



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.

D04H 1/42 (2006.01)

D04H 1/54 (2006.01)

D01F 6/62 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년03월30일

(11) 등록번호 10-0701552

(24) 등록일자 2007년03월23일

(21) 출원번호 10-2006-0056831

(65) 공개번호

(22) 출원일자 2006년06월23일

(43) 공개일자

심사청구일자 2006년06월23일

(73) 특허권자 한국과학기술연구원
서울 성북구 하월곡2동 39-1

(72) 발명자 김수현
서울 서초구 잠원동 신반포25차아파트 345-706

김상현
서울 성북구 하월곡동 39-1 KIST아파트 A-305

윤철수
경기 용인시 수지구 죽전동 1116번지 죽전마을현대홈타운4차1단지아파트 101-805

김세운
서울 관악구 봉천4동 895-21 우남하우징 201호

이항수
인천 남구 학익동 153-1 대동아파트 2-501

(74) 대리인 주성민
장수길

(56) 선행기술조사문헌

공개특허 2005-0057227

일공개특허 10-510183

* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 박성호

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 압축기체를 이용한 필라멘트 및 시트 형태의 생분해성폴리에스테르 고분자 소재의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 압축기체(compressed gas)를 이용한 필라멘트 및 시트 형태의 생분해성 폴리에스테르 고분자 소재의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 본 발명의 제조방법은 1) 압축기체를 반응용매로 사용하고 촉매의 존재 하에 고리형 단량체

(cyclic monomer)를 액상 중합(solution state polymerization)하여 생분해성 폴리에스테르 고분자를 제조하는 단계; 2) 상기 생분해성 폴리에스테르 고분자를 플래쉬 방사(flash spinning)하여 필라멘트 소재(filament material)를 제조하는 단계; 및 3) 상기 필라멘트 소재를 캘린더링(callendering)하여 점 결합된 형태의 시트 소재(sheet material)를 제조하는 단계를 포함한다. 본 발명의 제조방법은 안정화제의 첨가를 요구하지 않는 압축기체를 반응용매로 사용하고 액상 중합반응과 플래쉬 방사가 단일 연속공정으로 이루어지기 때문에, 의학, 화학, 농학, 환경 등의 분야에서 유용한 생분해성 및 생체 적합성 소재로 사용되는 생분해성 폴리에스테르 고분자 소재의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

- 1) 압축기체를 반응용매로 사용하고 촉매 존재 하에 고리형 단량체를 액상 중합시켜 생분해성 폴리에스테르 고분자를 제조하는 단계;
- 2) 상기 생분해성 폴리에스테르 고분자를 플래쉬 방사하여 필라멘트 소재를 제조하는 단계; 및
- 3) 상기 필라멘트 소재를 캘린더링 하여 점 결합된 형태의 시트 소재를 제조하는 단계를 포함하는, 압축기체를 이용한 필라멘트 및 시트 형태의 생분해성 폴리에스테르 고분자 소재의 제조방법.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 압축기체가 HFC-23, HFC-32, HFC-152a, HFC-143a, HFC-134a, HFC-125, HFC-227ea, HFC-236fa, HFC-245fa, HFC-254cb, SF₆, HFC-4-10-mee, C-318(과불화 사이클로부탄), HCFC-22, HCFC-1416, HCFC-1426, HCFC-225ca/cb, 다이메틸에테르, 아산화질소, 프로판, 뷰탄, 이들의 혼합물 및 이들과 이산화탄소의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3.

제 2항에 있어서, 상기 압축기체가 이산화탄소와의 혼합물인 경우에, 혼합물 전체 반응용매에 대한 이산화탄소의 무게 분율이 20%를 초과하지 않는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 상기 압축기체가 냉각과정을 거쳐 완전히 액화된 후 가압되어 액체 상태로 첨가되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

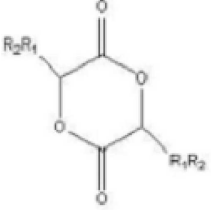
청구항 5.

제 1항에 있어서, 상기 고리형 단량체가 락타이드류(lactides), 락톤류(lactones), 고리형 탄산염류(cyclic carbonates), 고리형 무수물류(cyclic anhydrides) 및 티오락톤류(thiolactones)로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 단량체인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6.

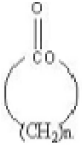
제 5항에 있어서, 상기 고리형 단량체가 하기 **화학식 1**로 표시되는 화합물 및 **화학식 2**로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 하나 이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 제조방법:

화학식 1



상기에서, R₁ 및 R₂는 각각 수소 원자 또는 C₁-C₄의 알킬기이다.

화학식 2



상기에서, n은 2 내지 5의 정수이다.

청구항 7.

제 6항에 있어서, 상기 **화학식 1**의 화합물이 L-락타이드, D-락타이드, D,L-락타이드 또는 글라이콜라이드인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8.

제 6항에 있어서, 상기 **화학식 2**의 화합물이 ε-카프로락톤인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9.

제 1항에 있어서, 상기 압축기체에 대한 고리형 단량체의 비율이 1 중량% 내지 50 중량%인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10.

제 1항에 있어서, 상기 촉매가 옥토산주석(stannous octoate), 염화주석(stannic chloride), 산화주석(stannous oxide), 주석옥틸에스테르(stannous octylester), 염화주석이수화물(stannous chloride dihydrate), 테트라페닐주석(tetraphenyl tin), 디에틸아연(diethyl zinc), 옥토산아연(zinc octoate), 염화아연(zinc chloride), 산화아연(zinc oxide), 염화알루미늄(aluminum chloride) 및 알루미늄에톡사이드(aluminum ethoxide)로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 11.

제 1항에 있어서, 상기 촉매의 몰농도가 단량체 몰농도의 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 내지 $5.0 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ 인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 12.

제 1항에 있어서, 단계 1)의 액상 중합반응에 개시제가 추가로 첨가되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 13.

제 12항에 있어서, 상기 개시제가 1,6-헥사네디올(1,6-hexanediol) 또는 1-도데카놀(1-dodecanol)인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 14.

제 12항에 있어서, 상기 개시제의 몰농도가 단량체 몰농도의 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 내지 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 15.

제 1항에 있어서, 단계 1)에서 액상 중합반응이 40 내지 700 bar의 반응압력 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 16.

제 1항에 있어서, 단계 1)의 액상 중합반응이 0.2 내지 50시간 동안 전환율(conversion rate)이 70% 이상이 되도록 하여 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 17.

제 1항에 있어서, 단계 2)에서 플래쉬 방사가 단계 1)의 액상 중합반응 수행시와 동일한 온도 및 압력 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 압축기체를 반응용매로 사용하여 고리형 단량체를 액상 중합시켜 생분해성 폴리에스테르 고분자를 제조하고, 이를 플래쉬 방사하고 캘린더링하여 필라멘트 및 시트 형태의 고분자 소재를 제조하는 단계를 포함하는, 압축기체를 이용한 생분해성 폴리에스테르 고분자 소재의 제조방법에 관한 것이다.

듀폰(Dupont; E.I. du Pont de Nemours)은 지난 수년간 타이백(Tyvek; 등록상표) 스펀본디드 올레핀 시트 생산물을 제조해 오고 있다. 이 기간 동안 듀폰은 플래쉬 방사 부직시트 생산물의 면 결합 재료 및 점 결합 재료의 두 가지 기본 형태를 개발하였다. 면 결합된 재료는 일반적으로 시트의 면을 가로질러 열적으로 결합되어 있는 것이고, 점 또는 패턴 결합된 재료는 더욱 강하게 결합되거나 그다지 강하게 결합되지 않은 일부분을 형성하는 패턴 또는 점에서 열적으로 결합되어 있는 것이다. 상기의 면 결합된 생산물은 전형적으로 점 결합된 것보다 뻣뻣하며 종이와 같은 질감을 가지는 반면, 점 결합된 생산물은 보다 유연한 섬유와 같은 질감을 가지는 성향이 있다.

일반적인 플래쉬 방사 장치는 미국특허 제3,860,369호(Brethauer 등)에 개시되어 있으며 플렉시 필라멘트상 필름-피브릴 스트랜드 및 그의 부직시트 재료로서의 형성방법은 미국특허 제3,081,519호(Blades 등), 제3,227,794호(Anderson 등), 제3,169,899호(Steuber)(모두 듀폰에 양도됨)에 폭넓게 기술되어 있다. 이 방법은 지난 수년간 다양하게 개량되면서 타이백 스펀본디드 올레핀의 제조에 사용되어 왔다.

생분해성 고분자 소재는 고유한 분해 특성으로 인해 의학, 농학, 환경 등 여러 분야에서 각광받고 있는데, 특히 환경 및 의학 분야에서의 가치가 급격히 증대되는 있는 물질이다.

생분해성 고분자는 크게 천연 생분해성 고분자와 합성 생분해성 고분자로 나눌 수 있다. 이 중에서, 천연 생분해성 고분자는 원료가 천연물이므로 환경에 대한 친화력이 높고, 물리적인 성능이나 생명체에 대한 적응성이 높아 유력한 물질로 인식되고 있으나, 고가이며 천연물의 특성상 임의로 조절하기 어려운 것이 큰 단점으로 지적되고 있다. 반면, 합성 생분해성 고분자는 천연 생분해성 고분자가 가지지 못한 점을 인위적으로 조절하여 보완할 수 있다는 점에서 최근 들어 그 상업적 가치가 매우 높게 평가되고 있다.

이들 합성 생분해성 고분자 소재 중, 특히 폴리락타이드(poly lactide, cPLA)는 비교적 그 성능이 우수하고, 환경 또는 생체에 대한 친화성 및 무독성 등으로 인하여 환경 및 의학 분야에서 각종 용도로 다양하게 이용되고 있다. 특히, 일회용 포장 필름, 농업용 및 공업용 필름, 식품 포장 용기 등과 같이 환경분야에서 주목받는 용도로 사용되며, 약물 방출 조절용 약물 전달 시스템(Drug delivery system, DDS), 뼈 및 조직 고정용 편, 스크류 및 봉합사 등의 의학 분야에서 이미 개발되어 사용되고 있다.

이러한 합성 생분해성 고분자를 고분자량으로 제조하기 위해서는 일반적으로 용매를 사용하지 않고 단량체와 촉매만을 사용하여 고분자의 용융온도 이하에서 이들을 중합시키는 고상(solid state) 중합공정을 거치게 된다. 그러나, 이와 같은 고상 공정은 필연적으로 물성의 불균일, 저분자량 물질의 혼입 및 작업성의 저하와 같은 결과를 초래하는 문제점이 있다. 특히, 대형의 고체 상태로 제조된 중합물을 성형 가공 공정에 적용하기 위해서는 반드시 작은 크기로 분쇄해야 하는데, 이는 상업적인 규모의 대량 생산시에 제조공정을 복잡하게 하고, 제조원가를 상승시키는 요인으로 작용하고 있다.

이와 같은 생분해성(biodegradability) 및 생체적합성(biocompatibility) 재료로서 유용한 폴리락타이드 공중합체(poly lactide copolymer)를 제조하기 위하여, 알킬락테이트 단량체(alkyl lactate monomer), 안정화제 및 금속화합물 촉매를 사용하고 초임계(supercritical) 이산화탄소를 분산매질(dispersion medium)로 하여 개환중합(Ring opening polymerization)시키는 방법이 연구되었다(Hile, D.D. 및 Pishko, M.V., *Macromol. Rapid Commun.* 20: 511-514, 1999; Hile, D.D. 및 Pishko, M.V., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 39: 562-570, 2001). 이와 같은 방법으로 생성되는 폴리락타이드 공중합체는 초임계 이산화탄소에 불용성이기 때문에 안정화제로서 불소계 고분자(fluoropolymer)를 사용해야 한다. 그러나, 상기 방법은 48 내지 72시간 동안 중합반응을 수행하여도 공중합체의 분자량이 28,000 내지 30,000 g/mol 정도밖에 되지 않아 긴 반응시간에 비해 중합체의 분자량이 매우 낮다는 단점이 있다. 뿐만 아니라, 반응 종결 후에 사용된 안정화제를 제거하는 공정을 추가로 수행해야 하는 번거로움이 있다.

한편, 이산화탄소는 낮은 임계 온도와 압력, 저렴한 가격, 불연소성 및 무독성으로 인해 폭넓게 사용되는 초임계 유체(supercritical fluid)이다. 그러나, 초임계 이산화탄소는 불소계 고분자와 실리콘계 고분자(siloxane polymers)를 제외한 다른 고분자 중합체를 용해시키지 못한다는 문제점이 있다. 반면, 하이드로카본(hydrocarbons) 용매와 하이드로클로로플루오로카본(hydrochlorofluorocarbons, HFCs) 용매는 고분자량의 다양한 중합체를 잘 용해시키는 것으로 알려져 있다.

이에, 본 발명자들은 고상 공정으로 중합하거나 초임계 이산화탄소를 이용하는 종래의 생분해성 폴리에스테르의 제조방법의 단점을 개선하기 위하여 예의 연구 노력한 결과, 초임계 상태이며 액상 중합반응이 가능한 용매인 HFC류, HCFC류, 다

이메틸에테르(dimethylether) 또는 이들의 혼합물과 같은 압축기체를 반응용매로 사용하여 단시간 내에 고분자량의 입자 형태의 중합체를 제조하고, 연속공정으로 반응기 내에 생성된 중합체를 플래쉬 방사하고 캘린더링하여 상기 중합체의 필라멘트 및 시트 형태의 고분자 소재를 제조하는 방법을 개발함으로써 본 발명을 완성하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 다양한 고분자를 대상으로 안정화제를 사용하지 않는 간단한 공정에 의해 단시간 내에 필라멘트 및 시트 형태의 생분해성 폴리에스테르 고분자 소재를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

- 1) 압축기체를 반응용매로 사용하고 촉매 존재 하에 고리형 단량체를 액상 중합시켜 생분해성 폴리에스테르 고분자를 제조하는 단계;
- 2) 상기 생분해성 폴리에스테르 고분자를 플래쉬 방사하여 필라멘트 소재를 제조하는 단계; 및
- 3) 상기 필라멘트 소재를 캘린더링하여 점 결합된 형태의 시트 소재를 제조하는 단계를 포함하는, 압축기체를 이용하여 필라멘트 및 시트 형태의 생분해성 폴리에스테르 고분자 소재를 제조하는 방법을 제공한다.

이하, 본 발명의 제조방법을 단계별로 더욱 상세히 설명한다.

본 발명에 따른 제조방법의 특징은 생분해성 고분자 소재를 중합함에 있어서, 압축기체(compressed gas)를 반응용매로 사용하고 촉매 존재 하에 고리형 단량체를 액상 중합하여 고분자량의 생분해성 단일중합 폴리에스테르 또는 공중합 폴리에스테르를 제조한 후, 이와 연속된 단일공정으로 중합된 생분해성 폴리에스테르 고분자를 중합반응 수행시와 동일한 온도 및 압력 하에서 플래쉬 방사하여 필라멘트 소재를 제조하고 이 필라멘트 소재를 캘린더링하여 점 결합된 형태의 시트 소재를 제조할 수 있다는 것이다.

먼저, 단계 1)은 촉매 존재 하에 압축기체를 반응용매로 사용하는 액상 중합반응에 의해 고리형 단량체의 생분해성 폴리에스테르 고분자를 제조하는 단계로, 100℃ 내지 200℃의 온도와 40 내지 700 bar의 반응압력 하에서 폴리에스테르 단량체를 액상 중합시킨다.

상기에서 반응용매로 사용된 압축기체는 초임계 상태이며 액상 중합이 가능한 HFC(hydrofluorocarbon)류, HCFC(hydrochlorofluorocarbon)류, 다이메틸에테르(dimethylether) 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것이 바람직하다.

일반적으로 초임계 유체는 임계온도(critical temperature, Tc)와 임계압력(critical pressure, Pc) 이상의 물질로 정의되는데, 모든 순수한 기체는 압력이 증가하여도 액화할 수 없는 임계온도(Tc)와 그 임계온도에서 다시 액화하는데 필요한 임계압력(Pc)을 갖는다. 이와 같이 임계온도와 임계압력 이상에 있는 초임계 유체는 액체와 유사한 용해력을 가지면서 기체와 비슷한 점도 특성을 가지므로, 비압축성 유기용매를 대체할 수 있을 것으로 기대된다.

초임계 유체로서의 이산화탄소는 불소계 또는 실리콘계 고분자와의 특이한 용해 현상으로 인해 상기 고분자들의 단일 중합체 혹은 공중합체의 균일한 액상 중합(solution polymerization)에 사용된다. 그러나, 상기 고분자들을 제외한 중합체 제조에서는 대부분의 중합체가 초임계 이산화탄소에 불용성을 나타내기 때문에 안정화제를 사용해야 하는데, 이는 불균일 중합반응을 야기하는 원인이 되고 중합반응 후에 안정화제를 따로 제거해야 하는 번거로움이 있다.

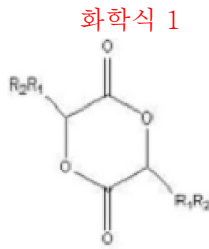
이에 본 발명에서는 용해시킬 수 있는 고분자가 한정적이고 안정화제의 사용을 필요로 하는 초임계 이산화탄소 대신에 HFC류, HCFC류, 다이메틸에테르 또는 이들의 혼합물과 같은 압축기체를 반응용매로 사용하는 액상 중합공정 시스템을 개발한 것이다. 바람직하게는, 상기 압축기체로 HFC-23, HFC-32, HFC-152a, HFC-143a, HFC-134a, HFC-125, HFC-227ea, HFC-236fa, HFC-245fa, HFC-254cb, SF6, HFC-4-10-mee, C-318(과불화 사이클로부탄), HCFC-22, HCFC-1416, HCFC-1426, HCFC-225ca/cb, 다이메틸에테르, 아산화질소, 프로판, 뷰탄 또는 이들의 혼합물, 또는 이들 과 이산화탄소의 혼합물이 사용될 수 있다. 이산화탄소를 혼합하는 경우에는 혼합물 전체 반응용매에 대한 이산화탄소의

무게 분율(weight ratio)이 20%를 초과하지 않는 것이 바람직한데, 이는 이산화탄소의 무게 분율이 20%를 초과하는 경우에는 고분자 중합체가 반응용매에 녹지 않고 반응기 내에서 침전중합(precipitation polymerization)이 이루어질 수 있기 때문이다.

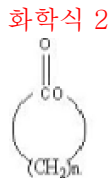
본 발명의 액상 중합공정에 가장 바람직한 압축기체로 HCFC-22가 사용될 수 있는데, HCFC-22는 수소 원자와 중합체에 존재하는 에스테르기와 특이한 상호작용으로 인해 고분자량의 폴리에스테르에도 높은 용해력을 나타내며, 96°C의 Tc와 50 bar의 Pc로 비교적 접근하기 쉬운 임계점(critical point)을 갖는 초임계 유체이다. 구체적으로, HCFC-22 용매는 1) 단량체, 개시제(initiator) 및 촉매를 반응온도와 압력 하에서 모두 용해시킬 수 있고, 2) 단량체에 대하여 화학적으로 불활성이며, 3) 저렴하고 불연성이며 무독성이고 쉽게 재활용할 수 있다는 장점을 갖는다.

HCFC-22와 같은 압축기체를 반응용매로 사용한 액상 중합반응을 위해서, 본 발명에서는 용기에 주입된 압축기체를 먼저 냉각기를 통과시켜 완전히 액화시킨 후, 고압용 액체 펌프를 이용하여 가압하여 고압 반응기에 액체 상태의 압축기체가 유입되도록 하였다. 이때, 고압 반응기는 압력이 350 bar까지 밀봉되며 비례-적분-미분 온도 제어기, 온도계, 가열기, 압력계, 안전 밸브 및 반응물을 교반할 수 있는 교반기와 이에 따르는 속도 조절기와 속도를 측정하기 위한 회전 속도계가 부착되어 있다.

단계 1)에서 사용될 수 있는 고리형 단량체로는 락타이드류(lactides), 락톤류(lactones), 고리형 탄산염류(cyclic carbonates), 고리형 무수물류(cyclic anhydrides) 및 티오락톤류(thiolactones) 중에서 선택되는 하나 이상의 단량체를 예로 들 수 있는데, 바람직하게는 하기 **화학식 1**로 표시되는 화합물 및/또는 **화학식 2**로 표시되는 화합물을 사용할 수 있다.



상기에서, R₁ 및 R₂는 각각 수소 원자 또는 C₁-C₄의 알킬기이다.



상기에서, n은 2 내지 5이다.

더욱 바람직하게는, 상기 **화학식 1**의 화합물은 L-락타이드, D-락타이드 또는 D,L-락타이드 등과 같은 락타이드류 또는 글라이콜라이드류이고, **화학식 2**의 화합물은 n=5인 카프로락톤(caprolactone), 특히 ε-카프로락톤이다.

반응용매로 사용되는 압축기체에 대한 상기 고리형 단량체의 비율은 1 중량% 내지 50 중량%가 바람직하고, 5 중량% 내지 40 중량%가 더욱 바람직하다. 반응용매에 대한 단량체의 비율을 1 중량% 미만으로 하여 중합하면 낮은 분자량의 중합체가 얻어지고, 단량체의 비율을 50 중량% 이상으로 하여 중합하면 압축기체에 중합체가 전량 용해되지 않아 일부분에서 초임계 중합이 아닌 고상중합이 일어나게 되어 불균질한 중합체를 얻게 되기 때문에 바람직하지 못하다.

단계 1)의 액상 중합반응에 사용가능한 촉매로는 아연, 주석 또는 알루미늄 계통의 유기금속촉매 또는 아연 비스(2,2-다이메틸-3,5-헵타네디오나토-O,O)[zinc bis(2,2-dimethyl-3,5-heptanedionato-O,O)]와 같은 산촉매를 예로 들 수 있다. 유기금속촉매의 대표적인 예로는 옥토산주석(stannous octoate), 염화주석(stannic chloride), 산화주석(stannous oxide), 주석옥틸에스테르(stannous octylester), 염화주석이수화물(stannous chloride dihydrate), 테트라페닐주석(tetraphenyl tin) 등과 같은 주석 계통의 촉매; 다이에틸아연(diethyl zinc), 옥토산아연(zinc octoate), 염화아연(zinc

chloride), 산화아연(zinc oxide) 등과 같은 아연 계통의 촉매; 및 염화알루미늄(aluminum chloride), 알루미늄에톡사이드(aluminum ethoxide) 등과 같은 알루미늄 계통의 촉매가 사용될 수 있는데, 이 중에서 옥토산주석(stannous octoate)과 염화알루미늄(aluminum chloride)이 특히 바람직하다.

상기 단계 1)에서 촉매의 몰농도는 1.0×10^{-4} mol/l 내지 5.0×10^{-1} mol/l 가 바람직하다. 이들의 몰농도가 5.0×10^{-1} mol/l 보다 높은 경우에는 분자량 조절제로 작용하는 개시제의 양이 과도하게 많아 얻어지는 생분해성 폴리에스테르 고분자의 분자량이 30,000 g/mol 미만이 되어 바람직하지 못하다. 반면, 촉매의 몰농도가 1.0×10^{-4} mol/l 보다 낮은 경우에는 반응시간이 길어지므로 목적하는 생분해성 폴리에스테르 고분자를 얻는데 48시간 이상의 긴 시간이 소요되고, 이로 인해 반응기 운용비용이 상승하게 되는 문제점이 발생한다.

단계 1)의 액상 중합반응에는 통상의 개시제가 추가로 첨가될 수 있는데, 2가 알콜인 1,6-헥사네디올(1,6-hexanediol), 1-도데카놀(1-dodecanol) 등이 사용될 수 있다. 이때, 첨가되는 개시제의 몰농도는 1.0×10^{-5} mol/l 내지 1.0×10^{-3} mol/l 이 바람직하다. 개시제의 몰농도가 1.0×10^{-3} mol/l 보다 높은 경우에는 반응속도를 제어할 수 있는 범위보다 빨라지게 하므로 바람직하지 못하고, 이들의 몰농도가 1.0×10^{-5} mol/l 보다 낮은 경우에는 반응에 참여하는 라디칼의 수가 부족하여 중합이 이루어지지 않으며 반응이 진행되더라도 성장속도가 느리게 되는 문제점이 발생할 수 있다.

단계 1)에서 중합되는 생분해성 폴리에스테르 고분자의 분자량은 반응용매로 사용된 압축기체의 종류, 농도, 촉매의 종류 및 투입량, 중합온도, 압력 및 중합 시간 등에 의해 조절된다. 단계 1)의 액상 중합반응은 0.2 내지 50시간 동안 전환율(conversion rate)이 70% 이상이 되도록 하여 수행하는 것이 바람직하다.

상기 단계 1)에서와 같이 압축기체를 액상 중합반응의 용매로 사용하면 단시간 내에 고분자량의 생분해성 폴리에스테르를 중합할 수 있을 뿐만 아니라 초임계 이산화탄소를 분산매질로 사용하는 기존의 중합방법과는 달리 안정화제를 첨가할 필요가 없기 때문에 이를 제거하기 위한 별도의 공정을 생략할 수 있어서 공정을 보다 단순화시킬 수 있다.

단계 2)는 상기 단계 1)에서 중합된 생분해성 폴리에스테르 고분자를 플래쉬 방사하여 섬유 형태의 필라멘트 소재를 제조하는 단계로, 플래쉬 방사는 액상 중합반응 수행시와 동일한 온도 및 압력 하에서 진행된다.

상기 단계 2)를 도 1을 참조하여 설명하면 다음과 같다. 먼저, 단계 1)에서 제조된 단일상의 생분해성 폴리에스테르 고분자 용액은 반응기(1)에서 방사노즐(2)을 통해 플래쉬 방사된다. 이때, 방사된 용액은 2상의 액-액 분산액으로 분리되는데, 분산액 중 하나의 상은 주로 압력에 의해 고분자를 반응기로부터 밀어내어 방사가 가능케 하는 방사제를 포함하는 방사제 풍부 상이고, 다른 상은 대부분의 생분해성 폴리에스테르 고분자를 함유하는 중합체 풍부 상이다. 이 두 상의 액-액 분산액은 방사노즐(2)을 통해 방사제가 매우 신속하게 증발되는(플래쉬되는) 훨씬 더 낮은 압력(바람직하게는, 대기압)의 영역으로 가해지고, 중합체인 생분해성 폴리에스테르 고분자는 섬유 형태의 필라멘트 소재로서 방사노즐(2)로부터 사출된다.

이와 같이 사출된 생분해성 폴리에스테르 고분자의 필라멘트 소재는 단계 3)에서 캘린더링 공정을 거쳐 점 결합된 형태의 시트 소재로 제조된다. 도 1에 나타난 바와 같이, 상기 단계 2)에서 필라멘트 소재가 방사노즐(2)로부터 사출될 때, 진동자(oscillator, 3)가 상기 필라멘트 소재에 진동동작을 부여하여 폭이 약 5 내지 20 cm인 평평한 웹(web) 형태로 변형시킨다. 상기 웹은 방사노즐(2) 밑으로 약 50 cm 떨어진 지점에 위치한 그물 컨베이어(net conveyer, 5) 상에 디플렉터(deflector, 4)에 충격하여 수집되는데, 이때 고속으로 쏟아지는 웹의 충격으로 인한 손실을 막기 위해 흡입 송풍기(suction blower, 6)를 이용한다. 이와 같이 그물 컨베이어(5) 상에 수집된 웹은 벨트를 가로질러 캘린더 롤(calender roll, 7)을 통해 캘린더링되면서 점 결합된 형태의 시트 소재로 제조된다. 이와 같이 제조된 점결합 시트 소재는 면결합 시트 소재보다 덜 뻣뻣하여 유연한 섬유와 같은 질감을 가질 수 있다.

본 발명에 따라 합성된 생분해성 폴리에스테르 고분자를 플래쉬 방사하여 제조된 필라멘트 소재의 표면적을 BET 질소 흡수법(S. Braunauner, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60: 309-319, 1938)으로 측정하여 이들이 10 내지 50 m²/gm 범위의 표면적을 가짐을 확인한다. 상기 결과는 다른 섬유 방사 기술로 얻어진 필라멘트 소재의 표면적보다 상당히 높은 것으로, 본 발명의 제조방법이 부직시트 생산물에서 전형적으로 요구되는 높은 불투명도를 제공할 수 있음을 나타내는 것이다.

따라서, 본 발명의 제조방법은 압축기체를 반응용매로 사용하는 액상 중합반응에 의해 단시간 내에 생분해성 폴리에스테르 고분자를 제조할 수 있고, 이의 연속공정으로 플래쉬 방사 및 캘린더링을 통해 필라멘트 및 시트 형태의 고분자 소재를 제조할 수 있으므로, 의학, 화학, 농학, 환경 등 다양한 분야에서 산업적 이용가치가 높은 생분해성 폴리에스테르 고분자 소재의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

이하, 본 발명을 하기 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

<실시예 1>

3 l 고압 반응기에 단량체인 L-락타이드 900 g을 넣고, 촉매로 옥토산 주석 8.39 g을 첨가하였다. 이 고압 반응기 내부에 HCFC-22 2,674 g을 고압용 액체 펌프를 이용하여 가압하여 주입한 후, 반응기의 내부온도는 130℃, 내부압력은 240 bar가 되게 하였다. 온도와 압력이 일정해진 후 5시간 동안 액상 중합반응을 수행하였다. 이로부터 중합된 폴리락타이드의 무게 평균 분자량(Mw)은 우베르도 점도법(Kim, S.H. 등, *Macromol. Chem.* 193: 1623, 1992)에 의해 100,000 내지 160,000 g/mol로 측정되었고, MeOH 침전법으로 구한 수율은 90 내지 98%를 나타내었다.

<실시예 2>

L-락타이드의 양을 1,090 g, 옥토산 주석의 양을 10.17 g, HCFC-22를 2,590 g 사용하고, 반응기의 내부압력을 320 bar가 되게 하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법에 따라 액상 중합반응을 수행하였다. 이로부터 얻어진 폴리락타이드는 실시예 1과 유사하였다.

<실시예 3>

L-락타이드의 양을 1,242 g, 옥토산 주석의 양을 11.59 g, HCFC-22를 2,460 g 사용하고, 반응기의 내부압력을 340 bar가 되게 하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법에 따라 액상 중합반응을 수행하였다. 이로부터 얻어진 폴리락타이드는 실시예 1과 유사하였다.

<실시예 4 내지 6>

상기 실시예 1 내지 3에서 중합된 각각의 폴리락타이드 반응 생성물을 방사노즐을 통해 플래쉬 방사시켜 실 형태의 필라멘트 소재를 제조하였다. 이때, 고압 펌프를 이용하여 반응용매인 HCFC-22를 반응기 내에 추가로 넣어 주어 방사가 이루어지는 동안 반응기의 내부온도는 130℃로, 내부압력은 액상 중합반응 수행시의 압력과 동일하게 유지시켰고, 노즐의 온도는 180 내지 200℃로 유지시켰다. 서로 다른 조건의 플래쉬 방사에 의해 제조된 필라멘트 소재의 단면적 및 기계적 물성을 측정하였고, 이를 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

실시예	1	2	3
L-락타이드(g)	900	1,090	1,242
HCFC-22(g)	2,674	2,590	2,460
Sn(Oct) ₂ (g)	8.39	10.17	11.59
방사농도(wt%)	20	25	30
중합온도(℃)	130	130	130
중합압력(bar)	240	320	340
중합체분자량(Mv)	164,000	138,000	144,000

<실시예 7 내지 9>

상기 실시예 4 내지 6에 따라 플래쉬 방사된 필라멘트 소재 각각은 진동자를 거쳐 콘베이어 상에 웹 상태로 모아졌고, 이는 캘린더 롤을 거쳐 캘린더링되면서 점 결합된 형태의 시트 소재를 형성하였다. 이와 같이 형성된 각각의 점결합 시트소재의 물성을 측정하였고, 이를 하기 표 2에 나타내었다.

[표 2]

실시예	7	8	9
방사오리피스(mm)	0.5	0.5	0.5
중합체분자량(Mv)	164,000	138,000	144,000
접합압력(bar)	20	20	20
접합온도(°C)	25	25	25
기본중량(g)	3.0	3.0	3.0
파단강도(Nm ² /g·cm)	0.84	0.70	0.74
파단신장률(%)	14.5	21.1	20.8

발명의 효과

상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 생분해성 폴리에스테르 고분자 소재의 제조방법은 압축기체를 반응용매로 사용하는 액상 중합반응에 의해 단시간 내에 생분해성 폴리에스테르 고분자를 제조할 수 있고, 이의 연속공정으로 플래쉬 방사 및 캘린더링을 통해 필라멘트 및 시트 형태의 고분자 소재를 용이하게 제조할 수 있으므로, 산업적 이용가치가 높은 생분해성 폴리에스테르 고분자 소재의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

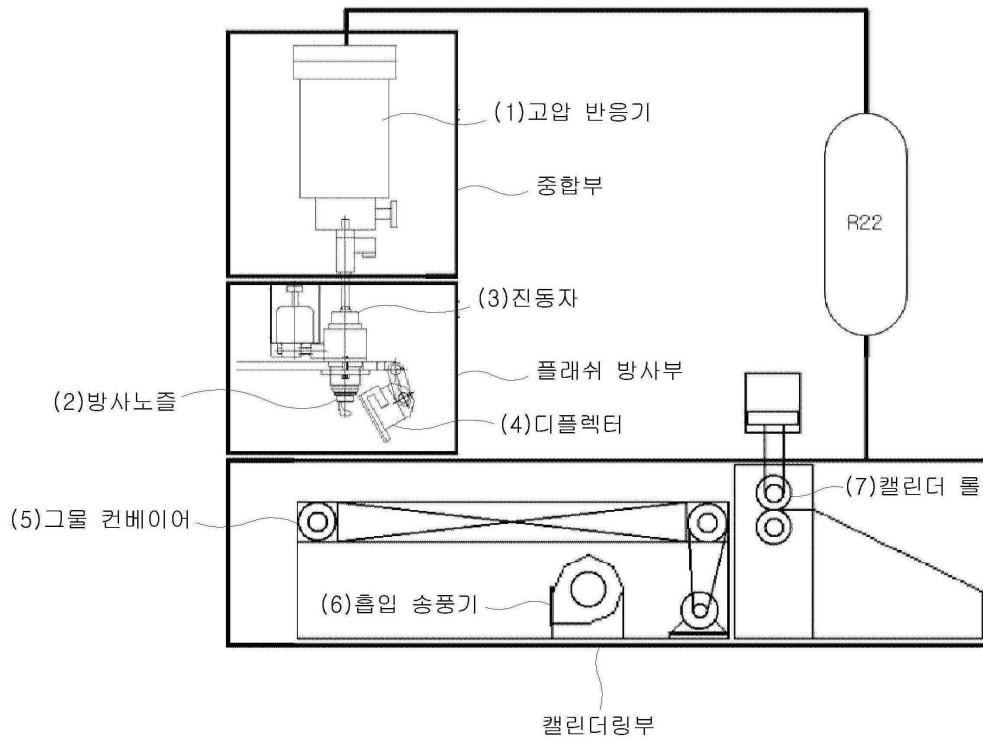
도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따라 압축기체를 이용하여 필라멘트 및 시트 형태의 생분해성 폴리에스테르 고분자 소재를 제조하는 공정을 개략적으로 나타낸 모식도이고,

도 2 및 3은 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 생분해성 폴리에스테르 고분자의 필라멘트 소재를 나타낸 것으로, 도 3은 도 2의 확대도이다.

도면

도면1



도면2



도면3

