



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년07월29일
(11) 등록번호 10-0849252
(24) 등록일자 2008년07월23일

(51) Int. Cl.

C08G 64/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-7008808

(22) 출원일자 2003년06월27일

심사청구일자 2006년12월26일

번역문제출일자 2003년06월27일

(65) 공개번호 10-2003-0068200

(43) 공개일자 2003년08월19일

(86) 국제출원번호 PCT/US2001/049456

국제출원일자 2001년12월26일

(87) 국제공개번호 WO 2002/60977

국제공개일자 2002년08월08일

(30) 우선권주장

60/258,708 2000년12월28일 미국(US)

10/027,138 2001년12월26일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

EP581074A

EP980861A

전체 청구항 수 : 총 10 항

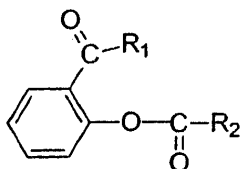
심사관 : 강형석

(54) 폴리카보네이트의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 말단-캡핑 수준이 증가되고 분자량 증가 수준이 조절된 폴리카보네이트의 제조방법에 관한 것으로, 상기 방법은 하기 화학식 I의 말단 블록킹제를 첨가하는 단계를 포함한다:

화학식 1



상기 식에서,

R₁은 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 페닐, 페녹시, 벤질 또는 벤즈옥시이고;

R₂는 C₁-C₃₀ 알킬기, C₁-C₃₀ 알콕시기, C₆-C₃₀ 아릴기, C₆-C₃₀ 아릴옥시기, C₇-C₃₀ 알킬기 또는 C₆-C₃₀ 아릴알킬옥시기이다.

(72) 발명자

호크스테오도루스램버투스

네덜란드엔엘-4613에이엑스베르겐오프줌할스테르스
메크303

칼링크데니스

네덜란드엔엘-4611제이엑스베르겐오프줌카츠반36

프라다리나

스페인무르시아1,2, 마타데로비에조

특허청구의 범위

청구항 1

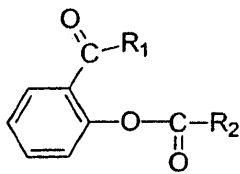
용융 조건하에서, 유리 말단 -OH기를 갖는 폴리카보네이트 올리고머를 포함하는 폴리카보네이트 올리고머계 반응 혼합물에, 폴리카보네이트의 유리 말단 -OH 기를 캡핑하기 위한 하기 화학식 1의 말단 블록킹제를 첨가하는 단계를 포함하는 방향족 폴리카보네이트의 제조방법으로서,

상기 말단 블록킹제는, 폴리카보네이트의 최종 고유 점도가 말단 블록킹제를 첨가하기 이전에 형성된 폴리카보네이트 올리고머의 점도보다 크거나 작고 그 점도 차이가 0.1 dl/g 이상이 되는 폴리카보네이트를 생성하기에 충분한 양으로 첨가되고, 상기 폴리카보네이트의 최종 말단-캡핑 수준이 말단 블록킹제의 첨가전에 형성된 폴리카보네이트 올리고머의 말단-캡핑 수준에 비해 약 20% 이상 높으며,

폴리카보네이트 올리고머의 수평균분자량 Mn이 약 2,000 내지 15,000 달톤에 도달한 후에 말단 블록킹제의 총량의 80% 이상을 첨가하는,

방향족 폴리카보네이트의 제조방법:

화학식 1



상기 식에서,

R₁은 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 페닐, 페녹시, 벤질 또는 벤즈옥시이고;

R₂는 C₁-C₃₀ 알킬기, C₁-C₃₀ 알콕시기, C₆-C₃₀ 아릴기, C₆-C₃₀ 아릴옥시기, C₇-C₃₀ 아르알킬기 또는 C₆-C₃₀ 아릴알킬옥시기이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

R₁이 메톡시, 프로폭시, 벤즈옥시 및 페녹시기로 구성된 군중에서 선택되고,

R₂가 페닐, 파라-t-부틸-페닐, 페녹시, 파라-3급-부틸페녹시, 파라-노닐페녹시, 파라-도데실페녹시, 3-(n-펜타데실)페녹시 및 파라-큐밀페녹시로 구성된 군중에서 선택되는 방향족 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서,

말단 블록킹제를, 첨가시 폴리카보네이트의 유리 말단 -OH기의 몰 당량당 약 0.1 내지 6.5몰의 양으로 첨가하는 방향족 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항에 있어서,

비스-알킬살리실 카보네이트, 비스(2-벤조일페닐)카보네이트, BPA-비스-2-알콕시페닐카보네이트, BPA-비스-2-아릴옥시페닐카보네이트, BPA-비스-2-벤조일페닐카보네이트 및 이들의 혼합물로 구성된 군중에서 선택된 커플링제를 용융 조건하에서 폴리카보네이트에 첨가하는 단계를 추가로 포함하는 방향족 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

제 1 항에 있어서,

말단 블록킹제를, 블록킹제의 제 1 첨가시에 폴리카보네이트올리고머의 유리 -OH 함량에 비해 약 2 내지 6.5의 몰비로 첨가하는 방향족 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

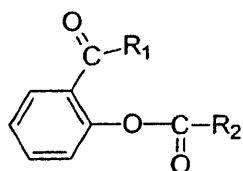
용융 조건하에서 폴리카보네이트올리고머계 반응 혼합물에 첨가하는 단계를 포함하는 방향족 폴리카보네이트의 제조방법으로서,

상기 혼합물이 폴리카보네이트올리고머 및 하기 화학식 1의 말단 블록킹제를 포함하고,

상기 말단 블록킹제가 폴리카보네이트올리고머의 유리 OH 함량에 비해 약 0.1 내지 6.5의 화학양론적 양으로 폴리카보네이트올리고머에 첨가되고,

폴리카보네이트올리고머의 수평균분자량 M_n 이 약 2,000 내지 15,000 달톤에 도달한 후에 말단 블록킹제의 총량의 80% 이상을 상기 혼합물에 첨가하는 방향족 폴리카보네이트의 제조방법:

화학식 1



상기 식에서,

R_1 은 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 페닐, 페녹시, 벤질 또는 벤즈옥시이고;

R_2 는 C_1 - C_{30} 알킬기, C_1 - C_{30} 알콕시기, C_6 - C_{30} 아릴기, C_7 - C_{30} 아르알킬기 또는 C_6 - C_{30} 아릴옥시기이다.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

제 1 항에 있어서,

말단 블록킹제를 연속식 또는 반연속식 형태의 반응기 시스템에서 폴리카보네이트에 첨가하는 방향족 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 20

제 19 항에 있어서,

반응기 시스템이 2개 이상의 반응기가 직렬로 구성되어 있는 방향족 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 21

제 19 항에 있어서,

말단 블록킹제를, 정지 혼합기를 사용하여 폴리카보네이트에 첨가하는 방향족 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 22

제 1 항에 있어서,

말단 블록킹제를, 1종 이상의 염기성 촉매와 함께 폴리카보네이트에 첨가하는 방향족 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은 폴리카보네이트의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 말단 페놀계 하이드록시가 블록킹되거나 캡핑된 폴리카보네이트의 제조방법 및 이러한 폴리카보네이트의 분자량 증가(build up)를 제어하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 본 출원은 2000년 12월 28일자로 출원된 미국 가출원 제 60/258,708를 우선권으로 주장하며, 상기 미국 가출원은 본원에서 참고로 인용된다.
- <3> 폴리카보네이트는 우수한 기계적 특성, 예를 들어 내충격성, 내열성 및 투명성을 갖는 열가소성 물질이다. 폴리카보네이트는 다양한 산업 용도에서 폭넓게 사용된다. 대형 시이트와 같은 특정 용도에서는, 고분자량, 높은 고유 점도 및 낮은 말단-캡핑(endcap) 수준을 갖는 폴리카보네이트 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 광학 디스크와 같은 다른 용도에서는, 비교적 낮은 분자량, 낮은 고유 점도 및 높은 말단-캡핑 수준을 갖는 폴리카보네이트 수지를 사용하는 것이 바람직하다.
- <4> 폴리카보네이트의 전형적인 제조 방법에서, 비스페놀과 같은 방향족 디하이드록시 화합물은 디페닐 카보네이트와 같은 디아릴 카보네이트와 반응한다. 이러한 에스테르 교환 반응은 용융 상태에서 수행하는 것이 바람직하며, 따라서 이를 용융-다중축합법으로 지칭한다. 단일작용성 시약에 부착된(즉, "말단-캡핑하는") 말단 페놀계 하이드록시기의 부분을 강화시키는 말단 블록킹제 또는 "말단-캡핑제(end-capper)"를 사용하는 것이 공지되어 있다.
- <5> 미심사 일본 특허출원 제 H6-157739 호에는 말단-캡핑제인 특정 카보네이트 및 에스테르, 구체적으로 디페닐 카보네이트에 대해 개시한다.
- <6> 미국 특허 제 5,696,222 호 및 유럽 특허 제 0 985 696 A1호에는 특정 활성화 카보네이트 말단-캡핑제를 첨가함으로써 높은 말단-캡핑 수준을 보유하는 폴리카보네이트의 제조방법을 개시하고 있다. 이러한 말단-캡핑제는 오르쏘 불소 원자, 오르쏘 메톡시카보닐 또는 오르쏘 에톡시카보닐기를 갖는 페놀계 기에 의해 활성화된다. 염소-활성화 말단-캡핑제의 사용이 결과적으로 잠재적으로 독성인 부산물 또는 연소시에 기상 염소-함유 생성물을 생성하는 부산물을 제조할 수 있음을 알아야 한다. 따라서, 취급 및 환경적인 관점에서, 염소-활성화 기가 없는 말단-캡핑제를 사용하는 것이 요구되고 있다. 또한, 상기 특허에서는, 형성된 폴리카보네이트의 고유 점도가 0.3dl/g 이상으로 된 후에 공정에 말단-캡핑제를 첨가하여, 말단-캡핑 수준이 증가하면서도 분자량 또는 고유 점도에서의 변화는 최소인, 즉 말단-캡핑제를 첨가하기 전에 형성된 폴리카보네이트의 점도에 비해 적어도 0.1dl/g가 작거나 큰 고유 점도를 갖는 폴리카보네이트를 형성함이 개시되었다. 일부 폴리카보네이트 수지, 예를 들어 고분자량 또는 높은 고유 점도 시이트 폴리카보네이트의 경우 또는 일부 반응기 시스템, 예를 들어 연속 또는 반연속 유형에서는, 말단-캡핑 수준과 분자량 또는 고유 점도가 동시에 증가됨이 요구된다는 점을 알아야 한다.
- <7> 유럽 특허 출원 제 0 980 861 A1 호에는 첨가시에 형성된 폴리카보네이트의 말단 하이드록시기 몰 당량당 0.1 내지 10배, 가장 바람직하게는 0.5 내지 2배의 양으로 말단 블록킹제인 특정 살리실산 에스테르 유도체를 사용

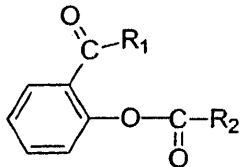
하는 것이 개시되어 있다. 이러한 폴리카보네이트는 광학 물질 용도에도 적당한 우수한 색상을 보유한다. 이러한 말단-캡핑제는 오르쏘 메톡시카보닐 또는 에톡시카보닐 기를 갖는 페놀계 기에 의해 활성화됨이 개시되어 있다. 유럽 특허 출원 제 0 980 861 A1 호의 실시예에서는 말단 하이드록시기의 몰 당량당 약 1몰인 양으로 말단-캡핑제인 2-메톡시카보닐페닐-페닐카보네이트를 사용하여 증가된 말단-캡핑 수준을 갖는 폴리카보네이트를 형성함을 교시하고 있음을 알아야 한다.

<8> 여전히 캡핑화된 말단 및 제어된 분자량을 갖는 폴리카보네이트의 개선된 용융 제조방법이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

<9> 본 발명은 하기 화학식 1의 말단 블록킹제를 첨가함을 포함하는 폴리카보네이트의 제조방법에 관한 것으로, 여기서 말단 블록킹제는 폴리카보네이트올리고머의 수평균 분자량이 약 2,000 내지 15,000 달톤에 도달한 후 폴리카보네이트올리고머의 유리 OH 함량에 대해 약 0.1 내지 6.5의 화학양론적 양으로 폴리카보네이트올리고머에 첨가하고, 상기 폴리카보네이트올리고머가 말단 블록킹제가 첨가되기 전에 형성된 폴리카보네이트와 비교하여 적어도 0.1dl/g 만큼 작거나 큰 최종 고유 점도 및 20% 이상의 증가된 말단-캡핑 수준을 갖는다:

화학식 1



<10>

<11> 상기 식에서,

<12> R₁은 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 페닐, 페녹시, 벤질 또는 벤즈옥시이고;

<13> R₂는 C₁-C₃₀ 알킬기, C₁-C₃₀ 알콕시기, C₆-C₃₀ 아릴기, C₆-C₃₀ 아릴옥시기, C₇-C₃₀ 아르알킬기 또는 C₆-C₃₀ 아릴알킬 옥시기이다.

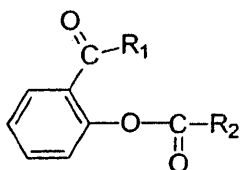
<14> 본 발명의 실시양태에서, R₁은 메톡시, 프로폭시, 벤즈옥시 및 페녹시기로 구성된 군중에서 선택되고, R₂는 페닐, 파라-t-부틸-페닐, 페녹시, 파라-3급-부틸페녹시, 파라-노닐페녹시, 파라-도데실페녹시, 3-(n-펜타데실) 페녹시 및 파라 큐틸페녹시로 구성된 군중에서 선택된다.

<15> 본 출원인은 본 발명의 방법에서, 비교적 소량의 본 발명에 따른 말단-캡핑제 또는 말단 블록킹제(이러한 용어는 본 발명의 명세서에서 혼용되어 사용된다)를 첨가함으로써, 폴리카보네이트올리고머의 분자량의 제어된 증가를 위해서 말단-캡핑제가 용융 폴리카보네이트의 말단 OH 기를 신속하게 캡핑 또는 블록킹할 수 있음을 놀랍게도 발견하였다. 본 발명자는 본 발명의 말단-캡핑제의 화학양론을 제어함에 의해 폴리카보네이트의 제조시 분자량 증가를 제어할 수 있음을 또한 발견하였다.

<16> 말단-캡핑제/분자량 증가제(builder):


<17> 본 발명의 방법에서, 하기 화학식 1의 화합물을 말단-캡핑제 또는 말단 블록킹제로서 폴리카보네이트올리고머에 첨가하여 폴리카보네이트올리고머의 분자량을 제어한다:

<18> 화학식 1

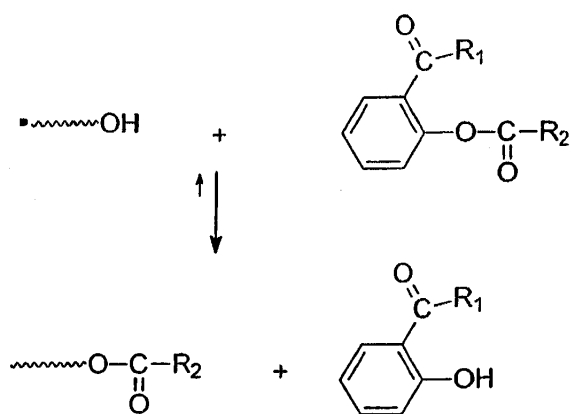


<19>

<20> 상기 식에서,

- <21> R₁은 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 페닐, 페녹시, 벤질 또는 벤즈옥시이다. 이러한 실시양태에서, R₁는 메톡시, 프로폭시, 벤즈옥시 및 페녹시 기로 구성된 군중에서 선택된다. 또다른 실시양태에서, R₁는 n-프로폭시 또는 벤즈옥시이다. R₂는 C₁-C₃₀ 알킬기, C₁-C₃₀ 알콕시기, C₆-C₃₀ 아릴기, C₇-C₃₀ 아르알킬기 또는 C₆-C₃₀ 아릴옥시기이다.
- <22> 한가지 실시양태에서, R₂는 페닐, 파라-t-부틸-페닐, 페녹시, 파라-3급-부틸페녹시, 파라-노닐페녹시, 3-(n-펜타데실)페녹시, 및 파라-큐밀페녹시로 구성된 군중에서 선택된다.
- <23> 본 발명의 제 3 실시양태에서, 말단-캡핑제는 벤질 또는 페닐 살리실레이트(각각의 융점(mp)이 24℃ 및 44 내지 46℃임) 또는 2-하이드록시벤조페논(융점이 37 내지 39℃임)과 같은 높은 융점의 오르쏘-치환된 페놀을 형성하는 기로부터 선택된다.
- <24> 말단-캡핑제의 제조방법:
- <25> 본 발명의 한가지 실시양태에서, 말단-캡핑제는 유리화 HCl를 중화하기 위한 염기의 존재하에서 메틸렌 클로라이드와 같은 용매중에서 프로필 살리실레이트와 같은 활성화 페놀 1 당량과 적당한 클로로포르메이트(예를 들어, 페닐 클로로포르메이트 또는 p-큐밀페닐 클로로포르메이트)의 반응에 의해 제조되었다. 축합 반응을 촉진시키기 위해서 부가 촉매가 본 발명에서 사용될 수 있다. 축합 반응의 종료 후에, 생성물 용액은 세척 용액이 중성이 될 때까지 산 수용액, 염기로 세척하고, 그다음 물로 세척하였다. 유기 용매는 증류하여 제거하고 말단-캡핑제는 결정화하거나 증류하여 제거할 수 있다.
- <26> 본 발명의 말단-캡핑제를 제조하는 축합 반응은, 염기인 클로로포르메이트의 1당량당 3급 아민을 1이상의 당량으로 사용하는 종래 분야에 공지된 무수 조건하에서 또는 축합 촉매의 존재하에서 염기와 같은 수산화나트륨 수용액을 사용하여 종래 분야에 공지된 계면 조건하에서 수행될 수 있다. 한가지 실시양태에서, 축합 촉매는 트리에틸 아민, 4급 알킬 암모늄 염 또는 이들의 혼합물이다.
- <27> 폴리카보네이트 제조 방법에서의 말단-블록킹 반응:
- <28> 본 발명의 말단 블록킹제는 하기 반응식 1에서와 같이 폴리카보네이트의 말단을 블록킹하도록 폴리카보네이트의 말단 하이드록시기()를 신속하게 캡핑하거나 블록킹하는데 사용된다:

반응식 1



- <29>
- <30> 상기 반응식에서 도시한 반응식에서 발생한 오르쏘-치환된 페놀은 폴리카보네이트의 분자량 감소를 유도하는 백바이팅(backbiting) 반응에서의 페놀 보다 덜 반응성인 것으로 여겨진다. 부산물 페놀은 증류에 의해 통상적인 방법을 사용하는 오버-헤드 시스템(즉, 냉매로서 냉각된 물을 사용하는 냉각 트랩)으로 제거되고, 이로써 페놀은 응축되고 고형화되어 높은 수율로 말단 블록킹이 완료된다.
- <31> 한가지 실시양태에서, 오르쏘-치환된 페놀인 부산물은 오버-헤드 시스템으로부터 회수되고, 새로운 말단-캡핑제 또는 말단화제를 제조하기 위해 재사용된다.
- <32> 용융 폴리카보네이트 방법:

- <33> 본 발명의 방법은 용융 또는 에스테르교환 방법이다. 에스테르교환 반응에 의한 폴리카보네이트의 제조는 종래 분야에 공지되어 있으며, 예를 들어 사운더스(K. J. Saunders)의 문헌[Organic Polymer Chemistry, 1973, Chapman and Hall Ltd.,] 및 미국 특허 제 3,442,854 호, 미국 특허 제 5,026,817 호, 미국 특허 제 5,097,002 호, 미국 특허 제 5,142,018 호, 미국 특허 제 5,151,491 호 및 미국 특허 제 5,340,905 호를 비롯한 미국 특허에 기술되어 있다.
- <34> 용융법에서, 폴리카보네이트는 방향족 디하이드록시 화합물(A) 및 카본산 디에스테르(B)의 용융 다중축합에 의해 제조된다. 반응은 회분식 또는 연속식 방법에 의해 수행될 수 있다. 반응이 수행될 수 있는 장치는 임의의 적당한 유형의 탱크, 튜브 또는 컬럼일 수 있다. 연속식 방법은 일반적으로 하나 이상의 CSTR 및 하나 이상의 마무리 반응기의 사용을 포함한다.
- <35> 방향족 디하이드록시 화합물(A)의 예는 비스(하이드록시아릴) 알칸, 예를 들어 비스(4-하이드록시페닐)메탄, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)에탄, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판(비스페놀 A로서 공지됨), 2,2-비스(4-하이드록시페닐)부탄, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)옥탄, 비스(4-하이드록시페닐)페닐메탄, 2,2-비스(4-하이드록시-1-메틸페닐)프로판, 1,1-비스(4-하이드록시-t-부틸페닐) 프로판 및 2,2-비스(4-하이드록시-3-브로모페닐)프로판, 비스(하이드록시아릴)사이클로알칸, 예를 들어 1,1-(4-하이드록시페닐)사이클로펜탄 및 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로헥산, 디하이드록시아릴 에테르, 예를 들어 4,4'-디하이드록시디페닐 에테르 및 4,4'-디하이드록시-3,3'-디메틸페닐 에테르, 디하이드록시디아릴 설파이드, 예를 들어 4,4'-디하이드록시디페닐 설파이드 및 4,4'-디하이드록시-3,3'-디메틸디페닐 설파이드, 디하이드록시디아릴 설폭사이드, 예를 들어 4,4'-디하이드록시디페닐 설폭사이드 및 4,4'-디하이드록시-3,3'-디메틸디페닐 설폭사이드, 및 디하이드록시디아릴 설포, 예를 들어 4,4'-디하이드록시디페닐 설포 및 4,4'-디하이드록시-3,3'-디메틸디페닐 설포를 들 수 있다. 이러한 실시양태에서, 방향족 디하이드록시 화합물은 비스페놀 A(BPA)이다.
- <36> 카본산 디에스테르(B)의 예로는 디페닐 카보네이트, 디톨릴 카보네이트, 비스(클로로페닐)카보네이트, m-크레실 카보네이트, 디나프틸 카보네이트, 비스(디페닐) 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디부틸 카보네이트 및 디사이클로헥실 카보네이트를 들 수 있다. 산업적인 방법의 한가지 실시양태에서, 디페닐 카보네이트(DPC)가 사용된다.
- <37> 본 발명의 한가지 실시양태에서, 본 발명의 말단 블록킹제는 DPC 또는 다른 디아릴 카보네이트와 함께 첨가된다.
- <38> 카본산 디에스테르 성분은 폴리에스테르폴리카보네이트를 제조하기 위해서, 디카복실산 또는 이들의 에스테르, 예를 들어 테레프탈산 또는 디페닐 이소프탈레이트를 소량으로, 예를 들어 약 50몰% 이하의 양으로 함유할 수 있다.
- <39> 폴리카보네이트를 제조하기 위해서, 일반적으로 약 1.0 몰 내지 약 1.30몰의 카본산 디에스테르가 방향족 디하이드록시 화합물 1몰에 대해 사용된다. 한가지 실시양태에서, 카본산 디에스테르 약 1.01 몰 내지 약 1.20몰이 사용된다.
- <40> 선택적인 종결제/말단-캡핑제:
- <41> 용융법의 한가지 실시양태에서, 종래 기술의 부가/선택적 종결제 또는 말단-캡핑제도 사용될 수 있다. 종결제의 예로는 페놀, p-3급-부틸페놀, p-큐틸페놀, 옥틸페놀, 노닐페놀 및 종래 분야에 공지된 기타 말단-캡핑제를 들 수 있다.
- <42> 선택적 분지화제:
- <43> 본 발명의 방법의 한가지 실시양태에서, 필요한 경우 분지화제가 사용된다. 분지화제는 공지되어 있고, 하이드록시, 카복실기, 카복실산 무수물 및 이들의 혼합물일 수 있는 작용기 3개 이상을 함유하는 다작용성 유기 화합물을 포함할 수 있다. 구체적인 예로는 트리멜리트산, 트리멜리트산 무수물, 트리멜리트산 트리클로라이드, 트리스-p-하이드록시 페닐 에탄, 이사틴-비스-페놀, 트리스-페놀 TC(1,3,5-트리스((p-하이드록시페닐)이소프로필)벤젠), 트리스-페놀 PA(4(4(1,1-비스(p-하이드록시페닐)-에틸)알파, 알파-디메틸 벤질)페놀, 트리메스산 및 벤조페논 테트라카복실산을 들 수 있다.
- <44> 선택적 커플링제:
- <45> 본 발명의 방법의 한가지 실시양태에서, 비스-알킬살리실 카보네이트, 예를 들어 비스-메틸 또는 에틸 또는 프로필 살리실 카보네이트, 비스-페닐 또는 벤질 살리실 카보네이트, 비스(2-벤조일페닐)카보네이트, BPA-비스-2-

알콕시페닐카보네이트, BPA-비스-2-아릴옥시페닐카보네이트 또는 BPA-비스-2-벤조일페닐카보네이트와 같은 커플링제가 폴리카보네이트올리고머중 분자량을 빠르고/빠르거나 크게 증가시키기 위해서 말단-캡핑제와 함께 사용된다.

<46> 선택적 촉매:

<47> 폴리카보네이트 합성은, 에스테르 교환 반응을 촉진하는 촉매의 존재하에서 수행될 수 있다. 예를 들면 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 자체 또는 이들의 산화물, 수산화물, 아미드 화합물, 알콜레이트 및 페놀레이트; 염기성 금속 산화물 예를 들어 ZnO, PbO 및 Sb₂O₃; 유기티탄 화합물; 가용성 망간 화합물; 칼슘, 마그네슘, 아연, 납, 주석, 망간, 카드뮴 및 코발트의 아세테이트 및 질소 함유 염기성 화합물; 및 화합물 촉매 시스템, 예를 들어 질소 함유 염기성 화합물과 붕소 화합물, 질소 함유 염기성 화합물과 알칼리 금속(알칼리 토금속) 화합물, 및 질소-함유 염기성 화합물과 알칼리 금속(알칼리 토금속)화합물, 및 붕소 화합물을 들 수 있다.

<48> 본 발명의 한가지 실시양태에서, 에스테르 교환 반응의 촉매는 4급 암모늄 화합물 또는 4급 포스포늄 화합물이다. 이러한 화합물의 비제한적인 예로는 테트라메틸 암모늄 하이드록사이드, 테트라메틸 암모늄 아세테이트, 테트라메틸 암모늄 플루오라이드, 테트라메틸 암모늄 테트라페닐 보레이트, 테트라페닐 포스포늄 플루오라이드, 테트라페닐 포스포늄 테트라페닐 보레이트, 테트라부틸 포스포늄 하이드록사이드, 테트라부틸 포스포늄 아세테이트 및 디메틸 디페닐 암모늄 하이드록사이드를 들 수 있다.

<49> 전술한 촉매는 그 자체로 사용할 수 있거나, 의도된 용도에 따라 2종 이상이 혼합물 형태로 사용될 수 있다. 1종 초과인 촉매가 사용되는 경우, 각각은 반응의 상이한 단계에서 용융된 상태로 도입될 수 있다. 본 발명의 한가지 실시양태에서, 말단-캡핑제와 함께 한가지 촉매의 일부 또는 전부가 첨가될 수 있다.

<50> 촉매의 적당한 함량은 부분적으로는 몇가지의 촉매가 사용되는지 여부에 따라, 예를 들어 1종 또는 2종이 사용되는지 여부에 따라 좌우될 것이다. 일반적으로, 촉매의 총량은 디하이드록시 화합물의 몰당 약 1×10^{-8} 내지 약 1.0몰의 범위이다. 한가지 실시양태에서, 이러한 함량은 디하이드록시 화합물의 몰당 약 1×10^{-5} 내지 약 5×10^{-2} 의 범위이다. 1종 초과인 촉매가 사용되는 경우, 각각이 반응의 상이한 단계에서 용융물에 도입될 수 있다.

<51> 폴리카보네이트에서의 기타 선택적인 성분:

<52> 본 발명에서, 수득된 폴리카보네이트는 종래 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 추가로 1종 이상의 열안정화제, 자외선 흡수제, 이형제, 착색제, 대전방지제, 윤활제, 흐림방지제, 중성 오일, 합성 오일, 왁스, 유기 충전제와 무기 충전제를 함유할 수 있다.

<53> 용융법에서 말단 블록킹제를 첨가하는 단계:

<54> 본 발명의 말단-캡핑제를 폴리카보네이트에 첨가하는 방법은 구체적으로 제한되지 않는다. 예를 들어, 말단-캡핑제는 회분식 반응기 시스템 또는 연속식 반응기 시스템에서 반응 생성물로서 폴리카보네이트에 첨가될 수 있다. 한가지 실시양태에서, 말단-캡핑제는 연속식 반응기 시스템에서의 후반 반응기, 즉 중합기 직전에서 용융 폴리카보네이트에 첨가될 수 있다. 제 2 실시양태에서, 말단-캡핑제는 연속식 반응기 시스템에서 제 2 반응기와 제 1 중합기 사이에서 첨가된다. 또다른 실시양태에서, 연속식 반응기 시스템에서의 제 1 중합기와 제 2 중합기 사이에서 첨가된다.

<55> 말단 블록킹제는 이들이 첨가되는 폴리카보네이트 올리고머의 유리 OH 함량에 비해 약 0.1 내지 6.5의 화학양론적 비율로 첨가된다. 한가지 실시양태에서, 이는 약 0.2 내지 0.7의 비율로 첨가된다. 또다른 실시양태에서, 이는 약 0.4 내지 0.7의 비율로 첨가된다. 제 3 실시양태에서, 폴리카보네이트의 최종 목표 분자량에서 수득되는 유리 OH에 비해 0.8 내지 1.5의 양으로 첨가되며, 다른 말단-캡핑제는 사용되지 않는다.

<56> 본 발명의 한가지 실시양태에서, 말단-캡핑제는 폴리카보네이트 생성물의 유리 OH 함량을 증가시키거나 말단-캡핑제의 함량을 감소시키지 않고 폴리카보네이트의 최종 목표 분자량을 감소시키기 위해 중합 영역 이전 또는 도중에 첨가되거나 압출기 전에 분자량 감소제로서 첨가된다. 또다른 실시양태에서, 분자량 감소제는 이들이 첨가될 폴리카보네이트올리고머의 유리 OH 함량에 비해 약 2 내지 6.5의 화학양론적 비율로 첨가된다. 제 3 실시양태에서, 약 3 내지 6의 비율로 첨가된다.

<57> 말단-캡핑제를 공급하기 위한 장치/방법은 구체적으로 제한하지 않는다. 말단-캡핑제는 이들의 고상, 액상, 용

용물 또는 용액의 형태로 첨가될 수 있다. 추가로, 말단-캡핑제는 예정된 양으로 한번에 첨가되거나 우선 예정된 양으로 나눈 후 수회에 걸쳐 첨가될 수 있다. 한가지 실시양태에서, 이는 고정된 혼합기를 사용하여 방법에 첨가할 수 있다.

실시예

- <58> 본 발명은 하기에서 실시예를 참고하여 설명하지만, 본 발명은 이보다 넓은 범위로서 실시예에 의해 한정되지 않는다. 실시예에서, 하기 물성을 측정하였다:
- <59> a) 분자량: Mw 및 Mn은 메틸렌 클로라이드내 1mg/ml 중합체 용액 대 표준물질인 폴리스티렌의 GPC 분석에 의해 측정하였다.
- <60> b) 유리 OH 함량은 메틸렌 클로라이드 용액내 $TiCl_4$ 과 중합체로 형성된 착체의 UV/가시광선 분광광도 분석법에 의해 측정하였다. 일부 경우에, 유리 OH 함량은 직접적인 UV 방법에 의해 측정하였다.
- <61> c) 말단-캡핑 수준은 유리 OH 함량 및 Mn 값으로부터 계산하였다.
- <62> d) 고유 점도(IV)는 하기 수식 1의 관계를 사용하여 계산하였다:

수식 1

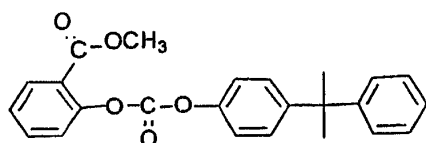
$$IV = (A \cdot Mn) + B$$

- <63> 상기 식에서,
- <64> A는 5×10^{-5} 이고,
- <65> B는 -0.0179이다.
- <66> 출발 물질인 폴리카보네이트
- <67> 하기 출발 폴리카보네이트 등급 A 또는 B를 일부 실시예에서 사용하였다. 출발 물질은 하기 특징을 갖는 연속식 반응기 시스템의 용융법에 의해 제조하였다.

	폴리카보네이트 A	폴리카보네이트 B	폴리카보네이트 C
중량 평균 분자량 Mw	8.11×10^3 g/몰	18.3×10^3 g/몰	22.9×10^3 g/몰
수평균 분자량 Mn	4.05×10^3 g/몰	8.34×10^3 g/몰	10.1×10^3 g/몰
유리 OH 함량	4020ppm	670ppm	1016ppm
말단-캡핑 수준	52.1%	83.6%	69.8%
잔류물	100ppm	100ppm	100ppm
출발 고유 점도 IV	0.185dl/g	0.358dl/g	0.487dl/g

실시예 1 내지 3:

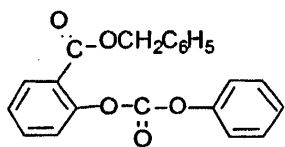
- <70> 실시예 1 내지 3에서, 회분식 반응기 튜브는 질소 분위기하에서 25 내지 50g 의 다양한 양의 출발 폴리카보네이트 및 0.1952g(-OH기 몰당 5.0×10^{-4} 몰 또는 0.085 몰의 말단-캡핑제) 내지 0.5856g(-OH기 몰당 1.5×10^{-3} 몰 또는 0.254 몰의 말단-캡핑제)의 말단-캡핑제 메틸 살리실 p-큐밀 페닐 카보네이트(MSpCPC, 하기 화합물)로 채웠다:



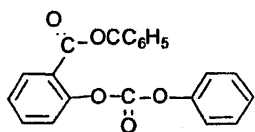
- <71> 혼합물을 300℃의 온도로 가열하고 20분 동안 교반하였다. 용융 혼합 단계후에, 0.5 밀리바가 될 때까지 시스템에 진공을 적용하고 60분 동안 계속 반응시켰다. 반응 단계 후에, 수평균 분자량 및 중량 평균 분자량을 위해서 반응 튜브로부터 중합체를 채취하였다. 결과는 하기 표 1a 및 표 1b에 제시하였다.

<74> 실시예 4 내지 7:

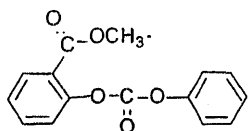
<75> 실시예 1 내지 4와 동일한 조건(-OH 기 몰당 2.794×10^{-3} 몰의 말단-캡핑제 또는 0.236몰의 말단-캡핑제)에서 수행하되, 단 a) 하기 화학식의 벤질 살리실 페닐 카보네이트(BSPC), 페닐 살리실 페닐 카보네이트(PSPC), 메틸 살리실 페닐 카보네이트(MSPC) 및 n-프로필 살리실 페닐 카보네이트(PrSPC)를 실시예 5, 6 및 7에서 각각 말단-캡핑제로서 사용하고, b) 60분 보다는 20분 동안 진공하에서 계속 반응하였다. 결과는 하기 표 1a 및 표 1b에 제시하였다:



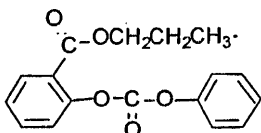
BSPC



PSPC



MSPC



PrSPC

<77>

<78> 비교예 1:

<79> 말단-캡핑제를 사용하지 않는다는 점을 제외하고는 실시예 1를 60분의 반응시간 동안 반복하였다. 결과는 하기 표 1a 및 표 1b에 제시하였다.

<80> 비교예 2:

<81> 말단-캡핑제를 사용하지 않는다는 점을 제외하고는 실시예 4를 20분의 반응시간 동안 반복하였다. 결과는 하기 표 1a 및 표 1b에 제시하였다.

<82> 실시예 8:

<83> 100 μ l의 NaOH(수용액)의 형태로 부가 촉매($10 \times 5 \times 10^{-7}$ 몰 NaOH/몰 BPA)를 사용함과 함께 출발 물질로서 50g의 폴리카보네이트 B 및 말단-캡핑제로서 0.3753g(1.250×10^{-3} 몰)의 n-프로필 살리실 페닐 카보네이트를 사용하면서 실시예 1를 60분의 반응 시간 동안 반복하였다.

<84> 비교예 3:

<85> 말단-캡핑제를 사용하지 않는다는 점을 제외하고는 실시예 8을 반복하였다.

<86> 실시예 9 및 10:

<87> 출발 물질로서 25g의 폴리카보네이트 C를 사용하고 말단-캡핑제로서 1.25 및 2.50g(4.59×10^{-3} 및 9.18×10^{-3}

몰)을 사용하여 실시예 1를 10분의 반응 시간 동안 반복하였다. 결과는 하기 표 1a 및 표 1b에 제시하였다.

<88> 비교예 4:

<89> 0.448g(1.65×10^{-3} 몰)의 메틸 살리실 페닐 카보네이트를 각각 실시예 9 및 실시예 10에서 사용한 것을 제외하고는, 실시예 9를 반복하였다. 결과는 하기 표 1에 제시하였다.

<90> 비교예 5:

<91> 어떠한 말단-캡핑제도 사용하지 않는다는 점을 제외하고는 실시예 9를 반복하였다. 결과는 하기 표 1a 및 표 1b에 제시하였다.

<92> 실시예 11 및 실시예 12:

<93> 이러한 2개의 실시예에서, 연속식 반응기 시스템을 사용하였다. 장치는 예비 중합 탱크 및 수평방향으로 진탕하는 중합용 탱크로 구성된다. 1.08:1의 비스페놀 A 및 디페닐 카보네이트를 연속으로 가열된 진탕 탱크에 공급하고, 상기 탱크에서 균일한 용액을 제조하였다. 약 250당량(2.5×10^{-4} 몰/비스페놀 A의 몰)의 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 및 1당량(1.10^{-6} 몰/비스페놀 A의 몰)의 NaOH를 촉매로서 용액에 첨가하였다. 그다음, 용액을 차례대로 배열되는 예비 중합 탱크 및 수평방향으로 진탕하는 중합 탱크에 연속적으로 공급하고, 다중중합을 수행하여, 실시예 9 및 10을 위한 출발 물질인 중합체 "C"를 제조하였고, 이때 상기 중합체 C는 Mw이 8759 ± 199 g/몰이고 Mn이 4710 ± 106 g/몰이고 말단-캡핑 수준이 약 50%이고 고유 점도(IV)가 약 0.218dl/g이다.

<94> 실시예 11에서, 메틸 살리실 페닐 카보네이트(MSPC)는 가열된 정지 혼합기를 사용하여 예비중합 탱크의 배출구 스트림(수평방향으로 진탕되는 중합 탱크의 입구 스트림)의 용융된 중합체에 용융 중합체 스트림에 대해 1.95 질량%인 양으로 첨가하였다. 실시예 12에서, 말단-캡핑제는 n-프로필 살리실 페닐 카보네이트이며, 이는 용융 중합체 스트림에 대해 약 2.15질량%의 양으로 공급되었다.

<95> 비교예 6:

<96> 말단-캡핑제를 사용하지 않는다는 점을 제외하고는 실시예 11을 반복하였다.

표 1a

신시에	출발 물질	사용된 불록킹제	양 몰/OH	반응 시간(분)	Mw g/mol	Mn g/mol	최종 IV dV (dl/g)	유리 OH ppm	불단-캠을 %
화합물 1	A	-	-	60	3.03 E+04	1.29 E+05	0.625 0.440	370	86.0
1	A	메틸 살리실 P-큐밀 페닐 카보네이트 (MSPCPC)	0.085	60	3.03 E+04	1.29 E+04	0.625 0.440	224	91.5
2	A	메틸 살리실 P-큐밀 페닐 카보네이트 (MSPCPC)	0.169	60	2.57 E+04	1.11 E+04	0.539 0.354	216	92.9
3	A	메틸 살리실 P-큐밀 페닐 카보네이트 (MSPCPC)	0.254	60	2.40 E+04	1.06 E+04	0.512 0.327	118	96.3
화합물 2	A	-	-	20	1.79 E+04	8.17 E+03	0.341 0.206	1003	75.9
4	A	메틸 살리실 페닐 카보네이트 (BSPC)	0.236	20	1.71 E+04	8.17 E+03	0.369 0.184	619	85.9
5	A	페닐 살리실 페닐 카보네이트 (PSPC)	0.236	20	1.55 E+04	7.00 E+03	0.332 0.147	724	85.1
6	A	메틸 살리실 페닐 카보네이트 (MSPC)	0.236	20	1.76 E+04	8.02 E+03	0.383 0.198	562	86.7
7	A	n-프로필 살리실 페닐 카보네이트 (PSPC)	0.236	20	1.68 E+04	7.71 E+03	0.367 0.183	682	84.5
8	B	n-프로필 살리실 페닐 카보네이트 (PSPC)	0.61	60	2.80 E+04	1.19 E+04	0.579 0.221	178	93.7
화합물 3	B	-	-	60	3.14 E+04	1.53 E+04	0.745 0.387	321	85.6
9	C	메틸 살리실 페닐 카보네이트 (MSPC)	3.06	10	1.37 E+04	6.46 E+03	0.305 -0.181	340	93.5
10	C	메틸 살리실 페닐 카보네이트 (MSPC)	6.14	10	8.14 E+03	3.89 E+03	0.177 -0.310	913	89.5
화합물 4	C	메틸 살리실 페닐 카보네이트 (MSPC)	1.1	10	1.84 E+04	8.34 E+03	0.398 -0.088	668	83.6
화합물 5	C	-	-	10	2.33 E+04	1.02 E+04	0.494 0.072	1094	67.0
11	D	메틸 살리실 페닐	-	-	1.81 E+04	8.21 E+03	0.393	885	80

표 1b

12	D	카보네이트 (MSPC) n-프로필 살리실 카보네이트 (PSPC) 페닐	-	-	1.75 E+04	7.95 E+03	0.175	817	81
위험물 6	D	-	-	-	1.92 E+04	8.72 E+03	0.419 0.201	1499	61.5