



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2021년02월03일  
(11) 등록번호 10-2210711  
(24) 등록일자 2021년01월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08G 63/16 (2006.01) C08G 63/181 (2006.01)  
C08G 63/42 (2006.01) C08G 63/58 (2006.01)  
C08L 67/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C08G 63/16 (2013.01)  
C08G 63/181 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0136474

(22) 출원일자 2019년10월30일

심사청구일자 2019년10월30일

(56) 선행기술조사문헌

JP10298271 A

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

주식회사 삼양사

서울특별시 종로구 종로33길 31 (연지동)

(72) 발명자

이민선

대전광역시 유성구 배울2로 61 1001-1302 (관평동, 대덕테크노밸리10단지아파트)

권재관

세종특별자치시 마름로 322 2206동 1003호 (고운동, 가락마을 22단지)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인한성

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 윤종화

(54) 발명의 명칭 **무수당 알코올과 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 포함하는 생분해성 공중합 폴리에스테르 수지 및 이의 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 무수당 알코올과 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 포함하는 생분해성 공중합 폴리에스테르 수지 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 아디프산 또는 이의 에스테르를 포함하는 디카르복실 성분과 무수당 알코올 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 포함하는 디올 성분을 특정 함량으로 공중합함으로써, 내열성과 기계적 물성이 우수할 뿐만 아니라 색가 및 생분해성도 우수한 폴리에스테르 수지 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*C08G 63/42* (2013.01)

*C08G 63/58* (2013.01)

*C08L 67/02* (2013.01)

*C08G 2230/00* (2013.01)

(72) 발명자

**김미란**

대전광역시 유성구 문지로 300 107동 504호 (문지동, 효성해링턴플레이스)

**장윤주**

대전광역시 유성구 배울2로 61 10단지아파트 1001동 301호 (관평동, 대덕테크노밸리10단지아파트)

**권영도**

대전광역시 유성구 배울2로 42 514동 1102호 (관평동, 신동아파밀리에)

**류훈**

대전광역시 서구 둔산남로 30 108동 504호 (둔산동, 녹원아파트)

(56) 선행기술조사문헌

KR101404983 B1

KR101826754 B1

KR1020110043969 A

KR1020140031010 A

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

디카르복실 성분으로부터 유래된 반복단위; 및 디올 성분으로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 생분해성 폴리에스테르 수지로서,

상기 디카르복실 성분이 상기 디카르복실 성분의 전체 100 몰% 기준으로, 지방족 디카르복실 화합물 30 내지 70 몰%; 및 방향족 디카르복실 화합물 30 내지 70 몰%를 포함하고,

상기 지방족 디카르복실 화합물이 아디프산 또는 이의 에스테르를 포함하며,

상기 디올 성분이 상기 디올 성분의 전체 100 몰% 기준으로, 무수당 알코올 0.1 내지 23 몰% 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜 0.1 내지 30 몰%를 포함하고,

무수당 알코올 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜의 합계 함량이 상기 디올 성분의 전체 100 몰% 기준으로, 5 내지 53 몰%인,

생분해성 폴리에스테르 수지.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 지방족 디카르복실 화합물이 아디프산 또는 이의 에스테르 이외의 탄소수 4 내지 14의 지방족 디카르복실산 또는 이의 에스테르를 더 포함하고, 방향족 디카르복실 화합물이 탄소수 8 내지 16의 방향족 디카르복실산 또는 이의 에스테르를 포함하는, 생분해성 폴리에스테르 수지.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 아디프산 또는 이의 에스테르 이외의 지방족 디카르복실 화합물이 사이클로헥산디카르복실산 또는 이의 에스테르, 세바식산 또는 이의 에스테르, 이소데실숙신산 또는 이의 에스테르, 말레산 또는 이의 에스테르, 푸마르산 또는 이의 에스테르, 숙신산 또는 이의 에스테르, 글루타릭산 또는 이의 에스테르, 아젤라산 또는 이의 에스테르, 이타콘산 또는 이의 에스테르, 글루탐산 또는 이의 에스테르, 2,5-푸란디카르복실산 또는 이의 에스테르, 테트라하이드로푸란-2,5-디카르복실산 또는 이의 에스테르, 테트라하이드로푸란-3,5-디카르복실산 또는 이의 에스테르, 운데칸이산 또는 이의 에스테르, 도데칸이산 또는 이의 에스테르, 트리데칸이산 또는 이의 에스테르, 테트라데칸이산 또는 이의 에스테르, 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택되고;

방향족 디카르복실 화합물이 프탈산 또는 이의 에스테르, 테레프탈산 또는 이의 에스테르, 이소프탈산 또는 이의 에스테르, 2,6-나프탈렌디카르복실산 또는 이의 에스테르, 디벤산 또는 이의 에스테르, p-페닐렌 디아세트산 또는 이의 에스테르, o-페닐렌 디아세트산 또는 이의 에스테르, 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 생분해성 폴리에스테르 수지.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 무수당 알코올이 이소소르비드, 이소만니드, 이소이디드 또는 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 생분해성 폴리에스테르 수지.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 무수당 알코올-알킬렌 글리콜이, 무수당 알코올의 양 말단 또는 일 말단의 히드록시기와 알킬렌 옥사이드를 반응시켜 얻어지는 부가물인, 생분해성 폴리에스테르 수지.

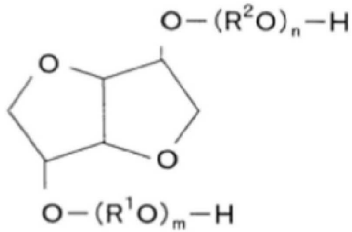
#### 청구항 6

제5항에 있어서, 무수당 알코올이 이소소르비드, 이소만니드, 이소이디드 또는 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 알킬렌 옥사이드가 탄소수 2 내지 8의 선형 또는 탄소수 3 내지 8의 분지형 알킬렌 옥사이드인, 생분해성 폴리에스테르 수지.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 무수당 알코올-알킬렌 글리콜이 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인, 생분해성 폴리에스테르 수지:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 8의 선형 또는 탄소수 3 내지 8의 분지형 알킬렌기를 나타내고,

m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 15의 정수를 나타내나, 단 m+n은 1 내지 30의 정수이다.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 디올 성분이, 무수당 알코올 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜 이외의 지방족 디올을 더 포함하고, 상기 무수당 알코올 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜 이외의 지방족 디올의 함량이 상기 디올 성분의 전체 100 몰% 기준으로, 47 내지 95 몰%인, 생분해성 폴리에스테르 수지.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 무수당 알코올 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜 이외의 지방족 디올이 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,2-프로판 디올, 1,3-프로판 디올, 1,2-부탄 디올, 1,3-부탄 디올, 1,4-부탄 디올, 1,2-펜탄 디올, 1,3-펜탄 디올, 1,4-펜탄디올, 1,5-펜탄 디올, 1,2-헥산 디올, 1,3-헥산 디올, 1,4-헥산 디올, 1,5-헥산 디올, 1,6-헥산 디올, 네오펜틸 글리콜, 1,2-사이클로헥산 디올, 1,3-사이클로헥산 디올, 1,4-사이클로헥산 디올, 1,2-사이클로헥산 디메탄올, 1,3-사이클로헥산 디메탄올, 1,4-사이클로헥산 디메탄올, 테트라메틸사이클로부탄 디올, 트리시클로데칸디메탄올, 아다만탄디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판 디올, 2-에틸-2-t-부틸-1,3-프로판 디올, 2,2,4-트리메틸-1,6-헥산 디올 또는 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 생분해성 폴리에스테르 수지.

**청구항 10**

폴리에스테르 수지의 제조 방법으로서,

(1) 지방족 디카르복실 화합물 및 방향족 디카르복실 화합물을 포함하는 디카르복실 성분과 무수당 알코올 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 포함하는 디올 성분을 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응시키는 단계; 및

(2) 상기 (1) 단계에서 얻어진 반응 생성물을 중축합 반응시키는 단계를 포함하고,

상기 지방족 디카르복실 화합물이 아디프산 또는 이의 에스테르를 포함하며,

상기 디카르복실 성분이 상기 디카르복실 성분의 전체 100 몰% 기준으로, 지방족 디카르복실 화합물 30 내지 70 몰%; 및 방향족 디카르복실 화합물 30 내지 70 몰%를 포함하고,

상기 디올 성분이 상기 디올 성분의 전체 100 몰% 기준으로, 무수당 알코올 0.1 내지 23 몰% 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜 0.1 내지 30 몰%를 포함하고,

무수당 알코올 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜의 합계 함량이 상기 디올 성분의 전체 100 몰% 기준으로, 5 내지 53 몰%인,

생분해성 폴리에스테르 수지의 제조 방법.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 디올 성분이, 무수당 알코올 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜 이외의 지방족 디올을 더 포함하고, 상기 무수당 알코올 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜 이외의 지방족 디올의 함량이 상기 디올 성분의 전체 100 몰% 기준으로, 47 내지 95 몰%인, 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조 방법.

**청구항 12**

제10항에 있어서, (1) 단계에서 디카르복실 성분에 대한 디올 성분의 반응 몰비(디올 성분의 총 몰수/디카르복실 성분의 총 몰수)가 1.0 내지 1.5인, 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조 방법.

**청구항 13**

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지를 포함하는 성형품.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 무수당 알코올과 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 포함하는 생분해성 공중합 폴리에스테르 수지 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 아디프산 또는 이의 에스테르를 포함하는 디카르복실 성분과 무수당 알코올 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 포함하는 디올 성분을 특정 함량으로 공중합함으로써, 내열성과 기계적 물성이 우수할 뿐만 아니라 색과 생분해성도 우수한 폴리에스테르 수지 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 수소화 당(“당 알코올”이라고도 함)은 당류가 갖는 환원성 말단기에 수소를 부가하여 얻어지는 화합물을 의미하는 것으로, 일반적으로 HOCH<sub>2</sub>(CHOH)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>OH (여기서, n은 2 내지 5의 정수)의 화학식을 가지며, 탄소수에 따라 테트리톨, 펜티톨, 헥시톨 및 헵티톨(각각, 탄소수 4, 5, 6 및 7)로 분류된다. 그 중에서 탄소수가 6개인 헥시톨에는 소르비톨, 만니톨, 이디톨, 갈락티톨 등이 포함되며, 소르비톨과 만니톨은 특히 효용성이 큰 물질이다.

[0003] 무수당 알코올은 분자 내 하이드록시기가 두 개인 디올(diol) 형태를 가지며, 전분에서 유래하는 헥시톨을 활용하여 제조할 수 있다(예컨대, 한국등록특허 제10-1079518호, 한국공개특허공보 제10-2012-0066904호). 무수당 알코올은 재생 가능한 천연자원으로부터 유래한 친환경 물질이라는 점에서 오래 전부터 많은 관심과 함께 그 제조방법에 관한 연구가 진행되어 오고 있다. 이러한 무수당 알코올 중에서 솔비톨로부터 제조된 이소소르비드가 현재 산업적 응용범위가 가장 넓다.

[0004] 무수당 알코올의 용도는 심장 및 혈관 질환 치료, 패치의 접착제, 구강 청정제 등의 약제, 화장품 산업에서 조성물의 용매, 식품산업에서는 유화제 등 매우 다양하다. 또한, 폴리에스테르, PET, 폴리카보네이트, 폴리우레탄, 에폭시 수지 등 고분자 물질의 유리전이온도를 올릴 수 있고, 이들 물질의 강도 개선효과가 있으며, 천연물 유래의 친환경소재이기 때문에 바이오 플라스틱 등 플라스틱 산업에서도 매우 유용하다. 또한, 접착제, 친환경 가소제, 생분해성 고분자, 수용성 락카의 친환경 용매로도 사용될 수 있는 것으로 알려져 있다.

[0005] 이렇듯 무수당 알코올은 그 다양한 활용 가능성으로 인해 많은 관심을 받고 있으며, 실제 산업에의 이용도도 점차 증가하고 있다.

[0006] 한편, 화석 자원의 고갈, 석유 자원의 대량 소비에 의한 대기 중 이산화탄소의 증가 및 그에 따른 지구 온난화 문제 등에 대응하기 위하여, 화석 자원의 사용량을 감소시키려는 노력이 이루어지고 있다. 이와 관련하여 환경 순환형 고분자에 대한 관심이 높으며, 무수당 알코올과 같은 바이오 매스(Bio mass) 원료를 이용한 폴리에스테르 수지에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0007] 바이오 매스(Bio mass) 원료를 이용한 지방족 폴리에스테르 수지는, 포장재, 성형품, 및 필름 등의 분야에서 광범위하게 사용되고 있으며, 환경 호르몬이 존재하지 않는 친환경 플라스틱 중의 하나이다. 또한, 생분해성을 가짐으로써 최근 이슈화되고 있는 폐플라스틱으로 인한 환경 오염 문제를 해결할 수 있는 친환경 소재로서 주목 받고 있다.

[0008] 최근에는 내열 식품 용기에 주로 사용되는 폴리카보네이트에 있어서, 비스페놀 A의 유해성이 밝혀지면서, 친환경

경적이고, 투명성 및 내열성을 지닌 폴리에스테르 수지에 대한 필요성이 증대되고 있다.

[0009] 종래의 테레프탈산과 에틸렌글리콜로 구성된 호모폴리에스테르의 경우, 연신 결정화와 열 고정을 통해 기계적 물성 및 내열성을 어느 정도 향상시킬 수 있으나, 적용 용도 및 내열성 향상에 한계가 있다. 따라서, 최근에는 전분으로부터 유도되는 바이오 매스 유래 화합물인 이소소르비드를 폴리에스테르 수지의 공단량체로 사용하여, 폴리에스테르 수지의 내열성을 향상시키는 방법이 개발되었다. 그러나, 이소소르비드는 이차 알코올이므로, 반응성이 낮아, 시트나 병의 제조에 사용되는 고점도의 폴리에스테르 수지를 형성하기 어렵다고 알려져 있다.

[0010] 또한, 생분해성 지방족 폴리에스테르 수지의 대표적인 PBAT(polybutylene adipate-co-terephthalate) 수지는 지방족과 방향족을 포함하는 공중합 수지로서, 다양한 가공성을 가진다. 그러나 단가가 고가이어서 이를 원료로 이용하여 제조되는 포장용 필름 등 제품 단가를 크게 높이는 원인이 되고 있으며, 내열성과 기계적 물성이 떨어지는 단점을 가지고 있다.

[0011] 이에 따라, 환경 친화적이면서, 종래의 생분해성 폴리에스테르 수지(예를 들면, PBAT수지)가 지닌 기계적 물성 및 내열성이 떨어지는 문제점을 개선하고, 색가 및 생분해성이 더욱 향상된 폴리에스테르 수지에 대한 개발이 절실히 필요한 실정이다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 상기한 종래 기술의 문제점들을 해결하고자 한 것으로, 아디프산 또는 이의 에스테르를 포함하는 디카르복실 성분과 무수당 알코올 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 포함하는 디올 성분을 특정 함량으로 공중합함으로써, 내열성과 기계적 물성이 우수할 뿐만 아니라 색가 및 생분해성도 우수한 폴리에스테르 수지 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 기술적 과제로 한다.

#### 과제의 해결 수단

[0013] 상기한 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 제1측면에 따르면, 디카르복실 성분으로부터 유래된 반복단위; 및 디올 성분으로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 생분해성 폴리에스테르 수지로서, 상기 디카르복실 성분이 상기 디카르복실 성분의 전체 100 몰% 기준으로, 지방족 디카르복실 화합물 30 내지 70 몰%; 및 방향족 디카르복실 화합물 30 내지 70 몰%를 포함하고, 상기 지방족 디카르복실 화합물이 아디프산 또는 이의 에스테르를 포함하며, 상기 디올 성분이 상기 디올 성분의 전체 100 몰% 기준으로, 무수당 알코올 0.1 내지 23 몰% 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜 0.1 내지 30 몰%를 포함하고, 무수당 알코올 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜의 합계 함량이 상기 디올 성분의 전체 100 몰% 기준으로, 5 내지 53 몰%인, 생분해성 폴리에스테르 수지가 제공된다.

[0014] 또한, 본 발명의 제2측면에 따르면, 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조 방법으로서, (1) 지방족 디카르복실 화합물 및 방향족 디카르복실 화합물을 포함하는 디카르복실 성분과 무수당 알코올 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 포함하는 디올 성분을 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응시키는 단계; 및 (2) 상기 (1) 단계에서 얻어진 반응 생성물을 중축합 반응시키는 단계를 포함하고, 상기 지방족 디카르복실 화합물이 아디프산 또는 이의 에스테르를 포함하며, 상기 디카르복실 성분이 상기 디카르복실 성분의 전체 100 몰% 기준으로, 지방족 디카르복실 화합물 30 내지 70 몰%; 및 방향족 디카르복실 화합물 30 내지 70 몰%를 포함하고, 상기 디올 성분이 상기 디올 성분의 전체 100 몰% 기준으로, 무수당 알코올 0.1 내지 23 몰% 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜 0.1 내지 30 몰%를 포함하고, 무수당 알코올 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜의 합계 함량이 상기 디올 성분의 전체 100 몰% 기준으로, 5 내지 53 몰%인, 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조 방법이 제공된다.

[0015] 또한, 본 발명의 제 3 측면에 따르면, 본 발명에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지를 포함하는 성형품이 제공된다.

#### 발명의 효과

[0016] 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 수지 내의 무수당 알코올은 유리전이온도( $T_g$ )를 상승시켜 내열성을 개선하고, 무수당 알코올-알킬렌 글리콜은 색가를 개선할 수 있다. 또한, 무수당 알코올과 무수당 알코올-알킬렌 글리콜은 생분해성 폴리에스테르 수지 내의 분자쇄의 구조적 규칙성을 교란하여 생분해성을 더욱 향상시킬 수 있다. 따라서, 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 수지는 무수당 알코올과 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 특정 함량 범위로 포함함으로써, 생분해성 폴리에스테르 수지의 내열성이 향상되고, 기계적 물성을 우수하게 유지하면서도 색

가 및 생분해성이 더욱 향상될 수 있다.

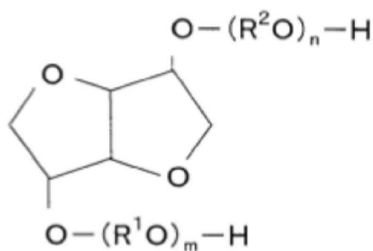
**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0017] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- [0018] 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 수지는 디카르복실 성분으로부터 유래된 반복단위; 및 디올 성분으로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 생분해성 폴리에스테르 수지로서, 상기 디카르복실 성분이 상기 디카르복실 성분의 전체 100 몰% 기준으로, 지방족 디카르복실 화합물 30 내지 70 몰%; 및 방향족 디카르복실 화합물 30 내지 70 몰%를 포함하고, 상기 지방족 디카르복실 성분이 아디프산 또는 이의 에스테르를 포함하며, 상기 디올 성분이 상기 디올 성분의 전체 100 몰% 기준으로, 무수당 알코올 0.1 내지 23 몰% 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜 0.1 내지 30 몰%를 포함하고, 무수당 알코올 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜의 합계 함량이 상기 디올 성분의 전체 100 몰% 기준으로, 5 내지 53 몰%이다.
- [0019] 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 수지의 디카르복실 성분에 포함되는 지방족 디카르복실 화합물의 함량은 상기 디카르복실 성분의 전체 100 몰% 기준으로, 30 몰% 이상, 35 몰% 이상, 40 몰% 이상, 45 몰% 이상 또는 50 몰% 이상일 수 있고, 70 몰% 이하, 65 몰% 이하, 60 몰% 이하, 55 몰% 이하 또는 50 몰% 이하일 수 있으며, 예를 들어 30 내지 70 몰%, 40 내지 65 몰% 또는 50 내지 60 몰%일 수 있다. 상기 지방족 디카르복실 화합물의 함량이 상기 범위를 벗어나는 경우, 생분해성 폴리에스테르 수지의 유리전이온도가 저하되고, 내열성이 열악해질 수 있다.
- [0020] 또한, 상기 디카르복실 성분에 포함되는 방향족 디카르복실 화합물의 함량은 상기 디카르복실 성분의 전체 100 몰% 기준으로, 30 몰% 이상, 35 몰% 이상, 40 몰% 이상, 45 몰% 이상 또는 50 몰% 이상일 수 있고, 70 몰% 이하, 65 몰% 이하, 60 몰% 이하, 55 몰% 이하 또는 50 몰% 이하일 수 있으며, 예를 들어 30 내지 70 몰%, 40 내지 65 몰% 또는 50 내지 60 몰%일 수 있다. 상기 방향족 디카르복실 화합물의 함량이 상기 범위를 벗어나는 경우, 폴리에스테르 수지의 생분해성이 저하되고, 기계적 물성(예를 들어, 신율)이 열악해질 수 있다.
- [0021] 상기 지방족 디카르복실 화합물이 아디프산 또는 이의 에스테르를 포함하며, 상기 지방족 디카르복실 화합물은 아디프산 또는 이의 에스테르 이외의 탄소수 4 내지 14의 지방족 디카르복실산 또는 이의 에스테르를 더 포함할 수 있다.
- [0022] 일 구체예에서, 상기 아디프산 또는 이의 에스테르 이외의 지방족 디카르복실 화합물은 사이클로헥산디카르복실산 또는 이의 에스테르, 세바식산 또는 이의 에스테르, 이소테실숙신산 또는 이의 에스테르, 말레산 또는 이의 에스테르, 푸마르산 또는 이의 에스테르, 숙신산 또는 이의 에스테르, 글루타릭산 또는 이의 에스테르, 아젤라산 또는 이의 에스테르, 이타콘산 또는 이의 에스테르, 글루탐산 또는 이의 에스테르, 2,5-푸란디카르복실산 또는 이의 에스테르, 테트라하이드로푸란-2,5-디카르복실산 또는 이의 에스테르, 테트라하이드로푸란-3,5-디카르복실산 또는 이의 에스테르, 운데칸산 또는 이의 에스테르, 도데칸산 또는 이의 에스테르, 트리데칸산 또는 이의 에스테르, 테트라데칸산 또는 이의 에스테르, 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것일 수 있다. 상기 지방족 디카르복실산의 에스테르 화합물은 모노에스테르 화합물, 디에스테르 화합물 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 바람직하게는 디에스테르 화합물일 수 있다. 예를 들면, 상기 지방족 디카르복실산의 디에스테르 화합물은, 디메틸 아디페이트, 디에틸 아디페이트, 디메틸 숙시네이트 또는 디에틸 숙시네이트 등일 수 있다.
- [0023] 상기 방향족 디카르복실 화합물이 탄소수 8 내지 16의 방향족 디카르복실산 또는 이의 에스테르를 포함할 수 있다.
- [0024] 일 구체예에서, 상기 방향족 디카르복실 화합물은 프탈산 또는 이의 에스테르, 테레프탈산 또는 이의 에스테르, 이소프탈산 또는 이의 에스테르, 1,5-나프탈렌디카르복실산 또는 이의 에스테르, 2,6-나프탈렌디카르복실산 또는 이의 에스테르, 디벤산 또는 이의 에스테르, p-페닐렌 디아세트산 또는 이의 에스테르, o-페닐렌 디아세트산 또는 이의 에스테르, 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것일 수 있다. 상기 방향족 디카르복실산의 에스테르 화합물은 모노에스테르 화합물, 디에스테르 화합물 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 바람직하게는 디에스테르 화합물일 수 있다. 예를 들면, 상기 방향족 디카르복실산의 에스테르 화합물은, 디메틸 테레프탈레이트, 디에틸 테레프탈레이트, 디메틸 이소프탈레이트 또는 디에틸 이소프탈레이트 등일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 수지를 제조하는 데 사용되는 상기 디올 성분은, 상기 디올 성분의 전체 100 몰% 기준으로, 무수당 알코올 0.1 내지 23 몰% 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜 0.1 내지 30 몰%를 포함할 수



있다.

- [0026] 상기 디올 성분에 포함되는 무수당 알코올은 일반적으로 수소화 당(hydrogenated sugar) 또는 당 알코올(sugar alcohol)이라고 불리우는, 당류가 갖는 환원성 말단기에 수소를 부가하여 얻어지는 화합물로부터 하나 이상의 물 분자를 제거하여 얻은 임의의 물질을 의미한다.
- [0027] 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 수지 내의 무수당 알코올은 유리전이온도를 상승시켜 내열성을 개선하면서도, 수지 내의 분자쇄의 구조적 규칙성을 교란하여 생분해성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0028] 본 발명에 있어서, 상기 무수당 알코올로는 헥시톨의 탈수물인 디안하이드로헥시톨이 바람직하게 사용될 수 있으며, 보다 바람직하게 상기 무수당 알코올은 이소소르비드(1,4-3,6-디안하이드로소르비톨), 이소만니드(1,4-3,6-디안하이드로만니톨), 이소이디드(1,4-3,6-디안하이드로이디톨) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있고, 가장 바람직하게는 이소소르비드가 사용될 수 있다.
- [0029] 무수당 알코올의 함량은 전체 디올 성분 100 몰%에 대하여 0.1 몰% 이상, 0.5 몰% 이상, 1 몰% 이상, 3 몰% 이상, 5 몰% 이상, 8 몰% 이상, 10 몰% 이상 또는 12 몰% 이상일 수 있으며, 23 몰% 이하, 20 몰% 이하, 19 몰% 이하, 18 몰% 이하, 15 몰% 이하, 12 몰% 이하, 10 몰% 이하 또는 8 몰% 이하일 수 있고, 예를 들어 0.1 내지 23 몰%, 0.1 내지 20 몰%, 0.5 내지 20 몰% 또는 0.5 내지 19 몰%일 수 있다. 무수당 알코올의 함량이 0.1 몰% 미만일 경우에는, 수지의 내열성 및 생분해성 개선 효과가 미미할 수 있고, 23 몰%를 초과하면 반응성이 낮아 반응 속도가 현저히 느려지고 이에 따라 고분자량의 수지를 제조할 수 없고, 수지의 색상이 저하되고, 기계적 물성이 열악해질 수 있다.
- [0030] 상기 디올 성분에 포함되는 상기 무수당 알코올-알킬렌 글리콜은 무수당 알코올의 양 말단 또는 일 말단(바람직하게는 양 말단)의 히드록시기와 알킬렌 옥사이드를 반응시켜 얻어지는 부가물이다.
- [0031] 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 수지 내의 무수당 알코올-알킬렌 글리콜은 색가를 개선할 수 있고, 기계적 물성을 향상시킬 수 있으며, 수지 내의 분자쇄의 구조적 규칙성을 교란하여 생분해성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0032] 일 구체예에서, 상기 무수당 알코올-알킬렌 글리콜 중의 무수당 알코올은 이소소르비드, 이소만니드, 이소이디드 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 이소소르비드일 수 있다.
- [0033] 일 구체예에서, 상기 알킬렌 옥사이드는 탄소수 2 내지 8의 선형 또는 탄소수 3 내지 8의 분지형 알킬렌 옥사이드일 수 있고, 보다 구체적으로는, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 이의 조합일 수 있다.
- [0034] 일 구체예에서, 상기 무수당 알코올-알킬렌 글리콜은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.
- [0035] [화학식 1]

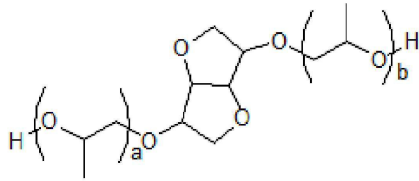


- [0036]
- [0037] 상기 화학식 1에서,
- [0038] R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 8의 선형 또는 탄소수 3 내지 8의 분지형 알킬렌기를 나타내고,
- [0039] m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 15의 정수를 나타내되, 단 m+n은 1 내지 30의 정수를 나타낸다.
- [0040] 보다 바람직하게는, 상기 화학식 1에서,
- [0041] R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 에틸렌기, 프로필렌기 또는 이소프로필렌기를 나타내고, 바람직하게는 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 서로 동일하며,
- [0042] m 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 14의 정수를 나타내되, 단 m+n은 2 내지 15의 정수를 나타낸다.
- [0043] 일 구체예에서, 상기 무수당 알코올-알킬렌 글리콜로는 하기 이소소르비드-프로필렌 글리콜, 이소소르비드-에틸



렌 글리콜 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.

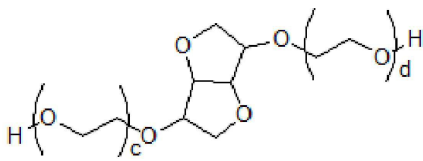
[0044] [이소소르비드-프로필렌 글리콜]



[0045]

[0046] 상기 화학식에서, a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 15의 정수를 나타내되, 단 a+b는 1 내지 30의 정수이고, 더 바람직하게는 a 및 b는 각각 독립적으로 1 내지 14의 정수를 나타내되, 단 a+b는 2 내지 15의 정수일 수 있다.

[0048] [이소소르비드-에틸렌 글리콜]



[0049]

[0050] 상기 화학식에서, c 및 d는 각각 독립적으로 0 내지 15의 정수를 나타내되, 단 c+d는 1 내지 30의 정수일 수 있으며, 더 바람직하게는 c 및 d는 각각 독립적으로 1 내지 14의 정수를 나타내되, 단 c+d는 2 내지 15의 정수일 수 있다.

[0051] 무수당 알코올-알킬렌 글리콜의 함량은 전체 디올 성분 100몰%에 대하여 0.1 몰% 이상, 0.5 몰% 이상, 1 몰% 이상, 3 몰% 이상, 4 몰% 이상, 5 몰% 이상, 8 몰% 이상, 10 몰% 이상, 15 몰% 이상 또는 20 몰% 이상일 수 있고, 30 몰% 이하, 28 몰% 이하, 25 몰% 이하, 22 몰% 이하, 20 몰% 이하, 16 몰% 이하, 15 몰% 이하, 12 몰% 이하 또는 10 몰% 이하일 수 있으며, 예를 들어 0.1 내지 30몰%, 3 내지 30 몰% 또는 4 내지 28 몰%일 수 있다. 무수당 알코올-알킬렌 글리콜의 함량이 0.1 몰% 미만일 경우에는 수지의 색, 기계적 물성 및 생분해성 개선 효과가 미비해 질 수 있고, 30 몰%를 초과하면 용점이 급격하게 낮아지고 반응성이 낮아 반응 속도가 현저히 느려지고, 이에 따라 고분자량의 수지를 제조할 수 없으며, 수지의 색상이 저하되고 내열성이 열악해질 수 있다.

[0052] 또한, 무수당 알코올과 무수당 알코올-알킬렌 글리콜의 합계 함량은 전체 디올 성분 100 몰%에 대하여 5 몰% 이상, 8 몰% 이상, 10 몰% 이상, 12 몰% 이상, 15 몰% 이상, 20 몰% 이상, 25 몰% 이상, 28 몰% 이상 또는 30 몰% 이상일 수 있고, 53 몰% 이하, 50 몰% 이하, 47 몰% 이하, 45 몰% 이하, 40 몰% 이하, 35 몰% 이하, 31 몰% 이하, 30 몰% 이하, 28 몰% 이하, 25 몰% 이하 또는 20 몰% 이하일 수 있으며, 예를 들어 5 내지 53 몰%, 5 내지 50 몰%, 5 내지 47 몰%, 8 내지 45 몰% 또는 10 내지 40 몰%일 수 있다. 무수당 알코올과 무수당 알코올-알킬렌 글리콜의 합계 함량이 5 몰% 미만일 경우에는 수지의 생분해성 개선 효과가 미미해질 수 있고, 53 몰%를 초과하면 용점이 급격하게 낮아지고 반응성이 낮아져 목표로 하는 수지의 분자량에 도달하기 어렵고, 수지의 색상 및 내열성이 저하될 수 있다.

[0053] 본 발명에서 사용되는 디올 성분은, 무수당 알코올 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜 이외의 지방족 디올을 더 포함할 수 있으며, 구체적으로, 탄소수 2 내지 15의 지방족 디올, 보다 구체적으로 탄소수 2 내지 10의 지방족 디올이며, 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 프로판 디올 (1,2-프로판 디올 및 1,3-프로판 디올 등), 부탄 디올 (1,2-부탄 디올, 1,3-부탄 디올 및 1,4-부탄 디올 등), 펜탄 디올 (1,2-펜탄 디올, 1,3-펜탄 디올, 1,4-펜탄 디올 및 1,5-펜탄 디올 등), 헥산 디올 (1,2-헥산 디올, 1,3-헥산 디올, 1,4-헥산 디올, 1,5-헥산 디올 및 1,6-헥산 디올 등), 네오펜틸 글리콜, 사이클로헥산 디올 (1,2-사이클로헥산 디올, 1,3-사이클로헥산 디올 및 1,4-사이클로헥산 디올 등), 사이클로헥산 디메탄올 (1,2-사이클로헥산 디메탄올, 1,3-사이클로헥산 디메탄올 및 1,4-사이클로헥산 디메탄올 등), 테트라메틸사이클로부탄 디올, 트리시클로 데칸디메탄올, 아다만탄디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판 디올, 2-에틸-2-t-부틸-1,3-프로판 디올, 2,2,4-트리메틸-1,6-헥산 디올 또는 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 부탄 디올일 수 있다.

- [0054] 상기 무수당 알코올 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜 이외의 지방족 디올의 함량은 디올 성분 전체 100 몰% 기준으로, 47 몰% 이상, 50 몰% 이상, 53 몰% 이상, 55 몰% 이상, 60 몰% 이상, 65 몰% 이상 또는 70 몰% 이상일 수 있고, 95 몰% 이하, 90 몰% 이하, 88 몰% 이하, 85 몰% 이하, 80 몰% 이하, 75 몰% 이하 또는 70 몰% 이하일 수 있으며, 예를 들어 47 내지 95 몰%, 50 내지 95 몰%, 53 내지 95 몰%, 55 내지 92 몰% 또는 60 내지 90 몰%일 수 있다. 상기 무수당 알코올 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜 이외의 지방족 디올을 상기 수준으로 사용하면, 생분해성 폴리에스테르 수지의 내열성을 우수하게 유지하고, 바이오 매스 유래 성분의 함량을 향상시켜 친환경 제품 용도로 적용하기 용이하면서도, 특히 기계적 물성(예를 들어, 신율 등)을 추가적으로 향상시킬 수 있다.
- [0055] 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 수지의 고유 점도(IV)는, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지를 페놀과 테트라클로로에탄의 혼합물 (중량비 = 50:50)에 녹여 0.5 중량% 용액을 제조한 후, 우베로드 점도계를 이용하여 35℃에서 측정할 수 있으며, 고유 점도 값은 0.8 초과, 0.85 이상 또는 0.9 이상일 수 있고, 1.3 미만, 1.25 이하 또는 1.2 이하일 수 있으며, 예를 들어 0.8 초과 내지 1.3 미만, 0.85 내지 1.25 또는 0.9 내지 1.2일 수 있다. 고유 점도 값이 0.8 이하이면 내열성 및 기계적 물성이 열악해질 수 있고, 고유 점도 값이 1.3 이상이면 색상이 열악해질 수 있다.
- [0056] 또한, 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 수지는 고유점도 변화율이 낮아 내열성이 우수하다. 고유점도 변화율은, 예를 들어 생분해성 폴리에스테르 수지를 펠렛 형태로 제조한 후, 생분해성 폴리에스테르 펠렛 1g을 알루미늄 접시에 놓고, 65℃의 오븐에서 72 시간 동안 방치 후에 다시 꺼내어 상온에서 열이력을 제거한 후 고유점도를 측정하여 초기 고유점도 대비 변화율을 계산할 수 있으며, 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 수지의 고유점도 변화율이 30% 미만일 수 있고, 바람직하게는 20% 미만일 수 있다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 고유점도 변화율이 낮을수록 열에 의한 변성이 적다는 것을 의미하며, 즉 내열성이 우수함을 의미한다.
- [0057] 또한 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 수지는 신율이 높아 기계적 물성이 우수하다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 신율 측정은 예를 들면, ASTM D638에 의거하여 측정될 수 있고, 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 수지의 신율은 400% 이상, 바람직하게는 450% 이상일 수 있다.
- [0058] 또한 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 수지는 색상이 우수하고, 황변의 발생이 적다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 색상의 우수함을 확인하기 위하여, 예를 들면, Nippon denshoku사의 ZE 6000을 이용하여 Color-b값을 측정할 수 있고, 상기 측정된 color-b값이 낮을수록 황변 발생이 적어, 색상이 우수함을 의미한다. 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 수지의 color-b값은 25 이하, 바람직하게는 22 이하일 수 있다.
- [0059] 본 발명의 다른 측면에 따르면, (1) 지방족 디카르복실 화합물 및 방향족 디카르복실 화합물을 포함하는 디카르복실 성분과 무수당 알코올 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 포함하는 디올 성분을 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응시키는 단계; 및 (2) 상기 (1) 단계에서 얻어진 반응 생성물을 중축합 반응시키는 단계를 포함하고, 상기 지방족 디카르복실 화합물이 아디프산 또는 이의 에스테르를 포함하며, 상기 디카르복실 성분이 상기 디카르복실 성분의 전체 100 몰% 기준으로, 지방족 디카르복실 화합물 30 내지 70 몰%; 및 방향족 디카르복실 화합물 30 내지 70 몰%를 포함하고, 상기 디올 성분이 상기 디올 성분의 전체 100 몰% 기준으로, 무수당 알코올 0.1 내지 23 몰% 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜 0.1 내지 30 몰%를 포함하고, 무수당 알코올 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜의 합계 함량이 상기 디올 성분의 전체 100 몰% 기준으로, 5 내지 53 몰%인, 생분해성 폴리에스테르 수지의 제조 방법이 제공된다.
- [0060] 본 발명의 제조 방법에서 사용되는 디카르복실 성분, 무수당 알코올 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 포함하는 디올 성분은 전술한 성분들과 동일한 것을 사용할 수 있다.
- [0061] 또한, 상기 디올 성분은 무수당 알코올 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜 이외의 지방족 디올을 더 포함할 수 있다. 상기 무수당 알코올 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜 이외의 지방족 디올은 전술한 성분들과 동일한 것을 사용할 수 있고, 그 함량은 상기 디올 성분의 전체 100 몰% 기준으로, 47 내지 95 몰%일 수 있다.
- [0062] 본 발명의 제조 방법의 일 구체예에서, (1) 지방족 디카르복실 화합물 및 방향족 디카르복실 화합물을 포함하는 디카르복실 성분과 무수당 알코올 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 포함하는 디올 성분을 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응시키는 단계가 수행되며, 디카르복실 성분에 대한 디올 성분의 반응 몰비(디올 성분의 총 몰수/디카르복실 성분의 총 몰수)가 1.0 내지 1.5가 되도록 투입한 다음, 150 내지 250℃, 바람직하게는 200 내지 250℃, 더욱 바람직하게는 200 내지 240℃의 온도 및 0.1 내지 3.0 kgf/cm<sup>2</sup>, 바람직하게는 0.2 내지 2.0 kgf/cm<sup>2</sup>의 압력 조건(감압 조건)에서 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응이 수행될 수 있다.

- [0063] 여기서, 상기 디카르복실 성분에 대한 디올 성분의 반응 몰비(디올 성분의 총 몰수/디카르복실 성분의 총 몰수)가 1 미만이면, 중합 반응 시 미반응 디카르복실 성분이 잔류하여 폴리에스테르 수지의 기계적 물성 및 색상이 저하될 우려가 있고, 1.5를 초과하면 중합 반응 속도가 너무 느려서 폴리에스테르 수지의 생산성이 저하될 우려가 있다.
- [0064] 상기 에스테르화 반응 시간 또는 에스테르 교환 반응 시간은 통상 1 내지 5시간, 바람직하게는 3 내지 4시간 정도이며, 반응 온도 및 압력, 디카르복실 성분 대비 디올 성분의 반응 몰비에 따라 달라질 수 있다.
- [0065] 본 발명의 폴리에스테르 수지의 제조 방법에서, 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응(상기 (1) 단계)에는 촉매가 필요하지 않으나, 반응 시간 단축을 위하여 촉매를 사용할 수도 있다. 상기 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응(상기 (1) 단계)은 배치(Batch)식 또는 연속식으로 수행될 수 있고, 각각의 반응 원료는 별도로 투입될 수 있다.
- [0066] 본 발명의 폴리에스테르 수지의 제조 방법은, 상기 (1) 단계의 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응 후에, (2) 상기 (1) 단계에서 얻어진 반응 생성물을 중축합 반응시키는 단계를 수행할 수 있다.
- [0067] 중축합 반응의 개시 전에, 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응의 반응 생성물에 중축합 촉매 및 안정제 등을 첨가할 수 있다. 상기 중축합 촉매로는, 이 분야에서 통상적으로 사용되는 중축합 촉매를 제한 없이 사용할 수 있고, 예를 들면, 티타늄계 화합물, 게르마늄계 화합물, 안티몬계 화합물, 알루미늄계 화합물 및 주석계 화합물 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 중축합 반응에 첨가되는 상기 안정제로는, 일반적으로 인계 화합물을 사용할 수 있고, 예를 들면 인산, 트리메틸포스페이트, 트리에틸포스페이트 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0068] 상기 중축합 반응은 200 내지 280℃, 바람직하게는 210 내지 260℃, 더욱 바람직하게는 220 내지 240℃의 온도 및 500 내지 0.1mmHg의 감압 조건에서 수행된다. 상기 감압 조건은 중축합 반응의 부산물을 제거하기 위한 것이다.
- [0069] 일 구체예에서, (a) (i) 아디프산과 디메틸테레프탈레이트 및 아디프산 이외의 지방족 디카르복실 화합물을 포함하는 디카르복실 성분; 및 (ii) 이소소르비드 및 이소소르비드-알킬렌 글리콜과 필요에 따라, 다른 지방족 디올을 포함하는 디올 성분을 포함하는 중합 반응물을, 0.1 내지 3.0 kgf/cm<sup>2</sup>의 가압 압력 및 150 내지 250℃의 온도에서 1 내지 5시간의 평균 체류시간 동안 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응시킨다. (b) 다음으로, 상기 에스테르화 또는 에스테르 교환 반응 생성물을 500 내지 0.1mmHg의 감압 조건 및 200 내지 280℃의 온도에서 1 내지 10시간의 평균 체류시간 동안 중축합 반응시켜, 본 발명에 따른 폴리에스테르 수지를 제조할 수 있다. 바람직하게는, 상기 중축합 반응의 최종 도달 진공도는 1.0 mmHg 이하이고, 상기 에스테르화 또는 에스테르 교환 반응은 불활성 기체 분위기 하에서 수행될 수 있다.
- [0070] 본 발명에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지는 내열성이 향상되고, 기계적 물성을 우수하게 유지하면서도 더욱 향상된 색가 및 생분해성을 나타내므로, 이를 성형하여, 다양한 용품에 유용하게 사용될 수 있다.
- [0071] 따라서 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 본 발명에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지를 포함하는 성형품이 제공된다.
- [0073] 이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [0075] **[실시예]**
- [0077] <무수당 알코올-알킬렌 글리콜의 제조>
- [0078] 제조예 1: 이소소르비드-에틸렌 글리콜(이소소르비드의 에틸렌 옥사이드 5몰 부가물)의 제조
- [0079] 이소소르비드 73.1g(0.5 몰), 에틸렌 옥사이드 110g(2.5 몰) 및 촉매로서의 수산화나트륨 0.2g을, 질소 가스관 및 냉각 장치가 설치된 컬럼, 교반기, 온도계 및 히터를 구비하고 가압이 가능한 반응 장치에 넣고 서서히 승온시켰다. 120℃ 내지 160℃의 온도에서 2시간 내지 4시간 동안 유지하면서 반응시켜 이소소르비드 양 말단의 히드록시기의 수소가 히드록시에틸기로 치환된 형태인 이소소르비드-에틸렌 글리콜(이소소르비드의 에틸렌 옥사이드 5몰 부가물)을 제조하였다.
- [0080] 제조예 2: 이소소르비드-프로필렌 글리콜의 제조(이소소르비드의 프로필렌 옥사이드 5몰 부가물)의 제조

[0081] 이소소르비드 73.1g(0.5 몰), 프로필렌 옥사이드 145g(2.5 몰) 및 촉매로서의 수산화나트륨 0.2g을, 질소 가스 관 및 냉각 장치가 설치된 컬럼, 교반기, 온도계 및 히터를 구 비하고 가압이 가능한 반응 장치에 넣고 서서히 승온시켰다. 120℃ 내지 160℃의 온도에서 2시간 내지 4시간 동안 유지하면서 반응시켜 이소소르비드 양 말단의 히드록시기의 수소가 히드록시프로필기로 치환된 형태인 이소소르비드-프로필렌 글리콜(이소소르비드의 프로필렌 옥사이드 5몰 부가물)을 제조하였다.

[0083] <생분해성 폴리에스테르 수지의 제조>

[0084] 실시예 1 내지 11 및 비교예 1 내지 10

[0085] 1L의 용융 촉합 반응기에 하기 표 1에 나타난 조성의 반응물을 넣고, 산 성분(디메틸테레프탈레이트, DMT)을 기준으로 750 ppm의 티타늄계 촉매를 첨가한 후, 온도를 208℃까지 승온시켜 에스테르화 반응을 진행하였으며, 부산물로 생성되는 물과 알코올을 제거하였다. 부산물인 알코올이 계외로 80% 유출되었을 때, 촉중합 촉매를 산 성분(DMT)을 기준으로 550ppm을 첨가하여 238℃까지 온도를 승온시키면서 반응계의 압력을 1 mmHg까지 서서히 감압하여 생분해성 폴리에스테르 수지를 제조하였다. 상기 제조된 실시예 1 내지 11의 폴리에스테르 수지의 물성을 평가하여 하기 표 1에 나타내었고, 상기 제조된 비교예 1 내지 10의 폴리에스테르 수지의 물성을 평가하여 하기 표 2에 나타내었다.

[0087] <성분 설명>

[0088] - ISB-E0: 제조예 1에서 제조된 이소소르비드-에틸렌 글리콜

[0089] - ISB-P0: 제조예 2에서 제조된 이소소르비드-프로필렌 글리콜

[0090] - DMT: 디메틸테레프탈레이트

[0091] <물성 평가>

[0092] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 생분해성 폴리에스테르 수지의 물성 평가는 다음과 같이 진행하였다.

[0093] (1) 고유 점도(IV): 생분해성 폴리에스테르 수지를 페놀과 테트라클로로에탄의 혼합물 (중량비 = 50:50)에 녹여 0.5 중량% 용액을 제조한 후, 우베로드 점도계를 이용하여 35℃에서 고유 점도를 측정하였다.

[0094] (2) 용점: 열시차 주사 열량계 (DSC)를 이용하여 분당 10℃의 승온 속도로 승온한 후 냉각하여 열이력을 제거하고, 다시 승온하여 용점을 측정하였다.

[0095] (3) 색상(b): Nippon denshoku 社の ZE 6000를 이용하여 color-b값을 측정하였다. 측정된 color-b값이 낮을수록 황변이 적은 것을 의미한다.

[0096] (4) 유리전이온도: 생분해성 폴리에스테르 수지를 10℃/분의 승온 속도로 승온한 후 상온으로 냉각시킨 후, 승온 속도 10℃/분에서 다시 스캔할 때의 유리전이온도(Tg)를 측정하였다.

[0097] (5) 신율: ASTM D638에 의거하여 신율을 측정하였다.

[0098] (6) 내열성 - 고유점도 변화: 생분해성 폴리에스테르 수지를 펠렛 형태로 제조한 후, 생분해성 폴리에스테르 펠렛 1g을 알루미늄 접시에 놓고, 65℃의 오븐에서 72 시간 동안 방치 후에 다시 꺼내어 상온에서 열이력을 제거한 후 고유점도를 측정하여 초기 고유점도 대비 변화율을 계산하였다.

고유점도 변화율	내열성 정도
20% 미만	◎: 매우 우수
20% 이상 내지 30% 미만	○: 우수
30% 이상 내지 50% 미만	△: 보통
50% 이상 내지 100%	X: 열악

[0099]

[0101] (7) 생분해성: 생분해성 폴리에스테르 수지 칩을 냉동 분쇄 한 후, 퇴비 조건에서의 생분해를 측정하기 위해 30~40℃ 온도 및 55~60% 습도로 유지되는 퇴비 속에 상기 냉동 분쇄된 수지 칩을 매립하여 일정한 시간 간격으로(1개월 후, 2개월 후 및 3개월 후) 생분해도를 측정하였다. 이때 사용된 표준 토양 및 매립 조건은 ASTM D 5338-92를 따랐다.



$$\text{생분해에 따른 무게 감소율(\%)} = \frac{\text{초기 무게} - \text{최종 무게}}{\text{초기 무게}} \times 100$$

[0102]  
[0104]

[ 표 1 ]

구분		실시예										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
디카르복실 성분	DMT (mol%)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	70	30
	아디프산 (mol%)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	30	70
디올 성분	1,4-부탄디올 (mol%)	92	88	72	69	56	88	72	53	95	72	88
	이소소르비드 (mol%)	4	4	12	19	16	4	12	19	0.5	12	4
	ISB-EO (mol%)	4	8	16	12	28	0	0	0	4.5	16	8
	ISB-PO (mol%)	0	0	0	0	0	8	16	28	0	0	0
물성	고유점도(dl/g)	1.2	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1	0.9	1.1	1.1	1.2	0.9
	융점(°C)	124	112	107	113	105	122	118	115	127	130	112
	색상(b)	21	22	20	12	18	22	19	13	22	19	20
	유리전이온도(°C)	-21	-22	-16	-13	-16	-20	-17	-14	-22	-18	-17
	내열성(고유점도 변화)	◎	○	○	◎	○	◎	◎	○	◎	○	○
	신율(%)	473	696	649	740	699	652	632	700	450	625	660
생분해에 의한 무게 감소 (%)	1 개월 후	11.6	9.6	13.4	19.8	15.9	4.8	13.5	19.4	10.2	11.8	12.4
	2 개월 후	25.6	21.2	34.6	39.7	37.2	31.5	38.6	37.9	22.5	26.9	29.2
	3 개월 후	49.8	45.6	52.3	60.2	55.9	51.6	61.2	60.5	47.6	50.2	53.3

[0105]  
[0107]

[ 표 2 ]

구분		비교예											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
디카르복실 성분	DMT (mol%)	50	50	50	50	50	50	80	20	50	50	50	50
	아디프산 (mol%)	50	50	50	50	50	50	20	80	50	50	50	50
디올 성분	1,4-부탄디올 (mol%)	100	76	68	65	44	0	92	92	95.5	95.5	72	64
	이소소르비드 (mol%)	0	24	0	0	24	0	4	4	0.05	4	24	4
	ISB-EO (mol%)	0	0	32	0	32	100	4	4	0	0.05	4	32
	ISB-PO (mol%)	0	0	0	35	0	0	0	0	4	0	0	0
물성	고유점도(dl/g)	1.3	0.6	0.8	0.8	0.6	0.7	1.2	1.1	1.2	1.1	0.6	0.8
	융점(°C)	132	123	97	95	90	85	176	124	125	129	120	95
	색상(b)	27	28	30	32	32	35	14	13	27	28	32	31
	유리전이온도(°C)	-25	-17	-24	-25	-27	-29	52	-29	-24	-25	-18	-23
	내열성(고유점도 변화)	△	○	△	X	X	△	○	X	△	△	△	X
	신율(%)	650	250	502	487	458	550	220	610	635	630	235	500
생분해에 의한 무게 감소 (%)	1 개월 후	18.0	15.8	19.2	19.6	23.1	20.5	1.2	19.3	17.8	17.5	16.0	19.8
	2 개월 후	36.0	32.4	38.8	39.1	45.2	43.8	4.4	37.2	35.2	35	33.5	39.2
	3 개월 후	53.0	50.2	57.6	58.0	68.5	65.5	7.1	54.3	52.1	52.1	51.9	58.1

[0108]  
[0110]  
[0111]

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 11의 경우, 무수당 알코올(이소소르비드)과 무수당 알코올-알킬렌 글리콜(이소소르비드-알킬렌 글리콜)을 특정 함량 범위로 포함함으로써, 수지의 유리전이온도가 높고 내열성(고유점도 변화) 및 색상이 우수하였으며, 기계적 물성(신율) 및 생분해성도 우수하게 유지하였다.

그러나 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 무수당 알코올과 무수당 알코올-알킬렌 글리콜이 사용되지 않은 종래의 생분해성 폴리에스테르(PBAT) 수지의 경우 (비교예 1), 유리전이온도가 저하되고, 색상이 열악하였으며, 고유점도 변화율이 30% 이상 내지 50% 미만으로 높아 내열성이 열악하였고, 무수당 알코올-알킬렌이 사용되지 않고, 무수당 알코올이 과량 사용된 생분해성 폴리에스테르 수지의 경우 (비교예 2), 색상이 열악하고, 기계적 물성(신율)이 열악하였으며, 무수당 알코올이 사용되지 않고, 무수당 알코올-알킬렌 글리콜이 과량 사용된 생분해성 폴리에스테르 수지의 경우 (비교예 3, 4 및 6), 유리전이온도가 저하되고, 색상이 열악하였으며, 고유점도 변화율이 30% 이상 내지 50% 미만 또는 50% 이상 내지 100%로 높아 내열성이 열악하였고, 무수당 알코올과 무수당

알코올-알킬렌 글리콜이 모두 과량으로 사용된 생분해성 폴리에스테르 수지의 경우 (비교예 5), 반응성 저하로 인해 저분자량의 생분해성 폴리에스테르 수지가 수득되어, 유리전이온도가 저하되고, 색상이 열악하였으며, 고유점도 변화율이 50% 이상 내지 100%로 높아 내열성이 열악하였다.

[0112]

또한 방향족 디카르복실 화합물이 과량 사용된 생분해성 폴리에스테르 수지의 경우 (비교예 7), 생분해성이 저하되고, 기계적 물성(신율)이 열악해졌으며, 지방족 디카르복실 화합물이 과량 사용된 생분해성 폴리에스테르 수지의 경우 (비교예 8), 유리전이온도가 저하되고, 고유점도 변화율이 50% 이상 내지 100%로 매우 높아 내열성이 매우 열악해졌으며, 무수당 알코올이 소량 사용된 생분해성 폴리에스테르 수지의 경우 (비교예 9), 유리전이온도가 저하되고, 고유점도 변화율이 30% 이상 내지 50% 미만으로 높아 내열성이 열악해지는 문제점이 있었고, 무수당 알코올-알킬렌 글리콜이 소량 사용된 생분해성 폴리에스테르 수지의 경우 (비교예 10), 유리전이온도가 저하되고, 고유점도 변화율이 30% 이상 내지 50% 미만으로 높아 내열성이 열악해지는 문제점이 있었고, 무수당 알코올이 과량 사용된 생분해성 폴리에스테르 수지의 경우 (비교예 11), 반응성 저하로 인해 저분자량의 생분해성 폴리에스테르 수지가 수득되어, 색상이 열악하였고, 기계적 물성(신율)이 열악하였으며, 고유점도 변화율 또한 30% 이상 내지 50% 미만으로 높아 내열성이 열악해지는 문제점이 있었고, 무수당 알코올-알킬렌 글리콜이 과량 사용된 생분해성 폴리에스테르 수지의 경우 (비교예 12), 반응성 저하로 인해 저분자량의 생분해성 폴리에스테르 수지가 수득되어, 색상이 열악하였으며, 고유점도 변화율이 50% 이상 내지 100%로 매우 높아 내열성이 매우 열악해졌다.