

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 9월 28일 (28.09.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/164504 A1

- (51) 국제특허분류:
C08G 63/08 (2006.01) *C08L 71/00* (2006.01)
C08G 12/20 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)
C08L 67/04 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/000819
- (22) 국제출원일: 2017년 1월 24일 (24.01.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0035223 2016년 3월 24일 (24.03.2016) KR
- (71) 출원인: 에스케이케미칼주식회사 (SK CHEMICALS CO., LTD.) [KR/KR]; 13494 경기도 성남시 분당구 판교로 310, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 김민영 (KIM, Min-young); 06994 서울시 동작구 동작대로 43길 31, 302호, Seoul (KR). 김태영 (KIM, Tae-Young); 16425 경기도 수원시 팔달구 수성로 101번길 20, 123-1005, Gyeonggi-do (KR). 황정준 (HWANG, Jeoung-Jun); 14106 경기도 안양시 동안구 흥안대로 223번길 47, 101-501, Gyeonggi-do (KR). 정재일 (CHUNG, Jae-il); 13607 경기도 성남시 분당구 백현로 206, 407-1405, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 제일특허법인 (FIRSTLAW P.C.); 06775 서울시 서초구 마방로 60, Seoul (KR).

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

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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: POLY(LACTIC ACID) RESIN COMPOSITION AND MOLDED PRODUCT COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 폴리유산 수지 조성물 및 이를 포함한 성형용품

(57) Abstract: The present invention relates to a poly(lactic acid) resin composition and a molded product using the same. According to the present invention, the poly(lactic acid) resin composition has excellent environmental friendliness and biodegradability, has excellent heat resistant characteristics due to a high heat deformation temperature (HDT), and can be injection molded within commercializable processing time by having high crystallinity and crystallization rate, thereby being usable in the preparation of a molded product.

(57) 요약서: 본 발명은 폴리유산 수지 조성물 및 이를 이용한 성형용품에 관한 것으로, 본 발명에 따른 폴리유산 수지 조성물은 친환경성 및 생분해성이 우수하되, 열변형온도(HDT)가 높아 내열 특성이 우수하고, 결정화도 및 결정화 속도가 높아 상압화 가능한 공정 시간 내에 사출 성형될 수 있어 성형용품의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.



WO 2017/164504 A1

명세서

발명의 명칭: 폴리유산 수지 조성물 및 이를 포함한 성형용품 기술분야

[1] 본 발명은 폴리유산 수지 조성물 및 이를 포함한 성형용품에 관한 것이다.

[2]

배경기술

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

[4]

[5] 그러나, 사출 용도로 적용 시에는 폴리유산 수지 자체가 가진 낮은 결정화도 특성과 느린 결정화 특성으로 인해 내열성이 떨어지고(열변형온도(Heat deformation temperature(HDT)): 55°C) 금형에서 취출까지 걸리는 냉각 시간이 길어져 전체 공정 시간(Cycle time)이 증가하여 생산성이 떨어진다는 문제점이 있다.

[6]

[7] 상술한 바와 같은 문제점을 극복하기 위해, 폴리유산 수지에 폴리-D-유산(PDLA) 수지를 핵제로 도입하여 결정화를 극대화시켜 HDT를 100°C 이상으로 높이는 방법이 알려져 있으나, 그럼에도 불구하고 실제로 상업화 적용을 목표로 할 때 결정화 속도가 늦어 사출 성형(Injection molding) 시 공정 시간이 증가하였다.

[8]

이를 해결하기 위해, 폴리유산 수지에 핵제와 가소제를 도입하여 결정화 속도를 빠르게 하였지만, 사출물에서 가소제가 표면 이행(Bleeding out)되는 문제가 발생하고 목적하는 빠른 결정화 효과 또한 미미하였다.

[9]

[10] 따라서 이에 대한 대안으로, 최근에는 폴리유산(PLA) 분자구조 내 유연성분을 도입한 공중합 PLA가 제안된 바 있다(대한민국 공개특허공보 제2013-0135758호 참조). 특히, 폴리우레탄 폴리올 반복단위를 도입한 PLA 공중합체의 경우, 유연성분 도입에 따른 분자량 저하 및 가소제의 표면 이행 현상 없이 원하는 유연성을 확보할 수 있어 그 가치를 기술적 혹은 상업적인 측면에서 인정받고 있다.

[11]

- [12] 이러한 폴리우레탄 폴리올 반복단위를 갖는 유연 PLA 수지는 자체 내에 가소제 역할을 하는 소프트세그먼트(Soft segment)가 있어, 기존 일반 PLA 수지 대비 결정화 속도가 빠른 것이 사실이나, 사출 용도로 상업적으로 적용하기 위해서는 보다 더 높은 결정화도 특성 및 더 빠른 결정화 속도를 갖는 PLA 수지에 대한 개발이 여전히 필요로 되었다.

[13]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

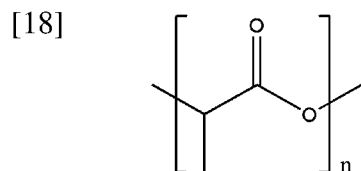
- [14] 따라서, 본 발명의 목적은 열변형온도(HDT)가 높아 내열 특성이 우수하고, 결정화도 및 결정화 속도가 높아 상업적으로 사출 성형이 용이한 폴리유산 수지 조성물을 제공하는 것이다. 또한, 상기 폴리유산 수지 조성물을 포함하는 성형용품을 제공하는 것이다.

[15]

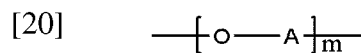
과제 해결 수단

- [16] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 폴리유산 반복단위를 포함하는 하드세그먼트, 및 하기 화학식 2로 표시되는 폴리에테르계 폴리올 반복단위들이 우레탄 결합을 매개로 선형으로 연결되어 있는 폴리우레탄 폴리올 반복단위를 포함한 소프트세그먼트를 포함하는 폴리유산 수지; 및 핵제로서 폴리-D-유산(PDLA) 수지 및 탈크를 포함하는, 폴리유산 수지 조성물을 제공한다:

- [17] [화학식 1]



- [19] [화학식 2]



- [21] 상기 화학식 1에서 n은 700 내지 5,000의 정수이고;

- [22] 상기 화학식 2에서 A는 탄소수 2 내지 5의 선형 또는 분지형 알킬렌기이고, m은 10 내지 100의 정수이다.

[23]

- [24] 나아가, 본 발명은 상기 폴리유산 수지 조성물을 포함하는 성형용품을 제공한다.

[25]

발명의 효과

- [26] 본 발명에 따른 폴리유산 수지 조성물은 친환경성 및 생분해성이 우수하되, 열변형온도(HDT)가 높아 내열 특성이 우수하고, 결정화도 및 결정화 속도가

높아 상업화 가능한 공정 시간 내에 사출 성형될 수 있어 성형용품의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

[27]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[28]

이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[29]

[30]

폴리유산 수지

[31]

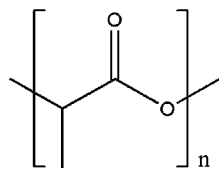
[32]

본 발명에 따른 폴리유산 수지 조성물은, 하기 화학식 1로 표시되는 폴리유산 반복단위를 포함하는 하드세그먼트, 및 하기 화학식 2로 표시되는 폴리에테르계 폴리올 반복단위들이 우레탄 결합을 매개로 선형으로 연결되어 있는 폴리우레탄 폴리올 반복단위를 포함한 소프트세그먼트를 포함하는 폴리유산 수지, 및 핵제로서 폴리-D-유산(PDLA) 수지 및 탈크를 포함한다:

[33]

[화학식 1]

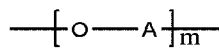
[34]



[35]

[화학식 2]

[36]



[37]

상기 화학식 1에서 n은 700 내지 5,000의 정수이고;

[38]

상기 화학식 2에서 A는 탄소수 2 내지 5의 선형 또는 분지형 알킬렌기이고, m은 10 내지 100의 정수이다.

[39]

[40]

상기 폴리유산 수지는, 상기 화학식 1로 표시되는 폴리유산 반복단위를 포함하는 하드세그먼트, 및 상기 화학식 2로 표시되는 폴리에테르계 폴리올 반복단위들이 우레탄 결합(-C(=O)-NH-)을 매개로 선형으로 연결되어 있는 폴리우레탄 폴리올 반복단위를 포함한 소프트세그먼트를 포함한다. 바람직하게는, 상기 폴리유산 수지는 상기 하드세그먼트 및 상기 소프트세그먼트를 포함하는 블록 공중합체이다. 구체적으로, 상기 폴리유산 수지는 상기 하드세그먼트에 포함된 폴리유산 반복단위의 말단 카르복시기와 상기 폴리우레탄 폴리올 반복단위의 말단 히드록시기가 에스테르 결합으로 연결된 블록 공중합체이다.

[41]

[42]

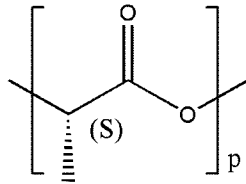
본 발명의 일 구현예에 따르는 폴리유산 수지에서, 하드세그먼트에 포함된 상기 화학식 1의 폴리유산 반복단위는 폴리-L-유산 반복단위(하기 화학식 1a 참조), 폴리-D-유산 반복단위(하기 화학식 1b 참조) 또는 이들이 공중합된

반복단위일 수 있다. 자세하게는, 상기 화학식 1의 폴리유산 반복단위는 폴리-L-유산 반복단위일 수 있다.

[43]

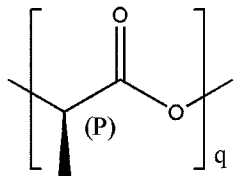
[44] [화학식 1a]

[45]



[46] [화학식 1b]

[47]



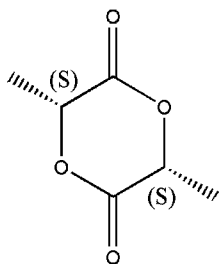
[48] 상기 화학식 1a 및 1b에서, p 및 q는 반복단위 수를 나타내는 1 이상의 정수이다.

[49]

[50] 상기 폴리-L-유산 반복단위는 아래 화학식 3a의 L-락티드(L-lactide) 또는 L-유산(L-lactic acid)으로부터 유래된 것일 수 있으며, 상기 폴리-D-유산 반복단위는 아래 화학식 3b의 D-락티드(D-lactide) 또는 D-유산(D-lactic acid)으로부터 유래된 것일 수 있다.

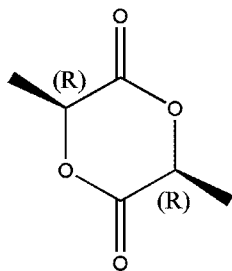
[51] [화학식 3a]

[52]



[53] [화학식 3b]

[54]



[55]

[56] 이들 폴리-L-유산 반복단위와 폴리-D-유산 반복단위가 공중합된 폴리유산 반복단위는, 예를 들어 특별한 입체규칙성(stereoregularity, tacticity)이 없는 아탁틱(atactic) 또는 헤테로탁틱(heterotactic)의 공중합 반복단위일 수 있다.

[57]

[58] 본 발명의 폴리유산 수지는 기본적으로 폴리유산 반복단위를 하드세그먼트로서 포함함에 따라 바이오매스 기반 수지 특유의 생분해성을 나타낼 수 있고, 이와 동시에 폴리우레탄 폴리올 반복단위를 소프트세그먼트로서 포함함에 따라 폴리유산 수지로부터 얻어지는 물품의 유연성이 크게 향상될 수 있다. 또한, 상기 하드세그먼트 및 소프트세그먼트가 블록 공중합체로 결합됨에 따라, 소프트세그먼트가 표면 이행(bleeding out)되는 현상을 최소화할 수 있으며, 이러한 소프트세그먼트의 부가에 의해 수지로부터 얻어지는 물품의 내습성, 기계적 물성, 내열성, 투명성 또는 헤이즈 특성 등이 저하되는 것도 크게 줄일 수 있다.

[59]

[60] 본 발명의 일 구현예에 따르는 폴리유산 수지는, 이의 총 중량을 기준으로, 상술한 하드세그먼트 65 내지 95 중량% 및 소프트세그먼트 5 내지 35 중량%로 포함하며, 자세하게는 하드세그먼트 80 내지 95 중량% 및 소프트세그먼트 5 내지 20 중량%, 보다 자세하게는 하드세그먼트 82 내지 94 중량% 및 소프트세그먼트 6 내지 18 중량%를 포함할 수 있다.

[61]

하드세그먼트 함량이 상기 범위 내일 때, 폴리유산 수지의 분자량 특성이 보다 우수해질 수 있고(예를 들어, 비교적 높은 분자량 및 좁은 분자량 분포를 가질 수 있고), 이로부터 얻어진 성형용품의 기계적 물성이 보다 우수해질 수 있다. 이와 동시에 소프트세그먼트의 함량이 상기 범위 내일 때, 사출 성형 시에 폴리유산 수지의 유연성이 확보될 수 있으며 폴리우레탄 폴리올 반복단위가 중합반응 개시제로서의 역할을 충분히 수행하여 우수한 분자량 특성을 발휘할 수 있다.

[62]

[63] 상기 소프트세그먼트에 포함된 폴리우레탄 폴리올 반복단위는 상기 화학식 2의 폴리에테르 폴리올 반복단위들이 우레탄 결합($-C(=O)-NH-$)을 매개로 선형으로 연결되어 있는 구조를 갖는다. 보다 구체적으로, 상기 폴리에테르계 폴리올 반복단위들은 알킬렌 옥사이드와 같은 모노머를 개환(공)중합하여 얻어지는 것으로서 그 말단에 히드록시기를 갖게 된다. 상술한 바와 같은 말단 히드록시기는 디이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기와 반응하여 상기 우레탄 결합을 형성할 수 있으며, 이러한 우레탄 결합을 매개로 상기 폴리에테르계 폴리올 반복단위들이 서로 선형으로 연결되어 상기 폴리우레탄 폴리올 반복단위를 이룰 수 있다.

[64]

[65] 상기 폴리에테르계 폴리올 반복단위 및 디이소시아네이트 화합물은, 상기 폴리에테르계 폴리올 반복단위의 말단 히드록시기 및 디이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기의 몰비가 1:0.50 내지 1:0.99 가 되도록 반응하여, 상기 폴리우레탄 폴리올 반복단위를 형성할 수 있다. 자세하게는, 상기 몰비가 1:0.60 내지 1:0.90, 보다 자세하게는 1:0.70 내지 1:0.85 일 수 있다.

[66]

[67] 상기 폴리에테르계 폴리올 반복단위는, 예를 들어, 1종 이상의 알킬렌 옥사이드를 개환 (공)중합하여 얻어진 폴리에테르계 폴리올 (공)중합체의 반복단위일 수 있다. 상기 알킬렌 옥사이드의 예로는, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 부틸렌옥사이드 또는 테트라하이드로퓨란 등을 들 수 있다.

[68] 이로부터 얻어진 폴리에테르계 폴리올 반복단위의 예로는, 폴리에틸렌글리콜(PEG)의 반복단위; 폴리(1,2-프로필렌글리콜)의 반복단위; 폴리(1,3-프로판디올)의 반복단위; 폴리테트라메틸렌글리콜의 반복단위; 폴리부틸렌글리콜의 반복단위; 프로필렌옥사이드와 테트라하이드로퓨란과의 공중합체인 폴리올의 반복단위; 에틸렌옥사이드와 테트라하이드로퓨란과의 공중합체인 폴리올의 반복단위; 또는 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드와의 공중합체인 폴리올의 반복단위 등을 들 수 있다.

[69] 폴리유산 수지 물품에 대한 유연성 부여, 폴리유산 반복단위와의 친화력 및 합습 특성 등을 고려할 때, 상기 폴리에테르계 폴리올 반복단위로는 폴리(1,3-프로판디올)의 반복단위 또는 폴리테트라메틸렌글리콜의 반복단위를 사용함이 바람직하다.

[70]

[71] 또한, 이러한 폴리에테르계 폴리올 반복단위는 1,000 내지 100,000, 자세하게는 10,000 내지 50,000 의 수평균 분자량(Mn)을 가질 수 있다. 만일, 이러한 폴리에테르계 폴리올 반복단위의 분자량이 지나치게 크거나 작게 되면, 폴리유산 수지의 분자량 특성이 저하되어 폴리유산 수지로부터 얻어지는 물품의 유연성, 기계적 물성 및 내열성이 저하될 수 있다.

[72]

[73] 그리고, 상기 폴리에테르계 폴리올 반복단위의 말단 히드록시기와 결합하여 우레탄 결합을 형성할 수 있는 디이소시아네이트 화합물은, 분자 중에 2개의 이소시아네이트기를 갖는 임의의 화합물일 수 있다.

[74] 상기 디이소시아네이트 화합물의 예로는, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2,4-톨루엔 디이소시아네이트, 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 1,3-크실렌 디이소시아네이트, 1,4-크실렌 디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트, m-페닐렌 디이소시아네이트, p-페닐렌 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 4,4'-비스페닐렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 아이소포론 디이소시아네이트 또는 수첨된 디페닐메탄 디이소시아네이트 등을 들 수 있으며, 이외에도 당업자에게 널리 알려진 다양한 디이소시아네이트 화합물을 별다른 제한없이 사용할 수 있다.

[75]

[76] 상기 폴리유산 수지는, 폴리유산 수지 조성물 전체 중량에 대하여 60 내지 95 중량% 포함될 수 있고, 자세하게는 80 내지 95중량%로 포함될 수 있다. 상기

폴리유산 수지가 상기 범위일 때, 이를 포함하는 폴리유산 수지 조성물의 기계적 물성, 내열성, 내블로킹성, 투명성 등을 저해하지 않으면서 열변형온도 및 결정화도를 향상시킬 수 있다.

[77]

[78] 핵제

[79]

[80] 본 발명에 따른 폴리유산 수지 조성물은 핵제로서, 폴리-D-유산(PDLA) 수지 및 탈크(Talc)를 포함한다.

[81]

[82] 상기 폴리-D-유산 수지는 100,000 내지 400,000의 중량평균분자량(Mw)을 가지며, 자세하게는 100,000 내지 320,000의 중량평균분자량(Mw)을 가질 수 있다.

[83] 상기 폴리-D-유산 수지는, 폴리유산 수지 조성물 전체 중량에 대하여 1 내지 20 중량% 포함될 수 있고, 자세하게는 1 내지 10 중량%로 포함될 수 있다. 상기 폴리-D-유산 수지의 중량평균분자량(Mw) 및 사용량이 상기 범위일 때, 상기 폴리유산 수지 조성물의 내열성 및 결정화도가 보다 향상될 수 있다.

[84]

[85] 상기 탈크는 0.5 내지 2.5 μm 의 평균 입경을 가지며, 자세하게는 0.5 내지 1.5 μm 의 평균 입경을 가질 수 있다.

[86] 상기 탈크는, 폴리유산 수지 조성물 전체 중량에 대하여 1 내지 20 중량% 포함될 수 있고, 자세하게는 1 내지 15 중량%로 포함될 수 있다. 상기 탈크의 사용량이 상기 범위일 때, 상기 폴리유산 수지 조성물의 결정화도가 보다 향상될 수 있다.

[87]

[88] 추가 성분

[89]

[90] 상기 폴리유산 수지 조성물에 포함된 폴리유산 반복단위들 모두가 상기 폴리우레탄 폴리올 반복단위와 결합된 블록 공중합체의 형태를 가질 필요는 없으며, 폴리유산 반복단위들 중 적어도 일부는 상기 폴리우레탄 폴리올 반복단위와 결합되지 않은 폴리유산 수지의 형태를 가질 수도 있다. 이러한 경우 상기 폴리유산 수지 조성물은, 상술한 블록 공중합체, 및 상기 폴리우레탄 폴리올 반복단위와 결합되지 않은 폴리유산 단일 수지를 포함할 수 있다.

[91]

[92] 상기 폴리유산 수지 조성물은 그 제조 과정에서 소프트세그먼트 등이 산화 또는 열분해되는 것을 억제하기 위해, 인계 안정화제 및/또는 산화방지제를 더 포함할 수도 있다.

[93] 상기 인계 안정화제 및 산화방지제는 각각 통상적으로 사용되는 것들 중에서 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 상기 산화방지제의 예로는, 입체장애

페놀(hindered phenol)계 산화방지제, 아민계 산화방지제, 티오(thio)계 산화방지제, 포스파이트(phosphite)계 산화방지제 등을 들 수 있다.

[94]

[95] 이들 안정화제 및 산화방지제 외에도, 상기 폴리유산 수지 조성물은 그 효과를 손상시키지 않는 범위에서 공지의 각종 가소제, 자외선 안정제, 착색 방지제, 무광택제, 탈취제, 난연제, 내후제, 대전방지제, 이형제, 항산화제, 이온 교환제, 착색안료, 무기 또는 유기 입자 등의 각종 첨가제를 더 포함할 수도 있다.

[96]

[97] 상기 가소제의 예로는, 프탈산 디에틸, 프탈산 디옥틸, 프탈산 디시클로헥실 등의 프탈산 에스테르계 가소제; 아디핀산 디-1-부틸, 아디핀산 디-n-옥틸, 세바신산 디-n-부틸, 아제라인산 디-2-에틸헥실 등의 지방족 이염기산 에스테르계 가소제; 인산 디페닐 2-에틸헥실, 인산 디페닐 옥틸 등의 인산 에스테르계 가소제; 아세틸구연산 트리부틸, 아세틸구연산 트리-2-에틸헥실, 구연산 트리부틸 등의 하이드록시 다가 카르본산 에스테르계 가소제; 아세틸리시놀산 메틸, 스테아린산 아밀 등의 지방산 에스테르계 가소제; 글리세린 트리아세테이트 등의 다가 알코올 에스테르계 가소제; 에폭시화 쿡기름, 에폭시화 아마니 기름 지방산 부틸 에스테르, 에폭시 스테아린산 옥틸 등의 에폭시계 가소제 등을 들 수 있다.

[98]

[99] 나아가, 착색 안료의 예로는, 카본 블랙, 산화 티탄, 산화 아연, 산화 철 등의 무기안료; 시아닌계, 인계, 퀴논계, 레리논계, 이소인돌리논계, 치오인디고계 등의 유기 안료 등을 들 수 있다.

[100]

[101] 물성

[102]

[103] 본 발명에 따른 폴리유산 수지(블록 공중합체)는 비교적 큰 분자량과 함께 상당히 좁은 분자량 분포를 가질 수 있다.

[104]

[105] 폴리유산 수지는, 이의 수평균분자량(M_n)이 50,000 내지 200,000, 자세하게는 50,000 내지 150,000일 수 있고, 이의 중량평균분자량(M_w)이 100,000 내지 400,000, 자세하게는 100,000 내지 320,000일 수 있다. M_n 및 M_w 이 상기 범위 내일 때, 상기 원료 수지로부터 얻어지는 물품의 기계적 물성이 보다 우수할 수 있다.

[106]

[107] 또한, 폴리유산 수지는, M_n 에 대한 M_w 의 비로 정의되는 분자량 분포(M_w/M_n)가 예를 들어 1.60 내지 2.30, 자세하게는 1.80 내지 2.20의 값을 가질 수 있다. 분자량 분포가 상기 범위 내일 때, 원료 수지를 용이하게 사출 성형할 수 있고, 이로부터 얻어진 성형용품이 우수한 기계적 물성을 나타낼 수 있다.

[108]

[109] 폴리유산 수지는, 유리전이 온도(T_g)가 20°C 내지 80°C, 보다 자세하게는 30°C 내지 70°C일 수 있다. 상기 T_g 범위를 갖는 폴리유산 수지로부터 성형된 성형용품은 유연성이나 스티프니스(stiffness)가 최적화될 수 있다.

[110]

[111] 나아가, 폴리유산 수지는, 용융 온도(T_m)가 150°C 내지 180°C, 자세하게는 160°C 내지 180°C일 수 있다. T_m 가 상기 범위 내일 때, 원료 수지의 가공 특성 및 내열성이 보다 향상될 수 있다.

[112]

[113] 또한, 상기 폴리유산 수지 및 핵제(폴리-D-유산 수지, 탈크)를 포함하는 폴리유산 수지 조성물은 100°C 이상의 열변형온도(HDT)를 나타낼 수 있다.

[114]

[115] 본 발명은 상기 폴리유산 수지 조성물을 포함하는 성형용품을 제공한다. 특히 상기 폴리유산 수지 조성물은 사출 성형된 성형용품의 제조에 유용하게 적용될 수 있다.

[116]

[117] 또한, 상기 폴리유산 수지 조성물을 포함한 성형용품은 사출 성형 공정을 포함한 일련의 공정 과정을 통해 제조될 수 있다. 구체적으로 상기 폴리유산 수지 조성물은 100 내지 150°C에서 10 내지 35초동안 냉각됨으로써 자동 사출되어 성형될 수 있고, 이렇게 제조된 성형용품은 100 내지 150°C의 열변형온도(HDT)를 가질 수 있다.

[118]

[119] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 폴리유산 수지 조성물은 친환경성 및 생분해성이 우수하되, 열변형온도(HDT)가 높아 내열 특성이 우수하고, 결정화도 및 결정화 속도가 높아 상업화 가능한 공정 시간 내에 사출 성형될 수 있어 성형용품의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

[120]

[121] 제조 방법

[122]

[123] 본 발명에 따른 폴리유산 수지 조성물 중의 폴리유산 수지의 제조 방법은 아래와 같다.

[124]

[125] 폴리유산 수지(블록 공중합체)의 제조 방법

[126]

[127] 상기 폴리유산 수지(블록 공중합체)는, 1종 이상의 알킬렌 옥사이드 등의 모노머를 개환 (공)중합하여 폴리에테르계 폴리올 반복단위를 갖는 (공)중합체를 형성하는 단계; 촉매의 존재 하에, 상기 (공)중합체를 디이소시아네이트 화합물과 반응시켜 폴리우레탄 폴리올 반복단위를 갖는

(공)중합체를 형성하는 단계; 및 상기 폴리우레탄 폴리올 반복단위를 갖는 (공)중합체의 존재 하에, 유산(D-유산 또는 L-유산)을 축중합하거나, 락티드(D-락티드 또는 L-락티드)를 개환 중합하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.

[128]

[129] 이하, 본 발명의 폴리유산 수지의 제조 방법을 보다 구체적으로 설명한다.

[130]

[131] 먼저, 1종 이상의 알킬렌 옥사이드 등의 모노머를 개환 (공)중합하여 폴리에테르계 폴리올 반복단위를 갖는 (공)중합체를 형성하게 되는데, 이는 통상적인 폴리에테르계 폴리올 (공)중합체의 제조 방법에 따라 진행할 수 있다.

[132]

[133] 이후, 상기 폴리에테르계 폴리올 반복단위를 갖는 (공)중합체, 디이소시아네이트 화합물 및 우레탄 반응 촉매를 반응기에 충전시키고 가열 및 교반하여 우레탄 반응을 수행한다. 이러한 반응에 의해, 상기 디이소시아네이트 화합물의 2개의 이소시아네이트기와 상기 (공)중합체의 말단 히드록시기가 결합하여 우레탄 결합을 형성한다. 그 결과, 폴리에테르 폴리올 반복단위들이 상기 우레탄 결합을 매개로 선형 연결된 형태의 폴리우레탄 폴리올 반복단위를 갖는 (공)중합체가 형성될 수 있고, 이는 상술한 폴리유산 수지의 소프트세그먼트로서 포함되는 것이다.

[134]

[135] 상기 우레탄 반응은 통상적인 주석(Sn)계 촉매, 예를 들면, 옥토산 주석(stannous octoate; tin(II) 2-ethylhexanoate), 디부틸틴 디라우레이트(dibutyltin dilaurate), 디옥틸틴 디라우레이트(dioctyltin dilaurate) 등의 존재 하에 진행될 수 있다. 또한, 상기 우레탄 반응은 통상적인 폴리우레탄 수지의 제조를 위한 반응 조건 하에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 디이소시아네이트 화합물과 폴리에테르계 폴리올 (공)중합체를 질소 분위기 하에서 가한 후, 상기 우레탄 반응 촉매를 투입하여 반응온도 70°C 내지 80°C에서 1 내지 5 시간 반응시켜 폴리우레탄 폴리올 반복단위를 갖는 (공)중합체를 제조할 수 있다.

[136]

[137] 이어서, 상기 폴리우레탄 폴리올 반복단위를 갖는 (공)중합체의 존재 하에, 유산(D- 또는 L-유산)을 축중합하거나, 락티드(D- 또는 L-락티드)를 개환 중합하면 폴리유산 반복단위가 형성되면서 이러한 폴리유산 반복단위 및 폴리우레탄 폴리올 반복단위를 각각 하드세그먼트 및 소프트세그먼트로 포함하는 폴리유산 수지 블록 공중합체가 형성될 수 있다.

[138]

[139] 상기 락티드 개환 중합 반응은 알칼리토류 금속, 희토류 금속, 전이금속, 알루미늄, 게르마늄, 주석 또는 안티몬 등을 포함하는 금속 촉매의 존재 하에 진행될 수 있다. 보다 구체적으로, 이러한 금속 촉매는 이들 금속의 카르본산염,

알콕시화물, 할로젠화물, 산화물 또는 탄산염 등의 형태로 될 수 있다.
바람직하게는 상기 금속 촉매로서, 옥토산 주석, 티탄테트라이소프로폭사이드 또는 알루미늄트리이소프로폭사이드 등을 사용할 수 있다.

[140]

[141] 상술한 바와 같이 제조된 폴리유산 수지를 핵제와 함께 혼합함으로써 폴리유산 수지 조성물을 형성할 수 있다. 구체적으로, 상기 폴리유산 수지를 핵제와 혼합하여 이축압출기 등의 기기에서 180 내지 200°C에서 혼합(compounding)함으로써 폴리유산 수지 조성물을 형성할 수 있다.

[142]

발명의 실시를 위한 형태

[143] 구체적인 실시예 및 시험예

[144]

[145] 이하, 본 발명을 하기 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[146]

[147] [원료]

[148] - 수지 A(유연 PLA 수지) : f-PLLA, SK 케미칼 사

[149] - 수지 B(일반 PLLA 수지) : PLA 3251D, Natureworks 사

[150] - 수지 C(제1핵제 : PDLA 수지) : 질소개스 도입관, 교반기, 촉매투입구, 유출 콘텐서 및 진공 시스템을 장착한 8ℓ 반응기에, 1-도데카놀 6g과 4kg의 D-락티드를 투입하고 5회 질소 Flushing을 실시하였다. 혼합물을 150°C까지 승온하여 D-락티드를 완전 용해하고, 촉매투입구를 통해 촉매로서의 틴 2-에틸헥실레이트 120ppmw를 톨루엔 500ml에 희석하여 반응기 내에 첨가하였다. 이어서, 1kg 질소 가압 상태에서 185°C에서 2시간동안 반응을 진행하고, 인산 200ppmw를 촉매투입구로 첨가한 후 15분간 혼합하여 잔류촉매를 불활성화시켰다. 0.5torr에 도달할 때까지 진공반응을 통해 미반응 D-락티드를 제거하여, 수지 C(PDLA 수지)를 얻었다.

[151] - 탈크(제2핵제) : 평균 입경 1.0μm

[152]

[153] 상기 수지 A, B 및 C에 대하여 다음과 같은 방법으로 유리전이온도(Tg), 용융온도(Tm), 수평균분자량(Mn) 및 중량평균분자량(Mw)를 측정하고, 하기 표 1에 나타내었다.

[154]

[155] (1) 중량평균분자량(Mw) 및 수평균분자량(Mn)

[156] 폴리유산 수지를 클로로포름에 0.25중량% 농도로 용해하고, 겔 침투 크로마토그래피(제조원: Viscotek TDA 305, 컬럼: Shodex LF804 * 2ea)를

이용하여 측정하였고, 폴리스티렌을 표준물질로서 중량평균분자량(Mw) 및 수평균분자량(Mn)을 각각 산출하였다.

[157]

[158] (2) 유리전이온도(Tg, °C)

[159] 시차주사열량계(TA Instruments사)를 사용하여, 시료를 용융 급냉시킨 후에 10°C/분으로 승온시켜 측정하였다. 흡열 곡선 부근의 베이스 라인과 각 접선의 중앙값(mid value)을 Tg로 하였다.

[160]

[161] (3) 용융 온도(Tm, °C)

[162] 시차주사열량계(TA Instruments사)를 사용하여, 시료를 용융 급냉시킨 후에 10°C/분으로 승온시켜 측정하였다. 결정의 용융 흡열 피크의 최대치(max value) 온도를 Tm으로 하였다.

[163]

[164] [표1]

항목	조성(중량%)			물성			
	유연성분 (소프트세그먼트)	L-락타이드	D-락타이드	Tg	Tm	Mn	Mw
수지A (유연PLA)	10	90	-	43	168	110,000	210,000
수지 B (일반 PLLA)	-	100	-	60	178	100,000	190,000
수지 C (제1핵제:PDLA)	-	-	100	60	178	80,000	170,000

[165]

[166] [실시예]

[167]

[168] 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2: 폴리유산 수지 조성물의 제조

[169] 상기 수지 A, B, C 및/또는 탈크를 하기 표 2에 기재된 함량(중량%)으로 혼합하고 이축압출기(Twin screw, Toshiba-machine)에서 200°C에서 혼합(compounding)하여 폴리유산 수지 조성물을 제조하였다.

[170]

[171] 시험예

[172] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 폴리유산 수지 조성물을 사출 성형기(Victory 80, Engel)에 주입한 후, 110°C에서 사출물을 결정화시켜 시편을 형성하였다. 이 때 시편의 크기는 하기 측정방법 기준에 따라 각각 다르게 제작하였다. 또한, 사출물이 자동으로 사출(Injection)되는 시간을 냉각시간으로 하였다.

[173]

[174] (1) 인장강도(kgf/cm²) 측정

[175] ASTM D638에 준하여 만능시험기(UTM, INSTRON사)를 사용하여 시편의 인장강도를 측정하였다. 합계 5회 시험의 평균치를 결과치로 표시하였다.

[176]

[177] (2) 인장신율(%) 측정

[178] ASTM D638에 준하여 만능시험기(UTM, INSTRON사)를 사용하여 시편의 신율을 측정하였다. 합계 5회 시험의 평균치를 결과치로 표시하였다.

[179]

[180] (3) 충격강도(J/m) 측정

[181] ASTM D256 방법에 준하여 1/8인치 두께 시편에 노치 후 상온(23°C)에서 노치 아이조드(Notched Izod) 충격강도를 측정하였다.

[182]

[183] (4) 열변형온도(HDT, °C) 측정

[184] ASTM D648 방법에 준하여 시편의 열변형온도를 측정하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[185]

[186] [표2]

구분		실시예1	실시예2	비교예1	비교예2
조성 (중량%)	수지 A(유연PLA)	85	90	-	-
	수지 B(일반 PLLA)	-	-	85	90
	수지 C(제1핵제, PDLA)	5	5	5	5
	탈크(제2핵제)	10	5	10	5
Mold 조건	온도(°C)	110	110	110	110
	냉각시간(sec)	30	35	35	40
물성	인장강도(kgf/cm ²)	430	370	400	325
	인장신율(%)	20	22	5	5
	충격강도(J/m)	35	50	32	36
	HDT(°C)	125	110	75	64

[187] 상기 표 2의 결과를 살펴보면, 유연 PLA 수지를 포함한 실시예 1 및 2는 핵제로서의 PDLA를 소량만 첨가하여도 사출 성형 시 냉각시간이 짧아지는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 인장강도, 신율, 충격강도 및 HDT값이 향상되어 기계적 물성 및 내열 특성이 우수하게 향상된 것을 확인할 수 있었다. 반면, 일반 PLA 수지(일반 PLLA 수지)를 포함한 비교예 1 및 2는 실시예보다 냉각시간이 길고 기계적 물성 및 내열 특성이 모두 좋지 않은 것으로 확인되었다.

[188]

[189] [참고예]

[190]

[191] 참고예 1 내지 4: 폴리유산 수지 혼합물의 제조

[192] 상기 수지 A, B 및/또는 C를 하기 표 3에 기재된 함량(중량%)으로 혼합하고(참고예 3의 경우는, 가소제로서의 폴리에틸렌글리콜(PEG)을 추가로 첨가), 이축압출기(Twin screw, Toshiba-machine)에서 200°C에서 혼합(compounding)하여 폴리유산 수지 혼합물을 제조하였다.

[193]

[194] 참고시험예

[195]

[196] 상기 참고예에서 제조된 폴리유산 수지 혼합물을 사출 성형기(Victory 80, Engel)에 주입한 후, 110°C에서 사출물을 결정화시켜 시편을 형성하였다. 이 때 시편의 크기는 하기 측정방법 기준에 따라 각각 다르게 제작하였다. 또한, 사출물이 자동으로 사출(Injection)되는 시간을 냉각시간으로 하였다.

[197]

[198] (1) 결정화 반감기(Crystalline half time) 측정

[199] 상기 참고예 1 내지 4에서 제조된 폴리유산 수지 혼합물에 대하여, 시차주사 열량측정법(DSC)을 이용하여 결정화 반감기를 측정하였다. 구체적으로, 각각의 폴리유산 수지 혼합물을 용융온도(Tm) 이상에서 용융시켰다. 이후 100°C, 110°C, 120°C 및 130°C로 각각 급냉시킨 후, 상기 각각의 온도에서 등온으로 유지시켜 결정화 피크의 시작과 끝의 중간값(변곡점)을 구해 결정화 반감기로 규정하였다.

[200]

[201] (2) 열변형온도(HDT, °C) 측정

[202] ASTM D648에 의거하여 시편의 열변형온도를 측정하였다.

[203]

[204] (3) 표면 이행(Bleeding out) 여부 평가

[205] 시편을 80°C 열풍오븐에서 24시간동안 보관한 후, 가소제의 표면 이행 여부를 평가하였다. 시편의 표면에 끈적임이 관찰되면 X, 관찰되지 않으면 ○로 표시하였다

[206]

[207] (4) 사출 성형(Injection molding)성 평가

[208] 상기 참고예 1 내지 4에서 제조된 폴리유산 수지 혼합물을 사출 성형기에 주입한 후, 110°C에서 사출물을 결정화시켜 인장시편 성형 시 자동으로 사출되는 냉각 시간(A로 표시)과 반자동으로 사출되는 냉각 시간(1/2로 표시)을 확인하여 결정화 속도를 비교하였다. 이 때 blank는 사출 실패를 나타낸다.

[209] 측정된 결과를 하기 표 3 및 4에 각각 나타내었다.

[210]

[211] [표3]

구분		참고예1	참고예2	참고예3	참고예4
시험항목		수지A/수지C (유연PLA/PDLA) 95/5(%)	수지A/수지C (유연PLA/PDLA) 97.5/2.5(%)	수지B/수지C (일반PLA/PDLA) 95/5(%)	수지B/수지C/가소제 (일반PLA/PDLA/PEG) 85/5/10(%)
참고시험예 (1)	130°C	2.39 min	3.82 min	5.14 min	3.42 min
	120°C	1.26 min	2.58 min	4.18 min	2.78 min
	110°C	0.94 min	1.47 min	2.67 min	1.98 min
	100°C	0.90 min	1.40 min	2.44 min	1.85 min
참고시험예 (2)	Mold 온도	110°C	110°C	110°C	110°C
	냉각시간	30 sec	30 sec	60 sec	30 sec
	HDT	103°C	87°C	68°C	95°C
참고시험예 (3)	표면이행	X	X	X	○

[212] [표4]

참고시험예(4)	사출성형성 비교											
냉각시간(sec)	180	170	160	150	90	80	70	60	50	40	30	25
참고예1	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	1/2
참고예2	A	A	A	A	A	A	A	A	A	1/2	-	-
참고예3	A	A	A	A	A	A	A	1/2	-	-	-	-
참고예4	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	1/2	-

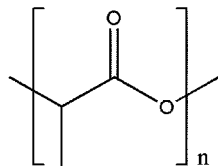
[213] 상기 표 3 및 4의 결과를 살펴보면, 핵제로서의 PDLA의 함량이 높아질수록 결정화 속도가 빨라지고 HDT값이 향상된 것을 확인할 수 있었다.

[214] 구체적으로, 유연 PLA를 포함하는 폴리유산 수지(참고예 1)는 일반 PLA를 포함하는 폴리유산 수지(참고예 3)에 비해 PDLA가 5%로 소량 첨가되어도 결정화 속도가 2 내지 3배 빨라진 것을 확인할 수 있었다. 또한, 참고예 1은 일반 PLA를 포함한 폴리유산 수지(참고예 3 및 4)보다 HDT 값이 높은 것으로 확인되었다. 특히, 참고예 4는 가소제(PEG)를 더 포함함으로써 HDT값이 소량 상승하였으나, 참고예 1의 HDT값보다 작아 참고예 1에 비해 내열특성이 떨어지는 것을 알 수 있었고, 육안 관찰 시 가소제가 표면 이행(Bleeding out)된 것을 확인할 수 있었다.

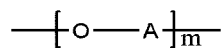
청구범위

- [청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 폴리유산 반복단위를 포함하는 하드세그먼트, 및
 하기 화학식 2로 표시되는 폴리에테르계 폴리올 반복단위들이 우레탄 결합을 매개로 선형으로 연결되어 있는 폴리우레탄 폴리올 반복단위를 포함한 소프트세그먼트를 포함하는 폴리유산 수지; 및
 핵제로서 폴리-D-유산(PDLA) 수지 및 탈크를 포함하는, 폴리유산 수지 조성물:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1에서 n은 700 내지 5,000의 정수이고;

상기 화학식 2에서 A는 탄소수 2 내지 5의 선형 또는 분지형 알킬렌기이고, m은 10 내지 100의 정수이다.

- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 폴리유산 수지 조성물이 상기 폴리유산 수지 60 내지 95 중량%, 폴리-D-유산 수지 1 내지 20 중량% 및 탈크 1 내지 20 중량%를 포함하는, 폴리유산 수지 조성물.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
 상기 폴리유산 수지 조성물이 상기 폴리유산 수지 80 내지 95 중량%, 폴리-D-유산 수지 1 내지 10 중량% 및 탈크 1 내지 15 중량%를 포함하는, 폴리유산 수지 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 폴리유산 수지가 50,000 내지 200,000의 수평균분자량 및 100,000 내지 400,000의 중량평균분자량을 갖는, 폴리유산 수지 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 폴리유산 수지가 20 내지 80°C의 유리전이 온도(Tg) 및 150 내지 180°C의 용융 온도(Tm)를 갖는, 폴리유산 수지 조성물.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 폴리유산 수지가 상기 하드세그먼트 65 내지 95 중량%, 및 소프트세그먼트 5 내지 35 중량%를 포함하는, 폴리유산 수지 조성물.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
 상기 폴리유산 수지가 상기 하드세그먼트에 포함된 폴리유산 반복단위의

말단 카르복시기와 상기 폴리우레탄 폴리올 반복단위의 말단 히드록시기가 에스테르 결합으로 연결된 블록 공중합체인, 폴리유산 수지 조성물.

[청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 폴리유산 반복단위가 폴리-L-유산 반복단위인, 폴리유산 수지 조성물.

[청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 폴리우레탄 폴리올 반복단위가 폴리에테르계 폴리올 반복단위의 말단의 히드록시기와 디이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기와의 반응으로 형성된 우레탄 결합을 매개로 선형으로 연결된 것인, 폴리유산 수지 조성물.

[청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 폴리에테르계 폴리올 반복단위의 말단의 히드록시기 및 디이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기의 반응몰비가 1 : 0.50 내지 0.99인, 폴리유산 수지 조성물.

[청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 폴리-D-유산 수지가 100,000 내지 400,000의 중량평균분자량을 갖는, 폴리유산 수지 조성물.

[청구항 12] 제1항의 폴리유산 수지 조성물을 포함하는, 성형용품.

[청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 성형용품이 100 내지 150°C에서 10 내지 35초동안 냉각됨으로써 자동 사출되는, 성형용품.

[청구항 14] 제12항에 있어서,
상기 성형용품이 100 내지 150°C의 열변형온도를 갖는, 성형용품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/000819**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08G 63/08(2006.01)i, C08G 12/20(2006.01)i, C08L 67/04(2006.01)i, C08L 71/00(2006.01)i, C08K 3/22(2006.01)i***

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 63/08; C08K 7/02; C08J 5/08; C08G 63/66; B29D 22/00; C08K 9/04; C08L 67/04; C08G 12/20; C08L 71/00; C08K 3/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: poly lactic acid, PLLA, PDLA, nucleating agent, crystal nucleating agent, talc, crystallinity

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-1191967 B1 (SK CHEMICALS CO., LTD.) 17 October 2012 See claims 1-4, 6; paragraphs [0009], [0028], [0033], [0049]-[0050].	1-14
Y	US 2014-0363598 A1 (OYJ, Huhtamaki et al.) 11 December 2014 See claims 1, 3, 10; paragraphs [0036]-[0038].	1-14
A	KR 10-2015-0040646 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY) 15 April 2015 See claims 1-12.	1-14
A	KR 10-2011-0004631 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 14 January 2011 See claims 1-9.	1-14
A	KR 10-2011-0054400 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 25 May 2011 See claims 1-24.	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 MAY 2017 (01.05.2017)

Date of mailing of the international search report

01 MAY 2017 (01.05.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

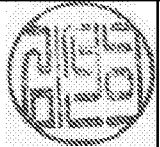
Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/000819

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1191967 B1	17/10/2012	AU 2011-327062 A1	18/05/2012
		AU 2011-327062 B2	23/02/2017
		CA 2817192 A1	18/05/2012
		CN 103328535 A	25/09/2013
		CN 103328535 B	20/01/2016
		EP 2639255 A2	18/09/2013
		JP 2013-544928 A	19/12/2013
		JP 5913343 B2	27/04/2016
		KR 10-1191961 B1	17/10/2012
		KR 10-1191966 B1	17/10/2012
		KR 10-1191968 B1	17/10/2012
		KR 10-1717186 B1	17/03/2017
		KR 10-2012-0049101 A	16/05/2012
		KR 10-2012-0049102 A	16/05/2012
		KR 10-2012-0049103 A	16/05/2012
		KR 10-2012-0049104 A	16/05/2012
		US 2014-0004330 A1	02/01/2014
		US 9469719 B2	18/10/2016
		US 9499658 B2	22/11/2016
		WO 2012-064043 A2	18/05/2012
		WO 2012-064043 A3	26/07/2012
US 2014-0363598 A1	11/12/2014	AU 2013-230237 A1	28/08/2014
		AU 2013-230237 B2	28/01/2016
		CN 104245811 A	24/12/2014
		CN 104245811 B	05/10/2016
		EP 2822992 A1	14/01/2015
		EP 2822992 B1	02/12/2015
		HK 1200183 A1	31/07/2015
		IN 6727DEN2014 A	22/05/2015
		JP 2015-514819 A	21/05/2015
		KR 10-2014-0136020 A	27/11/2014
		MX 2014010647 A	13/04/2015
		RU 2014140228 A	27/04/2016
		WO 2013-131649 A1	12/09/2013
KR 10-2015-0040646 A	15/04/2015	KR 10-0573884 B1	26/04/2006
		KR 10-1526690 B1	05/06/2015
		KR 10-2004-0093367 A	05/11/2004
KR 10-2011-0004631 A	14/01/2011	KR 10-1225944 B1	24/01/2013
KR 10-2011-0054400 A	25/05/2011	KR 10-1233370 B1	15/02/2013
		WO 2010-056089 A2	20/05/2010
		WO 2010-056089 A3	19/08/2010

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08G 63/08(2006.01)i, C08G 12/20(2006.01)i, C08L 67/04(2006.01)i, C08L 71/00(2006.01)i, C08K 3/22(2006.01)i																				
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08G 63/08; C08K 7/02; C08J 5/08; C08G 63/66; B29D 22/00; C08K 9/04; C08L 67/04; C08G 12/20; C08L 71/00; C08K 3/22 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 폴리유산, PLLA, PDLA, 핵제, 결정핵제, 탈크, 결정화도																				
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-1191967 B1 (에스케이케미칼주식회사) 2012.10.17 청구항 1-4, 6; 단락 [0009], [0028], [0033], [0049]-[0050] 참조.</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2014-0363598 A1 (HUHTAMAKI OYJ 등) 2014.12.11 청구항 1, 3, 10; 단락 [0036]-[0038] 참조.</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2015-0040646 A (현대자동차주식회사) 2015.04.15 청구항 1-12 참조.</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2011-0004631 A (제일모직주식회사) 2011.01.14 청구항 1-9 참조.</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2011-0054400 A (제일모직주식회사) 2011.05.25 청구항 1-24 참조.</td> <td>1-14</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	Y	KR 10-1191967 B1 (에스케이케미칼주식회사) 2012.10.17 청구항 1-4, 6; 단락 [0009], [0028], [0033], [0049]-[0050] 참조.	1-14	Y	US 2014-0363598 A1 (HUHTAMAKI OYJ 등) 2014.12.11 청구항 1, 3, 10; 단락 [0036]-[0038] 참조.	1-14	A	KR 10-2015-0040646 A (현대자동차주식회사) 2015.04.15 청구항 1-12 참조.	1-14	A	KR 10-2011-0004631 A (제일모직주식회사) 2011.01.14 청구항 1-9 참조.	1-14	A	KR 10-2011-0054400 A (제일모직주식회사) 2011.05.25 청구항 1-24 참조.	1-14
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																		
Y	KR 10-1191967 B1 (에스케이케미칼주식회사) 2012.10.17 청구항 1-4, 6; 단락 [0009], [0028], [0033], [0049]-[0050] 참조.	1-14																		
Y	US 2014-0363598 A1 (HUHTAMAKI OYJ 등) 2014.12.11 청구항 1, 3, 10; 단락 [0036]-[0038] 참조.	1-14																		
A	KR 10-2015-0040646 A (현대자동차주식회사) 2015.04.15 청구항 1-12 참조.	1-14																		
A	KR 10-2011-0004631 A (제일모직주식회사) 2011.01.14 청구항 1-9 참조.	1-14																		
A	KR 10-2011-0054400 A (제일모직주식회사) 2011.05.25 청구항 1-24 참조.	1-14																		
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.																				
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌																				
국제조사의 실제 완료일 2017년 05월 01일 (01.05.2017)		국제조사보고서 발송일 2017년 05월 01일 (01.05.2017)																		
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 김선희 전화번호 +82-42-481-5405 																		

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1191967 B1	2012/10/17	AU 2011-327062 A1 AU 2011-327062 B2 CA 2817192 A1 CN 103328535 A CN 103328535 B EP 2639255 A2 JP 2013-544928 A JP 5913343 B2 KR 10-1191961 B1 KR 10-1191966 B1 KR 10-1191968 B1 KR 10-1717186 B1 KR 10-2012-0049101 A KR 10-2012-0049102 A KR 10-2012-0049103 A KR 10-2012-0049104 A US 2014-0004330 A1 US 9469719 B2 US 9499658 B2 WO 2012-064043 A2 WO 2012-064043 A3	2012/05/18 2017/02/23 2012/05/18 2013/09/25 2016/01/20 2013/09/18 2013/12/19 2016/04/27 2012/10/17 2012/10/17 2012/10/17 2017/03/17 2012/05/16 2012/05/16 2012/05/16 2012/05/16 2014/01/02 2016/10/18 2016/11/22 2012/05/18 2012/07/26
US 2014-0363598 A1	2014/12/11	AU 2013-230237 A1 AU 2013-230237 B2 CN 104245811 A CN 104245811 B EP 2822992 A1 EP 2822992 B1 HK 1200183 A1 IN 6727DEN2014 A JP 2015-514819 A KR 10-2014-0136020 A MX 2014010647 A RU 2014140228 A WO 2013-131649 A1	2014/08/28 2016/01/28 2014/12/24 2016/10/05 2015/01/14 2015/12/02 2015/07/31 2015/05/22 2015/05/21 2014/11/27 2015/04/13 2016/04/27 2013/09/12
KR 10-2015-0040646 A	2015/04/15	KR 10-0573884 B1 KR 10-1526690 B1 KR 10-2004-0093367 A	2006/04/26 2015/06/05 2004/11/05
KR 10-2011-0004631 A	2011/01/14	KR 10-1225944 B1	2013/01/24
KR 10-2011-0054400 A	2011/05/25	KR 10-1233370 B1 WO 2010-056089 A2 WO 2010-056089 A3	2013/02/15 2010/05/20 2010/08/19