



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

(45) 공고일자 2010년07월05일  
 (11) 등록번호 10-0967766  
 (24) 등록일자 2010년06월25일

(51) Int. Cl.  
*C08L 67/00* (2006.01) *C08L 69/00* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2004-7015225  
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2003년03월12일  
 심사청구일자 2008년03월03일  
 (85) 번역문제출일자 2004년09월24일  
 (65) 공개번호 10-2005-0002896  
 (43) 공개일자 2005년01월10일  
 (86) 국제출원번호 PCT/US2003/007679  
 (87) 국제공개번호 WO 2003/082979  
 국제공개일자 2003년10월09일  
 (30) 우선권주장  
 10/107,674 2002년03월27일 미국(US)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 US5106944 A  
 US5922816 A  
 US5453479 A  
 WO200071252 A1

(73) 특허권자  
**이스트만 케미칼 컴파니**  
 미합중국 테네시 37660 킹스포트 사우스 윌콕스  
 드라이브 200  
 (72) 발명자  
**아담스발레리수**  
 미국 테네시주 37615 그레이 조지 밀러 스트리트  
 112  
**크로포드에미트더들리**  
 미국 테네시주 37663 킹스포트 우드리프 레인  
 3818  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**김창세**

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 원용준

**(54) 황색도가 감소된 폴리에스터/폴리카보네이트 블렌드**

**(57) 요약**

본 발명은, 폴리에스터의 총 중량을 기준으로, 약 1 내지 약 30ppm의 감소된 티탄 원소의 양으로 사용되는 티탄-함유 촉매를 사용하여 폴리에스터를 제조함으로써, 감소된 황색도 및 개선된 열적 및 용융 안정성을 나타내는 폴리에스터/폴리카보네이트 블렌드의 열가소성 조성물을 제공한다.

(72) 발명자

**도넬슨마이클유진**

미국 테네시주 37615 그레이 세다르 벨리 볼러바드  
307

**맥윌리암스더글라스스토폴**

미국 테네시주 37664 킹스포트 그랜드뷰 코트 291

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

삭제

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

폴리에스터 1 내지 99중량%와 폴리카보네이트 99 내지 1중량%의 중합체 혼합물을 포함하는 열가소성 조성물로서,

상기 폴리에스터가, (i) 티탄 원소의 양이 폴리에스터의 총 중량을 기준으로 1 내지 30ppm인 티탄-함유 촉매 화합물, (ii) 인 원소의 양이 폴리에스터의 총 중량을 기준으로 1 내지 150ppm인 진-중축합 인-함유 화합물, 및 (iii)  $\text{C}_{10}$  이상의 비스안트라퀴논 또는 비스안트라피리돈(6-아릴아미노-3H-다이벤즈[f, i, j]아이소퀴놀린-2,7-돈) 화합물과 조합된 6-아릴아미노-1-사이아노-3H-다이벤즈[f, i, j]아이소퀴놀린-2,7-다이온 또는 1,4-비스(2,6-다이알킬아닐리노)안트라퀴논인 하나 이상의 공중합성 화합물 1 내지 10ppm으로 이루어진 촉매 잔류물을 포함하고, 이때 상기 공중합성 화합물이 하나 이상의 폴리에스터 반응성 기를 함유하며, 상기 폴리에스터의 다이올 성분이 1,4-사이클로헥산다이메탄올로부터 유래된 반복 단위체 40 내지 100몰%, 에틸렌 글리콜로부터 유래된 반복 단위체 0 내지 60몰%, 및 탄소수 3 내지 12의 다른 다이올로부터 유래된 반복 단위체 0 내지 20몰%를 포함함

을 특징으로 하는 열가소성 조성물.

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

제 11 항에 따른 열가소성 조성물로부터 형성된 성형품.

**청구항 17**

제 11 항에 따른 열가소성 조성물로부터 형성된 필름 또는 시트.

**청구항 18**

삭제

**청구항 19**

삭제

**청구항 20**

삭제

**청구항 21**

삭제

**청구항 22**

(a) (i) 테레프탈산, 아이소프탈산, 나프탈렌다이카복실산, 1,4-사이클로헥산다이카복실산 또는 이들의 혼합물로부터 유래된 반복 단위체 80 내지 100몰%, 및 탄소수 4 내지 40의 다른 다이카복실산으로부터 유래된 반복 단위체 0 내지 20몰%를 포함하는 산 성분, 및 (ii) 1,4-사이클로헥산다이메탄올로부터 유래된 반복 단위체 40 내지 100몰%, 에틸렌 글리콜로부터 유래된 반복 단위체 0 내지 60몰%, 및 탄소수 3 내지 12의 다른 다이올로부터 유래된 반복 단위체 0 내지 20몰%를 포함하는 다이올 성분을 포함하고, 이때 폴리에스터의 산 성분의 총 몰%가 100몰%이고 폴리에스터의 다이올 성분의 총 몰%가 100몰%인, 폴리에스터 1 내지 99중량%; 및

(b) 4,4-아이소프로필리덴다이페놀의 폴리카보네이트 99 내지 1중량%

로 이루어진 혼화성 블렌드를 포함하는 열가소성 조성물로서,

상기 폴리에스터가, (i) 티탄 원소의 양이 폴리에스터의 총 중량을 기준으로 1 내지 20ppm인 티탄-함유 촉매 화합물, (ii) 인 원소의 양이 폴리에스터의 총 중량을 기준으로 1 내지 150ppm인 전-중축합 인-함유 화합물, 및 (iii)  $\text{C}_6\text{H}_4$  또는  $\text{C}_6\text{H}_2$  이상의 비스안트라퀴논 또는 비스안트라피리돈(6-아릴아미노-3H-다이벤즈[f, i, j]아이소퀴놀린-2,7-돈) 화합물과 조합된 6-아릴아미노-1-사이아노-3H-다이벤즈[f, i, j]아이소퀴놀린-2,7-다이온 또는 1,4-비스(2,6-다이알킬아닐리노)안트라퀴논인 하나 이상의 공중합성 화합물 1 내지 10ppm으로 이루어진 촉매 잔류물을 포함하고, 이때 상기 공중합성 화합물이 하나 이상의 폴리에스터 반응성 기를 함유함

을 특징으로 하는 열가소성 조성물.

**청구항 23**

제 22 항에 있어서,

폴리에스터의 산 성분이 테레프탈산으로부터 유래된 반복 단위체 95 내지 100몰%를 포함하고, 폴리에스터의 다이올 성분이 1,4-사이클로헥산다이메탄올로부터 유래된 반복 단위체 58 내지 66몰% 및 에틸렌 글리콜로부터 유래된 반복 단위체 42 내지 34몰%를 포함함을 특징으로 하는 열가소성 조성물.

**청구항 24**

제 22 항에 있어서,

폴리에스터의 산 성분이 아이소프탈산으로부터 유래된 반복 단위체 22 내지 30몰% 및 테레프탈산으로부터 유래된 반복 단위체 78 내지 70몰%를 포함하고, 폴리에스터의 다이올 성분이 1,4-사이클로헥산다이메탄올로부터 유래된 반복 단위체 100몰%를 포함함을 특징으로 하는 열가소성 조성물.

**청구항 25**

제 22 항에 있어서,

티탄-함유 촉매 화합물이, 티탄 원소의 양이 폴리에스터의 총 중량을 기준으로 1 내지 15ppm인 양으로 존재함을 특징으로 하는 열가소성 조성물.

**청구항 26**

제 22 항에 있어서,

블렌드의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 0.35중량%의 후-중축합 인-함유 화합물을 추가로 포함함을 특징으로 하는 열가소성 조성물.

**청구항 27**

제 26 항에 있어서,

후-중축합 인-함유 화합물이 다이스테아릴 펜타에리트리톨 다이포스파이트임을 특징으로 하는 열가소성 조성물.

**청구항 28**

제 22 항에 따른 열가소성 조성물로부터 형성된 성형품.

**청구항 29**

제 22 항에 따른 열가소성 조성물로부터 형성된 필름 또는 시트.

**청구항 30**

(a) (i) 테레프탈산, 아이소프탈산 또는 이들의 혼합물로부터 유래된 반복 단위체를 포함하는 산 성분, 및 (ii) 1,4-사이클로헥산다이메탄올로부터 유래된 반복 단위체 40 내지 100몰% 및 에틸렌 글리콜로부터 유래된 반복 단위체 0 내지 60몰%를 포함하는 다이올 성분을 포함하고, 이때 산 성분의 총 몰%가 100몰%이고 다이올 성분의 총 몰%가 100몰%인, 폴리에스터 1 내지 99중량%; 및

(b) 4,4-아이소프로필리덴다이페놀의 폴리카보네이트 99 내지 1중량%

로 이루어진 혼화성 블렌드를 포함하는 열가소성 조성물로서,

상기 폴리에스터가, (i) 티탄 원소의 양이 폴리에스터의 총 중량을 기준으로 1 내지 15ppm인 티탄-함유 촉매 화합물, (ii) 인 원소의 양이 폴리에스터의 총 중량을 기준으로 45 내지 100ppm인 전-중축합 인-함유 화합물, 및 (iii) 하나 이상의 비스안트라퀴논 또는 비스안트라피리돈(6-아릴아미노-3H-다이벤즈[f, i, j]아이소퀴놀린-2,7-돈) 화합물과 조합된 6-아릴아미노-1-사이아노-3H-다이벤즈[f, i, j]아이소퀴놀린-2,7-다이온 또는 1,4-비스(2,6-다이알킬아닐리노)안트라퀴논인 하나 이상의 공중합성 화합물 1 내지 5ppm으로 필수적으로 이루어진 촉매의 존재하에 제조되고, 상기 혼화성 블렌드가 지방족 포스파이트 화합물, 방향족 포스파이트 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 후-중축합 인-함유 화합물을 블렌드의 총 중량%를 기준으로 0.05 내지 0.15중량%의 양으로 포함함

을 특징으로 하는 열가소성 조성물.



1,4-비스(2,6-다이알킬아닐리노)안트라퀴논인 하나 이상의 공중합성 화합물 1 내지 5ppm으로 필수적으로 이루어진 촉매 잔류물

을 포함하고, 이때 폴리에스터의 산 성분의 총 몰%가 100몰%이고 폴리에스터의 다이올 성분의 총 몰%가 100몰%이며, 상기 공중합성 화합물이 하나 이상의 폴리에스터 반응성기를 함유하는,

폴리에스터 조성물.

**청구항 44**

제 43 항에 있어서,

폴리에스터의 산 성분이 테레프탈산으로부터 유래된 반복 단위체 95 내지 100몰%를 포함하고, 폴리에스터의 다이올 성분이 1,4-사이클로헥산다이메탄올로부터 유래된 반복 단위체 58 내지 66몰% 및 에틸렌 글리콜로부터 유래된 반복 단위체 42 내지 34몰%를 포함하는, 폴리에스터 조성물.

**청구항 45**

제 43 항에 있어서,

폴리에스터의 산 성분이 아이소프탈산으로부터 유래된 반복 단위체 22 내지 30몰% 및 테레프탈산으로부터 유래된 반복 단위체 78 내지 70몰%를 포함하고, 폴리에스터의 다이올 성분이 1,4-사이클로헥산다이메탄올로부터 유래된 반복 단위체 100몰%를 포함하는, 폴리에스터 조성물.

**청구항 46**

삭제

**청구항 47**

삭제

**청구항 48**

제 43 항에 따른 열가소성 조성물로부터 형성된 성형품.

**청구항 49**

제 43 항에 따른 열가소성 조성물로부터 형성된 필름 또는 시트.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 폴리에스터/폴리카보네이트 블렌드, 보다 구체적으로 상기 폴리에스터의 제조 시 사용되는 촉매로부터 비롯된 증가된 열적 안정성 및 용융 안정성을 갖고 감소된 황색도를 나타내는 폴리에스터/폴리카보네이트 블렌드에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 폴리에스터/폴리카보네이트 블렌드로부터 제조된 열가소성 조성물 및 제품이 공지되어 있다. 예를 들어, 문헌 [Research Disclosure 22921, May 1983]에는 폴리카보네이트와, 테레프탈산, 1,4-사이클로헥산다이메탄올 및 에틸렌 글리콜의 혼합물로부터 제조된 폴리에스터의 블렌드가 개시되어 있다. 이와 유사한 블렌드가 미국특허 제 4,786,692 호 및 제 5,478,896 호에 개시되어 있다. 폴리카보네이트와, 테레프탈산, 아이소프탈산 및 1,4-사이클로헥산다이메탄올의 혼합물로부터 제조된 또다른 부류의 폴리에스터의 블렌드가 미국특허 제 4,188,314 호 및 제 4,391,954 호에 개시되어 있다. 영국특허출원 제 1,599,230 호(공개일자: 1980. 1. 16)는 폴리카보네이트와 1,4-사이클로헥산다이메탄올 및 헥사카보사이클릭 다이카복실산의 폴리에스터와의 블렌드를 개시하고

있다. 몬(Mohn) 등은 1,4-사이클로헥산다이메탄올 및 테레프탈산, 또는 테레프탈산/아이소프탈산 혼합물로부터 제조된 폴리에스터와 폴리카보네이트의 블렌드의 열적 특성에 대하여 2가지 시스템 사이의 거동이 단지 약간의 차이가 있음을 주장한 바 있다(문헌[J. Appl. Polym. Sci., 23, 575(1975)] 참조). 미국특허 제 6,323,291 호는 18g/10분을 초과하는 용융 유동률을 갖는 프탈산 및 1,4-사이클로헥산다이메탄올 및 에틸렌 글리콜의 다이올 부분으로부터 유도된 폴리에스터와 폴리카보네이트의 블렌드를 기술하고 있다. 이러한 블렌드에 사용된 폴리에스터의 합성을 위해, 전술한 문헌들은 미국특허 제 2,901,466 호를 유일하게 참조하고 있으며, 이 문헌에서는 구체적인 촉매 유형 또는 촉매 수준을 특정하지 않고 폴리에스터의 제조 시 에스터 교환촉매의 사용만을 교시하고 있다. 이 특허에서는, 예를 들고 있는 54개의 폴리에스터를 제조하는데 티탄-함유 촉매 화합물을 사용하고 있다. 이들 예는 모두 티탄 원소의 양이 35ppm 초과하고, 전형적으로 50 내지 200ppm의 티탄 농도를 갖는다.

[0003] 미국특허 제 6,221,556 호는 폴리카보네이트와, 지환족 이산(diacid) 및 지환족 다이올로부터 제조된 폴리에스터의 블렌드로부터 제조된 광학 저장용 제품을 개시하고 있다. 이 특허는, 일반적으로 티탄 원소의 양이 최종 생성물을 기준으로 적당한 양, 전형적으로 50 내지 200ppm인 티탄-함유 촉매 화합물을 사용한 폴리에스터의 제조를 교시하고 있으며, 폴리에스터의 합성을 위해 미국특허 제 2,465,319 호 및 제 3,047,539 호를 참조하고 있다. 상기 미국특허 제 2,465,319 호는 알칼리 촉매 금속을 사용한 폴리에스터의 제조를 개시하고 있으며, 상기 미국특허 제 3,047,539 호는 촉매 수준을 특정하지 않고 안티몬 촉매 시스템을 사용한 폴리에스터의 제조를 개시하고 있다.

[0004] 폴리에스터 및 폴리카보네이트의 용융 블렌딩 동안에 상호작용이 발생한다. 이러한 상호작용은 용융 점도, 결정화도 및 색상의 변화, 및 기체상 부산물의 발생을 야기할 수 있다. 특히, 무색 폴리카보네이트 및 무색 폴리에스터는 용융 블렌딩 도중에 황변화된다. 이러한 바람직하지 못한 상호작용은 일반적으로 안정화제, 전형적으로 인-함유 화합물을 사용함으로써 제어된다. 미국특허 제 4,188,314 호, 제 4,391,954 호, 제 4,786,692 호, 제 5,478,896 호, 제 6,221,556 호 및 제 6,323,291 호가 이러한 안정화제의 사용을 교시하고 있다. 미국특허 제 4,786,692 호는 블렌드 조성물이 포스파이트, 포스페이트, 에폭사이드 또는 이들의 혼합물과 같은 안정화제를 함유할 수 있음을 기술하고 있다. 또한, 미국특허 제 3,953,539 호 및 제 4,088,709 호는 폴리에스터/폴리카보네이트 블렌드 제조 시 인-함유 안정화제의 사용을 추가로 개시하고 있다. 미국특허 제 4,981,898 호는 메타포스페이트 함유로 안정화된 개선된 폴리에스터/폴리카보네이트 블렌드를 개시하고 있다. 미국특허 제 5,254,610 호는 지방족 및 방향족 포스파이트 화합물을 포함하는 개선된 폴리에스터/폴리카보네이트 블렌드를 기술하고 있다. 미국특허 제 5,491,179 호는 특정한 사이클릭 에테르계 포스파이트를 첨가함으로써 개선된 폴리에스터/폴리카보네이트 블렌드를 청구하고 있다. 미국특허 제 5,502,119 호는 유기실리케이트로 안정화된 개선된 폴리에스터/폴리카보네이트 블렌드를 개시하고 있다. 미국특허 제 5,922,816 호는 실릴 포스페이트로 안정화된 개선된 폴리에스터/폴리카보네이트 블렌드를 개시하고 있다. 미국특허 제 6,221,556 호는 색상 형성을 방지하여 황색상 지수(YI)이 5 YI 단위 이하가 되게 하기 위해서는 블렌드가 효과량의 안정화제, 전형적으로 인-함유 안정화제를 함유하여야 함을 교시하고 있다. 그러나, 미국특허 제 5,354,791 호에서 논의되고 있는 바와 같이, 높은 수준의 안정화제는 폴리에스터/폴리카보네이트 블렌드의 특성에 치명적인 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 따라서, 폴리에스터/폴리카보네이트 블렌드에 필요한 안정화제의 수준을 감소시키는 것이 유리하다.

[0005] 순수한(neat) 폴리에스터에서의 개선에 대한 폴리에스터 촉매 유형 및 수준의 변화는 종래 기술(예를 들어, 미국특허 제 5,886,133 호)에 광범위하게 보고되어 있으나, 촉매 유형 및 수준을 변화시키는 경우 생성된 폴리에스터/폴리카보네이트 블렌드의 특성에 대한 이점을 기술한 문헌은 거의 없는 실정이다. 미국특허 제 5,239,020 호는 주석계 에스터 교환촉매를 사용함으로써 안정화제의 첨가 없이 6 미만의 가드너(Gardner) b값을 갖는 개선된 폴리에스터/폴리카보네이트 블렌드를 개시하고 있다. 이 특허에서는, 안정화제를 사용하지 않고 티탄-함유 촉매 화합물로 제조한 폴리에스터와 폴리카보네이트의 블렌드가 일반적으로 20을 초과하는 가드너 b 색상값을 갖는 황색을 야기함을 교시하고 있다. 이 특허에서 청구된, 폴리카보네이트와 블렌딩하기 위한 폴리에스터는 테레프탈산 및 아이소프탈산의 산 부분, 및 탄소수 3 내지 20의 지방족 다이올의 다이올 부분으로부터 유도된다. 주석계 촉매 및 에틸렌 글리콜 사이의 상호작용으로 인해 순수한 폴리에스터, 및 상기 폴리에스터와 폴리카보네이트의 블렌드(2개의 탄소를 갖는 다이올이 생략됨)에 색상이 형성된다. 미국특허 제 5,453,479 호는 인 및 티탄 화합물을 함유하는 폴리에스터 에스터화 촉매를 사용함으로써 강도가 증가하고 가공시간이 단축되는, 개선된 폴리에스터/폴리카보네이트 블렌드를 개시하고 있다. 이 촉매는 폴리에스터의 제조 시 이산 및 다이올의 중축합 전에 에스터화 도중에 첨가된다. 종래 기술에서 티탄-함유 촉매 화합물은 티탄 원소의 양이 50ppm을 초과하는 양으로 존재한다.

[0006] 이처럼, 당 업계에는 안정화제가 필요없거나, 또는 감소된 수준의 안정화제를 사용하여도 감소된 황색도를 나타내는 폴리에스터/폴리카보네이트가 요구되고 있다. 따라서, 본 발명은 이를 위한 것이다.

**발명의 상세한 설명**

[0007] 본 발명의 폴리에스터/폴리카보네이트 블렌드의 열가소성 조성물은 감소된 황색도 및 개선된 열적 안정성 및 용융 안정성을 나타낸다. 이러한 예상치 못한 개선은 감소된 수준의 티탄-함유 촉매 화합물로 제조된 폴리에스터를 사용하여 블렌드를 제조함으로써 달성된 것이다. 최종 사용 시 색상 요건에 따라, 본 발명의 폴리에스터/폴리카보네이트 블렌드는 종래의 안정화제 없이 사용될 수 있으며, 이로써 안정화제의 혼입 단계 및 비용을 없앨 수 있다. 또한, 종래 사용되었던 것보다 훨씬 적은 농도의 안정화제를 첨가함으로써 최종 사용 시 요건에 따라 상기 블렌드의 b\* 황색을 추가로 감소시킬 수 있다. 이처럼 티탄 수준이 낮은 티탄-함유 촉매 화합물의 존재하에 제조된 폴리에스터/폴리카보네이트 블렌드는 감소된 황색도를 나타내고, 경우에 따라 b\* 색상을 감소시키는데 있어서 종래 기술의 폴리에스터/폴리카보네이트 블렌드 등가물, 즉 티탄 수준이 높은 티탄-함유 촉매 화합물의 존재하에 제조된 폴리에스터/폴리카보네이트 블렌드 등가물보다 적은 수준의 안정화가 요구된다.

[0008] 보다 구체적으로, 폴리에스터와 폴리카보네이트의 배합된 블렌드를 포함하는 본 발명의 열가소성 조성물에 있어서, 폴리에스터는 티탄 원소의 양이 폴리에스터의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 30ppm인 티탄-함유 촉매 화합물의 존재하에 제조된다. 임의적으로, 산 성분이 다이카복실산의 다이에스터로부터 유도되는 경우, 폴리에스터의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 150ppm의 활성 원소를 함유하는 에스터 교환촉매가 사용된다.

[0009] 다르게는, 폴리에스터 약 1 내지 약 99중량%와 폴리카보네이트 약 99 내지 약 1중량%로 이루어진 중합체 혼합물을 포함하는 열가소성 조성물에서, 폴리에스터가, (i) 티탄 원소의 양이 폴리에스터의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 30ppm인 티탄-함유 촉매, (ii) 인 원소의 양이 폴리에스터의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 150ppm인 전-중축합 인-함유 화합물, 및 (iii) 임의적으로, 산 성분이 다이카복실산의 다이에스터로부터 유도되는 경우 사용되는 에스터 교환촉매로서, 활성 원소의 양이 폴리에스터의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 150ppm인 에스터 교환촉매로 이루어진 촉매 잔류물을 포함한다.

[0010] 또다른 실시양태에서, 열가소성 조성물은

[0011] (a) (i) 산 성분 총 100몰%를 기준으로, 테레프탈산, 아이소프탈산, 나프탈렌다이카복실산, 1,4-사이클로헥산다이카복실산 또는 이들의 혼합물로부터 유래된 반복 단위체 약 80 내지 100몰% 및 탄소수 약 4 내지 약 40의 다른 다이카복실산으로부터 유래된 반복 단위체 0 내지 약 20몰%를 포함하는 산 성분, 및 (ii) 다이올 성분 총 100몰%를 기준으로 1,4-사이클로헥산다이메탄올로부터 유래된 반복 단위체 약 40 내지 100몰%, 에틸렌 글리콜로부터 유래된 반복 단위체 0 내지 약 60몰%, 및 탄소수 3 내지 약 12의 다른 다이올로부터 유래된 반복 단위체 0 내지 약 20몰%를 포함하는 다이올 성분을 포함하는 폴리에스터 약 1 내지 약 99중량%; 및

[0012] 삭제

[0013] (b) 4,4-아이소프로필리덴다이페놀의 폴리카보네이트 약 99 내지 약 1중량%

로 이루어진 혼화성 블렌드를 포함하고,

[0014] 상기 폴리에스터가 (i) 티탄 원소의 양이 폴리에스터의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 20ppm인 티탄-함유 촉매 화합물, (ii) 인 원소의 양이 폴리에스터의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 150ppm인 전-중축합 인-함유 화합물, (iii) 하나 이상의 비스안트라퀴논 또는 비스안트라피리돈(6-아릴아미노-3H-다이벤즈[f, i, j]아이소퀴놀린-2,7-돈) 화합물과 조합된 6-아릴아미노-1-사이아노-3H-다이벤즈[f, i, j]아이소퀴놀린-2,7-다이온 또는 1,4-비스(2,6-다이알킬아닐리노)안트라퀴논인 하나 이상의 공중합성 화합물(이때, 이 화합물은 하나 이상의 폴리에스터 반응성 기를 함유한다) 약 1 내지 약 10ppm, 및 (iv) 임의적으로, 산 성분이 다이카복실산의 다이에스터로부터 유도되는 경우 사용되는 에스터 교환촉매로서, 활성 원소의 양이 폴리에스터의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 150ppm인 에스터 교환촉매로 이루어진 촉매 잔류물을 포함한다.

[0015] 또다른 실시양태에서, 열가소성 조성물은

[0016] 산 성분 총 100몰%를 기준으로, 테레프탈산, 아이소프탈산 또는 이들의 혼합물로부터 유래된 반복 단위체를 포

합하는 산 성분; 및 다이올 성분 총 100몰%를 기준으로, 1,4-사이클로헥산다이메탄올로부터 유래된 반복 단위체 약 40 내지 100몰% 및 에틸렌 글리콜로부터 유래된 반복 단위체 약 0 내지 약 60몰%를 포함하는 다이올 성분을 포함하는 폴리에스터 약 1 내지 약 99중량%; 및

- [0017] 삭제
  - [0018] 4,4-아이소프로필렌다이페놀의 폴리카보네이트 약 99 내지 약 1중량%
  - [0019] 로 이루어진 혼화성 블렌드를 포함한다.
  - [0020] 이때, (1) 상기 폴리에스터는 (i) 티탄 원소의 양이 폴리에스터의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 15ppm인 티탄-함유 촉매 화합물, (ii) 인 원소의 양이 폴리에스터의 총 중량을 기준으로 약 45 내지 약 100ppm인 전-중축합 인-함유 화합물, (iii) 하나 이상의 비스안트라퀴논 또는 비스안트라피리돈(6-아릴아미노-3H-다이벤즈[f, i j]아이소퀴놀린-2,7-돈) 화합물과 조합된 6-아릴아미노-1-시아노-3H-다이벤즈[f, ij]아이소퀴놀린-2,7-다이온 또는 1,4-비스(2,6-다이알킬아닐리노)안트라퀴논인 하나 이상의 공중합성 화합물(이때, 이 화합물은 하나 이상의 폴리에스터 반응성 기를 함유한다) 약 1 내지 약 5ppm, 및 (iv) 임의적으로, 산 성분이 다이카복실산의 다이에스터로부터 유도되는 경우 사용되는 에스터 교환촉매로서, 활성 원소가 폴리에스터의 총 중량을 기준으로 약 10 내지 약 65ppm인 에스터 교환촉매로 필수적으로 이루어진 촉매의 존재하에 제조되고;
  - [0021] (2) 상기 혼화성 블렌드는 블렌드의 총 중량%를 기준으로, 지방족 포스파이트 화합물, 방향족 포스파이트 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택된 후-중축합 인-함유 화합물 약 0.05 내지 약 0.15중량%를 포함한다.
  - [0022] 또다른 실시양태에서, 폴리에스터 및 폴리카보네이트의 블렌드의 제조방법은
  - [0023] (a) (i) 하나 이상의 방향족, 지방족 및 지환족 다이카복실산으로 이루어진 균으로부터 선택된 이산 또는 이의 에스터 유도체(이때, 방향족 다이카복실산의 방향족 부분의 탄소수는 6 내지 20이고, 지방족 또는 지환족 다이카복실산의 지방족 또는 지환족 부분의 탄소수는 3 내지 20이다) 100몰%와, 하나 이상의 지방족, 지방족 에테르 또는 탄소수 2 내지 20의 지환족 다이올 100몰%를, 상기 이산의 에스터화 또는 상기 에스터 유도체의 에스터 교환을 수행하기에 충분한 온도 및 압력에서 반응시키는 단계, 및 (ii) 상기 단계(i)의 생성물을, 티탄 원소의 양이 폴리에스터의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 30ppm인 티탄-함유 촉매 화합물의 존재하에 중축합을 수행하기에 충분한 온도 및 압력에서 중축합시키는 단계를 포함하는, 폴리에스터를 제조하는 단계; 및
  - [0024] 삭제
  - [0025] 삭제
  - [0026] (b) 블렌드의 총 중량%를 기준으로, 상기 단계(a)에서 제조된 폴리에스터 약 1 내지 약 99중량%와 폴리카보네이트 약 99 내지 약 1중량%를 배합하여 블렌드를 형성하는 단계를 포함한다.
  - [0027] 또다른 실시양태에서, 열가소성 조성물의 제조방법은
  - [0028] (a) (i) 산 성분 총 100몰%를 기준으로, 테레프탈산, 아이소프탈산 또는 이들의 혼합물로부터 유래된 반복 단위체 약 80 내지 100몰%를 포함하는 산 성분,
  - [0029] (ii) 다이올 성분 총 100몰%를 기준으로, 1,4-사이클로헥산다이메탄올로부터 유래된 반복 단위체 약 40 내지 100몰% 및 에틸렌 글리콜로부터 유래된 반복 단위체 약 0 내지 약 60몰%를 포함하는 다이올 성분, 및
  - [0030] (iii) 티탄 원소의 양이 폴리에스터의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 20ppm인 티탄-함유 촉매 화합물, 인 원소의 양이 폴리에스터의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 100ppm인 전-중축합 인-함유 화합물, 및 (iv) 임의적으로, 산 성분이 다이카복실산의 다이에스터로부터 유도되는 경우 사용되는 에스터 교환촉매로서, 활성 원소의 양이 폴리에스터의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 150ppm인 에스터 교환촉매
- 로 이루어진 촉매 잔류물을 포함하는 폴리에스터 약 1 내지 약 99중량%와;

- [0031] 삭제
- [0032] (b) 폴리카보네이트 약 99 내지 약 1중량%  
를 배합하는 단계를 포함한다.
- [0033] 본 발명의 또다른 실시양태에서, 폴리에스터 조성물은
- [0034] (a) 산 성분 총 100몰%를 기준으로, 테레프탈산, 아이소프탈산 또는 이들의 혼합물로부터 유래된 반복 단위체를 포함하는 산 성분;
- [0035] (b) 다이올 성분 총 100몰%를 기준으로, 1,4-사이클로헥산다이메탄올로부터 유래된 반복 단위체 약 40 내지 100 몰% 및 에틸렌 글리콜로부터 유래된 반복 단위체 약 0 내지 약 60몰%를 포함하는 다이올 성분; 및
- [0036] (c) (i) 티탄 원소의 양이 폴리에스터의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 15ppm인 티탄-함유 촉매 화합물, (ii) 인 원소의 양이 폴리에스터의 총 중량을 기준으로 약 45 내지 100ppm인 전-중축합 인-함유 화합물, (iii) 하나 이상의 비스안트라퀴논 또는 비스안트라피리돈(6-아릴아미노-3H-다이벤즈[f, i, j]아이소퀴놀린-2,7-돈) 화합물과 조합된 6-아릴아미노-1-사이아노-3H-다이벤즈[f, i, j]아이소퀴놀린-2,7-다이온 또는 1,4-비스(2,6-다이알킬아닐리노)안트라퀴논인 하나 이상의 공중합성 화합물(이때, 이 화합물은 하나 이상의 폴리에스터 반응성기를 함유한다) 약 1 내지 약 5ppm, 및 (iv) 임의적으로, 산 성분이 다이카복실산의 다이에스터로부터 유도되는 경우 사용되는 에스터 교환촉매로서, 활성 원소의 양이 폴리에스터의 총 중량을 기준으로 약 10 내지 약 65ppm인 에스터 교환촉매로 이루어진 촉매 잔류물을 포함한다.
- [0037] 바람직하게는, 상기 폴리에스터는 테레프탈산 약 95 내지 100몰%, 1,4-사이클로헥산다이메탄올 약 58 내지 약 66몰% 및 에틸렌 글리콜 약 42 내지 약 34몰%를 포함한다. 또한 바람직하게는, 상기 폴리에스터는 1,4-사이클로헥산다이메탄올 100몰%, 아이소프탈산 약 22 내지 약 30몰% 및 테레프탈산 약 78 내지 약 70몰%를 포함한다.
- [0038] 성형품, 필름 및 시트를 제조하는데 사용되는 본 발명의 열가소성 조성물은 폴리에스터와 폴리카보네이트의 중합체 혼합물을 포함한다. 폴리에스터에 대한 촉매를 변경함으로써 추후에 배합된 폴리에스터와 폴리카보네이트의 블렌드는 황색도가 감소하였고(즉, b\* 펠릿 색상: 약 6.0 내지 약 -2.0) 열적 안정성 및 용융 안정성이 개선되었다. 이러한 개선은 티탄 원소의 양이 약 1 내지 약 30ppm인 티탄-함유 촉매 화합물의 존재하에 제조된 폴리에스터, 및 폴리카보네이트의 배합된 블렌드로부터 달성된다. 바람직하게는, 티탄 원소의 양은 폴리에스터의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 20ppm, 보다 바람직하게는 약 1 내지 약 15ppm이다. 임의적으로, 폴리에스터의 산 성분이 다이카복실산의 다이에스터로부터 유도되는 경우, 활성 성분의 양이 약 1 내지 약 150ppm인 에스터 교환촉매가 폴리에스터의 제조 시 사용된다. 본 발명의 티탄 원소의 수준은 전형적으로 티탄 원소의 양이 50ppm 이상인 폴리에스터를 사용하여 제조한 종래기술의 폴리에스터/폴리카보네이트 블렌드보다 낮은 수준이다. 실시예에서 기술되는 바와 같이, 티탄 수준을 약 50ppm으로부터 약 20ppm 미만으로 낮추는 경우에는 순수한 폴리에스터의 황색도, 열적 안정성 및 용융 안정성의 개선이 미미하거나 전혀 없었다. 그러나, 낮은 수준(티탄 원소 30ppm 미만)의 티탄-함유 촉매 화합물로 제조된 폴리에스터를 사용하여 폴리에스터/폴리카보네이트 블렌드를 형성하는 경우, 높은 수준(티탄 원소 50ppm 초과)의 종래 티탄-함유 촉매 화합물로 제조된 폴리에스터를 사용하는 폴리에스터/폴리카보네이트 블렌드 등가물에 비해 열적 안정성 및 용융 안정성이 개선되고 황색도가 유의하게 감소하는 예상치 못한 결과가 얻어졌다. 또한, 본 발명의 폴리에스터/폴리카보네이트 블렌드는 경우에 따라 색상을 추가적으로 감소시키는데 보다 적은 안정화가 요구된다.
- [0039] 바람직하게는, 배합된 블렌드는 인 원소의 양이 배합된 블렌드의 총 중량을 기준으로 약 0.01 내지 약 500ppm인 인-함유 화합물을 추가로 포함한다. 상기 인-함유 화합물은 중축합 전에 폴리에스터 제조 도중에 첨가될 수 있다(즉, 전-중축합 인). 이러한 전-중축합 인은 폴리에스터의 중량을 기준으로 약 10 내지 약 100ppm의 양으로 존재한다. 또한, 인-함유 화합물은 중축합 후 또는 폴리에스터/폴리카보네이트 블렌드의 제조 도중에 첨가될 수 있다(즉, 후-중축합 인). 이러한 후-중축합 인은 배합된 블렌드의 총 중량을 기준으로 약 10 내지 약 350ppm, 바람직하게는 약 50 내지 약 150ppm의 양으로 존재한다.
- [0040] 본 발명의 하나의 실시양태는 중합체 약 1 내지 약 99중량% 및 폴리카보네이트 약 99 내지 약 1중량%를 포함하는 열가소성 조성물이다. 이때, 상기 특정 폴리에스터 조성물은 폴리카보네이트와 함께 사용된다. 이 폴리에스터는 (i) 티탄 원소의 양이 폴리에스터의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 30ppm인 티탄-함유 촉매 화합물, 및 (ii) 인 원소의 양이 폴리에스터의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 150ppm인 전-중축합 인-함유 화합물로

이루어진 촉매 잔류물을 포함한다. 임의적으로, 산 성분이 다이카복실산의 다이에스터로부터 유도되는 경우, (iii) 활성 원소의 양이 약 1 내지 약 150ppm인 에스터 교환촉매가 사용된다.

- [0041] 상기 중합체 혼합물에서, 폴리에스터는 약 10 내지 약 90중량%, 보다 바람직하게는 약 20 내지 약 80중량%의 양으로 존재하는 것이 바람직하다. 폴리카보네이트는 약 90 내지 약 10중량%, 바람직하게는 약 80 내지 약 20중량%의 양으로 존재한다. 상기 중량%는 열가소성 조성물 또는 중합체 혼합물의 총 중량을 기준으로 한다.
- [0042] 폴리에스터
- [0043] 본 발명에서는 임의의 폴리에스터가 사용될 수 있다. 중합체 혼합물에 사용되기 위한 특정 폴리에스터는 혼화성 또는 비혼화성 배합된 블렌드중 어느 것이 요구되는지에 따라 결정된다.
- [0044] 본 발명에 따라, 폴리에스터의 모든 실시양태는 티탄 원소의 양이 약 1 내지 약 30ppm, 바람직하게는 약 1 내지 약 20ppm, 보다 바람직하게는 약 1 내지 약 15ppm인 티탄-함유 화합물을 촉매로서 포함한다. 이러한 티탄-함유 화합물은 에스터화 및/또는 중축합 촉매로서 유용하다.
- [0045] 티탄-함유 화합물은 바람직하게는 알킬 티타네이트이다. 예로는, 아세틸 트리아이소프로필 티타네이트, 티탄 테트라이소프로폭사이드, 티탄 글리콜레이트, 티탄 뷰톡사이드, 헥실렌글리콜 티타네이트, 테트라이소옥틸 티타네이트, 티탄 테트라메틸레이트, 티탄 테트라부틸레이트, 티탄 테트라-아이소프로필레이트, 티탄 테트라프로필레이트 및 테트라부틸 티타네이트 등을 들 수 있다. 바람직한 알킬 티타네이트는 아세틸 트리아이소프로필 티타네이트이다. 바람직하게는, 상기 촉매 잔류물은 티탄 원소의 양이 약 1 내지 약 20ppm인 테트라이소프로필 티타네이트를 포함한다.
- [0046] 각각의 실시양태에서의 바람직한 예시 폴리에스터에서, 폴리에스터의 산 성분은 하나 이상의 방향족, 지방족 또는 지환족 다이카복실산으로부터 유래된 반복 단위를 포함하고, 상기 방향족 다이카복실산의 방향족 부분의 탄소수는 6 내지 20이고, 상기 지방족 또는 지환족 다이카복실산의 지방족 또는 지환족 부분의 탄소수는 3 내지 20이다. 유용한 지방족 다이카복실산의 예로는, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세박산, 도데칸다이오산, 1,4-, 1,5- 및 2,6-데카하이드로나프탈렌다이카복실산, 및 시스- 또는 트랜스-1,4-사이클로헥산다이카복실산이다. 유용한 방향족 다이카복실산의 예는 테레프탈산, 아이소프탈산, 4,4'-바이페닐다이카복실산, 트랜스 3,3'- 및 트랜스-4,4'-스틸벤다이카복실산, 4,4'-다이벤질-다이카복실산, 1,4-, 1,5-, 2,3-, 2,6- 및 2,7-나프탈렌다이카복실산이다. 이러한 산의 상응하는 에스터, 산 무수물 및 산 클로라이드는 본 발명에서 사용되는 산과 동등하다. 바람직한 다이카복실산은 테레프탈산, 아이소프탈산 또는 이들의 혼합물이다.
- [0047] 각각의 실시양태에서의 바람직한 예시 폴리에스터에서, 폴리에스터의 다이올 성분은 탄소수 2 내지 20, 바람직하게는 2 내지 8의 지방족, 지방족 에테르 또는 지환족 다이올중 하나 이상으로부터 유래된 반복 단위를 포함한다. 유용한 다이올의 예는 에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-프로판다이올, 1,4-부탄다이올, 1,5-펜탄다이올, 1,6-헥산다이올, 1,2-, 1,3-, 1,4-사이클로헥산다이메탄올, 네오헨틸 글리콜 및 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄다이올이다. 바람직한 다이올은 1,4-사이클로헥산다이메탄올, 에틸렌 글리콜 또는 이들의 혼합물이다.
- [0048] 혼화성 블렌드인 열가소성 조성물을 제조하기 위해, 산 성분은 테레프탈산, 아이소프탈산, 나프탈렌다이카복실산, 1,4-사이클로헥산다이카복실산 또는 이들의 혼합물로부터 유래된 반복 단위체 약 80 내지 100몰%, 및 탄소수 약 4 내지 약 40의 다른 다이카복실산으로부터 유래된 반복 단위체 0 내지 약 20몰%를 포함한다. 본 발명에 사용하기에 적당한 다른 다이카복실산의 예는 설포아이소프탈산, 설포다이벤조산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 세박산, 수베르산, 다이머산, 도데칸다이오산 또는 이들의 혼합물이다. 다이올 성분은 1,4-사이클로헥산다이메탄올로부터 유래된 반복 단위체 약 40 내지 100몰%, 및 탄소수 3 내지 약 12의 다른 다이올로부터 유래된 반복 단위체 0 내지 약 20몰%를 포함한다. 본 발명에 사용하기에 적당한 다른 다이올의 예는 프로필렌 글리콜, 1,3-프로판다이올, 1,4-부탄다이올, 1,5-펜탄다이올, 1,6-헥산다이올, 네오헨틸 글리콜 및 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-사이클로부탄다이올, 다이에틸렌 글리콜 또는 이들의 혼합물이다. 본원에 기술된 폴리에스터는 산 성분 100몰% 및 다이올 성분 100몰%를 기준으로 한다.
- [0049] 혼화성 블렌드를 제조하는데 바람직한 폴리에스터는 테레프탈산, 아이소프탈산 또는 이들의 혼합물로부터 유래된 반복 단위체, 및 1,4-사이클로헥산다이메탄올, 에틸렌 글리콜 또는 이들의 혼합물로부터 유래된 반복 단위체를 포함한다.
- [0050] 가장 바람직하게는, 혼화성 블렌드를 위한 폴리에스터는 테레프탈산으로부터 유래된 반복 단위체 약 95 내지

100몰%, 1,4-사이클로헥산다이메탄올로부터 유래된 반복 단위체 약 58 내지 약 66몰% 및 에틸렌 글리콜로부터 유래된 반복 단위체 약 42 내지 약 34몰%를 포함한다. 또다른 가장 바람직한 폴리에스터는 1,4-사이클로헥산다이메탄올로부터 유래된 반복 단위체 100몰%, 아이소프탈산로부터 유래된 반복 단위체 약 22 내지 약 30몰% 및 테레프탈산로부터 유래된 반복 단위체 약 78 내지 약 70몰%를 포함한다.

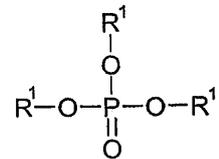
[0051] 폴리에스터를 제조하는데 사용되는 1,4-사이클로헥산다이메탄올 및 1,4-사이클로헥산다이카복실산 성분은 트랜스 이성질체, 시스 이성질체 또는 트랜스/시스 이성질체의 혼합물일 수 있다. 임의의 나프탈렌다이카복실산 이성질체 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있고, 1,4-, 1,5-, 2,6- 및 2,7-이성질체가 바람직하다.

[0052] 폴리에스터는 전형적으로 두 단계로 제조된다. 제 1 단계는 이산과 다이올을 반응시키는 경우 직접적인 에스터화 반응을 수반하거나, 또는 이산의 다이알킬 에스터와 다이올을 반응시키는 경우 에스터 교환 반응을 수반한다. 에스터화 반응을 위해, 에스터화 촉매가 사용된다. 바람직하게는, 티탄-함유 촉매 화합물이 사용된다. 다이알킬 에스터를 사용하는 경우, 에스터 교환촉매가 사용된다. 바람직하게는, 망간- 또는 아연-함유 촉매 화합물이 에스터 교환 반응에 사용되고, 약 10 내지 약 65ppm의 양으로 존재한다. 제 1 단계 이후, 목적하는 생성물은 목적하는 분자량(통상적으로, 고유점도(IV)로서 측정된다)을 가질 때까지 중축합된다. 폴리에스터 제조과정에서, 인-함유 화합물은 전형적으로 제 1 단계와 제 2 단계 사이에 첨가되어, 제 1 단계로부터의 촉매가 중축합이 관여하지 않도록 에스터화 또는 에스터 교환촉매의 활성을 조절한다. 이러한 인-함유 화합물은 본원에서 전-중축합 인으로 지칭되며, 후술하는 후-중축합 인과 구별되어 사용된다.

[0053] 본 발명의 폴리에스터 제조 시 사용되는 적당한 전-중축합 인-함유 화합물은 포스페이트, 유기 포스페이트 에스터, 유기 포스파이트 에스터, 인산, 2인산, 다인산, 포스폰산 및 이들의 치환된 유도체를 포함하나, 이들로써 한정되는 것은 아니다.

[0054] 인산 유도체의 특정 예는 하기 화학식 I의 옥سال킬화된 알킬 하이드록시알킬 인산 에스터 또는 하기 화학식 II의 포스폰산 에스터의 혼합물인 "PHM 에스터"이다:

**화학식 I**

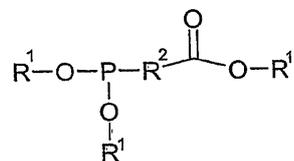


[0055]

[0056] [상기 식에서,

[0057] R<sup>1</sup> 잔기는 동일하거나 상이한 알킬, 하이드록시알킬 또는 알콕실화된 하이드록시알킬 잔기이다.]

**화학식 II**



[0058]

[0059] [상기 식에서,

[0060] R<sup>1</sup>은 동일하거나 상이한 1가 알킬 잔기이고;

[0061] R<sup>2</sup>는 2가 알킬 잔기이다.]

[0062] 전-중축합 인-함유 화합물로서 사용하기에 적당한 포스페이트 에스터는 에틸 산 포스페이트, 디에틸 산 포스페이트, 아릴알킬 포스페이트 및 트리아알킬 포스페이트, 예를 들어 트리아에틸 포스페이트 및 트리스-2-에틸헥실 포스페이트를 들 수 있으나, 이들로써 한정되는 것은 아니다. 바람직한 전-중축합 인-함유 화합물을 포스페이트 에스터이다.

[0063] 바람직하게는, 본원의 각각의 실시양태의 폴리에스터는 생성되는 폴리에스터에 목적하는 중성의 색상을 부여하

기 위한 토너를 포함한다. 착색제를 포함하는 바람직한 방법은 반응성 말단 기를 갖는 열적으로 안정한 유기 착색 화합물을 포함하는 착색제를 사용하여 착색제를 공중합시키고 폴리에스터에 혼입하여 폴리에스터의 색조를 개선하는 것이다. 예를 들어, 착색제, 예를 들어 청색 및 적색 치환된 안트라퀴논을 포함하나 이들로서 한정되는 것은 아닌, 반응성 하이드록실 또는 카복실 기를 포함하는 염료를 중합체쇄에 공중합시킬 수 있다. 적당한 착색제 및 염료는 미국특허 제 4,521,556 호; 제 4,740,581 호; 제 4,749,772 호; 제 4,749,773 호; 제 4,749,774 호; 제 4,950,732 호; 제 5,252,699 호; 제 5,384,377 호; 제 5,372,864 호; 제 5,340,910 호; 및 제 5,681,918 호에 상세히 기술되어 있으며, 이들은 모두 본원의 참조문헌으로 인용된다. 착색제로서 염료를 사용하는 경우, 염료는 에스터 교환 또는 에스터화 반응 도중에 또는 후에 첨가될 수 있다. 염료의 총량은 약 1 내지 약 10ppm이다. 또한, 토너로서 소량의 코발트를 사용할 수 있다. 이러한 경우, 코발트는 토너 뿐 아니라 중합체 축적 촉매로서 작용한다.

[0064] 보다 바람직한 실시양태에서, 폴리에스터는 토너 성분으로서 하나 이상의 비스안트라퀴논 또는 비스안트라피리돈(6-아릴아미노-3H-다이벤즈[f, i, j]아이소퀴놀린-2,7-돈과 조합된 6-아릴아미노-1-사이아노-3H-다이벤즈[f, i, j]아이소퀴놀린-2,7-다이온 또는 1,4-비스(2,6-다이알킬아닐리노)안트라퀴논인 하나 이상의 공중합성 화합물(이때, 이 화합물은 하나 이상의 폴리에스터 반응성 기를 함유한다)을 약 1 내지 약 10ppm, 바람직하게는 약 1 내지 약 5ppm의 양으로 추가로 포함한다.

[0065] 본 발명의 폴리에스터의 고유점도는 25℃의 페놀 60중량% 및 테트라클로로에탄 40중량%로 구성된 용매 혼합물 중에서 ASTM 시험방법 D2857-70에 따라 측정하는 경우, 약 0.3 내지 약 1.5dl/g, 바람직하게는 약 0.6 내지 약 1.2dl/g일 수 있다.

[0066] 폴리에스터는 당해 분야에 익히 공지된 종래 배치식 또는 연속식 중축합 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 산과 다이올을 직접 축합시키거나 산의 저급 알킬 에스터를 사용하여 에스터 교환하는 것이다. 예를 들어, 다이알킬 테레프탈레이트, 예를 들어 다이메틸 테레프탈레이트는 에스터 교환촉매의 존재하에 승온에서 다이올과 에스터 교환된다. 하나의 적당한 방법은 약 100 내지 약 315℃의 온도 및 약 0.1 내지 760mmHg의 압력에서 폴리에스터를 형성하기에 충분한 시간 동안 산과 다이올을 반응시키는 단계를 포함한다. 폴리에스터의 제조방법은 본원의 참조문헌으로 인용되는 미국특허 제 2,901,466 호 및 제 3,772,405 호에 기술되어 있다. 또한, 폴리에스터에 대하여 추가의 분자량 축적을 위한 고체상 중합방법을 수행할 수 있다.

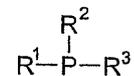
[0067] 후-중축합 인 첨가

[0068] 본 발명의 배합된 폴리에스터/폴리카보네이트 블렌드는 유사한 종래기술의 블렌드와 비교하여 황색도가 감소하나, 미세한 황색이 여전히 존재할 수 있다. 보다 중성의 색상을 획득하기 위해, 블렌드에 블렌드 안정화제, 전형적으로 인-함유 화합물을 첨가하여 황색의 착색을 추가로 억제할 수 있다.

[0069] 폴리에스터의 제조 시 또는 폴리에스터/폴리카보네이트 블렌드의 배합시 폴리에스터의 중축합 후에 첨가되는 인-함유 화합물은 폴리에스터 형성 도중에 첨가되는 인-함유 화합물은 구별된다. 바람직하게는, 본 발명의 열가소성 조성물은 후-중축합 인-함유 화합물을 약 0.01 내지 약 0.35중량%, 바람직하게는 약 0.05 내지 약 0.15중량% 함유한다. 하기 실시예 5에 기술하는 바와 같이, 본 발명의 블렌드에서 보다 중성의 색상(b<sup>\*</sup>=0)을 획득하는데 필요한 후-중축합 인-함유 화합물의 수준은 종래기술의 블렌드 등가물에 전형적으로 요구되는 수준보다 크게 낮다. 특히, 동일한 황색도(b<sup>\*</sup>: 약 1.3)를 획득하기 위해, 낮은 수준의 티탄을 함유하는 본 발명의 블렌드 등가물의 경우 블렌드 안정화제가 단지 0.05중량% 요구되지만, 폴리에스터 중의 티탄 수준이 높은 종래기술의 블렌드의 경우 동일한 블렌드 안정화제가 0.15중량% 요구된다.

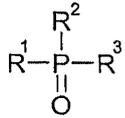
[0070] 본 발명의 폴리에스터/폴리카보네이트 블렌드에 사용하는데 적당한 후-중축합 인-함유 화합물은 하기 화학식 a 또는 화학식 b의 화합물 및 이들 인 화합물의 금속 염, 화학식 c의 화합물, 화학식 d의 화합물, 및 화학식 e의 화합물을 들 수 있으나, 이들로서 한정되는 것은 아니다:

**화학식 a**



[0071]

**화학식 b**

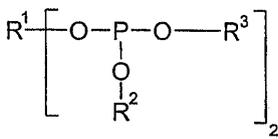


[0072]

[0073] [상기 식에서,

[0074]  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 은 서로 동일하거나 상이한 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬 기, 탄소수 6 내지 20의 아릴 기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬 기, 또는 OR 기(여기서, R은 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬 기, 탄소수 6 내지 20의 아릴 기 및 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬 기이다)이거나; 또는  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 중 둘 이상이 동일하거나; 또는  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 중 둘 이상이 고리를 형성할 수 있다.]

**화학식 c**



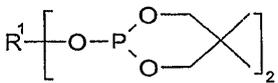
[0075]

[0076] [상기 식에서,

[0077]  $R^1$ 은 탄소수 2 내지 12의 2가 알킬 기 또는 탄소수 6 내지 15의 2가 아릴 기이고;

[0078]  $R^2$  및  $R^3$ 은 탄소수 2 내지 18의 1가 알킬 기 또는 탄소수 6 내지 15의 1가 아릴 또는 치환된 아릴 기이다.]

**화학식 d**

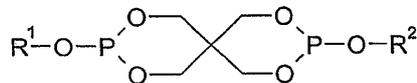


[0079]

[0080] [상기 식에서,

[0081]  $R^1$ 은 탄소수 2 내지 12의 2가 알킬 또는 폴리(알킬렌 옥사이드) 기 또는 탄소수 6 내지 15의 2가 아릴 또는 치환된 아릴 기이다.]

**화학식 e**



[0082]

[0083] [상기 식에서,

[0084]  $R^1$  및  $R^2$ 는 탄소수 2 내지 18의 1가 알킬 기 또는 탄소수 6 내지 15의 1가 아릴 또는 치환된 아릴 기이다.]

[0085] 바람직한 상기 화학식 e의 후-중축합 인-함유 화합물은 다이스테아릴 펜타에리트리트올 다이포스파이트(이때,  $R^1$  및  $R^2$ 는  $C_{18}H_{37}$ 이다)이다.

[0086] 이러한 안정화제는 단독으로 또는 조합되어 사용될 수 있다. 이러한 안정화제는 폴리에스터/폴리카보네이트 에스터 제조 시 폴리에스터/폴리카보네이트 혼합물을 형성하기 이전, 폴리에스터/폴리카보네이트 혼합물의 형성과정 도중, 폴리에스터/폴리카보네이트 혼합물의 배합 도중에 폴리카보네이트 또는 폴리에스터에 첨가될 수 있다. 안정화제로서 사용되기 위한 특정 화합물의 적합성 및 사용량은 특정 화합물을 사용하거나 사용하지 않은 경우의 폴리에스터 및 폴리카보네이트의 혼합물을 제조하고 이것이 용융 점도 또는 색상 안정성에 미치는 영향을 측

정함으로써 용이하게 결정될 수 있다.

[0087] 폴리카보네이트

[0088] 본 발명에서는 임의의 폴리카보네이트가 사용될 수 있다. 바람직한 폴리카보네이트는 2가 페놀을 폴리카보네이트 전구체, 예를 들어 포스겐 또는 다이페닐 카보네이트와 반응시킴으로써 수득되는 방향족 폴리카보네이트이다.

[0089] 사용되는 2가 페놀은 공지되어 있으며, 반응성 기는 페놀의 하이드록시 기인 것으로 여겨진다. 사용되는 2가 페놀의 전형적인 예는 비스페놀, 예를 들어 2,2-비스(4-하이드록시페닐)-프로판(비스페놀 A), 3,3,5-트라이메틸-1,1-비스(4-하이드록시페닐)-사이클로헥산, 2,4-비스(4-하이드록시페닐)-2-메틸-뷰탄, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-사이클로헥산,  $\alpha, \alpha'$ -비스(4-하이드록시페닐)-p-다이아이소프로필벤젠, 2,2-비스-(3-메틸-4-하이드록시페닐)-프로판, 2,2-비스-(3-클로로-4-하이드록시페닐)프로판, 비스-(3,5-다이메틸-4-하이드록시페닐)-메탄, 2,2-비스-(3,5-다이메틸-4-하이드록시페닐)-프로판, 비스-(3,5-다이메틸-4-하이드록시페닐)-설파이드, 비스-(3,5-다이메틸-4-하이드록시페닐)-설폭사이드, 비스-(3,5-다이메틸-4-하이드록시페닐)-설피온, 다이하이드록시 벤조페논, 2,4-비스-(3,5-다이메틸-4-하이드록시페닐)-사이클로헥산,  $\alpha, \alpha'$ -비스-(3,5-다이메틸-4-하이드록시페닐)-p-다이아이소프로필벤젠 및 4,4'-설포닐 다이페놀이다. 다른 2가 페놀로는 하이드로퀴논, 레소닐, 비스-(하이드록시페닐)-알칸, 비스-(하이드록시페닐)에테르, 비스-(하이드록시페닐)-케톤, 비스-(하이드록시페닐)-설폭사이드, 비스-(하이드록시페닐)-설파이드, 비스-(하이드록시페닐)-설피온 및  $\alpha, \alpha'$ -비스-(하이드록시페닐)다이아이소프로필벤젠, 및 이들의 핵-알킬화된 화합물을 들 수 있다. 이들 및 추가의 적당한 2가 페놀은, 예를 들어 본원의 참조문헌으로 인용되는 미국특허 제 2,991,273 호; 제 2,999,835 호; 제 2,999,846 호; 제 3,028,365 호; 제 3,148,172 호; 제 3,153,008 호; 제 3,271,367 호; 제 4,982,014 호; 제 5,010,162 호에 기술되어 있다. 본 발명의 폴리카보네이트는 하나 이상의 이들 적당한 비스페놀로부터 유도된 구조, 단위를 수반할 수 있다. 가장 바람직한 2가 페놀은 2,2-비스-(4-하이드록시페닐)-프로판(비스페놀 A)이다.

[0090] 카보네이트 전구체는 전형적으로 카보닐 할라이드, 다이아릴카보네이트 또는 비스할로포메이트이다. 카보닐 할라이드의 예로는, 카보닐 브로마이드, 카보닐 클로라이드 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 비스할로포메이트의 예로는 2가 페놀의 비스할로포메이트, 예를 들어 2,2-비스(4-하이드록시페닐)-프로판, 하이드로퀴논 등의 비스클로로포메이트, 또는 글리콜 등의 비스할로포메이트를 들 수 있다. 전술한 모든 카보네이트 전구체가 유용하고, 포스겐으로도 공지된 카보닐 클로라이드 및 다이페닐 카보네이트가 바람직하다.

[0091] 폴리카보네이트는 교차에스터화, 용융 중합 및 계면 중합을 포함하는 다양한 중래기술의 공지된 방법으로 제조될 수 있다. 일반적으로, 폴리카보네이트는 2가 페놀을 카보네이트 전구체, 예를 들어 포스겐, 할로포메이트 또는 카보네이트 에스터와 용융물 또는 용액중에서 반응시킴으로써 제조된다. 본 발명의 폴리카보네이트의 적당한 제조방법은 본원의 참조문헌으로 인용되는 미국특허 제 2,991,273 호; 제 2,999,846 호; 제 3,028,365 호; 제 3,153,008 호; 및 제 4,123,436 호에 기술되어 있다.

[0092] 본 발명의 폴리카보네이트는, 겔 투과 크로마토그래피로 측정된 중량평균 분자량이 약 10,000 내지 200,000, 바람직하게는 10,000 내지 80,000이고, 300°C에서 ASTM D-1238에 따라 측정된 용융 유동률이 약 1 내지 100g/10분, 바람직하게는 약 2 내지 80g/10분이다. 폴리카보네이트는 분지형 또는 비분지형일 수 있다. 폴리카보네이트는 다양한 공지된 말단 기를 가질 수 있다. 본 발명에 사용하기에 적당한 폴리카보네이트는 익히 공지되어 있으며 대부분 시판중인 물질이다.

[0093] 블렌드

[0094] 블렌드는 하나 이상의 폴리에스터 및 하나 이상의 폴리카보네이트를 포함할 수 있으며, 용융 블렌딩 또는 용액 블렌딩과 같이 당해 분야에 공지된 중래기술의 가공 기법으로 제조될 수 있다.

[0095] 블렌드는 1축 또는 2축 압출기에서 용융 블렌딩된 펠릿 혼합물을 제조하여 균일한 블렌딩을 형성한 후, 압출 및 펠릿화함으로써 제조될 수 있다. 이어서, 용융 블렌딩된 펠릿을 재용융시키고 압출시켜 필름, 시트 또는 프로파일을 형성하거나 사출성형하여 형상화된 제품을 형성할 수 있다. 다르게는, 폴리에스터 및 폴리카보네이트의 펠릿을 개별적으로 공급하고, 이 용융물을 압출 또는 사출 성형 조작 전에 혼합한다. 이러한 용융 블렌딩 방법은, 중합체를 폴리에스터 및 폴리카보네이트 부분을 용융시키기에 충분한 온도에서 블렌딩시킨 후, 이 블렌드를 유용한 제품을 제조하기에 충분한 온도로 냉각시키는 단계를 포함한다. 상기 "용융"이란 용어는 중합체를 단지 연화시킴을 포함하나, 이로써 한정되는 것은 아니다. 중합체 분야에 일반적으로 공지된 용융 혼합 방법이 있다 (문헌[Mixing and Compounding of Polymers(I. Manas-Zloczower & Z. Tadmor eds, Carl Hanser Verlag

publisher, New York 1994)] 참조).

- [0096] 용액 블렌딩 방법은 적당한 유기 용매, 예를 들어 메틸렌 클로라이드에 적절한 중량/중량비의 폴리에스터 및 폴리카보네이트를 용해시키고, 이 용액을 혼합하고, 블렌드를 침전시키거나 용매를 증발시켜 용액으로부터 블렌드 조성물을 분리시키는 단계를 포함한다. 용액-제조된 블렌딩 방법은 당해 분야에 일반적으로 공지되어 있다.
- [0097] 본 발명의 폴리에스터/폴리카보네이트 블렌드는 혼화성 또는 비혼화성일 수 있다. 블렌드 혼화성은 블렌딩에 사용된 폴리에스터의 화학적 성질 및 폴리카보네이트의 화학적 성질에 따라 좌우된다. 예를 들어, 테레프탈산 및/또는 아이소프탈산을 포함하는 이산 또는 이의 화학적으로 등가물, 및 에틸렌 글리콜 및/또는 1,4-사이클로헥산다이메탄올을 포함하는 다이올로 구성된 폴리에스터에서, 비스페놀 A 폴리카보네이트와의 혼화성은 폴리에스터의 다이올 성분의 몰비에 따라 좌우된다. 문헌[Research Disclosure 22921]에 기술된 바와 같이, 일반적으로 다이올 성분의 40몰% 이상이 1,4-사이클로헥산다이메탄올인 경우 비스페놀 A 폴리카보네이트와 혼화된다. 문 등에 의해 논의된 바와 같이, 이산 또는 이의 화학적 등가물을 테레프탈산으로부터 아이소프탈산으로 변경하는 것은 폴리에스터의 비스페놀 A 폴리카보네이트와의 혼화성에 거의 영향을 미치지 않는다(문헌[J. Appl. Polym. Sci., 23, 575 (1979)] 참조).
- [0098] 또한, 본 발명의 열가소성 조성물은 통상적인 첨가제, 예를 들어 착색제, 이형제, 난연제, 가소화제, 핵형성화제, UV 안정화제, 충전제 및 충격 개질제를 함유할 수 있다. 충격 개질제는 통상적으로 전체 조성물의 0.1 내지 25중량%의 양으로 조성물에 첨가될 수 있다. 당해 분야에 익히 공지되어 있으며 본 발명에 유용한 시판중인 충격 개질제의 예로는 전형적으로 에틸렌/프로필렌 터폴리머, 스타이렌계 블록 공중합성 충격 개질제 및 다양한 아크릴계 코어/셸 유형 충격 개질제를 들 수 있으나, 이들로써 한정되는 것은 아니다.
- [0099] 또한, 본 발명의 성형 조성물에는 강화제가 유용하다. 이러한 강화제로는 카본 필라멘트, 실리케이트, 운모, 진흙, 활석, 티탄 다이옥사이드, 올라스토나이트, 유리 플레이크, 유리 비드 및 섬유, 중합체성 섬유 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 바람직한 강화제는 유리이고, 섬유성 유리 필라멘트, 유리 및 활석의 혼합물, 유리 및 운모의 혼합물, 및 유리 및 중합체성 섬유의 혼합물을 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0100] 본 발명의 조성물은 당해 분야에 공지된 기법으로 필름 또는 시트로 제조될 수 있다. 예를 들어, 필름은 익히 공지된 주조 필름, 취입 필름, 및 기관상로의 압출을 포함하는 압출 코팅 기술에 의해 제조될 수 있다. 용유 주조 또는 취입에 의해 제조된 필름은 기관에 열적으로 결합되거나 접착제를 통해 기관에 밀봉될 수 있다. 본원의 기술자들은 과도한 실험을 하지 않고도 상기 필름 및 상기 필름을 포함한 제품을 제조할 수 있다.
- [0101] 또한, 본 발명은 본 발명의 블렌드 조성물로부터 제조형성된 제품 및 본 발명의 필름 및 시트에 관한 것이다. 상기 제품은 사출 성형과 같은 임의의 적당한 기술을 사용하여 제조될 수 있다. 블렌드를 포함하는 압출된 제품은 광범위한 상업적 용도를 갖는다. 예를 들어, 필름 및 시트는 신호등, 채광창, 식품 포장재, 의류 및 약학 제품에 유용하다. 압출된 필름/시트는 그대로 사용되거나 열성형되어 식품을 위한 포장재, 하드웨어 및 다른 품목을 제공할 수 있다. 본 발명의 폴리에스터/폴리카보네이트 블렌드는 당해 분야에 익히 공지된 기법을 사용하여 압출 수행 도중에 발포될 수 있다. 예를 들어, 유용한 발포 기법은 미국특허 제 5,399,595 호; 제 5,482,977 호 및 제 5,654,347 호에 개시되어 있다.
- [0102] 다른 실시양태
- [0103] 본 발명의 실시양태에서, 혼화성 블렌드는,
- [0104] (a) (i) 산 성분 총 100몰 %를 기준으로, 테레프탈산, 아이소프탈산, 나프탈렌다이카복실산, 1,4-사이클로헥산다이카복실산 또는 이들의 혼합물로부터 유래된 반복 단위체 약 80 내지 100몰% 및 탄소수 약 4 내지 약 40의 다른 다이카복실산으로부터 유래된 반복 단위체 0 내지 약 20몰%를 포함하는 산 성분, 및 (ii) 다이올 성분 총 100몰%를 기준으로, 1,4-사이클로헥산다이메탄올로부터 유래된 반복 단위체 약 40 내지 100몰%, 에틸렌 글리콜로부터 유래된 반복 단위체 0 내지 약 60몰% 및 탄소수 3 내지 약 12의 다른 다이올로부터 유래된 반복 단위체 0 내지 약 20몰%를 포함하는 다이올 성분을 포함하는 폴리에스터 약 1 내지 약 99중량%; 및
- [0105] 삭제
- [0106] 삭제

- [0107] (b) 4,4-아이소프로필리덴다이페놀 약 99 내지 약 1중량%  
를 포함하고,
- [0108] 상기 폴리에스터가 (i) 티탄 원소의 양이 폴리에스터의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 20ppm인 티탄-함유 촉매 화합물, (ii) 인 원소의 양이 폴리에스터의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 150ppm인 전-중축합 인-함유 화합물, (iii) 하나 이상의 비스안트라퀴논 또는 비스안트라피리돈(6-아릴아미노-3H-다이벤즈[f, ij]아이소퀴놀린-2,7돈) 화합물과 조합된 6-아릴아미노-1-사이아노-3H-다이벤즈[f, ij]아이소퀴놀린-2,7-다이온 또는 1,4-비스(2,6-다이알킬아닐리노)안트라퀴논인 하나 이상의 공중합성 화합물(이때, 이 화합물은 하나 이상의 폴리에스터 반응성기를 함유한다) 약 1 내지 약 10ppm, 및 (iv) 임의적으로, 산 성분이 다이카복실산의 다이에스터로부터 유도되는 경우 사용되는 에스터 교환촉매로서, 활성 원소의 양이 폴리에스터의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 150ppm인 에스터 교환촉매로 이루어진 촉매 잔류물을 포함한다.
- [0109] 본 발명의 하나의 실시양태는 폴리에스터 및 폴리카보네이트의 블렌드의 제조방법이다. 한 단계에서, 폴리에스터는
- [0110] (a) (i) 하나 이상의 방향족, 지방족 및 지환족 다이카복실산으로부터 이루어진 군으로부터 선택된 이산 또는 이의 에스터 유도체(이때, 방향족 다이카복실산의 방향족 부분의 탄소수는 6 내지 20이고, 지방족 또는 지환족 다이카복실산의 지방족 또는 지환족 부분의 탄소수는 3 내지 20이다) 100몰%와, 하나 이상의 지방족, 지방족 에테르 또는 탄소수 2 내지 20의 지환족 다이올 100몰%를, 상기 이산의 에스터화 또는 상기 에스터 유도체의 에스터 교환을 수행하기에 충분한 온도 및 압력에서 반응시키는 단계; 및
- [0111] (ii) 상기 단계(i)의 생성물을, 티탄 원소의 양이 폴리에스터의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 20ppm인 티탄-함유 촉매 화합물, 및 인 원소의 양이 폴리에스터의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 150ppm인 전-중축합 인-함유 화합물의 존재하에 중축합을 수행하기에 충분한 온도 및 압력에서 중축합시키는 단계  
를 포함하는 방법으로 제조된다.
- [0112] 폴리에스터를 제조한 후, 블렌드 총 중량%를 기준으로 (b) 상기 단계(a)에서 제조된 폴리에스터 약 1 내지 약 99중량% 및 폴리카보네이트 약 99 내지 약 1중량%를 배합하여 블렌드를 형성한다.
- [0113] 또다른 실시양태에서, 열가소성 조성물의 제조방법은
- [0114] (a) (i) 하나 이상의 방향족, 지방족 또는 지환족 다이카복실산으로부터 유래된 반복 단위체를 포함하는 산 성분 100%(이때, 방향족 다이카복실산의 방향족 부분의 탄소수는 6 내지 20이고, 지방족 또는 지환족 다이카복실산의 지방족 또는 지환족 부분의 탄소수는 3 내지 20이다), (ii) 탄소수 2 내지 20의 하나 이상의 지방족, 지방족 에테르 또는 지환족 다이올로부터 유래된 반복 단위체를 포함하는 다이올 성분 100%, 및 (iii) 티탄 원소의 양이 폴리에스터의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 20ppm인 티탄-함유 촉매, 인 원소의 양이 폴리에스터의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 100ppm인 전-중축합 인-함유 화합물, 및 (iv) 임의적으로, 산 성분이 다이카복실산의 다이에스터로부터 유도되는 경우 사용되는 에스터 교환촉매로서, 활성 원소의 양이 폴리에스터의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 150ppm인 에스터 교환촉매로 이루어진 촉매 잔류물을 포함하는 폴리에스터 약 1 내지 약 99중량%와;
- [0115] 삭제
- [0116] (b) 폴리카보네이트 약 99 내지 약 1중량%  
를 배합하는 단계를 포함한다.
- [0117] 본 발명의 또다른 실시양태에서, 폴리에스터 조성물은 25℃에서 페놀 60중량% 및 테트라클로로에탄 40중량%로 이루어진 용매 혼합물 중에서 측정된 고유 점도가 약 0.6 내지 약 1.2dl/g이고, 상기 폴리에스터는
- [0118] (a) 산 성분 총 100몰%를 기준으로, 테레프탈산, 아이소프탈산 또는 이들의 혼합물로부터 유래된 반복 단위체를 포함하는 산 성분;
- [0119] (b) 다이올 성분 총 100몰%를 기준으로, 1,4-사이클로헥산다이메탄올로부터 유래된 반복 단위체 약 40 내지 100 몰% 및 에틸렌 글리콜로부터 유래된 반복 단위체 약 0 내지 약 60몰%를 포함하는 다이올 성분; 및

[0120] (c) (i) 티탄 원소의 양이 폴리에스터의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 15ppm인 티탄-함유 촉매 화합물, (ii) 인 원소의 양이 폴리에스터의 총 중량을 기준으로 약 45 내지 약 100ppm인 전-중축합 인-함유 화합물, 및 (iii) 하나 이상의 비스안트라퀴논 또는 비스안트라퀴리돈(6-아릴아미노-3H-다이벤즈[f, i, j]아이소퀴놀린-2,7-돈) 화합물과 조합된 6-아릴아미노-1-사이아노-3H-다이벤즈[f, i, j]아이소퀴놀린-2,7-다이온 또는 1,4-비스(2,6-다이알킬아닐리노)안트라퀴논인 하나 이상의 공중합성 화합물(이때, 이 화합물은 하나 이상의 폴리에스터 반응성 기를 함유한다) 약 1 내지 약 5ppm, 및 (iv) 임의적으로, 산 성분이 다이카복실산의 다이에스터로부터 유도되는 경우 사용되는 에스터 교환촉매로서, 활성 원소의 양이 폴리에스터의 총 중량을 기준으로 약 10 내지 약 65ppm인 에스터 교환촉매로 이루어진 촉매 잔류물

을 포함한다.

[0121] 바람직하게는, 폴리에스터는 테레프탈산 약 95 내지 100몰%, 1,4-사이클로헥산다이메탄올 약 58 내지 약 66몰%, 및 에틸렌 글리콜 약 42 내지 약 34몰%를 포함한다. 또한, 바람직하게는, 폴리에스터는 1,4-사이클로헥산다이메탄올 100몰%, 아이소프탈산 약 22 내지 약 30몰% 및 테레프탈산 약 78 내지 약 70몰%를 포함한다.

[0122] 바람직한 실시양태의 하기 실시예로서 본 발명을 추가로 설명하나, 하기 실시예는 다른 언급이 없는 한 예시를 위한 것일 뿐, 본 발명의 범주를 제한하고자 함이 아니다. 출발물질은 다른 언급이 없는 한, 시판중인 물질이다. 모든 %는 다른 언급이 없는 한, 중량을 기준으로 한다.

**실시예**

[0123] 테레프탈산 및 다양한 몰%의 1,4-사이클로헥산다이메탄올(CHDM) 및 에틸렌 글리콜(EG)을 사용하여 폴리에스터를 제조하였다. 하기 폴리에스터 조성물에서, 25°C의 페놀 60중량% 및 테트라클로로에탄 40중량%로 이루어진 용매 중에서 측정된 고유 점도(IV)가 거의 동일한 2개의 폴리에스터를 다양한 수준의 티탄-함유 촉매 화합물을 사용하여 제조하였다. X-선 분석을 통해 티탄 수준을 측정함으로써, 상기 제조된 폴리에스터중의 티탄 수준 및 전-중축합 인 수준을 규명하였다. 이로써 제조된 폴리에스터는 하기 표 1과 같다.

**표 1**

폴리에스터 번호	1,4-사이클로헥산다이메탄올(몰%)	에틸렌 글리콜(몰%)	Ti(ppm)	P(ppm)	고유 점도(dl/g)
1	30	70	54	70	0.75
2	30	70	16	77	0.74
3	60	40	51	85	0.72
4	60	40	12	70	0.73

[0124] 실시예 1

[0126] 하기 열가소성 조성물은, 폴리에스터 2/폴리카보네이트 블렌드는 폴리에스터 1/폴리카보네이트 블렌드보다 감소된 황색도를 나타냄을 예시한다.

[0127] 용융 유동률이 5g/10분인 비스페놀 A 폴리카보네이트 칼리브레(Calibre) 302.5(다우 케미칼 캄파니)를 블렌딩하기 전에 10시간 동안 125°C에서 건조시켰다. 폴리에스터 1 및 폴리에스터 2를 블렌딩하기 전에 10시간 동안 65°C에서 건조시켰다. 280°C에서 축 속도가 80rpm인 스테링(Sterling) 1.25" 단축 압출기로 블렌딩하여 블렌드 조성물을 제조하였다. 또한, 순 물질을 압출하여 순물질에 유사한 열 이력을 제공하였다. 이어서, 생성된 펠릿 조성물을 16시간 동안 65°C에서 건조시켰다. 1/8" 두께의 4"×4" 플레이크를 300 내지 325°C의 용융 온도에서 도요 플라스터(Toyo Plaster) Ti-90G 사출 성형기를 사용하여 펠릿으로부터 사출성형하였다. 성형 온도는 30°C이었고 사출부터 냉각까지의 사출성형 주기 시간은 30초이었다.

[0128] 상기 펠릿의 유리 전이 온도(Tg)는 스캔속도가 20°C/분인 TA 인스트럼먼트즈 2920 시차주사열량계(DSC)를 사용하여 측정하였다. 중합체 펠릿 및 플레이크의 색상은 헌터랩 울트라스캔 색체계(HunterLab UltraScan Colorimeter)(헌터 어소시에이츠 래보러토리 인코포레이티드(Hunter Associates Laboratory, Inc.) 제조)를 사

용하여 통상적인 방법으로 측정하였다. 상기 장치는 헌터랩 유니버설 소프트웨어(HunterLab Universal Software)(버전 3.8)를 사용하여 조작하였다. 상기 장치의 보정 및 조작은 헌터랩 사용자 매뉴얼에 따라 수행하였다. 다른 색체계에서도 상기 결과를 재현하기 위해서는, 이의 지시에 따라 장치를 작동시키고 하기 시험 파라미터를 사용한다: D65 광원(일광, 6500° K 색상 온도), 반사율 모드, 검경이 포함된 광면 뷰, CIE 10° 관측자, 출력 CIE  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ . 펠릿을 25mm 길이 55mm 넓이 및 높이의 홀더에 배치하였다. 이 홀더는 한면에 창이 있는 검정이다. 시험 도중, 시험이 반사 모드에서 정상 수행될 때 색체계의 반사 포트에 홀더의 투명한 부분이 고정된다. 시험이 반사 모드에서 정상 수행될 때, 플레이크를 색체계의 반사 포트에 표준 화이트 배경 타일로 고정시킴으로써 플레이크를 시험한다.

[0129] 실시예 1의 블렌드는 2개의 유리 전이 온도(하나는 폴리에스터와 관련되고 다른 하나는 폴리카보네이트와 관련된다)가 존재하는 것으로 보아 비혼화성이다. 폴리에스터 유형은 평가된 조성물의 Tg에 큰 영향을 끼치지 않았다. 또한, 실시예 1의 블렌드는 폴리에스터와 폴리카보네이트 사이의 굴절률 차이로 인해 불투명하다. 동일하게 폴리카보네이트를 로딩시켰을 때, 폴리에스터 2/폴리카보네이트 블렌드의 펠릿  $b^*$ 가 폴리에스터 1/폴리카보네이트 블렌드의 펠릿  $b^*$ 보다 낮다. 동일한 폴리카보네이트 양에서, 폴리에스터 2/폴리카보네이트 블렌드의 플레이크  $b^*$ 는 폴리에스터 1/폴리카보네이트 블렌드의 플레이크  $b^*$ (둘다 성형 온도에서)보다 낮다. 또한, 보다 낮은  $\Delta b^*$  값을 나타내는 폴리에스터 2/폴리카보네이트 블렌드는 색상 형성과 관련하여 폴리에스터 1/폴리카보네이트 블렌드보다 양호한 열적 안정성을 나타낸다. 이 블렌드에서 보여지는 황색도의 감소 정도는 순수한 폴리에스터(조성물 A)에서 보여지는 황색도의 감소 정도보다 훨씬 크다.

표 2

실시에 1	블렌드 중 의 폴리 카보네이 트(중량%)	폴리에스터 1 T <sub>g</sub> (°C)	폴리에스터 2 T <sub>g</sub> (°C)	폴리에스터 1 펠릿 b*	폴리에스터 2 펠릿 b*	폴리에스터 1 성형 온도 300°C 1/8" 플레이크 b*	폴리에스터 2 성형 온도 300°C 1/8" 플레이크 b*	폴리에스터 1 성형 온도 325°C 1/8" 플레이크 b*	폴리에스터 2 성형 온도 325°C 1/8" 플레이크 b*	폴리에스 터 1 성형 온도의 Δb*	폴리에스 터 2 성형 온도의 Δb*
A	0	81	82	2.1	-1.0	2.7	0.7	5.4	1.7	2.7	1.0
B	20	84/137	84/140	7.7	3.3	21.8	7.3	67.9	28.7	46.1	21.4
C	40	85/137	84/139	8.2	3.4	14.4	7.6	56.4	15.6	42.0	8.0
D	60	84/141	84/141	8.0	4.2	14.4	6.1	45.7	8.7	31.3	2.6
E	80	83/142	83/143	6.3	2.7	10.2	5.5	17.3	7.0	7.1	1.5

실시예 2

하기 열가소성 조성물은, 폴리에스터 4/폴리카보네이트 블렌드가 폴리에스터 3/폴리카보네이트 블렌드보다 감소된 황색도를 나타냄을 예시한다.

용융 유동률이 5g/10분인 비스페놀 A 폴리카보네이트 칼리브레 302.5(다우 케미칼 캄파니)를 블렌딩하기 전에 10시간 동안 125°C에서 건조시켰다. 폴리에스터 3 및 폴리에스터 4를 블렌딩하기 전에 10시간 동안 65°C에서 건조시켰다. 280°C에서 축 속도가 80rpm인 스테링(Sterling) 1.25" 단축 압출기로 블렌딩하여 블렌드 조성물을 제조하였다. 또한, 순 물질을 압출하여 순물질에 유사한 열 이력을 제공하였다. 이어서, 생성된 펠릿 조성물을 16시간 동안 65°C에서 건조시켰다. 1/8" 두께의 4"×4" 플레이크를 300 내지 325°C의 용융 온도에서 도요 플라스틱(Toyo Plastar) Ti-90G 사출 성형기를 사용하여 펠릿으로부터 사출성형하였다. 성형 온도는 30°C이었고 사출부터 냉각까지의 사출성형 주기 시간은 30초이었다.

실시예 2의 블렌드는 하나의 유리 전이 온도가 존재하는 것으로 보아 혼화성이다. 폴리에스터 유형은 평가된 조성물의 T<sub>g</sub>에 큰 영향을 끼치지 않았다. 또한, 실시예 2의 블렌드는 폴리에스터 또는 폴리카보네이트의 결정화 성향이 낮아 투명하다. 동일하게 폴리카보네이트를 로딩시켰을 때, 폴리에스터 4/폴리카보네이트 블렌드의 펠릿 b\*가 폴리에스터 3/폴리카보네이트 블렌드의 펠릿 b\*보다 낮다. 동일하게 폴리카보네이트를 로딩시켰을

때, 폴리에스터 4/폴리카보네이트 블렌드의 플레이크  $b^*$ 는 폴리에스터 3/폴리카보네이트 블렌드의 플레이크  $b^*$  (둘다 성형 온도에서)보다 낮다. 또한, 동일하게 폴리카보네이트를 로딩시켰을 때, 보다 낮은  $\Delta b^*$  값을 나타내는 폴리에스터 4/폴리카보네이트 블렌드는 색상 형성과 관련하여 폴리에스터 3/폴리카보네이트 블렌드보다 양호한 열적 안정성을 나타낸다. 이 블렌드에서 보여지는 황색도의 감소 정도는 순수한 폴리에스터(조성물 A)에서 보여지는 황색도의 감소 정도보다 훨씬 크다.

표 3

실시예 2	블렌드 중 폴리카보네이트(중량%)	폴리에스터 3 Tg (°C)	폴리에스터 4 Tg (°C)	폴리에스터 3 펠릿 $b^*$	폴리에스터 4 펠릿 $b^*$	폴리에스터 3 성형 온도 300°C 1/8" 플레이크 $b^*$	폴리에스터 4 성형 온도 300°C 1/8" 플레이크 $b^*$	폴리에스터 3 성형 온도 325°C 1/8" 플레이크 $b^*$	폴리에스터 4 성형 온도 325°C 1/8" 플레이크 $b^*$	폴리에스터 3 성형 온도의 $\Delta b^*$	폴리에스터 4 성형 온도의 $\Delta b^*$
A	0	85	85	0.0	-0.2	0.5	0.5	1.5	0.6	1.0	0.1
B	20	95	96	8.6	4.2	24.9	6.2	69.4	7.5	44.5	1.3
C	P40	105	107	11.7	5.7	32.3	9.3	66.3	8.9	34.0	-0.4
D	P60	119	120	13.3	5.0	28.2	6.0	56.1	6.3	27.9	0.3
E	C80	133	134	11.6	3.3	16.2	4.0	22.0	3.9	5.8	-0.1

실시예 3

하기 열가소성 조성물은, 폴리에스터 4/폴리카보네이트 블렌드가 폴리에스터 3/폴리카보네이트 블렌드보다 개선된 열적 안정성을 나타냄을 예시한다.

용융 유동률이 5g/10분인 비스페놀 A 폴리카보네이트 칼리브레 302.5(다우 케미칼 캄파니)를 블렌딩하기 전에 10시간 동안 125°C에서 건조시켰다. 폴리에스터 3 및 폴리에스터 4를 블렌딩하기 전에 10시간 동안 65°C에서 건조시켰다. 280°C에서 축 속도가 80rpm인 스테어링(Sterling) 1.25" 단축 압출기로 블렌딩하여 블렌드 조성물을 제조하였다. 또한, 순 물질을 압출하여 순물질에 유사한 열 이력을 제공하였다. 이어서, 생성된 펠릿 조성물을 24시간 동안 65°C의 진공 오븐에서 건조시켰다. 각각의 조성물의 11 내지 14mg 샘플을 280°C의 TA 인스트럼 먼즈 2950 열중력계 분석기(TGA)에 20분 동안 배치하고, 중량감소%를 기록하였다. 낮은 중량감소%는 개선된 열적 안정성을 의미한다.

[0139] 동일하게 폴리카보네이트를 로딩시켰을 때, 폴리에스터 4/폴리카보네이트 블렌드의 열적 안정성이 폴리에스터 3/폴리카보네이트 블렌드보다 개선되었다. 특히, 폴리카보네이트를 낮게 로딩시킨 블렌드(조성물 B, C 및 D)에서의 열적 안정성 개선은 순수한 폴리에스터에서의 열적 안정성 개선보다 크다. 폴리카보네이트를 높게 로딩시킨 블렌드(조성물 E)에서는 폴리카보네이트의 양이 많아 눈에 띄는 개선이 관찰되지 않았다.

[표 4]

실시예 3	블렌드중의 PC(중량%)	3번 폴리에스터 280°C에서 20분 동안의 중량감소(%)	4번 폴리에스터 280°C에서 20분 동안의 중량감소(%)
A	0	0.39	0.36
B	20	0.72	0.45
C	40	0.55	0.41
D	60	0.38	0.30
E	80	0.29	0.28

[0140]

[0141] **실시예 4**

[0142] 하기 열가소성 조성물은, 폴리에스터 4/폴리카보네이트 블렌드가 폴리에스터 3/폴리카보네이트 블렌드보다 개선된 용융 안정성을 나타냄을 예시한다.

[0143] 용융 유동률이 5g/10분인 비스페놀 A 폴리카보네이트 칼리브레 302.5(다우 케미칼 캄파니)를 블렌딩하기 전에 10시간 동안 125°C에서 건조시켰다. 폴리에스터 3 및 폴리에스터 4를 블렌딩하기 전에 10시간 동안 65°C에서 건조시켰다. 280°C에서 축 속도가 80rpm인 스테링 1.25" 단축 압출기로 블렌딩하여 블렌드 조성물을 제조하였다. 또한, 순 물질을 압출하여 순물질에 유사한 열 이력을 제공하였다. 이어서, 생성된 펠릿 조성물을 24시간 동안 65°C의 진공 오븐에서 건조시켰다. 이어서, 펠릿을 25mm 평행판 아레스 유량계(레오메트릭스(Rheometrics)사 제품)에 배치하였다. 1mm 간격으로 고정하고 0.10의 응력 수준 및 25rad/초의 시험 빈도수로써 공기중에서 30분 동안 시간의 함수로서 점도를 측정하였다.

[0144] 제조된 조성물의 초기 점도 및 30분 후의 후기 점도를 하기 표 5에 기재한다. 점도 변화율(%)은 초기 점도로 표준화된 점도의 변화를 나타낸다. 보다 낮은 점도 변화율(%)은 개선된 용융 안정성을 의미한다. 동일하게 폴리카보네이트를 로딩시켰을 때, 폴리에스터 4/폴리카보네이트 블렌드의 용융 안정성이 폴리에스터 3/폴리카보네이트 블렌드보다 개선되었다. 이러한 블렌드의 용융 안정성의 개선은 미미한 정도의 순수한 폴리에스터에서의 용융 안정성 개선보다 크다.

**표 5**

실시예 4	블렌드중의 폴리 카보네이 트(중량%)	폴리에스터 3 280°C 25Hz에서 의 $\eta_0$ (포이즈)	폴리에스터 4 280°C 25Hz에서 의 $\eta_0$ (포이즈)	폴리에스터 3 280°C 25Hz에서 의 $\eta_f$ (포이즈)	폴리에스터 4 280°C 25Hz에서 의 $\eta_f$ (포이즈)	폴리에 스테어 3 $\Delta \% \eta$	폴리에 스테어 4 $\Delta \% \eta$
A	0	2986	3760	1749	2248	41	40
B	20	5726	6241	540	2534	91	59
C	40	6997	7284	1195	4220	83	42
D	60	11878	9061	3158	6052	73	33
E	80	11598	12107	9271	11773	20	3

" $\eta_0$ "는 초기 점도, " $\eta_f$ "는 최종 점도, " $\Delta \% \eta$ "는 점도 변화율(%)이다.

[0145]

[0146] **실시예 5**

[0147] 하기 열가소성 조성물은, 경우에 따라 추가적으로 색상을 감소시키기 위해 폴리에스터 1/폴리카보네이트 블렌드와 비교하여 폴리에스터 2/폴리카보네이트 블렌드, 및 폴리에스터 3/폴리카보네이트 블렌드와 비교하여 폴리에스터 4/폴리카보네이트 블렌드에서 보다 낮은 수준의 안정화가 필요함을 예시한다.

[0148] 용융 유동률이 5g/10분인 비스페놀 A 폴리카보네이트 칼리브레 302.5(다우 케미칼 캄파니)를 블렌딩하기 전에 10시간 동안 125℃에서 건조시켰다. 폴리에스터 1, 2, 3 및 4를 블렌딩하기 전에 10시간 동안 65℃에서 건조시켰다. 웨스톤(Weston) 619를 이축 압출기에서 폴리카보네이트와 배합하여 5중량% 웨스톤 619 농축물을 제조하였다. 웨스톤 619는 지이 스페셜티 케미칼스(GE Specialty Chemicals)에서 제조된 다이스테아릴 펜타에리트리톨 다이포스파이트이다. 웨스톤 619는 폴리에스터/폴리카보네이트 블렌드에 대한 효과적인 안정화제임이 공지되어 있다. 이 농축물을 사용하여 펠릿/펠릿 블렌드에 웨스톤 619를 효율적으로 첨가하였다. 상이한 수준의 웨스톤 619를 갖는 50/50중량% 폴리에스터/폴리카보네이트 블렌드를 백(bag) 블렌딩시킨 후, 균질성을 제공하기 위해 혼합축 및 혼합 노즐이 장착된 도요 플라스타 Ti-90G 사출 성형기를 사용하여 100mil 두께의 색상 칩으로 사출성형하였다(용융 온도 280℃, 성형 온도 40℃, 사출부터 냉각까지의 주기 시간 30초).

[0149] 50/50중량 폴리에스터/폴리카보네이트 블렌드에서, 블렌드 안정화제를 다양하게 로딩시켰을 때(phr(parts per hundred resin))의 색상 칩  $b^*$  값을 하기 표 6에 기재한다. 표 6에서 알 수 있듯이, 폴리에스터 2/폴리카보네이트 블렌드가 폴리에스터 1/폴리카보네이트 블렌드보다 낮은 수준의 안정화로 낮은  $b^*$ 를 획득할 수 있었다. 또한, 표에서 알 수 있듯이, 폴리에스터 4/폴리카보네이트 블렌드가 폴리에스터 3/폴리카보네이트 블렌드보다 낮은 수준의 안정화(블렌드 안정화제 phr)로 낮은  $b^*$ 를 획득할 수 있었다.

표 6

실시에 5	블렌드 안정화제 (Phr)	폴리에스터 1을 사용한 블렌드 $b^*$	폴리에스터 2를 사용한 블렌드 $b^*$	폴리에스터 3을 사용한 블렌드 $b^*$	폴리에스터 4를 사용한 블렌드 $b^*$
A	0	12.3	5.1	14.3	3.6
B	0.05	7.9	5.4	4.9	1.4
C	0.10	4.5	1.6	2.8	0.8
D	0.15	2.8	1.0	1.2	0.6

[0150]

[0151] 본 발명은 바람직한 실시양태를 참조로 하여 상세히 설명하였으나, 본 발명의 진의 및 범주에 따라 변형 및 개질이 수행될 수 있음을 이해하여야 한다.