



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0046117
 (43) 공개일자 2018년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 63/16 (2006.01) *C08G 63/183* (2006.01)
C08G 63/78 (2006.01) *C08K 3/32* (2006.01)
C08K 5/5313 (2006.01) *C08K 5/5333* (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08G 63/16 (2013.01)
C08G 63/183 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0140977
 (22) 출원일자 2016년10월27일
 심사청구일자 없음

(71) 출원인
롯데정밀화학 주식회사
 울산광역시 남구 여천로217번길 19 (여천동)

(72) 발명자
천종필
 대전광역시 유성구 유성대로 1741 세종아파트 10
 8동 1002호

염정
 서울특별시 서초구 남부순환로 2183 방배래미안타
 워 202동 1403호

윤기철
 경기도 수원시 영통구 삼성로 11 (신동, 래미안
 영통마크원 2단지) 207동 1402호

(74) 대리인
특허법인 티앤아이

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **생분해성 폴리에스테르 수지의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 (1) 지방족 디히드록시 화합물, 지방족 디카르복실산 화합물 및 방향족 디카르복실산 화합물을 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계; (2) 상기 슬러리를 1.5 ~ 4bar(절대압) 범위의 가압 상태에서 에스테르화 반응시키는 단계; 및 (3) 상기 에스테르화 반응 생성물을 축중합 반응시키는 단계;를 포함하는 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 가압 상태에서 에스테르화 반응시키는 단계를 포함함으로써 유출수로의 지방족 디히드록시 화합물의 손실율을 최소화하고, 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF)과 같은 부산물(by-product) 생성을 억제할 수 있는 할 수 있는 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조방법을 제공할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08G 63/78 (2013.01)

C08K 3/32 (2013.01)

C08K 5/5313 (2013.01)

C08K 5/5333 (2013.01)

C08G 2230/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (1) 지방족 디히드록시 화합물, 지방족 디카르복실산 화합물 및 방향족 디카르복실산 화합물을 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계;
- (2) 상기 슬러리를 1.5 ~ 4bar(절대압) 범위의 가압 상태에서 에스테르화 반응시키는 단계; 및
- (3) 상기 에스테르화 반응 생성물을 축중합 반응시키는 단계를 포함하는 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 슬러리에서 고형분의 함량은 40 ~ 90중량%인 것을 특징으로 하는 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 지방족 디히드록시 화합물은 1,4-부탄디올이고, 상기 방향족 디카르복실산 화합물은 테레프탈산(PTA)인 것을 특징으로 하는 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 지방족 디히드록시 화합물의 함량은 지방족 및 방향족 디카르복실산 화합물의 합계량 1몰에 대하여 1.3 ~ 1.7몰인 것을 특징으로 하는 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (2) 단계에서, 상기 슬러리에 촉매, 열안정제 및 분지제로 이루어진 군에서 선택된 일종 이상을 포함하는 첨가제를 더 투입한 후, 가압 상태에서 에스테르화 반응을 실시하는 것을 특징으로 하는 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 첨가제는 촉매 및 열안정제를 포함하고, 상기 열안정제에 대한 촉매의 투입 중량비(촉매/열안정제)는 1.5 ~ 5.5인 것을 특징으로 하는 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 열안정제는 아인산, 유기 포스파이트(phosphite) 및 유기 포스페이트(phosphate)로 이루어진 군에서 선택된 일종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 분지제는 탄소수 3 내지 6인 3관능 이상의 다가 알코올 분지제이고, 상기 분지제의 투입량은 상기 축중합 반응 생성물 중량대비 0.095 ~ 0.23중량%인 것을 특징으로 하는 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 (3) 단계에 따라 제조된 상기 축중합 반응 생성물을 사슬연장 반응시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 1.5 ~ 4bar(절대압) 범위의 가압 상태에서 에스테르화 반응시키는 단계를 포함함으로써 유출수로의 지방족 디히드록시 화합물의 손실율을 최소화하고 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF)과 같은 부산물(by-product) 생성을 억제할 수 있는 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 방향족 폴리에스테르 수지로부터 성형된 수지 성형품은 가벼운 비중, 우수한 강도 및 투명성으로 음료병, 포장용 필름, 섬유제품, 전자제품 등의 여러 분야에서 사용되고 있다. 그러나, 이들 폴리에스테르 제품들은 사용 후의 폐기 처리가 심각한 환경문제로 대두되고 있다.

[0003] 상기와 같은 문제점에 대한 방안으로 생분해성을 갖는 지방족 폴리에스테르 수지에 대한 연구가 시도되었다. 그러나, 상기 지방족 폴리에스테르 수지는 생분해성은 우수하나 기계적 물성이 부족하다는 단점이 있다. 따라서, 지방족 폴리에스테르 수지의 기계적 강도를 보완해 주기 위하여, 상기 수지의 제조 과정 중에 방향족 모노머를 포함시켜 합성한 지방족-방향족 공중합체 형태의 생분해성 수지를 제조하는 방법이 개발되었다.

[0004] 상기 지방족-방향족 공중합체 형태의 생분해성 수지로 대표적인 것이 폴리(부틸렌 아디페이트-코-테레프탈레이트)(poly(butylene adipate-co-terephthalate); PBAT)이다. 상기 PBAT에 방향족 모노머로서 통상 사용되는 것이 디메틸 테레프탈레이트(dimethyl terephthalate, DMT)이다. 상기 DMT는 200℃ 이하의 반응 온도에서도 반응이 가능하여 반응을 쉽게 유도할 수 있다는 장점을 갖는다. 그러나, 고가라는 점 때문에 비용적 부담이 크다는 문제점이 있다.

[0005] 이에, 상기 DMT 보다 저렴한 방향족 모노머를 사용하여 공중합체를 제조하고자 하는 노력이 계속되어 왔다. 대표적인 예로서 방향족 디카복실산인 테레프탈산(purified terephthalic acid, PTA)을 공중합체의 합성 반응에 이용하는 방법이 제시되었다.

[0006] 예컨대, 특허문헌 1(US 8,614,280 B2)에는 테레프탈산, 아디프산, 1,4-부탄디올 및 글리세롤을 물리적으로 혼합하고, 그 혼합물에 추가의 1,4-부탄디올 및 테트라부틸오르토티타네이트(TBOT)를 첨가하면서 240℃의 온도, 1.5 시간의 체류시간, 0.85bar의 압력에서 에스테르화 반응시킨 후, 예비축합, 축중합 및 사슬연장 반응을 거쳐 PBAT를 제조하는 실시예가 기재되어 있다.

[0007] 그러나, 상기 실시예에 따르면, 고온(240℃)의 에스테르화 반응시 테레프탈산의 높은 산가와 낮은 용해도로 인해 1,4-부탄디올(1,4-butanediol, BDO)이 다량 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF)으로 변환되는 부반응이 야기된다. 이에, 특허문헌 1에서는 상기 부반응에 의한 1,4-부탄디올의 손실율을 감안하여, 상기 1,4-부탄디올을 테레프탈산 및 아디프산 총량 대비 2배 이상의 몰비로 사용하였다. 이렇게 과량으로 투입된 1,4-부탄디올 중 일부는 상기와 같이 THF로 변환되는 이외에도 감압 및 고온 조건하에서 유출수 내에 포함되어 반응기 밖으로 빠져 나오는데, 이러한 유출수로의 1,4-부탄디올의 손실율 또한 10%이상의 비중을 차지한다. 이 경우 고가의 1,4-부탄디올을 재활용하기 위해 별도의 특수한 회수 설비로 1,4-부탄디올을 리사이클(rotate)하여야 하는 단점이 있다.

[0008] 상기 PBAT를 제조하는 다른 종래의 방법으로서, 특허문헌 2(국내 공개특허공보 제10-2014-0018468호)에는 반응기에서 1,4-부탄디올과 아디프산, 테트라부틸 티타네이트, 트리페닐 포스페이트, 글리세롤을 혼합하여 1차 에스테르 반응시킨 후, 상기 반응기에 테레프탈산을 순차적으로 분할 투입하여 2차 에스테르화 반응시키고, 이어서 축중합 반응을 거쳐 PBAT를 제조하는 실시예가 기재되어 있고, 이때 상기 1차 및 2차 에스테르화 반응은 상압(1bar)에서 수행된다고 기재하고 있다.

[0009] 상기 특허문헌 2는 상기 방법에 의해 테레프탈산의 용해도를 증가시킴으로써 부반응에 의한 1,4-부탄디올의 THF 전환율을 감소시킬 수 있다고 기재하고 있다. 그러나, 여전히 부반응 억제효과가 부족한 실정이고, 유출수 내에 포함되어 반응기 밖으로 빠져나오는 1,4-부탄디올의 손실 문제 또한 해소되지 못하였다.

[0010] 즉, 특허문헌 1에서와 같이 감압 하에서 에스테르화 반응을 수행하거나, 특허문헌 2에서와 같이 상압 하에서 에스테르화 반응을 수행하는 방식으로는 부반응에 의한 THF 발생 및 유출수로의 1,4-부탄디올의 손실 문제가 해소되기 어려운 바, 이러한 문제를 해소할 수 있는 생분해성 폴리에스테르 수지 중합기술에 대한 연구가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) US 8614280 B2
 (특허문헌 0002) US 1020140018468 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 1.5 ~ 4bar(절대압) 범위의 가압 상태에서 에스테르화 반응시키는 단계를 포함함으로써 유출수로의 지방족 디히드록시 화합물의 손실율을 최소화하고, THF와 같은 부산물 발생을 억제할 수 있는 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 (1) 지방족 디히드록시 화합물, 지방족 디카르복실산 화합물 및 방향족 디카르복실산 화합물을 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계; (2) 상기 슬러리를 1.5 ~ 4bar(절대압) 범위의 가압 상태에서 에스테르화 반응시키는 단계; 및 (3) 상기 에스테르화 반응 생성물을 축중합 반응시키는 단계;를 포함하는 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조방법을 제공한다.

[0014] 상기 슬러리에서 고형분의 함량은 40 ~ 90중량%일 수 있고, 상기 (1) 단계에서 상기 슬러리는 상기 지방족 디히드록시 화합물, 지방족 디카르복실산 화합물 및 방향족 디카르복실산 화합물을 25 ~ 80℃에서 30분 ~ 3시간동안 교반하여 제조될 수 있다.

[0015] 바람직하게, 상기 지방족 디히드록시 화합물은 1,4-부탄디올일 수 있고, 상기 방향족 디카르복실산 화합물은 테레프탈산(PTA)일 수 있다.

[0016] 상기 지방족 디히드록시 화합물의 함량은 지방족 및 방향족 디카르복실산 화합물의 합계량 1몰에 대하여 1.3 ~ 1.7몰일 수 있다.

[0017] 상기 (2) 단계에서, 상기 슬러리에 촉매, 열안정제 및 분지제로 이루어진 군에서 선택된 일종 이상을 포함하는 첨가제를 더 투입한 후, 가압 상태에서 에스테르화 반응을 실시할 수 있다.

[0018] 상기 첨가제는 촉매 및 열안정제를 포함할 수 있고, 상기 열안정제에 대한 촉매의 투입 중량비(촉매/열안정제)는 1.5 ~ 5.5일 수 있다.

[0019] 상기 열안정제는 아인산, 유기 포스파이트(phosphite) 및 유기 포스페이트(phosphate)로 이루어진 군에서 선택된 일종 이상을 포함할 수 있다.

[0020] 상기 분지제는 탄소수 3 내지 6인 3관능 이상의 다가 알코올 분지제일 수 있으며, 상기 분지제의 투입량은 상기 축중합 반응 생성물 중량대비 0.095 ~ 0.23중량%일 수 있다.

[0021] 그리고, 본 발명에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조방법은 상기 (3) 단계에 따라 제조된 상기 축중합 반응 생성물을 사슬연장 반응시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조방법에 따르면, 에스테르화 반응을 1.5 ~ 4bar(절대압) 범위의 가압 조건하에서 진행함으로써 방향족 디카르복실산 화합물의 용해성을 증가시키고 정반응 속도 및 유출수 배출을 가속화할 수 있다. 그럼으로써, 에스테르화 반응시 지방족 디히드록시 화합물이 THF와 같은 부산물로 변환되는 부반응이 억제될 수 있고, 유출수에 포함되어 빠져나가는 지방족 디히드록시 화합물의 손실율이 최소화될 수 있다. 그러므로, 본 발명에 따르면 지방족 디히드록시 화합물의 사용량을 줄일 수 있다.

[0023] 예컨대, 상기 방향족 디카르복실산 화합물로 테레프탈산을 사용하고 지방족 디히드록시 화합물로 1,4-부탄디올을 사용할 경우, 가압조건에서 에스테르화 반응을 진행하면 부반응이 억제되어 THF의 생성율이 감소될 수 있다. 또한, 유출수 내에 포함되어 빠져나가는 1,4-부탄디올의 손실을 또한 현저히 감소되므로, 고가인 1,4-부탄디올을 회수하기 위한 별도의 리사이클 설비가 필요하지 않다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명은 (1) 지방족 디히드록시 화합물, 지방족 디카르복실산 화합물 및 방향족 디카르복실산 화합물을 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계; (2) 상기 슬러리를 1.5 ~ 4bar(절대압) 범위의 가압 상태에서 에스테르화 반응시키는 단계; 및 (3) 상기 에스테르화 반응 생성물을 축중합 반응시키는 단계;를 포함하는 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조방법에 관한 것이다.

[0025] 본 발명의 일 실시예에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조방법에 대해 단계별로 살펴보면 하기와 같다.

[0026] (1) 슬러리 제조단계

[0027] 이 단계는 지방족 디히드록시 화합물, 지방족 디카르복실산 화합물 및 방향족 디카르복실산 화합물을 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계이다.

[0028] 상기 슬러리에서 고형분의 함량은 40 ~ 90중량%인 것이 바람직하다. 여기서, 슬러리란 액체 중에 고형분이 화학적 또는 물리적으로 분산된 유동성이 적은 고농도의 현탁액을 말하는 것으로, 본 발명에서 상기 고형분의 함량은 상기 슬러리 총 중량을 100중량%로 하였을 때, 상기 슬러리에 포함된 지방족 및 방향족 디카르복실산 화합물의 중량%를 이르는 것이다. 상기 고형분의 함량이 40중량% 미만일 경우 저점도로 제조된 슬러리를 모노 펌프를 통해 연속적으로 에스테르화 반응기에 이송하는데 어려움이 있고, 반면 90중량%를 초과할 경우 각각의 성분들이 균일하게 혼합된 슬러리를 제조하기 어려울 수 있다.

[0029] 본 발명에서, 상기 슬러리는 상기 지방족 디히드록시 화합물, 지방족 디카르복실산 화합물 및 방향족 디카르복실산 화합물을 25 ~ 80℃에서 30분 ~ 3시간동안 교반하여 제조될 수 있으나, 교반온도 및 시간은 특별하게 제한되는 것은 아니다. 상기 슬러리의 제조 온도 및 시간을 상기 범위로 조절함으로써 상기 화합물들이 균일하게 혼합된 유동성이 적은 슬러리가 제조될 수 있다.

[0030] 상기 지방족 디히드록시 화합물은 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-프로판 디올 및 2,2,4-트리메틸-1,6-헥산디올로 이루어진 군에서 선택되는 일종 이상을 포함할 수 있으며, 바람직하게 1,4-부탄디올일 수 있다.

[0031] 상기 지방족 디카르복실산 화합물은 말론산, 숙신산, 글루타르산, 2-메틸글루타르산, 3-메틸글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 운데칸디산, 도데칸디산, 브라실산, 테트라데칸디산, 푸마르산, 2,2-디메틸글루타르산, 수베르산, 말레산, 이타콘산 및 말레산으로 이루어진 군에서 선택되는 일종 이상을 포함할 수 있으며, 바람직하게 아디프산일 수 있다.

[0032] 그리고, 상기 방향족 디카르복실산 화합물은 테레프탈산, 이소프탈산, 2,6-나프토산 및 1,5-나프토산으로 이루어진 군에서 선택되는 일종 이상을 포함할 수 있으며, 바람직하게 테레프탈산(purified terephthalic acid, PTA)일 수 있다.

[0033] 상기 지방족 디히드록시 화합물의 함량은 지방족 및 방향족 디카르복실산 화합물의 합계량 1몰에 대하여 1.3 ~ 1.7몰일 수 있다. 이는, 본 발명에 따라 에스테르화 반응 공정을 가압 하에서 수행함으로써 부반응을 감소시켜 얻어지는 효과로, 기존의 감압방식에 비하여 지방족 디히드록시 화합물의 사용량을 현저히 낮춘 것이다.

[0034] (2) 에스테르화 반응 단계

[0035] 이 단계는 상기 슬러리를 1.5 ~ 4bar(절대압) 범위의 가압 상태에서 에스테르화 반응시키는 단계이다. 이때, 상

기 가압은 질소(N₂), 아르곤(Ar) 및 이들의 혼합기체를 포함하는 불활성 기체 또는 상기 불활성 기체와 CO₂의 혼합가스를 이용하여 수행될 수 있다. 이러한 불활성 기체에 의한 가압 방식을 이용함으로써 방향족 디카르복실산 화합물의 용해성이 증가될 수 있고, 정반응 속도 및 유출수 배출이 가속화될 수 있다. 이에 따라, 부반응이 억제될 수 있고, 유출수로의 지방족 디히드록시 화합물의 손실율이 최소화될 수 있다.

[0036] 상기 에스테르화 반응시 압력이 1.5bar 미만일 경우, 에스테르화 반응시 부반응에 의한 부산물(by-product)이 다량 발생되고, 유출수로의 지방족 디히드록시 화합물 손실율이 높게 나타난다. 특히, 상기와 같은 낮은 압력 하에서 방향족 디카르복실산 화합물로 테레프탈산을 사용하고 지방족 디히드록시 화합물로 1,4-부탄디올을 사용할 경우, 고온(> 200℃)의 에스테르화 반응 과정에서 테레프탈산의 높은 산가와 낮은 용해도로 인해 1,4-부탄디올이 THF로 변환되는 부반응 발생율이 높아지고, 유출수 내에 포함되어 빠져나가는 미반응 1,4-부탄디올의 손실이 높아져 고가의 1,4-부탄디올 손실을 회수하기 위한 별도의 리사이클 설비가 요구된다. 반면, 상기 에스테르화 반응시 압력이 4bar를 초과할 경우 에스테르화 반응 전환율이 떨어지는 문제가 발생된다.

[0037] 상기 (2) 단계에서, 상기 슬러리에 촉매, 열안정제 및 분지제로 이루어진 군에서 선택된 일종 이상을 포함하는 첨가제를 더 투입한 후, 가압 상태에서 에스테르화 반응을 실시할 수 있다.

[0038] 상기 첨가제는 촉매 및 열안정제를 포함할 수 있고, 이 경우 상기 열안정제에 대한 촉매의 투입 중량비(촉매/열안정제)는 1.5 ~ 5.5일 수 있다. 상기 비율이 1.5 미만일 경우 최종적으로 제조되는 생분해성 폴리에스테르 수지의 색도는 우수하지만 반응속도가 느려 생산성이 저하될 우려가 있고, 반면 5.5를 초과할 경우 반응속도는 빠르지만 지방족/방향족 폴리에스테르 수지의 열적 안정성 및 색도가 불량해질 우려가 있다.

[0039] 상기 촉매는 상기 에스테르화 반응을 촉진시키는 역할을 수행하는 것으로, 칼슘아세테이트, 망간아세테이트, 마그네슘아세테이트, 아연아세테이트, 모노부틸산화주석, 디부틸산화주석, 이염화디부틸주석, 모노부틸히드록시산화주석, 옥틸틴, 테트라부틸주석, 테트라페닐주석, 트리에틸티타네이트, 아세틸트리프로필티타네이트, 테트라메틸티타네이트, 테트라프로필티타네이트, 테트라이소프로필티타네이트, 테트라 n-부틸티타네이트 및 테트라(2-에틸헥실)티타네이트로 이루어진 군에서 선택된 일종 이상을 포함할 수 있다.

[0040] 상기 열안정제는 상기 촉매로 인해 부가적으로 촉진될 수 있는 역반응 및 부반응을 억제하여 생분해성 폴리에스테르 수지의 열적 안정성 및 색도를 개선하기 위해 첨가되는 것이다. 상기 열안정제는 아인산, 유기 포스파이트(phosphite) 및 유기 포스페이트(phosphate)로 이루어진 군에서 선택된 일종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게 아인산, 아포스폰산(phosphonous acid), 트리메틸포스파이트, 트리에틸포스파이트, 트리프로필포스파이트, 트리페닐포스파이트, 소듐포스파이트, 소듐하이포포스파이트 및 트리페닐포스페이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 일종 이상을 포함할 수 있다.

[0041] 상기 분지제는 중합체 제조시에 선형의 올리고머 사이를 연결함으로써 가지형(brenched)의 중합체를 얻기 위해 사용되는 첨가제로서, 짧은 사슬의 알코올 타입 분지제일 수 있고, 바람직하게 탄소수 3 내지 6인 3관능 이상의 다가 알코올 분지제일 수 있다. 구체적으로, 상기 분지제는 글리세롤, 펜타에리트리톨 및 트리메틸올프로판으로 이루어진 군에서 선택되는 일종 이상을 포함할 수 있다. 상기한 예시한 분지제들은 3개 이상의 히드록시기(-OH)를 가지며, 관능기로서 카르복시(-COOH)기를 갖지 않기 때문에 최종적으로 제조된 생분해성 폴리에스테르 수지의 산가를 낮추는데 도움을 줄 수 있어 바람직하다.

[0042] 상기 분지제의 투입량은 축중합 반응 생성물 중량대비 0.095 ~ 0.23중량%인 것이 바람직하다. 상기 투입량이 0.095중량% 미만일 경우 원하는 분자량의 생분해성 폴리에스테르 수지를 얻기 어려울 수 있고, 반면 0.23중량%를 초과할 경우 국부적으로 겔화가 진행되어 생분해성 폴리에스테르 수지의 최종 물성에 영향을 줄 우려가 있다.

[0043] (3) 축중합 반응 단계

[0044] 이 단계는 상기 (2) 단계에 따라 얻어진 에스테르화 반응 생성물을 축중합 반응시키는 단계이다.

[0045] 상기 축중합 반응은 에스테르화 반응 생성물(올리고머)의 고분자량화를 위하여 수행되는 것으로, 0.1 ~ 2torr 진공 하에서 220 ~ 260℃의 온도범위로 40 ~ 300분간 진행될 수 있다. 상기 축중합 반응시 중합온도가 220℃ 미만이면 올리고머의 반응성이 낮아 축중합시간이 증가할 우려가 있고, 반면 260℃를 초과하면 생성된 중합체의 열분해가 발생할 우려가 있어 바람직하지 않다. 또한, 상기 축중합 반응시 중합압력이 2torr를 초과하면 축중합 반응을 수행하기 위한 부산물(예컨대, 1,4-부탄디올)의 제거가 유리하지 않아 중합시간이 증가할 우려가 있어 바람직하지 않고, 0.1 Torr 미만으로는 낮춰지기가 현실적으로 어렵다.

- [0046] 상기 축중합 반응이 진행됨에 따라 미반응 원료(미반응 모노머), 저분자 올리고머가 제거됨과 동시에, 올리고머가 축중합되면서 고분자량의 생분해성 폴리에스테르 수지가 얻어진다.
- [0047] 한편, 본 발명에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조방법은 상기 (3) 단계에 따라 제조된 상기 축중합 반응 생성물을 사슬연장 반응시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 축중합 반응 생성물은 용융상태에서 바로 사슬연장되거나, 혹은 펠렛화된 후 재용융되어 사슬연장될 수 있다.
- [0048] 이와 같이, 상기 (1) 내지 (3) 단계를 거쳐 사슬연장반응이 수행될 경우, 이들 각각의 과정은 배치식, 연속식 및 반연속식 방식 중 선택된 어느 하나의 방식으로 수행될 수 있다. 이때, 반연속식 방식을 사용할 경우, 상기 (1) 내지 (3)단계는 연속식으로, 사슬연장반응 단계는 배치식으로 수행될 수 있다.
- [0049] 이러한 사슬연장 반응은 공지된 방법에 따라 제한없이 수행될 수 있으며, 예컨대 상기 축중합 반응 후 사슬연장제를 투입하여 반응시키는 방법으로 수행될 수 있다.
- [0050] 상기 사슬연장제로는 다가 이소시아네이트 화합물, 예컨대 2,4-톨루엔 디이소시아네이트, 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 디페닐메탄 디이소시아네이트, 크실릴렌 디이소시아네이트, 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 트리페닐메탄 트리이소시아네이트로 이루어지는 군에서 선택된 일종 이상이 사용될 수 있다.
- [0051] 상기 사슬연장제의 함량은 상기 축중합 반응 생성물 100중량부를 기준으로 0.01 ~ 5중량부일 수 있고, 이러한 사슬연장 반응을 통해 분자량을 증가시킴으로써 원하는 물성을 갖는 생분해성 수지가 얻어질 수 있다.
- [0052] 이하, 실시예들을 들어 본 발명에 관하여 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 이러한 실시예들에 한정되는 것은 아니다.
- [0053] 실시예 1
- [0054] 슬러리 탱크에 테레프탈산(PTA) 3kg (18.06mol), 아디프산(AA) 3.22kg (22.04mol) 및 1,4-부탄디올(BDO) 5.42kg (60.14mol)을 30℃에서 1시간동안 교반하여 슬러리를 제조하였다. 이때, 고형분의 함량은 53.4중량%이다.
- [0055] 이어서, 상기 슬러리를 모노 펌프를 통해 에스테르화 반응기로 이송하고, 여기에 촉매인 테트라 n-부틸 티타네이트 3.4g 및 열안정제인 아인산 0.87g, 분지제인 글리세롤 10.4g을 추가 투입하였다. 그리고 나서, 상기 반응기 내부 압력을 질소(N₂)가스를 이용하여 2bar(절대압)까지 가압한 후, 240℃까지 승온하면서 2bar로 유지한 상태에서 260분 동안 에스테르화 반응을 실시하였다. 이때, 생성된 물은 상기 에스테르화 반응기 외부로 유출되었다. 이때, 상기 BDO의 투입량(60.14mol)은 상기 TPA 및 AA의 합계량(40.1mol)을 1몰로 환산하였을 때 1.5몰이다.
- [0056] 상기 에스테르화 반응이 종료된 후, 에스테르화 반응 생성물을 축중합 반응기로 이송하고, 240℃에서 1torr(0.0013bar)까지 서서히 감압하면서 170분동안 축중합 반응을 실시하였다. 그 결과물로서 생분해성 폴리에스테르 수지인 폴리부틸렌 아디페이트-코-테레프탈레이트(poly(butylene adipate-co-terephthalate); PBAT)(I-1)가 8.25kg 제조되었다.
- [0057] 실시예 2
- [0058] 상기 BDO의 투입량을 4.70kg (52.13mol)으로 조절된 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 PBAT(I-2)를 제조하였다. 이때, BDO의 투입량(52.13mol)은 상기 TPA 및 AA의 합계량(40.1mol)을 1몰로 환산하였을 때 1.3몰이고, 상기 고형분의 함량은 56.96중량%이며, 제조된 PBAT(I-2)의 중량은 8.21kg이다.
- [0059] 실시예 3
- [0060] 상기 실시예 1에 따라 제조된 상기 슬러리를 모노 펌프를 통해 에스테르화 반응기로 이송하고, 여기에 상기 실시예 1과 동량의 테트라 n-부틸 티타네이트, 아인산, 글리세롤을 추가 투입하였다. 그리고 나서, 상기 반응기 온도가 220℃로 상승할 때까지 내부 압력을 4bar(절대압)로 유지하고, 이어서 상기 온도를 240℃까지 승온하면서 압력을 2bar(절대압)로 조절한 후 에스테르화 반응종료시까지 동일 압력으로 유지하였다. 이때, 상기 반응기 온도가 220℃에 도달하기까지 180분, 이후 240℃에 도달하기까지 40분 소요되었으며, 이후 240℃에 도달한 후 2bar(절대압)의 압력 하에서 40분 동안 에스테르화 반응을 진행하였다.
- [0061] 상기 에스테르화 반응이 종료된 후, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 PBAT(I-3)를 제조하였다.

- [0062] 실시예 4
- [0063] 상기 열안정제로서 아인산 0.87g 대신에 트리페닐포스페이트 1.3g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 PBAT(I-4)를 제조하였다.
- [0064] 실시예 5
- [0065] 상기 실시예 1에 따라 축중합 반응이 종료된 후, 반응기로부터 토출된 스트랜드(strand)를 수중 냉각시키고 나서 펠렛타이저(pelletizer)로 펠렛화하여 PBAT(I-1) 칩(chip)을 제조하였다.
- [0066] 이어서, 상기 PBAT(I-1) 칩(chip) 1kg 및 사슬연장제인 헥사메틸렌디이소시아네이트 5g을 슈퍼믹서에 혼합하고, 이를 이축 압출기(SM 플라텍사 제품, L/D: 40/1, 직경: 65mm)에 투입하여 180℃에서 1.5분동안 사슬 연장반응을 수행하였다. 그 후, 상기 이축압출기로부터 토출된 스트랜드를 수중 냉각시킨 후, 펠렛타이저(pelletizer)로 펠렛화하여 PBAT(II-1) 칩(chip)을 제조하였다.
- [0067] 실시예 6 내지 8
- [0068] 실시예 6은 상기 실시예 2에 따라 제조된 PBAT(I-2)를, 실시예 7은 상기 실시예 3에 따라 제조된 PBAT(I-3)를, 실시예 8은 상기 실시예 4에 따라 제조된 PBAT(I-4)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 PBAT(II-2) 칩(chip), PBAT(II-3) 칩(chip) 및 PBAT(II-4) 칩(chip)을 각각 제조하였다.
- [0069] 실시예 9
- [0070] 상기 실시예 1에 따라 축중합 반응이 완료된 용융상태의 PBAT(I-1) 1kg을 기어펌프를 통해 정량적으로 이축압출기(SM 플라텍사 제품, L/D: 40/1, 직경: 65mm) 투입구로 공급하고 동시에 헥사메틸렌디이소시아네이트 4g을 정량펌프를 통해 상기 투입구에 공급한 후, 이축압출기에서 190℃로 1.5분동안 사슬연장반응을 수행하였다. 그 후, 상기 이축압출기로부터 토출된 스트랜드를 수중 냉각시킨 후, 펠렛타이저(pelletizer)로 펠렛화하여 PBAT(II-5) 칩(chip)을 제조하였다.
- [0071] 실시예 10 내지 12
- [0072] 실시예 10은 상기 실시예 2에 따라 제조된 PBAT(I-2)를, 실시예 11은 상기 실시예 3에 따라 제조된 PBAT(I-3)를, 실시예 12는 상기 실시예 4에 따라 제조된 PBAT(I-4)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 9와 동일한 방법으로 PBAT(II-6) 칩(chip), PBAT(II-7) 칩(chip) 및 PBAT(II-8) 칩(chip)을 각각 제조하였다.
- [0073] 비교예 1
- [0074] 에스테르화 반응기에 BDO 5.42kg (60.14mol), AA 3.22kg (22.04mol), 촉매인 테트라 n-부틸 티타네이트 3.4g, 열안정제인 아인산 0.87g, 분지제인 글리세롤 10.4g을 혼합한 후, 승온하여 200℃에서 1차 에스테르 반응시켰다. 이때, 1차 에스테르 반응시간은 77분이고, 에스테르화 반응기 내부압력은 1bar의 상압 상태로 제어하였다.
- [0075] 이어서, 상기 에스테르화 반응기 내부온도를 230℃까지 승온시킨 후, PTA를 15분마다 4회에 걸쳐 동량씩 분할 투입하면서 2차 에스테르화 반응을 진행하였다. 이때, 상기 PTA의 총 투입량은 3kg (18.06mol)이고, 상기 PTA의 3회차 투입시 반응기 내부 온도를 240℃로 승온하였으며, 이어서 상기 PTA의 4회차 투입 이후 30분동안 동일 온도에서 2차 에스테르화 반응을 더 진행시켰다. 그리고, 상기 2차 에스테르 반응 총 시간은 90분이고, 압력은 1차 에스테르 반응과 동일하게 1bar의 상압 상태를 유지하였다.
- [0076] 상기 에스테르화 반응이 종료된 후, 에스테르화 반응 생성물을 축중합 반응기로 이송하고, 240℃에서 1torr(0.0013bar)까지 서서히 감압하면서 180분간 축중합 반응을 실시하여 PBAT(I-5)를 제조하였다.
- [0077] 비교예 2, 비교예 4 및 비교예 5
- [0078] 상기 에스테르화 반응기 내부압력을 하기의 표 1에 기재된 바와 같이 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 PBAT(I-6), PBAT(I-8), PBAT(I-9), 를 제조하였다.
- [0079] 비교예 3
- [0080] 상기 BDO의 투입량을 7.95kg (88.22mol)으로 조절한 것을 제외하고는 비교예 2와 동일한 방법으로 PBAT(I-7)를 제조하였다. 이때, BDO의 투입량(88.22mol)은 상기 TPA 및 AA의 합계량(40.1mol)을 1몰로 환산하였을때 2.2몰이고, 고형분의 함량은 43.90중량%이다.

- [0081] <평가방법>
- [0082] 1. 전환율(%)
- [0083] 본 평가방법에서 전환율은 에스테르화 반응 전환율을 나타낸다. 상기 전환율은 에스테르화 반응 후 생성된 올리고머의 산가를 하기의 「5. 산가측정」 방법에 의해 자동적정기(Autotitrator)를 이용하여 측정하고, 이론적인 산가 대비 상기 올리고머 산가의 비율로 평가하였다.
- [0084] 2. THF 생성율 및 BDO 손실율
- [0085] 먼저, 상기 실시예 1 내지 12 및 비교예 1 내지 5에 따른 에스테르화 반응시, 에스테르화 반응기 외부로 유출된 물(유출수) 내에 포함되어 있는 THF 및 BDO의 함량을 가스 크로마토그래피를 이용하여 측정하였다. 그리고, BDO의 투입량을 기준으로 상기 유출수 내에 포함되어 있는 THF 및 BDO 함량의 비율을 계산하여 각각 THF 생성율 및 BDO 손실율로 평가하였다.
- [0086] 3. 용융지수(melt index, MI)
- [0087] 용융지수는 ASTM D1238에 의거하여 측정되었다. 구체적으로, 190℃의 온도 및 2.16kg 하중 하에서 10분간 오리피스(반지름: 2mm, 길이: 8mm)를 통과하여 흘러나오는 양(g)을 용융지수(MI)로 측정하였다.
- [0088] 단, 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 5의 경우, 축중합 반응 종료 후, 반응기로부터 토출된 스트랜드를 수중 냉각시키고 나서 펠렛타이저로 펠렛화하여 PBAT(I-1 내지 I-9) 칩(chip)을 각각 제조하고, 상기 각각의 칩을 이용하여 용융지수를 측정하였다. 그리고, 실시예 5 내지 12의 경우, 각 방법에 따라 제조된 PBAT(II-1 내지 II-8) 칩(chip)을 이용하여 용융지수를 측정하였다.
- [0089] 4. 색도
- [0090] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 5에 따른 PBAT(I-1 내지 I-9)로부터 제조된 PBAT(I-1 내지 I-9) 칩(chip)(평가방법 3 참조), 그리고 실시예 5 내지 12에 따라 제조된 PBAT(II-1 내지 II-8) 칩(chip)의 색도 L* 및 b*를 Konica Minolta 색차계를 사용하여 CIE-L*a*b*(CIE 1976) 표색계에서 측정하였다. "L*"값은 밝기를 나타내고, 이 수치가 클수록 밝다. "b*"값은 황색 정도를 나타내고, 이 수치가 클수록 황색도가 높아 백색도가 떨어진다.
- [0091] 5. 산가 측정
- [0092] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 5에 따른 PBAT(I-1 내지 I-9)로부터 제조된 PBAT(I-1 내지 I-9) 칩(chip)(평가방법 3 참조), 그리고 실시예 5 내지 12에 따라 제조된 PBAT(II-1 내지 II-8) 칩(chip) 0.5g을 25℃에서 클로로포름(Chloroform) 30ml에 용해시키고, 여기에 추가로 에틸알코올 20ml를 첨가하여 용액을 제조한 후, 상기 용액을 자동적정기(Autotitrator)에서 0.1N KOH로 적정하여 산가를 측정하였다.

표 1

[0093]

	에스테르화 반응 압력	BDO 몰비*	전환율	THF 생성율	BDO 손실율	MI (g/10min)	산가 (mgKOH/g)	색도 (L*/b*)
실시예1	2bar	1.5몰	97%	5.7%	0.5%	30	0.80	85/11.0
실시예2	2bar	1.3몰	95%	6.6%	0.4%	29	0.88	85/12.0
실시예3	4 →2bar	1.5몰	97%	5.3%	0.3%	31	0.75	84/9.9
실시예4	2bar	1.5몰	97%	6.0%	0.4%	28	0.91	86/10.0
실시예5	2bar	1.5몰	97%	5.7%	0.5%	3.8	0.79	87/9.5
실시예6	2bar	1.3몰	95%	6.6%	0.4%	3.6	0.88	87/10.2
실시예7	4 →2bar	1.5몰	97%	5.3%	0.3%	3.9	0.74	86/8.7
실시예8	2bar	1.5몰	97%	6.0%	0.4%	3.4	0.90	88/8.8
실시예9	2bar	1.5몰	97%	5.7%	0.5%	3.6	0.80	87/10.0
실시예10	2bar	1.3몰	95%	6.6%	0.4%	3.4	0.86	87/11.0
실시예11	4 →2bar	1.5몰	97%	5.3%	0.3%	3.5	0.73	86/9.2
실시예12	2bar	1.5몰	97%	6.0%	0.4%	3.2	0.88	87/9.5
비교예1	1bar (상압)	1.5몰	97%	10.5%	14.3%	32	0.87	81/10.0

비교예2	0.85bar (감압)	1.5몰	96%	6.6%	9.9%	28	0.83	84/11.0
비교예3	0.85bar (감압)	2.2몰	98%	9.1%	11.7%	30	0.73	84/17.0
비교예4	1.2bar	1.5몰	97%	8.5%	5.0%	32	0.92	83/12.0
비교예5	5bar	1.5몰	85%	4.0%	0.3%	80	1.2	84/15.0

- [0094] 상기 표 1을 살펴보면, 본 발명의 실시예 1 내지 12에 따라 1.5 ~ 4 bar 범위의 가압상태에서 에스테르화 반응을 실시한 경우, 감압, 상압 또는 1.5 bar 미만의 압력 하에서 에스테르화 반응을 실시한 비교예 1 내지 4에 비하여 THF 생성율은 동등 이하 수준으로 나타났고, BDO 손실율이 현저히 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 이때, 에스테르화 반응압력을 제외한 모든 조건을 동일하게 하여 PBAT를 제조한 실시예 1과 비교예 2를 비교해보면, 본 발명에 따라 가압상태에서 에스테르화 반응을 진행할 경우 BDO 손실율 뿐만 아니라 THF 생성율이 모두 낮아졌음을 확인할 수 있다.
- [0095] 또한, 상기 에스테르화 반응을 5bar의 고압 상태에서 실시한 비교예 5의 경우, THF 생성율 및 BDO 손실율은 낮아졌지만, 에스테르화 반응 전환율이 현저히 낮고, 용융지수 및 산가가 과도하게 높게 나타났으며, 색도 b값이 높아 백색도가 떨어지는 것을 알 수 있다.
- [0096] 또한, 상기 실시예 1 내지 4에 따라 축중합된 PBAT(I)를 용융상태에서 바로 사슬연장 반응시키거나 또는 펠렛화시킨 후 재용융시켜 사슬연장제와 반응시킨 실시예 5 내지 12의 PBAT(II) 칩(chip)의 경우, 낮은 용융지수는 나타내는데 가공성이 우수함으로 확인할 수 있고, 낮은 산가를 나타내는데 내가수분해성이 우수한 것을 확인할 수 있으며, 낮은 b*값을 나타내는데 백색도가 우수한 것을 확인할 수 있다.
- [0097] 그러므로, 사슬연장반응 과정을 거친 PBAT의 경우, 이종의 생분해성 수지(예컨대 전분, 폴리락트산 혹은 폴리부틸렌숙시네이트 등)와의 배합을 통한 저가의 필름 용도개발에 사용함에 있어서 우수한 물성을 확보할 수 있다.
- [0098] 이상, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 권리범위는 아래의 특허청구범위에 의하여 해석되어야 하며 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.