

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 5월 22일 (22.05.2020) **WIPO | PCT**



(10) 국제공개번호
WO 2020/101106 A1

- (51) 국제특허분류:
C08F 2/38 (2006.01) *C08J 3/22* (2006.01)
C08F 220/34 (2006.01) *C08J 9/18* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/015270
- (22) 국제출원일: 2018년 12월 4일 (04.12.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2018-0140982 2018년 11월 15일 (15.11.2018) KR
- (71) 출원인: 한국생산기술연구원 (**KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY**) [KR/KR]; 31056 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89, Chungcheongnam-do (KR).
- (72) 발명자: 이준영 (**LEE, Jun-Young**); 18464 경기도 화성시 동탄대로24가길 7, 106동 1103호, Gyeonggi-do (KR).

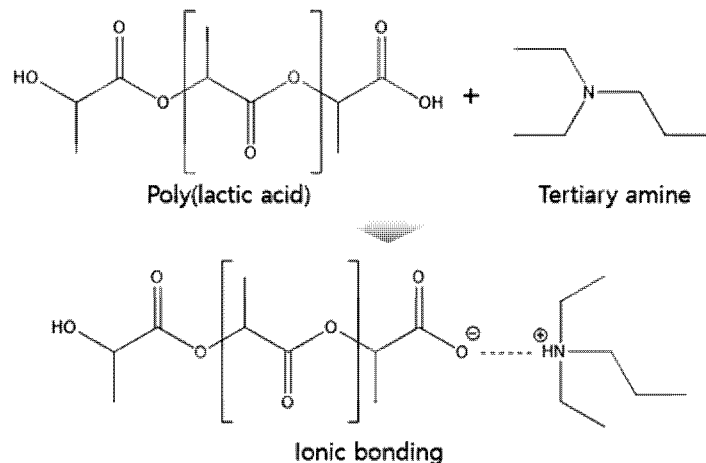
황기섭 (**HWANG, Ki Seob**); 18486 경기도 화성시 동탄대로12길 17, 1806동 1101호, Gyeonggi-do (KR). 주성환 (**JU, Sung Hwan**); 06528 서울시 서초구 신반포로45길 71, 101동 306호, Seoul (KR). 최원준 (**CHOI, Won Jun**); 34049 대전시 유성구 엑스포로 448, 103동 1109호, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 손민 (**SON, Min**); 05836 서울시 송파구 법원로 135 대명타워 6층 한얼국제특허사무소, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

(54) Title: CHAIN-EXTENDER FOR SELECTIVE IONIC BONDING FOR ENHANCING RHEOLOGICAL PROPERTIES OF EXPANDABLE BIODEGRADABLE RESIN

(54) 발명의 명칭: 발포용 생분해성 수지의 유변물성 증대를 위한 선택적 이온결합성 사슬 연장제



(57) Abstract: The present invention relates to a chain extender for ionic bonding, consisting of a copolymer comprising: (A) a monomer having an ionic functional group exhibiting an opposite polarity of an ionic functional group at a terminal of a thermoplastic resin; and (B) a monomer having a functional group compatible with an uncharged non-terminal region in the thermoplastic resin. The chain extender for ionic bonding of the present invention may change the rheological properties of the thermoplastic resin by forming an ionic bond with the thermoplastic resin, wherein the original properties of the thermoplastic resin can be restored by dissociation of said ionic bond. Accordingly, the chain extender of the present invention may be suitably used for cases in which molding of a thermoplastic resin is needed, wherein the original properties are needed after the molding.



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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 본 발명은 (A) 열가소성 수지의 말단에 존재하는 이온성 작용기와 반대극성을 나타내는 이온성 작용기
를 갖는 단량체; 및 (B) 상기 열가소성 수지에서 전하를 갖지 않는 비말단 부위와 혼화가능한 작용기를 갖는 단량
체를 포함하는 공중합체로 구성되는, 이온결합성 사슬연장제에 관한 것이다. 본 발명의 이온결합성 사슬연장제는,
열가소성 수지와 이온결합되어 열가소성 수지의 유연물성을 향상시킬 수 있으며, 상기 이온결합의 해리를 통해 원
래의 물성으로 회복될 수 있다. 이에 따라, 본 발명의 사슬 연장제는 열가소성 수지의 성형이 필요하되, 성형 이
후에는 종래의 물성이 필요한 경우에 적절히 활용될 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 발포용 생분해성 수지의 유변물성 증대를 위한 선택적 이온결합성 사슬 연장제

기술분야

- [1] 본 발명은 열가소성 고분자와 이온결합하는 사슬 연장제 및 이를 이용한 성형체 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 열가소성 고분자는 열경화성 고분자와 달리 사슬간의 결합이 없어(가교가 안되어 있어) 성형 및 가공이 유리하다. 열가소성 고분자를 가장 손쉽게 성형 및 가공하는 방법은 고분자의 열적성질을 이용하는 것이다. 열가소성 고분자가 용점 이상이 될 경우 고체상에서 액상으로 변하며 원하는 형태로의 성형이 쉬워진다. 이러한 고분자의 성형은 산업현장에서 흔히 사출기(Extruder)를 이용한다(Polymers 2016, 8, 61). 고체상태의 열가소성 고분자를 펠렛이나 파우더 형태로 고온의 사출기에 첨가하여 용융 후 사출 및 다이(die)를 통해 섬유형태로 방사를 하는 등 여러 플라스틱 성형에서 중요한 역할을 하고 있다. 이러한 열가소성 고분자는 흔히 PET, PE, PP등과 같은 소재가 주로 사용되고 있었으나 요즘 환경문제와 더불어 친환경적 소재이자 생분해성 소재인 PLA, PGA, PLGA, PCL, PBAT, PA 등의 산업적 응용이 큰 이슈가 되고 있다. 이러한 열가소성 고분자들은 주로 OH, NH₂, COOH, NCO 와 같은 작용기를 양말단에 가지는 모노머를 이용하여 합성되며, 에스테르, 카보네이트, 우레탄, 또는 아마이드 등과 같은 작용기로 긴 사슬을 가지게 된다. 따라서, 통상적으로 열가소성 고분자는 말단 부분에 반응성을 가지는 작용기(OH, NH₂, COOH 등)를 가지고 있다.
- [4] 열가소성 고분자를 사출할 때에는 용매가 없어 고분자 자체의 열적 또는 점탄성적 성질에 큰 영향을 받는다. 이에 고분자의 성형 또는 발포성형 시 원하는 물성을 얻기 위하여 열적 또는 물리적 성질의 향상을 필요로 한다. 이 때 흔히 쓰이는 방법이 고분자 간의 연결을 증가 시켜주는 사슬연장제(chain extender)를 사용하는 방법이 있다.
- [5] 종래 열가소성 수지의 성능 향상을 위한 사슬연장제로는, 에폭시기 또는 이소시아네이트기를 갖는 사슬연장제가 있다(국내특허공개공보 2009-0008899 A). 상기 에폭시기를 갖는 사슬연장제는, 도 1에서와 같이 에폭시의 개환반응을 이용하여 고분자와 공유결합을 형성한다. 에폭시의 개환반응을 위해서는 고온의 열이 필요로 하며, 에폭시 작용기끼리의 자가반응이 일어날 가능성이 많았다. 한편, 이소시아네이트기를 갖는 사슬연장제는, 고분자와 우레탄 및 우레아 결합을 형성한다. 이소시아네이트기는 물에 취약하며, 반응에 필요한

이소시아네이트를 사슬연장제에 도입하는데 많은 어려움이 있었다. 또한, 성형 이후에는 물성의 변화로 인해 열가소성 수지가 갖는 원래의 특성을 활용하기 어렵다는 문제가 있다. 이와 같이, 취급 및 제조가 용이하며, 동시에 (발포)성형 이후에 열가소성 수지의 물성을 회복시킬 수 있는, 사슬연장제에 대한 개발이 절실하다.

- [6] 이러한 상황에서, 이온결합에 의해 열가소성 수지의 사슬을 연장시키는 시도는 현재까지 이루어진 바가 없고, 본 발명자들은 이온성 작용기를 가져 열가소성 수지의 이온성 작용기와 이온결합을 형성할 수 있는, 이온결합성 사슬연장제가, 열가소성 수지의 유변물성을 향상시킬 수 있음과 동시에 이온결합의 해리를 통해 선택적으로 원래의 물성으로 회복될 수 있음을 확인하였다. 또한 유변물성이 제어된 수지를 이용하여 발포성형 공정 수행 시 도입되는 기공의 형태가 유지될 수 있으며, 체내에 적용 시 생체적합성 또한 우수함을 확인하였고 본 발명을 완성하였다.

[7]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명의 하나의 목적은 (A) 열가소성 수지의 말단에 존재하는 이온성 작용기와 반대극성을 나타내는 이온성 작용기를 갖는 단량체; 및 (B) 상기 열가소성 수지에서 전하를 갖지 않는 비말단 부위와 혼화가능한 작용기를 갖는 단량체를 포함하는 공중합체로 구성되는, 이온결합성 사슬연장제를 제공하는 것이다.
- [9] 본 발명의 다른 목적은 상기 이온결합성 사슬연장제 및 이와 이온결합 가능한 열가소성 수지를 함유하는 마스터배치를 제공하는 것이다.
- [10] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 마스터배치를 사용하여 성형, 특히 발포성형하는 단계를 포함하는, 성형체, 특히 다공성 생체적합성 성형체의 제조방법을 제공하는 것이다.

[11]

과제 해결 수단

- [12] 이하에서는, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.
- [13] 한편, 본원에서 개시되는 각각의 설명 및 실시형태는 각각의 다른 설명 및 실시 형태에도 적용될 수 있다. 즉, 본원에서 개시된 다양한 요소들의 모든 조합이 본 발명의 범주에 속한다. 또한, 하기 기술되는 구체적인 서술에 의하여 본 발명의 범주가 제한된다고 할 수 없다.
- [14] 또한, 당해 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 통상의 실험만을 사용하여 본 출원에 기재된 본 발명의 특정 양태에 대한 다수의 등가물을 인지하거나 확인할 수 있다. 또한, 이러한 등가물은 본 발명에 포함되는 것으로 의도된다.

[15]

[16] **1. 사슬연장제**

[17] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 하나의 양태로서, 본 발명은 (A) 열가소성 수지의 말단에 존재하는 이온성 작용기와 반대극성을 나타내는 이온성 작용기를 갖는 단량체; 및 (B) 상기 열가소성 수지에서 전하를 갖지 않는 비말단 부위와 혼화가능한 작용기를 갖는 단량체를 포함하는 공중합체로 구성되는, 이온결합성 사슬연장제를 제공한다.

[18]

[19] 본원에서 "사슬연장제(chain extender)"는 고분자의 말단이 서로 연결되어 긴 사슬을 형성하도록 하는 가교 결합제이다. 열가소성 고분자는 열경화성 고분자와 달리 성형, 특히 발포 성형시 원하는 물성(melt strength, viscosity 등)을 얻기 위해 열적 또는 물리적 성질의 향상을 필요로 하는데, 고분자들은 사슬연장제를 통해 연결될 경우 점도의 향상 및 열적 성질(Tg 또는 Tm 등)의 상승을 나타낼 수 있다. 일반적으로 사슬연장제는 복수의 작용기를 가지고 있어, 복수의 고분자들의 말단들을 연결시킬 수 있다. 연결된 최종 고분자는 물성이 변화된다. 사슬연장제는 생체적합성 고분자, 저온 경화된 폼, 피부 폼, 및 엘라스토머 등의 고분자의 성형에 활용될 수 있다.

[20] 전술한 종래의 에폭시기 또는 이소시아네이트기를 갖는 사슬연장제와 달리, 본 발명의 사슬연장제는 공유결합이 아닌 이온결합을 통해 고분자들의 말단을 연결한다. 도 2는 본 발명의 사슬연장제에 존재하는 이온성 작용기가 열가소성 고분자가 이온결합으로 연결됨을 나타내는 모식도이다. 본 발명의 사슬연장제는 열가소성 고분자의 말단을 연결시켜 주어, 점도를 향상시키며 용융강도(melt strength) 등의 열적 성질을 상승시킬 수 있다. 이에 따라 열가소성 고분자의 성형에 적절한 물성을 나타낼 수 있다.

[21] 본 발명의 이온결합성 사슬연장제는, 공유결합을 이용하는 종래의 사슬연장제인 Joncryl® (BASF, 미국)를 첨가할 경우보다 약한 강도 증가를 나타내지만, Tg값을 높이는 점에서는 보다 우수하다(도 12 참고). 즉, 본 발명의 이온결합성 사슬연장제는 열적 안정성에 있어서 종래의 사슬연장제보다 우수하게 증가시킬 수 있다.

[22] 본 발명이 갖는 사슬연장제의 가장 유리한 특징 중 하나로서, 본 발명의 사슬연장제에 의해 물성이 변화된 열가소성 고분자는 성형, 특히 발포성형 후 원하는 시기에 이온결합의 해리를 통해 원래의 특성을 갖도록 되돌릴 수 있다. 즉, 이온결합에 의한 물성 변화는 가역적이다. 도 3은 이온결합이 염 첨가 또는 pH 변화에 의해 해리되어 복구될 수 있음을 나타내는 모식도이다. 대부분의 열가소성 수지는 사슬연장에 의해 물성이 강화될 경우 성형, 특히 발포성형에 유리하나, 상기 고분자 특히, 생분해성 고분자가 원래의 물성으로 활용되기에는 사슬연장이 되기 이전의 상태가 유리할 수 있다. 이와 같은 열가소성 수지의 성형과 활용을 위해 본 발명의 사슬연장제가 사용될 수 있다.

[23] 본원에서 제한되지 않는 본 발명의 일 실시예에 따르면, 사슬연장제 M10이 1

중량% 첨가된 고분자에 pH 3의 물을 처리한 후 물성 변화를 확인한 결과, 이온 결합 해리에 따라 사슬연장제가 처리되기 이전의 상태와 유사하게 변형됨을 확인하였다(실험예 2. (1) 및 실험예 2. (2-2) 참고).

[24]

[25] 사슬연장제가 적용되는 열가소성 수지

[26] 본 발명에서 "열가소성 수지"로는, 말단에 이온성 작용기를 가지고, 말단이 아닌 부위에는 비이온성 작용기를 갖는 고분자인 것이 사용된다.

[27] 열가소성수지의 예시로서 폴리카보네이트, 폴리안하이드라이드, ABS 수지, AS 수지, 아크릴 수지, 폴리아미드, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리술폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리이미드, 폴리에테르이미드 등, 혹은 에틸렌/글리시딜메타크릴레이트 공중합체, 폴리에스테르 엘라스토머, 폴리아미드 엘라스토머, 에틸렌/프로필렌터폴리머, 에틸렌/부텐-1 공중합체 등의 고분자로서 양 말단에 이온성 작용기를 갖는 것일 수 있다. 또한, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 에틸렌글리콜과 프로필렌 글리콜의 공중합체, 폴리옥시 에틸화 폴리올, 폴리비닐 알코올, 폴리사카라이드, 덱스트란, 폴리비닐 에틸 에테르, PLA(폴리락트산), PLGA(폴리락틱-글리콜산)와 같은 생분해성 고분자로서 말단에 이온성 작용기를 갖는 것일 수 있다.

[28] 구체적인 하나의 양태로서 본 발명의 열가소성 수지는 폴리락트산(PLA)일 수 있다. 폴리락트산 수지는 자연 환경 하에서 분해성을 나타내는 친환경적인 식물 유래의 발포용 범용 수지로서의 사용이 기대되고 있어, 폴리락트산 수지를 원료로 하는 발포체에 대한 연구가 이루어지고 있으며, 그 중 하나로서 발포 수지 성형체의 개발이 진행되고 있다. 폴리락트산은 결정화속도가 지나치게 빠르므로, 압출다이에서 시트 상으로 토출되어 발포될 경우, 즉시 결정화가 일어나기 때문에 적절한 발포체를 얻을 수 없다. 더구나 얻어진 발포체의 셀(cell) 벽 두께가 얇게 되어, 결정화도가 높으면 인장신도가 낮으므로 그 벽이 쉽게 깨진다. 이러한 상황에서 본 발명의 사슬연장제를 이용하면 압출기 내에서 용융될 때 뭉침현상(aggregation)없이 배열되어 결정화속도를 낮출 수 있고, 인장강도를 높일 수 있어 원하는 모양을 형성할 수 있다. 본 발명의 폴리락트산 수지는 L-락트산, D-락트산, 또는 이들 모두가 사용될 수 있다. 상기 폴리락트산 수지의 광학 순도가 높을 경우, 결정성이 높고 내열성이나 역학 특성이 우수하게 된다.

[29] 상기 열가소성 수지가 갖는 이온성 작용기는, 사슬연장제의 이온성 작용기와 결합될 수 있도록 반대의 극성을 나타내며, pH 4 내지 10의 조건 하에서 이온성을 나타내는 것을 의미하며, 구체적으로 pH 5 내지 9의 조건, 보다 구체적으로 pH 6 내지 8의 조건 하에서 이온성을 갖는 것을 의미한다. 상기 열가소성 수지가 갖는 이온성 작용기는, pKa값이 5 이하, 구체적으로 4 이하,

보다 구체적으로 3 이하의 양이온성 작용기일 수 있으며, pK_b 값이 5 이하, 구체적으로 4 이하, 보다 구체적으로 3 이하의 음이온성 작용기일 수 있다. 구체적으로, 카르복실산기, 안하이드라이드기, 페옥시산기, 히드록시기, 아미노기, 이소시아네이트기, 알데하이드기, 말레이미드기, 석시니미드기, 또는 알킬아민기 등일 수 있다.

- [30] 상기 열가소성 수지의 비말단에는 전하를 나타내지 않는 극성 또는 비극성의 작용기로 구성된다. 상기 열가소성 수지의 비말단은 사슬연장제의 극성을 나타내지 않는 부분과 혼화가능하다. 비말단 부위는 에스테르, 카르보네이트, 우레탄, 아마이드와 같은 작용기의 긴사슬일 수 있다.

[31]

[32] 사슬연장제의 구조

- [33] 본원의 사슬연장제는 (A) 단량체 및 (B) 단량체를 포함하는 공중합체로 구성된다.

[34] (A) 단량체

- [35] (A) 단량체는, 사슬연장의 대상이 되는 열가소성 수지의 말단에 존재하는 이온성 작용기와 반대극성을 나타내는 이온성 작용기를 갖는다. (A) 단량체가 갖는 이온성 작용기는 상기 열가소성 수지와 이온결합을 형성한다.

- [36] 본원의 사슬연장제는 열가소성 수지의 사슬과 이온결합을 통해 연결되어, 열가소성 수지의 유변물성을 증대시킬 수 있다. 구체적으로, 열가소성 수지의 강도와 전이온도를 높여 성형에 유리하도록 할 수 있다. 또한, 열가소성 수지의 결정화 속도를 낮출 수 있다.

- [37] 여기에서, 본원의 사슬연장제가 갖는 이온성 작용기는, pH 4 내지 10의 조건 하에서 이온성을 나타내는 것을 의미하며, 구체적으로 pH 5 내지 9의 조건, 보다 구체적으로 pH 6 내지 8의 조건 하에서 이온성을 갖는 것을 의미한다. 본원의 사슬연장제의 이온성 작용기는 pK_a 값이 5 이하, 구체적으로 4 이하, 보다 구체적으로 3 이하의 양이온성 작용기일 수 있으며, pK_b 값이 5 이하, 구체적으로 4 이하, 보다 구체적으로 3 이하의 음이온성 작용기일 수 있다. 구체적으로, 삼차아민기 또는 카르복실산기일 수 있다.

- [38] 상기 이온결합은 적절한 조건 하에서 해리될 수 있다. 예를 들어, 3 이하 또는 11 이상의 pH 조건하에서, 또는 염 첨가에 의해 해리될 수 있다. 이온결합의 해리를 통해 성형에 유리하였던 열가소성 고분자는 종래의 물성과 유사하게 변화시킬 수 있다. 이러한 특성은, 성형 이후에 종래의 물성을 나타낼 필요가 있을 경우에 유리하게 활용될 수 있다.

[39] (B) 단량체

- [40] (B) 단량체는 상기 열가소성 수지에서 전하를 갖지 않는 비말단 부위와 혼화가능한 작용기를 갖는 단량체를 의미한다. 여기에서 "혼화가능"하다는 것은 공유결합이나 이온결합으로 강하게 결합되는 것은 아니나, 수소 결합, 반데르발스 결합, 소수성 상호작용, 또는 이들의 조합에 의해 인력을 나타내어

혼합시 서로 균일하게 존재할 수 있는 것을 의미한다. 구체적인 본 발명의 구현예에 따르면, (B) 단량체는 상기 열가소성 수지 작용기와 화학적으로 유사하거나 동일한 작용기를 포함할 수 있다. 보다 구체적인 본 발명의 구현예에 따르면, (B) 단량체는 카르보닐기, 하이드록시기, 에테르, 티오에테르, 케톤, 설프하이드릴, 에스터기로, 카보네이트기, 우레탄, 및 아마이드부터 선택되는 어느 하나 이상의 작용기를 포함할 수 있다. 제한되지 않는 하나의 예시로서, 폴리락트산의 열가소성 수지에 있어 (B) 단량체는 카르보닐기를 갖는 메틸메타크릴레이트가 사용될 수 있다.

[41] (A) 단량체 및 (B) 단량체의 화학식

[42] 상기 (A) 단량체는 이온성 작용기의 부위를 제외하고는, 상기 (B) 단량체와 기본적으로 동일한 골격을 가질 수 있다. 예를 들어, (A) 단량체 및 (B) 단량체는 하기 화학식 1로 표시되는 아크릴산 단량체인 것일 수 있다.

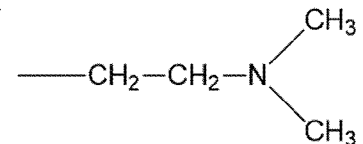
[43] [화학식 1]

[44] $R-COOR'$

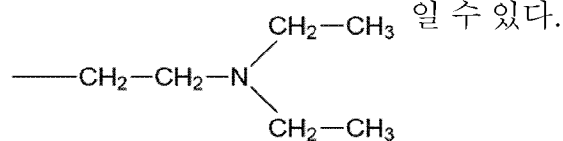
[45] 상기 식에서,

[46] R은 불포화 결합을 포함하는 탄소수 2 내지 10의 탄화수소기이다.

[47] 상기 (A) 단량체의 경우 R'는 $-(CH_2)_nN(R'')_2$ 일 수 있으며, 여기에서 R''는 C_{1-6} 알킬이며, n은 1 내지 6의 정수이다. 구체적으로, R'는



또는



[48] 상기 (B) 단량체의 경우 R'가 C_{1-6} 알킬일 수 있다.

[49] 본원에서 제한되지 않는 본 발명의 일실시예로서, (A) 단량체는

DMAEMA(2-(Dimethylamino)ethyl methacrylate) 또는

DEAEMA(2-(Diethylamino)ethyl methacrylate) 및 (B) 단량체는 MMA(methyl methacrylate)가 사용되었다.

[50] (A) 단량체 및 (B) 단량체의 비율

[51] 사슬연장제의 공중합체는, 5 내지 30: 70 내지 95의 몰비로 (A) 단량체 및 (B) 단량체를 가질 수 있다. 구체적으로 5 내지 20: 80 내지 90의 몰비, 보다 구체적으로 7 내지 13: 87 내지 93의 몰비일 수 있다. 5:95의 몰비보다 (A) 단량체가 적을 경우에는, 반응 작용기가 부족하여 PLA 고유의 물성과 크게 차이가 없을 수 있고, 30:70의 몰비보다 (A) 단량체가 많을 경우에는, 반응하는 작용기가 과다하여 가교 되는 것과 유사한 물성을 나타내며, 사출성형이나 제품으로 사용시 한계가 있을 수 있다.

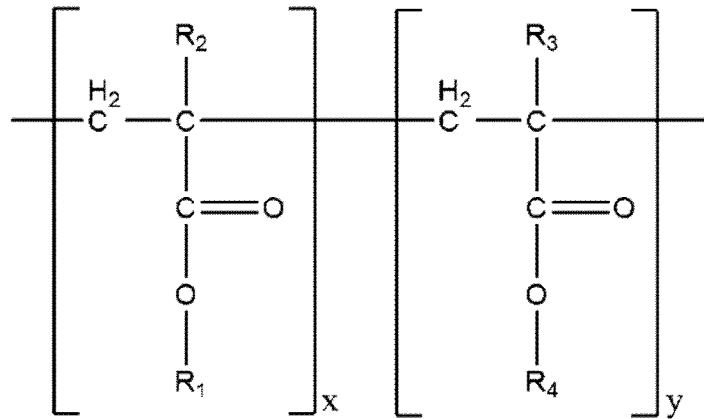
[52] 본원에서 제한되지 않는 하나의 실시양태로서, 본원의 실시예에서는 10:90의 물비를 갖는 (A) 단량체 및 (B) 단량체의 공중합체를 제조하였고, 이들은 사슬연장제로서 PLA의 유연물성을 증대시킬 수 있음을 확인하였다.

[53] (A) 단량체 및 (B) 단량체를 포함하는 공중합체

[54] 사슬연장제의 공중합체는 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다.

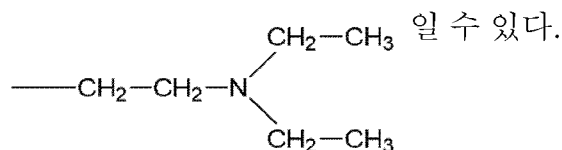
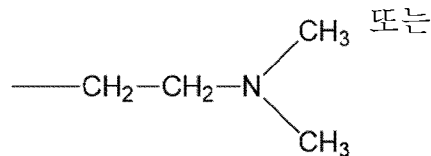
[55] [화학식 2]

[56]



[57] 상기 식에서,

[58] R_1 은 $-(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{R}'')_2$ 일 수 있으며, 여기에서 R'' 은 C_{1-6} 알킬이며, n 은 1 내지 6의 정수이다. 보다 구체적으로,



[59] R_2 내지 R_3 는 각각 독립적으로 C_{1-6} 알킬일 수 있다.

[60] $x:y$ 는 5 내지 30: 70 내지 95이다. x 와 y 의 비율은 결과적으로 (A) 단량체와 (B) 단량체의 비율을 의미하고 이는 앞서 설명한 바와 같다.

[61] 본원의 공중합체는 공중합체는 10,000 이하의, 구체적으로 3,000 내지 8,000의 분자량(M_n)을 갖는 것일 수 있다. 10,000 이상의 분자량을 가질 경우 사슬간의 가교도가 높아져 신도(strain)가 약해 질 수 있으며 PLA 수지에 혼련성이 하락하는 등의 문제점이 있을 수 있다.

[62] 사슬연장제로서의 용도

[63] 전술한 (A) 단량체 및 (B) 단량체를 포함하는 공중합체는, 사슬연장제로서의 용도를 갖는다. 상기 공중합체를 말단에 이온성 작용기를 갖는 열가소성 수지에 첨가할 경우, 열가소성 수지는 물성 또는 열적 안정성이 증대될 수 있다.

본원에서 제한되지 않는 일 실시예에 따르면, M10이 1 또는 3 중량%, E10이 1 중량%만큼 첨가된 PLA에서 인장강도 및 점탄성이 향상되며, T_g 가 증가하는

것으로 나타났다(도 7 내지 9).

[64] 이러한 특성으로 말미암아, 본원에서는 상기 공중합체를 포함하는 사슬연장용 혹은 사슬연장제 제조용 조성물이 제공된다. 상기 조성물에 열가소성 고분자가 첨가될 경우 상기 열가소성 고분자의 물성 또는 열적 안정성이 증대되므로, 상기 조성물은 열가소성 고분자의 성형, 특히 발포성형에 활용될 수 있다.

[65] 본 발명의 사슬연장제는 생체에 적용시 생체 독성 없이 세포의 성장을 촉진하며, 짧은 시간 내에 분해될 수 있다. 본원에서 제한되지 않는 일 실시예에 따르면, 사슬연장제를 첨가하여 성형한 경우가 사슬연장제를 첨가하지 않고 성형한 경우와 비교하여 세포성장이 잘 일어남을 확인 확인하였으며, 종래의 사슬연장제를 첨가한 경우보다 생분해성이 증진됨을 확인하였다(본원 실험예 4).

[66]

[67] **2. 사슬연장제 및 열가소성 수지를 함유하는 마스터배치**

[68] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 다른 하나의 양태로서, 본 발명은 사슬연장제 및 열가소성 수지를 함유하는 마스터배치를 제공한다.

[69]

[70] 본원의 사슬연장제는 이와 이온결합이 가능한 열가소성 수지와 함께 혼합되어, 열가소성 수지의 성형을 위한 마스터배치로 사용될 수 있다.

[71] 사슬연장제가 없이 열가소성 고분자를 성형사출 시 종종 고분자 자체의 물성이 약하거나, 성형 특히 발포 성형시 저점도에 의해 기체 방울을 그대로 유지하지 못하고 형상이 깨져지거나 기공 간 뭉침(agggregation) 현상이 많이 발생한다. 본 발명의 이온결합성 사슬연장제를 사용할 경우 열적안정성 향상 및 물성적 상승에 의해 도 13에서 확인할 수 있듯이 기공의 형상을 잘 유지하였다.

[72] 상기 마스터배치에 사슬연장제는 전체 열가소성 고분자의 중량을 기준으로 0.01 내지 10 중량%, 구체적으로 0.1 내지 5 중량% 포함될 수 있다. 사슬연장제가 상기의 중량%보다 많은 함량으로 포함될 경우 경화되어 성형에 오히려 불리하게 작용할 여지가 있고, 상기의 중량%보다 적게 포함될 경우 사슬연장로서의 기능이 나타나지 않을 수 있다.

[73] 본원 발명의 마스터배치는 광범위한 분야에 적용될 수 있다. 구체적으로, 본 발명은 필름용 마스터배치, 사출용 마스터배치, 시트용 마스터배치, 브로우용 마스터배치, 압출용 마스터배치, 라미네이트용 마스터배치 또는 우레탄용 마스터배치로 적용될 수 있다.

[74] 본원의 마스터배치에는 발포제, 발포핵제, 또는 이들의 조합이 추가로 포함될 수 있으며, 이러한 마스터배치를 이용할 경우 열가소성 수지의 발포 성형품을 제조할 수 있다. 열가소성 수지에 기공을 부여할 경우, 고분자의 표면적이 넓어져 여러 화학적 현상이나 산업에 이용하기가 유리하다. 특히, 생체에 이식되는 스캐폴드나 섬유의 제조에 필요하다.

[75] 발포핵제는 공지물질에서 선택될 수 있으며, 그의 일례로서, 탈크, 실리카 등의

무기계의 발포핵 또는 스테아린산 칼슘 등의 유기계의 발포핵제를 사용할 수 있으며, 특히 상기 발포핵제는 마스터배치에 열가소성 고분자 및 사슬연장제와 함께 첨가될 수 있다. 마스터배치 제조 시에는 분산제 등을 더 첨가하여 발포핵제의 분산성을 조절할 수도 있다. 또한, 마스터배치 제조시에 분산제를 함께 첨가하는 대신에 별도로 분산제를 더 첨가할 수도 있다. 이때 분산제로는 스테아린산 아미드 등을 사용할 수 있다. 상기 발포핵제는 열가소성 수지 100 중량부에 대하여, 0.01 내지 4 중량부를 함유하는 것일 수 있으며, 이때, 0.01 중량부 미만으로 함유량이 지나치게 적은 경우에는, 폴리락트산계 수지 입자를 충분히 발포시킬 수 없고, 4 중량부를 초과하면 더 이상의 발포제의 기능을 기대할 수 없으며, 얻어진 발포 입자의 몰드 내 성형시의 팽창성이나 용착성이 불충분해질 우려가 있다.

- [76] 발포제는 상기 발포핵제와 함께 사용될 수 있는데, 상기 발포제의 함유량은 열가소성 수지 100 중량부에 대하여 1~30 중량부, 바람직하게는 3~10 중량부이다. 이때 발포제로서는 아조다이카본아미드, 아조비스포마미드, p-톨루엔설폰닐하이드라자이드, p-톨루엔설폰닐세미카바자이드 등의 유기계 화학발포제를 들 수 있으며, 발포제 분해에 따라 방출되는 가스의 종류 및 구성은 질소(70%), 일산화탄소(26%), 암모늄(1%), 이산화탄소(1~2%) 등등으로 되어있다.
- [77] 상기 압출기의 온도는 열가소성 수지 입자 온도를 기준으로 하여, 융점 $\pm 40^{\circ}\text{C}$ 에서 최대 250°C 에서 수행되며, 압출시 잔류시간을 조절함으로써, 시트 형상으로 제조할 수 있다.
- [78] 상기 마스터배치에는 기타 용도에 따라 난연제, 윤활제, 가수분해 안정제, 금속 불활성제, 활제, 안료, 착색제, 대전방지제, 전도성 부여제, EMI 차폐제, 자성 부여제, 가교제, 향균제, 가공조제, 내마찰 마모제, 카본블랙, 또는 이들의 조합을 적절히 포함시킬 수 있다.

[79]

[80] **3. 성형체의 제조방법**

- [81] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 또 다른 하나의 양태로서, 본 발명은 본 발명의 마스터배치를 사용하여 성형하는 단계를 포함하는, 성형체의 제조방법을 제공한다. 상기 성형체는 발포 성형체일 수 있다.
- [82] 상기 성형하는 단계에서, 열가소성 수지는 본 발명의 이온결합성 사슬연장제와의 이온결합을 통해 유변물성이 증대될 수 있다. 구체적으로, 열적안정성이나 인장강도, 점탄성이 증대될 수 있다.
- [83] 상기 성형하는 단계에는 압출성형 방법 및 블로우성형 방법 등 공지된 성형하는 방법이 이용될 수 있다. 보다 구체적으로, 열가소성 수지, 사슬연장제 등을 포함하는 상기 마스터배치를 압출기에 공급하고, 가열 용융하여 용융 혼합물을 제조하는 단계; 상기 용융 혼합물을 냉각하는 단계; 상계 냉각된 용융 혼합물을 압출 발포하는 단계로 이루어진다.

- [84] 상기 마스터배치를 사용하여 성형한 성형품은 생체이식 지지체, 생체이식섬유, 케이블 피복재, 와이어 피복재, 튜브, 시트, 호스 및 필름 등과 같은 압출 성형품일 수 있고, 자동차 등속조인트 부츠, 에어택트, 랙 앤 피니언 및 벨로우즈 등과 같은 블로우 성형품일 수 있다.
- [85] 상기 성형하는 단계 이후에는, 성형체의 이온결합을 해리하는 단계를 포함할 수 있다. 해리하는 단계는 이온결합을 끊기 위한 적절히 수행될 수 있다. 예를 들어, pH 3 이하 또는 pH 11 이상으로 변화시키거나 염을 첨가하여 수행될 수 있다. 이온 결합의 해리에 따라 열가소성 수지의 물성은 원래의 상태와 유사하게 회복될 수 있다. 폴리락트산 수지를 이용한 생체이식용 고분자 지지체의 경우, 종래 공유결합에 의해 사슬이 연장된 지지체는 강도의 증가로 인해, 지지체 내로의 세포 침입이 어렵거나 체내 분해가 어려워 독성이 나타날 가능성이 있다. 이 때, 폴리락트산 수지의 원래의 물성을 갖도록 하는 단계를 통해, 최종 성형체가 생체에 적합하게 사용되도록 조절될 수 있다.

[86]

발명의 효과

- [87] 본 발명의 이온결합성 사슬연장제는, 열가소성 수지와 이온결합되어 열가소성 수지의 유변물성을 향상시킬 수 있으며, 상기 이온결합의 해리를 통해 원래의 물성으로 회복될 수 있다. 이에 따라, 본 발명의 사슬 연장제는 열가소성 수지의 성형이 필요하되, 성형 이후에는 종래의 물성이 필요한 경우에 적절히 활용될 수 있다.

[88]

도면의 간단한 설명

- [89] 도 1은 종래의 에폭시기를 갖는 사슬연장제의 사슬연장 반응을 나타낸 도이다.
- [90] 도 2는 본 발명의 사슬연장제에 존재하는 이온성 작용기가 열가소성 고분자가 이온결합으로 연결됨을 나타내는 모식도이다.
- [91] 도 3은 이온결합이 염 첨가 또는 pH 변화에 의해 해리되어 복구될 수 있음을 나타내는 모식도이다.
- [92] 도 4는 본 발명의 사슬연장제를 제조하는 과정에 필요한 중합반응을 나타낸 도이다.
- [93] 도 5 및 6은 DMAEMA 와 MMA 단량체들의 혼합시에 이온결합이 형성됨을 확인하기 위한 ¹H-NMR 분석결과이다.
- [94] 도 7은 사슬연장제가 첨가되거나 첨가되지 않은 열가소성 수지의 인장 시험 결과이다. 사슬연장제 첨가 이후 이온결합을 해리시킨 열가소성 수지에 대한 결과도 함께 나타내었다.
- [95] 도 8은 사슬연장제가 첨가되거나 첨가되지 않은 열가소성 수지의 G'를 나타낸 도이다.
- [96] 도 9는 사슬연장제가 첨가되거나 첨가되지 않은 열가소성 수지의 Tan Delta를

나타낸 도이다.

[97] 도 10은 사슬연장제가 첨가된 열가소성 수지와 이온결합이 해리된 열가소성 수지의 G'를 나타낸 도이다.

[98] 도 11은 사슬연장제가 첨가된 열가소성 수지와 이온결합이 해리된 열가소성 수지의 Tan delta를 나타낸 도이다.

[99] 도 12는 본 발명의 사슬연장제가 첨가된 열가소성 수지와 종래의 에폭시기를 갖는 사슬연장제가 첨가된 열가소성 수지의 Tan delta를 나타낸 도이다.

[100] 도 13은 발포제가 첨가된 PLA를 압출 성형함에 있어, 본 발명의 사슬연장제가 함께 포함되거나 포함되지 않은 경우의 성형체의 기공을 SEM으로 촬영한 사진이다. 도 13의 (a) 및 (c)는 사슬연장제를 첨가하지 않은 경우이며, (b) 및 (d)는 사슬연장제가 사용된 경우이다.

[101] 도 14는 순수한 PLA와 사슬연장제와 발포제를 첨가하여 기공을 형성한 PLA 샘플의 시간에 따른 세포 배양 정도를 광학 현미경으로 관찰한 것이다.

[102] 도 15는 순수한 PLA와 사슬연장제와 발포제를 첨가하여 기공을 형성한 PLA 샘플의 시간에 따른 세포성장률을 나타낸 것이다.

[103]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[104] 이하, 하기 실시예에 의하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 이들로 한정되는 것은 아니다.

[105]

[106] 실험예 1. 이온결합을 이용한 사슬연장제의 활용 가능성

[107] 삼차아민기를 갖는 고분자가 카르복실기를 말단에 갖는 고분자에 첨가될 경우, 삼차아민과 카르복실기 사이의 이온결합이 형성되어, 상기 삼차아민기를 갖는 고분자가 사슬연장제로 활용될 수 있을지 확인하고자 하였다.

[108] ¹H-NMR을 사용하여 다음과 같이 분석하였다. 스펙트럼 peak를 극대화 하기 위하여, 단량체인 DMAEMA와 MAA(methacrylic acid)를 사용하였다. 각각의 단량체와 DMAEMA와 MAA 를 1:1의 몰비로 혼합하여 피크 변화를 측정하였다. 그 결과를 도 5에 나타냈으며, MAA 단량체는 12 ppm 근처에서 관측되는 COOH 피크가 DMAEMA의 삼차 아민과 반응 시 사라지는 것을 관찰할 수 있었으며, 삼차 아민기와 COOH의 이온 결합에 의해 8~9.5 ppm 근처에서 broad한 새로운 피크가 형성되는 것을 확인하였다.

[109]

[110] 도 5를 확대하여 이온결합에 의한 피크 변화를 보면 도 6에서와 같이 기존의 DMAEMA 피크가 이온결합 시 왼쪽으로 shift되는 것을 알 수 있었다. 이는 이온결합에 의해 DMAEMA의 수소가 deshield 되며 나타나는 현상이다. 따라서, DMAEMA를 가지는 폴리머를 말단이 COOH인 폴리머와 혼합 시 이온결합이

생성되며 사슬연장제로서의 역할을 수행 할 수 있음을 확인하였다.

[111]

[112] 실시예 1. 사슬연장제의 제조

[113] 삼차아민기를 갖는 이온결합에 의한 사슬연장제는 다음과 같이 제조되었다. 제조방법에 대한 모식도를 도 4에 나타내었다.

[114] (1) M10

[115] 10: 90 몰비의 단량체 DMAEMA와 단량체 MMA 용액을 혼합하고 혼합 된 단량체 용액에 개시제인 AIBN(2,2'-azo-bis-isobutyronitrile)을 단량체 용액에 100 : 6의 중량비로 첨가하여 잘 녹여 주었다. 단량체 용액을 질소분위기 하에 2시간 동안 100°C 하에서 톨루엔에 적가하였다. 이후 2시간 동안 중합반응을 하고, AIBN을 소량 (단량체 : 개시제 = 100 : 1) 첨가하여 1시간 동안 반응하였다. 이를 공기 환경에서 상온으로 냉각하고 중합을 종료하여 고분자용액을 얻었다.(고유 점도: $[\eta] = 25^{\circ}\text{C}$ 에서 0.8 ~ 3.2 dL / g). 고분자 용액을 과량의 헥산에서 침전시키고, 생성물을 수득한 후 진공 건조하여 순수한 고분자를 얻었다.

[116] (2) M30

[117] 상기 M10과 동일하게 제조하되, 단량체 DMAEMA와 단량체 MMA의 몰비를 30:70으로 하여 사슬연장제를 제조하였다.

[118] (3) E10

[119] 상기 M10과 동일하게 제조하되, DMAEMA 대신 DEAEMA를 사용하여 사슬연장제를 제조하였다.

[120] (4) Ref

[121] 상기 M10과 동일하게 제조하되, DMAEMA를 사용하지 않고, MMA만을 사용하였다.

[122]

[123] 상기 M10, M30, E10, 및 Ref가 갖는 단량체의 구성비는 다음과 같다.

[124] [표1]

이름	DMAEMA	DEAEMA	MMA
M10	10	-	90
M30	30	-	70
E10	-	10	90
ref	-	-	100

[125] (단위: mol %)

[126] 실험예 2. 사슬연장제의 첨가 및 이온결합의 해리에 따른 열가소성 고분자의 물성 변화

[127]

[128] (1) 인장시험

- [129] PLA 전체 중량을 기준으로, 사슬연장제 M10이 1 중량%, M10이 3 중량%, E10이 1 중량%, 또는 Ref가 1 중량%로 첨가된 PLA와 첨가되지 않은 PLA를 대상으로 고분자의 물성 변화를 측정하였다. 또한, 상기 M10이 1 중량% 첨가된 고분자에 pH 3의 물을 처리한 후 물성 변화를 측정하였다.
- [130] 인장강도는 UTM(universal test machine, 만능시험기)기기를 이용하여 측정되었다. 측정된 S-S 커브를 도 7에 나타내었다.
- [131] 사슬연장제가 첨가되지 않은 PLA의 경우, 변형률이 25%이상일 때까지 절단되지 않으며, 변형률이 5% 이상일 때부터 고분자 사슬의 배향의 변화에 의해 강도가 감소하는 현상이 나타났다. 반면, 본 발명의 사슬연장제가 1 내지 3 중량% 첨가된 PLA의 경우 응력이 증가하며, 최대 변형률이 감소하여 단단하게 되는 현상이 관찰되었다. 또한, 사슬연장제에 의해 PLA가 늘어날 때 응력이 감소하는 현상이 사라짐을 알 수 있었다.
- [132] 이를 통해, 본 발명의 사슬연장제가 열가소성 고분자의 강도를 향상시킴을 확인하였다.
- [133]
- [134] **(2) 동적 기계적 분석 (dynamic mechanical analysis)**
- [135] (2-1) 사슬연장제 첨가에 따른 변화
- [136] 고분자의 점탄성을 측정하기 위해, 일정한 주파수하에서 일정한 변위를 주며 온도에 따라 달라지는 힘을 측정하는 DMA 기기(DMA 8000, PerkinElmer, USA)를 이용하였다. 측정 조건은 30 °C 에서 100 °C로 3 °C/min의 속도로 상온 시키며, 1 Hz의 간격으로 0.5 μ m의 변위를 주며 dual-cantilever 모드로 측정하였다.
- [137] 순수한 PLA와 사슬연장제가 첨가된 PLA를 대상으로 온도의 변화에 따른 G'(storage modulus), G''(loss modulus) 그리고 Tan delta 값을 측정하여, Tg와 고분자의 물성 변화를 확인하였다. 그 결과를 도 8에 나타내었다. 순수한 PLA와 달리 사슬연장제가 첨가된 PLA에서 G'값이 증가하며, 탄성적 변화가 생기는 온도가 증가함을 알 수 있었다.
- [138] 또한, 순수한 PLA와 사슬연장제가 첨가된 PLA를 대상으로 온도의 변화에 따른 Tan Delta (G'/G'')값을 측정하였다. 그 결과를 도 9에 나타내었다. 일반적으로, 측정한 Tan delta값이 최대일 때의 온도를 고분자의 Tg로 정의한다. 순수한 PLA가 71°C 부근에서 Tg를 나타내는 반면, 사슬연장제가 첨가된 PLA는 그 보다 높은 Tg를 나타냄을 알 수 있었다.
- [139]
- [140] (2-2) 이온결합 해리에 따른 변화
- [141] M10이 1 중량% 첨가된 고분자에 pH 3의 물을 처리한 후, 처리 전과 처리 후의 G' 및 Tan Delta를 측정하였다. 그 결과를 각각 도 10 및 도 11에 나타내었다. 사슬연장제가 첨가된 PLA는 pH 3의 물에 처리되어 탄성력이 감소되며, Tg 값도 감소됨을 알 수 있었다.

[142]

[143] (2-3) 종래의 epoxy사슬 연장제의 첨가와 비교

[144] M10(DMAEMA CE) 1 중량%를 첨가된 PLA와 Joncryl CE 1 중량%가 첨가된 PLA의 Tan Delta값을 도 12에 나타내었다. 종래의 Joncryl CE를 첨가할 경우 본 발명의 사슬연장제에 비해 더 강한 강도 증가를 나타내지만, Tg값이 감소하였다.

[145]

[146] 실험예 3. 열가소성 고분자의 발포 성형

[147] 본 발명의 사슬연장제의 첨가에 따라, 열가소성 고분자의 발포 성형에 어떠한 영향을 미치는지 파악하고자 하였다. 발포성형을 위한 압출은 twin-extruder(XL-20, L/D=44:1, Nanjing Xiulin Machinery Manufacturer Co., China) 장비를 이용하여 PLA resin 과 유기계 발포제(금양, cellcom AC-3000) 그리고 chain extender 함량을 달리하여 melt blending을 수행하였다. 장비의 heating zone 온도 조건으로는 170/190/200/190 도로 설정하였으며, screw speed 300 rpm, winding speed 680 rpm으로 설정하여 사출하였다.

[148] 사슬연장제가 첨가되지 않고 발포핵제 및 발포제가 첨가된 PLA를 압출성형하여 형성된 지지체와 본 발명의 사슬연장제가 첨가되고 발포제가 첨가된 PLA를 압출성형하여 형성된 지지체의 기공의 형상을 SEM으로 촬영하였다. 촬영 사진을 도 13에 나타내었다.

[149] 도 13의 (a) 및 (c)와 비교하여, 도 10의 (b) 및 (c)에서 기공이 뚜렷하게 형성됨을 확인할 수 있었다.

[150]

[151] 실험예 4. 사슬연장제가 첨가된 열가소성 고분자 성형체의 생체적합성

[152] 본 발명의 사슬연장제가 열가소성 고분자와 결합되어 생체적합성이 있음을 확인하기 위하여 세포 배양 실험을 진행하였다. 세포 배양 실험에 사용된 샘플은 3D printer를 이용하여 격자모양의 스캐폴드를 만들어 실험하였다.

[153] 구체적으로, 순수한 PLA 를 3D printer로 사출 시 채우기 밀도 100% 및 60%로 설정하여 각각 neat PLA D100 및 neat PLA D60을 제조하였으며, PLA에 1 중량%의 유기계 발포제 와 1 중량%의 사슬연장제를 첨가한 후 밀도 100% 및 60%로 성형하여 각각 Foamed PLA D100 및 Foamed PLA D60을 제조하였다.

[154] 도 14 는 순수한 PLA와 사슬연장제를 첨가하여 발포한 다공성 PLA의 세포 배양 형상을 현미경으로 관찰한 사진이며 생체독성이 없이 세포가 잘 성장함을 확인하였다.

[155] 도 15 는 시간에 따른 세포 성장률을 나타낸 것이다. 사슬연장제를 첨가하여 성형한 경우가 사슬연장제를 첨가하지 않고 성형한 경우와 비교하여 세포성장이 잘 일어남을 확인 하였다.

[156] 또한 PLA의 수분상에서 생분해도를 시험한 결과 순수한 PLA 대비 사슬연장제를 넣어준 경우 107%정도 생분해에 기간이 걸리며, 기존의 joncryl 제품을 사용한 PLA 생분해의 경우는 120% 정도 생분해 기간이 증가하는 걸

확인하였다. 이로부터, 본 발명의 사슬연장제가 첨가된 열가소성 고분자는 생체 적합성이 우수함을 알 수 있었다.

[157]

[158] 이상의 설명으로부터, 본 발명이 속하는 기술분야의 당업자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 이와 관련하여, 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

[159]

청구범위

- [청구항 1] (A) 열가소성 수지의 말단에 존재하는 이온성 작용기와 반대극성을 나타내는 이온성 작용기를 갖는 단량체; 및
(B) 상기 열가소성 수지에서 전하를 갖지 않는 비말단 부위와 혼화가능한 작용기를 갖는 단량체를 포함하는 공중합체로 구성되는, 이온결합성 사슬연장제.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 (A) 단량체가 갖는 이온성 작용기는 삼차아민인 것인, 이온결합성 사슬연장제.
- [청구항 3] 제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 (B) 단량체가 갖는 작용기는 카르보닐기, 하이드록시기, 에테르, 티오에테르, 케톤, 설프하이드릴, 및 에스테르기로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것인, 이온결합성 사슬연장제.
- [청구항 4] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (A) 단량체 및 상기 (B) 단량체는, 하기 화학식 1로 표시되는 아크릴산 단량체인 것인, 이온결합성 사슬연장제:

[화학식 1]

$R-COOR'$

상기 식에서,

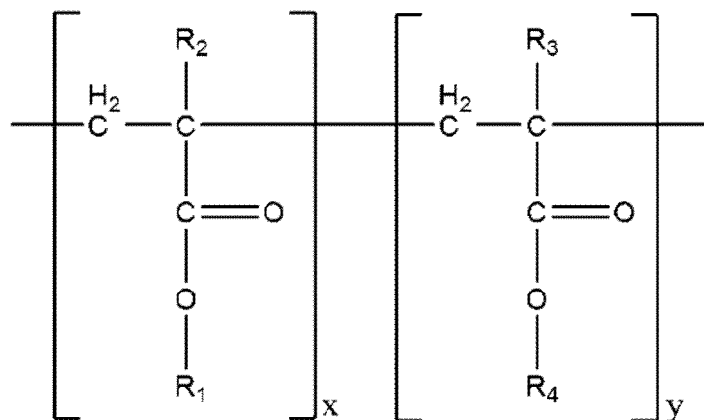
R은 불포화 결합을 포함하는 탄소수 2 내지 5의 탄화수소기이고,

R'은 $-(CH_2)_nN(R'')_2$ 또는 C_{1-6} 알킬이며,

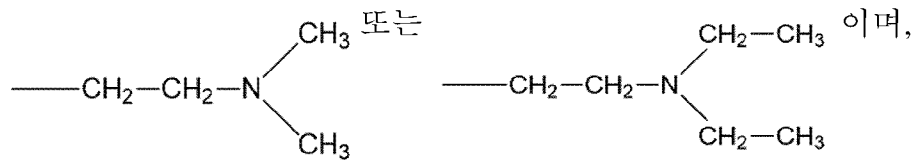
여기에서 R''는 C_{1-6} 알킬이고, n은 1 내지 6의 정수이다.

- [청구항 5] 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공중합체는 하기 화학식 2로 표시되는 것인, 이온결합성 사슬연장제:

[화학식 2]



상기 식에서,

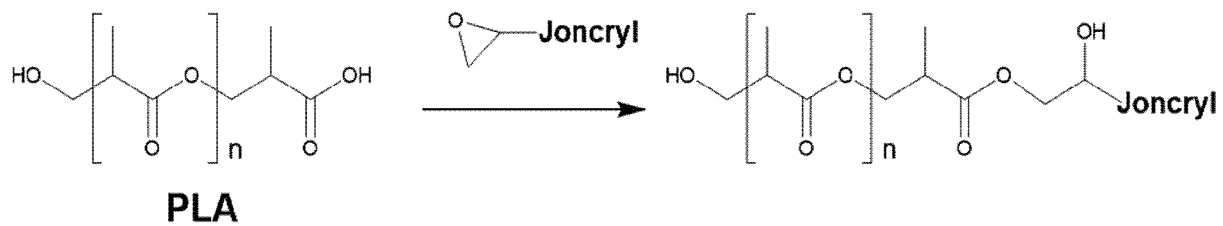


R2 내지 R3는 각각 독립적으로 C₁₋₆ 알킬이며,

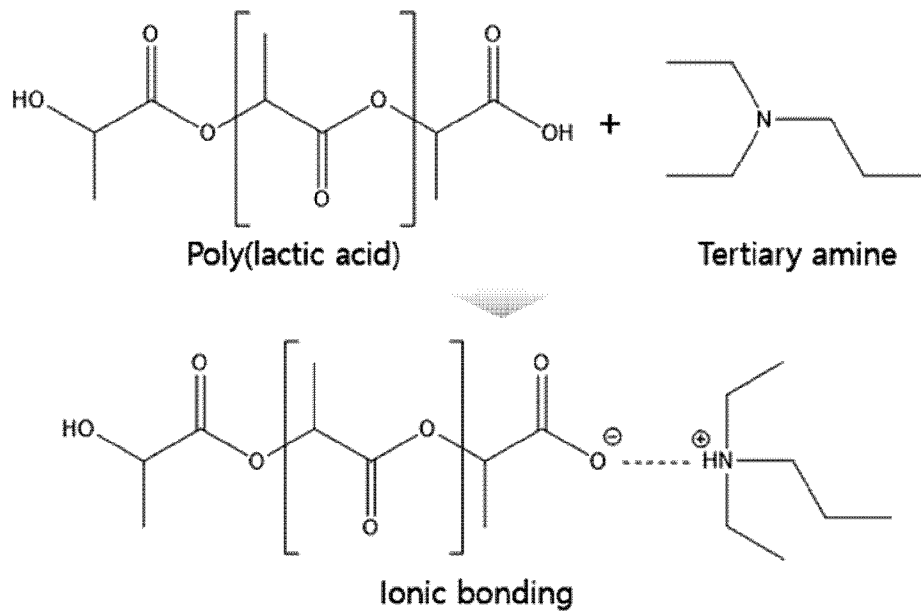
x:y 는 5 내지 30: 70 내지 95이다.

- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 공중합체는 3,000 내지 8,000의 분자량(M_n)을 갖는 것인, 이온결합성 사슬연장제.
- [청구항 7] 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 이온결합성 사슬연장제 및 이와 이온결합 가능한 열가소성 수지를 함유하는 마스터배치.
- [청구항 8] 제7항에 있어서, 발포핵제, 발포제, 또는 이들의 조합을 추가로 포함하는 것인, 마스터배치.
- [청구항 9] 제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 열가소성 수지는 발포용 생분해성 수지인 것인, 마스터배치.
- [청구항 10] 제7항의 마스터배치를 사용하여 성형하는 단계를 포함하는, 성형체의 제조방법.
- [청구항 11] 제10항에 있어서, 형성된 성형체의 이온결합을 해리하는 단계를 포함하는, 성형체의 제조방법.
- [청구항 12] 제10항 또는 제11항에 있어서, 상기 성형하는 단계에서 상기 열가소성 수지는 상기 이온결합성 사슬연장제와의 이온결합을 통해 유변물성이 증대되는 것인, 성형체의 제조방법.

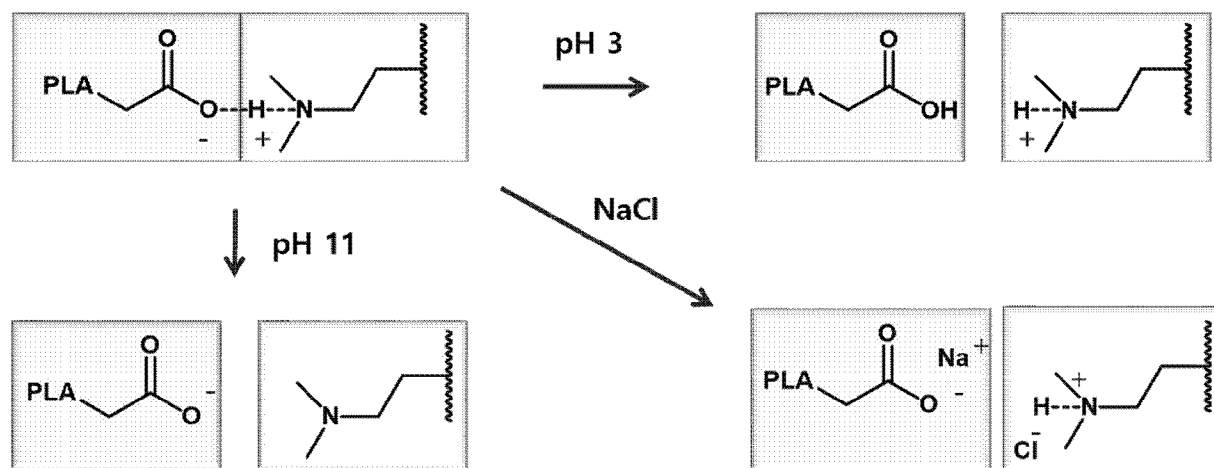
[도1]



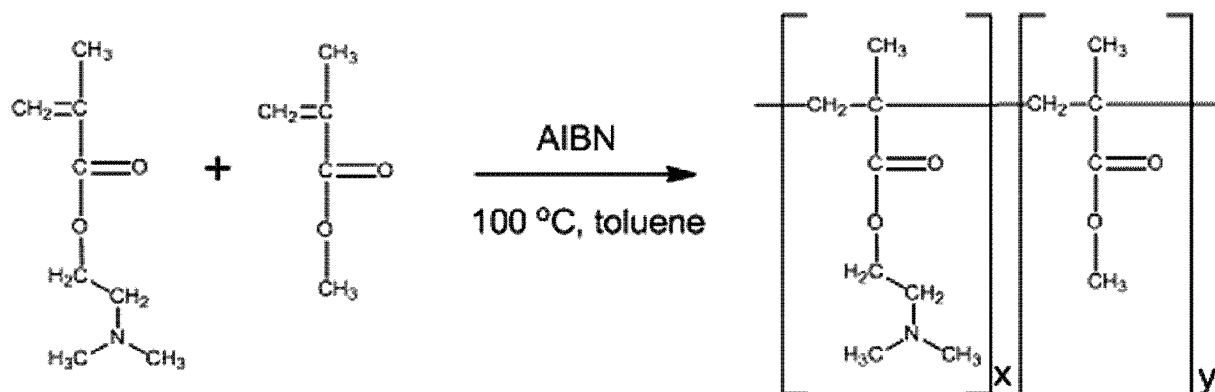
[도2]



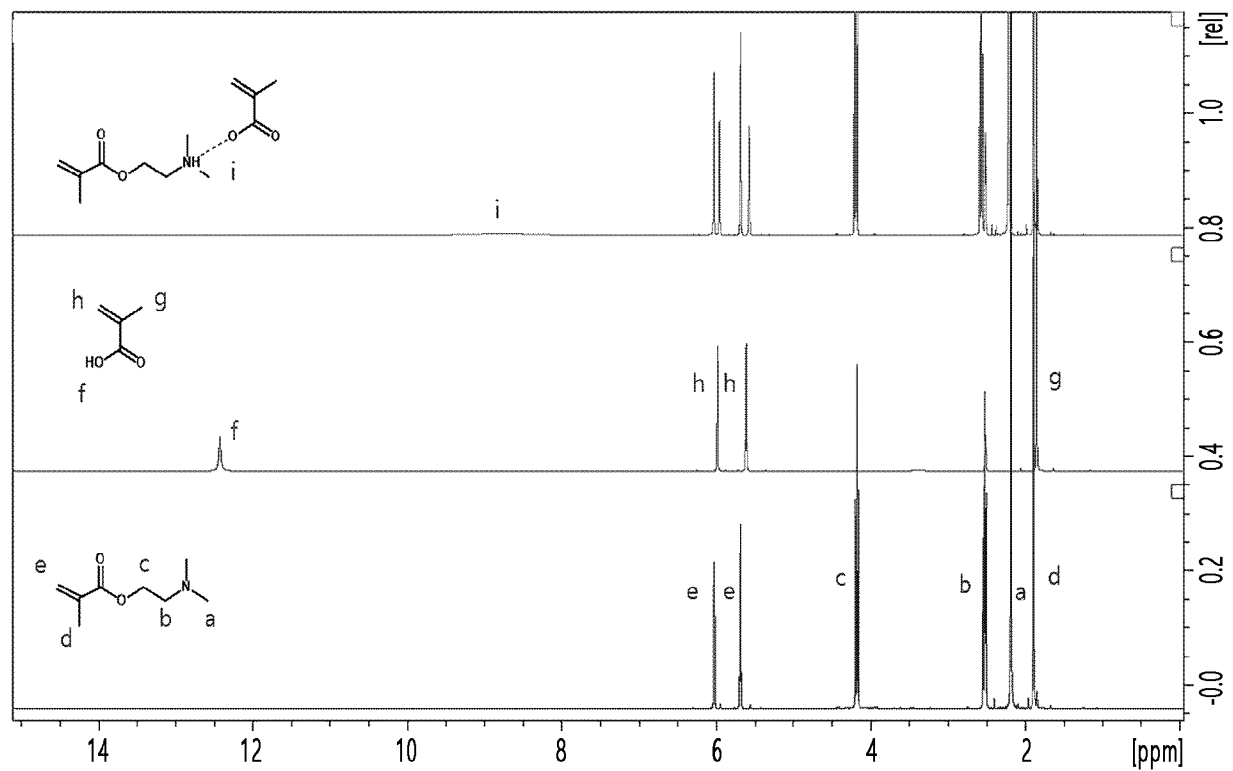
[도3]



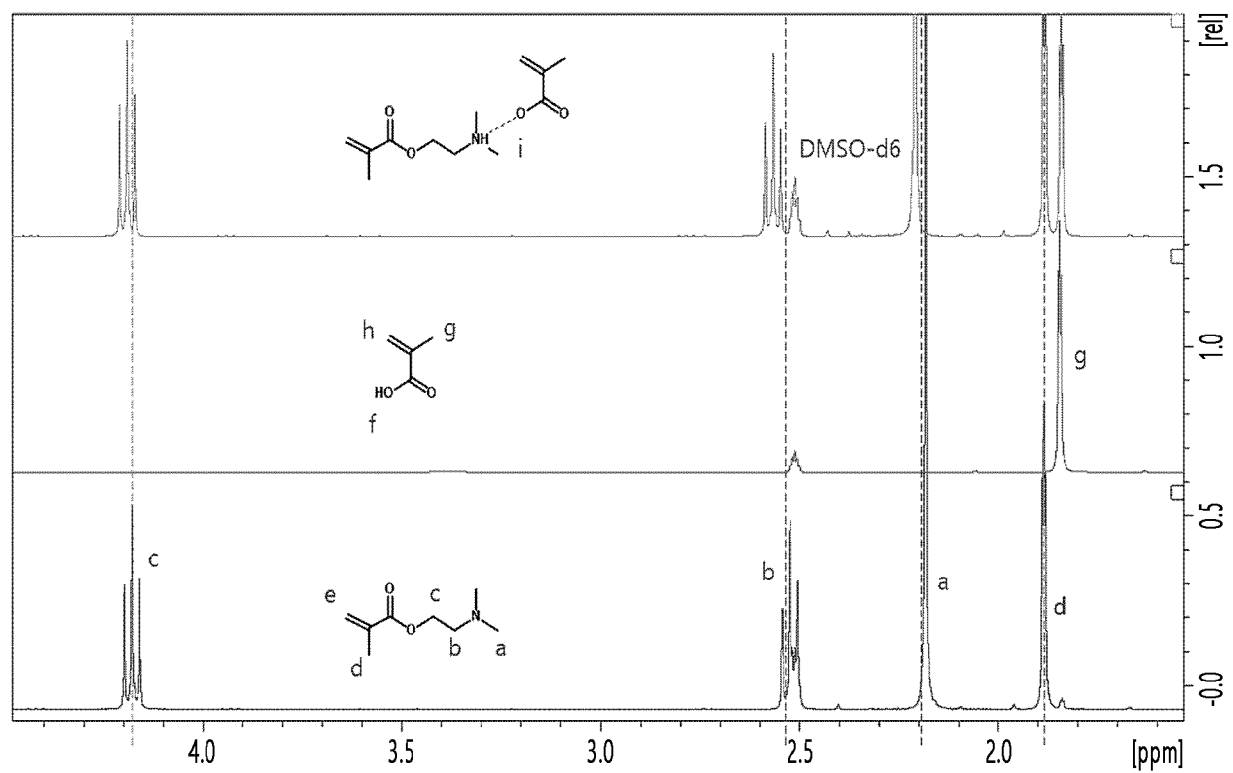
[도4]



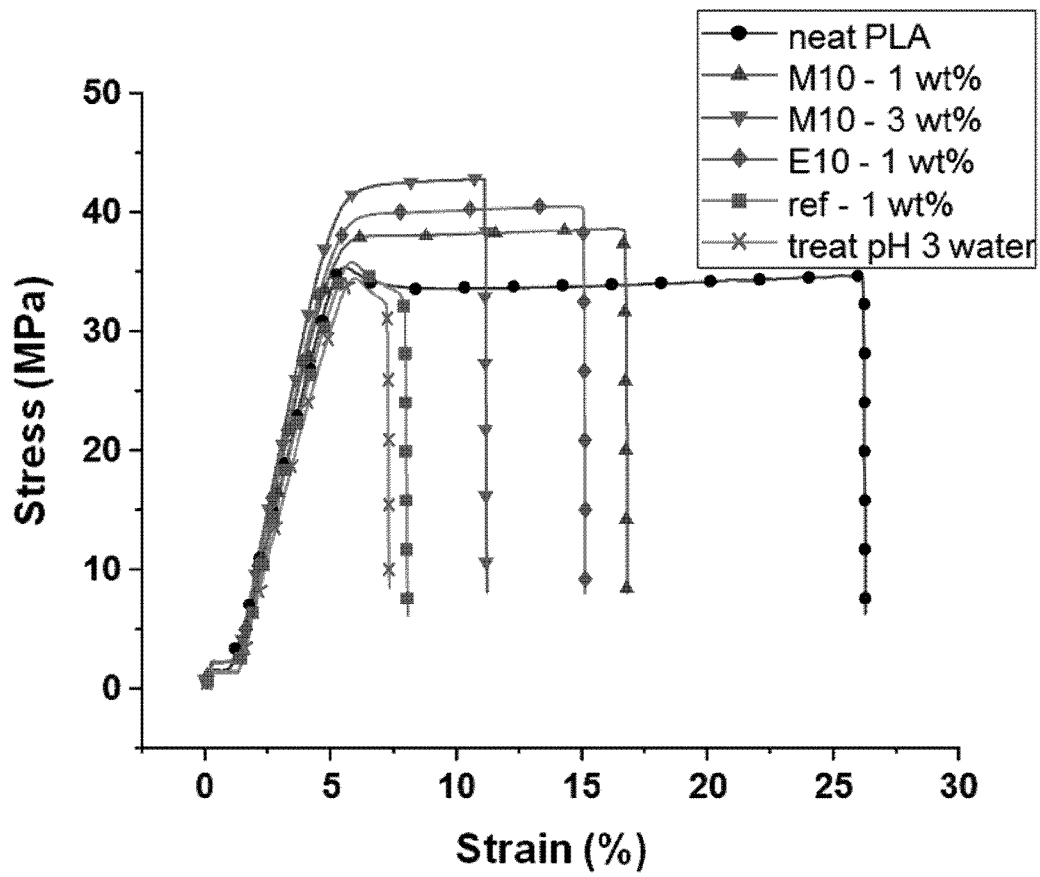
[도5]



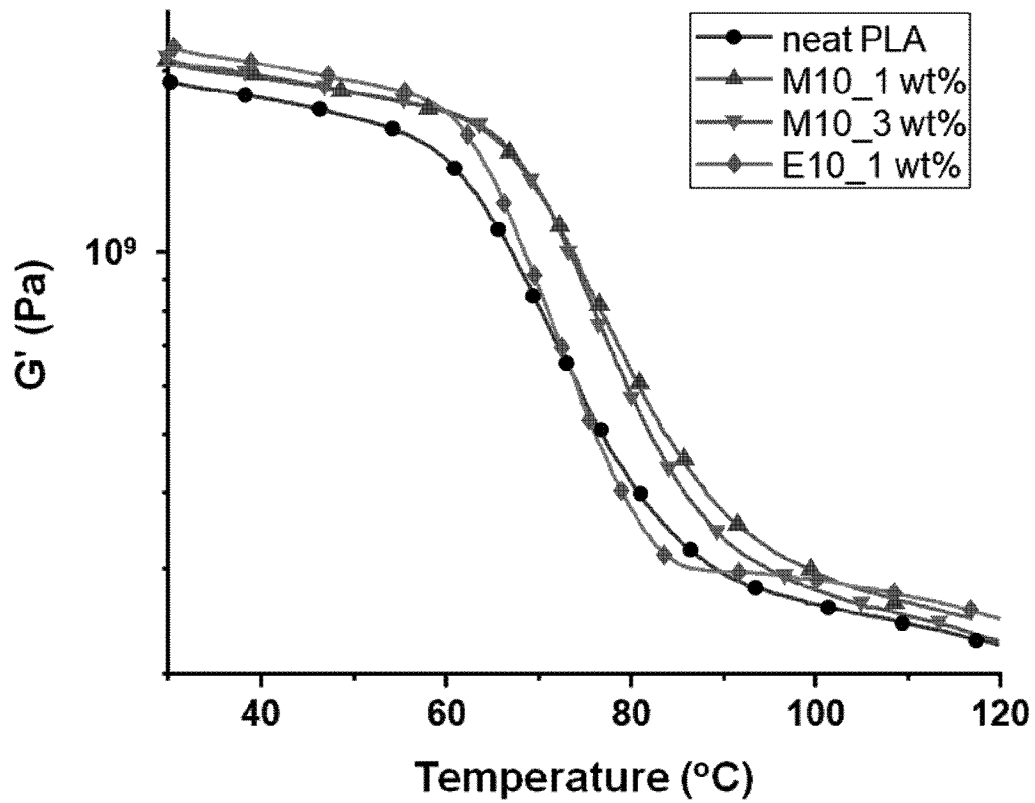
[도6]



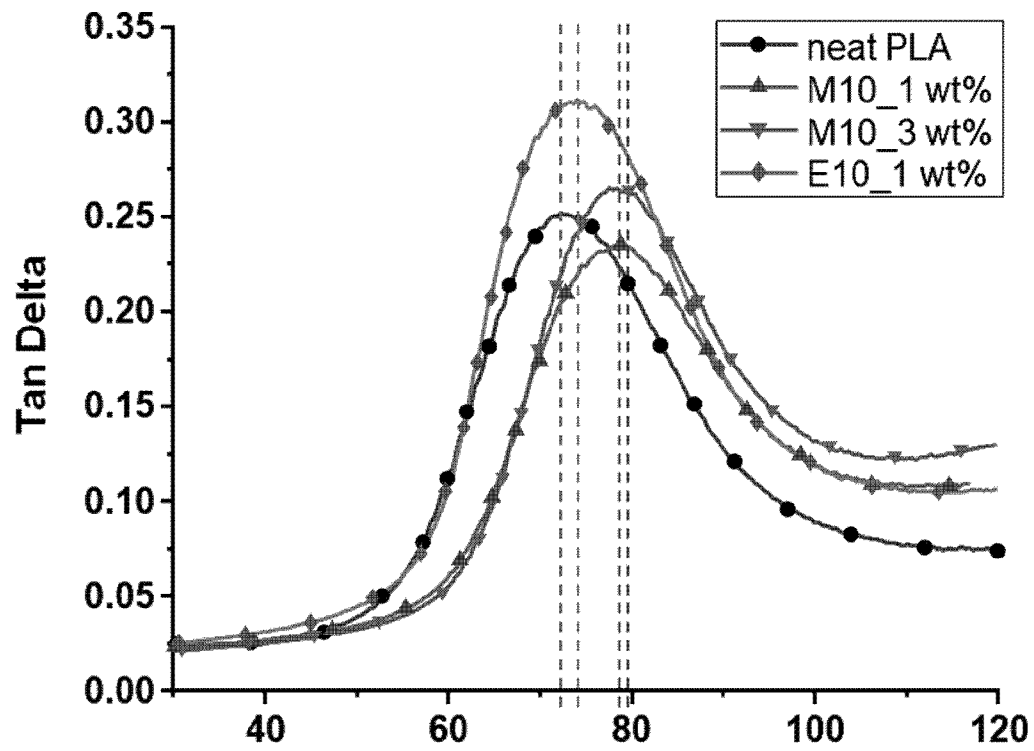
[도7]



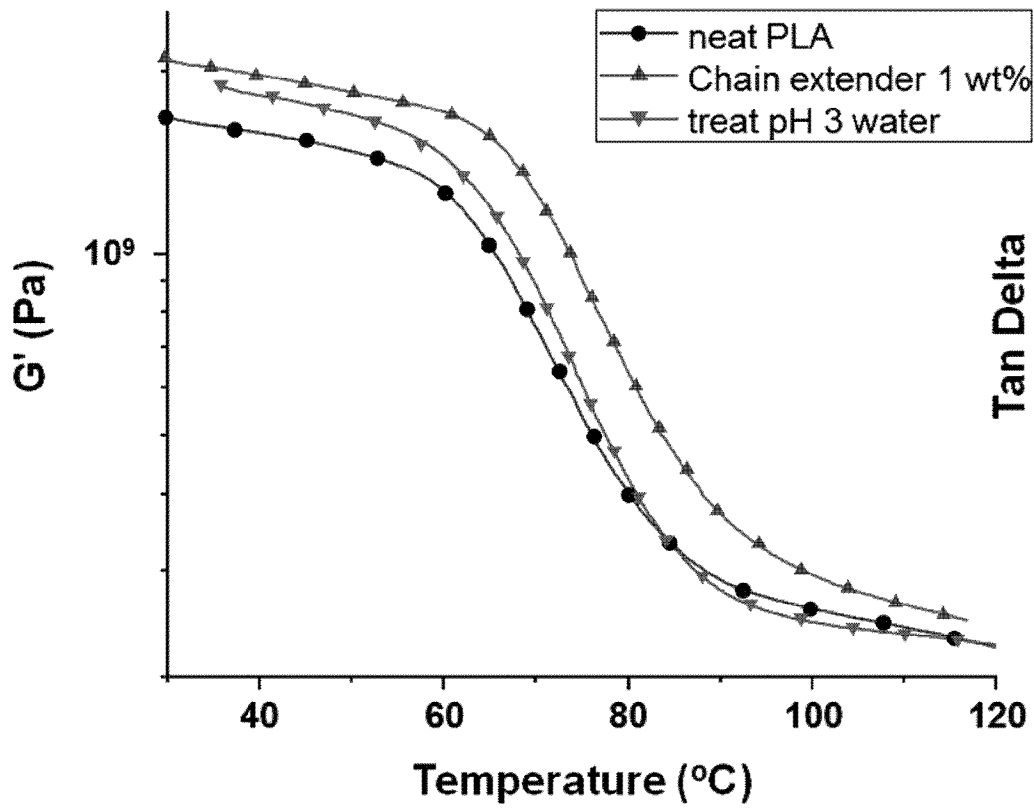
[도8]



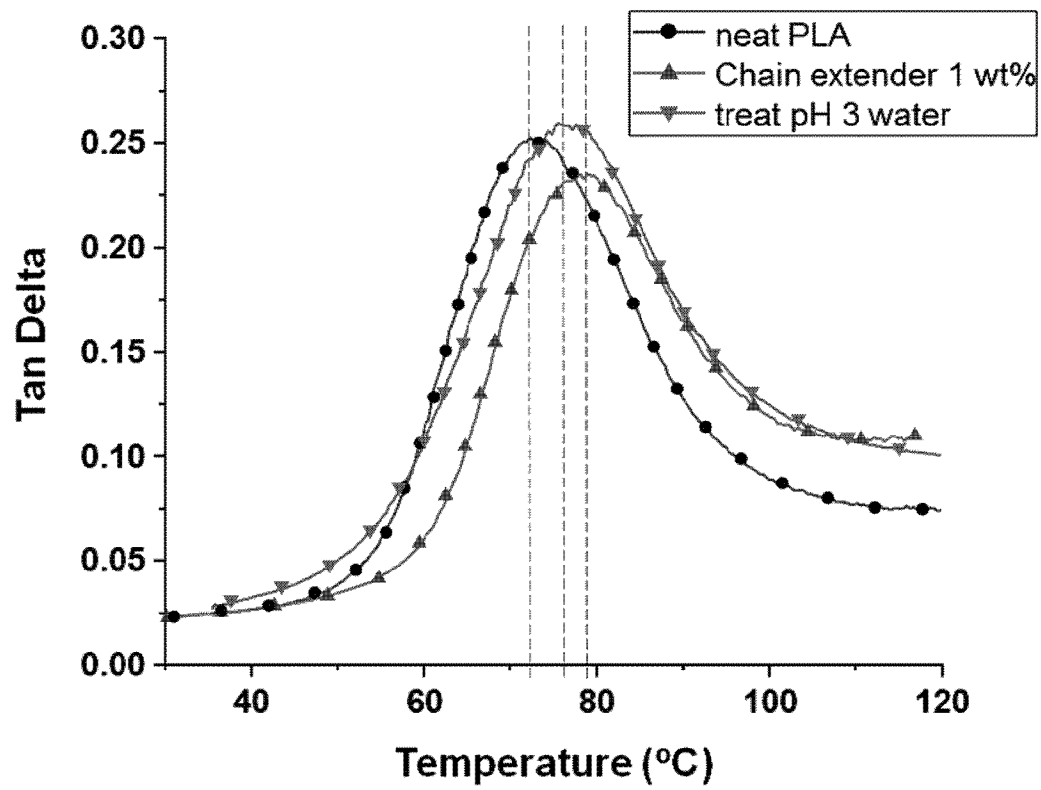
[도9]



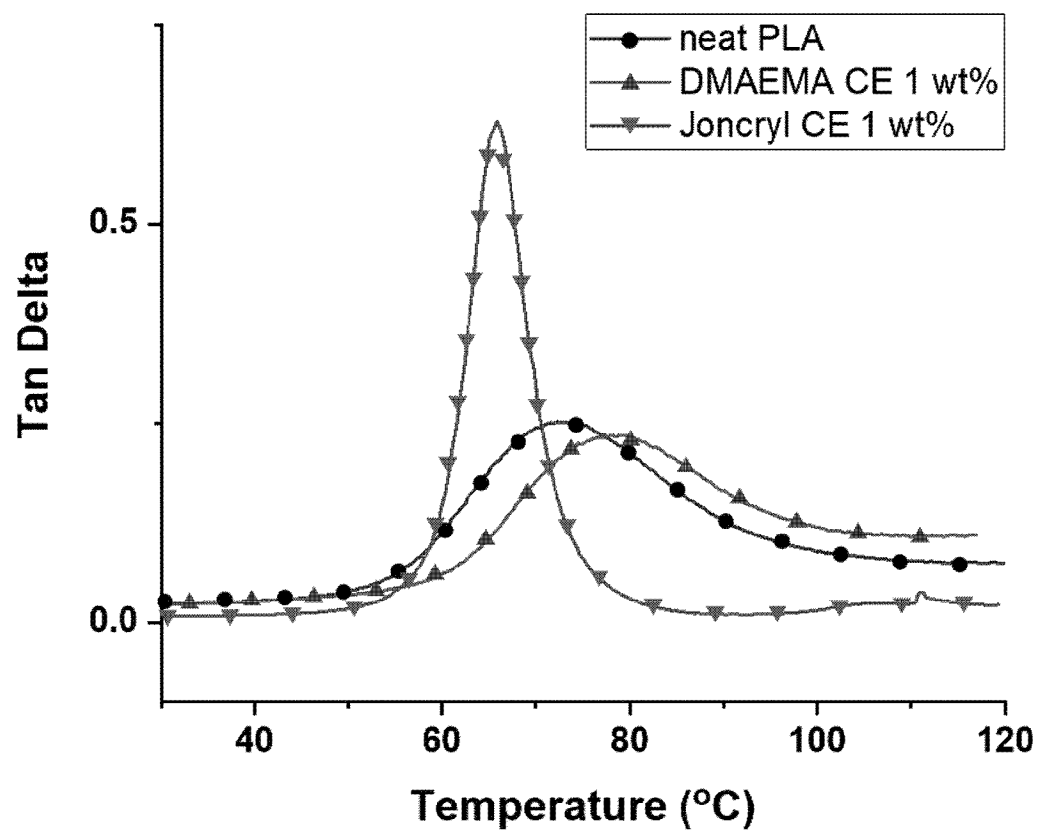
[도10]



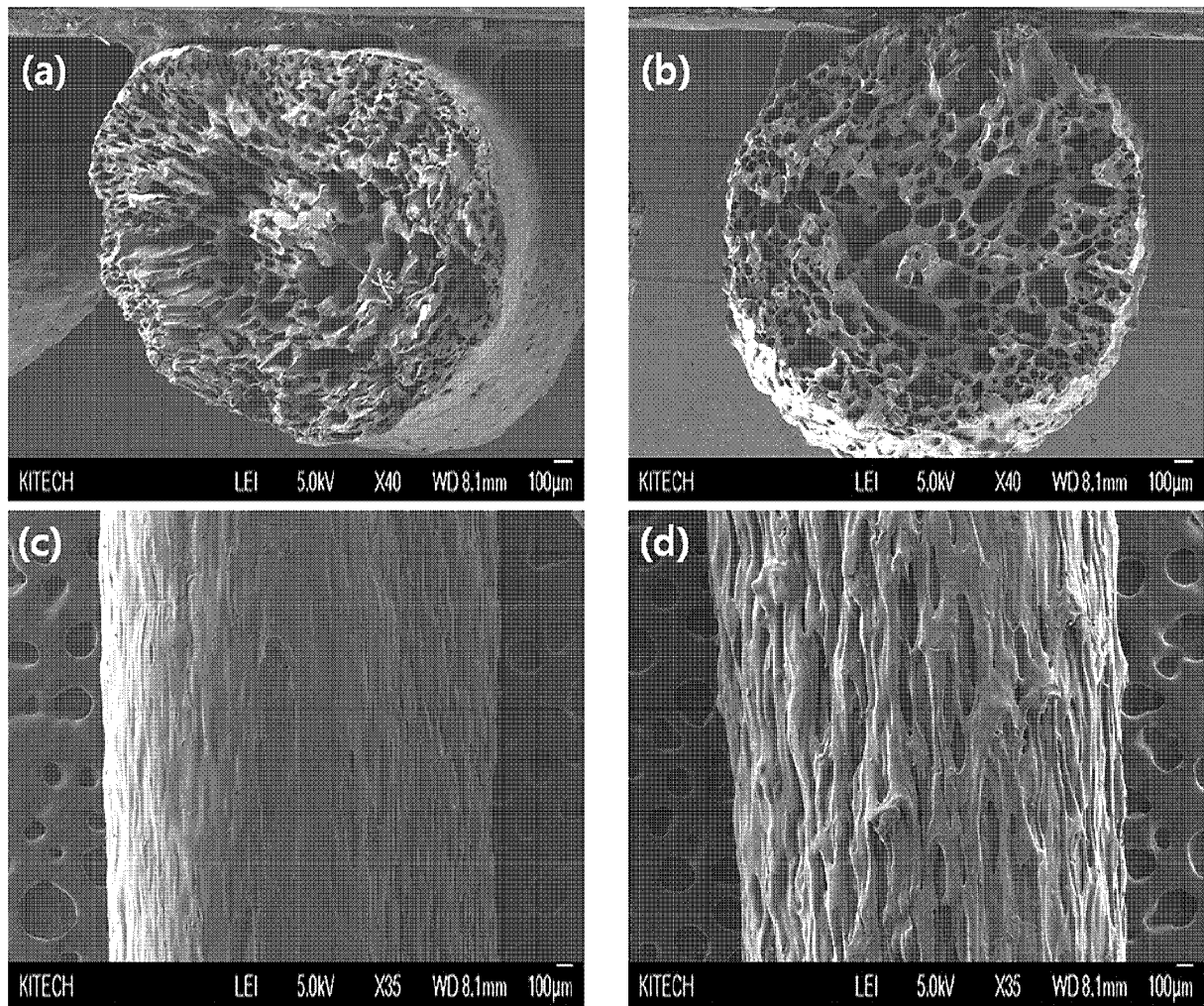
[도11]



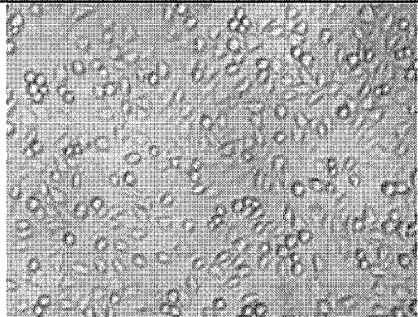
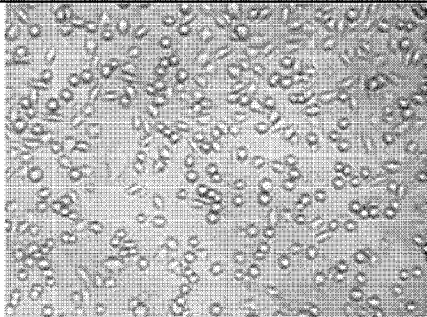
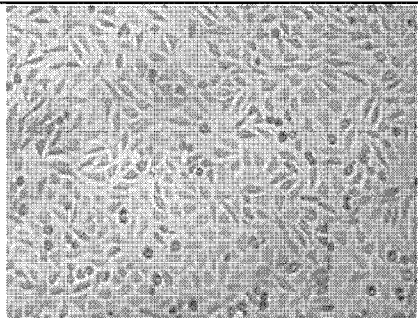
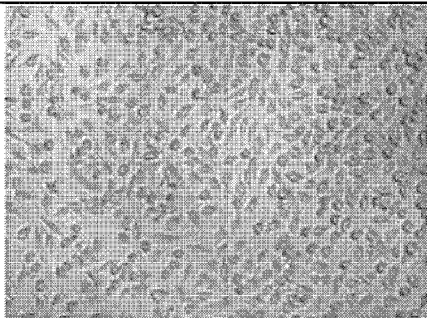
[도12]



[도13]

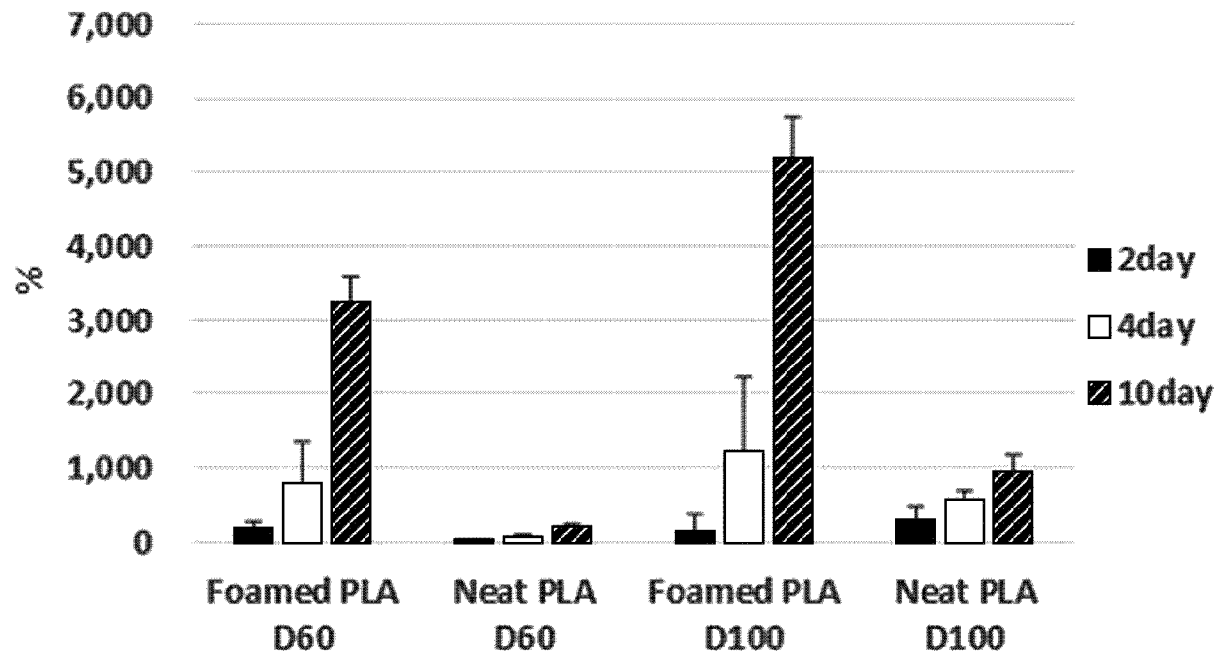


[도14]

	neat PLA D60	foamed PLA D60
24hr		
48hr		

[도15]

세포성장률



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/015270

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: **6, 8, 10, 11**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Claims 6, 8, 10, and 11 refer to claims which do not meet the requirement of PCT Rule 6.4(a), and thus are unclear.

3. ☒ Claims Nos.: **4, 5, 7, 9, 12**
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/015270**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER***C08F 2/38(2006.01)i, C08F 220/34(2006.01)i, C08J 3/22(2006.01)i, C08J 9/18(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)

C08F 2/38; C07C 263/18; C08F 299/00; C08G 69/16; C08J 11/04; C08L 67/04; C08L 69/00; C09D 139/06; C09K 3/18;
C08F 220/34; C08J 3/22; C08J 9/18

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: thermoplastic resin, monomer, copolymer, chain extender, DMAEMA, MMA

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2010-0311849 A1 (GONZALEZ MONTIEL, A. et al.) 09 December 2010 See claims 1, 4, 5; paragraph [0025].	1-3
A	US 2015-0232729 A1 (GEORGIA SOUTHERN RESEARCH AND SERVICE FOUNDATION) 20 August 2015 See claims 1, 4.	1-3
A	KR 10-2009-0126804 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 09 December 2009 See claim 1.	1-3
A	KR 10-2008-0032357 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY et al.) 15 April 2008 See claim 1.	1-3
A	HUANG, Q. R. et al. Structure and Interaction of Organic/Inorganic Hybrid Nanocomposites for Microelectronic Applications. 1. MSSQ/P(MMA-co-DMAEMA) Nanocomposites. Chemistry of Materials. 2002, vol. 14, pages 3676-3685 See page 3681, right column, second paragraph.	1-3



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

08 AUGUST 2019 (08.08.2019)

Date of mailing of the international search report

09 AUGUST 2019 (09.08.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/015270

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2010-0311849 A1	09/12/2010	AT 526347 T	15/10/2011
		AT 544820 T	15/02/2012
		BR P10615377 A2	17/05/2011
		CA 2620359 A1	01/03/2007
		CA 2679247 C	04/11/2014
		CN 101248093 A	20/08/2008
		EP 1931716 A2	18/06/2008
		EP 2125951 B1	08/02/2012
		ES 2373920 T3	10/02/2012
		ES 2393937 T8	18/02/2013
		MX 2008002568 A	17/06/2008
		MX 305331 B	16/11/2012
		RU 2008111361 A	10/10/2009
		RU 2478657 C2	10/04/2013
		US 2007-0049696 A1	01/03/2007
		US 8865840 B2	21/10/2014
		WO 2007-023375 A2	01/03/2007
		WO 2007-023375 A3	17/01/2008
		WO 2008-104851 A2	04/09/2008
		WO 2008-104851 A3	23/10/2008
		WO 2008-104872 A2	04/09/2008
		WO 2008-104872 A3	31/12/2008
		WO 2010-140040 A1	09/12/2010
		WO 2010-140041 A1	09/12/2010
		WO 2010-140041 A8	19/01/2012
US 2015-0232729 A1	20/08/2015	None	
KR 10-2009-0126804 A	09/12/2009	AT 499413 T	15/03/2011
		CN 101597423 A	09/12/2009
		CN 101597423 B	04/01/2012
		EP 2133392 A1	16/12/2009
		EP 2133392 B1	23/02/2011
		JP 2009-293031 A	17/12/2009
		KR 10-0962387 B1	10/06/2010
		US 2009-0306287 A1	10/12/2009
		US 8044134 B2	25/10/2011
KR 10-2008-0032357 A	15/04/2008	KR 10-0862438 B1	08/10/2008

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08F 2/38(2006.01)i, C08F 220/34(2006.01)i, C08J 3/22(2006.01)i, C08J 9/18(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08F 2/38; C07C 263/18; C08F 299/00; C08G 69/16; C08J 11/04; C08L 67/04; C08L 69/00; C09D 139/06; C09K 3/18; C08F 220/34; C08J 3/22; C08J 9/18

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: 열가소성 수지(thermoplastic resin), 단량체(monomer), 공중합체(copolymer), 사슬연장제(chain extender), DMAEMA, MMA

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2010-0311849 A1 (GONZALEZ MONTIEL, A. 등) 2010.12.09 청구항 1, 4, 5; 단락 [0025] 참조.	1-3
A	US 2015-0232729 A1 (GEORGIA SOUTHERN RESEARCH AND SERVICE FOUNDATION) 2015.08.20 청구항 1, 4 참조.	1-3
A	KR 10-2009-0126804 A (제일모직주식회사) 2009.12.09 청구항 1 참조.	1-3
A	KR 10-2008-0032357 A (현대자동차주식회사 등) 2008.04.15 청구항 1 참조.	1-3
A	HUANG, Q. R. 등, "Structure and Interaction of Organic/Inorganic Hybrid Nanocomposites for Microelectronic Applications. 1. MSSQ/P(MMA-co-DMAEMA) Nanocomposites", Chemistry of Materials, 2002, 제14권, 페이지 3676-3685 페이지 3681, 오른쪽 컬럼, 두 번째 단락 참조.	1-3

☐ 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2019년 08월 08일 (08.08.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 08월 09일 (09.08.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



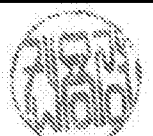
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용정

전화번호 +82-42-481-3371



제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1. ☐ 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,
2. ☒ 청구항: 6, 8, 10, 11
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
청구항 6, 8, 10 및 11은 PCT 규칙 6.4(a)의 규정을 충족시키지 않는 항을 인용하고 있으므로 불명료합니다.
3. ☒ 청구항: 4, 5, 7, 9, 12
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

1. ☐ 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.
2. ☐ 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.
3. ☐ 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.
4. ☐ 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

이의신청에
관한 기재

- ☐ 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.
- ☐ 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.
- ☐ 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2010-0311849 A1	2010/12/09	AT 526347 T AT 544820 T BR PI0615377 A2 CA 2620359 A1 CA 2679247 C CN 101248093 A EP 1931716 A2 EP 2125951 B1 ES 2373920 T3 ES 2393937 T8 MX 2008002568 A MX 305331 B RU 2008111361 A RU 2478657 C2 US 2007-0049696 A1 US 8865840 B2 WO 2007-023375 A2 WO 2007-023375 A3 WO 2008-104851 A2 WO 2008-104851 A3 WO 2008-104872 A2 WO 2008-104872 A3 WO 2010-140040 A1 WO 2010-140041 A1 WO 2010-140041 A8	2011/10/15 2012/02/15 2011/05/17 2007/03/01 2014/11/04 2008/08/20 2008/06/18 2012/02/08 2012/02/10 2013/02/18 2008/06/17 2012/11/16 2009/10/10 2013/04/10 2007/03/01 2014/10/21 2007/03/01 2008/01/17 2008/09/04 2008/10/23 2008/09/04 2008/12/31 2010/12/09 2010/12/09 2012/01/19
US 2015-0232729 A1	2015/08/20	없음	
KR 10-2009-0126804 A	2009/12/09	AT 499413 T CN 101597423 A CN 101597423 B EP 2133392 A1 EP 2133392 B1 JP 2009-293031 A KR 10-0962387 B1 US 2009-0306287 A1 US 8044134 B2	2011/03/15 2009/12/09 2012/01/04 2009/12/16 2011/02/23 2009/12/17 2010/06/10 2009/12/10 2011/10/25
KR 10-2008-0032357 A	2008/04/15	KR 10-0862438 B1	2008/10/08