

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일

2024 년 12 월 12 일 (12.12.2024)



WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2024/253483 A1

(51) 국제특허분류:

C08K 5/053 (2006.01)

C08L 67/03 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2024/007862

(22) 국제출원일:

2024 년 6 월 10 일 (10.06.2024)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2023-0074509 2023 년 6 월 9 일 (09.06.2023) KR

(71) 출원인: 씨제이제일제당(주) (CJ CHEILJEDANG CORPORATION) [KR/KR]; 04560 서울특별시 중구 동호로 330, Seoul (KR).

(72) 발명자: 장로빈 (JANG, Robin); 04560 서울특별시 중구 동호로 330, Seoul (KR). 윤기철 (YOON, Ki Chul); 04560 서울특별시 중구 동호로 330, Seoul (KR). 이은혜 (LEE, Eun-Hye); 04560 서울특별시 중구 동호로 330, Seoul (KR). 이창석 (LEE, Changsuk); 04560 서울특별시 중구 동호로 330, Seoul (KR). 정민호 (JUNG, Minho); 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, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: CRYSTAL NUCLEATING AGENT FOR BIODEGRADABLE RESIN AND BIODEGRADABLE RESIN COMPOSITION COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 생분해성 수지용 결정핵제 및 이를 포함하는 생분해성 수지 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to: a crystal nucleating agent for a biodegradable resin; and a biodegradable resin composition comprising same. The crystal nucleating agent for a biodegradable resin includes an aliphatic compound having three or more hydroxyethyl groups.

(57) 요약서: 본 발명은 생분해성 수지용 결정핵제 및 이를 포함하는 생분해성 수지 조성물에 관한 것으로서, 상기 생분해성 수지용 결정핵제는 하이드록시에틸기를 3개 이상 갖는 지방족 화합물을 포함한다.



WO 2024/253483 A1

## 명세서

### 발명의 명칭: 생분해성 수지용 결정핵

### 제 및 이를 포함하는 생분해성 수지 조성물

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 생분해성 수지의 결정화 속도를 제어하는 결정핵제 및 상기 결정핵제를 포함하는 생분해성 수지 조성물에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 석유 기반의 합성 플라스틱은 미세플라스틱의 생성, 환경오염, 다량의 폐기물 발생 등의 문제를 유발하고 있다. 특히, 상기 합성 플라스틱은 재활용이 어렵고 토양의 산성도를 높이며 해양 생태계에 큰 위협을 주고 있다.
- [3] 이러한 문제를 해결하기 위해, 식물 유래 지방족 폴리에스테르인 폴리하이드록시알카노에이트(Polyhydroxyalkanoate, PHA)를 사용한 생분해성 플라스틱 제품이 주목을 받고 있다. 구체적으로 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)는 자연적으로 분해되는 생분해성을 가지면서 환경친화적인 재료이기 때문에 폐 플라스틱 처리의 문제를 완화시킬 수 있다.
- [4] 그러나 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 등과 같은 생분해성 수지는 결정화 속도가 느려서, 용융 후에 고화되는 데에 오랜 시간이 걸린다. 이와 같이 고화 시간이 길어 고화 속도가 느릴 경우, 생분해성 수지를 이용한 제품의 생산성 및 기계적 물성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 예컨대, 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)를 이용하여 제조된 제품이 필름일 경우, 낮은 고화 속도로 인해 필름을 생산하는 생산 라인(Line)에 적용하기가 어려우며, 냉각 시간이 오래 걸려 생산 효율이 떨어지게 된다. 또한 필름을 만들고 난 후, 일정 시간이 경과하는 과정에서 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)의 2차 결정화가 일어나, 제품의 신율, 파단강도 등의 물성이 떨어질 수 있다.
- [5] 이에 따라 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 등과 같은 생분해성 수지의 결정화 속도를 제어하여 제품의 생산성 및 기계적 물성을 확보하기 위해, 다양한 결정핵제를 도입하는 기술이 제안된 바 있다. 그러나 제안된 기술들은 결정화 속도(고화 속도)를 보다 빠르게 하거나 기계적 물성이 보다 향상된 제품을 제조하는 데에는 여전히 한계가 있다.
- [6] 따라서 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 등과 같은 생분해성 수지의 결정화 속도를 보다 효율적으로 제어하여, 제품 제조 시 향상된 생산성을 나타내면서 기계적 물성이 우수한 제품을 얻을 수 있도록 하는 결정핵제의 개발이 필요하다.

#### 발명의 상세한 설명

##### 기술적 과제

- [7] 상기 종래 문제를 해결하기 위해, 본 발명의 과제는 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 등과 같은 생분해성 수지의 결정화 속도를 최적화하여, 생분해성 수지

를 이용한 제품 제조 시 생산성(가공성)을 향상시키면서 일정 시간이 경과하더라도 제품의 기계적 물성이 우수한 상태로 유지되도록 하는 생분해성 수지용 결정 핵제를 제공하는 것이다.

- [8] 또한 본 발명의 다른 과제는 상기 생분해성 수지용 결정핵제를 포함하는 생분해성 수지 조성물 및 상기 생분해성 수지 조성물로부터 제조된 생분해성 필름을 제공하는 것이다.

### 과제 해결 수단

- [9] 상기 과제를 달성하기 위해 본 발명은, 하이드록시에틸기를 3개 이상 갖는 지방족 화합물을 포함하는 생분해성 수지용 결정핵제를 제공한다.
- [10] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 지방족 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물, 또는 이의 유도체일 수 있다.
- [11] [화학식 1]
- [12] 
- [13]  $R_a$ 는 수소, 치환 또는 비치환된  $C_1$ - $C_5$  알킬기, 및 치환 또는 비치환된  $C_1$ - $C_5$  하이드록시알킬기로 이루어진 군에서 선택된다.
- [14] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 지방족 화합물은 트리메틸올에탄(trimethylolethane), 트리메틸올프로판(trimethylolpropane) 및 트리펜타에리트리톨(tripentaerythritol)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [15] 또한, 본 발명은, 상기 생분해성 수지용 결정핵제; 및 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)를 포함하는 생분해성 수지 조성물을 제공한다.
- [16] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)는 3-하이드록시부티레이트(3-hydroxybutyrate, 3HB), 3-하이드록시헥사노에이트(3-hydroxyhexanoate, 3HH), 3-하이드록시프로피오네이트(3-hydroxypropionate, 3HP), 3-하이드록시발레레이트(3-hydroxyvalerate, 3HV), 4-하이드록시부티레이트(4-hydroxybutyrate, 4HB), 4-하이드록시헥사노에이트(4-hydroxyhexanoate, 4HH), 4-하이드록시프로피오네이트(4-hydroxypropionate, 4HP) 및 4-하이드록시발레레이트(4-hydroxyvalerate, 4HV)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 모노머로부터 유래된 반복단위를 포함할 수 있다.
- [17] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)는 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 총 중량을 기준으로, 4-하이드록시부티레이트(4HB)로부터 유래된 반복단위를 1 내지 50 중량%로 포함할 수 있다.
- [18] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)는 폴리 3-하이드록시부티레이트-co-3-하이드록시헥사노에이트 공중합체(Poly 3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate copolymer, P3HB-co-3HH), 폴리 3-하이드록시부티레이트-co-3-하이드록시발레레이트 공중합체(Poly 3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate copolymer, P3HB-co-3HV), 폴리 3-하이드록시부티레이

트-co-3-하이드록시프로피오네이트 공중합체(Poly 3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxypropionate copolymer, P3HB-co-3HP), 폴리 3-하이드록시부티레이트-co-4-하이드록시부티레이트 공중합체(Poly 3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate copolymer, P3HB-co-4HB), 폴리 3-하이드록시부티레이트-co-4-하이드록시헥사노에이트 공중합체(Poly 3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxyhexanoate copolymer, P3HB-co-4HH), 폴리 3-하이드록시부티레이트-co-4-하이드록시발레레이트 공중합체(Poly 3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxyvalerate copolymer, P3HB-co-4HV) 및 폴리 3-하이드록시부티레이트-co-4-하이드록시프로피오네이트 공중합체(Poly 3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxypropionate copolymer, P3HB-co-4HP)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

- [19] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)는 폴리 3-하이드록시부티레이트-co-4-하이드록시부티레이트 공중합체(P3HB-co-4HB)일 수 있다.
- [20] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 폴리 3-하이드록시부티레이트-co-4-하이드록시부티레이트 공중합체(P3HB-co-4HB)는 상기 폴리 3-하이드록시부티레이트-co-4-하이드록시부티레이트 공중합체(P3HB-co-4HB) 총 중량을 기준으로, 4-하이드록시부티레이트(4HB)로부터 유래된 반복단위를 1 내지 50 중량%로 포함하고, 3-하이드록시부티레이트(3HB)로부터 유래된 반복단위를 50 내지 99 중량%로 포함할 수 있다.
- [21] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 생분해성 수지용 결정핵제의 함량은 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 100 중량부에 대하여 0.01 내지 30 중량부일 수 있다.
- [22] 나아가, 본 발명은, 상기 생분해성 수지 조성물로부터 제조된 생분해성 필름을 제공한다.
- [23] 또한, 본 발명은 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)와 혼합 시 하이드록시에틸기를 3개 이상 갖는 지방족 화합물의 생분해성 수지용 결정핵제 용도를 제공한다.

### 발명의 효과

- [24] 본 발명에 따른 생분해성 수지용 결정핵제는 생분해성 수지의 결정화 과정에 영향을 미치는 특정 작용기 및 특정 구조(예컨대, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물, 또는 이의 유도체)를 가짐으로써, 생분해성 수지의 느린 결정화 속도를 보다 빠르게 개선시킬 수 있으며, 이로 인해 생분해성 수지의 성형 과정(예컨대, 사출 성형, 압출 성형 등)에서 고화 속도가 종래 대비 빨라지도록 할 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 생분해성 수지용 결정핵제는 시아누르산, 탈크, 만니톨, 자일리톨, 솔비톨 등과 같은 종래의 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)의 결정핵제에 비해 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)의 결정화 속도(고화 속도)를 현저히 높일 수 있다.

- [25] 따라서 이러한 생분해성 수지용 결정핵제를 포함하는 본 발명에 따른 생분해성 수지 조성물을 이용하여 생분해성 필름 등의 제품을 제조할 경우, 본 발명은 생산성(가공성) 및 기계적 물성이 현저히 개선된 제품을 제공할 수 있다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [26] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명한다. 다만, 본 발명은 이하에 개시된 내용으로 한정되는 것이 아니라 발명의 요지가 변경되지 않는 한, 다양한 형태로 변형될 수 있다.
- [27] 본 명세서에서 "포함"한다는 기재는 특정 특성, 영역, 단계, 공정, 요소 및/또는 성분을 구체화하기 위한 것이며, 특별히 반대되는 기재가 없는 한, 그 외 다른 특성, 영역, 단계, 공정, 요소 및/또는 성분의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.
- [28] 본 명세서에 기재된 구성성분의 양, 반응 조건 등을 나타내는 모든 숫자 및 표현은 특별한 기재가 없는 한 모든 경우에 "약"이라는 용어로 수식되는 것으로 이해할 수 있다.

[29]

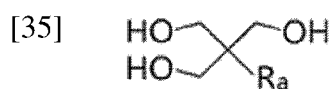
### [30] 생분해성 수지용 결정핵제

- [31] 본 발명에 따른 생분해성 수지용 결정핵제는 생분해성 수지의 결정화 속도에 영향을 미치는 특정 작용기 및/또는 특정 구조를 가져 생분해성 수지의 결정화 속도(고화 속도)가 종래 대비 빨라지도록 할 수 있는데, 이에 대해 구체적으로 설명하면 다음과 같다. 여기서 생분해성 수지의 결정화 속도란, 용융 상태의 생분해성 수지가 냉각을 통해 결정을 형성하면서 결정 배열이 형성될 때까지 걸리는 시간을 의미할 수 있다. 즉, 생분해성 수지의 결정화 속도는 생분해성 수지의 고화 속도(solidification rate)를 의미할 수 있다.

- [32] 본 발명에 따른 생분해성 수지용 결정핵제는 하이드록시에틸기( $\text{HO}-\text{CH}_2-$ )를 3개 이상 갖는 지방족 화합물을 포함한다. 상기 지방족 화합물이 갖는 상기 하이드록시에틸기의 개수는 3개 이상이라면 특별히 한정되지 않으나, 생분해성 수지의 결정화 속도 및 제품의 전반적인 물성 등을 고려할 때, 3개 내지 15개, 3개 내지 13개, 3개 내지 10개, 3개 내지 8개, 3개 내지 6개, 3개 내지 5개, 또는 3개 내지 4개일 수 있다. 예컨대, 상기 지방족 화합물은 상기 하이드록시에틸기를 3개 내지 10개, 3개 내지 8개, 또는 3개 내지 4개로 갖는 비고리형(acyclic type) 지방족 화합물일 수 있다.

- [33] 구체적으로 상기 지방족 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물, 또는 이의 유도체일 수 있다.

[34] [화학식 1]



- [36] 상기 화학식 1에서,

- [37]  $R_a$ 는 수소; 치환 또는 비치환된  $C_1$ - $C_5$  알킬기; 및 치환 또는 비치환된  $C_1$ - $C_5$  하이드록시알킬기로 이루어진 군에서 선택된다. 구체적으로, 상기  $R_a$ 는 치환 또는 비치환된 메틸기, 치환 또는 비치환된 에틸기, 치환 또는 비치환된 프로필기, 치환 또는 비치환된 하이드록시메틸기, 또는 치환 또는 비치환된 하이드록시에틸기 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [38] 상기  $R_a$ 에서, 상기 알킬기 및 상기 하이드록시알킬기가 치환될 경우, 그 치환기는 특별히 한정되지 않으나, 중수소, 할로젠(F, Cl, Br, I), 하이드록시기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 에스테르기, 케톤기, 카르복실기,  $C_1$ - $C_5$  알킬기,  $C_1$ - $C_5$  하이드록시알킬기,  $C_2$ - $C_5$  알케닐기,  $C_2$ - $C_5$  알키닐기,  $C_1$ - $C_5$  알콕시기,  $C_3$ - $C_{10}$  헤테로아릴기 및  $C_6$ - $C_{20}$  아릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [39] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 유도체는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 일부가 화학적으로 변화되어 얻어지는 화합물일 수 있다. 상기 변화는 작용기의 도입, 산화, 또는 환원이거나, 원자의 치환 등을 들 수 있다.
- [40] 예컨대, 상기 지방족 화합물은 트리메틸올에탄(trimethylolethane)(화학식 1로 표시되는 화합물), 트리메틸올프로판(trimethylolpropane)(화학식 1로 표시되는 화합물) 및 트리펜타에리트리톨(tripentaerythritol)(화학식 1로 표시되는 화합물의 유도체)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는, 상기 지방족 화합물은 트리메틸올에탄(trimethylolethane), 또는 트리메틸올프로판(trimethylolpropane)일 수 있다.
- [41] 이러한 지방족 화합물을 생분해성 수지용 결정핵제로서 사용함에 따라 생분해성 수지의 결정화 속도를 목적하는 수준으로 빨라지도록 하면서 일정 시간(예컨대, 1주 내지 3주)이 경과하더라도, 생분해성 수지(생분해성 수지 조성물) 및 이로부터 제조된 제품의 기계적 물성(예컨대, 파단강도, 신율 등) 변화가 최소화되도록 할 수 있다.
- [42] 상기 지방족 화합물의 분자량은 구체적으로 100 내지 450 g/mol, 100 내지 430 g/mol, 105 내지 420 g/mol, 105 내지 400 g/mol, 110 내지 380 g/mol, 110 내지 350 g/mol, 115 내지 320 g/mol, 115 내지 300 g/mol, 120 내지 250 g/mol, 120 내지 200 g/mol 및 120 내지 150 g/mol일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [43] 또한 상기 지방족 화합물의 녹는점(melting Point)은 구체적으로 40 내지 300 °C, 45 내지 280 °C, 48 내지 250 °C, 50 내지 230 °C, 55 내지 225 °C, 70 내지 220 °C, 100 내지 215 °C, 150 내지 210 °C, 또는 180 내지 210 °C일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [44] 이러한 지방족 화합물을 결정핵제로서 적용할 수 있는 생분해성 수지는 통상적으로 공지된 생분해성 수지라면 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로 상기 생분해성 수지는 폴리하이드록시알카노에이트(Polyhydroxyalkanoate, PHA), 폴리락트산(Polylactic acid, PLA), 폴리부틸렌아디페이트테레프탈레이트(Poly butylene

adipate terephthalate, PBAT), 폴리부틸렌숙시네이트(Polybutylene succinate, PBS), 폴리글리콜산(Polyglycolic acid, PGA), 폴리카프로락톤(Polycaprolactone, PCL) 및 열가소성 전분(Thermoplastic starch, TPS)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는, 상기 생분해성 수지는 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)일 수 있으며, 이에 따라 상기 생분해성 수지용 결정핵제는 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)용 결정핵제일 수 있다.

[45]

[46] 생분해성 수지 조성물

[47] 본 발명에 따른 생분해성 수지 조성물은 생분해성 수지용 결정핵제; 및 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)를 포함한다.

[48] 본 발명에 따른 생분해성 수지 조성물에 포함되는 상기 생분해성 수지용 결정핵제는 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)가 용융 후 냉각될 때 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)의 결정화 형태를 변화시켜 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)의 느린 결정화 속도(고화 속도)를 개선하는(향상시키는) 첨가제이다. 이러한 생분해성 수지용 결정핵제는 상술한 생분해성 수지용 결정핵제와 실질적으로 동일한 구성 및 특징을 갖는다.

[49] 상기 생분해성 수지용 결정핵제의 함량은 특별히 한정되지 않으나, 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 100 중량부에 대하여 0.01 내지 30 중량부일 수 있다. 구체적으로, 상기 생분해성 수지용 결정핵제의 함량은 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 100 중량부에 대하여 0.03 내지 28 중량부, 0.05 내지 25 중량부, 0.08 내지 23 중량부, 0.1 내지 20 중량부, 0.3 내지 18 중량부, 0.5 내지 15 중량부, 0.8 내지 13 중량부, 1 내지 10 중량부, 1.3 내지 8 중량부, 1.5 내지 6 중량부, 1.8 내지 5 중량부, 2 내지 4.5 중량부, 2.3 내지 4.3 중량부, 2.5 내지 4 중량부, 2.7 내지 3.8 중량부, 2.8 내지 3.5 중량부, 또는 2.9 내지 3.3 중량부일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 생분해성 수지용 결정핵제의 함량이 상기 범위 내임에 따라 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)의 결정화 속도(고화 속도)를 목적하는 수준으로 빨라지도록 하면서 우수한 기계적 물성을 갖는 제품을 제공할 수 있다.

[50] 본 발명에 따른 생분해성 수지 조성물에 포함되는 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)는 미생물 세포 내에 축적되는 천연 지방족 폴리에스테르 수지이다. 이러한 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)는 토양 및/또는 해양에서 이산화탄소, 물, 유기 폐기물 등으로 완전 분해될 수 있어, 미세플라스틱을 발생시키지 않으면서 생분해성이 우수할 수 있다.

[51] 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)는 기계적인 방법 또는 물리적인 방법을 이용한 미생물의 세포 파쇄(cell disruption)를 통해 수득하거나, 비기계적인 방법 또는 화학적인 방법을 이용한 미생물의 세포 파쇄를 통해 수득할 수 있다. 구체적으로 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)는 살아있는 미생물 세포 내

에 있는 1종 이상의 모노머의 효소 촉매 중합 과정을 통해 얻어진 공중합체일 수 있다.

[52] 이러한 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)는 3-하이드록시부티레이트(3HB), 3-하이드록시헥사노에이트(3HH), 3-하이드록시프로피오네이트(3HP), 3-하이드록시발레레이트(3HV), 4-하이드록시부티레이트(4HB), 4-하이드록시헥사노에이트(4HH), 4-하이드록시프로피오네이트(4HP) 및 4-하이드록시발레레이트(4HV)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 모노머로부터 유래된 반복단위를 포함할 수 있다.

[53] 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)는 모노머의 종류 및 모노머로부터 유래된 반복단위의 함량에 따라 결정성(crystalline) PHA(cPHA), 반결정성(semi crystalline) PHA(scPHA), 또는 비결정성(amorphous) PHA(aPHA)로 구분될 수 있다. 예컨대, 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)는 상기 4-하이드록시부티레이트(4HB)로부터 유래된 반복단위(4HB 반복단위)의 함량에 따라 그 결정성이 제어되어 cPHA, scPHA, 또는 aPHA로 구분될 수 있다.

[54] 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)가 상기 4-하이드록시부티레이트(4HB)로부터 유래된 반복단위(4HB 반복단위)를 포함할 경우, 상기 4HB 반복단위의 함량은 특별히 한정되지 않으나, 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 총 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%일 수 있다. 구체적으로 상기 4HB 반복단위의 함량은 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 총 중량을 기준으로, 1 내지 48 중량%, 1.2 내지 45 중량%, 1.3 내지 43 중량%, 1.5 내지 42 중량%, 1.7 내지 40 중량%, 1.8 내지 38 중량%, 2 내지 35 중량%, 2.1 내지 33 중량%, 2.3 내지 32 중량%, 2.5 내지 30 중량%, 2.7 내지 28 중량%, 2.9 내지 27 중량%, 3 내지 25 중량%, 4 내지 24 중량%, 5 내지 23 중량%, 6 내지 20 중량%, 7 내지 18 중량%, 또는 8 내지 15 중량%일 수 있다. 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)에 포함된 4HB 반복단위의 함량이 상기 범위 내임에 따라 상기 생분해성 수지용 결정핵제에 의해 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)의 결정화 속도(고화 속도)가 보다 빠르게 제어될 수 있으며, 이로 인해 기계적 물성, 가공성 및 생산성이 우수한 제품을 제공할 수 있다.

[55] 구체적으로, 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)는 폴리 3-하이드록시부티레이트-co-3-하이드록시헥사노에이트 공중합체(P3HB-co-3HH), 폴리 3-하이드록시부티레이트-co-3-하이드록시발레레이트 공중합체(P3HB-co-3HV), 폴리 3-하이드록시부티레이트-co-3-하이드록시프로피오네이트 공중합체(P3HB-co-3HP), 폴리 3-하이드록시부티레이트-co-4-하이드록시부티레이트 공중합체(P3HB-co-4HB), 폴리 3-하이드록시부티레이트-co-4-하이드록시헥사노에이트 공중합체(P3HB-co-4HH), 폴리 3-하이드록시부티레이트-co-4-하이드록시발레레이트 공중합체(P3HB-co-4HV) 및 폴리 3-하이드록시부티레이트-co-4-하이드록시프로피오네이트 공중합체(P3HB-co-4HP)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

- [56] 바람직하게는, 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)는 생분해성 수지 조성물로부터 제조된 제품의 가공성, 생산성 및 기계적 물성을 고려할 때, 상기 3-하이드록시부티레이트(3HB)로부터 유래된 반복단위(3HB 반복단위) 및 상기 4-하이드록시부티레이트(4HB)로부터 유래된 반복단위(4HB 반복단위)를 포함하는 폴리 3-하이드록시부티레이트-co-4-하이드록시부티레이트 공중합체(P3HB-co-4HB)일 수 있다.
- [57] 상기 폴리 3-하이드록시부티레이트-co-4-하이드록시부티레이트 공중합체(P3HB-co-4HB)에 포함된 상기 3HB 반복단위 및 상기 4HB 반복단위 각각의 함량은 특별히 한정되지 않을 수 있다. 구체적으로 상기 3HB 반복단위의 함량은 상기 폴리 3-하이드록시부티레이트-co-4-하이드록시부티레이트 공중합체(P3HB-co-4HB) 총 중량을 기준으로 50 내지 99 중량%, 55 내지 99 중량%, 60 내지 98 중량%, 65 내지 98 중량%, 70 내지 97 중량%, 75 내지 97 중량%, 76 내지 96 중량%, 77 내지 95 중량%, 78 내지 94 중량%, 79 내지 93 중량%, 80 내지 92 중량%, 81 내지 91 중량%, 또는 82 내지 90 중량%일 수 있다. 또한 상기 4HB 반복단위의 함량은 상기 폴리 3-하이드록시부티레이트-co-4-하이드록시부티레이트 공중합체(P3HB-co-4HB) 총 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%, 1 내지 45 중량%, 2 내지 40 중량%, 2 내지 35 중량%, 3 내지 30 중량%, 3 내지 25 중량%, 4 내지 24 중량%, 5 내지 23 중량%, 6 내지 22 중량%, 7 내지 21 중량%, 8 내지 20 중량%, 9 내지 19 중량%, 또는 10 내지 18 중량%일 수 있다. 상기 3HB 반복단위 및 상기 4HB 반복단위의 함량이 각각 상기 범위 내일 경우, 상기 폴리 3-하이드록시부티레이트-co-4-하이드록시부티레이트 공중합체(P3HB-co-4HB)와 상기 생분해성 수지용 결정핵제 간에 상호 작용이 극대화되어, 결정화 속도가 빠르면서 물성이 우수한 생분해성 수지 조성물을 제공할 수 있다.
- [58] 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)는 중량평균분자량(Mw)이 특별히 한정되지 않으나, 100,000 내지 800,000 g/mol, 130,000 내지 780,000 g/mol, 150,000 내지 750,000 g/mol, 200,000 내지 700,000 g/mol, 250,000 내지 650,000 g/mol, 280,000 내지 600,000 g/mol, 300,000 내지 550,000 g/mol, 또는 320,000 내지 500,000 g/mol일 수 있다.
- [59] 본 발명에 따른 생분해성 수지 조성물은 상기 생분해성 수지용 결정핵제 및 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 이외에 통상적으로 공지된 첨가제를 더 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 첨가제는 산화방지제, 상용화제, 슬립제, 용융강도 증강제, 자외선 흡수제, 가교제, 유기안료 및 무기안료로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이러한 첨가제의 함량은 생분해성 수지 조성물 및 제품의 물성에 영향을 미치지 않는 범위 내에서 적절히 조절될 수 있다.
- [60] 또한 본 발명에 따른 생분해성 수지 조성물은 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 이외에 통상적으로 공지된 생분해성 수지를 더 포함할 수 있다. 상기 생분해성 수지는 특별히 한정되지 않으나, 폴리락트산(PLA), 폴리부틸렌아디페이

트테레프탈레이트(PBAT), 폴리부틸렌숙시네이트(PBS), 폴리글리콜산(PGA), 폴리카프로락톤(PCL) 및 열가소성 전분(TPS)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[61] 이러한 본 발명에 따른 생분해성 수지 조성물은 고화 속도가 현저히 빠를 수 있고, 이로 인해 우수한 성형성을 나타낼 수 있다. 구체적으로 본 발명에 따른 생분해성 수지 조성물은 용융 후 냉각될 때까지 걸리는 시간인 고화 속도가 4분 미만, 3분 30초 이하, 3분 이하, 2분 30초 이하, 2분 이하, 1분 30초 이하, 1분 이하, 30초 이하, 20초 이하, 또는 15초 이하일 수 있다. 구체적으로 상기 고화 속도(solidification rate)는 3초 내지 3분, 3초 내지 2분, 4초 내지 1분, 4초 내지 40초, 5초 내지 35초, 5초 내지 25초, 5초 내지 23초, 6초 내지 20초, 6초 내지 18초, 또는 7초 내지 15초일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[62] 본 발명에 따른 생분해성 수지 조성물은 상기 생분해성 수지용 결정핵제와 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)가 물리적으로 또는 화학적으로 혼합(compounding)된 상태일 수 있다. 구체적으로 본 발명에 따른 생분해성 수지 조성물은 상기 생분해성 수지용 결정핵제와 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)를 포함하는 조성물 원료를 용융 혼련하여 스트랜드(strand) 형태로 압출하고, 워터 배스(water bath)를 포함하는 수중 커팅기에서 냉각(고화) 및 커팅한 후 건조하는 과정을 거쳐 얻어진 생분해성 수지 펠렛일 수 있다.

[63] 상기 용융 혼련은 통상적을 공지된 일축 압출기, 또는 이축 압출기를 통해 이루어질 수 있다. 상기 용융 혼련에서 적용되는 압출 온도(Die 압출 온도)는 특별히 한정되지 않으나, 145 내지 165 °C, 148 내지 163 °C, 150 내지 160 °C, 153 내지 160 °C, 155 내지 160 °C, 또는 155 내지 158 °C일 수 있다.

[64] 상기 워터 배스의 온도는 특별히 한정되지 않으나, 구체적으로 20 내지 30 °C, 22 내지 28 °C, 또는 24 내지 26 °C일 수 있다.

[65] 이러한 본 발명에 따른 생분해성 수지 조성물은 펠렛 형태로 제조된 후, 통상적으로 공지된 성형 방법(예컨대, 사출 성형, 압출 성형, 압축 성형, 진공 성형, 압공 성형, 블로우 성형 등)을 통해 다양한 형태로 가공될 수 있다. 구체적으로 본 발명에 따른 생분해성 수지 조성물은 필름, 시트, 빨대, 용기, 컵, 스푼, 포크, 나이프, 트레이, 어망, 또는 보틀(bottle) 등의 형태로 가공될 수 있다.

[66]

[67] 생분해성 필름

[68] 본 발명에 따른 생분해성 필름은 상술한 생분해성 수지 조성물로부터 제조된다. 구체적으로, 본 발명에 따른 생분해성 필름은 상술한 생분해성 수지용 결정핵제를 포함하는 생분해성 수지 조성물로부터 제조되기 때문에 일정 시간이 경과하더라도 기계적 물성이 거의 변화하지 않고 유지됨에 따라 우수한 물성을 가지면서 현저히 향상된 생산성을 나타낼 수 있다.

[69] 본 발명에 따른 생분해성 필름은 시차 주사 열량 분석(DSC) 장비로 분석 시 제1 용융 온도( $T_{m1}$ ), 제2 용융 온도( $T_{m2}$ ) 및 유리전이온도( $T_g$ )를 각각 나타낼 수 있다.

- [70] 본 발명에 따른 생분해성 필름의 상기 제1 용융 온도( $T_m$ )는 구체적으로 130 내지 150 °C, 132 내지 148 °C, 134 내지 146 °C, 136 내지 144 °C, 138 내지 142 °C, 또는 140 내지 141 °C일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [71] 또한, 본 발명에 따른 생분해성 필름의 상기 제2 용융 온도( $T_m$ )는 구체적으로 151 내지 170 °C, 152 내지 168 °C, 154 내지 166 °C, 156 내지 164 °C, 158 내지 162 °C, 또는 160 내지 161 °C일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [72] 또, 본 발명에 따른 생분해성 필름의 유리전이온도( $T_g$ )는 구체적으로 55 내지 85 °C, 57 내지 83 °C, 59 내지 81 °C, 60 내지 80 °C, 62 내지 78 °C, 64 내지 76 °C, 또는 65 내지 75 °C일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [73] 한편, 본 발명에 따른 생분해성 필름은 ASTM D 882에 의거하여 측정한 파단강도가 30 MPa 이상일 수 있다. 구체적으로 상기 생분해성 필름은 파단강도가 31 MPa 이상, 32 MPa 이상, 33 MPa 이상, 34 MPa 이상, 또는 35 MPa 이상(예컨대, 30 내지 40 MPa, 31 내지 38 MPa, 32 내지 37 MPa, 33 내지 36 MPa, 또는 34 내지 35 MPa)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [74] 또한, 본 발명에 따른 생분해성 필름은 ASTM D 882에 의거하여 측정한 신율이 5 내지 40 %일 수 있다. 구체적으로, 상기 생분해성 필름은 신율이 5 내지 38 %, 6 내지 35 %, 6 내지 32 %, 7 내지 30 %, 7 내지 25 %, 8 내지 20 %, 8 내지 18 %, 9 내지 15 %, 9 내지 13 %, 또는 10 내지 12 %일 수 있다.
- [75] 본 발명에 따른 생분해성 필름의 두께는 특별히 한정되지 않으나, 5 내지 250  $\mu\text{m}$ , 5 내지 200  $\mu\text{m}$ , 5 내지 150  $\mu\text{m}$ , 5 내지 100  $\mu\text{m}$ , 10 내지 90  $\mu\text{m}$ , 15 내지 80  $\mu\text{m}$ , 20 내지 70  $\mu\text{m}$ , 25 내지 65  $\mu\text{m}$ , 30 내지 60  $\mu\text{m}$ , 40 내지 55  $\mu\text{m}$ , 또는 50 내지 55  $\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [76] 이러한 본 발명에 따른 생분해성 필름은 기계적 물성 및 생산성이 우수하면서 친환경성을 가지기 때문에 다양한 분야에 활용될 수 있다.

### 발명의 실시를 위한 형태

- [77] 이하 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 단, 이들 실시예로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[78]

[79] [준비예 1 내지 5]

[80] 결정핵제로서, 하기 표 1의 화합물을 각각 준비하였다.

[81]

[82] [표1]

| 구분    | 결정핵제(화합물)          | 제조사           |
|-------|--------------------|---------------|
| 준비예 1 | Trimethylolethane  | Sigma Aldrich |
| 준비예 2 | Trimethylolpropane | Sigma Aldrich |
| 준비예 3 | Cyanuric Acid      | TLC           |

|       |             |               |
|-------|-------------|---------------|
| 준비예 4 | Xylitol     | Sigma Aldrich |
| 준비예 5 | D-Sorbitol  | Sigma Aldrich |
| 준비예 6 | Succinamide | Sigma Aldrich |

[83]

[84]     **[실시예 1]**

[85]     1) 생분해성 수지 조성물 제조

[86]     4HB 반복단위의 함량이 약 6 중량%인 P3HB-co-4HB 수지(CJ제일제당, S1000P) 100 중량부 대비 준비예 1의 결정핵제(trimethylolethane) 3 중량부(3 phr: parts per hundred rubber)로 하여, P3HB-co-4HB 수지 및 준비예 1의 결정핵제를 이축압출기(Twin Extruder) 장비(Bouteck社)에 투입하고 컴파운딩 후 스트랜드(strand)를 형성하였으며, 이어서 커팅하는 과정을 거쳐 생분해성 수지 조성물(생분해성 수지 펠렛)을 제조하였다. 이때, 상기 이축압출기 장비에서 L/D는 50으로, 직경은 17φ로 적용하였다. 또한 이축압출기 장비에서 Hopper Zone의 온도는 100 °C로, 토출구 Die의 온도는 155 °C로, Water Bath 내의 온도는 25 °C로 유지시켰다.

[87]     2) 생분해성 필름 제조

[88]     상기 제조된 생분해성 수지 조성물을 용융 압출 후 롤투롤 공정에 투입하여 두께가 50 μm인 생분해성 필름을 제조하였다. 이때, 롤투롤 공정에서 롤의 온도는 약 38 °C로 유지시켰다.

[89]

[90]     **[실시예 2]**

[91]     준비예 1의 결정핵제 대신에 준비예 2의 결정핵제(trimethylolpropane)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 과정을 거쳐 생분해성 수지 조성물(생분해성 수지 펠렛) 및 생분해성 필름을 제조하였다.

[92]

[93]     **[비교예 1]**

[94]     준비예 1의 결정핵제 대신에 준비예 3의 결정핵제(Cyanuric Acid)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 과정을 거쳐 생분해성 수지 조성물(생분해성 수지 펠렛) 및 생분해성 필름을 제조하였다.

[95]

[96]     **[비교예 2]**

[97]     준비예 1의 결정핵제를 사용하지 않는 것(P3HB-co-4HB 수지 단독 적용)을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 과정을 거쳐 생분해성 수지 조성물(생분해성 수지 펠렛) 및 생분해성 필름을 제조하였다.

[98]

[99]     **[비교예 3]**

[100] 준비예 1의 결정핵제 대신에 준비예 4의 결정핵제(Xylitol)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 과정을 거쳐 생분해성 수지 조성물(생분해성 수지 펠렛) 및 생분해성 필름을 제조하였다.

[101]

[102] **[비교예 4]**

[103] 준비예 1의 결정핵제 대신에 준비예 5의 결정핵제(D-Sorbitol)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 과정을 거쳐 생분해성 수지 조성물(생분해성 수지 펠렛) 및 생분해성 필름을 제조하였다.

[104]

[105] **[비교예 5]**

[106] 준비예 1의 결정핵제 대신에 준비예 6의 결정핵제(Succinamide)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 과정을 거쳐 생분해성 수지 조성물(생분해성 수지 펠렛) 및 생분해성 필름을 제조하였다.

[107]

[108] **[시험예 1] 고화 속도 측정**

[109] 실시예 1 및 2와 비교예 1 내지 5에서, 컴파운딩 후 토출구 Die를 통해 토출되는 스트랜드(strand)를 바로 25 °C의 Water Bath에 투입하고, Water Bath 내에서 잡아당겨 연신되지 않을 때까지 걸리는 시간을 측정하였다.

[110]

[111] **[시험예 2] 필름 제조 적합 여부 평가**

[112] 시험예 1에서 고화 속도를 측정한 후 하기 기준에 따라 필름 제조에 적합한 여부를 평가하였다.

[113] ⊙: 고화 속도 20 초 이내

[114] ○: 고화 속도 1 분 이내

[115] △: 고화 속도 2 분 이내

[116] x: 고화 속도 2 분 이상

[117]

[118] **[시험예 3] T<sub>m</sub>, T<sub>c</sub>, T<sub>cc</sub> 및 ΔH<sub>c</sub> 분석**

[119] 실시예 1 및 2와 비교예 1 내지 5에서 각각 제조된 생분해성 수지 조성물(생분해성 수지 펠렛), 또는 생분해성 필름을 통상적으로 공지된 시차 주사 열량 분석(DSC) 장비로 분석하여 용융 온도(T<sub>m</sub>), 결정화 온도(T<sub>c</sub>), 냉결정화 온도(T<sub>cc</sub>) 및 열용량(ΔH<sub>c</sub>)을 각각 측정하였다. 이때, -50 °C에서 190 °C까지 10 °C/min의 속도로 온도를 올렸다가, 다시 190 °C에서 -50 °C까지 10 °C/min의 속도로 온도를 낮추면서 DSC 분석을 실시하였다.

[120]

[121] **[시험예 4] 파단강도 및 신율 분석**

[122] 실시예 1 및 2와 비교예 1 내지 5에서 각각 제조된 생분해성 수지 조성물(생분해성 수지 펠렛), 또는 생분해성 필름을 만능 재료 시험기(UTM)로 분석하여 파

단강도 및 신율을 분석하였다. 구체적으로, 생분해성 수지 조성물(생분해성 수지 펠렛), 또는 생분해성 필름을 핫프레스(설정 온도 160 °C)로 프레싱하여 가로 15 mm, 세로 100 mm 및 두께 200  $\mu$ m인 시험편(필름 시험편)을 제조하고, 이를 1일, 7일 및 14일 동안 상온에서 방치한 후에 ASTM D 882에 의거하여(Crosshead speed: 200 mm/min, 폭: 15 mm, Gauge length: 50 mm) 파단강도 및 신율을 측정하였다.

[123]

[124]     상기 시험예들의 평가 결과를 하기 표 2 및 표 3에 나타내었다.

[125]

[126]     [표2]

| 구분       | 결정핵제               | 결정핵제<br>첨가량<br>(phr) | 고화<br>속도 | 필름<br>제조<br>적합<br>여부 | T <sub>m1</sub><br>(°C) | T <sub>m2</sub><br>(°C) | T <sub>c</sub><br>(°C) | T <sub>cc</sub><br>(°C) | ΔH <sub>c</sub><br>(J/g) |
|----------|--------------------|----------------------|----------|----------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|--------------------------|
| 실시<br>예1 | Trimethylolethane  | 3                    | 7~15초    | ⊙                    | 140                     | 160                     | 66                     | -                       | 33                       |
| 실시<br>예2 | Trimethylolpropane | 3                    | 35초      | ○                    | 142                     | 160                     | 75                     | -                       | 63                       |
| 비교<br>예1 | Cyanuric Acid      | 3                    | 40초      | ○                    | 153                     | 164                     | 104                    | -                       | 51                       |
| 비교<br>예2 | -                  | -                    | 5분 이상    | ×                    | 146                     | 163                     | 84                     | -                       | 50                       |
| 비교<br>예3 | Xylitol            | 3                    | 4분 이상    | ×                    | 142                     | 159                     | 43                     | 47                      | 9                        |
| 비교<br>예4 | D-Sorbitol         | 3                    | 4분 이상    | ×                    | 140                     | 160                     | 59                     | 47                      | 20                       |
| 비교<br>예5 | Succinamide        | 3                    | 2분 이내    | △                    | 154                     | 164                     | 108                    | -                       | 50                       |

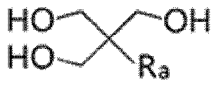
[127]     [표3]

| 구분    | 1일 후          |           | 7일 후          |           | 14일 후         |           |
|-------|---------------|-----------|---------------|-----------|---------------|-----------|
|       | 파단강도<br>(MPa) | 신율<br>(%) | 파단강도<br>(MPa) | 신율<br>(%) | 파단강도<br>(MPa) | 신율<br>(%) |
| 실시예 1 | 35            | 11        | 35            | 8         | 36            | 4         |
| 실시예 2 | 34            | 15        | 34            | 9         | 35            | 6         |
| 비교예 1 | 35            | 18        | 35            | 10        | 35            | 7         |

|       |    |     |    |     |    |    |
|-------|----|-----|----|-----|----|----|
| 비교예 2 | 31 | 300 | 33 | 123 | 34 | 21 |
| 비교예 3 | 31 | 80  | 33 | 50  | 35 | 21 |
| 비교예 4 | 31 | 75  | 32 | 74  | 35 | 15 |
| 비교예 5 | 32 | 45  | 33 | 19  | 35 | 8  |

- [128] 상기 표 2 및 표 3을 참조하면, 본 발명에 따른 실시예 1 및 2의 경우는 고화 속도가 35 초 이내(특히, 실시예 1의 경우, 고화 속도가 7~15초로 고화 속도가 매우 빠름)이기 때문에 필름의 생산성(제조 효율)이 우수하면서 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)의 결정화가 빠르게 완료되어 시간이 경과하더라도 필름의 기계적 물성이 거의 변화하지 않고 유지되는 것을 확인(1일 후, 7일 후 및 14일 후의 파단 강도 및 신율 참조)할 수 있다.
- [129] 반면, 결정핵제가 사용되지 않은 비교예 2의 경우, 고화 속도가 5 분 이상이어서 필름의 제조 효율이 떨어지며 시간이 경과함에 따라 필름의 기계적 물성도 현저히 저하됨을 확인할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 결정핵제가 아닌 공지된 결정핵제가 적용된 비교예 1, 3, 4 및 5의 경우도 필름의 생산성(제조 효율)이 떨어지거나 필름의 기계적 물성이 저하됨을 확인할 수 있다.

## 청구범위

- [청구항 1] 하이드록시에틸기를 3개 이상 갖는 지방족 화합물을 포함하는, 생분해성 수지용 결정핵제.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,  
상기 지방족 화합물이 하기 화학식 1로 표시되는 화합물, 또는 이의 유도체인, 생분해성 수지용 결정핵제:  
[화학식 1]
- 
- 상기 화학식 1에서,  
 $R_4$ 는 수소, 치환 또는 비치환된  $C_1$ - $C_5$  알킬기, 및 치환 또는 비치환된  $C_1$ - $C_5$  하이드록시알킬기로 이루어진 군에서 선택된다.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,  
상기 지방족 화합물이 트리메틸올에탄(trimethylolethane), 트리메틸올프로판(trimethylolpropane) 및 트리펜타에리트리톨(tripentaerythritol)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인, 생분해성 수지용 결정핵제.
- [청구항 4] 제 1 항에 따른 생분해성 수지용 결정핵제; 및  
폴리하이드록시알카노에이트(PHA)를 포함하는, 생분해성 수지 조성물.
- [청구항 5] 제 4 항에 있어서,  
상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)가 3-하이드록시부티레이트(3HB), 3-하이드록시헥사노에이트(3HH), 3-하이드록시프로피오네이트(3HP), 3-하이드록시발레레이트(3HV), 4-하이드록시부티레이트(4HB), 4-하이드록시헥사노에이트(4HH), 4-하이드록시프로피오네이트(4HP) 및 4-하이드록시발레레이트(4HV)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 모노머로부터 유래된 반복단위를 포함하는, 생분해성 수지 조성물.
- [청구항 6] 제 4 항에 있어서,  
상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)가 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 총 중량을 기준으로, 4-하이드록시부티레이트(4HB)로부터 유래된 반복단위를 1 내지 50 중량%로 포함하는, 생분해성 수지 조성물.
- [청구항 7] 제 4 항에 있어서,  
상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)가 폴리 3-하이드록시부티레이트-co-3-하이드록시헥사노에이트 공중합체(P3HB-co-3HH), 폴리 3-하이드록시부티레이트-co-3-하이드록시발레레이트 공중합체(P3HB-co-3HV), 폴리 3-하이드록시부티레이트-co-3-하이드록시프로피오네이트 공중합체(P3HB-co-3HP), 폴리 3-하이드록시부티레이트-co-4-하이드록시부티레이트 공중합체(P3HB-co-4HB), 폴리 3-하이드록시부티레이트-co-4-하이드록시헥사노에이트 공중합체(P3HB-co-4HH), 폴리 3-하이드록시부티레이트-

co-4-하이드록시발레레이트 공중합체(P3HB-co-4HV) 및 폴리 3-하이드록시부티레이트-co-4-하이드록시프로피오네이트 공중합체(P3HB-co-4HP)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는, 생분해성 수지 조성물.

[청구항 8] 제 4 항에 있어서,  
상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)가 폴리 3-하이드록시부티레이트-co-4-하이드록시부티레이트 공중합체(P3HB-co-4HB)인, 생분해성 수지 조성물.

[청구항 9] 제 8 항에 있어서,  
상기 폴리 3-하이드록시부티레이트-co-4-하이드록시부티레이트 공중합체(P3HB-co-4HB)가 상기 폴리 3-하이드록시부티레이트-co-4-하이드록시부티레이트 공중합체(P3HB-co-4HB) 총 중량을 기준으로, 4-하이드록시부티레이트(4HB)로부터 유래된 반복단위를 1 내지 50 중량%로 포함하고, 3-하이드록시부티레이트(3HB)로부터 유래된 반복단위를 50 내지 99 중량%로 포함하는, 생분해성 수지 조성물.

[청구항 10] 제 4 항에 있어서,  
상기 생분해성 수지용 결정핵제의 함량이 상기 폴리하이드록시알카노에이트(PHA) 100 중량부에 대하여 0.01 내지 30 중량부인, 생분해성 수지 조성물.

[청구항 11] 제 4 항의 생분해성 수지 조성물로부터 제조된, 생분해성 필름.

[청구항 12] 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)와 혼합 시 하이드록시에틸기를 3개 이상 갖는 지방족 화합물의 생분해성 수지용 결정핵제 용도.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/007862

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C08K 5/053(2006.01)i; C08K 5/00(2006.01)i; C08L 67/03(2006.01)i; C08J 5/18(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)

C08K 5/053(2006.01); A61K 8/11(2006.01); B01J 13/06(2006.01); B29B 11/14(2006.01); C08G 63/16(2006.01); C08G 63/20(2006.01); C08K 5/00(2006.01); C08L 33/10(2006.01); C08L 67/02(2006.01); C08L 67/04(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) &amp; keywords: 생분해성 수지 (biodegradable resin), 결정핵제 (nucleating agent), 트리메틸올에탄 (trimethylolmethane), 트리메틸올프로판 (trimethylolpropane), 트리펜타에리트리톨 (tripentaerythritol), 폴리하이드록시알카노에이트 (polyhydroxyalkanoate, PHA), 4-하이드록시부티레이트 (4-hydroxybutyrate, 4HB), 폴리-3-하이드록시부티레이트-co-4-하이드록시부티레이트 공중합체 (poly-3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate, P3HB-co-4HB)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                           | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 6318153 B2 (KANEKA CORP.) 25 April 2018 (2018-04-25)<br>See paragraphs [0009], [0011], [0015], [0024], [0025], [0048], [0049] and [0070]. | 1,4-12                |
| Y         |                                                                                                                                              | 2,3                   |
| Y         | KR 10-2021-0049226 A (SAMYANG CORPORATION) 06 May 2021 (2021-05-06)<br>See paragraph [0044].                                                 | 2,3                   |
| A         | KR 10-2023-0059925 A (HDC HYUNDAI ENGINEERING PLASTICS CO., LTD.) 04 May 2023 (2023-05-04)<br>See claim 4; and paragraphs [0012] and [0013]. | 1-12                  |
| A         | KR 10-2011-0007185 A (BASF SE) 21 January 2011 (2011-01-21)<br>See claims 2 and 3; and paragraphs [0055], [0065] and [0161].                 | 1-12                  |



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

11 September 2024

Date of mailing of the international search report

11 September 2024

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/KR2024/007862**

### C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                  | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | KR 10-2021-0148523 A (DAEHA MANTECH CO., LTD.) 08 December 2021 (2021-12-08)<br>See claims 3 and 9. | 1-12                  |
| <hr/>     |                                                                                                     |                       |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/KR2024/007862**

| Patent document<br>cited in search report |                 |    | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) |              |    | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|-----------------|----|--------------------------------------|-------------------------|--------------|----|--------------------------------------|
| JP                                        | 6318153         | B2 | 25 April 2018                        | EP                      | 3018173      | A1 | 11 May 2016                          |
|                                           |                 |    |                                      | EP                      | 3018173      | A4 | 28 December 2016                     |
|                                           |                 |    |                                      | EP                      | 3018173      | B1 | 31 July 2019                         |
|                                           |                 |    |                                      | US                      | 2016-0215138 | A1 | 28 July 2016                         |
|                                           |                 |    |                                      | WO                      | 2015-001706  | A1 | 23 February 2017                     |
|                                           |                 |    |                                      | WO                      | 2015-001706  | A1 | 08 January 2015                      |
| KR                                        | 10-2021-0049226 | A  | 06 May 2021                          | KR                      | 10-2293828   | B1 | 26 August 2021                       |
| KR                                        | 10-2023-0059925 | A  | 04 May 2023                          | KR                      | 10-2587591   | B1 | 11 October 2023                      |
| KR                                        | 10-2011-0007185 | A  | 21 January 2011                      | BR                      | PI0911045    | B8 | 10 March 2020                        |
|                                           |                 |    |                                      | CN                      | 102007159    | A  | 06 April 2011                        |
|                                           |                 |    |                                      | CN                      | 102007159    | B  | 13 March 2013                        |
|                                           |                 |    |                                      | EP                      | 2268702      | A1 | 05 January 2011                      |
|                                           |                 |    |                                      | EP                      | 2268702      | B1 | 14 November 2012                     |
|                                           |                 |    |                                      | ES                      | 2397765      | T3 | 11 March 2013                        |
|                                           |                 |    |                                      | JP                      | 2011-516709  | A  | 26 May 2011                          |
|                                           |                 |    |                                      | JP                      | 5675587      | B2 | 25 February 2015                     |
|                                           |                 |    |                                      | KR                      | 10-1543489   | B1 | 10 August 2015                       |
|                                           |                 |    |                                      | MX                      | 2010-011149  | A  | 05 November 2010                     |
|                                           |                 |    |                                      | US                      | 2011-0039999 | A1 | 17 February 2011                     |
|                                           |                 |    |                                      | US                      | 2014-0128514 | A1 | 08 May 2014                          |
|                                           |                 |    |                                      | US                      | 8614280      | B2 | 24 December 2013                     |
|                                           |                 |    |                                      | US                      | 9040639      | B2 | 26 May 2015                          |
|                                           |                 |    |                                      | WO                      | 2009-127556  | A1 | 22 October 2009                      |
| KR                                        | 10-2021-0148523 | A  | 08 December 2021                     | None                    |              |    |                                      |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                              |        |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| <b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b><br>C08K 5/053(2006.01)i; C08K 5/00(2006.01)i; C08L 67/03(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                              |        |
| <b>B. 조사된 분야</b><br>조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)<br>C08K 5/053(2006.01); A61K 8/11(2006.01); B01J 13/06(2006.01); B29B 11/14(2006.01); C08G 63/16(2006.01); C08G 63/20(2006.01); C08K 5/00(2006.01); C08L 33/10(2006.01); C08L 67/02(2006.01); C08L 67/04(2006.01)<br>조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌<br>한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC<br>일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC<br>국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))<br>eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 생분해성 수지 (biodegradable resin), 결정핵제 (nucleating agent), 트리메틸올에탄 (trimethylolethane), 트리메틸올프로판 (trimethylolpropane), 트리펜타에리트리톨 (tripentaerythritol), 폴리하이드록시알카노에이트 (polyhydroxyalkanoate, PHA), 4-하이드록시부티레이트 (4-hydroxybutyrate, 4HB), 폴리-3-하이드록시부티레이트-co-4-하이드록시부티레이트 공중합체 (poly-3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate, P3HB-co-4HB) |                                                                                                              |        |
| <b>C. 관련 문헌</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                              |        |
| 카테고리*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재                                                                                   | 관련 청구항 |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | JP 6318153 B2 (KANEKA CORP.) 2018.04.25<br>단락 [0009], [0011], [0015], [0024], [0025], [0048], [0049], [0070] | 1,4-12 |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                              | 2,3    |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | KR 10-2021-0049226 A (주식회사 삼양사) 2021.05.06<br>단락 [0044]                                                      | 2,3    |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | KR 10-2023-0059925 A (에이치디씨현대이피 주식회사) 2023.05.04<br>청구항 4; 단락 [0012], [0013]                                 | 1-12   |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | KR 10-2011-0007185 A (바스프 에스이) 2011.01.21<br>청구항 2, 3; 단락 [0055], [0065], [0161]                             | 1-12   |
| <input checked="" type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                              |        |
| <b>* 인용된 문헌의 특별 카테고리:</b><br>“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌<br>“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌<br>“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌<br>“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌<br>“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌<br>“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌<br>“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌<br>“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.<br>“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.<br>“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                              |        |
| 국제조사의 실제 완료일<br>2024년09월11일(11.09.2024)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 국제조사보고서 발송일<br>2024년09월11일(11.09.2024)                                                                       |        |
| ISA/KR의 명칭 및 우편주소<br>대한민국 특허청<br>(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)<br>팩스 번호 +82-42-481-8578                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 심사관<br>허주형<br>전화번호 +82-42-481-5373                                                                           |        |

| C. 관련 문헌 |                                                         |        |
|----------|---------------------------------------------------------|--------|
| 카테고리*    | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재                              | 관련 청구항 |
| A        | KR 10-2021-0148523 A (주식회사 대하멘텍) 2021.12.08<br>청구항 3, 9 | 1-12   |
|          |                                                         |        |

| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일        | 대응특허문헌             | 공개일        |
|-----------------------|------------|--------------------|------------|
| JP 6318153 B2         | 2018/04/25 | EP 3018173 A1      | 2016/05/11 |
|                       |            | EP 3018173 A4      | 2016/12/28 |
|                       |            | EP 3018173 B1      | 2019/07/31 |
|                       |            | US 2016-0215138 A1 | 2016/07/28 |
|                       |            | WO 2015-001706 A1  | 2017/02/23 |
|                       |            | WO 2015-001706 A1  | 2015/01/08 |
| KR 10-2021-0049226 A  | 2021/05/06 | KR 10-2293828 B1   | 2021/08/26 |
| KR 10-2023-0059925 A  | 2023/05/04 | KR 10-2587591 B1   | 2023/10/11 |
| KR 10-2011-0007185 A  | 2011/01/21 | BR PI0911045 B8    | 2020/03/10 |
|                       |            | CN 102007159 A     | 2011/04/06 |
|                       |            | CN 102007159 B     | 2013/03/13 |
|                       |            | EP 2268702 A1      | 2011/01/05 |
|                       |            | EP 2268702 B1      | 2012/11/14 |
|                       |            | ES 2397765 T3      | 2013/03/11 |
|                       |            | JP 2011-516709 A   | 2011/05/26 |
|                       |            | JP 5675587 B2      | 2015/02/25 |
|                       |            | KR 10-1543489 B1   | 2015/08/10 |
|                       |            | MX 2010-011149 A   | 2010/11/05 |
|                       |            | US 2011-0039999 A1 | 2011/02/17 |
|                       |            | US 2014-0128514 A1 | 2014/05/08 |
|                       |            | US 8614280 B2      | 2013/12/24 |
|                       |            | US 9040639 B2      | 2015/05/26 |
|                       |            | WO 2009-127556 A1  | 2009/10/22 |
| KR 10-2021-0148523 A  | 2021/12/08 | 없음                 |            |