

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

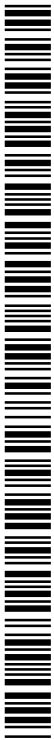
(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2014년 10월 2일 (02.10.2014)



(10) 국제공개번호  
WO 2014/157962 A1

- (51) 국제특허분류:  
C08L 69/00 (2006.01) C08L 33/04 (2006.01)  
C08L 67/04 (2006.01) C08J 5/00 (2006.01)
  - (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/002613
  - (22) 국제출원일: 2014년 3월 27일 (27.03.2014)
  - (25) 출원언어: 한국어
  - (26) 공개언어: 한국어
  - (30) 우선권정보:  
10-2013-0033104 2013년 3월 27일 (27.03.2013) KR  
10-2014-0035718 2014년 3월 27일 (27.03.2014) KR
  - (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)  
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
  - (72) 발명자: 서진화 (SEO, Jin-Hwa); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박승영 (PARK, Seung Young); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 조현주 (CHO, Hyun Ju); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
  - (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 135-912 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).
  - (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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))



WO 2014/157962 A1

(54) Title: RESIN COMPOSITION CONTAINING POLYALKYLENE CARBONATE

(54) 발명의 명칭 : 폴리알킬렌 카보네이트를 포함하는 수지 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a resin composition which contains polyalkylene carbonate, polylactide, and polyalkyl(meth)acrylate and which exhibits remarkably improved transparency while retaining excellent biodegradability and superior mechanical and thermal properties. The resin composition of the present invention can be used in various fields, such as various kinds of films, sheets, disposable products, electronic products, and car interior materials.

(57) 요약서: 본 발명은 폴리알킬렌 카보네이트, 폴리락타이드 및 폴리알킬(메트)아크릴레이트를 포함하며, 우수한 생분해성과 기계적 물성 및 열적 물성을 가지면서도 현저히 향상된 투명도를 나타내는, 수지 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 수지 조성물은 각종 필름, 시트, 일회용품, 전자제품, 및 자동차 내장재와 같은 다양한 분야에서 사용될 수 있다.

【명세서】

【발명의 명칭】

폴리알킬렌 카보네이트를 포함하는 수지 조성물

【기술분야】

5           본 발명은 폴리알킬렌 카보네이트를 포함하는 수지 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 폴리알킬렌 카보네이트, 폴리락타이드 및 폴리알킬(메트)아크릴레이트를 포함하여, 우수한 생분해성, 기계적 물성, 및 투명도를 나타내는 조성물에 관한 것이다.

          본 출원은 2013년 3월 27일에 한국 특허청에 제출된 한국 특허 출원  
10   제 10-2013-0033104호 및 2014년 3월 27일에 한국 특허청에 제출된 한국 특허 출원 제 10-2014-0035718호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.

【배경기술】

          폴리알킬렌 카보네이트는 비결정성의 투명 수지로서, 유사 계열의  
15   엔지니어링 플라스틱인 방향족 폴리카보네이트와 달리, 생분해성을 나타내며 낮은 온도에서 열분해가 가능할 뿐 아니라, 이산화탄소와 물로 완전히 분해되어 탄소 잔류물이 없다는 장점을 가지고 있다.

          그런데, 폴리알킬렌 카보네이트는 우수한 투명성, 인장강도, 탄성력, 산소 차단성 등을 갖지만, 펠렛이나 필름 형태로 가공할 경우  
20   블로킹(blocking) 현상이 나타나 취급이 용이하지 않고, 치수 안정성이 떨어지는 등의 단점이 있다.

          그에 따라, 폴리알킬렌 카보네이트의 물성을 개선할 수 있는 다른 종류의 수지, 예를 들면, 생분해성을 갖는 폴리락타이드 등을 혼합하여  
25   사용하려는 시도가 이루어지고 있다. 폴리락타이드(혹은 폴리락트산이나 폴리유산) 수지는 기존의 원유기반의 수지와 달리 바이오매스(biomass)를 기반으로 하기 때문에, 재생자원으로 활용 가능하고, 생산 시 기존의 수지에 비해 지구 온난화 가스인 CO2가 적게 배출되며, 매립 시 수분 및 미생물에 의해 생분해되는 등의 친환경적인 속성을 갖고 있으며, 동시에 기존의 원유 기반 수지에 준하는 적절한 기계적 강도를 지닌 소재이다.

이러한 폴리락타이드 수지는 주로 일회용 포장/용기, 코팅, 발포, 필름/시트 및 섬유 용도로 사용되어 왔고, 최근에는 폴리락타이드 수지를 ABS, 또는 폴리프로필렌 등의 기존 수지와 혼합하여 물성을 보강한 후, 휴대폰 외장재 또는 자동차 내장재 등의 반영구적 용도로 사용하려는 5 노력이 활발해지고 있다. 그러나, 폴리락타이드 수지는 제조 시 사용된 촉매나, 공기 중의 수분 등의 인자에 의하여 자체적으로 생분해되는 등 폴리락타이드 자체의 물성적 약점으로 인해 아직까지는 그 응용 범위가 제한되고 있는 상황이다.

폴리알킬렌 카보네이트와 폴리락타이드를 포함하는 수지 조성물은 10 폴리락타이드의 함량이 늘어날수록 폴리알킬렌 카보네이트가 갖는 고유의 물성이 급격하게 저하되는 등 물성 상쇄 정도가 크게 나타나고, 물성 개선의 효과도 충분하지 않은 한계가 있다.

예를 들면, JP-H07-109413A에서는 폴리락타이드 수지와 방향족 폴리카보네이트 수지의 블렌드가 제안되어있다. 그러나, 폴리락타이드와 15 방향족 폴리카보네이트를 단순하게 용융 혼련하는 것만으로는 양자의 용융 점도의 차가 크기 때문에 균일한 상용화가 어렵고, 예를 들면, 혼련 압출기의 노즐로부터 용융 수지가 맥동을 수반하여 토출되어, 안정한 펠렛화가 곤란하다는 문제가 있다. 또한, 외관이 비진주 광택을 가지기 때문에, 직접 수지에 착색제를 혼합해서 착색할 경우, 헤이즈가 두드러지고, 20 착색이 곤란해서, 용도가 제한된다.

폴리에틸렌카보네이트 수지로만 시트를 제조하여 공기부품성(inflatable) 제품으로 가공하는 경우에는 시트간에 융착문제가 매우 심각하여 작업성 및 제품 보관성이 크게 저하되는 문제점이 있다. 폴리에틸렌카보네이트에 폴리락타이드를 추가하여 시트를 제조한 경우에는 25 시트간 융착문제는 어느 정도 개선할 수 있으나, 투명성이 저하되는 현상이 발생하게 된다. 따라서, 공기부품성(inflatable) 제품 등의 제조에 필요한 융착문제가 없고 작업성과 제품 보관성이 우수하고, 투명성이 높은 제품을 제조하기 위한 수지 조성물이 필요한 실정이다.

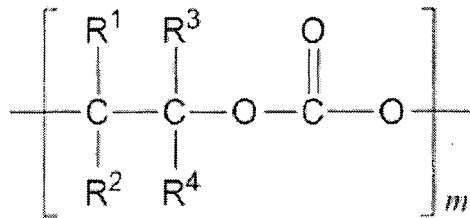
【발명의 내용】



이하 본 발명을 더욱 자세히 설명하고자 한다.

본 발명에 사용되는 폴리알킬렌 카보네이트 수지는 하기 화학식 1의 반복 단위를 포함하는 수지이다:

[화학식 1]



5

상기 화학식 1에서,

R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기 또는 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기이고; R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup> 중 적어도 어느 두 개는 서로 연결되어 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기를 형성할 수 있고;

10

m은 10 내지 1,000의 정수이다.

상기 폴리알킬렌 카보네이트는 구체적으로 예를 들어, 폴리에틸렌 카보네이트, 폴리프로필렌 카보네이트, 폴리펜텐 카보네이트, 폴리헥센 카보네이트, 폴리옥텐 카보네이트, 폴리시클로헥센 카보네이트 및 이들의 공중합체로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

15

상기 폴리알킬렌 카보네이트는 유기금속 촉매의 존재 하에 에폭사이드계 화합물과 이산화탄소를 모노머로 사용하여 공중합을 통해 얻어질 수 있다. 이때, 상기 에폭사이드계 화합물은 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 1-부텐 옥사이드, 2-부텐 옥사이드, 이소부티렌 옥사이드, 1-펜텐 옥사이드, 2-펜텐 옥사이드, 1-헥센 옥사이드, 1-옥텐 옥사이드, 시클로펜텐 옥사이드, 시클로헥센 옥사이드, 스티렌 옥사이드 또는 부타디엔 모노옥사이드 등이나, 이들 중에 선택된 2종 이상의 다양한 에폭사이드계 화합물일 수 있다.

20

이러한 폴리알킬렌 카보네이트는 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위를 포함하는 단일 중합체일 수 있으며; 또는 상기 화학식 1의 범주에 속하는 2 종 이상의 반복 단위를 포함하는 공중합체이거나, 상기 화학식 1로

25

표시되는 반복 단위와 함께 알킬렌 옥사이드계 반복 단위 등을 포함하는 공중합체일 수 있다.

5 다만, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위로 인한 특유의 물성(예를 들어 생분해성 또는 낮은 유리 전이 온도 등)이 유지될 수 있도록, 상기 폴리알킬렌 카보네이트 수지는 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위의 1 종 이상을 약 40 몰% 이상, 바람직하게는 약 60 몰% 이상, 보다 바람직하게는 약 80 몰% 이상으로 포함하는 공중합체로 될 수 있다.

10 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위에서, R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기 또는 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기 등의 다양한 작용기일 수 있고; R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup> 중 적어도 어느 두 개는 서로 연결되어 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기를 형성할 수 있다.

15 이때, 상기 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup>는 최종적으로 얻고자 하는 폴리알킬렌 카보네이트 수지의 기계적 물성 또는 생분해성 등을 고려하여 적절한 작용기로 선택될 수 있다. 예를 들어, 상기 작용기가 수소이거나 상대적으로 작은 탄소수를 갖는 작용기일 경우에는 생분해성의 측면에서 보다 유리할 수 있고, 상대적으로 많은 탄소수를 갖는 작용기일 경우 수지의 강도 등 기계적 물성의 측면에서 유리할 수 있다. 구체적인 예로서, 폴리에틸렌 카보네이트가 폴리프로필렌 카보네이트에 비해 보다 빠르게 생분해됨이 20 보고된 바 있다 (Inoue et al. Chem. Pharm. Bull, Jpn, 1983, 31, 1400; Ree et al. Catalysis Today, 2006, 115, 288-294).

그리고, 상기 폴리알킬렌 카보네이트에서, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위의 중합도 m은 10 내지 1,000, 바람직하게는 50 내지 500으로 될 수 있다. 그리고, 상기 반복 단위를 포함하는 폴리알킬렌 카보네이트는 약 25 10,000 내지 약 1,000,000 g/mol, 바람직하게는 약 50,000 내지 약 500,000 g/mol의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다. 상기 폴리알킬렌 카보네이트가 상기 중합도 및 중량 평균 분자량을 가짐에 따라, 이로부터 얻어지는 성형품이 적절한 강도 등의 기계적 물성과 함께 생분해성을 나타낼 수 있다.

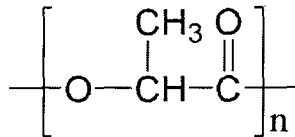
본 발명의 폴리알킬렌 카보네이트의 제조방법은 특별히 한정되지는

않지만, 예를 들면 알킬렌옥사이드와 이산화탄소를 공중합하여 얻어질 수 있다. 또는 환상 카보네이트의 개환중합에 의해서도 얻어질 수 있다. 상기 알킬렌 옥사이드와 이산화탄소의 공중합은 아연, 알루미늄, 코발트 등의 금속 착화합물의 존재하에서 행할 수 있다.

5            상기            폴리알킬렌            카보네이트가            폴리락타이드나 폴리알킬(메트)아크릴레이트에 비해 지나치게 적은 양으로 포함되는 경우, 폴리알킬렌 카보네이트가 가지는 높은 신율 및 유연성 등과 같은 고유의 기계적 물성을 손실하게 된다.

본 발명에 사용되는 폴리락타이드는 하기 화학식 2의 반복 단위를 포함하는 단일 중합체 또는 공중합체이다.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, n은 10 내지 1000의 정수이다.

폴리락타이드의 분자구조로서는 L-락트산 또는 D-락트산의 어떠한  
 15    모노머를 함유할 수 있다. 폴리락타이드는 락타이드 모노머의 개환 중합에 의해 하기 반복 단위를 형성하는 단계를 포함하여 제조될 수 있으며, 이러한 개환 중합 및 하기 반복 단위의 형성 공정이 완료된 후의 폴리머를 상기 폴리락타이드 또는 폴리락타이드 수지로 지칭할 수 있다. 이때, 락타이드 모노머의 범주에는 상술한 바와 같이 모든 형태의 락타이드가 포함될 수  
 20    있다.

상기 "폴리락타이드 수지"로 지칭될 수 있는 폴리머의 범주에는, 상기 개환 중합 및 반복 단위의 형성 공정이 완료된 후의 모든 상태의 폴리머, 예를 들어, 상기 개환 중합이 완료된 후의 미정제 또는 정제된 상태의 폴리머, 제품 성형 전의 액상 또는 고상의 수지 조성물에 포함된 폴리머,  
 25    또는 제품 성형이 완료된 플라스틱 또는 직물 등에 포함된 폴리머 등이 모두 포함될 수 있다.

"락타이드 모노머"는 다음과 같이 정의될 수 있다. 통상 락타이드는

L-락트산으로 이루어진 L-락타이드, D-락트산으로 이루어진 D-락타이드, L-형태와 D-형태가 각각 하나씩으로 이루어진 meso-락타이드로 구분될 수 있다. 또한, L-락타이드와 D-락타이드가 50:50으로 섞여 있는 것을 D,L-락타이드 혹은 rac-락타이드라고 한다. 이들 락타이드 중 광학적 순도가 높은

5 L-락타이드 혹은 D-락타이드만을 이용해 중합을 진행하면 입체 규칙성이 매우 높은 L- 혹은 D-폴리락타이드(PLLA 혹은 PDLA)가 얻어지는 것으로 알려져 있고, 이러한 폴리락타이드는 광학적 순도가 낮은 폴리락타이드 대비 결정화 속도가 빠르고 결정화도 또한 높은 것으로 알려져 있다. 다만, 본 명세서에서 "락타이드 모노머"라 함은 각 형태에 따른 락타이드의 특성 차이

10 및 이로부터 형성된 폴리락타이드의 특성 차이에 관계없이 모든 형태의 락타이드를 포함하는 것으로 정의된다.

상기 폴리락타이드 수지에서, 상기 화학식 2의 반복 단위의 중합도 n은 10 내지 1000, 바람직하게는 50 내지 500으로 될 수 있고, 이를 포함하는 폴리락타이드 수지는 약 10,000 내지 약 1,000,000 g/mol,

15 바람직하게는 약 50,000 내지 약 500,000 g/mol의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다. 상기 반복 단위 및 폴리락타이드 수지가 이러한 범위의 중합도 및 중량 평균 분자량을 가짐에 따라, 이로부터 얻어진 수지층 또는 일회용 수지 성형품이 적절한 강도 등의 기계적 물성과 함께 생분해성을 나타낼 수 있다.

폴리락타이드 수지의 제조 방법으로는 락트산을 직접 축중합하거나,

20 락타이드 모노머를 유기 금속 촉매 하에 개환 중합(ring opening polymerization)하는 방법이 알려져 있다. 이 중, 직접 축중합하는 방법은 축중합이 진행되면서 점도가 급격히 상승하게 되어 반응부산물인 수분을 효과적으로 제거하기가 매우 어려워진다. 따라서 중량 평균 분자량 10만 이상의 고분자량을 갖는 중합체를 얻기 어렵기 때문에, 폴리락타이드 수지의

25 물리적, 기계적 물성을 충분히 확보하기 어렵다.

한편, 락타이드 모노머의 개환 중합 방법은 락트산으로부터 락타이드 모노머를 먼저 제조해야 하기 때문에 축중합에 비해 제조공정이 복잡하고 높은 단가가 소요된다. 그러나, 기금속 촉매를 이용한 락타이드 개환중합을 통해서 상대적으로 큰 분자량의 수지를 비교적 용이하게 얻을 수 있고, 중합



속도의 조절이 유리해서 상업적으로 널리 적용되고 있다.

이와 같이, 본 발명에 따른 수지 조성물은 폴리알킬렌 카보네이트 및  
상기 폴리카보네이트를 포함함에 따라, 우수한 물리적, 기계적 물성을  
나타내어 시트, 식품 포장 필름, 바닥재, 전자제품 패키징 혹은 자동차  
5 내장재 등의 반영구적 용도로 바람직하게 사용될 수 있다.

상기 폴리카보네이트는 폴리알킬렌 카보네이트 100 중량부에 대하여 약  
0.5 내지 약 50 중량부, 바람직하게는 약 5 내지 약 45 중량부로 포함될 수  
있다.

폴리카보네이트가 약 0.5 중량부 미만으로 포함되는 경우,  
10 폴리카보네이트가 포함됨으로 해서 얻을 수 있는 상기와 같은 우수한 물리적,  
기계적 물성이 저하될 수 있고, 치수 안정성 및 열 안정성이 저하될 수  
있으며, 블로킹 현상이 심해질 수 있다. 또한, 폴리카보네이트가 약 50  
중량부를 초과하여 포함되는 경우, 가스배리어 특성 및 신율이 저하될 수  
있고, 투명도가 저하되는 문제점이 발생할 수 있다.

15 한편, 종래에 알려진 폴리알킬렌 카보네이트 및 폴리카보네이트를  
포함하는 수지 조성물은, 폴리카보네이트의 함량이 늘어날수록 폴리알킬렌  
카보네이트가 갖는 고유의 기계적 물성이 급격하게 저하되는 등,  
폴리카보네이트의 첨가에 따른 물성 상쇄 정도가 크게 나타나는 한계가  
있었다. 이와 같이, 본 발명에 따른 수지 조성물은 폴리알킬렌 카보네이트,  
20 폴리카보네이트 및 폴리알킬(메트)아크릴레이트를 모두 포함함에 따라, 우수한  
물리적, 기계적 물성을 나타내어 시트, 식품 포장 필름, 바닥재, 전자제품  
패키징 혹은 자동차 내장재 등의 반영구적 용도로 바람직하게 사용될 수  
있다.

상기 폴리알킬(메트)아크릴레이트의 단량체는 (메트)아크릴산과  
25 탄소수 1-20의 알킬기의 에스테르로서, 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 20의  
선형 또는 분지형의 지방족 알킬기, 또는 탄소수 3 내지 10의  
시클로알킬기일 수 있다. 상기 단량체로서 알킬(메트)아크릴레이트의 예는  
메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 2-  
에틸헥실(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, n-

옥틸(메트)아크릴레이트, n-데실(메트)아크릴레이트, n-  
 도데실(메트)아크릴레이트, 테트라데실(메트)아크릴레이트,  
 라우릴(메트)아크릴레이트, 올레일(메트)아크릴레이트,  
 팔미틸(메트)아크릴레이트, 및 스테아릴(메트)아크릴레이트 등을 포함하며,  
 5 바람직하게는 메틸(메트)아크릴레이트이다

상기와 같은 폴리알킬(메트)아크릴레이트는 폴리알킬렌 카보네이트  
 100 중량부에 대해 약 0.5 내지 약 35 중량부로 포함될 수 있으며,  
 바람직하게는 약 1.0 내지 약 30.0 중량부로 포함될 수 있다.

폴리알킬(메트)아크릴레이트가 약 0.5 중량부 미만으로 포함되는 경우,  
 10 치수 안정성 및 열 안정성이 저하될 수 있고, 블로킹 현상이 심해질 수  
 있으며, 투명성이 저하될 수 있다. 또한, 약 35 중량부를 초과하여 포함되는  
 경우, 가스베리어 특성 및 충격 강도가 저하될 수 있다.

한편, 본 발명의 구현예에 따른 수지 조성물은, 상술한 폴리알킬렌  
 카보네이트, 폴리락타이드 및 폴리알킬(메트)아크릴레이트를 포함하며, 0.17  
 15 내지 0.19mm 두께의 시편을 제조하였을 때, ASTM D 1003에 의해 측정된  
 헤이즈(haze) 값이 40% 이하이다. 상기 헤이즈(haze) 값은 약 10 내지 약  
 40%인 것이 바람직할 수 있으며, 약 20 내지 약 40% 또는 약 20 내지 약  
 30%인 것이 더욱 바람직할 수 있다. 본 발명의 수지 조성물로 제조된  
 시편이 상기 범위의 헤이즈 값을 갖는 경우, 본 발명의 수지 조성물이  
 20 플라스틱 그릇이나 포장재 등의 성형품, 필름, 또는 필름 적층체 등  
 고투명성이 요구되는 제품에 적절히 사용될 수 있다.

또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 수지 조성물은 시편을  
 제조하였을 때, ASTM D 882에 의해 측정된 신율이 약 30 내지 약 250%,  
 또는 약 50 내지 약 250%, 또는 약 100 내지 약 250%인 것이 바람직할 수  
 25 있으며, 인장강도가 약 100 내지 약 300 kgf/cm<sup>2</sup>, 또는 약 120 내지 약 300  
 kgf/cm<sup>2</sup>인 것이 바람직할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 수지  
 조성물로 제조된 시편이 상기 범위의 신율 및 인장강도를 구비할 때, 성형품,  
 필름 등의 제품에 요구되는 기계적 물성을 충분히 만족시킬 수 있다.

한편, 본 발명의 수지 조성물에는 용도에 따라 각종의 첨가제를

첨가할 수 있다. 예를 들면, 개질용 첨가제, 착색제(안료, 염료 등), 충전제(카본블랙, 산화티탄, 활석, 탄산칼슘, 클레이 등) 등을 들 수 있으며 이에 한정되지 않는다. 개질용 첨가제로는 분산제, 윤활제, 가소제, 난연제, 산화방지제, 대전 방지제, 광안정제, 자외선 흡수제, 결정화 촉진제 등을 들 수 있다. 각종 첨가제는 폴리알킬렌 카보네이트 수지 조성물로부터 펠렛을 제조할 때 또는 펠렛을 성형하여 성형체를 제조할 때 첨가할 수도 있다.

수지 조성물로 제조되는 물품으로서, 예를 들면, 필름, 시트, 필름 적층체, 필라멘트, 부직포, 성형품 등을 포함한다.

상기 물품의 제조방법으로는 수지 조성물을 형성시키는 단계 및 수지를 필름으로 압출하는 단계를 포함한다. 본 발명의 수지 조성물의 제조방법으로는 공지의 각종 방법을 들 수 있다. 균일한 혼합물을 얻는 방법으로는 예를 들면 헨젤믹서, 리본 혼합기(ribbon blender), 혼합기(blender) 등에 의하여 혼합하는 방법을 들 수 있다. 용융 혼련 방법으로는 밴 배리 믹서(VAN Antonie Louis Barye mixer), 1축 또는 2축 압축기 등을 이용할 수 있다. 본 발명의 수지 조성물의 형상은 특별한 제한이 없으며, 예를 들면 스트랜드(strand), 시트상, 평판상, 펠렛상 등일 수 있다.

본 발명의 수지 조성물을 성형하여 성형체를 얻는 방법은, 예를 들면 사출성형법, 압축성형법, 사출압축 성형법, 가스주입 사출 성형법, 발포 사출 성형법, 인플레이션법(inflation), T 다이법(T die), 캘린더법(Calendar), 블로우 성형법(blow), 진공성형, 압공 성형등을 들 수 있다.

**【발명의 효과】**

본 발명의 수지 조성물은 우수한 생분해성과 기계적 물성을 가지면서도 현저히 향상된 투명도를 나타낼 수 있다. 상기 수지 조성물을 포함하는 필름은 포장 제품, 생활용품 필름 및 시트와 같은 일회용품뿐 아니라, 전자제품 패키징, 자동차 내장재 등과 같은 반영구적인 사용을 필요로 하는 다양한 분야의 소재에 사용할 수 있다.

**【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】**

이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예들을 제시한다. 그러나 하기의 실시예들은 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명을

이들만으로 한정하는 것은 아니다.

폴리에틸렌 카보네이트 수지의 제조

제조예 1

5            디에틸-아연 촉매를 사용해 에틸렌 옥시드와 이산화탄소를  
공중합하여 폴리에틸렌 카보네이트 수지를 다음의 방법으로  
제조하였다(Journal of Polymer Science B 1969, 7, 287; Journal of Controlled release  
1997, 49, 263).

10           교반기가 달린 오토클레이브 반응기에 건조한 디에틸-아연 촉매 (1g)  
와 디옥산 용매 10mL를 넣고 천천히 교반하면서 5mL 디옥산 용매에 묽힌  
정제수 0.1g을 넣었다. 이산화탄소를 10 기압 정도 충전한 후, 120℃에서 1  
시간 동안 교반하였다. 이후 정제된 에틸렌 옥시드(10g)를 넣고,  
15           이산화탄소를 다시 50 기압 정도 충전한 후 온도를 60℃로 조절하여 48  
시간 정도 반응시켰다. 반응 후 미반응 에틸렌옥시드를 저압 하에 제거하고  
디클로로메탄 용매에 녹였다. 염산 수용액(0.1M)으로 세척하고 메탄올  
용매에 침전시켜 폴리에틸렌 카보네이트 수지를 얻었다. 회수한 수지는 15 g  
정도였고, 그 생성을 핵자기 공명 스펙트럼으로 확인하였으며, GPC를 통해  
분석한 중량 평균 분자량은 230,000g/mol임을 확인하였다.

20           수지 조성물의 제조

실시에 1

          상기 제조예 1에서 제조한 폴리에틸렌 카보네이트 94g, 폴리락타이드  
5g (PLA, 중량 평균 분자량: 230,000, 제조사: NatureWorks) 및  
25           폴리메틸메트아크릴레이트 1g(PMMA, 중량 평균 분자량: 86,000, 제조사: LG  
MMA)을 혼합하여 수지 조성물을 각각 준비하였다.

          폴리에틸렌 카보네이트는 40℃ 진공 오븐에서 하룻밤 동안 건조한  
것을 사용하였고, 폴리락타이드와 폴리메틸메트아크릴레이트는 70℃  
진공오븐에서 4시간 동안 건조한 것을 사용하였다.

          상기 수지 조성물을 트윈 스크류 압출기(twin screw extruder, BA-19,

제조사 BAUTECH)를 사용하여 펠렛 형태로 제조하였다. 제조된 펠렛 형태의 수지 조성물은 40℃의 진공오븐에서 하룻밤 동안 건조한 후에 dog born 시편을 만들어 만능시험기 (Universal Testing Machine, UTM)을 사용하여 기계적 강도를 측정하였다.

5

실시예 2 내지 6

폴리에틸렌 카보네이트, 폴리락타이드, 폴리메틸메트아크릴레이트의 함량을 다르게 한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수지 조성물을 제조하였다.

10

비교예 1 내지 8

폴리에틸렌 카보네이트, 폴리락타이드, 폴리메틸메트아크릴레이트 각 성분의 포함 여부 및 함량을 다르게 한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수지 조성물을 제조하였다.

15

비교예 3은 폴리메틸메트아크릴레이트 대신 폴리프로필렌(PP, 상품명: H7500, 제조사: LG화학)을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수지 조성물을 제조하였다.

상기 실시예 및 비교예에 포함된 각 성분 및 그 함량을 하기 표 1에 정리하였다.

20

【표 1】

구분	PEC (g)	PLA(g)	PMMA(g)	PP(g)
실시예 1	94	5	1	0
실시예 2	94	5	3	0
실시예 3	94	5	5	0
실시예 4	94	5	10	0
실시예 5	70	30	6	0
실시예 6	70	30	18	0

비교예 1	95	5	0	0
비교예 2	70	30	0	0
비교예 3	94	5	0	1
비교예 4	94	0	5	0
비교예 5	70	0	30	0
비교예 6	70	36	5	0
비교예 7	70	5	30	0
비교예 8	50	30	20	0

**물성 평가 시험**

상기 실시예 및 비교예에서 제조한 수지 조성물 시편에 대해서, 후술하는 방법에 따라, 압출성, 펠릿 상태, 및 시트 가공성을 평가하고, 5 인장강도, 신율 및 헤이즈를 측정하였다.

(1) 압출성: 상기 시편 제조 과정에서 수지 조성물의 압출 과정을 육안으로 관찰하여, 매우 우수(◎), 우수(o), 보통(△) 및 불량(X)의 네 단계로 평가하였다.

10

(2) 펠릿 상태: 실시예 및 비교예에 따른 각각의 수지 조성물을 포함하는 펠릿(Pellet) 약 20g에 각각 200g의 하중을 가한 상태에서, 약 40℃의 컨벡션 오븐(Convection oven)에 넣어 약 30분 동안 열처리한 후, 각 수지 조성물을 포함하는 펠릿의 상태, 블로킹 정도 등을 육안으로 관찰하여, 15 매우 우수(◎), 우수(o), 보통(△) 및 불량(X)의 네 단계로 평가하였다.

(3) 시트 가공성: Hot press 기계를 이용하여 온도 170℃에서 1분간 예열한 후에, 300 bar 압력하에서 2분간 각 시편을 압축하여 시트를 제공하여 시트 가공성을 시험하였다. 제조된 시트를 육안으로 관찰하여 제조된 시트 20 내에 생성된 기포가 없는 경우 o, 기포가 관찰되는 경우 X로 평가하였다.

(4) 인장강도 (tensile strength, TS max, kgf/cm<sup>2</sup>): ASTM D 882 에 의거하여 인스트롱(Instron) 사의 만능시험기 (UTM) 을 이용하여, 제조한 시편에 대해 인장 강도를 측정하였다. 합계 5회 시험의 평균값을 결과로 표시하였다.

5

(5) 신율 (elongation, %): 상기 인장 강도 측정과 같은 조건 하에서 시편이 절단될 때까지의 신율을 측정하여 합계 5회 시험의 평균값을 결과로 표시하였다.

10

(6) 헤이즈(%): 가로, 세로 5cm, 두께 0.18 mm 시편을 제작하고, ASTM D 1003에 의거, Nippon Denshoku Haze Meter를 사용하여 측정하였다. 400 내지 700nm의 파장을 갖는 빛을 투과시키며, 이때 전투과광에 대한 산란광을 측정 한 불투명도(Haze, %) 값을 표시하였다.

15

상기 평가 및 측정 결과를 하기 표 2에 정리하였다.

【표 2】

	압출성	펠렛상태	시트가공성	TS (kgf/cm <sup>2</sup> )	신율 (%)	헤이즈 (%)
실시예 1	○	○	○	122	247	25
실시예 2	○	○	○	155	221	24
실시예 3	○	○	○	149	187	23
실시예 4	○	○	○	172	128	21
실시예 5	○	◎	○	235	47	38
실시예 6	○	◎	○	298	36	32
비교예 1	○	○	○	92	260	35
비교예 2	○	◎	○	164	46	54
비교예 3	○	◎	○	103	225	31

비교예 4	○	△	○	100	220	48
비교예 5	○	◎	○	171	39	72
비교예 6	○	◎	○	275	40	46
비교예 7	○	◎	○	179	36	68
비교예 8	○	◎	○	310	32	51

5      상기 표 2을 참고하면, 실시예 1 내지 6의 경우, 폴리에틸렌 카보네이트, 폴리락타이드 및 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 포함하며, 약 21 내지 약 38의 낮은 헤이즈 값을 갖는 것을 확인할 수 있으며, 대체적으로 우수한 인장강도 및 신율을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

    이에 비해, 비교예 1 내지 8의 경우, 대체적으로 실시예에 비해 높은 헤이즈 값을 가지며, 특히, 폴리락타이드를 포함하지 않은 비교예 5의 경우, 헤이즈 값이 매우 높은 것을 확인할 수 있다.

10     즉 본원의 경우, 폴리알킬렌 카보네이트, 폴리락타이드, 및 폴리알킬(메트)아크릴레이트를 포함하여, 압출성, 펠렛상태, 및 시트 가공성 등 양호한 가공성을 갖게 되며, 신율이나 인장강도의 저하가 크지 않으면서도, 낮은 헤이즈 값을 갖는 것으로 확인되었다.

**적층 필름의 접합성 평가 시험**

15     상기 실시예 1에서 제조한 수지 조성물의 필름을 제조하였다(CAM 필름(PEC/PLA/PMMA). 필름 적층체와의 적합성 평가를 위해서, 접착대상 필름으로 PEC 100%, 및 PLA 100%의 필름을 제조하였다. PEC는 상기 제조예 1에서 제조된 것이며, 폴리락타이드(중량 평균 분자량: 약 230,000, 제조사: NatureWorks) 을 사용하였다.

20     상기 실시예 1 의 CAM 필름과 상기 접착대상의 2 가지 필름(PEC, PLA) 각각에 대해서 적층한 후에 열응착 방법으로 필름 적층체를 제조하고, 힘을 가하여 적층체를 분리시킬 때의 접합강도를 육안으로 관찰하는 방법으로 접합특성을 하여 하기 표 3에 정리하였다.

<평가기준>



- ◎: 매우 우수 (강한 힘을 가하여도 절대 분리되지 않음)
- : 우수 (강한 힘을 가하여도 쉽게 분리되지 않음)
- X: 불량 (조금의 힘을 가하면 쉽게 분리됨)

5                   【표 3】

구분	접착성 평가결과	
	PEC 100%	PLA 100%
실시예 1	○	○
PEC 100%	○	X
PLA 100%	X	○

10                   PEC 만으로 제조된 필름의 경우, PLA로 제조된 필름과의 적층에서 접합성이 불량한 것으로 평가되었고, PLA 만으로 제조된 필름의 경우, PEC로 제조된 필름과의 적층에서 접합성이 불량한 것으로 평가되었으나, 본원 실시예의                   경우,                   폴리알킬렌                   카보네이트,                   폴리락타이드, 폴리알킬(메트)아크릴레이트를 모두 포함하여, PEC 또는 PLA 만으로 제조된 필름과의 적층에 있어서, 두 경우 모두에 접합성이 우수한 것을 확인할 수 있었다.



## 【청구항 3】

제1항에 있어서,  
 ASTM D 882에 의해 측정된 인장강도가 100 내지 300kgf/cm<sup>2</sup>인 수지  
 5 조성물.

## 【청구항 4】

제1항에 있어서,  
 상기 폴리알킬렌 카보네이트 100 중량부를 기준으로, 상기  
 10 폴리락타이드 0.5 내지 50 중량부; 및 상기 폴리알킬(메트)아크릴레이트 0.5  
 내지 35 중량부를 포함하는 수지 조성물.

## 【청구항 5】

제1항에 있어서,  
 15 상기 폴리알킬렌 카보네이트는 10,000 내지 1,000,000 g/mol의 중량  
 평균 분자량을 갖는 수지 조성물.

## 【청구항 6】

제1항에 있어서,  
 20 상기 폴리알킬렌 카보네이트는 폴리에틸렌 카보네이트, 폴리프로필렌  
 카보네이트, 폴리펜텐 카보네이트, 폴리헥센 카보네이트, 폴리옥텐  
 카보네이트, 폴리시클로헥센 카보네이트 및 이들의 공중합체로 이루어지는  
 군에서 선택된 1종 이상인 수지 조성물.

## 25 【청구항 7】

제1항에 있어서,  
 상기 폴리락타이드는 L-락트산, D-락트산, L, D-락트산(racemate) 또는  
 이들의 혼합물을 포함하는 수지 조성물.

**【청구항 8】**

제7항에 있어서,  
상기 폴리락타이드는 100,000 내지 1,000,000의 중량 평균 분자량을 갖는 것인 수지 조성물.

5

**【청구항 9】**

제1항에 있어서,  
상기 폴리알킬(메트)아크릴레이트의 단량체는 (메트)아크릴산과 탄소수 1-20의 알킬기의 에스테르인 수지 조성물.

10

**【청구항 10】**

제1항에 있어서,  
상기 수지 조성물은 안료, 염료, 카본블랙, 산화티탄, 활석, 탄산칼슘, 클레이, 분산제, 윤활제, 가소제, 난연제, 산화방지제, 대전 방지제, 광안정제, 자외선 흡수제, 및 결정화 촉진제로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제를 더욱 포함하는 수지 조성물.

15

**【청구항 11】**

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 수지 조성물로 제조되는 성형품.

20

**【청구항 12】**

제 1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 수지 조성물로 제조되는 필름을 포함하는 필름 적층체.

25

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/002613

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 69/00(2006.01)i, C08L 67/04(2006.01)i, C08L 33/04(2006.01)i, C08J 5/00(2006.01)i

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L 69/00; C08L 101/16; C08L 67/02; C08L 67/08; C08L 33/10; C08L 67/04; C08L 33/04; C08J 5/00

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: polyalkylenecarbonate, polylactide, polyalkyl(meth)acrylate, moldings, film laminate, inflatable, transparency

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2011-0081235 A (BASF SE) 13 July 2011 See paragraphs [0011], [0071], [0089], [0173] and [0179]; claims 1 and 14; and table 1.	1-12
A	KR 10-2002-0053820 A (MITSUI CHEMICALS, INC. et al.) 05 July 2002 See claims 1-3.	1-12
A	JP 2007-231149 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD) 13 September 2007 See paragraph [0011]; and claim 1.	1-12
A	KR 10-2010-0071718 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 29 June 2010 See paragraphs [0064]-[0069] and [0085]; and claims 1, 4 and 9.	1-12
A	KR 10-2009-0114479 A (FUJITSU LIMITED) 03 November 2009 See claims 1, 2 and 4.	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

"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

"I" 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

03 JULY 2014 (03.07.2014)

Date of mailing of the international search report

03 JULY 2014 (03.07.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

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

International application No.

**PCT/KR2014/002613**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date		
KR 10-2011-0081235 A	13/07/2011	AU 2009-295910 A1	01/04/2010		
		AU 2009-295999 A1	01/04/2010		
		CN 102164983 A	24/08/2011		
		CN 102165013 A	24/08/2011		
		CN 102165013 B	24/04/2013		
		EP 2331634 A1	15/06/2011		
		EP 2350162 A1	03/08/2011		
		JP 2012-504166 A	16/02/2012		
		JP 2012-504167 A	16/02/2012		
		KR 10-2011-0076977 A	06/07/2011		
		US 2011-0178196 A1	21/07/2011		
		US 2011-0313075 A1	22/12/2011		
		US 2013-0214455 A1	22/08/2013		
		WO 2010-034689 A1	01/04/2010		
		WO 2010-034711 A1	01/04/2010		
		KR 10-2002-0053820 A	05/07/2002	CN 101386130 A0	18/12/2002
				EP 1264860 A1	11/12/2002
				EP 1264860 B1	09/02/2011
				JP 2002-114899 A	16/04/2002
JP 3455964 B2	14/10/2003				
US 2003-0013821 A1	16/01/2003				
US 6710135 B2	23/03/2004				
WO 02-012395 A1	14/02/2002				
JP 2007-231149 A	13/09/2007	NONE			
KR 10-2010-0071718 A	29/06/2010	CN 101798450 A	11/08/2010		
		EP 2199342 A2	23/06/2010		
		EP 2199342 A3	18/01/2012		
		KR 10-1277718 B1	24/06/2013		
		US 2010-0160559 A1	24/06/2010		
KR 10-2009-0114479 A	03/11/2009	CN 101142282 A	12/03/2008		
		CN 101142282 B	02/10/2013		
		JP 4616334 B2	19/01/2011		
		KR 10-1075653 B1	21/10/2011		
		KR 10-2007-0103045 A	22/10/2007		
		US 2008-0071038 A1	20/03/2008		
		US 7897700 B2	01/03/2011		
		US 7989559 B2	02/08/2011		
		WO 2006-097979 A1	21/09/2006		

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**  
C08L 69/00(2006.01)i, C08L 67/04(2006.01)i, C08L 33/04(2006.01)i, C08J 5/00(2006.01)i

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08L 69/00; C08L 101/16; C08L 67/02; C08L 67/08; C08L 33/10; C08L 67/04; C08L 33/04; C08J 5/00

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: 폴리알킬렌카보네이트, 폴리락타이드, 폴리알킬(메트)아크릴레이트, 성형  
폼, 필름 적층제, 공기부품성, 투명성

**C. 관련 문헌**

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2011-0081235 A (바스프 에스이) 2011.07.13 단락 [0011], [0071], [0089], [0173] 및 [0179]; 청구항 1 및 14; 및 표1 참조.	1-12
A	KR 10-2002-0053820 A (미쯔이카카쿠 가부시기가이샤 외 1명) 2002.07.05 청구항 1-3 참조.	1-12
A	JP 2007-231149 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD) 2007.09.13 단락 [0011]; 및 청구항 1 참조.	1-12
A	KR 10-2010-0071718 A (제일모직주식회사) 2010.06.29 단락[0064]-[0069] 및 [0085]; 및 청구항 1, 4 및 9 참조.	1-12
A	KR 10-2009-0114479 A (후지쯔 가부시기가이샤) 2009.11.03 청구항 1, 2 및 4 참조.	1-12

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 특허문헌

“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  
2014년 07월 03일 (03.07.2014)

국제조사보고서 발송일  
2014년 07월 03일 (03.07.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소  
대한민국 특허청  
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,  
4동 (둔산동, 정부대전청사)  
팩스 번호 +82-42-472-7140



심사관  
오응기  
전화번호 +82-42-481-8744



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일		
KR 10-2011-0081235 A	2011/07/13	AU 2009-295910 A1	2010/04/01		
		AU 2009-295999 A1	2010/04/01		
		CN 102164983 A	2011/08/24		
		CN 102165013 A	2011/08/24		
		CN 102165013 B	2013/04/24		
		EP 2331634 A1	2011/06/15		
		EP 2350162 A1	2011/08/03		
		JP 2012-504166 A	2012/02/16		
		JP 2012-504167 A	2012/02/16		
		KR 10-2011-0076977 A	2011/07/06		
		US 2011-0178196 A1	2011/07/21		
		US 2011-0313075 A1	2011/12/22		
		US 2013-0214455 A1	2013/08/22		
		WO 2010-034689 A1	2010/04/01		
		WO 2010-034711 A1	2010/04/01		
		KR 10-2002-0053820 A	2002/07/05	CN 101386130 A0	2002/12/18
				EP 1264860 A1	2002/12/11
EP 1264860 B1	2011/02/09				
JP 2002-114899 A	2002/04/16				
JP 3455964 B2	2003/10/14				
US 2003-0013821 A1	2003/01/16				
US 6710135 B2	2004/03/23				
WO 02-012395 A1	2002/02/14				
JP 2007-231149 A	2007/09/13	없음			
KR 10-2010-0071718 A	2010/06/29	CN 101798450 A	2010/08/11		
		EP 2199342 A2	2010/06/23		
		EP 2199342 A3	2012/01/18		
		KR 10-1277718 B1	2013/06/24		
		US 2010-0160559 A1	2010/06/24		
KR 10-2009-0114479 A	2009/11/03	CN 101142282 A	2008/03/12		
		CN 101142282 B	2013/10/02		
		JP 4616334 B2	2011/01/19		
		KR 10-1075653 B1	2011/10/21		
		KR 10-2007-0103045 A	2007/10/22		
		US 2008-0071038 A1	2008/03/20		
		US 7897700 B2	2011/03/01		
		US 7989559 B2	2011/08/02		
		WO 2006-097979 A1	2006/09/21		