(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018 년 3 월 29 일 (29.03.2018)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2018/056754 A1

(51) 국제특허분류:
C08G 64/00 (2006.01)
C08G 64/02 (2006.01)
C08G 64/04 (2006.01)
C08G 64/20 (2006.01)
C08G 63/80 (2006.01)
C08G 63/83 (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/010475

(22) 국제출원일: 2017 년 9 월 22 일 (22.09.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0121405 2016 년 9 월 22 일 (22.09.2016) KR

(71) 출원인: **롯데케미칼 주식회사 (LOTTE CHEMICAL CORPORATION)** [KR/KR]; 05551 서울시 송파구 올림픽로 300 신천동, Seoul (KR).

(72) 발명자: **박영관 (PARK, Young Kwan)**; 34110 대전시 유성구 가정북로 115 (장동), Daejeon (KR). **김남희 (KIM, Nam Hee)**; 34110 대전시 유성구 가정북로 115 (장동), Daejeon (KR). **임병훈 (LIM, Byung Hoon)**; 34110 대전시 유성구 가정북로 115 (장동), Daejeon (KR).

(74) 대리인: **박상훈 (PARK, Sang Hoon)**; 06170 서울시 강남구 봉은사로 610, 308 (삼성동, 수도빌딩), 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

WO 2018/056754 A1

(54) **Title:** POLYESTER CARBONATE COPOLYMER AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) **발명의 명칭:** 폴리에스테르 카보네이트 공중합체 및 그 제조방법

(57) **Abstract:** Disclosed is a plant-derived polyester carbonate copolymer which contains bisphenol A, thereby eliminating biohazardous properties exhibited by conventional polycarbonates and polycarbonate copolymers, and exhibiting excellent transparency and heat-resistance compared to conventional isosorbide-applied polycarbonates and polyester copolymers, as well as satisfying mechanical properties.

(57) **요약서:** 비스페놀 A 함유 등으로 종래의 폴리카보네이트 및 폴리카보네이트 공중합체가 갖는 생물학적 위험성을 제거하고, 이소소바이드를 적용한 기존 폴리카보네이트, 폴리에스테르 공중합체 대비 우수한 투명성과 내열성을 가지면서, 기계적 물성 또한 만족하는 식물 유래 폴리에스테르 카보네이트 공중합체가 개시된다.

명세서

발명의 명칭: 폴리에스테르 카보네이트 공중합체 및 그 제조방법

기술분야

[1] 본 발명은 폴리에스테르 카보네이트 공중합체 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고투명, 고내열 특성을 가지는 폴리에스테르 카보네이트 공중합체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[2] 일반적으로 폴리카보네이트, 폴리에스테르 등의 고분자들은 석유자원으로부터 유도되는 원료를 사용하여 제조된다. 그러나 최근, 석유자원의 고갈이 염려되고 있어, 식물 등의 바이오매스 자원에서 얻어지는 원료를 사용한 고분자 수지의 제공이 요구되고 있는 실정이다. 또한, 이산화탄소 배출량의 증가, 축적에 의한 지구 온난화가 기후 변화 등을 초래하는 것이 염려되고 있는 점에서도, 제조 과정 중에 탄소 배출이 극히 적은 식물 유래 모노머를 원료로 한 고분자 수지의 개발이 요구되고 있다.

[3] 이소소바이드(isosorbide, 1,4:3,6-디안히드로헥시톨, 1,4:3,6-dianhydrohexitol)는 석유화학 산업에 기반을 둔 기존 원료들과는 달리, 옥수수, 감자 등과 같이 식물자원으로부터 얻어지는 원료이다. 이소소바이드가 폴리카보네이트와 같은 엔지니어링플라스틱의 단량체로 사용될 경우, 구조적으로 단단하기 때문에 우수한 열적 특성을 가지게 된다.

[4] 종래, 식물 유래 모노머로서 이소소바이드를 사용하고, 디페닐카보네이트와의 에스테르화 반응에 의해 폴리카보네이트를 얻는 것이 제안되어 있다(특허 문헌 1 참조). 그러나, 얻어진 중합체는 무색 투명하지 않은 갈색에, 물성 또한 기존의 폴리카보네이트 중합체들에 비해 현저히 떨어지는 수준이다. 또한, 이소소바이드와 다른 디히드록시 화합물의 공중합 폴리카보네이트로서 비스페놀 A를 공중합한 폴리카보네이트가 제안되어 있고(특허 문헌 2 참조), 또한 이소소바이드와 디올 지방족 화합물을 공중합함으로써, 이소소바이드로 이루어지는 호모 폴리카보네이트의 강직성을 개선하는 시도가 있었다(특허 문헌 3 참조).

[5] 한편, PET 수지의 원료인 테레프탈산(Terephthalic acid)과 이소소바이드, 1,4-시클로헥산디메탄올(1,4-cyclohexanedimethanol, CHDM), 에틸렌 글리콜을 사용하여 식물유래 PET 수지를 개발한 사례도 있다(특허 문헌 4 참조). 테레프탈산과 이소소바이드의 단단한 구조로 인해 내열성은 증가할 수 있지만 성형품이 작은 충격에도 쉽게 파손되는 등 내충격성이 현저하게 떨어지며, 또한 고가의 촉매를 사용해야 하는 문제점이 있다.

[6] [선행 특허 문헌]

[7] - 특허 문헌 1: 영국 공개특허공보 제1079686호(1967.08.16.)

[8] - 특허 문헌 2: 일본 공개특허공보 소56-55425호(1981.05.16.)

[9] - 특허 문헌 3: 한국 등록특허공보 제10-1080669호(2011.11.01.)

[10] - 특허 문헌 4: 한국 등록특허공보 제10-1558574호(2015.10.01.)

발명의 상세한 설명

기술적 과제

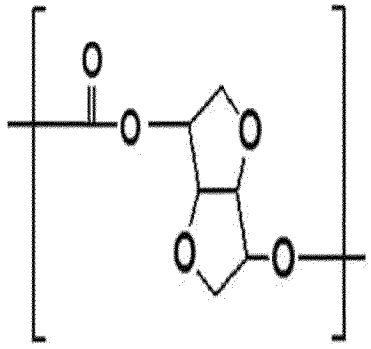
[11] 따라서, 본 발명은 비스페놀 A 함유 등으로 종래의 폴리카보네이트 및 폴리카보네이트 공중합체가 갖는 생물학적 위험성을 제거하고, 이소소바이드를 적용한 기존 폴리카보네이트, 폴리에스테르 공중합체 대비 우수한 투명성과 내열성을 가지면서, 기계적 물성 또한 만족하는 식물 유래 폴리에스테르 카보네이트 공중합체 및 그 제조방법과, 이를 이용하여 제조되는 성형품을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

[12] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명은, 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위; 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위; 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위; 및 하기 화학식 4로 표시되는 반복단위;를 포함하는 폴리에스테르 카보네이트 공중합체를 제공한다:

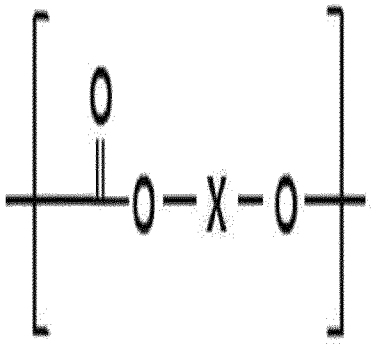
[13] [화학식 1]

[14]



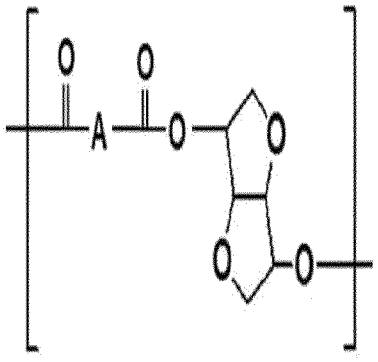
[15] [화학식 2]

[16]



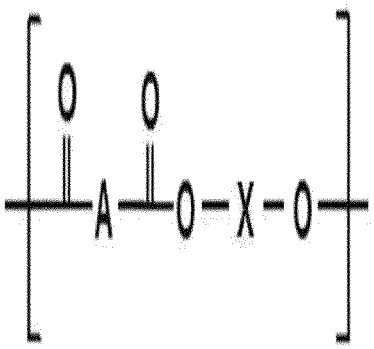
[17] [화학식 3]

[18]



[19] [화학식 4]

[20]

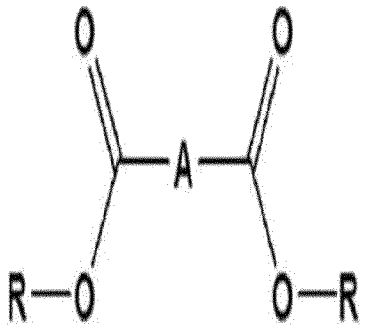


[21] 상기 화학식 2 내지 4에서, X는 탄소수 2~40개로 이루어진 지방족 또는 방향족 그룹으로, 고리 형태를 포함할 수 있고, 구조내에 질소, 산소, 규소, 인 또는 황 원소가 포함될 수 있고, A는 탄소수 1~40개로 이루어진 지방족 또는 방향족 그룹으로, 구조내에 질소 산소, 인, 황, 규소, 할로겐 원소 또는 금속 원소가 포함될 수 있다.

[22] 상기 또 다른 과제를 해결하기 위하여 본 발명은, 하기 화학식 5로 표시되는 화합물; 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물; 하기 화학식 7로 표시되는 화합물; 및 하기 화학식 8로 표시되는 화합물;을 포함하는 단량체 혼합물을 축중합 반응시키는 단계를 포함하는 폴리에스테르 카보네이트 공중합체 제조방법을 제공한다:

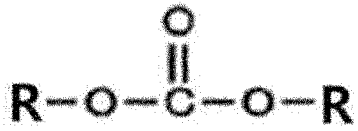
[23] [화학식 5]

[24]



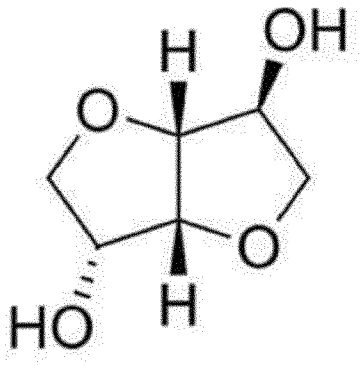
[25] [화학식 6]

[26]



[27] [화학식 7]

[28]



[29] [화학식 8]

[30]

[31] 상기 화학식 5, 6 또는 8에서, A는 탄소수 1~40개로 이루어진 지방족 또는 방향족 그룹으로, 구조내에 질소 산소, 인, 황, 규소, 할로겐 원소 또는 금속 원소가 포함될 수 있고, R은 탄소수 1~6개인 지방족 또는 탄소수 6~12개인 방향족 그룹으로, 고리 형태를 포함할 수 있고, X는 탄소수 2~40개로 이루어진 지방족 또는 방향족 그룹으로, 고리 형태를 포함할 수 있고, 구조내에 질소, 산소, 규소, 인 또는 황 원소가 포함될 수 있다.

[32] 또한 상기 화학식 5로 표시되는 화합물은 디페닐 테레프탈레이트, 디페닐 이소프탈레이트, 디페닐 프탈레이트, 디페닐 4,4-비스시클로헥산 카복실레이트, 디페닐 숙신네이트, 디페닐 글루타레이트, 디페닐 아디페이트, 디페닐 피멜레이트, 디페닐 수베레이트, 디페닐 노난-1,9-디카복실레이트, 디페닐 바이페닐 4,4'-디카복실레이트 및 선형 구조의 지방족 디페닐 카복실레이트 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고, 상기 화학식 6으로 표시되는 화합물은 디페닐카보네이트, 디나프틸카보네이트, 비스(디페닐)카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트 및 디부틸카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이며, 상기 화학식 8로 표시되는 화합물은 에틸렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,2-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,2-부탄디올, 1,5-헵탄디올, 1,6-헥산디올, 4,4'-이소프로필리덴디시클로헥산올, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판(비스페놀 A), 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디메틸페닐)프로판,

2,2-비스(4-히드록시-3,5-디에틸페닐)프로판,
2,2-비스(4-히드록시-(3,5-디페닐)페닐)프로판,
2,2-비스(4-히드록시-3,5-디브로모페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시페닐)펜탄,
2,4'-디히드록시-디페닐메탄, 비스(4-히드록시페닐)메탄,
비스(4-히드록시-5-니트로페닐)메탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄,
3,3-비스(4-히드록시페닐)펜탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산,
비스(4-히드록시페닐)술폰, 2,4'-디히드록시 디페닐술폰,
비스(4-히드록시페닐)술파이드, 4,4'-디히드록시디페닐에테르,
4,4'-디히드록시-3,3'-디클로로디페닐에테르,
4,4'-디히드록시-2,5-디에톡시디페닐에테르,
9,9-비스(4-(2-히드록시에톡시)페닐)플루오렌,
9,9-비스(4-(2-히드록시에톡시-2-메틸)페닐)플루오렌,
9,9-비스(4-히드록시페닐)플루오렌 및
9,9-비스(4-히드록시-2-메틸페닐)플루오렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 방법을 제공한다.

[33] 또한 상기 축중합 반응은 50 내지 750Torr의 감압조건, 100 내지 200℃의 온도에서 0.1 내지 5시간 동안 진행되는 제1 반응 단계; 및 10Torr 이하의 감압조건, 200 내지 270℃의 온도에서 0.1 내지 10시간 동안 진행되는 제2 반응 단계;로 수행되는 것을 특징으로 하는 방법을 제공한다.

[34] 또한 상기 축중합 반응에 사용되는 촉매는 알칼리 금속 화합물 또는 알칼리 토금속 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법을 제공한다.

[35] 상기 또 다른 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 상기 폴리에스테르 카보네이트 공중합체를 포함하는 성형품을 제공한다.

발명의 효과

[36] 본 발명에 따른 폴리에스테르 카보네이트 공중합체는 열 안정성이 높고, 투명성이 우수하며, 기계적 강도 또한 우수하다. 유리전이 온도가 40~170℃ 수준으로 내열성이 필요한 보틀 등의 용기 분야, 카메라 렌즈, 파인더 렌즈 등의 렌즈 용도, 디스플레이 위상차 필름, 확산시트 편광필름, 광디스크, 광학재료 광학부품, 건축용 창 부재, 차량용 창부재 용도와 같은 폭 넓은 분야로의 재료 제공이 가능하다.

발명의 실시를 위한 형태

[37] 이하에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 상세하게 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐리게 할 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략하기로 한다. 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한, 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.

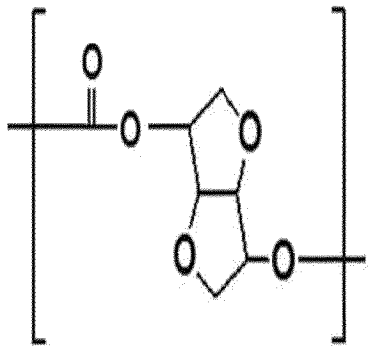
[38]

[39] 본 발명자들은 종래 이소소바이드를 적용하여 얻어지는 폴리카보네이트 중합체가 투명성, 내열성 등 물성이 기존의 폴리카보네이트 중합체들에 비해 현저히 떨어지는 문제를 해결하기 위해 예의 연구를 거듭한 결과, 탄산디에스테르 단량체에 특정 디카복실 화합물을 조합 사용하여 축중합 반응을 통해 제조할 경우 열 안정성, 투명성 및 기계적 강도가 우수한 폴리에스테르 카보네이트 공중합체가 얻어질 수 있음을 발견하고 본 발명에 이르게 되었다.

[40] 따라서, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위; 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위; 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위; 및 하기 화학식 4로 표시되는 반복단위;를 포함하는 폴리에스테르 카보네이트 공중합체를 개시한다:

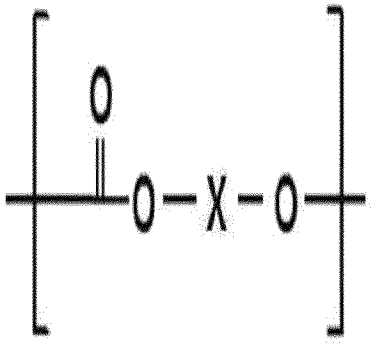
[41] [화학식 1]

[42]



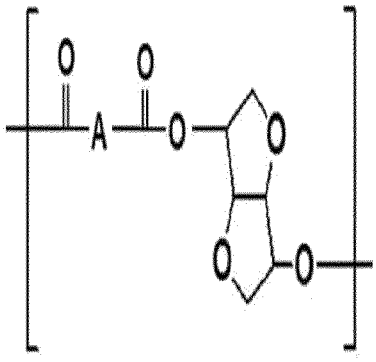
[43] [화학식 2]

[44]



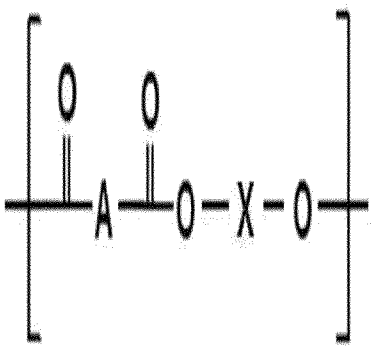
[45] [화학식 3]

[46]



[47] [화학식 4]

[48]



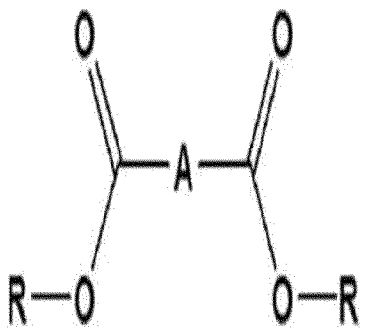
[49] 상기 화학식 2 내지 4에서, X는 탄소수 2~40개로 이루어진 지방족 또는 방향족 그룹으로, 고리 형태를 포함할 수 있고, 구조내에 질소, 산소, 규소, 인 또는 황 원소가 포함될 수 있고, A는 탄소수 1~40개로 이루어진 지방족 또는 방향족 그룹으로, 구조내에 질소 산소, 인, 황, 규소, 할로겐 원소 또는 금속 원소가 포함될 수 있다.

[50] 이하, 본 발명에 따른 폴리에스테르 카보네이트 공중합체의 제조 과정을 통해 상세히 설명하기로 한다.

[51] 본 발명에 따른 폴리에스테르 카보네이트 공중합체 제조방법은 하기 화학식 5로 표시되는 화합물; 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물; 하기 화학식 7로 표시되는 화합물; 및 하기 화학식 8로 표시되는 화합물;을 포함하는 단량체 혼합물을 축중합 반응시키는 단계를 포함한다:

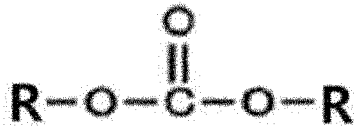
[52] [화학식 5]

[53]



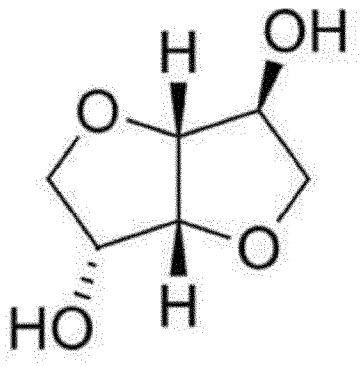
[54] [화학식 6]

[55]



[56] [화학식 7]

[57]



[58] [화학식 8]

[59]

[60] 상기 화학식 5, 6 또는 8에서, A는 탄소수 1~40개로 이루어진 지방족 또는 방향족 그룹으로, 구조내에 질소 산소, 인, 황, 규소, 할로겐 원소 또는 금속 원소가 포함될 수 있고, R은 탄소수 1~6개인 지방족 또는 탄소수 6~12개인 방향족 그룹으로, 고리 형태를 포함할 수 있고, X는 탄소수 2~40개로 이루어진 지방족 또는 방향족 그룹으로, 고리 형태를 포함할 수 있고, 구조내에 질소, 산소, 규소, 인 또는 황 원소가 포함될 수 있다.

[61] 상기 화학식 5로 표시되는 화합물과 화학식 7 및 8로 표시되는 화합물은 반응하여 에스테르 결합을 형성하고, 상기 화학식 6으로 표시되는 화합물과 화학식 7 및 8로 표시되는 화합물은 반응하여 카보네이트 결합을 형성하게 된다.

[62] 여기서, 상기 화학식 5로 표시되는 디카복실 화합물은 예컨대, 디페닐 테레프탈레이트, 디페닐 이소프탈레이트, 디페닐 프탈레이트, 디페닐 4,4-비스시클로헥산 카복실레이트, 디페닐 숙신네이트, 디페닐 글루타레이트, 디페닐 아디페이트, 디페닐 피멜레이트, 디페닐 수베레이트, 디페닐 노난-1,9-디카복실레이트, 디페닐 바이페닐 4,4'-디카복실레이트 및 선형 구조의 지방족 디페닐 카복실레이트 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 디페닐 테레프탈레이트일 수 있다.

[63] 또한 상기 화학식 6으로 표시되는 탄산디에스테르 화합물은 예컨대, 디페닐카보네이트, 디나프틸카보네이트, 비스(디페닐)카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트 및 디부틸카보네이트로 이루어진 군에서

선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 디페닐카보네이트일 수 있다.

[64] 또한 상기 화학식 8로 표시되는 화합물은 예컨대, 에틸렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,2-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,2-부탄디올, 1,5-헵탄디올, 1,6-헥산디올, 4,4'-이소프로필리덴디시클로헥산올, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 1,4-시클로헥산디메탄올, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판(비스페놀 A), 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디에틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-(3,5-디페닐)페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디브로모페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시페닐)펜탄, 2,4'-디히드록시-디페닐메탄, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 비스(4-히드록시-5-니트로페닐)메탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 3,3-비스(4-히드록시페닐)펜탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산, 비스(4-히드록시페닐)술폰, 2,4'-디히드록시 디페닐술폰, 비스(4-히드록시페닐)술파이드, 4,4'-디히드록시디페닐에테르, 4,4'-디히드록시-3,3'-디클로로디페닐에테르, 4,4'-디히드록시-2,5-디에톡시디페닐에테르, 9,9-비스(4-(2-히드록시에톡시)페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-(2-히드록시에톡시-2-메틸)페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-히드록시페닐)플루오렌 및 9,9-비스(4-히드록시-2-메틸페닐)플루오렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 1,4-시클로헥산디메탄올일 수 있다.

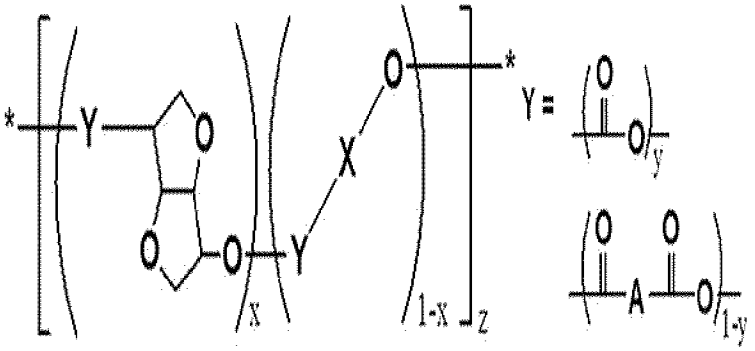
[65] 상기 폴리에스테르 카보네이트 공중합체는 중량 평균분자량이 1,000 내지 100,000일 수 있고, 바람직하게는 5,000 내지 50,000일 수 있다.

[66] 상기 중합법에 의한 반응은 다중 히드록시기 화합물과 탄산디에스테르 및 디카복실레이트 화합물의 에스테르 교환 반응으로, 예컨대 불활성 가스의 존재하에 다중 히드록시기 화합물과 디카복실 화합물, 탄산디에스테르를 혼합하고, 감압하 통상 100~300℃에서 반응시켜 수행된다. 감압도는 단계적으로 변화시키고, 최종적으로는 1Torr 이하로 하여 생성된 페놀류를 반응계 밖으로 제거시킨다. 반응 시간은 통상 0.1 내지 12시간 정도이다. 바람직하게 본 발명에 따른 중합은 50 내지 750Torr의 감압조건, 100 내지 200℃의 온도에서 0.1 내지 5시간 동안 진행되는 제1 반응 단계; 및 10Torr 이하의 감압조건, 200 내지 270℃의 온도에서 0.1 내지 10시간 동안 진행되는 제2 반응 단계;로 수행될 수 있다.

[67] 상기 반응을 통해 제조되는 폴리에스테르 카보네이트 공중합체는 예컨대, 하기 화학식 9로 표시되는 반복단위를 포함하게 된다.

[68] [화학식 9]

[69]



[70] 화학식 9에서 x는 0 ≤≤ x ≤≤ 1, y는 0 < y < 1 이며, X는 이소소바이드를 제외한 디올 단량체이다. 여기서, 상기 화학식 5의 사용량을 x라고 하면 화학식 6의 사용량은 1-x로 정해지며, 상기 화학식 7의 사용량을 y라고 하면, 화학식 8의 사용량은 1-y로 결정된다. 또한 화학식 9에서 X 및 A는 상술한 바와 같다.

[71] 본 발명에 따른 폴리에스테르 카보네이트 합성 과정에서 중합 속도를 빠르게 하기 위해 중합 촉매를 사용할 수 있다. 상기 중합 촉매로는 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 알칼리 금속이나, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 수산화스트론튬 등의 알칼리 토금속의 수산화물, 붕소나 알루미늄의 수산화물, 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염, 제4급 암모늄염, 알칼리 금속이나 알칼리 토금속의 알콕사이드, 알칼리 금속이나 알칼리 토금속의 유기산염, 아연 화합물, 붕소 화합물, 규소 화합물, 게르마늄 화합물, 유기 주석 화합물, 납 화합물, 안티몬 화합물, 망간 화합물, 티탄 화합물, 지르코늄 화합물 등의 통상 에스테르화 반응이나 에스테르 교환 반응에 사용되는 촉매를 들 수 있다. 상기 중합 촉매는 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 병용하여 사용해도 된다. 이들 중합 촉매의 사용량은, 원료의 2가 페놀 1몰에 대하여, 바람직하게는 1×10^{-9} 내지 1×10^{-5} 당량, 보다 바람직하게는 1×10^{-8} 내지 5×10^{-6} 당량의 범위에서 선택된다.

[72] 또한, 상기 중합 반응에 있어서, 페놀성 말단기를 감소시키기 위해, 중축 반응의 후기 또는 종료 후에, 예를 들어 2-클로로페닐페닐카보네이트, 2-메톡시카르보닐페닐페닐카보네이트, 2-에톡시카르보닐페닐페닐카보네이트 등의 화합물을 첨가할 수 있다.

[73] 상기 에스테르 교환법에서는 촉매의 활성을 중화시키는 실활제를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 실활제의 양으로는, 잔존하는 촉매 1몰에 대하여 0.5 내지 50몰의 비율로 사용하는 것이 바람직하다. 또한 중합 후의 방향족 폴리카보네이트에 대하여, 바람직하게는 0.01 내지 500ppm의 비율, 보다 바람직하게는 0.01 내지 300ppm, 특히 바람직하게는 0.01 내지 100ppm의 비율로 사용한다. 실활제로는 도데실벤젠술폰산테트라부틸포스포늄염 등의 포스포늄염, 테트라에틸암모늄도데실벤질술페이트 등의 암모늄염 등을 바람직하게 들 수 있다.

[74] 한편, 상기 일 구현예의 폴리에스테르 카보네이트 수지 조성물은 자외선 흡수제를 더 포함할 수 있다.

[75] 상기 자외선 흡수제는 자외선 에너지를 차단하거나 자외선 에너지를 선택적으로 흡수하여 고분자에 해가 되지 않는 다른 형태의 에너지로 방출하거나 고분자의 광 반응, 특히 광분해 개시반응을 저해시키는 화합물을 의미하여, 고분자 수지 조성물에 사용될 수 있는 성분 또는 화합물을 큰 제한 없이 사용할 수 있다.

[76] 상기 자외선 흡수제의 구체적인 예로는,
2-(2'-하이드록시-5'-tert-옥틸페닐)벤조트리아졸,
2-(3-tert-부틸-5-메틸-2-하이드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸,
2-(5-메틸-2-하이드록시페닐)벤조트리아졸,
2-[2-하이드록시-3,5-비스(α,α-디메틸벤질)페닐]-2H-벤조트리아졸,
2,2'-메틸렌비스(4-쿠밀-6-벤조트리아졸페닐),
2,2'-p-페닐렌비스(1,3-벤조옥사진-4-온) 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

[77] 상기 자외선 흡수제는 상기 폴리에스테르 카보네이트 수지 100중량부에 대하여 0.0005~1중량부 포함될 수 있다. 상기 자외선 흡수제의 함량이 상기 범위 내이면, 성형품 표면으로의 자외선 흡수제의 블리드, 각종 성형품의 기계 특성 저하를 일으키지 않고 수지 조성물 및 성형품의 내후성을 향상시킬 수 있다.

[78] 또한 상기 일 구현예의 폴리에스테르 카보네이트 수지 조성물은 압출 및 사출 시 생산성을 증가시키며 불량률을 감소시키기 위해 이형제를 더 포함할 수 있다.

[79] 상기 이형제로는 고급 지방산, 1 가 또는 다가 알코올의 고급 지방산에스테르, 밀랍 등의 천연 동물계 왁스, 카나우바 왁스 등의 천연 식물계 왁스, 파라핀 왁스 등의 천연 석유계 왁스, 몬탄 왁스 등의 천연 석탄계 왁스, 올레핀계 왁스, 실리콘 오일, 오르가노폴리실록산 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

[80] 상기 고급 지방산 에스테르로는 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 1가 또는 다가 알코올, 치환 또는 비치환의 탄소수 10 내지 30의 포화 지방산의 부분 에스테르 또는 에스테르를 들 수 있다. 상기 1가 또는 다가 알코올과 포화 지방산의 부분 에스테르 또는 모든 에스테르로는,
스테아르산모노글리세라이드, 스테아르산디글리세라이드,
스테아르산트리글리세라이드, 스테아르산모노소르비테이트,
스테아르산스테아릴, 베헨산모노글리세라이드, 베헨산베헤닐,
펜타에리트리톨모노스테아레이트, 펜타에리트리톨테트라스테아레이트,
펜타에리트리톨테트라펠라르고네이트, 프로필렌글리콜모노스테아레이트,
스테아릴스테아레이트, 팔미틸팔미테이트, 부틸스테아레이트, 메틸라우레이트,
이소프로필팔미테이트, 비페닐비페네이트, 소르비탄모노스테아레이트,
2-에틸헥실스테아레이트, 에틸렌글리콜디스테아레이트 등을 들 수 있다.

[81] 상기 고급 지방산으로는 미리스트산, 라우르산, 팔미트산, 스테아르산, 베헨산

등을 들 수 있다.

[82] 상기 이형제는 상기 폴리에스테르 카보네이트 수지 100중량부에 대하여 0.0001~0.01 중량부 함량으로 사용될 수 있다.

[83] 또한 상기 일 구현예의 폴리에스테르 카보네이트 수지 조성물은 수지 성형품의 분자량의 저하나 색상의 악화를 방지하기 위해서 열안정제를 더 포함할 수 있다.

[84] 상기 열안정제의 예로는 아인산, 인산, 아포스폰산, 포스폰산 및 이들의 에스테르 등을 들 수 있고, 구체적으로 트리페닐포스파이트,
트리스(노닐페닐)포스파이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트,
트리데실포스파이트, 트리옥틸포스파이트, 트리옥타데실포스파이트,
디데실모노페닐포스파이트, 디옥틸모노페닐포스파이트,
디이소프로필모노페닐포스파이트, 모노부틸디페닐포스파이트,
모노데실디페닐포스파이트, 모노옥틸디페닐포스파이트,
비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트,
2,2-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)옥틸포스파이트,
비스(노닐페닐)펜타에리트리톨디포스파이트,
비스(2,4-디-tert-부틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트,
디스테아릴펜타에리트리톨디포스파이트, 트리부틸포스페이트,
트리에틸포스페이트, 트리메틸포스페이트, 트리페닐포스페이트,
디페닐모노오르토크세닐포스페이트, 디부틸포스페이트, 디옥틸포스페이트,
디이소프로필포스페이트,
4,4'-비페닐렌디포스핀산테트라키스(2,4-디-tert-부틸페닐), 벤젠포스폰산디메틸,
벤젠포스폰산디에틸, 벤젠포스폰산디프로필 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

[85] 상기 열안정제는 상기 폴리에스테르 카보네이트 수지 100중량부에 대하여 0.0001~1중량부의 함량으로 사용될 수 있다. 상기 함량으로 안정제를 사용함에 따라서, 첨가제의 블리드 등을 일으키지 않고 수지의 분자량 저하나 변색을 방지할 수 있다.

[86] 또한, 상기 일 구현예의 폴리에스테르 카보네이트 수지 조성물은 통상적으로 알려진 산화방지제를 더 포함할 수 있다.

[87] 상기 산화방지제의 구체적인 예로는
펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트),
펜타에리트리톨테트라키스(3-라우릴티오프로피오네이트),
글리세롤-3-스테아릴티오프로피오네이트,
트리에틸렌글리콜-비스[3-(3-tert-부틸-5-메틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 1,6-헥산디올-비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트],
펜타에리트리톨-테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 옥타데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트,
1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)벤젠,

N,N-헥사메틸렌비스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시-하이드로신나마이드),
3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시-벤질포스포네이트-디에틸에스테르,
트리스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)이소시아누레이트,
4,4'-비페닐렌디포스핀산테트라키스(2,4-디-tert-부틸페닐),
3,9-비스{1,1-디메틸-2-[β-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시]에틸}-2,4,8,10-테트라옥사스피로(5,5)운데칸 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

[88] 상기 산화방지제는 상기 폴리에스테르 카보네이트 수지 100중량부에 대하여 0.0001~1중량부의 함량으로 사용될 수 있다.

[89] 한편, 상기 일 구현예의 폴리에스테르 카보네이트 수지 조성물은 성형 가공성이나 여러 물성의 추가적인 향상 및 조정을 목적으로 상기 폴리에스테르 카보네이트 수지 이외의 다른 고분자 수지를 더 포함할 수 있다.

[90] 구체적으로, 상기 일 구현예의 폴리에스테르 카보네이트 수지 조성물은 폴리에스테르계 수지, 폴리에테르, 폴리아미드, 폴리올레핀 및 폴리메틸메타크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 기타 고분자 수지를 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 기타 고분자 수지는 상기 폴리에스테르 카보네이트 수지 100중량부에 대하여 1~50중량부의 함량으로 더 포함될 수 있다.

[91] 본 발명에 따른 폴리에스테르 카보네이트 수지 조성물의 제조는 특별히 한정되는 것은 아니며, 고분자 수지 조성물 등의 제조에 통상적으로 사용되는 방법이나 장치를 별 다른 제한 없이 사용할 수 있으나, 용융 중합 방식을 바람직하게 사용할 수 있다.

[92] 즉, 상기 일 구현예의 폴리에스테르 카보네이트 수지 조성물은 이에 포함되는 각각의 성분을 용융 혼련하여 제조될 수 있다. 상기 용융 혼련에 사용되는 장치로서 밴버리 믹서, 혼련 롤, 압출기 등을 들 수 있다. 그 중에서도 혼련 효율 면에서 압출기가 바람직하고, 또한 2축 압출기 등의 다축 압출기가 바람직하다.

[93] 상기 2축 압출기에 있어서 보다 바람직한 양태는 다음과 같다. 스크루 형상은 1줄, 2줄 및 3줄의 나사 스크루가 사용될 수 있다. 또한 압출기로는 원료 중의 수분이나, 용융 혼련 수지로부터 발생하는 휘발 가스를 탈기할 수 있는 벤트를 갖는 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 또한 압출 원료 중에 혼입된 이물질 등을 제거하기 위한 스크린을 압출기 다이스부 앞의 존에 설치하고, 이물질을 수지 조성물로부터 제거하는 것도 가능하다. 상기 스크린으로는 철망, 스크린 체인저, 소결 금속 플레이트(디스크 필터 등) 등을 들 수 있다.

[94] 상기와 같이 얻어진 상기 수지 조성물은 펠렛의 형태로 제조된 이후에, 사출 성형하여 각종 제품 제조에 이용될 수 있다. 이러한 사출 성형에 있어서는, 통상의 성형 방법뿐만 아니라, 적절히 목적에 따라, 사출 압축 성형, 사출 프레스 성형, 가스 어시스트 사출 성형, 발포 성형(초임계 유체의 주입에 의한 것을 포함한다), 인서트 성형, 인몰드 코팅 성형, 단열 금형 성형, 급속 가열 냉각 금형

성형, 2색 성형, 샌드위치 성형, 초고속 사출 성형 등의 사출 성형법을 사용하여 성형품을 얻을 수 있다. 성형은 콜드러너 방식 및 핫러너 방식 중 어느 것이나 선택할 수 있다.

[95] 또한 상기 수지 조성물은 압출 성형에 의해 각종 이형 압출 성형품, 시트, 필름 등의 형태로 사용될 수도 있다. 또한 시트, 필름의 성형에는 인플레이션법이나, 캘린더법, 캐스팅법 등도 사용 가능하다. 또한 특정한 연신 조작을 가함으로써 열수축 튜브로서 성형하는 것도 가능하다.

[96] 또한 상기 수지 조성물을 회전 성형이나 블로우 성형 등에 의해 성형품으로 하는 것도 가능하다. 상기 성형 과정에 의해 투명성이 있는, 또한 의장성이 우수한 성형품을 얻을 수 있다.

[97] 한편, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 제조된 폴리에스테르 카보네이트 수지 조성물을 포함하는 수지 성형품이 제공될 수 있다. 상기 수지 성형품은 앞서 상술한 일 구현예의 폴리에스테르 카보네이트 수지 조성물을 성형하여 얻어지는 물품을 의미한다.

[98] 상기 수지 성형품은 사용되는 분야에서 요구되는 특성에 따라서는 투명한 것이 바람직하다. 이러한 수지 성형품의 투명도는 수지 성형품의 가시광 영역에서의 전광선 투과율에 의해 평가하는 것이 가능하며, 가시광 전광선 투과율이 높은 것이 바람직하다. 구체적으로, 상기 일 구현예의 수지 성형품은 3mm의 두께에서 50% 이상, 또는 50 내지 99%의 가시광 전광선 투과율을 가질 수 있다.

[99] 상기 수지 성형품의 구체적인 용도가 한정되는 것은 아니며, 투명 필름, 시트, 보틀 및 용기, 카메라 렌즈, 파인더 렌즈 등의 렌즈 용도, 디스플레이용 위상차 필름, 확산 시트, 편광 필름, 광 디스크, 광학 재료, 광학 부품, 건축용 창 부재 등으로 사용될 수 있다.

[100] 이하, 본 발명에 따른 구체적인 실시예를 들어 설명한다. 실시예의 기재 중에서 사용한 화합물의 약호는 다음과 같다.

[101] - ISB : 아이소소바이드

[102] - CHDM : 1,4-시클로헥산디메탄올

[103] - DPT : 디페닐 테레프탈레이트(diphenyl terephthalate)

[104] - iDPT : diphenyl isoterephthlate(디페닐 이소테레프탈레이트)

[105] - MEG : 에틸렌 글리콜(monoethylene glycol)

[106] - DEG : 디에틸렌 글리콜(diethylene glycol)

[107] - HBPA : 수소화된 비스페놀A(hydrogenated bisphenol A)

[108] - DPC : 디페닐카보네이트

[109]

[110] **실시예 1**

[111] DPT 24.4중량부(0.042mol), DPC 38.4중량부(0.098mol), CHDM 18.5중량부(0.07mol), ISB 18.7중량부(0.07mol) 및 촉매로서 칼슘 아세테이트 2.5×10^{-6}mol을 1L 초자 반응기에 투입하고, 질소 분위기 하에서 반응의 제1 단계

공정으로서 반응조 온도를 150℃로 가열하고, 가능한 경우 교반하면서 원료를 용융시켰다.

[112] 이어서, 반응기 내부 압력을 상압에서부터 300Torr로 감압하고, 온도를 190℃까지 30분 동안 상승시켰다. 반응용기 전체를 190℃에서 30분간 유지한 후, 10분간 200℃로 상승시키면서 내부 압력을 100Torr까지 20분 동안 감압하면서, 발생되는 페놀을 반응기 내로부터 제거하였다. 반응용기 전체를 200℃에서 30분 유지한 후, 제2 단계 공정으로서, 반응조 내의 압력을 50Torr로 감압하고, 반응조 온도를 230℃까지 30분 동안 상승시켜, 발생되는 페놀을 반응용기 밖으로 배출하여 제거하였다. 교반기의 토크가 상승하면, 5분 동안 250℃까지 반응기를 승온시키고, 추가로 발생되는 페놀을 제거하기 위해, 반응용기 내의 압력을 1Torr 이하에 도달시켰다. 소정의 교반 토크에 도달 후, 반응을 종료하고 생성된 반응물을 취하여 공중합체를 제조하였다.

[113]

[114] **실시예 2**

[115] 실시예 1에서 DPT 57.5중량부(0.112mol), DPC 9.7중량부(0.028mol), CHDM 10.1중량부(0.07mol), ISB 10.2중량부(0.07mol)로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 공중합체를 제조하였다.

[116]

[117] **실시예 3**

[118] 실시예 1에서 DPT 27.4중량부(0.042mol), DPC 43.0중량부(0.098mol), ISB 20.7중량부(0.07mol), MEG 8.9중량부(0.07mol)로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리에스테르 공중합체를 제조하였다.

[119]

[120] **실시예 4**

[121] 실시예 1에서 DPT 25.7중량부(0.042mol), DPC 40.5중량부(0.098mol), ISB 19.5중량부(0.07mol), DEG 14.3중량부(0.07mol)로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 공중합체를 제조하였다.

[122]

[123] **비교예 1**

[124] 실시예 1에서 DPT 8.6중량부(0.014mol), DPC 52.3중량부(0.126mol), CHDM 39.1중량부(0.14mol)로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 공중합체를 제조하였다.

[125]

[126] **비교예 2**

[127] 실시예 1에서 DPT 38.8중량부(0.07mol), DPC 26.1중량부(0.07mol), CHDM 35.1중량부(0.14mol)로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 공중합체를 제조하였다.

[128]

[129] **비교예 3**

[130] 실시예 1에서 DPT 63.4중량부(0.126mol), DPC 4.7중량부(0.014mol), CHDM 31.9중량부(0.14mol)로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 공중합체를 제조하였다.

[131]

[132] **비교예 4**

[133] 실시예 1에서 iDPT 38.8중량부(0.07mol), DPC 26.1중량부(0.07mol), CHDM 35.1중량부(0.14mol)로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 공중합체를 제조하였다.

[134]

[135] **비교예 5**

[136] 실시예 1에서 DPT 22.8중량부(0.042mol), DPC 35.8중량부(0.098mol), CHDM 24.1중량부(0.098mol), HBPA 17.2중량부(0.042mol)로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 공중합체를 제조하였다.

[137]

[138] **비교예 6**

[139] 실시예 1에서 DPC 59.8중량부(0.14mol), CHDM 40.2중량부(0.14mol)로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 공중합체를 제조하였다.

[140]

[141] **비교예 7**

[142] 실시예 1에서 DPC 59.4중량부(0.14mol), ISB 40.6중량부(0.14mol)로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 공중합체를 제조하였다.

[143]

[144] **비교예 8**

[145] 실시예 1에서 iDPT 68.5중량부(0.14mol), ISB 31.5중량부(0.14mol)로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였으나, 두 반응물간 큰 반응 온도 차이로 충분히 중합된 중합물을 얻을 수 없었다.

[146]

[147] **비교예 9**

[148] 실시예 1에서 DPT 75.0중량부(0.14mol), DEG 31.5중량부(0.14mol)로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 공중합체를 제조하였다.

[149]

[150] **시험예**

[151] 이상의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 공중합체에 대하여 하기 방법으로 유리 전이 온도, 투과도 및 헤이즈를 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 이때, 비교예 9에 따른 공중합체로는 사출 성형 시편을 얻을 수 없었다.

[152] (1) 유리 전이 온도(Tig)

[153] 시차 주사 열량계(Q200, TA Instrumnets)에 시료 약 10 mg을 사용하여, 10℃/min의 승온 속도를 가열하여 측정하고, ASTM D3418에 준거하여, 저온측의 베이스 라인을 고온측으로 연장한 직선과, 유리전이의 계단상 변화 부분의 곡선의 구배가 최대가 되는 점에서 그은 꺽은 선의 교점의 온도인, 보외 유리 전이 개시 온도 Tig를 구하였다.

[154] (2) 전광선 투과도, Haze

[155] 동신 유압사 25톤 사출 성형기를 사용하여 온도 190℃ 내지 250℃에서 가로 50㎜, 세로 70mm 두께 3.0㎜로 사출 성형하여 시험편으로 하였다. Nippon Denshoku 사 NDH-5000 모델의 측정 기기를 이용하고 ASTM D 1003에 준거하여 얻어진 시편의 전광선 투과도 및 haze를 측정하였다.

[156] [표1]

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9
DPT	0.3	0.8	0.3	0.3	0.1	0.5	0.9	-	0.3	-	-	-	1
iDPT	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	1	-
DPC	0.7	0.2	0.7	0.7	0.9	0.5	0.1	0.5	0.7	1	1	-	-
ISB	0.5	0.5	0.5	0.5	-	-	-	-	-	-	1	1	-
CHDM	0.5	0.5	-	-	1	1	1	1	0.7	1	-	-	-
MEG	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DEG	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	1
HBPA	-	-	-	-	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-
유리전이온도	109	117	106	89.1	49.8	66.7	77.2	65.6	74.8	42.3	160	-	3.7
투과도	92	92	91	90	91	91	91	91	90	91	82	-	-
Haze	0.7	0.8	0.9	1.0	0.7	0.7	0.7	0.8	0.9	1.0	2.5	-	-

[157] 표 1을 참조하면, 본 발명에 따라 이소소바이드를 포함하는 디히드록시 화합물을 원료로 하되 탄산디에스테르 단량체에 특정 디카복실 화합물을 조합 사용하여 용융 축중합 반응을 통해 제조할 경우 이소소바이드를 사용하지 않은 경우에 비해 동등 이상의 열 안정성 및 투명성을 구현하는 폴리에스테르 카보네이스 수지 제조가 가능한 것을 확인할 수 있다.

[158]

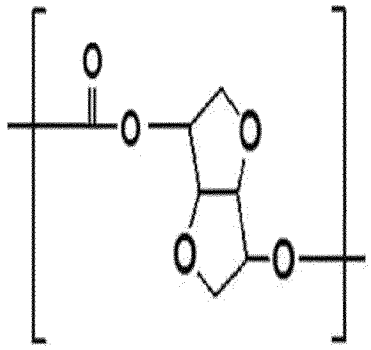
[159] 이상으로 본 발명의 바람직한 실시예를 상세하게 설명하였다. 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

[160] 따라서, 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미, 범위 및 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

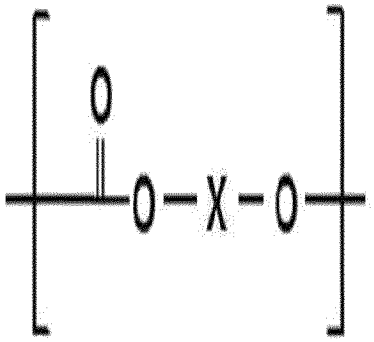
청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위; 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위; 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위; 및 하기 화학식 4로 표시되는 반복단위;를 포함하는 폴리에스테르 카보네이트 공중합체:

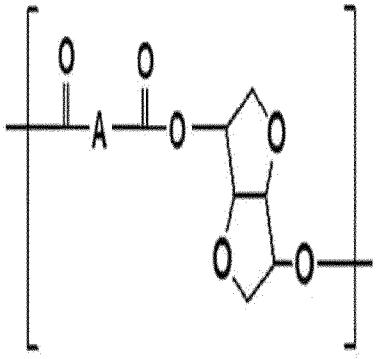
[화학식 1]



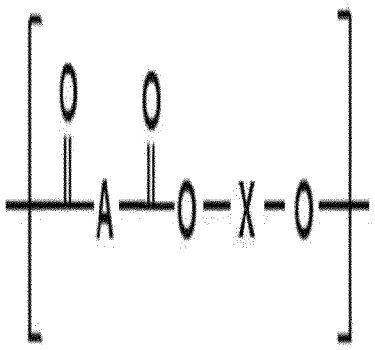
[화학식 2]



[화학식 3]



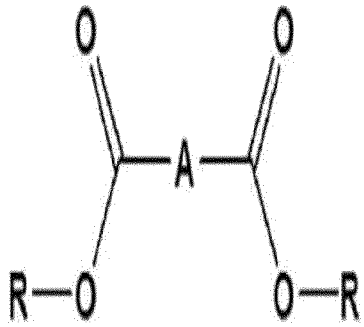
[화학식 4]



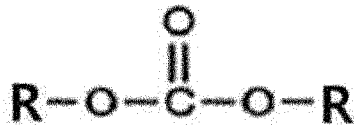
상기 화학식 2 내지 4에서, X는 탄소수 2~40개로 이루어진 지방족 또는 방향족 그룹으로, 고리 형태를 포함할 수 있고, 구조내에 질소, 산소, 규소, 인 또는 황 원소가 포함될 수 있고, A는 탄소수 1~40개로 이루어진 지방족 또는 방향족 그룹으로, 구조내에 질소 산소, 인, 황, 규소, 할로겐 원소 또는 금속 원소가 포함될 수 있다.

[청구항 2] 하기 화학식 5로 표시되는 화합물; 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물; 하기 화학식 7로 표시되는 화합물; 및 하기 화학식 8로 표시되는 화합물;을 포함하는 단량체 혼합물을 축중합 반응시키는 단계를 포함하는 폴리에스테르 카보네이트 공중합체 제조방법:

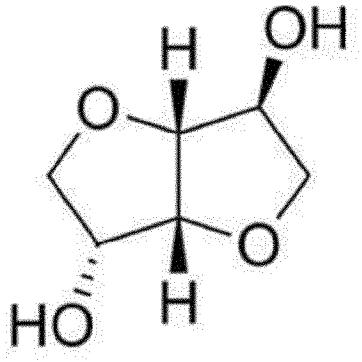
[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]



[화학식 8]

상기 화학식 5, 6 또는 8에서, A는 탄소수 1~40개로 이루어진 지방족 또는 방향족 그룹으로, 구조내에 질소 산소, 인, 황, 규소, 할로겐 원소 또는 금속 원소가 포함될 수 있고, R은 탄소수 1~6개인 지방족 또는 탄소수 6~12개인 방향족 그룹으로, 고리 형태를 포함할 수 있고, X는 탄소수 2~40개로 이루어진 지방족 또는 방향족 그룹으로, 고리 형태를 포함할 수 있고, 구조내에 질소, 산소, 규소, 인 또는 황 원소가 포함될 수 있다.

[청구항 3] 제2항에 있어서,

상기 화학식 5로 표시되는 화합물은 디페닐 테레프탈레이트, 디페닐 이소프탈레이트, 디페닐 프탈레이트, 디페닐 4,4-비스시클로헥산 카복실레이트, 디페닐 숙신네이트, 디페닐 글루타레이트, 디페닐 아디페이트, 디페닐 피멜레이트, 디페닐 수베레이트, 디페닐 노난-1,9-디카복실레이트, 디페닐 바이페닐 4,4'-디카복실레이트 및 선형 구조의 지방족 디페닐 카복실레이트 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고,

상기 화학식 6으로 표시되는 화합물은 디페닐카보네이트, 디나프틸카보네이트, 비스(디페닐)카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트 및 디부틸카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고,

상기 화학식 8로 표시되는 화합물은 에틸렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,2-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,2-부탄디올, 1,5-헵탄디올, 1,6-헥산디올, 4,4'-이소프로필리덴디시클로헥산올, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜,

2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판(비스페놀 A),

2,2-비스(4-히드록시-3,5-디메틸페닐)프로판,

2,2-비스(4-히드록시-3,5-디에틸페닐)프로판,

2,2-비스(4-히드록시-(3,5-디페닐)페닐)프로판,
2,2-비스(4-히드록시-3,5-디브로모페닐)프로판,
2,2-비스(4-히드록시페닐)펜탄, 2,4'-디히드록시-디페닐메탄,
비스(4-히드록시페닐)메탄, 비스(4-히드록시-5-니트로페닐)메탄,
1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 3,3-비스(4-히드록시페닐)펜탄,
1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산, 비스(4-히드록시페닐)술폰,
2,4'-디히드록시 디페닐술폰, 비스(4-히드록시페닐)술파이드,
4,4'-디히드록시디페닐에테르,
4,4'-디히드록시-3,3'-디클로로디페닐에테르,
4,4'-디히드록시-2,5-디에톡시디페닐에테르,
9,9-비스(4-(2-히드록시에톡시)페닐)플루오렌,
9,9-비스(4-(2-히드록시에톡시-2-메틸)페닐)플루오렌,
9,9-비스(4-히드록시페닐)플루오렌 및
9,9-비스(4-히드록시-2-메틸페닐)플루오렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

[청구항 4] 제2항에 있어서,
상기 축중합 반응은 50 내지 750Torr의 감압조건, 100 내지 200℃의 온도에서 0.1 내지 5시간 동안 진행되는 제1 반응 단계; 및 10Torr 이하의 감압조건, 200 내지 270℃의 온도에서 0.1 내지 10시간 동안 진행되는 제2 반응 단계;로 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

[청구항 5] 제2항에 있어서,
상기 축중합 반응에 사용되는 촉매는 알칼리 금속 화합물 또는 알칼리 토금속 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

[청구항 6] 제1항에 따른 폴리에스테르 카보네이트 공중합체를 포함하는 성형품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2017/010475

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 64/00(2006.01)i, C08G 64/02(2006.01)i, C08G 64/04(2006.01)i, C08G 64/20(2006.01)i, C08G 63/80(2006.01)i, C08G 63/83(2006.01)i, C08L 69/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 64/00; C08G 64/02; C08G 63/58; G02B 1/04; C08G 63/64; C08G 63/66; C08G 64/30; C08F 2/38; C08J 5/00; C08G 64/04; C08G 64/20; C08G 63/80; C08G 63/83; C08L 69/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: polyester carbonate, monomer, condensation polymerization, molded product, carbonate diester monomer, dicarboxyl compound

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-1080669 B1 (TEIJIN LIMITED) 08 November 2011 See claims 1-13; paragraphs [0031]-[0044].	1-6
A	KR 10-1357473 B1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 03 February 2014 See the entire document.	1-6
A	KR 10-1558574 B1 (SK CHEMICALS CO., LTD.) 08 October 2015 See the entire document.	1-6
A	JP 2014-214251 A (TEIJIN LTD.) 17 November 2014 See the entire document.	1-6
A	KR 10-2010-0068475 A (TEIJIN LTD.) 23 June 2010 See the entire document.	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
08 January 2018 (08.01.2018)	**08 January 2018 (08.01.2018)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2017/010475

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1080669 B1	08/11/2011	AT 455812 T	15/02/2010
		CN 1805992 A	19/07/2006
		CN 1805992 C	12/11/2008
		EP 1640400 A1	29/03/2006
		EP 1640400 B1	20/01/2010
		ES 2336110 T3	08/04/2010
		JP 4351675 B2	28/10/2009
		KR 10-2006-0019597 A	03/03/2006
		TW 200502271 A	16/01/2005
		TW I288145 B	11/10/2007
		US 2006-0149024 A1	06/07/2006
		US 7365148 B2	29/04/2008
		WO 2004-111106 A1	23/12/2004
KR 10-1357473 B1	03/02/2014	CN 101448871 A	03/06/2009
		CN 101448871 B	30/05/2012
		CN 102276821 A	14/12/2011
		EP 2033981 A1	11/03/2009
		EP 2033981 B1	28/08/2013
		EP 2305734 A1	06/04/2011
		EP 2305734 B1	28/08/2013
		EP 2489691 A1	22/08/2012
		EP 2489691 B1	04/09/2013
		JP 2008-024919 A	07/02/2008
		JP 2013-139584 A	18/07/2013
		JP 2015-110807 A	18/06/2015
		JP 2017-082249 A	18/05/2017
		JP 5532531 B2	25/06/2014
		JP 5757301 B2	29/07/2015
		JP 6102966 B2	29/03/2017
		TW 200808863 A	16/02/2008
		TW 201333069 A	16/08/2013
		TW I441850 B	21/06/2014
		TW I477531 B	21/03/2015
		US 2010-0190953 A1	29/07/2010
		US 2011-0257362 A1	20/10/2011
		US 2014-0296473 A1	02/10/2014
		US 8865855 B2	21/10/2014
		US 9193823 B2	24/11/2015
		WO 2007-148604 A1	27/12/2007
KR 10-1558574 B1	08/10/2015	CN 102264794 A	30/11/2011
		EP 2371875 A2	05/10/2011
		EP 2371875 B1	18/01/2017
		ES 2622481 T3	06/07/2017
		JP 2012-514065 A	21/06/2012
		JP 5711667 B2	07/05/2015
		KR 10-2010-0079775 A	08/07/2010
		TW 201028435 A	01/08/2010

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2017/010475

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		TW I491639 B	11/07/2015
		US 2011-0251342 A1	13/10/2011
		WO 2010-076981 A2	08/07/2010
		WO 2010-076981 A3	10/09/2010
JP 2014-214251 A	17/11/2014	NONE	
KR 10-2010-0068475 A	23/06/2010	CN 101883808 A	10/11/2010
		CN 101883808 B	16/01/2013
		JP 2009-091404 A	30/04/2009
		JP 2009-091417 A	30/04/2009
		JP 2009-091418 A	30/04/2009
		JP 2009-127037 A	11/06/2009
		JP 2010-083904 A	15/04/2010
		JP 2010-083905 A	15/04/2010
		JP 5415685 B2	12/02/2014
		KR 10-1522053 B1	20/05/2015
		TW 200932783 A	01/08/2009
		US 2010-0216914 A1	26/08/2010
		US 8268953 B2	18/09/2012
		WO 2009-044907 A1	09/04/2009

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2017/010475

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 64/00(2006.01)i, C08G 64/02(2006.01)i, C08G 64/04(2006.01)i, C08G 64/20(2006.01)i, C08G 63/80(2006.01)i, C08G 63/83(2006.01)i, C08L 69/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08G 64/00; C08G 64/02; C08G 63/58; G02B 1/04; C08G 63/64; C08G 63/66; C08G 64/30; C08F 2/38; C08J 5/00; C08G 64/04; C08G 64/20; C08G 63/80; C08G 63/83; C08L 69/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드:폴리에스테르 카보네이트, 단량체, 축중합, 성형품, 탄산디에스테르 단량체, 디카복실 화합물

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-1080669 B1 (데이진 가부시키가이샤) 2011.11.08 청구항 1-13; 단락 [0031]-[0044] 참조.	1-6
A	KR 10-1357473 B1 (미쓰비시 가가꾸 가부시키가이샤) 2014.02.03 전체 문헌 참조.	1-6
A	KR 10-1558574 B1 (에스케이케미칼주식회사) 2015.10.08 전체 문헌 참조.	1-6
A	JP 2014-214251 A (TEIJIN LTD.) 2014.11.17 전체 문헌 참조.	1-6
A	KR 10-2010-0068475 A (데이진 가부시키가이샤) 2010.06.23 전체 문헌 참조.	1-6

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2018년 01월 08일 (08.01.2018)	2018년 01월 08일 (08.01.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
김선희
전화번호 +82-42-481-5405

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2017/010475

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1080669 B1	2011/11/08	AT 455812 T	2010/02/15
		CN 1805992 A	2006/07/19
		CN 1805992 C	2008/11/12
		EP 1640400 A1	2006/03/29
		EP 1640400 B1	2010/01/20
		ES 2336110 T3	2010/04/08
		JP 4351675 B2	2009/10/28
		KR 10-2006-0019597 A	2006/03/03
		TW 200502271 A	2005/01/16
		TW I288145 B	2007/10/11
		US 2006-0149024 A1	2006/07/06
		US 7365148 B2	2008/04/29
		WO 2004-111106 A1	2004/12/23
KR 10-1357473 B1	2014/02/03	CN 101448871 A	2009/06/03
		CN 101448871 B	2012/05/30
		CN 102276821 A	2011/12/14
		EP 2033981 A1	2009/03/11
		EP 2033981 B1	2013/08/28
		EP 2305734 A1	2011/04/06
		EP 2305734 B1	2013/08/28
		EP 2489691 A1	2012/08/22
		EP 2489691 B1	2013/09/04
		JP 2008-024919 A	2008/02/07
		JP 2013-139584 A	2013/07/18
		JP 2015-110807 A	2015/06/18
		JP 2017-082249 A	2017/05/18
		JP 5532531 B2	2014/06/25
		JP 5757301 B2	2015/07/29
		JP 6102966 B2	2017/03/29
		TW 200808863 A	2008/02/16
		TW 201333069 A	2013/08/16
		TW I441850 B	2014/06/21
		TW I477531 B	2015/03/21
		US 2010-0190953 A1	2010/07/29
		US 2011-0257362 A1	2011/10/20
		US 2014-0296473 A1	2014/10/02
		US 8865855 B2	2014/10/21
		US 9193823 B2	2015/11/24
		WO 2007-148604 A1	2007/12/27
KR 10-1558574 B1	2015/10/08	CN 102264794 A	2011/11/30
		EP 2371875 A2	2011/10/05
		EP 2371875 B1	2017/01/18
		ES 2622481 T3	2017/07/06
		JP 2012-514065 A	2012/06/21
		JP 5711667 B2	2015/05/07
		KR 10-2010-0079775 A	2010/07/08
		TW 201028435 A	2010/08/01

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2017/010475

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		TW I491639 B	2015/07/11
		US 2011-0251342 A1	2011/10/13
		WO 2010-076981 A2	2010/07/08
		WO 2010-076981 A3	2010/09/10
JP 2014-214251 A	2014/11/17	없음	
KR 10-2010-0068475 A	2010/06/23	CN 101883808 A	2010/11/10
		CN 101883808 B	2013/01/16
		JP 2009-091404 A	2009/04/30
		JP 2009-091417 A	2009/04/30
		JP 2009-091418 A	2009/04/30
		JP 2009-127037 A	2009/06/11
		JP 2010-083904 A	2010/04/15
		JP 2010-083905 A	2010/04/15
		JP 5415685 B2	2014/02/12
		KR 10-1522053 B1	2015/05/20
		TW 200932783 A	2009/08/01
		US 2010-0216914 A1	2010/08/26
		US 8268953 B2	2012/09/18
		WO 2009-044907 A1	2009/04/09