



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2020-0047079  
 (43) 공개일자 2020년05월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08G 63/64* (2006.01) *C08G 63/78* (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
*C08G 63/64* (2013.01)  
*C08G 63/78* (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2018-0129077  
 (22) 출원일자 2018년10월26일  
 심사청구일자 없음

(71) 출원인  
**에스케이케미칼 주식회사**  
 경기도 성남시 분당구 판교로 310 (삼평동)  
 (72) 발명자  
**오광세**  
 서울특별시 용산구 이촌로65길 8, 207동 1909호(이촌동, 한가람아파트)  
 (74) 대리인  
**제일특허법인(유)**

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **중합 조성물, 및 코폴리카보네이트 에스테르 및 이의 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명의 중합 조성물로부터 제조된 코폴리카보네이트 에스테르는 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 및/또는 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 이외의 다른 디올 화합물과, 카보네이트 화합물 및 석유기반 및/또는 생물기반의 추가 디페닐 에스테르 화합물과의 용융 중축합에 의해 공중합되어 다양한 물성을 가질 수 있으므로, 세분화된 용도의 제품 제조시 유용하게 적용될 수 있다.

## 명세서

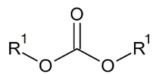
### 청구범위

#### 청구항 1

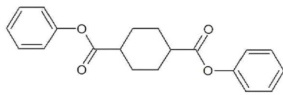
(a) (a-1) 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 및 (a-2) 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 이외의 다른 디올 화합물, 및  
 (b) (b-1) 하기 화학식 1로 표시되는 카보네이트 화합물, (b-2) 하기 화학식 2로 표시되는 화합물, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물 또는 이들 둘 다, 및 (b-3) 상기 화학식 2 및 3의 화합물 이외의 추가 디페닐 에스테르 화합물을 포함하고,

상기 성분 (a-1)의 몰분율이  $x(0.1 \leq x \leq 1)$ 일 때, 상기 성분 (a-2)의 몰분율이  $1-x$ 이고, 상기 성분 (b-1)과 (b-2)의 합계 몰분율이  $y(0.1 \leq y \leq 1)$ 일 때, 상기 성분 (b-3)의 몰분율이  $1-y$ 이며, 단  $x$ 와  $y$ 가 동시에 1은 아닌, 중합 조성물:

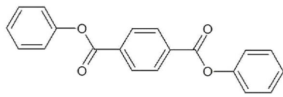
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식에서,  $R^1$ 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 18의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 18의 아릴기이고, 상기 아릴기는 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 탄소수 4 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 18의 아릴기, 탄소수 1 내지 18의 알콕시기, 탄소수 4 내지 20의 사이클로알콕시기, 탄소수 6 내지 18의 아릴콕시기, 탄소수 1 내지 18의 알킬술포닐기, 탄소수 4 내지 20의 사이클로알킬술포닐기, 탄소수 6 내지 18의 아릴술포닐기 및 에스테르 치환기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 치환기를 가질 수 있다.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 화합물, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물, 상기 성분 (a-2) 및 성분 (b-3)이 각각 독립적으로 당, 리모넨, 및 목질소로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상으로부터 유래된 생물기반 단량체인, 중합 조성물.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기  $x$ 가 0.5 내지 1인, 중합 조성물.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기  $y$ 가 0.5 내지 1인, 중합 조성물.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 성분 (a-2)가 에틸렌 글라이콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노네인디올, 1,10-데칸디올, 1,11-운데칸디올, 1,12-도데칸디올, 1,13-트리데칸디올, 1,14-테트라데칸디올, 1,15-펜타데칸디올, 1,16-헥사데칸디올, 트리에틸렌 글라이콜, 테트라에틸렌 글라이콜, 펜타에틸렌 글라이콜, 헥사에틸렌 글라이콜, 헵타에틸렌 글라이콜, 옥타에틸렌 글라이콜, 노나에틸렌 글라이콜, 데카에틸렌 글라이콜, 운데카에틸렌 글라이콜, 도데카에틸렌 글라이콜, 1,2-사이클로헥산디메탄올, 1,3-사이클로헥산디메탄올, 1,4-사이클로헥산디메탄올, 트리사이클로데칸디메탄올, 펜타사이클로펜타데칸디메탄올, 데카린디메탄올, 트리사이클로테트라데칸디메탄올, 노보네인디메탄올, 아다만테인디메탄올, 3,9-비스(1,1-디메틸-2-히드록시에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸, 바이사이클로[2.2.2]옥탄-2,3-디메탄올, 5,5'-(1-메틸에틸리덴)비스(2-퓨란메탄올), 2,4:3,5-디-오르쏘-메틸렌-D-매니톨, 테트라히드로퓨란-2,5-디메탄올, 1,2-사이클로헥산디올, 1,3-사이클로헥산디올, 1,4-사이클로헥산디올, 2-메틸-1,4-사이클로헥산디올, 트리사이클로데칸디올, 펜타사이클로펜타데칸디올, 데카린디올, 트리사이클로테트라데칸디올, 노보네인디올, 아다만테인디올, 2,2-비스(4-히드록시사이클로헥실)프로판, 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올, 히드로퀴논, 바이페놀, 2,2'-바이페놀, 1,5-디히드록시나프탈렌, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디에틸페닐)프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)사이클로헥산, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸-사이클로헥산, 5,5'-(1-메틸에틸리덴)-비스[1,1'-(비스페닐)-2-올]프로판, 1,4-비스[2-(4-히드록시페닐)-2-프로필]벤젠, 비스(4-히드록시페닐)술폰, 1,3-비스[2-(4-히드록시페닐)-2-프로필]벤젠, 2,2-비스(4-히드록시-3-이소프로필-페닐)프로판, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 비스(4-히드록시페닐)-2,2-디클로로에틸렌, 2,2-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)프로판, 비스(4-히드록시페닐)디페닐메탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)부탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판, 3-(4-히드록시페닐)-1,1,3-트리메틸-5-인다놀, 9,9-비스(4-히드록시페닐)플루오렌, 3,3'-스피로-비스(1,1-디메틸-2,3-디히드로-1H-인덴-5-올), 및 디스피로[5.1.5.1]테트라데칸-7,14-디올로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인, 중합 조성물.

**청구항 6**

제5항에 있어서,

상기 성분 (a-2)가 1,14-테트라데칸디올, 1,4-사이클로헥산디메탄올, 트리사이클로데칸디메탄올, 3,9-비스(1,1-디메틸-2-히드록시에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸, 바이사이클로[2.2.2]옥탄-2,3-디메탄올, 테트라히드로퓨란-2,5-디메탄올, 2,2-비스(4-히드록시사이클로헥실)프로판, 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산 또는 9,9-비스(4-히드록시페닐)플루오렌인, 중합 조성물.

**청구항 7**

제1항에 있어서,

상기 성분 (b-3)가 디페닐 옥살레이트, 디페닐 말로네이트, 디페닐 석시네이트, 디페닐 글루타레이트, 디페닐 아디페이트, 디페닐 피페레이트, 디페닐 수베레이트, 디페닐 아젤레이트, 디페닐 세바케이트, 디페닐 운데칸디오에이트, 디페닐 도데칸디오에이트, 디페닐 트리데칸디오에이트, 디페닐 테트라데칸디오에이트, 디페닐 펜타데칸디오에이트, 디페닐 헥사데칸디오에이트, 1,2-디페닐-사이클로헥산디카르복시레이트, 1,3-디페닐-사이클로헥산디카르복시레이트, 디페닐 데카히드로나프탈렌-2,4-디카르복시레이트, 디페닐 데카히드로나프탈렌-2,5-디카르복시레이트, 디페닐 데카히드로나프탈렌-2,6-디카르복시레이트, 디페닐 데카히드로나프탈렌-2,7-디카르복시레이트, 디페닐 테트라히드로퓨란-2,5-디카르복시레이트, 디페닐 이소프탈레이트, 4,4'-디페닐-바이페닐디카르복시레이트, 4,4'-디페닐-에틸리덴비스벤조에이트, 4,4'-디페닐-옥시비스벤조에이트, 2,4-디페닐-나프탈렌디카르복시레이트, 2,5-디페닐-나프탈렌디카르복시레이트, 2,6-디페닐-나프탈렌디카르복시레이트, 2,7-디페닐-나프탈렌디카르복시레이트, 및 2,5-디페닐-퓨란디카르복시레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인, 중합 조성물.

**청구항 8**

제7항에 있어서,

상기 성분 (b-3)가 디페닐 세바케이트, 디페닐 데카히드로나프탈렌-2,6-디카르복시레이트, 디페닐 테트라히드로

퓨란-2,5-디카르복시레이트 또는 2,5-디페닐-퓨란디카르복시레이트인, 중합 조성물.

**청구항 9**

제1항의 중합 조성물을 용융 중축합 반응시켜 코폴리카보네이트 에스테르를 제조하는, 코폴리카보네이트 에스테르의 제조방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서,

상기 용융 중축합 반응이, (1) 50 내지 700 torr의 감압 및 130 내지 250℃에서 0.1 내지 10 시간 동안 1차 반응시키는 단계; 및

(2) 0.1 내지 20 torr의 감압 및 200 내지 350℃에서 0.1 내지 10시간 동안 2차 반응시키는 단계;를 포함하는, 코폴리카보네이트 에스테르의 제조방법.

**청구항 11**

제1항의 중합 조성물로부터 얻어진 코폴리카보네이트 에스테르.

**청구항 12**

제11항에 있어서,

상기 코폴리카보네이트 에스테르가 ASTM D6866에 따른 생물자원에서 유래된 생물기반 탄소 함량이 30% 이상인, 코폴리카보네이트 에스테르.

**청구항 13**

제11항에 있어서,

상기 코폴리카보네이트 에스테르가 100 내지 240℃의 유리전이온도를 갖는, 코폴리카보네이트 에스테르.

**청구항 14**

제11항의 코폴리카보네이트 에스테르로부터 얻어진 성형품.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 석유기반 및/또는 생물기반의 단량체를 포함하는 중합 조성물, 및 상기 단량체로부터 공중합된 코폴리카보네이트 에스테르 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 1,4:3,6-디안히드로헥시톨(1,4:3,6-dianhydrohexitol)과 카보네이트, 1,4-사이클로헥산디카르복시레이트 및 테레프탈레이트의 용융 중축합으로 제조되는 폴리카보네이트 에스테르는 생물자원(biomass)으로부터 유도된 생물기반 단량체인 1,4:3,6-디안히드로헥시톨을 함유하고 있는 바이오플라스틱(bioplastic)이다. 상기 생물기반 폴리카보네이트 에스테르는 대표적 범용 투명 수지인 폴리메틸메타크릴레이트(poly(methylmethacrylate); PMMA)의 높은 투명도와 비스페놀 A(bisphenol A; BPA) 폴리카보네이트의 높은 내열도를 갖는다.

[0003] 이와 같은 생물기반 폴리카보네이트 에스테르는 환경 호르몬을 유발하는 BPA를 포함하지 않고, 지방족 고리 분자 구조를 갖는 1,4-사이클로헥산디카르복시레이트 단량체를 공중합함으로써 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 분자 구조의 부족한 연성(ductility)을 향상시켜줄 수 있다. 또한, 카보네이트 결합의 일부를 에스테르 결합으로 대체함으로써 카보네이트 결합의 단점을 보완할 수 있다.

[0004] 최근 고분자 수지가 적용되는 용도가 다양화 및 세분화됨에 따라, 요구되는 물성들도 점차 세부적이며 광범위하게 변화하고 있다. 그러나, 범용 고분자 수지들은 대부분 제한적인 단량체들을 사용하여 얻어지기 때문에, 상술한 바와 같은 용도 시장의 변화에 부응하여 다양한 물성을 충족시킬 수 있는 제품 개발에는 한계가 있다. 따라

서, 기존 고분자 수지의 조성을 활용한 다양한 코폴리머(copolymer)의 개발이 활발하게 진행되고 있다.

[0005] 한편, 생물기반 폴리카보네이트 에스테르를 제조하기 위한 핵심 단량체 구성은 1,4:3,6-디안히드로헥시톨과, 카보네이트 단량체(예: 디페닐 카보네이트) 및 에스테르 단량체(예: 1,4-디페닐-사이클로헥산디카르복시레이트 및 디페닐 테레프탈레이트)로, 이들 단량체의 다양한 조합으로부터 생물기반 폴리카보네이트 에스테르의 기본 물성, 특성 등이 달라질 수 있다.

[0006] 그러나, 상기에 언급한 고분자 수지 용도 시장의 변화와 더불어 친환경 시대의 도래에 따른 바이오플라스틱 시장의 확장에 부합하기 위해서는 생물기반 폴리카보네이트 에스테르의 기본물성 및 특성의 확장, 그리고 그에 따른 용도의 확대가 필요하다. 결과적으로 다양한 용도의 물성에 부합하는 석유기반 및/또는 생물기반의 공단량체(comonomer)의 사용이 요구된다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제2006-0005571호  
 (특허문헌 0002) 한국 공개특허공보 제2009-0062786호

### 발명의 내용

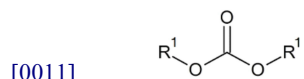
#### 해결하려는 과제

[0008] 따라서, 본 발명은 생물기반 폴리카보네이트 에스테르를 제조하기 위한 단량체로서, 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 및 디페닐 에스테르 단량체 이외의 다른 디올 및/또는 추가 디페닐 에스테르 화합물을 포함하는 중합 조성물, 및 코폴리카보네이트 에스테르 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

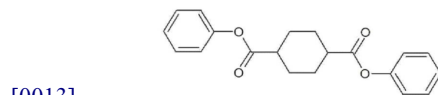
#### 과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) (a-1) 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 및 (a-2) 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 이외의 다른 디올 화합물, 및 (b) (b-1) 하기 화학식 1로 표시되는 카보네이트 화합물, (b-2) 하기 화학식 2로 표시되는 화합물, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물 또는 이들 둘 다, 및 (b-3) 상기 화학식 2 및 3의 화합물 이외의 추가 디페닐 에스테르 화합물을 포함하고, 상기 성분 (a-1)의 몰분율이  $x(0.1 \leq x \leq 1)$ 일 때, 상기 성분 (a-2)의 몰분율이  $1-x$ 이고, 상기 성분 (b-1)과 (b-2)의 합계 몰분율이  $y(0.1 \leq y \leq 1)$ 일 때, 상기 성분 (b-3)의 몰분율이  $1-y$ 이며, 단  $x$ 와  $y$ 가 동시에 1은 아닌, 중합 조성물을 제공한다:

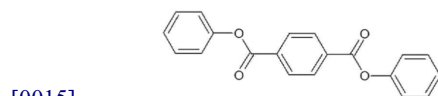
[0010] [화학식 1]



[0012] [화학식 2]



[0014] [화학식 3]



[0016] 상기 화학식에서,  $R^1$ 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 18의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 18의 아릴기이고, 상기 아릴기는 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 탄소수 4 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 18의 아릴기, 탄소수 1 내지 18의 알콕시기, 탄소수 4 내지 20의 사이클로알콕시기, 탄소수 6 내지 18의 아릴콕시기, 탄소수 1 내지

18의 알킬술폰닐기, 탄소수 4 내지 20의 사이클로알킬술폰닐기, 탄소수 6 내지 18의 아릴술폰닐기 및 에스테르 치환기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 치환기를 가질 수 있다.

- [0017] 상기 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 상기 중합 조성물을 용융 중축합 반응시켜 코폴리카보네이트 에스테르를 제조하는, 코폴리카보네이트 에스테르의 제조방법을 제공한다.
- [0018] 상기 또 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 상기 중합 조성물로부터 얻어진 코폴리카보네이트 에스테르를 제공한다.
- [0019] 상기 또 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 상기 코폴리카보네이트 에스테르로부터 얻어진 성형품을 제공한다.

**발명의 효과**

- [0020] 본 발명의 중합 조성물로부터 제조된 코폴리카보네이트 에스테르는 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 및/또는 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 이외의 다른 디올 화합물과, 카보네이트 화합물 및 석유기반 및/또는 생물기반의 추가 디페닐 에스테르 화합물과의 용융 중축합에 의해 공중합되어 다양한 물성을 가질 수 있으므로, 세분화된 용도의 제품 제조시 유용하게 적용될 수 있다.

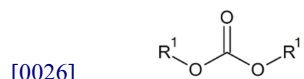
**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0021] 본 발명은 이하에 개시된 내용에 한정되는 것이 아니라, 발명의 요지가 변경되지 않는 한 다양한 형태로 변형될 수 있다.
- [0022] 본 명세서에서 "포함"한다는 것은 특별한 기재가 없는 한 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다. 또한, 본 명세서에 기재된 구성성분의 양, 반응 조건 등을 나타내는 모든 숫자 및 표현은 특별한 기재가 없는 한 모든 경우에 "약"이라는 용어로써 수식되는 것으로 이해하여야 한다.

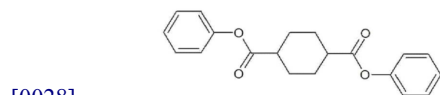
**중합 조성물**

- [0024] 본 발명은 (a) (a-1) 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 및 (a-2) 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 이외의 다른 디올 화합물, 및 (b) (b-1) 하기 화학식 1로 표시되는 카보네이트 화합물, (b-2) 하기 화학식 2로 표시되는 화합물, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물 또는 이들 둘 다, 및 (b-3) 상기 화학식 2 및 3의 화합물 이외의 추가 디페닐 에스테르 화합물을 포함하고, 상기 성분 (a-1)의 몰분율이  $x(0.1 \leq x \leq 1)$ 일 때, 상기 성분 (a-2)의 몰분율이  $1-x$ 이고, 상기 성분 (b-1)과 (b-2)의 합계 몰분율이  $y(0.1 \leq y \leq 1)$ 일 때, 상기 성분 (b-3)의 몰분율이  $1-y$ 이며, 단  $x$ 와  $y$ 가 동시에 1은 아닌, 중합 조성물을 제공한다:

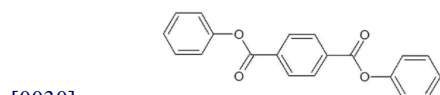
[0025] [화학식 1]



[0027] [화학식 2]



[0029] [화학식 3]



[0031] 상기 화학식에서,  $R^1$ 은 상기에서 정의한 바와 같다.

[0032] 구체적으로, 상기  $x$ 는 0.5 내지 1, 0.6 내지 1, 또는 0.7 내지 1일 수 있고, 상기  $y$ 는 0.5 내지 1, 0.6 내지 1, 또는 0.7 내지 1 일 수 있다. 단,  $x$ 와  $y$ 가 동시에 1은 아니며, 즉 본 발명의 중합 조성물은 상기 성분 (a-2)와 성분 (b-3) 중 어느 하나를 반드시 포함하며, 둘 다 포함할 수도 있다.

- [0033] 상기 성분 (a) 및 (b)는 석유기반 및/또는 생물기반의 단량체일 수 있다. 구체적으로, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물, 상기 성분 (a-2) 및 성분 (b-3)은 각각 독립적으로 당(sugar), 리모넨(limonene), 및 목질소(lignin)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상으로부터 유래된 생물기반 단량체일 수 있다. 각각의 성분들에 대한 자세한 설명은 다음과 같다.
- [0034] (a) 디올 화합물
- [0035] (a-1) 1,4:3,6-디안히드로헥시톨
- [0036] 본 발명의 중합 조성물은 1,4:3,6-디안히드로헥시톨(a-1)을 포함한다.
- [0037] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨(a-1)은 생물자원에서 유래된 것으로서, 널리 알려진 공지의 화합물일 수 있다. 구체적으로, 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨은 이소만나이드, 이소소르바이드 및 이소이다이드일 수 있으며, 구체적으로 이소소르바이드일 수 있다.
- [0038] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨은 파우더, 플레이크(flake) 또는 수용액 형태일 수 있다.
- [0039] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨의 순도(purity)는 제조되는 코폴리카보네이트 에스테르의 물성과 밀접한 관련이 있다. 구체적으로, 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨의 순도가 높을수록 제조되는 코폴리카보네이트 에스테르의 내열도, 투명도, 기계적 물성 등이 향상될 수 있다.
- [0040] 그러나, 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨은 공기 중에 장시간 노출될 경우, 쉽게 산화(oxidation) 및 변색(discoloration)되어 최종 고분자의 색상과 분자량이 목표 수준에 도달하지 못하는 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨은 공기 중에 노출되는 시간을 최소화해야 하며, 노출 후 보관 시에는 산소 흡수제와 같은 산소 제거제와 함께 보관하는 것이 바람직하다.
- [0041] 또한, 순도 관리를 위해, 1,4:3,6-디안히드로헥시톨의 다단계 제조과정에서 함유된 불순물(impurity)을 제거하여 정제하는 것은 매우 중요하다. 구체적으로, 1,4:3,6-디안히드로헥시톨의 감압 증류 정제시 초량 분리로 제거가 가능한 극미량의 산 액상 성분 및 잔류량 분리로 제거가 가능한 알칼리 금속 성분 등의 불순물 제거가 중요하다. 상기 산 액상 성분 및 금속 성분 등의 불순물들은 각각 10 ppm 이하, 5 ppm 이하, 또는 3 ppm 이하로 관리될 수 있다.
- [0042] (a-2) 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 이외의 다른 디올 화합물
- [0043] 본 발명의 중합 조성물은 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 이외의 다른 디올 화합물(a-2)을 포함할 수 있다.
- [0044] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 이외의 다른 디올 화합물(a-2)은 석유기반 및/또는 생물자원 원료에서 얻어진 것일 수 있고, 그 종류는 제한되지 않는다.
- [0045] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 이외의 다른 디올 화합물(a-2)은 목표하는 물성에 따라, 1차, 2차, 3차 디올 또는 이들의 다양한 조합으로 사용될 수 있다.
- [0046] 예를 들면, 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 이외의 다른 디올 화합물(a-2)은 에틸렌 글라이콜(ethylene glycol), 1,3-프로판디올(1,3-propanediol), 1,4-부탄디올(1,4-butanediol), 1,5-펜탄디올(1,5-pentanediol), 1,6-헥산디올(1,6-hexanediol), 1,7-헵탄디올(1,7-heptanediol), 1,8-옥탄디올(1,8-octanediol), 1,9-노넨디올(1,9-nonanediol), 1,10-데칸디올(1,10-decanediol), 1,11-운데칸디올(1,11-undecanediol), 1,12-도데칸디올(1,12-dodecanediol), 1,13-트리데칸디올(1,13-tridecanediol), 1,14-테트라데칸디올(1,14-tetradecanediol; TDD), 1,15-펜타데칸디올(1,15-pentadecanediol), 1,16-헥사데칸디올(1,16-hexadecanediol), 트리에틸렌 글라이콜(triethylene glycol), 테트라에틸렌 글라이콜(tetraethylene glycol), 펜타에틸렌 글라이콜(pentaethylene glycol), 헥사에틸렌 글라이콜(hexaethylene glycol), 헵타에틸렌 글라이콜(heptaethylene glycol), 옥타에틸렌 글라이콜(octaethylene glycol), 노나에틸렌 글라이콜(nonaethylene glycol), 데카에틸렌 글라이콜(decaethylene glycol), 운데카에틸렌 글라이콜(undecaethylene glycol), 도데카에틸렌 글라이콜(dodecaethylene glycol), 1,2-사이클로헥산디메탄올(1,2-cyclohexanedimethanol), 1,3-사이클로헥산디메탄올(1,3-cyclohexanedimethanol), 1,4-사이클로헥산디메탄올(1,4-cyclohexanedimethanol; CHDM), 트리사이클로데칸디메탄올(tricyclodecane dimethanol), 펜타사이클로펜타데칸디메탄올(pentacyclopentadecanedimethanol), 데카린디메탄올(decalin dimethanol), 트리사이클로테트라데칸디메탄올(tricyclotetradecanedimethanol), 노보네인디메탄올(norbornanedimethanol), 아다만테인디메탄올(adamantanedimethanol), 3,9-비스(1,1-디메틸-2-히드록시에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸(3,9-bis(1,1-dimethyl-2-hydroxyethyl)-2,4,8,10-

tetraoxaspiro[5,5]undecane), 바이사이클로[2.2.2]옥탄-2,3-디메탄올(bicyclo[2.2.2]octane-2,3-dimethanol), 5,5'-(1-메틸에틸리덴)비스(2-퓨란메탄올)(5,5'-(1-methylethylidene)bis(2-furanmethanol), 2,4:3,5-디-오르쏘-메틸렌-D-매니톨(2,4:3,5-di-o-methylene-D-mannitol), 테트라히드로퓨란-2,5-디메탄올(tetrahydrofuran-2,5-dimethanol), 1,2-사이클로헥산디올(1,2-cyclohexanediol), 1,3-사이클로헥산디올(1,3-cyclohexanediol), 1,4-사이클로헥산디올(1,4-cyclohexanediol), 2-메틸-1,4-사이클로헥산디올(2-methyl-1,4-cyclohexanediol), 트리사이클로데칸디올(tricyclodecanediol), 펜타사이클로펜타데칸디올(pentacyclopentadecanediol), 데카린디올(decalin diol), 트리사이클로테트라데칸디올(tricyclotetradecanediol), 노보네인디올(norbornanediol), 아다만테인디올(adamantanediol), 2,2-비스(4-히드록시사이클로헥실)프로판(2,2-bis(4-hydroxycyclohexyl)propane), 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올(2,2,4,4-tetramethyl-1,3-cyclobutanediol), 히드로퀴논(hydroquinone), 바이페놀(biphenol), 2,2'-바이페놀(2,2'-biphenol), 1,5-디히드록시나프탈렌(1,5-dihydroxynaphthalene), 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판(2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane), 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디메틸페닐)프로판(2,2-bis(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)propane), 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디에틸페닐)프로판(2,2-bis(4-hydroxy-3,5-dieethylphenyl)propane), 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄(1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenylethane), 1,1-비스(4-히드록시페닐)사이클로헥산(1,1-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane), 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산(1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexane; BPA TMC), 5,5'-(1-메틸에틸리덴)-비스[1,1'-(비스페닐)-2-올]프로판(5,5'-(1-methylethylidene)-bis[1,1'-(bisphenyl)-2-ol]propane), 1,4-비스[2-(4-히드록시페닐)-2-프로필]벤젠(1,4-bis[2-(4-hydroxyphenyl)-2-propyl]benzene), 비스(4-히드록시페닐)술폰(bis(4-hydroxyphenyl)sulfone), 1,3-비스[2-(4-히드록시페닐)-2-프로필]벤젠(1,3-bis[2-(4-hydroxyphenyl)-2-propyl]benzene), 2,2-비스(4-히드록시-3-이소프로필-페닐)프로판(2,2-bis(4-hydroxy-3-isopropyl-phenyl)propane), 비스(4-히드록시페닐)메탄(bis(4-hydroxyphenyl)methane), 1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄(1,1-bis(4-hydroxyphenyl)ethane), 비스(4-히드록시페닐)-2,2-디클로로에틸렌(bis(4-hydroxyphenyl)-2,2-dichloroethylene), 2,2-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)프로판(2,2-bis(3-methyl-4-hydroxyphenyl)propane), 비스(4-히드록시페닐)디페닐메탄(bis(4-hydroxyphenyl)diphenylmethane), 2,2-비스(4-히드록시페닐)부탄(2,2-bis(4-hydroxyphenyl)butane), 2,2-비스(4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(2,2-bis(4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane), 3-(4-히드록시페닐)-1,1,3-트리메틸-5-인다놀(3-(4-hydroxyphenyl)-1,1,3-trimethyl-5-indanol), 9,9-비스(4-히드록시페닐)플루오렌(9,9-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene; BPA fluorene), 3,3'-스피로-비스(1,1-디메틸-2,3-디히드로-1H-인덴-5-올)(3,3'-spiro-bis(1,1-dimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-5-ol)), 및 디스피로[5.1.5.1]테트라데칸-7,14-디올(dispiro[5.1.5.1]tetradecane-7,14-diol)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0047] 구체적으로, 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 이외의 다른 디올 화합물(a-2)은 1,14-테트라데칸디올(TDD), 1,4-사이클로헥산디메탄올(CHDM), 트리사이클로데칸디메탄올, 3,9-비스(1,1-디메틸-2-히드록시에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸, 바이사이클로[2.2.2]옥탄-2,3-디메탄올, 테트라히드로퓨란-2,5-디메탄올, 2,2-비스(4-히드록시사이클로헥실)프로판, 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄디올, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산(BPA TMC) 또는 9,9-비스(4-히드록시페닐)플루오렌(BPA fluorene)일 수 있다.

[0048] (b) 카보네이트 화합물 및 디페닐 에스테르 화합물

[0049] (b-1) 상기 화학식 1로 표시되는 카보네이트 화합물

[0050] 상기 화학식 1로 표시되는 카보네이트 화합물(b-1)은 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate), 디-테셔리-부틸 카보네이트(di-t-butyl carbonate), 디페닐 카보네이트(diphenyl carbonate; DPC), 디톨릴 카보네이트(ditolyl carbonate) 또는 비스(메틸살리실) 카보네이트(bis(methylsalicyl) carbonate)일 수 있다. 구체적으로, 디페닐 카보네이트, 디톨릴 카보네이트 또는 비스(메틸살리실) 카보네이트일 수 있다.

[0051] (b-2) 상기 화학식 2로 표시되는 화합물, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물 또는 이들 둘 다

[0052] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물 및 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 각각 석유기반의 공지 단량체일 수도 있고, 당, 리모넨, 목질소 등의 생물자원으로부터 유래된 단량체일 수도 있다.

[0053] 구체적으로, 상기 화학식 2의 화합물은 하기 화학식 2'로 표시되는 화합물로부터 얻어질 수 있고, 상기 화학식 3의 화합물은 하기 화학식 3'로 표시되는 화합물로부터 얻어질 수 있다:



-바이페닐디카르복시레이트(4,4'-diphenyl-biphenyldicarboxylate), 4,4'-디페닐-에틸리덴비스벤조에이트(4,4'-diphenyl-ethylidenebisbenzoate), 4,4'-디페닐-옥시비스벤조에이트(4,4'-diphenyl-oxybisbenzoate), 2,4-디페닐-나프탈렌디카르복시레이트(2,4-diphenyl-naphthalenedicarboxylate), 2,5-디페닐-나프탈렌디카르복시레이트(2,5-diphenyl-naphthalenedicarboxylate), 2,6-디페닐-나프탈렌디카르복시레이트(2,6-diphenyl-naphthalenedicarboxylate), 2,7-디페닐-나프탈렌디카르복시레이트(2,7-diphenyl-naphthalenedicarboxylate), 및 2,5-디페닐-퓨란디카르복시레이트(2,5-diphenyl-furandicarboxylate; DFPD)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0068] 구체적으로, 상기 성분 (b-3)은 디페닐 세바케이트, 디페닐 테트라히드로나프탈렌-2,6-디카르복시레이트, 디페닐 테트라히드로퓨란-2,5-디카르복시레이트 또는 2,5-디페닐-퓨란디카르복시레이트(DFPD)일 수 있다.

[0069] **코폴리카보네이트 에스테르**

[0070] 본 발명은 상술한 바와 같은 중합 조성물로부터 얻어진 코폴리카보네이트 에스테르를 제공할 수 있다.

[0071] 구체적으로, 상기 성분 (a) 및 (b)를 용융 중축합 반응시킴으로써 다양한 반복단위를 포함하는 코폴리카보네이트 에스테르를 제조할 수 있다.

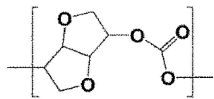
[0072] 예컨대, 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨(a-1)과 상기 화학식 1로 표시되는 카보네이트 화합물(b-1)과의 반응에 의해 하기 화학식 4로 표시되는 반복단위 1(카보네이트 결합)이 형성될 수 있다.

[0073] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨(a-1)과 상기 화학식 2로 표시되는 화합물과의 반응에 의해 하기 화학식 5로 표시되는 반복단위 2(에스테르 결합)가 형성될 수 있다.

[0074] 이때, 상기 반복단위 2(화학식 5)에서 1,4-사이클로헥산디카르복시레이트 잔기(moiety)의 시스/트랜스(cis/trans) 비율은 1/99 내지 99/1%, 20/80 내지 80/20%, 또는 30/70 내지 70/30%일 수 있다.

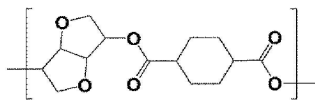
[0075] 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨(a-1)과 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물과의 반응에 의해 하기 화학식 6으로 표시되는 반복단위 3(에스테르 결합)이 형성될 수 있다.

[0076] [화학식 4]



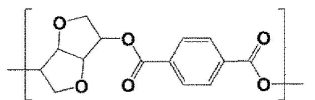
[0077]

[0078] [화학식 5]



[0079]

[0080] [화학식 6]



[0081]

[0082] 따라서, 본 발명의 코폴리카보네이트 에스테르는 (i) 상기 반복단위 1, (ii) 상기 반복단위 2, 상기 반복단위 3, 또는 둘 다, 및 (iii) 기타 다른 반복단위를 포함하는 등 다양한 조합의 반복단위들을 선택적으로 포함할 수 있으므로, 다양한 용도에 적합한 물성 구현에 보다 유리하다.

[0083] 상기 코폴리카보네이트 에스테르는 유리전이온도(Tg)가 100 내지 240℃, 110 내지 240℃, 120 내지 240℃, 160 내지 240℃일 수 있다.

[0084] 상기 코폴리카보네이트 에스테르는 고유 점도(IV)가 0.3 내지 2.3dL/g, 0.3 내지 2.0dL/g, 0.3 내지 1.5dL/g, 0.3 내지 1.0dL/g, 0.4 내지 2.0dL/g, 0.4 내지 1.5 dL/g, 또는 0.4 내지 1.0dL/g일 수 있다.

[0085] 상기 코폴리카보네이트 에스테르는 ASTM D1003에 따른 광투과율이 85% 이상, 88% 이상, 90% 이상, 85 내지 97%, 85 내지 95%, 또는 88 내지 93%일 수 있다.

[0086] 상기 코폴리카보네이트 에스테르는 ASTM D1238에 따른 260℃ 및 하중 2.16kg에서의 용융흐름지수(MFI)가 10g/10

분 이상, 10 내지 150g/10분 또는 10 내지 130g/10분일 수 있다.

- [0087] 상기 코폴리카보네이트 에스테르는 ASTM D6866에 따른 생물자원으로부터 유래된 생물기반 탄소 함량이 30% 이상, 30 내지 95%, 또는 30 내지 90%일 수 있다.
- [0088] 구체적으로, 상기 코폴리카보네이트 에스테르의 생물자원 기원 유기탄소 함유율(%C<sub>바이오</sub>)은 하기 수학적 식 1에 의해 정의될 수 있다.
- [0089] [수학적 식 1]
- [0090] 
$$\%C_{\text{바이오}} = (\text{코폴리카보네이트 에스테르의 탄소 원자 중 } ^{12}\text{C 동위원소에 대한 } ^{14}\text{C 동위원소의 함량비}) / (\text{생물자원 기원 표준 물질의 탄소 원자 중 } ^{12}\text{C 동위원소에 대한 } ^{14}\text{C 동위원소의 함량비}) \times 100$$
- [0091] 상기 수학적 식 1에 의한 생물자원 기원 유기탄소 함유율의 측정 방법은, 예컨대 ASTM D6866(방사성 탄소 연대측정 기법을 이용하여 생물자원 기원 유기탄소 함유율을 측정하는 시험 방법) 표준에 기재된 방법에 따를 수 있다. 이러한 생물자원 기원 유기탄소 함유율의 기술적 의미와 측정 방법에 대해 보다 구체적으로 밝히면 다음과 같다.
- [0092] 일반적으로, 화석 원료에서 유래한 수지 등의 유기 물질과는 달리, 생물자원에서 유래한 수지 등의 유기 물질은 동위 원소 <sup>14</sup>C를 포함하는 것으로 알려져 있다. 보다 구체적으로, 동물 또는 식물 등 살아 있는 유기체로부터 취한 모든 유기 물질은 탄소 원자로서 <sup>12</sup>C(약 98.892중량%), <sup>13</sup>C(약 1.108중량%) 및 <sup>14</sup>C(약 1.2x10<sup>-10</sup>중량%)의 3종의 동위원소를 함께 포함하고 있으며, 각 동위원소의 비율 또한 일정하게 유지되는 것으로 알려져 있다. 이는 대기 중의 각 동위원소 비율과 동일한 것으로서, 살아 있는 유기체가 대사 활동을 계속하면서 외부 환경과 탄소 원자를 계속적으로 교환하기 때문에, 이러한 동위 원소 비율이 일정하게 유지되는 것이다.
- [0093] 한편, <sup>14</sup>C는 방사성 동위원소로서 하기 수학적 식 2에 따라 시간(t)의 경과에 따라 그 함량이 감소할 수 있다.
- [0094] [수학적 식 2]
- [0095] 
$$n = n_0 \cdot \exp(-at)$$
- [0096] 상기 수학적 식 2에서, 상기 n<sub>0</sub>는 <sup>14</sup>C 동위원소의 초기 함량을 나타내고, 상기 n은 t시간 후에 잔존하는 <sup>14</sup>C 동위원소의 함량을 나타내며, 상기 a는 반감기와 관련된 붕괴 상수(또는 방사성 상수)를 나타낸다.
- [0097] 이러한 수학적 식 2에서, <sup>14</sup>C 동위원소의 반감기는 약 5,730년이다. 이러한 반감기를 고려할 때, 외부 환경과 계속적으로 상호작용하는 살아있는 유기체로부터 취한 유기 물질, 즉 생물자원에서 유래한 수지 등의 유기 물질은 동위원소의 미세한 함량 감소에도 불구하고 실질적으로 일정한 <sup>14</sup>C 동위원소 함량 및 다른 동위원소와의 일정한 함량비, 예컨대 <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C = 약 1.2x10<sup>-12</sup>인 일정한 함량비를 유지할 수 있게 되는 것이다.
- [0098] 이에 비해, 석탄 또는 석유 등 화석 연료는 50,000년 이상 외부 환경과의 탄소 원자 교환이 차단된 상태의 것이다. 이에 따라, 화석 원료에서 유래한 수지 등 유기 물질은 상기 수학적 식 2에 따라 추정하였을 때, <sup>14</sup>C 동위원소를 초기 함량의 0.2% 이하로 포함하기 때문에, 실질적으로 <sup>14</sup>C 동위원소를 포함하지 않는다고 볼 수 있다.
- [0099] 상기 수학적 식 1은 상술한 점을 고려한 것으로서, 분모는 생물자원에서 유래한 동위원소 <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C의 함량비로, 예컨대 약 1.2x10<sup>-12</sup>일 수 있고, 분자는 측정 대상 수지에 포함된 <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C의 함량비일 수 있다.
- [0100] 상술한 바와 같이, 생물자원에서 유래한 탄소 원자는 약 1.2x10<sup>-12</sup>의 동위원소 함량비를 유지하는데 비해, 화석 연료에서 유래한 탄소 원자는 이러한 동위원소 함량비가 실질적으로 0으로 된다는 사실로부터, 상기 코폴리카보네이트 에스테르의 전체 탄소 원자 중 생물자원 기원 유기탄소 함유율을 상기 수학적 식 1에 의해 산출할 수 있다.
- [0101] 이때, 각 탄소 동위원소의 함량은 ASTM D6866 표준에 기술된 2가지 방법 중 하나에 따라 측정할 수 있다.
- [0102] 구체적으로, 방사성 탄소가 분열할 때 생기는 방사선을 측정하는 방식인 방사측정 연대측정 방법과, 시료에서 직접 방사성 탄소의 농도를 측정하는 가속 질량 분석기를 이용한 방법으로 측정할 수 있으며, 이를 통해 수학적

1의 생물자원 기원 유기탄소 함유율을 도출할 수 있다.

[0103] **코폴리카보네이트 에스테르의 제조방법**

[0104] 본 발명은 상기 중합 조성물을 용융 중축합 반응시켜 코폴리카보네이트 에스테르를 제조하는 코폴리카보네이트 에스테르의 제조방법을 제공한다.

[0105] 구체적으로, 본 발명은 (a) (a-1) 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 및 (a-2) 상기 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 이외의 다른 디올 화합물, 및 (b) (b-1) 상기 화학식 1로 표시되는 카보네이트 화합물, (b-2) 상기 화학식 2로 표시되는 화합물, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물 또는 이들 둘 다, 및 (b-3) 상기 화학식 2 및 3의 화합물 이외의 추가 디페닐 에스테르 화합물을 용융 중축합 반응시켜 코폴리카보네이트 에스테르를 제조할 수 있다.

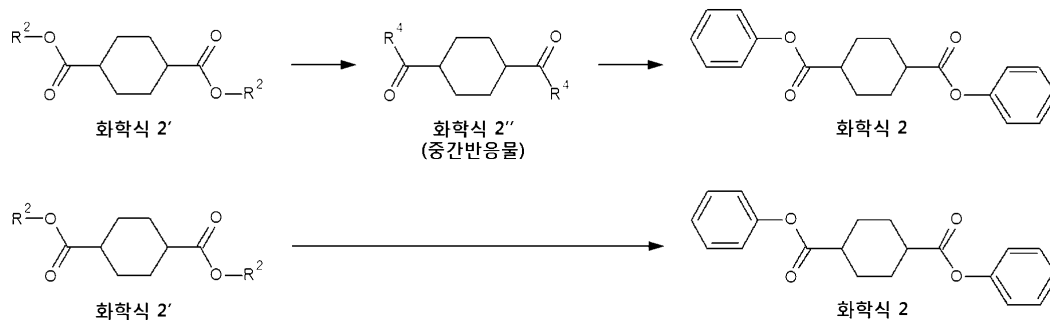
[0106] 상기 성분 (a)와 관련한 구체적인 설명은 앞에서 설명한 바와 동일하다.

[0107] 상기 화학식 1로 표시되는 카보네이트 화합물(b-1)은 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디-테셔리-부틸 카보네이트, 디페닐 카보네이트, 디톨릴 카보네이트 또는 비스(메틸살리실) 카보네이트를 사용할 수 있고, 용융 중축합이 감압 조건에서 진행되는 것을 고려할 때, 디페닐 카보네이트, 디톨릴 카보네이트 또는 비스(메틸살리실) 카보네이트를 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0108] 상기 화학식 2 및 3으로 표시되는 화합물은 다음과 같은 방법에 의해 제조하여 사용할 수 있다.

[0109] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 상기 화학식 2'로 표시되는 화합물을 할로젠을 포함하는 화합물(할로젠화 화합물)과 반응시켜 말단에 할로젠 작용기를 포함하는 중간 반응물(하기 화학식 2"로 표시되는 화합물)로 전환시킨 다음 페놀 또는 페놀 치환체와 친핵 반응시키거나, 또는 하기 화학식 2'로 표시되는 화합물과 페놀 또는 페놀 치환체를 에스테르화 또는 에스테르 교환 반응시켜 얻어질 수 있다(하기 반응식 2 참조):

[0110] [반응식 2]



[0111]

[0112] 상기 반응식에서, R<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이고, R<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 F, Cl 또는 Br이다.

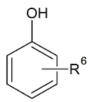
[0113] 구체적으로, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 할로젠화 화합물과 반응하여 말단에 할로젠 작용기를 포함하는 중간 반응물(상기 화학식 2"로 표시되는 화합물)을 제조할 수 있다. 상기 화학식 2"로 표시되는 화합물은 R<sup>4</sup>가 Cl인 1,4-사이클로헥산디카르보닐 클로라이드(1,4-cyclohexanedicarbonyl chloride; CHDC)일 수 있다.

[0114] 상기 할로젠화 화합물은 포스겐(phosgene), 트리포스겐(triphosgene), 티오닐 클로라이드(thionyl chloride), 옥살릴 클로라이드(oxalyl chloride), 포스포러스 트리클로라이드(phosphorus trichloride), 포스포러스 펜타 클로라이드(phosphorus pentachloride), 포스포러스 펜타브로마이드(phosphorus pentabromide) 및 시아누릭 플루오라이드(cyanuric fluoride)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 구체적으로, 상기 할로젠화 화합물은 반응 부산물의 제거가 용이한 포스겐, 티오닐 클로라이드 및 옥살릴 클로라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 염소화제일 수 있다. 또한, 상업적인 면에서 바람직하게, 상기 할로젠화 화합물은 포스겐 일 수 있다.

[0115] 상기 할로젠화 화합물의 첨가량은 최초 투입된 상기 화학식 2'로 표시되는 화합물의 몰 수에 대하여 1 내지 10 배, 1.5 내지 7.5 배, 또는 2 내지 5배의 몰 수일 수 있다.

[0116] 상기 중간 반응물로의 전환은 상기 화학식 2'로 표시되는 화합물과 상기 할로젠화 화합물의 종류에 따라 반응 조건 및 시간이 달라질 수 있다. 구체적으로, 상기 중간 반응물로의 전환은 상압 및 온도 -30 내지 150℃에서 5 분 내지 48시간 동안 수행될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 중간 반응물로의 전환은 상압 및 온도 20 내지

100℃, 또는 40 내지 80℃에서 10분 내지 24시간 동안 수행될 수 있다.

- [0117] 상기 중간 반응물로의 전환에서, 상기 화학식 2'로 표시되는 화합물을 용해 또는 분산시키기 위해 유기 용제가 사용될 수 있다.
- [0118] 이때, 사용 가능한 유기 용제로는, 예를 들어, 벤젠(benzene), 톨루엔(toluene), 자일렌(xylene), 메시틸렌(mesitylene), 메틸렌 클로라이드(methylene chloride), 디클로로에탄(dichloroethane), 클로로포름(chloroform), 카본 테트라클로라이드(carbon tetrachloride), 모노클로로벤젠(monochlorobenzene), 오르쏘-디클로로벤젠(o-dichlorobenzene), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 디옥산(dioxane), 아세토나이트릴(acetonitrile) 또는 이들의 혼합물 등이 있다.
- [0119] 중간 반응물의 전환률 및 반응 수율을 높이기 위해, 상기 중간 반응물로의 전환에서 사용되는 상기 화학식 2'로 표시되는 화합물과 할로겐화 화합물의 종류에 따라 촉매를 사용할 수 있다.
- [0120] 이와 같은 목적에 부합하는 한 촉매의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 유기 촉매, 무기 촉매 등을 사용할 수 있다.
- [0121] 유기 촉매로는 디메틸포름아מיד(dimethylformamide), 디메틸아세트아마이드(dimethylacetamide), 메틸피롤리돈(methylpyrrolidone), 디메틸 이미다졸리디논(dimethyl imidazolidinone), 테트라메틸우레아(tetramethylurea), 테트라에틸우레아(tetraethylurea), 테트라부틸우레아(tetrabutylurea) 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0122] 무기 촉매로는 알루미늄 클로라이드(AlCl<sub>3</sub>), 아이언 클로라이드(FeCl<sub>3</sub>), 비스무스 클로라이드(BiCl<sub>3</sub>), 갈륨 클로라이드(GaCl<sub>3</sub>), 안티모니 펜타클로라이드(SbCl<sub>5</sub>), 보론 트리플루오라이드(BF<sub>3</sub>), 비스무스 트리플루오로메탄술포네이트(Bi(OTf)<sub>3</sub>), 티타늄 테트라클로라이드(TiCl<sub>4</sub>), 지르코늄 테트라클로라이드(ZrCl<sub>4</sub>), 티타늄 테트라브로마이드(TiBr<sub>4</sub>), 지르코늄 테트라브로마이드(ZrBr<sub>4</sub>) 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0123] 구체적으로, 유기 촉매로는 디메틸포름아מיד, 디메틸 이미다졸리디논 또는 테트라메틸우레아를, 무기 촉매로는 알루미늄 클로라이드 또는 티타늄 테트라클로라이드를 사용할 수 있다. 보다 구체적으로, 유기 촉매로는 디메틸포름아미드를, 무기 촉매로는 알루미늄 클로라이드를 사용하는 것이 상업적인 측면에서 유리하다.
- [0124] 상기 중간 반응물로의 전환에서 촉매 사용량은 특별히 제한되지 않으나, 상기 화학식 2'로 표시되는 화합물과 할로겐화 화합물의 종류에 따라 달라진다. 구체적으로, 상기 중간 반응물로의 전환에서 촉매 사용량은 최초 투입되는 상기 화학식 2'로 표시되는 화합물의 몰 수에 대하여 0 초과 10 몰% 이하, 0 초과 5 몰% 이하, 또는 0 초과 3 몰% 이하일 수 있다.
- [0125] 상기 중간 반응물로의 전환에서 촉매 사용량이 상기 범위 내일 때, 반응 속도가 낮아지거나, 반응의 폭주, 발열 반응을 유발하는 등의 문제를 방지할 수 있다.
- [0126] 상기 페놀 치환체는 하기 화학식 7로 표시되는 화합물일 수 있다:
- [0127] [화학식 7]
- [0128] 

The image shows a chemical structure of a phenol derivative. It consists of a benzene ring with a hydroxyl group (-OH) at the top position and a substituent group labeled R<sup>6</sup> at the para position (bottom position).
- [0129] 상기 화학식에서, R<sup>6</sup>은 탄소수 1 내지 18의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 18의 아릴기이고, 상기 아릴기는 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 탄소수 4 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 18의 아릴기, 탄소수 1 내지 18의 알콕시기, 탄소수 4 내지 20의 사이클로알콕시기, 탄소수 6 내지 18의 아릴콕시기, 탄소수 1 내지 18의 알킬술포닐기, 탄소수 4 내지 20의 사이클로알킬술포닐기, 탄소수 6 내지 18의 아릴술포닐기 및 에스테르 치환기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 치환기를 가질 수 있다. 이때, 에스테르 치환기는 탄소수 1 내지 18의 알킬 에스테르, 탄소수 4 내지 20의 사이클로알킬 에스테르 또는 탄소수 6 내지 18의 아릴 에스테르일 수 있다.
- [0130] 상기 친핵 반응에서 상기 화학식 2"로 표시되는 화합물과, 페놀 또는 페놀 치환체의 몰비는 1:1 내지 1:5, 또는 1:2 내지 1:3일 수 있다.
- [0131] 상기 범위 내일 때, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 높은 수율로 제조할 수 있다. 만약, 상기 범위를 벗어

나는 경우, 예컨대, 페놀 또는 페놀 치환체의 양이 부족한 경우 제조 수율이 저하될 수 있다.

[0132] 또한, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 상기 화학식 2'로 표시되는 화합물을 페놀 또는 페놀 치환체와 에스테르화 또는 에스테르 교환 반응시켜 제조할 수도 있다.

[0133] 상기 에스테르화 또는 에스테르 교환 반응은 20 내지 300℃에서 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 에스테르화 또는 에스테르 교환 반응은 상압에서 50 내지 250℃ 또는 100 내지 200℃에서 수행되거나, 0.1 내지 10 kgf/cm<sup>2</sup> 또는 1 내지 5 kgf/cm<sup>2</sup>의 압력 조건에서 50 내지 300℃에서 수행될 수 있다.

[0134] 상기 에스테르화 또는 에스테르 교환 반응은 5분 내지 48시간, 또는 10분 내지 24시간 동안 수행될 수 있다.

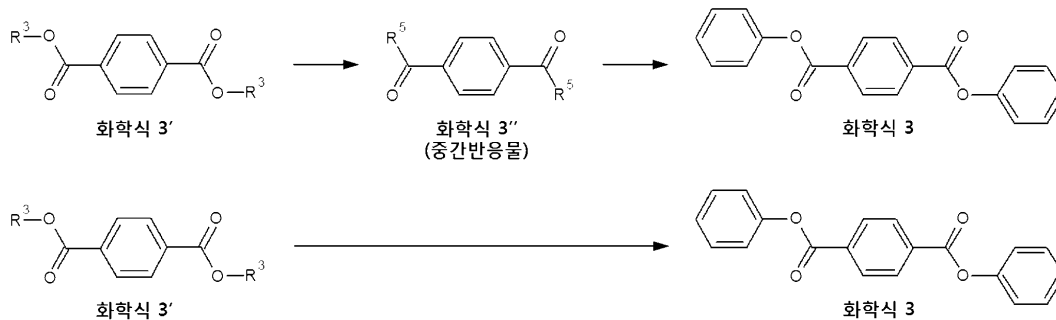
[0135] 상기 에스테르화 또는 에스테르 교환 반응에서 상기 화학식 2'로 표시되는 화합물과 페놀 또는 페놀 치환체의 몰비는 1:2 내지 1:40일 수 있다. 구체적으로, 상기 에스테르화 또는 에스테르 교환 반응에서 상기 화학식 2'로 표시되는 화합물과 페놀 또는 페놀 치환체의 몰비가 1:3 내지 1:30, 또는 1:4 내지 1:20일 수 있다.

[0136] 상기 화학식 2'로 표시되는 화합물과 페놀 또는 페놀 치환체의 몰비가 상기 범위 내일 경우 제조 수율의 저하를 방지할 수 있다.

[0137] 이때, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 시스/트랜스 비율은 1/99 내지 99/1 %, 10/90 내지 90/10 %, 또는 20/80 내지 80/20 %일 수 있다.

[0138] 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3'로 표시되는 화합물을 할로젠화 화합물과 반응시켜 말단에 할로젠 작용기를 포함하는 중간 반응물(하기 화학식 3"로 표시되는 화합물)로 전환시킨 다음 페놀 또는 페놀 치환체와 친핵 반응시키거나, 또는 하기 화학식 3'로 표시되는 화합물과 페놀 또는 페놀 치환체를 에스테르화 또는 에스테르 교환 반응시켜 얻어질 수 있다(하기 반응식 3 참조):

[0139] [반응식 3]



[0140]

[0141] 상기 반응식에서, R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이고, R<sup>5</sup>는 각각 독립적으로 F, Cl 또는 Br이다.

[0142] 상기 화학식 3'로 표시되는 화합물은 할로젠화 화합물과 반응하여 말단에 할로젠 작용기를 포함하는 중간 반응물(상기 화학식 3"로 표시되는 화합물)을 제조할 수 있다. 상기 화학식 3"로 표시되는 화합물은 R<sup>5</sup>가 Cl인 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride; TPC)일 수 있다.

[0143] 이 외에, 상기 할로젠화 화합물의 구체적인 종류 및 사용량은 앞서 설명한 바와 동일하다.

[0144] 또한, 상기 화학식 3'로 표시되는 화합물과 상기 할로젠화 화합물을 반응시켜 중간 반응물을 제조하는 방법, 예컨대, 반응 온도 및 시간, 사용되는 유기 용제 종류, 촉매 종류 및 사용량은 앞서 상기 화학식 2'로 표시되는 화합물을 제조하는 방법과 동일하다.

[0145] 나아가, 친핵 반응에 의해 상기 화학식 3"로 표시되는 화합물로부터 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 제조하는 방법도 상기 화학식 2'로 표시되는 화합물을 친핵 반응시켜 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 얻는 방법과 동일하다.

[0146] 또한, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 상기 화학식 3'로 표시되는 화합물을 페놀 또는 페놀 치환체와 에스테르화 또는 에스테르 교환 반응시켜 제조할 수 있다. 상기 에스테르화 또는 에스테르 교환 반응의 구체적인 조건(반응 온도, 압력조건, 사용량 등)은 앞서 설명한 바와 동일하다.

[0147] 상기 용융 중축합 반응은 반응시 높은 점도의 용융 반응물로부터 부산물을 빨리 제거하고, 중합반응 속도를 측

진시킴을 위하여 승온 및 감압이 단계적으로 적용될 수 있다.

- [0148] 구체적으로, 상기 용융 증축합 반응은 (1) 50 내지 700torr의 감압 및 130 내지 250℃, 140 내지 240℃, 또는 150 내지 230℃에서 0.1 내지 10시간, 또는 0.5 내지 5시간 동안 1차 반응시키는 단계; 및 (2) 0.1 내지 20torr의 감압 및 200 내지 350℃, 220 내지 280℃, 또는 230 내지 270℃에서 0.1 내지 10시간, 또는 0.5 내지 5시간 동안 2차 반응시키는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0149] 구체적으로, 상기 용융 증축합 반응은 (1) 130 내지 200℃로 승온한 후 200 내지 700torr로 감압하고, 0.1 내지 10℃/분의 속도로 200 내지 250℃까지 승온한 후 50 내지 180torr로 감압하여 1차 반응시키는 단계; 및 (2) 1 내지 20torr로 감압하고 0.1 내지 5℃/분의 속도로 200 내지 350℃까지 승온한 후 0.1 내지 1torr로 감압하여 2차 반응시키는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0150] 한편, 상기 용융 증축합 반응이 일어나는 동안 반응 부산물로 페놀이 생성될 수 있다. 반응평형을 코폴리카보네이트 에스테르 생성 방향으로 이동시키기 위해, 상기 반응 부산물인 페놀은 반응계 밖으로 배출되는 것이 바람직하다.
- [0151] 상기 용융 증축합 반응시 승온 속도가 상기 범위 내일 경우, 반응 원료가 반응 부산물인 페놀과 함께 기화 또는 승화되는 문제를 방지할 수 있다. 구체적으로, 상기 코폴리카보네이트 에스테르의 제조는 회분식(batch) 또는 연속식(continuous) 공정을 이용할 수 있다.
- [0152] 특히, 1,4:3,6-디안하이드록시톨(a-1)을 사용하는 경우에는 높은 투명도의 고분자를 제조하기 위해, 용융 증축합 반응이 상대적으로 낮은 반응온도에서 수행되는 것이 바람직하다. 또한, 제조된 코폴리카보네이트 에스테르의 기계적 물성 확보를 위해서 상기 용융 증축합 반응은 고중합도까지 진행되는 것이 바람직하다. 이를 위해, 상기 용융 증축합 반응은 고점도 중합반응기를 사용하는 것이 효과적이다. 상기 용융 증축합 반응의 목표 점도는 10,000 내지 1,000,000 포이즈(poise), 20,000 내지 500,000 포이즈, 또는 30,000 내지 200,000 포이즈일 수 있다.
- [0153] 용융 증축합 반응의 촉매와 첨가제
- [0154] 상기 용융 증축합 반응은 반응성 향상을 위해 촉매를 사용할 수 있다. 상기 촉매는 반응 단계에 언제든 첨가될 수 있으나, 반응 개시 전에 투입하는 것이 바람직하다.
- [0155] 상기 촉매는 폴리카보네이트 용융 증축합 반응에 통상적으로 사용되는 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속 촉매라면 특별히 한정하지 않는다. 또한, 상기 촉매는 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속의 옥사이드(oxide), 하이드라이드(hydride), 아마이드(amide), 또는 페놀레이트(phenolate)도 사용할 수 있다.
- [0156] 상기 알칼리 금속 촉매로는 리튬 히드록사이드(LiOH), 소듐 히드록사이드(NaOH), 포타슘 히드록사이드(KOH), 세슘 히드록사이드(CsOH), 리튬 카보네이트(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 소듐 카보네이트(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 포타슘 카보네이트(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 세슘 카보네이트(Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 리튬 아세테이트(LiOAc), 소듐 아세테이트(NaOAc), 포타슘 아세테이트(KOAc), 세슘 아세테이트(CsOAc) 등을 들 수 있다.
- [0157] 상기 알칼리 토금속 촉매로는 칼슘 히드록사이드(Ca(OH)<sub>2</sub>), 바륨 히드록사이드(Ba(OH)<sub>2</sub>), 마그네슘 히드록사이드(Mg(OH)<sub>2</sub>), 스트론튬 히드록사이드(Sr(OH)<sub>2</sub>), 칼슘 카보네이트(CaCO<sub>3</sub>), 바륨 카보네이트(BaCO<sub>3</sub>), 마그네슘 카보네이트(MgCO<sub>3</sub>), 스트론튬 카보네이트(SrCO<sub>3</sub>), 칼슘 아세테이트(Ca(OAc)<sub>2</sub>), 바륨 아세테이트(Ba(OAc)<sub>2</sub>), 마그네슘 아세테이트(Mg(OAc)<sub>2</sub>), 스트론튬 아세테이트(Sr(OAc)<sub>2</sub>) 등을 들 수 있다.
- [0158] 상기 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속의 옥사이드(oxide), 하이드라이드(hydride), 아마이드(amide), 또는 페놀레이트(phenolate)는, 예를 들면, 마그네슘 옥사이드(MgO), 바륨 옥사이드(BaO), 소듐 알루미늄에이트(NaAlO<sub>2</sub>), 아연 옥사이드(ZnO), 리드 옥사이드(PbO), 디부틸틴 옥사이드((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>SnO), 안티모니 트리옥사이드(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 등을 들 수 있다.
- [0159] 상기 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속의 옥사이드는, 예를 들면, 마그네슘 옥사이드(MgO), 바륨 옥사이드(BaO), 소듐 알루미늄에이트(NaAlO<sub>2</sub>), 아연 옥사이드(ZnO), 리드 옥사이드(PbO), 디부틸틴 옥사이드((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>SnO), 및 안티모니 트리옥사이드(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 등을 들 수 있다.
- [0160] 상기 촉매는 전체 디올 화합물 1몰 당, 0 초과 5 mmol 이하, 0 초과 3 mmol 이하, 또는 0 초과 1 mmol 이하의

촉매의 금속 당량으로 사용될 수 있다. 상기 촉매 사용량이 상기 범위 내일 경우, 부반응이 억제되어 투명도 등과 같은 물성이 우수한 고분자를 얻을 수 있다. 만약, 상기 범위를 벗어나는 경우에는, 목표 중합도에 미달하는 문제, 및 부반응이 발생하여 제조된 고분자의 투명도가 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

- [0161] 한편, 상기 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속 촉매는 염기 암모늄(ammonium) 또는 아민(amine), 염기 포스퍼스(phosphorus), 또는 염기 보론(boron) 화합물 등과 같은 염기 촉매와 함께 사용될 수 있으며, 염기 촉매는 단독 혹은 혼합하여 사용할 수 있고, 사용량은 특별히 한정되지 않는다.
- [0162] 또한, 상기 용융 중축합 반응시 필요에 따라, 산화안정제(antioxidant), 열안정제(heat stabilizer), 광흡수제(light absorber), 정색제(color former), 윤활제(lubricant), 착색제(colorant), 전도제(conductive agent), 핵제(nucleation agent), 난연제(flame retardant), 가소제(plasticizer), 정전기 방지제(antistatic agent) 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0163] 상기 산화안정제 및 열안정제로는, 예를 들어, 힌더드 페놀(hindered phenol), 히드로퀴논(hydroquinone), 포스파이트(phosphite), 및 이들의 치환된 화합물 등을 들 수 있다.
- [0164] 상기 광흡수제로는 레조시놀(resorcinol), 살리실레이트(salicylate) 등을 들 수 있다.
- [0165] 상기 정색제로는 포스파이트, 히드로포스파이트(hydrophosphite) 등을 들 수 있고, 윤활제는 몬타닉산(montanic acid), 스티아릴 알코올(stearyl alcohol) 등을 들 수 있다.
- [0166] 상기 착색제로는 염료(dye)와 색소(pigment)들을 사용할 수 있고, 전도제 또는 핵제로서 카본 블랙(carbon black) 등이 사용될 수 있다.
- [0167] 이때, 상기 언급된 모든 첨가제들은 제조된 코폴리카보네이트 에스테르의 물성들 중에서도, 특히 투명도를 저해하지 않는 종류 및 양이라면 특별히 한정되지 않는다.
- [0168] 또한, 본 발명은 상기 코폴리카보네이트 에스테르로부터 얻어진 성형품을 제공할 수 있다. 상기 성형품은 적용되는 용도에 따라 상기 코폴리카보네이트 에스테르 수지를 다양한 성형 방법, 예를 들어 사출, 압출, 블로우, 프로그래밍 압출 등의 성형공정 및 이를 이용한 열성형 공정과 같은 후가공 등의 방법을 통하여 성형함으로써 얻을 수 있다. 상기 성형품의 구체적인 형상이나 크기는 그 적용 용도에 따라 다양하게 결정될 수 있으며, 그 예가 특별하게 한정되지 않는다.
- [0169] 상술한 바와 같이, 본 발명의 중합 조성물로부터 얻어진 코폴리카보네이트 에스테르는 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 및/또는 1,4:3,6-디안히드로헥시톨 이외의 다른 디올 화합물과, 카보네이트 화합물 및 석유기반 및/또는 생물기반의 추가 디페닐 에스테르 화합물과의 용융 중축합에 의해 제조되어 다양한 물성을 가질 수 있으므로, 세분화된 용도의 제품 제조시 유용하게 적용될 수 있다.
- [0170] 상기 내용을 하기 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 실시예의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0171] **[제조예] 생물기반 단량체 합성**
- [0172] **제조예 1. 생물기반 TPA의 합성**
- [0173] 31.6g의 에틸렌디아민(525mmol), 3.34g의 무수 FeCl<sub>3</sub>(145mmol) 및 0.16g의 나트륨(0.964mmol)을 혼합하고 질소 하, 50℃에서 가열하였다. 상기 혼합물에 생물기반 101g의 α-리모넨(742mmol)(Sigma-Aldrich사제)을 천천히 적가한 후, 100℃로 승온시키고 8시간 유지하였다. 그 다음 상기 반응 혼합물을 상온으로 냉각시키고 300g의 물로 희석시킨 후, 400g의 디클로로메탄(dichloromethane; DCM)으로 두번 추출하였다. 추출된 유기층을 마그네슘 설페이트로 건조하고, 로터리 증발기를 사용하여 증발시켜 미정제 파라-시멘(수율 99%)을 얻었다.
- [0174] 상기 미정제 파라-시멘 및 400g의 물의 혼합물에 288g의 65% HNO<sub>3</sub>(2,968mmol)을 첨가하여 반응시켰다. 상기 반응 혼합물을 1일 동안 가열 환류시킨 후, 상온으로 냉각시키고 530g의 DCM으로 추출하였다. 그 다음, 추출된 유기층을 물로 두번 세정하고, 로터리 증발기를 이용하여 증발시켜 파라-시멘 산화물을 얻었다.
- [0175] 상기 파라-시멘 산화물 및 1,000g의 물의 혼합물에 83g의 NaOH(1,484mmol)를 첨가하고 교반하여 용해시켰다. 그 다음, 235g의 과망간산칼륨(1,484mmol)을 천천히 첨가하고, 16시간 동안 가열 환류시켜 슬러리 상태의 혼합물을 얻었다. 이후, 상기 슬러리 혼합물을 셀라이트로 여과한 다음 물로 세정하였다. 그 다음, 물층에 농축 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(98%)을 강한 산성이 될 때까지 첨가하여 흰색의 침전물을 얻었다. 상기 침전물을 여과하고, 물과 DCM으로

세정하였다. 결과적으로 얻어진 모든 흰색 고체 생성물을 80℃, 50mmHg에서 12시간 동안 건조하여 생물기반 TPA(수율 93%)을 얻었다.

[0176] **제조예 2. 생물기반 DMT의 합성**

[0177] 상기 제조예 1에서 얻어진 105g의 생물기반 TPA(632mmol) 및 1,650g의 메탄올(6,320mmol)의 혼합물에 3.1g의 농축 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(31.6mmol)을 첨가하고, 1일 동안 가열 환류시켰다. 이후, 상기 용액을 상온으로 냉각시키고, 용매를 제거한 후 얻어진 고체를 530g의 DCM에 용해시켰다. 상기 용액을 물로 세정한 다음 유기층을 마그네슘 설과이트로 건조하고 로터리 증발기를 이용하여 증발시켜 미정제 고체 생성물을 얻었다. 상기 고체 생성물을 차가운 메탄올로 세정하고, 90℃에서 12시간 동안 건조하여 생물기반 DMT(수율 95%)를 얻었다. 상기 생물기반 DMT의 생물기반 탄소 함량은 83% 이었다.

[0178] **제조예 3. 생물기반 DMCD의 합성**

[0179] 고정상 연속식 반응기에 1 중량%의 루테늄(Ru)이 알루미늄에 지지된 테블릿(tablet) 성형 촉매가 충전되었다. 상기 제조예 2에서 얻어진 생물기반 DMT가 80L/h 및 수소 가스가 7cm/s의 속도로 반응기 상부로 공급되었으며, 반응 압력 40kgf/cm<sup>2</sup>에서 고리 수소화 반응이 진행되었다. 반응 온도는 반응기 상부에서 140에서 155℃, 반응기 중부에서 135에서 145℃, 반응기 하부에서 125에서 135℃로 각각 유지되었고, 반응기에서 최대 온도차이는 20℃ 이내였다. 5 내지 10시간 사이의 주기 동안 반응 후, 반응기 하부로부터 미정제 액체 생성물을 얻었다. 상기 액체 생성물로부터 감압 증류를 통해 생물기반 DMCD를 얻었다. 상기 생물기반 DMCD의 생물기반 탄소 함량은 83% 이었다.

[0180] **제조예 4. 생물기반 CHDM의 합성**

[0181] 고정상 연속식 반응기에 동크롬(copper chrominum; CuCr) 테블릿 촉매가 충전되었다. 제조예 3에서 얻어진 생물기반 DMCD가 120 L/h, 수소 가스가 10 cm/s의 속도로 반응기 상부로 공급되었으며, 반응 압력 220 kgf/cm<sup>2</sup>에서 에스테르 환원 수소화 반응이 진행되었다. 반응 온도는 반응기 상부에서 230에서 240℃, 반응기 중부에서 135에서 145℃, 반응기 하부에서 225에서 235℃로 각각 유지되었고, 반응기에서 최대 온도차이는 20℃ 이내였다. 5 내지 10시간 사이의 주기 동안 반응 후, 반응기 하부로부터 미정제 액체 생성물을 얻었다. 상기 액체 생성물로부터 감압 증류를 통해 생물기반 CHDM을 얻었다. 상기 생물기반 CHDM의 생물기반 탄소 함량은 83%이었다.

[0182] **제조예 5. 생물기반 FDCA를 사용한 생물기반 DPFD의 합성**

[0183] 사날 교반기(4-bladed agitator), 포스젠 및 질소 가스 주입구, 방출 가스 유출구 및 온도계가 장착된 1L의 둥근 바닥 플라스크에 100g(0.60mol)의 생물기반 2,5-퓨란디카복실산(2,5-furandicarboxylic acid; FDCA, Chemsy사제) 및 200g의 톨루엔을 투입하고, 상온에서 교반하였다. 상기 플라스크에 1.28mol의 포스젠 가스를 상압에서 10시간 동안 주입하고 반응시켰다. 이후, 잔류 포스젠과 부산물인 염산 가스를 제거하기 위해 질소를 2시간 동안 주입하여, 투명하고 균질한 반응 용액을 수득하였다.

[0184] 이후, 상기 반응 용액으로부터 톨루엔 총 투입량의 50 중량%를 감압 증류로 제거하였다. 이후, 121g의 톨루엔에 121g(1.28mol)의 페놀을 용해시킨 용액을 낙하 깔대기(dropping funnel)를 통해 반응 용액에 2시간 동안 첨가하고 1시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, 반응 용액으로부터 톨루엔을 감압 증류시켜 미정제 고체 생성물을 얻었다. 상기 고체 생성물을 재결정 정제하고, 80℃에서 12시간 동안 진공 건조하여 생물기반 DPFD(수율 85%)를 얻었다. 상기 생물기반 DPFD의 생물기반 탄소 함량은 98% 이었다.

[0185] **[실시예] 코폴리카보네이트 에스테르의 제조**

[0186] **실시예 1.**

[0187] 17L 중축합 벤치 반응기에 1,401g(9.59mol)의 이소소르바이드(ISB, Roquette Freres사제), 1,276g(4.11mol)의 BPA TMC(Songwon사제), 1,333g(4.11mol)의 DPCD(SK 케미칼사제), 2,054g(9.59mol)의 DPC(Changfeng사제), 및 2g의 1% 농도의 소듐 알루미늄에이트(NaAlO<sub>2</sub>) 수용액을 넣고 150℃로 승온하였다. 150℃ 도달 후, 400 torr로 감압한 다음, 1시간 동안 190℃로 승온하였다. 승온하는 동안 중합 반응의 부산물인 페놀이 유출되었다. 190℃ 도달 후 100 torr로 감압하고, 20분 동안 유지한 다음 20분 동안 230℃로 승온하였다. 230℃ 도달 후 10 torr로 감압하고, 10분 동안 250℃로 승온하였다. 250℃에서 1 torr 이하로 감압하고, 목표 교반 토크에 도달할 때까지 반응을 진행하였다. 목표 교반 토크에 도달되면 반응을 종료하고, 가압으로 토출된 중합 반응물을 수조에서 급

랭시킨 후, 펠렛으로 절단하였다. 제조된 코폴리카보네이트 에스테르의 Tg는 184℃, IV는 0.57 dL/g, 생물기반 탄소 함량은 34%이었다.

- [0188] **실시예 2.**
- [0189] 1,602g(10.96mol)의 ISB, 960g(2.74mol)의 BPA fluorene(TCI사제), 1,778g(5.48mol)의 DPCD, 1,761g(8.22mol)의 DPC를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로 코폴리카보네이트 에스테르를 제조하였다.
- [0190] **실시예 3.**
- [0191] 1,602g(10.96mol)의 ISB, 631g(2.74mol)의 TDD(Sigma-Aldrich사제), 2,181g(6.85mol)의 DPT(SK케미칼사제), 1,467g(6.85mol)의 DPC를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로 코폴리카보네이트 에스테르를 제조하였다.
- [0192] **실시예 4.**
- [0193] 1,401g(9.59mol)의 ISB, 593g(4.11mol)의 CHDM(SK케미칼사제), 1,333g(4.11mol)의 DPCD, 2,181g(6.85mol)의 DPT(SK케미칼사제), 2,054g(2.74mol)의 DPC를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로 코폴리카보네이트 에스테르를 제조하였다.
- [0194] **실시예 5.**
- [0195] 2,002g(13.70mol)의 ISB, 889g(2.74mol)의 DPCD, 872g(2.74mol)의 DPT, 845g(2.74mol)의 생물기반 DPF(제조예 5), 1,174g(5.48mol)의 DPC를 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방식으로 코폴리카보네이트 에스테르를 제조하였다.
- [0196] **실시예 6.**
- [0197] 1,401g(9.59mol)의 ISB, 593g(4.11mol)의 생물기반 CHDM(제조예 4), 889g(2.74mol)의 DPCD, 872g(2.74mol)의 DPT, 845g(2.74mol)의 생물기반 DPF, 1,174g(5.48mol)의 DPC를 사용한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방식으로 코폴리카보네이트 에스테르를 제조하였다.
- [0198] **[비교예] 생물기반 폴리카보네이트 에스테르의 제조**
- [0199] **비교예 1.**
- [0200] 17L 증축합 벤치 반응기에 2,002g(13.70mol)의 ISB, 1,333g(4.11mol)의 DPCD, 2,054g(9.59mol)의 DPC 및 2g의 1% 농도의 NaAlO<sub>2</sub> 수용액을 넣는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리카보네이트 에스테르를 제조하였다. 제조된 폴리카보네이트 에스테르의 Tg는 154℃, IV는 0.58 dL/g, 생물기반 탄소 함량은 67%이었다.
- [0201] **비교예 2.**
- [0202] 2,002g(13.70mol)의 ISB, 2,181g(6.85mol)의 DPT, 1,467g(6.85mol)의 DPC를 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방식으로 폴리카보네이트 에스테르를 제조하였다.
- [0203] **[평가예]**
- [0204] 실시예 1 내지 6, 및 비교예 1 및 2의 코폴리카보네이트 에스테르 및 생물기반 폴리카보네이트 에스테르를 대상으로 하기와 같은 방법으로 물성을 평가하였다. 측정된 물성을 하기 표 1에 나타내었다.
- [0205] (1) 유리전이온도(Tg)
- [0206] ASTM D3418에 따라 시차 주사 열량계(differential scanning calorimeter, Q20, TA INSTRUMENTS사)를 이용하여 유리전이온도를 측정하였다.
- [0207] (2) 고유점도(IV)
- [0208] 오르쏘-클로로페놀(o-chlorophenol)에 시료를 1.2 g/dL의 농도로 150℃에서 15분간 용해시킨 후, 35℃의 항온조에서 우베로테(Ubbelohde) 점도계를 사용하여 시료의 고유점도를 측정하였다.
- [0209] (3) 광투과율(T)
- [0210] ASTM D1003에 따라 분광 광도계(spectrophotometer, CM-3600A, Konica Minolta사)를 이용하여 광투과율(%)을 측정하였다.

[0211] (4) 용융흐름지수(MFI)

[0212] ASTM D1238에 따라 멜트 인덱서(melt indexer, G-01, TOYOSEIKI사)를 이용하여 260℃ 및 2.16kg 하중 조건으로 용융흐름지수를 측정하였다.

[0213] (5) 생물기반 탄소 함량

[0214] ASTM D6866-16에 따라 가속기 질량 분석기(accelerator mass spectroscopy, Beta Analytic사)를 사용하여 생물기반 탄소 함량(%)을 측정하였다.

표 1

구분		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	비교예 1	비교예 2
조성	ISB	0.7	0.8	0.8	0.7	1	0.7	1	1
	BPA TMC	0.3	-	-	-	-	-	-	-
	BPA Fluorene	-	0.2	-	-	-	-	-	-
	TDD	-	-	0.2	-	-	-	-	-
	CHDM	-	-	-	0.3	-	-	-	-
	생물기반 CHDM (제조예4)	-	-	-	-	-	0.3	-	-
	DPC	0.7	0.6	0.5	0.2	0.4	0.4	0.7	0.5
	DPCD	0.3	0.4	-	0.3	0.2	0.2	0.3	-
	DPT	-	-	0.5	0.5	0.2	0.2	-	0.5
	생물기반 DPFD (제조예5)	-	-	-	-	0.2	0.2	-	-
물성	T <sub>g</sub> (℃)	184	178	154	155	188	150	154	201
	IV(dL/g)	0.57	0.56	0.54	0.55	0.53	0.58	0.58	0.53
	T(%)	90	90	91	91	90	91	92	90
	MFI(g/10분)	85	82	43	46	31	63	125	3
	생물기반 탄소함량(%)	34	39	40	35	70	72	67	59

[0215]

[0216] 상기 표 1에서 보는 바와 같이, BPA계 단량체를 공중합하여 제조된 실시예 1 및 2의 코폴리카보네이트 에스테르는, 1,4:3,6-디안히드로헥시톨만 사용하여 제조된 비교예 1 및 2의 생물기반 폴리카보네이트 에스테르와 비교하였을 때, 유리전이온도가 170℃ 이상으로 비교예 1 보다 높게 나타나 고내열성이 필요한 분야에 적합함을 알 수 있다. 또한, 비교예 2 보다 용융흐름지수 및 광투과도도 우수하거나 동등하게 나타났다.

[0217] 또한, 비교예 2의 조성에 석유기반 단량체인 TDD를 공중합한 실시예 3의 코폴리카보네이트 에스테르의 경우, 유리전이온도는 비교예 2보다 감소하지만, 용융흐름지수가 증가하여 유동성이 증가한 것을 알 수 있다. 또한, 비교예 2의 조성에 석유기반 DPCD 및 CHDM을 공중합한 실시예 4의 코폴리카보네이트 에스테르도 실시예 3과 유사한 유리전이온도, 광투과율, 용융흐름지수, 및 생물기반 탄소 함량을 가짐을 확인할 수 있다.

[0218] 한편, 생물기반 단량체인 DPFD를 사용한 실시예 5의 코폴리카보네이트 에스테르는, 생물기반 탄소 함량이 70%로 친환경적이면서도 유리전이온도가 높아 내열성 측면에서도 우수함을 확인할 수 있다.

[0219] 또한, 상기 실시예 5의 조성에 생물기반 CHDM을 공중합한 실시예 6의 코폴리카보네이트 에스테르의 경우, 실시예 5보다 유리전이온도는 감소하였으나 생물기반 탄소 함량, 투과도, 용융흐름지수 측면에서 우수한 것을 알 수 있다.

[0220] 따라서, 상술한 결과로부터 알 수 있듯이, 다양한 공단량체의 사용을 통해 제조되는 코폴리카보네이트 에스테르의 물성을 용도에 적합하게 조절할 수 있다.