



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년03월31일
 (11) 등록번호 10-0817905
 (24) 등록일자 2008년03월24일

(51) Int. Cl.

C08L 29/00 (2006.01) C08L 33/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0059111

(22) 출원일자 2006년06월29일

심사청구일자 2006년06월29일

(65) 공개번호 10-2008-0001053

(43) 공개일자 2008년01월03일

(56) 선행기술조사문현

JP2001081165 A

KR1019990025900 A

US5880224 A

KR1019950014174 A

전체 청구항 수 : 총 7 항

(73) 특허권자

이수영

경기 성남시 분당구 수내동 푸른마을 101동 1002호

(72) 발명자

이수영

경기 용인시 보정동 산44번지 동아솔레시티아파트 103동1703호

김남태

충남 천안시 불당동 787번지 대원칸타빌 아파트 610동 1403호

(74) 대리인

특허법인신세기

심사관 : 이수형

(54) 생체적합성이 우수한 생분해성 지방족 폴리에스테르 수지 조성물 및 그 제조방법

(57) 요 약

이 발명은 생체내에서 수분과 미생물에 의해 최종적으로 물과 이산화탄소로 분해되는 생체적합성 수지 조성물에 관한 것으로 이 발명의 수지 조성물은 각종 성형가공성이 우수하고, 기계적 강도와 유연성 및 분해속도 조절이 가능하여 흡수성 봉합사, 약물전달체 및 각 종 의료용 재질로 사용이 가능하다.

특허청구의 범위

청구항 1

숙신산을 포함하는 지방족 디카르복실산과 지방족글리콜로서 1,4-부탄디올로 구성된 주재료와,

상기 주재료인 지방족 디카르복실산 1몰에 대하여 관능기인 아레우리틱산과 에틸렌글리콜로 제조된 긴 주쇄를 가지는 4가알코올 지방족 유기화합물 촉매로서 0.1g 내지 1.8g과,

상기 지방족 디카르복실산 1몰에 대해 티타네이트계 유기금속촉매 0.0001g 및

상기 유기금속촉매 1중량부에 대하여 포스페이트계 안정제를 0.5~1중량부의 존재하에 제조되어

수평균 분자량 45,000~120,000 중량평균 분자량이 200,000~500,000 용접 50~120°C, 용융흐름지수 0.5g~30g/10분(190°C, 2,160g)인 지방족 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서, 주재료는 상기 지방족 디카르복실산 1몰에 대하여 1,4-부탄디올이 1.2~1.8범위의 몰비로 반응한 지방족 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 3

(삭제)

청구항 4

(삭제)

청구항 5

(삭제)

청구항 6

(삭제)

청구항 7

(삭제)

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 주재료의 지방족 디카르복실산은 숙신산 75~100중량부와 탄소수가 2~3이거나 5~10인 알킬렌기를 갖는 기타 디카르복실산 25~0중량부의 혼합성분과 1,4-부탄디올로 구성된 지방족 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 주재료의 지방족 디카르복실산은 숙신산 75~100중량부와 기타 디카르복실산 25~0중량부의 혼합물인 지방족 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 10

제 1항, 제 2항 및 제 8항 중 어느 하나의 항에서 얻는 지방족 폴리에스테르 수지 조성물로 제조된 흡수성 봉합사.

청구항 11

제 1항, 제 2항 및 제 8항 중 어느 하나의 항에서 얻는 지방족 폴리에스테르 수지 조성물을 압출 및 사출 중 어느 하나의 수단으로 성형하여 제공되는 성형물.

청구항 12

숙신산 단독성분 또는 숙신산 75~100중량부와 탄소수가 2~3이거나 5~10인 알킬렌기를 갖는 기타 디카르복실산 25~0중량부의 혼합성분과, 1,4-부탄디올으로 지방족 폴리에스테르 올리고머를 제조하는 단계,

관능기로 아래우리티산과 에틸렌글리콜로 제조된 지방족 긴 주쇄를 가지는 4가알코올 화합물인 유기화합물 촉매로 제조하는 단계,

상기 주재료 1몰에 지방족 긴주쇄를 가지는 4가 알코올 유기화합물 촉매0.1~1.8g을 혼합하고 축중합반응을 유도하는 단계로 구성하여,

수평균 분자량이 45,000~120,000 중량평균 분자량이 200,000~500,000 용점 50~120°C 용용흐름지수 0.5g~30/10g 분(190°C, 2,160g)인 지방족 폴리에스테르 수지 조성물을 제조하는 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 이 발명은 생체적합성이 우수한 생분해성 지방족 폴리에스테르 수지 조성물 및 그 제조방법에 관한 것이다. 이 발명이 제안하는 폴리에스테르 수지 조성물은 체내에서 독성이 발현되지 않는 고분자량의 생분해성 지방족 폴리에스테르의 조성이다. 이 발명 폴리에스테르 수지 조성물은 생분해성이고 성형가공성이 우수하여 섬유, 필름 및 입체물의 형태로 사출하거나 압출할 수 있는 생분해성 지방족폴리에스테르 수지 조성물이다.
- <2> 종래에도 체내에서 독성이 발현되지 않는 고분자량의 생분해성 화합물로 지방족 폴리에스테르 수지 조성물이 의료분야의 수술용 봉합사, 인공혈관, 인공뼈, 약물전달체 등의 상품으로 제공되고 있다.
- <3> 의료분야에서 광범위하게 사용되는 수술용 봉합사의 재료는 천연고분자무질이나 폴리프로필렌류의 합성 고분자물질이 모두 사용되고 있다. 최근 수분, 미생물, 효소 등 체내 환경에서 분해되는 생분해성 고분자물질 의료비품의 제공은 정밀하고, 복잡한 의료기술의 발전에 공헌하고 있다.
- <4> 이러한 생분해성 고분자 물질로는 폴리글리콜라이드(Polyglycolide), 글리콜라이드(glycolide)와 트리메틸렌카보네이트(trimethylene carbonate)의 공중합체인 폴리글리코넷(polyglyconet), 락트산(Lactic acid)과 글리콜릭산(glycolic acid)의 공중합체인 폴리그락틴(polyglactin) 및 폴리다옥사논(Polydioxanon), 클리코라이드-입실론-카프로락톤(glycolide-ε-caprolactone)의 공중합체인 폴리글리카프론(Polyglycapron)이 이용되고 있다.
- <5> 폴리글리콜라이드와 폴리그락틴은 연성 및 복원력이 부족하여 모노필라멘트로 봉합사를 만들면 사용할 수 없다. 이 물질은 결점을 보완하기 위하여 멀티필라멘트를 제조하고 편조하여 봉합사로 사용된다.
- <6> 폴리락트산과 친수성인 폴리에틸렌글리콜을 블록공중합시킨 고분자물질로 흡수사를 제조하면 폴리에틸렌글리콜 공중합체의 함수율이 섬유강도를 약화시켜 적합하지 않고, 폴리락트산과 소수성인 폴리프로필렌글리콜을 블록공중합시킨 고분자물질로 제조된 흡수사는 체내 흡수성이 적어 적합하지 않다.
- <7> 미국특허 제 4,224,946호에 지방족/방향족 코폴리에스테르를 수술용 봉합사를 제시하고 있으나, 이 봉합사는 시술 후 분해과정에서 밀암물질인 방향족 화합물이 잔류할 수 있다. 또한 가공시 냉각속도가 느려 흡수사의 제조 및 가공이 힘들고, 유연성과 신장율이 지나치고 인장강도가 적어 수술 봉합사로서 적당치 않다.
- <8> 방향족화합물이 없는 지방족 폴리에스테르는 유연성 및 인장강도가 범용플라스틱인 폴리에틸렌과 폴리프로필렌과 비슷하고, 흡수사, 약물전달체, 인공뼈, 인공관절 류가 요구하는 의료용 고분자물질의 기계적 특성에 적합하여 생분해성 플라스틱의 재료로 사용되고 있는 추세이다. 하지만 우수한 물리적 성질과 가공성을 부여하기 위하여 평균 분자량 30,000이상인 중합물이 요구된다. 종래의 기술로는 이 분자량을 얻기위해 지방족 폴리에스테르 중합과정에서 Sn, Zn, Sb 류인 금속촉매 및 인계열 안정제를 다양 포함시키므로 체내에서 독성을 유발시킨다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<9> 이 발명은 새로운 구조와 특성을 가지는 생체적합성 화합물로 지방족 폴리에스테르 화합물을 제안한다. 이 발명은 최소 금속촉매의 존재하에 수평균 분자량 45,000~120,000이고 중량평균 분자량 200,000~500,000인 폴리에스테르 수지 조성물 및 그 제조방법을 제안한다. 이 발명은 빌암물질을 포함하지 않는 생분해성 지방족 폴리에스테르 수지 조성물을 제안한다. 이 발명은 독성 유발이 없는 생분해성 지방족 폴리에스테르 수지 조성물을 제안한다. 이 발명은 범용수지 수준의 기계적 성질 및 가공성을 가지는 생체적합성 지방족 폴리에스테르 수지 조성물을 제안한다.

발명의 구성 및 작용

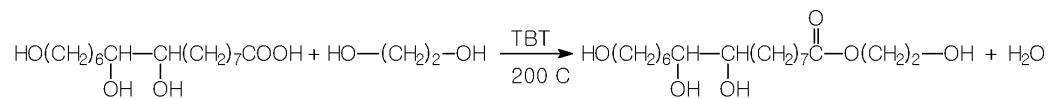
<10> 고 분자량의 지방족 폴리에스테르 수지 (I)

<11> 이 발명의 연구자들은 최소 금속촉매의 존재하에 고 분자량의 지방족 폴리에스테르 수지(I)를 제조하기 위한 새로운 다가 알코올 유기화합물 촉매(II)를 제조하였다. 이 유기화합물 촉매는 아레우리틱산(Aleuritic acid)과 에틸렌글리콜을 반응시켜 주쇄가 길고 네 개의 수산화기를 가진 다관능 화합물로 주어졌다. 이 주쇄가 길고 네 개의 수산화기를 가진 다관능 화합물을 이 발명이 목적하는 지방족 폴리에스테르 수지(I) 축중합 반응을 유도하는 유기화합물 촉매(II)로 사용한다. 유기화합물 촉매(II)를 지방족 폴리에스테르 합성 단계의 에스테르화 반응에 첨가하면 지방족 폴리에스테르 중합과정에서 많은 반응 작용기가 고분자 사슬의 길이를 더욱 길게 연결한다. 이렇게 얻은 이 발명 지방족폴리에스테르 수지는 종래의 상용화된 지방족 폴리에스테르 수지 수준의 높은 분자량을 가지며, 더 나아가 이 발명 지방족 폴리에스테르 수지는 무독성, 생체적합성을 지니고 있으며, 고분자 사슬의 결가지가 분자구조의 비결정 영역을 증가시킴에 의하여 우수한 생분해성도 지니고 있다.

<12> 다가 알코올 유기화합물 촉매(II)

<13> 상기 고분자 지방족 폴리에스테르 수지(I)인 생분해성 수지 조성물의 제조를 위하여 다가 알코올 유기화합물 촉매(II)를 먼저 제조한다. 이 발명 다가 알코올 유기화합물 촉매(II)는 반응기에 아레우리틱산 1몰과 에틸렌글리콜을 1.2~1.8몰을 투입 후 테트라부틸렌티타네이트 촉매(IV) 조건 하에서 200°C까지 온도를 높이면서 반응물을 교반한다. 상기 반응 과정에서 온도를 높이면 부산물로 반응식 1에 인용된 물이 발생한다. 이 물을 제거하면 잔류하는 물질이 지방족 4가 알코올(III) 화합물이다. 이 화합물을 이 발명 다가 알코올 유기화합물 촉매(II)로 사용한다. 상기 과정에서 유기금속 촉매(IV)인 테트라부틸렌티타네이트의 첨가량은 아레우리틱산 1몰에 대해 0.1g 내지 0.15g이다. 더욱 바람직하게는 0.12g 내지 0.13g이다.

반응식 1



<14>

<15> 상기 다가 알코올 유기화합물 촉매(II) 제조시의 유의점은 에틸렌글리콜과 아레우리틱산의 몰비와 반응온도를 적절하게 조절함으로 아레우리틱산분자의 자가중합을 억제하고, 에틸렌글리콜이 아레우리틱산의 카르복실기에 결합할 수 있게 하는 것이다. 아레우리틱산분자의 자가중합이 많아지면 말단기가 감소되므로 촉매효과가 반감된다. 이 상태가 심각하면 지방족 폴리에스테르 합성시 수지의 겔화가 진행되고 반응기에서 수지의 토출과 최종 제품의 가공이 불가능하다. 하지만 반응식 1과 같이 아레우리틱산의 카르복실기에 에틸렌글리콜이 제대로 반응하면 각각의 하이드록실기가 각기 다른 활성을 나타내며, 화합물 중간의 짧은 하이드록실기는 양쪽 긴 사슬로 인해 입체장애가 일어나고 이 장애는 관능기의 반응성을 저하시켜 수지 합성시 겔화 반응이 진행되지 않을 정도의 반응이 진행된다. 이러한 반응과정은 얻어지는 지방족 폴리에스테르 수지 사슬에 짧은 결가지 사슬을 생성시키며, 이 부차 반응으로 수지합성의 반응속도가 증가 되고 지방족 폴리에스테르의 분자량 분포를 증가시켜, 추후 얻어지는 지방족 폴리에스테르 수지의 가공성을 향상시키며 분자구조내에 비결정 영역을 증가시켜 주어 생분해 기능도 좋아진다.

<16> 지방족 폴리에스테르 수지의 주재료

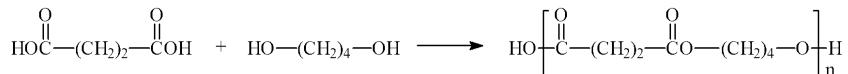
<17> 이 발명 지방족 폴리에스테르 수지(I)는 상기 과정으로 합성한 주쇄가 긴 지방족 4가 알코올(III) 화합물을 지방족 폴리에스테르 수지(I) 축중합반응 과정에서 다가 알코올 유기화합물 촉매(II)로 사용한다. 지방족 폴리에스테르 수지의 주재료는 숙신산을 포함하는 지방족(환상 지방족을 포함) 디카르복실산(또는 그 무수물)과, 1,4-부탄디올의 혼합물이다. 이 발명의 바람직한 주재료는 다음 중 하나이다. ① 숙신산과 1,4-부탄디올. ② 숙신

산과 에틸렌글리콜 ③ 숙신산과 기타 디카르복실산(탄소수가 2~3 이거나 5~10인 알킬렌기(환상 알킬렌기를 포함한다.)를 가지는 디카르복실산) 100:0 ~ 75:25 중량부의 혼합물과 1,4-부탄디올이다.

<18> 이 발명은 2단계로 처리되는 지방족 폴리에스테르 수지 제조방법을 이해하므로 더욱 명확해질 것이다.

<19> 제1단계는 지방족폴리에스테르 올리고머를 얻는 단계이다. 제1단계는 반응기에 숙신산을 포함하는 지방족(환상 지방족을 포함) 디카르복실산(또는 그 무수물)과 지방족(환상 지방족 포함) 글리콜 단량체를 투입한다. 180~200 °C의 온도에서 에스테르 교환반응을 유도한다. 생성된 물질인 물 또는 메탄올을 제거한다. 이 과정의 화학반응은 반응식 2와 같다. 반응식 2에서 글리콜은 1,4-부탄디올이고, 디카르복실산은 숙신산이다.

반응식 2



<20>

<21> 반응식 2는 반응계 내에서 진행되는 화학반응의 대표적인 예이다. 반응식 2의 n은 반응식 1에서와 같이 정수 1~50이다.

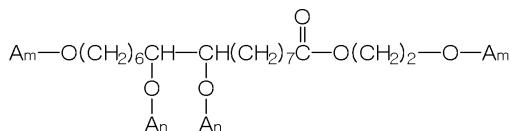
<22> 반응식 2에서 디카르복실산과 글리콜의 반응 몰비는 1:1.2 ~ 1:1.8이다. 상기 몰비가 1:1.2 미만이면 반응성이 줄고, 색상에 영향을 준다. 상기 몰비가 1:1.8을 초과하면 비용이 커진다. 대립 된 두 관점을 고려하면 반응식 2에서 바람직한 화합물의 몰비는 1:1.3이다.

<23> 제2단계는 다가 알코올 유기화합물 촉매(II)를 이용하여 고분자량의 지방족 폴리에스테르 수지(I)를 얻는 단계이다.

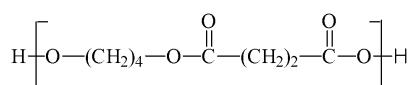
주재료인 지방족 디카르복실산(환상지방족 포함) 1몰에 대해 제2단계 반응에서 반응식 1에 보인 긴 지방족 주쇄를 가진 4가 알코올(III) 화합물 0.1~2.0g을 가한 후 상기 제1단계 반응생성물인 폴리에스테르 올리고머와 함께 240~260°C의 온도 및 0.05~2torr의 진공하에서 120~360분 동안 축중합 반응을 유도하여 지방족 폴리에스테르 수지(I)를 제조한다.

<24> 즉, 제1단계에서 생성된 반응 생성물 및 미반응 디카르복실산이 각각 반응식 2와 같은 화학반응으로 계속하여 생성하는 물, 메탄올 또는 글리콜 등 물질을 제거하면서 인접분자와 반응하여 수평균 분자량 45,000 내지 120,000 중량평균 분자량 200,000 내지 500,000인 폴리에스테르 수지(I)를 생성한다. 이 때 사용되는 긴 지방족 주쇄를 갖는 4가 알코올(III) 화화물이 디카르복실산 1몰에 대해 2.0g을 초과하면 합성되는 지방족폴리에스테르의 겔화가 발생한다. 이러한 겔화 반응이 생기면 반응기에서 수지의 토출이 어렵고, 토출이 되어도 가공이 불가능해 진다. 이와 반대로 지방족 4가 알코올(III) 화화물 투입량이 지방족 디카르복실산 1몰에 대해 0.1g 미만이면 촉매로서 미약한 반응만이 이루어지므로 충분한 고분자량의 수지를 얻을 수 없다. 바람직하게는 4가 알코올(III) 화화물 투입량이 지방족 디카르복실산 1몰에 대해 0.5g~1.0g이다. 이 지방족 폴리에스테르 수지(I) 생성 반응의 한 예를 반응식 3에 보였다.

반응식 3



<25>



<26> 반응식 3에서 A는 $\text{H}\left[\text{O}(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}\right]_n\text{H}$ 이고, m, n은 중합도를 나타내는 정수이다. 정수 m은 n보다 크다.

<27> 이 발명은 상기 제2단계의 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환반응의 초기 또는 말기에 유기금속 촉매(IV)가 첨가될 수 있다. 이때 촉매(IV)의 첨가량은 투입되는 지방족 디카르복실산 1몰에 대해 0.0001g~0.002g 이하이다. 상기 첨가량이 지방족 디카르복실산 1몰에 대해 0.0001g 미만이면 에스테르화 반응이 어려우며,

0.002g을 초과하면 이론량의 물, 메탄올 또는 글리콜은 쉽게 제거되나 촉매(IV)로부터 발현되는 독성으로 생체에 유해함으로 그 양을 준수하여야 한다. 유기금속 촉매(IV)로는 티타네이트가 포함된 유기 금속화합물을 사용하며, 더욱 바람직하게는 테트라부틸티타네이트, 테트라프로필티타네이트 중 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 촉매가 사용된다.

<28> 또한, 상기 제2단계의 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환반응의 초기 또는 말기에 사이 안정제가 첨가될 수 있다. 안정제의 첨가량은 중량비로 금속촉매의 첨가량 1에 대하여 안정제 0.5~1 정도이다. 안정제의 첨가량이 금속촉매 첨가량 대비 0.5 미만이면 안정제로서 효과를 얻을 수 없고 색상이 나빠지고, 반응 부산물인 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran)이 증가하여 생성물에 독성을 유발할 수 있다. 상기 안정제의 첨가량이 금속촉매 첨가량 대비 1 비율을 초과하면 반응속도가 길어지고 고분자량의 폴리에스테르를 얻기가 어렵다. 상기 안정제로서는 트리메틸포스페이트, 포스페릭산, 트리페닐포스페이트 등 포스페이트 계통의 안정제 하나 이상을 사용한다.

<29> 상기와 같이 이 발명의 폴리에스테르 수지는 2단계의 반응을 거쳐 고분자량화 된 중합체이다. 상기와 같이 제공되는 이 발명 지방족 폴리에스테르 수지의 특성은 수평균 분자량 45,000~120,000 중량평균 분자량 200,000~500,000 DSC법으로 측정된 융점 50~120°C, 용융흐름지수 0.5g~30g/10분(190°C, 2160g)이다.

<30> 이 발명의 실시 예는 다음과 같다. 이 발명은 인용된 실시예에 의해 한정되지 아니하며 이 발명이 제시하는 기술범위 내에서 다양한 실시 예가 포함된다.

<31> 비교 실시예 1

<32> 500mℓ 삼각플라스크 내의 공기를 질소로 치환하였다. 삼각플라스크에 1,4-부탄디올 108g, 숙신산 118g을 투입하였다. 질소기류 중에서 온도를 높이고, 140~200°C에서 5시간 질소 공급을 중지하고, 20~2mmHg로 감압하고, 1.5시간 축합 에스테르화 반응을 유도하였다. 채취된 반응 결과물은 수평균분자량 4,900, 중량평균 분자량 11,200이었다. 계속 상압의 질소기류하에서 촉매 테트라이소프로필티탄 0.2g을 첨가하였다. 온도를 220°C로 높이고 15~0.2mmHg의 감압하에서 6시간 탈 글리콜 반응을 유도하였다. 반응 결과물은 수평균 분자량 16,100, 중량평균 분자량 44,100이었다. 채취된 반응 결과물 폴리에스테르 100중량부, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 1.5중량부를 니이더에 넣고 작업온도 180~200°C에서 펠렛으로 만들었다. 펠렛 시료는 수평균 분자량 42,000 중량평균 분자량 205,900 DSC법으로 측정된 융점 118°C이었다.

<33> 비교 실시예 2

<34> 500mℓ 삼각플라스크내의 공기를 질소로 치환하고, 숙신산 118g, 3-아미노-4-히드록시벤조익산 4g을 투입한 후 서서히 온도를 높이면서 에스테르화 반응시켜 물을 유출시켰다. 온도를 200°C로 유지하고 이론량의 물을 완전히 유출시킨 후 에틸렌글리콜 90g, 촉매 테트라부틸티타네이트 0.1g을 첨가하고 질소 기류 중에서 온도를 200°C로 높여 2시간 동안 반응시키면서 이론 량의 물을 유출시켰다. 다시 촉매 안티몬 아세테이트 0.1g, 디부틸틴옥사이드 0.2g, 테트라부틸티타네이트 0.07g, 안정제 트리메틸포스페이트 0.2g을 첨가하였다. 계속 온도를 높여 245°C에서 0.3torr로 감압하고 200분 축중합 반응을 유도하였다. 축중합 반응의 결과물은 용융흐름지수(190°C, 2,160g) 12g/10분, 수평균 분자량 32,000 중량평균 분자량 197,000 DSC법으로 측정된 융점 97°C이었다.

<35> 비교 실시예 3

<36> 500mℓ 삼각플라스크내의 공기를 질소로 치환하고 숙신산 118g, 아미노살리실산 12g을 투입하고 온도를 서서히 높이면서 에스테르화 반응을 유도하여 물을 유출시켰다. 200°C를 유지하고 이론량의 물을 유출시킨 후, 에틸렌글리콜 92g, 촉매 테트라부틸티타네이트 0.1g을 첨가하고, 질소 기류 중에서 200°C로 2시간 반응시켜 이론량의 물을 유출시켰다. 촉매 안티몬 아세테이트 0.1g, 디부틸틴옥사이드 0.2g, 테트라부틸티타네이트 0.07g, 안정제 트리메틸포스페이트 0.2g을 첨가하고 온도를 245°C로 높이고 0.3torr로 감압하고 150분 축중합 반응을 유도하였다. 반응 결과물은 용융흐름지수(190°C, 2,160g) 9g/10분, 수평균 분자량 33,000 중량평균 분자량 240,000 DSC법으로 측정된 융점 98°C이었다.

<37> 비교 실시예 4

<38> 500mℓ 삼각플라스크 내부공기를 질소로 치환하고, 1,4-부탄디올 108g, 숙신산 100.3g, 아디프산 21.9g을 투입하였다. 질소기류 중에서 온도를 높여 200°C에서 2시간 질소 공급을 중지하고, 20~2mmHg로 감압하고, 0.5시간 축합에 의한 에스테르화 반응을 유도하였다. 상압의 질소기류하에 촉매 테트라이소프로필티탄 0.07g, 디부틸틴옥사이드 0.45g, 안정제 트리메틸포스페이트를 첨가하였다. 온도를 높여 250°C에서 15~0.2mmHg로 감압하고 3.2시

간 탈 글리콜 반응을 유도하였다. 반응 결과물 폴리에스테르 100중량부와 헥사메틸렌 디이소시아네이트 1.5중량부를 니이더에서 작업온도 180~200°C에서 펠렛화를 하였다. 펠렛 시료는 수평균 분자량이 31,000 또는 중량평균 분자량이 84,000 DSC법으로 측정된 융점은 95°C이었다.

<39> 실시예 1

<40> 내부를 질소로 치환 한 1000ml 삼각플라스크에 아레우릭산 304.43g, 에틸렌글리콜 78.16g, 촉매 테트라부틸렌티타네이트 0.12g을 투입하고 서서히 온도를 높여, 200°C에서 반응을 진행시키고 물을 유출시켰다. 이론적인 물 발생량의 물이 유출되고 반응이 끝나면 지방족 긴 주쇄를 가지는 4가 알코올 유기화합물 촉매(II)를 얻는다.

<41> 500ml 삼각플라스크의 내부를 질소로 치환하고, 주재료인 숙신산 118g, 1,4-부탄디올 117.16g을 투입하고, 서서히 200°C로 온도를 높이면서 촉매 테트라부틸렌티타네이트 0.001g을 첨가하고 3시간 동안 질소 기류 중에서 반응시키면서 이론 량의 물을 유출시켰다.

<42> 상기 주재료가 존재하는 삼각플라스크에 상기 유기화합물 촉매(II) 0.6g, 촉매 테트라부틸렌티타네이트 0.001g, 안정제 트리메틸포스페이트 0.001g을 첨가하고, 온도를 높여 255°C에서 0.5torr로 감압하고 240분 동안 축중합 반응을 유도하였다. 축중합 반응으로 이 발명 생분해성 수지인 폴리에스테르 수지 조성물을 얻었다. 이 생분해성수지는 용융흐름지수(190°C, 2160g) 3.0g/10분, 수평균분자량 58,000 중량평균분자량 153,000이고, DSC법으로 측정된 융점 118°C이었다.

<43> 실시예 2

<44> 500ml 삼각플라스크 내부를 질소로 치환하고, 주재료인 1,4-부탄디올 117.16g, 숙신산 100.3g, 아디프산 21.9g을 투입하고, 서서히 가열하여 200°C로 승온시키면서 촉매 테트라부틸렌티타네이트 0.001g을 첨가하였다. 질소 기류 중에서 3시간 동안 반응시키면서 이론량의 물을 유출시켰다.

주 재료가 존재하는 삼각 플라스크에 실시예 1의 유기화합물 촉매 0.6g, 촉매 테트라부틸렌티타네이트 0.001g, 안정제 트리메틸포스페이트 0.001g을 첨가하였다. 반응 온도를 높여 255°C에서 0.5torr로 감압하고, 192분 동안 축중합 반응을 유도하였다. 축중합 반응으로 생분해성 수지인 폴리에스테르 수지 조성물을 얻었다. 이 생분해성수지는 용융흐름지수(190°C, 2160g) 6.0g/10분, 수평균 분자량 58,000 중량평균 분자량 153,000이고, DSC 법으로 측정된 융점 95°C이었다.

<45> 실시예 3

<46> 500ml 삼각플라스크 내부를 질소로 치환하고, 주재료인 1,4-부탄디올 117.16g, 아디프산 146.14g을 투입하고 200°C로 서서히 온도를 높이면서 촉매 테트라부틸렌티타네이트 0.001g을 첨가하고, 질소 기류 중에서 3시간 동안 반응시켜 이론량의 물을 유출시켰다.

주재료가 존재하는 삼각 플라스크에 실시예 1의 유기화합물 촉매 0.8g, 촉매 테트라부틸렌티타네이트 0.001g, 안정제 트리메틸포스페이트 0.001g을 첨가하고 온도를 높여 반응온도 255°C에서 0.5torr로 감압하고 240분 동안 축중합 반응을 유도하였다. 축중합 반응으로 생분해성 수지인 폴리에스테르 수지 조성물을 얻었다. 이 생분해성수지는 용융흐름지수(190°C, 2160g) 0.8g/10분, 수평균 분자량 72,000이고, 중량평균 분자량 238,000이고, DSC 법에 측정된 융점은 60°C이었다.

<47> 실시예 4

<48> 비교 실시예 1 부터 4, 실시예 1 부터 3에서 얻은 지방족 폴리에스테르 수지를 각각 압출기에서 180~220°C로 녹이고, 연신비 6배, 직경 0.25mm인 모노필라멘트를 제조하였다. 제조된 모노필라멘트의 강도를 조사하여 표 1을 얻었다.

표 1

<49> 모노필라멘트의 강도 측정표

시료	비교 실시예 1	비교 실시예 2	비교 실시예 3	비교 실시예 4	실시예 1	실시예 2	실시예 3
강도(kgf)	3.2	3.1	2.8	2.9	3.2	3.1	3.1

<50> 실시예 5

<51> 실시예 4에서 얻은 모노필라멘트 시료들을 길이 5cm로 절단해 에틸렌옥사이드 가스로 24시간 소독 후, Bulbecco's minimum essential medium 1리터에 비활성화시킨 10% fetal bovine serum(FBS)을 넣고, 2gm의 sodium bicarbonate, 200mM L-glutamine, HEPES 5.75 Gm 과 항생제(penicilline 10000 U, Streptomycin 100mg, amphotericin B 25mg/ml)를 섞어 제조된, 배양액에 넣은 후 세포주 L929를 50.8×10^4 개체 접종하고 5일 후 증식된 세포 수를 측정하고 대조군과 비교하여 표 2의 결과를 얻었다.

표 2

<52> 세포 증식 측정표

	세포수($\times 10^4$) 개
대조군(블랭크, Blank)	182.75
비교 실시예 1	137.0
비교 실시예 2	138.2
비교 실시예 3	142.1
비교 실시예 4	137.2
실시예 1	183.75
실시예 2	187
실시예 3	207

<53> 실시예 6

<54> 비교 실시예 1부터 4, 실시예 1부터 3에서 얻은 지방족 폴리에스테르를 Hot press를 이용하여 작업온도 120°C~160°C의 범위에서 1.5톤의 압력을 가하여 100μm의 필름을 제조하고, 깊이 30cm의 토양에 8주간 매립한 후 채취하여 무게분석법을 통하여 생분해도를 측정하였다. 표 3은 측정 결과이다.

표 3

<55> 생분해도 측정표

	초기무게 (g)	매립8주 후 무개(g)	생분해도 (%)
비교 실시예 1	11.21	1.08	90.4
비교 실시예 2	11.83	0.92	92.2
비교 실시예 3	11.54	1.01	91.2
비교 실시예 4	11.81	0.98	91.7
실시예 1	11.32	1.01	91.1
실시예 2	11.49	0.90	92.2
실시예 3	11.82	0.96	91.9

발명의 효과

<56> 상기와 같이 이 발명에 의하면 지방족 폴리에스테르 합성에 있어 사슬 연장체로 각기 활성이 다른 하이드로실기를 가진 다관능 지방족알콜을 반응에 첨가하여 생성물을 얻음으로 종래 다관능성 단량체를 사용할 때 제기되는 저분자량의 폴리에스테르의 급격한 증가 및 겔화의 문제를 해소하였다. 더 나아가 이 발명은 기존의 지방족 폴리에스테르 합성과정에서 사용되는 인체에 유해한 촉매를 거의 사용하지 않음으로 생체적합성이 우수한 수지를 얻고, 보다 높은 분자량의 지방족 폴리에스테르를 얻었다. 또한 이 발명은 제조된 지방족 폴리에스테르의 기계적 물성이 종래의 지방족 폴리에스테르와 거의 같다. 이 발명에서 제조되는 폴리에스테르 수지 조성물은 저비용으로 제조되므로 의료용 흡수성 봉합사류를 저 비용으로 제조할 수 있다.