



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0031011
 (43) 공개일자 2014년03월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 63/78 (2006.01) *C08G 63/16* (2006.01)
C08G 63/199 (2006.01) *C08L 67/02* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0097878
 (22) 출원일자 2012년09월04일
 심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성정밀화학 주식회사
 울산광역시 남구 여천로217번길 19 (여천동)
에스엔폴 주식회사
 강원도 원주시 문막읍 문막공단길 216
 (72) 발명자
강경돈
 대전 유성구 은구비남로 56, 901동 905호 (노은동, 열매마을9단지)
윤기철
 충남 천안시 동남구 서부대로 257-8, 101동 703호 (신방동, 신방동대주피오레)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **생분해성 지방족 폴리에스테르의 연속 제조방법**

(57) 요약

지방족 디하이드록시 화합물 및 지방족 디카르복실산을 포함하는 혼합물의 에스테르 반응을 185°C 이하에서 연속적으로 실시하여 에스테르를 얻는 단계; 상기 에스테르의 1차 중축합 반응을 연속적으로 실시하여 예비 중합체를 얻는 단계; 및 상기 예비 중합체의 중축합 반응을 연속적으로 실시하는 단계를 포함하여 생분해성 지방족 폴리에스테르를 얻는 생분해성 지방족 폴리에스테르의 연속 제조방법이 제공된다. 상술한 제조방법에 따르면, 출발물질인 지방족 디하이드록시 화합물의 사용량이 감소되어 생분해성 지방족 폴리에스테르의 제조단가가 줄어든다.

(72) 발명자

김상엽

경기 고양시 덕양구 소원로 157, 617동 1003호 (행신동, 소만마을6단지아파트)

염정

서울 강남구 압구정로 151, 115동 1307호 (압구정동, 현대아파트)

김부성

서울 성북구 동소문로34길 24, 107동 208호 (돈암동, 삼성아파트)

변길석

경기 용인시 수지구 상현로 30-10, 225동 2004호 (상현동, 성원3차상떼빌아파트)

김세훈

강원 원주시 문막읍 문막공단길 216,

박성배

인천 계양구 효서로 324, 101동 706호 (작전동, 풀림아이원아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

지방족 디하이드록시 화합물 및 지방족 디카르복실산을 포함하는 혼합물의 에스테르 반응을 185℃ 이하에서 연속적으로 실시하여 에스테르를 얻는 단계;

상기 에스테르의 1차 중축합 반응을 연속적으로 실시하여 예비 중합체를 얻는 단계; 및

상기 예비 중합체의 중축합 반응을 연속적으로 실시하는 단계를 포함하여 생분해성 지방족 폴리에스테르를 얻는 생분해성 지방족 폴리에스테르의 연속 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 에스테르 반응이 온도 160 내지 185 ℃, 반응물의 체류시간 3 내지 8시간 조건에서 실시되는 생분해성 지방족 폴리에스테르의 연속 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 지방족 디하이드록시 화합물의 사용량은 지방족 디카르복실산 1몰을 기준으로 하여 1.1 내지 1.5몰인 생분해성 지방족 폴리에스테르의 연속 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 예비 중합체의 중축합 반응을 연속적으로 실시하는 단계가,

상기 예비 중합체의 2차 중축합 반응을 연속적으로 실시하는 단계; 및

상기 단계로부터 얻은 반응 생성물의 3차 중축합 반응을 연속적으로 실시하는 단계를 포함하는 생분해성 지방족 폴리에스테르의 연속 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 2차 중축합 반응이,

온도 220 내지 250℃, 진공도 2 내지 7 torr, 반응물의 체류시간 1 내지 4시간 조건에서 실시되는 생분해성 지방족 폴리에스테르의 연속 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 3차 중축합 반응이 온도 220 내지 250℃, 진공도 0.5 내지 2 torr, 반응물의 체류시간 1 내지 3시간 조건에서 실시되는 생분해성 지방족 폴리에스테르의 연속 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 1차 중축합 반응이 온도 220 내지 250℃, 진공도 10 내지 50 torr, 반응물의 체류시간 1 내지 3시간 조건에서 실시되는 생분해성 지방족 폴리에스테르의 연속 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 지방족 디하이드록시 화합물 및 지방족 디카르복실산을 포함하는 혼합물에 촉매, 열안정제, 분지제, 색안

정제 및 색조절제 중에서 선택된 하나 이상이 더 부가되는 생분해성 지방족 폴리에스테르의 연속 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 지방족 디하이드록시 화합물이 에탄디올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판 디올, 1,2-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 2,4-디메틸-2-에틸-1,3-헥산디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 2-에틸-2-부틸-1,3-프로판디올, 2-에틸-2-이소부틸-1,3-프로판 디올, 2,2,4-트리메틸-1,6-헥산디올 또는 그 혼합물이고,

상기 지방족 디카르복실산이 말론산, 숙신산, 글루타르산, 2-메틸글루타르산, 3-메틸글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 운테칸디산, 도데칸디산, 브라실산, 테트라데칸디산, 푸마르산, 2,2-디메틸글루타르산, 수베르산, 말레산, 이타콘산, 말레산, 2,5-노르보르난디카르복실산 또는 그 혼합물인 생분해성 지방족 폴리에스테르의 연속 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 생분해성 지방족 폴리에스테르의 연속 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 지방족 디카르복실산 및 지방족 디하이드록시 화합물을 이용한 생분해성 지방족 폴리에스테르를 연속적으로 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종래의 비분해성 플라스틱인 나일론, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등이 환경 오염의 주 원인으로 인식되면서 생분해성 폴리에스테르는 환경 보호 등의 관점에서 주목 받고 있는 재료이다. 이러한 생분해성 폴리에스테르는 회분식 제조방법 또는 연속적인 제조방법에 의하여 제조 가능하다.

[0003] 회분식 제조방법에 의하면, 목적하는 폴리에스테르의 고유점도 및 분자량에 도달하기 위해 고온에서 비교적 긴 체류시간이 필요할 뿐만 아니라, 반응기 내부에서도 부분적으로 불균일한 반응이 발생할 수 있으며, 반응 종결 후 토출시에도 초반, 중반, 후반부의 물성이 달라질 수 있다. 이와 같이 생분해성 폴리에스테르가 고온에서 장시간 체류하면 상기 생분해성 폴리에스테르의 열에 의한 가수분해가 초래되어 기계적 강도 및 내가수분해 특성에 영향을 줄 수 있고, 부분적으로 불균일한 반응 및 토출 시간에 따른 품질 편차가 발생할 수 있다.

[0004] 한편, 생분해성 폴리에스테르의 연속적인 제조방법에 따르면, 상술한 회분식 제조방법을 이용하는 경우 발생되는 생분해 폴리에스테르의 열에 의한 가수분해를 억제할 수 있고 대량생산이 가능하며 균일한 품질의 제품을 연속적으로 얻을 수 있다는 이점이 있다.

[0005] 생분해성 폴리에스테르 제조시 지방족 디하이드록시 화합물로서 1,4-부탄디올과 같은 디올을 사용하는 것이 일반적이다.

[0006] 그런데 1,4-부탄디올은 반응 중 테트라하이드로퓨란으로 변환되어 제조장치의 진공라인에 트러블이 빈번하게 발생될 뿐만 아니라 1,4-부탄디올을 과량으로 사용해야 하므로 개선의 여지가 많다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 생분해성 지방족 폴리에스테르의 연속 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 한 측면에 따라 지방족 디하이드록시 화합물 및 지방족 디카르복실산을 포함하는 혼합물의 에스테르 반응을 185℃ 이하에서 연속적으로 실시하여 에스테르를 얻는 단계;

[0009] 상기 에스테르의 1차 중축합 반응을 연속적으로 실시하여 예비 중합체를 얻는 단계; 및

[0010] 상기 예비 중합체의 중축합 반응을 연속적으로 실시하는 단계를 포함하여 생분해성 지방족 폴리에스테르를 얻는 생분해성 지방족 폴리에스테르의 연속 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

[0011] 본 발명의 생분해성 지방족 폴리에스테르의 연속 제조방법을 이용하면, 출발물질인 지방족 디하이드록시 화합물로부터 발생된 부산물 양이 줄어 지방족 디하이드록시 화합물의 사용량이 감소된다. 따라서 생분해성 지방족 폴리에스테르의 제조단가가 줄어든다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 지방족 디하이드록시 화합물 및 지방족 디카르복실산을 포함하는 혼합물의 에스테르 반응을 185℃ 이하에서 연속적으로 실시하여 에스테르를 얻는 단계, 상기 에스테르의 1차 중축합 반응을 연속적으로 실시하여 예비 중합체를 얻는 단계 및 상기 예비 중합체의 중축합 반응을 연속적으로 실시하는 단계를 포함하여 생분해성 지방족 폴리에스테르를 얻는 생분해성 지방족 폴리에스테르의 연속 제조방법이 제공된다.

[0013] 상술한 바와 같이, 지방족 디하이드록시 화합물과 지방족 디카르복실산의 에스테르 반응이 185℃ 이하에서 실시되어 출발물질인 1,4-부탄디올과 같은 지방족 디하이드록시 화합물이 테트라하이드로퓨란 (THF)으로 변환되는 부반응이 효과적으로 억제된다.

[0014] 1,4-부탄디올은 산 조건에서 약 190℃ 이상에서 THF 변환이 강하게 일어난다. 상기 에스테르 반응의 반응온도를 185℃ 이하로 조절하여 1,4-부탄디올이 THF로 변환되는 것을 최대한 억제하여 최소화시킨다. 따라서 생분해성 지방족 폴리에스테르 제조에 필요한 1,4-부탄디올의 사용량이 종래의 경우와 비교하여 현저하게 감소된다. 또한 THF와 같은 부반응 물질의 발생이 억제되므로 환경 보호 측면에서 바람직할 뿐만 아니라, 상기 부반응 물질로 인한 진공라인의 트러블 발생이 줄어들어 작업성이 개선된다.

[0015] 상기 에스테르 반응 온도는 예를 들어 160 내지 185℃, 구체적으로 약 160℃, 175℃ 또는 185℃이다.

[0016] 상기 지방족 디하이드록시 화합물로는, 탄소수 2 내지 30의 알칸 디올로서, 구체적으로 에탄디올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 2,4-디메틸-2-에틸-1,3-헥산디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 2-에틸-2-부틸-1,3-프로판디올, 2-에틸-2-이소부틸-1,3-프로판디올, 2,2,4-트리메틸-1,6-헥산디올 또는 그 혼합물을 들 수 있다.

[0017] 상기 지방족 디카르복실산은 탄소수 2 내지 30, 바람직하게는 4 내지 14개의 지방족 산 및 그 유도체이며, 이들은 선형이거나 또는 분지형일 수 있다.

[0018] 상기 지방족 디카르복실산으로는 탄소수 7 내지 30개의 지방족 디카르복실산을 사용할 수 있다.

[0019] 상기 지방족 디카르복실산의 구체적인 예로서 말론산, 숙신산, 글루타르산, 2-메틸글루타르산, 3-메틸글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 운테칸디산, 도데칸디산, 브라실산, 테트라데칸디산, 푸마르산, 2,2-디메틸글루타르산, 수베르산, 말레산, 이타콘산, 말레산, 2,5-노르보르난디카르복실산 또는 그 혼합물을 사용한다.

[0020] 상기 지방족 디하이드록시 화합물 및 지방족 디카르복실산은 각각 상술한 2종 이상의 상이한 화합물을 함께 사용할 수 있다. 이와 같이 2종 이상의 화합물을 함께 사용하면 최종적으로 얻은 생분해성 지방족 폴리에스테르는 2종 이상의 상이한 반복단위를 갖는 공중합체를 얻을 수 있다.

[0021] 상기 공중합체는 교호 공중합체 (alternating copolymer), 랜덤 공중합체 (random copolymer) 또는 블록 공중합체 (random copolymer)일 수 있다.

[0022] 상기 에스테르 반응에서 지방족 디하이드록시 화합물의 사용량은 지방족 디카르복실산 1몰을 기준으로 하여 1.1 내지 1.5몰이다. 이와 같이 지방족 디하이드록시 화합물의 사용량은 카르복실산 1몰 대비 지방족 디하이드록시 화합물의 함량이 2몰 이상인 종래의 경우와 비교하여 소량을 사용하고서도 에스테르의 제조 수율이 매우 우수하다.

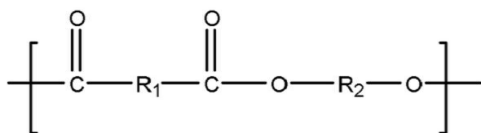
[0023] 본 발명에서 용어 “에스테르 반응”은 지방족 디하이드록시 화합물과 지방족 디카르복실산의 에스테르 반응 이외에 트랜스 에스테르 반응을 포함하는 의미로 사용된다.

[0024] 지방족 디하이드록시 화합물 및 지방족 디카르복실산을 포함하는 혼합물에는 촉매, 열안정제, 분지제, 색안정제

및 색조절제 중에서 선택된 하나 이상을 더 포함할 수 있다.

- [0025] 상기 촉매로는 리튬, 마그네슘, 칼슘, 바륨, 세륨, 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 망간, 철, 코발트, 이리듐, 니켈, 아연 및 주석 중에서 선택된 하나 이상의 금속 함유 화합물을 들 수 있다.
- [0026] 상기 금속 함유 화합물은 예를 들어 금속 유기산염, 금속 알콕사이드, 금속 착체, 금속 산화물, 금속 수산화물, 금속 탄산염, 금속 인산염, 금속 황산염, 금속 질산염 또는 금속 염화물을 들 수 있다.
- [0027] 상기 촉매는 예를 들어 테트라-n-부틸 티타네이트 또는 테트라-n-이소프로필 티타네이트이다. 이러한 촉매를 사용하면 185°C 이하의 온도에서도 에스테르 제조 수율이 우수하다.
- [0028] 상기 촉매는 디카르복실산 1몰에 대하여 0.00001 내지 0.2몰을 사용한다. 촉매의 사용량이 상기 범위일 때 에스테르 반응 생성물의 제조 수율이 우수하다.
- [0029] 촉매의 사용량이 0.00001몰 미만일 경우, 에스테르 반응시간이 느려지고, 0.2 몰을 초과할 경우 중축합 말기에 해중합 속도를 가속화시켜 원하는 중합도를 얻을 수 없고, 인장/인열강도가 저하되거나 색도가 저하될 수 있다.
- [0030] 상기 열안정제로는 트리페닐 포스페이트 등을 사용한다. 상기 열안정제의 사용량은 통상적인 수준으로서 지방족 디카르복실산 1몰을 기준으로 하여 0.00001 내지 0.2몰을 사용한다.
- [0031] 상기 분지제로는 카르복실기, 수산화기 및 아민기 중에서 선택된 3개 이상의 에스테르 형성가능 기 (group)를 갖는 화합물을 사용한다. 구체적인 예로서 트리멜리트산, 시트르산, 말산 (maleic acid), 글리세롤, 당당류, 이당류, 텍스트린 또는 당류 환원체가 있다.
- [0032] 이와 같이 분지제를 이용하면 고분자량의 생분해성 폴리에스테르 공중합체를 쉽게 만들 수 있지만, 분자량 분포가 넓어져서 인장/인열 강도가 저하될 수 있다. 따라서 그 사용량을 적절하게 제어하는 것이 바람직하다.
- [0033] 상기 분지제의 사용량은 지방족 디카르복실산 1몰을 기준으로 하여 0.00001 내지 0.2몰이다. 이와 같은 범위로 분지제를 사용하면 인장강도 및 인열강도가 우수한 고분자량의 생분해성 지방족 폴리에스테르를 얻을 수 있다.
- [0034] 상기 색조절제는 생분해성 지방족 폴리에스테르의 색도를 조절하기 위한 첨가제로서, 비제한적인 예로서, 코발트 아세테이트 등을 사용한다. 이 색조절제는 지방족 디하이드록시 화합물 및 지방족 디카르복실산을 포함하는 혼합물에 부가하는 것도 가능하지만 후술하는 중축합 단계에서도 부가할 수 있다.
- [0035] 상기 색안정제로는 인산, 아인산, 아인산트리페닐, 트리페닐포스페이트, 트리메틸포스페이트, 차아인산나트륨, 또는 아인산나트륨을 사용할 수 있다.
- [0036] 여기에서 색안정제의 함량은 지방족 디카르복실산 1몰을 기준으로 하여 0.00001 내지 0.2몰을 사용한다.
- [0037] 상기 예비 중합체를 연속적으로 중축합하는 단계는 다단계로 이루어지며, 예를 들어, 예비 중합체의 2차 중축합 반응을 연속적으로 실시하는 단계와 상기 단계로부터 얻은 반응 생성물의 3차 중축합 반응을 연속적으로 실시하는 단계로 이루어질 수 있다.
- [0038] 본 발명의 생분해성 지방족 폴리에스테르는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함한다.

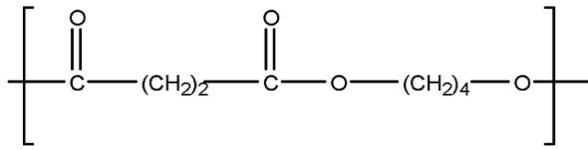
[0039] [화학식 1]



- [0040]
- [0041] 상기 화학식 1중, R₁ 및 R₂는 각각 2가의 C1-C30의 지방족 탄화수소기이다.
- [0042] 상기 생분해성 지방족 폴리에스테르의 중량 평균 분자량은 100,000 내지 300,000, 예를 들어 160,000 내지 280,000이다.
- [0043] 상기 화학식 1에서 지방족 탄화수소의 예로서 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기, 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬렌기 또는 탄소수 4 내지 30의 시클로헥테로알킬렌기를 들 수 있다.
- [0044] 상기 화학식 1에서 R₁ 및 R₂의 예로는 에틸렌, 프로필렌 또는 부틸렌이 있다.

[0045] 상기 생분해성 지방족 폴리에스테르의 예로는 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 갖는 화합물인 폴리(1,4-부틸렌 숙신네이트)가 있다.

[0046] [화학식 2]



[0047]

[0048] 본 발명의 일구현예에 따른 생분해성 지방족 폴리에스테르의 제조방법을 보다 상세하게 살펴보기로 한다.

[0049] 먼저 제1 슬러리 탱크에서 지방족 디하이드록시 화합물과 지방족 디카르복실산을 교반하면서 이를 50 내지 70℃에서 혼합하여 슬러리를 준비한다. 이 슬러리를 제2슬러리 탱크에 연속적으로 흘려 보내 준다.

[0050] 상기 슬러리에는 촉매가 부가될 수 있다.

[0051] 상기 제2슬러리 탱크의 내부 온도를 70 내지 80℃ 범위로 유지한다.

[0052] [연속식 에스테르 반응]

[0053] 상기 제2슬러리 탱크의 슬러리를 에스테르 반응기로 연속적으로 투입하면서 지방족 디하이드록시 화합물과 지방족 디카르복실산의 에스테르 반응을 185℃ 이하, 예를 들어 160 내지 185℃, 반응물의 체류시간 3 내지 8시간 조건에서 실시한다. 이때 에스테르 반응기로 투입되는 슬러리의 유속은 반응기내 반응물의 체류시간을 조절하기 위한 것으로 반응기 크기에 따라 조절될 수 있으며, 특정 범위로 한정되지 않는다. 상기 유속은 예를 들어 상기 1차 에스테르 반응기의 용량이 약 0.49m³일 때 약 20 내지 40 kg/h이다.

[0054] 상기 에스테르 반응기에서의 압력은 상압 범위로 조절되며, 본 발명에서 본 발명에서 상압은 760±10 torr 범위를 나타낸다.

[0055] 상기 에스테르 반응시 반응 혼합물에는 촉매, 열안정제, 분지제, 색안정제 및 색조절제 중에서 선택된 하나 이상을 더 부가할 수 있다.

[0056] 반응 혼합물의 체류시간이 3 내지 8시간이 되도록 레벨 (반응기내 충전량) 및 유속을 조절한다.

[0057] 상기 에스테르 반응의 부생수는 콘덴서를 통하여 제거한다.

[0058] 상기 에스테르 반응으로 얻어진 에스테르의 산가는 50-80 mg KOH/g 이다.

[0059] 상기 에스테르 반응용 반응기로서, 상기 분자량 및 그에 대응하는 점도, 용융 지수 등의 유동 특성을 갖는 에스테르 올리고머를 제조하는 데 적합한 반응기가 사용된다. 이러한 반응기는 본 발명이 속하는 폴리에스테르 중합체 합성 분야에서는 널리 알려져 있다. 예를 들어, 피치드 패들 (pitched paddle) 임펠러 (Hado, 한국)를 부착한 교반기가 설치된 수직형 반응기를 사용할 수 있다. 상기 반응기는 복류와 축류의 합성류를 형성하여 교반 효과가 높은 이상적인 플로우 패턴을 만들 수 있다 (<http://www.hado.co.kr/default1.html>).

[0060] [1차 중축합 반응]

[0061] 상기 에스테르 반응에서 에스테르 반응이 완결된 반응 결과물을 1차 중축합 반응기로 연속적으로 투입하면서 1차 중축합 반응을 실시하여 예비 중합체를 얻는다. 이 때 반응온도는 220 내지 250℃, 진공도는 10 내지 50 torr이다.

[0062] 상기 반응기에서의 반응물의 체류시간이 1 내지 3시간이 되도록 레벨 (반응기내 충전량) 및 유량을 조절한다.

[0063] 상기 1차 중축합 반응 생성물의 산가는 3~8 mg KOH/g이고 중량 평균 분자량은 6,000~10,000이다.

[0064] 상기 1차 중축합 반응용 반응기로서, 상기 분자량 및 그에 대응하는 점도 특성을 갖는 예비 중합체를 제조하는 데 적합한 반응기가 사용된다. 이러한 반응기는 본 발명이 속하는 폴리에스테르 중합체 합성 분야에서는 널리 알려져 있다. 예를 들어, 앵커 타입 (anchor type) 교반기가 설치된 히타치 플랜트 테크날로지 (Hitachi Plant Technology)의 수직형 반응기를 사용할 수 있다. 유속은 예를 들어 상기 1차 중축합 반응기의 용량이 약 0.4m³일 때 20 내지 40kg/h 범위로 조절될 수 있다.

- [0065] [2차 중축합 반응]
- [0066] 상기 1차 중축합 반응에 따라 얻은 예비 중합체를 2차 중축합 반응기로 연속적으로 투입하면서 2차 중축합 반응을 220 내지 250℃에서 실시한다. 이 때 유속은, 진공도는 2~7 torr이고, 반응물의 체류시간이 1 내지 4시간이 되도록 레벨 (반응기내 충전량) 및 유량을 조절한다.
- [0067] 상기 2차 중축합 반응에 따라 얻어진 반응 생성물의 산가는 5~8mg KOH/g이고 중량 평균 분자량은 50,000~140,000이다.
- [0068] 상기 2차 중축합 반응용 반응기로서, 상기 분자량 및 그에 대응하는 점도, 용융 지수 등의 유동 특성을 갖는 예비 중합체를 제조하는 데 적합한 반응기가 사용된다. 이러한 반응기는 본 발명이 속하는 폴리에스테르 중합체 합성 분야에서는 널리 알려져 있다. 예를 들어, 단일 교반기가 수평으로 배열되어 있는 히타치 플랜트 테크놀로지 (Hitachi Plant Technology)의 횡형 반응기를 사용할 수 있다. 이 때, 유속은, 예를 들어, 상기 2차 중축합 반응기의 용량이 약 0.24m³일 때 20 내지 40kg/h로, 교반기 회전수는 1.5 내지 8 rpm 범위에서 운전될 수 있다.
- [0069] [3차 중축합 반응]
- [0070] 상기 2차 중축합 반응에 따라 얻은 생성물을 3차 중축합 반응기로 연속적으로 투입하면서 3차 중축합 반응을 220 내지 250℃에서 실시한다. 이 때 진공도는 0.5 내지 2 torr 이다.
- [0071] 3차 중축합 반응기에서의 반응 혼합물의 체류시간이 1 내지 3시간이 되도록 레벨 (반응기내 충전량) 및 유량을 조절한다.
- [0072] 반응이 완료된 최종 중합체는 냉각수조 (cooling water bath)를 통과하면서 냉각하여 고화하고 커터를 이용하여 커팅을 실시하여 원하는 형상으로 만들고, 이를 건조하고 사일로 (silo)에 옮기고 충전하는 것에 따라 목적하는 생분해성 지방족 폴리에스테르를 얻을 수 있다.
- [0073] 상기 생분해성 지방족 폴리에스테르의 산가는 1.5~8mg KOH/g이고 중량평균 분자량은 150,000 내지 300,000, 예를 들어 160,000~280,000이다.
- [0074] 상기 3차 중축합 반응용 반응기로서, 상기 분자량 및 그에 대응하는 점도, 용융 지수 등의 유동 특성을 갖는 예비 중합체를 제조하는 데 적합한 반응기가 사용된다. 이러한 반응기는 본 발명이 속하는 폴리에스테르 중합체 합성 분야에서는 널리 알려져 있다. 예를 들어, 2개의 교반기가 수평으로 배열되어 있는 히타치 플랜트 테크놀로지 (Hitachi Plant Technology)의 횡형 반응기를 사용할 수 있다. 구체적으로, 히타치 플랜트 테크놀로지 (Hitachi Plant Technology)의 3차 횡형 중축합 반응기는 횡형 반응기 내부에 2개의 스펙타클 형상의 블레이드 (spectacle-shaped blade)가 수평으로 평행하게 배열되어 있다. 이 때 각 회전축과 연결되어 있는 블레이드는 상호 다른 회전축의 블레이드 사이를 통과하면서 고점도 반응물의 표면적을 넓게 하여 반응을 효율적으로 유도한다 (http://www.hitachi-pt.com/products/ip/element_technology/simulation.html). 이때, 유속은, 예를 들어, 상기 3차 중축합 횡형 반응기의 용량이 약 0.192m³일 때 20 내지 40kg/h로, 교반기 회전수는 5 내지 8 rpm 범위에서 운전될 수 있다.
- [0075] 상술한 1차, 2차 및 3차 중축합 반응시 각각의 반응기에 색안정화제, 색조절제 및 열안정제 중에서 선택된 하나 이상을 더 부가할 수 있다.
- [0076] 상기 색안정제로는 인산, 아인산, 아인산트리페닐, 트리페닐 포스페이트, 차아인산나트륨, 아인산나트륨 등을 사용할 수 있다.
- [0077] 본 발명에 따른 생분해성 지방족 폴리에스테르는 필름, 시트, 섬유 또는 그 밖의 성형품 재료로서 유용하다.
- [0078] 이하, 하기 실시예를 들어 설명하기로 하되, 하기 실시예로만 한정되는 것을 의미하는 것은 아니다.
- [0079] 시험 방법
- [0080] 먼저 하기 실시예 1에서 각 단계에서 얻은 반응 생성물의 산가 및 중량 평균 분자량은 하기 방법에 따라 평가한 것이다.
- [0081] (1) 산가
- [0082] DIN EN 12634에 따라 산가를 측정하며, 용매로서 N, N-디메틸술폰사이드 10

- [0083] 부피부, 프로판-2-올 8 부피부 및 톨루엔 7 부피부의 혼합물을 사용하였다.
- [0084] 시료를 50℃로 가열하고 회로에는 단일 로드(single-rod) 전극을 사용하고 염화칼륨을 채운다. 이 때 사용된 표준 용액은 수산화테트라메틸암모늄이다.
- [0085] (2) 중량 평균 분자량
- [0086] 겔 투과 크로마토그래피 (GPC, Agilent HP 1100)로 측정하며, 표준물로서 폴리스티렌을 사용한다. 컬럼은 PLgel (5um) Mixed-D (Phenomenex)와 PLgel (10um) Mixed-B를 연속적으로 연결하여 측정하였고, 측정조건은 컬럼 및 검출기 온도를 35℃로 하여 유속 1ml/min의 속도로 측정하였다.
- [0087] 실시예 1: 생분해성 폴리(1,4-부틸렌 숙신네이트)(Poly(1,4-butylene succinate): PBS)의 제조
- [0088] [제1 슬러리 탱크]
- [0089] 제1슬러리 탱크에 1.15:1.0 몰비의 1,4-부탄디올과 숙신산을 부가하고 이를 60℃에서 교반하면서 혼합하여 슬러리를 준비하였다. 제1슬러리 탱크에서 제조된 슬러리는 제2슬러리 탱크로 연속적으로 흘러주었다. 제2슬러리 탱크는 1차 에스테르 반응기에 슬러리를 안정된 속도로 제공함으로써 연속성을 부여하기 위한 것으로 그 내부 온도를 약 75℃로 유지하였다.
- [0090] [에스테르 반응]
- [0091] 제2슬러리 탱크의 슬러리를 에스테르 반응기 (반응기의 용량은 약 0.49m³임)로 연속적으로 투입하면서 1,4-부탄디올과 숙신산을 반응시켰다. 이 때 유속은 33.8kg/h, 반응온도는 175℃, 압력은 상압 조건이었다.
- [0092] 상기 에스테르 반응용 반응기로서, (주) 하도의 피치드 패들 타입 (pitched paddle type)의 교반기가 설치된 수직형 반응기를 사용하였다 (<http://www.hado.co.kr/default1.html> 참조).
- [0093] 상기 에스테르 반응기의 반응 혼합물에는 트리페닐 포스페이트, 테트라-n-부틸 티타네이트 및 코발트 아세테이트를 첨가하였다.
- [0094] 테트라-n-부틸 티타네이트 및 트리페닐 포스페이트는 각각 1,4-부탄디올에 10중량% 농도가 되도록 미리 혼합한 후, 이를 연속적으로 투입하였다.
- [0095] 상기 트리페닐 포스페이트의 함량은 숙신산 1몰당 0.1g (3.06×10^{-4} mol)이고 테트라-n-부틸 티타네이트의 함량은 숙신산 1몰당 0.3g (8.815×10^{-4} mol)이 되도록 유속을 조절하였다.
- [0096] 상기 코발트 아세테이트의 함량은 숙신산 1몰당 0.1g (5.65×10^{-4})을 부가하였다.
- [0097] 상기 에스테르 반응의 부생수는 콘덴서를 통하여 제거하였다.
- [0098] 반응 혼합물의 체류시간이 6시간이 되도록 레벨 (반응기내 충전량) 및 유량을 조절하였다.
- [0099] 상기 반응으로 얻어진 에스테르의 산가는 70mg KOH/g이다.
- [0100] [1차 중축합 반응]
- [0101] 1차 에스테르 반응기에서 에스테르 반응이 완료된 반응 생성물을 1차 중축합 반응기로 연속적으로 투입하면서 예비중합 반응을 실시하였다. 이 때 유속은 26kg/h, 반응온도는 240℃, 진공도는 25 torr이었다.
- [0102] 상기 1차 중축합 반응기로는 앵커 타입 (anchor type) 교반기가 설치된 히타치 플랜트 테크날로지 (Hitachi Plant Technology)의 수직형 반응기를 사용하였다
- [0103] 1차 중축합 반응기 (1차 중축합 반응기의 용량은 약 0.4m³임)에서의 반응물의 체류시간이 1.5 시간이 되도록 레벨 (반응기내 충전량)을 조절하였다.
- [0104] 상기 반응 생성물의 산가는 7mg KOH/g이고 중량 평균 분자량은 8,000이었다.
- [0105] [2차 중축합 반응]
- [0106] 1차 중축합 반응기에서 반응하여 얻은 예비 중합체를 2차 중축합 반응기 (2차 중축합 반응기의 용량은 약 0.24m³임)로 연속적으로 투입하면서 2차 중축합 반응을 실시하였다. 이 때 유속은 26kg/h, 반응온도는 240℃,

진공도는 5 torr이고 반응물의 체류시간이 3시간이 되도록 레벨 (반응기내 충전량) 및 유량을 조절하였다.

- [0107] 상기 2차 중축합 반응기로서, 단일 교반기가 수평으로 배열되어 있는 히타치 플랜트 테크날로지 (Hitachi Plant Technology)의 횡형 반응기를 사용하였다.
- [0108] 2차 중축합 반응 생성물의 산가는 5 mg KOH/g이고 중량 평균 분자량은 100,000이었다.
- [0109] [3차 중축합 반응]
- [0110] 2차 중축합 반응기의 반응 생성물을 3차 중축합 반응기에 연속적으로 투입하면서 3차 중축합 반응을 실시하였다. 이 때 유속은 26kg/h, 반응온도는 240℃, 진공도는 1.5 torr이었다.
- [0111] 상기 3차 중축합 반응기로서 2개의 교반기가 수평으로 배열되어 있는 히타치 플랜트 테크날로지 (Hitachi Plant Technology)의 횡형 반응기를 사용하였다.
- [0112] 상기 3차 중축합 반응기 (3차 중축합 반응기의 용량은 약 0.192m³임)에서 반응물의 체류시간이 1.5시간이 되도록 레벨 (반응기내 충전량) 및 유량을 조절하였다.
- [0113] 반응이 완료된 최종 중합체는 냉각수조를 통과하면서 냉각하여 고화하고 이를 커터를 이용하여 커팅을 실시한 후 이를 건조하여 목적하는 생분해성 폴리에스테르인 폴리(1,4-부틸렌 숙신네이트) (Poly(1,4-butylene succinate): PBS)를 얻었다.
- [0114] 상기 PBS의 산가는 4 mg KOH/g이고 중량 평균 분자량은 220,000이었다.
- [0115] 하기 실시예 2-3 및 비교예 1에서 이용된 에스테르 반응기, 1차 중축합 반응기, 2차 중축합 반응기 및 3차 중축합 반응기는 실시예 1에서 사용된 반응기와 동일한 것을 사용하였다.
- [0116] 실시예 2
- [0117] 에스테르 반응기에서의 1,4-부탄디올과 숙신산을 온도 185℃, 반응물의 체류시간을 5시간으로 조절하여 반응시킨 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 PBS를 얻었다.
- [0118] 실시예 3
- [0119] 에스테르 반응기에서의 1,4-부탄디올과 숙신산을 온도 160℃, 반응물의 체류시간을 7시간으로 조절하여 반응시킨 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 PBS를 얻었다.
- [0120] 비교예 1
- [0121] 에스테르 반응기에서의 1,4-부탄디올과 숙신산을 온도 195℃, 반응물의 체류시간을 4.5시간으로 조절하여 반응시킨 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 PBS를 얻었다.
- [0122] 평가예 1: 숙신산 1몰에 대한 1,4-부탄디올의 사용량 비교
- [0123] 상기 실시예 1-3 및 비교예 1에 따른 생분해성 PBS의 제조방법에 있어서, 생분해성 PBS 제조에 사용되는 1,4-부탄디올의 사용량을 비교하여 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

구분	숙신산 1몰에 대한 1,4-부탄디올의 몰수 (mol)
실시예 1	1.15
실시예 2	1.15
실시예 3	1.15
비교예 1	1.7

- [0125] 상기 표 1을 참조하여, 실시예 1-3에 따라 에스테르를 제조하면 비교예 1의 경우와 비교하여 생분해성 PBS 제조에 필요한 1,4-부탄디올의 사용량이 감소되는 것을 알 수 있었다. 이로부터 실시예 1-3에 따라 실시하면 에스테르 반응시 1,4-부탄디올이 테트라하이드로푸란으로 변환되는 반응이 감소됨을 확인할 수 있었다.
- [0126] 평가예 2: THF 발생량 비교
- [0127] 상기 실시예 1-3 및 비교예 1의 에스테르 반응에서 숙신산 1몰에 대한 THF 발생량을 측정하였고, 그 결과를 하

기 표 2에 나타내었다.

표 2

구분	숙신산 1몰에 대한 THF 발생량 (mol)
실시예 1	0.05
실시예 2	0.09
실시예 3	0.02
비교예 1	0.58

[0129] 상기 표 2를 참조하여, 실시예 1-3에 따라 에스테르 반응을 진행하면, THF 발생량이 비교예 1의 경우와 비교하여 현저하게 감소됨을 알 수 있었다.

[0130] 본 발명에 따르면 1,4-부탄디올의 부반응이 억제됨에 따라 1,4-부탄디올의 사용량이 종래의 경우에 비하여 감소되며 제조공정 중 추가적으로 투입되는 1,4-부탄디올의 양이 현저하게 줄어들게 된다. 따라서 생분해성 지방족 폴리에스테르의 제조단가가 저렴해진다. 또한, 에스테르 제조공정 THF 방출량이 감소되어 환경 보호 측면에서도 바람직하며 에스테르 반응 중 부산물 발생이 억제되어 진공 라인 트러블이 감소됨으로써 작업하기가 수월해진다. 이 밖에도 생분해성 지방족 폴리에스테르를 연속적으로 제조할 수 있게 되어 대량 생산이 가능하다.

[0131] 상기에서 바람직한 제조예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허청구범위에 기재된 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위내에서 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.