(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2025 년 1 월 9 일 (09.01.2025)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2025/009798 A1

(51) 국제특허분류:
C08G 63/91 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2024/008850

(22) 국제출원일: 2024 년 6 월 26 일 (26.06.2024)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2023-0087615 2023 년 7 월 6 일 (06.07.2023) KR

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

(72) 발명자: 이도윤 (**LEE, Doyun**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 우원희 (**WOO, Won Hee**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 오완규 (**OH, Wan Kyu**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (**YOU ME PATENT AND LAW FIRM**); 06134 서울특별시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

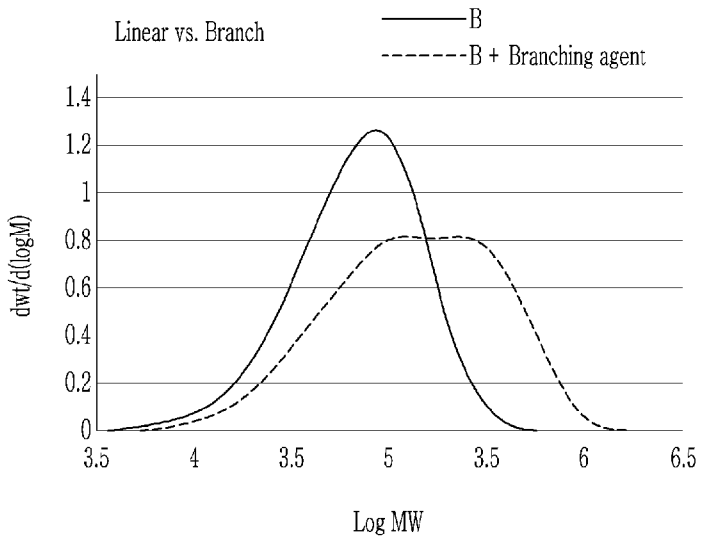
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

(54) Title: METHOD FOR PREPARING POLYLACTIC ACID RESIN WITH IMPROVED MELTABILITY AND REACTIVITY

(54) 발명의 명칭: 용융성 및 반응성이 향상된 폴리락트산 수지 및 이의 제조 방법

[도2]



(57) Abstract: A polylactic acid resin and a method for preparing same according to the present invention are characterized in that the melt index of the polylactic acid resin can be increased and the flowability improved through a simple method that involves treating the polylactic acid resin with water. As a result, the reactivity of the polylactic acid resin is improved such that the compatibility with various additives is improved, and the polylactic acid resin can be used in a wider variety of fields.

(57) 요약서: 본 발명에 따른 폴리락트산 수지 및 이의 제조 방법은, 폴리락트산 수지를 물로 처리하는 간단한 방법을 통하여, 용융지수를 높이고 흐름성을 개선할 수 있다는 특징이 있다. 또한, 이를 통하여 폴리락트산 수지의 반응성을 개선하여, 다양한 첨가제와의 상용성이 개선되며, 이를 통하여 폴리락트산 수지의 응용 분야를 더욱 확대할 수 있다.

WO 2025/009798 A1

[다음 쪽 계속]

TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 용융성 및 반응성이 향상된 폴리락트산 수지 및 이의 제조 방법

기술분야

[1] 관련 출원(들)과의 상호 인용

[2] 본 출원은 2023년 7월 6일자 한국 특허 출원 제10-2023-0087615호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 본 발명은 용융성 및 반응성이 향상된 폴리락트산 수지 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[5] 폴리락트산(PLA; polylactic acid)은 옥수수 등의 식물로부터 얻어지는 식물 유래의 수지로서, 생분해성 특성을 가지고 있어 우수한 친환경 소재로 주목을 받고 있다. 기존에 사용되고 있는 폴리스티렌 수지, 폴리염화비닐 수지, 폴리에틸렌 등의 석유계 수지와는 달리, 폴리락트산은 석유 자원 고갈 방지, 탄산가스 배출 억제 등의 효과가 있기 때문에, 석유계 플라스틱 제품의 단점인 환경 오염을 줄일 수 있다.

[6]

[7] 따라서, 폐플라스틱 등에 따른 환경오염 문제가 사회 문제로 대두됨에 따라, 식품 포장재 및 용기, 전자제품 케이스 등 일반 플라스틱(석유계 수지)이 사용되었던 제품 분야까지 폴리락트산의 적용 범위를 확대하고자 노력하고 있다.

[8]

[9] 폴리락트산은 제조하고자 하는 물품에 따라 요구되는 용융지수(Melt Index; MI)의 범위가 다양하다. 그 중에서도 높은 용융지수의 폴리락트산이 필요한 경우가 있으며, 예를 들어 멜트 블로운 부직포 제작을 위하여 고흐름성(Melt index 500~3000 g/10 min @230℃)을 가지는 폴리락트산이 요구된다. 그러나, 일반적으로 상업화된 공정에서 제조되는 폴리락트산의 용융지수(ASTM D1238(230℃, 2.16 kg 조건)에 의거하여 측정)는 5 내지 200 g/10 min의 범위를 가지고 있기 때문에, 종래의 방법으로는 상기와 같은 고흐름성 폴리락트산의 중합이 용이하지 않다.

[10]

[11] 고흐름성 폴리락트산의 중합이 어려운 이유는 여러가지가 있으나, 대표적으로 폴리락트산의 중합 후 잔류 모노머 등 휘발성 물질을 제거하는 공정(devolatilization 공정)이 필수적으로 포함되는데, 이 때 고흐름성 폴리락트산의 일부가 함께 증발되어 공정이 원활하지 않을 수 있고, pelletizing 공정 시 pellet 형

성이 어렵다는 문제가 있다. 또한, 기존 중합 방법으로 합성된 폴리락트산은 산도가 낮아 후가공 및/또는 개질에 한계가 있다. 예를 들어, chain extender, 또는 분지제와 반응 등이 떨어지는 문제가 있다.

[12]

[13] 이에 본 발명자들은, 상기의 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 제조된 폴리락트산에 대하여 후술할 바와 같이 증류수를 처리하여 용융지수를 높이고 또한 흐름성을 개선하여, 고흐름성을 가지는 폴리락트산을 제조할 수 있음을 확인하여, 본 발명을 완성하였다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[14] 본 발명은 용융성 및 반응성이 향상된 폴리락트산 수지 및 이의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

과제 해결 수단

[15] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 하기의 폴리락트산 수지를 제공한다:

[16] 용융지수(ASTM D1238(230℃, 2.16 kg 조건)에 의거하여 측정)가 300 내지 3000 g/10 min이고,

[17] 산도가 20 내지 100 mmol Acid/kg이고, 및

[18] 무기 불순물 함량이 100 mg/kg 이하인,

[19] 폴리락트산 수지.

[20]

[21] 본 발명에 따른 폴리락트산 수지는 후술할 제조 방법에 의하여 용융지수를 높이고 동시에 흐름성을 개선하는 것을 특징으로 하며, 또한 상기 제조 방법에서 기타 다른 화학물질이나 촉매 등을 사용하지 않으므로 무기 불순물을 거의 포함하지 않는다는 특징이 있다.

[22]

[23] 바람직하게는, 상기 폴리락트산 수지의 중량 평균 분자량이 50,000 내지 100,000이다.

[24]

[25] 바람직하게는, 상기 용융지수가 400 g/10 min 이상, 500 g/10 min 이상, 600 g/10 min 이상, 700 g/10 min 이상, 800 g/10 min 이상, 900 g/10 min 이상, 또는 1000 g/10 min 이상이고; 2900 g/10 min 이하, 2800 g/10 min 이하, 2700 g/10 min 이하, 2600 g/10 min 이하, 2500 g/10 min 이하, 2400 g/10 min 이하, 2300 g/10 min 이하, 2200 g/10 min 이하, 2100 g/10 min 이하, 또는 2000 g/10 min 이하이다.

[26]

[27] 바람직하게는, 상기 산도(acid value)가 30 mmol Acid/kg 이상이고; 90 mmol Acid/kg 이하, 80 mmol Acid/kg 이하, 70 mmol Acid/kg 이하, 또는 60 mmol Acid/kg 이하이다.

[28]

[29] 바람직하게는, 상기 무기 불순물이 Sn 및 P이고, Sn 및 P의 총 함량이 85 mg/kg 이하이다. 또한, 바람직하게는 상기 무기 불순물이 Na, Zn, Ti, Al, Ag, Mg, Mn, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Li, Ni, Sb, Sr, V, 및 Zr이고, Na, Zn, Ti, Al, Ag, Mg, Mn, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Li, Ni, Sb, Sr, V, 및 Zr의 총 함량이 10 mg/kg 이하이다.

[30]

[31] 또한, 본 발명은 하기의 단계를 포함하는 상술한 폴리락트산 수지의 제조 방법을 제공한다:

[32] 폴리락트산 수지를 물에 침지하는 단계(단계 1);

[33] 상기 단계 1의 물의 온도를 65 내지 99℃로 유지하는 단계(단계 2); 및

[34] 폴리락트산 수지를 물에서 회수하는 단계(단계 3).

[35]

[36] 본 발명은 일반적으로 상업화된 공정에서 제조되는 폴리락트산에 대하여 물을 처리하는 간단한 방법으로 폴리락트산의 용융지수를 높이고 동시에 흐름성을 개선하는 것을 특징으로 한다. 이하, 본 발명을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[37]

[38] **(단계 1)**

[39] 본 발명의 단계 1은 폴리락트산 수지를 물에 침지하는 단계로서, 폴리락트산의 가수 분해를 준비하는 단계이다.

[40]

[41] 상기 단계 1에서 사용하는 폴리락트산 수지는 일반적으로 상업화된 공정에서 제조되는 것으로서, 바람직하게는 상기 폴리락트산의 용융지수(ASTM D1238(230℃, 2.16 kg 조건)에 의거하여 측정)는 5 내지 200 g/10 min이다. 다시 말해, 본 발명에서는 고흐름성의 폴리락트산 수지를 중합하는 것이 아니라, 일반적인 저흐름성의 폴리락트산 수지를 후술할 바와 같이 가수분해하여 고흐름성의 폴리락트산 수지를 제조한다.

[42]

[43] 바람직하게는, 상기 단계 1에서 사용하는 폴리락트산 수지의 중량평균분자량은 100,000 내지 250,000이다. 보다 바람직하게는, 상기 폴리락트산 수지의 중량평균분자량은 110,000 이상이고; 240,000 이하, 230,000 이하, 220,000 이하, 210,000 이하, 200,000 이하, 190,000 이하, 180,000 이하, 170,000 이하, 160,000 이하, 또는 150,000 이하이다.

[44]

[45] 바람직하게는, 상기 단계 1의 폴리락트산 수지의 용융지수(ASTM D1238(230℃, 2.16 kg 조건)에 의거하여 측정)는 10 g/10 min 이상, 20 g/10 min 이상, 30 g/10 min 이상, 40 g/10 min 이상, 50 g/10 min 이상, 60 g/10 min 이상, 70 g/10 min 이상, 80 g/10 min 이상, 90 g/10 min 이상, 또는 100 g/10 min 이상이고; 190

g/10 min 이하, 180 g/10 min 이하, 170 g/10 min 이하, 160 g/10 min 이하, 150 g/10 min 이하, 또는 140 g/10 min 이하이다.

[46]

[47] 바람직하게는, 상기 물은 증류수이다. 바람직하게는, 상기 단계 1에서 상기 폴리락트산 수지와 물의 중량비는 1:0.1 내지 1:10이다. 보다 바람직하게는, 상기 단계 1에서 상기 폴리락트산 수지와 물의 중량비는 1:0.2 이상, 1:0.3 이상, 또는 1:0.4 이상이고; 1:9 이하, 1:8 이하, 1:7 이하, 1:6 이하, 1:5 이하, 1:4 이하, 1:3 이하, 1:2 이하, 또는 1:1 이하이다.

[48]

[49] 한편, 상기 폴리락트산 수지는 물에 첨가하므로 펠렛 형태로 사용하는 것이 바람직하다. 상기 펠렛은 본 발명이 속하는 기술분야에서 널리 사용되는 형상이면 특별히 제한되지 않는다.

[50]

[51] **(단계 2)**

[52] 본 발명의 단계 2는, 상기 단계 1의 물의 온도를 65 내지 99℃로 유지하는 단계로서, 폴리락트산 수지를 가수분해하는 단계이다.

[53]

[54] 상기 '폴리락트산 수지를 가수분해'한다는 의미는, 폴리락트산 수지의 일부를 가수분해하는 것을 의미하며, 특히 저흐름성의 폴리락트산 수지를 일부 가수분해하는 것을 의미한다. 이에 따라 전체적으로 폴리락트산 수지의 흐름성이 개선된다.

[55]

[56] 바람직하게는, 상기 단계 1의 물의 온도를 66℃ 이상, 67℃ 이상, 68℃ 이상, 69℃ 이상, 또는 70℃ 이상이고; 98℃ 이하, 98℃ 이하, 97℃ 이하, 96℃ 이하, 95℃ 이하, 94 이하, 93℃ 이하, 92℃ 이하, 또는 91℃ 이하로 유지한다.

[57]

[58] 바람직하게는, 상기 단계 2는 상압 하에 수행한다. 상기 상압이란 1 atm±0.1 atm을 의미한다.

[59]

[60] 바람직하게는, 상기 단계 2는 0.5시간 내지 24시간 동안 수행한다. 상기 수행 시간이 0.5시간 미만인 경우에는, 가수분해가 너무 적게되어 흐름성의 개선이 미미하다. 반대로, 상기 수행 시간이 24시간 초과인 경우에는, 가수분해가 지나치게 많이 되어 흐름성이 지나치게 높아지는 문제가 있다. 보다 바람직하게는, 상기 단계 2는 1시간 이상; 및 22시간 이하, 20시간 이하, 18시간 이하, 16시간 이하, 14시간 이하, 12시간 이하, 또는 10시간 이하의 시간 동안 수행한다.

[61]

[62] **(단계 3)**

[63] 본 발명의 단계 3은, 상기 단계 2의 처리 후에 폴리락트산 수지를 물에서 회수하는 단계이다.

[64]

[65] 폴리락트산 수지가 고온의 물과 장시간 접촉하고 있었기 때문에, 빠른 속도로 냉각하는 것이 바람직하다. 이에, 상기 단계 3에서 회수한 폴리락트산 수지를 10℃ 내지 20℃로 냉각하는 것이 바람직하다. 이를 위하여, 10℃ 이하의 차가운 물 등을 접촉하는 것이 바람직하다.

[66]

[67] 또한, 이후 폴리락트산 수지의 가공을 위하여, 소량의 물도 충분히 제거하는 것이 바람직하며, 이를 위하여 감압 하에 건조하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 폴리락트산 수지의 수분 함량이 100 ppmw 이하가 되도록 건조하는 것이 바람직하다.

[68]

[69] 상기 건조 방법은 특별히 제한되는 것은 아니나, 일례로 상기 폴리락트산 수지의 수분 함량이 5,000ppmw 이하가 될 때까지 25℃ 내지 35℃에서 감압 하에서 건조한 후, 수분 함량이 100 ppmw 이하가 되도록 80 내지 90℃에서 감압 건조하는 것이 바람직하다. 상기 수분 함량이 5,000 ppmw 초과이면 80 내지 90℃에서 감압 건조 시 가수분해가 더 진행될 우려가 있으며, 또한 25℃ 내지 35℃에서 감압 건조 시 수분 함량이 100 ppmw에 도달하기 위해서는 시간이 너무 오래 걸리는 문제가 있다.

[70]

[71] 상기 단계 3에서 회수한 폴리락트산 수지는, 처리 전의 폴리락트산 수지에 비하여 용융지수가 높아지고 흐름성이 개선되는 것을 특징으로 한다.

[72]

[73] 바람직하게는, 상기 단계 3에서 회수한 폴리락트산 수지의 중량평균분자량은 50,000 내지 100,000이다.

[74]

[75] 바람직하게는, 상기 단계 3에서 회수한 폴리락트산 수지의 용융지수(ASTM D1238(230℃, 2.16 kg 조건)에 의거하여 측정)는 300 내지 3000 g/10 min이다.

[76]

[77] 바람직하게는, 본 발명에 따른 제조 방법은 하기 수학식 1을 만족한다:

[78] [수학식 1]

[79] $3.0 \leq MI_1/MI_0 \leq 24$

[80] 상기 수학식 1에서,

[81] MI_0은 상기 단계 1의 폴리락트산 수지의 용융지수(ASTM D1238(230℃, 2.16 kg 조건)에 의거하여 측정)이고,

[82] MI_1은 상기 단계 3에서 회수한 폴리락트산 수지의 용융지수(ASTM D1238(230℃, 2.16 kg 조건)에 의거하여 측정)이다.

[83]

[84] 바람직하게는, 본 발명에 따른 제조 방법은 하기 수학식 2를 만족한다:

[85] [수학식 2]

[86] $4.5 \leq MI_1/MI_0 \leq 24$

[87] 상기 수학식 2에서, MI_0 및 MI_1은 수학식 1에서 정의한 바와 같다.

발명의 효과

[88] 이상과 같이, 본 발명에 따른 제조 방법은 폴리락트산 수지를 물로 처리하는 간단한 방법을 통하여, 용융지수를 높이고 흐름성을 개선할 수 있다는 특징이 있다.

도면의 간단한 설명

[89] 도 1 및 2는 본 발명의 실험예의 결과를 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

[90] 이하, 본 발명의 구현예를 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명의 구현예를 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[91]

[92] 이하의 실시예 및 실험예에서, 각 물성은 하기와 같이 측정하였다.

[93]

[94] - 흐름성(MI; melt index): ASTM D1238(230℃, 1.2 kg 조건)에 의거하여 측정하였다.

[95] - 산도 측정: 폴리락트산 수지(1.5 g)를 $CHCl_3$(60 mL)에 충분히 용해시킨 후 0.01N KOH in EtOH 용액으로 적정하여 각 수지의 산도를 측정 및 환산하였다. 이때 산도의 단위는 [mmol Acid/kg PLA]로 하였다. 구체적으로, 전극의 Membrane 부분(불투명한 하얀색 부분)과 적정용액 Tube를 반드시 용액 속에 담기도록 Setting하였다. 사용된 KOH 양을 환산하여 폴리락트산 수지의 산도를 계산하였다.

[96] - 중량평균분자량(Mw), 수평균분자량(Mn) 및 분자량 분포(PDI): Agilent 12000 series GPC를 이용하여 PC standard로 검량하여 중량평균분자량 및 수평균분자량을 측정하였다. 또한, 중량평균분자량을 수평균분자량으로 나눈 값을 분자량 분포(PDI)로 계산하였다.

[97]

[98] **실시예 1**

[99] 50L SUS 용기 A에, 폴리락트산(Mw: 116,700; PDI: 1.88, MI: 120 g/10 min) 펠렛(30 kg)을 넣고 110℃에서 밤새 진공 건조하였다. 이때, 펠렛의 형상은 직경 3 mm 내지 5 mm인 구형 또는 계란형이었다.

[100]

[101] 진공 건조된 펠렛이 들어있는 용기 A에 95℃의 증류수(15 kg)를 첨가하고 교반한 후, 첨가한 증류수의 온도와 동일한 온도로 미리 가열된 오븐에 넣고 2.5 시간 동안 유지하였다. 종료 후 혼합물이 들어있는 용기 A에 과량의 10℃ 이하의 물을 흘려주어 혼합물을 10~20℃로 빠르게 냉각하였다. 상기 냉각된 펠렛을 거름망을 이용하여 물과 분리한 후, 30℃에서 수분 함량이 5,000 ppm 이하가 되도록 8시간 내지 24시간 동안 감압 건조하였다. 이어, 수분이 5,000 ppm 이하인 펠렛을 85℃에서 수분 함량이 100 ppm 이하가 되도록 8시간 내지 24시간 동안 감압 건조하였다. 얻어진 펠렛에 대하여, 중량평균분자량, 분자량 분포, MI 및 산도를 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[102]

[103] **실시예 2 내지 4**

[104] 상기 실시예 1과 동일하되, 상기 증류수의 온도 및/또는 오븐에 넣고 유지한 시간을 하기 표 1과 같이 변경하여, 폴리락트산 펠렛을 처리하였다.

[105]

[106] **비교예**

[107] 별도의 처리를 하지 않은 폴리락트산(Mw: 116,700; PDI: 1.88, MI: 120 g/10 min) 펠렛을 비교예로 하였다.

[108]

[109] **실험예 1**

[110] 상기 실시예 및 비교예에 따라 얻어진 펠렛에 대하여, 중량평균분자량, 분자량 분포, MI 및 산도를 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[111] [표1]

	증류수 처리 시간 (h)	증류수 처리 온도(℃)	MI(g/10 min)	산도(mol acid/kg PLA)	Mw (g/mol)	PDI
실시예 1	2.5	95	1500	55	60,000	1.86
실시예 2	1.5	95	650	42	72,000	1.90
실시예 3	1.0	95	450	35	77,000	1.92
실시예 4	2.5	90	400	30	83,300	1.89
비교예	0	-	120	10	116,700	1.88

[112]

[113] **실험예 2**

[114] 비교예의 폴리락트산 펠렛(이하 'A'라 함), 및 ADR-4468(분지제, BASF社) 2 phr을, Brabender mixer를 이용하여 200℃에서 60 rpm으로 5분간 혼합하였다. 또한, 실시예 4에서 얻은 폴리락트산 펠렛(이하 'B'라 함), 및 ADR-4468(분지제, BASF

社) 2 phr을, Brabender mixer를 이용하여 200℃에서 60 rpm 으로 5분간 혼합하였다.

[115]

[116] 각각 제조한 용융물에 대하여, 중량평균분자량, PDI 및 MI를 측정하여 그 결과를 하기 표 2 및 도 1 및 2에 나타내었다.

[117] [표2]

시료	MI (g/10 min)	Mw (g/mol)	PDI	분지제 첨가에 따른 Mw 상승율[1)]
A	120	116,700	1.88	-
A + 분지제 2phr	66	141,700	2.00	21 %
B	400	83,300	1.89	-
B + 분지제 2phr	31	202,900	2.53	144 %
1) 분지제 첨가에 따른 Mw 변화율(%) = (분지제 첨가 후 Mw-분지제 첨가 전 Mw)/(분지제 첨가 전 Mw)				

[118]

[119] 상기 표 2 및 도 1에 나타난 바와 같이, 상기 시료 A는 본 발명에 따른 증류수 처리를 하지 않은 폴리락트산 수지로서 분지제 첨가에 따라 Mw는 약 123% 증가한 반면에, 상기 시료 B는 본 발명에 따른 증류수 처리를 한 폴리락트산 수지로서 분지제 첨가에 따라 Mw는 약 244% 증가하였으며, 이로부터 본 발명에 따른 처리를 한 폴리락트산이 분지제와 반응성이 현저히 개선됨을 확인할 수 있었다.

[120]

[121] **실험예 3**

[122] 실시예 1 내지 4에서 얻은 폴리락트산 펠렛에 대하여 이하의 방법으로 무기 불순물 함량을 측정하였다.

[123]

[124] 유도 결합 플라즈마 분광분석기(inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES)로 분석하였으며, 내부 표준 물질로 스칸듐(Sc)을 사용하였고, RF power 1300 W, 플라즈마 가스 흐름 15.00 L/min, 시료 가스 흐름 0.8 L/min, 보조 가스 흐름 0.20 L/min을 적용하여 분석하였다.

[125]

[126] 상기 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[127] [표3]

	함량 (mg/Kg)**

	Sn*	P*	Na, Zn, Ti, Al, Ag, Mg, Mn, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Li, Ni, Sb, Sr, V, Zr	총 함량
실시예 1	20	50	< 5	< 75
실시예 2	30	50	< 5	< 85
실시예 3	20	60	< 5	< 85
* Sn 와 P는 PLA 중합시 사용된 촉매와 안정제에 기인한 성분이다. ** ICP-OES 를 이용한 분석 결과이다.				

[128]

[129] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 폴리락트산은 가수분해를 이용하는 것으로, 다른 화학 물질이나 촉매를 사용하지 않으며, 이에 따라 무기 불순물이 거의 포함되어 있지 않다는 특징이 있다.

[130]

[131] **실험예 4**

[132] 실시예 1 내지 3 및 비교예에서 얻은 폴리락트산 펠렛에 대하여 이하의 방법으로 부직포를 제조하고 그 결과를 평가하였다.

[133]

[134] 각 폴리락트산 펠렛을 가열 및 압출하여 노즐로 이송하고 직경이 0.2 mm, 인치당 개수가 32개인 오리피스를 통과시켜 섬유를 방사하였다. 방사시 노즐 주변의 분사구에서 분사된 고온 및 고속 기체에 의해 섬유의 평균 직경이 15 ㎛ 이하인 멜트블로운 부직포를 형성하였고, 이때의 공정온도는 하기 표 4와 같았다. 부직포 섬유의 직경은 주사 전자 현미경 (SEM)으로 분석하였다.

[135]

[136] 상기 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[137] [표4]

	공정온도(℃)		부직포 평가 결과	
	노즐	hot-air	중량(g/m^2)	섬유 직경(nm)
실시예 1	220	250	40	2.0
	230	260		1.8
실시예 2	220	240	40	2.1
				2.1
			20	1.5

				1.5
실시예 3	240	260	30	2.2
비교예	250	270	40	10.2
	270	270		6.1

[138]

[139] 상기 표 4에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 폴리락트산은 MI가 낮아 멜트 블로운 공정시 극세화가 가능함을 확인할 수 있었다.

청구범위

[청구항 1] 용융지수(ASTM D1238(230℃, 2.16 kg 조건)에 의거하여 측정)가 300 내지 3000 g/10 min이고,
산도가 20 내지 100 mmol Acid/kg이고, 및
무기 불순물 함량이 100 mg/kg 이하인,
폴리락트산 수지.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 폴리락트산 수지의 중량 평균 분자량이 50,000 내지 100,000인,
폴리락트산 수지.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 용융지수가 300 내지 2000 g/10 min인,
폴리락트산 수지.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 산도가 30 내지 100 mmol Acid/kg인,
폴리락트산 수지.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 무기 불순물이 Sn 및 P이고,
Sn 및 P의 총 함량이 85 mg/kg 이하인,
폴리락트산 수지.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 무기 불순물이 Na, Zn, Ti, Al, Ag, Mg, Mn, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Li, Ni, Sb, Sr, V, 및 Zr이고,
Na, Zn, Ti, Al, Ag, Mg, Mn, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Li, Ni, Sb, Sr, V, 및 Zr의 총 함량이 10 mg/kg 이하인,
폴리락트산 수지.

[청구항 7] 폴리락트산 수지를 물에 침지하는 단계(단계 1);
상기 단계 1의 물의 온도를 65 내지 99℃로 유지하는 단계(단계 2); 및
폴리락트산 수지를 물에서 회수하는 단계(단계 3)를 포함하는,
제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 폴리락트산 수지의 제조 방법.

[청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 단계 1의 폴리락트산 수지의 용융지수(ASTM D1238(230℃, 2.16 kg 조건)에 의거하여 측정)는 5 내지 200 g/10 min인,
제조 방법.

[청구항 9] 제7항에 있어서,
상기 단계 1에서 상기 폴리락트산 수지와 물의 중량비는 1:0.1 내지 1:10인,
제조 방법.

[청구항 10] 제7항에 있어서,
상기 단계 2에서, 상기 물의 온도를 70 내지 99℃로 유지하는,
제조 방법.

[청구항 11] 제7항에 있어서,
상기 단계 2는 상압 하에 수행하는,
제조 방법.

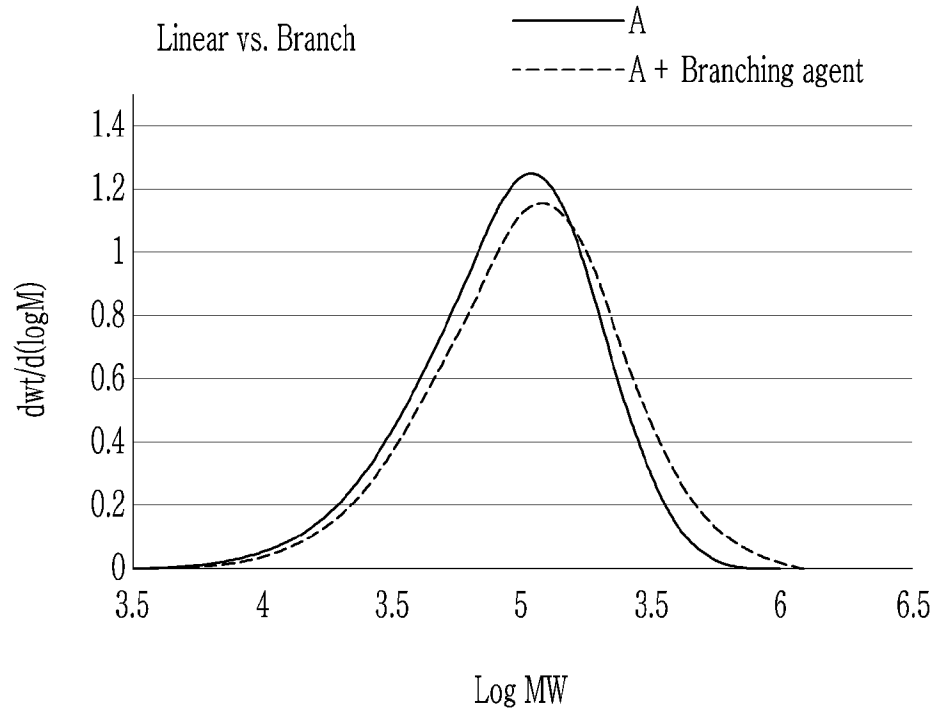
[청구항 12] 제7항에 있어서,
상기 단계 2는 0.5시간 내지 24시간 동안 수행하는,
제조 방법.

[청구항 13] 제7항에 있어서,
하기 수학식 1을 만족하는,
제조방법:
[수학식 1]
$3.0 \leq MI_1/MI_0 \leq 24$
상기 수학식 1에서,
MI_0은 상기 단계 1의 폴리락트산 수지의 용융지수(ASTM D1238(230℃, 2.16 kg 조건)에 의거하여 측정)이고,
MI_1은 상기 단계 3에서 회수한 폴리락트산 수지의 용융지수(ASTM D1238(230℃, 2.16 kg 조건)에 의거하여 측정)이다.

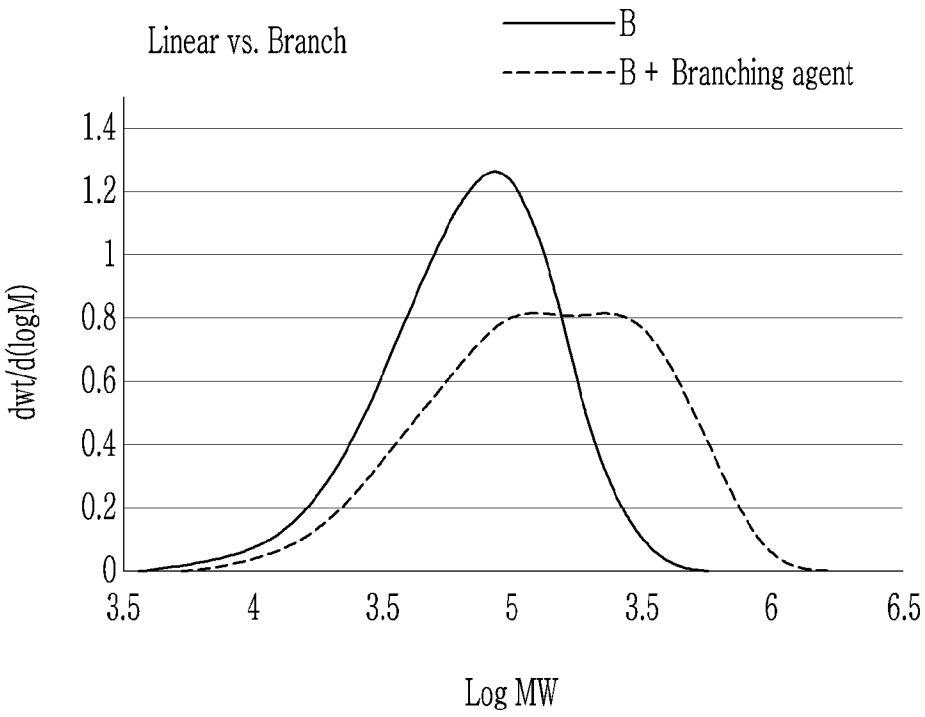
[청구항 14] 제1항에 있어서,
상기 단계 1의 폴리락트산 수지의 중량평균분자량은 100,000 내지 250,000인,
제조 방법.

WO 2025/009798 PCT/KR2024/008850

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2024/008850

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 63/91(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 63/91(2006.01); B29B 11/10(2006.01); C08G 63/00(2006.01); C08G 63/08(2006.01); C08L 67/04(2006.01); D04H 1/00(2006.01); D04H 1/435(2012.01)

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: 폴리락트산 수지(polylactic acid), 용융지수(melt flow index), 산도(acidity), 무기 불순물(inorganic impurity), 물(water), 침지(immersion)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2009-0087517 A (KIMBERLY-CLARK WORLDWIDE, INC.) 18 August 2009 (2009-08-18) See paragraphs [0003], [0032]-[0037], [0042]-[0046], [0094] and [0101]; claim 1; and tables 1-3.	1-14
A	KR 10-2009-0031801 A (KIMBERLY-CLARK WORLDWIDE, INC.) 30 March 2009 (2009-03-30) See entire document.	1-14
A	KR 10-2023-0030406 A (CORESHTECH CO., LTD.) 06 March 2023 (2023-03-06) See entire document.	1-14
A	KR 10-2245848 B1 (ECOL GREEN TEC CO., LTD. et al.) 28 April 2021 (2021-04-28) See entire document.	1-14
A	US 2010-0048081 A1 (TOPOLKARAEV, Vasily A. et al.) 25 February 2010 (2010-02-25) See entire document.	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
07 October 2024	**07 October 2024**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2024/008850

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2009-0087517 A	18 August 2009	CN 101563391 A	21 October 2009
		CN 101563391 B	18 April 2012
		EP 2064261 A1	03 June 2009
		US 2010-0048082 A1	25 February 2010
		WO 2008-073101 A1	19 June 2008
KR 10-2009-0031801 A	30 March 2009	EP 2041346 A1	01 April 2009
		EP 2041346 A4	05 May 2010
		EP 2041346 B1	21 December 2011
		KR 10-1297865 B1	19 August 2013
		US 2009-0311937 A1	17 December 2009
		US 9091004 B2	28 July 2015
		WO 2008-008074 A1	17 January 2008
KR 10-2023-0030406 A	06 March 2023	None	
KR 10-2245848 B1	28 April 2021	None	
US 2010-0048081 A1	25 February 2010	CN 101563392 A	21 October 2009
		CN 101563392 B	13 February 2013
		JP 2010-513594 A	30 April 2010
		KR 10-1343735 B1	19 December 2013
		WO 2008-073099 A1	19 June 2008

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2024/008850

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 63/91(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08G 63/91(2006.01); B29B 11/10(2006.01); C08G 63/00(2006.01); C08G 63/08(2006.01); C08L 67/04(2006.01); D04H 1/00(2006.01); D04H 1/435(2012.01)

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: 폴리락트산 수지(polylactic acid), 용융지수(melt flow index), 산도(acidity), 무기 불순물(inorganic impurity), 물(water), 침지(immersion)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2009-0087517 A (킴벌리-클라크 월드와이드, 인크.) 2009.08.18 단락 [0003], [0032]-[0037], [0042]-[0046], [0094], [0101]; 청구항 1; 및 표 1-3 참조.	1-14
A	KR 10-2009-0031801 A (킴벌리-클라크 월드와이드, 인크.) 2009.03.30 전체 문헌 참조.	1-14
A	KR 10-2023-0030406 A ((주)코레쉬텍) 2023.03.06 전체 문헌 참조.	1-14
A	KR 10-2245848 B1 (에콜그린텍(주) 등) 2021.04.28 전체 문헌 참조.	1-14
A	US 2010-0048081 A1 (TOPOLKARAEV, VASILY A. 등) 2010.02.25 전체 문헌 참조.	1-14

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☑ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

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

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2024년10월07일(07.10.2024)	**2024년10월07일(07.10.2024)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관
대한민국 특허청 **(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)**	**허주형**
팩스 번호 **+82-42-481-8578**	전화번호 **+82-42-481-5373**

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2024/008850

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2009-0087517 A	2009/08/18	CN 101563391 A	2009/10/21
		CN 101563391 B	2012/04/18
		EP 2064261 A1	2009/06/03
		US 2010-0048082 A1	2010/02/25
		WO 2008-073101 A1	2008/06/19
KR 10-2009-0031801 A	2009/03/30	EP 2041346 A1	2009/04/01
		EP 2041346 A4	2010/05/05
		EP 2041346 B1	2011/12/21
		KR 10-1297865 B1	2013/08/19
		US 2009-0311937 A1	2009/12/17
		US 9091004 B2	2015/07/28
		WO 2008-008074 A1	2008/01/17
KR 10-2023-0030406 A	2023/03/06	없음	
KR 10-2245848 B1	2021/04/28	없음	
US 2010-0048081 A1	2010/02/25	CN 101563392 A	2009/10/21
		CN 101563392 B	2013/02/13
		JP 2010-513594 A	2010/04/30
		KR 10-1343735 B1	2013/12/19
		WO 2008-073099 A1	2008/06/19