%, 예를 들어 20 내지 80 중량%, 예를 들어 20 내지 75 중량%, 예를 들어 20 내지 70 중량%, 예를 들어 20 내지 60 중량%, 예를 들어 20 내지 40 중량%, 예를 들어 10 내지 40 중량%, 예를 들어 5 내지 20 중량%, 또는 예를 들어 40 내지 80 중량%로 포함할 수 있다.
- [123] 본 발명은 또 다른 실시예에 따라, 상기 생분해성 수지 조성물 총 중량을 기준으로, 제 2 PHA 수지를 예를 들어 5 내지 80 중량%, 예를 들어 10 내지 80 중량%, 예를 들어 10 내지 60 중량%, 예를 들어 20 내지 80 중량%, 예를 들어 20 내지 75 중량%, 예를 들어 20 내지 70 중량%, 예를 들어 20 내지 60 중량%, 예를 들어 20 내지 40 중량%, 예를 들어 5 내지 20 중량%, 또는 예를 들어 40 내지 80 중량%로 포함할 수 있다.
- [124] 한편, 상기 PHA 수지가 제 1 PHA 수지를 포함하는 경우, 예를 들어 1 중량% 내지 95 중량% 포함할 수 있고, 상기 제 1 PHA 수지를 단독으로 사용하는 경우,

상기 생분해성 수지 조성물 총 중량을 기준으로, 상기 제 1 PHA 수지를 예를 들어 5 내지 80 중량%로 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 제 1 PHA 수지를 10 중량% 이상, 70 중량% 이하, 또는 40 중량% 이하로 포함할 수 있다.

- [125] 또한, 본 발명의 또 다른 실시예에 따라, 상기 PHA 수지가 제 1 PHA 수지 및 제 2 PHA 수지의 혼합 수지를 포함하는 경우, 상기 제 1 PHA 수지를 상기 생분해성 수지 조성물 총 중량을 기준으로, 예를 들어 1 내지 50 중량%, 예를 들어 5 내지 40 중량%, 5 내지 20 중량%, 10 중량% 내지 40 중량%, 또는 예를 들어 20 내지 40 중량%로 포함할 수 있다.
- [126] 상기 PHA 수지가 제 2 PHA 수지를 포함하는 경우, 상기 생분해성 수지 조성물 총 중량을 기준으로, 상기 제 2 PHA 수지를 예를 들어 1 중량% 내지 95 중량% 사용할 수 있고, 상기 제 2 PHA 수지를 단독으로 사용하는 경우, 상기 생분해성 수지 조성물 총 중량을 기준으로, 상기 제 2 PHA 수지를 50 중량% 이상, 55 중량% 이상, 60 중량% 이상, 65 중량% 이상, 또는 70 중량% 이상 포함할 수 있고, 95 중량% 이하, 90 중량% 이하, 85 중량% 이하, 또는 80 중량% 이하로 포함할 수 있다. 상기 제 2 PHA 수지를 단독으로 사용하는 경우, 상기 생분해성 수지 조성물 총 중량을 기준으로, 상기 제 2 PHA 수지를 예를 들어 50 내지 95 중량%로 포함할 수 있다.
- [127] 또 다른 일례로, 상기 제 2 PHA 수지를 상기 제 1 PHA 수지와 혼합하여 사용하는 경우, 상기 제 2 PHA 수지를 상기 생분해성 수지 조성물 총 중량을 기준으로, 예를 들어 5 내지 99 중량%, 예를 들어 20 내지 80 중량%, 예를 들어 30 내지 70 중량%, 또는 예를 들어 30 내지 50 중량%로 포함할 수 있다. 또한, 상기 제 2 PHA 수지를 5 중량% 내지 60 중량%, 5 내지 40 중량%, 40 중량% 내지 60 중량%, 5 내지 20 중량%, 또는 10 내지 40 중량% 포함할 수 있다.
- [128] 본 발명의 또 다른 실시예에 따라, 상기 PHA 수지가 제 1 PHA 수지 및 제 2 PHA 수지의 혼합 수지를 포함하는 경우, 상기 제 1 PHA 수지 : 상기 제 2 PHA 수지 중량비는 예를 들어 1 : 0.5 내지 3, 예를 들어 1 : 0.5 내지 2.5 또는 예를 들어 1 : 0.5 내지 2일 수 있다.
- [129] 본 발명의 또 다른 실시예에 따라, 상기 제 1 PHA 수지 : 상기 제 2 PHA 수지 : 상기 바이오매스의 중량비는 1 : 0.5 내지 9 : 1 내지 2일 수 있다.
- [130] 상기 PHA 수지 및 상기 바이오매스의 각 함량, 및 이들의 함량비를 상기 범위로 만족하는 경우, 열적 특성, 및 기계적 특성을 더욱 향상시킬 수 있고, 생분해성 필름 또는 멀칭 필름 제조 시, 성형성, 가공성, 및 생산성도 향상시킬 수 있다.
- [131]
- [132] **생분해성 수지**
- [133] 본 발명의 일 실시예에 따른 생분해성 수지 조성물은 이를 이용하여 제조된 생분해성 필름 또는 멀칭 필름의 용도에 적합한 기계적 물성을 확보하면서 동시에 생분해성을 부여하는 성분으로서, 지방족 폴리에스테르계 생분해성 수지, 및 지방족/방향족 코폴리에스테르계 생분해성 수지로 이루어진

군으로부터 선택된 1종 이상을 더 포함할 수 있다.

- [134] 구체적으로 상기 생분해성 수지는 통상적으로 사용되는 것이라면 그 종류가 크게 제한되지 않으며, 대표적인 생분해성 수지는 폴리부틸렌아디페이트 테레프탈레이트(PBAT), 폴리락트산(PLA), 폴리부틸렌숙시네이트(PBS), 폴리부틸렌아디페이트(PBA), 폴리부틸렌숙시네이트-아디페이트(PBSA), 폴리부틸렌숙시네이트-테레프탈레이트(PBST), 폴리히드록시부틸레이트-발레레이트(PHBV), 폴리카프로락톤(PCL), 폴리부틸렌 숙시네이트 아디페이트 테레프탈레이트(PBSAT) 및 열가소성 전분(TPS)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 생분해성 수지는 폴리부틸렌아디페이트 테레프탈레이트(PBAT), 폴리락트산(PLA), 폴리부틸렌숙시네이트(PBS), 및 열가소성 전분(TPS)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 더욱 구체적으로, 상기 생분해성 수지는 폴리부틸렌아디페이트 테레프탈레이트(PBAT) 및 폴리락트산(PLA)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 또한, 상기 생분해성 수지는 폴리부틸렌아디페이트 테레프탈레이트(PBAT)를 포함할 수 있다.
- [135] 상기 생분해성 수지는 상기 생분해성 수지 조성물 총 중량을 기준으로, 예를 들어 0.001 중량% 이상, 1 중량% 이상, 5 중량% 이상, 10 중량% 이상, 20 중량% 이상, 30 중량% 이상, 40 중량% 이상, 50 중량% 이상, 55 중량% 이상, 60 중량% 이상, 65 중량% 이상, 70 중량% 이상, 예를 들어 80 중량% 이하, 75 중량% 이하, 70 중량% 이하, 65 중량% 이하, 60 중량% 이하, 50 중량% 이하, 40 중량% 이하, 30 중량% 이하, 20 중량% 이하, 또는 10 중량% 이하일 수 있다.
- [136] 구체적으로, 상기 생분해성 수지 조성물이 상기 생분해성 수지를 더 포함하는 경우, 상기 PHA 수지 : 상기 생분해성 수지의 중량비는 1:0.1 내지 9, 1:0.5 내지 8, 1:0.5 내지 6, 1:0.5 내지 5, 1:1 내지 8, 1:1 내지 6, 1:1 내지 5, 또는 1:1 내지 4일 수 있다. 예를 들어, 상기 생분해성 조성물은 생분해성 수지로서 PBAT 수지를 더 포함할 수 있고, 상기 PHA 수지 및 상기 PBAT 수지를 1:0.1 내지 9, 1:0.5 내지 9, 1:0.7 내지 8, 1:0.8 내지 8, 1:1 내지 8, 1:1 내지 6, 1:1 내지 5, 또는 1:1 내지 4 중량비로 포함할 수 있다.
- [137] 상기 생분해성 수지 조성물이 상기 생분해성 수지를 상기 범위로 포함하는 경우, 생분해성 필름 또는 멀칭 필름의 용도에 적합하도록 기계적 물성을 용이하게 달성할 수 있으므로, 다양하게 활용될 수 있다는 이점이 있다. 예를 들어, 상기 생분해성 수지를 더 포함함으로써, 인장 강도 및 신장율을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [138]
- [139] **물성 개선제**
- [140] 본 발명의 일 실시예에 따른 생분해성 수지 조성물은 이를 이용하여 제조된 생분해성 필름 또는 멀칭 필름의 물성을 더욱 향상시키기 위해 물성 개선제를 더

포함할 수 있다.

- [141] 상기 물성 개선제는 다이아민계, 다이엑시드계, 및 이소시아네이트계로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [142] 상기 물성 개선제는 상기 에폭시화 처리된 바이오매스에 포함된 에폭시 작용기, 및/또는 상기 바이오매스 및/또는 상기 PHA 수지에 포함된 수산기(OH기)와 결합하여 물성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [143] 상기 물성 개선제는 상기 생분해성 수지 조성물 총 중량을 기준으로 0.001 중량% 내지 30 중량%로 포함될 수 있다. 상기 물성 개선제는 0.1 중량% 이상, 0.5 중량% 이상, 1 중량% 이상, 1.5 중량% 이상, 또는 2 중량% 이상일 수 있다. 상기 첨가제는 30 중량% 이하, 28 중량% 이하, 25 중량% 이하, 20 중량% 이하, 15 중량% 이하, 10 중량% 이하, 8 중량% 이하, 또는 5 중량% 이하일 수 있다.
- [144] 상기 물성 개선제는 상기 생분해성 수지 조성물의 사용 용도에 따라 다양하게 선택될 수 있으며, 상기 범위를 만족하는 경우 본 발명에서 목적하는 물성을 효과적으로 달성할 수 있다.
- [145]
- [146] **첨가제**
- [147] 상기 생분해성 수지 조성물은 안료, 색소 흡수제, 광흡수제, 산화방지제, 상용화제, 중량제, 기핵제, 용융강도 증강제, 및 슬립제로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [148] 상기 첨가제는 상기 생분해성 수지 조성물 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.
- [149] 상기 첨가제는 0.1 중량% 이상, 0.5 중량% 이상, 1 중량% 이상, 1.5 중량% 이상, 또는 2 중량% 이상일 수 있다. 상기 첨가제는 30 중량% 이하, 28 중량% 이하, 25 중량% 이하, 20 중량% 이하, 15 중량% 이하, 10 중량% 이하, 8 중량% 이하, 또는 5 중량% 이하일 수 있다.
- [150] 상기 안료는 카본블랙, 및 코발트그린으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 상기 안료는 상기 생분해성 수지 조성물 총 중량을 기준으로 0.01 내지 20 중량%, 0.01 내지 15 중량%, 0.01 내지 12 중량%, 0.01 내지 10 중량%, 0.01 내지 8 중량%, 0.01 내지 5 중량%, 예를 들어 0.2 내지 4.5 중량%, 예를 들어 0.2 내지 4 중량%, 또는 예를 들어 0.5 내지 3 중량%로 포함될 수 있다.
- [151] 상기 산화방지제는 오존이나 산소에 분해되는 것을 방지하거나 보관 시 산화를 방지하고, 필름의 물성 저하를 방지하기 위한 첨가제이다.
- [152] 상기 산화방지제는 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한, 통상적으로 사용되는 산화방지제를 사용할 수 있다.
- [153] 구체적으로, 상기 산화 방지제는 힌더드 페놀계 산화 방지제 및 포스파이트계(인계) 산화 방지제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [154] 상기 힌더드 페놀계 산화 방지제는 예를 들면,

4,4'-메틸렌-비스(2,6-디-*t*-부틸페놀),
 옥타데실-3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 펜타에리트리톨
 테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트],
 3,9-비스[2-[3-(3-*tert*-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시]-1,1-디메틸에
 틸]-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종
 이상을 포함할 수 있다.

- [155] 상기 포스파이트계(인계) 산화 방지제는 예를 들면,
 트리스-(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스파이트,
 비스-(2,4-디-*t*-부틸페닐)펜타에리트리톨-디포스파이트,
 비스-(2,6-디-*t*-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨-디포스파이트,
 디스테아릴-펜타에리트리톨-디포스파이트,
 [비스(2,4-디-*t*-부틸-5-메틸페녹시)포스피노]비페닐, 및
 N,N-비스[2-[[2,4,8,10-테트라키스(1,1-디메틸에틸)디벤
 조[d,f][1,3,2]디옥시포스페핀-6-일]옥시]-에틸]에탄아민으로 이루어진
 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [156] 상기 산화방지제는 상기 생분해성 수지 조성물 총 중량을 기준으로 0.01 내지
 20 중량%, 0.01 내지 15 중량%, 0.01 내지 12 중량%, 0.01 내지 10 중량%, 0.01
 내지 8 중량%, 0.01 내지 5 중량%, 예를 들어 0.2 내지 4.5 중량%, 예를 들어 0.2
 내지 4 중량%, 또는 예를 들어 0.5 내지 3 중량%로 포함될 수 있다.
- [157] 상기 산화방지제가 상기 함량 범위를 만족하는 경우, 필름의 물성을 향상시킬
 수 있고, 본 발명에서 목적하는 효과를 달성하는 데에 더욱 유리할 수 있다.
- [158] 상기 상용화제(*compatibilizer*)는 상기 바이오매스, 상기 PHA 수지, 및/또는 상기
 생분해성 고분자 수지의 이형성을 제거하여 상용성을 부여하기 위한
 첨가제이다.
- [159] 상기 상용화제는 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한, 통상적으로 사용되는
 상용화제를 사용할 수 있다.
- [160] 구체적으로, 상기 상용화제는 폴리비닐아세테이트(PVAc)계,
 이소시아네이트계, 폴리프로필렌카보네이트계, 글리시딜메타크릴레이트,
 에틸렌비닐알콜, 폴리 비닐알코올(PVA), 에틸렌비닐아세테이트, 및
 무수말레인산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [161] 상기 상용화제는 상기 생분해성 수지 조성물 총 중량을 기준으로 0.01 내지 20
 중량%, 0.01 내지 15 중량%, 0.01 내지 12 중량%, 0.01 내지 10 중량%, 0.01 내지 8
 중량%, 0.01 내지 5 중량%, 예를 들어 0.2 내지 4.5 중량%, 예를 들어 0.2 내지 4
 중량%, 또는 예를 들어 0.5 내지 3 중량%로 포함될 수 있다.
- [162] 상기 상용화제가 상기 함량 범위를 만족하는 경우, 사용되는 수지간의
 상용성을 증가시켜 필름의 물성을 향상시킬 수 있고, 본 발명에서 목적하는
 효과를 달성하는 데에 더욱 유리할 수 있다.
- [163] 상기 중량제는 무기물로서, 성형 과정에서 결정화 속도를 빠르게 하여

성형성을 증가시키고, 생분해성 수지의 사용으로 인해 원가 상승의 문제를 줄이기 위해 첨가되는 첨가제이다.

- [164] 상기 중량제는 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한, 통상적으로 사용되는 무기물을 사용할 수 있다.
- [165] 구체적으로, 상기 중량제는 탄산칼슘, 예컨대 경질 또는 중질 탄산칼슘, 실리카, 탈크, 카올린, 황산바륨, 클레이, 산화칼슘, 수산화마그네슘, 산화티탄, 카본블랙 및 유리섬유로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [166] 상기 중량제의 평균 입도가 $0.5\mu\text{m}$ 내지 $5\mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 중량제의 평균입도가 $0.5\mu\text{m}$ 미만이면 입자의 분산이 곤란해지며, $5\mu\text{m}$ 초과이면 입자의 크기가 지나치게 커져, 본 발명의 효과를 저해할 수 있다.
- [167] 상기 중량제는 상기 생분해성 수지 조성물 총 중량을 기준으로 0.01 내지 20 중량%, 0.01 내지 15 중량%, 0.01 내지 12 중량%, 0.01 내지 10 중량%, 0.01 내지 8 중량%, 0.01 내지 5 중량%, 예를 들어 0.2 내지 4.5 중량%, 예를 들어 0.2 내지 4 중량%, 또는 예를 들어 0.5 내지 3 중량%로 포함될 수 있다.
- [168] 상기 중량제가 상기 함량 범위를 만족하는 경우, 본 발명에서 목적하는 효과를 달성하는 데에 더욱 유리할 수 있다.
- [169] 상기 기핵제는 중합체 용융물이 냉각될 때 중합체의 결정화 형태를 보조하거나 변화시키고 결정화(고화) 속도를 향상시키기 위한 첨가제이다. 특히, 본 발명에서 사용되는 PHA 수지는 결정화 속도가 낮기 때문에, 후물후물해져 공정이 용이하지 않을 수 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해, 상기 기핵제를 사용하는 경우 결정화 속도를 향상시켜 가공, 성형성 및 생산성을 더욱 향상시킬 수 있고, 본 발명에서 목적하는 물성을 효율적으로 달성할 수 있다.
- [170] 상기 기핵제는 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한, 통상적으로 사용되는 기핵제를 사용할 수 있다.
- [171] 구체적으로, 상기 기핵제는 홑원소 물질(순물질), 복합 산화물을 포함하는 금속 화합물, 예를 들면, 카본블랙, 탄산칼슘, 합성규산 및 염, 실리카, 아연 화이트(zinc white), 점토, 고령토, 염기성 탄산마그네슘, 미카, 탈크, 석영분말, 규조암(diatomite), 백운석(dolomite) 분말, 산화티타늄, 산화아연, 산화안티몬, 황산바륨, 황산칼슘, 알루미늄, 규산칼슘, 유기인의 금속염 및 질화붕소; 금속 카복실레이트기를 가진 저분자 유기화합물, 예를 들면, 옥틸산, 툴루엔산, 헵탄산, 펠라르곤산(pelargonic acid), 라우르산, 미리스트산(myristic acid), 팔미틴산(palmitic acid), 스테아린산, 베헨산(behenic acid), 세로트산(cerotic acid), 몬타닌산(montanic acid), 멜리스산(melissic acid), 벤젠산, p-tert-부틸벤젠산, 테레프탈산, 테레프탈산 모노메틸 에스테르, 이소프탈산 및 이소프탈산 모노메틸 에스테르 각각의 금속염; 금속 카복실레이트기를 가진 중합체 유기화합물, 예를 들면, 폴리에틸렌의 산화반응에 의해 수득되는 카복실기-함유 폴리에틸렌, 폴리프로필렌의 산화반응에 의해 수득되는 카복실기-함유 폴리프로필렌, 아크릴산 또는 메타크릴산과 올레핀(예컨대, 에틸렌, 프로필렌 및

부텐-1)의 공중합체, 아크릴산 또는 메타크릴산과 스티렌의 공중합체, 올레핀과 말레산 무수물의 공중합체 및 스티렌과 말레산 무수물의 공중합체 각각의 금속염; 중합체 유기화합물, 예를 들면, 제3위치 탄소원자에 분기결합되며 5개 이상의 탄소원자를 갖는 알파-올레핀(예컨대, 3,3-디메틸부텐-1,3-메틸부텐-1,3-메틸펜텐-1,3-메틸헥센-1 및 3,5,5-트리메틸헥센-1), 비닐사이클로알칸의 중합체(예컨대, 비닐사이클로펜탄, 비닐사이클로헥산 및 비닐노르보난), 폴리알킬렌 글리콜(예컨대, 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜), 폴리(글리콜산), 셀룰로오스, 셀룰로오스에스테르 및 셀룰로오스에테르; 인산 또는 아인산 및 그의 금속염, 예를 들면, 디페닐 포스페이트, 디페닐 포스파이트(diphenyl phosphite), 비스(4-tert-부틸페닐)포스페이트의 금속염 및 메틸렌 비스-(2,4-tert-부틸페닐)포스페이트; 소르비톨 유도체, 예를 들면, 비스(p-메틸벤질리덴) 소르비톨 및 비스(p-에틸벤질리덴) 소르비톨; 및 무수 티오글리콜산, p-톨루엔술폰산 및 그의 금속염이다. 상기 기핵제들은 단독으로 또는 서로 조합되어 사용될 수 있다.

- [172] 상기 기핵제는 상기 생분해성 수지 조성물 총 중량을 기준으로 0.01 내지 20 중량%, 0.01 내지 15 중량%, 0.01 내지 12 중량%, 0.01 내지 10 중량%, 0.01 내지 8 중량%, 0.01 내지 5 중량%, 예를 들어 0.2 내지 4.5 중량%, 예를 들어 0.2 내지 4 중량%, 또는 예를 들어 0.5 내지 3 중량%로 포함될 수 있다.
- [173] 상기 기핵제가 상기 함량 범위를 만족하는 경우, 결정화 속도를 향상시켜 성형성을 좋게 하고, 예를 들어 펠렛 제조를 위한 커팅 시, 또는 제조 공정에 있어서 결정화속도를 향상시켜 생산성 및 가공성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [174] 상기 용융강도 증강제는 반응성의 용융 강도를 향상시키기 위한 첨가제이다.
- [175] 상기 용융강도 증강제는 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한, 통상적으로 사용되는 용융강도 증강제를 사용할 수 있다.
- [176] 구체적으로, 상기 용융강도 증강제는 폴리에스테르, 스티렌계 폴리머 (예컨대 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 및 폴리스티렌), 폴리실록산, 유기변성 실록산 폴리머, 폴리에스테르, 및 말레산 무수물 그래프팅된 에틸렌 프로필렌 디엔 모노머 (MAH-g-EPDM)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [177] 상기 용융강도 증강제는 상기 생분해성 수지 조성물 총 중량을 기준으로 0.01 내지 20 중량%, 0.01 내지 15 중량%, 0.01 내지 12 중량%, 0.01 내지 10 중량%, 0.01 내지 8 중량%, 0.01 내지 5 중량%, 예를 들어 0.2 내지 4.5 중량%, 예를 들어 0.2 내지 4 중량%, 또는 예를 들어 0.5 내지 3 중량%로 포함될 수 있다.
- [178] 상기 용융강도 증강제가 상기 함량 범위를 만족하는 경우, 본 발명에서 목적하는 효과를 달성하는 데에 더욱 유리할 수 있다.
- [179] 상기 슬립제는 압출 시 슬립성(미끄러움성)을 향상시키고, 필름 표면끼리 달라붙는 현상을 방지하기 위한 첨가제이다.
- [180] 상기 슬립제는 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한, 통상적으로 사용되는

슬립제를 사용할 수 있다. 예를 들면 상기 슬립제는 에루카미드(Erucamide), 올리아미드(Oliamide) 및 스테아라미드(Stearamide)에서 선택된 적어도 하나 이상을 사용할 수 있다.

- [181] 상기 슬립제는 상기 생분해성 수지 조성물 총 중량을 기준으로 0.01 내지 20 중량%, 0.01 내지 15 중량%, 0.01 내지 12 중량%, 0.01 내지 10 중량%, 0.01 내지 8 중량%, 0.01 내지 5 중량%, 예를 들어 0.2 내지 4.5 중량%, 예를 들어 0.2 내지 4 중량%, 또는 예를 들어 0.5 내지 3 중량%로 포함될 수 있다.
- [182] 상기 슬립제가 상기 함량 범위를 만족하는 경우, 가공성, 생산성 및 성형성을 더욱 향상시킬 수 있고, 본 발명에서 목적하는 효과를 달성하는 데에 더욱 유리할 수 있다.
- [183] 그밖에 첨가제로서, 상기 생분해성 수지 조성물은 가교제 및/또는 안정화제도 포함할 수 있다.
- [184] 상기 가교제는 PHA의 특성을 개질하고, 수지의 분자량을 증가시키기 위한 첨가제로서, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한, 통상적으로 사용되는 가교제를 사용할 수 있다.
- [185] 예를 들면 상기 가교제는 지방산 에스테르, 또는 에폭시기를 함유한(에폭시화) 천연유래 오일, 디알릴프탈레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 및 비스(2-메트아크릴옥시에틸)포스페이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [186] 상기 가교제는 상기 생분해성 수지 조성물 총 중량을 기준으로 0.01 내지 20 중량%, 0.01 내지 15 중량%, 0.01 내지 12 중량%, 0.01 내지 10 중량%, 0.01 내지 8 중량%, 0.01 내지 5 중량%, 예를 들어 0.2 내지 4.5 중량%, 예를 들어 0.2 내지 4 중량%, 또는 예를 들어 0.5 내지 3 중량%로 포함될 수 있다.
- [187] 상기 안정화제는 산화 및 열로부터 보호하고, 색상 변화를 방지하기 위한 첨가제이다. 상기 안정화제는 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한, 통상적으로 사용되는 안정화제를 사용할 수 있다.
- [188] 구체적으로, 상기 안정화제는 트리메틸포스페이트, 트리페닐포스페이트, 트리메틸포스핀, 인산 및 아인산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 일 수 있다.
- [189] 상기 안정화제는 상기 생분해성 수지 조성물 총 중량을 기준으로 0.01 내지 20 중량%, 0.01 내지 15 중량%, 0.01 내지 12 중량%, 0.01 내지 10 중량%, 0.01 내지 8 중량%, 0.01 내지 5 중량%, 예를 들어 0.2 내지 4.5 중량%, 예를 들어 0.2 내지 4 중량%, 또는 예를 들어 0.5 내지 3 중량%로 포함될 수 있다.
- [190]
- [191] **[생분해성 필름 및 이의 제조 방법]**
- [192] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 바이오매스 및

폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 수지를 포함하는, 생분해성 필름을 제공할 수 있다.

- [193] 상기 바이오매스 및 PHA 수지는 상술한 바와 같다.
- [194] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 생분해성 수지 조성물로부터 형성된 생분해성 필름을 제공한다.
- [195] 상기 바이오매스 및 상기 PHA 수지는 상술한 바와 같다.
- [196] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 1) 바이오매스 및 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 수지를 용융 압출하여 생분해성 펠릿을 제조하는 단계; 및 2) 상기 생분해성 펠릿을 성형하는 단계;를 포함하는, 생분해성 필름의 제조 방법을 제공한다.
- [197] 도 1을 참고하면, 상기 생분해성 필름의 제조 방법(S100)은 바이오매스 및 PHA 수지를 용융 압출하여 생분해성 펠릿을 얻는 단계(S110)를 포함한다.
- [198] 상기 바이오매스 및 상기 PHA 수지는 각각 상술한 바와 같다.
- [199] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 바이오매스는 에폭시화 처리된 바이오매스를 포함할 수 있다.
- [200] 상기 에폭시화 처리는 알칼리 용액에 상기 바이오매스를 에피할로하이드린과 중합하여 에폭시 중합된 바이오매스를 얻는 단계(단계 A); 및 상기 에폭시 중합된 바이오매스를 여과 및 건조하는 단계(단계 B)를 포함할 수 있다.
- [201] 상기 알칼리 용액은 수산화나트륨, 암모니아, 수산화리튬 및 수산화칼슘으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [202] 상기 알칼리 용액의 사용량은 반응 조성물 총 중량을 기준으로 1 내지 10 중량% 일 수 있다. 이때, 상기 반응 조성물은 알칼리 용액, 바이오매스 및 에피할로하이드린을 포함할 수 있다.
- [203] 상기 에피할로하이드린은 에피클로로하이드린(epichlorohydrin)을 포함할 수 있다.
- [204] 또한, 상기 에피할로하이드린의 사용량은 상기 바이오매스의 수산기(OH기) 1 당량에 대하여 예를 들어 1 내지 200 몰, 예를 들어 10 내지 200 몰, 또는 예를 들어 50 내지 200 몰을 사용할 수 있다.
- [205] 상기 중합은 예를 들어 25°C 내지 150°C, 또는 25°C 내지 100°C에서 수행될 수 있다.
- [206] 상기 건조는 25°C 내지 80°C에서 수행될 수 있다.
- [207] 한편, 상기 바이오매스 및 상기 PHA 수지는 각각 분말, 과립, 또는 펠릿의 형태일 수 있다. 구체적으로, 상기 바이오매스 및 상기 PHA 수지는 각각 펠릿의 형태일 수 있고, 이를 포함하는 상기 생분해성 수지 조성물도 펠릿 형태일 수 있다.
- [208] 즉, 본 발명에 따른 생분해성 수지 조성물은 생분해성 필름 또는 생분해성 멀칭 필름 제조 시, 마스터배치로 사용되는 점을 고려할 때, 펠릿 형태인 것이 바람직하다. 펠릿 형태의 생분해성 수지 조성물은 이를 구성하는 성분들을 혼합

- 및 용융하고, 이후 예컨대 이축압출기 등을 통해 압출하면서 압출물을 펠렛화함으로써 제조할 수 있다.
- [209] 상기 커팅 단계는 당업계에서 사용되는 펠렛 커팅기라면 제한 없이 사용하여 수행될 수 있으며, 펠렛은 다양한 형태를 가질 수 있다.
- [210] 또한, 상기 펠렛을 제조한 후 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 건조는 60°C 내지 100°C에서 2시간 내지 12시간 동안 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 건조는 65°C 내지 95°C, 70°C 내지 90°C, 또는 75°C 내지 85°C에서 3시간 내지 12시간, 또는 4시간 내지 10시간 동안 수행될 수 있다. 펠렛의 건조 공정 조건이 상기 범위를 만족함으로써, 품질을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [211] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 PHA 수지가 제 1 PHA 수지, 제 2 PHA 수지, 또는 상기 제 1 PHA 수지 및 상기 제 2 PHA 수지의 혼합수지를 포함할 수 있다.
- [212] 상기 제 1 PHA 수지 및 상기 제 2 PHA 수지의 종류 및 구체적인 특성은 상술한 바와 같다.
- [213] 또한, 목적하는 용도 및 물성 설계에 따라, 상기 바이오매스 및 상기 PHA 수지를 포함하는 생분해성 수지 조성물은 물성 개선제, 첨가제 및/또는 생분해성 수지를 더 포함할 수 있다.
- [214] 상기 물성 개선제, 상기 첨가제 및 상기 생분해성 수지는 상술한 바와 같다.
- [215] 한편, 상기 바이오매스 및 상기 PHA 수지를 용융 압출하여 생분해성 펠렛을 얻을 수 있다.
- [216] 본 발명의 일 실시예에 따라, PHA 수지로서 제 1 PHA 수지 및 제 2 PHA 수지의 혼합수지를 포함하는 경우, 상기 제 1 PHA 수지, 상기 제 2 PHA 수지 및 상기 바이오매스를 용융 압출하여 펠렛을 형성할 수 있다.
- [217] 본 발명의 또 다른 실시예에 따라, 상기 물성 개선제, 상기 첨가제 및 상기 생분해성 수지를 더 첨가하는 경우, 상기 PHA 수지(상기 제 1 PHA 수지 및 상기 제 2 PHA 수지), 상기 바이오매스, 상기 물성 개선제, 상기 첨가제, 및/또는 상기 생분해성 수지를 용융 압출하여 펠렛을 형성할 수 있다.
- [218] 상기 PHA 수지 및 상기 바이오매스의 용융 압출 온도는 각각 조절될 수 있다. 상기 용융 압출은 120°C 내지 200°C에서 수행될 수 있다.
- [219] 구체적으로, 상기 PHA 수지의 압출 온도와 상기 바이오매스의 압출 온도는 동일하거나 상이할 수 있다.
- [220] 상기 PHA 수지의 압출 온도는 예를 들어 120°C 내지 200°C, 예를 들어 120°C 내지 190°C, 예를 들어 130°C 내지 180°C, 예를 들어 140°C 내지 170°C에서 수행될 수 있다.
- [221] 상기 바이오매스의 압출 온도는 예를 들어 120°C 내지 200°C, 예를 들어 120°C 내지 190°C, 예를 들어 130°C 내지 180°C, 예를 들어 140°C 내지 170°C에서 수행될 수 있다.
- [222] 또한, 상기 용융 압출 후, 열처리(열고정) 및/또는 건조 단계를 더 포함할 수

있다. 이들의 공정 조건은 본 발명에서 목적하는 효과를 저해하지 않는 한, 본 분야에 사용되는 공정 조건을 이용할 수 있다.

- [223] 도 1을 다시 참고하면, 상기 생분해성 필름의 제조 방법(S100)은 상기 생분해성 펠렛을 성형하는 단계(S120)를 포함한다.
- [224] 상기 성형은 상기 생분해성 펠렛을 원하는 형상으로 가공한 후 냉각시켜, 상기 형상이 굳어지도록 하고 결정화를 유도할 수 있다. 이러한 형상으로는, 섬유, 필라멘트, 필름, 시트, 로드(rod), 또는 기타 형상이 포함되되, 이에 한정되지는 않는다. 이러한 성형은 압출 성형, 사출 성형, 압축 성형, 압공 성형, 블로잉 또는 블로우 성형(예컨대, 블로운 필름, 발포체의 블로잉), 캘린더링, 회전성형, 주조(예컨대, 주조 시트, 주조 필름) 또는 열 성형(thermoforming)과 같이 당해 기술분야에 공지된 임의의 방법을 이용하여 수행될 수 있다.
- [225] 예를 들어, 상기 압출 성형 조건은 생분해성 필름의 용도에 따라 다양할 수 있으며, 상기 압출은 통상적으로 사용되는 공정에 의해 수행될 수 있다. 예를 들어 2축 압출기를 이용하여 100°C 내지 180°C에서 압출 성형을 수행할 수 있다.
- [226] 예를 들어, 상기 성형은 블로우 성형을 포함할 수 있다.
- [227] 상기 블로우 성형 조건은 생분해성 필름의 용도에 따라 다양할 수 있으며, 상기 블로우 성형은 통상적으로 사용되는 공정에 의해 수행될 수 있다. 예를 들어 상기 생분해성 수지 펠렛을 블로운 필름 압출기(Blown Film Extrusion)를 이용하여 100°C 내지 180°C에서 블로우 성형을 수행할 수 있다.
- [228] 상기 생분해성 필름은 기계적 물성이 우수하고, 특히 강도 및 유연성이 우수하며, 토양 및 해양에 대한 생분해도가 90% 이상임을 특징으로 한다.
- [229] 상기 생분해도는 동일 기간에 표준물질(예컨대, 셀룰로오스) 대비 분해된 비율을 나타낸 것으로서, 대한민국 환경부에서는 생분해도가 표준물질 대비 90% 이상일 때 생분해성 물질로 규정하고 있다.
- [230]
- [231] **[생분해성 필름의 물성]**
- [232] 본 발명의 일 실시예에 따르는 생분해성 필름은 미생물, 수분, 산소, 빛, 열 중 어느 하나에 의하여 생분해가 가능하며, 기계적 물성이 우수하다.
- [233] 구체적으로, 상기 생분해성 필름은 인장강도가 예컨대 5 내지 50 Mpa, 10 내지 45 Mpa, 예컨대 10 내지 40 Mpa, 예컨대 15 내지 40 Mpa, 또는 15 내지 35 Mpa일 수 있다.
- [234] 또한, 상기 생분해성 필름의 인장강도는 상기 생분해성 필름의 종방향(MD) 및 횡방향(TD)에 따라 동일하거나 다를 수 있다.
- [235] 예를 들어, 상기 생분해성 필름의 종방향(MD)의 인장강도는 예컨대 5 내지 50 Mpa, 10 내지 45 Mpa, 예컨대 10 내지 40 Mpa, 예컨대 15 내지 40 Mpa, 또는 15 내지 35 Mpa일 수 있다.
- [236] 상기 생분해성 필름의 횡방향(TD)의 인장강도는 예컨대 5 내지 50 Mpa, 10 내지 45 Mpa, 예컨대 10 내지 40 Mpa, 예컨대 15 내지 35 Mpa, 또는 15 내지 30

Mpa일 수 있다.

- [237] 상기 인장강도는 상기 생분해성 필름을 길이 100 mm 및 폭 15 mm로 절단한 후, ASTM D 882에 따라 인스트론(INSTRON)사의 만능시험기(4206-001, 제조사: UTM)을 이용하여 척간 간격이 50 mm가 되도록 장착하고 인장속도 200 mm/min의 속도로 25°C의 상온에서 실험한 후, 설비에 내장된 프로그램으로 인장강도를 측정하였다. 상기 인장강도가 상기 범위를 만족하는 경우, 상기 생분해성 필름의 생산성, 가공성 및 성형성을 동시에 향상시킬 수 있다.
- [238] 또한, 상기 생분해성 필름은 연신율(신율)이 예컨대 50% 내지 900%, 예컨대 100% 내지 900%, 예컨대 100% 내지 800%, 예컨대 100% 내지 700%, 예컨대 100% 내지 600%, 예컨대 100% 내지 500%, 예컨대 120% 내지 450%, 또는 예컨대 150% 내지 450%일 수 있다.
- [239] 또한, 상기 생분해성 필름의 연신율은 상기 생분해성 필름의 종방향(MD) 및 횡방향(TD)에 따라 동일하거나 다를 수 있다.
- [240] 예를 들어, 상기 생분해성 필름의 종방향(MD)의 연신율은 예컨대 50% 내지 900%, 예컨대 100% 내지 900%, 예컨대 100% 내지 800%, 예컨대 100% 내지 700%, 예컨대 100% 내지 600%, 예컨대 100% 내지 400%, 예컨대 100% 내지 350%, 예컨대 120% 내지 320%, 예컨대 120% 내지 300%, 또는 예컨대 120% 내지 250%일 수 있다.
- [241] 상기 생분해성 필름의 횡방향(TD)의 연신율은 예컨대 50% 내지 900%, 예컨대 100% 내지 900%, 예컨대 100% 내지 800%, 예컨대 100% 내지 700%, 예컨대 100% 내지 600%, 예컨대 100% 내지 500%, 예컨대 150% 내지 450%, 예컨대 200% 내지 450%, 또는 예컨대 250% 내지 450%일 수 있다. 상기 연신율이 상기 범위를 만족하는 경우 필름의 유연성 측면에서 유리할 수 있다.
- [242] 상기 연신율은 상기 생분해성 필름을 가로 4 cm 및 세로 1 cm로 절단하고, 인스트론(INSTRON)사의 만능시험기(4206-001, 제조사: UTM)을 이용하여 50 mm/min의 속도에서 파단 직전의 최대 변형량을 측정한 후, 최초 길이 대비 최대 변형량의 비율을 연신율로 계산하였다.
- [243] 한편, 상기 생분해성 필름은 스트레인-스트레스 곡선상에서 인장 모듈러스가 예컨대 50 내지 400 Mpa, 예컨대 80 내지 350 Mpa, 예컨대 100 내지 350 Mpa, 또는 100 내지 300 Mpa일 수 있다. 상기 인장 모듈러스가 상기 범위를 만족하는 경우 필름의 유연성 측면에서 유리할 수 있다.
- [244] 또한, 상기 생분해성 필름의 인장 모듈러스는 상기 생분해성 필름의 종방향(MD) 및 횡방향(TD)에 따라 동일하거나 다를 수 있다.
- [245] 예를 들어, 상기 생분해성 필름의 종방향(MD)의 인장 모듈러스는 예컨대 100 내지 400 Mpa, 150 내지 350 Mpa, 예컨대 180 내지 320 Mpa, 또는 예컨대 200 내지 300 Mpa일 수 있다.
- [246] 상기 생분해성 필름의 횡방향(TD)의 인장 모듈러스는 예컨대 50 내지 300 Mpa, 80 내지 300 Mpa, 예컨대 100 내지 300 Mpa, 예컨대 100 내지 250 Mpa, 또는 100

내지 200 Mpa일 수 있다.

- [247] 상기 인장 모듈러스는 상기 생분해성 필름을 길이 100 mm 및 폭 15 mm로 절단한 후, ASTM D 882에 따라 인스트론(INSTRON)사의 만능시험기(4206-001, 제조사: UTM)을 이용하여 척간 간격이 50 mm가 되도록 장착하고 인장속도 200 mm/min의 속도로 25°C의 상온에서 실험한 후, 설비에 내장된 프로그램으로 인장 모듈러스를 측정하였다. 상기 인장 모듈러스가 상기 범위를 만족하는 경우, 상기 생분해성 필름의 생산성, 가공성 및 성형성을 동시에 향상시킬 수 있다.
- [248] 나아가, 상기 생분해성 필름은 토양 및 해양에 대한 생분해도가 90% 이상임을 특징으로 한다. 생분해도는 동일 기간에 표준물질(예컨대, 셀룰로오스) 대비 분해된 비율을 나타낸 것으로서, 대한민국 환경부에서는 생분해도가 표준물질 대비 90% 이상일 때 생분해성 물질로 규정하고 있다.
- [249]
- [250] **[생분해성 멀칭 필름 및 이의 제조방법]**
- [251] 본 발명은 일 실시예에 따라, 생분해성 수지 조성물로부터 형성된 생분해성 멀칭 필름을 제공한다.
- [252] 구체적으로, 상기 멀칭 필름은 바이오매스(biomass) 및 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 수지를 포함하는, 생분해성 수지 조성물로부터 형성될 수 있다.
- [253] 구체적으로, 상기 멀칭 필름은 바이오매스 및 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 수지를 용융 압출하여 생분해성 펠렛을 제조하는 단계; 및 상기 생분해성 펠렛을 성형하는 단계;를 포함하여 제조될 수 있다.
- [254] 상기 성형은 압출 성형, 사출 성형, 압축 성형, 압공 성형, 블로잉 또는 블로우 성형(예컨대, 블로운 필름, 발포체의 블로잉), 캘린더링, 회전성형, 주조(예컨대, 주조 시트, 주조 필름) 또는 열 성형(thermoforming)과 같이 당해 기술분야에 공지된 임의의 방법을 이용하여 수행될 수 있다. 구체적으로 상기 성형은 예를 들어 100°C 내지 180°C에서 압출 성형, 또는 블로우 성형을 포함할 수 있다.
- [255] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 생분해성 수지 조성물을 사용함으로써, 토양 및 해양 모두에서 생분해가 가능하고, 동시에 적절한 강도를 유지하면서 유연성이 뛰어나며 품질이 우수한 생분해성 필름 및 멀칭 필름을 제공할 수 있다.
- [256] 상기 멀칭 필름의 물성은 상기 생분해성 필름에서 언급한 물성 범위와 유사 또는 동일한 범위일 수 있다.
- [257] 특히, 상기 멀칭 필름은 상기 생분해성 수지 조성물을 사용함으로써, 자외선 차단에 효과가 있어서, 자외선으로부터 쉽게 노화되는 것을 방지하여 수명 특성을 개선할 수 있다.
- [258] 또한, 상기 멀칭 필름은 수분 증발 억제, 잡초 성장 억제, 토양내 비료 성분 유실 억제, 향온 및 향습 기능, 보온 등의 우수한 효과를 가질 수 있다.

[259]

발명의 실시를 위한 형태

[260] 이하 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예들은 본 발명을 예시하는 것일 뿐이며, 본 발명의 범위가 이들로 한정되지는 않는다.

[261]

[262] <실시예>

[263] 실시예 1

[264] 하기 표 1과 같이 폴리부틸렌아디페이트 테레프탈레이트(PBAT) 수지(제조사: Ankor bioplastics), PHA 수지(3-HB-co-4-HB, aPHA)(제조사: CJ), 및 커피박(커피 찌꺼기)(제조사: CJ) 및 다이옥시드계 첨가제를 용융 압출하여 생분해성 펠렛을 얻었다.

[265] 상기 용융 압출은 약 160°C에서 수행하고, 이를 약 30°C로 냉각한 후, 펠렛 커팅기로 커팅하여 펠렛을 제조하였다.

[266] 상기 펠렛을 약 80°C에서 4 시간 동안 건조한 후, 약 150°C에서 블로우 성형하여 생분해성 필름을 제조하였다.

[267]

[268] 실시예 2

[269] 하기 표 1과 같이 실시예 1의 커피박 대신 에폭시화 처리된 커피박을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 생분해성 필름을 제조하였다.

[270] 상기 에폭시화 처리된 커피박은 알칼리 용액인 NaOH 2%에 상기 바이오매스인 커피박(커피찌꺼기)을 에피클로로하이드린과 약 80°C에서 약 5 시간 동안 중합하여 에폭시 중합된 커피박을 얻었다.

[271] 상기 에폭시 중합된 커피박을 필터를 이용하여 여과하고, 약 50°C에서 5 시간 동안 건조하여 얻었다.

[272]

[273] 실시예 3 및 4

[274] 하기 표 1과 같이 생분해성 필름의 조성비를 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법으로 생분해성 필름을 제조하였다.

[275]

[276] 실시예 5 및 6

[277] 하기 표 1과 같이 에폭시화 처리된 커피박 대신 에폭시화 처리된 대두피를 사용하고 생분해성 필름의 조성비를 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법으로 생분해성 필름을 제조하였다.

[278]

[279] 실시예 7 및 8

[280] 하기 표 1과 같이 에폭시화 처리된 커피박 대신 에폭시화 처리된 옥수수대를 사용하고 생분해성 필름의 조성비를 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2와

동일한 방법으로 생분해성 필름을 제조하였다.

[281]

[282] **실시예 9 및 10**

[283] 하기 표 1과 같이 에폭시화 처리된 커피박 대신 에폭시화 처리된 셀룰로오스를 사용하고 생분해성 필름의 조성비를 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법으로 생분해성 필름을 제조하였다.

[284]

[285] **실시예 11**

[286] 하기 표 1과 같이 커피박 대신 리기닌을 사용하고, 생분해성 필름의 조성비를 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 생분해성 필름을 제조하였다.

[287]

[288] **실시예 12**

[289] 하기 표 1과 같이 리기닌 대신 에폭시화 처리된 리기닌을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 11과 동일한 방법으로 생분해성 필름을 제조하였다.

[290]

[291] **비교예 1**

[292] 하기 표 1과 같이 생분해성 필름이 PHA 및 바이오매스를 포함하지 않고, PBAT 수지 및 열가소성 전분(TPS)만을 포함한 것을 제외하고는 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 생분해성 필름을 제조하였다.

[293]

[294] **비교예 2**

[295] 하기 표 1과 같이 생분해성 필름이 PHA 수지를 포함하지 않고 PBAT 수지 및 커피박만을 포함한 것을 제외하고는 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 생분해성 필름을 제조하였다.

[296]

[297] **비교예 3**

[298] 하기 표 1과 같이 커피박 대신 에폭시화 처리된 커피박을 사용한 것을 제외하고는, 비교예 2와 동일한 방법으로 생분해성 필름을 제조하였다.

[299]

[300] **실험예**

[301] **실험예 1: 인장강도**

[302] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 생분해성 필름을 길이 100 mm 및 폭 15 mm로 절단한 후, ASTM D 882에 따라 인스트론(INSTRON)사의 만능시험기(4206-001, 제조사: UTM)을 이용하여 척간 간격이 50 mm가 되도록 장착하고 인장속도 200 mm/min의 속도로 25°C의 상온에서 실험한 후, 설비에 내장된 프로그램으로 인장강도를 측정하였다.

[303]

[304] 실험예 2: 연신율(신율)

[305] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 생분해성 필름을 가로 4 cm 및 세로 1 cm로 절단하고, 인스트론(INSTRON)사의 만능시험기(4206-001, 제조사: UTM)을 이용하여 50 mm/min의 속도에서 파단 직전의 최대 변형량을 측정 한 후, 최초 길이 대비 최대 변형량의 비율을 연신율로 계산하였다.

[306]

[307] 상기 실시예 및 비교예에서 얻은 생분해성 필름의 인장강도, 및 연신율을 하기 표 1에 정리하였다:

[308] [표1]

	조성비	인장강도 (Mpa)	연신율 (%)
실시예 1	PBAT:PHA:커피박 67:17:17	13.16	56.92
실시예 2	PBAT:PHA:커피박(에폭시화 처리) 67:17:17	15.61	277.60
실시예 3	PBAT:PHA:커피박(에폭시화 처리) 57:14:29	16.84	103.39
실시예 4	PBAT:PHA:커피박(에폭시화 처리) 75:8:17	24.57	438.86
실시예 5	PBAT:PHA:대두피(에폭시화 처리) 67:17:17	7.80	141.27
실시예 6	PBAT:PHA:대두피(에폭시화 처리) 57:14:29	7.57	54.69
실시예 7	PBAT:PHA:옥수수대(에폭시화 처리) 67:17:17	8.48	169.40
실시예 8	PBAT:PHA:옥수수대(에폭시화 처리) 57:14:29	8.41	50.48
실시예 9	PBAT:PHA:셀룰로오스(에폭시화 처리) 67:17:17	23.79	530.94
실시예 10	PBAT:PHA:셀룰로오스(에폭시화 처리) 57:14:29	18.50	400.05
실시예 11	PBAT:PHA:리기닌 57:14:29	13.84	610.86
실시예 12	PBAT:PHA:리기닌(에폭시화 처리) 57:14:29	17.33	778.00
비교예 1	PBAT:TPS 75~80:20~25	20.00	380.00
비교예 2	PBAT:PHA:커피박 83:0:17	40.40	82.51
비교예 3	PBAT:PHA:커피박(에폭시화 처리) 83:0:17	8.68	100.82

[309] 상기 표 1에서 볼 수 있듯이, 실시예 1 내지 12의 생분해성 필름은 비교예 1 내지 3의 생분해성 필름에 비해 인장강도 및 연신율이 현저히 우수하였다. 나아가, 실시예 1 내지 12의 생분해성 필름은 토양 및 해양에서 모두 생분해성을 나타내었다.

[310] 구체적으로, 실시예 1 내지 12의 생분해성 필름은 PHA 수지 및 커피박, 대두피, 옥수수대, 셀룰로오스, 또는 리기닌의 바이오매스를 포함함으로써, 인장강도가 약 7.57 내지 약 24.57 Mpa 이고, 연신율이 약 50.48 내지 778.00%로 적절한 강도를 유지하면서 우수한 유연성을 나타내었다. 또한, 실시예 대부분의 생분해성 필름은 연신율이 100% 내지 900%의 범위로 연신율이 매우 우수함을 알 수 있다.

[311] 반면, 비교예 1의 필름은 바이오매스 및 PHA 수지를 포함하지 않고, PBAT 수지와 TPS만을 포함한 필름으로서, 인장강도 및 연신율은 우수하나 토양 및 해양에서 생분해성이 실시예 1 내지 12의 생분해성 필름에 비해 현저히

안 좋거나 생분되는 데에 오랜 시간을 필요로 할 것으로 예측된다.

[312] 또한, 비교예 2와 3의 필름은 PHA 수지를 포함하지 않고, PBAT 수지 및 커피박을 포함하는 필름으로서, PHA 수지 및 커피박을 포함하는 실시예 3 및 4의 생분해성 필름보다 인장강도 및 연신율이 현저히 감소함을 확인할 수 있었다. 또한, 비교예 2와 3의 필름은 PHA 수지를 포함하지 않으므로 실시예 1 내지 12의 생분해성 필름에 비해 현저히 안 좋거나 생분되는 데에 오랜 시간을 필요로 할 것으로 예측된다.

[313] 한편, 바이오매스의 에폭시화 처리 유무에 따라 인장강도 및 연신율이 달라짐을 확인하였다.

[314] 구체적으로, 실시예 2의 생분해성 필름은 실시예 1의 생분해성 필름과 동일한 조성비를 갖더라도, 에폭시화 처리된 바이오매스를 사용함으로써 인장강도가 약 15.61 Mpa 이고, 연신율이 약 277.60%으로, 인장강도가 약 13.16 Mpa 이고, 연신율이 약 56.92%인 실시예 1의 생분해성 필름에 비해 인장강도 및 연신율이 현저히 상승함을 알 수 있다.

[315] 따라서, 상기 생분해성 필름이 PHA 수지 및 에폭시화 처리된 바이오매스를 포함하는 경우, 적절한 인장강도를 유지하면서 연신율을 향상시킬 수 있고, 토양 및 해양 모두에서 생분해가 가능하여 우수한 필름을 구현할 수 있음을 확인할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 바이오매스(biomass) 및 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 수지를 포함하는, 생분해성 수지 조성물.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 수지는
3-하이드록시부티레이트(3-HB), 3-하이드록시프로피오네이트(3-HP),
3-하이드록시발레레이트(3-HV), 3-하이드록시헥사노에이트(3-HH),
4-하이드록시발레레이트(4-HV), 5-하이드록시발레레이트(5-HV) 및
6-하이드록시헥사노에이트(6-HH)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종
이상의 반복단위, 및 4-하이드록시부티레이트(4-HB) 반복단위를
포함하는 공중합 폴리하이드록시알카노에이트 수지인, 생분해성 수지
조성물.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 수지는 제 1 PHA 수지 및 제 2
PHA 수지를 포함하고,
상기 제 1 PHA 수지는 4-하이드록시부티레이트(4-HB) 반복단위를 상기
제 1 PHA 수지 총 중량을 기준으로 15 중량% 내지 60 중량%로 포함하며,
상기 제 2 PHA 수지는 4-하이드록시부티레이트(4-HB) 반복단위를 상기
제 2 PHA 수지 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 이상 내지 30 중량%으로
포함하고,
상기 제 1 PHA 수지의 4-HB 반복단위의 함량 및 상기 제 2 PHA 수지의
4-HB 반복단위의 함량이 서로 상이한, 생분해성 수지 조성물.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 바이오매스는 에폭시화 처리된 수산기(OH기)를 포함하는, 생분해성
수지 조성물.
- [청구항 5] 제 4 항에 있어서,
상기 바이오매스는 초본계 유래 천연물, 목본계 유래 천연물, 리그닌,
셀룰로오스, 및 바이오 부산물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을
포함하는, 생분해성 수지 조성물.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,
상기 생분해성 수지 조성물 총 중량을 기준으로,
상기 바이오매스를 10 내지 50 중량% 포함하고,
상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 수지를 10 내지 80 중량%
포함하는, 생분해성 수지 조성물.
- [청구항 7] 제 3 항에 있어서,
상기 생분해성 수지 조성물 총 중량을 기준으로,
상기 제 1 PHA 수지를 5 중량% 내지 80 중량% 포함하고,

- 상기 제 2 PHA 수지를 5 중량% 내지 80 중량% 포함하는, 생분해성 수지 조성물.
- [청구항 8] 제 3 항에 있어서,
상기 제 1 PHA 수지 : 상기 제 2 PHA 수지 : 상기 바이오매스의 중량비는 1 : 0.5 내지 9 : 1 내지 2인, 생분해성 수지 조성물.
- [청구항 9] 제 3 항에 있어서,
상기 제 1 PHA 수지는 -45°C 내지 -10°C의 유리전이 온도(Tg)를 갖고,
상기 제 2 PHA 수지는 -30°C 내지 80°C의 유리전이 온도(Tg), 70°C 내지 120°C의 결정화 온도(Tc), 및 100°C 내지 170°C의 용융 온도(Tm) 중에서 선택된 적어도 하나의 특성을 만족하고,
상기 제 1 PHA 수지의 유리전이 온도(Tg) 및 상기 제 2 PHA 수지의 유리전이 온도(Tg)가 서로 상이한, 생분해성 수지 조성물.
- [청구항 10] 제 1 항에 있어서,
상기 생분해성 수지 조성물은 폴리부틸렌아디페이트 테레프탈레이트(PBAT), 폴리락트산(PLA), 폴리부틸렌숙시네이트(PBS), 폴리부틸렌아디페이트(PBA), 폴리부틸렌숙시네이트-아디페이트(PBSA), 폴리부틸렌숙시네이트-테레프탈레이트(PBST), 폴리히드록시부틸레이트-발레레이트(PHBV), 폴리카프로락톤(PCL), 폴리부틸렌 숙시네이트 아디페이트 테레프탈레이트(PBSAT) 및 열가소성 전분(TPS)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 추가로 포함하는, 생분해성 수지 조성물.
- [청구항 11] 제 1 항에 있어서,
상기 생분해성 수지 조성물은 물성 개선제를 더 포함하고,
상기 물성 개선제는 다이아민계, 다이엑시드계, 및 이소시아네이트계로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는, 생분해성 수지 조성물.
- [청구항 12] 제 1 항에 있어서,
상기 생분해성 수지 조성물이 안료, 색소 흡수제, 광흡수제, 산화방지제, 상용화제, 중량제, 기핵제, 용융강도 증강제, 및 슬립제로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 첨가제를 더 포함하는, 생분해성 수지 조성물.
- [청구항 13] 바이오매스 및 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 수지를 포함하는, 생분해성 필름.
- [청구항 14] 제 13 항에 있어서,
ASTM D 882에 의거하여, 만능시험기(UTM)를 이용하여 측정된 인장강도가 5 내지 50 MPa이고, 연신율이 50% 내지 900%인, 생분해성 필름.
- [청구항 15] 1) 바이오매스 및 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 수지를 용융

압출하여 생분해성 펠릿을 제조하는 단계; 및
 2) 상기 생분해성 펠릿을 성형하는 단계;를 포함하는,
 생분해성 필름의 제조 방법.

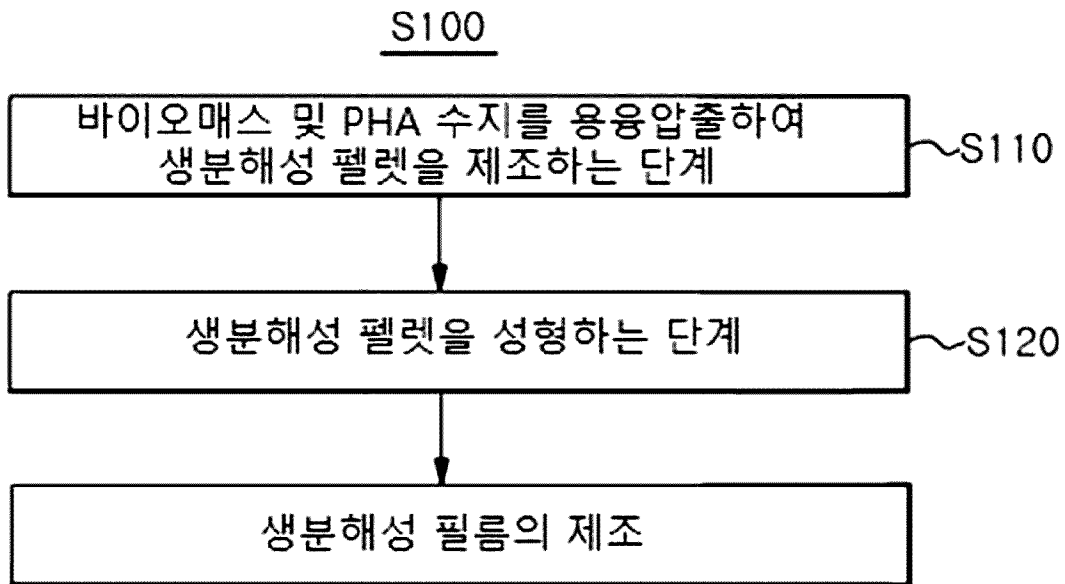
[청구항 16] 제 15 항에 있어서,
 상기 바이오매스는 에폭시화 처리된 바이오매스를 포함하고,
 상기 에폭시화 처리는 알칼리 용액에 상기 바이오매스를
 에피할로하이드린과 중합하여 에폭시 중합된 바이오매스를 얻는 단계;
 및
 상기 에폭시 중합된 바이오매스를 여과 및 건조하는 단계를 포함하는,
 생분해성 필름의 제조 방법.

[청구항 17] 제 15 항에 있어서,
 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 수지는 제 1 PHA 수지 및 제 2
 PHA 수지를 포함하고,
 상기 제 1 PHA 수지는 4-하이드록시부티레이트(4-HB) 반복단위를 상기
 제 1 PHA 수지 총 중량을 기준으로 15 중량% 내지 60 중량%로 포함하며,
 상기 제 2 PHA 수지는 4-하이드록시부티레이트(4-HB) 반복단위를 상기
 제 2 PHA 수지 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 이상 내지 30 중량%으로
 포함하고,
 상기 제 1 PHA 수지의 4-HB 반복단위의 함량 및 상기 제 2 PHA 수지의
 4-HB 반복단위의 함량이 서로 상이한, 생분해성 필름의 제조 방법.

[청구항 18] 제 15 항에 있어서,
 상기 용융 압출은 120°C 내지 200°C에서 수행되고,
 상기 성형은 100°C 내지 180°C에서 압출 성형 또는 블로우 성형이
 수행되는, 생분해성 필름의 제조 방법.

[청구항 19] 제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항의 생분해성 수지 조성물로부터
 형성된, 생분해성 멀칭 필름.

[도1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/011029

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C08L 67/04(2006.01)i; C08K 11/00(2006.01)i; B29B 9/12(2006.01)i; B29C 48/08(2019.01)i; A01G 13/02(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L 67/04(2006.01); B01J 20/22(2006.01); B01J 20/30(2006.01); C08K 5/00(2006.01); C08K 5/10(2006.01); C08L 1/02(2006.01); C08L 67/02(2006.01); C12N 1/21(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: 바이오 매스(biomass), 폴리하이드록시알카노에이트(PHA), 생분해성 (biodegradable), 수지(resin, polymer), 필름(film)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-002174 A (TORAY IND. INC.) 06 January 2005 (2005-01-06) See claims 1-3; and paragraphs [0019]-[0077] and [0115]-[0139].	1-2,4-6,10-16,19
Y		3,7-9,17-18
Y	WO 2015-146194 A1 (KANEKA CORPORATION) 01 October 2015 (2015-10-01) See claim 1; and paragraphs [0030]-[0068] and [0116].	3,7-9,17-18
A	KR 10-2016-0091777 A (CHUNGBUK NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 03 August 2016 (2016-08-03) See entire document.	1-19
A	JP 2009-527592 A (PHB INDUSTRIAL S.A.) 30 July 2009 (2009-07-30) See entire document.	1-19
<input checked="" 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 "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 01 November 2022		Date of mailing of the international search report 01 November 2022
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/011029

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2003-0038964 A (UNID CO., LTD.) 17 May 2003 (2003-05-17) See entire document.	1-19
<hr/>		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/011029

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2005-002174	A	06 January 2005	JP	4792690	B2	12 October 2011
WO	2015-146194	A1	01 October 2015	EP	3124544	A1	01 February 2017
				US	2017-0198136	A1	13 July 2017
				WO	2015-146194	A1	13 April 2017
KR	10-2016-0091777	A	03 August 2016	KR	10-1764692	B1	14 August 2017
JP	2009-527592	A	30 July 2009	AU	2007-218990	A1	30 August 2007
				US	2010-0048767	A1	25 February 2010
				WO	2007-095707	A1	30 August 2007
KR	10-2003-0038964	A	17 May 2003	KR	10-0451005	B1	02 October 2004

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08L 67/04(2006.01)i; C08K 11/00(2006.01)i; B29B 9/12(2006.01)i; B29C 48/08(2019.01)i; A01G 13/02(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08L 67/04(2006.01); B01J 20/22(2006.01); B01J 20/30(2006.01); C08K 5/00(2006.01); C08K 5/10(2006.01); C08L 1/02(2006.01); C08L 67/02(2006.01); C12N 1/21(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: 바이오 매스(biomass), 폴리하이드록시알카노에이트(PHA), 생분해성 (biodegradable), 수지(resin, polymer), 필름(film)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2005-002174 A (TORAY IND. INC.) 2005.01.06 청구항 1-3; 단락 [0019]-[0077], [0115]-[0139]	1-2,4-6,10-16,19
Y		3,7-9,17-18
Y	WO 2015-146194 A1 (KANEKA CORPORATION) 2015.10.01 청구항 1; 단락 [0030]-[0068], [0116]	3,7-9,17-18
A	KR 10-2016-0091777 A (충북대학교 산학협력단) 2016.08.03 전체 문헌	1-19
A	JP 2009-527592 A (PHB INDUSTRIAL S.A.) 2009.07.30 전체 문헌	1-19
A	KR 10-2003-0038964 A (주식회사유니트) 2003.05.17 전체 문헌	1-19
<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 "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	
2022년11월01일(01.11.2022)	2022년11월01일(01.11.2022)	
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	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2005-002174 A	2005/01/06	JP 4792690 B2	2011/10/12
WO 2015-146194 A1	2015/10/01	EP 3124544 A1	2017/02/01
		US 2017-0198136 A1	2017/07/13
		WO 2015-146194 A1	2017/04/13
KR 10-2016-0091777 A	2016/08/03	KR 10-1764692 B1	2017/08/14
JP 2009-527592 A	2009/07/30	AU 2007-218990 A1	2007/08/30
		US 2010-0048767 A1	2010/02/25
		WO 2007-095707 A1	2007/08/30
KR 10-2003-0038964 A	2003/05/17	KR 10-0451005 B1	2004/10/02