



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

(45) 공고일자 2013년03월25일  
 (11) 등록번호 10-1247442  
 (24) 등록일자 2013년03월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C08G 63/08 (2006.01) C08G 63/78 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2009-0123256  
 (22) 출원일자 2009년12월11일  
 심사청구일자 2011년03월07일  
 (65) 공개번호 10-2011-0066553  
 (43) 공개일자 2011년06월17일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1019970002523 B1\*  
 US05578662 A\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**주식회사 삼양사**  
 서울특별시 종로구 종로33길 31 (연지동)  
 (72) 발명자  
**신경무**  
 경상북도 칠곡군 북삼읍 어로3길 9, 삼주아파트  
 108동 105호  
**송지영**  
 대전광역시 서구 청사로 5, 112동 1505호 (월평동, 하나로아파트)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**김윤배**

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 김장강

(54) 발명의 명칭 **분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체 및 그 제조 방법**

**(57) 요약**

분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체 및 그 제조 방법이 제공된다.

상기 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체는 분지상 폴리락트산과 카프로락톤 올리고머의 반응 생성물이다. 상기 분지상 폴리락트산은 락트산 올리고머와 분지제의 반응 생성물일 수 있다. 상기 분지제는 상기 락트산 올리고머의 히드록시기 또는 카르복실기와 반응할 수 있는 작용기를 3개 이상 포함할 수 있다.

상기 제조 방법은 락트산 올리고머에 분지제를 첨가하여 축합중합 반응시켜 분지상 폴리락트산을 형성하는 단계, 및 상기 분지상 폴리락트산에 카프로락톤 올리고머를 첨가하여 축합중합 반응시키는 단계를 포함한다.

(72) 발명자

**김선미**

대전광역시 유성구 노은로 353, 송림마을아파트  
306동 1903호 (하기동)

**김재현**

서울특별시 영등포구 국제금융로7길 20, 대교아파  
트 2동 709호 (여의도동)

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

분지상 폴리락트산과 카프로락톤 올리고머의 반응 생성물인 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체로,  
 상기 분지상 폴리락트산은 락트산 올리고머와 분지제의 반응 생성물인 것을 특징으로 하는 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,  
 상기 분지제는 1,3,5-펜타트리카르복실산인 것을 특징으로 하는 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서,  
 상기 분지제는 상기 락트산 올리고머의 히드록시기 또는 카르복실기와 반응할 수 있는 작용기를 3개 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서,  
 상기 분지제의 함량은 상기 락트산 올리고머 100중량부에 대하여 0.01 내지 2중량부인 것을 특징으로 하는 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체.

**청구항 5**

제 1 항에 있어서,  
 상기 락트산 올리고머의 분자량은 3,000 내지 50,000인 것을 특징으로 하는 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체.

**청구항 6**

제 1 항에 있어서,  
 상기 분지상 폴리락트산의 분자량은 10,000 내지 250,000인 것을 특징으로 하는 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체.

**청구항 7**

제 1 항에 있어서,  
 상기 카프로락톤 올리고머의 분자량은 200 내지 10,000인 것을 특징으로 하는 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체.

**청구항 8**

제 1 항에 있어서,  
 상기 카프로락톤 올리고머의 함량은 상기 락트산 올리고머 100중량부에 대하여 1 내지 20중량부인 것을 특징으로 하는 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체.

**청구항 9**

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,  
 20,000 내지 300,000의 분자량을 갖는 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체.

**청구항 10**

락트산 올리고머에 분지제를 첨가하여 축합중합 반응시켜 분지상 폴리락트산을 형성하는 단계; 및  
 상기 분지상 폴리락트산에 카프로락톤 올리고머를 첨가하여 축합중합 반응시키는 단계를 포함하는 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체의 제조 방법.

**청구항 11**

제 10 항에 있어서,  
 상기 락트산 올리고머는 100 내지 180℃의 불활성 기체 분위기 하에서 락트산을 탈수 반응시킴으로써 형성되고, 3,000 내지 50,000의 분자량을 갖는 것을 특징으로 하는 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체의 제조 방법.

**청구항 12**

제 11 항에 있어서,  
 상기 탈수 반응 및 상기 축합중합 반응에서 사용되는 촉매는, 산화아연, 산화안티몬, 염화안티몬, 산화납, 산화칼슘, 산화알루미늄, 산화철, 염화칼슘, 초산아연, 파라톨루엔 술폰산, 염화제1주석, 황산제1주석, 산화제1주석, 산화제2주석, 옥탄산제1주석, 테트라페닐주석, 주석분말 및 사염화티탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체의 제조 방법.

**청구항 13**

제 12 항에 있어서,  
 상기 촉매의 함량은 상기 락트산 또는 상기 락트산 올리고머 100중량부에 대하여 0.0005 내지 5중량부인 것을 특징으로 하는 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체의 제조 방법.

**청구항 14**

제 10 항에 있어서,  
 상기 분지제는 상기 락트산 올리고머의 히드록시기 또는 카르복실기와 반응할 수 있는 작용기를 3개 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체의 제조 방법.

**청구항 15**

제 10 항에 있어서,  
 상기 분지제는 상기 락트산 올리고머 100중량부에 대하여 0.01 내지 2중량부로 첨가되는 것을 특징으로 하는 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체의 제조 방법.

**청구항 16**

제 10 항에 있어서,  
 상기 분지상 폴리락트산의 분자량은 10,000 내지 250,000인 것을 특징으로 하는 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체의 제조 방법.

**청구항 17**

제 10 항에 있어서,  
 상기 카프로락톤 올리고머의 분자량은 200 내지 10,000인 것을 특징으로 하는 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체의 제조 방법.

**청구항 18**

제 10 항에 있어서,

상기 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체의 분자량은 20,000 내지 300,000인 것을 특징으로 하는 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체의 제조 방법.

**청구항 19**

제 10 항에 있어서,

상기 분지체는 1,3,5-펜타트리카르복실산인 것을 특징으로 하는 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체의 제조 방법.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 지구온난화의 주요 원인인 이산화탄소의 배출을 감소시키고, 한정된 자원과 고가의 석유 원료를 대체하기 위한 환경 친화적 바이오매스(biomass)에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 예를 들어, 옥수수 전분을 발효하여 얻을 수 있는 폴리락트산계 수지는 저렴한 가격, 공급용이성 등의 이유로 범용수지 대체를 위한 친환경소재의 주원료로서 주목 받고 있으며 동식물 또는 인체에 무해하여 의료용 재료로서 수술용 봉합사나 약물의 서방성 중합체로도 많이 이용되고 있다.

[0003] 그러나, 폴리락트산은 유사계열의 폴리에스테르계 생분해성 고분자들에 비해 우수한 인장강도를 갖는 반면, 충격 강도가 취약한 단점이 있다.

**발명의 내용**

**해결하고자하는 과제**

[0004] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 충격 강도가 향상된 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체를 제공한다.

[0005] 본 발명은 상기 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체의 제조 방법을 제공한다.

**과제 해결수단**

[0006] 본 발명에 따른 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체는 분지상 폴리락트산과 카프로락톤 올리고머의 반응 생성물이다.

[0007] 상기 분지상 폴리락트산은 락트산 올리고머와 분지체의 반응 생성물일 수 있다.

[0008] 상기 분지체는 상기 락트산 올리고머의 히드록시기 또는 카르복실기와 반응할 수 있는 작용기를 3개 이상 포함할 수 있다.

[0009] 상기 분지체의 함량은 상기 락트산 올리고머 100중량부에 대하여 0.01 내지 2중량부일 수 있다.

[0010] 상기 락트산 올리고머의 분자량은 3,000 내지 50,000일 수 있다.

[0011] 상기 분지상 폴리락트산의 분자량은 10,000 내지 250,000일 수 있다.

[0012] 상기 카프로락톤 올리고머의 분자량은 200 내지 10,000일 수 있다. 상기 카프로락톤 올리고머의 함량은 상기 락트산 올리고머 100중량부에 대하여 1 내지 20중량부일 수 있다.

[0013] 상기 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체의 분자량은 20,000 내지 300,000일 수 있다.

[0014] 본 발명에 따른 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체의 제조 방법은 락트산 올리고머에 분지체를 첨가하여 축합중합 반응시켜 분지상 폴리락트산을 형성하는 단계; 및 상기 분지상 폴리락트산에 카프로락톤 올리고머

를 첨가하여 축합중합 반응시키는 단계를 포함한다.

- [0015] 상기 락트산 올리고머는 100 내지 180℃의 불활성 기체 분위기 하에서 락트산을 탈수 반응시킴으로써 형성될 수 있고, 3,000 내지 50,000의 분자량을 가질 수 있다.
- [0016] 상기 탈수 반응 및 상기 축합중합 반응에서 사용되는 촉매는, 산화아연, 산화안티몬, 염화안티몬, 산화납, 산화칼슘, 산화알루미늄, 산화철, 염화칼슘, 초산아연, 파라톨루엔 술폰산, 염화제1주석, 황산제1주석, 산화제1주석, 산화제2주석, 옥탄산제1주석, 테트라페닐주석, 주석분말 및 사염화티탄 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0017] 상기 촉매의 함량은 상기 락트산 또는 상기 락트산 올리고머 100중량부에 대하여 0.0005 내지 5중량부일 수 있다.
- [0018] 상기 분지체는 상기 락트산 올리고머의 히드록시기 또는 카르복실기와 반응할 수 있는 작용기를 3개 이상 포함할 수 있다. 상기 분지체는 상기 락트산 올리고머 100중량부에 대하여 0.01 내지 2중량부로 첨가될 수 있다.
- [0019] 상기 분지상 폴리락트산의 분자량은 10,000 내지 250,000일 수 있다.
- [0020] 상기 카프로락톤 올리고머의 분자량은 200 내지 10,000일 수 있다.
- [0021] 상기 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체의 분자량은 20,000 내지 300,000일 수 있다.

**효 과**

- [0022] 본 발명에 따르면, 상기 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체는 향상된 유연성으로 인해 향상된 충격 강도를 가질 수 있고, 저비용으로 짧은 시간에 높은 분자량을 가질 수 있도록 제조될 수 있다.
- [0023] 또, 상기 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체는 주쇄에 가지가 도입되어 연신 과정에서 용융 강도가 향상될 수 있다. 이에 의해, 상기 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체는 종래의 선형 폴리락트산계 수치보다 향상된 가공성을 가질 수 있어, 섬유 방사나 필름, 블로우 성형, 발포 가공 등 다양한 가공에 이용될 수 있다.
- [0024] 또, 상기 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체는 다양한 형태의 친환경 소재에 적용될 수 있다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

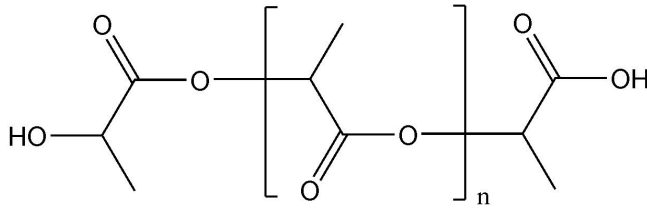
- [0025] 이하, 실시예들을 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 본 발명의 목적, 특징, 장점은 이하의 실시예들을 통해 쉽게 이해될 것이다. 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고, 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 따라서, 이하의 실시예들에 의하여 본 발명이 제한되어서는 안 된다.
- [0026] 본 명세서에서 사용된 용어인 "반응 생성물"은 둘 이상의 반응물이 반응하여 형성되는 생성물을 의미한다.
- [0027] 또, 본 명세서에서 기재된 화학식에서 사용된 영문자 "A", "B", 및 "R"은 숫자로 표시되는 하첨자를 갖지만, 상기 "A", "B", 및 "R"은 이 같은 하첨자에 의해 한정되어서는 안된다. 예를 들어, 분지체의 작용기를 대표하여 표현하기 위해 사용된 "R"들은 서로 독립적이며, 상기 "R"들이 서로 다른 숫자의 하첨자를 갖는다고 하여도, 이 "R"들은 같은 작용기를 나타낼 수도 있고, 다른 작용기를 나타낼 수도 있다.
- [0028] 본 발명에 따른 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체는 분지상 폴리락트산과 카프로락톤 올리고머의 반응 생성물이다. 상기 분지상 폴리락트산은 락트산 올리고머와 분지체의 반응 생성물일 수 있다.
- [0029] 상기 락트산 올리고머는 락트산을 탈수 반응시킴으로써 형성될 수 있다. 상기 락트산은 한 분자 내에 히드록시기와 카르복실기를 모두 가지고 있다. 상기 락트산은 이성질체로 존재할 수 있고, L 락트산, D 락트산, 또는 L 락트산과 D 락트산의 혼합물일 수 있다.
- [0030] 상기 탈수 반응은 상기 락트산에 촉매를 첨가함으로써 진행될 수 있다. 상기 촉매는 산화아연, 산화안티몬, 염화안티몬, 산화납, 산화칼슘, 산화알루미늄, 산화철, 염화칼슘, 초산아연, 파라톨루엔 술폰산, 염화제1주석, 황산제1주석, 산화제1주석, 산화제2주석, 옥탄산제1주석, 테트라페닐주석, 주석분말 및 사염화티탄 중 적어도 어

는 하나를 포함할 수 있다. 상기 촉매는 상기 락트산 100중량부에 대하여 0.0005 내지 5중량부, 바람직하게는 0.003 내지 1중량부로 첨가될 수 있다. 촉매 함량이 0.0005중량부 미만이면 반응 속도가 매우 느려 락트산 올리고머가 제대로 형성되기 어렵고, 촉매 함량이 5중량부 초과이면 반응 속도는 빨라지나 반응 후 잔존하는 촉매에 의해 물성이 떨어질 수 있고, 색상이 저하될 수 있다.

[0031] 상기 탈수 반응은 100 내지 180℃의 질소와 같은 불활성 기체 분위기 하에서 진행될 수 있다. 바람직하게는 상기 탈수 반응은 130 내지 150℃에서 진행될 수 있다. 반응 온도가 100℃ 미만이면 수분이 효과적으로 제거되지 않을 수 있고, 반응 온도가 180℃ 초과이면 해중합이 일어나고 열분해가 촉진되어 물성 저하 및 색상 변화가 일어날 수 있다.

[0032] 상기 탈수 반응에서 락트산 분자의 히드록시기와 카르복실기는 각각 다른 분자의 카르복실기 또는 히드록시기와 에스테르화 반응을 하여 결합한다. 상기 탈수 반응에 의해 하기 화학식 1을 갖는 락트산 올리고머가 형성될 수 있다.

[0033] [화학식 1]



[0034] 상기 화학식 1에서, n은 40 내지 700의 정수를 나타낼 수 있다.

[0036] 상기 락트산 올리고머는 그 일단에 히드록시기를 가질 수 있고, 그 타단에 카르복실기를 가질 수 있다.

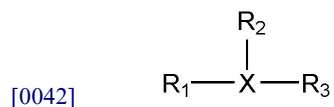
[0037] 상기 락트산 올리고머의 분자량은 3,000 내지 50,000, 바람직하게는 5,000 내지 30,000일 수 있다. 상기 락트산 올리고머의 분자량이 3,000 미만이면 분지화되는 과정에서 분자량 분포(Mw/Mn)가 커지고 고온에서 열분해가 촉진되어 고분자량을 얻기 힘들고, 50,000 초과이면 분지화되는 과정에서 겔화가 일어나 반응이 진행되지 못할 우려가 있다.

[0038] 상기 탈수 반응이 완료된 후, 형성된 락트산 올리고머가 정제될 수 있다. 먼저, 상기 락트산 올리고머를 클로로포름 또는 메틸렌클로라이드 등의 양용매에 충분히 용해한 후 메탄올 등의 비용매에 침지시켜, 상기 탈수 반응 후 잔존하는 락트산과 수분이 제거될 수 있다. 상기 잔존하는 락트산은 락트산 올리고머 100중량부에 대하여 0.5중량부, 바람직하게는 0.3중량부를 초과하지 않도록 제거될 수 있다. 상기 잔존하는 락트산 함량이 0.5중량부 초과이면 이후 공정에서 락트산 올리고머의 중합반응 속도가 매우 느려질 수 있고, 해중합이 일어나고 열분해가 촉진되어 고분자량의 폴리락트산을 얻기 힘들 수 있다.

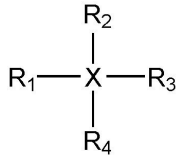
[0039] 상기 락트산 올리고머에 분지제를 첨가하여 축합중합 반응시켜, 분지상 폴리락트산이 형성될 수 있다.

[0040] 상기 분지제는 상기 락트산 올리고머의 히드록시기 또는 카르복실기와 반응할 수 있는 작용기를 3개 이상 포함할 수 있다. 상기 분지제는 세 개 이상의 작용기를 갖는 다가의 지방족 또는 환상 알코올 및 다가의 지방족 또는 환상 카르복실산 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 분지제는 하기 화학식 2a 및 2b 중 적어도 어느 하나를 가질 수 있다.

[0041] [화학식 2a]



[0043] [화학식 2b]



[0044]

[0045] 상기 화학식 2a 및 2b에서, X는 탄소수 1 내지 20의 알킬렌, 탄소수 6 내지 20의 아릴렌, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌 또는 탄소수 8 내지 20의 아릴알킬렌을 나타낼 수 있고, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로, 히드록시기 또는 카르복실기와 반응할 수 있는 작용기를 나타낼 수 있다.

[0046] 상기 분지제는 예를 들어, 1,2,2-에탄트리카르복실산, 1,3,5-펜타트리카르복실산, 트리메틸올프로판, 글리세롤, 1,1,4,4-테트라키스(히드록시메틸)사이클로hex산, 펜타에리트리톨 및 디펜타에리트리톨 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

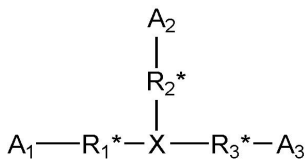
[0047] 상기 분지제는 상기 락트산 올리고머 100중량부에 대하여 0.01 내지 2중량부, 바람직하게는 0.1 내지 0.5중량부로 첨가될 수 있다. 분지제 함량이 0.01중량부 미만이면 분지제의 효과가 미비할 수 있고, 2중량부 초과이면 과도한 분지제의 효과로 겔화(gelation)가 발생하여 가공이 어려울 수 있다.

[0048] 상기 축합중합 반응은 상기 락트산 올리고머와 상기 분지제를 포함하는 혼합물에 촉매를 첨가함으로써 진행될 수 있다. 상기 혼합물은 필요에 따라 다양한 종류의 산화방지제와 열안정제를 더 포함할 수 있다. 상기 촉매는 산화아연, 산화안티몬, 염화안티몬, 산화납, 산화갈슘, 산화알루미늄, 산화철, 염화갈슘, 초산아연, 과라툼루엔술폰산, 염화제1주석, 황산제1주석, 산화제1주석, 산화제2주석, 옥탄산제1주석, 테트라페닐주석, 주석분말 및 사염화티탄 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 촉매는 상기 락트산 올리고머 100중량부에 대하여 0.0005 내지 5중량부, 바람직하게는 0.003 내지 1중량부로 첨가될 수 있다. 촉매 함량이 0.0005중량부 미만이면 반응 속도가 매우 느려 고분자량의 폴리락트산을 얻기 힘들 수 있고, 촉매 함량이 5중량부 초과이면 반응 속도는 빨라지나 반응 후 잔존하는 촉매에 의해 물성이 떨어질 수 있고, 색상이 저하될 수 있다.

[0049] 상기 축합중합 반응은 150 내지 220℃, 바람직하게는 170 내지 200℃에서 진행될 수 있다. 반응 온도가 150℃ 미만이면 반응 속도가 느려져 축합중합 시간이 길어질 수 있고, 반응 온도가 220℃ 초과이면 열분해가 촉진될 수 있다. 또 상기 축합중합 반응은 0.5torr 이하, 바람직하게는 0.1torr 이하의 고진공 조건에서 진행될 수 있다. 반응 압력이 0.5torr 초과이면 반응시간이 길어지고 고분자량의 폴리락트산이 형성되기 어렵다. 단, 상기 축합중합 반응에서, 반응 온도, 반응 압력, 및 촉매의 종류는 첨가되는 분지제의 종류를 고려하여 적절하게 선택될 수 있다.

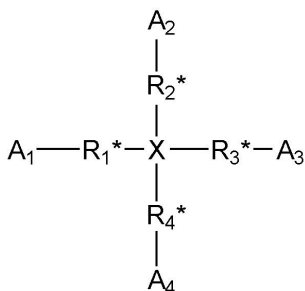
[0050] 상기 축합중합 반응에 의해 형성된 분지상 폴리락트산은 하기 화학식 3a 및 3b 중 적어도 어느 하나를 가질 수 있다.

[0051] [화학식 3a]



[0052]

[0053] [화학식 3b]



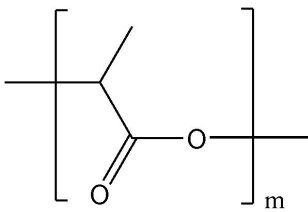
[0054]



[0055] 상기 화학식 3a 및 3b에서, X는 탄소수 1 내지 20의 알킬렌, 탄소수 6 내지 20의 아릴렌, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌 또는 탄소수 8 내지 20의 아릴알킬렌을 나타낼 수 있다. R<sub>1</sub>\* 내지 R<sub>4</sub>\*는 각각 독립적으로, 상기 화학식 2a 및 2b의 분지체의 작용기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>가 상기 락트산 올리고머의 히드록시기 또는 카르복실기와 반응한 후의 구조를 나타낼 수 있다. 상기 R<sub>1</sub>\* 내지 R<sub>4</sub>\*는 예를 들어, 상기 작용기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>에서 -OH 또는 -H가 제거된 구조를 나타낼 수 있다. 즉, 상기 분지체의 작용기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>와 상기 락트산 올리고머의 히드록시기 또는 카르복실기가 상기 축합중합 반응에 의해 A<sub>1</sub>-R<sub>1</sub>\* 내지 A<sub>4</sub>-R<sub>4</sub>\* 결합을 형성할 수 있다. 상기 R<sub>1</sub>\* 내지 R<sub>4</sub>\*에 대한 상기 A<sub>1</sub> 내지 A<sub>4</sub>의 결합 방향은 상기 분지체의 작용기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>의 종류에 따라 결정될 수 있다. 상기 분지체의 작용기가 히드록시기와 반응할 수 있는 경우와 카르복실기와 반응할 수 있는 경우에 있어서, 상기 A<sub>1</sub> 내지 A<sub>4</sub>의 결합 방향은 서로 반대 방향일 수 있다.

[0056] 상기 화학식 3a 및 3b에서, A<sub>1</sub> 내지 A<sub>4</sub>는 각각 독립적으로, 하기 화학식 4를 나타낼 수 있다.

[0057] [화학식 4]



[0058] 상기 화학식 4에서, m은 100 내지 2,000의 정수를 나타낼 수 있다.

[0060] 상기 분지상 폴리락트산의 분자량은 10,000 내지 250,000, 바람직하게는 30,000 내지 200,000일 수 있다. 상기 분지상 폴리락트산의 분자량이 10,000 미만이면 제품을 성형했을 때 물성이 떨어질 수 있고, 250,000 초과이면 겔이 형성될 가능성이 높아 더 이상의 반응이 어려운 문제점이 있다.

[0061] 상기 분지상 폴리락트산에 카프로락톤 올리고머를 첨가하여 축합중합 반응시켜, 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체가 형성될 수 있다.

[0062] 상기 카프로락톤 올리고머의 첨가량은 분지상 폴리락트산 100중량부에 대하여 1 내지 20중량부, 바람직하게는 1 내지 10중량부일 수 있다. 상기 카프로락톤 올리고머의 첨가량이 1중량부 미만이면, 충격강도 향상 효과가 적고, 20중량부 초과이면, 수지의 내열성이 저하될 수 있는 문제가 있다.

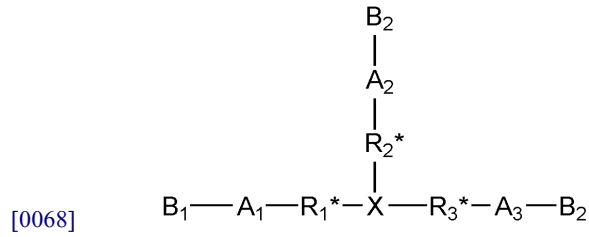
[0063] 상기 카프로락톤 올리고머의 분자량은 200 내지 10,000일 수 있고, 바람직하게는 500 내지 2,000일 수 있다. 상기 카프로락톤 올리고머의 분자량이 200 미만이면, 축합중합 시간이 길어지고, 고분자량을 얻기가 어렵고, 분자량이 10,000 초과이면, 분지상 폴리락트산과의 반응성이 저하될 수 있다.

[0064] 상기 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체를 형성하기 위한 축합중합 반응에서도 전술한 분지상 폴리락트산을 형성하기 위한 축합중합 반응에 사용되는 다양한 종류의 산화방지제와 열안정제가 추가적으로 사용될 수 있다.

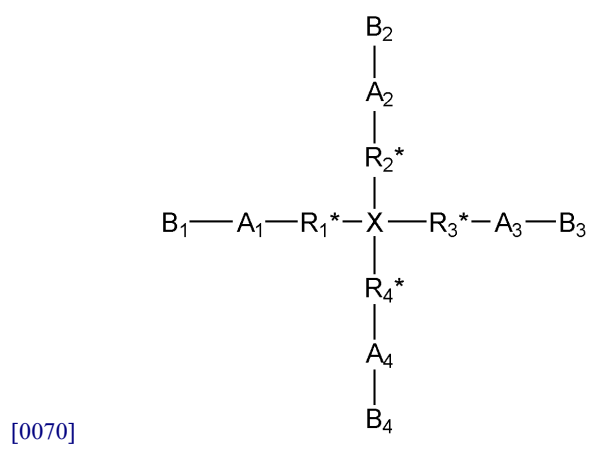
[0065] 상기 축합중합 반응은 150 내지 200℃, 바람직하게는 170 내지 190℃에서 진행될 수 있다. 반응 온도가 150℃ 미만이면 반응 속도가 느려져 축합중합 시간이 길어질 수 있고, 반응 온도가 200℃ 초과이면 열분해가 촉진될 수 있다. 또 상기 축합중합 반응은 0.5torr 이하, 바람직하게는 0.1torr 이하의 고진공 조건에서 진행될 수 있다. 반응 압력이 0.5torr 초과이면 반응시간이 길어지고 고분자량의 공중합체를 얻기가 어렵다.

[0066] 상기 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체는 하기 화학식 5a 및 5b 중 적어도 어느 하나를 가질 수 있다.

[0067] [화학식 5a]



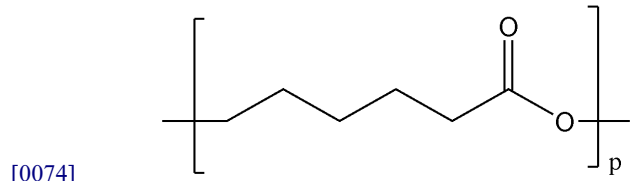
[0069] [화학식 5b]



[0071] 상기 화학식 5a 및 5b에서, X는 탄소수 1 내지 20의 알킬렌, 탄소수 6 내지 20의 아릴렌, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌 또는 탄소수 8 내지 20의 아릴알킬렌을 나타낼 수 있다. R<sub>1</sub>\* 내지 R<sub>4</sub>\*는 각각 독립적으로, 상기 화학식 2a 및 2b의 분지체의 작용기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>가 상기 락트산 올리고머의 히드록시기 또는 카르복실기와 반응한 후의 구조를 나타낼 수 있다. A<sub>1</sub> 내지 A<sub>4</sub>는 각각 독립적으로, 상기 화학식 4를 나타낼 수 있다.

[0072] 상기 화학식 5a 및 5b에서, B<sub>1</sub> 내지 B<sub>4</sub>는 각각 독립적으로, 하기 화학식 6을 나타낼 수 있다.

[0073] [화학식 6]



[0075] 상기 화학식 6에서, p는 2 내지 500의 정수를 나타낼 수 있으며, 바람직하게는 5 내지 200의 정수일 수 있다.

[0076] 상기 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체의 분자량은 20,000 내지 300,000, 바람직하게는 50,000 내지 200,000일 수 있다. 상기 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체의 분자량이 20,000 미만이면 제품을 성형했을 때 물성이 떨어질 수 있고, 300,000 초과이면 겔이 형성될 가능성이 높아 가공시 더 많은 에너지가 소비되는 문제점이 있다.

[0077] <실시예>

[0078] 실시예1

[0079] 5 l 3구 축합반응기에 락트산 1.5kg과 촉매 3g을 넣고 질소 가스 분위기 하에서 150℃로 승온시켜 탈수 반응을 진행시켰다. 더 이상 물이 증류되지 않는 3시간 후에 탈수 반응을 종결시켜 락트산 올리고머를 얻었다. 상기 락트산 올리고머 900g, 분지제 1 0.9g(락트산 올리고머 100중량부에 대하여 0.1 중량부), 촉매 1.5g 및 산화방지제 0.1g을 반응기에 넣어 교반하면서 180℃로 승온시켰다. 1시간에 걸쳐 압력을 점차적으로 0.1 torr까지 낮추어 감압 상태에서 12시간 동안 축합 반응을 진행하였다. 그 후 감압을 해제하고 카프로락톤 올리고머(Solvay,

Mn=1250) 45g(락트산 올리고머 100중량부에 대하여 5중량부)을 넣은 후 다시 30분에 걸쳐 압력을 0.1torr까지 낮추어 감압 상태에서 축합 반응을 진행하였다. 점도가 급격히 상승하는 지점에서 축합 반응을 종결시켜 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체 수지를 얻었다.

[0080] 실시예2

[0081] 분지제1의 함량을 1.8g(락트산 올리고머 100중량부에 대하여 0.2중량부)으로 하는 것을 제외하고는 실시예1과 동일한 방법으로 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체 수지를 얻었다.

[0082] 실시예3

[0083] 분지제1의 함량을 4.5g(락트산 올리고머 100중량부에 대하여 0.5중량부)으로 하는 것을 제외하고는 실시예1과 동일한 방법으로 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체 수지를 얻었다.

[0084] 실시예4

[0085] 분지제1 대신에 분지제2 1.8g(락트산 올리고머 100중량부에 대하여 0.2중량부)을 첨가하는 것을 제외하고는 실시예1과 동일한 방법으로 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 수지를 얻었다.

[0086] 비교예1

[0087] 카프로락톤 올리고머를 투입하지 않고 실시예2와 동일한 방법으로 중합을 실시하였고, 점도가 급상승하는 지점에서 중합반응을 종료시켜 분지상 폴리락트산 수지를 얻었다.

[0088] 비교예2

[0089] 분지제를 첨가하지 않고 실시예1과 동일한 방법으로 중합을 실시하여 직쇄구조의 폴리락트산-폴리카프로락톤 수지를 얻었다.

[0090] 하기 표 1에 상기 실시예1 내지 4와 비교예1 및 2에 사용된 락트산 올리고머, 카프로락톤 올리고머, 분지제1 및 2, 촉매, 및 산화방지제의 양을 정리하여 기재하였다.

표 1

[0091]

구분	구성 성분(g)						
	락트산 올리고머	카프로락톤 올리고머	분지제1	분지제2	촉매		산화방지제
					탈수반응	축합중합반응	
실시예1	900	45	0.9	0	3	1.5	0.1
실시예2	900	45	1.8	0	3	1.5	0.1
실시예3	900	45	4.5	0	3	1.5	0.1
실시예4	900	45	0	1.8	3	1.5	0.1
비교예1	900	0	1.8	0	3	1.5	0.1
비교예2	900	45	0	0	3	1.5	0.1

[0092] \* 카프로락톤 올리고머: Solvay

[0093] \* 분지제1(1,3,5-PENTANETRICARBOXYLIC ACID): Aldrich

[0094] \* 분지제2(PENTAERYTHRITOL): Aldrich

[0095] \* 촉매(ANTIMONY(III) OXIDE): Fluka

[0096] \* 산화방지제(Irganox 1010): Ciba

[0097] 상기 실시예1 내지 4와 비교예1 및 2에 따라 제조된 분지상 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체의 물성을 다음의 방법으로 측정하여 그 결과를 하기 표 2에 기재하였다.

[0098] (1) 수평균 분자량(Mn): GPC(Gel Permeation Chromatograph, 겔 투과 크로마토그래프) (Waters 2690, PL)를 사용하여 온도를 40℃ 조건으로 하고 유량(flow rate)을 1ml/min로 하여 수평균 분자량(Mn)을 측정하였다. (Standard: Polystyrene)

[0099] (2) 유리전이온도(Tg): 시차주사열량계(DSC Q100, TA Instrument)를 사용하여 승온 속도를 10℃/min로 하여 20℃에서 200℃까지 승온시켰으며, 20℃까지 급냉한 후, 다시 200℃까지 승온시켜 측정하였다.

[0100] (3) 충격강도: ASTM D256 방법으로 노치 컷(notch cut)된 시편을 준비하고, 충격시험기(CEAST, IT-98)를 사용하여 충격강도를 측정하였다.

**표 2**

[0101]

구분	수평균 분자량	유리전이온도(℃)	충격 강도(kgf/cm <sup>2</sup> )
실시예1	54,000	52	8
실시예2	59,000	48	12
실시예3	72,000	42	15
실시예4	57,000	49	9
비교예1	58,000	57	3
비교예2	12,000	35	2

[0102] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 분지제가 첨가되지 않은 비교예2의 경우에는 축합반응 중 점도의 급상승을 관찰할 수 없었으며 높은 분자량을 얻는 것이 어려운 반면, 분지제 함량이 증가함에 따라 높은 분자량과 낮은 유리전이온도를 갖는 폴리락트산-폴리카프로락톤 공중합체를 얻을 수 있음을 알 수 있다. 또, 충격 강도가 향상되는 결과로부터 낮은 유리전이온도에서 분지쇄의 유연성이 증가하는 것을 알 수 있다.

[0103] 실시예2 및 4와 비교예 1의 결과로부터, 유연한 구조를 갖는 폴리카프로락톤을 폴리락트산의 축합중합에 도입함으로써 유사 수준의 분자량임에도 불구하고 충격 강도가 현저히 향상됨을 알 수 있다.

[0104] 실시예2 및 4의 결과에서는, 분지제 1을 사용하면 분지제 2를 사용하는 것보다 그 효과가 우수한 것으로 나타났다.

[0105] 이제까지 본 발명에 대한 구체적인 실시예들을 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.