

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. (11) 공개번호 10-2006-0052401
C08G 64/04 (2006.01) (43) 공개일자 2006년05월19일

(21) 출원번호 10-2005-0104101
(22) 출원일자 2005년11월02일

(30) 우선권주장 102004053047.5 2004년11월03일 독일(DE)

(71) 출원인 바이엘 머티리얼사이언스 아게
독일 테-51368 레버쿠젠

(72) 발명자 호이어, 헬무트-베르너
독일 47829 크레펠트 카스타니엔스트라쎄 7
베르만, 볼프
독일 47800 크레펠트 샤이블러스트라쎄 101
블라쉬케, 올리히
독일 47803 크레펠트 안 홀타우젠스 쿨 13
에르켈렌츠, 미카엘
독일 47239 뒤스부르크 링스트라쎄 23

(74) 대리인 장수길
김영

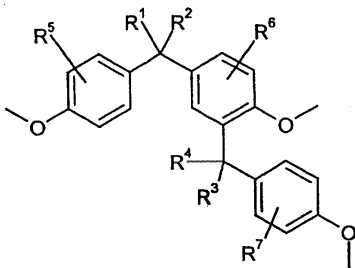
심사청구 : 없음

(54) 분지형 폴리카르보네이트

요약

본 발명은 분지형 폴리카르보네이트 및 그의 제조 방법을 개시한다. 상기 폴리카르보네이트는 하기 화학식 1a에 따른 구조 단위를 함유한다.

<화학식 1a>



식 중,

R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 상호 독립적으로 C_1 - C_{10} 알킬을 나타내고,

R^5 , R^6 및 R^7 은 상호 독립적으로 수소 또는 C_1 - C_{10} 알킬을 나타내거나, 또는

R^1 과 R^2 , 및 R^3 과 R^4 는 이들이 부착된 탄소 원자와 함께 C_5 - C_{10} 시클로알킬기를 형성하며, 상기 시클로알킬기는 치환될 수 있다.

색인어

분지형 폴리카르보네이트, 디페놀, 분지화제, 쇠 종결제, 촉매

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 방향족 폴리카르보네이트, 보다 구체적으로는 분지형 폴리카르보네이트에 관한 것이다.

방향족 폴리카르보네이트는 산업용 열가소성 수지군에 속한다. 이것은 산업 용도에서 중요한 특성인 투명성, 내열성 및 인성의 조합을 특징으로 한다.

고분자량의 선형 폴리카르보네이트는 2상 혼합물 중에서 상계면 방법으로 비스페놀의 알칼리 금속 염을 포스겐과 반응시킴으로써 얻어진다. 분자량은 모노페놀, 예를 들어 페놀 또는 tert-부틸페놀의 양에 따라 제어될 수 있다. 이러한 반응은 실질적으로 선형 중합체만을 생성한다. 이는 말단기 분석에 의해 입증될 수 있다.

상계면 방법에 의한 선형 폴리카르보네이트의 제조에 관해서는 예를 들어 문헌 [H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, vol. 9, Interscience Publishers, New York 1964 p. 33 et seq.] 및 [Polymer Reviews, vol. 10, "Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods", Paul W. Morgan, Interscience Publishers, New York 1965, chapter VIII, p. 325]가 참조된다.

US B 제4 185 009호, DE A 제25 00 092호 및 JP B 제79039040호에는 특정 비스페놀과 쇠 종결제 및 분지화제로서의 이사틴 비스페놀의 혼합물로 출발하여 상계면 반응으로 포스겐과의 반응 후에 고분자량의 분지형 폴리카르보네이트가 얻어질 수 있는 방법이 기재되어 있다. DE A 제42 40 313호에는 분지화제로서 이사틴 비스크레졸을 사용하여 유동성이 향상된 비스페놀 A 및 비스페놀 TMC 기재 코폴리카르보네이트가 기재되어 있다.

DE A 제19 913 533호에는 고도로 가교된 폴리카르보네이트, 및 올리고머 또는 중합체 분지화제를 사용하는 것을 포함하는 그의 제조 방법이 기재되어 있다. DE A 제19 943 642호에는 유사가소성으로 인해 물병 재료용으로 적합한 분지형 폴리카르보네이트가 언급되어 있다.

이에 따라, US B 제5 367 044호에는 분지화제로서 1,1,1-트리스-(4-히드록시페닐)에탄 (THPE)이 0.28 내지 0.36 몰%의 양으로 사용된 분지형 폴리카르보네이트로부터 제조된 병이 기재되어 있다.

분지형 폴리카르보네이트는 선형 폴리카르보네이트에 비해 유동성이 우수하므로, 비교적 높은 전단율에서 중합체 용융물의 양호한 유동성이 요망되는 용도 (예를 들어, 복합 구조물의 사출 성형시)에 특히 유용하다. 분지형 폴리카르보네이트는 유사가소성을 특징으로 하므로, 더이상 뉴턴 유체로 여겨질 수가 없다.

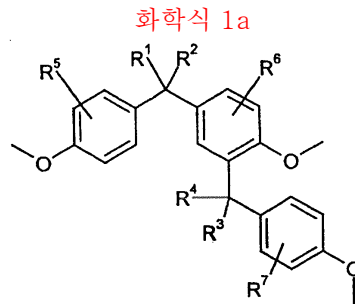
종래 기술에서는 분지화제로서 고순도의 3관능성 제품이 사용된다. 바로 제조될 수 있으며 오직 비스페놀만을 제2 성분으로서 함유하므로 번거로운 분리가 요구되지 않는 3관능성 화합물을 사용하는 것이 유리할 것이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 상기 단점들이 방지되는 장쇄 분지형 폴리카르보네이트 및 그의 제조 방법을 제공하는 것이다.

발명의 요약

본 발명은 분지형 폴리카르보네이트 및 그의 제조 방법을 개시한다. 상기 폴리카르보네이트는 하기 화학식 1a에 따른 구조 단위를 함유한다.



식 중,

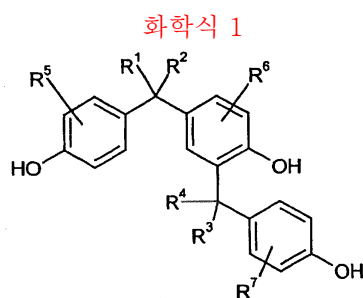
R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 상호 독립적으로 C_1 - C_{10} 알킬을 나타내고,

R^5 , R^6 및 R^7 은 상호 독립적으로 수소 또는 C_1 - C_{10} 알킬을 나타내거나, 또는

R^1 과 R^2 , 및 R^3 과 R^4 는 이들이 부착된 탄소 원자와 함께 C_5 - C_{10} 시클로알킬기를 형성하며, 상기 시클로알킬기는 치환될 수 있다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적은 놀랍게도 하기 화학식 1의 분지화제 1종 이상을 사용함으로써 달성되었다.



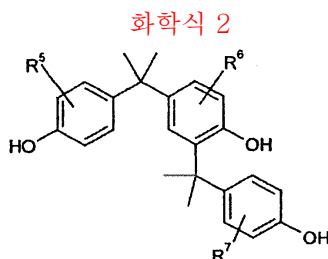
식 중,

R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 상호 독립적으로 C_1 - C_{10} 알킬, 바람직하게는 C_1 - C_8 알킬, 특히 바람직하게는 C_1 - C_6 알킬, 매우 특히 바람직하게는 메틸을 나타내고,

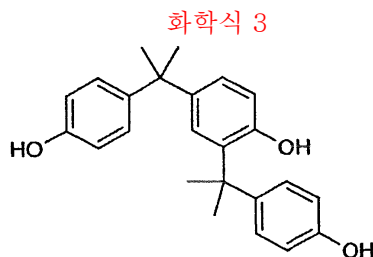
R^5 , R^6 및 R^7 은 상호 독립적으로 수소 또는 C_1 - C_{10} 알킬, 바람직하게는 C_1 - C_8 알킬, 특히 바람직하게는 수소 또는 C_1 - C_6 알킬, 매우 특히 바람직하게는 수소를 나타내거나, 또는

R^1 과 R^2 , 및 R^3 과 R^4 는 독립적으로 이들이 부착된 탄소 원자와 함께 C_5-C_{10} 시클로알킬, 바람직하게는 C_5-C_8 시클로알킬, 특히 시클로펜틸 또는 시클로헥실을 형성하며, 상기 시클로알킬 고리는 바람직하게는 C_1-C_4 알킬, 특히 메틸로 치환될 수 있다.

상기 언급된 알킬 치환체는 선형 또는 분지형일 수 있다. 특히 바람직한 화합물로는 비스페놀 A 유도체로부터 유도되며 R^5 , R^6 및 R^7 이 상기 기재된 의미를 갖는 하기 화학식 2의 것들이 있다.



매우 특히 바람직한 한 분지화제는 하기 화학식 3의 것이다.



화학식 1, 2 및 3의 화합물들은 공지되어 있거나, 공지된 방법으로 제조될 수 있다.

화학식 3의 화합물은 예를 들어 문헌 [E. Nowakowska, K. Zdzislaw, Polish Journal of Applied Chemistry, 40(3), 247 (1997), in J. Paryzkova, D. Snobl, P. Matousek, Vyzk. Ustav Org. Synt., Chemicky Prumysl 29(1), 30, (1979)], 및 뉴욕에 소재한 유니온 카바이드 코퍼레이션 (Union Carbide Corp.)의 US 제3,281,478호 (1966. 10. 25)에 기재되어 있다.

본 발명에 따른 분지화제는 비스페놀 A 유도체 또는 비스페놀 유도체 및 나트륨 비스페놀레이트로부터 제조될 수 있는데, 가장 간단한 경우에는 예를 들어 120 내지 230 °C, 바람직하게는 130 내지 220 °C, 특히 바람직하게는 150 내지 210 °C, 매우 특히 바람직하게는 160 내지 200 °C의 온도에서 용융물로 비스페놀 A (BPA)와 나트륨 비스페놀레이트 A (Na_2BPA)를 사용하고, 형성된 페놀을 제거함으로써 제조될 수 있다 (실시예 및 예를 들어 US-A 제3 281 478호 참조).

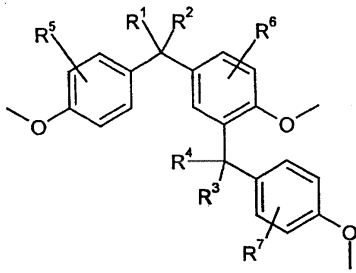
놀랍게도, 분지화제의 제조 동안 생성된 조 생성물 중에서 유일하게 감지될 만한 불순물은 오직 비스페놀로만 이루어지기 때문에, 조 생성물이 추가로 충분히 정제되지 않고서 사용될 수 있다는 것을 발견하였다. 이러한 비스페놀의 함량은 분지형 폴리카르보네이트 합성에 대한 계산에 포함될 수 있다. 이 함량은 배치마다 다르며, 예를 들어 사용 전에 기체 크로마토그래피에 의해 간단히 측정될 수 있다.

따라서, 실질적인 한 장점은 또한 분지화제가 예를 들어 BPA 제조에서 BPA 스트림의 증류, 재결정화 또는 용융물 결정화에 의해 제조된 공업용 형태로, 즉 바로 폴리카르보네이트의 합성에 사용될 수 있다는 점이다.

또한, 분지형 폴리카르보네이트는 특정 용도에 필요한 열 안정성을 나타낸다.

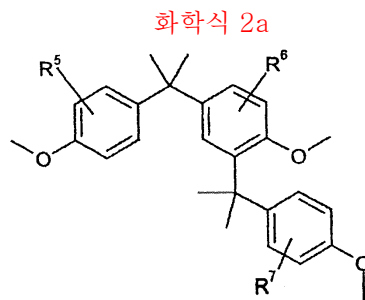
본 발명은 화학식 1의 화합물의 OH기를 통해 유도된 하기 화학식 1a의 분지화 구조를 함유하는 폴리카르보네이트를 제공한다.

<화학식 1a>



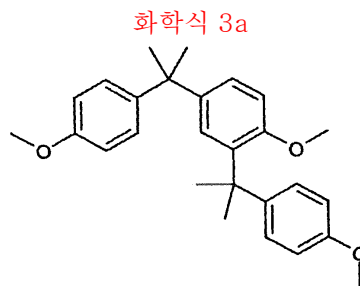
식 중, R¹ 내지 R⁷은 상기 기재된 의미를 갖는다.

바람직한 폴리카르보네이트로는 하기 화학식 2a의 분지화 구조를 함유하는 것들이 있다.



식 중, R⁵, R⁶ 및 R⁷은 상기 기재된 의미를 갖는다.

특히 바람직한 폴리카르보네이트로는 하기 화학식 3a의 분지화 구조를 함유하는 것들이 있다.



본 발명에 따른 폴리카르보네이트는 본 발명에 따른 화학식 1 또는 바람직하게는 화학식 2 및(또는) 3의 분지화제들 중 1종 이상을 사용하고, 예를 들어 디페놀을 카본산 할라이드, 바람직하게는 포스겐 및(또는) 방향족 디카르복실산 디할라이드, 바람직하게는 벤젠디카르복실산 디할라이드 및(또는) 디페닐 카르보네이트와 반응시킴으로써 제조될 수 있다.

본 발명에 따른 폴리카르보네이트는 하기 화학식 4의 디페놀 잔기 1종 이상을 함유한다.

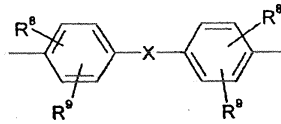


식 중,

각 D는 다른 것에 대해 독립적으로 6 내지 40개, 바람직하게는 6 내지 35개, 특히 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 방향족기 (상기 기는 임의로 헤테로 원자를 함유함)를 나타내고, C₁-C₁₂-알킬, 바람직하게는 C₁-C₁₀-알킬, 특히 바람직하게는 C₁-C₈-알킬, 및(또는) 할로젠, 바람직하게는 불소 또는 염소로 임의로 치환되고, 추가로 지방족 또는 지환족 기를 임의로 함유한다.

화학식 4에서, D로는 하기 화학식 5에 따른 것이 바람직하다.

화학식 5



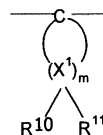
식 중,

R^8 및 R^9 는 상호 독립적으로 H, C_1-C_{18} 알킬, C_1-C_{18} 알콕시, 할로젠, 예를 들어 Cl 또는 Br, 또는 각 경우에 임의로 치환된 아릴 또는 아랄킬, 바람직하게는 H 또는 C_1-C_{12} 알킬, 특히 바람직하게는 H 또는 C_1-C_8 알킬, 매우 특히 바람직하게는 H 또는 메틸을 나타내고,

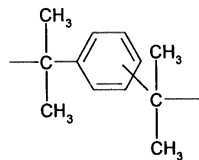
X는 단일 결합, $-SO_2-$, $-CO-$, $-O-$, $-S-$, C_1-C_6 알킬, 바람직하게는 메틸 또는 에틸로 치환될 수 있는 C_1-C_6 알킬렌, C_2-C_5 알킬리덴 또는 C_5-C_6 시클로알킬리덴을 나타내거나, 또는 헤테로원자를 함유하는 추가의 방향족 고리와 임의로 융합될 수 있는 C_6-C_{12} 아릴렌을 나타낸다.

X가 단일 결합, C_1-C_5 알킬렌, C_2-C_5 알킬리덴, C_5-C_6 시클로알킬리덴, $-O-$, $-SO-$, $-CO-$, $-S-$, $-SO_2-$ 를 나타내거나, 하기 화학식 5a 또는 5b에 따르는 것이 바람직하다.

화학식 5a



화학식 5b



식 중,

R^{10} 및 R^{11} 은 각 X^1 에 대해 독립적으로 선택적이며, 상호 독립적으로 수소, C_1-C_6 알킬, 바람직하게는 수소, 메틸 또는 에틸을 나타내고,

X^1 은 탄소를 나타내고,

m은 4 내지 7, 바람직하게는 4 또는 5의 정수를 나타내나, 단 1개 이상의 원자에서 X^1 , R^{10} 및 R^{11} 이 동시에 알킬이다.

언급된 디히드록시 화합물의 예로는 히드로퀴논, 레조르시놀, 디히드록시비페닐, 비스(히드록시페닐)알칸, 비스(히드록시페닐)시클로알칸, 비스(히드록시페닐)설파이드, 비스(히드록시페닐)에테르, 비스(히드록시페닐)케톤, 비스(히드록시페닐)술폰, 비스(히드록시페닐)술폰사이드, α, α' -비스(히드록시페닐)디이소프로필벤젠, 및 이들의 고리-알킬화 및 고리-할로젠화 화합물, 및 또한 α, ω -비스(히드록시페닐)폴리실록산이 포함된다.

바람직한 디페놀로는 4,4'-디히드록시비페닐 (DOD), 4,4'-디히드록시비페닐 에테르 (DOD 에테르), 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 (비스페놀 A), 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산 (비스페놀 TMC), 1,1-비스-(4-히드록시페닐)시클로헥산, 2,4-비스(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 1,4-비스[2-(4-히드록시페닐)-2-프로필]벤젠, 1,3-비스[2-(4-히드록시페닐)-2-프로필]벤젠 (비스페놀 M), 2,2-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-클로로-4-히드록시페닐)프로판, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)메탄, 2,2-비

스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)술폰, 2,4-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판 및 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판이 있다.

특히 바람직한 디페놀로는 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 (비스페놀 A), 4,4'-디히드록시비페닐 (DOD), 4,4'-디히드록시비페닐 에테르 (DOD 에테르), 1,3-비스[2-(4-히드록시페닐)-2-프로필]벤젠 (비스페놀 M), 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산 및 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산 (비스페놀 TMC)이 있다.

매우 특히 바람직한 디페놀로는 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 (비스페놀 A), 4,4'-디히드록시비페닐 (DOD), 4,4'-디히드록시비페닐 에테르 (DOD 에테르), 1,3-비스[2-(4-히드록시페닐)-2-프로필]벤젠 (비스페놀 M) 및 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산 (비스페놀 TMC)이 있다.

상기 디페놀은 단독으로 및 다른 것과의 혼합물로서 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 목적상 폴리카르보네이트는 호모 폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트 모두를 의미하는 것으로 여겨져야 한다. 코폴리카르보네이트는 일반적으로 화학식 4 및(또는) 5 중에서 선택되는 1종 이상의 추가 디페놀을 (사용된 디페놀의 총 몰수를 기준으로) 50 몰% 이하, 바람직하게는 45 몰% 이하, 특히 바람직하게는 40 몰% 이하, 특히 30 몰% 이하로 함유한다. 상기 디페놀은 문헌으로부터 공지되어 있거나, 문헌에 공지된 방법을 이용하여 제조될 수 있다 (예를 들어 문헌 [H.J. Buysch et al., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, New York 1991, 5th ed., vol. 19, p. 348] 참조).

화학식 1 내지 3의 분지화제는 사용된 디페놀의 몰수를 기준으로 바람직하게는 0.05 내지 10 몰%, 특히 바람직하게는 0.1 내지 5 몰%, 매우 특히 바람직하게는 0.2 내지 1 몰%의 양으로 사용된다.

본 발명에 따른 폴리카르보네이트는 일반적으로 디페놀 구축 블록으로서의 비스페놀 A를 갖는 폴리카르보네이트에 대해 보정된 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)로 측정된 13,000 내지 100,000 g/몰, 바람직하게는 15,000 내지 80,000 g/몰, 특히 바람직하게는 15,000 내지 60,000 g/몰의 분자량 (중량 평균)을 갖는다.

또한, 본 발명은 디페놀 및 화학식 1, 2 또는 3의 분지화제를 알칼리 수용액에 용해시키고, 임의로 용매 중에 용해된 카르보네이트의 공급원, 예를 들어 포스젠과, 알칼리 수용액, 유기 용매 및 촉매 (바람직하게는, 아민 화합물)로부터 제조된 2상 혼합물 중에서 반응시키는 것을 특징으로 하는 분지형 폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 반응은 다단계로도 수행될 수 있다.

알칼리 수용액 중 분지화제를 포함하는 디페놀의 농도는 2 내지 25 중량%, 바람직하게는 2 내지 20 중량%, 특히 바람직하게는 2 내지 18 중량%, 매우 특히 바람직하게는 3 내지 15 중량%이다. 상기 알칼리 수용액은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 수산화물이 용해된 물로 구성된다. 수산화나트륨 및 수산화칼륨이 바람직하다.

포스젠이 카르보네이트 공급원으로 사용되는 경우, 알칼리 수용액 대 유기 용매의 부피비는 5:95 내지 95:5, 바람직하게는 20:80 내지 80:20, 특히 바람직하게는 30:70 내지 70:30, 매우 특히 바람직하게는 40:60 내지 60:40이다. 비스페놀 대 포스젠의 몰비는 1:10 미만, 바람직하게는 1:6 미만, 특히 바람직하게는 1:4 미만, 매우 특히 바람직하게는 1:3 미만이다. 본 발명에 따른 분지형 폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트의 농도는 1.0 내지 25 중량%, 바람직하게는 2 내지 20 중량%, 특히 바람직하게는 2 내지 18 중량%, 매우 특히 바람직하게는 3 내지 15 중량%이다.

아민 화합물의 농도는 도입된 비스페놀의 양을 기준으로 0.1 내지 10 몰%, 바람직하게는 0.2 내지 8 몰%, 특히 바람직하게는 0.3 내지 6 몰%, 매우 특히 바람직하게는 0.4 내지 5 몰%이다.

카르보네이트 공급원은 포스젠, 디포스젠 또는 트리포스젠, 바람직하게는 포스젠이다. 포스젠이 사용되는 경우에는 임의로 용매가 생략될 수 있어 포스젠이 반응 혼합물에 바로 도입될 수 있다.

3급 아민, 예를 들어 트리에틸아민 또는 N-알킬피페리딘이 촉매로 사용될 수 있다. 트리알킬아민 및 4-(디메틸아미노)피리딘이 적합한 촉매이다. 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리아이소프로필아민, 트리부틸아민, 트리아이소부틸아민, N-메틸피페리딘, N-에틸피페리딘 및 N-프로필피페리딘이 특히 적합하다.

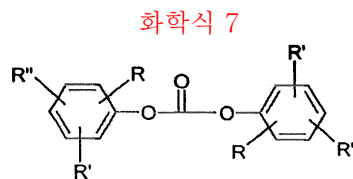
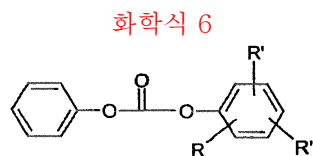
고려될 수 있는 유기 용매로는 할로젠화 탄화수소, 예를 들어 메틸렌 클로라이드 및(또는) 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 트리클로로벤젠 또는 이들의 혼합물, 또는 방향족 탄화수소, 예를 들어 톨루엔 또는 크실렌이 있다.

반응 온도는 5 내지 100 °C, 바람직하게는 0 내지 80 °C, 특히 바람직하게는 10 내지 70 °C, 매우 특히 바람직하게는 10 내지 60 °C 일 수 있다.

별법으로, 본 발명에 따른 폴리카르보네이트는 용융 트랜스에스테르화 공정으로도 제조될 수 있다. 용융 에스테르 교환반응 방법은 예를 들어 문헌 [Encyclopedia of Polymer Science, vol. 10 (1969), Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964)] 및 DE-C 제10 31 512호에 기재되어 있다.

용융 트랜스에스테르화 공정에서는 적합한 촉매 및 임의로 추가의 첨가제의 보조 하에 상기 상계면 방법에서 기재된 방향족 디페놀과 분지화제를 카본산 디에스테르와 용융 트랜스에스테르화 반응시킨다.

본 발명의 목적을 위해, 카본산 디에스테르로는 하기 화학식 6 및 7의 것들이 바람직하다.



식 중, R, R' 및 R"는 상호 독립적으로 H, C₁-C₃₄ 알킬, C₅-C₃₄ 시클로알킬, C₇-C₃₄ 알크아릴 또는 C₆-C₃₄ 아릴이다.

다음은 그 예로써 언급될 수 있다: 디페닐 카르보네이트, 부틸페닐-페닐 카르보네이트, 디-부틸페닐 카르보네이트, 이소부틸페닐-페닐 카르보네이트, 디-이소부틸페닐 카르보네이트, tert-부틸페닐-페닐 카르보네이트, 디-tert-부틸페닐 카르보네이트, n-펜틸페닐-페닐 카르보네이트, 디-(n-펜틸페닐) 카르보네이트, n-헥실페닐-페닐 카르보네이트, 디-(n-헥실페닐) 카르보네이트, 시클로헥실페닐-페닐 카르보네이트, 디-시클로헥실페닐 카르보네이트, 페닐페놀-페닐 카르보네이트, 디-페닐페놀 카르보네이트, 이소옥틸페닐-페닐 카르보네이트, 디-이소옥틸페닐 카르보네이트, n-노닐페놀-페닐 카르보네이트, 디-(n-노닐페놀) 카르보네이트, 쿠밀페닐-페닐 카르보네이트, 디-쿠밀페닐 카르보네이트, 나프틸페닐-페닐 카르보네이트, 디-나프틸페닐 카르보네이트, 디-tert-부틸페닐-페닐 카르보네이트, 디-(디-tert-부틸페닐) 카르보네이트, 디쿠밀페닐-페닐 카르보네이트, 디-(디쿠밀페닐) 카르보네이트, 페녹시페닐-페닐 카르보네이트, 디-(4-페녹시페닐) 카르보네이트, 3-펜타데실페닐-페닐 카르보네이트, 디-(3-펜타데실페닐) 카르보네이트, 트리틸페닐-페닐 카르보네이트, 디-트리틸페닐 카르보네이트.

바람직한 화합물로는 디페닐 카르보네이트, tert-부틸페닐-페닐 카르보네이트, 디-tert-부틸페닐 카르보네이트, 페닐페놀-페닐 카르보네이트, 디-페닐페놀 카르보네이트, 쿠밀페닐-페닐 카르보네이트, 디-쿠밀페닐 카르보네이트가 있다. 디페닐 카르보네이트가 특히 바람직하다.

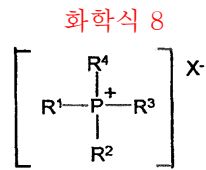
상기 언급된 카본산 디에스테르들의 혼합물도 사용될 수 있다.

카본산 디에스테르의 분율은 디페놀을 기준으로 100 내지 130 몰%, 바람직하게는 103 내지 120 몰%, 특히 바람직하게는 103 내지 109 몰%이다.

용융 트랜스에스테르화 공정에서, 본 발명의 목적을 위해 사용되는 촉매는 언급된 문헌에 기재된 바와 같이 염기성 촉매, 예를 들어 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 히드록시드 및 옥시드 뿐만 아니라 암모늄 염 또는 포스포늄 염 (이하에서 오늄 염으로 나타냄)이다.

바람직하게는 오늄 염, 특히 바람직하게는 포스포늄 염이 사용된다.

본 발명의 목적을 위한 포스포늄 염으로는 하기 화학식 8의 것들이 있다.



식 중,

R^1 내지 R^4 는 독립적으로 C_1 - C_{10} 알킬, C_6 - C_{10} 아릴, C_7 - C_{10} 아랄킬 또는 C_5 - C_6 시클로알킬, 바람직하게는 메틸 또는 C_6 - C_{14} 아릴, 특히 바람직하게는 메틸 또는 페닐을 나타내고,

X^- 는 음이온, 예를 들어 히드록시드, 술페이트, 히드로젠술페이트, 히드로젠카르보네이트, 카르보네이트, 할라이드, 바람직하게는 클로라이드, 또는 화학식 OR의 알콕시드 (여기서, R은 C_6 - C_{14} 아릴 또는 C_7 - C_{12} 아랄킬, 바람직하게는 페닐일 수 있음)를 나타낸다. 바람직한 촉매로는 테트라페닐포스포늄 클로라이드, 테트라페닐포스포늄 히드록시드, 테트라페닐포스포늄 페놀레이트가 있으며, 테트라페닐포스포늄 페놀레이트가 특히 바람직하다.

촉매는 디페놀 1 몰을 기준으로 바람직하게는 10^{-8} 내지 10^{-3} 몰, 특히 바람직하게는 10^{-7} 내지 10^{-4} 몰의 양으로 사용된다.

또한, 중합 속도를 높이기 위해 추가의 촉매가 단독으로 또는 임의로 오늄 염에 더하여 사용될 수 있다. 이러한 촉매로는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 염, 예를 들어 리튬, 나트륨 및 칼륨의 히드록시드, 알콕시드 및 아릴옥시드, 바람직하게는 나트륨의 히드록시드, 알콕시드 및 아릴옥시드 염이 포함된다. 나트륨 히드록시드 및 나트륨 페놀레이트가 가장 바람직하다. 상기 공촉매의 양은 나트륨으로서 각각 계산하는 경우 1 내지 200 ppb, 바람직하게는 5 내지 150 ppb, 가장 바람직하게는 10 내지 125 ppb 범위 내에 있을 수 있다.

방향족 디페놀과 카본산 디에스테르의 용융 트랜스에스테르화 반응은 2단계로 수행되는 것이 바람직하다. 제1 단계에서는 방향족 디페놀 및 카본산 디에스테르를 80 내지 250 °C, 바람직하게는 100 내지 230 °C, 특히 바람직하게는 120 내지 190 °C의 온도에서 표준 압력 하에 0 내지 5 시간, 바람직하게는 0.25 내지 3 시간 동안 용융시킨다. 촉매 첨가 후, 진공 (2 mm Hg까지)을 적용하고 온도를 (260 °C 이하) 높여 증류시킴으로써 모노페놀을 제거하여 방향족 디페놀 및 카본산 디에스테르로부터 올리고카르보네이트를 제조한다. 공정으로부터의 증기의 대부분은 이 단계에서 생성된다. 생성된 올리고카르보네이트의 중량 평균 분자량 Mw (디클로로메탄 또는 동일한 중량의 페놀/o-디클로로벤젠 혼합물 중에서의 상대 용액 점도를 측정함으로써 결정되고, 광 산란법으로 보정됨)는 2,000 내지 18,000 g/몰, 바람직하게는 4,000 내지 15,000 g/몰의 범위이다.

제2 단계에서, 온도를 250 내지 320 °C, 바람직하게는 270 내지 295 °C로 더 높이고, 2 mm Hg 미만으로 감압하여 축중합시킴으로써 폴리카르보네이트가 생성된다. 공정으로부터의 나머지 증기가 이 단계에서 제거된다.

또한, 촉매는 다른 것과 조합 (2종 이상)하여 사용될 수 있다.

알칼리 금속/알칼리 토금속 촉매가 사용되는 경우, 알칼리 금속/알칼리 토금속 촉매는 후반부 (예를 들어, 제2 단계에서 축중합에 의한 올리고카르보네이트 합성 이후)에 첨가하는 것이 유리할 수 있다.

본 발명에 따른 방법의 목적을 위해, 폴리카르보네이트를 얻기 위한 방향족 디페놀과 카본산 디에스테르의 반응은 예를 들어 교반-탱크형 반응기, 막 증발기, 경막 증발기, 교반-탱크형 반응기 캐스케이드, 압출기, 혼련기, 단일 디스크 반응기 및 고점도 디스크 반응기에서 불연속적으로 또는 바람직하게는 연속적으로 수행될 수 있다.

그러나, 본 명세서 또는 선포되는 범위로 언급된 정의, 파라미터, 화합물 및 설명은 또한 필요에 따라 예를 들어 특정 범위와 선포되는 범위 사이에서 다른 것과 조합될 수 있다.

본 발명에 따른 분지형 폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트는 공지된 방식으로 후처리되고, 예를 들어 압출, 사출 성형 또는 압출 블로우 몰딩에 의해 임의의 원하는 성형물로 가공될 수 있다.

또한, 본 발명에 따른 분지형 폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트에 다른 방향족 폴리카르보네이트 및(또는) 다른 방향족 폴리에스테르 카르보네이트 및(또는) 다른 방향족 폴리에스테르가 공지된 방식으로, 예를 들어 배합에 의해 첨가될 수 있다.

열가소성 수지에서 통상적인 첨가제, 예를 들어 충전제, UV-안정화제, 열 안정화제, 대전방지제 및 안료가 또한 본 발명에 따른 분지형 폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트에 통상적인 양으로 첨가될 수 있고, 외부 이형제, 유동제 및(또는) 난연제 (예를 들어, 알킬 및 아릴 포스파이트, 포스페이트, 포스판, 저분자량의 카르복실산 에스테르, 할로젠 화합물, 염, 초크, 실리카 분말, 유리 및 탄소 섬유, 안료 및 이들의 조합물)를 첨가함으로써 탈형 거동, 유동 거동 및(또는) 난연성이 임의로 개선될 수 있다. 이러한 화합물은 예를 들어 WO 제99/55772호의 15 내지 25면, 및 문헌 ["Plastics Additives Handbook", ed. Hans Zweifel, 5th edition 2000, Hanser Publishers, Munich]의 상응하는 챕터에 기재되어 있다.

임의로 다른 열가소성 수지 및(또는) 통상의 첨가제와 블렌딩된 본 발명에 따른 분지형 폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트는 임의의 원하는 성형물/압출물로 가공된 후에 이미 공지된 폴리카르보네이트, 폴리에스테르 카르보네이트 및 폴리에스테르가 사용되는 임의의 용도로 사용될 수 있다. 특성의 범위로 인해, 이들은 비교적 큰 성형물, 예를 들어 자동차 유리 및 시트 제품의 사출 형성용 재료로 특히 적합하다. 그런데, 이들은 광학 데이터 저장 매체, 예를 들어 CD, CD-R, DVD 또는 DVD-R용 기재 물질로도 적합하고, 예를 들어 전기 분야용 필름, 차량 제조용 성형물, 및 안전 용도의 커버용 시트로도 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 폴리카르보네이트는 알려진 바와 같이 건물, 차량 및 항공기와 같은 여러 분야에 필요한 안전 패널의 제조용으로, 및 헬멧의 가리개; 필름, 특히 스키 필름; 중공 성형물 (예를 들어 US 특허 제2 964 794호 참조), 예를 들어 1 내지 5 겔런 물병; 광-투과성 시트, 특히 셀룰러 시트 (예를 들어 정류장 및 온실과 같은 루핑 구축용 및 조명 시스템용); 광학 데이터 저장 매체; 신호등 하우징 또는 교통 표지; 발포체 (예를 들어 DE-B 제1 031 507호 참조); 실 및 필라멘트 (예를 들어 DE-B 제1 137 167호 및 DE-A 제1 785 137호 참조)로 사용될 수 있다.

또한, 폴리카르보네이트는 조명 용도를 위한 유리 섬유 성분 함유 반투명 플라스틱 (예를 들어 DE-A 제1 554 020호 참조) 또는 광-투과성 및 광-산란성 성형물의 제조를 위한 바륨 술페이트, 티타늄 디옥사이드 및(또는) 지르코늄 옥사이드 또는 유기 중합체 아크릴레이트 고무 성분 함유 반투명 플라스틱 (EP-A 제634 445호, EP-A 제269324호)으로, 또는 정밀 사출 성형물, 예를 들어 렌즈 마운팅의 제조를 위한 유기 광전도체용 기재 물질로 사용될 수 있다. 후자의 경우, 사용되는 폴리카르보네이트는 유리 섬유 성분 및 임의로 추가의 MoS₂ 약 1 내지 10 중량% (총 중량을 기준으로 함)를 함유한 것들이다. 본 발명에 따른 폴리카르보네이트는 또한 광학 기기 부품, 특히 스틸 카메라 및 비디오 카메라용 렌즈 (예를 들어 DE-A 제2 701 173호 참조); 광 투과성 기재, 특히 광학 섬유 케이블 (예를 들어 EP-A 제0 089 801호 참조); 전기 전도체에 대한 전기 절연재, 및 플러그 소켓 및 커넥터용 전기 절연재; 항수, 에프터웨이브 및 땀에 대한 내성이 강화된 이동 전화 케이스; 네트워크 인터페이스 장치; 램프, 예를 들어 전조등/조사등, 확산기 디스크 또는 내부 렌즈 및 확산기; 의료 장비, 예를 들어 산소 공급기, 투석기; 식품용 장비, 예를 들어 병, 도자기, 초콜렛 주형; 연료 및 윤활제와 접촉할 수 있는 자동차 부품, 예를 들어 범퍼 (임의로 ABS 또는 적합한 고무와의 적합한 블렌드 형태임); 스포츠 용품, 예를 들어 슬라롬 폴, 스키 부츠 패스너; 가정 용품, 예를 들어 부엌 싱크대 및 편지함; 하우징, 예를 들어 배전용 캐비닛; 전기 칫솔용 하우징 및 헤어 드라이기 하우징; 세제액에 대한 내성이 강화된 세탁기의 투명창; 안전 유리; 광학 시력-교정 안경; 요리 증기, 특히 오일 증기에 대한 내성이 강화된 요리 기구용 램프 커버; 제약 제제 패키징용 필름; 칩 박스 및 칩 캐리어 제조용으로, 또는 다른 용도, 예를 들어 스톱-사육 (stall-feeding)용 도어 또는 동물 우리 제조용으로 사용될 수 있다.

본 발명에 따른 중합체로부터 얻어질 수 있는 성형물 및 압출물은 또한 본 출원에 의해 제공된다.

하기 실시예는 본 발명을 예시하고자 하나, 그의 범주를 제한하려는 것은 아니다.

실시예

20 °C에서 메틸렌 클로라이드 100 ml 중에서 중합체 0.5 g의 상대 용액 점도를 측정하였다.

용융물 부피 속도 (MVR)를 ISO 1133에 따라 측정하였다.

고유 용융물 부피 속도 (IMVR)를 ISO 1133에 따라 측정하였다 (측정 전에 샘플을 측정 온도 (하기 실시예에서는 300 ℃)에서 20 분간 컨디셔닝하였음).

VICAT 온도를 ISO 306에 따라 측정하였다.

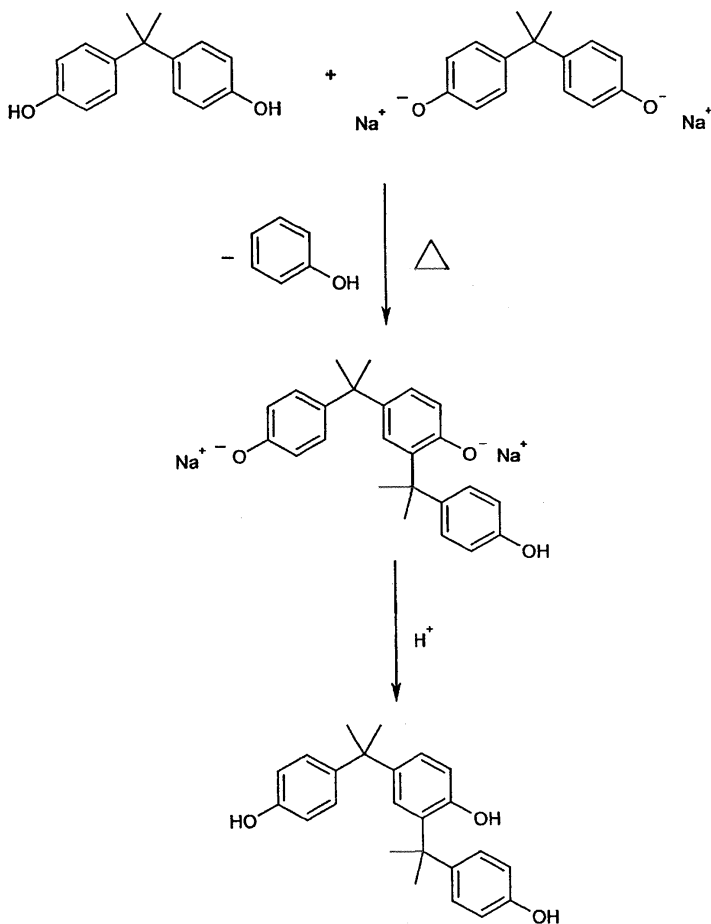
노치 충격 강도를 ISO 180/4A에 따라 실온에서 측정하였다.

항복 응력, 신장률 및 탄성률을 ISO 527에 따라 측정하였다.

인열 강도 및 파단시 신장률을 ISO 527에 따라 측정하였다.

실시예 1:

2,4-비스[1-(4-히드록시페닐)-1-메틸에틸]페놀 ("트리스페놀")의 합성



비스페놀 A (BPA, 바이엘 아게사 (Bayer AG)) 1712 g (5.00 몰)을 질소 분위기 하에 190 ℃에서 용융시켰다. 이후, 고체 나트륨 비스페놀레이트 (Na₂BPA) 20.4 g (0.05 몰)을 첨가하였다. 형성된 페놀을 물-제트 진공 (15 내지 20 mbar) 하에 180 내지 190 ℃의 저부 온도에서 증류에 의해, 생성된 용융물로부터 제거하였다. 상기 배치식 제조를 5회 반복하고, 페놀이 제거된 (페놀 총 353 g (3.75 몰)이 분리된 후에) 조 물질을 합하였다.

조 물질을 세 부분으로 나누어 각 경우에 톨루엔 3850 ml 중에서 (진한) 아세트산 75 ml로 재결정화시켰다. 약 45%의 트리스페놀 함량을 갖는 (습윤) 결정 생성물 약 7 kg을 얻었다. 이 물질을 1 kg씩 나누어 각 경우에 톨루엔 3 l로 100 ℃에서 추출하였다. 톨루엔 현탁액을 약 15 분간 100 ℃에서 교반함으로써 추출을 수행한 후, 이것을 고온 여과하였다. 추출 잔류물 (습윤) 총 1540 g (트리스페놀 함량은 약 85%임)을 얻었다. 전체량을 100 ℃에서 톨루엔 4 l로 2회 재추출하고, 추출

잔류물을 80 °C에서 진공 하에 건조시켰다. 생성물 995.5 g (트리스페놀 함량은 94.2%임)을 얻었다. 80 °C에서 톨루엔 3 l로 1회 더 추출함으로써 트리스페놀 함량을 더 증가시켰다. 진공 하에 80 °C에서 건조시킨 후, 베이지색 분말 945 g (트리스페놀 함량은 97.9%임)을 수득하였으며, 이는 전체 수율 11.6%에 해당한다. 나머지는 비스페놀 A로 구성된다.

수득량: 백-베이지색 분말 945 g (이론치의 11.6%)

분석:

- 트리메틸실릴 유도체로 유도체화시킨 후 GC-MS: 생성물 피크로 예상 질량 362가 실측되었다. 순도: 97.94% (불순물로 식별된 BPA는 1.79%임).

실시예 2:

메틸렌 클로라이드 118 ml 및 클로로벤젠 30 ml를 물 118 ml 중 비스페놀 A 15.862 g (0.0694 몰) 및 나트륨 히드록시드 6.13 g (0.153 몰)의 질소-불활성화 용액에 첨가하였다. 실시예 1로부터의 분지화제 0.081 g (0.00022 몰 또는 비스페놀 A를 기준으로 0.32 몰%) 및쇄 종결제로서의 p-tert-부틸페놀 (BUP) 0.3559 g (0.00237 몰 또는 비스페놀 A를 기준으로 3.4 몰%)을 1단계 방법으로 첨가하였다. 13.4의 pH값 및 20 °C에서 포스젠 9.6 ml (0.1394 몰)를 1 시간에 걸쳐 첨가하였다. pH값이 12.6 미만으로 떨어지는 것을 막기 위해서 25% 농도의 나트륨 히드록시드 용액을 포스젠화 동안에 첨가하였다. 포스젠화가 완료되고 질소로 플러싱한 후, N-에틸피페리딘 96.7 μ l (0.0007 몰, 비스페놀 A를 기준으로 1 몰%)를 촉매로서 첨가하고, 1 시간 동안 계속 교반하였다. 수성상을 분리한 후, 유기상을 인산으로 산성화시키고, 중성이면서 무염 상태가 될 때까지 증류수로 세척하였다. 메탄올에서 침전시키고, 진공 건조 캐비넷에서 80 °C로 건조시킨 후에 폴리 카르보네이트 16.8 g을 수득하였다.

분석:

- 메틸렌 클로라이드 중에서의 상대 용액 점도 (0.5 g/용액 100 ml): 1.310/1.315

- GPC (BPA 폴리 카르보네이트에 대해 보정됨): 분자량 $M_w = 31789$, $M_n = 14010$, 분산 지수 $D = 2.27$

실시예 3:

메틸렌 클로라이드 28.4 l 및 클로로벤젠 9 l를 물 28.4 l 중 비스페놀 A 4096.3 g (17.94 몰) 및 나트륨 히드록시드 1584 g (39.6 몰)의 질소-불활성화 용액에 첨가하였다. 실시예 1로부터의 분지화제 20.88 g (0.0576 몰 또는 비스페놀 A를 기준으로 0.32 몰%) 및쇄 종결제로서의 p-tert-부틸페놀 (BUP) 91.92 g (0.0612 몰 또는 비스페놀 A를 기준으로 3.4 몰%)을 1단계 방법으로 첨가하였다. 13.4의 pH값 및 21 °C에서 포스젠 3560 g (36 몰)을 1 시간 20분에 걸쳐 첨가하였다. pH값이 12.6 미만으로 떨어지는 것을 막기 위해서 25% 농도의 나트륨 히드록시드 용액을 포스젠화 동안에 첨가하였다. 포스젠화가 완료되고 질소로 플러싱한 후, N-에틸피페리딘 24.7 ml (0.18 몰, 비스페놀 A를 기준으로 1 몰%)를 촉매로서 첨가하고, 1 시간 동안 계속 교반하였다. 수성상을 분리한 후, 유기상을 인산으로 산성화시키고, 중성이면서 무염 상태가 될 때까지 증류수로 세척하였다. 클로로벤젠에 대한 용매 교환 후, 생성물을 휘발성 물질 제거용 압출기를 통해 압출시켰다.

(최초 배출물은 버린 후에) 폴리 카르보네이트 3460 g을 수득하였다.

분석:

- 메틸렌 클로라이드 중에서의 상대 용액 점도 (0.5 g/용액 100 ml): 1.34

- MVR 300 °C/1.2kg: 1.7 ml/10 분

- IMVR 300 °C/1.2kg 20 분: 1.7 ml/10 분

- 비캣 (Vicat) VSTB 50: 153.2 °C

실시예 4:

메틸렌 클로라이드 28.4 l 및 클로로벤젠 9 l를 물 28.4 l 중 비스페놀 A 4096.3 g (17.94 몰) 및 나트륨 히드록시드 1584 g (39.6 몰)의 질소-불활성화 용액에 첨가하였다. 실시예 1로부터의 분지화제 19.57 g (0.054 몰 또는 비스페놀 A를 기준으로 0.30 몰%) 및 쇠 중결제로서의 페놀 57.6 g (0.612 몰 또는 비스페놀 A를 기준으로 3.4 몰%)을 1단계 방법으로 첨가하였다. 13.4의 pH값 및 21 °C에서 포스겐 3560 g (36 몰)을 1 시간 20분에 걸쳐 첨가하였다. pH값이 12.6 미만으로 떨어지는 것을 막기 위해서 25% 농도의 나트륨 히드록시드 용액을 포스겐화 동안에 첨가하였다. 포스겐화가 완료되고 질소로 플러싱한 후, N-에틸피페리딘 24.7 ml (0.18 몰, 비스페놀 A를 기준으로 1 몰%)를 촉매로서 첨가하고, 1 시간 동안 계속 교반하였다. 수성상을 분리한 후, 유기상을 인산으로 산성화시키고, 중성이면서 무염 상태가 될 때까지 증류수로 세척하였다. 클로로벤젠에 대한 용매 교환 후, 생성물을 휘발성 물질 제거용 압출기를 통해 압출시켰다.

(최초 배출물은 버린 후에) 폴리카르보네이트 3732 g을 수득하였다.

분석:

- 메틸렌 클로라이드 중에서의 상대 용액 점도 (0.5 g/용액 100 ml): 1.340
- MVR 300 °C/1.2kg: 2.4 ml/10 분
- IMVR 300 °C/1.2kg 20 분: 2.2 ml/10 분
- 비켓 VSTB 50: 149.6 °C

실시예 5:

메틸렌 클로라이드 28.4 l 및 클로로벤젠 9 l를 물 28.4 l 중 비스페놀 A 4096.3 g (17.94 몰) 및 나트륨 히드록시드 1584 g (39.6 몰)의 질소-불활성화 용액에 첨가하였다. 실시예 1로부터의 분지화제 19.57 g (0.054 몰 또는 비스페놀 A를 기준으로 0.30 몰%) 및 쇠 중결제로서의 페놀 66.06 g (0.702 몰 또는 비스페놀 A를 기준으로 3.9 몰%)을 1단계 방법으로 첨가하였다. 13.4의 pH값 및 21 °C에서 포스겐 3560 g (36 몰)을 1 시간 20분에 걸쳐 첨가하였다. pH값이 12.6 미만으로 떨어지는 것을 막기 위해서 25% 농도의 나트륨 히드록시드 용액을 포스겐화 동안에 첨가하였다. 포스겐화가 완료되고 질소로 플러싱한 후, N-에틸피페리딘 24.7 ml (0.18 몰, 비스페놀 A를 기준으로 1 몰%)를 촉매로서 첨가하고, 1 시간 동안 계속 교반하였다. 수성상을 분리한 후, 유기상을 인산으로 산성화시키고, 중성이면서 무염 상태가 될 때까지 증류수로 세척하였다. 클로로벤젠에 대한 용매 교환 후, 생성물을 휘발성 물질 제거용 압출기를 통해 압출시켰다.

(최초 배출물은 버린 후에) 폴리카르보네이트 3775 g을 수득하였다.

분석:

- 메틸렌 클로라이드 중에서의 상대 용액 점도 (0.5 g/용액 100 ml): 1.303
- MVR 300 °C/1.2kg: 4.2 ml/10 분
- IMVR 300 °C/1.2kg 20 분: 4.3 ml/10 분
- 비켓 VSTB 50: 147.5 °C

용융 지수 MVR은 특정 온도에서 10 분간 정해진 힘의 작용 하에 표준화 노즐을 통과하는 가열된 열가소성 생성물의 그래프 수를 나타낸다. 본원의 경우, 힘은 1.2 kg이고, 온도는 300 °C이다. IMVR의 경우에는 샘플을 압출하기 전에 기기 내에 20 분간 300 °C에서 유지시킨다. 이 기간 동안에 중합체가 분해되는 경우, 분해 정도에 따라 MVR 시험에서보다 더 큰 수치가 얻어진다. 상기 노출 후에는 생성물이 보다 고도로 유체화되어 보다 많은 물질이 노즐을 통해 흐를 수 있다. MVR값 및 IMVR값이 측정 정확도/오차의 한계의 범위 내에서 사실상 동일한 경우, 이는 물질의 열 안정성을 입증한다(실시예 3 내지 5 참조).

실시예 6:

메틸렌 클로라이드 24.1 l 및 클로로벤젠 12.4 l를 물 36.5 l 중 비스페놀 A 4566 g (20 몰) 및 나트륨 히드록시드 1760 g (44 몰)의 질소-불활성화 용액에 첨가하였다. 실시예 1로부터의 분지화제 21.75 g (0.06 몰 또는 비스페놀 A를 기준으로 0.30 몰%) 및 쇠 종결제로서의 페놀 67.76 g (0.72 몰 또는 비스페놀 A를 기준으로 3.6 몰%)을 1단계 방법으로 첨가하였다. 13.4의 pH값 및 21 °C에서 포스젠 3956 g (40 몰)을 1 시간 20분에 걸쳐 첨가하였다. pH값이 12.6 미만으로 떨어지는 것을 막기 위해서 30% 농도의 나트륨 히드록시드 용액을 포스젠화 동안에 첨가하였다. 포스젠화가 완료되고 질소로 플러싱한 후, N-에틸피페리딘 24.7 ml (0.18 몰, 비스페놀 A를 기준으로 1 몰%)를 촉매로서 첨가하고, 1 시간 동안 계속 교반하였다. 수성상을 분리한 후, 유기상을 인산으로 산성화시키고, 중성이면서 무염 상태가 될 때까지 증류수로 세척하였다. 클로로벤젠에 대한 용매 교환 후, 생성물을 휘발성 물질 제거용 압출기를 통해 압출시켰다.

(최초 배출물은 버린 후에) 폴리카르보네이트 4020 g을 수득하였다.

분석:

- 메틸렌 클로라이드 중에서의 상대 용액 점도 (0.5 g/용액 100 ml): 1.320

- GPC (BPA 폴리카르보네이트에 대해 보정됨): 분자량 $M_w = 34441$, $M_n = 11334$, 분산 지수 $D = 3.04$

본 발명에 따른 폴리카르보네이트의 물리적 성질:

실시에 3의 분지형 폴리카르보네이트의 기계적 성질:

노치 충격 강도 ISO 180/4A RT [kJ/m^2]: 10x82z

항복 응력 (ISO 527): 63 N/mm^2

신장률 (ISO 527): 6.5%

인열 강도 (ISO 527): 61 N/mm^2

파단시 신장률 (ISO 527): 90%

탄성률 (ISO 527): 2201 N/mm^2

비교예 1

디페놀로서의 비스페놀 A 및 분지화제로서의 이사틴 비스크레졸 (0.3%)과 쇠 종결제로서의 페놀로부터 제조된, 3의 MVR을 갖는 분지형 폴리카르보네이트

특성 비교예 1

노치 충격 강도 ISO 180/4A RT [kJ/m^2]: 10x80z

항복 응력: 65 N/mm^2

신장률: 6.5%

인열 강도: 62 N/mm^2

파단시 신장률: 85%

탄성률: 2304 N/mm²

실시에 4의 분지형 폴리카르보네이트의 특성:

노치 충격 강도 ISO 180/4A RT [kJ/m²]: 10x80z

항복 응력: 65 N/mm²

신장률: 6.4%

인열 강도: 64 N/mm²

파단시 신장률: 96%

탄성률: 2316 N/mm²

실시에 5의 분지형 폴리카르보네이트의 특성:

노치 충격 강도 ISO 180/4A RT [kJ/m²]: 10x79z

항복 응력: 64 N/mm²

신장률: 6.4%

인열 강도: 64 N/mm²

파단시 신장률: 109%

탄성률: 2295 N/mm²

본 발명에 따른 실시예 1, 4 및 5를 비교예 1과 비교한 결과, 다른 기계적 특성들은 유사한 반면에 파단시 신장률은 증가하였다.

실시예 7:

생성물의 열 안정성은 상기 실시예 3 내지 5와 유사한 여러 분지형 폴리카르보네이트를 참조하여 입증될 수 있다.

실시예 3에 따른 중합체:

MVR 300 °C/1.2 kg: 1.7 ml/10 분

IMVR 300 °C/1.2 kg 20 분: 1.7 ml/10분

실시예 4에 따른 중합체:

MVR 300 °C/1.2 kg: 2.4 ml/10 분

IMVR 300 °C/1.2 kg 20 분: 2.2 ml/10분

실시예 5에 따른 중합체:

MVR 300 °C/1.2 kg: 4.2 ml/10 분

IMVR 300 °C/1.2 kg 20 분: 4.3 ml/10분

상기 MVR 및 IMVR 측정 결과는 분지형 구조가 열 안정하다는 것을 나타낸다.

마찬가지로, 전단율의 함수로서의 점도를 측정 (ISO 11443)한 결과에서도 열 안정성에 관한 언급이 가능하다:

또한, 하기 측정된 유사가소성은 심지어 열 응력을 가한 후에도 분지점이 온전하고, 분지화제 중의 임의의 불순물이 유해하지 않다는 것을 입증한다.

실시에 3에서 얻어진 분지형 폴리카르보네이트를 260, 280 및 300 °C에서 유변학적으로 조사하였다. 하기 데이터가 얻어졌다:

전단율 [s^{-1}] 점도 [Pas]/260 °C /280 °C /300 °C

50 3537 1857 1034

100 2754 1518 882

200 2123 1220 724

500 1323 838 536

1000 884 582 394

1500 675 454 325

5000 - 198 154

상기 값은 유사가소성 분지형 물질의 통상적인 수치이다.

지금까지 본 발명은 예시할 목적으로 상세히 기재되었으나, 이러한 상세한 내용은 오직 이러한 목적만을 위한 것이며, 청구항에 의해 제한될 수 있는 경우를 제외하고는 본 발명의 취지 및 범주를 벗어나지 않고서 당업자에 의해 변경될 수 있다는 것을 이해해야 한다.

발명의 효과

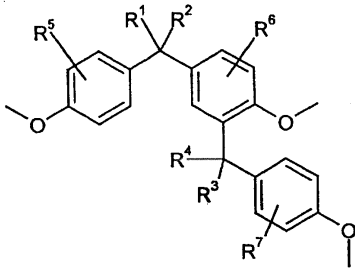
본 발명의 분지화제를 사용하여 분지형 폴리카르보네이트의 개선된 제조 방법이 제공된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1a에 따른 분지형 구조 단위를 포함하는 폴리카르보네이트.

<화학식 1a>



식 중,

R¹, R², R³ 및 R⁴는 상호 독립적으로 C₁-C₁₀ 알킬을 나타내고,

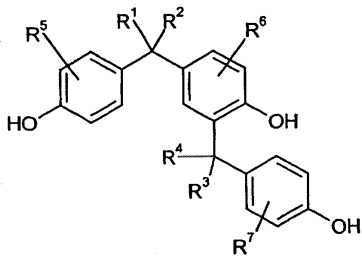
R⁵, R⁶ 및 R⁷은 상호 독립적으로 수소 또는 C₁-C₁₀ 알킬을 나타내거나, 또는

R¹과 R², 및 R³과 R⁴는 이들이 부착된 탄소 원자와 함께 C₅-C₁₀ 시클로알킬기를 형성하며, 상기 시클로알킬기는 치환될 수 있다.

청구항 2.

하기 화학식 1에 따른 화합물 1종 이상을 분지화제로서 사용하는 것을 포함하는, 상계면 방법에 의한 분지형 폴리카르보네이트의 개선된 제조 방법.

<화학식 1>

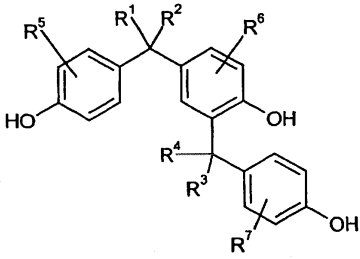


식 중, R¹ 내지 R⁷은 제1항에 기재된 의미를 갖는다.

청구항 3.

하기 화학식 1에 따른 화합물 1종 이상을 분지화제로서 사용하는 것을 포함하는, 용융 트랜스에스테르화 공정에 의한 분지형 폴리카르보네이트의 개선된 제조 방법.

<화학식 1>



식 중, R¹ 내지 R⁷은 제1항에 기재된 의미를 갖는다.

청구항 4.

제1항의 폴리카르보네이트를 포함하는 사출 성형품.

청구항 5.

제1항의 폴리카르보네이트를 포함하는 압출품.