



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년07월24일

(11) 등록번호 10-1760965

(24) 등록일자 2017년07월18일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 67/02 (2006.01) *C08G 63/16* (2006.01)
C08G 63/78 (2006.01) *C08L 1/12* (2006.01)
C08L 67/04 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2012-7012339
- (22) 출원일자(국제) 2010년10월12일
 심사청구일자 2015년10월12일
- (85) 번역문제출일자 2012년05월14일
- (65) 공개번호 10-2012-0101387
- (43) 공개일자 2012년09월13일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2010/065233
- (87) 국제공개번호 WO 2011/045293
 국제공개일자 2011년04월21일
- (30) 우선권주장
 09173193.5 2009년10월15일
 유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌
 WO2009127556 A1
 US6297347 A

- (73) 특허권자
巴斯프 에스이
 독일 데-67056 루드비히afen
- (72) 발명자
루스, 로버트
 독일 68165 만하임 라테나우스트라세 2
비트, 우베
 독일 67112 무테르스타트 가르텐스트라세 33체
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 **폴리에스테르 혼합물의 연속 제조 방법****(57) 요 약**

본 발명은, a) 10 내지 80 중량%의, 지방족 또는 지방족 및 방향족 디카르복실산, 및 지방족 디히드록시 화합물로 구성된 생분해성 폴리에스테르 (Q), 및 b) 20 내지 90 중량%의, 폴리락트산, 폴리카프로락톤, 폴리프로필렌 카르보네이트, 폴리글리콜리드, 지방족 폴리에스테르, 셀룰로스 아세테이트 및 폴리히드록시알카노에이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 중합체 (T)를 함유하는 폴리에스테르 혼합물의 연속 제조 방법이며, 여기서, i) 지방족 디히드록시 화합물, 지방족 및 방향족 디카르복실산, 및 임의로, 추가의 공단량체 (성분 C)의 혼합물을 촉매의 첨가 없이 배합하여 페이스트를 제공하거나, 또는 별법으로, 디카르복실산의 액체 에스테르 및 디히드록시 화합물, 및 임의로 추가의 공단량체를 촉매의 첨가 없이 도입하고, 제1 단계에서 상기 혼합물을 촉매의 전체 양과 또는 일부와 함께 연속적으로 에스테르화시키거나 에스테르교환시키고; ii) 제2 단계에서, i)에 따라 수득한 에스테르교환 또는 에스테르화 생성물을 DIN 53728에 따른 점도 값이 20 내지 70 cm³/g이 되도록 연속적으로 예비축합시키고; iii) 제3 단계에서, ii)로부터 수득 가능한 생성물을 DIN 53728에 따른 점도 값이 60 내지 170 cm³/g이 되도록 연속적으로 축합시키고; iv) 제4 단계에서, iii)로부터 수득 가능한 생성물 (폴리에스테르 Q)을 중합체 T와 연속적으로 배합하고; v) 임의로, 제5 단계에서, iv)로부터 수득 가능한 중합체 혼합물을 DIN 53728에 따른 고유 점도가 150 내지 320 cm³/g이 되도록 사슬 연장제 D와 중부가 반응으로 연속적으로 반응시키는, 폴리에스테르 혼합물의 연속 제조 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

야마모토, 모토노리

독일 68199 만하임 탄해우세링 83-85

마이르, 군터

독일 68163 만하임 칼-라덴부르크-스트라세 45

가르베, 안드레아스

독일 67071 루드비히샤펜 빌헬름-보르홀츠-스트라세

14

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 10 내지 80 중량%의, 지방족 또는 지방족 및 방향족 디카르복실산, 및 지방족 디히드록시 화합물로 구성된 생분해성 폴리에스테르 (Q), 및
- b) 20 내지 90 중량%의, 폴리락트산, 폴리카프로락톤, 폴리프로필렌 카르보네이트, 폴리글리콜리드, 지방족 폴리에스테르, 셀룰로스 아세테이트 및 폴리히드록시알카노에이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 중합체 (T)

를 포함하는 폴리에스테르 혼합물의 연속 제조 방법이며,

여기서,

- i) 제1 단계에서, 지방족 디히드록시 화합물, 지방족 또는 지방족 및 방향족 디카르복실산으로 구성된 혼합물을 촉매의 첨가 없이 혼합하여 페이스트로 제공하거나; 또는 별법으로, 디카르복실산의 액체 에스테르, 디히드록시 화합물 및 추가의 공단량체를 촉매의 첨가 없이 공급하고; 그리고 이 혼합물을 촉매 양의 전체 또는 일부와 함께 연속적으로 에스테르화시키거나 에스테르교환시키고;
- ii) 제2 단계에서, i)에서 수득한 에스테르교환 또는 에스테르화 생성물을 각각을 DIN 53728에 따른 고유 점도가 20 내지 $70 \text{ cm}^3/\text{g}^\circ\text{C}$ 되도록 연속적으로 예비축합시키고;
- iii) 제3 단계에서, ii)로부터 수득가능한 생성물을 DIN 53728에 따른 고유 점도가 60 내지 $170 \text{ cm}^3/\text{g}^\circ\text{C}$ 되도록 연속적으로 중축합시키고;
- iv) 제4 단계에서, iii)으로부터 수득가능한 생성물 (폴리에스테르 Q)을 중합체 T와 연속적으로 혼합하는, 폴리에스테르 혼합물의 연속 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 추가로

- v) 제5 단계에서, iv)로부터 수득가능한 중합체 혼합물을 DIN 53728에 따른 고유 점도가 150 내지 $320 \text{ cm}^3/\text{g}^\circ\text{C}$ 되도록 사슬 연장제 D와 중부가 반응으로 연속적으로 반응시키는, 폴리에스테르 혼합물의 연속 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

- i) 제1 단계에서, 지방족 디히드록시 화합물, 지방족 및 방향족 디카르복실산으로 구성된 혼합물을 촉매의 첨가 없이 혼합하여 페이스트로 제공하거나; 또는 별법으로, 디카르복실산의 액체 에스테르, 디히드록시 화합물 및 추가의 공단량체를 촉매의 첨가 없이 공급하고; 그리고 이 혼합물을 촉매 양의 전체 또는 일부와 함께 연속적으로 에스테르화시키거나 에스테르교환시키는, 폴리에스테르 혼합물의 연속 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 생분해성 폴리에스테르 Q가

- A) a1) 30 내지 99 mol%의, 하나 이상의 지방족 디카르복실산 또는 그의 에스테르; 둘 이상의 지방족 디카르복실산의 혼합물; 또는 둘 이상의 지방족 디카르복실산의 에스테르의 혼합물,

- a2) 1 내지 70 mol%의, 하나 이상의 방향족 디카르복실산 또는 그의 에스테르, 및

- a3) 0 내지 5 mol%의, 슬포네이트 기를 포함하는 화합물

(여기서, 성분 a1) 내지 a3)의 몰 백분율의 합계는 100%임)

로 구성된 산 성분, 및

B) b1) 성분 A)에 대해 적어도 등몰량의 C₂-C₁₂ 알칸디올, 또는 그의 혼합물, 및
 b2) 성분 A) 및 b1)을 기준으로 0 내지 2 중량%의, 3개 이상의 관능기를 포함하는 화합물
 로 구성된 디올 성분, 및
 D) 단계 iv)에서의 또는 단계 iv) 후의 중합체 혼합물을 기준으로 0.01 내지 4 중량%의 하기 d1) 내지 d4)
 d1) 이관능성 또는 소관능성 이소시아네이트 및/또는 이소시아누레이트,
 d2) 이관능성 또는 소관능성 퍼옥시드,
 d3) 이관능성 또는 소관능성 에폭시드,
 d4) 이관능성 또는 소관능성 옥사졸린, 옥사진, 카프로락탐 및/또는 카르보디이미드
 의 군으로부터 선택된 하나 이상의 성분, 및
 E) 단계 iii) 후의 폴리에스테르의 양을 기준으로 0 내지 10 중량%의 e1) 윤활제 및 e2) 핵재로부터 선택된 성
 분
 으로부터 선택된 하나 이상의 성분
 으로 구성된 것인 폴리에스테르 혼합물의 연속 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 생분해성 폴리에스테르 Q가,

지방족 디카르복실산 (성분 a1))으로서, 숙신산, 아디프산 또는 세바스산; 숙신산, 아디프산 또는 세바스산의 에스테르; 숙신산, 아디프산 또는 세바스산의 혼합물 및 숙신산, 아디프산 또는 세바스산의 에스테르의 혼합물;
 방향족 디카르복실산 (성분 a2))으로서, 테레프탈산 또는 그의 에스테르;
 디올 성분 (성분 B)로서, 1,4-부탄디올 또는 1,3-프로판디올;
 성분 b2)로서 글리세롤, 웬타에리트리톨, 트리메틸올프로판; 및
 성분 d1)로서 헥사메틸렌 디이소시아네이트
 를 포함하는 것인 폴리에스테르 혼합물의 연속 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 에스테르화 또는 에스테르교환 공정 (단계 i))에서 열 교환기가 부착된 히드로사이클론을 사용하고, 단계 i), ii) 및 iii)을 티타늄 촉매의 존재 하에 수행하는 폴리에스테르 혼합물의 연속 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 ii)를 타워 반응기에서 수행하고, 생성물 스트림을 강하-막 캐스케이드를 통해 병류로 전달하고, 반응 혼합물로부터 반응 증기를 계내에서 제거하는 폴리에스테르 혼합물의 연속 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 단계 ii)에서, 에스테르교환 생성물 또는 에스테르화 생성물을 DIN 53728에 따른 고유 점도가 25 내지 55 cm³/g이 되도록 예비축합시키는 폴리에스테르 혼합물의 연속 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 ii)와 iii) 사이에, 0.001 내지 0.1 중량%의 탈활성화 인 화합물, 또는 0.001 내지 1.5 중량%의 색-안정화 또는 활성화 인 화합물을 생성물 스트림에 첨가하는 폴리에스테르 혼합물의 연속 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 iii)의 개시시에, 단계 iii) 동안에 또는 단계 iii)의 종료시에, 단계 iv)에서, 또는 사슬 연장의 이전 단계에서, 각각의 중합체 조성물을 기준으로 0.01 내지 2.0 중량%의, 이관능성 또는 소관능성 에폭시드 (d3), 옥사졸린, 옥사진, 카프로락탐, 및/또는 카르보디이미드 (d4)의 군으로부터 선택된 산 스캐빈저를 첨가하는 폴리에스테르 혼합물의 연속 제조 방법.

청구항 11

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 iii)을 회전-디스크 반응기 또는 케이지 반응기에서 수행하는 폴리에스테르 혼합물의 연속 제조 방법.

청구항 12

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 iv)에서, 단계 iii) 후의 중합체 조성물을 기준으로 0.05 내지 2.0 중량%의 윤활제 e1을 첨가하는 폴리에스테르 혼합물의 연속 제조 방법.

청구항 13

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 iv)에서, 단계 iii) 후의 중합체 조성물을 기준으로 0.05 내지 5.0 중량%의 핵제 e2를 첨가하는 폴리에스테르 혼합물의 연속 제조 방법.

청구항 14

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 iv)에서, 중합체 T를 윤활제 (e1), 핵제 (e2), 상용화제 또는 사슬 연장제 (d3) 및 산 스캐빈저 (d4)로부터 선택되는 하나 이상의 첨가제를 포함하는 마스터배치 형태로 공급하는 폴리에스테르 혼합물의 연속 제조 방법.

청구항 15

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 40 내지 75 중량%의 폴리에스테르 Q 및 25 내지 60 중량%의 중합체 T를 포함하는 중합체 혼합물의 제조를 위한 폴리에스테르 혼합물의 연속 제조 방법.

청구항 16

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 40 내지 75 중량%의 폴리에스테르 Q 및 25 내지 60 중량%의 폴리락트산을 포함하는 폴리에스테르 혼합물의 제조를 위한 폴리에스테르 혼합물의 연속 제조 방법.

청구항 17

제2항에 있어서, 단계 iv) 및 v)를 압출기, 리스트(List) 반응기 또는 정적 혼합기에서 수행하는 폴리에스테르 혼합물의 연속 제조 방법.

청구항 18

제2항에 있어서, 단계 v)에서, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (성분 d1)를 사슬 연장제로서 사용하는 폴리에스테르 혼합물의 연속 제조 방법.

발명의 설명**기술 분야**

[0001]

본 발명은,

[0002]

a) 10 내지 80 중량%의, 지방족 또는 지방족 및 방향족 디카르복실산, 및 지방족 디히드록시 화합물로 구성된 생분해성 폴리에스테르 (Q), 및

[0003]

b) 20 내지 90 중량%의, 폴리락트산, 폴리카프로락톤, 폴리프로필렌 카르보네이트, 폴리글리콜리드, 지방족 폴리에스테르, 셀룰로스 아세테이트 및 폴리히드록시알카노에이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 중합체 (T)

- [0004] 를 포함하는 폴리에스테르 혼합물의 연속 제조 방법이며,
- [0005] 여기서,
- [0006] i) 지방족 디히드록시 화합물, 지방족 및 방향족 디카르복실산, 및 적절한 경우, 추가의 공단량체 (성분 C)로 구성된 혼합물을 임의의 촉매의 첨가 없이 혼합하여 페이스트를 제공하거나, 또는 별법으로, 디카르복실산의 액체 에스테르를 시스템에 공급하고, 또한 디히드록시 화합물, 및 적절한 경우 추가의 공단량체를 임의의 촉매의 첨가 없이 공급하고, 또한 제1 단계에서 이 혼합물을 촉매의 전체 양과 또는 일부와 함께 연속적으로 에스테르화시키거나 에스테르교환시키고;
- [0007] ii) 제2 단계에서, i)에서 수득한 에스테르교환 또는 에스테르화 생성물을 각각을 DIN 53728에 따른 고유 점도가 20 내지 $70 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이 되도록 연속적으로 예비축합시키고;
- [0008] iii) 제3 단계에서, ii)로부터 수득가능한 생성물을 DIN 53728에 따른 고유 점도가 60 내지 $170 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이 되도록 연속적으로 중축합시키고;
- [0009] iv) 제4 단계에서, iii)으로부터 수득가능한 생성물 (폴리에스테르 Q)을 중합체 T와 연속적으로 혼합하고;
- [0010] v) 적절한 경우, 제5 단계에서, iv)로부터 수득가능한 중합체 혼합물을 DIN 53728에 따른 고유 점도가 150 내지 $320 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이 되도록 사슬 연장제 D와 중부가 반응으로 연속적으로 반응시키는, 폴리에스테르 혼합물의 연속 제조 방법에 관한 것이다.
- [0011] 본 발명은 특히,
- [0012] a) 40 내지 75 중량%의, 지방족 또는 지방족 및 방향족 디카르복실산, 및 지방족 디히드록시 화합물로 구성된 생분해성 폴리에스테르 (Q), 및
- [0013] b) 25 내지 60 중량%의 폴리락트산
- [0014] 을 포함하는 중합체 혼합물의 연속 제조 방법이며,
- [0015] 여기서,
- [0016] i) 지방족 디히드록시 화합물, 지방족 및 방향족 디카르복실산, 및 적절한 경우, 추가의 공단량체 (성분 C)로 구성된 혼합물을 임의의 촉매의 첨가 없이 혼합하여 페이스트를 제공하거나, 또는 별법으로, 디카르복실산의 액체 에스테르를 시스템에 공급하고, 또한 디히드록시 화합물, 및 적절한 경우 추가의 공단량체를 임의의 촉매의 첨가 없이 공급하고, 또한 제1 단계에서 이 혼합물을 촉매의 전체 양과 또는 일부와 함께 연속적으로 에스테르화시키거나 에스테르교환시키고;
- [0017] ii) 제2 단계에서, i)에서 수득한 에스테르교환 또는 에스테르화 생성물을 각각을 DIN 53728에 따른 고유 점도가 20 내지 $60 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이 되도록 연속적으로 예비축합시키고;
- [0018] iii) 제3 단계에서, ii)로부터 수득가능한 생성물을 DIN 53728에 따른 고유 점도가 70 내지 $130 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이 되도록 연속적으로 중축합시키고;
- [0019] iv) 제4 단계에서, iii)으로부터 수득가능한 생성물 (폴리에스테르 Q)을 폴리락트산과 연속적으로 혼합하고;
- [0020] v) 바람직하게는 제5 단계에서, iv)로부터 수득가능한 중합체 혼합물을 DIN 53728에 따른 고유 점도가 150 내지 $320 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이 되도록 사슬 연장제 D와 중부가 반응으로 연속적으로 반응시키는, 중합체 혼합물의 연속 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [0021] 지방족 및/또는 방향족 디카르복실산 및 지방족 디히드록시 화합물 및 중합체 T를 기재로 하는 생분해성 폴리에스테르 Q를 포함하는 폴리에스테르 혼합물의 제조에 대한 선행 기술에서는 특히, 회분 공정, 즉 웰럿화된 폴리에스테르 Q 및 웰럿화된 중합체 T의 용융, 및 이후 이러한 목적에 적합한 혼합 어셈블리에서의 혼합을 이용하는 공정이 기재되어 있다 (WO-A 06/074815 및 WO-A 96/15173). 폴리에스테르 Q 자체는 또한 대부분 회분식으로 제조된다. 선행 공개문현은 아닌 PCT/EP2009/054116에는, 회분식 절차로부터 비롯되는 단점이 단계 i) 내지 iii)에서 연속적 폴리에스테르 합성을 이용함으로써 극복될 수 있다고 설명되어 있다. 이것은 특히 압출 응용

을 위해 중요한 점도 범위, 및 1.0 미만의 산가를 갖는 폴리에스테르의 최초의 성공적 제조 방법이었다. 중합체 T가 산에 민감하기 때문에, 연속 공정에 의해 제조된 상기 언급된 폴리에스테르는 중합체 T와의 혼합물의 제조에 대해 특히 우수한 적합성을 갖는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0022] PCT/EP2009/054116에 기재된 혼합물의 경우, 폴리에스테르를 먼저 펠릿화하고, 이어서 재용융시키고, T의 중합체 용융물과 조합한다. 이 공정 동안 물을 도입하고, 이는 가수분해에 대해 영향받기 쉬운 중합체 T를 손상시킨다. 상기 언급된 펠릿화 및 재용융 공정은 또한 피쉬-아이(fish-eye)를 도입할 수 있고, 이것은 박막 등의 응용에서 주요한 문제점이다.

과제의 해결 수단

[0023] 놀랍게도, 도입부에서 언급된 바와 같은 단계 i 내지 iv, 또한 바람직하게는 i 내지 v를 포함하는 본 발명의 방법은, 피쉬-아이를 생성하지 않는 낮은 수분 함량의 폴리에스테르 혼합물의 제조에 대해 우수한 적합성을 갖는다는 것을 본 발명에 이르러 발견하였다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 생분해성 폴리에스테르 Q는 예를 들어 WO-A 96/15173 및 DE-A 10 2005053068에 기재된 바와 같은 지방족 및 반방향족 폴리에스테르이다.

[0025] 특히, 생분해성 폴리에스테르는 하기 구조를 갖는 지방족/방향족 폴리에스테르이다:

[0026] A) a1) 30 내지 99 mol%의, 하나 이상의 지방족 디카르복실산 또는 그의 에스테르, 또는 그의 혼합물,

[0027] a2) 1 내지 70 mol%의, 하나 이상의 방향족 디카르복실산 또는 그의 에스테르, 또는 그의 혼합물, 및

[0028] a3) 0 내지 5 mol%의, 슬포네이트 기를 포함하는 화합물

[0029] (여기서, 성분 a1) 내지 a3)의 몰 백분율의 합계는 100%임)

[0030]로 구성된 산 성분,

[0031] B) b1) 성분 A에 대해 적어도 등몰량의 C₂-C₁₂ 알칸디올, 또는 그의 혼합물, 및

[0032] b2) 단계 iii 후의 폴리에스테르의 양 (성분 A 및 B의 사용량에서 제거된 반응 증기를 뺀 양에 상응함)을 기준으로 0 내지 2 중량%의, 3개 이상의 관능기를 포함하는 화합물

[0033]로 구성된 디올 성분

[0034] 및, 적절한 경우, 또한

[0035] C) c1) 에테르 관능기를 포함하고 하기 화학식 I을 갖는 하나 이상의 디히드록시 화합물

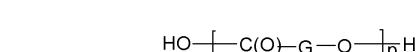
[0036] <화학식 I>



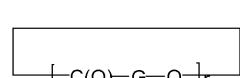
[0038] (식 중, n은 2, 3 또는 4이고, m은 2 내지 250의 정수임),

[0039] c2) 하기 화학식 IIa 또는 IIb의 하나 이상의 히드록시카르복실산

[0040] <화학식 IIa>



[0042] <화학식 IIb>



[0043]

- [0044] (식 중, p는 1 내지 1500의 정수이고, r은 1 내지 4의 정수이고, G는 페닐렌, $-(CH_2)_q-$ (여기서, q는 1 내지 5의 정수임), $-C(R)H-$ 및 $-C(R)HCH_2$ (여기서, R은 메틸 또는 에틸임)로 이루어진 군으로부터 선택된 라디칼임),
- [0045] c3) 하나 이상의 아미노- C_2-C_{12} 알칸올 또는 하나 이상의 아미노- C_5-C_{10} 시클로알칸올, 또는 이들의 혼합물,
- [0046] c4) 하나 이상의 디아미노- C_1-C_8 알칸,
- [0047] c5) 카프로락탐, 1,6-아미노카프로산, 라우로락탐, 1,12-아미노라우르산 및 1,11-아미노운데칸산으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 아미노카르복실산 화합물,
- [0048] 또는 c1) 내지 c5)로 구성된 혼합물
- [0049]로부터 선택된 성분,
- [0050] D) 단계 iv에서의 또는 단계 iv 후의 중합체 혼합물을 기준으로 0.01 내지 4 중량%의 하기 d1) 내지 d4)
- [0051] d1) 이관능성 또는 소관능성 이소시아네이트 및/또는 이소시아누레이트,
- [0052] d2) 이관능성 또는 소관능성 퍼옥시드,
- [0053] d3) 이관능성 또는 소관능성 에폭시드,
- [0054] d4) 이관능성 또는 소관능성 옥사졸린, 옥사진, 카프로락탐 및/또는 카르보디이미드
- [0055] 의 군으로부터 선택된 하나 이상의 성분, 및
- [0056] E) 단계 iii 후의 폴리에스테르의 양을 기준으로 0 내지 15 중량%의 하기 e1) 내지 e2)
- [0057] e1) 윤활제, 예컨대 에루카미드 또는 스테아레이트,
- [0058] e2) 핵제, 예컨대 활석, 탄산칼슘, 질화붕소, PLLA-PDLA 입체복합체, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 또는 폴리부틸렌 테레프탈레이트
- [0059] 의 군으로부터 선택된 성분
- [0060] 으로부터 선택된 하나 이상의 성분.
- [0061] 바람직한 한 실시양태에서, 반방향족 폴리에스테르의 산 성분 A는 30 내지 70 mol%, 특히 40 내지 60 mol%의 a1 및 30 내지 70 mol%, 특히 40 내지 60 mol%의 a2를 포함한다. 특히 바람직한 한 실시양태에서, 반방향족 폴리에스테르의 산 성분 A는 50 mol% 초과의 지방족 디카르복실산 a1)을 포함한다. 이들 폴리에스테르의 특징은 우수한 생분해성이다.
- [0062] 사용할 수 있는 지방족 산 및 상응하는 유도체 a1은 일반적으로 2 내지 40개의 탄소 원자, 바람직하게는 4 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 것들이다. 이들은 선형이거나 분지형일 수 있다. 본 발명의 목적에 사용할 수 있는 시클로지방족 디카르복실산은 일반적으로 7 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 것들, 특히 8개의 탄소 원자를 갖는 것들이다. 그러나, 원칙적으로, 다수의 탄소 원자, 예를 들어 30개 이하 탄소 원자를 갖는 디카르복실산을 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0063] 언급할 수 있는 예로는, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 2-메틸글루타르산, 3-메틸글루타르산, 아디프산, 피멘산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 운데칸디산, 도데칸디산, 브라실산, 테트라데칸디산, 푸마르산, 2,2-디메틸글루타르산, 수베르산, 이량체 지방산 (예를 들어, 코그니스(Cognis)로부터의 엠폴(Empol)[®] 1061), 1,3-시클로펜탄디카르복실산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 1,3-시클로헥산디카르복실산, 디글리콜산, 이타콘산, 말레산, 말레산 무수물 및 2,5-노르보르난디카르복실산이 있다.
- [0064] 또한 사용될 수 있고 언급될 수 있는, 상기 언급된 지방족 또는 시클로지방족 디카르복실산의 에스테르-형성 유도체는 특히 디- C_1-C_6 -알킬에스테르, 예컨대 디메틸, 디에틸, 디-n-프로필, 디이소프로필, 디-n-부틸, 디이소부틸, 디-tert-부틸, 디-n-펜틸, 디이소펜틸 또는 디-n-헥실 에스테르이다. 디카르복실산의 무수물을 사용하는 것 또한 가능하다.
- [0065] 여기서 디카르복실산 또는 그의 에스테르-형성 유도체는 개별적으로 또는 이를 중 둘 이상으로 구성된 혼합물의 형태로 사용할 수 있다.

- [0066] 숙신산, 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 브라실산 또는 이를 각각의 에스테르-형성 유도체, 또는 그의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 숙신산, 아디프산 또는 세바스산, 또는 이를 각각의 에스테르-형성 유도체, 또는 그의 혼합물을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 아디프산 또는 그의 에스테르-형성 유도체, 예를 들어 그의 알킬 에스테르 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이 특히 바람직하다. "경성" 또는 "취성" 성분 ii), 예컨대 폴리히드록시부티레이트, 또는 특히 폴리락타이드를 갖는 중합체 혼합물을 제조하는 경우, 바람직하게는 세바스산, 또는 세바스산과 아디프산의 혼합물을 지방족 디카르복실산으로서 사용한다. "연성" 또는 "인성" 성분 ii), 예를 들어 폴리히드록시부티레이트-코-발레레이트 또는 폴리-3-히드록시부티레이트-코-4-히드록시부티레이트를 갖는 중합체 혼합물을 제조하는 경우, 바람직하게는 숙신산, 또는 숙신산과 아디프산의 혼합물을 지방족 디카르복실산으로서 사용한다.
- [0067] 숙신산, 아젤라산, 세바스산 및 브라실산은 재생가능한 원료의 형태로 입수 가능하다는 추가의 이점이 있다.
- [0068] 언급할 수 있는 방향족 디카르복실산 a2는 일반적으로 8 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 것들, 바람직하게는 8개의 탄소 원자를 갖는 것들이다. 예로서, 테레프탈산, 이소프탈산, 2,6-나프토산 및 1,5-나프토산, 및 또한 이들의 에스테르-형성 유도체를 언급할 수 있다. 특히, 여기서는 디-C₁-C₆-알킬 에스테르, 예를 들어 디메틸, 디에틸, 디-n-프로필, 디이소프로필, 디-n-부틸, 디이소부틸, 디-tert-부틸, 디-n-펜틸, 디이소펜틸 또는 디-n-헥실 에스테르를 언급할 수 있다. 디카르복실산 a2의 무수물 또한 적합한 에스테르-형성 유도체이다.
- [0069] 그러나, 원칙적으로, 보다 다수의 탄소 원자, 예를 들어 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 방향족 디카르복실산 a2를 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0070] 방향족 디카르복실산 또는 이를 a2의 에스테르-형성 유도체는 개별적으로 또는 이를 둘 이상의 혼합물로서 사용할 수 있다. 테레프탈산 또는 그의 에스테르-형성 유도체, 예컨대 디메틸 테레프탈레이트를 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0071] 술포네이트 기를 포함하는 사용되는 화합물은 통상적으로 술포네이트 기를 포함하는 디카르복실산 또는 그의 에스테르-형성 유도체의 알칼리 금속 염 또는 알칼리 토금속 염 중의 하나, 바람직하게는 5-술포이소프탈산 또는 이들의 혼합물의 알칼리 금속 염, 특히 바람직하게는 나트륨 염이다.
- [0072] 바람직한 한 실시양태에 따라, 산 성분 A는 40 내지 60 mol%의 a1, 40 내지 60 mol%의 a2 및 0 내지 2 mol%의 a3을 포함한다.
- [0073] 디올 B는 일반적으로 2 내지 12개의 탄소 원자, 바람직하게는 4 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 선형 알칸디올로부터 선택된다.
- [0074] 적합한 알칸디올의 예로는, 에틸렌 글리콜, 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, 특히 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올 또는 2,2-디메틸-1,3-프로판디올 (네오펜틸 글리콜); 시클로펜탄디올, 1,4-시클로헥산디올, 1,2-시클로헥산디메탄올, 1,3-시클로헥산디메탄올, 1,4-시클로헥산디메탄올 또는 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-시클로부탄디올이 있다. 특히 성분 a1)으로서의 아디프산과 조합된 1,4-부탄디올, 특히 성분 a1)으로서의 세바스산과 조합된 1,3-프로판디올이 특히 바람직하다. 1,3-프로판디올은 재생가능한 원료 형태로 입수 가능하다는 추가의 이점이 있다. 상이한 알칸디올의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0075] 공정 단계 i) 및 ii)에서 일반적으로 설정되는 성분 b1 (디올) 대 이산 A의 비는 1.5 내지 2.5, 바람직하게는 1.8 내지 2.2이다.
- [0076] 화합물 b2)는 바람직하게는 3개 이상의 관능기를 포함하는 가교제를 포함한다. 특히 바람직한 화합물은 3 내지 6개의 히드록시 기를 갖는다. 언급할 수 있는 예로는, 타르타르산, 시트르산, 말산; 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄; 펜타에리트리톨; 폴리에테르트리올, 및 글리세롤, 트리메스산, 트리멜리트산, 트리멜리트산 무수물, 피로멜리트산, 및 피로멜리트산 이무수물이 있다. 폴리올, 예컨대 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 특히 글리세롤이 바람직하다. 화합물 b2는 분지화제로서 또는 가교제로서 작용할 수 있다. 성분 b2를 사용함으로써, 의가소성인 생분해성 폴리에스테르를 구성하는 것이 가능하다. 용융물의 레올로지는 개선되며; 생분해성 폴리에스테르는 보다 용이하게 가공되고; 예를 들어 보다 용이하게 용융-고화 공정에 의해 인장되어 호일이 제공된다. 화합물 b2는 전단-담화 효과를 나타내며, 이에 따라 하중 하에 점도가 감소한다.
- [0077] 화합물 b2의 사용량은 단계 iii) 후의 중합체의 양을 기준으로 바람직하게는 0.01 내지 2 중량%, 바람직하게는

0.05 내지 1 중량%, 특히 바람직하게는 0.08 내지 0.20 중량%이다.

[0078] 본 발명의 폴리에스테르 혼합물의 기재가 되는 폴리에스테르는 성분 A 및 B와 함께 추가의 성분을 포함할 수 있다.

[0079] 적합한 디히드록시 화합물 c1은, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리테트라히드로푸란 (폴리THF), 특히 바람직하게는 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜 및 폴리에틸렌 글리콜이고, 이들의 혼합물을 또한 사용할 수 있으며, 상이한 변수 n (화학식 I 참조)을 갖는 화합물, 예를 들어 그 자체로 공지된 중합 방법을 이용하고 우선 에틸렌 옥시드와 중합시키고 이후 프로필렌 옥시드와 중합시킴으로써 수득가능한, 프로필렌 단위 ($n = 3$)를 포함하는 폴리에틸렌 글리콜, 특히 바람직하게는 상이한 변수 n을 가지며 에틸렌 옥시드로부터 형성된 단위가 대다수인, 폴리에틸렌 글리콜을 기재로 하는 중합체일 수 있다. 폴리에틸렌 글리콜의 몰 질량 (M_n)은 일반적으로 250 내지 8,000 g/mol, 바람직하게는 600 내지 3,000 g/mol의 범위 내에서 선택된다.

[0080] 반방향족 폴리에스테르를 제조하기 위한 바람직한 실시양태 중 하나에 따라, 디올 B 및 디히드록시 화합물 c1의 몰량을 기준으로 예를 들어 15 내지 98 mol%, 바람직하게는 60 내지 99.5 mol%의 디올 B 및 0.2 내지 85 mol%, 바람직하게는 0.5 내지 30 mol%의 디히드록시 화합물 c1을 사용할 수 있다.

[0081] 코폴리에스테르의 제조를 위해 사용할 수 있는 히드록시카르복실산 c2)에는, 글리콜산, D-, L- 또는 D,L-락트산, 6-히드록시헥산산, 이들의 환형 유도체, 예컨대 글리콜리드 (1,4-디옥산-2,5-디온), D- 또는 L-디락티드 (3,6-디메틸-1,4-디옥산-2,5-디온), p-히드록시벤조산, 또는 이들의 올리고머 및 중합체, 예컨대 3-폴리히드록시부티르산, 폴리히드록시발레르산, 폴리락티드 (예를 들어 네이처웍스(NatureWorks)[®] (카르길(Cargill))의 형태로 수득가능한 것), 또는 3-폴리히드록시부티르산 및 폴리히드록시발레르산 (후자는 제네카(Zeneca)로부터 바이오폴(Biopol)[®]로 입수가능함)의 혼합물이 있으며, 반방향족 폴리에스테르를 제조하기 위해, 특히 바람직하게는 이들의 저분자량 및 환형 유도체를 사용할 수 있다.

[0082] 사용할 수 있는 히드록시카르복실산 양의 예는 A 및 B의 양을 기준으로 0.01 내지 50 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 40 중량%이다.

[0083] 본 발명의 목적을 위해 사용되는 아미노-C₂-C₁₂ 알칸올 또는 아미노-C₅-C₁₀ 시클로알칸올 (성분 c3)에는 또한 4-아미노메틸시클로헥산메탄올이 포함되며, 바람직하게는 아미노-C₂-C₆ 알칸올, 예컨대 2-아미노에탄올, 3-아미노프로판올, 4-아미노부탄올, 5-아미노펜탄올 또는 6-아미노헥산올, 또는 아미노-C₅-C₆ 시클로알칸올, 예컨대 아미노시클로펜탄올 및 아미노시클로헥산올, 또는 이들의 혼합물이다.

[0084] 사용되는 디아미노-C₁-C₈ 알칸 (성분 c4)은 바람직하게는 디아미노-C₄-C₆ 알칸, 예컨대 1,4-디아미노부탄, 1,5-디아미노펜탄 또는 1,6-디아미노헥산 (헥사메틸렌디아민, "HMD")이다.

[0085] 반방향족 폴리에스테르를 제조하기 위한 바람직한 한 실시양태에서, B의 몰량을 기준으로 0.5 내지 99.5 mol%, 바람직하게는 0.5 내지 50 mol%의 c3, 및 B의 몰량을 기준으로 0 내지 50 mol%, 바람직하게는 0 내지 35 mol%의 c4를 사용할 수 있다.

[0086] 사용되는 성분 c5는 카프로락탐, 1,6-아미노카프로산, 라우로락탐, 1,12-아미노라우르산 및 1,11-아미노운데칸산으로 이루어진 군으로부터 선택된 아미노카르복실산을 포함할 수 있다.

[0087] 일반적으로 c5의 사용량은 성분 A 및 B의 총량을 기준으로 0 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%이다.

[0088] 사용되는 성분 d1은 이소시아네이트 또는 다양한 이소시아네이트의 혼합물을 포함한다. 방향족 또는 지방족 디이소시아네이트를 사용하는 것이 가능하다. 그러나, 보다 고도로 관능성인 이소시아네이트를 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0089] 본 발명의 목적을 위해, 방향족 디이소시아네이트 d1은 특히 톨릴렌 2,4-디이소시아네이트, 톨릴렌 2,6-디이소시아네이트, 디페닐메탄 2,2'-디이소시아네이트, 디페닐메탄 2,4'-디이소시아네이트, 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트, 나프탈렌 1,5-디이소시아네이트 또는 크실릴렌 디이소시아네이트이다.

[0090] 이들 중, 디페닐메탄 2,2'-, 2,4'- 또는 4,4'-디이소시아네이트가 성분 d1로서 특히 바람직하다. 후자의 디이

소시아네이트는 일반적으로 혼합물의 형태로 사용된다.

[0091] 또한 사용할 수 있는, 3개의 고리를 갖는 이소시아네이트 d1은 트리(4-이소시아네이토페닐)메탄이다. 다향 방향족 디이소시아네이트는 예를 들어 1 또는 2개의 고리를 갖는 디이소시아네이트의 제조 동안 생성된다.

[0092] 성분 d1은 예를 들어 이소시아네이트기의 캡핑을 위해, 부차적인 양, 예를 들어 성분 d1의 총 중량을 기준으로 5 중량% 이하의 우레트디온 기를 또한 포함할 수 있다.

[0093] 본 발명의 목적을 위해, 지방족 디이소시아네이트 d1은 특히 2 내지 20개의 탄소 원자, 바람직하게는 3 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 임의의 선형 또는 분지형 알킬렌 디이소시아네이트 또는 시클로알킬렌 디이소시아네이트이며, 예로는, 헥사메틸렌 1,6-디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트 또는 메틸렌비스(4-이소시아네이토시클로헥산)이 있다. 특히 바람직한 지방족 디이소시아네이트 d1은 이소포론 디이소시아네이트, 또한 특히 헥사메틸렌 1,6-디이소시아네이트이다.

[0094] 이중 바람직한 이소시아누레이트는 2 내지 20개의 탄소 원자, 바람직하게는 3 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 디이소시아네이트 또는 시클로알킬렌 디이소시아네이트로부터 유도된 지방족 이소시아누레이트이며, 예로는, 이소포론 디이소시아네이트 또는 메틸렌비스(4-이소시아네이토시클로헥산)이 있다. 이들 알킬렌 디이소시아네이트는 선형 또는 분지형 화합물일 수 있다. n-헥사메틸렌 디이소시아네이트를 기재로 하는 이소시아누레이트가 특히 바람직하며, 예로는, 헥사메틸렌 1,6-디이소시아네이트의 환형 삼량체, 오량체 또는 보다 고급 울리고머가 있다.

[0095] 일반적으로 성분 d1의 사용량은 단계 iii) 후의 중합체의 양을 기준으로 0.01 내지 4 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 2 중량%, 특히 바람직하게는 0.2 내지 1.2 중량%이다.

[0096] 적합한 이관능성 또는 소관능성 페옥시드 (성분 d2)의 예로는, 하기 화합물: 벤조일 페옥시드, 1,1-비스(tert-부틸페옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 1,1-비스(tert-부틸페옥시)메틸시클로도데칸, n-부틸 4,4-비스(부틸페옥시)발레레이트, 디쿠밀 페옥시드, tert-부틸 페옥시벤조에이트, 디부틸 페옥시드, a, a-비스(tert-부틸페옥시)디이소프로필벤젠, 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸페옥시)헥산, 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸페옥시)헥스-3-인 및 tert-부틸페옥시쿠렌이 있다.

[0097] 성분 d2의 사용량은 생중합체를 기준으로 0.01 내지 4 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 2 중량%, 특히 바람직하게는 0.2 내지 1 중량%이다.

[0098] 사용되는 성분 d3은 이관능성 또는 소관능성 에폭시드, 예컨대 히드로퀴논, 디글리시딜 에테르, 레소르시놀 디글리시딜 에테르, 1,6-헥산디올 디글리시딜 에테르 및 수소화된 비스페놀 A 디글리시딜 에테르를 포함할 수 있다. 에폭시드의 다른 예로는, 디글리시딜 테레프탈레이트, 디글리시딜 테트라히드로프탈레이트, 디글리시딜 헥사히드로프탈레이트, 디메틸디글리시딜 프탈레이트, 페닐렌 디글리시딜 에테르, 에틸렌 디글리시딜 에테르, 트리메틸렌 디글리시딜 에테르, 테트라메틸렌 디글리시딜 에테르, 헥사메틸렌 디글리시딜 에테르, 소르비톨 디글리시딜 에테르, 폴리글리세롤 폴리글리시딜 에테르, 웬타에리트리톨 폴리글리시딜 에테르, 디글리세롤 폴리글리시딜 에테르, 글리세롤 폴리글리시딜 에테르, 트리메틸올프로판 폴리글리시딜 에테르, 레소르시놀 디글리시딜 에테르, 네오펜틸 글리콜 디글리시딜 에테르, 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 디에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 디프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 폴리프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르 및 폴리부틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르가 포함된다.

[0099] 특히 적합한 성분 d3a는 에폭시 기를 함유하고 스티렌, 아크릴산 에스테르 및/또는 메타크릴산 에스테르 d3a를 기재로 하는 공중합체이다. 에폭시 기를 갖는 단위는 바람직하게는 글리시딜 (메트)아크릴레이트이다. 유리하다고 입증된 화합물은 공중합체 중 글리시딜 메타크릴레이트 비율이 20 중량% 초과, 특히 바람직하게는 30 중량% 초과, 특히 바람직하게는 50 중량% 초과인 공중합체이다. 이들 중합체에서 에폭시 당량 (EEW)은 바람직하게는 150 내지 3,000 g/당량, 특히 바람직하게는 200 내지 500 g/당량이다. 중합체의 평균 분자량 (중량 평균) M_w 는 바람직하게는 2,000 내지 25,000, 특히 3,000 내지 8,000이다. 중합체의 평균 분자량 (수평균) M_n 은 바람직하게는 400 내지 6,000, 특히 1,000 내지 4,000이다. 다분산도 (Q)는 일반적으로 1.5 내지 5이다. 에폭시 기를 함유하는 상기 언급된 유형의 공중합체는 예를 들어, 바스프 레진스 비.브이.(BASF Resins B.V.)에 의해 상표명 존크릴(Joncryl)[®] ADR로 시판된다. 특히 적합한 사슬 연장제는 존크릴[®] ADR 4368, EP 출원 번호 08166596.0에 기재된 바와 같은 장쇄 아크릴레이트 및 쉘(Shell)로부터의 카르두라(Cardura)[®] E10이다.

[0100] 사용되는 성분 d3의 양은 생중합체를 기준으로 0.01 내지 4 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 2 중량%, 특히 바람

직하게는 0.2 내지 1 중량%이다. 성분 d3은 또한 산 스캐빈저로서 사용할 수 있다. 이러한 실시양태에서, d3의 사용되는 농도가 0.01 내지 0.5 중량%이고 (단계 iv 전에, 단계 iv에서, 또는 단계 iv 후에), 첨가되는 농도가 바람직하게는 0.2 내지 1.2 중량%인 성분 d1, d2 및/또는 d3a를 사용하는 사슬 연장 (단계 v)이 이어지는 것이 바람직하다.

[0101] 사용되는 성분 d4는 이관능성 또는 소관능성 옥사졸린, 옥사진, 카프로락탐 및/또는 카르보디이미드를 포함할 수 있다.

[0102] 비스옥사졸린은 일반적으로 문헌 [Angew. Chem. Int. Ed., vol. 11 (1972), pp. 287-288]에 개시되어 있는 방법에 의해 수득할 수 있다. 특히 바람직한 비스옥사졸린 및 비스옥사진은 가교 구성원이 단일 결합, $(\text{CH}_2)_z$ -알킬렌 기 (여기서, $z = 2, 3$ 또는 4), 예를 들어 메틸렌, 에탄-1,2-디일, 프로판-1,3-디일 또는 프로판-1,2-디일 또는 페닐렌 기인 것들이다. 언급할 수 있는 특히 바람직한 비스옥사졸린에는 2,2'-비스(2-옥사졸린), 비스(2-옥사졸리닐)메탄, 1,2-비스(2-옥사졸리닐)에탄, 1,3-비스(2-옥사졸리닐)프로판 또는 1,4-비스(2-옥사졸리닐)부탄, 특히 1,4-비스(2-옥사졸리닐)벤젠, 1,2-비스(2-옥사졸리닐)벤젠 또는 1,3-비스(2-옥사졸리닐)벤젠이 있다. 추가의 예로는, 2,2'-비스(2-옥사졸린), 2,2'-비스(4-메틸-2-옥사졸린), 2,2'-비스(4,4'-디메틸-2-옥사졸린), 2,2'-비스(4-에틸-2-옥사졸린), 2,2'-비스(4,4'-디에틸-2-옥사졸린), 2,2'-비스(4-프로필-2-옥사졸린), 2,2'-비스(4-부틸-2-옥사졸린), 2,2'-비스(4-헥실-2-옥사졸린), 2,2'-비스(4-페닐-2-옥사졸린), 2,2'-비스(4-시클로헥실-2-옥사졸린), 2,2'-비스(4-벤질-2-옥사졸린), 2,2'-p-페닐렌비스(4-메틸-2-옥사졸린), 2,2'-p-페닐렌비스(4,4'-디메틸-2-옥사졸린), 2,2'-m-페닐렌비스(4,4'-디메틸-2-옥사졸린), 2,2'-헥사메틸렌비스(2-옥사졸린), 2,2'-옥타메틸렌비스(2-옥사졸린), 2,2'-데카메틸렌비스(2-옥사졸린), 2,2'-에틸렌비스(4-메틸-2-옥사졸린), 2,2'-테트라메틸렌비스(4,4'-디메틸-2-옥사졸린), 2,2'-9,9'-디페녹시에탄비스(2-옥사졸린), 2,2'-시클로헥실렌비스(2-옥사졸린) 및 2,2'-디페닐렌비스(2-옥사졸린)이 있다.

[0103] 바람직한 비스옥사진은 2,2'-비스(2-옥사진), 비스(2-옥사지닐)메탄, 1,2-비스(2-옥사지닐)에탄, 1,3-비스(2-옥사지닐)프로판 또는 1,4-비스(2-옥사지닐)부탄, 특히 1,4-비스(2-옥사지닐)벤젠, 1,2-비스(2-옥사지닐)벤젠 또는 1,3-비스(2-옥사지닐)-벤젠이다.

[0104] 카르보디이미드 및 중합체 카르보디이미드는 예를 들어 상표명 스타박솔(Stabaxol)[®]로 란세스(Lanxess)에 의해 또는 상표명 엘라스토스타브(Elastostab)[®]로 엘라스토그란(Elastogran)에 의해 시판된다.

[0105] 예로는, N,N'-디-2,6-디이소프로필페닐카르보디이미드, N,N'-디-o-톨릴카르보디이미드, N,N'-디페닐카르보디이미드, N,N'-디옥틸데실카르보디이미드, N,N'-디-2,6-디메틸페닐카르보디이미드, N-톨릴-N'-시클로헥실카르보디이미드, N,N'-디-2,6-디-tert-부틸페닐카르보디이미드, N-톨릴-N'-페닐카르보디이미드, N,N'-디-p-니트로페닐카르보디이미드, N,N'-디-p-아미노페닐카르보디이미드, N,N'-디-p-히드록시페닐카르보디이미드, N,N'-디시클로헥실카르보디이미드, N,N'-디-p-톨릴카르보디이미드, p-페닐렌비스디-o-톨릴카르보디이미드, p-페닐렌비스디시클로헥실카르보디이미드, 헥사메틸렌비스디시클로헥실카르보디이미드, 4,4'-디시클로헥실메탄카르보디이미드, 에틸렌비스디페닐카르보디이미드, N,N'-벤질카르보디이미드, N-옥타데실-N'-페닐카르보디이미드, N-벤질-N'-페닐카르보디이미드, N-옥타데실-N'-톨릴카르보디이미드, N-시클로헥실-N'-톨릴카르보디이미드, N-페닐-N'-톨릴카르보디이미드, N-벤질-N'-톨릴카르보디이미드, N,N'-디-o-에틸페닐카르보디이미드, N,N'-디-p-에틸페닐카르보디이미드, N,N'-디-o-이소프로필페닐카르보디이미드, N,N'-디-p-이소프로필페닐카르보디이미드, N,N'-디-o-이소부틸페닐카르보디이미드, N,N'-디-p-이소부틸페닐카르보디이미드, N,N'-디-2,6-디에틸페닐카르보디이미드, N,N'-디-2,4,6-트리메틸페닐카르보디이미드, N,N'-디-2,4,6-트리이소부틸페닐카르보디이미드, 디이소프로필카르보디이미드, 디메틸카르보디이미드, 디이소부틸카르보디이미드, 디옥틸카르보디이미드, tert-부틸이소프로필카르보디이미드, 디- β -나프틸카르보디이미드 및 디-tert-부틸카르보디이미드가 있다.

[0106] 사용되는 성분 d4의 양은 생중합체를 기준으로 0.01 내지 4 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 2 중량%, 특히 바람직하게는 0.2 내지 1 중량%이다. 성분 d4는 또한 산 스캐빈저로서 사용될 수 있다. 이러한 실시양태에서, 단계 iv에서 또는 단계 iv 후에 d4의 사용되는 농도가 0.01 내지 0.5 중량%이고, 첨가되는 농도가 바람직하게는 0.2 내지 1.2 중량%인 성분 d1, d2 및/또는 d3a를 사용하는 사슬 연장 (단계 v)이 이어지는 것이 바람직하다.

[0107] 본 발명의 방법의 바람직한 한 실시양태에서, 단계 iii과 iv 사이 또는 단계 iv 동안, 윤활제 (e1), 핵제 (e2)

및/또는 상용화제 (e3)의 군으로부터 선택된 성분을 첨가한다. 성분 E를 단계 iii의 종료시에 첨가하는 것이 특히 바람직하다. 하나 이상의 첨가제, 예컨대 윤활제 (e1), 핵제 (e2) 및/또는 상용화제/사슬 연장제 (d3) 및/또는 산 스캐빈저 (d4)를 중합체 T와 혼합하여 마스터배치를 형성하고, 단계 iv에서 상기 마스터배치를 혼합하는 것이 특히 바람직하다.

[0108] 성공적인 것으로 입증된 특정 윤활제 또는 이형제 (성분 e1)는 탄화수소, 지방 알콜, 고급 카르복실산, 고급 카르복실산의 금속 염, 예를 들어 스테아르산칼슘 또는 스테아르산아연, 지방산 아미드, 예컨대 에루카미드, 및 왁스 유형, 예를 들어 파라핀 왁스, 밀랍 또는 몬탄 왁스이다. 바람직한 윤활제는 에루카미드 및/또는 왁스 유형, 특히 바람직하게는 이들 윤활제의 조합이다. 바람직한 왁스 유형은 밀랍 및 에스테르 왁스, 특히 글리세롤 모노스테아레이트 또는 디메틸실록산 또는 폴리디메틸실록산, 예를 들어 와커(Wacker)로부터의 벨실 (Belsil)[®] DM이다. 사슬 연장 전에 윤활제를 첨가함으로써, 윤활제를 중합체 사슬에 어느 정도 연결시킬 수 있다. 이러한 방법은 최종 중합체 조성물로부터 윤활제의 조기 삼출의 효과적인 억제를 제공한다.

[0109] 성분 e1의 첨가량은 일반적으로 단계 iii의 종료시 중합체 조성물을 기준으로 0.05 내지 2.0 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1.0 중량%이다.

[0110] 사용될 수 있는 핵제 (성분 e2)는 일반적으로 무기 화합물, 예컨대 활석, 백악, 운모, 질화붕소, 산화규소 또는 황산바륨, 및 유기 화합물, 예컨대 베타-시클로텍스트린 또는 데카메틸렌디카르복실산 디히드라지드이다. 본 발명의 폴리에스테르에 특히 성공적이라고 입증된 화합물은 방향족 폴리에스테르, 예컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 또한 특히 폴리부틸렌 테레프탈레이트 및 PLLA-PDLA 입체복합체이다. 놀랍게도, 핵제 e2가 단계 iv 후에 첨가되는 경우보다 단계 iii 후에 첨가되는 경우가 실질적으로 더 효과적임을 발견하였다. 동일한 기술적 효과, 예를 들어 빠른 결정화 및 접착의 방지를 위해 사용되는 핵제의 양을 약 절반으로 감소시킬 수 있다. 즉, 방향족 블록의 낮은 함량에 의해 매우 우수한 생분해성을 나타내지만, 개선된 결정화 거동에 의해 비-접착 성 중합체 조성물이 수득된다.

[0111] 성분 e2의 첨가량은 일반적으로 단계 iii의 종료시 중합체 조성물을 기준으로 0.05 내지 10.0 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 5.0 중량%, 특히 바람직하게는 0.1 내지 1.0 중량%이다.

[0112] 바람직한 생분해성 반방향족 폴리에스테르 Q는 지방족 폴리카르복실산 (성분 a1))으로서 숙신산, 아디프산 또는 세바스산, 그의 에스테르, 또는 그의 혼합물을 포함하고; 방향족 디카르복실산 (성분 a2))으로서 테레프탈산 또는 그의 에스테르를 포함하고; 디올 성분 (성분 B)로서 1,4-부탄디올 또는 1,3-프로판디올을 포함하하고; 성분 b2)로서 글리세롤, 펜타에리트리톨, 트리메틸올프로판을 포함하고; 성분 d1)로서 헥사메틸렌 디이소시아네이트를 포함한다.

[0113] 본 발명의 방법 (단계 i 내지 iii)은 또한 지방족 폴리에스테르 Q'의 제조에 적합하다. 지방족 폴리에스테르는 지방족 C₂-C₁₂ 알칸디올 및 지방족 C₄-C₃₆ 알칸디카르복실산으로 구성된 폴리에스테르, 예컨대 폴리부틸렌 숙시네이트 (PBS), 폴리부틸렌 아디페이트 (PBA), 폴리부틸렌 숙시네이트 아디페이트 (PBSA), 폴리부틸렌 숙시네이트 세바케이트 (PBSSe), 폴리부틸렌 세바케이트 아디페이트 (PBSeA), 폴리부틸렌 세바케이트 (PBSe) 또는 상응하는 폴리에스테르아미드이다. 지방족 폴리에스테르는 쇼와 하이폴리머스(Showa Highpolymers)에 의해 바이오놀 (Bionolle)로서, 또한 미쓰비시(Mitsubishi)에 의해 GSPIa로서 시판된다. 보다 최근의 발전은 EP08165370.1에 기술되어 있다.

[0114] 지방족 폴리에스테르의 DIN 53728에 따른 고유 점도는 일반적으로 150 내지 320 cm³/g, 바람직하게는 150 내지 250 cm³/g이다.

[0115] EN ISO 1133 (190°C, 2.16 kg 중량)에 따른 MVR (용융 부피 속도)은 일반적으로 0.1 내지 70 cm³/10분, 바람직하게는 0.8 내지 70 cm³/10분, 특히 1 내지 60 cm³/10분이다.

[0116] DIN EN 12634에 따른 산가는 일반적으로 0.01 내지 1.2 mg KOH/g, 바람직하게는 0.01 내지 1.0 mg KOH/g, 특히 바람직하게는 0.01 내지 0.7 mg KOH/g이다.

[0117] 단계 iii 후의 폴리에스테르 Q의 몰 질량 (M_n)은 일반적으로 1,000 내지 100,000 g/mol의 범위, 특히 9,000 내지 75,000 g/mol의 범위, 바람직하게는 20,000 내지 50,000 g/mol의 범위이고, 그의 몰 질량 (M_w)은 일반적으로 50,000 내지 300,000 g/mol, 바람직하게는 75,000 내지 200,000 g/mol이고, 그의 M_w/M_n 비는 일반적으로 1 내지

6, 바람직하게는 2 내지 4이다. 용점은 60 내지 170°C의 범위, 바람직하게는 80 내지 150°C의 범위이다.

[0118] DIN 53728에 따른 단계 iii 후의 폴리에스테르 Q의 고유 점도는 일반적으로 60 내지 170 cm³/g이다. 이하에서 고유 점도는 항상 단위 cm³/g을 갖는다.

[0119] 또한, 높은 고유 점도와 함께, DIN EN 12634에 따른 낮은 산가를 갖는 지방족 방향족 코폴리에스테르를 제공하는 것이 바람직하다. 지방족/방향족 코폴리에스테르의 산가가 낮을수록, 생중합체, 예컨대 (열가소화된 또는 가소화되지 않은) 전분, 폴리락티드 (PLA), 폴리히드록시알카노에이트, 지방족 폴리에스테르, 예컨대 바이오놀[®], 셀룰로스 또는 폴리카프로락톤과의 혼합물 또는 그 자체의 폴리에스테르는 보다 큰 내가수분해성이 된다. 폴리에스테르 (혼합물)의 저장 안정성은 상응하게 개선된다.

[0120] 또한, < 1.2 mg KOH/g, 바람직하게는 < 1.0 mg KOH/g, 특히 바람직하게는 < 0.9 mg KOH/g의 작은 산가 (DIN EN 12634에 따름)를 갖는 단계 iii)에서 수득가능한 예비폴리에스테르가 사슬 연장되는 경우 보다 용이하게 수행된다. 결과적으로, 후속 단계 v)에서 보다 효과적으로 몰 질량이 증가하고 산가 증가가 적으면서 체류 시간이 짧다. 부반응 또는 원치않는 피쉬-아이의 형성의 거의 완전한 회피를 달성하는 것이 가능하다. 산가는 바람직하게는, 예를 들어 단계 iv에서, 단계 iii)에서 구성된 폴리에스테르 Q를 산 스캐빈저, 예컨대 d3 및/또는 d4로 처리하고, 단지 이후에 사슬 연장 v를 수행하는 경우 더욱 더 낮출 수 있다.

[0121] 폴리에스테르 Q와 함께, 중합체 T가 중합체 혼합물에 사용되고, 이는 폴리락트산, 폴리카프로락톤, 폴리프로필렌 카르보네이트, 폴리글리콜리드, 지방족 폴리에스테르, 셀룰로스 아세테이트 및 폴리히드록시알카노에이트로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0122] 예를 들어, 폴리락트산이 중합체 T로서 적절하다.

[0123] • 0.5 내지 200 ml/10분, 바람직하게는 3 내지 70 ml/10분, 특히 바람직하게는 5 내지 50 ml/10분의 용융 부피 유량 (ISO 1133에 따름, 2.16 kg과 190°C에서의 MVR);

[0124] • 240°C 미만의 용점;

[0125] • 55°C 초과의 유리 전이 온도 (Tg);

[0126] • 1,000 ppm 미만의 수분 함량;

[0127] • 0.3% 미만의 잔류 단량체 함량 (락티드)

[0128] • 3 mg KOH/g 미만, 바람직하게는 1 mg KOH/g 미만의, DIN EN 12634에 따라 측정된 산가;

[0129] • 50,000 돌턴 초과의 분자량

[0130] 의 특성 프로파일을 갖는 폴리락트산을 사용하는 것이 바람직하다.

[0131] 응용에 따라, 바람직한 폴리락트산은 저점도 액체, 예를 들어 종이 코팅을 위한 것들 (네이처웍스[®] 6201D, 6202D, 6251D, 3051D, 또한 특히 3251D (네이처웍스로부터의 폴리락트산)) 또는 고점도 폴리락트산, 예를 들어 필름 응용을 위한 것들, 바람직하게는 네이처웍스[®] 4042D이다. 다양한 폴리락트산의 혼합물을 이용하는 것 또한 가능하다.

[0132] 폴리히드록시알카노에이트는 주로 폴리-4-히드록시부티레이트 및 폴리-3-히드록시부티레이트이지만, 이들은 상기 언급된 히드록시부티레이트와 3-히드록시발레레이트 또는 3-히드록시헥사노에이트의 코폴리에스테르를 또한 포함한다. 폴리-3-히드록시부티레이트-코-4-히드록시부티레이트는 특히 메타볼릭스(Metabolix)로부터 공지되어 있다. 이들은 상표명 미렐(Mirel)[®]로 공지되어 있다. 폴리-3-히드록시부티레이트-코-3-히드록시헥사노에이트는 피엔지(P&G) 또는 카네카(Kaneka)로부터 공지되어 있다. 폴리-3-히드록시부티레이트는 예를 들어 피에이치비 인더스트리얼(PHB Industrial)에 의해 상표명 바이오사이클(Biocycle)[®]로, 또한 티아난(Tianan)에 의해 엔매트(Enmat)[®]로 시판된다.

[0133] 폴리히드록시알카노에이트의 분자량 M_w 는 일반적으로 100,000 내지 1,000,000, 바람직하게는 300,000 내지 600,000이다.

- [0134] 폴리카프로락톤은 다이셀(Daicel)로부터 플라셀(Placcel)[®]로서 시판된다.
- [0135] 폴리프로필렌 카르보네이트는 프로필렌 옥시드 및 이산화탄소의 공중합체를 의미한다 (예를 들어, WO 07/125039).
- [0136] 중합체 T는 또한, 연속적으로 또는 회분식으로 제조된 지방족 폴리에스테르 Q'를 포함할 수 있다. 이들은 바람직하게는 예를 들어 단계 iii에서 연속적으로 제조된 반방향족 폴리에스테르 Q와 단계 iv에서 혼합된다.
- [0137] 단계 4에서, 다수의 중합체 T의 혼합물을 도입하는 것 또한 가능하다. 예로서, 적합한 중합체 T는 폴리락트산 및 지방족 폴리에스테르 Q', 및 또한 폴리락트산 및 폴리프로필렌 카르보네이트로 구성된 혼합물이다.
- [0138] 도입부에서 언급된 중합체 혼합물은 우수한 필름 특성과 함께 높은 생분해성을 갖는다.
- [0139] 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 전형적인 폴리에스테르 혼합물은,
- [0140] a) 10 내지 80 중량%, 바람직하게는 40 내지 75 중량%, 또한 특히 바람직하게는 50 내지 70 중량%의, 지방족 또는 지방족 및 방향족 디카르복실산 및 지방족 디히드록시 화합물로 구성된 생분해성 폴리에스테르 (Q), 및
- [0141] b) 20 내지 90 중량%, 바람직하게는 25 내지 60 중량%, 또한 특히 바람직하게는 30 내지 50 중량%의, 폴리락트산, 폴리카프로락톤, 폴리프로필렌 카르보네이트 및 폴리히드록시알카노에이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 중합체 (T)
- [0142] 를 포함한다.
- [0143] 이를 폴리에스테르 혼합물은 생분해성이다.
- [0144] 본 발명의 목적을 위해, 특정 "생분해성"과의 순응성은, 물질 또는 물질의 혼합물이 90% 이상의 DIN EN 13432에 따른 백분율 생분해도를 갖는 경우에 상기 물질 또는 물질의 혼합물에 대해 달성된다.
- [0145] 생분해성의 결과는 일반적으로 폴리에스테르 또는 폴리에스테르 혼합물이 적절하고 명백한 주기 내에 분해된다 는 것이다. 분해는 효소적으로, 가수분해 반응으로, 산화적으로 및/또는 전자기 방사선, 예컨대 UV 방사선에 대한 노출을 통해 수행될 수 있고, 대부분 주로 미생물, 예컨대 박테리아, 효모, 진균 및 조류에 대한 노출에 의해서 야기될 수 있다. 생분해성의 정량화 방법의 일례는, 폴리에스테르와 퇴비를 혼합하고, 일정한 시간 동안 이를 저장하는 것이다. 예로서, DIN EN 13432에서는, 퇴비화 공정 동안 CO₂-비함유 공기가 발효 퇴비를 통해 통과되고, 퇴비가 규정된 온도 프로파일에 놓인다. 본원에서 생분해성은, 시료로부터 방출될 수 있는 CO₂의 최대량 (시료의 탄소 함량으로부터 계산됨)에 대한 시료로부터 방출된 CO₂의 순량 (시료 없이 퇴비에 의해 방출된 CO₂의 양의 뺏셈 후)의 비율에 의해 백분율 생분해도로서 정의된다. 생분해성 폴리에스테르 또는 생분해성 폴리에스테르 혼합물은 일반적으로 단지 수 일간의 퇴비화 후 현저한 분해 징후를 나타내고, 그 예는 진균 성장, 균열 및 천공이다.
- [0146] 생분해성을 결정하기 위한 다른 방법은 예를 들어 ASTM D 5338 및 ASTM D 6400에 기재되어 있다.
- [0147] 본 발명의 방법을 하기에서 보다 상세히 기재한다.
- [0148] 성분 A, B, 및 적절한 경우 C를 예비 단계에서 혼합한다. 일반적으로 예비혼합된 물질은 1.0 mol 당량의, 지방족 및 방향족 디카르복실산 또는 그의 에스테르로 구성된 혼합물 (성분 A), 1.1 내지 1.5 mol 당량, 바람직하게는 1.2 내지 1.4 mol 당량의 지방족 디히드록시 화합물 (성분 b1)이고, 단계 iii) 후의 중합체의 양을 기준으로 0 내지 2 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 0.5 중량%의 화합물 b2; 적절한 경우 추가의 공단량체 (성분 C)를 또한 예비혼합한다.
- [0149] 바람직한 한 절차에서, 디카르복실산을 유리 산 (성분 A)의 형태로 사용한다. 여기서는 혼합물을 상기 언급된 혼합 비율로 - 임의의 촉매의 첨가 없이 - 혼합하여 페이스트를 제공하며, 그의 온도는 통상적으로 20 내지 70 °C로 조절한다.
- [0150] 이에 대한 대안으로, 디카르복실산 (성분 A)의 액체 에스테르를 디히드록시 화합물, 및 적절한 경우 추가의 공단량체와 상기 언급된 혼합 비율로 - 임의의 촉매의 첨가 없이 - 일반적으로 140 내지 200°C의 온도에서 혼합한다.
- [0151] 추가의 대안으로, 하나 또는 두 디카르복실산을 예비 단계에서 지방족 디히드록시 화합물과 에스테르화하여 순

수한 지방족 또는 방향족 폴리에스테르를 제공하고, 이어서 이를 각각의 다른 디카르복실산 및 추가의 지방족 디히드록시 화합물, 및 또한 적절한 경우 화합물 b2와 혼합한다. 예를 들어, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 및/또는 폴리부틸렌 아디페이트를 상기 예비 단계에서 사용할 수 있다.

[0152] 단계 i)에서, 지방족 및 방향족 디카르복실산 (A) 및 지방족 디히드록시 화합물 (b1), 적절한 경우 화합물 (b2) 및 추가의 공단량체 (성분 C)로 구성된, 상기 기재된 (예비 단계) 액체, 슬러리 및/또는 페이스트를, DIN 53728에 따른 고유 점도가 일반적으로 5 내지 $15 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이 되도록, 단계 iii) 후의 중합체의 양을 기준으로 0.001 내지 1 중량%, 바람직하게는 0.03 내지 0.2 중량%의 촉매의 존재 하에 에스테르화시킨다.

[0153] 과잉의 디올 성분은 일반적으로 중류에 의해 제거하고, 예를 들어 중류 정제 후에 회로로 되돌린다.

[0154] 단계 i)에서, 전량 또는 일부분, 바람직하게는 50 내지 80부의 촉매를 계량하여 넣는다. 사용되는 일반적 촉매는 아연 화합물, 알루미늄 화합물, 또한 특히 티타늄 화합물이다. 문헌에서 종종 사용되는 주석 화합물, 안티모니 화합물, 코발트 화합물 및 납 화합물, 예를 들어 주석 디옥타노에이트와 비교할 때, 티타늄 촉매, 예컨대 테트라부틸 오르토티타네이트 또는 테트라(이소프로필) 오르토티타네이트의 또 다른 이점은 촉매의 잔류량 또는 촉매의 하류 생성물이 생성물 내에 남아있는 경우 이들이 덜 독성이라는 것이다. 이러한 정황은 생분해성 폴리에스테르가 예를 들어 퇴비화 백 또는 뿌리 덮개 필름의 형태로 환경에 직접 보내지기 때문에 이들에서 특히 중요하다.

[0155] 동시에, 단계 i)에서, 온도 180 내지 260°C, 바람직하게는 220 내지 250°C의 온도 및 0.6 내지 1.2 bar, 바람직하게는 0.8 내지 1.1 bar의 압력이 설정된다. 단계 i)을 혼합 어셈블리, 예컨대 열 교환기가 부착된 히드로사이클론에서 수행할 수 있다. 전형적인 체류 시간은 1 내지 2시간이다.

[0156] 유리하게는 단계 i) 및 ii)를 각각의 단계에 대해 적절한 내부물을 갖는 단일 반응기, 예컨대 타워 반응기 (예를 들어, WO 03/042278 및 DE-A 199 29 790 참조)에서 수행한다.

[0157] 추가의 성분 b1, 및 또한 임의적인 성분 c)를 적절한 경우 단계 i) 및/또는 ii)에서 첨가할 수 있다. 단계 i)에서 설정된 이산 A에 대한 성분 B (디올)의 비는 일반적으로 1.5 내지 2.5, 바람직하게는 1.8 내지 2.2이다.

[0158] 단계 ii)에서, 단계 i) (에스테르화)에서 수득한 액체를 적절한 경우 잔류량의 촉매와 함께 예비축합 반응에 적절한 반응기에 공급한다. 예비축합 반응에 적합하다고 입증된 반응기는 적절한 경우 탈기 유닛 (절차 iia)이 있는 튜브-다발 반응기, 반응기 캐스케이드 또는 버블 칼럼, 또한 특히 하향 캐스케이드이다. 반응 온도 설정은 일반적으로 230 내지 270°C, 바람직하게는 240 내지 260°C이고, 단계 ii)의 개시시 설정된 압력은 일반적으로 0.1 내지 0.5 bar, 바람직하게는 0.2 내지 0.4 bar이고, 단계 ii)의 종료시 설정된 압력은 일반적으로 5 내지 100 mbar, 바람직하게는 5 내지 20 mbar이다. 60 내지 160분의 체류 시간을 이용하여, DIN 53728에 따른 고유 점도가 20 내지 $60 \text{ cm}^3/\text{g}$, 바람직하게는 25 내지 $55 \text{ cm}^3/\text{g}$ 인 지방족/방향족 예비폴리에스테르를 제조하는 것이 가능하다. 예비폴리에스테르의 DIN EN 12634에 따른 산가는 제조 방법에 따라 단계 ii) 이후에도 여전히 매우 다양할 수 있다. 예비 단계가 유리 디카르복실산으로부터 개시되는 경우, 단계 ii)의 종료시 산가는 여전히 비교적 높으나, 이들은 이후 단계 iii)에서 감소한다. 예비 단계가 상응하는 디카르복실산 에스테르로부터 개시되는 경우, 단계 ii)의 종료시 산가는 비교적 작다. 그러나, 이 경우 산가는 단계 iii)의 과정 동안 증가한다. 단계 ii)의 종료시 DIN EN 12634에 따른 산가는 일반적으로 0.7 내지 2 mg KOH/g이다.

[0159] 예비축합 반응 ii)에 특히 유리하다고 입증된 반응기는, WO-A 03/042278 및 WO-A 05/042615에 상세히 기재되어 있는 타워 반응기이고, 여기서는 생성물 스트림을 단일단계 또는 다단계 강하-막 증발기를 통해 병류로 통과하고, 여기서 반응 증기, 특히 물, THF, 및 알콜 (디카르복실산 에스테르가 사용되는 경우)을 반응기 상에 분포된 다수의 부위에서 취출한다 (절차 iib). WO-A 03/042278 및 WO-A 05/042615에 기재되어 있는, 적어도 다수의 지점에서 반응 증기를 연속적으로 제거하는 병류 절차는 본원에 명확히 참조로 인용된다. 이 절차는 특히 하기 이점을 갖는다:

[0160] - 생성물 스트림의 운반을 위한 펌프는 실질적으로 생략할 수 있으며; 보다 단순한 중량식 흐름 방법을 생성물의 진행에 사용할 수 있고; 반응기를 약간의 초대기압 또는 대기압에서 수행할 수 있거나, 또는 약간의 아대기압 (상기 참조)을 이용하여 수행할 수 있고;

[0161] - 임의의 경우 매우 비공격적인 절차에서, 계내에서의 반응 혼합물로부터의 반응 증기의 연속적인 제거는 반응 생성물 쪽으로 평형을 이동시키고, 또한 반응 증기의 빠른 제거는 부반응을 방지하거나 적어도 억제하고;

- [0162] - 상기 기재된 절차를 이용하여, DIN 53728에 따른 고유 점도가 25 내지 55 cm^3/g 인 지방족/방향족 에비폴리에스테르를 제조하는 것이 일반적으로 가능하며; 또한 이들 에비폴리에스테르는 DIN EN 12634에 따른 매우 낮은 산가를 갖는다.
- [0163] 물, 또한 디카르복실산 에스테르가 사용되는 경우 알콜, 또는 디올 1,4-부탄디올이 사용되는 경우 과잉의 디올 및 THF 부산물로 본질적으로 이루어진 반응 증기는 통상적인 중류 공정에 의해 정제되고, 공정으로 되돌려진다.
- [0164] 중축합 단계 iii)에서, 적절한 경우 촉매에 대한 탈활성화제를 예비축합된 폴리에스테르와 혼합한다. 특히 사용할 수 있는 탈활성화제는 인화합물: 유기아인산염, 예컨대 아포스폰산 또는 아인산이다. 높은 반응성의 티타늄 촉매를 사용하는 경우, 탈활성화제를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 첨가할 수 있는 탈활성화제의 양은 단계 iii) 후의 중합체의 양을 기준으로 0.001 내지 0.1 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 0.05 중량%이다. 바람직하게 설정된 Ti/P 비는 1.3 내지 1.5:1, 또한 특히 바람직하게는 1.1 내지 1.3:1이다.
- [0165] 중축합 단계 iii)에서, 축합 공정을 위한 색-안정화제를 적절한 경우 예비축합된 폴리에스테르와 혼합한다. 특히 인화합물을 색-안정화제로서 사용할 수 있다. 예로는, 인산, 아인산, 트리페닐 포스페이트, 트리페닐 포스페이트, 이르가포스PEPQ(IrgafosPEPQ) 및 차아인산나트륨 및 아인산나트륨이 있다. 이들 인화합물은 또한 혼합물의 형태로 사용할 수 있다. 색-안정화제의 사용은 일반적으로 축합 속도를 감소시킨다. 트리페닐 포스페이트는 축합 속도에 역효과를 주지 않기 때문에 특히 적합한 색-안정화제이다.
- [0166] 첨가될 수 있는 색-안정화제의 양은, 단계 iii) 후의 중합체의 양을 기준으로 0.001 내지 1.5 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 1.0 중량%이다. Ti/P 비율은 바람직하게는 1.0:0.3 내지 1, 또한 특히 바람직하게는 1.0:0.5 내지 1.0 (mol/mol)이다.
- [0167] 중축합 단계 iii)에서, 적절한 경우 축합 공정을 위한 활성화제를 예비축합된 폴리에스테르와 혼합한다. 특히 인화합물이 활성화제로서 사용될 수 있다. 예로는, 인산수소이나트륨, 차아인산칼슘, 아인산칼슘, 인산칼슘, 차아인산나트륨, 아인산나트륨, 트리페닐 포스페이트, 트리페닐 포스페이트, 트리메틸 포스페이트, 트리에틸 포스페이트, 트리프로필 포스페이트, 트리부틸 포스페이트, 이르가포스 168이 있다. 이들 인화합물은 또한 혼합물의 형태로 사용할 수 있다. 특히 적합한 활성화제는 인산수소이나트륨 및 아인산나트륨이다.
- [0168] 첨가할 수 있는 활성화제의 양은 단계 iii) 후의 중합체의 양을 기준으로 0.001 내지 1.5 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 1.0 중량%이다. 바람직하게 설정된 Ti/P 비는 1.0 내지 1.5:1, 특히 바람직하게는 1.1 내지 1.3:1 (mol/mol)이다.
- [0169] 색-안정화제 및 활성화제의 조합된 사용이 특히 중요하며, 일례로는 트리페닐 포스페이트/인산수소이나트륨이다.
- [0170] 중축합 공정은 피니셔(finisher)로 공지된 것에서 수행된다. 특히 적합하다고 입증된 피니셔는 회전-디스크 반응기 또는 케이지 반응기와 같은 반응기이며, 이들은 US 5779986 및 EP 719582에 기재되어 있다. 특히 후자의 반응기는 반응 시간의 증가와 함께 폴리에스테르의 점도가 증가되는 사실을 고려한 것이다. 설정된 반응 온도는 일반적으로 220 내지 270°C, 바람직하게는 230 내지 250°C이고, 설정된 압력은 일반적으로 0.2 내지 5 mbar, 바람직하게는 0.5 내지 3 mbar이다. 30 내지 90분, 바람직하게는 40 내지 80분의 체류 시간을 이용하여, DIN 53728에 따른 고유 점도가 70 내지 130 cm^3/g 이고, DIN EN 12634에 따른 산가가 0.5 내지 1.2 mg KOH/g, 바람직하게는 0.6 내지 0.9 mg KOH/g인 지방족/방향족 폴리에스테르를 제조하는 것이 가능하다. 이 단계에서 전형적인 분자량 (M_n)은 10,000 내지 25,000이고, 전형적인 분자량 (M_w)은 35,000 내지 70,000이다.
- [0171] 단계 iv에서, 두 중합체 스트림 Q 및 T를 이 목적에 적합한 혼합 어셈블리에서 조합한다. 예로서, 리스트(List) 반응기, 압출기 또는 정적 혼합기가 여기서 적합하다.
- [0172] 하나 이상의 첨가제, 예컨대 윤활제 (e1), 핵제 (e2) 및/또는 상용화제/사슬 연장제 (d3) 및/또는 산 스캐빈저 (d4)를 중합체 T와 혼합하여 마스터배치를 제공하고 이 마스터배치를 단계 iv에서 혼합하는 것이 특히 바람직하다.
- [0173] 본 발명의 4-단계 공정은 우수한 가공성을 갖고 비교적 저점도를 필요로 하는 종이 코팅과 같은 용도에서 중요한 폴리에스테르 혼합물의 효율적인 제조가 가능하다.
- [0174] 다수의 압출 응용은 비교적 점성인 중합체 혼합물을 필요로 하며, 예를 들어 필름 응용 및 밸포체 응용이다.

여기서 단계 v의 추가가 명백히 유용하다.

[0175] 사슬 연장 공정 (임의적 단계 v)에서, 종합체 혼합물을 압출기, 연속적 혼련기 (리스트 반응기) 또는 정적 혼합기에, 폴리에스테르를 기준으로 0.01 내지 4 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 2 중량%, 특히 바람직하게는 0.5 내지 1.2 중량%와 함께 공급한다. 언급될 수 있는 내부물의 예로, 정적 혼합기의 경우에는 SMR, SMX 또는 SMXL 부재, 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다 (예를 들어 술처 켐테크 아게(Sulzer Chemtech AG, 스위스)로부터의 것). 리스트 반응기의 예로는, 응용 분야에 따라, 단일축 디스코텀(DISCO THERM) B 또는 이축 CRP 또는 ORP 반응기가 있다. 사용되는 압출기는 단일 또는 이축 압출기일 수 있다.

[0176] 사용할 수 있는 사슬 연장제는, 상기 기재된 이소시아네이트 또는 이소시아누레이트 d1, 퍼옥시드 d2 및 에폭시드 d3a이다. 예를 들어, 이들은 툴릴렌 2,4-디이소시아네이트, 툴릴렌 2,6-디이소시아네이트, 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트 및 2,4'-디이소시아네이트, 나프탈렌 1,5-디이소시아네이트, 크실릴렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 펜타메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트 및 메틸렌비스(4-이소시아네이토시클로헥산)으로 이루어진 군으로부터 선택된 디이소시아네이트이다. 헥사메틸렌 디이소시아네이트가 특히 바람직하다.

[0177] 청구된 점도 범위 내에 있고 동시에 낮은 산가를 갖는 폴리에스테르의 제조를 위해, 산 스캐빈저로서 공지된 것, 예를 들어 도입부에 기재된 성분 d3 및 d4를 첨가하는 것이 유리할 수 있다. 여기서 사용되는 농도는 바람직하게는 종합체 혼합물을 기준으로 0.01 내지 2.0 중량%, 특히 0.02 내지 1.0 중량%이다. 산 스캐빈저는 단계 iii의 개시시에, 단계 iii 동안에 또는 단계 iii의 종료시에, 또는 이전 단계에서 단계 iv의 혼합 절차와 함께 유용하게 첨가된다. 특히 우수한 적합성을 갖는 사슬 연장제는 성분 d1, d2 및 d3a이다. 그러나, 사슬 연장제 d1 및 d2의 첨가 후에 산 스캐빈저 d3 및 d4를 첨가할 수도 있다.

[0178] 사슬 연장 반응 (중부가, 단계 v)은 사용되는 시스템에 따라 220 내지 270°C, 바람직하게는 230 내지 250°C의 반응 온도, 및 초대기압 또는 대기압에서 수행된다. 2 내지 30분, 바람직하게는 4 내지 15분의 체류 시간을 이용하여, DIN 53728에 따른 고유 점도가 160 내지 320 cm³/g이고, DIN EN 12634에 따른 산가가 바람직하게는 0.5 내지 1.2 mg KOH/g, 특히 바람직하게는 0.6 내지 1.0 mg KOH/g인 폴리에스테르 혼합물을 제조하는 것이 가능하다.

[0179] 사용되는 폴리락트산의 유형 및 혼합물 중 폴리락트산의 함량에 따라, 단계 v 후에 EN ISO 1133 (190°C, 2.16 kg 하중)에 따른 MVR (용융 부피 속도)은 일반적으로 0.5 내지 6.0 cm³/10분, 바람직하게는 1.0 내지 5.0 cm³/10분, 특히 바람직하게는 1.5 내지 3 cm³/10분이다.

[0180] 화합물 b2가 상기 기재된 바와 같이 특히 가교제로서 작용하는 반면, 이소시아네이트는 낮은 온도에서 특히 선형 사슬 연장제로서 작용한다. 사슬 연장 반응 (단계 iv)을 비교적 고온, 특히 120°C 초과의 온도에서 수행하는 경우, 알로파네이트 형성이 일어난다. 이어서, 사슬 연장제는 분자화제로서 또한 작용하며 생분해성 폴리에스테르의 의가소성에 직접적으로 영향을 미친다. 용융물의 레올로지는 개선되며, 생분해성 폴리에스테르는 보다 용이하게 가공되며, 예를 들어 용융-고화 공정에 의해 인장되어 호일을 제공하는 경우에 보다 우수한 결과를 제공한다. 이소시아네이트 d1은 전단-담화 효과를 가지며, 이는 점도가 하중 하에 감소함을 의미한다.

[0181] 연쇄 반응이 수행되는 반응기는 상기 기재된 내부물을 가지며, 이들은 생성물 스트림의 우수한 혼합을 제공한다.

[0182] 사슬 연장 반응 동안의 현저한 점도 증가로 인해, 사슬 연장제가 적어도 하나의 관능성 단위와 완전하게 반응할 때까지만 반응기에서 사슬 연장 반응을 수행하는 것이 유리할 수 있다. 사슬 길이 증가는 예를 들어 분리된 교반 용기 또는 내부물이 없는 튜브에서 완성될 수 있다. 이 방법은 폐쇄 및 벽 침착을 막을 수 있다.

[0183] 완전히 반응한 용융물은 일반적으로 용융 필터에 의해 마무리 공정, 예를 들어 수중 펠릿화로 바로 이송된다.

[0184] 바람직하게는 본 발명의 5-단계 공정은 발포체 응용 또는 필름 응용에 대해 우수한 적합성을 갖는 낮은 MVR을 갖는 점성 폴리에스테르 혼합물을 제조할 수 있다. 특히, 피쉬-아이가 없는 박막에 대해 우수한 가공 특성을 갖는 폴리에스테르 혼합물이 제조된다.

[0185] 시험 방법:

[0186] DIN EN 12634 (1998년 10월)에 따라 산가를 측정하였다. 사용된 용매 혼합물은 1 부피부의 DMSO, 8 부피부의 프로판-2-올 및 7 부피부의 톨루엔의 혼합물을 포함하였다. 시료를 50°C로 가열하고, 회로에는 염화칼륨 충전

을 갖는 조합 전극을 사용하였다. 사용된 표준 용액은 테트라메틸암모늄 히드록시드였다.

[0187] DIN 53728 (파트 3, 1985년 1월 3일)에 따라 고유 점도를 측정하였다. 사용된 용매는 페놀/디클로로벤젠 (50/50 중량비) 혼합물을 포함하였다.

[0188] ISO 1133에 따라 용융 부피 유량 (MVR)를 측정하였다. 시험 조건은 190°C, 2.16 kg이었다. 용융 시간은 4분이었다. MVR은 규정된 조건 (온도, 하중 및 피스톤의 위치) 하에 규정된 길이 및 규정된 직경의 압출 다이를 통한 용융 플라스틱 성형 조성물의 압출 속도를 제공한다. 규정된 시간 내에 압출된 압출 플라스토머의 부피 (배럴)를 측정하였다.

[0189] 실시예

1. HDI를 사용한 사슬 연장된 폴리부틸렌 아디페이트-코-테레프탈레이트/폴리락트산 혼합물의 연속 제조

[0191] 생분해성 폴리에스테르를 제조하기 위해, 디메틸 테레프탈레이트 440 kg/h, 아디프산 및 1,4-부탄디올로 구성된 예비폴리에스테르 (M_n 2,000 g/mol) 510 kg/h, 1,4-부탄디올 270 kg/h 및 글리세롤 1.0 kg/h를 테트라부틸 오르토티타네이트 0.55 kg/h와 함께 다단계 교반 탱크 캐스케이드에 연속적으로 첨가하였다. 반응 혼합물을 대기압에서 교반 탱크 캐스케이드 내에서 180°C 내지 210°C의 온도에서 및 2.5시간의 체류 시간으로 에스테르교환시키고, 생성된 축합 생성물을 메탄올을 중류에 의해 제거하였다. 생성된 저분자량 폴리에스테르의 고유 점도 (IV)는 10 cm^3/g 이었다.

[0192] 이어서, 반응 혼합물을 하류 라이저-튜브 반응기에서 260°C로 가열하고, 여기서 테트라부틸 오르토티타네이트 0.30 kg/h를 첨가하면서 다수의 가열된 튜브를 통해 용융물을 통과시키고 (DE 19509551 참조), 압력을 100 mbar로 낮추고, 대부분의 과잉의 부탄디올을 증류에 의해 제거하였다. 45분의 체류 시간 후, 폴리에스테르의 IV는 23 cm^3/g 이었다.

[0193] 0.28 kg/h의 아인산의 첨가 후, 반응 혼합물을 회전-디스크 반응기 (US 5,779,986 참조)로 이송하고, 250°C의 온도 및 4 mbar의 압력에서 추가의 45분 동안 중축합시키고, 남아있는 과잉의 부탄디올을 증류에 의해 제거하였다. 생성된 폴리에스테르의 IV는 89 cm^3/g 이고, 그의 산가 (AN)는 1.0 mg KOH/g이었다.

[0194] 단계 iv에서, 폴리에스테르 (68 중량%)의 핫 멜트 스트립을 이전에 압출기에 의해 용융된 폴리락트산 (32 중량%의 네이쳐웍스 3251D)의 핫 멜트 스트립과 정적 혼합기에서 혼합하였다.

[0195] 중축합 공정 후, 정적 혼합기 시스템을 사용하여, 8.0 kg/h의 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI)를 240°C에서 폴리에스테르에 계량하여 넣었다. 7분의 체류 시간 후, 수중 웨일팅화기에 의해 폴리에스테르를 웨일팅화하고, 건조시켰다. 생성된 폴리에스테르의 IV는 185 cm^3/g 이었고, 그의 몰 질량 M_n 은 32,000 g/mol (그의 M_w 는 135,000 g/mol임)이었고, 그의 MVR은 5 $\text{cm}^3/10\text{분}$ 이었고, 그의 AN은 1.1 mg KOH/g이었다. 용융물을 용이하게 웨일팅화하고, 이어서 가공하여 피쉬-아이가 없는 냉각-롤 또는 발포 호일을 얻었다.

2. HDI를 사용한 사슬 연장된 폴리부틸렌 아디페이트-코-테레프탈레이트/폴리락트산 혼합물의 연속 제조

[0197] 생분해성 폴리에스테르를 제조하기 위해, 테레프탈산 19 kg/h, 아디프산 19 kg/h, 1,4-부탄디올 32 kg/h 및 글리세롤 0.05 kg/h를 35°C에서 물리적으로 혼합하고, 이어서 혼합물을 에스테르화 반응기 (예를 들어, 예로서 WO 03/042278 A1에 기재되어 있는 바와 같은 히드로사이클론의 형태로 고안됨)로 연속적으로 이송하였다. 혼합물을 240°C의 온도, 1.5시간의 체류 시간, 0.85 bar의 압력에서 추가의 1,4-부탄디올 16 kg/h 및 테트라부틸 오르토티타네이트 (TBOT) 0.022 kg/h를 첨가하면서 에스테르화시키고, 생성된 축합 생성물인 물을 증류에 의해 제거하고, 또한 과잉의 부탄디올의 일부를 증류에 의해 제거하였다. 생성된 저분자량 폴리에스테르의 고유 점도 (IV)는 12 cm^3/g 이었다.

[0198] 이어서, 반응 혼합물을 250°C에서 260°C로의 온도 상승, 2시간의 체류 시간 및 300 mbar에서 10 mbar로의 압력 강하 하에 추가의 TBOT 0.012 kg/h를 첨가하면서 하향 캐스케이드를 통해 통과시키고 (예를 들어, WO 03/042278 A1에 기재된 바와 같음), 대부분의 과잉의 부탄디올을 증류에 의해 제거하였다. 생성된 폴리에스테르의 고유 점도 (IV)는 47 cm^3/g 이었다.

[0199] 0.01 kg/h의 아인산의 첨가 후, 반응 혼합물을 중축합 반응기로 이송하고 (예를 들어, EP 0719582에 기재된 바

와 같음), 245°C의 온도 및 1 mbar의 압력에서 추가의 45분 동안 중축합시키고, 남아있는 과잉의 부탄디올을 증류에 의해 제거하였다. 생성된 폴리에스테르의 IV는 95 cm³/g이었고 그의 산가 (AN)는 0.6 mg KOH/g이었다.

[0200] 단계 iv에서, 폴리에스테르 (55 중량%)의 핫 멜트 스트림을 이전에 압출기에 의해 용융된 폴리락트산 (45 중량%의 네이쳐웍스 4042D)의 핫 멜트 스트림과 정적 혼합기에서 혼합하였다.

[0201] 중축합 공정 후, 정적 혼합기 시스템을 사용하여, 0.4 kg/h의 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI)를 240°C에서 폴리에스테르에 계량하여 넣었다. 7분의 체류 시간 후, 수중 펠릿화기에 의해 폴리에스테르를 펠릿화하고, 건조시켰다. 생성된 폴리에스테르의 IV는 280 cm³/g이었고, 그의 몰 질량 M_n은 45,000 g/mol (그의 M_w는 180,000 g/mol임)이었고, 그의 MVR은 2.5 cm³/10분이었고, 그의 AN은 0.8 mg KOH/g이었다. 여기서 다시, 폴리에스테르 혼합물을 펠릿화하고, 냉각-롤 플랜트에서 가공하여 피쉬-아이가 없는 박막 (20 μm)을 얻었다.