



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0121003
(43) 공개일자 2019년10월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 63/672 (2006.01) C08G 63/181 (2006.01)
C08G 63/199 (2006.01) C08G 63/42 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08G 63/672 (2013.01)
C08G 63/181 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0044450
(22) 출원일자 2018년04월17일
심사청구일자 2018년04월17일

(71) 출원인
주식회사 삼양사
서울특별시 종로구 종로33길 31 (연지동)

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

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

(74) 대리인
특허법인한성

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **무수당 알코올 유도체를 포함하는 친환경 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머 및 이의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 하드 세그먼트 및 소프트 세그먼트를 갖는 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머(Thermoplastic polyether ester elastomer, TPEE) 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 하드 세그먼트 및 소프트 세그먼트 내에 푸란족 디카르복실 화합물, 또는 푸란족 디카르복실 화합물과 방향족 디카르복실 화합물의 조합의 유래 단위를 포함하며, 상기 소프트 세그먼트 내에 바이오 매스 유래의 반응성이 향상된 무수당 알코올 유도체 유래 단위를 포함하고 있어, 엘라스토머의 중요한 특성인 탄성 특성 및 물리적 특성(예를 들어, 경도, 열분해온도 등)을 우수하게 유지하면서도 최종 제품의 성형 공정에서 다양하게 요구되는 용점을 보다 용이하게 조절할 수 있고, 유한 자원인 석유 자원 고갈의 문제를 해결할 수 있으며, 친환경성을 더욱 향상시킬 수 있는 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08G 63/199 (2013.01)

C08G 63/42 (2013.01)

(72) 발명자

장윤주

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

권재관

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

이철한

충남 금산군 제원면 동곡리 149 14/2

권영도

대전광역시 유성구 관평동 신동아파밀리에 514동
1102호

유진

충청북도 청주시 흥덕구 강내면 탐연1길 8 101동
402호 (신성미소지움아파트)

임용찬

대전광역시 서구 괴정로189번길 35 302호 (용문동)

명세서

청구범위

청구항 1

하드 세그먼트 및 소프트 세그먼트로 이루어지는 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머로서,
 상기 하드 세그먼트는 중합 단위로서 디카르복실 화합물 및 지방족 디올 성분을 포함하고,
 상기 소프트 세그먼트는 중합 단위로서 디카르복실 화합물 및 글리콜 성분을 포함하며,
 상기 글리콜 성분이 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 포함하고,
 상기 디카르복실 화합물이 푸란족 디카르복실 화합물, 또는 푸란족 디카르복실 화합물과 방향족 디카르복실 화합물의 조합인,
 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머.

청구항 2

제1항에 있어서, 푸란족 디카르복실 화합물이 디메틸-2,3-푸란 디카르복실레이트, 디메틸-2,4-푸란 디카르복실레이트, 디메틸-3,4-푸란 디카르복실레이트, 디메틸-2,5-푸란 디카르복실레이트, 2,3-푸란 디카르복실산, 2,4-푸란 디카르복실산, 3,4-푸란 디카르복실산, 2,5-푸란 디카르복실산, 디에틸-2,3-푸란 디카르복실레이트, 디에틸-2,4-푸란 디카르복실레이트, 디에틸-3,4-푸란 디카르복실레이트, 디에틸-2,5-푸란 디카르복실레이트, 디프로필-2,3-푸란 디카르복실레이트, 디프로필-2,4-푸란 디카르복실레이트, 디프로필-3,4-푸란 디카르복실레이트, 디프로필-2,5-푸란 디카르복실레이트, 또는 이들 중 2 이상의 혼합물인, 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머.

청구항 3

제1항에 있어서, 방향족 디카르복실 화합물이 테레프탈산, 이소프탈산, 1,5-디나프탈렌 디카르복실산, 2,6-디나프탈렌 디카르복실산, 디메틸 테레프탈레이트, 디메틸 이소프탈레이트 또는 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머.

청구항 4

제1항에 있어서, 지방족 디올 성분이 탄소수 2 내지 8의 선형 지방족 디올 또는 탄소수 3 내지 8의 환형 지방족 디올인, 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머.

청구항 5

제1항에 있어서, 지방족 디올 성분이 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,4-사이클로헥산디메탄올 또는 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머.

청구항 6

제1항에 있어서, 무수당 알코올-알킬렌 글리콜이, 무수당 알코올의 양 말단 또는 일 말단의 히드록시기와 알킬렌 옥사이드를 반응시켜 얻어지는 부가물인, 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머.

청구항 7

제6항에 있어서, 무수당 알코올이 이소소르비드, 이소만니드, 이소이디드 또는 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머.

청구항 8

제6항에 있어서, 알킬렌 옥사이드가 탄소수 2 내지 8의 선형 또는 탄소수 3 내지 8의 분지형 알킬렌 옥사이드인, 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머.

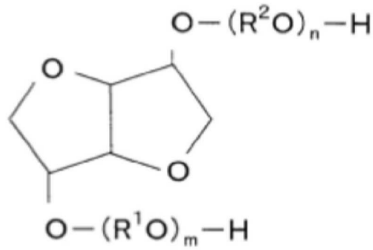
청구항 9

제6항에 있어서, 무수당 알코올이 이소소르비드이고, 알킬렌 옥사이드가 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 이의 조합인, 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머.

청구항 10

제1항에 있어서, 무수당 알코올-알킬렌 글리콜이 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인, 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 8의 선형 또는 탄소수 3 내지 8의 분지형 알킬렌기를 나타내고,

m 및 n 은 각각 독립적으로 0 내지 15의 정수를 나타내며,

$m+n$ 은 1 내지 30의 정수를 나타낸다.

청구항 11

제10항에 있어서, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 에틸렌기, 프로필렌기 또는 이소프로필렌기를 나타내고, m 및 n 은 각각 독립적으로 1 내지 14의 정수를 나타내며, $m+n$ 은 2 내지 15의 정수를 나타내는, 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머.

청구항 12

제1항에 있어서, 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머 100 중량% 내의 이소소르비드-알킬렌 글리콜 함량이 1 중량% 내지 40 중량%인, 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머.

청구항 13

제1항에 있어서, 소프트 세그먼트에 중합 단위로서 포함되는 글리콜 성분이 폴리알킬렌 에테르 글리콜을 추가로 포함하는, 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머.

청구항 14

제13항에 있어서, 폴리알킬렌 에테르 글리콜이 폴리에틸렌 에테르 글리콜, 폴리프로필렌 에테르 글리콜, 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜 또는 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머.

청구항 15

제1항에 있어서, 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머 100 중량% 내의 소프트 세그먼트 함량이 5 중량% 내지 75 중량%인, 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머.

청구항 16

디카르복실 화합물과 폴리올을 축중합 반응시키는 것을 포함하며,

여기서,

상기 폴리올이 지방족 디올 성분과 글리콜 성분을 포함하고,

상기 글리콜 성분이 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 포함하며,

상기 디카르복실 화합물이 퓨란족 디카르복실 화합물, 또는 퓨란족 디카르복실 화합물과 방향족 디카르복실 화합물의 조합인,

열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머의 제조 방법.

청구항 17

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머를 포함하는 성형품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 하드 세그먼트 및 소프트 세그먼트를 갖는 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머(Thermoplastic polyether ester elastomer, TPEE) 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 하드 세그먼트 및 소프트 세그먼트 내에 퓨란족 디카르복실 화합물, 또는 퓨란족 디카르복실 화합물과 방향족 디카르복실 화합물의 조합의 유래 단위를 포함하며, 상기 소프트 세그먼트 내에 바이오 매스 유래의 반응성이 향상된 무수당 알코올 유도체 유래 단위를 포함하고 있어, 엘라스토머의 중요한 특성인 탄성 특성 및 물리적 특성(예를 들어, 경도, 열분해온도 등)을 우수하게 유지하면서도 최종 제품의 성형 공정에서 다양하게 요구되는 용점을 보다 용이하게 조절할 수 있고, 유한 자원인 석유 자원 고갈의 문제를 해결할 수 있으며, 친환경성을 더욱 향상시킬 수 있는 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 엘라스토머는 특유의 탄성 특성으로 포장 용기, 자동차 내장재, 탄성 섬유 등 많은 용도에 사용되고 있으며, 특히 열가소성 폴리에테르 에스테르 공중합체의 경우 넓은 범위의 탄성 특성으로 인하여 그 사용량이 증가하고 있다. 또한 엘라스토머는, 재활용이 불가능한 고무 소재와는 달리, 재활용이 용이하기 때문에 그 수요가 크게 늘어나고 있다.

[0003] 열가소성 엘라스토머는 두 가지 다른 성질, 즉, 가열하면 재형성될 수 있는 열가소성과 고무상 중합체인 엘라스토머의 탄성 특성을 둘 다 가지는 중합체이다. 열가소성 엘라스토머의 형태는 일종의 블록 공중합체로서, 일반적으로 열가소성의 특징을 나타낼 수 있는 하드 세그먼트 블록과 엘라스토머의 탄성 특성을 나타낼 수 있는 소프트 세그먼트 블록으로 구성되어 상이한 두 가지 특성을 동시에 나타낸다.

[0004] 일반적으로 폴리부틸렌 테레프탈레이트계 폴리에스테르를 하드 세그먼트로 하고 폴리부틸렌 에테르 에스테르를 소프트 세그먼트로 하는 폴리에테르 에스테르 공중합체가 우수한 탄성 특성을 나타내는 것은 이미 알려진 사실이며, 제조 단가를 낮추기 위하여 폴리에틸렌 에테르 에스테르도 소프트 세그먼트로 사용된다.

[0005] 미국특허 제3,023,192호에는 하드 세그먼트/소프트 세그먼트 공중합 폴리에스테르 및 그로부터 제조된 엘라스토머가 제시되어 있다. 하드 세그먼트/소프트 세그먼트 공중합 폴리에스테르는 (1) 디카르복실 산 또는 에스테르 형성 유도체, (2) 폴리에틸렌 글리콜 에테르, 및 (3) 비스페놀 및 저급 지방족 글리콜 중에서 선택된 디하이드록시 화합물로부터 제조된다. 폴리에틸렌 글리콜과 함께 소프트 세그먼트로 사용되는 폴리에테르로는 폴리프로필렌 글리콜, 폴리테트라메틸렌 글리콜, 폴리헥사메틸렌 글리콜 등이 있고, 분자량은 약 350 내지 6,000의 폴리에테르가 사용된다.

[0006] 미국특허 제4,937,314호에는 폴리(알킬렌 옥사이드)글리콜 및 테레프탈산으로부터 유도된 소프트 세그먼트 70 중량부 이상을 포함하는 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머가 제시되어 있다. 하드 세그먼트는 엘라스토머의 10 내지 30 중량부를 구성하고, 이 하드 세그먼트 중에서 폴리(1,3-프로필렌 테레프탈레이트)는 95 내지 100 중량부이다. 폴리(알킬렌 옥사이드) 글리콜의 분자량은 약 1,500 내지 약 5,000이고, 탄소 대 산소 비가 2 내지 4.3이라고 제시되어 있다.

[0007] 종래 기술에서 예시된 것을 기본으로 하는 열가소성 엘라스토머는 소프트 세그먼트로서 주로 폴리테트라메틸렌 글리콜 에테르, 테트라하이드로푸란과 3-알킬테트라하이드로푸란의 공중합체, 폴리에틸렌 글리콜 에테르, 폴리

트리메틸렌 글리콜 에테르 및 이들의 공중합체를 사용한다. 이들 공중합체의 용점과 물리적 특성은 소프트 세그먼트로 사용되는 폴리알킬렌 글리콜 에테르의 분자량과 조성비에 따라 정해진다. 강인한 물리적 특성과 탄성 특성을 발현하기 위하여 분자량이 높은 폴리알킬렌 글리콜 에테르를 사용하는 경우에는, 용점이 높아지기 때문에 낮은 용점의 제조 공정이 필요한 공정에는 적용할 수 없다. 또한 폴리에틸렌 글리콜 에테르를 소프트 세그먼트로 형성하는 경우에는, 소프트 세그먼트의 함량을 20 중량% 이상 첨가하면 열 안정성이 급격히 떨어진다.

[0008] 또한 최근 지구 온난화의 주요 원인인 이산화탄소의 배출을 감소시키고, 한정된 고가의 석유 자원을 대체하기 위한 노력의 일환으로 친환경적인 바이오 매스(biomass)에 관한 활발한 연구들이 주목 받고 있다. 종래의 석유 원료 유래의 플라스틱에서 환경 부하가 적은 식물 원료 유래의 플라스틱으로의 전환이 적극적으로 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은, 친환경성을 더욱 향상시키고, 열가소성 엘라스토머의 탄성 특성 및 물리적 특성은 우수하게 유지하면서도, 최종 제품의 성형 공정에서 다양하게 요구되는 용점을 보다 용이하게 조절할 수 있는 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머 및 이의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기한 기술적 과제를 해결하고자 본 발명은, 하드 세그먼트 및 소프트 세그먼트로 이루어지는 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머로서, 상기 하드 세그먼트는 중합 단위로서 디카르복실 화합물 및 지방족 디올 성분을 포함하고, 상기 소프트 세그먼트는 중합 단위로서 디카르복실 화합물 및 글리콜 성분을 포함하며, 상기 글리콜 성분이 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 포함하고, 상기 디카르복실 화합물이 푸란족 디카르복실 화합물, 또는 푸란족 디카르복실 화합물과 방향족 디카르복실 화합물의 조합인, 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머를 제공한다.

[0011] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 디카르복실 화합물과 폴리올을 축중합 반응시키는 것을 포함하며, 여기서, 상기 폴리올이 지방족 디올 성분과 글리콜 성분을 포함하고, 상기 글리콜 성분이 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 포함하며, 상기 디카르복실 화합물이 푸란족 디카르복실 화합물, 또는 푸란족 디카르복실 화합물과 방향족 디카르복실 화합물의 조합인, 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머의 제조 방법이 제공된다.

[0012] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 본 발명의 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머를 포함하는 성형품이 제공된다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따른 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머(TPEE)는 하드 세그먼트 및 소프트 세그먼트로 이루어지며, 하드 세그먼트 및 소프트 세그먼트 내에 푸란족 디카르복실 화합물, 또는 푸란족 디카르복실 화합물과 방향족 디카르복실 화합물의 조합의 유래 단위를 포함하며, 상기 소프트 세그먼트 내에 바이오 매스 유래의 반응성이 향상된 무수당 알코올 유도체 유래 단위를 포함하고 있어, 엘라스토머의 중요한 특성인 탄성 특성 및 물리적 특성(예를 들어, 경도, 열분해온도 등)을 우수하게 유지하면서도 최종 제품의 성형 공정에서 다양하게 요구되는 용점을 보다 용이하게 조절할 수 있고, 유한 자원인 석유 자원 고갈의 문제를 해결할 수 있으며, 친환경성을 더욱 향상시킬 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하에서 본 발명을 상세히 설명한다.

[0015] 본 발명의 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머를 구성하는 하드 세그먼트는 중합 단위로서 디카르복실 화합물 및 지방족 디올 성분을 포함한다.

[0016] 상기 디카르복실 화합물은 푸란족 디카르복실 화합물, 또는 푸란족 디카르복실 화합물과 방향족 디카르복실 화합물의 조합일 수 있다.

[0017] 상기 푸란족 디카르복실 화합물은 예를 들면, 디메틸-2,3-푸란 디카르복실레이트, 디메틸-2,4-푸란 디카르복실

레이트, 디메틸-3,4-퓨란 디카르복실레이트, 디메틸-2,5-퓨란 디카르복실레이트, 2,3-퓨란 디카르복실산, 2,4-퓨란 디카르복실산, 3,4-퓨란 디카르복실산, 2,5-퓨란 디카르복실산, 디에틸-2,3-퓨란 디카르복실레이트, 디에틸-2,4-퓨란 디카르복실레이트, 디에틸-3,4-퓨란 디카르복실레이트, 디에틸-2,5-퓨란 디카르복실레이트, 디프로필-2,3-퓨란 디카르복실레이트, 디프로필-2,4-퓨란 디카르복실레이트, 디프로필-3,4-퓨란 디카르복실레이트, 디프로필-2,5-퓨란 디카르복실레이트 또는 이들 중 2 이상의 혼합물일 수 있고, 바람직하게는 디메틸-2,5-퓨란 디카르복실레이트, 디에틸-2,5-퓨란 디카르복실레이트, 디프로필-2,5-퓨란 디카르복실레이트, 2,5-퓨란 디카르복실산 또는 이들 중 2 이상의 혼합물일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0018] 일 구체예에서, 상기 퓨란족 디카르복실 화합물로는 친환경성을 향상시키기 위하여, 바이오매스 유래의 퓨란족 디카르복실 화합물을 사용할 수 있다.

[0019] 상기 방향족 디카르복실 화합물은 방향족 디카르복실산 또는 방향족 디카르복실레이트 화합물일 수 있으며, 보다 구체적으로는, 테레프탈산, 이소프탈산, 1,5-디나프탈렌 디카르복실산, 2,6-디나프탈렌 디카르복실산, 디메틸 테레프탈레이트, 디메틸 이소프탈레이트 또는 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있다.

[0020] 하드 세그먼트에 중합 단위로서 포함되는 상기 지방족 디올 성분은 선형 또는 환형 지방족 디올일 수 있고, 구체적으로는 탄소수 2 내지 8의 선형 지방족 디올 또는 탄소수 3 내지 8의 환형 지방족 디올일 수 있으며, 보다 구체적으로는, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,4-사이클로헥산 디메탄올 또는 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있다.

[0021] 본 발명의 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머를 구성하는 소프트 세그먼트는 중합 단위로서 디카르복실 화합물 및 글리콜 성분을 포함하며, 상기 글리콜 성분은 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 포함한다.

[0022] 소프트 세그먼트에 중합 단위로서 포함되는 상기 디카르복실 화합물로는 앞서 하드 세그먼트에서 설명한 바와 같은 것을 사용할 수 있다.

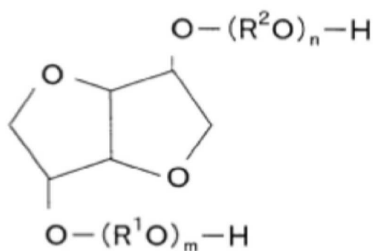
[0023] 상기 무수당 알코올-알킬렌 글리콜은 무수당 알코올의 양 말단 또는 일 말단(바람직하게는 양 말단)의 히드록시기와 알킬렌 옥사이드를 반응시켜 얻어지는 부가물이다.

[0024] 일 구체예에서, 상기 무수당 알코올은 이소소르비드, 이소만니드, 이소이디드 또는 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 이소소르비드일 수 있다.

[0025] 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.

[0026] 일 구체예에서, 상기 무수당 알코올-알킬렌 글리콜은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0027] [화학식 1]



[0028]

[0029] 상기 화학식 1에서,

[0030] R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 8의 선형 또는 탄소수 3 내지 8의 분지형 알킬렌기를 나타내고,

[0031] m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 15의 정수를 나타내며,

[0032] m+n은 1 내지 30의 정수를 나타낸다.

[0033] 보다 바람직하게는, 상기 화학식 1에서,

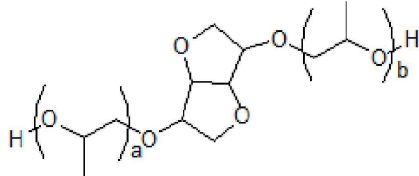
[0034] R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 에틸렌기, 프로필렌기 또는 이소프로필렌기를 나타내고, 바람직하게는 R¹ 및 R²는 서로 동일하며,

[0035] m 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 14의 정수를 나타내고,

[0036] m+n은 2 내지 15의 정수를 나타낸다.

[0037] 일 구체예에서, 상기 무수당 알코올-알킬렌 글리콜로는 하기 이소소르비드-프로필렌 글리콜, 이소소르비드-에틸렌 글리콜 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.

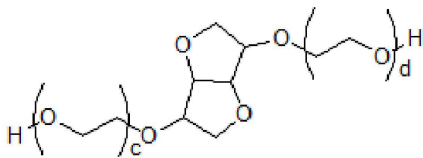
[0038] [이소소르비드-프로필렌 글리콜]



[0039]

[0040] 상기 화학식에서, a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 15의 정수를 나타내며, a+b는 1 내지 30의 정수일 수 있고, 더 바람직하게는 a 및 b는 각각 독립적으로 1 내지 14의 정수를 나타내며, a+b는 2 내지 15의 정수일 수 있다.

[0042] [이소소르비드-에틸렌 글리콜]



[0043]

[0044] 상기 화학식에서, c 및 d는 각각 독립적으로 0 내지 15의 정수를 나타내며, c+d는 1 내지 30의 정수일 수 있고, 더 바람직하게는 c 및 d는 각각 독립적으로 1 내지 14의 정수를 나타내며, c+d는 2 내지 15의 정수일 수 있다.

[0045] 본 발명의 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머(TPEE) 100 중량% 내에는, 상기 이소소르비드-알킬렌 글리콜이, 1 중량% 이상, 2 중량% 이상, 3 중량% 이상, 5 중량% 이상, 8 중량% 이상, 10 중량% 이상 또는 15 중량% 이상으로 포함될 수 있고, 40 중량% 이하, 39 중량% 이하, 35 중량% 이하, 33 중량% 이하, 31 중량% 이하, 28 중량% 이하 또는 25 중량% 이하로 포함될 수 있다. 예컨대, 1 중량% 내지 40 중량%, 예컨대 3 내지 40 중량%, 예컨대 3 중량% 내지 39 중량%, 예컨대 3 중량% 내지 35 중량%, 예컨대 3 중량% 내지 31 중량%의 양으로 포함될 수 있다. TPEE 내의 이소소르비드-알킬렌 글리콜 함량이 상기 범위보다 낮은 경우에는 엘라스토머의 친환경성이 열악해지고, 반대로 함량이 너무 높은 경우에는 엘라스토머의 결정성 부분이 사라져 용점이 없어지게 된다.

[0046] 소프트 세그먼트에 중합 단위로서 포함되는 글리콜 성분은 폴리알킬렌 에테르 글리콜을 추가로 포함할 수 있다.

[0047] 상기 폴리알킬렌 에테르 글리콜은 폴리(C₂-C₈)알킬렌 에테르 글리콜일 수 있으며, 바람직하게는 폴리에틸렌 에테르 글리콜, 폴리프로필렌 에테르 글리콜, 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜 또는 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있고, 보다 바람직하게는 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜일 수 있다.

[0048] 본 발명의 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머(TPEE) 100 중량% 내에는 상기 소프트 세그먼트가, 예컨대, 5 중량% 내지 75 중량% 포함될 수 있고, 보다 바람직하게는 30 중량% 내지 70 중량%의 양으로 포함될 수 있다. TPEE 내의 소프트 세그먼트 함량이 상기한 범위 내인 것이 블로우 성형 가공성, 기계적 강도 및 유연성 등의 측면에서 바람직하다. TPEE 내의 소프트 세그먼트 함량이 상기한 수준보다 너무 적으면 경도가 높아져 유연성을 기대하기 어려우며, 반대로 너무 많으면 높은 내열성을 기대하기 어렵다.

[0049] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 디카르복실 화합물과 폴리올을 축중합 반응시키는 것을 포함하며, 여기서, 상기 폴리올이 지방족 디올 성분과 글리콜 성분을 포함하고, 상기 글리콜 성분이 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 포함하며, 상기 디카르복실 화합물이 푸란족 디카르복실 화합물, 또는 푸란족 디카르복실 화합물과 방향족 디카르복실 화합물의 조합인, 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머의 제조 방법이 제공된다.

- [0050] 상기 디카르복실 화합물로는 앞서 하드 세그먼트에서 설명한 바와 같은 것을 사용할 수 있다.
- [0051] 상기 중축합 반응은, 임의로 촉매의 존재 하에, 예컨대, 210~250℃의 온도 조건 하에서, 감압 하에 수행될 수 있다.
- [0052] 본 발명의 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머는 블로우, 압출, 사출 등의 성형가공에 적합하며, 엘라스토머의 중요한 특성인 탄성 특성과 물리적 특성(예를 들어, 경도 및 열분해온도 등)을 우수하게 유지하면서도 최종 제품의 성형 공정에서 다양하게 요구되는 용점을 용이하게 조절할 수 있다.
- [0053] 따라서, 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 본 발명의 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머를 포함하는 성형품이 제공된다.
- [0054] 이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명의 범위가 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0055] **[실시예]**
- [0056] **<무수당 알코올-알킬렌 글리콜의 제조>**
- [0057] **제조예 A1: 이소소르비드-에틸렌 글리콜(이소소르비드의 에틸렌 옥사이드 5몰 부가물)의 제조**
- [0058] 이소소르비드 73.1g(0.5 mol), 에틸렌 옥사이드 110g(2.5 mol) 및 촉매로서의 수산화나트륨 0.2g을, 질소 가스관 및 냉각장치가 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.
- [0059] **제조예 A2: 이소소르비드-에틸렌 글리콜(이소소르비드의 에틸렌 옥사이드 10몰 부가물)의 제조**
- [0060] 이소소르비드 73.1g(0.5 mol), 에틸렌 옥사이드 220g(5 mol) 및 촉매로서의 수산화나트륨 0.2g을, 질소 가스관 및 냉각장치가 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 10몰 부가물)을 제조하였다.
- [0061] **제조예 B1: 이소소르비드-프로필렌 글리콜(이소소르비드의 프로필렌 옥사이드 5몰 부가물)의 제조**
- [0062] 이소소르비드 73.1g(0.5 mol), 프로필렌 옥사이드 145g(2.5 mol) 및 촉매로서의 수산화나트륨 0.2g을, 질소 가스관 및 냉각장치가 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 히드록시프로필기로 치환된 형태인 이소소르비드-프로필렌 글리콜(이소소르비드의 프로필렌 옥사이드 5몰 부가물)을 제조하였다.
- [0063] **제조예 B2: 이소소르비드-프로필렌 글리콜(이소소르비드의 프로필렌 옥사이드 8몰 부가물)의 제조**
- [0064] 이소소르비드 73.1g(0.5 mol), 프로필렌 옥사이드 232g(4 mol) 및 촉매로서의 수산화나트륨 0.2g을, 질소 가스관 및 냉각장치가 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 히드록시프로필기로 치환된 형태인 이소소르비드-프로필렌 글리콜(이소소르비드의 프로필렌 옥사이드 8몰 부가물)을 제조하였다.
- [0066] **<열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머의 제조>**
- [0067] **실시예 1 내지 9**
- [0068] 15L의 용융 축합 반응기에 하기 표 1에 나타난 조성의 반응물을 넣고, 산 성분(FDME; 또는 FDME와 DMT의 조합)을 기준으로 700ppm의 티타늄계 촉매를 첨가한 후, 온도를 210℃까지 상승시키면서 부산물로 생성되는 알코올을 제거하고, 300ppm의 티타늄계 촉매를 첨가하여 245℃까지 온도를 상승시키면서 반응계의 압력을 1 mmHg까지 서서히 감압하여 실시예 1 내지 9에 따른 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머를 제조하였다.

[표 1]

			실시예									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	
퓨란족 디카르복실 화합물 (FDME, wt%)			35.10	37.07	37.99	38.59	17.46	35.27	36.64	33.99	13.97	
방향족 디카르복실 화합물 (DMT, wt%)							18.41				22.09	
폴리올	HS	BDO (wt%)	19.93	18.50	18.97	19.26	19.14	19.85	18.83	20.13	18.97	
		PTMEG	분자량	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
	함량(wt%)		38.70	24.56	12.13	3.86	35.29	31.60	23.88	42.45	31.85	
	ISB-EO 5몰	분자량	365.47	365.47	365.47	365.47	365.47					
		함량(wt%)	6.27	19.87	30.91	38.29	9.70					
	ISB-EO 10몰	분자량						578.05				
		함량(wt%)						13.28				
	ISB-PO 5몰	분자량							432.37		432.37	
		함량(wt%)							20.65		13.12	
	ISB-PO 8몰	분자량								618.52		
		함량(wt%)								3.43		
	엘라스토머 물성			진환경 모노머 (wt%)	31.45	40.04	47.60	52.89	18.76	32.71	38.41	28.35
극한점도 (IV)				1.45	1.35	1.34	1.30	1.40	1.35	1.35	1.40	1.38
융점(°C)				144	121	115	110	143	123	129	158	130
경도				37	37	35	33	38	40	38	40	39
T _d (°C)				352	358	359	361	354	345	355	350	352
FDME: 디메틸 퓨란-2,5-디카르복실레이트 DMT: 디메틸 테레프탈레이트 HS: 하드 세그먼트 SS: 소프트 세그먼트 BDO: 1,4-부탄디올 PTMEG: 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜 ISB-EO 5몰: 이소소르비드-에틸렌 글리콜 (이소소르비드의 에틸렌 옥사이드 5몰 부가물) ISB-EO 10몰: 이소소르비드-에틸렌 글리콜 (이소소르비드의 에틸렌 옥사이드 10몰 부가물) ISB-PO 5몰: 이소소르비드-프로필렌 글리콜 (이소소르비드의 프로필렌 옥사이드 5몰 부가물) ISB-PO 8몰: 이소소르비드-프로필렌 글리콜 (이소소르비드의 프로필렌 옥사이드 8몰 부가물) T _d (°C): TGA 로 측정된 열분해온도 (5 wt% loss, 10 °C/min)												

[0069]

[0070]

비교예 1 내지 3

[0071]

15L의 용융 축합 반응기에 하기 표 2에 나타난 조성의 반응물을 넣고, 산 성분(FDME; 또는 FDME와 DMT의 조합)을 기준으로 700ppm의 티타늄계 촉매를 첨가한 후, 온도를 210°C까지 상승시키면서 부산물로 생성되는 알코올을 제거하고, 300ppm의 티타늄계 촉매를 첨가하여 245°C까지 온도를 상승시키면서 반응계의 압력을 1 mmHg까지 서서히 감압하여 비교예 1 내지 3에 따른 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머를 제조하였다.

[표 2]

		비교예				
		1	2	3		
퓨란족 디카르복실 화합물 (FDME, wt%)				40.52		
방향족 디카르복실 화합물 (DMT, wt%)		34.62	35.64			
폴리올	HS	BDO (wt%)	19.75	19.02	16.06	
	SS	PTMEG	분자량	2,000	2,000	-
			함량(wt%)	45.63	39.10	-
		ISB-EO 5몰	분자량		365.47	365.47
			함량(wt%)		6.24	43.42
		ISB-EO 10몰	분자량			
			함량(wt%)			
	ISB-PO 5몰	분자량				
		함량(wt%)				
	ISB-PO 8몰	분자량				
함량(wt%)						
엘라스토머 물성		친환경 모노머(wt%)	0	2.95	55.44	
		극한점도(IV)	1.35	1.42	1.05	
		융점(°C)	198	185	-	
		경도	40	40	30	
		T _d (°C)	352	348	365	
FDME: 디메틸 퓨란-2,5-디카르복실레이트 DMT: 디메틸 테레프탈레이트 HS: 하드 세그먼트 SS: 소프트 세그먼트 BDO: 1,4-부탄디올 PTMEG: 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜 ISB-EO 5몰: 이소소르비드-에틸렌 글리콜 (이소소르비드의 에틸렌 옥사이드 5몰 부가물) ISB-EO 10몰: 이소소르비드-에틸렌 글리콜 (이소소르비드의 에틸렌 옥사이드 10몰 부가물) ISB-PO 5몰: 이소소르비드-프로필렌 글리콜 (이소소르비드의 프로필렌 옥사이드 5몰 부가물) ISB-PO 8몰: 이소소르비드-프로필렌 글리콜 (이소소르비드의 프로필렌 옥사이드 8몰 부가물) T _d (°C): TGA 로 측정된 열분해온도 (5 중량% 손실, 10 °C/min)						

[0072]

[0073]

상기 표 1 및 2의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 9의 열가소성 폴리에테르 에스테르 엘라스토머(디카르복실 화합물로서 퓨란족 디카르복실 화합물, 또는 퓨란족 디카르복실 화합물과 방향족 디카르복실 화합물의 조합을 포함하고, 1 내지 40 중량%의 범위 내에서 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 함유하는 TPEE)는 경도 및 열분해온도 등의 물리적 특성은 동등 수준으로 유지하면서도, 친환경성을 더욱 향상시키고, 엘라스토머의 융점이 보다 낮은 범위에서 용이하게 조절됨을 확인할 수 있다.

[0074]

즉, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 9의 경우, 엘라스토머의 중요한 특성인 점도, 탄성 특성 및 물리적 특성(예를 들어, 경도 및 열분해온도 등)을 동등 수준으로 유지하고, 친환경성을 향상시키면서, 최종 제품의 성형 공정에서 다양하게 요구되는 융점을 용이하게 조절할 수 있으나, 본 발명에 따르지 않는 비교예 1의 경우(퓨란족 디카르복실 화합물 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 함유하지 않는 TPEE)에는 친환경성이 현저하게 열악하였고, 융점이 매우 높았으며, 비교예 2의 경우(퓨란족 디카르복실 화합물을 함유하지 않는 TPEE)에는 융점이 매우 높았고, 비교예 3의 경우(40 중량% 초과 범위 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 함유하는 TPEE)에는 결정성 부분이 사라져 융점이 측정되지 않음을 확인할 수 있다.

[0076]

상기 실시예 및 비교예에서 제조된 열가소성 엘라스토머의 물성 측정은 다음과 같이 진행하였다.

[0077]

(1) 친환경성(wt%): 폴리에테르 에스테르 엘라스토머 총 중량 기준으로, 친환경 모노머인 무수당 알코올(이소소르비드)의 중량%를 측정하였다.

[0078]

(2) 극한점도(IV): 폴리에테르 에스테르 엘라스토머를 페놀/테트라클로로에탄 (중량비 50/50)에 녹여 0.5 중량%

용액을 만든 후, 우베로드 점도계로 35℃에서 측정하였다.

[0079] (3) 용점: 열시차 주사 열량계(DSC)를 이용하여 분당 10℃의 승온 속도로 승온 후 냉각하고 다시 승온하여 측정하였다.

[0080] (4) 경도: Handpi 사의 Showa D 경도계로 측정하였다.

[0081] (5) T_d (℃): 열중량 분석기기(Perkin-Elmer사의 TGA-7)을 사용하여 5 중량% 감소하였을 때의 온도를 측정하였다.