(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012 년 12 월 13 일 (13.12.2012)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2012/169791 A2

(51) 국제특허분류:
C08G 63/08 (2006.01) *C08L 67/04* (2006.01)
C08G 63/66 (2006.01) *C08G 18/42* (2006.01)
C08G 63/82 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2012/004484

(22) 국제출원일: 2012 년 6 월 7 일 (07.06.2012)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2011-0054752 2011 년 6 월 7 일 (07.06.2011) KR
10-2012-0060883 2012 년 6 월 7 일 (07.06.2012) KR

(71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 서울 영등포구 여의도동 20, 150-721 Seoul (KR).

(72) 발명자; 겸
(75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **윤성철 (YOON, Sung-Cheol)** [KR/KR]; 대전 유성구 관평동 665 대덕테크노밸리 2 단지 208 동 804 호, 305-509 Daejeon (KR). **박승영 (PARK, Seung-Young)** [KR/KR]; 대전 유성구 전민동 엑스포아파트 306 동 1101 호, 305-761 Daejeon (KR). **심도용 (SHIM, Do-Yong)** [KR/KR]; 경기도 부천시 원미구 중4 동 은하마을아파트 502 동 701 호, 420-730 Gyeonggi-do (KR). **손정민 (SOHN, Jung-Min)** [KR/KR]; 대전 유성구 전민동 459-10 위즈하우스 202 호, 305-810 Daejeon (KR).

(74) 대리인: **유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM)**; 서울시 강남구 역삼동 649-10 서림빌딩, 135-080 Seoul (KR).

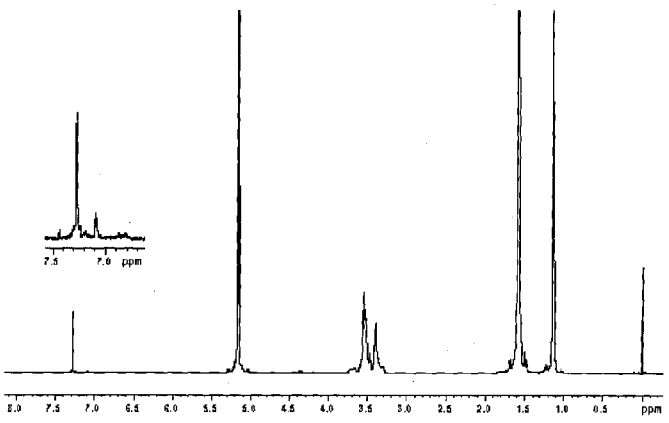
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) **Title**: LACTIDE COPOLYMER, METHOD FOR PREPARING SAME, AND RESIN COMPOSITION COMPRISING SAME

(54) **발명의 명칭** : 락타이드 공중합체, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 수지 조성물



(57) **Abstract**: The present invention relates to a lactide copolymer which has superior physical properties such as mechanical properties and workability, and superior flexibility, and thus can be valuably used as a packaging material or the like. The present invention also relates to a method for preparing the lactide copolymer and to a resin composition comprising the lactide copolymer. The lactide copolymer comprises two or more predetermined block copolymerizing repeating units in which hard segments of polylactide repeating units bond to both ends of soft segments of polyether polyol repeating units. The block copolymerizing repeating units are interconnected by means of a urethane linker group which is derived from a polyvalent isocyanate compound in which an equivalent of an average isocyanate group per molecule is between 2 and 3.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2012/169791 A2

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

본 발명은 기계적 물성 및 가공성 등의 제반 물성이 우수하면서도, 유연성이 우수하여 포장용 재료 등으로서 유용하게 사용될 수 있는 락타이드 공중합체, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 수지 조성물에 관한 것이다. 상기 락타이드 공중합체는 폴리에테르 폴리올 반복단위의 소프트세그먼트의 양 말단에, 폴리락타이드 반복단위의 하드세그먼트가 결합된 소정의 블록 공중합 반복단위를 둘 이상 포함하고, 상기 블록 공중합 반복단위들은 분자당 평균 이소시아네이트기의 당량이 2 초과 3 미만인 다가 이소시아네이트 화합물로부터 유도된 우레탄 연결기를 매개로 서로 연결되어 있는 것이다.

【명세서】

【발명의 명칭】

락타이드 공중합체, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 수지 조성물

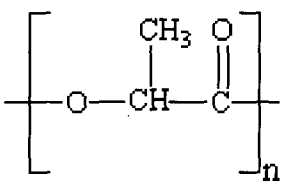
【기술분야】

본 발명은 락타이드 공중합체, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 수지 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 기계적 물성 및 가공성 등의 제반 물성이 우수하면서도, 유연성이 우수하여 포장용 재료 등으로서 유용하게 사용될 수 있는 락타이드 공중합체, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 수지 조성물에 관한 것이다.

【배경기술】

폴리락타이드(혹은 폴리락트산이나 폴리유산) 수지는 하기 일반식의 반복 단위를 포함하는 수지의 일종이다. 이러한 폴리락타이드 수지는 기존의 원유기반의 수지와 달리 바이오매스(biomass)를 기반으로 하기 때문에, 재생자원의 활용이 가능하고, 생산시 기존의 수지에 비해 지구 온난화가스인 CO_2가 적게 배출되며, 매립시 수분 및 미생물에 의해 생분해되는 등의 친환경적인 속성과 함께 기존의 원유 기반 수지에 준하는 적절한 기계적 강도를 지닌 소재이다.

[일반식]



폴리락타이드 수지의 제조 방법으로는 락트산을 직접 축중합하거나, 락타이드 단량체를 유기 금속 촉매 하에 개환 중합(ring opening polymerization)하는 방법이 알려져 있다. 이 중, 직접 축중합하는 방법은 축중합이 진행되면서 점도가 급격히 상승하게 되어 반응부산물인 수분을 효과적으로 제거하기가 매우 어려워진다. 따라서 중량 평균 분자량 10만 이상의 고분자량을 갖는 중합체를 얻기 어렵기 때문에, 폴리락타이드 수지의 물리적, 기계적 물성을 충분히 확보하기 어렵다. 한편, 락타이드 단량체의 개환 중합 방법은 락트산에서 락타이드 단량체를 먼저 제조하여야 하므로 축중합에 비해 제조공정이 복잡하고 높은 단가가 소요되지만, 유기금속 촉매를 이용한 락타이드 개환중합을 통해서 상대적으로 큰 분자량의 수지를 비교적 용이하게 얻을 수 있고 중합 속도의 조절이 유리해서 상업적으로 적용되고 있다.

이러한 폴리락타이드 수지는 주로 일회용 포장/용기, 코팅, 발포, 필름/시트 및 섬유 용도로 사용되어 왔고, 최근에는 폴리락타이드 수지를 ABS (Acrylonitrile Butadiene Styrene), 폴리카보네이트 또는 폴리프로필렌 등의 기존 수지와 혼합하여 물성을 보강한 후, 휴대폰 외장재 또는 자동차 내장재 등의 반영구적 용도로 사용하려는 노력이 활발해지고 있다. 그러나, 폴리락타이드 수지는 제조시 사용된 촉매나, 공기 중의 수분 등의 인자에 의하여 가수분해되는 등 그 자체의 물성적 약점을 가지고 있다.

특히 폴리락타이드 수지 또는 이를 포함하는 공중합체 등을 필름형태로 가공하여 일회용 포장재료로 사용하는 경우 충격에 약하고

유연성이 떨어져 이러한 물성적 약점이 다양한 시장확대에 큰 걸림돌로 작용하고 있다.

【발명의 내용】

【해결하려는 과제】

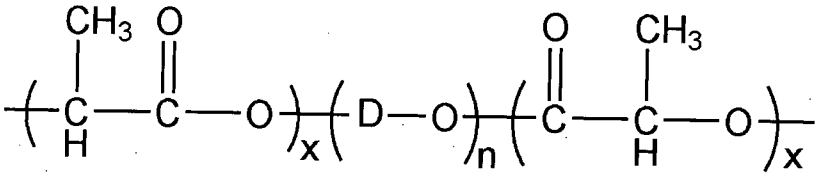
이에 본 발명은 기계적 물성 및 가공성 등의 제반 물성이 우수하면서도, 유연성이 우수하여 포장용 재료 등으로서 유용하게 사용될 수 있는 락타이드 공중합체 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

본 발명은 또한 상기 락타이드 공중합체를 포함하는 수지 조성물을 제공하는 것이다.

【과제의 해결 수단】

본 발명은 폴리에테르 폴리올 반복단위의 소프트세그먼트의 양 말단에, 폴리락타이드 반복단위의 하드세그먼트가 결합된 화학식 1의 블록 공중합 반복단위를 둘 이상 포함하고, 상기 블록 공중합 반복단위들은 분자당 평균 이소시아네이트기의 당량이 2 초과 3 미만인 다가 이소시아네이트 화합물로부터 유도된 우레탄 연결기를 매개로 서로 연결되어 있는 락타이드 공중합체를 제공한다:

[화학식 1]

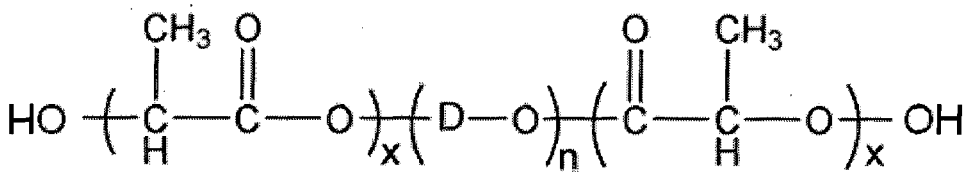


상기 화학식 1에서, D는 탄소수 2 내지 10의 선형 또는 분지형의

알킬렌기이고, x는 각각 독립적으로 30 내지 500 의 정수이고, n은 30 내지 1000 의 정수이다.

본 발명은 또한, 주석 또는 아연 함유 촉매와, 폴리에테르 폴리올 중합체를 포함한 개시제의 존재 하에, 락타이드 단량체를 개환 중합하여 화학식 1a의 블록 공중합체를 형성하는 단계; 및 화학식 1a의 블록 공중합체를 분자당 평균 이소시아네이트기의 당량이 2 초과 3 미만인 다가 이소시아네이트 화합물과 반응시키는 단계를 포함하는 상기 락타이드 공중합체의 제조 방법을 제공한다:

[화학식 1a]



상기 화학식 1a에서, D는 탄소수 2 내지 10의 선형 또는 분지형의 알킬렌기이고, x는 각각 독립적으로 30 내지 500 의 정수이고, n은 30 내지 1000 의 정수이다.

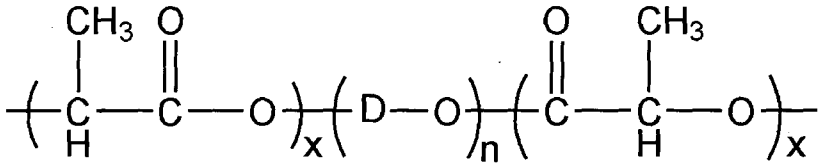
또한, 본 발명은 상기 락타이드 공중합체를 포함하는 수지 조성물을 제공한다.

이하, 발명의 구체적 구현예에 따른 락타이드 공중합체, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 수지 조성물에 대해 보다 상세히 설명하기로 한다.

발명의 일 구현예에 따르면, 폴리에테르 폴리올 반복단위의

소프트세그먼트의 양 말단에, 폴리락타이드 반복단위의 하드세그먼트가 결합된 화학식 1의 블록 공중합 반복단위를 둘 이상 포함하고, 상기 블록 공중합 반복단위들은 분자당 평균 이소시아네이트기의 당량이 2 초과 3 미만인 다가 이소시아네이트 화합물로부터 유도된 우레탄 연결기를 매개로 서로 연결되어 있는 락타이드 공중합체가 제공된다:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, D는 탄소수 2 내지 10의 선형 또는 분지형의 알킬렌기이고, x는 각각 독립적으로 30 내지 500 의 정수이고, n은 30 내지 1000 의 정수이다.

상기 락타이드 공중합체는 폴리알킬렌 글리콜 등에서 유래한 폴리에테르 폴리올 반복단위의 소프트세그먼트 양 말단에, 폴리락타이드 반복단위의 하드세그먼트가 결합된 상기 화학식 1의 블록 공중합 반복단위를 포함한다.

또, 이러한 블록 공중합 반복단위는 상기 공중합체에 둘 이상 복수로 포함되어 있고, 이들 공중합 반복단위들은 우레탄 연결기를 매개로 서로 연결되어 있다. 보다 구체적으로, 상기 우레탄 연결기는 분자당 평균 이소시아네이트기의 당량이 2 초과 3 미만인 다가 이소시아네이트 화합물로 유래한 것으로서, 상기 폴리락타이드 반복단위에서 유래한 말단

히드록시기와, 상기 다가 이소시아네이트 화합물에서 유래한 이소시아네이트기의 반응으로 형성된 우레탄 결합을 하나의 우레탄 연결기당 평균 2개 초과 3개 미만으로 포함할 수 있다.

이때, 분자당 평균 이소시아네이트기의 당량이 2 초과 3 미만이라 함은, 예를 들어, 2 초과 3 미만의 당량을 갖는 다가 이소시아네이트 화합물에 이소시아네이트기의 당량이 2인 디이소시아네이트 화합물과, 이소시아네이트기의 당량이 3 이상인 다가 이소시아네이트 화합물이, 예를 들어, 혼합물 형태 등으로 함께 포함되어, 상기 다가 이소시아네이트 화합물에 전체적으로 포함된 분자당 평균 이소시아네이트기의 함유 개수(즉, 당량)를 산출하였을 때, 2개 초과 3개 미만임을 의미할 수 있다. 이러한 다가 이소시아네이트 화합물로 유래함에 따라, 상기 우레탄 연결기는 하나당 2개의 우레탄 결합을 포함하는 선형 구조의 연결기와, 3개 이상의 우레탄 결합을 포함하는 분지형 구조의 연결기를 함께 포함할 수 있다.

따라서, 상기 일 구현예의 락타이드 공중합체에 포함되는 복수의 블록 공중합 반복단위는 일부가 선형 구조의 우레탄 연결기에 의해 서로 연결될 수 있고, 그 나머지는 분지형 구조의 우레탄 연결기에 의해 서로 연결될 수 있다.

상기 락타이드 공중합체가 갖는 이러한 블록 공중합 반복단위의 구조 및 이들 반복단위들의 연결 구조에 따라, 상기 락타이드 공중합체는 소정의 소프트세그먼트를 포함하게 되어 이전에 알려진 폴리락타이드 수지 또는 락타이드 공중합체에 비해 우수한 유연성을 나타낼 수 있다. 또,

이러한 유연성 향상을 위한 소프트세그먼트가 상술한 연결 구조로 락타이드 공중합체 중에 결합되어 있으므로, 상기 소프트세그먼트가 가공 또는 사용 중에 배출될 우려도 적어진다. 따라서, 상기 락타이드 공중합체는 포장용 재료 등으로 사용되기에 적합한 우수한 유연성을 발현 및 유지할 수 있다.

또한, 이하의 실시예에 의해서도 뒷받침되는 바와 같이, 상기 블록 공중합 단위들이 소정의 우레탄 연결기, 즉, 분자당 평균 이소시아네이트기의 당량이 2 초과 3 미만인 다가 이소시아네이트 화합물로부터 유도된 연결기에 의해 서로 연결된 구조를 가짐에 따라, 일 구현예의 락타이드 공중합체는 동일 중합 조건에서도 보다 큰 분자량을 가질 수 있고, 이에 따른 우수한 기계적 물성을 가질 수 있음이 확인되었다. 또한, 이러한 연결 구조로 인해, 락타이드 공중합체의 분자량 및 이에 따른 물성 제어 또한 보다 용이해 질 수 있다.

그리고, 일 구현예의 락타이드 공중합체에서는, 2개의 우레탄 결합을 포함하는 선형 구조의 우레탄 연결기와, 3개 이상의 우레탄 결합을 포함하는 분지형 구조의 우레탄 연결기가 모두 존재하여, 상기 블록 공중합 반복단위들이 이러한 우레탄 연결기에 의해 연결되어 있는 구조를 취하게 된다. 이러한 연결 구조로 인해, 상기 락타이드 공중합체는 선형의 공중합체 사슬과, 분지형의 공중합체 사슬을 적절한 비율로 동시에 포함할 수 있다. 그 결과, 상기 락타이드 공중합체는 동일 분자량에서도 높은 용융 점도를 나타낼 수 있고, 이로 인해 보다 뛰어난 용융 가공성을 나타낼 수 있다.

만일, 상기 우레탄 연결기가 분자당 평균 이소시아네이트기의 당량이

3 이상의 다가 이소시아네이트 화합물로부터 유도되는 경우, 상기 블록 공중합 반복단위들은 우레탄 연결기에 의해 주로 분지형으로 연결된 구조를 가질 수 있다. 이 경우, 락타이드 공중합체이 분자량이 지나치게 커질 수 있고, 겔이 형성되어 실질적인 가공 등이 어려울 수 있다. 반대로, 상기 우레탄 연결기가 분자당 평균 이소시아네이트기의 당량이 2 이하인 이소시아네이트 화합물로부터 유도되는 경우, 상기 블록 공중합 반복단위들은 우레탄 연결기에 의해 주로 선형으로 연결된 구조를 가질 수 있다. 이 경우, 락타이드 공중합체의 분자량이나 기계적 물성이 충분치 못하게 될 수 있고, 더 나아가 용융 점도가 지나치게 낮아 가공성이 저하될 수 있다.

이와 달리, 2 초과 3 미만의 당량을 갖는 우레탄 연결기를 포함하는 일 구현예의 락타이드 공중합체는 기계적 물성 및 가공성 등의 제반 물성이 우수하면서도, 포장 필름 등 포장용 재료로서 유용하게 사용될 수 있는 우수한 유연성을 나타낼 수 있다.

이하, 상기 락타이드 공중합체 및 이의 제조 방법 등에 대해 보다 구체적으로 설명한다.

상기 일 구현예의 락타이드 공중합체에서, 상기 화학식 1의 블록 공중합 반복단위의 각각은 약 50,000 내지 200,000, 혹은 약 70,000 내지 180,000의 중량 평균 분자량을 가질 수 있으며, 이들 공중합 반복단위들이 복수로 연결된 락타이드 공중합체는 약 100,000 내지 1,000,000, 혹은 약 100,000 내지 500,000의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다. 상기 락타이드

공중합체는 이러한 큰 분자량을 가질 수 있어 우수한 강도 등 기계적 물성의 발현 및 유지가 가능하며 각종 포장용 재료로서 매우 바람직하게 사용될 수 있다.

또한, 상기 락타이드 공중합체는 폴리락타이드 반복단위의 하드세그먼트와 함께, 폴리에테르 폴리올 반복단위의 소프트세그먼트를 포함하는 화학식 1의 블록 공중합 반복단위를 복수로 포함한다. 이러한 블록 공중합 반복단위에서, 폴리에테르 폴리올 반복단위의 소프트세그먼트는 폴리에테르 폴리올 중합체, 예를 들어, 탄소수 2 내지 8의 폴리알킬렌 글리콜로부터 유래한 반복단위로 될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 폴리에테르 폴리올 반복단위는 폴리에틸렌글리콜(PEG) 반복단위, 폴리(1,2-프로필렌글리콜) 반복단위, 폴리(1,3-프로판디올) 반복단위, 폴리테트라메틸렌글리콜 반복단위 및 폴리부틸렌글리콜 반복단위로 이루어진 군에서 선택된 폴리알킬렌 글리콜 반복단위로 이루어진 군에서 선택된 폴리알킬렌 글리콜 반복단위로 될 수 있다.

그리고, 이러한 폴리에테르 폴리올 반복단위는 각각 약 1,000 내지 15,000, 혹은 약 2000 내지 13,000, 혹은 약 3,000 내지 10,000의 수 평균 분자량을 가질 수 있다. 이러한 범위의 큰 분자량을 갖는 폴리에테르 폴리올 반복단위를 소프트세그먼트로 포함함에 따라, 일 구현예의 락타이드 공중합체는 보다 우수한 유연성을 발현 및 유지할 수 있으며, 보다 큰 분자량을 가져 더욱 향상된 기계적 물성을 나타낼 수 있다.

한편, 일 구현예의 공중합체에서, 상기 블록 공중합 반복단위의

각각은 하드세그먼트의 약 50 내지 95 중량%, 혹은 약 60 내지 90 중량%와, 잔량의 소프트세그먼트, 예를 들어, 약 5 내지 50 중량%, 혹은 약 10 내지 40 중량%의 소프트세그먼트를 포함할 수 있다. 만일, 하드세그먼트의 함량이 지나치게 낮아지는 경우 락타이드 공중합체의 강도 등 기계적 물성이 저하될 수 있고, 반대로 하드세그먼트의 함량이 지나치게 높아지거나 소프트세그먼트의 함량이 지나치게 낮아지는 경우 상기 락타이드 공중합체의 유연성이 저하되어 이를 포함한 포장용 재료가 충격에 의해 잘 찢어지거나 그 사용이 어렵게 된다. 부가하여, 상기 소프트세그먼트의 함량이 지나치게 높아지는 경우, 상기 락타이드 공중합체가 분해되어 기계적 물성이 더욱 떨어지는 문제점 또한 발생할 수 있다. 이는 상기 소프트세그먼트가 일종의 개시제로 작용해 락타이드 공중합체, 특히, 폴리락타이드 반복단위의 하드세그먼트의 해중합 또는 분해를 촉진할 수 있기 때문으로 예측된다.

또, 일 구현예의 공중합체는 상술한 화학식 1의 블록 공중합 반복단위를 둘 이상 포함하고, 이러한 블록 공중합 반복단위들이 분자당 평균 이소시아네이트기의 당량이 약 2 초과 3 미만, 혹은 약 2.1 내지 2.9, 혹은 약 2.2 내지 2.8인, 다가 이소시아네이트 화합물로부터 유도된 우레탄 연결기로 연결되어 있다. 보다 구체적으로, 이러한 우레탄 연결기는 상기 폴리락타이드 반복단위에서 유래한 말단 히드록시기와, 상기 다가 이소시아네이트 화합물에서 유래한 이소시아네이트기의 반응으로 형성된 우레탄 결합을 포함할 수 있고, 하나의 우레탄 연결기당 평균 약 2개 초과

3개 미만의 우레탄 결합을 포함하여 이에 의해 블록 공중합 반복단위들이 서로 연결될 수 있다.

이러한 우레탄 연결기를 형성하기 위한 다가 이소시아네이트 화합물은 상술한 약 2 초과 3 미만의 당량 범위를 충족하기 위해, 예를 들어, 이소시아네이트기의 당량이 2인 디이소시아네이트 화합물 및 이소시아네이트기의 당량이 3 이상인 다가 이소시아네이트 화합물을, 예를 들어, 혼합물 형태 등으로 함께 포함할 수 있다.

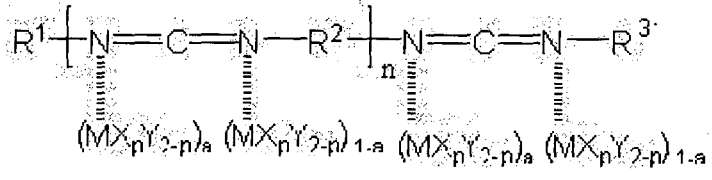
이때, 상기 디이소시아네이트 화합물의 구체적인 예로는, 에틸렌 디이소시아네이트, 1,4-테트라메틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 1,2-도데칸 디이소시아네이트, 시클로헥산-1,3-디이소시아네이트, 시클로헥산-1,4-디이소시아네이트, 2,4-헥사하이드로톨루엔 디이소시아네이트, 2,6-헥사하이드로톨루엔 디이소시아네이트, 헥사하이드로-1,3-페닐렌 디이소시아네이트, 헥사하이드로-1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 퍼하이드로-2,4-디페닐메탄 디이소시아네이트, 퍼하이드로-4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 1,3-페닐렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 1,4-스틸벤 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-디페닐렌 디이소시아네이트, 톨루엔 2,4-디이소시아네이트 (TDI), 톨루엔 2,6-디이소시아네이트, 디페닐메탄-2,4'-디이소시아네이트 (MDI), 디페닐메탄-2,2'-디이소시아네이트, 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트 또는 나프틸렌-1,5-디이소시아네이트 등을 들 수 있고, 상기 이소시아네이트기의 당량이 3 이상인 다가 이소시아네이트 화합물의 예로는, 상기 디이소시아네이트

화합물의 올리고머, 상기 디이소시아네이트 화합물의 폴리머, 상기 디이소시아네이트 화합물의 고리형 다량체, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 이소시아누레이트 (Hexamethylene diisocyanate isocyanurate),트리이소시아네이트 화합물 및 이들의 이성질체로 이루어진 군에서 선택된 화합물 등을 들 수 있다.

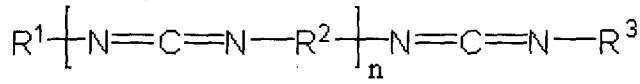
이러한 디이소시아네이트 화합물 및 3 이상의 당량을 갖는 다가 이소시아네이트 화합물을 적절한 비율로 포함시켜, 평균 2 초과 3 미만의 당량 범위를 충족하는 다가 이소시아네이트 화합물을 얻을 수 있으며, 이를 사용해 상술한 블록 공중합 반복단위들을 연결하는 우레탄 연결기를 형성할 수 있다. 그 결과, 이미 상술한 바와 같이, 일 구현예의 락타이드 공중합체가 보다 높은 분자량 및 이에 따른 우수한 기계적 물성과, 적절한 용융 점도 및 향상된 가공성을 나타낼 수 있게 된다.

한편, 이하에 더욱 상세히 설명하겠지만, 상기 락타이드 공중합체는 폴리에테르 폴리올 반복단위를 이루는 중합체의 거대 개시제 (macro-initiator) 존재 하에, 특정한 촉매를 사용해 락타이드 단량체를 개환 중합해 얻어질 수 있다. 이러한 특정한 촉매는 하기 화학식 2의 유기 금속복합체 또는 하기 화학식 3 및 4의 화합물의 혼합물을 포함한 촉매로 될 수 있다:

[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]

MX_pY_{2-p}

상기 화학식 2 내지 4에서, n은 0 내지 15의 정수이고, p는 0 내지 2의 정수이고, M은 Sn 또는 Zn이며, R^1 및 R^3은 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 10의 알킬, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 10의 아릴이고, R^2는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 10의 알킬렌, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬렌, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 10의 아릴렌이며, X 와 Y는 각각 독립적으로 알콕시 또는 카르복실기이다.

이러한 촉매에 의해 락타이드 단량체가 개환 중합되어 하드세그먼트가 형성되고, 이러한 하드세그먼트가 상기 거대 개시제에서 유래한 소프트세그먼트와 공중합되는 과정을 통해 블록 공중합 반복단위들이 얻어질 수 있고, 이러한 블록 공중합 반복단위들이 서로 연결되어 일 구현예의 공중합체가 제조될 수 있다.

그런데, 이러한 특정한 촉매는 이전에 알려진 것보다 매우 우수한 중합 활성을 갖는 것으로서, 작은 양으로도 큰 분자량의 폴리락타이드 반복단위의 제조를 가능케 한다. 따라서, 상기 락타이드 공중합체는 하드세그먼트 및 소프트세그먼트의 큰 분자량과, 화학식 1의 블록 공중합 반복단위들이 연결된 구조로 인해 상술한 큰 중량 평균 분자량을 가질 수

있다. 그러므로, 상기 락타이드 공중합체는 우수한 기계적 물성을 나타낼 수 있다.

더구나, 상기 촉매의 우수한 활성 등에 기인하여, 락타이드 공중합체가 보다 작은 양의 촉매로도 제조될 수 있고, 상기 락타이드 공중합체가 갖는 잔류 금속량, 즉, 상기 촉매에서 유래한 주석 또는 아연의 잔류 금속량 또한 약 20ppm 이하, 혹은 약 4 내지 20ppm으로 낮아질 수 있다. 그 결과, 잔류 촉매(금속) 등이 해중합 또는 분해를 일으켜 락타이드 공중합체의 기계적 물성이 저하될 우려도 크게 줄어들고 상기 잔류 금속이 오염문제를 일으키거나 독성을 유발할 우려도 실질적으로 없다.

또한, 상기 화학식 2의 복합체 촉매가 사용될 경우, 이러한 촉매에서 유래한 잔류 카르보디이미드계 성분, 즉, MX_pY_{2-p}을 제외한 나머지 성분의 잔류 함량이 전체 공중합체에 대해 약 0.2 중량% 미만, 혹은 약 0.15 중량% 미만으로 될 수 있고, 화학식 3 및 4의 혼합물 촉매를 사용하는 경우에도, 화학식 3의 잔류 카르보디이미드계 성분의 함량이 약 0.2 중량% 이하, 혹은 약 0.15 중량% 이하로 될 수 있다.

그리고, 상기 락타이드 공중합체는 이의 중량을 기준으로, 약 1.0 중량% 이하, 예를 들어, 약 0.8 중량% 이하의 잔류 락타이드 단량체를 포함할 수 있다.

이와 같이, 잔류 촉매(금속 등)의 함량이나, 잔류 락타이드 단량체의 함량이 낮으면서도, 큰 분자량 및 우수한 기계적 물성을 가짐에 따라, 상기 락타이드 공중합체는 가공 또는 사용 중의 분해나 해중합이 억제되고

뛰어난 강도 등 기계적 물성의 발현 및 유지가 가능해진다. 또, 상기 잔류 촉매 또는 단량체에 따른 오염 또는 독성의 문제 또한 최소화된다. 그 결과, 상기 락타이드 공중합체는 각종 포장용 재료로서 매우 바람직하게 사용될 수 있다.

그리고, 상기 락타이드 공중합체는 상기 촉매에서 유래한 주석 또는 아연의 잔류 금속을 그 촉매의 형태, 즉, 상기 화학식 2의 유기 금속복합체 또는 상기 화학식 3 및 4의 화합물의 혼합물을 포함한 잔류 촉매의 형태로서 포함할 수 있고, 이때, 상기 화학식 2에 결합된 MX_pY_{2-p} 또는 화학식 4의 MX_pY_{2-p}는 tin(II) 2-ethylhexanoate($Sn(Oct)_2$)로 될 수 있다.

상술한 락타이드 공중합체는, 폴리락타이드 반복단위-폴리에테르 폴리올 반복단위-폴리락타이드 반복단위로 이루어진 하드세그먼트-소프트세그먼트-하드세그먼트를 포함하는 블록 공중합 반복단위 구조를 둘 이상 포함함에 따라, 바이오매스 기반 수지 특유의 생분해성을 나타낼 수 있다. 또한, 특정한 우레탄 연결기를 매개로 상기 블록 공중합 반복단위들이 연결된 구조를 포함하기 때문에, 수지의 분자량 조절이 용이하다. 따라서, 상기 락타이드 공중합체는 보다 향상된 기계적 물성을 나타낼 수 있으며, 이는 높은 분자량에 기인하여 더욱 향상될 수 있다. 더구나, 상기 락타이드 공중합체는 특정한 우레탄 연결기를 매개로 하는 연결 구조를 가짐에 따라, 적절한 용융 점도 및 우수한 가공성을 동시에 충족할 수 있다.

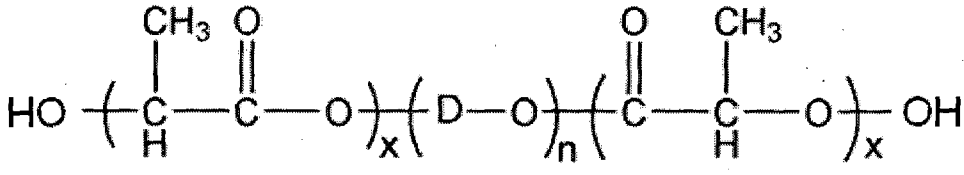
부가하여, 상기 락타이드 공중합체는 폴리에테르 폴리올 반복단위의 소프트세그먼트를 포함하여 유연성(예를 들어, 높은 신율)이 현저히

향상되고 투명성도 우수한 특성을 나타낼 수 있다.

그러므로, 상술한 락타이드 공중합체는 식품 포장재(필름 등)를 포함한 다양한 분야의 포장용 재료로서 매우 바람직하게 사용될 수 있다.

한편, 발명의 다른 구현예에 따르면, 상술한 락타이드 공중합체의 제조 방법이 제공된다. 이러한 제조 방법은 주석 또는 아연 함유 촉매와, 폴리에테르 폴리올 중합체를 포함한 개시제의 존재 하에, 락타이드 단량체를 개환 중합하여 화학식 1a의 블록 공중합체를 형성하는 단계; 및 화학식 1a의 블록 공중합체를 분자당 평균 이소시아네이트기의 당량이 2 초과 3 미만인 다가 이소시아네이트 화합물과 반응시키는 단계를 포함할 수 있다:

[화학식 1a]



상기 화학식 1a에서, D는 탄소수 2 내지 10의 선형 또는 분지형의 알킬렌기이고, x는 각각 독립적으로 30 내지 500 의 정수이고, n은 30 내지 1000 의 정수이다.

이러한 제조 방법에 따르면, 첫 번째 단계에서 폴리락타이드 반복단위의 하드세그먼트를 형성하면서, 이를 폴리에테르 폴리올 중합체의 개시제에서 유래한 소프트세그먼트와 결합시켜 상기 화학식 1a의 블록 공중합체를 제조하고, 두 번째 단계에서 이를 다시 소정의 다가 이소시아네이트 화합물과 결합시켜 상술한 락타이드 공중합체를 제조할 수

있다.

이때, 상기 폴리에테르 폴리올 중합체는 하드세그먼트인 폴리락타이드 반복단위의 형성시 일종의 거대 개시제 (macro-initiator)로 작용한다. 즉, 이러한 거대 개시제가 유기금속 촉매와 함께 락타이드 단량체에 결합하여 개환하면서 반응을 개시하고, 그 사슬이 계속적으로 연장되어 상기 하드세그먼트 및 이를 포함하는 블록 공중합체가 형성될 수 있다. 즉, 상기 폴리에테르 폴리올 중합체의 양 말단의 히드록시기가 개환 중합을 개시하고 사슬을 연장시키는 작용을 하므로, 이로부터 형성된 블록 공중합체는 상기 폴리에테르 폴리올 중합체, 즉, 소프트세그먼트의 양 말단에 하드세그먼트의 결합된 구조를 취할 수 있다.

따라서, 이렇게 형성된 블록 공중합체를 다가 이소시아네이트 화합물과 반응시킴에 따라, 일 구현예에 따른 락타이드 공중합체가 제조될 수 있는 것이다.

이러한 제조 방법에서, 상기 주석 또는 아연 함유 촉매는 상술한 화학식 2의 유기 금속복합체 또는 화학식 3 및 4의 화합물의 혼합물을 포함한 촉매로 될 수 있다. 이러한 특정 촉매를 사용함에 따라, 다른 구현예로 제조된 락타이드 공중합체는 낮은 잔류 금속량 및 높은 분자량 범위를 충족할 수 있고, 일 구현예에 따른 우수한 제반 물성을 충족할 수 있다. 그 결과, 상기 락타이드 공중합체는 이전에 알려진 것보다 큰 분자량 및 이에 따른 우수한 기계적 물성을 가지면서, 낮은 잔류 금속량 등으로 인해 사용 중의 분해 등이 억제되어 보다 향상된 내가수분해성 및 내열성을

나타낼 수 있다. 이는 상기 촉매가 이전에 사용되던 촉매에 비해 우수한 중합 활성을 나타내기 때문에, 작은 사용량으로도 높은 분자량을 갖는 하드세그먼트 및 락타이드 공중합체의 제조를 가능케 하기 때문이다.

즉, 촉매의 우수한 활성으로 인해, 적은 양의 촉매 하에서도 락타이드 공중합체가 보다 큰 분자량으로 제공될 수 있고, 또한, 그 중합 중 또는 중합 후에 해중합 또는 분해가 억제된 상태에서 얻어질 수 있다. 따라서, 중합 후에 상기 락타이드 공중합체 내에 잔류하는 단량체 및 촉매의 양이 최소화될 수 있으므로, 더욱 우수한 기계적 물성을 나타낼 수 있으며, 고온 고습조건하에서 우수한 내가수분해성을 나타낼 수 있다.

그리고, 상기 락타이드 공중합체는 이전에 알려진 것보다 낮은 산도를 나타낸다. 이에 따라, 락타이드 공중합체 또는 이로부터 얻어진 제품의 사용 중에, 분해되거나 그 분자량이 감소하는 것을 억제할 수 있어서, 보다 향상된 내가수분해성 또는 내열성을 나타낼 수 있다. 더 나아가, 락타이드 공중합체의 기계적, 물리적 물성(유연성 등)을 더욱 우수하게 유지할 수 있다.

이에 대한 비제한적인 원리 및 원인을 설명하면 다음과 같다.

락타이드 (공)중합체의 제조 과정 중에는, 예를 들어, 개환 중합을 위한 주석 또는 아연 함유 촉매가 사용되는데, 이러한 촉매의 일부는 최종 제조된 (공)중합체 내에 불가피하게 잔류하게 된다. 그런데, 이러한 잔류 촉매는 (공)중합체의 말단에 결합할 수 있으며, 이러한 결합체가 카르복실산 등과 트랜스에스테르화 반응 등을 일으켜 상기 (공)중합체의 분해나 분자량

감소를 초래할 수 있다. 또한, 잔류 락타이드 단량체는 고온 고습 조건하에서 쉽게 가수분해되어 카르복실산을 발생시키고 이는 (공)중합체 의 가수분해를 촉진시켜 분자량 감소를 일으킬 수 있다.

그런데, 이미 상술한 바와 같이, 상술한 방법으로 제조된 락타이드 공중합체는 촉매에서 유래한 잔류 금속 함량이 낮을 뿐 아니라, 잔류 락타이드 함량체 함량이 낮으면서도, 높은 분자량을 갖도록 얻어질 수 있다. 이 때문에, 상기 잔류 금속 또는 잔류 락타이드 단량체가 일으키는 분해 또는 분자량 감소가 최소화될 수 있고, 높은 분자량에 기인한 우수한 기계적 물성이 발현 및 유지될 수 있다.

한편, 상술한 락타이드 공중합체의 제조 방법에서, 상기 락타이드 단량체로는 L-유산 또는 D-유산으로부터 얻어진 환상 단량체인 L-락타이드 또는 D-락타이드를 사용할 수 있다. 보다 바람직하게, 락타이드 공중합체의 용융온도와 내열성을 고려하여 상기 락타이드 단량체로는 광학순도 98% 이상의 L-락타이드 또는 D-락타이드 원료를 사용하는 것이 좋다.

그리고, 상기 개환 중합은 약 120 내지 200℃, 혹은 약 120 내지 190℃의 온도에서 약 0.5 내지 8 시간, 혹은 약 1 내지 7 시간 동안 진행될 수 있다.

또한, 상기 개환 중합은 화학식 2의 복합체 또는 상기 화학식 3 및 4의 혼합물이 촉매로 사용될 수 있는데, 이러한 촉매는 락타이드 단량체 대비 약 1:10,000~1:200,000 (mole/mole ratio)의 비율로 사용될 수 있다. 만일, 이러한 촉매의 첨가 비율이 지나치게 작아지면 중합 활성이 충분치

못하여 바람직하지 않으며, 반대로 촉매의 첨가 비율이 지나치게 커지는 경우 제조된 락타이드 공중합체의 잔류 촉매량이 커져 공중합체의 분해 또는 분자량 감소 등을 초래할 수 있다.

그리고, 개환 중합 반응은 실질적으로 용매를 사용하지 않는 벌크 중합으로 진행함이 바람직하다. 이때, 실질적으로 용매를 사용하지 않는다 함은 촉매를 용해시키기 위한 소량의 용매, 예를 들어, 사용 락타이드 단량체 1kg 당 최대 약 1 ml 미만의 용매를 사용하는 경우까지 포함할 수 있다.

상기 개환 중합을 벌크 중합으로 진행함에 따라, 중합 후 용매 제거 등을 위한 공정의 생략이 가능해지며, 이러한 용매 제거 공정에서의 공중합체의 분해 또는 손실 등도 억제할 수 있다. 또한, 상기 벌크 중합에 의해 상기 락타이드 공중합체를 높은 전환율 및 수율로 얻을 수 있다.

그리고, 상기 개환 중합 이후에 상기 블록 공중합체를 다가 이소시아네이트 화합물과 반응시키는 단계에서, 상기 다가 이소시아네이트 화합물로는, 분자당 평균 이소시아네이트기의 당량이 약 2 초과 3 미만인 화합물을 사용할 수 있는데, 이에 대해서는 이미 상술한 바와 같으므로, 이에 대한 더 이상의 설명은 생략하기로 한다.

또, 상기 다가 이소시아네이트 화합물은 상기 화학식 1a의 블록 공중합체의 100 중량부에 대해 약 0.05 내지 5 중량부, 혹은 약 0.1 내지 4 중량부, 혹은 약 0.2내지 2 중량부의 양으로 사용될 수 있다. 상기 다가 이소시아네이트 화합물의 사용량이 지나치게 작아지면, 락타이드 공중합체의

분자량, 점도 또는 기계적 물성이 충분치 않게 될 수 있고, 반대로 그 사용량이 지나치게 많아지면 락타이드 공중합체의 분자량이 너무 높아 겔이 형성될 수 있다.

그리고, 상기 다가 이소시아네이트 화합물과의 반응은 약 100 내지 190℃의 온도에서 약 0.001 내지 1 시간 동안 진행될 수 있다. 하지만, 우레탄 결합을 형성하는 통상적인 반응 조건이면 그 범위가 특별히 한정되지는 않는다.

또한, 상기 다가 이소시아네이트 화합물과의 반응은 주석계 촉매 존재 하에 진행 가능하다. 이러한 주석계 촉매의 대표적인 예로는, Stannous Octoate, Dibutyltin Dilaurate, Dioctyltin Dilaurate 등을 들 수 있다.

상술한 제조 방법에 따르면, 소정의 구조적 특성, 높은 분자량 및 적절한 용융 점도 등을 가짐에 따라 우수한 기계적 물성, 유연성 및 가공성 등을 나타내는 락타이드 공중합체, 예를 들어, 발명의 일 구현예에 따른 락타이드 공중합체를 높은 전환율로 제조할 수 있게 된다.

한편, 발명의 또 다른 구현예에 따라 상술한 락타이드 공중합체를 포함하는 수지 조성물이 제공된다.

이러한 수지 조성물은 우수한 기계적 물성, 유연성, 내가수분해성 및 내열성 등을 나타내는 락타이드 공중합체를 포함함에 따라, 우수한 물리적, 기계적 물성을 나타내어 식품포장 필름, 시트, 바닥재, 전자제품 패키징 혹은 자동차 내장재 등의 반영구적 용도로 바람직하게 사용될 수 있다.

또한, 상기 수지 조성물은 이전부터 여러 가지 수지 조성물에

포함되던 다양한 첨가제를 더 포함할 수도 있다.

그리고, 상기 수지 조성물은 최종 제품 성형 전의 액상 또는 고상 수지 조성물로 되거나, 최종 제품 상태의 플라스틱 또는 직물 등으로 될 수도 있는데, 상기 최종 플라스틱 또는 직물 제품 등은 각 제품 형태에 따른 통상적인 방법에 의해 제조될 수 있다.

특히, 상술한 수지 조성물은 필름 성형시, 기존에 비해 투명성도 우수하고 특히 잔류 금속함량이 낮아 독성이 낮고 유연성이 대폭적으로 개선되어 식품용 포장 필름에 유용하게 사용될 수 있다. 따라서, 이러한 포장용 필름은 다양한 분야의 포장용 재료로서 바람직하게 적용될 수 있다. 예를 들어, 생활소비재 또는 식료품 일반 포장지/봉투, 냉장/냉동 식품 포장, Shrinkable over-wrapping film, Bundle 묶음용 필름, 생리대 또는 유아용품 등 위생용품 필름, Lamination 필름, Shrinkable Label 포장 및 스낵 포장용 Mat 필름뿐만 아니라, 농업용 멀칭 필름, 자동차 도막 보호 시트, 쓰레기 봉투 또는 퇴비 주머니 등의 산업자재 포장용 재료로도 널리 사용될 수 있다.

【발명의 효과】

본 발명의 락타이드 공중합체는 우수한 기계적 물성의 발현 및 유지가 가능하면서도, 뛰어난 유연성, 내열성 및 가공성 등을 나타내고, 잔류 촉매 및 단량체에 의한 오염 또는 독성의 염려도 거의 없다. 따라서, 상기 락타이드 공중합체는 식품 포장재 등 각종 포장용 재료로서 매우 바람직하게 적용될 수 있다.

특히, 상기 락타이드 공중합체를 포함하는 필름은 식품 포장 제품에

바람직하게 적용할 수 있으며, 또한 생활용품 필름 및 시트와 같은 일회용품뿐만 아니라, 전자제품 패키징 혹은 자동차 내장재 등과 같은 반영구적인 사용을 필요로 하는 다양한 분야의 소재에 사용할 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 실시예 1의 락타이드 공중합체에 대한 ^{1}H NMR spectrum 이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

이하, 발명의 구체적인 실시예를 통해, 발명의 작용 및 효과를 보다 상술하기로 한다. 다만, 이러한 실시예는 발명의 예시로 제시된 것에 불과하며, 이에 의해 발명의 권리범위가 정해지는 것은 아니다.

[실험방법]

하기의 실시예 및 비교예에서, 공기나 물에 민감한 화합물을 다루는 모든 작업은 표준 쉴렝크 기술(standard Schlenk technique) 또는 드라이 박스 기술을 사용하여 실시하였다.

또한 후술하는 실시예에서 각 물성의 정의 및 측정 방법은 이하에 정리된 바와 같다.

(1) 폴리락타이드 및 폴리에테르 폴리올 반복단위의 함량 (wt%): 600Mhz 핵자기공명(NMR) 스펙트로미터를 사용하여, ^{1}H NMR를 통해 각 제조된 락타이드 공중합체에 포함된 블록 공중합 반복단위 중의 각 반복단위의 함량을 정량하였다.

(2) Tg 및 Tm(℃): 시차주사열량계 (제조원: TA Instruments)를 사용하여, 시료를 용융 급냉시킨 후에 10℃/분으로 승온시켜 측정하였다. 흡열 곡선 부근의 베이스 라인과 각 접선의 중앙값(mid value)을 Tg로 하였고, 결정의 용융 흡열 Peak의 최대치(Max value) 온도를 Tm으로 하였다.

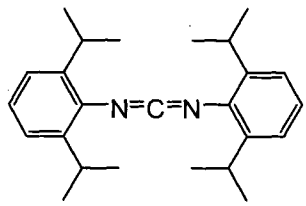
(3) 분자량 및 분자량 분포: 중합체의 분자량과 분자량 분포는 GPC(gel permeation chromatography)를 사용하여 측정하였으며, 이때 폴리스티렌(polystyrene) 샘플을 표준으로 하였다.

(4) 잔류 락타이드 함량 (wt%): 600Mhz 핵자기공명(NMR) 스펙트로미터를 사용하여, ^{1}H NMR를 통해 락타이드 공중합체 내에 포함되는 잔류 락타이드를 락타이드 공중합체를 기준으로 함량을 정량하였다.

[합성예 1]

$Sn(Oct)_2$(알드리치사) (0.2g, 0.49 mmol)과 하기 화학식 5의 화합물(TCI사) (0.36g, 1.0 mmol)를 100mL 플라스크에 각각 투입하고, 톨루엔 30 mL를 넣어 100℃ 에서 1시간 동안 교반하였다. 이후 진공 하에서 용매를 제거하고 헵탄 용매에 의해 세척하고 말려 유기 금속복합체 A 0.36g을 얻었다.

[화학식 5]

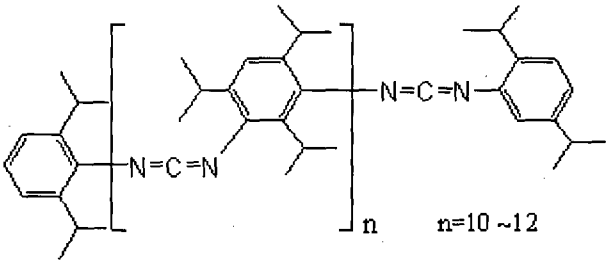


[합성예 2]

$Sn(Oct)_2$(알드리치사) (0.2g, 0.49 mmol)과 하기 화학식 6의 화합물(라인케미사) 0.36g를 100mL 플라스크에 각각 투입하고 합성예 1과 동일한 방법으로 유기 금속복합체 B 0.4 g을 얻었다.

유기금속 복합체 B에 대한 ^{13}C NMR 스펙트럼을 참조하면, $Sn(Oct)_2$ 촉매와 화학식 6의 화합물의 반응에서 세가지 카보닐 피크가 δ 188, 183, 182ppm 에서 나타나는데, δ 183 의 경우 매우 샤프하게 나타나는 것으로 화학식 6의 화합물에 결합된 Oct-H acid 화합물에 대한 피크이며, δ 188 ppm 에서 나타난 넓은 피크는 free $Sn(Oct)_2$ 와 일치하며, δ 182 ppm 에서 나타난 넓은 피크는 화학식 6의 화합물이 배위된 유기 금속복합체에 대한 것이다.

[화학식 6]



[실시예 1]

질소 도입관, 교반기, 촉매 투입구 및 진공 시스템을 구비한 150L 반응기에, L-락타이드 단량체(100 kg, 693.82 mol)와 합성예 1의 유기 금속복합체 A (102.81 g)를 투입한 후, 폴리프로필렌글리콜(수평균 분자량 6000 g/mol, 17.65kg)을 투입하고, 180℃ 의 온도에서 3 시간 동안 개환 중합

반응시켜 화학식 1a의 블록 공중합체를 제조하였다. 반응기내에서 일부 중합수지를 샘플링하여 GPC(Gel Permeation Chromatography)를 사용하여 중량 평균 분자량을 측정하였는데 95,000 의 중량 평균 분자량을 나타내었다.

이후, 중합반응기 내에서 분자당 평균 이소시아네이트기의 당량이 약 2.7인 다가 이소시아네이트 화합물(이소시아네이트기의 당량이 2.0인 MDI와 이소시아네이트기의 당량이 3.0인 Hexamethylene diisocyanate isocyanurate의 혼합물)을 0.59kg 투입하여, 이를 상기 화학식 1a의 블록 공중합체와 180℃ 의 온도에서 30 분 동안 부가 중합반응시켜 우레탄 연결기를 형성하였다.

반응이 완료된 후 통상적인 휘발공정을 통해 잔류 락타이드를 제거하면, 화학식 1의 블록 공중합 반복단위를 둘 이상 포함하는 락타이드 공중합체가 제조되며, 이렇게 제조된 락타이드 공중합체에 대하여 잔류 락타이드, 중량 평균 분자량, 유리전이온도 및 용융온도를 측정하였고, 그 결과는 표 1에 나타내었다. 또한, 실시예 1의 락타이드 공중합체의 ^{1}H NMR spectrum은 도 1에 도시된 바와 같다.

[실시예 2]

폴리프로필렌글리콜 (수평균 분자량 6,000g/mol, 25kg) 을 투입하고, 분자당 평균 이소시아네이트기의 당량이 약 2.7인 다가 이소시아네이트 화합물(이소시아네이트기의 당량이 2.0인 MDI와 이소시아네이트기의 당량이

3.0인 Hexamethylene diisocyanate isocyanurate의 혼합물)을 1.25kg 투입하여, 이를 상기 화학식 1a의 블록 공중합체와 반응시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시예 2의 락타이드 공중합체를 제조하고, 이의 잔류 락타이드, 중량 평균 분자량, 유리전이온도 및 용융온도를 측정하여 표 1에 나타내었다.

[실시예 3]

폴리프로필렌글리콜 (수평균 분자량 6,000g/mol, 33.33kg) 을 투입하고, 분자당 평균 이소시아네이트기의 당량이 약 2.7인 다가 이소시아네이트 화합물(이소시아네이트기의 당량이 2.0인 MDI와 이소시아네이트기의 당량이 3.0인 Hexamethylene diisocyanate isocyanurate의 혼합물)을 1.66kg 투입하여, 이를 상기 화학식 1a의 블록 공중합체와 반응시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시예 3의 락타이드 공중합체를 제조하고, 이의 잔류 락타이드, 중량 평균 분자량, 유리전이온도 및 용융온도를 측정하여 표 1에 나타내었다.

[실시예 4]

폴리프로필렌글리콜 대신 폴리에틸렌글리콜 (수평균 분자량 6,000g/mol, 11.11kg)을 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시예 4의 락타이드 공중합체를 제조하고, 이의 잔류 락타이드, 중량 평균 분자량, 유리전이온도 및 용융온도를 측정하여 표 1에 나타내었다.

[실시예 5]

폴리프로필렌글리콜 대신 폴리에틸렌글리콜 (수평균 분자량 6,000g/mol, 25kg)을 투입한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 실시예 5의 락타이드 공중합체를 제조하고, 이의 잔류 락타이드, 중량 평균 분자량, 유리전이온도 및 용융온도를 측정하여 표 1에 나타내었다.

[실시예 6]

다가 이소시아네이트 화합물로서, 분자당 평균 이소시아네이트기의 당량이 약 2.5인 다가 이소시아네이트 화합물(이소시아네이트기의 당량이 2.0인 MDI와 이소시아네이트기의 당량이 3.0인 Hexamethylene diisocyanate isocyanurate의 혼합물)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시예 6의 락타이드 공중합체를 제조하고, 이의 잔류 락타이드, 중량 평균 분자량, 유리전이온도 및 용융온도를 측정하여 표 1에 나타내었다.

[실시예 7]

다가 이소시아네이트 화합물로서, 분자당 평균 이소시아네이트기의 당량이 약 2.5인 다가 이소시아네이트 화합물(이소시아네이트기의 당량이 2.0인 MDI와 이소시아네이트기의 당량이 3.0인 Hexamethylene diisocyanate isocyanurate의 혼합물)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 실시예 7의 락타이드 공중합체를 제조하고, 이의 잔류 락타이드,

중량 평균 분자량, 유리전이온도 및 용융온도를 측정하여 표 1에 나타내었다.

[실시예 8]

다가 이소시아네이트 화합물로서, 분자당 평균 이소시아네이트기의 당량이 약 2.5인 다가 이소시아네이트 화합물(이소시아네이트기의 당량이 2.0인 MDI와 이소시아네이트기의 당량이 3.0인 Hexamethylene diisocyanate isocyanurate의 혼합물)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 실시예 8의 락타이드 공중합체를 제조하고, 이의 잔류 락타이드, 중량 평균 분자량, 유리전이온도 및 용융온도를 측정하여 표 1에 나타내었다.

[실시예 9]

다가 이소시아네이트 화합물로서, 분자당 평균 이소시아네이트기의 당량이 약 2.5인 다가 이소시아네이트 화합물 (이소시아네이트기의 당량이 2.0인 MDI와 이소시아네이트기의 당량이 3.0인 hexamethylene diisocyanate isocyanurate의 혼합물)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 실시예 9의 락타이드 공중합체를 제조하고, 이의 잔류 락타이드, 중량 평균 분자량, 유리전이온도 및 용융온도를 측정하여 표 1에 나타내었다.

[실시예 10]

다가 이소시아네이트 화합물로서, 분자당 평균 이소시아네이트기의 당량이 약 2.5인 다가 이소시아네이트 화합물 (이소시아네이트기의 당량이

2.0인 MDI와 이소시아네이트기의 당량이 3.0인 hexamethylene diisocyanate isocyanurate의 혼합물)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 실시예 10의 락타이드 공중합체를 제조하고, 이의 잔류 락타이드, 중량 평균 분자량, 유리전이온도 및 용융온도를 측정하여 표 1에 나타내었다.

[비교예 1]

다가 이소시아네이트 화합물로서, 분자당 평균 이소시아네이트기의 당량이 2인 디이소시아네이트 화합물(디페닐메탄-2,4'-디이소시아네이트 (MDI))을 사용하고, 이를 0.3kg 투입하여, 이를 상기 화학식 1a의 블록 공중합체와 반응시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 비교예 1의 락타이드 공중합체를 제조하고, 이의 잔류 락타이드, 중량 평균 분자량, 유리전이온도 및 용융온도를 측정하여 표 2에 나타내었다.

[비교예 2]

분자당 평균 이소시아네이트기의 당량이 2인 디이소시아네이트 화합물(디페닐메탄-2,4'-디이소시아네이트 (MDI))을 0.59kg 투입하여, 이를 상기 화학식 1a의 블록 공중합체와 반응시킨 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 비교예 2의 락타이드 공중합체를 제조하고, 이의 잔류 락타이드, 중량 평균 분자량, 유리전이온도 및 용융온도를 측정하여 표 2에 나타내었다.

[비교예 3]

분자당 평균 이소시아네이트기의 당량이 2인 디이소시아네이트 화합물(1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI))을 1.25kg 투입하여, 이를 상기 화학식 1a의 블록 공중합체와 반응시킨 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 비교예 3의 락타이드 공중합체를 제조하고, 이의 잔류 락타이드, 중량 평균 분자량, 유리전이온도 및 용융온도를 측정하여 표 2에 나타내었다.

[비교예 4]

다가 이소시아네이트 화합물로서, 분자당 평균 이소시아네이트기의 당량이 3인 다가 이소시아네이트 화합물(hexamethylene diisocyanate isocyanurate)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법을 비교예 4의 락타이드 공중합체를 제조하고, 이의 잔류 락타이드, 중량 평균 분자량, 유리전이온도 및 용융온도를 측정하여 표 2에 나타내었다.

[비교예 5]

폴리에틸렌글리콜을 투입하지 않은 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 비교예 5의 락타이드 공중합체를 제조하고, 이의 잔류 락타이드, 중량 평균 분자량, 유리전이온도 및 용융온도를 측정하여 표 2에 나타내었다.

[표 1]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10
Mw (g/mol)	244,000	235,000	231,000	245,000	229,000	236,000	232,000	224,000	243,000	222,000
Mn (g/mol)	95,000	87,000	84,000	107,000	88,000	95,000	88,000	81,000	107,000	87,000
PDI* (Mw/Mn)	2.57	2.70	2.75	2.29	2.60	2.48	2.64	2.77	2.27	2.55
Tg (℃)	48	51	47	47	49	48	48	50	49	46
Tm (℃)	169	171	171	168	167	168	172	171	171	169
폴리락타이드 반복단위 함량(wt%)	85	80	75	90	80	85	80	75	90	80
폴리에테르폴리올 반복단위 함량 (wt%)	15	20	25	10	20	15	20	25	10	20
잔류락타이드 (wt%)	0.5	0.6	0.5	0.5	0.4	0.5	0.6	0.7	0.5	0.6
* PDI : 다분산도 지수(polydispersity index, PDI)를 나타냄.										

[표 2]

	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5
Mw (g/mol)	171,000	145,000	212,000	측정불가	434,000

Mn (g/mol)	90,000	85,000	101,000	측정불가	275,000
PDI* (Mw/Mn)	1.90	1.71	2.10	측정불가	1.58
Tg (℃)	50	51	51	50	55
Tm (℃)	169	169	170	172	173
폴리락타이드 반복단위 함량(wt%)	90	90	90	90	100
폴리에테르 폴리올 반복단위 함량 (wt%)	10	10	10	10	0
잔류락타이드 (wt%)	0.8	0.8	0.5	측정불가	0.2

상기 표 1을 참고하면, 실시예 1 내지 10의 락타이드 공중합체는 비교예 1 내지 3에 비해 보다 높은 분자량을 갖는 것으로 확인되며, 특히, 실시예 및 비교예 를 대비하면, 분자당 평균 이소시아네이트기의 당량이 2 초과 3 미만인 다가 이소시아네이트 화합물을 사용한 실시예에서, 동일 중합 조건에서도, 디이소시아네이트 화합물을 사용한 비교예에 비해 보다 높은 분자량을 갖는 락타이드 공중합체가 얻어짐이 확인되었다. 이러한 실시예의 락타이드 공중합체는 비교예에 비해 높은 분자량에 따른 우수한 기계적

물성을 가질 것으로 예측된다.

또한, 비교예 4에서 3 이상의 분자당 평균 이소시아네이트 당량을 갖는 화합물을 사용하는 경우 겔 발생이 심해져 용매에 녹지 않아 분자량 측정이 불가능 할 뿐만 아니라 반응 이후 후처리가 불가능함을 확인하였다.

[실험예 1] 기계적 물성 측정

실시예 1 내지 10, 비교예 1 내지 5 및 상업적으로 판매하고 있는 NatureWorks 4032D의 폴리락타이드 수지에 대해 HAAKE Minijet II 의 사출몰더 (Injection molder)를 적용해 인장강도를 측정할 수 있는 시편을 제조하였다. 200 ℃ 에서 시편을 제조하고 각각의 시편에 대해 기계적 물성을 측정하였다. 이러한 평가 결과를 하기 표 3 및 4에 정리해 표시하였다.

시편에 대한 기계적 물성은 다음의 방법으로 측정 및 평가하였다.

(1) 인장강도(kgf/cm^2): ASTM D 882 에 의거하여 인스트롱(Instron) 사의 만능시험기 (UTM) 을 이용하여, 제조한 시편에 대해 인장강도를 측정하였다. 합계 5회 시험의 평균치를 결과치로 표시하였다.

(2) 신율 (elongation) (%): 상기 (1)의 인장강도와 같은 조건에서 시편이 절단될 때까지의 신율을 측정하여 합계 5회 시험의 평균치를 결과치로 표시하였다.

(3) 모듈러스 (GPa): 만능시험기 (UTM)을 이용하여 시편의 인장강도 측정 시 보여지는 stress-strain curve 상에서 초기 0 내지 1% strain 구간의

기울기를 계산하였다. 합계 5회 시험의 평균치를 결과치로 표시하였다.

[표 3]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10
인장강도 (kgf/cm^2)	458	390	424	446	376	418	413	348	395	425
신율(%)	44	49	51	48	55	45	60	50	52	40
E-모듈러스(GPa)	1.75	1.66	1.79	1.63	1.73	1.72	1.77	1.65	1.68	1.71

[표 4]

	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	4032D
인장강도 (kgf/cm^2)	467	457	454	480	545	702
신율(%)	18	31	12	15	13	8
E-모듈러스(GPa)	1.8	1.83	1.8	2	2.3	2.43

상기 표 3 및 4를 참조하면, 실시예에 의해 제조된 락타이드 공중합체는 비교예에 준하거나 이보다 우수한 인장강도를 보이면서, 신율이 높고 모듈러스가 낮아 비교예에 비해 향상된 유연성을 나타내는 것으로

확인되었다. 이에 비해, 비교예 1 내지 5의 공중합체 및 4032D는 실시예에 비해 매우 낮은 신율과 높은 E-모듈러스 값을 보임으로써 열악한 유연성을 나타내는 것으로 확인되었다.

이로부터 상기 실시예의 락타이드 공중합체는 포장용 재료로서 사용에 적합한 뛰어난 유연성을 가짐이 확인되었다.

[실험예 2] 용융지수(MI; g/min) 측정

MI 측정기를 사용하여 용융지수를 측정하였다. 약 5g 락타이드 공중합체를 실린더에 투입하고, 약 4분간 190° C 에서 가열하여 용융상태로 만든 후 2.16kg의 추로 압력을 가하여 약 60초 동안 토출구로 나오는 락타이드 공중합체의 무게를 재어 g/10min 단위로 환산하였다.

[표 5]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10
용융지수 (g/min)	15.2	11.5	10.8	16.1	12.5	19.6	20.1	15.6	18.6	13.4

[표 6]

	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
용융지수	86.3	89.5	41.2	1.3	0.9

(g/min)					

상기 표 3을 참조하면, 실시예에 의해 제조된 락타이드 공중합체는 적절한 용융지수 및 용융점도를 나타내어 용융가공에 적합한데 비하여, 비교예 1 내지 3은 지나치게 높은 용융지수 및 낮은 용융점도를 나타냄에 따라, 열악한 가공성을 나타내는 것으로 확인되었다. 특히, 비교예 1 내지 3과 같이 분자당 평균 이소시아네이트기의 당량이 2가인 화합물을 사용하는 경우, 과량을 투입하더라도 용융지수를 적절히 낮추기가 어려움이 확인되었다.

또한, 비교예 4는 표 1 및 2에서 확인된 겔이 형성되는 문제를 피할 수 없어 마찬가지로 가공성이 열악함이 확인되었다.

[실험예 3] 촉매잔사량 측정

락타이드 공중합체 내 촉매 잔사량은 유도결합플라스마 발광유도법 (inductively coupled plasma emission spectroscopy) 에 의해 측정하였다. 그 결과를 실시예 1, 2 및 3에서 제조된 공중합체의 잔류 촉매량과 함께 표 7에 나타내었다.

[표 7]

	촉매 잔사량(ppm)
실시예 1	5
실시예 2	8
실시예 3	5

상기 표 7을 참조하면, 실시예에 의해 제조된 락타이드 공중합체는 10ppm 이하의 낮은 잔류 촉매(금속)량을 나타냄이 확인되었다.

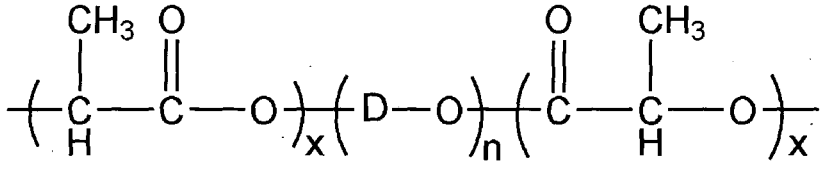
【특허청구범위】

【청구항 1】

폴리에테르 폴리올 반복단위의 소프트세그먼트의 양 말단에, 폴리락타이드 반복단위의 하드세그먼트가 결합된 화학식 1의 블록 공중합 반복단위를 둘 이상 포함하고,

상기 블록 공중합 반복단위들은 분자당 평균 이소시아네이트기의 당량이 2 초과 3 미만인 다가 이소시아네이트 화합물로부터 유도된 우레탄 연결기를 매개로 서로 연결되어 있는 락타이드 공중합체:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, D는 탄소수 2 내지 10의 선형 또는 분지형의 알킬렌기이고, x는 각각 독립적으로 30 내지 500 의 정수이고, n은 30 내지 1000 의 정수이다.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 100,000 내지 1,000,000의 중량 평균 분자량을 갖는 락타이드 공중합체.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 블록 공중합 반복단위는 각각 50,000 내지

200,000의 중량 평균 분자량을 갖는 락타이드 공중합체.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 상기 폴리에테르 폴리올 반복단위는 폴리에틸렌글리콜(PEG) 반복단위, 폴리(1,2-프로필렌글리콜) 반복단위, 폴리(1,3-프로판디올) 반복단위, 폴리테트라메틸렌글리콜 반복단위 및 폴리부틸렌글리콜 반복단위로 이루어진 군에서 선택된 폴리알킬렌 글리콜 반복단위인 락타이드 공중합체.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서, 상기 폴리에테르 폴리올 반복단위는 각각 1,000 내지 15,000의 수 평균 분자량을 갖는 락타이드 공중합체.

【청구항 6】

제 1 항에 있어서, 상기 다가 이소시아네이트 화합물은 디이소시아네이트 화합물 및 이소시아네이트기의 당량이 3 이상인 다가 이소시아네이트 화합물을 포함하는 락타이드 공중합체.

【청구항 7】

제 6 항에 있어서, 상기 디이소시아네이트 화합물은 에틸렌 디이소시아네이트, 1,4-테트라메틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 1,2-도데칸 디이소시아네이트, 시클로헥산-1,3-

디이소시아네이트, 시클로헥산-1,4-디이소시아네이트, 2,4-헥사하이드로톨루엔 디이소시아네이트, 2,6-헥사하이드로톨루엔 디이소시아네이트, 헥사하이드로-1,3-페닐렌 디이소시아네이트, 헥사하이드로-1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 퍼하이드로-2,4-디페닐메탄 디이소시아네이트, 퍼하이드로-4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 1,3-페닐렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 1,4-스틸벤 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-디페닐렌 디이소시아네이트, 톨루엔 2,4-디이소시아네이트 (TDI), 톨루엔 2,6-디이소시아네이트, 디페닐메탄-2,4'-디이소시아네이트 (MDI), 디페닐메탄-2,2'-디이소시아네이트, 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트 및 나프틸렌-1,5-디이소시아네이트로 이루어진 군에서 선택되고,

상기 이소시아네이트기의 당량이 3 이상인 다가 이소시아네이트 화합물은 상기 디이소시아네이트 화합물의 올리고머, 상기 디이소시아네이트 화합물의 폴리머, 상기 디이소시아네이트 화합물의 고리형 다량체, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 이소시아누레이트 (Hexamethylene diisocyanate isocyanurate), 트리이소시아네이트 화합물 및 이들의 이성질체로 이루어진 군에서 선택되는 락타이드 공중합체.

【청구항 8】

제 1 항에 있어서, 락타이드 공중합체의 중량을 기준으로, 촉매에서 유래한 주석 또는 아연의 잔류 금속량이 20ppm 이하인 락타이드 공중합체.

【청구항 9】

제 1 항에 있어서, 락타이드 공중합체의 중량을 기준으로, 1.0 중량% 이하의 잔류 락타이드 단량체를 포함하는 락타이드 공중합체.

【청구항 10】

제 1 항에 있어서, 상기 우레탄 연결기는 상기 폴리락타이드 반복단위에서 유래한 말단 히드록시기와, 상기 다가 이소시아네이트 화합물에서 유래한 이소시아네이트기의 반응으로 형성된 우레탄 결합을 포함하는 락타이드 공중합체.

【청구항 11】

제 1 항에 있어서, 상기 둘 이상의 블록 공중합 반복단위들은 그 전체 중량에 대해 하드세그먼트의 50 내지 95 중량%와, 소프트세그먼트의 5 내지 50 중량%를 포함하는 락타이드 공중합체.

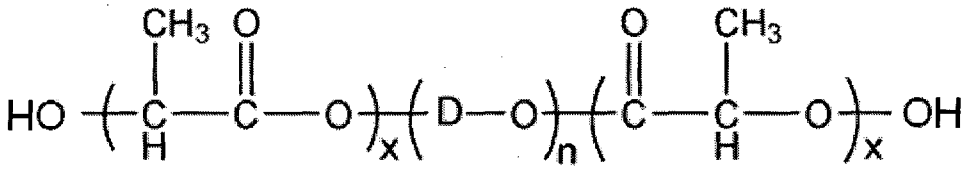
【청구항 12】

주석 또는 아연 함유 촉매와, 폴리에테르 폴리올 중합체를 포함한 개시제의 존재 하에, 락타이드 단량체를 개환 중합하여 화학식 1a의 블록 공중합체를 형성하는 단계; 및

화학식 1a의 블록 공중합체를 분자당 평균 이소시아네이트기의 당량이 2 초과 3 미만인 다가 이소시아네이트 화합물과 반응시키는 단계를

포함하는 제 1 항의 락타이드 공중합체의 제조 방법:

[화학식 1a]

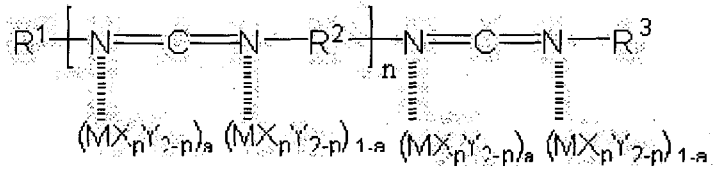


상기 화학식 1a에서, D는 탄소수 2 내지 10의 선형 또는 분지형의 알킬렌기이고, x는 각각 독립적으로 30 내지 500 의 정수이고, n은 30 내지 1000 의 정수이다.

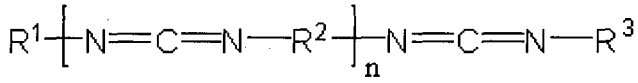
【청구항 13】

제 12 항에 있어서, 상기 주석 또는 아연 함유 촉매는 하기 화학식 2의 유기 금속복합체 또는 하기 화학식 3 및 4의 화합물의 혼합물을 포함하는 락타이드 공중합체의 제조 방법:

[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]

MX_pY_{2-p}

상기 화학식 2 내지 4에서, n은 0 내지 15의 정수이고, p는 0 내지

2의 정수이고, M은 Sn 또는 Zn이며, R^1 및 R^3은 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 10의 알킬, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 10의 아릴이고, R^2는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 10의 알킬렌, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬렌, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 10의 아릴렌이며, X 와 Y는 각각 독립적으로 알콕시 또는 카르복실기이다.

【청구항 14】

제 12 항에 있어서, 상기 개환 중합은 120 내지 200℃의 온도에서 0.5 내지 8시간 동안 진행되는 락타이드 공중합체의 제조 방법.

【청구항 15】

제 12 항에 있어서, 상기 촉매는 락타이드 단량체 대비 1:10,000~1:200,000 (mole/mole ratio)의 비율로 사용되는 락타이드 공중합체의 제조방법.

【청구항 16】

제 12 항에 있어서, 상기 다가 이소시아네이트 화합물은 상기 화학식 1a의 블록 공중합체의 100 중량부에 대해 0.05 내지 5 중량부로 사용되는 락타이드 공중합체의 제조 방법.

【청구항 17】

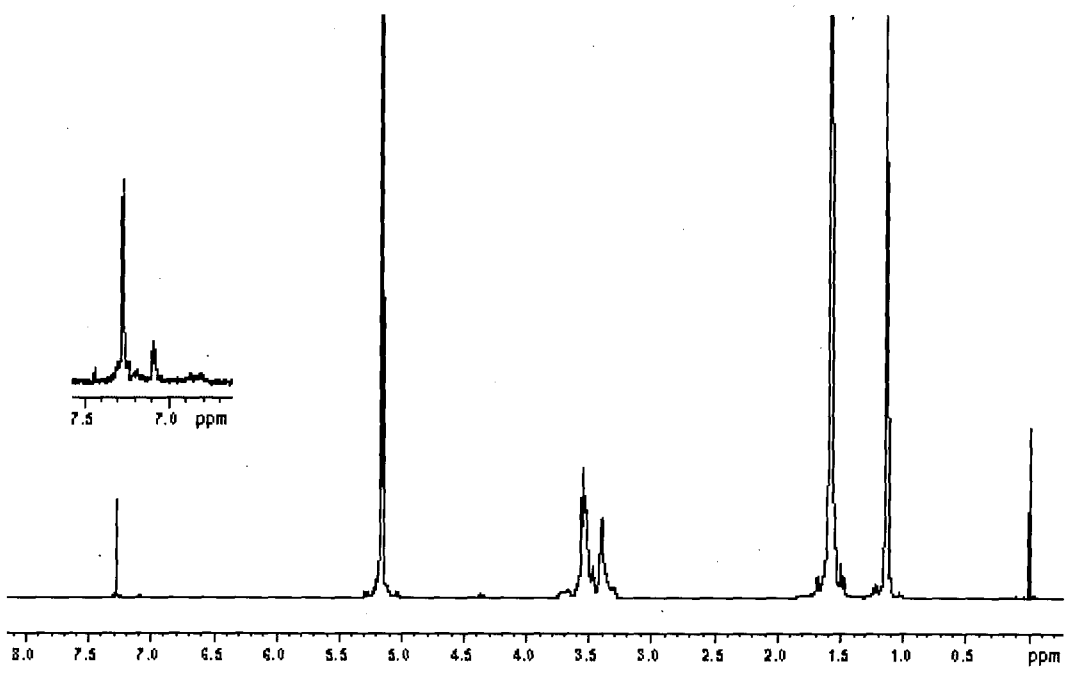
제 12 항에 있어서, 상기 다가 이소시아네이트 화합물과의 반응 단계는 100 내지 190℃의 온도에서 0.001 내지 1 시간 동안 진행되는 락타이드 공중합체의 제조 방법.

【청구항 18】

제 12 항에 있어서, 상기 다가 이소시아네이트 화합물과의 반응 단계는 주석계 촉매의 존재 하에 진행되는 락타이드 공중합체의 제조 방법.

【청구항 19】

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항의 락타이드 공중합체를 포함하는 수지 조성물.

【도면】

【도 1】