

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C08G 64/00  
C08G 63/64

(11) 공개번호 10-2005-0086403  
(43) 공개일자 2005년08월30일

(21) 출원번호 10-2005-7000085  
(22) 출원일자 2005년01월03일  
번역문 제출일자 2005년01월03일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/017080  
국제출원일자 2003년05월28일

(87) 국제공개번호 WO 2004/005368  
국제공개일자 2004년01월15일

(30) 우선권주장 10/064,346 2002년07월03일 미국(US)

(71) 출원인 제너럴 일렉트릭 캄파니  
미합중국 뉴욕, 웨넥테디, 원 리버 로우드

(72) 발명자 스리니바산 베라라가반  
인도 반갈로 560 037 쿤달라할리 에이.이.씨.에스 레이아웃 씨드 크로스  
이-블록 1450  
파버 라인 몰레투스  
네덜란드 엔엘-4617 제이에스 베르겐 옴 줌 푸트 75  
렌스 안 플론  
네덜란드 엔엘-4815 이디 브레다 카나리에스트라트 12

(74) 대리인 김창세  
장성구

심사청구 : 없음

(54) 폴리에스터카보네이트 및 그의 제조방법

요약

본 발명은 테르펜 전구체로부터 유도된 하나 이상의 비스페놀, 하나 이상의 방향족 디하이드록시 화합물 공단량체, C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 선형 또는 분지된 2가의 하이드로카빌 라디칼로부터 유도된 하나 이상의 디에스터, 및 하나 이상의 카본산 디에스터로부터 유도된 구조 단위를 포함하는 폴리에스터카보네이트를 개시한다. 또한, 본 발명은 폴리에스터카보네이트를 제조하는 방법 및 그로부터 유도된 제품도 개시한다.

명세서

기술분야

본 발명은 폴리에스터카보네이트에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 본 발명은 빌딩 블록(building block)중의 하나로서 환상 모노테르펜 전구체로부터 유도된 비스페놀을 기본으로 하는 폴리에스터카보네이트에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 폴리에스터카보네이트를 제조하기 위한 용융 에스터교환 중합방법(melt transesterification polymerization method) 및 폴리에스터카보네이트로부터 특정 제품을 제조하기 위한 방법에 관한 것이다.

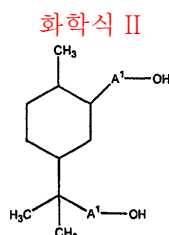
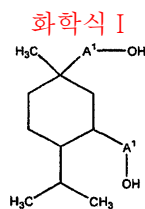
## 배경기술

폴리카보네이트 호모폴리머는 내충격성, 기계적 특성, 투명성 등과 같은 그들의 탁월한 물성으로 인하여 여러 용도에 널리 사용되고 있다. 산업적으로 벤치마킹 물질인 비스페놀 A(BPA) 폴리카보네이트는 그의 낮은 단가, 양호한 투명성 및 기계적 특성으로 인하여 콤팩트 디스크 및 디지털 범용 디스크(DVD, digital versatile disk)와 같은 광학 데이터 저장 매체 용으로 선택되는 기관으로서 제공되어 왔다. 그러나, 고밀도 DVD(HDDVD), 디지털 비디오 기록가능(DVR, digital video recordable), DVD-기록가능(DVD-R 및 DVD+R), 및 DVD-재기록가능(DVD-rewritable)(DVD-RW 및 DVD+RW) 포맷과 같은, 다중 정보층 및 단파장 레이저를 기본으로 하는, 고밀도 데이터 저장을 위한 보다 새로운 기술로 인하여 개개의 디스크상에 더 많은 양의 정보를 저장할 필요성이 요구되어 왔다. 이러한 광학 매체 디스크상에서 비방해 차단층을 형성하는 투명 플라스틱 층은 표준 BPA 호모폴리카보네이트로는 충족시킬 수 없는 보다 많은 물질 명세, 예를 들면 높은 투명성, 내열성, 낮은 흡수성, 연성 및 더 작은 입자를 필요로 한다. 따라서, 폴리에스터카보네이트는 데이터 저장 및 복구와 같은, 보다 효과적인 광학 매체용 물질로서의 그들의 효용에 대하여 연구되어 왔다.

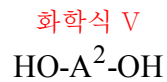
데이터 저장 밀도를 더 높이기 위한 소정 물질의 효능에 영향을 미치는 중요한 특성중의 하나는 기관 물질상에서의 피트(pit)와 그로브(groove) 사이의 간격이다. 이러한 피트와 그로브내에 데이터가 저장되기 때문에, 정보의 손실을 방지하기 위해서는 디스크의 평탄성(flatness)이 필수적이다. 디스크에 수분이 과도하게 흡수되면 디스크 또는 디스크를 형성하는 필름의 비대칭을 유발하게 되며, 이는 실제로 신뢰도를 감소시키는 것으로 알려져 있다. 이러한 비대칭(이하에서는 '치수 안정성'이라 칭한다)으로 인하여 레이저빔에 의해 데이터가 부정확하게 저장되거나 판독될 것이다. 벌크상 디스크는 일반적으로 중합체 물질로 구성되어 있기 때문에, 디스크의 평탄성은 중합체 물질의 낮은 흡수성에 의존한다. 예를 들어, 통상의 BPA 폴리카보네이트로부터 제조된 필름은 통상적으로 주변 수분의 흡수로 인하여 뒤틀림을 나타낸다. 치수 안정성은 다른 여러 인자들 중에서도 존재하는 주변 수분의 양 및 수분 흡수율의 함수이다. 최적의 치수 안정성을 소유하는 이외에도, 이러한 향상된 포맷의 광학 디스크용으로 만족할만한 물질은 또한 콤팩트 디스크와 같은 통상의 광학 디스크를 제조하는 조건에 대하여 최적의 응답성 및 주기시간(cycle time)을 나타내야만 한다. 사출성형을 통하여 고품질의 디스크를 제조하기 위해서는, 또한 중합체를 쉽게 가공할 수 있어야만 한다. 즉, 중합체가 양호한 유동성을 나타내야만 한다. 따라서, 이러한 향상된 데이터 저장 포맷을 제공하는데 적합한 기관으로서의 새로운 물질을 개발하려는 요구가 계속되고 있다. 고밀도 저장 포맷에 적합한 물질은 응답성 및 주기시간 이외에도 BPA 호모폴리카보네이트가 이미 보유하고 있는 특성의 다른 바람직한 특성들을 손상시키지 않고서도 치수 안정성의 중요 요건을 만족스럽게 제공해야 한다.

## 발명의 요약

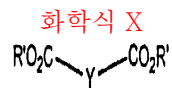
폴리에스터카보네이트는 하나 이상의 하기 화학식 I 또는 II의 비스페놀; 하나 이상의 하기 화학식 V의 방향족 디하이드록시 화합물; 하나 이상의 하기 화학식 X의 디카복실산 디에스터; 및 하나 이상의 화학식 XVI의 카본산 디에스터로부터 유도된 구조 단위(structural unit)를 포함한다.



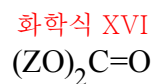
상기 식에서,  $A^1$  은 각각 독립적으로 2가의 치환되거나 치환되지 않은 방향족 라디칼이다.



상기 식에서,  $A^2$ 는 2가의 치환되거나 치환되지 않은 방향족 라디칼중에서 선택된다.

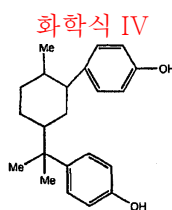


상기 식에서, Y 는  $C_1 - C_{40}$  선형 또는 분지된 2가의 디하이드로카빌 라디칼이며,  $R'$  는  $C_7 - C_{12}$  아릴 또는 알크아릴 라디칼이다.

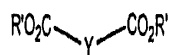


상기 식에서, Z 는 각각 독립적으로 치환되지 않거나 치환된 알킬 라디칼, 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴 라디칼이다.

다른 실시태양에서, 폴리에스터카보네이트는 하나 이상의 하기 화학식 III 또는 IV의 비스페놀; 레조시놀, 비스페놀 A, 4,4'-(1-데실리덴)-비스페놀, 2,2-비스(3-sec-부틸-4-하이드록시페닐)프로판 및 이들의 혼합물로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 방향족 디하이드록시 화합물 공단량체; 하나 이상의 하기 화학식 X의 디카복실산 디에스터; 및 디페닐 카보네이트로부터 유도된 구조 단위를 포함하며; 이때 상기 폴리에스터카보네이트는 약  $100^\circ\text{C}$  이상의 유리 전이 온도; 약 5,000 이상의 중량평균분자량; 및 약  $23^\circ\text{C}$ 의 온도에서 약 3시간동안 약 100%의 상대습도를 갖는 공기에 노출시켰을 때 그의 초기 길이에 비해 약 0.05% 미만의 % 신장율에서 측정하였을 때의 치수 안정성을 갖는다.



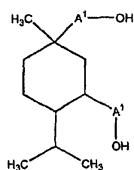
화학식 X



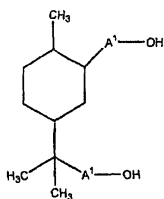
상기 식에서, Y는 일반식  $(\text{CH}_2)_n$  (여기서, n은 약 4 내지 약 18 범위의 값을 갖는다)의 2가의 선형 하이드로카빌 그룹이며; R'는 페닐이다.

본 발명에서는 폴리에스터카보네이트를 제조하기 위한 용융 에스터교환 중합방법을 개시한다. 이러한 본 발명의 방법은 촉매와 반응물 조성물을 혼합하여 반응 혼합물을 형성시키는 단계; 및 생성된 반응 혼합물을 특정 기간동안 반응 조건하에서 혼합하여 폴리에스터카보네이트 생성물을 생성시키는 단계를 포함하며, 이때, 상기 반응물 조성물은 하기 화학식 XVI의 카복산 디에스터; 하나 이상의 하기 화학식 I 또는 II의 비스페놀; 하나 이상의 일반식 하기 화학식 V의 방향족 디하이드록시 화합물; 및 하나 이상의 하기 화학식 X의 디카복실산 디에스터를 포함한다.

화학식 I

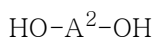


화학식 II



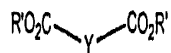
상기 식에서, A¹은 각각 독립적으로 2가의 치환되거나 치환되지 않은 방향족 라디칼이다.

화학식 V



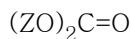
상기 식에서, A²는 2가의 치환되거나 치환되지 않은 방향족 라디칼중에서 선택된다.

화학식 X



상기 식에서, Y는 C₁ - C₄₀ 선형 또는 분지된 2가의 디하이드로카빌 라디칼이며, R'는 C₇ - C₁₂ 아릴 또는 알크아릴 라디칼이다.

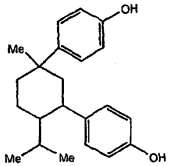
화학식 XVI



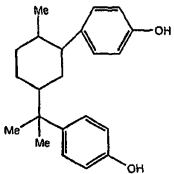
상기 식에서, Z는 각각 독립적으로 치환되지 않거나 치환된 알킬 라디칼, 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴 라디칼이다.

또 다른 실시태양에서, 용융 에스터교환 중합방법에 의해 폴리에스터카보네이트를 제조하는 방법은 하나 이상의 수산화나트륨 또는 테트라메틸암모늄 하이드록사이드를 포함하는 촉매와 반응물 조성물을 혼합하여 반응 혼합물을 형성시키는 단계, 및 생성된 반응 혼합물을 반응 조건하에서 일정한 기간동안 혼합하여 폴리에스터카보네이트 생성물을 생성시키는 단계를 포함하며, 이때 상기 반응물 조성물은 디페닐 카보네이트; 하나 이상의 하기 화학식 III 또는 IV의 비스페놀; 레조시놀, 비스페놀 A, 4,4'-(1-테실리덴)-비스페놀, 2,2-비스(3-sec-부틸-4-하이드록시페닐)프로판 및 이들의 혼합물로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 방향족 디하이드록시 화합물 공단량체; 및 하나 이상의 하기 화학식 X의 디카복실산 디에스터를 포함한다.

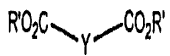
화학식 III



화학식 IV



화학식 X



상기 식에서, Y는 일반식  $(CH_2)_n$ (여기서, n은 약 4 내지 약 18 범위의 값을 갖는다)의 2가의 선형 하이드로카빌 그룹이며; R'는 페닐이다.

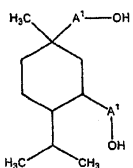
본 발명의 실시태양들은 비용 효과적이고 환경적으로 허용되는 방식으로 고열과 광학 데이터 저장/관독 용도에 적합한 제품 및 필름을 제작하기 위한 상기 언급된 폴리에스터카보네이트를 제조하는 능력을 비롯한 많은 잇점들을 가지고 있다.

### 발명의 상세한 설명

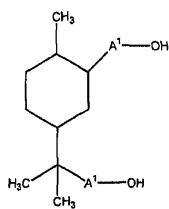
본 발명에서는 고밀도 저장 포맷에 적합한 폴리에스터카보네이트를 개시한다. 폴리에스터카보네이트는 바람직하게는 비스페놀 화합물, 방향족 디하이드록시 화합물 공단량체, 디카복실산 화합물 및 카본산 디에스터 화합물을 용융 에스터교환 반응(즉, 용융법)에 의해 형성시킨다.

비스페놀 화합물은 바람직하게는 환상 모노테르펜 전구체로부터 유도되며, 보다 바람직하게는 하기 화학식 I 또는 II의 비스페놀을 포함한다:

화학식 I



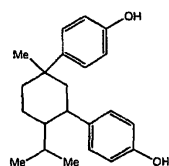
화학식 II



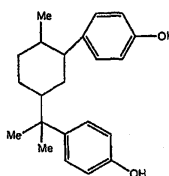
상기 식에서,  $A^1$  은 치환되거나 치환되지 않은 2가의 방향족 라디칼이다.

하나의 실시태양에서, 환상 모노테르펜 전구체로부터 유도된 비스페놀은 하기 화학식 III 또는 IV로 도시된 비스(하이드록시아릴)사이클로헥산을 포함한다.

화학식 III



화학식 IV



상기 비스페놀은 예를 들면 미국 특허 제 5,480,959 호에 기술되어 있는 절차를 이용하여 쉽게 제조할 수 있다.

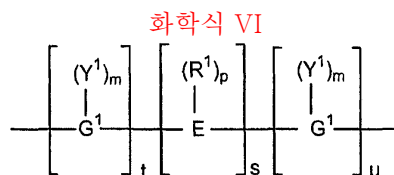
본 발명에 사용될 수 있는 방향족 디하이드록시 화합물 공단량체는 하기 화학식 V의 화합물을 포함한다:

화학식 V

$HO-A^2-OH$

상기 식에서,  $A^2$  는 2가의 방향족 라디칼이다.

몇몇 실시태양에서,  $A^2$  는 하기 화학식 VI의 구조를 갖는다:



상기 식에서,

$G^1$  은 페닐렌, 비페닐렌, 나프틸렌 등과 같은 방향족 그룹을 나타내고,

E는 메틸렌, 에틸렌, 에틸리덴, 프로필렌, 프로필리덴, 이소프로필리덴, 부틸렌, 부틸리덴, 이소부틸리덴, 아밀렌, 아밀리덴, 이소아밀리덴 등과 같은 알킬렌 또는 알킬리덴 그룹일 수 있으며, 알킬렌 또는 알킬리덴과 다른 잔기, 예를 들면, 방향족 결합; 3급 아미노 결합; 에테르 결합; 카보닐 결합; 실리콘-함유 결합; 또는 설파이드, 설폭사이드, 설펜 등과 같은 황-함유 결합; 또는 포스피닐, 포스포닐 등과 같은 인-함유 결합에 의해 연결된 2개 이상의 알킬렌 또는 알킬리덴 그룹으로 이루어질 수 있고, 또한 E는 지환족 그룹일 수 있으며,

$R^1$ 은 수소이거나 또는 알킬, 아릴, 아르알킬, 알크아릴 또는 사이클로알킬과 같은 1가 탄화수소 그룹을 나타내고,

$Y^1$ 은 할로젠(불소, 브롬, 염소, 요오드)과 같은 무기 원자; 니트로와 같은 무기 그룹; 알케닐, 알릴 또는 상기  $R^1$ 과 같은 유기 그룹, 또는 OR과 같은 옥시 그룹일 수 있으며; 이때  $Y^1$ 은 필수적으로 중합체를 제조하는데 사용되는 반응물 및 반응 조건에 불활성이고 악영향을 끼치지 않아야 하며,

"m"은 0부터 치환에 유용한  $G^1$ 상의 위치의 수까지의 정수를 나타내고,

"p"는 0부터 치환에 유용한 E상의 위치의 수까지의 정수를 나타내고,

"t"는 1 이상의 정수를 나타내고,

"s"는 0 또는 1이며,

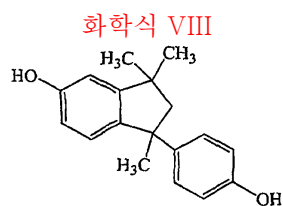
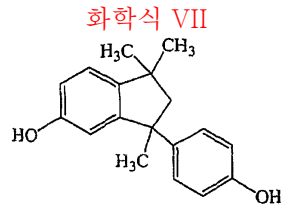
"u"는 0을 포함한 임의의 정수를 나타낸다.

E의 적합한 예로는 사이클로펜틸리덴, 사이클로헥실리덴, 3,3,5-트리메틸사이클로헥실리덴, 메틸사이클로헥실리덴, 2-[2.2.1]-비사이클로헥틸리덴, 네오펜틸리덴, 사이클로펜타데실리덴, 사이클로도데실리덴, 아다만틸리덴 등; 설파이드, 설폭사이드 또는 설펜과 같은 황-함유 결합; 포스피닐, 포스포닐과 같은 인-함유 결합; 에테르 결합; 카보닐 그룹; 3급 질소 그룹; 또는 실란 또는 실록시와 같은 실리콘-함유 결합이 있다.

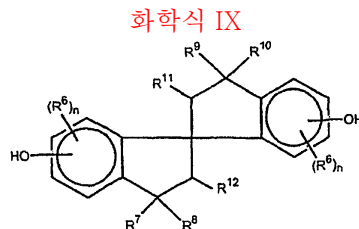
$A^2$ 가 상기 화학식 VI으로 표시되는 방향족 디하이드록시 공단량체 화합물(V)에서, 하나 이상의  $Y^1$  치환체가 존재하는 경우에 그들은 같거나 다를 수 있다. 이는  $R^1$  치환체의 경우에도 동일하다. 화학식 VI에서 s가 0이고 u가 0이 아닌 경우, 방향족 고리는 알킬리덴 또는 다른 가교의 간섭없이 직접 결합된다. 방향족 핵 잔기  $G^1$ 상에서의 하이드록실 그룹과  $Y^1$ 의 위치는 오르토, 메타 또는 파라 위치로 다양할 수 있으며, 탄화수소 잔기의 2개 이상의 고리 탄소원자가  $Y^1$  및 하이드록실 그룹으로 치환된 경우에 이들 그룹은 서로 인접 관계이거나, 비대칭 관계이거나 대칭 관계일 수 있다. 몇몇의 특정 실시태양에 있어서, 파라미터 "t", "s" 및 "u"는 각각 1이고; 2개의  $G^1$  라디칼은 모두 치환되지 않은 페닐렌 라디칼이며; E는 이소프로필리덴과 같은 알킬리덴 그룹이다. 특정 실시태양에서, 2개의  $G^1$  라디칼은 모두 p-페닐렌이지만, 이들이 모두 o- 또는 m-페닐렌이거나, 또는 하나는 o- 또는 m-페닐렌이고 다른 하나는 p-페닐렌일 수 있다.

화학식 V의 방향족 디하이드록시 공단량체 화합물의 몇가지 대표적인 비제한적 실례로는 미국 특허 제 4,217,438 호에 명칭 또는 구조(일반식 또는 구조식)가 개시된 디하이드록시-치환된 방향족 탄화수소가 있다. 방향족 디하이드록시 화합물 공단량체의 몇가지 특정한 예로는 4,4'-(3,3,5-트리메틸사이클로헥실리덴)디페놀; 4,4'-비스(3,5-디메틸)페놀; 1,1-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)사이클로헥산; 4,4'-비스(4-하이드록시페닐)헵탄; 2,4'-디하이드록시디페닐메탄; 비스(2-하이드록시페닐)메탄; 비스(4-하이드록시페닐)메탄; 비스(4-하이드록시-5-니트로페닐)메탄; 비스(4-하이드록시-2,6-디메틸-3-메톡시페닐)메탄; 1,1-비스(4-하이드록시페닐)에탄; 1,1-비스(4-하이드록시-2-클로로페닐)에탄; 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판(이는 통상 비스페놀 A라 알려짐); 2,2-비스(3-페닐-4-하이드록시페닐)프로판; 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로판; 2,2-비스(4-하이드록시-3-에틸페닐)프로판; 2,2-비스(4-하이드록시-3-이소프로필페닐)프로판; 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)프로판; 2,2-비스(3,5,3',5'-4,4'-디하이드록시페닐)프로판; 비스(4-하이드록시페닐)사이클로헥실메탄; 2,2-비스(4-하이드록시페닐)-1-페닐프로판; 2,4'-디하이드록시페닐 설펜; 2,6-디하이드록시 나프탈렌; 하이드로퀴논; 레조르시놀; 및  $C_1$ - $C_3$  알킬-치환된 레조르시놀을 들 수 있다.

적합한 방향족 디하이드록시 공단량체 화합물의 예로는 또한 하기에 도시된 화학식 VII 및 VIII로 표시되는 화합물과 같은 인단 구조 단위를 함유한 화합물이 있다. 화학식 VII은 3-(4-하이드록시페닐)-1,1,3-트리메틸인단-5-올을 나타내며, 화학식 VIII은 1-(4-하이드록시페닐)-1,3,3-트리메틸인단-5-올을 나타낸다.



하기 화학식 IX의 2,2,2',2'-테트라하이드로-1,1'-스피로디올도 또한 적합한 방향족 디하이드록시 화합물 공단량체에 포함된다:



상기 식에서,

$R^6$  은 각각 독립적으로 1가의 탄화수소 라디칼 및 할로젠 라디칼중에서 선택되고;

$R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  및  $R^{10}$  은 각각 독립적으로  $C_{1-6}$  알킬이고;

$R^{11}$  및  $R^{12}$  는 각각 독립적으로 H 또는  $C_{1-6}$  알킬이며;

$n$  은 각각 독립적으로 0 내지 3의 양의 정수중에서 선택된다.

특정 실시태양에서, 2,2,2',2'-테트라하이드로-1,1'-스피로디올은 2,2,2',2'-테트라하이드로-3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스피로비[1H-인텐]-6,6'-디올(때로는 "SBI"로 알려져 있다)이다.

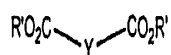
본 발명 개시내용의 여러 실시태양에서 사용된 "알킬"이란 용어는 직쇄 알킬, 분지쇄 알킬, 아르알킬, 사이클로알킬 및 비사이클로알킬 라디칼을 지칭하는 것으로 간주한다. 여러 실시태양에서, 직쇄 및 분지쇄 알킬 라디칼은 별도로 특정하지 않는 한은 1 내지 약 40개의 탄소원자를 함유하는 라디칼이며, 대표적인 비제한적 실례로는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급-부틸, 3급-부틸, 펜틸, 네오펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실 및 도데실이 있다. 여러 실시태양에서, 사이클로알킬 라디칼은 3 내지 약 12개의 고리 탄소원자를 함유하는 라디칼이다. 이러한 사이클로알킬 라디칼의 몇



가지 대표적인 비제한적 실례로는 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 메틸사이클로헥실 및 사이클로헵틸을 들 수 있다. 여러 실시태양에서, 아르알킬 라디칼은 7 내지 14개의 탄소원자를 함유하는 라디칼로서, 이들의 예로는 벤질, 페닐부틸, 페닐프로필 및 페닐에틸이 있지만 이들로 국한되는 것은 아니다. 여러 실시태양에서, 본 발명에 사용되는 방향족 라디칼은 6 내지 약 12개의 고리 탄소원자를 함유하는 단일환상 또는 다환상 잔기를 지칭하는 것으로 간주된다. 이들 아릴 그룹은 또한 고리 탄소상에 치환된 하나 이상의 할로겐 원자 또는 알킬 그룹을 함유할 수 있다. 대부분의 실시태양에서, 존재하는 임의의 치환체는 적절한 방향족 라디칼, 예를 들면 페놀계 방향족 라디칼이 적절한 올레핀 그룹, 예를 들면 모노테르펜과 반응하는 것을 방해하는 고리 위치에 존재하지 않는다. 이러한 방향족 라디칼의 몇가지 비제한적 실례로는 페닐, 할로페닐, 비페닐 및 나프틸이 있다. 또 다른 실시태양에서, 본 발명에 사용되는 방향족 라디칼은 7 내지 14개의 탄소원자를 함유하는 아르알킬 라디칼을 지칭하는 것으로 간주한다.

폴리에스터카보네이트는 또한 하나 이상의 하기 화학식 X의 디카복실산 디에스터로부터 유도된 구조 단위를 포함한다:

화학식 X



상기 식에서,

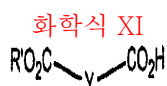
Y는  $\text{C}_{1-40}$  선형 또는 분지된 2가 하이드로카빌 라디칼이며;

R'는  $\text{C}_{1-12}$  아릴 또는 알크아릴 라디칼이다.

디카복실산 디에스터 잔기로부터 유도된 구조 단위는 치환되지 않거나 치환될 수 있다. 존재할 경우의 치환체는, 몇몇 실시태양에서,  $\text{C}_{1-12}$  알킬 그룹일 수 있다. 하나의 실시태양에서, 적합한 알킬 그룹은 메틸이다. 적합한 할로겐 치환체는 브로모, 클로로 및 플루오로를 포함한다. 알킬 및 할로겐 치환체의 혼합물을 함유하는 디카복실산 디에스터 잔기도 또한 적합하다. 다른 실시태양에서, 디카복실산 디에스터는 알킬렌 디카복실산 디에스터를 포함하며, 특정 실시태양에서는, 알킬렌 디카복실산 디아릴 에스터로서, 이때 알킬렌 그룹은 여러 실시태양에서  $\text{C}_{3-20}$  직쇄 알킬렌,  $\text{C}_{3-20}$  분지쇄 알킬렌, 또는  $\text{C}_{4-20}$  사이클로- 또는 비사이클로알킬렌 그룹을 포함한다. 특정 실시태양에서, 디카복실산 디에스터는 디페닐 도데칸디오에이트이다. 다른 특정의 실시태양에서, 디카복실산 디에스터는 디페닐 데칸디오에이트, 디페닐 테트라데칸디오에이트, 디페닐 헥사데칸디오에이트, 디페닐 옥타데칸디오에이트, 및 하나 이상의 전술한 디카복실산 디에스터 잔기를 전술한 구조 단위의 비율로 제공하는 양으로 포함하는 혼합물을 포함한다.

여러 실시태양에서, 디아릴 에스터는 디페닐 에스터를 포함하며, 페놀로부터 유도된다. 다른 실시태양에서, 디아릴 에스터는 모노하이드록시 잔기의 산소 치환체에 대해 o, m, 또는 p 위치에 하나 이상의 전자-흡인성 그룹을 포함하는 모노하이드록시 방향족 화합물로부터 유도된 것을 포함한다. 또 다른 실시태양에서, 디아릴 에스터는 모노하이드록시 잔기의 산소 치환체에 대해 o 또는 p 위치에 하나 이상의 전자-흡인성 그룹을 포함하는 모노하이드록시 방향족 화합물로부터 유도된 것을 포함한다. 또 다른 실시태양에서, 디아릴 에스터는 o-카보알콕시, o-카보아릴옥시, 카보아릴, 할로, 시아노 및 니트로, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군중에서 선택된 모노하이드록시 잔기의 산소 치환체에 대해 o 또는 p 위치에 하나 이상의 전자-흡인성 그룹을 포함하는 모노하이드록시 방향족 화합물로부터 유도된 것을 포함한다. 또 다른 실시태양에서, 디아릴 에스터는 o-카보메톡시페놀, o-카보메톡시메틸페놀, o-카보에톡시페놀, o-카보프로폭시페놀, o-클로로페놀, o-카보페닐페놀, o-카보페녹시페놀, o-카보벤족시페놀, 및 o-니트로페놀로 이루어진 군중에서 선택된 모노하이드록시 방향족 화합물로부터 유도된 것을 포함한다.

또 다른 실시태양에서, 디카복실산 디에스터는 또한 하나, 또는 2개 이상의 하기 화학식 XI의 디카복실산 및 디카복실산 모노에스터의 혼합물을 포함한다:



상기 식에서,

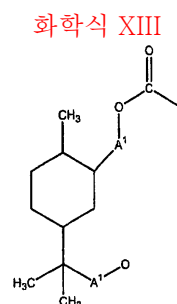
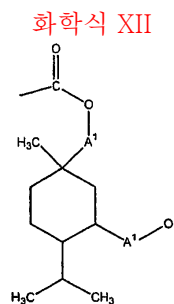
Y 는  $C_{1-40}$  선형 또는 분지된 2가 하이드로카빌 라디칼이며;

R' 는 수소,  $C_{7-12}$  아릴 또는 알크아릴 라디칼이다.

디카복실산 또는 디카복실산 모노에스터는 디카복실산 디에스터의 양에 대하여 하나의 실시태양에서는 약 0 내지 약 50 몰% 범위의 양으로 존재하며, 다른 실시태양에서는 약 0 내지 약 30 몰% 범위의 양으로 존재한다. 이러한 디카복실산 및/또는 디카복실산 모노에스터가 사용된 경우, 카복실산 그룹을 에스터 그룹으로 전환시키는데 더 많은 양의 카복산 디에스터가 요구된다. 디카복실산 및 디카복실산 모노에스터의 예로는 세바스산, 모노페닐 세바케이트, 도데칸디오산 및 모노페닐 도데칸디오에이트 등이 있다.

또 다른 실시태양에서, 본원에 기술되어 있는 폴리에스터카보네이트는 약 5,000 이상의 중량평균분자량, 약 100℃ 이상의 유리 전이 온도, 및 약 23℃의 온도에서 약 3시간동안 약 100%의 상대습도를 갖는 질소에 노출시켰을 때 그의 초기 길이에 비해 약 0.05% 미만의 % 신장율에서 측정하였을 때 상기 폴리에스터카보네이트를 포함하는 필름에서의 치수 안정성을 갖는다.

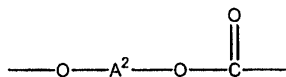
개시된 몇몇 실시태양에서, 폴리에스터카보네이트는 하기 화학식 XII 및 XIII로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 카보네이트 구조 단위를 포함한다:



상기 식에서,  $A^1$  은 치환되거나 치환되지 않은 2가의 방향족 라디칼이다.

다른 실시태양에서, 폴리에스터카보네이트는 하기 화학식 XIV로 도시된 군중에서 선택된 하나 이상의 카보네이트 구조 단위를 포함한다:

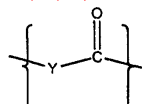
화학식 XIV



상기 식에서, A<sup>2</sup>는 2개의 방향족 라디칼이다.

다른 실시태양에서, 폴리에스터카보네이트는 하기 화학식 XV로 도시된 군중에서 선택된 하나 이상의 구조 단위를 포함한다:

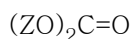
화학식 XV



상기 식에서, Y는 독립적으로 C<sub>1-40</sub> 선형 또는 분지된 2개의 하이드로카빌 라디칼이다.

개시된 여러 실시태양은 또한 하나 이상의 하기 화학식 XVI의 카본산 디에스터를 포함한다:

화학식 XVI

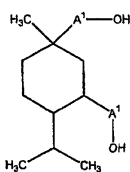


상기 식에서, Z는 각각 독립적으로 치환되지 않거나 치환된 알킬 라디칼 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴 라디칼이다.

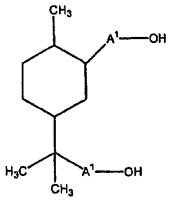
존재하는 경우, Z상의 치환체의 예로는 알킬, 할로젠, 클로로, 브로모, 플루오로, 니트로, 알콕시, 알콕시카보닐, 메톡시카보닐, 에톡시카보닐 및 시아노중 하나 이상을 들 수 있지만, 이들로 국한되는 것은 아니다. 본 발명에 사용될 수 있는 카본산 디에스터의 몇가지 특정 예로는 디아릴 카보네이트, 디알킬 카보네이트 및 혼합된 아릴-알킬 카보네이트, 예를 들면, 디페닐 카보네이트, 비스(2,4-디클로로페닐) 카보네이트, 비스(2,4,5-트리클로로페닐) 카보네이트, 비스(2-시아노페닐) 카보네이트, 비스(o-니트로페닐) 카보네이트, (o-카보메톡시페닐)카보네이트, (o-카보에톡시페닐)카보네이트, 디톨릴 카보네이트, m-크레실 카보네이트, 디나프틸 카보네이트, 비스(디페닐) 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디부틸 카보네이트 및 디사이클로헥실 카보네이트, 및 이들중 두가지 이상의 혼합물이 있다. 물론, 디페닐 카보네이트는 때로는 특정 실시태양에서 사용된다. 몇몇 실시태양에서는, 이러한 화합물들중 두가지 이상이 사용되는 경우, 하나는 디페닐 카보네이트이다.

용융 에스터교환 중합에 의해 폴리에스터카보네이트를 제조하는 방법은 촉매와 반응물 조성물을 혼합하여 반응 혼합물을 형성시키는 단계 및 생성된 반응 혼합물을 반응조건하에서 일정한 시간동안 혼합하여 폴리에스터카보네이트 생성물을 생성시키는 단계를 포함한다. 반응물 조성물은 일반식(XV) (ZO)<sub>2</sub>C=O(여기서, Z는 각각 독립적으로 치환되지 않거나 치환된 알킬 라디칼, 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴 라디칼이다)의 카본산 디에스터; 하나 이상의 하기 화학식 I 또는 II의 비스페놀; 하기 화학식 V로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 방향족 디하이드록시 화합물 공단량체; 및 하기 화학식 X으로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 디카복실산 디에스터를 포함한다.

화학식 I

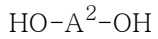


화학식 II



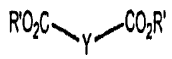
상기 식에서,  $A^1$  은 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 2가의 방향족 라디칼이다.

화학식 V



상기 식에서,  $A^2$  는 치환되거나 치환되지 않은 2가의 방향족 라디칼이다.

화학식 X



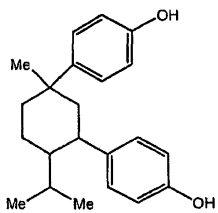
상기 식에서,

Y 는  $C_1-C_{40}$  선형 또는 분지된 2가의 하이드로카빌 라디칼이며,

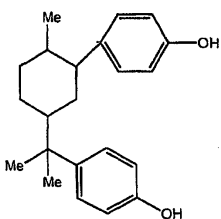
$R'$  는  $C_7-C_{12}$  아릴 또는 알크아릴 라디칼이다.

방법의 특정 실시태양에서, 비스페놀은 하나 이상의 하기 화학식 III 또는 IV의 비스(하이드록시아릴)사이클로헥산 또는 하나 이상의 이러한 비스페놀을 포함하는 혼합물을 포함한다.

화학식 III



화학식 IV

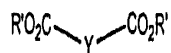


폴리에스터카보네이트를 제조하는 경우, 상술된 방향족 디하이드록시 화합물 공단량체는 단독으로 사용되거나, 또는 2 개 이상의 서로 다른 방향족 디하이드록시 화합물 공단량체의 혼합물로서 사용될 수 있다. 하나의 특정 실시태양에서, 폴리에스터카보네이트를 제조하는데 적합한 방향족 디하이드록시 화합물 공단량체는 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판

(통상 비스페놀 A 또는 "BPA"로 알려져 있다), 레조시놀, 4,4'-(1-테실리덴)-비스페놀(이하에서는 'bisped'라 지칭된다) 및 2,2-비스(3-sec-부틸-4-하이드록시페닐)프로판(이하에서는 "s-BPA"라 지칭된다), 또는 상기 방향족 디하이드록시 화합물을 하나 이상 포함하는 혼합물이다.

몇몇 실시태양에서, 폴리에스터카보네이트는 하기 화학식 X로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 디카복실산 디에스터를 사용하여 제조한다:

화학식 X



상기 식에서,

Y 는 일반식  $(\text{CH}_2)_n$  을 갖는 선형 알킬리덴 그룹이고,

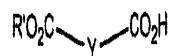
n 은 약 4 내지 약 18의 값을 가지며,

R' 는 페닐 라디칼이다.

특정 실시태양에서, n 은 약 12의 값을 가지며, R'는 페닐 라디칼이다.

다른 실시태양에서, 디카복실산 디에스터는 하나, 또는 2개 이상의 하기 화학식 XI의 디카복실산 및 디카복실산 모노에스터의 혼합물을 포함한다:

화학식 XI



상기 식에서,

Y 는  $\text{C}_1\text{-C}_{40}$  선형 또는 분지된 2가 하이드로카빌 라디칼이며;

R' 는 수소,  $\text{C}_7\text{-C}_{12}$  아릴 또는 알크아릴 라디칼이다.

용융 에스터교환 방법으로 폴리에스터카보네이트를 제조하는 동안, 상기 타입의 카복실산 디에스터 및 디카복실산 디에스터의 양은, 상술된 비스페놀 및 방향족 디하이드록시 공단량체 화합물 1몰을 기준하여, 몇몇 실시태양에서는 0.95 내지 1.30몰의 양으로 존재하며, 다른 실시태양에서는 1.05 내지 1.15몰의 양으로 존재한다.

용융 에스터교환 중합에 사용될 수 있는 촉매에는 이러한 중합에 효과적인 것으로 알려져 있는 모든 것들이 포함된다. 여러 실시태양에서, 이러한 촉매는 알칼리금속 화합물, 알칼리토금속 화합물, 테트라오가노암모늄 화합물 및 테트라오가노포스포늄 화합물, 및 상기 촉매를 하나 이상 포함하는 혼합물로 이루어진 군중에서 선택된다.

알칼리금속 화합물 또는 알칼리토금속 화합물의 구체적인 예는 알칼리금속 및 알칼리토금속의 유기산염, 무기산염, 산화물, 수산화물, 수소화물 및 알콜레이트이다. 몇몇 실시태양에서, 촉매는 일반식  $\text{M}_1\text{X}_1$  (여기서,  $\text{M}_1$ 은 리튬, 나트륨 및 칼륨으로 이루어진 군중에서 선택되고,  $\text{X}_1$ 은 수산화물 및 일반식  $\text{OAr}$ 로 이루어진 군중에서 선택되며; Ar 은 1가 방향족 라디칼이다)의 알칼리금속 화합물이다:

보다 구체적으로, 알칼리금속 화합물의 예로는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬, 중탄산나트륨, 중탄산칼륨, 중탄산리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산리튬, 나트륨 아세테이트, 칼륨 아세테이트, 리튬 아세테이트, 리튬 스테아레이트, 나

트륨 스테아레이트, 칼륨 스테아레이트, 리튬 하이드록시보레이트, 나트륨 하이드록시보레이트, 나트륨 페녹시보레이트, 나트륨 벤조에이트, 칼륨 벤조에이트, 리튬 벤조에이트, 인산수소이나트륨, 인산수소이칼륨, 인산수소이리튬, 비스페놀 A의 이나트륨염, 이칼륨염 및 이리튬염, 및 페놀의 나트륨염, 칼륨염 및 리튬염 등이 있으나, 이들로 국한되는 것은 아니다.

또한, 알칼리토금속의 구체적인 예로는 수산화칼슘, 수산화바륨, 수산화마그네슘, 수산화스트론튬, 중탄산칼슘, 중탄산바륨, 중탄산마그네슘, 중탄산스트론튬, 탄산칼슘, 탄산바륨, 탄산마그네슘, 탄산스트론튬, 칼슘 아세테이트, 바륨 아세테이트, 마그네슘 아세테이트, 스트론튬 아세테이트, 및 스트론튬 스테아레이트 등이 있으나, 이들로 국한되는 것은 아니다.

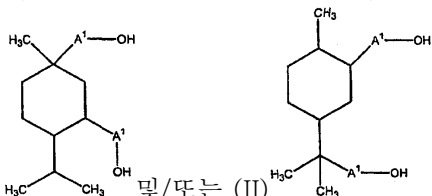
다른 실시태양에서, 촉매는 일반식  $R_4NY^2$ (여기서, R은  $C_1-C_4$  알킬 그룹이고,  $Y^2$ 는 하이드록사이드, 아세테이트 또는 OAr이며, Ar은 1가의 방향족 라디칼이다)의 테트라오가노암모늄 화합물이다. 또 다른 실시태양에서, 촉매는 일반식  $R_4PY^2$ (여기서, R은  $C_1-C_4$  알킬 그룹이고,  $Y^2$ 는 하이드록사이드, 아세테이트 또는 OAr이며, Ar은 1가의 방향족 라디칼이다)의 테트라오가노포스포늄 화합물이다.

테트라오가노암모늄 화합물 및 테트라오가노포스포늄 화합물의 특정 예로는 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 테트라부틸암모늄 하이드록사이드, 테트라에틸포스포늄 하이드록사이드, 테트라부틸포스포늄 아세테이트, 테트라부틸포스포늄 하이드록사이드 등이 있지만, 이들로 국한되는 것은 아니다.

상술한 모든 촉매는 2가지 이상의 물질의 혼합물로서 사용될 수 있다. 촉매는 여러 가지 형태로 첨가될 수 있다. 촉매는 고체, 예를 들면 분말로서 첨가될 수 있거나, 용매, 예를 들면 물 또는 알코올중에 용해시킬 수 있다.

본 개시내용에서, 총 촉매 조성물의 양은 비스페놀 방향족 디하이드록시 화합물 공단량체 및 디카복실산 디에스터의 혼합물의 각 몰에 대해, 하나의 실시태양에서는 약  $1 \times 10^{-7}$  내지 약  $2 \times 10^{-3}$ 몰이고, 다른 실시태양에서는 약  $1 \times 10^{-6}$  내지 약  $4 \times 10^{-4}$ 몰이다.

"용융 중합"이란 용어는 일반적으로 중합 공정을 지칭하는데, 그에 따르면 하기에 나타난 바와 같은 비스페놀, 예컨대 화



학식 (I) 및/또는 (II)의 비스페놀; 화학식 (V)의 방향족 디하이드록시 화합물 공단량체, 화학식 (X)의 디카복실산 디에스터 및 화학식 (XVI)의 카복산 디에스터를 상술한 바와 같은 적합한 촉매의 존재하에서 축합시킨다. 용융 중합은 하나 이상의 단계를 포함하는 공정으로 수행할 수 있다. 일단계 공정은, 상술한 촉매의 존재하에서 상기 비스(하이드록시아릴)클로로헥산, 방향족 디하이드록시 화합물 공단량체 (III), 디카복실산 디에스터 및 카복산 디에스터를 용융 중축합시켜 폴리카보네이트를 제조하는 단계를 포함한다. 이러한 중합을 수행하는데 사용되는 반응기는 특별히 중요하지는 않으며, 몇몇 실시태양에 있어서 유리 또는 금속으로 제조할 수 있다. 몇몇 실시태양에 있어서, 반응기 벽은 적합한 산성 물질로 처리하여 부동화시킬 수 있다. 유리 반응기내에서 중합을 수행하는 것이 바람직한 경우 유리 반응기를 수성 산 매질내에 침지시켜 반응기의 벽을 부동화시킨다. 여러 실시태양에서, 이러한 부동화 공정을 위한 산으로는 염산, 황산, 질산 등과 같은 무기산, 및 아세트산, 메탄설폰산, 톨루엔설폰산 등과 같은 유기산의 수용액이 있다.

여러 실시태양에서, 중합 반응을 위한 반응물은 고체 형태 또는 용융물 형태로 반응기내에 충전시킬 수 있다. 반응물을 반응기내에 충전하는 초기 단계와, 중합을 위한 반응 조건하에서 이들 물질을 혼합하는 후속 단계는 질소 분위기와 같은 불활성 가스 분위기내에서 수행할 수 있다. 반응 혼합물을 혼합하는 단계는 교반과 같은 본 기술에 공지된 방법으로 수행한다. 본원에서의 반응 조건은 시간, 온도, 압력, 및 반응물의 중합을 유발시키는 다른 인자를 포함하는 조건을 지칭한다.

여러 실시태양에서, 상기 반응 혼합물에 일련의 온도-압력-시간 프로토콜을 적용함으로써 중합을 수행한다. 몇몇 실시태양에 있어서, 이는 반응 온도를 각 단계에서 점진적으로 상승시키면서 압력을 점진적으로 낮추는 단계를 포함한다. 따라서, 본 공정의 여러 실시태양에서, 압력은 반응 초기에 대략 대기압으로부터, 일 실시태양에서는 대략 대기압 내지 약 0.01 mbar; 다른 실시태양에서는 대략 대기압 내지 약 0.05 mbar의 압력; 또 다른 실시태양에서는 약 300 mbar 내지 약 0.05 mbar의 압력 범위 사이에서 변화한다. 여러 실시태양에서, 반응 온도는 반응 혼합물의 용융 온도 내지 약 350°C, 약 180°C 내지 약 230°C, 약 230°C 내지 약 270°C 및 약 270°C 내지 약 350°C 사이의 범위에서 변화한다. 이러한 공정은 일반적으로 반응물이 적절히 반응하여 소정의 분자량, 유리 전이 온도 및 물성을 갖는 폴리에스터카보네이트를 얻을 수 있도록 보

장해줄 것이다. 반응은 중합체쇄를 증가시켜 페놀 부산물이 생성되도록 진행된다. 진공을 적용하여 의해 페놀 부산물을 효과적으로 제거함으로써 고분자량의 폴리에스터카보네이트를 제조한다. 페놀이 효과적으로 제거되지 않는 경우, 페놀이 역반응에 관여함으로써 중합체쇄가 중합 촉매의 존재하에서 페놀에 의해 부착될 수 있으며, 그 결과 저급의 기계적 성질 및 다른 물성을 갖는 저분자량의 중합체가 생성될 수 있다. 여러 실시태양에서, 반응의 진행은 반응 혼합물의 용융 점도 또는 중량 평균 분자량을 측정함으로써 모니터링할 수 있다. 소정의 용융 점도 및/또는 분자량에 도달한 후, 최종의 폴리에스터카보네이트를 고체 또는 액체 상태로 반응기로부터 격리시킬 수 있다.

본 발명의 폴리에스터카보네이트를 제조하는 방법은 상술한 바에 국한되는 것은 아니다. 따라서, 본 공정은 회분식, 반회분식(semi-batch) 또는 연속식 모드로 작동시킬 수 있다. 본 기술에 공지된 반응 장치가 이러한 반응을 수행하는데 사용될 수 있고, 몇몇 실시태양에서는 수평 타입, 튜브 타입 또는 칼럼 타입일 수 있다.

상술한 방식으로 제조된 폴리에스터카보네이트는 적어도 약 5,000의 중량 평균 분자량, 적어도 약 100°C의 유리 전이 온도, 및 약 23°C의 온도 및 약 3시간의 기간동안 약 100%의 상대습도를 가진 질소에 노출시킨 후에 그의 초기 길이에 대해 약 0.05% 미만의 % 신장율에서 측정했을 때 상기 폴리에스터카보네이트를 포함하는 필름에서의 치수 안정성을 갖는다.

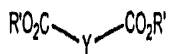
폴리에스터카보네이트의 치수 안정성은, 제어식 챔버내에 폴리에스터카보네이트 필름을 위치시키고, 특정 시간동안 사전결정된 레벨의 습도 및 온도로 유지된 질소의 흐름에 이를 노출시킴으로써 측정할 수 있다. 폴리에스터카보네이트 샘플에 의한 습기 흡수는 필름이 팽윤(swelling)되거나 신장되게 할 것이다. 그 후, 필름은 제습 가열된 질소를 이용하여 흡수된 습기를 배출함으로써 팽윤되지 않고, 이 공정은 일반적으로는 % 신장률에 도달하도록 반복된다. 본 방법의 일 실시태양에 있어서, 상술한 공정은 1회 이상 반복될 수 있고, 몇몇 실시태양에서는 % 신장률에 도달하도록 3회 반복될 수 있다. 낮은 % 신장률은 습기 흡수에 대한 탁월한 저항성을 암시하는 것으로, 이는 탁월한 치수 안정성을 나타낸다.

본 개시내용의 방법에 의해 제조된 중합체로부터 주조된 폴리에스터카보네이트 필름은, 필름의 원래 길이의 약 0.05% 미만의 매우 낮은 퍼센트 신장으로 명백한 바와 같이 습한 환경에서 탁월한 치수 안정성을 나타낸다. 이들 물질은 기준 물질, BPA 호모폴리카보네이트 및 비교 물질, 단량체의 45:55 몰비의 계면 반응으로부터 제조된 폴리카보네이트 공중합체, 포스젠을 갖는 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산 및 4-4'-(m-페닐렌디이소프로피리딘) 디페놀, 디페닐 카보네이트를 갖는 디메틸비스페놀 사이클로헥사논(DMBPC)의 반응으로부터 유도된 호모폴리카보네이트로 제조된 필름과 비교하여 훨씬 양호한 치수 안정성을 나타낸다.

폴리에스터카보네이트 및 이 폴리에스터카보네이트를 제조하는 용융 에스터교환 중합 방법은, 광학 매체 용도에 적합한 제품을 제조하는데 유용하다. 이러한 폴리카보네이트는 촉매, 공정 조건 및 비스페놀, 방향족 디하이드록시 화합물 공단량체 및 디카복실산 디에스터의 적절한 비율을 선택함으로써 제조할 수 있다. 이러한 파라미터의 선택은 최소한의 경험을 가진 당업자의 능력범위내이다.

여러 실시태양에서, 광학 매체 용도에 적합한 제품을 제조하기 위한 폴리에스터카보네이트는, 비스페놀이 본원에 기술된 적어도 하나의 비스(하이드록시아릴)사이클로헥산이고, 방향족 디하이드록시 화합물 공단량체가 적어도 하나의 BPA, 레조르시놀, 비스프테드 및 s-BPA이며, 디카복실산 디에스터가 하기 화학식 X로 도시된 군중에서 선택된 것을 포함한다.

화학식 X



상기 식에서,

Y는 일반식  $(\text{CH}_2)_n$ 을 갖는 선형 알킬리덴 그룹이고,

n은 약 4 내지 약 18의 범위의 값을 가지며,

R'은 페닐이다.

폴리에스터카보네이트 조성물 및 그들을 제조하는 상술한 방법은, 표시 장치용 필름 및 광학 제품을 제조하는데 이용된다. 폴리에스터카보네이트를 이용하여 제조할 수 있는 광학 제품에는, 필름, 광학 데이터 저장 매체, 재기록가능한 광학

디스크 및 광학 데이터 저장 매체용 기판이 있다. 광학 제품은, DVD를 이용하는 고밀도 데이터 저장 매체와 같은 각종 기록 매체, 보다 구체적으로는 HDDVD, DVR, DVD-R 및 DVD+R, 및 DVD-RW 및 DVD+RW 포맷을 보호하는 보호 투명층으로서 작용할 수 있다.

표시 패널 필름(display panel film)은 표시 패널 장치의 주요 구성요소이다. 이러한 필름을 위한 물질의 요구조건에는, 양호한 처리성, 높은 분자량(예를 들면, 약 5000 이상의 평균 분자량) 및 표시 가동중에 발생된 열을 견디기에 충분한 유리 전이 온도(예를 들면, 일반적으로는 약 100℃ 이상)가 있다. 폴리에스터카보네이트 및 이들을 제조하는 방법의 각종 실시태양은 높은 분자량, 높은 유리 전이 온도 및 양호한 처리성의 요구조건을 만족하고 능가하는 물질을 제조하는 수단을 제공하여, 표시 장치용 필름을 제조하는데 유용하다. 이들 필름은 상술한 방법을 이용하여 제조된 폴리에스터카보네이트의 용액으로부터 제조할 수 있다. 본 발명의 기술 및 본 기술에 공지된 다른 기술로부터 제조된 이러한 필름은 양호한 처리성, 탁월한 치수 안정성 및 표시 가동중에 발생된 열을 견디기에 충분한 유리 전이 온도를 갖는다.

본 개시내용의 다른 실시태양은 상술한 용융 에스터교환 중합 방법에 의해 제조된 폴리에스터카보네이트를 포함하는 조성물을 성형하는 단계를 포함하여 제품을 제조하는 방법이다. 여러 실시태양에서, 성형 조성물용의 폴리에스터카보네이트는 비스페놀이 본원에 기술된 비스(하이드록시아릴)사이클로헥산을 포함하는 것을 포함한다.

이러한 제품을 제조하는 성형 단계는 사출 성형, 열성형, 취입성형(blow molding) 등에 의해 수행될 수 있다.

하기의 실시예는 특허청구된 개시내용을 실시할 때 당업자에 부가적인 안내를 제공하기 위한 것이다. 본 실시예는 단지 본 출원의 교시에 기여하는 대표적인 작업일 뿐이다. 따라서, 이들 실시예는 첨부된 특허청구범위에 규정된 바와 같이, 어떠한 방식으로든 본 개시내용을 제한하려는 것이 아니다.

## 실시예

질소하에서 10℃/분 내지 20℃/분으로 샘플을 가열함으로써 시차 주사 열량 측정법(differential scanning calorimeter)에 의해 폴리에스터카보네이트의 유리 전이 온도를 측정하였다.

겔 투과 크로마토그래피(gel permeation chromatography)에 의해 중량 평균 분자량( $M_w$ ) 및 수 평균 분자량( $M_n$ )을 측정하였다. 인용된 값은 폴리스티렌 규격을 위해 측정된 것에 비례한다.

우선 디클로로메탄내의 폴리에스터카보네이트의 용액으로부터 필름을 제거함으로써 폴리에스터카보네이트 샘플의 치수 안정성을 측정하였다. 그 다음, 챔버내에 필름을 위치설정하여 23℃와 100%의 상대 습도에서 유지된 질소 가스 또는 질소의 유동을 받게 한다. 사전결정된 시간, 일반적으로 약 30분 내지 약 40분 후에, 약 150ml/분 내지 약 200ml/분으로 유동하는 건조 질소 가스의 흐름에 필름을 노출하여 모든 흡수된 습기를 필름으로부터 제거하였다. 상기 공정을 3회 반복하였고, 필름의 최종 길이를 측정하였다. 그 다음, 초기 길이에 대한 필름의 % 신장률(길이 증가)을 계산하였다.

수성 수산화나트륨 및 25중량%의 수성 테트라메틸암모늄 하이드록사이드의 모액(stock solution)의 적절한 분취량을 취함으로써 모든 샘플내의 촉매 조성물을 제조하였다. 촉매 용액을 3 내지 4주에 한번 새로이 제조하였다.

## 용융 에스터교환 중합을 위한 일반적인 절차

1몰의 수성 염산 용액을 함유한 용액기내에 적심으로써 유리 중합 반응기를 부동화하였다. 24시간 후, 반응기를 탈염수로 완전히 행구었고, 최종적으로 탈이온수로 행구어서 산 및 다른 오염물의 모든 자국을 제거하였다. 그 다음, 반응기를 완전히 건조시키고, 화학식 (III)의 비스페놀, 하나 이상의 방향족 디하이드록시 화합물 공단량체, 디카복실산 디에스터 및 디페닐 카보네이트를 포함하는 단량체의 적절한 양으로 충전하였다. 그 다음, 반응기를 중합 조립체내에 장착하고 누수가 있는지를 확인하였다. 그 다음, 상기 제조한 바와 같은 촉매 용액의 요구된 양을 주사기를 이용하여 반응기내에 주입하였다. 그 다음, 반응기 내의 분위기를 진공원(vacuum source)을 이용하여 배기하고 질소로 정화하였다. 이러한 사이클을 3회 반복한 후, 반응기의 내용물을 단량체 혼합물을 용융하도록 가열하였다. 혼합물의 온도가 약 180℃에 도달할 때, 반응기내의 교반기를 작동시키고 약 40rpm 내지 약 80rpm으로 조정하여 전체의 고체 덩어리를 충분히 용융하였고, 이 공정은 보통 약 15분 내지 약 20분이 걸렸다. 다음에, 반응 혼합물을 약 230℃까지 가열하는 동안 반응기 내의 압력을 진공원을 이용하여 약 170 mbar로 조정하였다. 이 온도-압력-시간 영역을 P1으로 지칭하였다. 약 1시간 동안 이 조건으로 반응 덩어리를 교반한 후, 반응 온도를 약 270℃까지 상승시키는 한편, 약 20 mbar로 압력을 재조정하였다. 약 30분 동안 P2로 지칭된 조건으로 유지한 후, 반응 혼합물의 온도를 약 300℃까지 상승시키는 한편, 약 1.5 mbar로 압력을 낮추었다. 약 30분



내지 약 60분 동안 P3으로 지칭된 조건하에서 반응을 진행시킨 후, 반응기 내의 압력을 대기압이 되게 했고 과잉 압력을 해제하기 위해 반응기를 배기하였다. 반응기의 하부에서 유리 니플(glass nipple)을 깨트려 물질을 수집함으로써 제품을 격리시켰다. 매우 고분자량을 갖는 제품인 경우, 질소 가스로 반응기를 가압함으로써 고온 용융 중합체를 낙하시켰다.

### 실시예 1-2, 비교예 1-3

상술한 일반적인 중합 절차를 폴리에스터카보네이트를 제조하는데 이용하였다. 제조된 각각의 폴리에스터카보네이트를 위해, 유리 전이 온도, 분자량 및 뿜윤 데이터를 상술한 일반적인 절차를 이용하여 측정하였다. 그 결과를 하기의 표 1에 나타내었다. 1.08의 화합물(X), 방향족 디하이드록시 화합물 공단량체 및 디카복실산 디에스터의 혼합물에 대한 디페닐 카보네이트의 물비를 이용하여 모든 반응을 수행하였다. 촉매는 각각 1:100의 물비로 취한 수산화나트륨과 테트라메틸암모늄의 혼합물을 사용하였다. 각각의 경우에, 비스페놀과 방향족 디하이드록시 화합물 공단량체의 혼합물의 몰당 테트라메틸암모늄 하이드록사이드의  $2.5 \times 10^{-4}$ 몰을 채택하였다. 비교예 1은 상술한 일반적인 절차를 통해 BPA 및 디페닐 카보네이트를 이용하여 제조된 호모폴리카보네이트를 나타내고 있다. 비교예 2는 단량체, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산 및 4-4'-(엠-페닐렌디이소프로피리딘) 디페놀 각각의 45:55 물비와 포스겐의 계면 반응으로부터 제조된 폴리카보네이트 공중합체를 나타내고 있다. 비교예 3은 상술한 일반적인 절차를 통해 디메틸비스페놀 사이클로헥사논 및 디페닐 카보네이트를 이용하여 제조된 폴리카보네이트를 나타내고 있다. 표 1의 비스페놀 조성물은 비스페놀과 방향족 디하이드록시 화합물 공단량체의 혼합물을 나타내고 있다. 약어 "DDDA-DDE"는 디페닐 도데칸디오에이트를 지칭한다.

표 1.

실시예 번호	비스페놀 조성물 (명칭, 몰%)	디카복실산 디에스터(몰%)	$M_w(X \times 10^{-4})$	$M_n(X \times 10^{-4})$	$T_g(^{\circ}C)$	뿜윤도(%)
1	(I), 70	DDDA-DPE, 30	31.6	11.8	106	0.034
2	BPA, 10; (I), 70	DDDA-DPE, 10	34.5	14.3	168	0.018
비교예 1	BPA, 100	사용하지 않음	47.2	19.3	147	0.052
비교예 2	---	---	측정하지 않음	측정하지 않음	측정하지 않음	0.024
비교예 3	DMBPC, 100	사용하지 않음	측정하지 않음	측정하지 않음	측정하지 않음	0.038

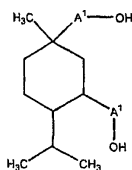
본 발명의 개시내용을 대표적인 실시태양에서 설명하고 기술하였지만, 본 발명의 범주를 벗어나지 않고서 다양한 수정 및 치환이 이루어질 수 있으므로 개시한 세부 사항으로 본 발명이 국한되는 것은 아니다. 따라서, 본 기술분야의 전문가들은 단지 통상의 실험을 통하여 본원의 개시내용의 변형물 및 등가물을 생각해낼 수 있을 것이며, 이러한 모든 변형물 및 등가물은 하기의 청구범위에 규정된 본 발명의 개시내용의 사상 및 범주내에 속하는 것으로 간주되어야 한다. 본원에 인용된 모든 특허는 참조 문헌으로 본원에 인용된 것이다.

### (57) 청구의 범위

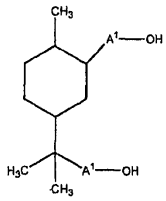
#### 청구항 1.

하나 이상의 하기 화학식 I 또는 II의 비스페놀; 하나 이상의 하기 화학식 V의 방향족 디하이드록시 화합물; 하나 이상의 하기 화학식 X의 디카복실산 디에스터; 및 하나 이상의 하기 화학식 XVI의 카복산 디에스터로부터 유도된 구조 단위를 포함하는 폴리에스터카보네이트.

#### 화학식 I

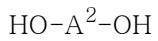


#### 화학식 II



상기 식에서, A<sup>1</sup> 은 각각 독립적으로 2가의 치환되거나 치환되지 않은 방향족 라디칼이다.

화학식 V



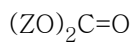
상기 식에서, A<sup>2</sup>는 치환되거나 치환되지 않은 2가의 방향족 라디칼이다.

화학식 X



상기 식에서, Y는 C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 선형 또는 분지된 2가의 하이드로카빌 라디칼이며, R'는 C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> 아릴 또는 알크아릴 라디칼이다.

화학식 XVI



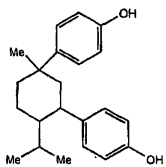
상기 식에서, Z는 각각 독립적으로 치환되지 않거나 치환된 알킬 라디칼, 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴 라디칼이다.

## 청구항 2.

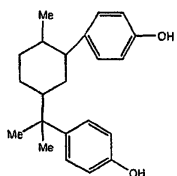
제 1 항에 있어서,

상기 비스페놀이 하기 화학식 III 및 IV의 비스페놀 및 이들 비스페놀이 하나 이상을 포함하는 혼합물로 이루어진 군중에서 선택된 폴리에스터카보네이트.

화학식 III



화학식 IV

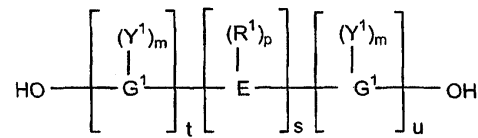


### 청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 방향족 디하이드록시 화합물이 하나 이상의 하기 화학식 IV의 화합물을 포함하는 폴리에스터카보네이트.

화학식 IV



상기 식에서,

G<sup>1</sup> 은 방향족 그룹이고;

E 는 알킬렌, 알킬리덴, 치환족 그룹; 황-함유 결합, 인-함유 결합; 에테르 결합, 카보닐 그룹, 3급 질소 그룹, 또는 실리콘-함유 결합이고;

R<sup>1</sup> 은 수소 또는 1가의 탄화수소 그룹이고;

Y<sup>1</sup> 은 수소, 1가의 탄화수소 그룹, 알케닐, 알릴, 할로젠, 브롬, 염소; 니트로로 이루어진 군중에서 선택되고;

"m"은 0부터 치환에 유용한 G<sup>1</sup>상 위치의 수까지의 임의의 정수를 나타내고;

"p"는 0부터 치환에 유용한 E상 위치의 수까지의 정수를 나타내고;

"t"는 1 이상의 정수를 나타내고;

"s"는 0 또는 1 이며;

"u"는 0을 포함한 임의의 정수를 나타낸다.

### 청구항 4.

제 1 항에 있어서,

상기 방향족 디하이드록시 화합물이 4,4'-(3,3,5-트리메틸사이클로헥실리덴)디페놀, 4,4'-비스(3,5-디메틸)디페놀, 1,1-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)사이클로헥산, 4,4'-비스(4-하이드록시페닐)헵탄, 2,4'-디하이드록시디페닐메탄, 비스(2-하이드록시페닐)메탄, 비스(4-하이드록시페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-5-니트로페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-2,6-디메틸-3-메톡시페닐)메탄, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)에탄, 1,1-비스(4-하이드록시-2-클로로페닐)에탄, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-페닐-4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3-에틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3-이소프로필페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)프로판, 2,2-비스(3,5,3',5'-테트라클로로-4,4'-디하이드록시페닐)프로판, 비스(4-하이드록시페닐)사이클로헥실메탄, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)-1-페닐프로판, 2,4'-디하이드록시페닐 설펜, 2,6-디하이드록시 나프탈렌; 하이드로퀴논; 레조르시놀, C<sub>1-3</sub> 알킬-치환된 레조르시놀, 3-(4-하이드록시페닐)-1,1,3-트리메틸인단-

5-올, 1-(4-하이드록시페닐)-1,3,3-트리메틸인단-5-올, 2,2,2',2'-테트라하이드로-3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스피로 비[1H-인덴]-6,6'-디올, 및 상기 방향족 디하이드록시 화합물의 하나 이상을 포함하는 혼합물로 이루어진 군중에서 선택된 폴리에스터카보네이트.

## 청구항 5.

제 1 항에 있어서,

상기 디카복실산 디에스터의 Y가 일반식  $(CH_2)_n$ (여기서, n은 약 2 내지 약 18 범위의 값을 갖는다)을 갖는 선형 알킬리덴 그룹인 폴리에스터카보네이트.

## 청구항 6.

제 1 항에 있어서,

상기 카본산 디에스터가 디아릴 카보네이트, 디알킬 카보네이트, 혼합된 아릴-알킬 카보네이트, 디페닐 카보네이트, 비스(2,4-디클로로페닐) 카보네이트, 비스(2,4,5-트리클로로페닐) 카보네이트, 비스(2-시아노페닐) 카보네이트, 비스(o-니트로페닐) 카보네이트, (o-카보메톡시페닐)카보네이트, (o-카보에톡시페닐)카보네이트, 디톨릴 카보네이트, m-크레실 카보네이트, 디나프틸 카보네이트, 비스(디페닐) 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디부틸 카보네이트, 디사이클로헥실 카보네이트, 및 하나 이상의 상기 카본산 디에스터를 포함하는 혼합물로 이루어진 군중에서 선택된 폴리에스터카보네이트.

## 청구항 7.

제 1 항에 있어서,

상기 폴리카보네이트가 약 100℃ 이상의 유리 전이 온도를 갖는 폴리에스터카보네이트.

## 청구항 8.

제 1 항에 있어서,

상기 폴리카보네이트가 약 5,000 이상의 중량평균분자량을 갖는 폴리에스터카보네이트.

## 청구항 9.

제 1 항에 있어서,

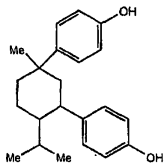
상기 폴리카보네이트가, 약 23℃의 온도에서 약 3시간의 기간 동안 약 100%의 상대습도를 갖는 공기에 노출시킨 다음 그의 초기 길이에 비해 % 신장률로 측정된 치수 안정성이 약 0.05% 미만인 폴리에스터카보네이트.

## 청구항 10.

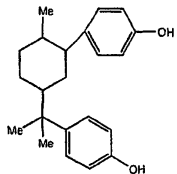
하나 이상의 하기 화학식 III 또는 IV의 비스페놀; 레조르시놀, 비스페놀 A, 4,4'-(1-테실리텐)-비스페놀, 2,2-비스(3-sec-부틸-4-하이드록시페닐)프로판 및 이들의 혼합물로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 방향족 디하이드록시 화합물 공단량체; 하나 이상의 하기 화학식 X의 디카복실산 디에스터; 및 디페닐 카보네이트로부터 유도된 구조 단위를 포함하며;

약 100℃ 이상의 유리 전이 온도; 약 5,000 이상의 중량평균분자량; 및 약 23℃의 온도에서 약 3시간의 기간 동안 약 100%의 상대습도를 갖는 공기에 노출시킨 다음 그의 초기 길이에 비해 % 신장률로 측정한 치수 안정성이 약 0.05% 미만인 폴리에스터카보네이트.

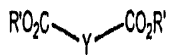
화학식 III



화학식 IV



화학식 X

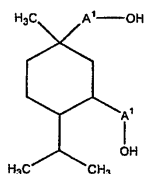


상기 식에서, Y는 일반식  $(CH_2)_n$ (여기서, n은 약 4 내지 약 18 범위의 값을 갖는다)의 2가의 선형 하이드로카빌 그룹이며; R'는 페닐이다.

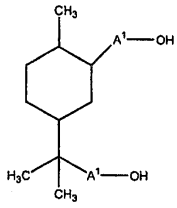
## 청구항 11.

하기 화학식 XVI의 카본산 디에스터; 하나 이상의 하기 화학식 I 또는 II의 비스페놀; 하나 이상의 하기 화학식 V의 방향족 디하이드록시 화합물 공단량체; 및 하나 이상의 하기 화학식 X의 디카복실산 디에스터를 포함하는 반응물 조성물을 촉매와 혼합하여 반응 혼합물을 형성시키는 단계; 및 생성된 반응 혼합물을 소정의 시간동안 반응 조건하에 혼합하여 폴리에스터카보네이트 생성물을 생성시키는 단계를 포함하는, 폴리에스터카보네이트를 제조하기 위한 용융 에스테르교환 중합방법.

화학식 I

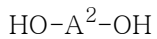


화학식 II



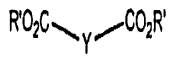
상기 식에서,  $A^1$  은 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 2가의 방향족 라디칼이다.

화학식 V



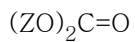
상기 식에서,  $A^2$  는 2가의 치환되거나 치환되지 않은 방향족 라디칼중에서 선택된다.

화학식 X



상기 식에서, Y 는  $C_1 - C_{40}$  선형 또는 분지된 2가의 디하이드로카빌 라디칼이며, R' 는  $C_7 - C_{12}$  아릴 또는 알크아릴 라디칼이다.

화학식 XVI



상기 식에서, Z 는 각각 독립적으로 치환되지 않거나 치환된 알킬 라디칼, 또는 치환되지 않거나 치환된 아릴 라디칼이다.

## 청구항 12.

제 11 항에 있어서,

상기 촉매가 알칼리금속 화합물, 알칼리토금속 화합물, 테트라오가노암모늄 화합물 및 테트라오가노포스포늄 화합물로 이루어진 군중에서 선택되는 방법.

## 청구항 13.

제 11 항에 있어서,

상기 촉매가 일반식  $M_1X_1$ (여기서,  $M_1$ 은 리튬, 나트륨 및 칼륨으로 이루어진 군중에서 선택되고;  $X_1$ 은 수산화물 및 OAr 로 이루어진 군중에서 선택되며; Ar은 1가의 방향족 라디칼이다)의 알칼리금속 화합물인 방법.

## 청구항 14.

제 11 항에 있어서,

상기 촉매가 일반식  $R_4NY^2$ (여기서, R은  $C_1-C_4$  알킬 그룹이고,  $Y^2$ 는 수산화물, 아세테이트 또는 OAr이며, Ar은 1가의 방향족 라디칼이다)의 테트라오가노암모늄 화합물인 방법.

#### 청구항 15.

제 11 항에 있어서,

상기 촉매가 일반식  $R_4PY^2$ (여기서, R은  $C_1-C_4$  알킬 그룹이고,  $Y^2$ 는 수산화물, 아세테이트 또는 OAr이며, Ar은 1가의 방향족 라디칼이다)의 테트라오가노포스포늄 화합물인 방법.

#### 청구항 16.

제 11 항에 있어서,

촉매가 수산화나트륨 및 테트라메틸암모늄 하이드록사이드의 혼합물인 방법.

#### 청구항 17.

제 11 항에 있어서,

상기 촉매 조성물이 비스페놀, 방향족 디하이드록시 화합물 공단량체 및 디카복실산 디에스터의 혼합물 각 몰당  $1 \times 10^{-7}$  내지 약  $2 \times 10^{-3}$  몰인 방법.

#### 청구항 18.

제 11 항에 있어서,

상기 촉매 조성물이 비스페놀, 방향족 디하이드록시 화합물 공단량체 및 디카복실산 디에스터의 혼합물 각 몰당  $1 \times 10^{-6}$  내지 약  $4 \times 10^{-4}$  몰인 방법.

#### 청구항 19.

제 11 항에 있어서,

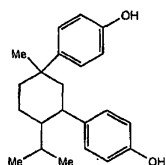
Z가 페닐, 2,4-디클로로페닐, 2,4,5-트리클로로페닐, 2-시아노페닐, o-니트로페닐, (2-메톡시카보닐)페닐; (2-에톡시카보닐)페닐; 톨릴, m-크레실, 나프틸, 에틸 카보네이트, 메틸, 부틸, 사이클로헥실, 및 이들중 2개 이상의 혼합물로 이루어진 군중에서 선택되는 방법.

#### 청구항 20.

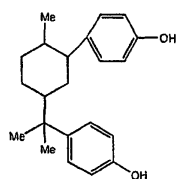
제 11 항에 있어서,

상기 비스(하이드록시아릴)사이클로헥산이 하기 화학식 III의 화합물, 화학식 IV의 화합물 및 하나 이상의 상기 비스(하이드록시아릴)사이클로헥산의 혼합물로 이루어진 군중에서 선택되는 방법.

화학식 III



화학식 IV



## 청구항 21.

제 11 항에 있어서,

상기 디카복실산 디에스터의 Y가  $C_2-C_{18}$  선형 또는 분지된 2가의 하이드로카빌 라디칼을 포함하며, R'가 페닐 라디칼인 방법.

## 청구항 22.

제 11 항에 있어서,

상기 반응 혼합물을 반응 혼합물의 용융온도 내지 약  $350^{\circ}C$ 의 온도에서 혼합하는 방법.

## 청구항 23.

제 11 항에 있어서,

상기 반응 혼합물을 약  $180^{\circ}C$  내지 약  $350^{\circ}C$ 의 온도에서 혼합하는 방법.

## 청구항 24.

제 11 항에 있어서,

상기 반응 혼합물을 약  $270^{\circ}C$  내지 약  $350^{\circ}C$ 의 온도에서 혼합하는 방법.

## 청구항 25.

제 11 항에 있어서,



상기 반응 혼합물을 약 300℃ 내지 약 350℃의 온도에서 혼합하는 방법.

## 청구항 26.

제 11 항에 있어서,

상기 반응 혼합물을, 대략 반응 혼합물의 용융온도 내지 약 180℃의 초기 값의 1단계, 약 180℃ 내지 약 230℃의 2단계, 약 230℃ 내지 약 270℃의 3단계, 이어서 약 270℃ 내지 약 300℃의 4단계로 단계적으로 상승되는 온도에서 혼합하는 방법.

## 청구항 27.

제 11 항에 있어서,

상기 반응 혼합물을 약 0.01 mbar 내지 약 대기압의 압력에서 혼합하는 방법.

## 청구항 28.

제 11 항에 있어서,

상기 반응 혼합물을 약 300 mbar 내지 약 0.5 mbar의 압력에서 혼합하는 방법.

## 청구항 29.

제 11 항에 있어서,

상기 반응 혼합물을 약 0.01 mbar 내지 약 대기압 범위의 압력에서 적어도 약 1시간동안 교반시켜 혼합하는 방법.

## 청구항 30.

제 11 항에 있어서,

상기 반응물 조성물내의 비스페놀 및 방향족 디하이드록시 화합물 공단량체의 총 몰수에 대한 카본산 디에스터 및 디카복실산 디에스터의 몰비가 약 0.95 내지 약 1.30인 방법.

## 청구항 31.

제 11 항에 있어서,

상기 반응물 조성물내의 비스페놀 및 방향족 디하이드록시 화합물 공단량체의 총 몰수에 대한 카본산 디에스터 및 디카복실산 디에스터의 몰비가 약 1.05 내지 약 1.15인 방법.

## 청구항 32.

제 11 항에 있어서,

상기 방향족 디하이드록시 공단량체 화합물이 비스페놀 A, 레조르시놀, 4,4'-(1-데실리덴)-비스페놀, 2,2-비스(3-sec-부틸-4-하이드록시페닐)프로판 및 상기 화합물을 하나 이상 포함하는 혼합물로 이루어진 군중에서 선택되는 방법.

### 청구항 33.

제 11 항에 있어서,

상기 폴리에스터카보네이트 생성물이, 약 23℃의 온도에서 약 3시간의 기간 동안 100%의 상대습도를 갖는 공기에 노출시킨 다음 그의 초기 길이에 비해 % 신장률로 측정한 치수 안정성이 약 0.05% 미만인 방법.

### 청구항 34.

제 11 항에 있어서,

상기 폴리에스터카보네이트 생성물이 약 5,000 이상의 중량평균분자량을 갖는 방법.

### 청구항 35.

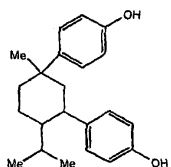
제 11 항에 있어서,

상기 폴리에스터카보네이트 생성물이 약 100℃ 이상의 유리 전이 온도를 갖는 방법.

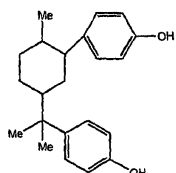
### 청구항 36.

디페닐 카보네이트; 하나 이상의 하기 화학식 III 또는 IV의 비스페놀; 레조시놀, 비스페놀 A, 4,4'-(1-데실리덴)-비스페놀, 2,2-비스(3-sec-부틸-4-하이드록시페닐)프로판 및 이들의 혼합물로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 방향족 디하이드록시 화합물 공단량체; 및 하나 이상의 하기 화학식 X의 디카복실산 디에스터를 포함하는 반응물 조성물을, 하나 이상의 수산화나트륨 또는 테트라메틸암모늄 하이드록사이드를 포함하는 촉매와 혼합하여 반응 혼합물을 형성시키는 단계, 및 생성된 반응 혼합물을 반응 조건하에서 일정한 시간동안 혼합하여 폴리에스터카보네이트 생성물을 생성시키는 단계를 포함하는, 용융 에스터교환 중합방법에 의해 폴리에스터카보네이트를 제조하는 방법.

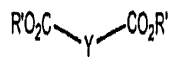
화학식 III



화학식 IV



화학식 X



상기 식에서, Y 는 일반식  $(\text{CH}_2)_n$ (여기서, n 은 약 4 내지 약 18 범위의 값을 갖는다)의 2가의 선형 하이드로카빌 그룹이며; R' 는 페닐이다.

### 청구항 37.

제 36 항에 있어서,

상기 디카복실산 디에스터가 디페닐 도데칸디오에이트 화합물인 방법.

### 청구항 38.

제 36 항에 있어서,

상기 반응 혼합물을, 대략 반응 혼합물의 용융온도 내지 약 180℃ 범위의 초기 값의 제 1 온도로, 이어서 약 180℃ 내지 약 230℃의 제 2 온도로, 이어서 약 230℃ 내지 약 270℃의 제 3 온도로, 및 이어서 약 270℃ 내지 약 300℃의 제 4 온도로 가열하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

### 청구항 39.

제 36 항에 있어서,

상기 반응 혼합물을 약 0.01 mbar 내지 약 대기압 범위의 압력에서 혼합하는 방법.