



등록특허 10-2583184



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년09월26일

(11) 등록번호 10-2583184

(24) 등록일자 2023년09월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 69/44 (2006.01) C08G 63/181 (2006.01)

C08G 69/32 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08G 69/44 (2013.01)

C08G 63/181 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0039952

(22) 출원일자 2023년03월27일

심사청구일자 2023년03월27일

(56) 선행기술조사문헌

KR101813395 B1*

KR1020220132463 A*

KR1020090086024 A

KR1020230035529 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

서강대학교 산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

황성연

서울특별시 도봉구 도봉로 136길 28 북한산아이파크 522동 2302호

박제영

서울시 마포구 백범로 35 서강대학교 F705호

(74) 대리인

특허법인 천지

전체 청구항 수 : 총 6 항

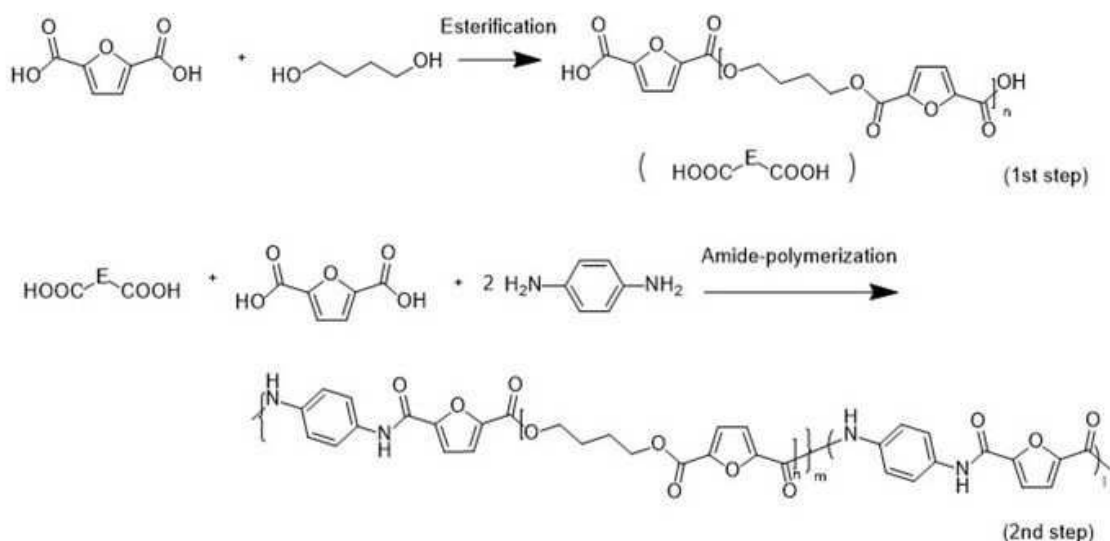
심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 생분해도가 우수한 방향족 폴리아미드-방향족 폴리에스테르 공중합체 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 생분해성 방향족 폴리아미드-방향족 폴리에스테르 공중합체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 공중합체는, 인장 강도 50 MPa 이상의 우수한 기계적 물성을 가지면서도 특히, 해수 생분해도가 6개월 내에 30 중량% 이상이라는 우수한 생분해도를 달성할 수 있었다. 더욱이, 본 발명의 상기 생분해성 공중합체는 간단하고 손쉽게 제조가 가능할 뿐만 아니라, 바이오매스에서 유래한 원료 단량체를 이용할 수 있기 때문에 탄소 중립에도 기여할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08G 69/32 (2013.01)

C08G 2230/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711195495
과제번호	2021M3H4A3A02102349
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노소재기술개발
연구과제명	목질계 바이오매스 기반 단량체 고도화 및 신규 바이오플라스틱 제조기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	경희대학교(국제캠퍼스)
연구기간	2023.01.01 ~ 2023.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

방향족 폴리아미드와 방향족 폴리에스테르의 생분해성 공중합체의 제조방법으로서,

- (a) 퓨란계 디카르복실산과 1,4-부탄디올을 반응시켜 방향족 폴리에스테르를 합성하는 단계, 및
- (b) 상기 합성된 방향족 폴리에스테르를 방향족 디아민 및 퓨란계 디카르복실산과 반응시키는 단계를 포함하며, 상기 퓨란계 디카르복실산은 각각 2,5-퓨란디카르복실산, 2,4-퓨란디카르복실산, 2,3-퓨란디카르복실산, 및 3,4-퓨란디카르복실산에서 선택되는 적어도 1종이고, 상기 공중합체의 인장 강도가 50 MPa 이상인, 제조 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계는 상기 1,4-부탄디올의 끓는점 이상 및 상기 퓨란계 디카르복실산의 끓는점 미만의 온도에서 가열하는 단계를 포함하는, 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 상기 1,4-부탄디올은 상기 끓는점 이상의 온도에서 가열 동안에 증발하여 상기 퓨란계 디카르복실산에 대해 화학양론적으로 1 당량 미만의 양이 되는, 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (a)와 (b) 단계의 방향족 폴리에스테르는 양말단에 카르복실산 단위를 갖는 것인, 제조 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 방향족 디아민은 2개의 아미노기로 치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴 화합물인, 제조 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

방향족 폴리아미드와 방향족 폴리에스테르의 생분해성 공중합체로서,

상기 방향족 폴리에스테르는 퓨란계 디카르복실산에서 유래된 단위 및 1,4-부탄디올에서 유래된 단위를 포함하며,

상기 방향족 폴리아미드는 퓨란계 디카르복실산에서 유래된 단위 및 방향족 디아민에서 유래된 단위를 포함하고,

상기 퓨란계 디카르복실산은 각각 2,5-퓨란디카르복실산, 2,4-퓨란디카르복실산, 2,3-퓨란디카르복실산, 및 3,4-퓨란디카르복실산에서 선택되는 적어도 1종이며,

전체 고분자 중량 대비 에스테르 관능기(-COO-)의 비율이 10 중량% 이상이고, 공중합체의 인장강도가 50 MPa 이상이며, 해수 생분해도가 6개월 이내에 30 중량% 이상인, 방향족 폴리아미드와 방향족 폴리에스테르의 생분해성 공중합체.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 기계적 물성이 만족스러우면서도 생분해도가 우수한 방향족 폴리아미드-방향족 폴리에스테르 공중합체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 플라스틱은 현대사회에서 필수불가결한 존재가 되었다. 가구, 옷, 휴대폰, 자동차에 이르는 대부분의 제품이 플라스틱을 기반으로 만들어지며, 최근에는 식료품이나 음식의 포장과 배달, 온라인 쇼핑이 급격하게 증가하면서 플라스틱의 생산과 사용은 기하급수적으로 늘어나게 되었다.

[0003] 이에 따라 플라스틱은 지구환경 및 탄소중립, 지속가능한 성장에 저해요소가 되고 있다. 특히 플라스틱 폐기물 문제는 시간이 갈수록 심각해지고 있으며, 많은 플라스틱이 바다에 버려지면서 해양 쓰레기의 80% 이상을 플라스틱이 차지하고 있다. 폴리아미드계 나일론 어망의 경우에는 자연에 남아서 소위 "유령어업(ghost fishing)" 현상을 일으켜 해양생태계에도 위협이 되고 있다.

[0004] 이러한 폐플라스틱으로 인한 환경의 문제를 해결하기 위하여 생분해가 가능한 수지가 개발되고 있다. 바이오플라스틱은 폐플라스틱 이슈의 해결책으로 떠오르고 있으며, 일부 일회용품이나 산업적 제품을 넘어서 전자제품, 생활용품, 섬유제품 등으로 범주가 넓어지면서 급격한 산업화가 시작되고 있다. 그러나 이러한 바이오플라스틱은 인장강도와 같은 기계적 물성을 유지하면서 생분해가 잘 이루어지기는 어렵다는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은, 기계적 물성은 유지하면서도 생분해도가 우수한 수지 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0006] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명의 일 양태에 따르면, 방향족 폴리아미드와 방향족 폴리에스테르의 생분해성 공중합체를 제조하기 위한 방법으로서, (a) 방향족 폴리에스테르를 합성하는 단계, 및 (b) 상기 합성된 방향족 폴리에스테르를 방향족 디아민 및 방향족 디카르복실산과 반응시키는 단계를 포함하는, 제조 방법이 제공된다.
- [0007] 일 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계는 방향족 디카르복실산과 지방족 디올을 반응시킴으로써 수행될 수 있다.
- [0008] 일 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계는 상기 지방족 디올의 끓는점 이상 및 상기 방향족 디카르복실산의 끓는점 미만의 온도에서 가열하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0009] 일 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계에서 상기 지방족 디올은 상기 가열 동안에 증발하여 상기 방향족 디카르복실산에 대해 화학양론적으로 1 당량 미만의 양이 될 수 있다.
- [0010] 일 구현예에 따르면, 상기 (a)와 (b) 단계의 방향족 폴리에스테르는 양말단에 카르복실산 단위를 갖는 것일 수 있다.
- [0011] 일 구현예에 따르면, 상기 방향족 디카르복실산은 2개의 카르복실기로 치환되고 적어도 하나의 산소원자를 포함하는 (5-20)원 헤테로아릴 화합물일 수 있다.
- [0012] 일 구현예에 따르면, 상기 방향족 폴리아미드의 합성에 사용되는 방향족 디카르복실산과 상기 방향족 폴리에스테르의 합성에 사용되는 방향족 디카르복실산은 퓨란계 디카르복실산일 수 있다.
- [0013] 일 구현예에 따르면, 상기 방향족 디아민은 2개의 아미노기로 치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴 화합물일 수 있다.
- [0014] 일 구현예에 따르면, 상기 지방족 디올은 탄소수 2 내지 12의 알킬 디올일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 다른 일 양태에 따르면, 전체 고분자 중량 대비 에스테르 관능기($-COO-$)의 비율이 10 중량% 이상이고, 해수 생분해도가 6개월 이내에 30 중량% 이상인, 방향족 폴리아미드와 방향족 폴리에스테르의 생분해성 공중합체가 제공된다.
- [0016] 일 구현예에 따르면, 상기 생분해성 공중합체는 인장 강도가 50 MPa 이상일 수 있다.
- [0017] 일 구현예에 따르면, 상기 방향족 폴리에스테르는 방향족 디카르복실산에서 유래된 단위 및 지방족 디올에서 유래된 단위를 포함하는 것일 수 있다.
- [0018] 일 구현예에 따르면, 상기 방향족 폴리아미드는 방향족 디카르복실산에서 유래된 단위 및 방향족 디아민에서 유래된 단위를 포함하는 것일 수 있다.
- [0019] 일 구현예에 따르면, 상기 방향족 폴리에스테르와 상기 방향족 폴리아미드는 각각, 퓨란계 디카르복실산에서 유래된 단위를 포함하는 것일 수 있다.
- [0020] 일 구현예에 따르면, 상기 퓨란계 디카르복실산은 2,5-퓨란디카르복실산, 2,4-퓨란디카르복실산, 2,3-퓨란디카르복실산, 및 3,4-퓨란디카르복실산에서 선택되는 적어도 1종일 수 있다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명에 따른 공중합체는, 인장 강도 50 MPa 이상의 우수한 기계적 물성을 가지면서도 매우 우수한 생분해도, 특히, 해수 생분해도가 6개월 내에 30 중량% 이상을 달성할 수 있었다. 더욱이, 본 발명의 상기 생분해성 공중합체는 간단하고 손쉽게 제조가 가능할 뿐만 아니라, 원료 단량체, 특히 방향족 디카르복실산과 지방족 디올은 바이오매스에서 유래할 수 있기 때문에 탄소 중립에도 기여할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 본 발명의 실시예 1의 고분자 화학반응 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

- [0024] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 구현예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니며, 다르게 정의되지 않는 한, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다.
- [0025] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다, "함유"한다, "가지다" 라고 할 때, 이는 특별히 달리 정의되지 않는 한, 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0027] 본 발명의 일 양태에 따르면, (a) 방향족 폴리에스테르를 합성하는 단계, 및 (b) 상기 합성된 방향족 폴리에스테르를 방향족 디아민 및 방향족 디카르복실산과 반응시키는 단계를 포함하는, 방향족 폴리아미드와 방향족 폴리에스테르의 생분해성 공중합체를 제조하기 위한 방법이 제공된다.
- [0029] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계는 방향족 디카르복실산과 지방족 디올을 반응시킴으로써 수행될 수 있다. 여기서 상기 반응은 에스테르화반응(esterification)이다.
- [0031] 일 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계는 상기 지방족 디올의 끓는점 이상 및 상기 방향족 디카르복실산의 끓는점 미만의 온도에서 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 일 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계는 상기 지방족 디올과 상기 방향족 디카르복실산의 끓는점 미만의 온도에서 가열하여 에스테르화 반응시키는 단계 및 후속하여 상기 지방족 디올의 끓는점 이상 및 상기 방향족 디카르복실산의 끓는점 미만의 온도에서 가열하여 에스테르화반응시키는 단계를 포함할 수 있다. 상기 (a) 단계에서 상기 지방족 디올은 상기 끓는점 이상의 온도에서 가열하는 동안에 증발하여 상기 방향족 디카르복실산에 대해 화학양론적으로 1 당량 미만의 양이 될 수 있다. 또한, 이에 따라, 상기 (a) 단계와 후속하는 (b) 단계의 방향족 폴리에스테르는 양말단에 카르복실산 단위를 갖는 것일 수 있다.
- [0033] 상기 지방족 디올과 상기 방향족 디카르복실산은 서로 동일한 몰량으로 사용되거나, 또는 상기 지방족 디올이 상기 방향족 디카르복실산에 대해 화학양론적으로 0.8 내지 1.5 당량의 양으로 사용될 수 있다. 다만, 상기 지방족 디올을 상기 방향족 디카르복실산과 동일한 몰량 또는 더 많은 양으로 사용하더라도, 상기 방향족 디카르복실산의 반응 동안에 상기 지방족 디올의 끓는점 이상 및 상기 방향족 디카르복실산의 끓는점 미만의 온도로 가열함으로써 상기 지방족 디올은 증발하여 반응이 일어나는 동안에 상기 방향족 디카르복실산에 대해 화학양론적으로 더 적은 양이 되도록 하는 것이 바람직하다. 이와 같이 상기 지방족 디올의 양이 더 적어짐에 따라 지방족 디올은 일부는 반응에 참여하고 일부는 증발되면서 화학양론상으로 알코올 관능기가 부족해져서 자연적으로 폴리에스테르의 양말단이 카르복실산이 되도록 할 수 있다.
- [0035] 상기 방향족 디카르복실산은 2개의 카르복실기로 치환된 방향족 아릴 또는 헤테로아릴 화합물, 구체적으로는 2개의 카르복실기로 치환되고 적어도 하나, 예를 들어 1개 또는 2개의 산소원자를 포함하는 (5-20)원 헤테로아릴 화합물일 수 있다. 더 구체적으로는, 상기 방향족 디카르복실산은 벤젠, 나프탈렌, 페닐벤젠, 퓨란, 옥사졸, 이속사졸, 벤조퓨란, 이소벤조퓨란, 디벤조퓨란, 벤조옥사졸, 및 벤조이속사졸로 이루어진 군에서 선택된 화합물의 디카르복실산일 수 있다. 일 구현예에 의하면, 상기 방향족 디카르복실산은 퓨란계 디카르복실산일 수 있다. 상기 퓨란계 디카르복실산의 예로는 2,5-퓨란디카르복실산, 2,4-퓨란디카르복실산, 2,3-퓨란디카르복실산, 및 3,4-퓨란디카르복실산을 들 수 있다. 이와 같이 방향족 디카르복실산을 사용함으로써 지방족 디카르복실산을 사용한 경우에 비해 최종 공중합체가 편평한(plain) 구조보다는 굴곡지거나 꺾인 구조를 더 많이 포함할 수 있게 되고, 이에 따라, 생분해도와 관련된 에스테르 관능기가 공중합체 구조 밖으로 더 많이 드러날 수 있게 되므로 기계적 물성을 유지하면서도 생분해도가 우수한 공중합체가 제조될 수 있게 된다. 일 구현예에 따르면, 상기 방향족 디카르복실산은 바이오매스에서 유래한 것일 수 있다.
- [0037] 상기 지방족 디올은 탄소수 2 내지 12의 알킬 디올일 수 있고, 구체적으로는 탄소수 2 내지 12의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 디올, 예를 들어 탄소수 2 내지 10의 직쇄 알킬 디올일 수 있다. 상기 지방족 디올의 예로는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 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-프로판디올 및 2,2,4-트리메틸-1,6-헥산디올 등에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다. 일 구현예에 따르면, 상기 지방족 디올은 바이오매스에서 유래한 것일 수 있다.
- [0039] 상기 (a) 단계 동안에 필요한 경우, 상기 지방족 디올과 상기 방향족 디카르복실산의 반응을 촉진하기 위한 촉매를 더 첨가할 수 있다. 상기 촉매로는 본 발명의 효과를 저해하지 않는 것이라면 특별히 제한되지 않으나, 금속 촉매, 예를 들어 티타늄 메톡시드, 티타늄, 프로폭시드, 티타늄 부톡시드, 염화 티타늄, 산화 티타늄 등의 티타늄 화합물을 들 수 있다.

- [0041] 상기 (b) 단계는 상기 (a) 단계에서 합성된 방향족 폴리에스테르를 방향족 디아민 및 방향족 디카르복실산과 반응시키는 단계이다. 여기서 상기 반응은 아미드 중합반응(amide-polymerization)이다. 상기 (a) 단계에서 방향족 폴리에스테르를 먼저 합성한 후에 (b) 단계에서 폴리아미드를 합성하면서 공중합화하는 순서로 공중합체를 제조함으로써 우수한 인장강도와 생분해도를 갖는 공중합체를 제조할 수 있다.
- [0043] 상기 방향족 디아민과 방향족 디카르복실산은 각각 독립적으로, 상기 방향족 폴리에스테르에 대해 0.7 내지 11 배의 몰량, 구체적으로는 0.7 내지 10배, 0.8 내지 9배, 0.8 내지 7배, 0.9 내지 5배, 0.9 내지 4배, 또는 1 내지 3배의 몰량으로 사용될 수 있다. 폴리에스테르가 생분해도에 관한 에스테르 관능기를 보유하고 있고 상기 폴리아미드는 인장강도와 같은 기계적 물성에 더 많은 영향을 미치므로, 상기 방향족 디아민과 방향족 디카르복실산의 양을 상기 범위로 함으로써 기계적 물성을 유지하면서도 생분해도가 우수한 공중합체를 제조할 수 있다. 상기 폴리에스테르에 대해 상기 방향족 디아민과 상기 방향족 디카르복실산이 더 적어질수록 인장 강도와 같은 기계적 물성은 저하하고 생분해도는 우수해질 수 있다.
- [0045] 상기 (b) 단계에서 상기 방향족 디카르복실산은 2개의 카르복실기로 치환된 방향족 아릴 또는 헤테로아릴 화합물, 구체적으로는 2개의 카르복실기로 치환되고 적어도 하나, 예를 들어 1개 또는 2개의 산소원자를 포함하는 (5-20)원 헤테로아릴 화합물일 수 있다. 일 구현예에 의하면, 상기 방향족 디카르복실산은 푸란계 디카르복실산일 수 있다. 상기 방향족 디카르복실산에 대한 구체적 설명은 상기 (a) 단계에서 방향족 디카르복실산에 대해 설명한 바를 참고하여도 된다. 일 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계와 (b) 단계에서의 방향족 디카르복실산이 모두 푸란계 디카르복실산일 수 있다. 일 구현예에 따르면, 상기 방향족 디카르복실산은 바이오매스에서 유래한 것일 수 있다.
- [0047] 상기 (b) 단계에서 상기 방향족 디아민은 2개의 아미노기로 치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴 화합물일 수 있다. 상기 방향족 디아민은 폴리아미드로 되어 상기 폴리에스테르와 공중합체를 형성할 수 있으면서 본 발명의 효과를 저해하지 않는 것이라면 특별히 제한되지는 않으며, 예를 들어 p-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, 2,4-톨루엔디아민, m-자일릴렌디아민, p-자일릴렌디아민, 1,5-디아미노나프탈렌, 2,6-디아미노나프탈렌 등을 들 수 있다. 일 구현예에 따르면, 상기 방향족 디아민은 바이오매스에서 유래한 것일 수 있다.
- [0049] 상기 (b) 단계에서 반응 온도는 예를 들어 100 내지 180℃의 범위일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니고 당업자가 적절히 조절할 수 있다. 상기 (b) 단계에서 필요한 경우, 반응을 촉진하기 위한 촉매 및/또는 안정화제를 더 첨가할 수 있다. 상기 촉매로는 본 발명의 효과를 저해하지 않는 것이라면 특별히 제한되지는 않으나, 금속 촉매, 예를 들어 프로폭시 리튬, 염화 리튬, 아세트산 리튬, 옥틸산 리튬, 산화 리튬 등의 리튬 화합물을 사용할 수 있다. 상기 안정화제로는 본 발명의 효과를 저해하지 않는 것이라면 특별히 제한되지는 않으나, 피리딘계 화합물 또는 포스파이트계 화합물을 사용할 수 있다.
- [0051] 본 발명의 다른 일 양태에 따르면, 전체 고분자 중량 대비 에스테르 관능기(-COO-)의 비율이 10 중량% 이상이고, 해수 생분해도가 6개월 이내에 30 중량% 이상인, 방향족 폴리아미드와 방향족 폴리에스테르의 생분해성 공중합체가 제공된다.
- [0053] 일 구현예에 따르면, 상기 방향족 폴리에스테르는 방향족 디카르복실산에서 유래된 단위 및 지방족 디올에서 유래된 단위를 포함할 수 있다. 또한, 일 구현예에 따르면, 상기 방향족 폴리아미드는 방향족 디카르복실산에서 유래된 단위 및 방향족 디아민에서 유래된 단위를 포함할 수 있다. 여기서 상기 방향족 디카르복실산, 지방족 디올, 방향족 디아민에 대한 구체적 설명은 앞서 제조 방법과 관련하여 설명된 내용을 참고할 수 있다. 일 구현예에 따르면, 본 발명의 상기 생분해성 공중합체는 랜덤 공중합체일 수 있다.
- [0055] 본 발명에 따르면, 앞서 설명한 바와 같이 방향족 디카르복실산 등의 방향족 단량체를 사용하여 공중합체를 제조함으로써 지방족 화합물을 사용한 경우에 비하여 더 많이 굴곡지거나 꺾인 구조가 되어 에스테르 관능기가 보다 더 잘 밖으로 드러나도록 할 수 있으므로, 전체 고분자 중량 대비 에스테르 관능기의 비율이 유사한 다른 공중합체에 비하여 해수 생분해도와 같은 생분해도가 더 우수하다. 또한, 이에 따라, 본 발명은 생분해도의 개선을 위해 폴리아미드와 같은 기계적 물성을 보강하기 위한 단위를 덜 사용하지 않더라도 개선된 생분해도를 발휘할 수 있으므로, 인장 강도와 같은 기계적 물성도 우수하게 유지할 수 있게 된다. 본 발명의 일 구현예에 따르면 본 발명의 생분해성 공중합체는 인장 강도가 50 MPa 이상일 수 있다.
- [0057] 본 발명의 다른 일 양태에 따르면, 전술한 방향족 폴리아미드와 방향족 폴리에스테르의 생분해성 공중합체를 포함하는, 포장재, 포장 용기, 비닐류, 마스크, 의료복과 같은 의류, 의료 장갑과 같은 장갑류 등이 제공될 수 있다.

- [0059] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 참고하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.
- [0061] **[실시예 1]**
- [0062] 중합 1단계(ester first)로, 2,5-퓨란디카르복실산(furandicarboxylic acid, FDCA) (156.09g, 1.0mol) 및 1,4-부탄디올 (90.12g, 1.0mol)를 반응기에 투입하고 섭씨 100℃로 가열 및 교반하여 균일 상을 만들었다. 그 후 온도를 150℃로 올린 다음, 티타늄 (IV) 부톡사이드 (0.140g, 0.42mmol)를 반응기에 첨가했다. 반응 혼합물을 180℃에서 2시간 및 230℃에서 2시간 동안 가열하여 Esterification 반응을 유도하였다. 1,4-부탄디올이 일부는 반응에 참여하고, 일부는 증발되면서 화학양론상으로 알코올 관능기가 부족해져서, 자연적으로 양 말단이 카르복실산이 되는 폴리에스터가 제조되었다. NMR 분석을 통하여 상기 1단계에서 제조한 퓨란계 폴리에스터의 수-평균 분자량은 1000 g/mol임을 확인하였다.
- [0063] 이어서 중합 2단계로, 상기 중합 1단계 생성물 (10.0g, 0.01mol), FDCA (1.56g, 0.01mol), 1,4-페닐렌디아민 (2.16g, 0.02mol)을 N-메틸-2-피롤리딘 (57 mL; 25 wt% per monomer weight)에 투입하고 반응 첨가물로 염화리튬 (5.7 g), 피리딘 (40 mL), 트리페닐포스파이트 (15.5 g, 0.05 mol)를 추가하였다. 질소환경 및 130도에서 6시간 amide-polymerization을 진행하여 퓨란계 방향족 폴리아미드 및 퓨란계 폴리에스터 공중합체를 제조하였다. 이론적 Ester (COO) 관능기의 중량함량은 전체 고분자 중량 대비 26.4%로 계산되었다.
- [0065] **[실시예 2]**
- [0066] 실시예 1과 동일한 방식으로 중합 1단계를 수행하여 수-평균 분자량은 1000 g/mol의 퓨란계 폴리에스터를 제조하였다.
- [0067] 이어서 중합 2단계로, 상기 중합 1단계 생성물 (10.0g, 0.01mol), FDCA (4.68g, 0.03mol), 1,4-phenylenediamine (4.32g, 0.04mol)을 N-메틸-2-피롤리딘 (76 mL; 25 wt% per monomer weight)에 투입하고 반응 첨가물로 염화리튬 (7.6 g), 피리딘 (40 mL), 트리페닐포스파이트 (15.5 g, 0.05 mol)를 추가하였다. 질소환경 및 130도에서 6시간 amide-polymerization을 진행하여 퓨란계 방향족 폴리아미드 및 퓨란계 폴리에스터 공중합체를 제조하였다. 이론적 Ester (COO) 관능기의 중량함량은 전체 고분자 중량 대비 19.7%로 계산되었다.
- [0069] **[실시예 3]**
- [0070] 실시예 1과 동일한 방식으로 중합 1단계를 수행하여 수-평균 분자량은 1000 g/mol의 퓨란계 폴리에스터를 제조하였다.
- [0071] 이어서 중합 2단계로, 상기 중합 1단계 생성물 (10.0g, 0.01mol), FDCA (14.05g, 0.09mol), 1,4-페닐렌디아민 (10.8g, 0.10mol)을 N-메틸-2-피롤리딘 (135 mL; 25 wt% per monomer weight)에 투입하고 반응 첨가물로 염화리튬 (13.5 g), 피리딘 (40 mL), 트리페닐포스파이트 (15.5 g, 0.05 mol)를 추가하였다. 질소환경 및 130도에서 6시간 amide-polymerization을 진행하여 퓨란계 방향족 폴리아미드 및 퓨란계 폴리에스터 공중합체를 제조하였다. 이론적 Ester (COO) 관능기의 중량함량은 전체 고분자 중량 대비 11.1%로 계산되었다.
- [0073] **[비교예 1]**
- [0074] 실시예 1에 있어서 FDCA 대신에 테레프탈산(terephthalic acid, TPA)를 사용하였다.
- [0075] 중합 1단계(ester first)로, TPA (166.13g, 1.0mol) 및 1,4-부탄디올 (90.12g, 1.0mol)를 반응기에 투입하고 섭씨 100℃로 가열 및 교반하여 균일 상을 만들었다. 그 후 온도를 150℃로 올린 다음, 티타늄 (IV) 부톡사이드 (0.140g, 0.42mmol)를 반응기에 첨가했다. 반응 혼합물을 180℃에서 2시간 및 230℃에서 2시간 동안 가열하여 Esterification 반응을 유도하였다. 1,4-부탄디올이 일부는 반응에 참여하고, 일부는 증발되면서 화학양론상으로 알코올 관능기가 부족해져서, 자연적으로 양 말단이 카르복실산이 되는 폴리에스터가 제조되었다. NMR 분석을 통하여 상기 1단계에서 제조한 방향족 폴리에스터의 수-평균 분자량은 1050 g/mol임을 확인하였다.
- [0076] 이어서 중합 2단계로, 상기 중합 1단계 생성물 (10.5g, 0.01mol), TPA (1.66g, 0.01mol), 1,4-페닐렌디아민 (2.16g, 0.02mol)을 N-메틸-2-피롤리딘 (57 mL; 25 wt% per monomer weight)에 투입하고 반응 첨가물로 염화리튬 (5.7 g), 피리딘 (40 mL), 트리페닐포스파이트 (15.5 g, 0.05 mol)를 추가하였다. 질소환경 및 130도에서 6시간 amide-polymerization을 진행하여 방향족 폴리아미드 및 방향족 폴리에스터 공중합체를 제조하였다. 이론적 Ester (COO) 관능기의 중량함량은 전체 고분자 중량 대비 25.2%로 계산되었다.

[0078] [비교예 2]

[0079] Ester 관능기가 존재하지 않도록 amide-polymerization만 진행하였다.

[0080] FDCA (15.61g, 0.1mol), 1,4-페닐렌디아민 (10.8g, 0.1mol)을 N-메틸-2-피롤리디논 (105 mL; 25 wt% per monomer weight)에 투입하고 반응 첨가물로 염화 리튬 (10.5 g), 피리딘 (40 mL), 트리페닐포스파이트 (15.5 g, 0.05 mol)를 추가하였다. 질소환경 및 130도에서 6시간 amide-polymerization을 진행하여 푸란계 방향족 폴리아미드를 제조하였다. 이론적 Ester (COO) 관능기의 중량함량은 전체 고분자 중량 대비 0%로 계산되었다.

[0082] [비교예 3]

[0083] 실시예 1과 같이 2단계로 분리한 중합을 진행하지 않고,

[0084] FDCA (9.36g, 0.06mol), 1,4-부탄디올 (4.51g, 0.05mol), 1,4-페닐렌디아민 (2.16g, 0.02mol)을 N-메틸-2-피롤리디논 (64 mL; 25 wt% per monomer weight)에 투입하고 반응 첨가물로 염화 리튬 (6.4 g), 피리딘 (40 mL), 트리페닐포스파이트 (15.5 g, 0.05 mol)를 추가하였다. 질소환경 및 130도에서 6시간 polymerization을 진행하여 푸란계 방향족 폴리아미드 및 푸란계 폴리에스터 공중합체를 제조하였다. 이론적 Ester (COO) 관능기의 중량함량은 전체 고분자 중량 대비 26.4%로 계산되었다.

[0086] [평가예]

[0087] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3 에서 제조한 공중합체를 사용하여 다음의 평가 방법에 따라 인장 강도와 생분해도를 측정하였다. 그 결과를 아래의 [표 1]에 기재하였다.

[0089] <평가 방법>

[0090] (1) 인장강도: Intstron 5943 장비를 이용하여 ASTM D638-Type V 기준에 맞추어 측정을 진행하였다. 500 N의 로드셀을 사용하였고, 크로스헤드 속도는 100 mm/min으로 25℃의 온도에서 측정하였다. 5번의 측정 결과 평균값을 얻었다.

[0091] (2) 해수 생분해도 시험 : 해수 생분해도 테스트는 흰동가리 성체 4마리가 서식하는 안정화된 인공해수 어항 (70 X 35 X 35 cm³)에서 실시하였다. 20 X 60 X 0.5 mm³ 크기의 시편을 어항에 투입하고 6개월 후에 시편을 회수하여 잘 씻어낸 후 완전히 건조하여 무게를 측정하였다. (초기무게 - 분해 후 무게)/초기무게 X 100을 하여 분해율을 계산하였다.

표 1

[0093]		제조방식	디카르복실산 단량체	에스테르 관능기 중량 함량	인장강도	해수 생분해도 (6개월, 중량감소율)
	실시예 1	Ester first	FDCA	26.4%	56 MPa	51%
	실시예 2	Ester first	FDCA	19.7%	59 MPa	42%
	실시예 3	Ester first	FDCA	11.1%	72 MPa	33%
	비교예 1	Ester first	TPA	25.2%	63 MPa	3%
	비교예 2	Ester first	FDCA	0%	73 MPa	1%
	비교예 3	All together	FDCA	26.4%	측정불가	측정불가

[0095] 상기 표 1에서 확인할 수 있듯이, 바이오매스에서 유도되는 FDCA를 활용하여 푸란계 방향족 폴리아미드 및 푸란계 폴리에스터 공중합체를 실시예 1 내지 3에서 제시한 방식으로 제조할 경우 50 MPa 이상의 높은 인장강도를 보였고, 반면, 모든 단량체를 한 번에 중합하는 비교예 3의 경우는 낮은 분자량으로 인하여 인장강도를 측정할 수 없을 정도였다.

[0096] 에스테르(Ester) 관능기 중량 함량이 10% 이상이 되고, 푸란계 단량체의 격인 화학결합 방향으로 인해서 결정성을 효과적으로 낮추게 됨으로써 가수분해 및 미생물 활동에 의한 해수 생분해도가 기대 이상으로 높았음을 확인하였다. 반면, FDCA가 아닌 TPA를 사용하였을 경우 경직된 구조로 인하여 생분해도가 거의 진행되지 않은 것을 비교예 1을 통해서 확인하였다.

[0097] 또한, 에스테르 관능기 중량 함량이 10% 이하인 비교예 2의 폴리아미드 고분자의 경우는 해수생분해도가 매우

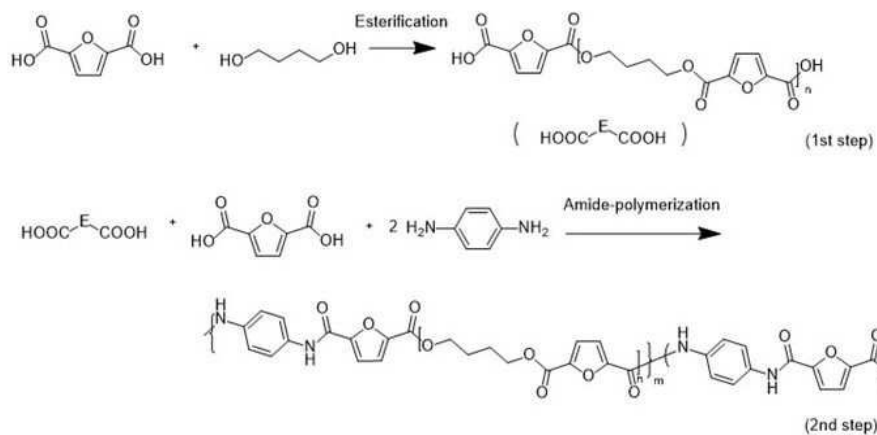
낮았다.

[0099]

상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

도면1



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 4

【변경전】

제3항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 상기 1,4-부탄디올은 상기 끓는점 이상의 온도에서 가열 동안에 증발하여 상기 푸란계 디카르복실산에 대해 화학양론적으로 1 당량 미만의 양이 되는, 제조 방법.

【변경후】

제3항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 상기 1,4-부탄디올은 상기 끓는점 이상의 온도에서 가열 동안에 증발하여 상기 푸란계 디카르복실산에 대해 화학양론적으로 1 당량 미만의 양이 되는, 제조 방법.