(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015 년 4 월 30 일 (30.04.2015)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2015/060689 A1

(51) 국제특허분류:
C08L 67/04 (2006.01) *C08G 63/08* (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01) *C08G 69/44* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2014/010076

(22) 국제출원일: 2014 년 10 월 24 일 (24.10.2014)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2013-0128001 2013 년 10 월 25 일 (25.10.2013) KR

(71) 출원인: **에스케이케미칼주식회사 (SK CHEMICALS CO., LTD.)** [KR/KR]; 463-400 경기도 성남시 분당구 판교로 310, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: **정재일 (CHUNG, Jae-il)**; 463-910 경기도 성남시 분당구 백현로 206, 407 동 1405 호, Gyeonggi-do (KR). **유영만 (YOO, Young-Man)**; 152-744 서울시 구로구 중앙로 12 길 7, 101 동 503 호, Seoul (KR). **이계윤 (LEE, Kye Yune)**; 440-725 경기도 수원시 장안구 하률로 30 번길 22, 102 동 701 호, Gyeonggi-do (KR). **전성완 (JEON, Sung-wan)**; 465-710 경기도 하남시 대청로 119, 113 동 1101 호, Gyeonggi-do (KR). **김민영 (KIM, Min-young)**; 156-080 서울시 동작구 동작대로 43 길 31, 302 호, Seoul (KR).

(74) 대리인: **제일특허법인 (FIRSTLAW P.C.)**; 137-739 서울시 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, 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, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

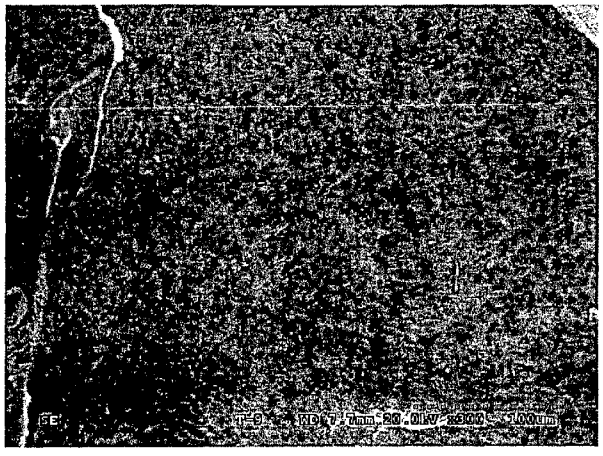
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, 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 제 21 조(3))

(54) **Title**: POLYLACTIC ACID-POLYAMIDE ALLOY RESIN COMPOSITION

(54) **발명의 명칭** : 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물



(57) **Abstract**: The present invention relates to a polylactic acid-polyamide alloy resin composition containing 30 to 90 parts by weight of a polylactic acid resin and 10 to 70 parts by weight of a polyamide resin, wherein the polylactic acid resin comprises a hard segment including a polylactic acid repeating unit and a soft segment including a polyolefin-based polyol repeating unit in which polyolefin-based polyol constitutional units are linked in a linear or branched form via an urethane linkage or an ester linkage, and the biomass-originated organic carbon percentage of the polylactic acid resin is 60% or more. The polylactic acid-polyamide alloy resin according to the present invention exhibits superior impact resistance as well as all excellent properties including heat resistance, moisture resistance, mechanical properties, and injection molding processability, and thus can be useful as a material for a molded article, and has eco-friendly characteristics, and thus can greatly contribute to the prevention of environmental pollution.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2015/060689 A1

본 발명은 폴리유산 수지 30 내지 90 중량부 및 폴리아미드 수지 10 내지 70 중량부를 포함하는 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물로서, 여기서 상기 폴리유산 수지가 폴리유산 반복단위를 포함하는 하드세그먼트, 및 폴리올레핀계 폴리올 구성단위들이 우레탄 결합 또는 에스터 결합을 매개로 선형 또는 분지형으로 연결되어 있는 폴리올레핀계 폴리올 반복단위를 포함하는 소프트세그먼트를 포함하고, 바이오매스 기원의 유기탄소 함유율이 60% 이상인, 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물은 향상된 내충격성을 나타낼 뿐 아니라, 내열성, 내습성, 기계적 물성 및 사출 가공성 등의 제반 물성이 우수하여 성형품 재료로서 유용하게 사용될 수 있으며, 친환경적인 특성을 가지므로 환경 오염 방지에 크게 기여할 수 있다.

명세서

폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물

기술분야

본 발명은 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물(polylactic acid-polyamide alloy resin composition)에 관한 것으로, 보다 구체적으로는, 향상된 내충격강도를 나타낼 뿐 아니라 내열성, 내습성, 기계적 물성, 사출 가공성 등의 제반 물성이 우수하여 성형품 재료로서 유용하게 사용될 수 있으며 친환경적인 특성을 갖는 폴리유산 수지 및 폴리아미드 수지를 포함하는 얼로이 수지 조성물에 관한 것이다.

배경기술

폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 나일론(nylon), 폴리올레핀(polyolefin) 또는 연질 폴리염화비닐(PVC) 등의 원유기반 수지는 현재까지도 포장용 재료 등 다양한 용도의 소재로서 널리 사용되고 있다. 그러나, 이러한 원유기반 수지는 생분해성을 가지지 않아 폐기시 지구 온난화가스인 이산화탄소 등을 다량 배출하는 등 환경오염을 유발하는 문제가 있다. 또한, 점차로 석유 자원이 고갈되어감에 따라, 최근에는 바이오매스(biomass) 기반의 수지, 대표적으로 폴리유산 수지의 사용이 널리 검토되고 있다.

그러나, 이러한 폴리유산 수지는 원유기반 수지에 비하여 내열성 및 내습성이나 기계적 물성 등이 충분치 못하기 때문에, 이를 적용할 수 있는 분야 또는 용도에 한계가 있었던 것이 사실이다. 특히, 폴리유산 수지를 포장용 필름 등의 포장용 재료로서 적용하고자 하는 시도가 이루어진 바 있지만, 상기 폴리유산 수지의 낮은 유연성 때문에 이러한 적용은 한계에 부딪히고 있다.

이러한 폴리유산 수지의 한계를 극복하기 위해, 폴리유산 수지와 다른 범용 수지 및/또는 엔지니어링 플라스틱의 얼로이 형태의 조성물이 사용되고 있다. 그러나 이와 같은 얼로이 형태의 조성물을 사용하여 폴리유산 수지를 포함하는 성형품 등을 얻더라도, 대부분의 경우에 있어서 두 수지간의 상용성 문제로 인해 내열성 및 기계적 물성을 향상시키는데 한계가 있었던 것이 사실이다.

또한 최근에는 상기와 같은 문제를 해결하고자, 폴리유산 수지에 폴리아미드 수지를 얼로이 하는데 있어 클레이 및 충격보강제를 추가 도입하는 방법이 제안되었다(대한민

국 공개특허공보 제2009-0073847호). 그러나, 이러한 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물 및 제품은 폴리유산 수지와 폴리아미드 수지의 낮은 상용성을 극복하는데 여전히 한계가 있어서 물성 개선의 효과가 충분치 않기 때문에, 높은 내구성을 요구하는 자동차용 내장재로의 적용에는 어려움이 있다. 또한, 이러한 폴리유산계 수지 조성물은 상용성 부족으로 인해 용융특성이 불량하여 압출 상태가 불량하고, 성형 사출상태가 좋지 않아 제품의 외관이 불량하며, 기계적 물성, 내열성 및 내충격성 또한 충분치 못하다.

또한, 폴리유산 수지는 일반적으로 내습성이 매우 취약한데, 이는 주로 수지가 함유하는 수분에 의한 가수분해 반응(hydrolysis reaction)이 주된 원인이며, 그 결과 중합체 일부가 유산, 모노머 또는 올리고머로 분해되어 분자량 저하가 발생하게 된다.

더욱이 생성된 유산, 모노머와 올리고머는 수지의 성형 가공시 휘발되어 기계 장치의 오염 및 부식을 유발하기도 하며, 성형된 제품의 품질 문제를 야기하기도 한다. 구체적으로 압출 성형에 의한 시트 제조의 경우, 수지 내 잔류하는 유산, 모노머 및 올리고머가 시트 압출시 휘발되어 시트의 두께 편차를 발생시키기도 하며, 사출 성형품의 경우 제조된 이후에도 제품 사용 환경에 따라 지속적인 가수분해가 일어나 기계적 물성의 저하가 일어날 수 있다. 또한, 폴리유산 수지의 특성상 수분흡수가 매우 용이하기 때문에 압출기를 통과한 후 냉각을 위해 워터배스(water bath)에서 작업시, 또는 이들 컴파운딩 제품의 보관시 펠렛 상태에서 수분흡수가 증가하며, 이를 이용하여 성형품을 사출할 경우 수지 내의 수분에 의한 실버 스트리크(silver streak)와 같은 외관불량이나 물성저하 등의 문제를 발생시킬 수 있다.

따라서, 보다 향상된 내충격성을 나타내면서도, 내습성이 우수하고, 또한 기계적 물성, 내열성, 내흡출(anti-bleed out) 특성 등의 제반 물성이 우수한 폴리유산 수지의 개발이 계속적으로 요구되고 있다.

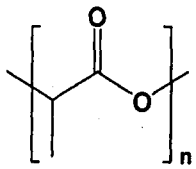
발명의 개요

본 발명의 목적은, 향상된 내충격성을 나타낼 뿐 아니라, 내습성, 기계적 물성, 투명성, 내열성, 내블로킹성, 성형 가공성 등의 제반 물성이 우수하여 플라스틱 성형 재료로서 유용하게 사용될 수 있으며, 친환경적인 특성을 갖는 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물을 제공하는 것이다.

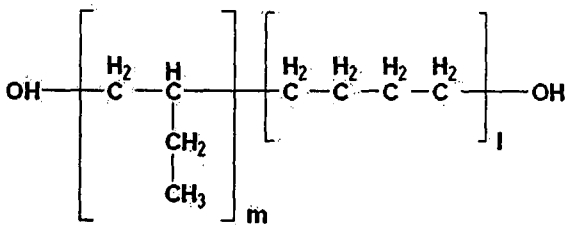
상기 목적에 따라, 본 발명은 폴리유산 수지 30 내지 90 중량부 및 폴리아미드 수지 70 내지 10 중량부를 포함하는 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물로서, 여기서

상기 폴리유산 수지는 하기 화학식 1의 폴리유산 반복단위를 포함하는 하드세그먼트, 및 하기 화학식 2의 폴리올레핀계 폴리올 구성단위들이 우레탄 결합 또는 에스터 결합을 매개로 선형 또는 분지형으로 연결되어 있는 폴리올레핀계 폴리올 반복단위를 포함하는 소프트세그먼트를 포함하고, 하기 수학식 1로 정의되는 바이오매스 기원의 유기탄소 함유율(%$C_{바이오}$)이 60% 이상인, 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물을 제공한다:

[화학식 1]



[화학식 2]



[수학식 1]

%$C_{바이오}$ = (폴리유산 수지의 탄소 원자 중 ^{12}C 동위원소에 대한 ^{14}C 동위원소 중량비) / (바이오매스 기원 표준 물질의 탄소 원자 중 ^{12}C 동위원소에 대한 ^{14}C 동위원소 중량비) x 100

상기 화학식 1 및 2에서, n은 700~5,000의 정수이고, m+l은 5~200의 정수이다.

본 발명에 따른 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물은 향상된 내충격성을 나타낼 뿐 아니라, 내열성, 내습성, 기계적 물성 및 사출 가공성 등의 제반 물성이 우수하여 성형품 재료로서 유용하게 사용될 수 있으며, 친환경적인 특성을 가지므로 환경 오염 방지에 크게 기여할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1 내지 3은 실시예 1 내지 3에서 제조된 펠렛의 전자현미경(SEM) 사진이다.

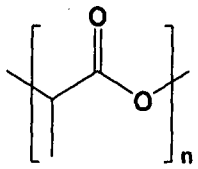
도 4는 비교예 4에서 제조된 펠렛의 전자현미경(SEM) 사진이다.

발명의 상세한 설명

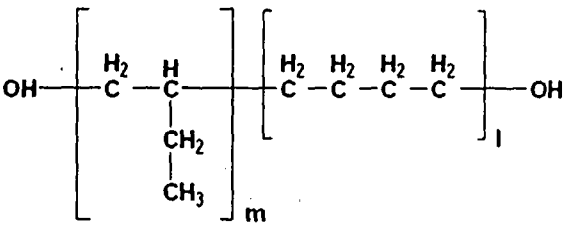
이하, 발명의 구체적인 구현예에 따른 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물에 대해 설명한다.

본 발명에 따른 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물은 (A) 폴리유산 수지 30 내지 90 중량부 및 (B) 폴리아미드 수지 10 내지 70 중량부를 포함하며, 상기 폴리유산 수지(A)는 하기 화학식 1의 폴리유산 반복단위를 포함하는 하드세그먼트, 및 하기 화학식 2의 폴리올레핀계 폴리올 구성단위들이 우레탄 결합 또는 에스터 결합을 매개로 선형 또는 분지형으로 연결되어 있는 폴리올레핀계 폴리올 반복단위를 포함하는 소프트세그먼트를 포함하고, 하기 수학식 1로 정의되는 바이오매스 기원의 유기탄소 함유율(%$C_{바이오}$)이 60% 이상이다:

[화학식 1]



[화학식 2]



[수학식 1]

%$C_{바이오}$ = (폴리유산 수지의 탄소 원자 중 ^{12}C 동위원소에 대한 ^{14}C 동위원소 중량비) / (바이오매스 기원 표준 물질의 탄소 원자 중 ^{12}C 동위원소에 대한 ^{14}C 동위원소 중량비) x 100

상기 화학식 1 및 2에서, n은 700~5,000의 정수이고, m+l은 5~200의 정수이다.

(A) 폴리유산 수지

본 발명에 따른 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물이 포함하는 상기 폴리유산 수지는 기본적으로 상기 화학식 1로 표시되는 폴리유산 반복단위를 하드세그먼트로서 포함한다. 또한, 상기 폴리유산 수지는 폴리올레핀계 폴리올 반복단위를 소프트세그먼트로서 포함하는데, 이러한 폴리올레핀계 폴리올 반복단위는 상기 화학식 2로 표시되는 폴리올레핀계 폴리올 구성단위들이 우레탄 결합(-C(=O)-NH-) 또는 에스터 결합(-C(=O)-O-)을 매개로 선형 또는 분지형으로 연결되어 있는 구조를 갖는 것이다.

이러한 폴리유산 수지는 기본적으로 폴리유산 반복단위를 하드세그먼트로서 포함함에 따라 바이오매스 기반 수지 특유의 생분해성 및 친환경적 특성을 나타낼 수 있다. 또한, 본 발명자들의 실험 결과, 상기 폴리올레핀계 폴리올 반복단위를 소프트세그먼트로서 포함함에 따라, 상기 폴리유산 수지를 이용하여 크게 향상된 유연성을 나타낼 뿐 아니라, 우수한 투명성 및 낮은 헤이즈 값을 나타내는 성형품을 제조할 수 있음이 밝혀졌다. 특히, 이러한 소프트세그먼트가 하드세그먼트와 결합된 형태로 폴리유산 수지 자체에 도입됨에 따라, 유연성 향상을 위한 소프트세그먼트가 흡출(bleed out)되거나 낮은 안정성을 나타낼 우려도 줄어들며, 상기 폴리유산 수지를 포함하는 성형품 등의 헤이즈가 커지거나 투명성이 저하될 우려도 감소됨이 확인되었다. 또한, 상기 폴리유산 수지는 유연성 향상을 위한 소프트세그먼트의 함량을 그리 높이지 않으면서도 상술한 효과를 나타낼 수 있으므로, 상대적으로 높은 함량의 바이오매스 기반 수지, 예컨대 폴리유산 수지에서 유래한 하드세그먼트를 포함할 수 있다.

한편, 상기 폴리유산 수지는 비극성 소프트세그먼트를 함유하므로 보통의 폴리유산 수지에 비하여 탁월한 내습성을 가진다.

상기 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물에 포함된 폴리유산 수지는 상기 수학식 1에 의해 정의되는 바이오매스 기원의 유기탄소 함유율(%$C_{바이오}$)이 약 60% 이상, 약 70% 이상, 약 80% 이상, 약 85% 이상, 약 90% 이상, 또는 약 95% 이상일 수 있다.

만약 이와 같은 본 발명의 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물에 포함된 폴리유산 수지와는 달리, 폴리올레핀계 폴리올 반복단위가 아닌 폴리에스터계 반복단위를 소프트세그먼트로서 포함하는 경우에는, 우수한 유연성을 달성하기 위해서 보다 높은 함량의 화석 연료 기원의 폴리에스터계 폴리올 반복단위 등 다른 수지를 도입할 필요가 있으므로, 상술한 약 60%의 유기탄소 함유율(%$C_{바이오}$)을 달성하기 어려울 수 있다.

상기 수학식 1에 의한 바이오매스 기원의 유기탄소 함유율(%$C_{바이오}$)의 측정 방법은, 예컨대 ASTM D6866 표준에 기재된 방법에 따를 수 있다. 이러한 유기탄소 함유율(%$C_{바이오}$)의 기술적 의미와 측정 방법에 대해 보다 구체적으로 밝히면 다음과 같다.

일반적으로, 화석 원료에서 유래한 수지 등 유기 물질과는 달리, 바이오매스(생물자원)에서 유래한 수지 등의 유기 물질은 동위 원소 ^{14}C를 포함하는 것으로 알려져 있다.

보다 구체적으로, 동물 또는 식물 등 살아 있는 유기체로부터 취한 모든 유기 물질은 탄소 원자로서 ^{12}C(약 98.892 중량%), ^{13}C(약 1.108 중량%) 및 ^{14}C(약 1.2×10^{-10} 중량%)의 3종의 동위원소를 함께 포함하고 있으며, 각 동위원소의 비율 또한 일정하게 유지되는 것으로 알려져 있다. 이는 대기 중의 각 동위원소 비율과 동일한 것으로서, 살아 있는 유기체가 대사 활동을 계속하면서 외부 환경과 탄소 원자를 계속적으로 교환하기 때문에, 이러한 동위 원소 비율이 일정하게 유지되는 것이다.

한편, ^{14}C는 방사성 동위원소로서 하기 수학식 2에 따라 시간(t)의 경과에 따라 그 함량이 감소할 수 있다.

[수학식 2]

$$n = no \cdot exp(-at)$$

상기 수학식 2에서, 상기 no는 ^{14}C 동위원소의 초기 원자수를 나타내고, 상기 n은 t 시간 후에 잔존하는 ^{14}C 동위원소의 원자수를 나타내며, 상기 a는 반감기와 관련된 붕괴 상수(또는 방사성 상수)를 나타낸다.

이러한 수학식 2에서, ^{14}C 동위원소의 반감기는 약 5,730년이다. 이러한 반감기를 고려할 때, 외부 환경과 계속적으로 상호작용하는 살아있는 유기체로부터 취한 유기 물질, 즉 바이오매스(생물자원)에서 유래한 수지 등의 유기 물질은 동위원소의 미세한 함량 감소에도 불구하고 실질적으로 일정한 ^{14}C 동위원소 함량비 및 다른 동위원소와의 일정한 함량비, 예컨대 $^{14}C/^{12}C$ = 약 1.2×10^{-12}인 일정한 함량비(중량비)를 유지할 수 있게 되는 것이다.

이에 비해, 석탄 또는 석유 등 화석 연료는 50,000년 이상 외부 환경과의 탄소 원자 교환이 차단된 상태의 것이다. 이에 따라, 화석 원료에서 유래한 수지 등 유기 물질은 상기 수학식 2에 따라 추정하였을 때, ^{14}C 동위원소를 초기 함량(원자수)의 0.2% 이하로 포함하기 때문에 실질적으로 ^{14}C 동위원소를 포함하지 않는다고 볼 수 있다.

상기 수학식 1은 상술한 점을 고려한 것으로서, 분모는 바이오매스에서 유래한 동위원소 $^{14}C/^{12}C$의 중량비, 예컨대 약 1.2×10^{-12}일 수 있으며, 분자는 측정 대상 수지에 포함된 $^{14}C/^{12}C$의 중량비일 수 있다. 상술한 바와 같이, 바이오매스에서 유래한 탄소 원자는 약 1.2×10^{-12}의 동위원소 중량비를 유지하는데 비해, 화석 연료에서 유래한 탄소 원자는 이러한 동위원소 중량비가 실질적으로 0으로 된다는 사실로부터, 상기 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물에 포함된 폴리유산 수지에서, 전체 탄소 원자 중 바이오매스 기원의 유기탄소 함유율($\%C_{바이오}$)을 상기 수학식 1에 의해 측정할 수 있다. 이때, 각 탄소 동위원소의 함량 및 이들의 함량비(중량비)는 ASTM D6866-06 표준(방사성 탄소 및 동위원소 비율 질량 분광법 분석을 이용하여 천연 물질의 생물기반 함량을 결정하는 표준시험 방법)에 기술된 3 가지 방법 중 하나에 따라 측정할 수 있다.

적절하게는, 측정 대상 수지에 포함된 탄소 원자를 그라파이트 또는 이산화탄소 가스 형태로 만들고 질량 분석기로 측정하거나, 액체 섬광 분광법에 따라 측정할 수 있다. 이때, 상기 질량 분석기 등과 함께 ^{14}C 이온을 ^{12}C 이온으로부터 분리하기 위한 가속기를 함께 사용해 2개의 동위 원소를 분리하고 각 동위 원소의 함량 및 함량비를 질량 분석기로 측정할 수 있다. 선택적으로, 당업자에게 자명한 액체 섬광 분광법을 이용해 각 동위 원소의 함량 및 함량비를 구할 수도 있으며, 이를 통해 상기 수학식 1의 유기탄소 함유율을 도출할 수 있다.

이와 같이 도출된 수학식 1의 유기탄소 함유율($\%C_{바이오}$)이 약 60% 이상이면, 상기 폴리유산 수지 및 이를 포함하는 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물은 보다 많은 함량의 바이오매스에서 유래한 수지 및 탄소를 포함하는 것이고, 특유의 친환경적 특성 및 생분해성을 적절히 나타낼 수 있다.

보다 구체적으로, 이러한 높은 유기탄소 함유율($\%C_{바이오}$)을 충족하는 폴리유산 수지 및 이를 포함하는 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물은 이하에 설명하는 친환경적 특성을 나타낼 수 있다.

폴리유산 수지와 같은 바이오화학 제품의 특징은 생분해성으로서, 이산화탄소 배출이 적으며 현재 기술 수준에서 석유화학제품 대비 이산화탄소 배출량을 최대 108%까지 줄일 수 있고, 수지 제조를 위한 에너지를 최대 50%까지 절감할 수 있다. 또한, 바이오매스 원료를 활용해 바이오 플라스틱을 생산하면 화석원료 사용 대비 ISO 14000 환경 전과정 평가(compliant Life Cycle Analysis, LCA)에 의해 산출된 이산화탄소 배출량이 최대 70% 가량 줄어들 수 있다.

구체적인 예로서, 네이처웍스(NatureWorks)사에 따르면 PET 수지 제조시 kg당 3.4 kg의 이산화탄소가 배출되는 반면, 바이오 플라스틱의 일종인 폴리유산 수지는 kg 당 0.77 kg의 이산화탄소 밖에 발생되지 않아 약 77%의 이산화탄소 저감효과를 거둘 수 있으며, 에너지 사용량에 있어서도 PET 대비 56%에 불과한 것으로 알려져 있다. 그러나, 이전에 알려진 폴리유산 수지의 경우, 낮은 유연성 등으로 인해 적용에 한계가 있었고, 이를 해결하고자 가소제 등 다른 성분을 포함시키는 경우, 상술한 바이오 플라스틱으로서의 장점이 크게 줄어드는 문제가 있었다.

그러나, 상기 폴리유산 수지 및 이를 포함하는 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물은 상술한 높은 유기탄소 함유율($\%C_{바이오}$)을 충족함에 따라 바이오 플라스틱으로서의 장점을 충분히 살릴 수 있으면서도 폴리유산 수지의 낮은 유연성 등 문제를 해결하여 보다 다양한 분야에 적용될 수 있다.

따라서, 상술한 높은 유기탄소 함유율($\%C_{바이오}$)을 충족하는 폴리유산 수지 및 이를 포함하는 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물은 바이오 플라스틱으로서의 장점을

살려 이산화탄소 발생량 및 에너지 사용량을 크게 줄이는 친환경적 특성을 나타낼 수 있다. 이러한 친환경적 특성은, 예컨대 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물의 전생애 환경평가기법(life cycle assessment) 등을 통해 측정할 수 있다.

상기 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물에서, 상기 폴리유산 수지는 탄소 원자 중 ^{14}C 동위원소의 함량이 약 7.2×10^{-11} 내지 1.2×10^{-10} 중량%, 약 9.6×10^{-11} 내지 1.2×10^{-10} 중량%, 또는 약 1.08×10^{-10} 내지 1.2×10^{-10} 중량%일 수 있다. 이러한 ^{14}C 동위원소의 함량을 갖는 폴리유산 수지는 보다 많은 수지 및 탄소, 혹은 실질적으로 전부의 수지 및 탄소가 바이오매스에서 유래할 수 있고, 보다 우수한 생분해성 및 친환경적 특성을 나타낼 수 있다.

상기 폴리유산 수지는 하드세그먼트의 폴리유산 반복단위가 바이오매스에서 유래할 뿐 아니라, 소프트세그먼트의 폴리올레핀계 폴리올 구성단위 역시 바이오매스에서 유래한 것일 수 있다. 이러한 폴리올레핀계 폴리올 구성 단위는, 예컨대 바이오매스에서 유래한 폴리올레핀계 폴리올 수지로부터 얻어질 수 있다. 상기 바이오매스는 임의의 식물 또는 동물 자원, 예컨대 옥수수, 사탕수수, 또는 타피오카 같은 식물 자원일 수 있다. 이와 같이, 바이오매스에서 유래한 폴리올레핀계 폴리올 구성단위를 포함하는 폴리유산 수지 및 이를 포함하는 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물은 보다 높은 유기탄소 함유율(%$C_{바이오}$), 예컨대 약 90% 이상, 혹은 약 95% 이상의 유기탄소 함유율(%$C_{바이오}$)을 나타낼 수 있다.

이때, 상기 폴리유산 수지에서, 바이오매스에서 유래한 하드세그먼트는 상술한 수학식 1로 정의되는 바이오매스 기원의 유기탄소 함유율(%$C_{바이오}$)이 약 90% 이상, 바람직하게는 약 95% 내지 100%일 수 있고, 상기 바이오매스에서 유래한 소프트세그먼트는 상기 수학식 1로 정의되는 바이오매스 기원의 유기탄소 함유율(%$C_{바이오}$)이 약 70% 이상, 바람직하게는 약 75% 내지 95%일 수 있다.

상기 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물에 포함된 폴리유산 수지는 바이오매스 기원의 유기탄소 함유율(%$C_{바이오}$)이 약 60% 이상, 혹은 약 80% 이상으로 높으므로, 표준 ASTM D6866에 기반하는 인증인, JBPA의 "생물량 플라(Biomass Pla)" 인증을 획득하기 위한 기준을 충족시킬 수 있어서 JORA의 "생물량 기반(Biomass-based)" 라벨을 정당하게 부착할 수 있다.

상기 폴리유산 수지에서, 하드세그먼트에 포함된 화학식 1의 폴리유산 반복단위는 폴리유산 단일 중합체(homopolymer) 또는 이를 이루는 반복단위를 지칭할 수 있다. 이러한 폴리유산 반복단위는 당업자에게 잘 알려진 폴리유산 단일 중합체의 제조 방법에 따라 얻을 수 있다. 예컨대, L-유산 또는 D-유산으로부터 환상 2 단량체인 L-락티드 또는 D-락티드를 생성하고 이를 개환 중합하는 방법으로 얻거나, L-유산 또는 D-유

산을 직접 탈수 축중합하는 방법으로 얻을 수 있으며, 이 중에서도 개환 중합법을 이용하는 것이 보다 높은 중합도의 폴리유산 반복단위를 얻을 수 있어 바람직하다. 또한, 상기 폴리유산 반복단위는 L-락티드 및 D-락티드를 일정 비율로 공중합하여 비결정성을 띄도록 제조될 수도 있지만, 상기 폴리유산 수지를 포함하는 성형품의 내열성을 보다 향상시키기 위해, 상기 L-락티드 또는 D-락티드의 어느 하나를 사용해 단일중합하는 방법으로 제조하는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로, 광학순도 98% 이상의 L-락티드 또는 D-락티드 원료를 사용해 개환 중합함으로써 상기 폴리유산 반복단위를 얻을 수 있는데, 광학순도가 이에 못 미치면 상기 폴리유산 수지의 용융온도(Tm)가 낮아질 수 있다.

한편, 상기 폴리유산 수지의 소프트세그먼트에 포함된 폴리올레핀계 폴리올 반복단위는 상기 화학식 2의 폴리올레핀계 폴리올 구성단위들이 우레탄 결합(-C(=O)-NH-) 또는 에스터 결합(-C(=O)-O-)을 매개로 선형 또는 분지형으로 연결되어 있는 구조를 가질 수 있다. 또한, 상기 폴리올레핀계 폴리올 구성단위는 부타디엔과 같은 단량체를 라디칼중합하여 얻어지는 중합체(폴리(1,2-부타디엔) 또는 폴리(1,3-부타디엔)) 또는 이를 이루는 구성단위를 지칭할 수 있으며, 특히 그 말단에 히드록시기를 부여하고 수소첨가화 반응을 통해 얻어진 분자량 1,000 내지 5,000의 액상 폴리부타디엔(hydroxyl-terminated polybutadiene: HTPB)을 의미할 수 있다.

이때, 상기 폴리올레핀계 폴리올 구성단위 말단의 히드록시기 또는 상기 폴리올레핀계 폴리올 구성단위 말단의 히드록시기에 락티드를 부가중합시킨 프리폴리머와, 디이소시아네이트 또는 2관능기 이상의 이소시아네이트 화합물의 반응으로 상기 우레탄 결합이 형성될 수 있다. 또한, 상기 폴리올레핀계 폴리올 구성단위 말단의 히드록시기가 락티드 또는 유산 유도체 화합물과 반응할 경우 에스터 결합(-C(=O)-O-)을 형성할 수 있다. 이러한 우레탄 결합 또는 에스터 결합을 매개로 상기 폴리올레핀계 폴리올 구성단위들이 서로 선형 또는 분지형으로 연결되어 상기 폴리올레핀계 폴리올 반복단위를 이룰 수 있다.

상기 폴리올레핀계 폴리올 구성단위 말단의 히드록시기와, 디이소시아네이트 또는 2관능기 이상의 이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기의 반응 몰비는 1 : 0.50 내지 1 : 0.99일 수 있다. 바람직하게는, 상기 폴리올레핀계 폴리올 구성단위의 말단 히드록시기 : 이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기의 반응 몰비는 약 1 : 0.60 내지 약 1 : 0.95, 더욱 바람직하게는 약 1 : 0.70 내지 약 1 : 0.90일 수 있다.

상기 폴리올레핀계 폴리올 구성단위들이 우레탄 결합을 매개로 선형으로 연결됨으로써 이루어진 중합체 또는 이를 이루는 반복단위는 특히 폴리우레탄 폴리올 반복단위로 지칭될 수 있으며, 그 말단에 히드록시기를 가질 수 있다. 이에 따라, 상기 폴리올레핀계 폴리올 반복단위는 폴리유산 반복단위의 형성을 위한 중합 과정에서 개시제로

작용할 수 있다. 그런데, 상기 히드록시기 : 이소시아네이트기의 반응 몰비가 0.99를 초과하여 지나치게 높으면, 상기 폴리우레탄 폴리올 반복단위의 말단 히드록시기 개수가 부족하게 되어(예: OHV < 1), 개시제로서 제대로 작용하지 못할 수 있다. 또한, 상기 히드록시기 : 이소시아네이트기의 반응 몰비가 지나치게 낮으면, 상기 폴리올레핀계 폴리올 반복단위의 말단 히드록시기 개수가 지나치게 많아져서(예: OHV > 35) 고분자량의 폴리유산 반복단위 및 폴리유산 수지를 얻기 어려울 수 있다.

상기 폴리올레핀계 폴리올 반복단위는 약 1,000 내지 100,000, 바람직하게는 약 10,000 내지 50,000의 수 평균 분자량을 가질 수 있다. 만일, 상기 폴리올레핀계 폴리올 반복단위의 분자량이 지나치게 크거나 작으면, 상기 폴리유산 수지 및 이를 포함하는 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물로부터 얻어지는 성형품의 유연성, 내습성이나 기계적 물성 등이 충분치 못하게 될 수 있다. 또한, 상기 폴리유산 수지가 적절한 분자량 특성 등을 충족하기 어렵게 될 수 있으므로, 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물의 가공성이 저하되거나 상기 성형품의 유연성, 내습성 또는 기계적 물성이 저하될 수 있다.

상기 폴리올레핀계 폴리올 반복단위의 말단 히드록시기와 결합하여 우레탄 결합을 형성할 수 있는 이소시아네이트 화합물로는, 디이소시아네이트 화합물 또는 분자 중에 3개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 다관능성 이소시아네이트 화합물일 수 있으며, 화석 연료에서 유래할 수 있다.

상기 디이소시아네이트 화합물의 예로는, 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트, 2,4-톨루엔디이소시아네이트, 2,6-톨루엔디이소시아네이트, 1,3-크실렌디이소시아네이트, 1,4-크실렌디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌디이소시아네이트, m-페닐렌디이소시아네이트, p-페닐렌디이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 4,4'-비스페닐렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 아이소포론디이소시아네이트 또는 수첨 디페닐메탄디이소시아네이트 등을 들 수 있다. 또한, 상기 다관능성 이소시아네이트 화합물로는 상기 디이소시아네이트 화합물의 올리고머, 상기 디이소시아네이트 화합물의 폴리머, 상기 디이소시아네이트 화합물의 고리형 다량체, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 이소시아누레이트(hexamethylene diisocyanate isocyanurate), 그 외 트리이소시아네이트 화합물 및 이들의 이성질체로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 들 수 있다. 이 외에도 당업자에게 널리 알려진 다양한 디이소시아네이트 화합물이면 별다른 제한없이 사용될 수 있다. 다만, 폴리유산 수지 필름에 대한 유연성 부여 등의 측면에서 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트가 바람직하다.

한편, 상기 폴리유산 수지는, 상기 하드세그먼트에 포함된 폴리유산 반복단위의 말단 카르복시기가 상기 소프트세그먼트에 포함된 폴리올레핀계 폴리올 구성단위의 말단 히드록시기와 에스터 결합으로 연결된 블록 공중합체, 또는 상기 블록 공중합체가 우

레탄 결합을 매개로 선형 또는 분지형으로 연결된 블록 공중합체를 포함할 수 있다.

구체적으로, 이러한 블록 공중합체에서는, 상기 폴리유산 반복단위의 말단 카르복시기가 상기 폴리올레핀계 폴리올 반복단위의 말단 히드록시기와 에스터 결합을 형성할 수 있다. 예컨대, 이러한 블록 공중합체의 화학 구조는 하기 일반식 1 또는 2로 표시될 수 있다:

[일반식 1]

폴리유산 반복단위(L)-(E)-폴리올레핀계 폴리올 반복단위(O-U-O-U-O)-(E)-폴리유산 반복단위(L)

[일반식 2]

폴리유산 반복단위(L)-(E)-폴리올레핀계 폴리올 구성단위(O)-(E)-폴리유산 반복단위(L)-(U)-폴리유산 반복단위(L)-(E)-폴리올레핀계 폴리올 구성단위(O)-(E)-폴리유산 반복단위(L)

상기 일반식 1 및 2에서, 상기 O는 폴리올레핀계 폴리올 구성단위를 나타내며, U는 우레탄 결합을 나타내며, E는 에스터 결합을 나타낸다.

이와 같이 상기 폴리유산 수지는 상기 폴리유산 반복단위와 폴리올레핀계 폴리올 구성단위 또는 반복단위가 결합된 블록 공중합체를 포함함에 따라, 상기 유연성 부여를 위한 폴리올레핀계 폴리올 구성단위 또는 반복단위 등이 흡출되는 것을 억제할 수 있으면서도, 이로부터 얻은 성형품이 우수한 내습성, 투명성, 기계적 물성, 내열성 또는 내블로킹성 등의 제반 물성을 가질 수 있게 한다. 또한, 상기 폴리유산 구성단위 또는 반복단위 및 폴리올레핀계 폴리올 반복단위의 적어도 일부가 블록 공중합체 형태를 가짐에 따라, 상기 폴리유산 수지의 분자량 분포, 유리전이 온도(Tg) 및 용융 온도(Tm) 등이 최적화되어 성형품의 기계적 물성, 유연성 및 내열성 등을 보다 향상시킬 수 있다.

다만, 상기 폴리유산 수지에 포함된 폴리유산 반복단위들 모두가 상기 폴리올레핀계 폴리올 구성단위 또는 반복단위와 결합된 블록 공중합체의 형태일 필요는 없으며, 폴리유산 반복단위들 중 적어도 일부는 상기 폴리올레핀계 폴리올 구성단위 또는 반복단위와 결합되지 않은 폴리유산 단일 중합체 형태일 수도 있다. 이 경우, 상기 폴리유산 수지는 상기 하드세그먼트에 포함된 폴리유산 반복단위의 말단 카르복시기가 상기 소프트세그먼트에 포함된 폴리올레핀계 폴리올 구성단위의 말단 히드록시기와 에스터 결합으로 연결된 블록 공중합체, 또는 상기 블록 공중합체가 우레탄 결합을 매개로 선형 또는 분지형으로 연결된 블록 공중합체에, 상기 폴리올레핀계 폴리올 반복단위와 결합되지 않은 폴리유산 반복단위, 즉 폴리유산 단일 중합체를 추가로 포함하는 혼합물 형태일 수 있다.

한편, 상기 폴리유산 수지는 이의 전체 100 중량부(상술한 블록 공중합체의 중량과, 선택적으로 폴리유산 단일 중합체가 포함되는 경우, 이러한 단일 중합체와의 중량 합계 100 중량부)를 기준으로, 상술한 하드세그먼트 약 65 내지 95 중량부, 약 80 내지 95 중량부, 또는 약 82 내지 92 중량부와, 소프트세그먼트 약 5 내지 35 중량부, 약 5 내지 20 중량부, 또는 약 8 내지 18 중량부를 포함할 수 있다.

상기 소프트세그먼트의 함량이 지나치게 높으면, 고분자량의 폴리유산 수지의 제공이 어려워질 수 있고, 이로 인해 이를 포함하는 성형품의 강도 등과 같은 기계적 물성이 저하될 수 있다. 또한, 유리전이 온도가 낮아져 성형품을 이용한 포장 가공시 슬립성(slipping), 취급성 또는 형태 유지 특성 등이 떨어질 수 있다. 반대로 소프트세그먼트의 함량이 지나치게 낮으면, 폴리유산 수지 및 폴리유산 성형품의 유연성 및 내습성을 향상시키는데 한계가 있고, 특히 폴리유산 수지의 유리전이 온도가 지나치게 높아져 성형품의 유연성이 저하될 수 있으며, 소프트세그먼트의 폴리올레핀계 폴리올 구성단위 또는 반복단위가 개시제로서의 역할을 제대로 하기 어려워 중합 전환율이 떨어지거나 높은 분자량의 폴리유산 수지가 제대로 제조되지 못할 수도 있다.

상기 폴리유산 수지는 약 50,000 내지 200,000의 수 평균 분자량, 바람직하게는 약 50,000 내지 150,000의 수 평균 분자량을 가질 수 있다. 또한, 상기 폴리유산 수지는 약 100,000 내지 400,000의 중량 평균 분자량, 바람직하게는 약 100,000 내지 320,000의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다. 이러한 분자량은 상술한 폴리유산-폴리아미드 엘로이 수지 조성물의 가공성이나 성형품의 기계적 물성 등에 영향을 미칠 수 있다. 분자량이 지나치게 작은 경우, 압출 등의 방법으로 용융 가공할 때 용융 점도가 지나치게 낮아 성형품 등으로의 가공성이 떨어질 수 있고, 성형품으로의 가공이 가능하더라도 강도 등 기계적 물성이 저하될 수 있다. 반대로 분자량이 자나치게 큰 경우, 용융 가공시 용융 점도가 지나치게 높아 성형품으로의 생산성 및 가공성 등을 크게 떨어질 수 있다.

또한, 상기 폴리유산 수지는 수 평균 분자량(Mn)에 대한 중량 평균 분자량(Mw)의 비로 정의되는 분자량 분포(Mw/Mn)가 약 1.60 내지 3.0, 바람직하게는 약 1.80 내지 2.15일 수 있다. 상기 폴리유산 수지가 이러한 좁은 분자량 분포를 나타냄에 따라, 압출 등의 방법으로 용융 가공할 때 적절한 용융 점도 및 용융 특성을 나타내고 이로 인한 우수한 성형품 압출상태 및 가공성을 나타낼 수 있으며, 상기 폴리유산 수지를 포함하는 성형품이 우수한 강도 등 기계적 물성을 나타낼 수 있다. 그러나, 분자량 분포가 지나치게 좁을 경우, 압출 등을 위한 가공 온도에서 용융 점도가 지나치게 커서 성형품으로서의 가공이 어려울 수 있다. 반대로 분자량 분포가 지나치게 넓을 경우, 성형품의 강도 등의 기계적 물성이 저하되거나 용융 점도가 지나치게 작아지는 등 용융특성이 불량하여 성형 자체가 어렵게 되거나 성형 압출상태가 좋지 않을 수도 있다.

또한, 상기 폴리유산 수지는 용융온도(Tm)가 약 145~178℃, 약 160~178℃, 또는 약 165~175℃일 수 있다. 용융온도가 지나치게 낮으면, 폴리유산 수지를 포함하는 성형품의 내열성이 저하될 수 있고, 지나치게 높으면 압출 등의 방법으로 용융 가공시 고온이 필요하거나 점도가 지나치게 높아져서 성형품 등으로의 가공 특성이 악화될 수 있다.

그리고, 상기 폴리유산 수지, 예컨대 이에 포함된 블록 공중합체는 약 20~55℃, 혹은 약 25~55℃, 혹은 약 30~55℃의 유리전이 온도(Tg)를 가질 수 있다. 상기 폴리유산 수지가 이러한 유리전이 온도 범위를 나타냄에 따라, 상기 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물을 포함하는 성형품의 유연성이나 강도(stiffness)가 적절히 유지되어 이를 성형품으로서 바람직하게 사용할 수 있다. 만일, 상기 폴리유산 수지의 유리전이 온도가 지나치게 낮은 경우, 성형품의 유연성은 향상될 수 있지만 강도가 지나치게 낮아짐에 따라 성형품을 이용한 조립 가공시 슬립성(slipping), 취급성, 형태 유지 특성 또는 내블로킹성 등이 불량하게 될 수 있고, 이 때문에 성형품으로의 적용이 부적당할 수 있다. 반대로 유리전이 온도가 지나치게 높으면, 성형품의 유연성이 낮고 강도가 너무 높아서, 성형품 조립시 대상 제품에 대한 밀착성이 불량하게 될 수 있다.

한편, 상기 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물은 이에 포함된 상기 폴리유산 수지의 중량에 대해, 약 1 중량% 미만의 단량체(예컨대, 폴리유산 반복단위의 제조를 위해 사용된 락티드 단량체 등)가 잔류할 수 있고, 보다 바람직하게는 약 0.01 내지 0.5 중량%의 단량체가 잔류할 수 있다. 상기 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물은 특정한 구조적 특성을 갖는 블록 공중합체 및 이를 포함하는 폴리유산 수지와, 산화방지제를 포함함에 따라, 제조 과정 중에 사용된 락티드 단량체의 대부분이 중합에 참여하여 폴리유산 반복단위를 이루며, 상기 폴리유산 수지의 해중합 또는 분해 또한 실질적으로 일어나지 않는다. 이 때문에, 상기 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물은 잔류 단량체, 예컨대 잔류 락티드 단량체 등을 최소 함량으로 포함할 수 있다.

만일, 조성물 내의 잔류 단량체 함량이 약 1 중량% 이상일 경우, 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물을 이용한 성형 가공시 취기 문제가 발생될 수 있고, 성형 가공에 따른 폴리유산 수지의 분자량 감소로 인해 최종 성형품의 강도 저하를 초래할 수 있으며, 특히 식품 포장용 제품에 적용시에 잔류 단량체가 흡출되어 안정성 문제를 일으킬 수 있다.

(B) 폴리아미드 수지

본 발명에 따른 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물에 포함되는 폴리아미드 수지

는 상기 폴리유산 수지의 물성을 보강하는 역할을 한다. 예를 들어, 상기 폴리아미드 수지는, 상기 폴리유산 수지의 내충격 강도, 강성, 내구성, 내열성 등의 물성을 극대화 하기 위하여, 폴리아미드 수지를 주성분으로 하는 고강성 중합체일 수 있다.

상기 폴리아미드 수지는 PA6, PA66, PA11, PA46, PA12, PA1012, PA610, PA69, PA6T, PA6I, PA10T, PA12I, PPA(polyphthalamide), PA MXD 6(Poly-m-xylene-adipamide) 또는 이들의 혼합물 또는 공중합체일 수 있다.

상기 폴리아미드 수지의 구체적인 예로는 폴리카프로아미드(나일론6), 폴리테트라메틸렌아디프아미드(나일론46), 폴리헥사메틸렌아디프아미드(나일론66), 폴리헥사메틸렌 노난디아미드(나일론69), 폴리헥사메틸렌 세바크아미드(나일론610), 폴리카프로아미드/폴리헥사메틸렌아디파미드코폴리머(나일론6/66), 폴리헥사메틸렌도데칸디아미드, 폴리헥사메틸렌도데카아미드(나일론612), 폴리운데카노아미드(나일론11), 폴리도데카아미드(나일론12), 폴리헥사메틸렌이소프탈아미드(나일론61), 폴리헥사메틸렌테레프탈아미드/폴리헥사메틸렌이소프탈아미드코폴리머(나일론6T/6I), 폴리헥사메틸렌아디프아미드/폴리헥사메틸렌테레프탈아미드 코폴리머(나일론66/6T), 폴리비스(4-아미노시클로헥실)메탄도데카미드(나일론PACM12), 폴리운데카메틸렌 테레프탈아미드(나일론11T), 폴리운데카메틸렌헥사하이드로테레프탈아미드(나일론11T(H)) 등을 들 수 있다(이때, I는 이소프탈산을, T는 테레프탈산을 의미한다). 이들 화합물은 단독 또는 둘 이상의 혼합물이나 공중합체로서 사용될 수 있다.

보다 바람직하게는, 상기 폴리아미드 수지는 바이오매스에서 유래한 단량체를 사용한 PA6, PA610, PA1010, PA1012, 이들의 혼합물 및 공중합체로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 가장 바람직하게는 PA1010이 사용될 수 있다.

폴리아미드 수지는 점성 도수(viscosity number; ISO 307)가 120 내지 220인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 120 내지 160일 수 있다. 점성 도수(ISO 307)가 상기 범위일 때 폴리아미드 수지의 용융 점도가 낮아서 폴리유산 수지와 효과적으로 용융혼합이 될 수 있으며, 성형성, 내열성 및 기계적 물성의 발란스면에서 보다 우수할 수 있다.

상기 폴리아미드 수지는 폴리유산 수지와 함께 본 발명의 조성물의 주성분(matrix)을 이룬다. 상기 폴리아미드 수지의 함량은 상기 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물의 중량에 대하여 10 내지 70 중량%일 수 있고, 바람직하게는 30 내지 60 중량%일 수 있으며, 상기 범위 내에서 보다 우수한 폴리유산 수지와의 상용성, 내열성, 외관특성 및 내충격 강도를 발휘할 수 있다.

상기 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물은 충격보강제를 추가로 포함할 수 있다.

상기 충격보강제로는 폴리아미드 공중합체 충격보강제, 아크릴계 충격보강제, 메틸메타아크릴레이트-부타디엔-스티렌(MBS)계 충격보강제, 스티렌-에틸렌-부타디엔-스티렌(SEBS)계 충격보강제, 실리콘계 충격보강제 및 폴리에스터계 엘사스토머 충격보강제로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상을 들 수 있고, 바람직하게는 폴리아미드 공중합체 충격보강제일 수 있으며, 보다 바람직하게는 폴리에테르폴리올-폴리아미드 공중합체일 수 있다.

상기 폴리에테르폴리올-폴리아미드 공중합체는 폴리아미드와의 상용성 및 발현되는 내충격성이 우수하고 경제적이며, 탄성, 유연성 및 내충격성이 뛰어나다. 상기 폴리에테르폴리올-폴리아미드 공중합체는 바이오매스 원료를 사용하여 제조된 것이 바람직하다.

본 발명의 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물 중의 폴리유산 수지는 폴리올레핀계 폴리올 성분이 폴리유산 수지 폴리머 구조 내에 도입되어 있어, 폴리아미드 공중합체 충격보강제, 아크릴계 충격보강제, 메틸메타아크릴레이트-부타디엔-스티렌(MBS)계 충격보강제, 스티렌-에틸렌-부타디엔-스티렌(SEBS)계 충격보강제, 실리콘계 충격보강제 및 폴리에스터계 엘사스토머 충격보강제 중 어느 것과도 우수한 상용성을 보이므로, 어느 특정 충격보강제 사용으로 제한되지 않는다.

상기 충격보강제는 상기 폴리유산 수지 및 폴리아미드 수지의 합계 100 중량부에 대하여 20 중량부 이하, 바람직하게는 0.1 내지 20 중량부, 더욱 바람직하게는 5 내지 10 중량부의 양으로 포함될 수 있다.

상기 범위 내에서 폴리유산 수지 및 폴리아미드 수지와의 상용성이 우수하고, 또한 제조되는 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물의 내충격성, 신율 및 내열성이 크게 향상되는 효과가 있다. 상기 충격보강제는 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물의 결정화 속도 및 결정화 함량을 낮추어 내열성 및 사출 성형성을 떨어뜨리므로, 상기 충격보강제의 양이 20 중량%를 초과하는 경우 내열성 및 사출 성형품의 외관 등이 저하되는 문제가 있을 수 있다.

한편, 상기 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물은 산화방지제를 포함할 수 있다. 상기 산화방지제는 폴리유산 수지의 황변을 억제하여 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물 및 성형품의 외관을 양호하게 할 수 있으며, 소프트세그먼트 등이 산화 또는 열분해되는 것을 억제할 수 있다.

이를 위해, 상기 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물은 상기 폴리유산 수지의 폴리유산 반복단위의 형성을 위한 단량체(예컨대, 유산 또는 락티드)의 총량에 대해, 약 100 내지 3,000 ppmw, 약 100 내지 2,000 ppmw, 약 500 내지 1,500 ppmw, 또는 약 1,000 내지 1,500 ppmw의 함량으로 산화방지제를 포함할 수 있다.

상기 산화방지제의 함량이 지나치게 낮은 경우, 상기 소프트세그먼트와 같은 유연화 성분의 산화 등에 의해 폴리유산 수지가 황변될 수 있고, 상기 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물 및 성형품의 외관이 불량해질 수 있다. 반면, 상기 산화방지제의 함량이 지나치게 높은 경우, 상기 산화방지제가 락티드 등의 중합 속도를 저하시켜 상기 폴리유산 반복단위를 포함하는 하드세그먼트가 제대로 생성되지 못할 수 있으며, 상기 폴리유산 수지의 기계적 물성 등이 저하될 수 있다.

상기 산화방지제를 최적화된 함량으로 포함하는 경우, 예컨대 폴리유산 수지 제조를 위한 중합시에 상기 산화방지제를 최적화된 함량으로 첨가하여 상기 폴리유산 수지 및 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물을 얻는 경우에는, 폴리유산 수지의 중합 수율(conversion of polymerization) 및 중합도(degree of polymerization)를 향상시켜 생산성을 증대시킬 수 있다. 또한, 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물에 대해 180℃ 이상의 가열을 필요로 하는 성형 가공 공정에서 상기 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물이 우수한 열 안정성을 나타낼 수 있으므로, 락티드 또는 유산과 같은 단량체나 환성 올리고머 체인 상태의 저분자 물질 생성을 억제할 수 있다.

따라서, 상기 폴리유산 수지의 분자량 저하나 성형품의 색상 변화(황변) 등이 억제되는 결과, 우수한 외관을 가질 뿐만 아니라, 크게 향상된 유연성을 나타내며, 기계적 물성, 내열성 및 내블로킹성 등 제반 물성 또한 우수하게 발현되는 성형품 제공이 가능할 수 있다.

특히, 상기 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물은 에스터(ester) 반복단위를 가질 수 있는데, 산화방지제, 열 안정제 또는 중합 안정제 등을 첨가함으로써, 에스터 반복단위가 고온 중합 반응시, 고온 압출가공 또는 성형시에 산화 또는 열분해되는 현상을 억제할 수 있다.

상기 산화방지제로는 입체장애 페놀(hindered phenol)계 산화방지제, 아민계 산화방지제, 티오계 산화방지제 및 포스파이트계 산화방지제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있고, 기타 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물에 사용 가능한 것으로 알려진 다양한 산화방지제를 사용할 수 있다.

이러한 산화방지제의 구체적인 예로는, 인산, 트리메틸포스페이트 및 트리에틸포스페이트와 같은 인산계 열 안정제; 2,6-디-t-부틸-p-크레졸, 옥타데실-3-(4-하이드록시-3,5-디-t-부틸페닐)프로피오네이트, 테트라비스[메틸렌-3-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트]메탄, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시벤질)벤젠, 3,5-디-t-부틸-4-하이드록시벤질포스파이트 디에틸 에스터, 4,4'-부틸리덴-비스(3-메틸-6-t-부틸페놀), 4,4'-티오비스(3-메틸-6-t-부틸페놀) 및 비스[3,3-비스-(4'-하이드록시-3'-tert-부틸-페닐)부탄산]글리콜 에스터와 같은 입체장애 페놀계 1차 산화방지제; 페닐-α-나프틸

아민, 페닐-β-나프틸아민, N,N'-디페닐-p-페닐렌디아민 및 N,N'-디-β-나프틸-p-페닐렌디아민과 같은 아민계 2차 산화방지제; 디라우릴디설파이드, 디라우릴티오프로피오네이트, 디스테아릴티오프로피오네이트, 머캡토벤조티아졸 및 테트라메틸티우람디설파이드 테트라비스[메틸렌-3-(라우릴티오)프로피오네이트]메탄 등의 티오(thio)계 2차 산화방지제; 및 트리페닐 포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 트리이소데실포스파이트, 비스(2,4-디-t-부틸페닐)펜타에리스리톨 디포스파이트 및 (1,1'-비페닐)-4,4'-디일비스포스포너스산 테트라키스[2,4-비스(1,1-디메틸에틸)페닐]에스터와 같은 포스파이트계 2차 산화방지제를 들 수 있다. 이중에서도, 포스파이트계 산화방지제와 다른 산화방지제를 조합하여 사용함이 가장 바람직하다.

상술한 충격보강제 및 산화방지제 외에도, 상기 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물은 그 효과를 손상시키지 않는 범위에서 공지의 각종 내가수분해제, 핵제, 유기 또는 무기 필러, 가소제, 사슬 연장제, 자외선 안정제, 착색 방지제, 무광택제, 탈취제, 난연제, 내후제, 대전방지제, 이형제, 항산화제, 이온 교환제, 착색 안료, 무기 또는 유기 입자 등의 각종 첨가제를 더 포함할 수도 있다.

상기 내가수분해제는 폴리유산의 말단 성분인 하이드록실기 또는 카르복실기와 반응할 수 있는 반응성 화합물로, 폴리유산-폴리아미드 수지 조성물의 내가수분해성 뿐만 아니라 내구성도 향상시킬 수 있다. 즉, 상기 내가수분해제는 폴리에스터, 폴리아미드, 폴리우레탄 등과 같은 수지에 적용되어 고분자 사슬의 끝부분에 엔드캡핑(endcapping) 반응을 하여 물 또는 산에 의한 수지 조성물의 가수분해를 방지하는 역할을 한다. 상기 내가수분해제는 카보디이미드계 화합물일 수 있으며, 예컨대 변성 페닐카보디이미드, 폴리(톨릴카보디이미드), 폴리(4,4'-디페닐메탄카보디이미드), 폴리(3,3'-디메틸-4,4'-바이페닐렌카보디이미드), 폴리(p-페닐렌카보디이미드), 폴리(m-페닐렌카보디이미드), 폴리(3,3'-디메틸-4,4'-디페닐메탄카보디이미드)일 수 있다. 상기 내가수분해제는 폴리유산 수지 및 폴리아미드 수지의 합계 중량에 대하여 5 중량% 이내로 첨가될 수 있다.

상기 핵제는 상기 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물의 총 중량(핵제 포함)에 대하여 10 중량% 이내로 포함될 수 있고, 바람직하게는 5 중량% 이내로 포함될 수 있으며, 상기 범위 내인 경우 내열성 및 사출 성형성이 보다 향상되는 효과가 있다. 상기 핵제로는 소르비톨계 금속염, 포스페이트계 금속염, 퀴나크리돈, 칼슘 카르복실레이트, 아마이드계 유기 화합물 등을 사용할 수 있고, 바람직하게는 포스페이트계 금속염을 사용할 수 있다.

상기 가소제의 예로는, 프탈산 디에틸, 프탈산 디옥틸, 프탈산 디시클로헥실 등의 프탈산 에스터계 가소제; 아디핀산 디-1-부틸, 아디핀산 디-n-옥틸, 세바신산 디-n-부틸, 아

제라인산 디-2-에틸헥실 등의 지방족 이염기산 에스터계 가소제; 인산 디페닐 2-에틸헥실, 인산 디페닐 옥틸 등의 인산 에스터계 가소제; 아세틸 구연산 트리부틸, 아세틸 구연산 트리-2-에틸헥실, 구연산 트리부틸 등의 하이드록시 다가 카르본산 에스터계 가소제; 아세틸 리시놀산 메틸, 스테아린산 이밀 등의 지방산 에스테스계 가소제; 글리세린 트리아세테이트 등의 다가 알코올 에스터계 가소제; 에폭시화 콩기름, 에폭시화 아마인 기름 지방산 부틸 에스터, 에폭시 스테아린산 옥틸 등의 에폭시계 가소제 등을 들 수 있다.

또한, 상기 착색 안료의 예로는, 카본 블랙, 산화 티탄, 산화 아연, 산화철 등의 무기안료; 시아닌계, 인계, 퀴논계, 레리논계, 이소인돌리논계, 치오인디고계 등의 유기 안료 등을 들 수 있다.

한편, 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물을 이용하여 성형품을 제조할 경우, 제조된 성형품의 몰드 이형성 등을 향상시키기 위해 무기 또는 유기 입자를 포함할 수 있으며, 상기 무기 또는 유기 입자는 상기 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물의 총 중량에 대하여 30 중량% 이내로 포함될 수 있고, 바람직하게는 10 중량% 이내로 포함될 수 있다. 상기 무기 또는 유기 입자의 예로는 실리카, 콜로이달(colloidal) 실리카, 알루미나, 알루미나 졸, 탈크(talc), 이산화티타늄, 마이카(mica), 탄산칼슘, 폴리스티렌, 폴리메틸메타크레이트, 실리콘 등을 들 수 있다. 상기 실리카, 이산화티타늄 또는 탈크는 표면처리 여부에 제한되지 않으나, 표면처리된 이산화티타늄 또는 탈크를 사용하는 경우 강성 및 충격강도 등이 포함된 전체 물성 발란스가 우수할 뿐만 아니라, 비중 저하, 내열성 및 사출 성형성이 향상되는 효과가 있다. 상기 표면처리는, 구체적으로는 실란 커플링제, 고급 지방산, 지방산의 금속염, 불포화 지방산, 유기 티타네이트, 수지산, 폴리에틸렌글리콜 등의 처리제를 사용하는 화학적 또는 물리적 방법에 의하여 실시될 수 있다. 상기 무기 입자는 평균입자 크기가 1 내지 30 μm일 수 있고, 바람직하게는 1 내지 15 μm일 수 있으며, 상기 범위 내에서 내열성 및 강성이 보다 향상되는 효과가 있다.

이외에도 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물 또는 그 성형품에 사용 가능한 것으로 알려진 다양한 첨가제를 포함시킬 수 있으며, 그 구체적인 종류나 입수 방법은 당업자에게 자명하게 알려져 있다.

한편, 상기 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물은 칩 상태에서 color-b 값이 15 미만일 수 있고, 바람직하게는 10 이하일 수 있다. 상기 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물은 산화방지제를 포함함으로서, 폴리유산 수지의 황변이 억제될 수 있으므로, 15 미만의 color-b 값을 나타낼 수 있다. 만일, 상기 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물의 color-b 값이 15 이상이면, 성형 용도로 사용시 성형품 외관이 불량해져 상품 가치가 떨어질 수 있다.

이하, 본 발명의 폴리유산-폴리아미드 공중합체 얼로이 수지 조성물의 제조 방법을 구체적으로 설명한다.

<폴리올레핀계 폴리올 구성단위의 제조>

우선, 부타디엔 단량체를 라디칼중합하여 얻어지는 중합체(폴리(1,2-부타디엔) 또는 폴리(1,3-부타디엔))의 말단에 히드록시기를 부여하고, 수소첨가화 반응을 통해 분자량 1,000~3,000 범위의 액상 폴리부타디엔(hydroxyl-terminated polybutadiene: HTPB)을 형성하여 폴리올레핀계 폴리올 구성단위를 갖는 (공)중합체를 얻는다. 이는 통상적인 폴리올레핀계 폴리올 (공)중합체의 제조 방법에 따라 진행할 수 있다.

<폴리올레핀계 폴리올 반복단위 A의 제조>

그 다음, 상기 폴리올레핀계 폴리올 구성단위를 갖는 (공)중합체, 다관능성 이소시아네이트 화합물 및 우레탄 반응 촉매를 반응기에 충진시키고 가열 및 교반하여 우레탄 반응을 수행한다. 이러한 반응에 의해, 상기 이소시아네이트 화합물의 2개 이상의 이소시아네이트기와, 상기 (공)중합체의 말단 히드록시기가 결합하여 우레탄 결합을 형성한다. 그 결과, 폴리올레핀계 폴리올 구성단위들이 상기 우레탄 결합을 매개로 선형 또는 분지형으로 연결된 폴리우레탄 폴리올 반복단위를 갖는 (공)중합체가 형성될 수 있다. 이는 상술한 폴리유산 수지의 소프트세그먼트로서 포함되는 것이다. 이때, 상기 폴리우레탄 폴리올 (공)중합체는 폴리올레핀계 폴리올 구성단위(O)들이 우레탄 결합(U)을 매개로 O-U-O-U-O 또는 O-U(-O)-O-U-O의 형태로 선형 또는 분지형으로 결합되어 양 말단에 폴리올레핀계 폴리올 구성단위를 갖는 형태로 형성될 수 있다.

<폴리올레핀계 폴리올 반복단위 B의 제조>

또한, 상기 폴리올레핀계 폴리올 구성단위를 갖는 (공)중합체, 유산(D- 또는 L-유산) 또는 락티드(D- 또는 L-락티드) 화합물 및 축합반응 또는 개환반응 촉매를 반응기에 투입하고 가열 및 교반하여 폴리에스터 반응 또는 개환중합 반응을 수행한다. 이러한 반응에 의해, 상기 유산(D- 또는 L-유산) 또는 락티드(D- 또는 L-락티드)와, 상기 (공)중합체의 말단 히드록시기가 결합하여 에스터 결합을 형성한다. 그 결과, 폴리올레핀계 폴리올 구성단위들이 상기 에스터 결합을 매개로 폴리유산 반복단위와 선형 또는 분지형으로 연결된 (공)중합체가 형성될 수 있다. 이때, 상기 (공)중합체는 폴리올레핀계 폴리올 구성단위(O)들이 에스터 결합(E)을 매개로 폴리유산 반복단위(L)와 L-E-O-E-L의 형태로 선형 결합되어 양 말단에 폴리유산 반복단위를 갖는 형태로 형성될 수 있다.

이후, 이소시아네이트 화합물의 2개 이상의 이소시아네이트기와 상기 (공)중합체의 말단 히드록시기가 결합하여 우레탄 결합(U)을 형성하여 L-E-O-E-L-U-L-E-O-E-L의 형태

로 선형 또는 분지형 결합함으로써 폴리유산 수지를 제조할 수 있다.

이때, 상기 부타디엔으로부터 얻어진 폴리올레핀계 폴리올 반복단위들은 식물 자원 등의 바이오매스에서 기원한 것으로 이루어질 수 있고, 이에 따라 폴리올레핀계 폴리올 (공)중합체는 바이오매스 기원의 유기탄소 함유율(%$C_{바이오}$)이 약 70% 이상으로 상당히 높은 값일 수 있다.

상기 우레탄 반응은 통상적인 주석계 촉매, 예를 들면, 스태너스 옥토에이트(stannous octoate), 디부틸틴 디라우레이트(dibutyltin dilaurate), 디옥틸틴 디라우레이트(dioctyltin dilaurate) 등의 존재 하에 진행될 수 있다. 또한, 상기 우레탄 반응은 통상적인 폴리우레탄 수지의 제조를 위한 반응 조건 하에서 수행될 수 있다. 예컨대, 이소시아네이트 화합물과 폴리올레핀계 폴리올 (공)중합체를 질소 분위기 하에서 가한 후, 상기 우레탄 반응 촉매를 투입하여 반응온도 70~80℃에서 1~5시간 반응시켜 폴리올레핀계 폴리올 반복단위를 갖는 (공)중합체를 제조할 수 있다.

이어서, 상기 폴리올레핀계 폴리올 반복단위를 갖는 (공)중합체 및 산화방지제의 존재하에, 유산(D- 또는 L-유산)을 축중합하거나, 락티드(D- 또는 L-락티드)를 개환 중합하면, 상술한 블록 공중합체(혹은 이를 포함한 폴리유산 수지)를 제조할 수 있다. 즉, 이러한 중합 반응을 거치게 되면, 산화방지제에 의해 소프트세그먼트의 산화 등에 의한 황변이 억제되면서 하드세그먼트로 포함된 폴리유산 반복단위가 형성된 폴리유산 수지가 제조되며, 이때 적어도 일부의 폴리유산 반복단위 말단에 상기 폴리우레탄 폴리올 반복단위가 결합되어 블록 공중합체가 형성될 수도 있다.

또한, 폴리올레핀계 폴리올과 락티드를 먼저 결합시킨 프리폴리머(prepolymer)를 제조한 후 이러한 프리폴리머들을 디이소시아네이트 화합물로 사슬 연장시킨 형태의 공지된 폴리유산계 공중합체나, 상기 프리폴리머들을 2관능기 이상의 이소시아네이트 화합물과 반응시킨 공지된 분지형 블록 공중합체가 형성될 수 있다.

한편, 상기 락티드 개환 중합 반응은 알칼리토류 금속, 희토류 금속, 전이금속, 알루미늄, 게르마늄, 주석 또는 안티몬 등을 포함하는 금속 촉매의 존재 하에 진행될 수 있다. 구체적으로, 이러한 금속 촉매는 이들 금속의 카르본산염, 알콕사이드, 할로겐화물, 산화물, 탄산염 등의 형태로 될 수 있다. 바람직하게는 상기 금속 촉매로서, 옥틸산 주석, 티타늄 테트라이소프로폭사이드 또는 알루미늄 트리이소프로폭사이드 등을 사용할 수 있다.

또한, 상술한 락티드 개환 중합 반응 등의 폴리유산 반복단위 형성 단계는 상기 우레탄 반응이 진행된 동일 반응기 내에서 연속적으로 진행될 수 있다. 즉, 폴리올레핀계 폴리올 중합체 및 이소시아네이트 화합물을 우레탄 반응시켜 폴리올레핀계 폴리올 반복단위를 갖는 중합체를 형성한 후, 이러한 반응기 내에 락티드 등의 단량체 및 촉매

등을 연속적으로 가하여 폴리유산 반복단위를 형성할 수 있다. 그 결과, 폴리올레핀계 폴리올 반복단위를 갖는 중합체가 개시제로 작용하면서, 상기 폴리유산 반복단위 및 이를 포함하는 폴리유산 수지가 수율 및 생산성 높게 연속적으로 제조될 수 있다. 마찬가지로, 폴리올레핀계 폴리올을 락티드의 개시제로 개환 중합 실시 후, 동일 반응기 내에서 연속적으로 이소시아네이트 화합물을 추가하여 사슬연장 중합을 실시하여 상기 폴리유산 반복단위 및 이를 포함하는 폴리유산 수지가 수율 및 생산성 높게 연속적으로 제조될 수 있다.

이와 같이 제조된 폴리유산 수지를 폴리아미드 수지 및 그 외의 재료들과 혼합하여 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물을 제조할 수 있다.

상술한 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물은 특정한 하드세그먼트 및 소프트세그먼트가 결합된 블록 공중합체(폴리유산 수지)를 포함함에 따라, 폴리유산 수지의 생분해성을 나타내면서도, 보다 향상된 유연성을 나타낼 수 있다. 또한, 유연성을 부여하기 위한 소프트세그먼트가 흡출되는 것도 최소화될 수 있으며, 이러한 소프트세그먼트의 부가에 의해 성형품의 내습성, 기계적 물성, 내열성, 투명성 또는 헤이즈 특성 등이 저하되는 것도 크게 줄일 수 있다.

또한, 상기 폴리유산 수지는 소정의 유리전이 온도와, 선택적으로 소정의 용융 온도를 갖게 제조됨에 따라, 이로부터 얻어지는 성형품 등이 포장용 재료로서의 최적화된 유연성 및 스티프니스를 나타낼 수 있을 뿐 아니라, 용융 가공성도 우수하게 되고, 내블로킹성 및 내열성 또한 보다 향상된다. 따라서, 이러한 폴리유산 수지 및 이를 포함한 상기 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물은 성형품 등의 포장용 재료에 매우 바람직하게 적용될 수 있다.

그리고, 상기 폴리유산 수지는 산화방지제와 함께 포함되어, 제조 또는 사용 과정 중의 황변이 억제될 수 있으며, 이들 성분을 포함하는 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물은 우수한 외관 및 상품을 나타내면서도, 향상된 유연성 및 뛰어난 기계적 물성 등 제반 물성을 나타내는 성형품의 제공을 가능케 한다.

즉, 본 발명의 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물은 폴리올레핀계 폴리올 반복단위를 소프트세그먼트로 포함함에 따라, 상기 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물을 이용하여 제조된 성형품의 유연성이 크게 향상될 수 있다.

또한, 하드세그먼트인 폴리유산 반복단위와는 달리 비극성인 소프트세그먼트의 폴리올레핀계 폴리올 반복단위로 인하여 전체 수지 내에 함습률이 낮아져서 내습성이 크게 향상될 수 있다.

이하, 발명의 구체적인 실시예를 통해, 발명의 작용 및 효과를 보다 상술하기로 한다. 다만, 이러한 실시예는 발명의 예시로 제시된 것에 불과하며, 이에 의해 발명의 권리범위가 정해지는 것은 아니다.

하기 실시예 및 비교예에서 사용된 원료는 다음과 같다:

1. 폴리올레핀계 폴리올 반복단위 및 그 대응 물질

- HTPB 1.0: 부타디엔 단량체를 라디칼중합하여 얻어지는 중합체(폴리(1,2-부타디엔) 또는 폴리(1,3-부타디엔))의 말단에 히드록시기를 부여하고, 수소첨가화 반응을 통해 얻어진 분자량 1,000의 액상 폴리부타디엔(hydroxyl-terminated polybutadiene: HTPB)

- HTPB 2.0: 부타디엔 단량체를 라디칼중합하여 얻어지는 중합체(폴리(1,2-부타디엔) 또는 폴리(1,3-부타디엔))의 말단에 히드록시기를 부여하고, 수소첨가화 반응을 통해 얻어진 분자량 2,000의 액상 폴리부타디엔(HTPB)

- HTPB 3.0: 부타디엔 단량체를 라디칼중합하여 얻어지는 중합체(폴리(1,2-부타디엔) 또는 폴리(1,3-부타디엔))의 말단에 히드록시기를 부여하고, 수소첨가화 반응을 통해 얻어진 분자량 3,000의 액상 폴리부타디엔(HTPB)

- HTPB 5.0: 부타디엔 단량체를 라디칼중합하여 얻어지는 중합체(폴리(1,2-부타디엔) 또는 폴리(1,3-부타디엔))의 말단에 히드록시기를 부여하고, 수소첨가화 반응을 통해 얻어진 분자량 5,000의 액상 폴리부타디엔(HTPB)

- PTMG 3.0: 폴리테트라메틸렌글리콜; 수 평균 분자량 3,000

- PPDO 2.4: 폴리(1,3-프로판디올): 수 평균 분자량 2400

- PBSA 11.0: 1,4-부탄디올 및 숙신산과 아디핀산의 축합체로 만들어진 지방족 폴리에스터 폴리올; 수 평균 분자량 11,000

2. 디이소시아네이트 화합물 및 3관능 이상의 이소시아네이트 화합물

- HDI: 헥사메틸렌디이소시아네이트

- TDI: 2,4- 또는 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트(톨루엔디이소시아네이트: TDI)

- D-L75: 바이엘사 데스모듀어(desmodur) L75 (트리메틸올프로판 + 3 톨루엔 디이소시

아네이트)

3. 락티드 단량체

- L-락티드 또는 D-락티드: 퓨락(purac)사, 광학순도 99.5% 이상

(바이오매스 기원의 유기 탄소로만 이루어진 단량체)

4. 산화방지제 등

- TNPP: 트리스(노닐페닐)포스파이트

- U626: 비스(2,4-디-t-부틸페닐)펜타에리스리톨디포스파이트

- S412: 테트라키스[메탄-3-(로릴티오)프로피오네이트]메탄

- PEPQ: (1,1'-비페닐)-4,4'-디일비스포스포너스산 테트라키스[2,4-비스(1,1-디메틸에틸)페닐]에스터

- I-1076: 옥타데실 3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트

- O3: 비스[3,3-비스-(4'-하이드록시-3'-tert-부틸-페닐)부탄산]글리콜 에스터

5. 폴리아미드 수지 등

- PA1010: 바이오매스에서 유래한 1,10-데카메틸렌 디아민과 1,10-데칸디오산(세바스산)의 중축합 반응으로 만들어진 폴리아미드 수지, 점성 도수(viscosity number) 120 cm^3/g, 바이오 함량 100%

- PA610: 석유계 1,6-헥사메틸렌 디아민과 바이오매스에서 유래한 1,10-데칸디오산(세바스산)의 중축합 반응으로 만들어진 폴리아미드 수지, 점성 도수 160 cm^3/g, 바이오 함량 63%

- PA66: 석유계 1,6-헥사메틸렌 디아민과 1,6-헥산디오산(아디픽산)의 중축합 반응으로 만들어진 폴리아미드 수지, 점성 도수 200 cm^3/g, 바이오 함량 0%

6. 충격보강제 등

- Pebax 63R53 SP01: 폴리(1,3-프로판디올)-폴리아미드 블록 공중합체, 아케마(Arkema)사, 경도 56 HD (Shore D, 15s), 바이오 함량 80%

- AX8840: 에틸렌-무수말레인산 그라프트-글리시딜메타크릴레이트 공중합체, 아케마(Arkema)사, 그라프트율 8.0%

- Biostrength 150: 아크릴계 코어-쉘 충격보강제, 아케마(Arkema)사

7. 무기필러 및 핵제 등

- SP-3000: 탈크(Talc), 다원화학(주), 평균입도 2.5μm, 비중 0.32g/cm^2

- EMforce™ Bio: $CaCO_2$, 스페셜티 미네랄(Specialty Minerals)사, 평균입도 1.0 μm, 평균 종횡비(Aspect Ratio) 5.4

- TF-1: N,N',N''-트리사이클로헥실-1,3,5-벤젠트리카복사미드, NJC 주식회사

- NA-11: 2,2'-메틸렌 비스(4,6-디-tert-부틸페놀)소디움 포스페이트, 아사히 덴카(Asahi Denka)사

8. 내가수분해제 및 사슬 연장제

- BioAdimide 100: 카보디이미드계 폴리머, 레인 케미(Rhein Chemie)사

- ADR 4368: 스타이렌-아크릴계 폴리머, 바스프(BASF)사

제조예 1 내지 6: 폴리유산 수지 A 내지 F의 제조

질소가스 도입관, 교반기, 촉매투입구, 유출 콘덴서와 진공 시스템을 장착한 8L 반응기에, 하기 표 1에 나타낸 바와 같은 성분 및 함량의 반응물을 촉매와 함께 충진시켰다. 촉매로는 전체 반응물 함량 대비 130 ppmw의 디부틸틴 디라우레이트(dibutyltin dilaurate)를 사용하였다. 질소 기류 하에서 반응기 온도 70℃에서 2시간 동안 우레탄 반응을 진행하고, L-(또는 D-)락티드 4 kg를 투입하여 5회 질소 플러싱(flushing)을 실시하였다.

이후, 150℃까지 승온하여 L-(혹은 D-)락티드를 완전 용해하고, 촉매투입구를 통해 촉매로서 틴 2-에틸헥사노에이트(tin 2-ethylhexanoate)를 전체 반응물 함량 대비 120 ppmw가 되도록 톨루엔 500 ml로 희석하여 반응 용기 내에 첨가하였다. 1 kg 질소 가압 상태에서 185℃로 2시간 동안 반응을 진행하고, 인산 200 ppmw을 촉매투입구로 첨가한 후, 15분간 혼합하여 잔류촉매를 불활성화시켰다. 이어서, 0.5 torr에 도달할 때까지 진공반응을 통해 미반응 L-(혹은 D-)락티드(최초 투입량의 약 5 중량%를 제거하였다. 획득한 수지의 분자량 특성, Tg, Tm 및 $\%C_{바이오}$ 등을 측정하여 표 1에 나타내었

다.

제조예 7: 폴리유산 수지 G의 제조

질소가스 도입관, 교반기, 촉매투입구, 유출 콘덴서와 진공 시스템을 장착한 8L 반응기에, 하기 표 1에 나타낸 바와 같이 HTPB 2.0 865 g와 L-락티드 3.9 kg 및 D-락티드 0.1 kg를 투입하고 5회 질소 플러싱을 실시하였다. 150℃까지 승온하여 락티드를 완전 용해하고, 촉매투입구를 통해 촉매로서 틴 2-에틸헥사노에이트 120 ppmw를 톨루엔 500 ml로 희석하여 반응 용기 내에 첨가하였다. 이어서, 1 kg 질소 가압 상태에서 185℃로 2시간 반응을 진행하고, 인산 200 ppmw을 촉매투입구로 첨가한 후, 15분간 혼합하여 잔류촉매를 불활성화시켰다. 0.5 torr에 도달할 때까지 진공반응을 통해 미반응 L-락티드(최초 투입량의 약 5 중량부)를 제거하였다. 이후에 촉매투입구를 통해 하기 표 1에 나타낸 바와 같은 HDI와 촉매 디부틸틴 디라우레이트 120 ppmw를 톨루엔 500 ml로 희석하여 반응 용기 내에 첨가하였다. 질소 분위기하에서 190℃로 1시간 동안 반응을 진행하고, 획득한 수지의 분자량 특성, Tg, Tm 및 $\%C_{바이오}$ 등을 측정하여 표 1에 나타내었다.

제조예 8: 폴리유산 수지 H의 제조

하기 표 1에 나타낸 바와 같이 HTPB 2.0 885 g과 L-락티드 3.8 kg 및 D-락티드 0.2 kg를 사용하고, 이후에 촉매투입구를 통해 하기 표 1에 나타낸 바와 같이 HDI와 D-L75를 함께 사용한 것을 제외하고는, 제조예 7과 마찬가지의 방법으로 제조하였다. 획득한 수지의 분자량 특성, Tg, Tm 및 $\%C_{바이오}$ 등을 측정하여 표 1에 나타내었다.

제조예 9: 폴리유산 수지 I의 제조

질소가스 도입관, 교반기, 촉매투입구, 유출 콘덴서와 진공 시스템을 장착한 8L 반응기에, 하기 표 1에 나타낸 바와 같이 PTMG 3.0 386.9g과 L-락티드 4 kg를 투입하고 5회 질소 플러싱을 실시하였다. 150℃까지 승온하여 L-락티드를 완전 용해하고, 촉매투입구를 통해 촉매로서 틴 2-에틸헥사노에이트 120 ppmw를 톨루엔 500 ml로 희석하여 반응 용기 내에 첨가하였다. 이어서, 1 kg 질소 가압 상태에서 185℃로 2시간 반응을 진행하고, 인산 200 ppmw를 촉매투입구로 첨가한 후, 15분간 혼합하여 잔류촉매를 불활성화시켰다. 0.5 torr에 도달할 때까지 진공반응을 통해 미반응 L-락티드를 제거하였다. 획득한 수지의 분자량 특성, Tg, Tm 및 $\%C_{바이오}$ 등을 측정하여 표 1에 나타내었다.

제조예 10: 폴리유산 수지 J의 제조

질소가스 도입관, 교반기, 촉매투입구, 유출 콘덴서와 진공 시스템을 장착한 8L 반응기에, 하기 표 1에 나타낸 바와 같이 PPDO 2.4 378.8 g과 L-락티드 4 kg를 투입하고 5회 질소 플러싱을 실시하였다. 150℃까지 승온하여 L-락티드를 완전 용해하고, 촉매투입구를 통해 촉매로서 틴 2-에틸헥사노에이트 120 ppmw를 톨루엔 500 ml로 희석하여 반응 용기 내에 첨가하였다. 이어서, 1 kg 질소 가압 상태에서 185℃로 2시간 반응을 진행하고, 인산 200 ppmw를 촉매투입구로 첨가한 후, 15분간 혼합하여 잔류촉매를 불활성화시켰다. 0.5 torr에 도달할 때까지 진공반응을 통해 미반응 L-락티드를 제거하였다. 획득한 수지의 분자량 특성, Tg, Tm 및 $\%C_{바이오}$ 등을 측정하여 표 1에 나타내었다.

제조예 11: 폴리유산 수지 K의 제조

폴리올 대신 하기 1-도데칸올 6 g을 투입한 것을 제외하고는, 제조예 10과 마찬가지의 방법으로 제조하였다. 획득한 수지의 분자량 특성, Tg, Tm 및 $\%C_{바이오}$ 등을 측정하여 표 1에 나타내었다.

제조예 12: 폴리유산 수지 L의 제조

질소가스 도입관, 교반기, 촉매투입구, 유출 콘덴서와 진공 시스템을 장착한 8L 반응기에, 하기 표 1에 나타낸 바와 같이 PBSA 11.0(폴리에스터 폴리올)과 HDI를 투입하고 5회 질소 플러싱을 실시하였다. 촉매로는 전체 반응물 함량 대비 130 ppmw의 디부틸틴 디라우레이트를 사용하였다. 질소 기류 하에서 반응기 온도 190℃에서 2시간 동안 우레탄 반응을 진행하고, L-락티드 4 kg를 투입하고, 질소 분위기에서 190℃에서 L-락티드를 완전 용해하고, 촉매투입구를 통해 전체 반응물 함량 대비 부가중합 촉매로서 틴 2-에틸헥사노에이트 120 ppmw와 에스터 및/또는 에스터 아미드 교환촉매로서 디부틸틴 디라우레이트 1,000 ppmw를 톨루엔 500 ml로 희석하여 반응 용기 내에 첨가하였다. 1 kg 질소 가압 상태에서 190℃로 2시간 동안 반응을 진행하고, 인산 200 ppmw을 촉매투입구로 첨가 및 15분간 혼합하여 잔류촉매를 불활성화시켰다. 이어서, 0.5 torr에 도달할 때까지 진공반응을 통해 미반응 L-락티드(최초 투입량의 약 5 중량)를 제거하였다. 획득한 수지의 분자량 특성, Tg, Tm 및 $\%C_{바이오}$ 등을 측정하여 표 1에 나타내었다.

실시예 1 내지 8, 및 비교예 1 내지 8: 성형품의 제조

상기 제조예 1 내지 12에서 제조된 폴리유산 수지를 80℃로 6시간 동안 1 torr의 진공

하에서 감압 건조한 뒤, 표 2 또는 3에 기재된 바와 같이 폴리아미드 수지 및 그 외의 재료들을 슈퍼믹서(super mixer)를 이용하여 혼합하고, 이를 지름 19 mm 이축 스크류 압출기(일축 압출기, 롤밀, 니더 또는 밴버리 믹서 등 다양한 배합 가공기기 중 하나를 이용할 수 있음)에서 압출온도 230~260℃ 조건으로 스트랜드(strand)상으로 용융 혼련 압출하였다. 워터배스(water bath)를 통해 냉각된 스트랜드를 펠렛타이저(pelletizer)를 사용하여 펠렛 형태로 제조하였다. 이를 제습 건조기 또는 열풍 건조기로 80℃에서 4시간 이상 건조시킨 후 사출가공하여 시편을 제조하였다. 얻어진 성형품의 평가 결과를 표 2 또는 3에 함께 나타내었다.

실험예

(1) NCO/OH: 폴리올레핀계 폴리올 반복단위의 형성을 위한 "디이소시아네이트 화합물(예컨대 헥사메틸렌 디이소시아네이트)의 이소시아네이트기/폴리에테르계 폴리올 반복단위(또는 (공)중합체)의 말단 히드록시기"의 반응 몰비를 나타내었다.

(2) OHV(KOHmg/g): 폴리올레핀계 폴리올 반복단위(또는 (공)중합체)를 디클로로메탄에 용해시킨 후 아세틸화하고, 이것을 가수분해하여 생기는 아세트산을 0.1N KOH 메탄올 용액으로 적정함으로서 측정하였다. 이는 상기 폴리올레핀계 폴리올 반복단위(또는 (공)중합체)의 말단에 존재하는 히드록시기의 개수에 대응한다.

(3) Mw 및 Mn(g/mol), 및 분자량 분포(Mw/Mn): 폴리유산 수지를 클로로포름에 0.25 중량% 농도로 용해하고, 겔 침투 크로마토그래피(제조원: Viscotek TDA 305, 컬럼: Shodex LF804 * 2ea)를 이용하여 측정하였고, 폴리스티렌을 표준물질로서 중량 평균 분자량(Mw) 및 수 평균 분자량(Mn)을 각각 산출하였다. 이렇게 산출된 Mw 및 Mn으로부터 분자량 분포값(MWD)을 계산하였다.

(4) Tg(유리전이온도, ℃): 시차주사열량계(제조원: TA Instruments)를 사용하여, 시료를 용융 급냉시킨 후에 10℃/분으로 승온시켜 측정하였다. 흡열 곡선 부근의 베이스 라인과 각 접선의 중앙값(mid value)을 Tg로 하였다.

(5) Tm(용융온도, ℃): 시차주사열량계(제조원: TA Instruments)를 사용하여, 시료를 용융 급냉시킨 후에 10℃/분으로 승온시켜 측정하였다. 결정의 용융 흡열 피크의 최대치(max value) 온도를 Tm으로 하였다.

(6) 잔류 단량체(락티드) 함량(중량%): 수지 0.1 g을 클로로포름 4 ml에 녹인 후 10 ml 헥산을 넣어 필터링해서 GC 분석하여 정량하였다.

(7) 폴리올레핀계 폴리올 반복단위의 함량(wt%): 600 Mhz 핵자기공명(NMR) 스펙트로미터를 사용하여, 각 제조된 폴리유산 수지 내에 포함되는 폴리올레핀계 폴리올 반복

단위의 함량을 정량하였다.

(8) 칩 color-b: 수지 칩에 대해 색차계(CR-410, Konica Minolta Sensing사)를 사용하여 값을 구한 후, 합계 5회 시험의 평균치를 표시하였다.

(9) 바이오매스 기원의 유기탄소 함유율(%$C_{바이오}$): ASTM D6866에 준거하고, 방사성 탄소 농도(percent modern carbon; C14)에 의한 바이오매스 기원 물질 함유율 시험으로부터, 바이오매스 기원의 유기탄소 함유율을 측정하였다.

(10) 압출상태: 홀(hole) 다이(die)를 장착한 지름 30 mm 이축 스크류 압출기에서 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지를 230~260℃의 압출온도에서 스트랜드(strand) 상으로 압출한 후 20℃의 냉각 워터배스에서 고상화하였다. 이때, 스트랜드 상 토출물의 용융 점도 및 용융물의 균일성을 육안으로 파악하여 용융점도의 상태(압출상태)를 다음의 기준에 따라서 평가하였다.

◎: 두 수지간의 상용성이 양호하고 용융점도 균일성도 양호하여 스트랜드 생성이 양호하고 끊어지지 않음

○: 두 수지간의 상용성이 약간 부족하고 용융점도 균일성도 약간 낮아서 어렵지만 스트랜드 생성이 가능하고 끊어짐

×: 두 수지간의 상용성이 너무 부족하고 용융점도 균일성도 불량하여 다이 스웰링(die swelling)이 발생하고 스트랜드가 끊어지면서 생성이 불가능함

(11) MI(용융지수): ASTM D1238에 의거하여 온도 220℃에서 2.16 kgf 하중으로 합계 3회 시험의 평균치를 결과치로 표시하였다.

(12) 상용성: 홀(hole) 다이(die)를 장착한 지름 30 mm 이축 스크류 압출기에서 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지를 230~260℃의 압출온도에서 압출한 후 20℃의 냉각 워터배스에서 고상화하여, 스트랜드(strand) 시편을 얻어서 액체 질소에 침지 및 파단한 후, 절단면을 주사전사현미경(SEM)으로 관찰하고, 육안으로 다음의 기준에 따라서 평가하였다.

◎: 두 수지간 분상 상태가 양호하고 미 분산된 수지 입경이 0.2 ㎛ 이하

○: 두 수지간 분상 상태가 양호하고 미 분산된 수지 입경이 1.0 ㎛ 이하,

X: 두 수지간 분상 상태가 불량하고 미 분산된 수지 입경이 1.0 ㎛ 이상.

(13) 외관특성: 외관을 육안으로 보아 판단하였으며, 수지 용융물의 흐름성 부족에 의해 발생되는 플로우 마크(flow mark), 웰드 라인(weld line) 및 광택 저하를 판단하였다.

◎: 용융점도가 양호하여 플로우 마크, 웰드 라인이 없고, 광택이 우수함

○: 용융점도가 약간 높아서 플로우 마크, 웰드 라인이 없지만, 광택이 떨어짐

×: 용융점도가 아주 높아서 플로우 마크, 웰드 라인 및 광택저하 발생됨

(14) 초기인장강도(kgf/㎠): ASTM D638에 준하여 시편을 온도 20℃, 습도 65 %RH의 분위기에서 24시간 동안 숙성하고, UTM(제조사: INSTRON) 만능시험기를 사용하여 합계 5회 시험한 후, 평균치를 결과치로 표시하였다.

(15) 신율(%): 상기 (14)의 초기인장강도와 같은 조건에서 시편이 파단할 때까지의 신율을 측정하여 합계 5회 시험의 평균치를 결과치로 표시하였다.

(16) 충격강도(kgf·cm/cm): ASTM D 256에 의거하여 측정용 시편을 만들어 아이조드 충격기를 사용, 충격강도 값을 측정하였다.

(17) 굴곡강도(kgf/㎠) 및 굴곡탄성율(kgf/㎠): ASTM D790에 의거하여 측정용 시편을 만들어 UTM(제조사: INSTRON) 만능시험기를 사용하여 합계 5회 시험의 평균치를 결과치로 표시하였다.

(18) 내열성(℃): ASTM D648에 의거하여 측정용 시편을 만들어 만능시험기를 사용하여 내열성을 측정하였다.

i) 고온 몰드: 사출시 110℃ 고온 몰드를 사용하였으며, 냉각 시간 30초 이내

ii) 저온 몰드: 사출시 상온 몰드를 사용하였으며, 냉각 시간 30초 이내

(19) 내흡출(anti-bleed out): 성형품의 표면을 관찰하여 촉감에 의해 저분자량 가소제 성분이 성형품 표면으로 흡출된 정도를 A4 크기 필름 샘플을 이용하여 다음의 기준에 따라서 평가하였다.

◎: 흡출 발생 없음

○: 흡출 발생 있으나 심하지 않음

×: 흡출 발생 심함

(20) 내습 인장강도 유지율(%): 길이 150 mm, 폭 10 mm인 필름 샘플을 온도 40℃, 습도 90%RH의 분위기에서 30일 경과한 후 초기 인장강도 변화를 측정하였다.

표 1

	수지 A	수지 B	수지 C	수지 D	수지 E	수지 F	수지 G	수지 H	수지 I	수지 J	수지 K	수지 L
HTPB 2.0(g)		475			104		865	885				
HTPB 1.0(g)			231	208								

HTPB 3.0(g)	490											
HTPB 5.0(g)						1607						
PTMG 3.0(g)									386.9			
PPDO 2.4(g)										378.8		
PBSA 11.0(g)												800
HDI(g)	17	32		19	2	122	55	3	13.1	21.2		9.5
TDI(g)			36									
D-L75(g)								3				
NCO/OH	0.65	0.85	0.92	0.55	0.5	0.96	0.8		0.6	0.8		0.8
OHV(KOHmg/g)	9	6	7	29	7	2	4	4	10	6		3
TNPP(g)			4					2				
U626(g)	2	3			6	9.6	0.8				3	
PEPQ(g)				4					4	4		
S412(g)				2								
I-1076(g)		1							2	2		
O3(g)	2											
L-락티드(g)	4000		4000		4000	4000	3900	3800	4000	4000	4000	4000
D-락티드(g)		4000		4000			100	200				
산화방지제 함량(ppmw)	1000	1000	1000	1500	1500	2400	200	500	1500	1500	750	0
Mn(×1,000, g/mol)	75	120	145	62	70	61	129	121	70	105	128	65
Mw(×1,000, g/mol)	165	240	320	108	152	110	280	340	148	245	295	185
MWD	2.2	2.0	2.2	1.7	2.2	1.8	2.2	2.7	2.01	2.1	2.3	2.8
Tg(℃)	50	49	54	55	46	30	40	42	49	42	65	18
Tm(℃)	171	168	174	174	164	145	155	153	170	168	176	85, 165
Color b	3	2	2	3	5	8	8	7	14	13	4	13
폴리올레핀계 폴리올 반복단위 함량(중량%)	11	11	6	5	15	30	19	18	10	10	0	18
잔류 단량체 함량(중량%)	0.45	0.4	0.3	0.65	0.55	0.78	0.92	0.88	0.5	0.4	0.3	2.5
유기탄소 함유율(%)	88	90	92	94	85	69	79	81	90	90	97	78

표 2

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8
폴리유산 (중량부)	수지 1	A 27	B 45	C 63	D 40	E 40	F 20	G 35	H 36
	수지 2						K 20	L 2	
폴리아미드 (중량부)	PA1010	63	45	27		32	39		
	PA610)				39			36	30
	PA66								
충격보강제 (중량부)	PEBAX	10	10	10	10	5	5	5	10
	AX8840				10			10	
	Biostrength150						10		
무기필러 (중량부)	SP3000					20			
	Emforce Bio						5	10	18
핵제 (중량부)	TF-1				1	3	1		
	NA-11							2	4
내가수분해제(중량부)	BioAdimide 100								1
사슬연장제 (중량부)	ADR4368								1
압출상태		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
상용성		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
MI(220℃*2.16kg)		26	25	30	45	38	12	10	15
외관 특성		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
인장강도(kgf/cm^2)		370	339	410	362	388	389	391	329
신율(%)		43.0	7.0	4.0	30.0	5.0	18.0	25.0	3.5
충격강도(kgf·cm/cm)		38.0	35.0	25.0	100.0	56.0	75.0	95.0	26.0
굴곡강도(kgf/cm^2)		810	802	762	768	726	723	745	809
굴곡탄성율(kgf/cm^2)		26000	23000	22000	29000	30000	21000	20000	27000
저온몰드 내열성(℃)		46	45	46	50	53	52	72	80
고온몰드 내열성(℃)		105	97	88	90	145	122	132	141
내흡출		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

내습 인장강도 유지율(%)	90	88	86	84	90	89	91	92
유기탄소 함유율(%)	95	94	92	70	94	79	65	73

표 3

		비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8
폴리유산 (중량부)	수지 1	A 20	K 50	K 25	I 20	J 30	PPDO 5	PBSA 5	L 40
	수지 2						K 45	K 45	
폴리아미드 (중량부)	PA1010		50						
	PA610)						50	50	60
	PA66	80		65	80	60			
충격보강제 (중량부)	PEBAX					10	10	5	10
	AX8840			10					
	Biostrength150								
무기필러 (중량부)	SP3000								
	Emforce Bio								
핵제 (중량부)	TF-1								
	NA-11								
내가수분해제(중량부)	BioAdimide 100								
사슬연장제 (중량부)	ADR4368								
압출상태		◎	X	X	X		O	O	O
상용성		◎	X	X	X		X	X	X
MI (210℃*2.16kg)		14	상용성 부족, 다이 스웰링 발생, 압출 불가	상용성 부족, 다이 스웰링 발생, 압출 불가	상용성 부족, 다이 스웰링 발생, 압출 불가	상용성 부족, 다이 스웰링 발생, 압출 불가	>100	>100	>100
외관 특성		◎					X	X	X
인장강도(kgf/cm^2)		440					175	189	197
신율(%)		10.2					7.7	8.2	9.5
충격강도(kgf·cm/cm)		33.8					3.1	6.6	5.1
굴곡강도(kgf/cm^2)		700					330	366	345
굴곡탄성율(kgf/cm^2)		27000					24000	25000	26000
저온몰드 내열성(℃)		58					44	43	43

고온몰드 내열성(℃)	138					55	49	48
내흡출	◎					X	X	
내습 인장강도 유지율(%)	90					63	71	55
유기탄소 함유율(%)	17					71	78	90

상기 표 2를 참조하면, 실시예 1 내지 5와 실시예 7 내지 8은 폴리유산 수지 내의 유연화 성분(폴리올레핀계 폴리올 반복단위)의 함량이 5~35 중량%이고, color b 값이 낮고, 적정 함량의 산화 방지제를 포함하며, 중량 평균 분자량 100,000~400,000, 분자량 분포 1.60~3.0, Tg 20~60℃ 및 Tm 145~178℃ 등의 물성을 갖는 폴리유산 수지를 포함하는 폴리아미드 얼로이 수지 조성물로부터 얻어진 성형품이다. 또한, 실시예 6은 본 발명의 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물이 포함하는 폴리유산 수지에 해당하는 폴리유산 수지(수지 F)와 일반적인 폴리유산 수지(수지 K)를 포함하는 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물을 이용하여 제조된 것이다.

이러한 실시예 1 내지 8의 사출 성형품은 모두 초기인장강도가 300 kgf/cm^2이상이고, 충격강도가 25 kgf·cm/cm 이상으로서 우수한 기계적 물성을 가질 뿐 아니라, 고온 몰드 HDT도 85℃ 이상으로서 우수한 내열성을 나타내었다. 그리고, 40℃, 습도 90% RH의 분위기에서 30일 경과 후에 내습 인장강도 유지율이 80% 이상으로 우수하고, 흡출 현상이 발생되지 않았다. 또한, 수지의 유기탄소 함유율이 60% 이상으로 친환경 소재라 할 수 있다.

이에 비해, 본 발명의 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물이 포함하는 폴리유산 수지 A를 포함하는 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지로 제조된 비교예 1의 사출 성형품은 여러 제반 물성은 양호하지만, 유기탄소 함유율이 25% 이하로 세계 친환경 플라스틱 기준을 충족하지 못하였다. 또한, 일반적인 폴리유산 수지 K를 포함하는 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물로부터 제조된 비교예 2 및 3의 압출 혼련 수지는 폴리유산 수지와 폴리아미드 수지와의 상용성이 부족하고 두 수지 간의 용융점도 차이가 너무 커서 압출혼련 토출시 다이 스웰링 발생 등 압출상태가 불량하여 사출 성형품으로서 사용되기 어려웠다.

또한, 폴리에테르계 우레탄 폴리올을 소프트세그먼트로 함유하는 폴리유산 수지 I 및 J를 각각 사용한 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물로부터 제조된 비교예 4 및 5의 사출 성형품의 경우에도, 상용성 부족 및 두 수지 간의 용융점도 차이가 너무 커서 압출혼련 토출시 다이 스웰링 발생 등 압출상태가 불량하여 사출 성형품으로서 사용되기 어려웠다.

또한, 비교예 6 및 7은 폴리유산 수지 내에 유연화 성분인 폴리올레핀계 폴리올 반복

단위가 포함되지 않았고, 가소제 성분으로 각각 수 평균 분자량 2,400의 폴리(1,3-프로판디올)과 수 평균 분자량 11,000의 1,4-부탄디올 및 숙신산과 아디핀산의 축합체로 만들어진 지방족 폴리에스터 폴리올을 폴리유산 수지 K에 단순히 컴파운딩 혼합하여 사출 성형화한 것이다. 이러한 비교예 6 및 7의 사출 성형품은 상용성이 불량하였고, 상기 가소제 성분의 수지 내 분산 정도가 완전치 않아서 압출 혼련시 용융물의 압출 상태 및 외관 특성이 불량하였으며, 시간의 경과 후 사출 성형품에서 가소제 성분이 흡출 현상이 발견되었다.

또한, 비교예 8의 사출 성형품은 폴리에스터 폴리올 반복단위가 도입되고 분자량 분포가 넓은 폴리유산 수지를 포함하는 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지로부터 제조된 것이다. 상기 비교예 8의 사출 성형품은 유연화 성분인 폴리우레탄이 작은 세그먼트 크기로 랜덤하게 도입됨에 따라 비교적 우수한 내흡출 특성을 나타내기는 하였으나, 폴리유산 반복단위가 비교적 작은 세그먼트 크기로 도입됨에 따라, 낮은 Tm 등에 의한 열악한 내열성을 나타내고, 상용성 문제로 제반의 기계적 강도가 불량하였다. 또한, 유연화 성분의 형성을 위해 사용된 폴리에스터 폴리올과 폴리유산의 낮은 상용성으로 인해 압출 혼련물이 불균일하고 성형품의 압출상태 불량 및 기계적 물성 저하를 초래함이 확인되었고, 내습성이 매우 불량하였다.

한편, 실시예 1 내지 3, 및 비교예 4에서 제조된 펠렛에 대하여 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 모폴로지를 관찰하고 그 결과를 도 1 내지 4에 각각 나타내었다. 도 1 내지 4를 참조하면, 흰색 부분이 폴리유산 수지이고, 흑색 부분이 폴리아미드 수지이다.

도 1 내지 3의 경우, 폴리유산 수지와 폴리아미드 수지의 비율과 상관없이 도 4에 비하여 흰색 부분의 폴리유산 수지와 흑색 부분의 폴리아미드 수지의 구분이 뚜렷하게 나타나지 않았음을 알 수 있다. 이는 특별한 상용화제 사용 없이 두 수지 사이의 상용성이 증가하였다는 의미로서, 굴곡탄성율 및 충격강도의 물성 균형이 향상되었음을 보여준다. 그러나, 도 4는 폴리유산 수지와 폴리아미드 수지와의 구분이 뚜렷하며, 상용성이 불량하여 두 수지간 용융혼련시 다이 스웰링이 발생되어 얼로이 수지의 단면에 공기층(공극)이 발생된 것을 볼 수 있다. 이러한 수지로는 균일한 압출물을 얻을 수 없으므로 스트랜드 및 펠렛 제조가 자체가 어렵게 된다.

상기 결과들을 종합해 보면, 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물에서 폴리유산 수지는 폴리아미드 수지 내에서 또는 폴리아미드 수지는 폴리유산 수지 내에서 분산성이 증가하여 폴리유산 수지의 취약점인 내충격성, 결정화 속도 및 내열성을 향상시켜 수지 조성물의 전체적인 물성 균형을 이룰 수 있음을 알 수 있다.

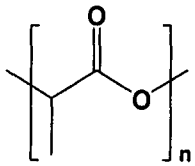
특허청구범위

1. 폴리유산 수지 30 내지 90 중량부 및 폴리아미드 수지 10 내지 70 중량부를 포함하는 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물로서,

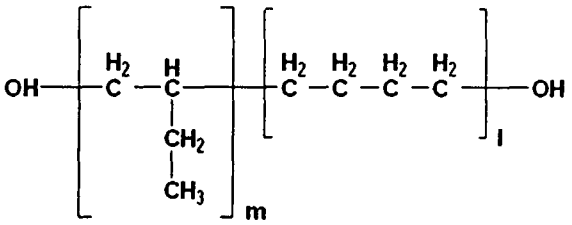
상기 폴리유산 수지는 하기 화학식 1의 폴리유산 반복단위를 포함하는 하드세그먼트, 및 하기 화학식 2의 폴리올레핀계 폴리올 구성단위들이 우레탄 결합 또는 에스터 결합을 매개로 선형 또는 분지형으로 연결되어 있는 폴리올레핀계 폴리올 반복단위를 포함하는 소프트세그먼트를 포함하고, 하기 수학식 1로 정의되는 바이오매스 기원의 유기탄소 함유율(%$C_{바이오}$)이 60% 이상인,

폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물:

[화학식 1]



[화학식 2]



[수학식 1]

%$C_{바이오}$ = (폴리유산 수지의 탄소 원자 중 ^{12}C 동위원소에 대한 ^{14}C 동위원소 중량비) / (바이오매스 기원 표준 물질의 탄소 원자 중 ^{12}C 동위원소에 대한 ^{14}C 동위원소 중량비) x 100

상기 화학식 1 및 2에서, n은 700~5,000의 정수이고, m+l은 5~200의 정수이다.

2. 제 1 항에 있어서,

상기 폴리유산 수지 및 폴리아미드 수지의 합계 100 중량부에 대하여 0.1 내지 20 중량부의 충격보강제를 추가로 포함하는, 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물.

3. 제 1 항에 있어서,

상기 폴리유산 수지의 탄소 원자 중 ^{14}C 동위원소의 함량이 7.2×10^{-11} 중량% 내지 1.2×10^{-10} 중량%인, 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물.

4. 제 1 항에 있어서,

상기 소프트세그먼트가 상기 수학식 1로 정의되는 유기탄소 함유율(%$C_{바이오}$)이 70% 이상인, 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물.

5. 제 1 항에 있어서,

상기 폴리유산 수지가 50,000 내지 200,000의 수 평균 분자량, 및 100,000 내지 400,000의 중량 평균 분자량을 갖는, 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물.

6. 제 1 항에 있어서,

상기 폴리유산 수지가 20~55℃의 유리전이 온도(Tg)와 145~178℃의 용융 온도(Tm)를 갖는, 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물.

7. 제 1 항에 있어서,

상기 우레탄 결합이, 상기 폴리올레핀계 폴리올 구성단위 말단의 히드록시기 또는 상기 폴리올레핀계 폴리올 구성단위 말단의 히드록시기에 락티드를 부가중합시킨 프리폴리머와, 디이소시아네이트 또는 2관능기 이상의 이소시아네이트 화합물의 반응으로 형성된 것인, 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물.

8. 제 1 항에 있어서,

상기 폴리유산 수지가,

상기 하드세그먼트에 포함된 폴리유산 반복단위의 말단 카르복시기가 상기 소프트세그먼트에 포함된 폴리올레핀계 폴리올 구성단위의 말단 히드록시기와 에스터 결합으로 연결된 블록 공중합체, 또는

상기 블록 공중합체가 우레탄 결합을 매개로 선형 또는 분지형으로 연결된 블록 공중합체를 포함하는, 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물.

9. 제 8 항에 있어서,

상기 폴리유산 수지가 상기 폴리올레핀계 폴리올 반복단위와 결합되지 않은 폴리유산 단일 중합체를 추가로 포함하는, 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물.

10. 제 1 항에 있어서,

상기 폴리올레핀계 폴리올 반복단위가 1,000 내지 100,000의 수 평균 분자량을 갖는, 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물.

11. 제 7 항에 있어서,

상기 폴리올레핀계 폴리올 구성단위 말단의 히드록시기와, 디이소시아네이트 또는 2관능기 이상의 이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기의 반응 몰비가 1 : 0.50 내지 1 : 0.99인, 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물.

12. 제 1 항에 있어서,

상기 폴리유산 수지가, 상기 폴리유산 수지 100 중량부에 대해 상기 하드세그먼트 65 내지 95 중량부 및 소프트세그먼트 5 내지 35 중량부를 포함하는, 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물.

13. 제 1 항에 있어서,

상기 폴리아미드 수지가 폴리카프로아미드(나일론6), 폴리테트라메틸렌아디프아미드(나일론46), 폴리헥사메틸렌아디프아미드(나일론66), 폴리헥사메틸렌 노난디아미드(나일론69), 폴리헥사메틸렌 세바크아미드(나일론610), 폴리카프로아미드/폴리헥사메틸렌아디파미드코폴리머(나일론6/66), 폴리헥사메틸렌도데칸디아미드, 폴리헥사메틸렌도데카아미드(나일론612), 폴리운데카노아미드(나일론11), 폴리도데카아미드(나일론12), 폴리헥사메틸렌이소프탈아미드(나일론61), 폴리헥사메틸렌테레프탈아미드/폴리헥사메틸렌이소프탈아미드코폴리머(나일론6T/6I), 폴리헥사메틸렌아디프아미드/폴리헥사메틸렌테레프탈아미드코폴리머(나일론66/6T), 폴리비스(4-아미노시클로헥실)메탄도데카미드(나일론PACM12), 폴리운데카메틸렌 테레프탈아미드(나일론11T), 폴리운데카 메틸렌헥사하이드로테레프탈아미드(나일론11T(H)), 또는 이들의 혼합물 또는 공중합체인, 폴리유산-폴리아미드 얼로

이 수지 조성물.

14. 제 1 항에 있어서,

상기 폴리아미드 수지가 120 내지 220의 점성 도수(viscosity number; ISO 307)를 갖는, 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물.

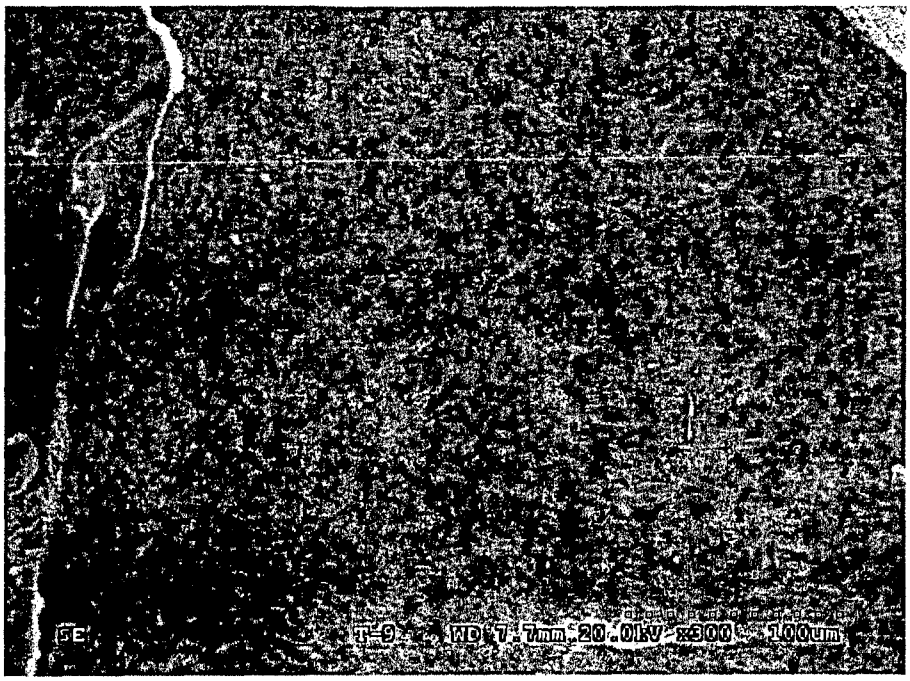
15. 제 1 항에 있어서,

15 미만의 color-b 값을 나타내는, 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물.

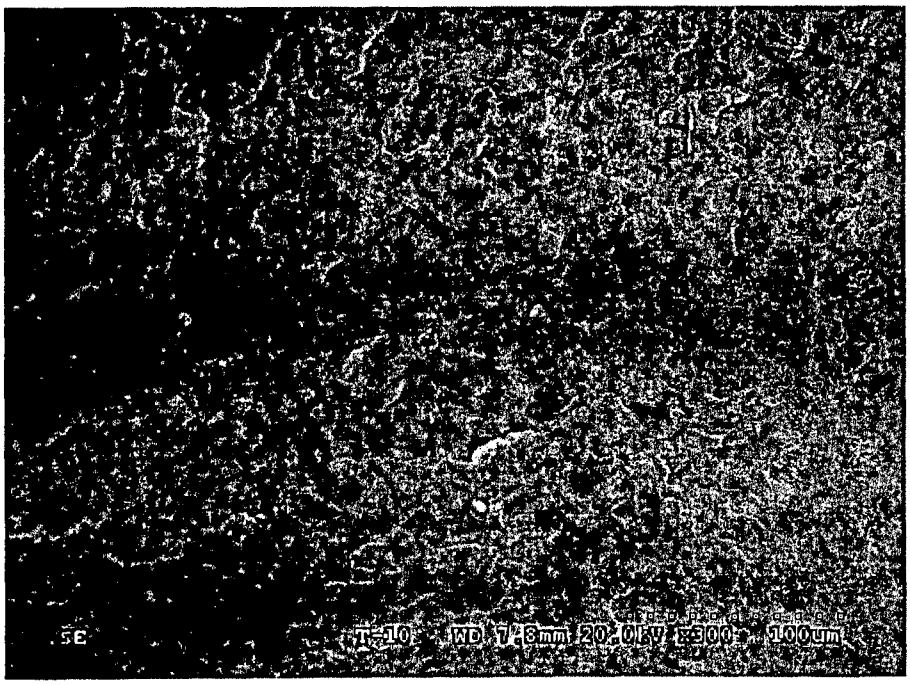
16. 제 1 항에 있어서,

상기 폴리유산 수지 총 중량에 대하여, 1 중량% 미만의 단량체가 잔류하는, 폴리유산-폴리아미드 얼로이 수지 조성물.

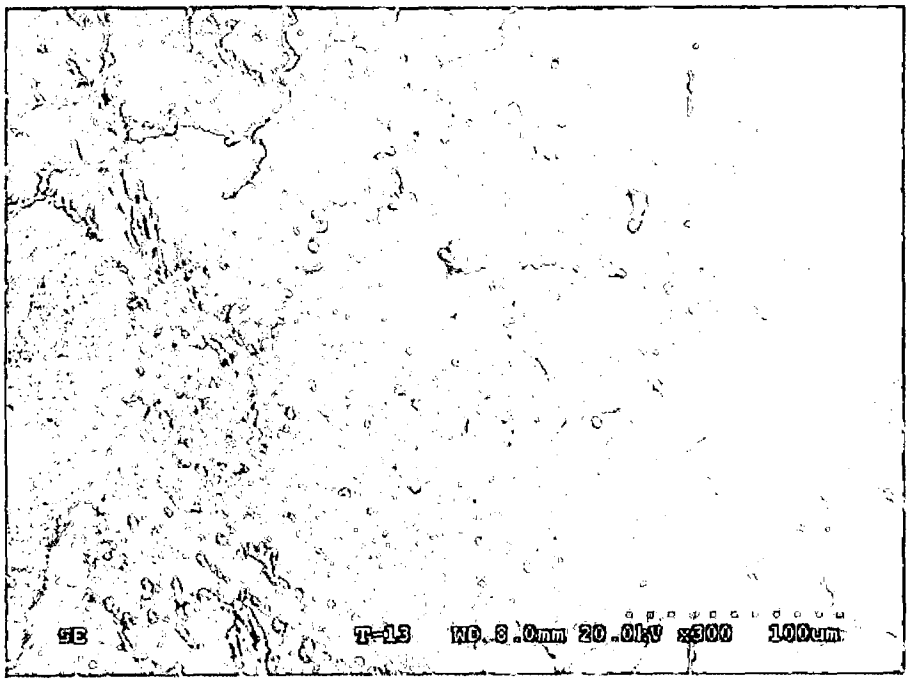
도 1



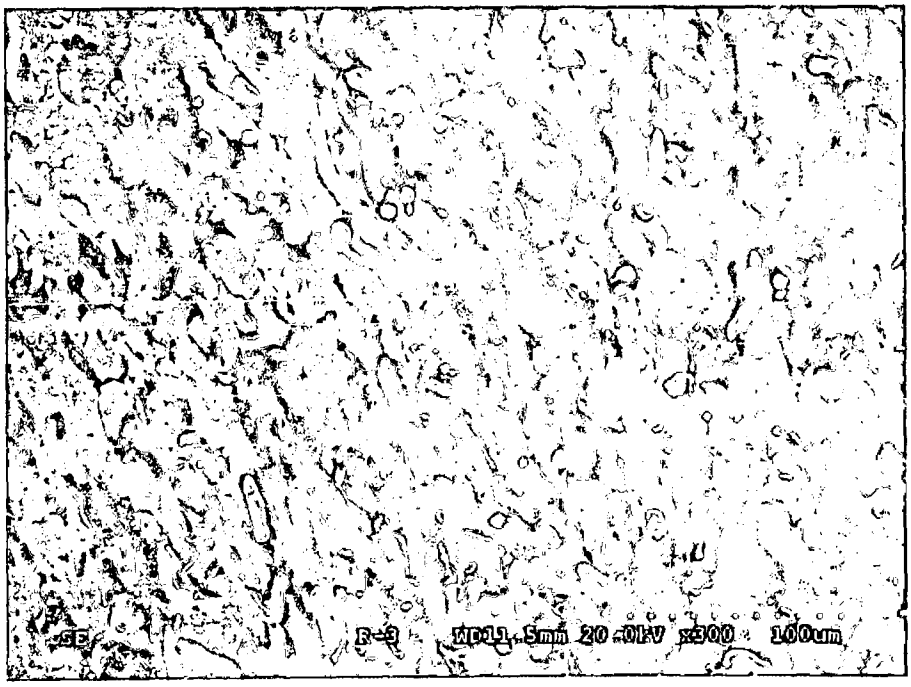
도 2



도 3


SE T=13 WD 8.0mm 20.0kV x300 100um

도 4


SE R=3 WD11.5mm 20.0kV x300 100um

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2014/010076

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 67/04(2006.01)i, C08L 77/00(2006.01)i, C08G 63/08(2006.01)i, C08G 69/44(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; C08K 3/00; C08J 3/20; C08G 63/08; C08L 77/00; C08J 5/18; C08G 63/91; C08G 69/44

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: poly lactic acid, polyolefin, alloy, polyol, biomass

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2011-0067238 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 22 June 2011 See abstract; claims 1, 4, 9, 11, 12, 16; and paragraph [0038].	1-16
A	KR 10-2009-0073847 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 03 July 2009 See abstract; and claims 1, 3, 8.	1-16
A	KR 10-2012-0086118 A (SK CHEMICALS CO., LTD.) 02 August 2012 See abstract; and claims 1, 3, 6, 7.	1-16
A	KR 10-2010-0055270 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 26 May 2010 See abstract; and claims 1, 13, 14.	1-16
A	JP 2004-250549 A (TORAY IND. INC.) 09 September 2004 See abstract; and claims 1, 7.	1-16

☐ 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
"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
26 JANUARY 2015 (26.01.2015)	**26 JANUARY 2015 (26.01.2015)**

Name and mailing address of the ISA/**KR**
Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea
Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

International application No.
PCT/KR2014/010076

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0067238 A	22/06/2011	NONE	
KR 10-2009-0073847 A	03/07/2009	NONE	
KR 10-2012-0086118 A	02/08/2012	CA 2824959 A1	02/08/2012
		CN 103328547 A	25/09/2013
		EP 2669320 A1	04/12/2013
		JP 2014-507524 A	27/03/2014
		KR 10-2012-0086117 A	02/08/2012
		KR 10-2012-0094552 A	27/08/2012
		US 2014-0037931 A1	06/02/2014
		WO 2012-102463 A1	02/08/2012
KR 10-2010-0055270 A	26/05/2010	KR 10-2011-0054400 A	25/05/2011
		WO 2010-056089 A2	20/05/2010
		WO 2010-056089 A3	19/08/2010
JP 2004-250549 A	09/09/2004	JP 04529356 B2	25/08/2010

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2014/010076

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 67/04(2006.01)i, C08L 77/00(2006.01)i, C08G 63/08(2006.01)i, C08G 69/44(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08L 67/04; C08K 3/00; C08J 3/20; C08G 63/08; C08L 77/00; C08J 5/18; C08G 63/91; C08G 69/44

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: 폴리유산, 폴리올레핀, 얼로이, 폴리올, 바이오매스

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2011-0067238 A (제일모직주식회사) 2011.06.22 요약; 청구항 1, 4, 9, 11, 12, 16; 및 단락 [0038] 참조.	1-16
A	KR 10-2009-0073847 A (제일모직주식회사) 2009.07.03 요약; 및 청구항 1, 3, 8 참조.	1-16
A	KR 10-2012-0086118 A (에스케이케미칼주식회사) 2012.08.02 요약; 및 청구항 1, 3, 6, 7 참조.	1-16
A	KR 10-2010-0055270 A (제일모직주식회사) 2010.05.26 요약; 및 청구항 1, 13, 14 참조.	1-16
A	JP 2004-250549 A (TORAY IND. INC.) 2004.09.09 요약; 및 청구항 1, 7 참조.	1-16

☐ 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

"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
2015년 01월 26일 (26.01.2015)	2015년 01월 26일 (26.01.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 ++82 42 472 3473

심사관
장봉호
전화번호 +82-42-481-3353

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2014/010076

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2011-0067238 A	2011/06/22	없음	
KR 10-2009-0073847 A	2009/07/03	없음	
KR 10-2012-0086118 A	2012/08/02	CA 2824959 A1	2012/08/02
		CN 103328547 A	2013/09/25
		EP 2669320 A1	2013/12/04
		JP 2014-507524 A	2014/03/27
		KR 10-2012-0086117 A	2012/08/02
		KR 10-2012-0094552 A	2012/08/27
		US 2014-0037931 A1	2014/02/06
		WO 2012-102463 A1	2012/08/02
KR 10-2010-0055270 A	2010/05/26	KR 10-2011-0054400 A	2011/05/25
		WO 2010-056089 A2	2010/05/20
		WO 2010-056089 A3	2010/08/19
JP 2004-250549 A	2004/09/09	JP 04529356 B2	2010/08/25