(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년03월04일
(11) 등록번호 10-1369237
(24) 등록일자 2014년02월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 63/08 (2006.01) *C08G 63/06* (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01) *C08L 101/16* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7006978
(22) 출원일자(국제) 2007년03월08일
심사청구일자 2012년02월23일
(85) 번역문제출일자 2009년04월03일
(65) 공개번호 10-2009-0080940
(43) 공개일자 2009년07월27일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2007/055167
(87) 국제공개번호 WO 2008/029527
국제공개일자 2008년03월13일
(30) 우선권주장
JP-P-2006-238723 2006년09월04일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP평성06340732 A
JP평성09501456 A
JP08041179 A

(73) 특허권자
바이오-에너지가부시키가이샤
일본국 효고켄 아마가사키시 미나미나나마쓰초 2초메 9반 7고
간사이가가쿠기카이세이사쿠가부시키가이샤
일본 효고켄 아마가사키시 미나미나나마쓰초 2초메 9반 7고
오사카 유니버시티
일본, 오사카, 수이타-시, 야마다오카, 1-1
(72) 발명자
우야마 히로시
일본 오사카 565-0871 스이타시 야마다오카 1-1 오사카 유니버시티
인 이난
일본 오사카 565-0871 스이타시 야마다오카 1-1 오사카 유니버시티
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장훈

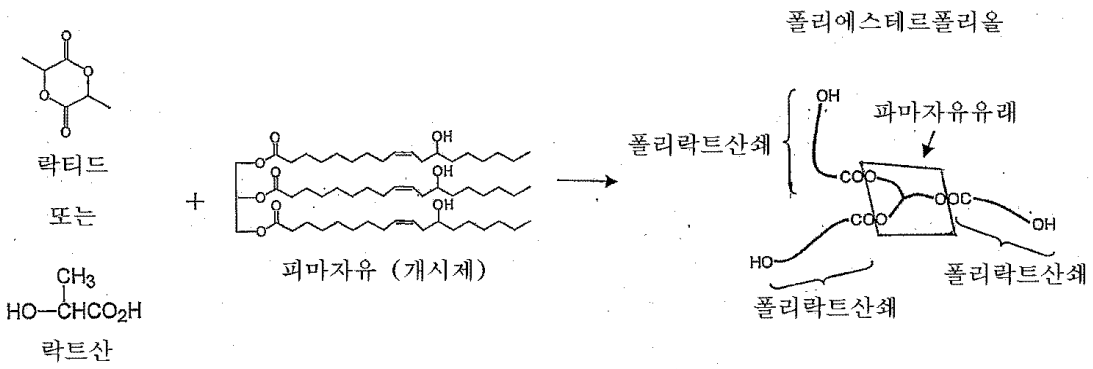
전체 청구항 수 : 총 6 항 심사관 : 김장강

(54) 발명의 명칭 **폴리에스테르 폴리올**

(57) 요 약

본 발명의 방법에 의하면, 분자 중에 적어도 3개의 하이드록실기 또는 에폭시기를 갖는 트리아실글리세롤을 주성분으로 하는 유지를 개시제로서 사용하여 락티드 또는 락트산을 중합시킴으로써, 별형 분지상 폴리에스테르 폴리올을 수득할 수 있다. 당해 폴리에스테르 폴리올은 저결정성 및 저융점이기 때문에, 각종 용도에 사용할 때의 작업성이 양호하고, 재생 가능한 자원에서 유래되기 때문에, 지구 환경 보호나 화석 자원의 고갈 대책에 유효한 점에서 매우 우수하다.

대 표 도



(72) 발명자

쓰지모토 다카시

일본 오사카 565-0871 스이타시 야마다오카 1-1 오사카 유니버시티

노다 히데오

일본 효고 660-0053 아마가사키시 미나미나나마쓰초 2-초메 9-7 바이오-에너지가부시키가이샤

데라다 다카히코

일본 효고 660-0053 아마가사키시 미나미나나마쓰초 2-초메 9-7 바이오-에너지가부시키가이샤

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

피마자유, 폴리피마자유, 및 하이드록시화 대두유로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 유지를 개시제로서 사용하여,

(a) 개시제 100질량부에 대하여, 750질량부 이하의 DL-락티드 또는 개시제 1몰에 대하여, 50몰 이하의 L-락티드 또는 D-락티드를 개환 중합시키는 공정, 또는

(b) 개시제 100질량부에 대하여, 940질량부 이하의 DL-락트산 또는 개시제 1몰에 대하여, 100몰 이하의 L-락트산 또는 D-락트산을 탈수 축합 중합시키는 공정 중 어느 하나의 공정을 포함하는, 폴리에스테르 폴리올의 제조방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

에폭시화 대두유, 에폭시화 팜유, 및 에폭시화 아마인유로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 유지를 개시제로서 사용하여,

(c) 개시제 100질량부에 대하여, 760질량부 이하의 L-락티드, D-락티드 또는 DL-락티드를 개환 중합시키는 공정, 또는

(d) 개시제 100질량부에 대하여, 950질량부 이하의 L-락트산, D-락트산 또는 DL-락트산을 탈수 축합 중합시키는 공정 중 어느 하나의 공정을 포함하는, 폴리에스테르 폴리올의 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

제6항에 있어서, 상기 공정 (d)가, 락트산을 유지에 부가하여, 락트산에 의해 변성 유지를 합성한 후에, (d') 락트산을 탈수 축합 중합시키는 공정인, 폴리에스테르 폴리올의 제조방법.

청구항 11

제6항에 있어서, 상기 공정 (d)가, 락트산을 단독으로 중합시켜 폴리락트산을 수득한 후, 상기 폴리락트산을 유

지에 부가하는 공정인, 폴리에스테르 폴리올의 제조방법.

청구항 12

제6항에 있어서, 상기 공정 (d)에서, 락트산을 탈수 축합 중합시키는 공정이, 락트산을 함유하는 락트산 발효액 및 유지를 가열감압하는 반응공정이고, 이어서,

(e) 상기 공정 (d)에서 수득된 락트산 발효액으로부터 오일 층을 분리하여 회수하는 공정

을 추가로 포함하는, 폴리에스테르 폴리올의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 공정 (e)의 전에, 상기 공정 (d)에 의해 수득된 락트산 발효액에 물을 첨가하는, 폴리에스테르 폴리올의 제조방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 폴리에스테르 폴리올에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 저결정성 및 저융점이고 재생 가능한 자원으로부터 제조될 수 있는 폴리에스테르 폴리올에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 폴리우레탄은 고탄성, 유연성, 내마모성 등이 우수하기 때문에, 폼, 탄성중합체, 접착제, 도료 등의 많은 분야에 사용된다. 폴리우레탄은 주로 폴리이소시아네이트와 폴리올로부터 합성된다. 폴리올로서는, 폴리프로필렌 글리콜(PPG)또는 이의 에틸렌 옥사이드 변성체가 가장 많이 사용된다. 그 이유는, 이들이 염가일 뿐만 아니라, 상온에서 저점도의 액상을 나타내기 때문에, 취급이 매우 용이하기 때문이다.

[0003] 그러나, PPG는 내열성, 내후성, 기계적 특성 등이 충분하지 않으며, 이러한 특성이 요구되는 경우, 폴리에스테르 폴리올이 사용된다. 폴리에스테르 폴리올로서는, 예를 들면, 에틸렌 글리콜과 아디프산으로부터 합성되는 폴리에스테르 폴리올, 1,4-부틸렌 글리콜과 아디프산으로부터 합성되는 폴리에스테르 폴리올 등의 아디페이트계 폴리에스테르 폴리올; ε-카프로락톤을 원료로 한 폴리카프로락톤계 폴리에스테르 폴리올 등이 일반적이다[참조: 일본 공개특허공보 2003-3057호].

[0004] 또한, 폴리에스테르 폴리올은 폴리우레탄의 원료 이외에도, 가소제, 수지 개질제, 또는 폴리에스테르나 에폭시 수지 도료의 원료로서도 사용된다[참조: 일본 공개특허공보 제(평)10-265656호].

[0005] 그러나, 일반적으로, 분자량이 1000 이상인 폴리에스테르 폴리올은 융점이 40 내지 60℃이기 때문에, 상온에서는 왁스상 고체이다. 이로 인해, 액상인 것이 요구되는 경우에 있어서의 상기 폴리에스테르 폴리올의 사용은 곤란하다. 또한, 용융시의 점도도 높기 때문에, 작업성은 매우 나쁘다.

[0006] 생분해성의 폴리에스테르 폴리올로서, 예를 들면, 분자내에 2개 이상의 활성 수소를 갖는 화합물에 락티드류와 탄소수 2 내지 16의 알킬렌 옥사이드를 개환 공중합시켜 수득되는 락트산 변성 폴리올; 및, 수 평균 분자량이 100 내지 2500인 폴리락트산에 탄소수 2 이상의 알킬렌 옥사이드를 부가 중합시켜 수득되는 락트산 변성 폴리올이 개시된다[참조: 일본 공개특허공보 제(평)11-43538호]. 이러한 폴리에스테르 폴리올로부터 수득되는 폴리우레탄 또는 에폭시 수지는, 기계 강도가 손상되지 않으면서, 생분해성이 우수하다.

[0007] 그런데, 락티드 또는 락트산의 중합에 의해서 수득되는 폴리락트산은 재생 가능한 자원으로 구성된 폴리에스테르이다. 그러나, 결정성이 높고 융점도 높기 때문에, 수지 원료나 도료 등의 각종 용도에 사용할 때 작업성이 나쁜 결점이 있었다.

발명의 상세한 설명

[0008] 본 발명은 작업성이 양호하도록 저융점인 동시에, 여러 가지 특성이 우수한 폴리에스테르 폴리올을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 본 발명은 분자내에 다수의 하이드록실기 또는 에폭시기를 갖는 유지를 개시제로 사용하여, 락티드 및 락트산을 중합하여 다수의 폴리락트산 분지쇄를 갖는 별형 분지상 중합체를 형성시켜, 융점이 매우 낮거나 융점이 존재하지 않는 폴리에스테르 폴리올을 제조할 수 있는 것을 밝혀낸 것에 기초한다.

[0010] 본 발명은 분자 중에 폴리락트산으로 이루어지는 분지쇄를 적어도 3개 갖는 폴리에스테르 폴리올을 제공한다.

[0011] 하나의 실시형태에서, 상기 폴리에스테르 폴리올은 분자 중에 적어도 3개의 하이드록실기를 갖는 트리아실글리세롤을 주성분으로 하는 유지를 개시제로서 사용하여,

[0012] (a) 락티드를 개환 중합시키는 공정, 또는

[0013] (b) 락트산을 탈수 축합 중합시키는 공정 중 어느 하나의 공정에 의해서 수득된다.

[0014] 하나의 실시형태에서, 상기 유지는 피마자유, 폴리피마자유, 또는 하이드록시화 대두유이다.

[0015] 다른 실시형태에서, 상기 락티드 또는 상기 락트산은 DL-형(라세미체)이다.

[0016] 또 다른 실시형태에서, 상기 락티드 또는 상기 락트산은 L-형 또는 D-형이고, 상기 공정 (a) 또는 (b)에서, 상기 락티드 또는 상기 락트산은 상기 개시제 100질량부에 대하여 200질량부 이하이다.

[0017] 다른 실시형태에서, 상기 폴리에스테르 폴리올은 분자 중에 적어도 3개의 에폭시기를 갖는 트리아실글리세롤을 주성분으로 하는 유지를 개시제로서 사용하여,

[0018] (c) 락티드를 개환 중합시키는 공정, 또는

[0019] (d) 락트산을 탈수 축합 중합시키는 공정 중 어느 하나의 공정에 의해서 수득된다.

[0020] 하나의 실시형태에서, 상기 유지는 에폭시화 대두유, 에폭시화 팜유, 또는 에폭시화 아마인유이다.

[0021] 다른 실시형태에서, 상기 락티드 또는 상기 락트산은 L-형 또는 D-형이고, 상기 공정 (c) 또는 (d)에서, 상기 락티드 또는 상기 락트산은 상기 개시제 100질량부에 대하여 950질량부 이하이다.

[0022] 다른 실시형태에서, 상기 공정 (c) 또는 (d)에서, 상기 락티드 또는 상기 락트산은 DL-형(라세미체)이다.

[0023] 다른 실시형태에서, 상기 공정 (c) 또는 (d)는 각각, 상기 락티드 또는 상기 락트산을 상기 유지에 부가하여, 상기 락티드 또는 상기 락트산에 의해 변성 유지를 합성한 후에, (c') 상기 락티드를 개환 중합시키는 공정 또는 (d') 상기 락트산을 탈수 축합 중합시키는 공정이다.

[0024] 다른 실시형태에서, 상기 공정 (c) 또는 (d)는, 상기 락티드 또는 상기 락트산을 단독으로 중합시켜 폴리락트산을 수득한 후, 상기 폴리락트산을 상기 유지에 부가하는 공정이다.

[0025] 또 다른 실시형태에서, 상기 공정 (d)에서, 상기 락트산은 락트산 발효액이고, 상기 공정 (d)에 이어서,

[0026] (e) 상기 공정 (d)에서 수득된 락트산 발효액으로부터 오일 층을 분리하여 회수하는 공정을 추가로 포함한다.

[0027] 하나의 실시형태에서, 상기 공정 (e)에서, 상기 공정 (d)에 의해 수득된 락트산 발효액에 물을 첨가한다.

[0028] 다른 실시형태에서, 상기 폴리에스테르 폴리올은 비결정성이다.

[0029] 본 발명은 또한 상기의 어느 하나의 폴리에스테르 폴리올과 폴리이소시아네이트를 반응시키는 공정에 의해서 수득되는 폴리우레탄을 제공한다.

[0030] 본 발명의 폴리에스테르 폴리올은 저결정성 및 저융점이기 때문에, 수지 원료나 도료 등의 각종 용도에 사용할 때의 작업성이 양호하다. 또한, 본 발명의 폴리에스테르 폴리올은 재생 가능한 자원인 폴리락트산 쇄와 유지를 이용하고 있기 때문에, 지구 환경 보호나 화석 자원의 고갈 대책에 유효하다는 점에서 매우 우수하다.

실 시 예

[0098] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명의 범위는 이들 예시에 한정되는 것이 아니다.

[0099] (실시예 1)

[0100] 피마자유[참조: 와코쥰야쿠고교 가부시키가이샤 제조] 100질량부와 표 1에 기재하는 여러 가지 양의 L-락티드[참조: 도쿄카세이고교 가부시키가이샤 제조]를 혼합하여, 아르곤 분위기하에 2-에틸헥산산주석을 촉매로 하여 130℃에서 24시간 동안 가열하여, 중합물을 수득하였다. 수득된 중합물에 관해서, 각각 H^1-NMR 측정을 실시하여 구조를 확인하였다. 모든 중합물에서, 피마자유의 하이드록실기에 인접하는 메틴 유래의 피크가 소실되어 있고, 피마자유의 하이드록실기를 개시점으로 한 별형 분지상 폴리에스테르 폴리올이 합성된 것을 확인하였다. H^1-NMR에 의해, 수득된 폴리에스테르 폴리올의 분자량도 구하였다. 또한, 수득된 폴리에스테르 폴리올에 관해서, 시차주사열량측정(DSC 측정)을 실시하였다. 이들의 결과를 표 1에 정리하여 기재한다.

표 1

[0101]

개시제	L-락티드	생성물의 평균분자량		생성물의 DSC 측정치		
		계산치	측정치	유리 전이 온도(℃)	융점(℃)	결정화도(%)
피마자유 100질량부	150중량부	2,300	2,400	-22	-	-
	300중량부	3,700	3,800	6	87	24
	750중량부	8,100	7,000	23	138	33

[0102] 락티드와 피마자유의 질량비를 변화시켜 중합을 실시한 결과, 개시제의 비율이 감소됨에 따라서, 폴리에스테르 폴리올의 분자량이 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한, H^1-NMR로 구한 분자량과 주입비로부터 산출한 분자량이 잘 일치하였기 때문에, 폴리락트산의 단독중합체는 생성되지 않고, 피마자유를 개시제로 한 폴리에스테르 폴리올만이 수득된 것을 알 수 있었다.

[0103] 또한, 락티드의 비율이 적어짐에 따라, 유리 전이 온도, 융점 및 결정화도가 함께 낮아졌다. 특히, 개시제 100질량부에 대하여, 락티드를 150질량부 주입한 경우, 수득된 폴리에스테르 폴리올의 결정성이 소실되어 있고, 융점도 존재하지 않는 것을 알 수 있었다.

[0104] (실시예 2)

[0105] 폴리피마자유[참조: 이토세이유 가부시키가이샤 제조] 100질량부와 표 2에 기재하는 여러 가지 양의 L-락티드를 혼합하여, 아르곤 분위기하에 2-에틸헥산산주석을 촉매로 하여 130℃에서 24시간 동안 가열하여, 중합물을 수득하였다. 수득된 중합물에 관해서, 각각 H^1-NMR 측정을 실시하여 구조를 확인하였다. 모든 중합물에서, 폴리피마자유의 하이드록실기에 인접하는 메틴 유래의 피크가 소실되어 있고, 폴리피마자유의 하이드록실기를 개시점으로 한 별형 분지상 폴리에스테르 폴리올이 합성된 것을 확인하였다. H^1-NMR에 의해, 수득된 폴리에스테르 폴리올의 분자량도 구하였다. 또한, 수득된 폴리에스테르 폴리올에 관해서, 시차주사열량측정(DSC 측정)을 실시하였다. 이들의 결과를 표 2에 정리하여 기재한다.

표 2

[0106]

개시제	L-락티드	생성물의 평균분자량		생성물의 DSC 측정치		
		계산치	측정치	유리 전이 온도(℃)	융점(℃)	결정화도(%)
폴리피마자유 100질량부	150중량부	3,100	3,000	-22	-	-
	300중량부	4,500	4,400	6	92	1
	750중량부	8,900	8,300	14	126	11

[0107] 락티드와 폴리피마자유의 질량비를 변화시켜 중합을 실시한 결과, 개시제의 비율이 감소됨에 따라서, 폴리에스테르 폴리올의 분자량이 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한, H^1-NMR로 구한 분자량과 주입비로부터 산출한 분자량이 잘 일치하였기 때문에, 폴리락트산의 단독중합체는 생성되지 않고, 폴리피마자유를 개시제로 한 폴리에스테르 폴리올만이 수득된 것을 알 수 있었다.

[0108] 또한, 락티드의 비율이 적어짐에 따라서, 유리 전이 온도, 융점 및 결정화도가 함께 낮아졌다. 특히, 개시제 100질량부에 대하여, 락티드 150질량부 주입하는 경우에는 결정성이 소실되어 있고, 융점도 존재하지 않는 것을 알 수 있었다. 피마자유의 경우(상기 실시예 1)와 비교하여 하이드록실기의 수가 많은 폴리피마자유를 개시제에 사용한 경우, 유리 전이 온도 및 융점에는 큰 차이는 보이지 않았지만, 결정성이 저하되는 것을 알 수 있었다. 이것은 개시제중의 기점(하이드록실기)의 수가 증가하였기 때문에, 각 기점으로부터 폴리락트산 쇄가 짧아졌기 때문이라고 생각된다.

[0109] (실시예 3)

[0110] 폴리피마자유 100질량부와 표 3에 기재하는 여러 가지 양의 DL-락티드[참조: 도쿄카세이고교 가부시키가이샤 제조]를 혼합하여, 아르곤 분위기하에 2-에틸헥산산주석을 촉매로 하여 130℃에서 24시간 동안 가열하여, 중합물을 수득하였다. 수득된 중합물에 관해서, 각각 H^1-NMR 측정을 실시하여 구조를 확인하였다. 모든 중합물에서, 폴리피마자유의 하이드록실기에 인접하는 메틴 유래의 피크가 소실되어 있고, 폴리피마자유의 하이드록실기를 개시점으로 한 별형 분지상 폴리에스테르 폴리올이 합성된 것을 확인하였다. H^1-NMR에 의해, 수득된 폴리에스테르 폴리올의 분자량도 구하였다. 또한 수득된 폴리에스테르 폴리올에 관해서, DSC 측정을 실시하였다. 이들의 결과를 표 3에 정리하여 기재한다.

표 3

[0111]

개시제	DL-락티드	생성물의 평균분자량		생성물의 DSC 측정치		
		계산치	측정치	유리 전이 온도(℃)	융점(℃)	결정화도(%)
폴리피마자유 100질량부	150중량부	3,100	2,800	-23	-	-
	300중량부	4,500	5,400	2	-	-
	750중량부	8,900	9,500	14	-	-

[0112] 락티드와 폴리피마자유의 질량비를 변화시켜 중합을 실시한 결과, 개시제의 비율이 감소됨에 따라서, 폴리에스테르 폴리올의 분자량이 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한, H^1-NMR로 구한 분자량과 주입비로부터 산출한 분자량이 잘 일치하였기 때문에, 폴리락트산의 단독중합체는 생성되지 않고, 폴리피마자유를 개시제로 한 폴리에스테르 폴리올만이 수득된 것을 알 수 있었다.

[0113] 또한, 락티드의 비율이 적어짐에 따라서, 유리 전이 온도가 낮아졌다. 결정성에 관해서는, 어느 주입비에서도 결정성은 소실되어 있고, 융점도 존재하지 않았다. 이로부터, DL-락티드를 사용하여 합성한 폴리에스테르 폴리올에서는, 주입비에 관계없이 결정성이 소실되는 것을 알 수 있었다.

[0114] (실시예 4)

[0115] 피마자유 100질량부와 표 4에 기재하는 여러 가지 양의 L-락트산[참조: 와코쥰야쿠고교 가부시키가이샤 제조]을 혼합하고, 130℃로 가열하여, 대기압하에서 2시간 동안, 13000Pa의 감압하에서 2시간 동안, 4000Pa의 감압하에서 2시간 동안, 이어서 2600Pa의 감압하에서 2시간 동안 유지하였다. 또한, 2600Pa의 감압을 유지하면서 160℃에서 4시간 동안 가열하였다. 수득된 폴리에스테르 폴리올에 관해서, 겔 침투 크로마토그래피(GPC)로 생성물의 분자량을 확인하였다. 결과를 표 4에 정리하여 기재한다.

표 4

[0116]

개시제	L-락트산	생성물의 평균분자량	
		계산치	측정치
피마자유 100질량부	100중량부	1,600	2,300
	200중량부	2,300	2,300
	300중량부	3,000	2,600

[0117] 피마자유를 기점으로 락트산이 중합하여, 별형 분지상 폴리에스테르 폴리올이 생성된 것을 확인하였다.

[0118] 또한, 피마자유 100질량부와 L-락트산 300질량부를 사용하여 합성한 폴리에스테르 폴리올에 관해서, DSC 측정을 실시하였다. 그 결과, 융점은 존재하지 않고, 유리 전이 온도는 -27.7℃이었다. 분자량이 3000 정도인 폴리락트산은 융점이 130℃ 정도이고 유리 전이 온도가 50℃ 정도인 것에 대하여, 본 발명의 폴리에스테르 폴리올은 동등한 정도의 분자량임에도 불구하고 비결정성이었다.

[0119] (실시예 5)

[0120] 폴리피마자유 100질량부와 L-락트산 200질량부를 혼합하여, 촉매로서 주석 및 톨루엔설폰산을 첨가하고, 150℃로 가열하여, 대기압하에서 2시간 동안, 130,00Pa의 감압하에서 2시간 동안, 4000Pa의 감압하에서 2시간 동안 유지하여 폴리에스테르 폴리올을 수득하였다. 수득된 폴리에스테르 폴리올에 관해서, GPC로 생성물의 분자량을 확인하였다. 결과를 표 5에 기재한다.

표 5

[0121]

개시제	L-락트산	생성물의 평균분자량	
		계산치	측정치
폴리피마자유 100질량부	200중량부	3,300	3,300

[0122] 폴리피마자유를 기점으로 락트산이 탈수 축합에 의해서 중합하여, 별형 분지상 폴리에스테르 폴리올이 생성된 것을 확인하였다. 또한, 수득된 폴리에스테르 폴리올에 관해서, DSC 측정을 실시한 결과, 융점의 존재는 확인되지 않았다. 분자량이 3000 정도인 폴리락트산은 융점이 130℃ 정도인 것에 대하여, 본 발명의 폴리에스테르 폴리올은 동등한 정도의 분자량임에도 불구하고 비결정성이었다.

[0123] (실시예 6)

[0124] 피마자유 100질량부와 L-락티드 150질량부를 혼합하여, 아르곤 분위기하에 촉매로서 2-에틸헥산산주석을 첨가하고, 130℃에서 24시간 동안 가열하였다. 수득된 별형 분지상 폴리에스테르 폴리올에, 발포제로서 물을 7.5질량부, 실리콘계 정포제(SZ-1919: 니혼유니카 가부시키가이샤 제조)를 2.5질량부, 및 아민계 촉매(DABCO: 산쿄에어

프로덕트 가부시키가야샤 제조)를 0.5질량부 가하고 혼합 교반하고, 여기에 과량의 2,4-디이소시안산톨릴렌[참조: 와코쥰야쿠고교 가부시키가이샤 제조]을 40질량부 첨가하고, 신속하게 교반을 실시하여 폴리우레탄 폼을 수득하였다. 수득된 폴리우레탄 폼은 폴리올로서 피마자유를 사용하여 합성된 종래의 폴리우레탄 폼과 비교하여, 발포율이 높았다. 따라서, 별형 분지상 폴리에스테르 폴리올을 사용함으로써, 유연한 경질의 폴리우레탄 폼이 수득되는 것을 알 수 있었다.

[0125]

[0126] (실시예 7)

[0127] L-락트산(와코쥰야쿠고교 가부시키가이샤 제조, 90v/v% 수용액) 300질량부를 50℃에서 감압 건조시켜 탈수한 후, 에폭시화 대두유[참조: 아사히덴카고교 가부시키가이샤 제조] 100질량부를 혼합하고, 잘 교반하면서 150℃로 가열하여, 대기압하에서 5시간 동안, 13000Pa의 감압하에서 2시간 동안, 4000Pa의 감압하에서 2시간 동안, 2600Pa의 감압하에서 2시간 동안, 이어서 1300Pa의 감압하에서 2시간 동안 유지하였다. 수득된 폴리에스테르 폴리올에 관해서, GPC로 생성물의 분자량을 확인하였다. 또한, 수득된 폴리에스테르 폴리올에 관해서, DSC 측정을 실시하였다.

[0128] 당해 폴리에스테르 폴리올의 피크 최대 분자량(Mp) 3500은 계산에 의해서 구해지는 분자량 3400에 매우 가까웠다. 따라서, 에폭시화 대두유를 기점으로 락트산이 중합하여, 별형 분지상 폴리에스테르 폴리올이 생성된 것을 확인하였다. 또한, 융점은 존재하지 않고, 유리 전이 온도는 -5.3℃이었다. 분자량이 3000 정도인 폴리락트산은 융점이 130℃ 정도이고 유리 전이 온도가 50℃ 정도인 것에 대하여, 본 발명의 폴리에스테르 폴리올은 동등한 정도의 분자량임에도 불구하고 비결정성이었다.

[0129] (실시예 8)

[0130] D-락트산(퓨락사 제조, 90v/v% 수용액) 1050질량부를 50℃에서 감압 건조시켜 탈수한 후, 에폭시화 대두유 100질량부를 혼합하고, 잘 교반하면서 150℃로 가열하여, 대기압하에서 5시간 동안, 13000Pa의 감압하에서 2시간 동안, 4000Pa의 감압하에서 2시간 동안, 2600Pa의 감압하에서 2시간 동안, 이어서 1300Pa의 감압하에서 2시간 동안 유지하였다. 또한, 1300Pa의 감압을 유지하면서 180℃에서 2시간 동안 가열하였다. 수득된 폴리에스테르 폴리올에 관해서, GPC로 생성물의 분자량을 확인하였다. 또한, 수득된 폴리에스테르 폴리올에 관해서, DSC 측정을 실시하였다.

[0131] 당해 폴리에스테르 폴리올의 피크 최대 분자량(Mp) 8000은 계산에 의해서 구해지는 분자량 8200에 매우 가까웠다. 따라서, 에폭시화 대두유를 기점으로 락트산이 중합하여, 별형 분지상 폴리에스테르 폴리올이 생성된 것을 확인하였다. 또한, 융점은 30℃이고, 융점 피크에서 산출되는 결정화도는 10%이었다. 동등 분자량의 직쇄상 폴리락트산은 융점이 130℃ 정도이고 결정화도가 40%인 것에 대하여, 본 발명의 폴리에스테르 폴리올은 동등한 정도의 분자량임에도 불구하고 융점이 낮고 비결정성이 높았다.

[0132] (실시예 9)

[0133] 락트산 50질량부를 포함하는 모델 락트산 발효액(락트산과 M17 배지로 이루어지는 pH 6의 수용액)에 황산을 가하여 pH 2로 한 후, 50℃에서 감압 건조시켜 탈수하였다. 그 후, 에폭시화 대두유 100질량부를 혼합하고, 잘 교반하면서 150℃로 가열하여, 대기압하에서 5시간 동안 유지한 후, 실온까지 정치하여 냉각하였다. 그 후, 물 300질량부를 가하여 정치하고, 2층으로 분리된 오일상의 상청액을 회수하였다. 다음에, 락트산 250질량부를 포함하는 모델 락트산 발효액(락트산과 M17 배지로 이루어진다)을 50℃에서 감압 건조시켜 탈수한 후, 상기 회수한 오일상의 상청액을 혼합하고, 잘 교반하면서 150℃로 가열하여, 대기압하에서 1시간 동안, 13000Pa의 감압하에서 2시간 동안, 4000Pa의 감압하에서 2시간 동안, 2600Pa의 감압하에서 2시간 동안, 이어서 1300Pa의 감압하에서 2시간 동안 유지한 후, 실온까지 정치하여 냉각하였다. 그 후, 물 500질량부를 가하여 정치하고, 2층으로 분리한 오일상의 상청액을 회수하였다. 수득된 오일상의 상청에 관해서, GPC로 생성물의 분자량을 측정하여, 폴리에스테르 폴리올이 수득된 것을 확인하였다. 또한, 수득된 폴리에스테르 폴리올에 관해서, DSC 측정을 실시하였다.

[0134] 당해 폴리에스테르 폴리올의 피크 최대 분자량(Mp) 3200은 계산에 의해서 구해지는 분자량 3500에 매우 가까웠다. 따라서, 에폭시화 대두유를 기점으로 락트산이 중합하여, 별형 분지상 폴리에스테르 폴리올이 생성된 것을

확인하였다. 또한, 융점은 존재하지 않고, 유리 전이 온도는 -7.5℃이었다. 분자량이 3000 정도인 폴리락트산은 융점이 130℃ 정도이고 유리 전이 온도가 50℃ 정도인 것에 대하여, 본 발명의 폴리에스테르 폴리올은 동등한 정도의 분자량임에도 불구하고, 비결정성이었다.

[0135] (실시예 10)

[0136] 락트산 300질량부를 포함하는 모델 락트산 발효액(락트산과 M17 배지로 이루어지는 pH 6의 수용액)에 황산을 가하여 pH 2로 한 후, 50℃에서 감압 건조시켜 탈수하였다. 이어서 150℃로 가열하고, 대기압하에서 1시간 동안, 13000Pa의 감압하에서 2시간 동안, 4000Pa의 감압하에서 2시간 동안, 2600Pa의 감압하에서 2시간 동안, 이어서 1300Pa에서 2시간 동안 유지하였다. 수득된 폴리락트산을 포함하는 혼합물에 에폭시화 대두유 100질량부를 가하고, 잘 교반하면서 150℃에서 5시간 동안 가열하였다. 실온까지 정치하여 냉각한 후, 물 500질량부를 가하여 정치하고, 2층으로 분리된 오일상의 상청액을 회수하였다. 수득된 오일상의 상청에 관해서, GPC로 생성물의 분자량을 측정하여, 폴리에스테르 폴리올이 수득된 것을 확인하였다. 또한, 수득된 폴리에스테르 폴리올에 관해서, DSC 측정을 실시하였다.

[0137] 당해 폴리에스테르 폴리올의 평균 분자량(Mn) 2800은 계산에 의해서 구해지는 분자량 2700에 매우 가까웠다. 따라서, 에폭시화 대두유에 폴리락트산 쇄가 부가되어 별형 분지상 폴리에스테르 폴리올이 생성된 것을 확인하였다. 또한, 융점은 존재하지 않고, 유리 전이 온도는 -5℃이었다. 분자량이 3000 정도인 폴리락트산은 융점이 130℃ 정도이고 유리 전이 온도가 50℃ 정도인 것에 대하여, 본 발명의 폴리에스테르 폴리올은 동등한 정도의 분자량임에도 불구하고, 비결정성이었다.

[0138] (실시예 11)

[0139] 에폭시화 대두유 100질량부와, L-락트산(와코쥰야쿠고교 가부시키가이샤 제조, 90v/v% 수용액)을 감압 가열하여 수득된 탈수 락트산 285질량부를 혼합하고, 질소분위기하에 촉매로서 2-에틸헥산산주석을 첨가하여, 150℃에서 5시간 동안 가열하였다. 이어서 13000Pa의 감압하에서 2시간 동안, 4000Pa의 감압하에서 2시간 동안, 2600Pa의 감압하에서 2시간 동안, 이어서 1300Pa을 유지하였다. 또한, 1300Pa의 감압을 유지하면서 180℃에서 2시간 동안 가열하였다. 또한 수득된 별형 분지상 폴리에스테르 폴리올에, 발포제로서 물을 7.5질량부, 실리콘계 정포제(SZ-1919: 니혼유니카 가부시키가이샤 제조)를 2.5질량부, 및 아민계 촉매(DABCO: 산쿄에어프로덕트 가부시키가야샤 제조)를 0.5질량부 가하여 혼합 교반하고, 거기에 폴리이소시아네이트 MR-200[참조: 니혼폴리우레탄고교 제조]를 40질량부 첨가하고, 신속하게 교반을 실시하여 황색의 폴리우레탄 폼을 수득하였다. 수득된 폴리우레탄 폼은 경질 폴리우레탄 폼이었다.

산업상 이용 가능성

[0140] 본 발명의 폴리에스테르 폴리올은 저결정성 및 저융점이기 때문에, 수지 원료나 도료 등의 각종 용도에 사용할 때의 작업성이 양호하다. 또한, 본 발명의 폴리에스테르 폴리올은 재생 가능한 자원인 폴리락트산 쇄와 유지를 이용하고 있기 때문에, 지구 환경 보호나 화석 자원의 고갈 대책에 유효한 점에서 매우 우수하다. 따라서, 본 발명은 수지 원료 등에 폭넓게 응용 가능한 재생 가능한 자원 유래의 저융점 폴리올의 기본 기술이 될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 본 발명의 폴리에스테르 폴리올의 합성 및 구조의 하나의 실시형태를 도시하는 모식도이다.

[0032] 도 2는 본 발명의 폴리에스테르 폴리올의 합성 및 구조의 다른 실시형태를 도시하는 모식도이다.

[0033] 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

[0034] (폴리에스테르 폴리올)

[0035] 본 발명의 폴리에스테르 폴리올은 저융점이고 재생 가능한 자원으로 구성되도록 설계된다. 즉, 본 발명의 폴리에스테르 폴리올은 락트산을 구성 단위로 하는 분지쇄(즉, 폴리락트산 쇄 또는 락트산 올리고머 쇄)를 분자 중에 적어도 3개 갖는 별형 분지상 중합체이다(도 1 및 도 2를 참조). 구체적으로는, 분자 중에 적어도 3개의 하

이드록실기를 갖는 유지(트리아실글리세롤)의 하이드록실기에 폴리락트산의 카복시 말단이 각각 에스테르 결합된다(도 1). 또는, 분자 중에 적어도 3개의 에폭시기를 갖는 유지(트리아실글리세롤)에서 에폭시기가 개환되어, 폴리락트산의 카복시 말단이 각각 에스테르 결합된다(도 2). 이로 인해, 유지를 기점(origin)으로 하여 적어도 3개의 폴리락트산 쇄가 연장되어, 각 폴리락트산 쇄의 말단에 하이드록실기가 존재한다. 이러한 폴리에스테르 폴리올은 다른 폴리에틸렌 아디페이트나 폴리부틸렌 아디페이트 등의 폴리에스테르 폴리올에 비해, 동등의 분자량이라도, 유리 전이 온도, 융점 및 결정화도가 낮다. 당해 폴리에스테르 폴리올은 유지 및 폴리락트산 쇄의 구조에 따라서, 비결정성일 수 있다.

[0036] 이러한 폴리에스테르 폴리올은 예를 들면, 분자 중에 적어도 3개의 하이드록실기를 갖는 트리아실글리세롤을 주성분으로 하는 유지를 개시제로서 사용하여, (a) 락티드를 개환 중합시키는 공정 또는 (b) 락트산을 탈수 축합 중합시키는 공정중 어느 하나의 공정에 의해서 수득된다. 또는, 분자 중에 적어도 3개의 에폭시기를 갖는 트리아실글리세롤을 주성분으로 하는 유지를 개시제로서 사용하여, (c) 락티드를 개환 중합시키는 공정 또는 (d) 락트산을 탈수 축합 중합시키는 공정 중 어느 하나의 공정에 의해서 수득된다.

[0037] (개시제)

[0038] 상기 개시제로서 사용되는 유지는, 분자 중에 적어도 3개의 하이드록실기를 갖는 트리아실글리세롤, 또는 분자 중에 적어도 3개의 에폭시기를 갖는 트리아실글리세롤을 주성분으로 한다. 이하, 이러한 유지를 각각 하이드록시화 유지 또는 에폭시화 유지라고 할 수 있다.

[0039] 본 발명에 있어서, 유지란, 탄소수가 많은 지방산(고급 지방산)과 글리세린의 에스테르를 말하며, 샐러드오일이나 대두유와 같이 상온에서 액체인 지방유, 및 라드(lard)나 우지와 같이 고체인 지방도, 총칭하여 유지라고 한다. 본 발명에서, 재생 가능한 자원인 점에서 천연물 유래의 유지가 바람직하다. 이러한 유지는 당업자가 통상 사용하는 수단에 의해서 수득된다. 예를 들면, 콩이나 종자 등을 원료로 하여, 탈곡·분쇄·증자(열처리) 등의 전처리를 실시한 후에, 융출법, 압착법, 추출법 등의 방법에 의해 채유하여, 탈검(degumming), 탈산, 탈색, 탈취 등의 정제 공정에 의해서 수득된다.

[0040] 유지는, 구성하는 지방산의 종류에 따라서 여러 가지 특징을 갖는다. 본 발명에서, 기점이 되는 하이드록실기를 많이 갖는 트리아실글리세롤을 주성분으로 하는 유지가 개시제로서 적합하다. 이러한 유지로서는, 옥수수유, 참기름, 낙화생유, 카폭유(kapok oil), 피마자유 등을 들 수 있다.

[0041] 피마자유(캐스터유; Castor oil)는, 대극과(euphorbia family)의 아주까리(*Ricinus communis*)의 종자로부터 채취되는 식물유이고, 구성 지방산의 약 90%가 불포화지방산의 1종인 하이드록실기를 갖는 리시놀산이다. 피마자유는 대부분의 유지의 하이드록실 가가 10mgKOH/g인 것에 대하여, 하이드록실 가(value)가 155 내지 177mgKOH/g로 높기 때문에, 개시제로서 적합하다.

[0042] 폴리피마자유는 피마자유의 중합체이다. 피마자유 분자 중의 리시놀산 유래의 불포화 결합(C=C)이, 유기과산화물 등을 개시제로 하여 라디칼 중합함으로써, 폴리피마자유가 된다. 폴리피마자유는 피마자유 보다 다분지 구조인 동시에, 유지 분자 중의 하이드록실기의 수가 피마자유보다도 많다. 이로 인해, 폴리피마자유는 중합의 기점이 되는 하이드록실기가 많으며, 보다 분지가 많은 구조를 갖기 때문에, 본 발명의 폴리에스테르 폴리올의 제조에 있어서의 개시제로서 보다 적합하다.

[0043] 또는, 리놀렌산이나 올레산 등의 불포화지방산에 있어서의 탄소-탄소 불포화 결합에 하이드록실기를 도입한 하이드록시화 유지도, 본 발명의 폴리에스테르 폴리올의 개시제로서 사용할 수 있다. 하이드록시화 유지로서는, 하이드록시화 대두유, 하이드록시화 아마인유, 하이드록시화 채종유, 하이드록시화 팜유, 하이드록시화 옥수수유 등을 들 수 있다.

[0044] 또한, 본 발명에서, 기점이 되는 에폭시기를 많이 갖는 트리아실글리세롤을 주성분으로 하는 유지도 개시제로서 적합하다. 리놀렌산이나 올레산 등의 불포화 지방산 유래의 탄소-탄소 불포화 결합에 에폭시기를 도입한 에폭시화 유지를, 본 발명의 폴리에스테르 폴리올의 개시제로서 사용할 수 있다. 에폭시화 유지로서는, 에폭시화 대두유, 에폭시화 아마인유, 에폭시화 팜유 등을 들 수 있다. 이러한 에폭시화 유지는 염화비닐 수지 등의 수지에 가소성을 부여하는 등의 용도를 위해 첨가제로서 공업적으로 사용된다.

[0045] 또한, 이상의 하이드록실기 또는 에폭시기를 갖는 유지에서, 구성하는 지방산의 불포화기에 수소를 첨가하여 포화지방산으로 변형한 경화유를 사용할 수도 있다. 경화유를 사용함으로써, 수득되는 폴리에스테르 폴리올의 열에 대한 안정성이 증가하여 용해성을 개질할 수 있고, 로진이나, 왁스류, 고무류, 폴리에틸렌 등과 상용성이 될 수 있다. 또한, 다른 왁스와 배합함으로써, 수득되는 폴리에스테르 폴리올의 내용제성, 내그리스성(grease

resistance) 및 경도를 향상시킬 수 있다.

[0046] 또한, 개시제로서 사용하는 유지는, 상이한 지방산을 갖는 유지의 혼합물이라도 양호하며, 분자 중에 하이드록실기 또는 에폭시기의 수가 3개 미만인 유지를 불순물로서 함유하고 있어도 양호하다. 대부분의 경우, 유지는 순물질이 아니라 혼합물이기 때문에, 주성분이 분자 중에 적어도 3개의 하이드록실기 또는 에폭시기를 갖는 유지이면 양호하다. 개시제로서 사용되는 유지에서, 적어도 3개의 하이드록실기 또는 에폭시기를 갖는 유지의 비율은 바람직하게는 50질량% 이상이고, 더욱 바람직하게는 70질량% 이상이다. 50질량% 미만인 경우, 직쇄상의 폴리에스테르 폴리올이 많이 형성되고, 이에 따라 유리 전이 온도, 융점 및 결정화도가 높아진다.

[0047] (락티드 및 락트산)

[0048] 본 발명의 폴리에스테르 폴리올의 하나의 특징인 별형 분지쇄에 있어서의 분지쇄를 구성하는 폴리락트산은 락티드 또는 락트산을 중합함으로써 합성된다.

[0049] 락트산은 글루코스 등의 소화 가능한 탄소원을 락트산균 등의 미생물을 사용하여 발효시켜 수득할 수 있다. 탄소원인 글루코스는 석유 공업적으로도 수득할 수 있지만, 셀룰로스나 전분 등의 많은 재생 가능한 자원의 가수분해에 의해서 제조할 수 있다. 따라서, 락트산도 재생 가능한 자원이다. 본 발명에서, 락트산 발효액을 그대로 사용해도 양호하며, 락트산 발효액으로부터 단리한 락트산을 사용해도 양호하며, 또는 시판중인 락트산을 사용해도 양호하다.

[0050] 본 발명에 있어서, 락티드는 2분자의 락트산의 탈수 축합에 의해서 수득되는 환상 디에스테르를 말한다. 따라서, 재생 가능한 자원이다. 본 발명에서, 시판중인 락티드를 사용할 수 있다.

[0051] 락트산 및 락티드에는 광학이성체가 존재한다. 락트산균의 발효에 의해서, 대부분의 경우에는 L-형 락트산만이 수득된다. 그러나, 몇개의 미생물(*Lactobacillus lactis, Lactobacillus bulgaricus, Leuconostoc cremoris*)은 D-형 락트산을 생성한다. 이러한 미생물을 포함하는 수종류의 미생물을 혼합하여 발효시킴으로써, DL-형(라세미체)의 락트산을 수득할 수 있다. 또한, 락트산 라세마제를 생산하는 미생물에 의해, L-락트산을 라세미화시켜 DL-형의 락트산을 생성할 수 있다.

[0052] (락티드의 개환 중합에 의한 폴리에스테르 폴리올의 제조)

[0053] 락티드는 락트산 2분자가 환화된 구조를 갖기 때문에, 락티드를 개환 중합함으로써 폴리락트산 쇄를 합성할 수 있다. 예를 들면, 락티드 및 개시제(하이드록시화 유지 또는 에폭시화 유지)를 충분히 건조시킨 용기에 넣고, 불활성 기체로 퍼징한 후에, 촉매를 투입하고, 가열 교반함으로써, 개시제를 기점으로 하여 락티드를 개환 중합하여 형성된, 락트산 쇄를 갖는 폴리에스테르 폴리올을 제조할 수 있다.

[0054] 개시제로서, 에폭시화 유지를 사용하는 경우, 락티드를 유지와 부가 반응시켜 락티드에 의해 변성 유지를 합성한 후에, 락티드를 개환 중합시켜도 양호하며, 또는, 락티드를 단독으로 중합시켜 수득된 폴리락트산을 유지와 부가 반응시켜도 양호하다.

[0055] 락티드가 L-락티드 또는 D-락티드인 경우, 개시제인 하이드록시화 유지와 락티드의 주입비는, 몰 비(유지/락티드)를 기준으로 하여, 바람직하게는 약 1/50 이하, 더욱 바람직하게는 1/10 이하이다. 질량비를 기준으로 하여, 개시제 100질량부에 대하여, 락티드는 160질량부 이하이다. 락티드가 160질량부보다 많은 경우, 분지쇄인 폴리락트산 쇄가 길어지는 동시에, 폴리락트산으로서의 특성이 나타나는 경향이 있어서 결정성이 증가된다. 결정성의 증가는 융점의 상승을 초래하여 여러 가지 면에서 작업성이 나빠진다. 예를 들면, 결정성이 높은 것, 용매나 기타 화합물과의 혼화성이 나쁜 것, 융점이 높은 것, 용융하기 위해서 가열을 필요로 하는 것 등의 결점이 있다.

[0056] 또한, 이 경우, L-락티드 또는 D-락티드는 각각 광학이성체를 불순물로서 포함하고 있어도 양호하지만, 광학 순도는 각각 84mol% 이상일 수 있다.

[0057] 락티드가 DL-형(라세미체)인 경우, 개시제인 하이드록시화 유지와 락티드의 주입비는, 질량비를 기준으로 하여, 개시제 100질량부에 대하여, 락티드는 바람직하게는 750질량부 이하이고, 더욱 바람직하게는 350질량부 이하이다. 락티드가 DL-형인 경우, 원래 분지쇄인 폴리락트산 쇄의 결정성이 낮기 때문에, 개시제 100질량부에 대하여, 락티드가 750질량부라도, 생성되는 폴리에스테르 폴리올의 융점은 존재하지않는다. 그러나, 개시제 100질량부에 대하여, 락티드가 750질량부를 초과하면, 생성되는 폴리에스테르 폴리올의 분자량도 커진다. 이로 인해, 분자당 하이드록실기의 수(하이드록실 가)가 작아져 폴리우레탄 원료 등과 같은 폴리올로서의 특성이 요구되는 용도에는 적합하지 않다. 또한, 락티드가 350질량부를 초과하면, 생성되는 폴리에스테르 폴리올의 분자

량이 4000를 초과하여, 폴리우레탄 분자를 구성하는 소프트 세그먼트(soft segment)가 길어지기 때문에, 수득되는 폴리우레탄의 경도의 저하가 우려된다.

[0058] 락티드가 L-락티드 또는 D-락티드인 경우, 개시제인 에폭시화 유지와 락티드의 주입비는, 몰 비(유지/락티드)를 기준으로 하여, 바람직하게는 약 1/50 이하, 더욱 바람직하게는 1/20 이하이다. 질량비를 기준으로 하여, 개시제 100질량부에 대하여, 락티드는 바람직하게는 760질량부 이하, 더욱 바람직하게는 300질량부 이하이다. 락티드가 760질량부보다 많은 경우, 분지쇄인 폴리락트산 쇄가 길어지는 동시에, 폴리락트산으로서의 특성이 나타나는 경향이 있어서 결정성이 증가된다. 결정성의 증가는 융점의 상승을 초래하여, 여러 가지 면에서 작업성이 나빠진다. 예를 들면, 결정성이 높은 것, 용매나 기타 화합물과의 혼화성이 나쁜 것, 융점이 높은 것, 용융하기 위해서 가열을 필요로 하는 것 등의 결점이 있다. 또한, 락티드 760질량부 이하에서는, 생성되는 폴리에스테르 폴리올은 비결정성이지만, 개시제 100질량부에 대하여, 락티드가 760질량부를 초과하면, 생성되는 폴리에스테르 폴리올의 분자량도 커진다. 이로 인해, 분자당 하이드록실기의 수(하이드록실 가)가 작아져 폴리우레탄 원료 등과 같은 폴리올로서의 특성이 요구되는 용도에는 적합하지 않다. 또한, 300질량부를 초과하면, 생성되는 폴리에스테르 폴리올의 분자량이 4000를 초과하여, 폴리우레탄 분자를 구성하는 소프트 세그먼트가 길어지기 때문에, 수득되는 폴리우레탄의 경도의 저하가 우려된다.

[0059] 또한, 이 경우, L-락티드 또는 D-락티드는 각각 광학이성체를 불순물로서 포함하고 있어도 양호하지만, 광학 순도는 각각 84mol% 이상일 수 있다.

[0060] 락티드가 DL-형(라세미체)인 경우, 개시제인 에폭시화 유지와 락티드의 주입비는, 질량비를 기준으로 하여, 개시제 100질량부에 대하여, 락티드는 바람직하게는 760질량부 이하이고, 더욱 바람직하게는 300질량부 이하이다. 락티드가 DL-형인 경우, 원래 분지쇄인 폴리락트산 쇄의 결정성이 낮기 때문에, 개시제 100질량부에 대하여, 락티드가 760질량부라도, 생성되는 폴리에스테르 폴리올의 융점은 존재하지 않는다. 그러나, 개시제 100질량부에 대하여, 락티드가 760질량부를 초과하면, 생성되는 폴리에스테르 폴리올의 분자량도 커진다. 이로 인해, 분자당 하이드록실기의 수(하이드록실 가)가 작아져 폴리우레탄 원료 등과 같은 폴리올로서의 특성이 요구되는 용도에는 적합하지 않다. 또한, 락티드가 300질량부를 초과하면, 생성되는 폴리에스테르 폴리올의 분자량이 4000를 초과하여, 폴리우레탄 분자를 구성하는 소프트 세그먼트가 길어지기 때문에, 수득되는 폴리우레탄의 경도의 저하가 우려된다.

[0061] 락티드를 중합할 때의 촉매로서는, 당업자가 통상적으로 사용하는 것을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 포르피린알루미늄 착체, $(n\text{-}C_4H_9O)_4Al_2O_2Zn$, 복합금속 시안화 착체, 2염화주석($SnCl_2$), 2-에틸헥산산주석, 디에틸아연-물 또는 디에틸카드뮴, 알루미늄 트리이소프로폭사이드, 티타늄 테트라부톡사이드, 지르코늄 테트라프로폭사이드, 트리부틸주석 메톡사이드, 테트라페닐주석, 산화납, 스테아르산아연, 2-에틸헥산산비스무스, 칼륨 알콜레이트, 플루오르화안티몬 촉매, 공업적으로는 스타너스(stannous) 옥타노에이트 촉매를 들 수 있다. 수율의 관점에서 2염화주석($SnCl_2$), 2-에틸헥산산주석이 특히 바람직하다.

[0062] 촉매의 사용량은 특별히 한정되지 않지만, 100질량부의 락티드에 대하여, 약 0.0001 내지 5질량부가 적절하고, 약 0.05 내지 1질량부가 바람직하다.

[0063] 불활성 기체로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 질소 기체 및 아르곤 기체를 들 수 있다.

[0064] 상기 중합 반응은 상온하에서도 실시할 수 있지만, 필요에 따라서 가열하면서 실시할 수 있다. 바람직하게는 100 내지 180℃의 범위로, 더욱 바람직하게는 120 내지 160℃로 가열한다. 100℃ 미만에서는 반응 속도가 느려지기 때문에 바람직하지 못하다. 한편, 180℃보다 높은 온도에서는, 분해 속도가 커지는 것 및 저분자량 성분이 기화되는 것 등의 결점이 있다.

[0065] (락트산의 탈수 축합 중합에 의한 폴리에스테르 폴리올의 제조)

[0066] 락트산은 1분자 중에 카복실기 및 하이드록실기를 갖는 화합물이고, 락트산을 축합에 의해 중합함으로써 폴리락트산 쇄를 합성할 수 있다. 예를 들면, 락트산 및 개시제(하이드록시화 유지 또는 에폭시화 유지)를 충분히 건조시킨 용기에 넣고, 필요에 따라서 촉매를 투입하여, 가열 또는 감압 가열함으로써, 개시제를 기점으로 하여 락트산이 축합 중합되어 형성된 폴리락트산 쇄를 갖는 폴리에스테르 폴리올을 제조할 수 있다. 중합에 의해 생성되는 물을 반응계외로 배출함으로써, 폴리에스테르 폴리올의 중합도를 더욱 향상시킬 수 있다.

[0067] 개시제로서, 에폭시화 유지를 사용하는 경우, 락트산을 유지와 부가 반응시켜 락트산에 의해 변성 유지를 합성한 후에, 락트산을 탈수 축합 중합시켜도 양호하며, 또는, 락트산을 단독으로 중합시켜 수득된 폴리락트산을 유

지와 부가 반응시켜도 양호하다.

[0068] 락트산이 L-락트산 또는 D-락트산인 경우, 개시제인 하이드록시화 유지와 락트산의 주입비는, 몰 비(유지/락트산)로, 바람직하게는 약 1/100 이하, 더욱 바람직하게는 1/20 이하이다. 질량비를 기준으로 하여, 개시제 100질량부에 대하여, 락트산은 200질량부 이하이다. 락티드의 경우 상기한 바와 같이, 락트산이 200질량부보다 많은 경우, 분지쇄인 폴리락트산 쇄가 길어지는 동시에, 폴리락트산으로서의 특성이 나타나는 경향이 있어서 결정성이 증가된다. 결정성의 증가는 융점의 상승을 초래하여 여러 가지 면에서 작업성이 나빠진다. 예를 들면, 결정성이 높은 것, 용매나 기타 화합물과의 혼화성이 나쁜 것, 융점이 높은 것, 용융하기 위해서 가열을 필요로 하는 것 등의 결점이 있다.

[0069] 또한, 이 경우, L-락트산 또는 D-락트산은 각각 광학이성체를 불순물로서 포함하고 있어도 양호하지만, 광학 순도는 각각 84mol% 이상일 수 있다.

[0070] 락트산이 DL-형(라세미체)인 경우, 개시제인 하이드록시화 유지와 락트산의 주입비는, 질량비를 기준으로 하여, 개시제 100질량부에 대하여, 락트산은 바람직하게는 940질량부 이하이고, 더욱 바람직하게는 430질량부 이하이다. 락트산이 DL-형인 경우, 원래 분지쇄인 폴리락트산 쇄의 결정성이 낮기 때문에, 개시제 100질량부에 대하여, 락트산이 940질량부이더라도, 생성되는 폴리에스테르 폴리올의 융점은 존재하지 않는다. 그러나, 개시제 100질량부에 대하여, 락트산이 940질량부를 초과하면, 생성되는 폴리에스테르 폴리올의 분자량도 커진다. 이로 인해, 분자당 하이드록실기의 수(하이드록실 가)가 작아져 폴리우레탄 원료 등과 같은 폴리올로서의 특성이 요구되는 용도에는 적합하지 않다. 또한, 락트산이 430질량부를 초과하면, 생성되는 폴리에스테르 폴리올의 분자량이 4000를 초과하여, 폴리우레탄 분자를 구성하는 소프트 세그먼트가 길어지기 때문에, 수득되는 폴리우레탄의 경도의 저하가 우려된다.

[0071] 락트산이 L-락트산 또는 D-락트산인 경우, 개시제인 에폭시화 유지와 락트산의 주입비는, 몰 비(유지/락트산)로, 바람직하게는 약 1/100 이하, 더욱 바람직하게는 1/42 이하이다. 질량비로서는, 개시제 100질량부에 대하여, 락트산은 바람직하게는 950질량부 이하이고, 더욱 바람직하게는 400질량부 이하이다. 락트산이 950질량부보다 많은 경우, 분지쇄인 폴리락트산 쇄가 길어지는 동시에, 폴리락트산으로서의 특성이 나타나는 경향이 있어서 결정성이 증가된다. 결정성의 증가는 융점의 상승을 초래하여, 여러 가지 면에서 작업성이 나빠진다. 예를 들면, 결정성이 높은 것, 용매나 기타 화합물과의 혼화성이 나쁜 것, 융점이 높은 것, 용융하기 위해서 가열을 필요로 하는 것 등의 결점이 있다. 또한, 락트산이 950질량부를 초과하면, 생성되는 폴리에스테르 폴리올의 분자량도 커진다. 이로 인해, 분자당 하이드록실기의 수(하이드록실 가)가 작아져 폴리우레탄 원료 등과 같은 폴리올로서의 특성이 요구되는 용도에는 적합하지 않다. 또한, 락트산이 400질량부를 초과하면, 생성되는 폴리에스테르 폴리올의 분자량이 4000를 초과하여, 폴리우레탄 분자를 구성하는 소프트 세그먼트가 길어지기 때문에, 수득되는 폴리우레탄의 경도의 저하가 우려된다.

[0072] 또한, 이 경우, L-락트산 또는 D-락트산은 각각 광학이성체를 불순물로서 포함하고 있어도 양호하지만, 광학 순도는 각각 84mol% 이상일 수 있다.

[0073] 락트산이 DL-형인 경우, 개시제인 에폭시화 유지와 락트산의 주입비는, 질량비를 기준으로 하여, 개시제 100질량부에 대하여, 락트산은 바람직하게는 950질량부 이하이고, 더욱 바람직하게는 400질량부 이하이다. 락트산이 DL-형인 경우, 원래 분지쇄인 폴리락트산 쇄의 결정성이 낮기 때문에, 개시제 100질량부에 대하여, 락트산이 950질량부이더라도, 생성되는 폴리에스테르 폴리올의 융점은 존재하지 않는다. 그러나, 개시제 100질량부에 대하여, 락트산이 950질량부를 초과하면, 생성되는 폴리에스테르 폴리올의 분자량도 커진다. 이로 인해, 분자당 하이드록실기의 수(하이드록실 가)가 작아져 폴리우레탄 원료 등과 같은 폴리올로서의 특성이 요구되는 용도에는 적합하지 않다. 또한, 락트산이 400질량부를 초과하면, 생성되는 폴리에스테르 폴리올의 분자량이 4000를 초과하여, 폴리우레탄 분자를 구성하는 소프트 세그먼트가 길어지기 때문에, 수득되는 폴리우레탄의 경도의 저하가 우려된다.

[0074] 용제를 사용하는 용액 중합의 경우, 중합 반응의 온도는 용제와 탈수되는 물의 공비점에서부터 각 용제의 비점까지의 온도일 수 있다. 그러나, 고온이 될수록 유지 성분의 변성이 발생하는 경향이 있기 때문에, 200℃ 이하에서 가열하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 피마자유는 200℃ 이상에서 분해된다. 탈수를 야기하게 하기 위해서는, 바람직하게는, 공비점 이상(예를 들면, 90 내지 180℃가 바람직하다)에서 적절한 중합도가 수득되는 데 적합한 시간(예를 들면, 1 내지 24시간) 동안 가열하는 것이 바람직하다.

[0075] 감압 가열 중합의 경우, 락트산 중합의 과정에서, 락트산 올리고머의 해중합 반응에 의해서 락티드가 생성될 가

능성이 있다. 락티드는 락트산 중합의 경우에는 불순물이 된다. 고온 또는 고진공일수록 락티드가 생성되기 쉽고, 생성된 락티드는 계내로부터 승화에 의해 소실되고, 이것에 의해, 폴리락트산 쇄의 수율이 저하된다. 이로 인해, 가열 온도는 100 내지 180℃이고, 감압은 670 내지 13000Pa인 것이 바람직하다. 압력이 13000Pa보다 높으면, 반응계내의 수분 비율이 높아져 축합이 진행되기 어렵다. 압력 670Pa 미만에서는, 락티드의 생성 및 승화가 일어나기 쉬워져 회수하는 생성물의 수율이 저하된다.

[0076] 락트산을 중합할 때의 촉매로서는, 당업자가 통상적으로 사용하는 것을 들 수 있다. 구체적으로는, 2염화주석($SnCl_2$), 2-에틸헥산산주석, 테트라페닐주석, 산화주석, 황산, 주석 분말, 톨루엔설폰산 등을 들 수 있다.

[0077] 또한, 중합 반응 속도가 느려지지만, 촉매를 가하지 않고서 중합하는 것도 가능하다. 특히, 비교적 저분자량의 폴리에스테르 폴리올을 제조하는 경우, 개시제에 대한 락트산의 주입비가 작기 때문에, 촉매는 필수가 아니다.

[0078] 반응계로부터 물을 배출하는 방법으로서는, 당업자가 통상적으로 실시하는 방법이 채용되며, 예를 들면, 용제와 공비시켜 반응계로부터 탈수시킨다. 물과 공비 가능한 용제로서는 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌, 에틸벤젠, 및 미네랄 스피릿(mineral spirit) 등을 들 수 있다. 이러한 용매 중에서 물과의 공비점 이상으로 가온함으로써, 물을 반응계외로 유출시켜 락트산의 탈수 축합을 촉진시킬 수 있다.

[0079] 또한, 상기 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌, 에틸벤젠, 및 미네랄 스피릿은 어느것이나 비중이 1보다 작기 때문에, 물과 비중 분리할 수 있다. 물과 함께 공비점 이상으로 가열하면, 물과 용제의 공비물이 유출되고, 이러한 유출물을 냉각시키면 응축액이 수득된다. 용제와 물의 비중차가 있기 때문에, 이러한 응축액은 물과 용제로 분리된다. 이에 따라, 분리된 물을 제거할 수 있다. 또한, 용제도 회수하여 반응계로 순환시켜서 재이용할 수 있다.

[0080] 구체적으로, 가열에 의해 가열 반응조로부터 물과 용제의 공비물이 유출된다. 이러한 유출물을 냉각관에서 응축하여 물 분리기로 유도하여 비중차에 의해 하층의 물과 상층의 용제로 분리한다. 이를 위해서는, 증기의 배출구를 구비한 가열 반응조에, 냉각관과, 디캔터(decanter) 또는 딘스탁 트랩(Dean-Stark trap)과 같은 수분리기를 구비하는 것이 바람직하다. 수분리기에서는, 하층의 물을 계외로 제거하는 동시에, 상층의 용제를 환류하여 가열 반응조로 순환시킬 수 있다. 따라서, 용제의 소모나 누수없이, 락트산의 축합 반응계로부터 탈수할 수 있다.

[0081] (락트산 발효액으로부터의 폴리에스테르 폴리올의 제조)

[0082] 본 발명의 원료가 되는 락트산은 화학 합성에 의해서 생산되는 경우도 있지만, 대부분은 락트산균에 의한 락트산 발효에 의해서 생산된다. 이로 인해, 락트산은 락트산 발효액으로서 수득된다.

[0083] 락트산 발효액이란, 글루코스 등의 소화 가능한 탄소원을 락트산균 등의 미생물을 사용하여 락트산 발효시켜 락트산을 생성한 수성 액체를 말한다. 락트산 발효액 중에는, 락트산균 등의 균, 발효에 의해서 생성된 락트산, 아직 소화되지 않은 글루코스 등의 탄소원, 부생성물(아세트산, 포름산 등), 균의 영양원인 배지 성분 등이 포함된다. 배지 성분은 균의 종류에 따라서 요구되는 것이 다르지만, 아미노산, 펩타이드, 비타민, 뉴클레오티드, 및 계면활성제와 같은 유기 성분, 및 인산염, 황산염, 아세트산염 및 시트르산염과 같은 무기 성분을 포함한다. 예를 들면, 락트산 락토바실러스(lactobacillus)용의 대표적인 배지인 MRS(de Man-Rogosa-Sharpe) 배지에는, 펩톤, 고기 추출물, 효모 추출물, 인산칼륨, 시트르산2암모늄, 아세트산나트륨, 황산마그네슘, 황산망간, 및 계면활성제가 포함된다. 또한, 락트산 구균(streptococcus)용의 대표적인 배지 M17 배지에는, 트립톤, 대두 펩톤, 랩-렘코(lab-lemco) 분말, 효모 추출물, 아스코르브산, 황산마그네슘, 및 글리세롤인산2나트륨이 포함된다. 따라서, 락트산 발효액은 락트산을 비롯하여, 많은 용질을 포함하는 혼합액이고, 통상적으로 황색에서 갈색으로 착색된다. 이러한 락트산 발효액중의 락트산의 농도는, 통상적으로 약 10 내지 150g/L일 수 있다.

[0084] 본 발명의 폴리에스테르 폴리올의 제조에는, 락트산 발효액을 그대로 사용해도 양호하며, 또는 락트산 발효액중의 균체를 미리 제거하여 사용해도 양호하다. 균체는 물에 불용이기 때문에, 락트산 발효액을 정치한 후에, 상청액을 회수함으로써, 균체를 제거할 수 있다. 또한, 원심분리 또는 여과에 의해서, 균체를 제거해도 양호하다.

[0085] 본 발명의 폴리에스테르 폴리올의 제조에 있어서는, 락트산 발효액에, 개시제인 하이드록시화 유지 또는 에폭시화 유지를 가하여 탈수 중축합한 후에, 유분을 회수함으로써, 본 발명의 폴리에스테르 폴리올을 수득할 수

있다. 본 발명의 폴리에스테르 폴리올은 수불용성인 동시에 비중이 1보다 작은 것에 대하여, 발효액중에 포함되는 다른 성분은 수용성이기 때문에, 상층의 유분을 회수함으로써, 수득된 폴리에스테르 폴리올을 용이하게 회수할 수 있다.

[0086] 또한, 락트산 발효액중에 포함되는 기타 성분이 상온에 있어서 고체인 경우, 탈수 중축합 공정중에 이들 성분이 반응 용기 바닥면 및 벽면에 석출되어 건조되기 때문에, 탈수 중축합 후에 물을 가하여 건조물을 물에 용해시켜 상층의 유분과 분리할 수도 있다. 이 때, 락트산균 등의 수불용분이 있더라도, 비중이 1보다 커서 반응 용기 중에서 침강하기 때문에, 미리 분리할 필요가 없다.

[0087] (폴리우레탄의 제조)

[0088] 상기 폴리에스테르 폴리올과 폴리이소시아네이트를, 필요에 따라서 기타 활성수소 화합물, 촉매, 발포제, 가교제, 경화 촉진제, 광 안정제, 가소제, 산화 방지제, 열 안정화제, 충전제, 착색 방지제, 안료, 첨가제 등의 존재하에 반응시킴으로써, 폴리우레탄(폴리우레탄 폼을 포함한다)을 제조할 수 있다.

[0089] 본 발명에 사용되는 폴리이소시아네이트로서는, 폴리우레탄의 제조에 통상적으로 사용하는 것이면 어떠한 종류의 폴리이소시아네이트라도 양호하다. 이러한 폴리이소시아네이트는 단독이라도, 복수를 병용해도 양호하다. 또는, 이들의 이소시아누레이트 변성물, 프레폴리머 변성물, 우레트디온 변성물 등의 변성물을 사용해도 양호하며, 다수의 폴리이소시아네이트나 변성체를 각각 병용해도 양호하다. 지방족 폴리이소시아네이트로서는, 1,6-디이소시아네이트헥산(HDI) 등을 들 수 있다. 지환족 폴리이소시아네이트로서는, 2,5- 또는 2,6-비스이소시아네이트메틸-비사이클로[2.2.1]헵탄(NBDI), 3,3,5-트리메틸-1-이소시아네이트-5-이소시아네이트메틸사이클로헥산(IPDI) 등을 들 수 있다. 방향족에 적어도 2개의 이소시아네이트기가 직접 결합하는 화합물로서는, 구체적으로는, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(4,4'-MDI), 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(2,4'-MDI), 2,4-톨루엔 디이소시아네이트(2,4-TDI), 2,6-톨루엔 디이소시아네이트(2,6-TDI) 및 이들의 2량체, 3량체 또는 다량체, 또는 이들의 혼합물인 조제(粗製) TDI, 조제 MDI, 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.

[0090] 촉매로서는, 폴리우레탄의 제조에 당업자가 통상적으로 사용하는 임의의 촉매를 사용할 수 있다. 예를 들면, 트리메틸아미노에틸피페라진, 트리에틸아민, 트리프로필아민, N-메틸모르폴린, N-에틸모르폴린, 트리에틸렌디아민, 테트라메틸헥사메틸렌디아민, 디메틸사이클로헥실아민, 디아조비사이클로운데센, 1,3,5-트리스(디메틸아미노프로필)헥사하이드로-s-트리아진 등의 트리아진류, 2-에틸아지리딘 등의 아지리딘류 등의 아민계 화합물; 3급 아민의 카복실산염 등의 4급 암모늄 화합물; 알릴글리시딜 에테르, 폴리알킬렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 스티렌 옥사이드 등의 알칼리금속염; 나프텐산납, 옥틸산납 등의 납 화합물; 디부틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 디라우레이트 등의 주석 화합물; 나트륨 메톡사이드 등의 알콜레이트 화합물; 칼륨 페녹사이드 등의 페놀레이트 화합물; 염화철, 염화아연, 브롬화아연, 염화주석 등의 금속할로겐화물; 아세틸아세톤 금속염 등의 금속 착화합물 등을 들 수 있다. 이러한 촉매는 단독 또는 2종 이상 병용하여 사용할 수 있다. 이의 사용량은 폴리올 100질량부에 대하여, 0.001 내지 15질량부가 적합하다.

[0091] 본 발명에 있어서, 폴리우레탄 폼을 제조할 때는 발포제를 사용할 수 있다. 이러한 발포제로서는, 폴리우레탄 폼의 제조에 당업자가 통상적으로 사용하는 발포제가 사용된다. 예를 들면, 물, 이산화탄소, 탄화수소류, 하이드로클로로플루오로카본류, 하이드로플루오로카본류, 하이드로플루오로에테르류를 들 수 있다. 환경적 부하가 적은 관점에서 물, 이산화탄소 등의 발포제를 사용하는 것이 바람직하다. 물은 폴리이소시아네이트와 반응하여 이산화탄소를 발생함으로써 발포제로서 사용된다. 이러한 발포제는 단독으로 사용해도 양호하지만, 복수를 병용해도 양호하다. 예를 들면, 물과 이산화탄소, 물과 메탄, 에탄, 프로판, 펜탄, 이소펜탄, 사이클로펜탄 등 저비점 탄화수소류, 물과 할로겐화탄화수소 등을 병용할 수 있다. 이러한 발포제는 폴리에스테르 폴리올 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.5 내지 10질량부, 더욱 바람직하게는 2 내지 8질량부로 사용된다.

[0092] 폴리우레탄 폼의 제조에는, 정포제(foam control agent)를 사용할 수도 있다. 정포제로서는, 당업자가 통상적으로 사용하는 규소 함유 유기계의 계면활성제를 들 수 있다. 정포제의 사용량은 폴리에스테르 폴리올과 유기 폴리이소시아네이트의 총합 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.01 내지 10질량부이다.

[0093] 폴리우레탄의 제조에는, 필요에 따라서 용매를 사용할 수 있다. 용매로서는, 예를 들면, 물, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌, 클로로벤젠, o-디클로로벤젠, 염화메틸렌, 클로로포름, 4염화탄소, 디클로로에탄, 트리클로로에탄, 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에탄, 테트라클로로에틸렌, 테트라하이드로푸란, 1,4-디옥산, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 디메틸설폭사이드, 설포란 등을 들 수 있지만, 특별히 이들에 제한되지 않는다.

[0094] 반응 온도는 사용하는 상기 폴리에스테르 폴리올, 생성되는 폴리우레탄의 종류 등에 의존하기 때문에, 특별히 한정되지 않는다. 통상적으로 무용매 하에서는, 용융 조건하에서 실시하기 때문에, 실온 내지 200℃의 온도 범위에서 반응이 이루어진다. 또한, 용매 존재하에서는, 통상적으로 실온 내지 용매의 비점의 범위에서 반응이 이루어진다.

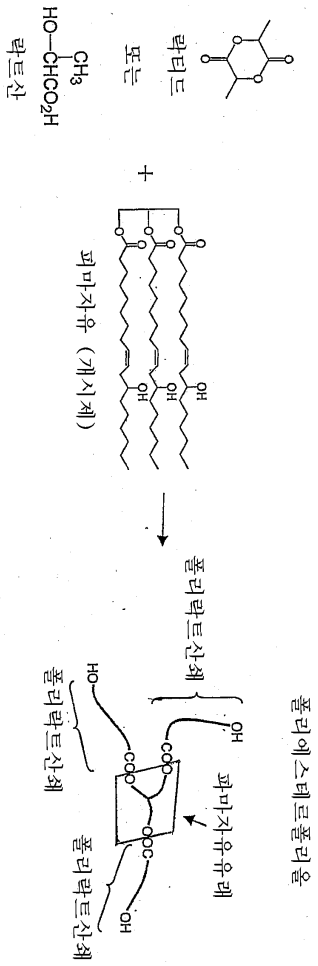
[0095]

[0096] (폴리우레탄)

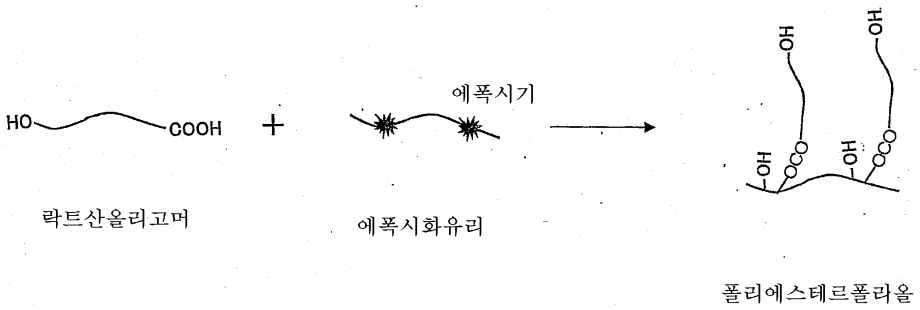
[0097] 본 발명의 폴리우레탄은 재생 자원 유래의 수지로서, 강인하면서, 동시에 탄성이나 유연성을 구비하고 있기 때문에, 여러 가지 용도에 사용할 수 있다. 따라서, 본 발명의 폴리우레탄은 중합체 필름, 중합체 시트, 튜브 등의 폴리우레탄 탄성체; 폴리우레탄 폼; 폴리우레탄 섬유 등으로 일반적 가공될 수 있다. 구체적인 용도로서는, 예를 들면, 단섬유, 장섬유, 부직포, 다공성 기재, 배변 봉투, 쓰레기 봉투, 흙자루(sand bag), 보온 케이스, 식품 트레이, 랩 필름, 젓가락, 스푼, 포크, 컵, 스폰지, 병, 흡수 시트, 보습 시트, 농업용 덮개 필름, 디스크 케이스용 기재, 중합체 스테이플, 카드 기재, 블리스터 팩, 담배 연기용 필터, 종이 등의 코팅제, 라미네이트, 누관 막음용 로드, 지력제, 감열지나 감압지용의 마이크로 캡슐, 의약용 마이크로 캡슐, 서방 제제, 비료나 토양 개량제용 마이크로 캡슐, 봉합실, 봉합실 클립, 주사통, 1회용 의류, 외과용 기구, 복합 반투막, 골절 등 치료용 지지체 또는 뼈 접합재, 이식용 장구 또는 이식 조각, 낚시실, 어망, 유사 모이, 납골 단지, 네일폴리셔, 목욕용 경석, 원예용 기재, 방취제 마이크로 캡슐 또는 용기 및 포장, 방향제 마이크로 캡슐 또는 용기 및 포장, 라벨용 수축 필름, 접착제, 가열용융 접착제, 회수 고지 수납 용기, 곤포용 밴드, 접착 테이프, 완충재, 코인 포장용 필름, 도장용 마스킹 필름, 안경 프레임 등을 들 수 있다. 이러한 용도에, 본 발명의 폴리우레탄의 분해성, 특히, 생분해성 중합체로서의 우수한 물성을 활용하여 널리 적용할 수 있다.

도면

도면1



도면2



락트산올리고머 에폭시화유리

폴리에스테르폴리올