



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년10월17일  
(11) 등록번호 10-2719158  
(24) 등록일자 2024년10월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08G 63/58 (2006.01) C08G 63/668 (2006.01)  
C08G 63/85 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)  
D01F 6/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C08G 63/58 (2013.01)  
C08G 63/668 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0048819  
(22) 출원일자 2022년04월20일  
심사청구일자 2022년04월20일  
(65) 공개번호 10-2023-0149519  
(43) 공개일자 2023년10월27일

(56) 선행기술조사문헌  
KR102210711 B1\*  
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 10 항

(73) 특허권자  
성균관대학교산학협력단  
경기도 수원시 장안구 서부로 2066 (천천동, 성균관대학교내)

(72) 발명자  
김진환  
서울특별시 서초구 서초중앙로 200, 9동 309호(서초동, 삼풍아파트)

강수정  
경기도 안양시 동안구 귀인로 208, 101동 607호(평촌동, 귀인마을현대홈타운)

정재민  
경기도 부천시 양지로67번길 20, 201호(범박동)

(74) 대리인  
박상열, 최내윤, 정우상, 한선희

심사관 : 윤종화

(54) 발명의 명칭 **고리형 지방족 단량체를 포함하는 고강도 생분해성 공중합 폴리에스테르 수지 및 이의 제조 방법**

(57) 요약

본원은 디카르복실산(dicarboxylic acid)을 포함하는 조성물의 공중합 폴리에스테르 수지에 있어서, 상기 조성물은 상기 디카르복실산 100 mol 을 기준으로 C<sub>2-5</sub> 의 지방족 디올(diol) 및 아이소소바이드(isosorbide)를 각각 70 mol 내지 97.5 mol 및 2.5 mol 내지 30 mol 로 포함하고, 상기 디카르복실산은 C<sub>2-6</sub> 의 지방족 디카르복실산 및 고리형 방향족 디카르복실산을 포함하는 것인, 공중합 폴리에스테르 수지에 대한 것이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

*C08G 63/85* (2013.01)

*C08J 5/18* (2021.05)

*D01F 6/62* (2013.01)

*C08G 2230/00* (2013.01)

*C08J 2367/02* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR101404983 B1\*

KR1020120114507 A

KR1020010057068 A

JP2002512279 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

디카르복실산(dicarboxylic acid)을 포함하는 조성물의 공중합 폴리에스테르 수지에 있어서,  
 상기 조성물은 상기 디카르복실산 100 mol 을 기준으로 1,4-부탄디올(1,4-butanediol, BDO) 및 아이소소바이드(isosorbide, ISB)를 각각 95 mol 및 5 mol 로 포함하고,  
 상기 디카르복실산은 숙신산(succinic acid, SA) 및 테레프탈산(terephthalic acid, TPA)을 각각 95 mol 및 5 mol 로 포함하되,  
 147,000 Mw의 분자량, 328 MPa의 영률, 및 49.3 MPa의 인장 강도를 가지는 것인,  
 공중합 폴리에스테르 수지.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

1,4-부탄디올(1,4-butanediol, BDO) 95 mol, 아이소소바이드(isosorbide, ISB) 5 mol, 숙신산(succinic acid, SA) 95 mol, 및 테레프탈산(terephthalic acid, TPA) 5 mol을 혼합하여 에스테르화 반응하는 단계; 및  
 상기 에스테르화 반응하는 단계에서 생성된 화합물에 촉매 및 열 안정제를 첨가하여 축합 반응하는 단계;  
 를 포함하되,  
 147,000 Mw의 분자량, 328 MPa의 영률, 및 49.3 MPa의 인장 강도를 가지는,  
 공중합 폴리에스테르 수지의 제조 방법.

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

제 9 항에 있어서,

상기 촉매는 티타늄 알콕사이드(titanium alkoxide)를 포함하는 것인,  
공중합 폴리에스테르 수지의 제조 방법.

**청구항 12**

제 9 항에 있어서,

상기 열 안정제는 아인산, 인산, 아인산 에스테르, 인산 에스테르 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인,  
공중합 폴리에스테르 수지의 제조 방법.

**청구항 13**

제 9 항에 있어서,

상기 에스테르화 반응하는 단계는 1.5 atm 내지 2.5 atm 의 압력 범위에서 수행되는 것인,  
공중합 폴리에스테르 수지의 제조 방법.

**청구항 14**

제 9 항에 있어서,

상기 에스테르화 반응하는 단계는 180℃ 내지 210℃의 온도 범위에서 수행되는 것인,  
공중합 폴리에스테르 수지의 제조 방법.

**청구항 15**

제 9 항에 있어서,

상기 축합 반응하는 단계는 0.5 torr 내지 1 torr 의 압력 범위에서 수행되는 것인,  
공중합 폴리에스테르 수지의 제조 방법.

**청구항 16**

제 9 항에 있어서,

상기 축합 반응하는 단계는 230℃ 내지 260℃ 의 온도 범위에서 수행되는 것인,  
공중합 폴리에스테르 수지의 제조 방법.

**청구항 17**

제 1 항에 따른 공중합 폴리에스테르 수지를 포함하는, 생분해성 필름.

**청구항 18**

제 1 항에 따른 공중합 폴리에스테르 수지를 포함하는, 폴리에스테르 섬유.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본원은 고리형 지방족 단량체를 포함하는 고강도 생분해성 공중합 폴리에스테르 수지 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 종래의 상용화 고분자들은 고분자 합성 기술이 발전함에 따라 높은 강도와 내구성을 지니게 되었고, 저렴한 비용으로 인해 다양한 분야에서 널리 사용되고 있다. 그러나, 대부분의 플라스틱은 석유화학에서 비롯된 제품들이며 분해가 잘 되지 않기 때문에 환경문제를 발생시키고 있다. 2050년까지 누적 플라스틱 발생량은 330억 톤이며 120억 톤이 소각, 120억 톤이 매립 혹은 투기 되며, 90억 톤만이 재활용될 것으로 예측된다. 특히 플라스틱 쓰레기는 지상 뿐 아니라 해양에서 큰 문제로 대두되고 있고, 네이처 지오사이언스지에 따르면 세계에서 미세플라스틱으로 가장 많이 오염된 지역 2위와 3위가 각각 인천 및 낙동강 하류로 밝혀져 현재 대한민국은 세계에서 가장 오염된 해안을 가지고 있는 상황이다.

[0003] 전세계적으로 페플라스틱과 미세플라스틱으로 인한 환경오염이 심화되어 일회용 플라스틱 제품 사용 규제를 강화하고 있으며, 이러한 환경문제를 해결하기 위해 전 세계 30여개의 글로벌 기업들은 해양 페플라스틱 감소 및 제거를 위한 솔루션을 증진하는 '플라스틱 쓰레기 제거 연합'을 결성하기도 했다. 이처럼 플라스틱의 친환경 소재로의 대체는 전 세계적으로 행해지고 있는 추세이며 우리나라 기업들도 이런 환경문제에 따른 규제에 대응하기 위해 친환경 소재로의 대체는 필수적인 과제이다.

[0004] 한편, 분해가 잘 되지 않는 플라스틱의 처리 문제를 해결하기 위해 PBS(poly(butylene succinate)), PBAT(poly-butylene adipate terephthalate), PBSAT(poly butylene succinate-co-adipate-co-terephthalate), PLA(poly(lactic acid)) 등의 생분해성을 지닌 고분자가 개발되었으나, PBS와 PLA는 다른 생분해성 고분자에 비해 비교적 강도는 높지만, 취성(brittleness)을 가지기 때문에 깨지기 쉬워서 필름, 섬유 등의 응용 분야에 한계가 있고 PBAT와 PBSAT는 연신율은 높지만 강도가 낮아 고강도 물성을 요하는 어망 어구 등의 응용 분야에서는 사용되지 못한다는 문제점이 여전히 존재한다.

[0005] 따라서, 강도와 내구성이 향상되고 생분해성은 유지하는 고분자 소재의 개발이 필요한 실정이다.

[0006] 본원의 배경이 되는 기술인 대한민국 등록특허 제 10-1258086호는 생분해성 고분자 소재의 제조방법, 생분해성 고분자 소재 및 이를 이용하여 제조한 뼈 조직 고정용 제품에 관한 것이다. 상기 특허에서는 키랄 탄소(chiral carbon)을 갖는 고리형 에스테르 단량체를 포함하는 생분해성이면서도 고강도를 갖는 생분해성 고분자에 대하여 개시하고 있으나, 아이소소바이드(isorbide)를 사용하여 강도를 향상시킨 생분해성 고분자에 대해서는 언급하고 있지 않다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0007] 본원은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 고강도를 가지는 생분해성 공중합 폴리에스테르 수지를 제공한다.

[0008] 또한, 상기 공중합 폴리에스테르 수지의 제조 방법을 제공한다.

[0009] 또한, 상기 공중합 폴리에스테르 수지를 포함하는 생분해성 필름을 제공한다.

[0010] 또한, 상기 공중합 폴리에스테르 수지를 포함하는 폴리에스테르 섬유를 제공한다.

[0011] 다만, 본원의 실시예가 이루고자 하는 기술적 과제는 상기된 바와 같은 기술적 과제들로 한정되지 않으며, 또

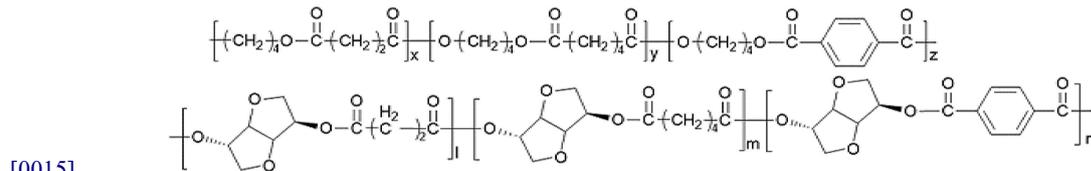
다른 기술적 과제들이 존재할 수 있다.

**과제의 해결 수단**

[0012] 상기한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본원의 제 1 측면은 디카르복실산(dicarboxylic acid)을 포함하는 조성물의 공중합 폴리에스테르 수지에 있어서, 상기 조성물은 상기 디카르복실산 100 mol 을 기준으로 C<sub>2-5</sub> 의 지방족 디올(diol) 및 아이소소바이드(isosorbide)를 각각 70 mol 내지 97.5 mol 및 2.5 mol 내지 30 mol 로 포함하고, 상기 디카르복실산은 C<sub>2-6</sub> 의 지방족 디카르복실산 및 고리형 방향족 디카르복실산을 포함하는 것인, 공중합 폴리에스테르 수지를 제공한다.

[0013] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 공중합 폴리에스테르 수지는 하기 화학식 1 로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[0014] [화학식 1]



[0016] (상기 화학식 1 에서,

[0017] 상기 x는 49 내지 95 이고, 상기 y 는 2.5 내지 21이고, 상기 z는 2.5 내지 21 이고,

[0018] 상기 l 은 2.5 내지 21 이고, 상기 m은 0.05 내지 9 이고, 상기 n 은 0.05 내지 9 이며,

[0019] 상기 x, y, z, l, m, 및 n의 합은 100임).

[0020] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 C<sub>2-5</sub> 의 지방족 디올 및/또는 상기 C<sub>2-6</sub> 의 지방족 디카르복실산의 함량이 증가할수록 생분해성이 증가하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0021] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 아이소소바이드 및/또는 상기 고리형 방향족 디카르복실산의 함량이 증가할수록 기계적 강도가 증가하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0022] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 디카르복실산은 상기 C<sub>2-6</sub> 의 지방족 디카르복실산 및 상기 고리형 방향족 디카르복실산을 70:2.5 내지 97.5:30 의 몰비로 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0023] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 C<sub>2-6</sub> 의 지방족 디카르복실산은 숙신산(succinic acid), 아디프산(adipic acid), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0024] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 고리형 방향족 디카르복실산(dicarboxylic acid)은 테레프탈산(terephthalic acid), 프탈산(phthalic acid), 이소프탈산(isophthalic acid), t-부틸이소프탈산(t-butyl isophthalic acid), 2,6-나프탈렌디카르복실산(2,6-naphthalenedicarboxylic acid), 4,4'-비페닐디카르복실산(4,4-biphenyldicarboxylic acid) 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

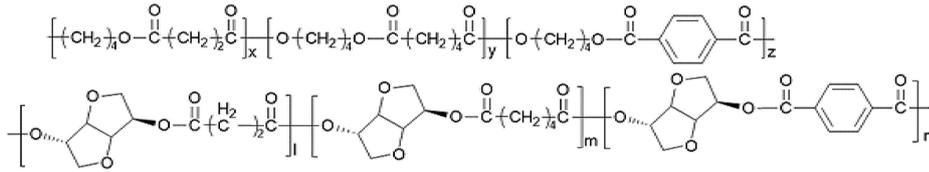
[0025] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 C<sub>2-5</sub> 의 지방족 디올은 1,4-부탄디올(1,4-butanediol), 에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,5-펜탄디올, 네오펜틸글리콜, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0026] 또한, 본원의 제 2 측면은, C<sub>2-5</sub> 의 지방족 디올(diol), 아이소소바이드(isosorbide) 및 디카르복실산(dicarboxylic acid)을 혼합하여 에스테르화 반응하는 단계; 및 상기 에스테르화 반응하는 단계에서 생성된 화합물에 촉매 및 열 안정제를 첨가하여 축합 반응하는 단계; 를 포함하는, 공중합 폴리에스테르 수지의 제조 방법을 제공한다.

[0027] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 공중합 폴리에스테르 수지는 하기 화학식 1 로 표시되는 화합물을 포함하는

것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[0028] [화학식 1]



[0030] (상기 화학식 1 에서,

[0031] 상기 x는 49 내지 95 이고, 상기 y 는 2.5 내지 21이고, 상기 z는 2.5 내지 21 이고,

[0032] 상기 l 은 2.5 내지 21 이고, 상기 m은 0.05 내지 9 이고, 상기 n 은 0.05 내지 9 이며,

[0033] 상기 x, y, z, l, m, 및 n의 합은 100임).

[0034] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 촉매는 티타늄 알콕사이드(titanium alkoxide)를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0035] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 열 안정제는 아인산, 인산, 아인산 에스테르, 인산 에스테르 및 이들의 조합 들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0036] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 에스테르화 반응하는 단계는 1.5 atm 내지 2.5 atm 의 압력 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0037] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 에스테르화 반응하는 단계는 180℃ 내지 210℃의 온도 범위에서 수행되는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0038] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 축합 반응하는 단계는 0.5 torr 내지 1 torr 의 압력 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0039] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 축합 반응하는 단계는 230℃ 내지 260℃ 의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0040] 또한, 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 공중합 폴리에스테르 수지를 포함하는, 생분해성 필름을 제공한다.

[0041] 또한, 본원의 제 4 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 공중합 폴리에스테르 수지를 포함하는, 폴리에스테르 섬유 를 제공한다.

[0042] 상술한 과제 해결 수단은 단지 예시적인 것으로서, 본원을 제한하려는 의도로 해석되지 않아야 한다. 상술한 예시적인 실시예 외에도, 도면 및 발명의 상세한 설명에 추가적인 실시예가 존재할 수 있다.

**발명의 효과**

[0043] 본원에 따른 공중합 폴리에스테르 수지는 사용 기간 동안에는 기존 생분해성 플라스틱보다 높은 강도와 내구성을 유지하고 사용 기간이 끝나거나 폐기되었을 때 생분해가 되어 환경적인 문제를 야기시키지 않는 신규 고분자 수지이다. 구체적으로, 강도를 향상시키기 위해 고리형 모노머인 아이소소바이드(isosorbide) 및 고리형 방향족 디카르복실산(dicarboxylic acid)을 사용하였고, 생분해성이 가능한 모노머인 지방족 디올(diols) 및 지방족 디카르복실산을 사용해 수지를 합성했다.

[0044] 또한, 본원에 따른 공중합 폴리에스테르 수지는 강도를 높일 수 있는 고리형 모노머 및 생분해성을 지닌 모노머의 비율을 조절하여 하고 들의 이점을 잃지 않는 선에서 최적의 효과를 갖도록 제조된 공중합된 폴리에스테르 수지이다. 구체적으로, 공중합체 내에 상기 아이소소바이드 및 상기 고리형 방향족 디카르복실산의 비율이 증가할수록 강도가 향상된다는 장점이 있으나 생분해성은 저하되고, 반면에 상기 지방족 디올 및 지방족 디카르복실산의 비율이 증가할수록 생분해성은 증가하나 강도가 저하된다. 따라서, 강도와 관련된 모노머 및 생분해성과 관련된 모노머는 트레이드 오프(trade off)관계를 가지기 때문에, 특정 비율을 맞추지 못할 경우 결정화도가 떨어져 강도가 낮아지는 결과를 초래할 수 있다. 본원에 따른 공중합 폴리에스테르 수지는 이러한 점을 고려하여 최적의 합성 비율로 제조된 생분해가 가능하고 고강도를 가지는 공중합 폴리에스테르 수지이다.

[0045] 또한, 본원에 따른 공중합 폴리에스테르 수지는 사용되는 모든 모노머가 사탕수수, 사탕무, 옥수수, 감자, 곡물, 식물성 기름등의 바이오매스로부터 추출이 가능하고 생분해성도 지녔기 때문에 완전한 바이오매스 플라스틱으로써 사용될 수 있다.

[0046] 다만, 본원에서 얻을 수 있는 효과는 상기된 바와 같은 효과들로 한정되지 않으며, 또 다른 효과들이 존재할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0047] 도 1 은 본원의 일 구현예에 따른 공중합 폴리에스테르 수지의 제조 방법의 순서도이다.

도 2 는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 공중합 폴리에스테르 수지의 이미지이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0048] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0049] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0050] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에", "상부에", "상단에", "하에", "하부에", "하단에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0051] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0052] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~ 하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0053] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0054] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B" 의 기재는, "A, B, 또는, A 및 B" 를 의미한다.

[0055] 이하, 본원의 공중합 폴리에스테르 수지 및 이의 제조 방법에 대하여 구현예 및 실시예와 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0057] 상기한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본원의 제 1 측면은 디카르복실산(dicarboxylic acid)을 포함하는 조성물의 공중합 폴리에스테르 수지에 있어서, 상기 조성물은 상기 디카르복실산 100 mol 을 기준으로 C<sub>2-5</sub> 의 지방족 디올(diol) 및 아이소소바이드(isosorbide)를 각각 70 mol 내지 97.5 mol 및 2.5 mol 내지 30 mol 로 포함하고, 상기 디카르복실산은 C<sub>2-6</sub> 의 지방족 디카르복실산 및 고리형 방향족 디카르복실산을 포함하는 것인, 공중합 폴리에스테르 수지를 제공한다.

[0058] 본원에 따른 공중합 폴리에스테르 수지는 사용 기간 동안에는 기존 생분해성 플라스틱보다 높은 강도와 내구성을 유지하고 사용 기간이 끝나거나 폐기되었을 때 생분해가 되어 환경적인 문제를 야기시키지 않는 신규 고분자 수지이다. 구체적으로, 강도를 향상시키기 위해 고리형 모노머인 아이소소바이드(isosorbide) 및 고리형 방향족 디카르복실산(dicarboxylic acid)을 사용하였고, 생분해성이 가능한 모노머인 지방족 디올(diol) 및 지방족 디카르복실산을 사용해 수지를 합성했다.

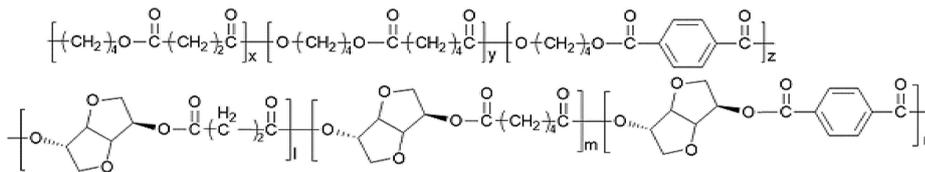
[0059] 또한, 본원에 따른 공중합 폴리에스테르 수지는 강도를 높일 수 있는 고리형 모노머 및 생분해성을 지닌 모노머의 비율을 조절하여 하고 들의 이점을 잃지 않는 선에서 최적의 효과를 갖도록 제조된 공중합된 폴리에스테르 수지이다. 구체적으로, 공중합체 내에 상기 아이소소바이드 및 상기 고리형 방향족 디카르복실산의 비율이 증가

할수록 강도가 향상된다는 장점이 있으나 생분해성은 저하되고, 반면에 상기 지방족 디올 및 지방족 디카르복실산의 비율이 증가할수록 생분해성은 증가하나 강도가 저하된다. 따라서, 강도와 관련된 모노머 및 생분해성과 관련된 모노머는 트레이드 오프(trade off)관계를 가지기 때문에, 특정 비율을 맞추지 못할 경우 결정화도가 떨어져 강도가 낮아지는 결과를 초래할 수 있다. 본원에 따른 공중합 폴리에스테르 수지는 이러한 점을 고려하여 최적의 합성 비율로 제조된 생분해가 가능하고 고강도를 가지는 공중합 폴리에스테르 수지이다.

[0060] 또한, 본원에 따른 공중합 폴리에스테르 수지는 사용되는 모든 모노머가 사탕수수, 사탕무, 옥수수, 감자, 곡물, 식물성 기름등의 바이오매스로부터 추출이 가능하고 생분해성도 지녔기 때문에 완전한 바이오매스 플라스틱으로써 사용될 수 있다.

[0061] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 공중합 폴리에스테르 수지는 하기 화학식 1 로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[0062] [화학식 1]



[0063]

[0064] (상기 화학식 1 에서,

[0065] 상기 x는 49 내지 95 이고, 상기 y 는 2.5 내지 21이고, 상기 z는 2.5 내지 21 이고,

[0066] 상기 l 은 2.5 내지 21 이고, 상기 m은 0.05 내지 9 이고, 상기 n 은 0.05 내지 9 이며,

[0067] 상기 x, y, z, l, m, 및 n의 합은 100임).

[0068] 후술하겠지만, 상기 화학식 1 에서 고리형 구조는 강도와 관련된 부분이며 사슬형 구조는 생분해와 관련된 부분이다. 각 구조는 트레이드 오프 관계를 가지며 고리형 구조가 증가하면 강도가 증가하나 생분해성은 저하되고, 사슬형 구조가 증가하면 생분해성은 증가하나 강도가 저하된다. 따라서, 상기 화학식 1 에서 x, y, z, l, m, 및 n 의 적절한 비율을 설정하여 강도 및 생분해성이 모두 우수할 수 있도록 제조해야 한다.

[0069] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 디카르복실산은 상기 C<sub>2-6</sub> 의 지방족 디카르복실산 및 상기 고리형 방향족 디카르복실산을 70:2.5 내지 97.5:30 의 몰비로 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0070] 상기 C<sub>2-6</sub> 의 지방족 디카르복실산은 생분해가 가능한 모노머이며, 상기 고리형 방향족 디카르복실산은 강도와 관련된 모노머이다. 상기 C<sub>2-6</sub> 의 지방족 디카르복실산의 비율이 증가할수록 생분해성이 향상되나 강도가 저하되고, 상기 고리형 방향족 디카르복실산의 비율이 증가할수록 강도가 향상되나 생분해성이 저하된다. 따라서, 상기 디카르복실산은 70:2.5 내지 97.5:30 의 몰비로 포함되는 것이 바람직할 수 있다.

[0071] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 C<sub>2-6</sub> 의 지방족 디카르복실산은 숙신산(succinic acid), 아디프산(adipic acid), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0072] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 고리형 방향족 디카르복실산(dicarboxylic acid)은 테레프탈산(terephthalic acid), 프탈산(phthalic acid), 이소프탈산(isophthalic acid), t-부틸이소프탈산(t-butyl isophthalic acid), 2,6-나프탈렌디카르복실산(2,6-naphthalenedicarboxylic acid), 4,4'-비페닐디카르복실산(4,4'-biphenyldicarboxylic acid) 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0073] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 C<sub>2-5</sub> 의 지방족 디올 및/또는 상기 C<sub>2-6</sub> 의 지방족 디카르복실산의 함량이 증가할수록 생분해성이 증가하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0074] 상기 C<sub>2-5</sub> 의 지방족 디올 및/또는 상기 C<sub>2-6</sub> 의 지방족 디카르복실산은 사슬형 구조를 가지는 생분해가 가능한 모노머이며, 공중합체 내에 상기 C<sub>2-5</sub> 의 지방족 디올 및/또는 상기 C<sub>2-6</sub> 의 지방족 디카르복실산의 비율이 증가할수

록 생분해성이 향상될 수 있는 반면 기계적 강도는 저하될 수 있다.

- [0075] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 C<sub>2-5</sub>의 지방족 디올은 1,4-부탄디올(1,4-butanediol), 에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,5-펜탄디올, 네오펜틸글리콜, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0076] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 아이소소바이드 및/또는 상기 고리형 방향족 디카르복실산의 함량이 증가할수록 기계적 강도가 증가하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0077] 상기 아이소소바이드 및 상기 고리형 방향족 디카르복실산은 기계적 강도와 관련된 모노머이며, 공중합체 내에 상기 아이소소바이드 및 상기 고리형 방향족 디카르복실산의 비율이 증가할수록 기계적 강도가 향상될 수 있는 반면 생분해성은 저하될 수 있다.
- [0078] 따라서, 생분해성과 관련된 모노머인 상기 C<sub>2-5</sub>의 지방족 디올 및 상기 C<sub>2-6</sub>의 지방족 디카르복실산과 기계적 강도와 관련된 모노머인 상기 아이소소바이드 및 상기 고리형 방향족 디카르복실산의 적절한 비율을 설정하여 강도 및 생분해성이 모두 우수할 수 있도록 제조해야 한다.
- [0080] 또한, 본원의 제 2 측면은, C<sub>2-5</sub>의 지방족 디올(diol), 아이소소바이드(isosorbide) 및 디카르복실산(dicarboxylic acid)을 혼합하여 에스테르화 반응하는 단계; 및 상기 에스테르화 반응하는 단계에서 생성된 화합물에 촉매 및 열 안정제를 첨가하여 축합 반응하는 단계; 를 포함하는, 공중합 폴리에스테르 수지의 제조 방법을 제공한다.
- [0081] 본원의 제 2 측면에 따른 공중합 폴리에스테르 수지의 제조 방법에 대하여, 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었다하더라도 본원의 제 1 측면에 기재된 내용은 본원의 제 2 측면에 동일하게 적용될 수 있다.
- [0082] 도 1 은 본원의 일 구현예에 따른 공중합 폴리에스테르 수지의 제조 방법의 순서도이다.
- [0083] 먼저, C<sub>2-5</sub>의 지방족 디올(diol), 아이소소바이드(isosorbide) 및 디카르복실산(dicarboxylic acid)을 혼합하여 에스테르화 반응한다 (S100).
- [0084] 상기 디카르복실산은 C<sub>2-6</sub>의 지방족 디카르복실산 및 고리형 방향족 디카르복실산을 포함할 수 있다.
- [0085] 전술한 바와 같이, 상기 C<sub>2-5</sub>의 지방족 디올 및 상기 C<sub>2-6</sub>의 지방족 디카르복실산은 생분해가 가능한 물질이며, 제조 과정에서 상기 지방족 디올 및 상기 C<sub>2-6</sub>의 지방족 디카르복실산의 첨가량이 증가할수록 제조되는 공중합 폴리에스테르 수지의 생분해성이 향상될 수 있는 반면 기계적 강도는 저하될 수 있다.
- [0086] 반면에, 제조과정에서 상기 아이소소바이드 및 상기 고리형 방향족 디카르복실산의 첨가량이 증가할수록 제조되는 공중합 폴리에스테르 수지의 기계적 강도가 향상될 수 있는 반면 생분해성은 저하될 수 있다.
- [0087] 따라서, 상기 에스테르화 반응하는 단계에서 상기 C<sub>2-5</sub>의 지방족 디올, 상기 아이소소바이드, 상기 디카르복실산은 C<sub>2-6</sub>의 지방족 디카르복실산 및 상기 고리형 방향족 디카르복실산의 혼합 비율을 조절하여 제조되는 공중합체의 기계적 강도 및 생분해성이 모두 우수할 수 있도록 하는 것이 매우 중요하다.
- [0088] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 에스테르화 반응하는 단계는 1.5 atm 내지 2.5 atm 의 압력 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0089] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 에스테르화 반응하는 단계는 180℃ 내지 210℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0090] 이어서, 상기 에스테르화 반응하는 단계에서 생성된 화합물에 촉매 및 열 안정제를 첨가하여 축합 반응한다 (S200).
- [0091] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 촉매는 티타늄 알콕사이드(titanium alkoxide)를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0092] 예를 들어, 상기 촉매는 티타늄 부톡사이드(titanium butoxide)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0093] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 열 안정제는 아인산, 인산, 아인산 에스테르, 인산 에스테르 및 이들의 조합

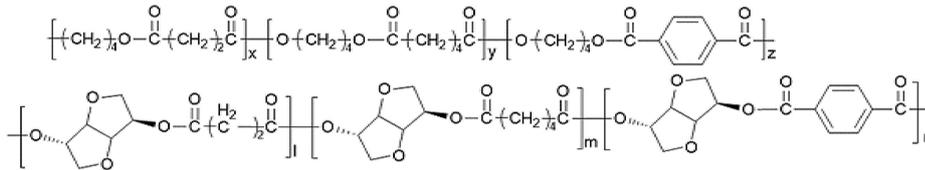
들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0094] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 축합 반응하는 단계는 0.5 torr 내지 1 torr 의 압력 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0095] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 축합 반응하는 단계는 230℃ 내지 260℃ 의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0096] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 공중합 폴리에스테르 수지는 하기 화학식 1 로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[0097] [화학식 1]



[0098] (상기 화학식 1 에서,  
[0099]

[0100] 상기 x는 49 내지 95 이고, 상기 y 는 2.5 내지 21이고, 상기 z는 2.5 내지 21 이고,

[0101] 상기 l 은 2.5 내지 21 이고, 상기 m은 0.05 내지 9 이고, 상기 n 은 0.05 내지 9 이며,

[0102] 상기 x, y, z, l, m, 및 n의 합은 100임).

[0103] 본원에 따른 공중합 폴리에스테르 수지의 제조 방법에 의해서 상기 화학식 1 로 표시되는 공중합 폴리에스테르 수지를 제조할 수 있으며, 상기 공중합 폴리에스테르 수지는 강도를 높일 수 있는 고리형 모노머 및 생분해성을 지닌 모노머의 비율을 조절하여 하고 둘의 이점을 잃지 않는 선에서 최적의 효과를 갖도록 제조된 공중합된 폴리에스테르 수지이다. 따라서, 사용 기간 동안에는 기존 생분해성 플라스틱보다 높은 강도와 내구성을 유지하고 사용 기간이 끝나거나 폐기되었을 때 생분해가 되어 환경적인 문제가 발생하지 않을 수 있다.

[0104] 또한, 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 공중합 폴리에스테르 수지를 포함하는, 생분해성 필름을 제공한다.

[0106] 본원의 제 3 측면에 따른 생분해성 필름에 대하여, 본원의 제 1 측면 및/또는 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 본원의 제 1 측면 및/또는 제 2 측면에 기재된 내용은 본원의 제 3 측면에 동일하게 적용될 수 있다.

[0107] 종래의 생분해성 고분자인 PBS(poly(butylene succinate)) 및 PLA(poly(lactic acid))는 다른 생분해성 고분자에 비해 비교적 강도는 높지만, 취성(brittleness)을 가지기 때문에 깨지기 쉬워서 필름, 섬유 등의 응용 분야에 적용하기에는 어려움이 있었다.

[0108] 그러나, 본원에 따른 공중합 폴리에스테르 수지는 생분해성을 가지면서도 기계적 강도가 우수하여 포장용 필름, 음식 포장 용기, 일회용 봉투 등의 생분해성 필름에 적용될 수 있다.

[0110] 또한, 본원의 제 4 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 공중합 폴리에스테르 수지를 포함하는, 폴리에스테르 섬유를 제공한다.

[0111] 본원의 제 4 측면에 따른 폴리에스테르 섬유에 대하여, 본원의 제 1 측면 및/또는 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 본원의 제 1 측면 및/또는 제 2 측면에 기재된 내용은 본원의 제 4 측면에 동일하게 적용될 수 있다.

[0112] 종래의 생분해성 고분자인 PBAT(poly-butylene adipate terephthalate) 및 PBSAT(poly butylene succinate-co-adipate-co-terephthalate)는 연신율은 높지만 강도가 낮아 고강도 물성을 요하는 어망 어구 등의 응용 분야에서는 사용되지 못한다는 문제점이 있었다.

[0113] 그러나, 본원에 따른 공중합 폴리에스테르 수지는 생분해성을 가지면서도 기계적 강도가 우수하여 실, 어망, 어

구 등의 폴리에스테르 섬유에 적용될 수 있다.

- [0114] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 본원의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.
- [0116] [실시예 1] 공중합 폴리에스테르 수지 제조
- [0117] 먼저, 1,4-부탄디올(1,4-butanediol, BDO) 1541g, 아이소소바이드(isosorbide, ISB) 131.5g, 숙신산(succinic acid, SA) 1275g, 아디프산(adipic acid, AA) 87.7g, 테레프탈산(terephthalic acid, TPA) 99.7g을 에스테르화 반응기(5 L)에 넣고 성분을 혼합하여 온도를 서서히 210℃까지 상승시키면서 반응시켰다. 생성된 부산물인 물은 외부로 배출되어 에스테르화 반응이 진행되었고, 생성된 물의 90% 이상이 제거된 후, 예비 중합체 생성물을 교반기, 냉각 응축기 및 진공 라인이 장착된 축합 반응기(5 L)로 옮겼다.
- [0118] 이어서, 에스테르화된 생성물에 촉매로서 티타늄 부톡 사이드(TNBT) 6.71g 및 열 안정제로서 아인산 1.25g을 첨가 하였다. 반응기의 내부 온도가 230℃ 내지 260℃로 상승하는 동안 반응 부산물인 BDO와 과량의 BDO 및 ISB는 0.1 torr 이하의 저진공 대기에서 제거되었다.
- [0119] 에스테르 화 반응 및 축합 반응은 각각의 반응을 완결하는데 2 시간이 걸렸다.
- [0120] 도 2 는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 공중합 폴리에스테르 수지의 이미지이다.
- [0121] [실시예 2]
- [0122] 실시예 1 과 동일한 방법으로 제조하되 1,4-butanediol (BDO) 1541g, isosorbide (ISB) 131.5g, succinic acid (SA) 1346g, terephthalic acid (TPA) 99.7g, 티타늄 부톡 사이드 (TNBT) 6.67g 및 아인산 1.24g을 첨가 하였다.
- [0123] [실시예 3]
- [0124] 실시예 1 과 동일한 방법으로 제조하되, 1,4-butanediol (BDO) 1460g, isosorbide (ISB) 263.1g, succinic acid (SA) 1275g, adipic acid (AA) 87.7g, terephthalic acid (TPA) 99.7g, 티타늄 부톡 사이드(TNBT) 6.81g 및 아인산 1.27g을 첨가 하였다.
- [0125] [실시예 4]
- [0126] 실시예 1 과 동일한 방법으로 제조하되, 1,4-butanediol (BDO) 1460g, isosorbide (ISB) 263.1g, succinic acid (SA) 1346g, terephthalic acid (TPA) 99.7g, 티타늄 부톡 사이드 (TNBT) 6.76g 및 아인산 1.26g을 첨가 하였다.
- [0127] [비교예 1]
- [0128] 실시예 1 과 동일한 방법으로 제조하되, 1,4-butanediol (BDO) 1622g, adipic acid (AA) 877g, terephthalic acid (TPA) 997g, 티타늄 부톡 사이드 7.79g 및 아인산을 1.45 g을 첨가하였다.
- [0129] 비교예 1 은 상업적으로 생산되는 폴리머이며 Poly(butylene adipate terephthalate) (PBAT)라 부른다.
- [0130] [비교예2]
- [0131] 실시예 1 과 동일한 방법으로 제조하되, 1,4-butanediol (BDO) 1622g, succinic acid (SA) 1275g, adipic acid (AA) 87.7g, terephthalic acid (TPA) 99.7g, 티타늄 부톡 사이드 6.62g 및 아인산을 1.23g을 첨가하였다.
- [0132] 비교예 2 의 폴리머는 Poly(butylene adipate terephthalate) (PBSAT)라 부른다.
- [0133] 하기 표 1 은 본원의 일 실시예 및 비교예에 따른 수지의 조성 및 분자량이다. 구체적으로, 합성이 완료된 각 수지에 포함된 BDO, ISB, SA, AA, 및 TPA 중 BDO, ISB를 디올 파트로 하고, SA, AA, TPA를 디카르복실산 파트로 하여 각 파트에 포함된 함량 비율을 mol%로 표시한 것이다, 예를 들어, 실시예 1 의 경우 디올 파트인 BDO, ISB 가 95:5의 몰비로 포함되고, 디카르복실산 파트인 SA, AA, TPA 가 90:5:5 로 포함된 것이다.

[0134] [표 1]

	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	비교예 1	비교예 2
<b>BDO</b>	95	95	90	90	100	100
<b>ISB</b>	5	5	10	10	0	0
<b>SA</b>	90	95	90	95	0	90
<b>AA</b>	5	0	5	0	50	5
<b>TPA</b>	5	5	5	5	50	5
<b>Molecular weight (Mw)</b>	148,000	147,000	149,000	148,500	130,000	150,300

[0135]

[0137] [실험예 1]

[0138] 본원의 일 실시예 및 비교예의 열적 특성 및 기계적 특성을 측정하는 실험을 수행하였다.

[0139] 유리 전이 온도( $T_g$ )는 10°C/분의 가열 속도의 질소 대기 하에서 약 10 mg 샘플에 대해 TA Q20을 사용하여 수행된 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 측정되었고;

[0140] 용융 온도( $T_m$ )는 10°C/분의 가열 속도에서 질소 대기하에 약 10 mg의 샘플에 대해 TA Q20을 사용하여 수행된 시차 주사 열량계 (DSC)에 의해 측정되었고;

[0141] 탈질 온도( $T_d$ )는 10°C/분의 가열 속도에서 질소 대기하에 7 mg 내지 10 mg의 시료에 대한 TA Q50 열 중량 분석기를 사용하여 수행되었고,

[0142] 영률(Young 's Modulus), 신장률(Elongation) 및 인장 강도(Tensile strength)는 시편(dog bone type)을 제작 후 UTM(Universal Testing machine)인 INSTRON E3000을 50 mm/min의 인장 속도로 사용했다.

[0143] 용융흐름지수(Melt flow index)는 Melt flow index machine을 사용하여 2.16 kg, 190°C 조건으로 측정되었다.

[0144] 하기 표 2 는 본원의 일 실시예 및 비교예에 따른 수지의 열 특성을 측정된 결과이다.

[0145] [표 2]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2
<b>Glass transition temp. (T<sub>g</sub>, °C)</b>	-31.1	-27.4	-28.5	-25.0	-42.4	-34.2
<b>Melting temp. (T<sub>m</sub>, °C)</b>	101	106	92.7	103	110	105
<b>Heat of fusion (ΔH<sub>m</sub>, J/g)</b>	52.3	59.0	40.8	56.0	8.9	57.2
<b>Initial degradation temp. (T<sub>5%</sub>, °C)</b>	366	354	363	349	391	370
<b>Degradation temp. (T<sub>d</sub>, °C)</b>	440	426	435	420	432	440
<b>Melt flow index (g/10min)</b>	5.61	5.63	5.71	5.68	6.45	5.57

[0146]

[0147] 하기 표 3 은 본원의 일 실시예 및 비교예에 따른 수지의 기계적 특성을 측정 한 결과이다.

[0148] [표 3]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2
<b>Young's Modulus. (MPa)</b>	250	328	215	260	210	252
<b>Elongation (%)</b>	660	520	711	670	870	714
<b>Tensile Strength (MPa)</b>	37.2	49.3	34	37	27	39.4

[0149]

[0150] 실험예 1 을 통해, 아이소소바이드의 함량이 5% 포함된 실시예2 에서 비교예1에 비해 56%의 영률 상승과 83%의 인장강도가 상승된 것을 확인할 수 있었고, 비교예2에 비해 30%의 영률 상승과 25%의 인장강도가 상승된 것을 확인할 수 있었다.

[0151] 반면, 아이소소바이드의 함량이 10%로 증가한 실시예 3 및 4 에서는 강도가 비교예 2 와 비슷한 것을 확인할 수 있었고, 이를 통해 단순히 아이소소바이드의 함량이 높아짐에 따라 강도가 상승하는 것이 아니라는 것을 알 수 있었다.

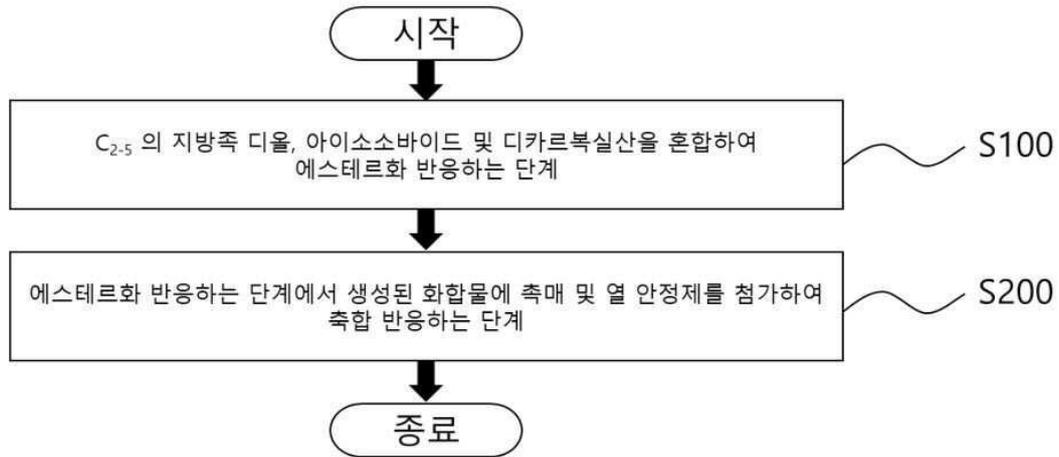
[0152] 전술한 바와 같이 강도와 관련된 모노머 및 생분해성과 관련된 모노머는 트레이드 오프(trade off)관계를 가지기 때문에 특정 비율을 맞추지 못할 경우 결정화도가 떨어져 강도가 낮아지는 결과를 초래할 수 있으며, 이러한 점을 고려하여 최적의 합성 비율로 제조해야 높은 강도와 생분해성을 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0153] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[0154] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

도면1



도면2

