



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년07월24일
(11) 등록번호 10-1760964
(24) 등록일자 2017년07월18일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 69/00 (2006.01) C08J 3/20 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01) C08K 5/3492 (2006.01)
C08K 5/49 (2006.01) C08K 5/50 (2006.01)
C08K 5/526 (2006.01) C08K 5/5317 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2012-7010689
(22) 출원일자(국제) 2010년09월17일
심사청구일자 2015년09월16일
(85) 번역문제출일자 2012년04월26일
(65) 공개번호 10-2012-0090073
(43) 공개일자 2012년08월16일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/005724
(87) 국제공개번호 WO 2011/038841
국제공개일자 2011년04월07일
- (30) 우선권주장
10 2009 043 513.1 2009년09월30일 독일(DE)
- (56) 선행기술조사문헌
JP11100497 A*
KR1020030088470A
KR1020060052573A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
코베스트로 도이칠란드 아게
독일 51373 레버쿠젠 카이저-빌헬름-알리 60
- (72) 발명자
베르만, 롴프
독일 47800 크레펠트 샤이블레르스트라쎄 93
호이어, 헬무트-베르너
독일 51371 레버쿠젠 하인리히-브뤼니크-스트라쎄 151
보우만즈, 안케
독일 47574 고흐 클레버 스트라쎄 352
- (74) 대리인
양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 광학 특성이 개선된 폴리카르보네이트 조성물

(57) 요약

본 발명은 개선된 광학 특성을 갖는 폴리카르보네이트 조성물 및 코폴리카르보네이트 조성물 및 그의 제조, 성형품의 제조를 위한 용도, 그리하여 수득가능한 성형품에 관한 것이다. 상기 조성물은 비스페놀-A 및 산화수 +3의 인 화합물 및 산화수 +5의 인 화합물의 적어도 하나의 쌍을 포함하는 폴리카르보네이트 또는 코폴리카르보네이트를 포함한다. 쌍에서, 산화 상태 +5의 인 화합물은 각각 산화 상태 +3의 인 화합물의 산화된 형태에 해당하며, 가장 산화된 화합물의 함량은 더 낮은 산화수의 화합물의 함량보다 낮다.

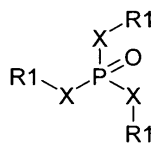
명세서

청구범위

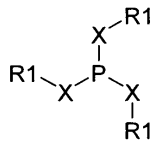
청구항 1

a) 상 계면 방법 또는 용융 방법에 따른 연속식 방법으로 수득된 베이스 수지로부터 폴리카르보네이트 조성물을 생성하고, 임의로 공기를 배제한 채, 사이드 유닛에 의하여 연속식 공정으로 하기 화학식 2, 화학식 4, 화학식 6 또는 화학식 16의 산화 상태 +3의 인 화합물을 투입하고 제조 유닛의 내부에서 계내 반응으로 하기 화학식 1, 화학식 3, 화학식 5 또는 화학식 15의 산화 상태 +5의 상응하는 인 화합물이 제조되는 단계

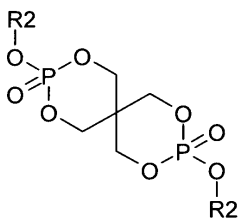
를 포함하는, 화학식 1과 화학식 2, 또는 화학식 3과 화학식 4, 또는 화학식 5와 화학식 6, 또는 화학식 15와 화학식 16 중 하나에 따른 산화수 +3의 인 화합물과 산화수 +5의 인 화합물의 적어도 하나의 쌍, 및 비스페놀-A를 포함하는 폴리카르보네이트 또는 코폴리카르보네이트를 포함하며, 쌍에서 산화 상태 +5의 인 화합물은 각각 산화 상태 +3의 인 화합물의 산화된 형태에 해당하며, 함유된 더 고도로 산화된 화합물의 양은 더 낮은 산화수의 화합물의 양보다 적은 것인 조성물의 제조 방법.



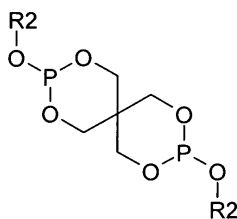
(1)



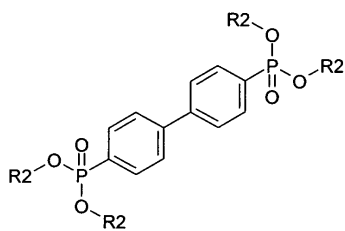
(2)



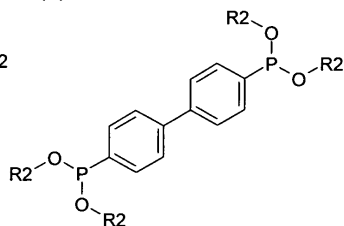
(3)



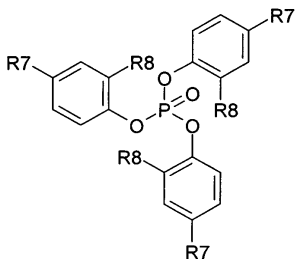
(4)



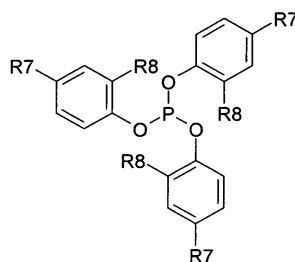
(5)



(6)



(15)



(16)

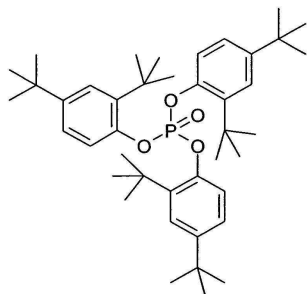
상기 식에서,

X는 단일 화학 결합이고, R1 및 R2는 서로에 대해 및 서로 중에서 독립적으로 페닐 라디칼 또는 치환된 페닐 라

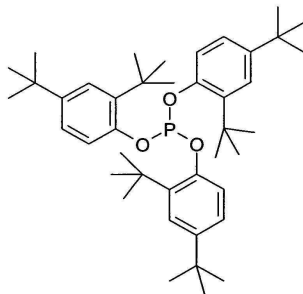
디칼이며, R7 및 R8은 분지형 C₁-C₈ 알킬 또는 쿠밀을 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서, 인 화합물의 화합물 쌍이 하기 화학식 23 및 화학식 24에 따른 화합물인 것을 특징으로 하는 방법.



(23)



(24)

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 조성물 중의 화합물 쌍에 포함된 산화 상태 +3의 인 화합물의 양이 5 내지 1,500 ppm인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 조성물 중의 화합물 쌍에 포함된 산화 상태 +3의 인 화합물의 양이 100 내지 325 ppm인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 조성물 중의 화합물 쌍에 포함된 산화 상태 +5의 인 화합물의 양이 5 내지 300 ppm인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 조성물 중의 화합물 쌍에 포함된 산화 상태 +5의 인 화합물의 양이 20 내지 60 ppm인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 화합물 쌍이 화합물의 총 질량을 기준으로 하여 산화 상태 +5의 인 화합물을 2% 내지 49%를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 조성물이 UV 안정화제, 이형제 및 착색제로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1 종의 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, UV 안정화제가 벤조트리아졸, 트리아진, 시안아크릴레이트 또는 말론산 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리카르보네이트가 10,000 내지 200,000 g/mol의 분자량 M_w 을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서,

- b) 산화 상태 +3 및 +5의 인 화합물의 함유된 양을 결정하는 단계, 및
- c) 임의로 산화 상태 +3의 추가의 인 화합물을 폴리카르보네이트 용융물에 첨가하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 광학 특성이 개선된 폴리카르보네이트 조성물 및 코폴리카르보네이트 조성물, 예를 들면 블렌드, 및 그의 제조 및, 성형품의 제조를 위한 그의 용도 및 그에 따라 수득될 수 있는 성형품에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 폴리카르보네이트는 공업적 열가소성플라스틱의 군에 속한다. 이는 전기 및 전자 부문에서, 램프를 위한 포장 재료로서 및, 우수한 광학 특성과 함께 특수 기계적 특성이 요구되는 적용예에 널리 사용되어 왔다.
- [0003] 그러므로, 기타의 큰 사용 분야로는 광학 데이터 저장, 예를 들면 CD 및 DVD, 블루-레이 디스크 및 HD-DVD, 폴리카르보네이트 플레이트의 제조를 위한 압출 적용예, 산란 디스크 및 기타의 디스플레이 적용예, 자동차 부문에서의 광학적 적용예, 예를 들면 창유리, 플라스틱 커버링, 도광 소자 및 중합체 도광 섬유 및 배경 조명을 위한 디퓨저 시트, LED 적용예, 렌즈, 시준기 및 롱필드 램프를 위한 램프 커버링뿐 아니라, 물병의 제조를 들 수 있다.
- [0004] 이와 같은 모든 적용예에서는, 우수한 광학 특성이 우수한 기계적 특성 및 레올로지 특성, 예를 들면 우수한 유동성과 높은 열 부하 용량의 조합이 특히 제조 또는 가공 동안 항상 요구된다.
- [0005] 예를 들면 상 계면 방법 또는 용융 증축합 방법에 의한 폴리카르보네이트의 연속적 제조 방법에서, 폴리카르보네이트 용융물은 가공 유닛에서 강한 열 응력 및 높은 전단 에너지에 노출되어 손상이 이미 중합체에서 발생할 수 있어서 종종 감소된 투과율 및 증가된 황변 지수의 형태로 광학 특성의 저하가 나타난다.
- [0006] EP0789053 A1에는 폴리카르보네이트의 장시간 안정화를 위한 포스핀 및 규소 화합물의 혼합물이 기재되어 있으나, 혼합물이 가공 동안 조성물을 안정화시키는 것에 대해서는 기재되어 있지 않다.
- [0007] WO 00/73386에는 더스트 축적이 감소된 물품 제조를 위한 폴리카르보네이트 성형 조성물이 기재되어 있으며, 여기서 포스핀, 디포스포나이트, 히드록시페닐 프로피오네이트 및 기타 통상의 인 화합물로 이루어진 군으로부터의 항산화제를 사용한다. 그러나, 조성물의 광학 특성의 안정화 및 포스핀/포스핀 옥시드 혼합물의 사용의 문제점은 언급 또는 기재되지 않았다.
- [0008] EP 0625521 A1에서, 비스포스핀 옥시드 디히드록시아릴 단량체는 높은 유리 전이 온도, 높은 충격 강도 및 우수한 난연성을 갖는 폴리카르보네이트를 얻기 위하여 폴리카르보네이트에 대한 단량체 성분으로서 사용된다.

[0009] EP 0346761 B1에는 중축합에서 공정 촉매로서 포스핀 또는 포스핀 옥시드를 사용한 상 계면 방법에 의한 폴리카르보네이트의 제조 방법이 개시되어 있으며, 촉매는 가공 동안 중합체로부터 제거된다.

[0010] 그러나, 종래 기술을 특징으로 하는 이들 문헌 어느 것에서도 전술한 사용 분야에서 광학적으로 탁월한 조성물에 대한 수요가 존재함에도 불구하고, 우수한 기계적 특성을 유지하면서 폴리카르보네이트 조성물의 광학 특성을 개선시킬 수 있는 방법에 대한 지시를 제시하지는 않았다.

발명의 내용

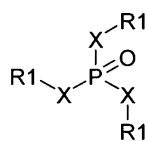
[0011] 그러므로, 본 발명은 우수한 레올로지 특성을 유지하면서 광학 특성이 개선된 방향족 폴리카르보네이트 조성물 및 코폴리카르보네이트 조성물을 개발하는 것을 목적으로 한다. 이러한 조성물의 경우, 특히 황변 지수를 감소시키고, 투과율을 증가시키고자 한다.

[0012] 놀랍게도, 계내(in situ) 생성되거나 또는 폴리카르보네이트 조성물에 첨가되는 산화 상태 +3 및 +5의 인 화합물의 혼합물은 상 계면 방법 또는 용융 중축합에 따른 연속식 폴리카르보네이트 제조 방법에서 생성된 조성물에 일정한 레올로지 특성을 갖는 개선된 광학 특성 프로파일을 부여하는 것으로 밝혀졌다.

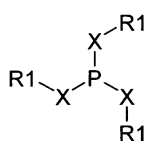
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 제조 중에 첨가제로서 투입되는 산화 상태 +3 및 +5의 하기 화학식 1 내지 화학식 6의 인 화합물의 계내 생성된 쌍 그리고 첨가된 쌍의 둘 다는 폴리카르보네이트 조성물의 황변 지수를 감소시키고, 투과율을 증가시킨다. 여기서, 인 화합물 쌍은 산화 상태가 +3 및 +5인 화합물을 의미하고자 하며, 산화 상태 +5의 화합물은 산화 상태 +3의 화합물의 산화 생성물이다.

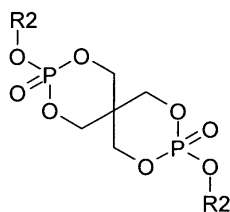
[0014] 그러므로, 본 발명은 하기 화학식 1 및 화학식 2 또는 화학식 3 및 화학식 4 또는 화학식 5 및 화학식 6의 인 화합물의 쌍 또는 상기 화학식 중 적어도 두 쌍의 혼합물을 포함하는 폴리카르보네이트 조성물을 제공한다.



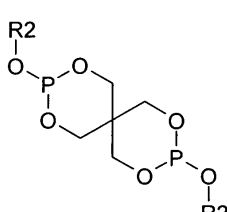
(1)



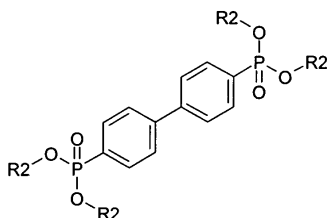
(2)



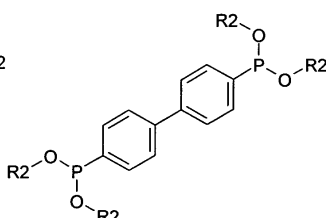
(3)



(4)



(5)



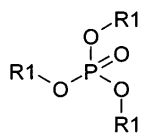
(6)

[0015]

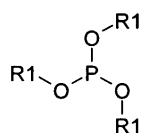
[0016] 상기 식에서, X는 단일 화학 결합 또는 산소 원자를 나타낼 수 있고, R1 및 R2는 서로 독립적으로 페닐 라디칼 또는 치환된 페닐을 나타낼 수 있다. 페닐 라디칼은 C₁-C₈ 알킬, 분지형 C₁-C₈ 알킬 또는 쿠밀로 치환되는 것이 바람직하며, 여기서 치환기는 동일 또는 상이할 수 있으며, 동일한 치환기가 바람직하다. 페닐 라디칼은 위치

2 및 4 또는 2, 4 및 6에서 치환되는 것이 바람직하다. 이러한 위치에서의 tert-부틸 치환기가 보다 특히 바람직하다.

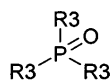
- [0017] 페닐 라디칼은 5개 이하의 치환기를 지닐 수 있으며, 1개, 2개 또는 3개의 치환기가 바람직하며, 2개 또는 3개의 치환기가 특히 바람직하다.
- [0018] 게다가, 화합물에서 동일하게 지칭되는 라디칼 R은 제시된 정의의 범주 내에서는 상이할 수 있으며, 동일한 라디칼이 바람직하다.
- [0019] 바람직한 실시양태에서, 화학식 1, 화학식 3 또는 화학식 5의 화합물은 화학식 2, 화학식 4 또는 화학식 6의 해당 화합물을 사이드 유닛에 의하여, 바람직하게는 공기를 배제하고 폴리카르보네이트 용융물에 첨가하는 연속식 공정에서 계내에서 생성되며, 화학식 1, 화학식 3 또는 화학식 5의 화합물은 제조 유닛의 내부에서 계내 반응으로 형성되며, 차후에 분리되는 폴리카르보네이트 과립에서의 화학식 2, 화학식 4 또는 화학식 6의 화합물의 농도는 화학식 1, 화학식 3 또는 화학식 5의 화합물의 농도보다 더 높다.
- [0020] 산화수 +3으로부터 +5로의 전이는 또한 화학식 4 및 화학식 6의 인 화합물에서 단계적으로 실시될 수 있으며, 즉 산화수 +3의 2종의 인 원자 중 첫번째 하나가 산화되어 산화수 +3 및 산화수 +5 모두를 갖는 인 화합물이 존재할 수 있으며, 이 경우, 2종의 인 기는 서로 별개로 간주되어야만 한다.
- [0021] 조성물에 함유된 화학식 2, 화학식 4 또는 화학식 6의 화합물의 양은 바람직하게는 5 내지 1,500 ppm, 바람직하게는 10 내지 1,200 ppm, 보다 바람직하게는 30 내지 1,000 ppm, 보다 더 바람직하게는 50 내지 800 ppm, 특히 바람직하게는 80 내지 400 ppm, 가장 바람직하게는 100 내지 325 ppm이다.
- [0022] 조성물에 함유된 화학식 1, 화학식 3 또는 화학식 5의 화합물의 양은 바람직하게는 5 내지 300 ppm, 바람직하게는 10 내지 200 ppm, 보다 바람직하게는 15 내지 100 ppm, 특히 바람직하게는 20 내지 60 ppm이다.
- [0023] 화학식 1, 화학식 3 또는 화학식 5 중 하나에 따른 화합물의 양은 화학식 1 내지 화학식 6의 화합물이 총 질량을 기준으로 하여 2% 내지 49%, 바람직하게는 2% 내지 45%, 특히 바람직하게는 3% 내지 40%, 보다 특히 바람직하게는 4% 내지 35%이다.
- [0024] 대안의 실시양태에서, 산화 상태 +3 및 +5의 해당 화합물을 폴리카르보네이트 용융물에 첨가하고, 산화 상태 +3의 화합물의 비율은 산화 상태 +5의 화합물의 비율보다 높다.
- [0025] 화학식 1 내지 화학식 6으로부터 유래하는 하기 화학식 7 및 화학식 8 또는 화학식 9 및 화학식 10 또는 화학식 11 및 화학식 12 또는 화학식 13 및 화학식 14의 쌍을 포함하는 폴리카르보네이트 조성물이 특히 바람직하다.



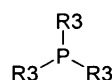
(7)



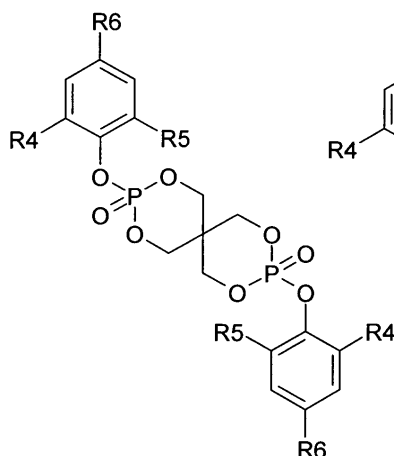
(8)



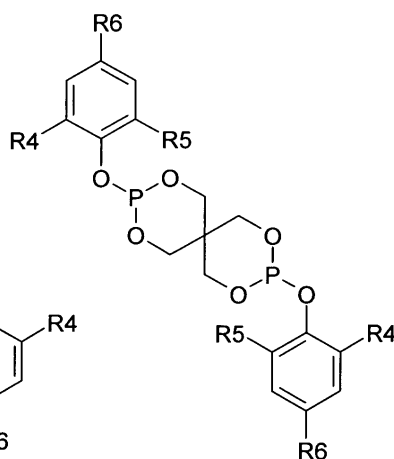
(9)



(10)

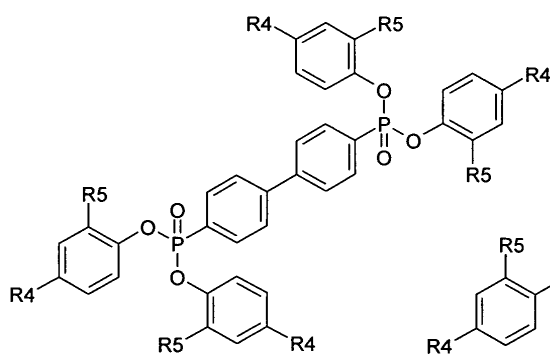


(11)

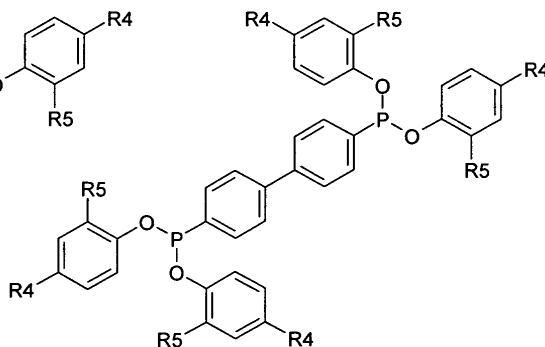


(12)

[0026]



(13)



(14)

[0027]

[0028]

상기 식에서, R1 및 R3은 서로 독립적으로 페닐 라디칼 또는 치환된 페닐 라디칼을 나타낸다. 페닐 라디칼은 C₁-C₈ 알킬, 분지형 C₁-C₈ 알킬 또는 쿠밀로 치환되는 것이 바람직하며, 이 경우 치환기는 동일 또는 상이할 수 있으며, 동일한 치환기가 바람직하며;

[0029]

R4, R5 및 R6은 H, 분지형 C₁-C₈ 알킬 또는 쿠밀, 바람직하게는 tert-부틸 또는 쿠밀을 나타낸다.

[0030]

화학식 7, 화학식 9, 화학식 11 및 화학식 13의 화합물은 연속식 공정으로 계내에서 상기 기재된 바와 같이 생성되는 것이 바람직하며, 여기서 화학식 8, 화학식 10, 화학식 12 또는 화학식 14의 화합물을 사이드 유닛에 의하여, 바람직하게는 공기를 배제하고 폴리카르보네이트 용융물에 첨가하고, 화학식 7, 화학식 9, 화학식 11 및 화학식 13의 화합물은 제조 유닛 내에서 계내 반응으로 형성되며, 차후에 분리되는 폴리카르보네이트 과립 중의 화학식 7, 화학식 9, 화학식 11 및 화학식 13의 화합물의 농도는 화학식 8, 화학식 10, 화학식 12 또는 화학식 14의 화합물의 농도보다 낮다.

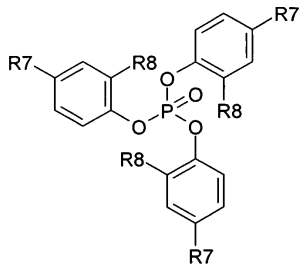
[0031]

그러나, 대안으로서, 이들 화합물의 쌍 또는 쌍의 혼합물을 또한 첨가할 수 있다.

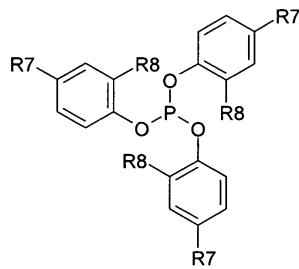
[0032]

게다가, 하기 화학식 15 및 화학식 16 또는 화학식 17 및 화학식 18 또는 화학식 19 및 화학식 20 또는 화학식

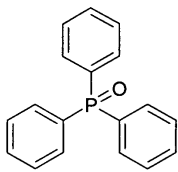
21 및 화학식 22의 쌍 및 이들 쌍의 혼합물을 포함하는 폴리카르보네이트 조성물이 특히 바람직하다.



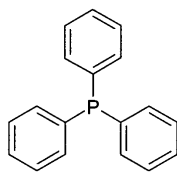
(15)



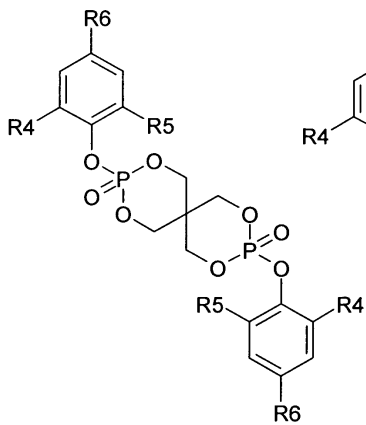
(16)



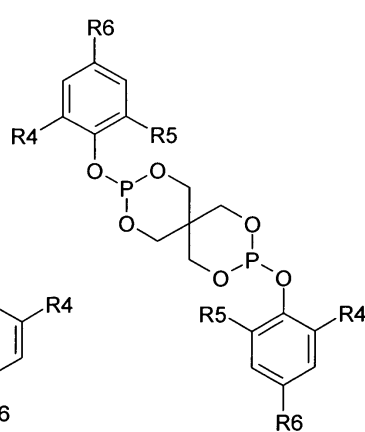
(17)



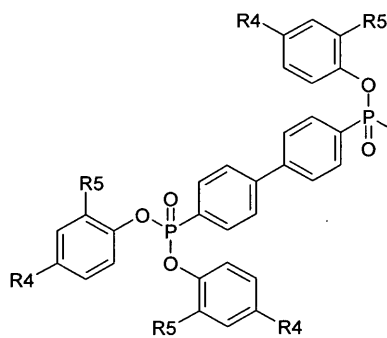
(18)



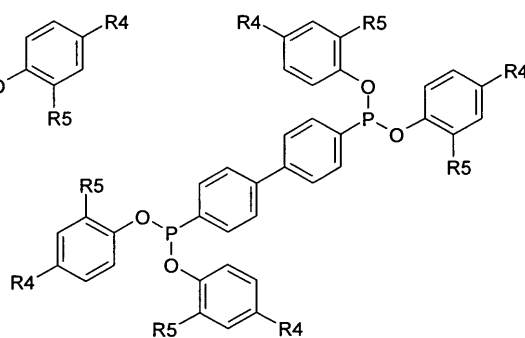
(19)



(20)



(21)



(22)

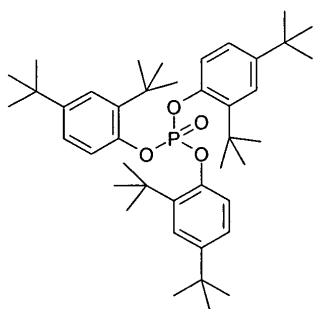
상기 식에서, R4, R5, R6, R7 및 R8은 H, 분지형 C₁-C₈ 알킬 또는 쿠밀, 바람직하게는 tert-부틸 또는 쿠밀을 나타낸다.

상기에서와 같이, 화학식 15, 화학식 17, 화학식 19 및 화학식 21의 화합물은 연속식 공정으로 계내에서 생성되는 것이 바람직하며, 여기서 화학식 16, 화학식 18, 화학식 20 및 화학식 22의 화합물은 공기를 배제시킨 사이

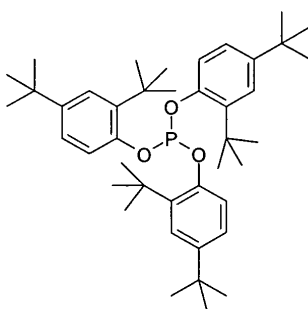
드 유닛에 의하여 폴리카르보네이트 용융물에 첨가하고, 화학식 15, 화학식 17, 화학식 19 및 화학식 21의 화합물은 제조 유닛의 내부에서 계내 반응으로 형성되며, 차후에 분리되는 폴리카르보네이트 과립 중의 화학식 15, 화학식 17, 화학식 19 및 화학식 21의 화합물의 농도는 화학식 16, 화학식 18, 화학식 20 및 화학식 22의 화합물의 농도보다 낮다.

[0037] 그러나, 대안으로서, 이들 화합물의 쌍 또는 쌍의 혼합물도 또한 첨가할 수 있다.

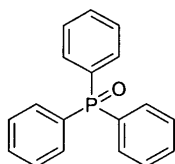
[0038] 게다가, 하기 화학식 23 및 화학식 24 또는 화학식 17 및 화학식 18 또는 화학식 25 및 화학식 26 또는 화학식 27 및 화학식 28의 혼합물 및 이들 쌍의 혼합물을 포함하는 폴리카르보네이트 조성물이 보다 특히 바람직하며, 화학식 17 및 화학식 18의 화합물의 혼합물이 가장 바람직하다.



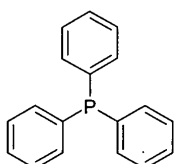
(23)



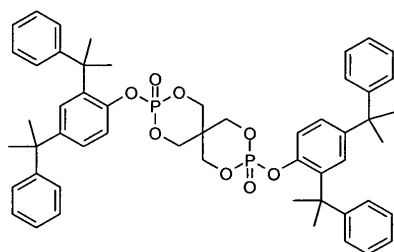
(24)



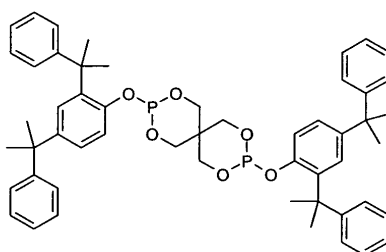
(17)



(18)

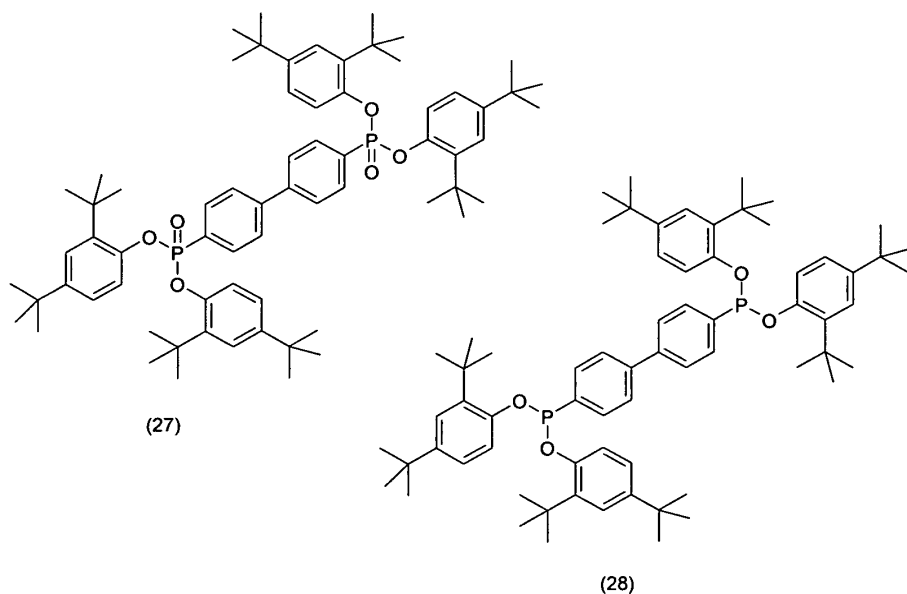


(25)



(26)

[0039]



[0040]

[0041]

또한, 이들 화합물은 상기 기재된 바와 같이 생성될 수 있고/거나 첨가에 의하여 투입될 수 있다.

[0042]

화학식 1 내지 화학식 28의 구조를 갖는 화합물은 2차 항산화제 (히드로퍼옥시드 분해제) 또는 그의 연속하는 생성물로서 지칭된다 (문헌 [Plastics Additives Handbook, 5th Edition, Hanser Verlag Munich, 2001]).

[0043]

추가 1차 항산화제 (예를 들면 라디칼 스캐빈저), 예컨대 입체 장애 페놀 또는 HALS 안정화제는 또한 본 발명에 의한 조성물에 임의로 첨가될 수 있다 (문헌 [Plastics Additives Handbook, 5th Edition, Hanser Verlag Munich, 2001]).

[0044]

2차 대 1차 항산화제의 비는 6:1 내지 1:6, 바람직하게는 5:1 내지 1:5, 특히 바람직하게는 4:1 내지 1:4, 보다 특히 바람직하게는 3:1 내지 1:3이다.

[0045]

본 발명의 문맥에서 열가소성 방향족 폴리카르보네이트는 호모폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트의 둘 다이며, 폴리카르보네이트는 공지된 방식으로 선형 또는 분지형일 수 있다.

[0046]

용어 폴리카르보네이트에 의하여 모두 포함되는 열가소성 방향족 폴리카르보네이트를 비롯한 열가소성 폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트는 10,000 내지 200,000 g/mol, 바람직하게는 15,000 내지 100,000 g/mol, 특히 바람직하게는 17,000 내지 70,000 g/mol의 분자량 M_w (중량 평균 M_w , 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 측정에 의하여 결정함, 폴리카르보네이트 보정)을 갖는다.

[0047]

본 발명의 조성물은 UV 안정화제 및 이형제 및 임의로 착색제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.

[0048]

조성물 중의 이들 첨가제의 비율은 (총 조성물을 기준으로 하여) 일반적으로 0.001 내지 1.000 중량%, 바람직하게는 0.005 내지 0.800 중량%, 특히 바람직하게는 0.04 내지 0.50 중량%이다.

[0049]

유기 UV 안정화제는 UV 안정화제로서 적절하다. UV 안정화제는 벤조트리아졸 [예를 들면 시바(Ciba)로부터의 티누빈(Tinuvin), 시바로부터의 트리아진(Triazine) CGX-06], 벤조페논 [바스프(BASF)사로부터의 우비닐(Uvinul)], 신남산 에스테르 및 옥살아닐리드 및 이들 UV 안정화제의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

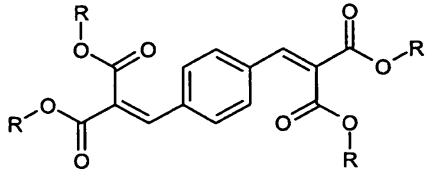
[0050]

UV 흡수제의 적절한 예로는 하기와 같다.

[0051]

a) 하기 화학식 I의 말론산 에스테르.

[0052] <화학식 I>

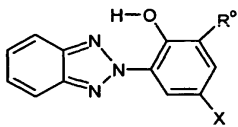


[0053]

[0054] 상기 식에서, R은 알킬을 나타낸다. R은 바람직하게는 C₁-C₆ 알킬, 특히 C₁-C₄ 알킬, 특히 바람직하게는 에틸을 나타낸다.

[0055] b) 하기 화학식 II에 따른 벤조트리아졸 유도체.

[0056] <화학식 II>



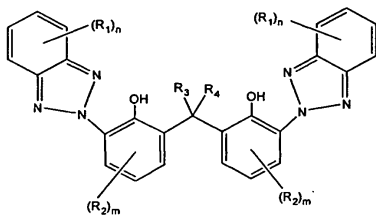
[0057]

[0058] 화학식 II에서, R° 및 X는 동일 또는 상이하며, H 또는 알킬 또는 알킬아릴을 나타낸다.

[0059] X가 1,1,3,3-테트라메틸부틸이고, R° 가 H인 티누빈® 329, X가 tert-부틸이고, R° 이 2-부틸인 티누빈® 350, X 및 R° 가 1,1-디메틸-1-페닐인 티누빈® 234가 바람직하다.

[0060] c) 하기 화학식 III에 따른 이량체 벤조트리아졸 유도체.

[0061] <화학식 III>



[0062]

[0063] 상기 화학식 III에서, R1 및 R2는 동일 또는 상이하며, H, 할로젠, C₁-C₁₀ 알킬, C₅-C₁₀ 시클로알킬, C₇-C₁₃ 아랄킬, C₆-C₁₄ 아릴, -OR5 또는 -(CO)-O-R5를 나타내며, R5는 H 또는 C₁-C₄ 알킬이다.

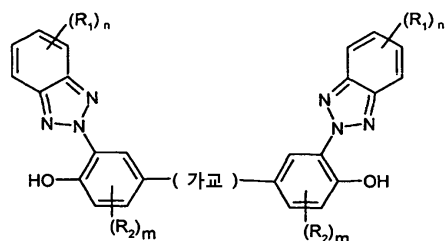
[0064] 화학식 III에서, R3 및 R4는 마찬가지로 동일 또는 상이하며, H, C₁-C₄ 알킬, C₅-C₆ 시클로알킬, 벤질 또는 C₆-C₁₄ 아릴을 나타낸다.

[0065] 화학식 III에서, m은 1, 2 또는 3을 나타내며, n은 1, 2, 3 또는 4를 나타낸다.

[0066] R1, R3, R4가 H이고; n이 4이며; R2가 1,1,3,3-테트라메틸부틸이고; m이 1인 티누빈® 360이 바람직하다.

[0067] d) 하기 화학식 IV에 따른 이량체 벤조트리아졸 유도체.

[0068] <화학식 IV>



[0069]

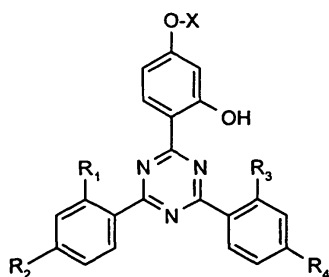
[0070] 상기 식에서, 가교는 $-(CHR^3)_p-C(=O)-O-(Y-O)_q-C(=O)-(CHR^4)_p-$ 을 나타내며,

[0071] R1, R2, m 및 n은 화학식 III에 대하여 언급된 의미를 가지며, p는 0 내지 3의 정수이며, q는 1 내지 10의 정수이고, Y는 $-CH_2-CH_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_6-$ 또는 $CH(CH_3)-CH_2$ 이며, R3 및 R4는 화학식 III에 대하여 언급된 의미를 갖는다.

[0072] R1이 H이고; n이 4이며; R2가 tert-부틸이며; m이 1이고; R2는 OH 기에 오르토 위치에서 결합되며; R3, R4가 H이고; p가 2이며; Y가 $-(CH_2)_5-$ 이며; q가 1인 티누빈® 840이 바람직하다.

[0073] e) 하기 화학식 V에 따른 트리아진 유도체.

[0074] <화학식 V>



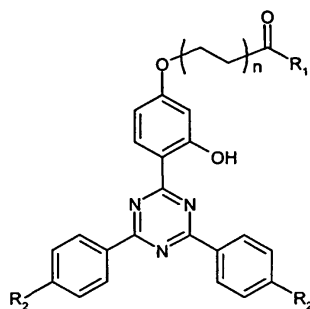
[0075]

[0076] 상기 식에서, R1, R2, R3, R4는 동일 또는 상이하며, H, 알킬, 아릴, CN 또는 할로겐이고, X는 바람직하게는 이소-옥틸이다.

[0077] R1, R2, R3, R4가 H이고; X가 헥실인 티누빈® 1577, R1, R2, R3, R4가 메틸이며; X가 옥틸인 시아소르브 (Cyasorb)® UV-1 164가 바람직하다.

[0078] f) 하기 화학식 Va에 따른 트리아진 유도체.

[0079] <화학식 Va>

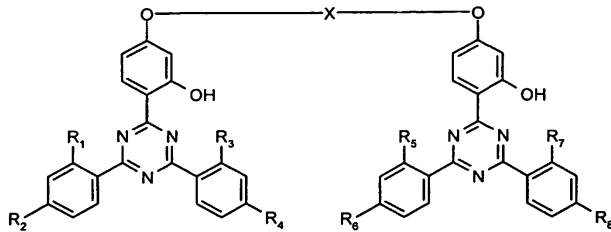


[0080]

[0081] 상기 식에서, R1은 C1 알킬 내지 C17 알킬을 나타내며, R2는 H 또는 C1 알킬 내지 C4 알킬을 나타내며, n은 0 내지 20이다.

[0082] g) 하기 화학식 VI의 이량체 트리아진 유도체.

[0083] <화학식 VI>

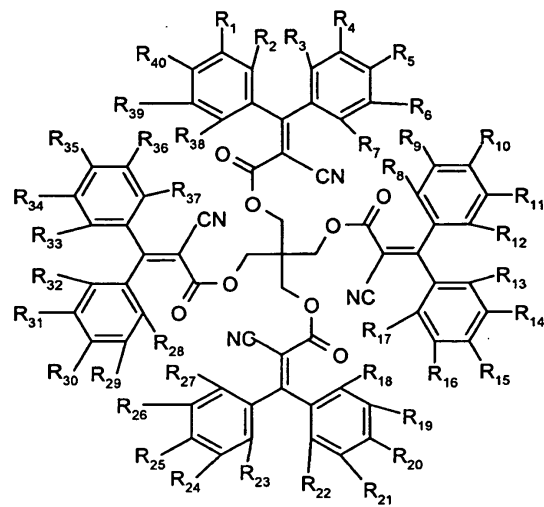


[0084]

[0085] 상기 식에서, R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8은 동일 또는 상이할 수 있으며, H, 알킬, CN 또는 할로젠을 나타내며, X는 알킬리덴, 바람직하게는 메틸리덴 또는 $-(CH_2CH_2-O)_n-C(=O)-$ 이고, n은 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 5, 특히 1 내지 3이다.

[0086] h) 하기 화학식 VII의 디아릴시아노아크릴레이트.

[0087] <화학식 VII>



[0088]

[0089] 상기 식에서, R1 내지 R40은 동일 또는 상이할 수 있으며, H, 알킬, CN 또는 할로젠을 나타낸다.

[0090] R1 내지 R40이 H인 우비놀[®] 3030이 바람직하다.

[0091] 본 발명에 따른 성형 조성물에 특히 바람직한 UV 안정화제는 벤조트리아졸 (b) 및 이량체 벤조트리아졸 (c 및 d), 말론산 에스테르 (a) 및 시안아크릴레이트 (h) 및 이들 화합물의 혼합물로 이루어진 군으로부터의 화합물이다.

[0092] UV 안정화제는 성형 조성물을 기준으로 하여 0.01 중량% 내지 15.00 중량%의 양, 바람직하게는 0.05 중량% 내지 1.00 중량%의 양, 특히 바람직하게는 0.08 중량% 내지 0.5 중량%의 양, 보다 특히 바람직하게는 0.1 중량% 내지 0.4 중량%의 양으로 사용된다.

[0093] 본 발명에 따른 조성물에 임의로 첨가되는 이형제는 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트, 글리세린 모노스테아레이트, 스테아릴 스테아레이트 및 프로판디올 스테아레이트 및 그의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 이형제는 총 조성물을 기준으로 하여 0.05 중량% 내지 2.00 중량%의 양으로, 바람직하게는 총 조성물을 기준으로 하여 0.1 중량% 내지 1.0 중량%, 특히 바람직하게는 0.15 중량% 내지 0.60 중량%의 양으로, 보다 특히 바람직하게는 0.2 중량% 내지 0.5 중량%의 양으로 사용된다.

[0094] 1차 항산화제로서, 입체 장애 페놀 [예를 들면 시바로부터의 이르가녹스(Irganox) 타입, 예를 들면 이르가녹스 1076 (옥타데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)-프로피오네이트), 이르가녹스 1010 (펜타에리트리톨-테트라키스(3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)-프로피오네이트) 또는 이르가녹스 1035 (티오디에틸렌 비스(3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)-프로피오네이트)를 사용하는 것이 바람직하다.

[0095] 본 발명에 따른 조성물은 기타의 열 안정화제, 대전방지제, 착색제, 유동 보조제 및 방염제와 같은 통상의 첨가

제를 추가로 포함할 수 있다.

[0096] 본 발명에 따라 사용되는 폴리카르보네이트의 제조는 원칙적으로 공지된 방식으로 디페놀, 카르본산 유도체 및 임의로 분지화제로부터 수행된다.

[0097] 폴리카르보네이트 합성을 위한 방법은 널리 공지되어 있으며, 다수의 문헌에 기재되어 있다. EP-A 0 517 044, WO 2006/072344, EP-A 1 609 818, WO 2006/072344 및 EP-A 1 609 818 및 본원에 인용된 문헌에는 예를 들면, 폴리카르보네이트를 제조하기 위한 상 계면 및 용융 방법이 기재되어 있다.

[0098] 폴리카르보네이트의 제조에 적절한 디히드록시아릴 화합물은 하기 화학식 29의 화합물이다.

[0099] <화학식 29>

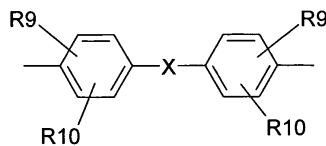
[0100] HO-Z-OH

[0101] 상기 식에서,

[0102] Z는 6 내지 30개의 C 원자를 가지며, 1개 이상의 방향족 고리를 포함할 수 있으며, 치환될 수 있으며, 가교 성분으로서 지방족 또는 시클로지방족 라디칼, 또는 알킬아릴 또는 헤테로원자를 포함할 수 있는 방향족 라디칼이다.

[0103] 화학식 29에서의 Z는 하기 화학식 30의 라디칼을 나타내는 것이 바람직하다.

[0104] <화학식 30>



[0105]

[0106] 상기 식에서,

[0107] R9 및 R10은 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈ 알킬, C₁-C₁₈ 알콕시, 할로젠, 예컨대 Cl 또는 Br 또는 각각 임의로 치환된 아릴- 또는 아르알킬, 바람직하게는 H 또는 C₁-C₁₂ 알킬, 특히 바람직하게는 H 또는 C₁-C₈ 알킬, 보다 특히 바람직하게는 H 또는 메틸을 나타내며,

[0108] X (화학식 30)는 다른 헤테로원자를 추가로 포함하는 방향족 고리와 임의로 축합될 수 있는 C₆-C₁₂ 아릴렌, C₂-C₅ 알킬리렌, C₁-C₆ 알킬렌, 단일 결합, -SO₂-, -CO-, -O- 또는 -S-를 나타낸다.

[0109] X는 단일 결합, C₁-C₅ 알킬렌, C₂-C₅ 알킬리렌, C₅-C₁₂ 시클로알킬리렌, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-를 나타내는 것이 바람직하며; X는 단일 결합, 이소프로필리렌, C₅-C₁₂ 시클로알킬리렌 또는 산소를 나타내는 것이 특히 바람직하다.

[0110] 본 발명에 따라 사용하고자 하는 폴리카르보네이트의 제조에 적절한 디페놀은 예를 들면 히드로퀴논, 레조르신, 디히드록시디페닐, 비스-(히드록시페닐)-알칸, 비스(히드록시페닐)-시클로알칸, 비스-(히드록시페닐)-술피드, 비스-(히드록시페닐)-에테르, 비스-(히드록시페닐)-케톤, 비스-(히드록시페닐)-술폰, 비스-(히드록시페닐)-술폭시드, α, α'-비스-(히드록시페닐)-다이소프로필벤졸 및 그의 알킬화, 고리-알킬화 및 고리-할로젠화 화합물을 들 수 있다

[0111] 바람직한 디페놀로는 4,4'-디히드록시디페닐, 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-1-페닐-프로판, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-페닐-에탄, 2,2-비스-(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스-(3-메틸, 4-히드록시페닐)-프로판, 2,4-비스-(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 1,3-비스-[2-(4-히드록시페닐)-2-프로필]벤졸(비스페놀 M), 2,2-비스-(3-메틸-4-히드록시페닐)-프로판, 비스-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-메탄, 2,2-비스-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-프로판, 비스-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-술폰, 2,4-비스-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 1,3-비스-[2-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-2-프로필]-벤졸, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸-시클로헥산을 들 수 있다.

[0112] 특히 바람직한 디페놀로는 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판 (BPA), 4,4'-디히드록시디페닐 (DOD) 및 2,2-비스

-(3-메틸-4-히드록시페닐)-프로판, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산 (TMC)을 들 수 있다.

- [0113] 이들 및 기타 적절한 디페놀은 예를 들면 US-A 특허 명세서 2 999 835, 3 148 172, 2 991 273, 3 271 367, 4 982 014 및 2 999 846, 독일 특허 공개 공보 1 570 703, 2 063 050, 2 036 052, 2 211 956 및 3 832 396, 프랑스 특허 명세서 1 561 518, 논문 [H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964, pp. 28ff; pp.102ff] 및 ["D.G. Legrand, J.T. Bendler, Handbook of Polycarbonates Science and Technology, Marcel Dekker New York 2000, pp. 72ff.]에 기재되어 있다.
- [0114] 호모폴리카르보네이트의 경우에는 단 1개의 디페놀을 사용하며, 코폴리카르보네이트의 경우에는 2개 이상의 디페놀을 사용한다. 사용한 디페놀뿐 아니라, 합성에 첨가되는 임의의 기타의 화합물질 및 보조 물질은 합성, 취급 및 보관으로부터 발생하는 불순물로 오염될 수 있다. 그러므로, 가능한 한 순수한 원료 물질을 사용하여 실시하는 것이 바람직하다.
- [0115] 폴리카르보네이트 합성은 연속식으로 수행한다. 상 계면 (LPC 방법)에서의 반응은 펌프가 있는 반응기, 튜브 반응기 또는 교반기가 있는 탱크 캐스케이드 또는 그의 조합 내에서 수행할 수 있으며, 합성 혼합물이 반응될 때까지, 즉 임의의 비누화가능한 염소 또는 포스겐 또는 클로로포르메이트를 더 이상 포함하지 않을 때까지 가능한 한 수성 및 유기 상이 분리되지 않는 것을 보장하는 상기 혼합 부재를 사용한다.
- [0116] 모노페놀, 예컨대 페놀, tert-부틸페놀 또는 쿠밀페놀의 형태로 사용하고자 하는 사슬 중단제의 양은 각각 사용된 디페놀의 물을 기준으로 하여 0.5 몰% 내지 10.0 몰%, 바람직하게는 1.0 몰% 내지 8.0 몰%, 특히 바람직하게는 2.0 몰% 내지 6.0 몰%이다. 사슬 중단제의 첨가는 포스겐화 이전에, 도중에 또는 이후에, 바람직하게는 염화메틸렌과 클로로벤젠의 용매 혼합물 중의 용액 (8-15 중량% 농도)으로서 실시될 수 있다.
- [0117] 상 계면 합성에 사용된 촉매로는 tert-아민, 특히 트리에틸아민, 트리부틸아민, 트리옥틸아민, N-에틸피페리딘, N-메틸피페리딘, N-이/n-프로필피페리딘, 특히 바람직하게는 트리에틸아민 및 N-에틸피페리딘을 들 수 있다. 촉매는 포스겐 투입후의 투여가 바람직하기는 하지만, 합성에 개별적으로, 혼합되어 또는 근접하게 그리고 순차적으로 그리고 임의로 포스겐화 이전에 첨가될 수 있다. 촉매 또는 촉매들의 투입은 물질 중에서, 불활성 용매 중에서, 바람직하게는 폴리카르보네이트 합성의 용매 중에서 또는 또한 수용액으로서, 그리고 tert-아민의 경우, 산, 바람직하게는 무기 산, 특히 염산과의 암모늄 염으로서 수행할 수 있다. 복수의 촉매를 사용하거나 또는 총량의 촉매의 투여 분획을 투입할 경우, 각종 투입 방법이 또한 자연적으로 상이한 위치에서 또는 상이한 시간에서 수행될 수 있다. 사용된 촉매의 총량은 사용한 비스페놀의 물을 기준으로 하여 0.001 내지 10.000 몰%, 바람직하게는 0.01 내지 8.00 몰%, 특히 바람직하게는 0.05 내지 5.00 몰%이다.
- [0118] 유기 상은 탈이온수 또는 증류수로 반복적으로 세척한다. 개별적인 세척 단계 후, 유기 상 (수성 상의 부분과 함께 분산되어 있을 수 있음)의 분리, 침강 탱크, 교반기가 있는 탱크 또는 이들 수단의 조합에 의하여 수행되며, 이 경우 세척수는 능동적인 또는 수동적인 혼합 부재를 사용하여 세정 단계 사이에서 임의로 첨가될 수 있다.
- [0119] 중합체를 용액으로부터 분리하는 것은 온도, 진공 또는 가열된 캐리어 기체에 의하여 용매를 증발시켜 수행될 수 있다.
- [0120] 용매로부터의 잔류물은 이와 같은 방식으로 용융물로부터 증발 압출기, 박층 증발기, 강하막 증발기, 압출물 증발기에 의하여 또는 마찰 압착에 의하여, 임의로 공비 첨가제, 예컨대 질소 또는 이산화탄소를 첨가하거나 또는 진공을 사용하여 그리고 대안으로 고체 상 중의 용매의 잔류물의 후속의 결정화 및 가열에 의하여 직접 얻은 고도 농축된 중합체 용융물로부터 제거될 수 있다.
- [0121] 용융물에서의 반응 (용융 중축합 방법, MPC 방법)은 에스테르교환 방법 후 중단될 수 있거나 또는 연속적으로 구성될 수 있다. 디히드록시아릴 화합물 및 디아릴 카르보네이트를 용융물로서 임의로 추가의 화합물과 함께 제공한 후, 반응이 적절한 촉매의 존재 하에서 개시된다. 소정의 최종 상태에 도달될 때까지 분해된 모노히드록시아릴 화합물을 배출함으로써 적절한 장치 및 디바이스 중에서 온도의 증가 및 압력의 감소와 함께 수율 또는 분자량이 증가된다. 증기 및 임의로 첨가된 화합물, 예를 들면 고 비점 모노히드록시아릴 화합물을 통하여 폴리카르보네이트를 생성하기 위한 절차 또는 플랜트의 선택에 의해 좌우되는, 디히드록시아릴 화합물 대 디아릴 카르보네이트의 혼합비, 디아릴 카르보네이트의 손실율의 선택을 통해 말단기가 유형 및 농도에 관하여 제시된다.
- [0122] 폴리카르보네이트를 생성하기 위한 연속식 방법은 바람직하게는 1종 이상의 디히드록시아릴 화합물과 디아릴 카르보네이트 및 임의로 기타의 첨가된 반응물이 촉매의 사용에 의해 용융되고, 예비축합후, 형성된 모노히드록시

아릴 화합물을 분리하지 않고 온도를 단계적으로 증가시키고 그리고 압력을 단계적으로 감소시키는 수개의 차후의 반응-증발기 단계에서 분자량이 소정 수준으로 감소되는 것을 특징으로 한다.

- [0123] 개개의 반응-증발기 단계에 적절한 디바이스, 장치 및 반응기는, 절차에 따르면, 선택한 온도 및 압력에서 요구되는 체류 시간을 제공하는 열 교환기, 팽창 장치, 침전기, 컬럼, 증발기, 교반기가 있는 용기 및 반응기 또는 기타의 시판중인 장치이다. 선택한 디바이스는 요구되는 열 투입을 허용하여야만 하며, 연속적으로 증가되는 용융 점도를 수용할 수 있도록 설계되어야만 한다.
- [0124] 모든 디바이스는 펌프, 파이프라인 및 밸브를 통하여 서로 연결된다. 모든 기기 사이에는 파이프라인이 물론 가능한 한 짧게 유지되어야만 하며, 라인의 만곡은 가능한 한 작게 유지되어 불필요하게 연장되는 체류 시간을 피하여야만 한다. 화학적 플랜트의 어셈블리를 위한 외부, 즉 기술적 제약 및 요건을 이러한 경우에 참조하도록 한다.
- [0125] 바람직한 연속식 절차에 따른 방법을 수행하기 위하여, 반응 파트너는 함께 용융될 수 있거나 또는 고체 디히드록시아릴 화합물이 디아릴카르보네이트 용융물 중에 용해되거나 또는 고체 디아릴카르보네이트가 디히드록시아릴 화합물의 용융물 중에 용해되거나 또는 2종의 원료는 용융물로서, 바람직하게는 생성으로부터 직접 배합한다. 원료의 별도의 용융물의 체류 시간, 특히 디히드록시아릴 화합물의 체류 시간은 가능한 한 짧게 설정한다. 반대로, 용융 혼합물은 개개의 원료에 비하여 감소된 원료 혼합물의 용점으로 인하여 품질 손실 없이 해당하는 더 낮은 온도에서 더 길게 체류할 수 있다.
- [0126] 촉매, 바람직하게는 페놀은 차후에 용해 및 첨가되며, 용융물은 반응 온도로 가열된다. 폴리카르보네이트를 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판 및 디페닐 카르보네이트로부터 생성하기 위한 기술적으로 중요한 방법의 경우, 이는 180℃ 내지 220℃, 바람직하게는 190℃ 내지 210℃, 보다 특히 바람직하게는 190℃이다. 15 내지 90 분, 바람직하게는 30 내지 60분의 체류 시간으로써, 형성된 히드록시아릴 화합물의 제거 없이 반응 평형이 확립된다. 반응은 대기압 하에서 수행될 수 있으나, 기술적인 이유로 양의 압력에서도 또한 수행될 수 있다. 기술적 플랜트 내에서의 바람직한 압력은 2 내지 15 bar 절대압이다.
- [0127] 용융 혼합물은 제1 진공 챔버 내에서 100 내지 400 mbar, 바람직하게는 150 내지 300 mbar로 설정된 압력에서 팽창되며, 그후, 바로 적절한 디바이스 내에서 동일한 압력에서 다시 투입 온도로 가열된다. 팽창 공정에서, 생성된 히드록시아릴 화합물은 여전히 존재하는 단량체와 함께 증발된다. 임의로 펌핑을 사용하여 동일한 압력 및 동일한 온도에서 바닥 생성물 저장기에서 5 내지 30분의 체류 시간 후에, 반응 혼합물을 50 내지 200 mbar, 바람직하게는 80 내지 150 mbar의 압력에서 제2 진공 챔버 내로 팽창시키고, 그후 바로 적절한 디바이스 내에서 동일한 압력에서 190℃ 내지 250℃, 바람직하게는 210℃ 내지 240℃, 특히 바람직하게는 210℃ 내지 230℃의 온도에서 가열한다. 여기서 다시, 생성된 히드록시아릴 화합물을 여전히 존재하는 단량체와 함께 증발된다. 하부 생성물 저장기 내에서, 동일한 압력 및 동일한 온도에서 임의로 펌핑을 사용하여 5 내지 30분의 체류 시간 후에, 반응 혼합물을 30 내지 150 mbar, 바람직하게는 50 내지 120 mbar의 압력의 제3 진공 챔버 내로 팽창시키고, 그후 바로 적절한 디바이스 내에서 동일한 압력에서 220℃ 내지 280℃, 바람직하게는 240℃ 내지 270℃, 특히 바람직하게는 240℃ 내지 260℃의 온도에서 가열한다. 여기서 다시 생성된 히드록시아릴 화합물을 여전히 존재하는 단량체와 함께 증발된다. 하부 생성물 저장기 내에서, 동일한 압력 및 동일한 온도에서 임의로 펌핑을 사용하여 5 내지 20분의 체류 시간 후에, 반응 혼합물을 5 내지 100 mbar, 바람직하게는 15 내지 100 mbar, 특히 바람직하게는 20 내지 80 mbar의 압력에서 추가의 진공 챔버 내로 팽창시키고, 그후 바로 적절한 디바이스 내에서 동일한 압력에서 250℃ 내지 300℃, 바람직하게는 260℃ 내지 290℃, 특히 바람직하게는 260℃ 내지 280℃의 온도로 가열한다. 여기서 다시, 생성된 히드록시아릴 화합물을 여전히 존재하는 단량체와 함께 증발된다.
- [0128] 여기서는 예를 들면 4개인 이들 단계의 수는 2 내지 6개 사이에서 변경될 수 있다. 필적하는 결과를 얻기 위하여, 단계의 수를 변경시킬 때 온도 및 압력도 이에 따라 변형되어야 한다.
- [0129] 이들 단계에서 달성된 바와 같은 올리고머 카르보네이트의 예비축합물의 상대 점도는 1.04 내지 1.20, 바람직하게는 1.05 내지 1.15, 특히 바람직하게는 1.06 내지 1.10이다.
- [0130] 바람직한 실시양태에서, 최종 플래쉬/증발기 단계에서와 동일한 압력 및 동일한 온도에서 임의로 펌핑을 사용하여 하부 생성물 저장기 내에서 5 내지 20분의 체류 시간 후에, 이와 같은 방식으로 생성된 올리고카르보네이트를 디스크 또는 바스켓 반응기에 전달하고, 250℃ 내지 310℃, 바람직하게는 250℃ 내지 290℃, 특히 바람직하게는 250℃ 내지 280℃에서 1 내지 15 mbar, 바람직하게는 2 내지 10 mbar의 압력에서 30 내지 90분, 바람직하게는 30 내지 60분의 체류 시간으로 추가로 축합시킨다. 생성물의 상대 점도는 1.12 내지 1.28, 바람직하게는

1.13 내지 1.26, 특히 바람직하게는 1.13 내지 1.24에 도달한다. 이러한 반응기 (중간-점도 반응기)에서 배출되는 용융물은 추가의 디스크 또는 바스켓 반응기 (고-점도 반응기) 내에서 응축 생성물 폐놀을 분리하여 소정의 최종 점도 또는 최종 분자량을 갖게 된다. 이에 대한 온도는 270℃ 내지 330℃, 바람직하게는 280℃ 내지 320℃, 특히 바람직하게는 280℃ 내지 310℃이고, 압력은 0.01 내지 3.00 mbar, 바람직하게는 0.2 내지 2.0 mbar이고, 체류 시간은 60 내지 180분, 바람직하게는 75 내지 150분이다. 상대 점도는 의도하는 적용예에 대하여 필요한 수준으로 조절되며, 1.18 내지 1.40, 바람직하게는 1.18 내지 1.36, 특히 바람직하게는 1.18 내지 1.34이다.

[0131] 2개의 바스켓 반응기의 기능은 또한 단일의 바스켓 반응기 내에서 조합될 수 있다.

[0132] 모든 방법 단계로부터의 증기를 직접 배출, 수집 및 처리한다. 가공은 일반적으로 증류에 의하여 수행하여 순도가 높은 생성물을 수득한다.

[0133] 본 발명의 방법에서, 전술한 인 III 및 인 V 화합물 및 임의로 기타의 첨가제를 압출기 내의 사이드 압출기에 의하여 용융물에 투입한다.

[0134] 이를 위하여, 화학식 2, 화학식 4 및 화학식 6을 포함하는 군으로부터의 화합물 및 그의 혼합물을 순수한 물질로서 또는 마스터배치 (최대 10 중량%)로서 사이드 유닛 (사이드 압출기)에 따른 방적 (과립화) 이전에 폴리카르보네이트에 첨가한다. 이러한 마스터배치는 추가의 첨가제, 예컨대 UV 안정화제, 이형제 또는 착색 첨가제를 임의로 포함할 수 있다.

[0135] 바람직하게는, 인 화합물(들)의 첨가 후에, 추가의 단계에서, 화학식 1 내지 화학식 6에 따른 산화 상태 +3 및 +5의 함유된 인 화합물의 양을 측정하고, 이 경우 산화 상태 +3의 함유된 인 화합물의 양은 산화 상태 +5의 함유된 인 화합물의 양보다 많아야만 한다. 산화 상태 +3의 함유된 인 화합물의 양이 산화 상태 +5의 인 화합물의 양보다 적을 경우, 산화 상태 +3인 추가의 인 화합물을 추가의 단계에서 폴리카르보네이트 용융물에 첨가한다.

[0136] 첨가제의 투입은 조성물 구성성분의 분해를 방지하는 안정화제에 의하여 폴리카르보네이트 조성물의 유용한 수명을 연장시키고, 최종 생성물을 착색시키고, 가공을 단순화시켜 (예를 들면, 이형제, 유동 보조제, 대전방지제) 특정한 부하에 대하여 중합체 성질을 변형시키는 (충격 강도 개질제, 예컨대 고무; 방염제, 착색제, 유리 섬유) 작용을 한다.

[0137] 이들 첨가제는 중합체 용융물에 개별적으로 또는 임의의 혼합물로 또는 복수의 상이한 혼합물로 그리고 중합체의 분리 이전에 또는 대안으로 이른바 배합 단계에서 과립의 용융 이후에 투입할 수 있다. 첨가제 또는 그의 혼합물은 중합체 용융물에 고체로서, 즉 분말로서 또는 용융물로서 투입될 수 있다. 또 다른 유형의 투입은 첨가제 또는 첨가제 혼합물의 마스터배치 또는 마스터배치의 혼합물의 사용을 포함한다.

[0138] 폴리카르보네이트 조성물에 적절한 통상의 첨가제는 예를 들면 문헌 [Additives for Plastics Handbook, John Murphy, Elsevier, Oxford 1999], [Plastics Additives Handbook, Hans Zweifel, Hanser, Munich 2001] 또는 WO 99/55772, pp. 15-25에 기재되어 있다.

[0139] 게다가, 착색제, 예컨대 유기 염료 또는 안료 또는 무기 안료, IR 흡광제는 개별적으로, 안정화제, (중공) 유리 구체, 무기 충전제 또는 유기 또는 무기 산란 안료와 조합하여 또는 혼합하여 첨가될 수 있다.

[0140] 본 발명에 따른 폴리카르보네이트 조성물은 통상의 기기, 예를 들면 압출기 또는 사출 성형 기기 상에서 가공하여 임의의 목적하는 성형체, 성형품, 시트 또는 플레이트 또는 병을 통상의 방식으로 형성할 수 있다.

[0141] 본 발명에 따른 개선된 광학 특성을 갖는 상기 방식으로 얻을 수 있는 폴리카르보네이트 조성물은 압출물 (플레이트, 시트 및 그의 적층체; 예를 들면 카드 적용 및 튜브의 경우) 및 성형체 (병)를 생성하기 위하여, 특히 투명 분야에서, 특히 광학 적용예 분야에서, 예를 들면 플레이트, 웹 플레이트, 창유리, 산란 및 커버 디스크, 램프 커버링, 플라스틱 커버 디스크, 도광 소자 또는 광학 데이터 저장, 예를 들면 오디오-CD, CD-R(W), DVD, DVD-R(W), 그의 다양한 읽기 전용 또는 쓰기 전용의 미니디스크 및 임의로 기록 가능한 실시양태뿐 아니라, 근접장 광학을 위한 데이터 매체에 사용될 수 있다. 또한, 전기/전자 공학 및 IT 부문을 위한 물품의 제조에 사용될 수 있다.

[0142] 본 발명에 따른 폴리카르보네이트 조성물의 사용의 또 다른 커다란 분야는 산란 디스크 및 기타의 디스플레이 적용예뿐 아니라, 자동차 부문에서의 광학 적용예, 예를 들면 창유리, 플라스틱 커버링, 산란 디스크 또는 도광 소자, 시준기, 렌즈, LED 적용예, 중합체 도광 섬유, 배경 조명을 위한 확산 시트 및 장-필드 램프를 위한 램프

커버링을 들 수 있다.

- [0143] 본 발명의 폴리카르보네이트 조성물은 배합물, 블렌드, 예를 들면 PC/ABS, PCASA, PC/SAN, PC/PBT, PC/PET 또는 PC/PETG 및 광학 및 기계적 특성에 대한 특정 요건을 갖는 부품, 예를 들면 LED 적용예, 시준기, 발광 다이오드, 램프 커버링, 자동차 부문, 예를 들면 전면 헤드라이트 및 창유리, 의료 분야, 예를 들면 투석기, 연결기, 탭, 포장재, 예컨대 병, 용기를 생성하는데 사용될 수 있다.
- [0144] 또한, 본원은 본 발명에 따른 중합체로 제조된 압출물 및 성형체 또는 성형품에 관한 것이다.
- [0145] 실시예
- [0146] 사용한 원료:
- [0147] PC 1은 용융물 부피 유량 (MVR)이 14.5 cm³/10 min (260℃/2.16 kg)인 비스페놀 A 및 포스겐에 기초한 폴리카르보네이트이다.
- [0148] PC 2는 MVR이 15.7 cm³/10 min (260℃/2.16 kg)인 비스페놀 A 및 포스겐에 기초한 폴리카르보네이트이다.
- [0149] PC 3은 MVR이 15.5 cm³/10 min (260℃/2.16 kg)인 비스페놀 A 및 포스겐에 기초한 폴리카르보네이트이다.
- [0150] PC 4는 MVR이 8.9 cm³/10 min (260℃/2.16 kg)인 비스페놀 A 및 포스겐에 기초한 폴리카르보네이트이다.
- [0151] TPP: 트리페닐포스핀
- [0152] 이르가포스(Irgafos) 168: 바스프/시바로부터의 포스파이트(트리스-(2,4-디-tert-부틸)페닐-포스파이트)
- [0153] 본 발명에 따른 성형 조성물의 특성화(시험 방법):
- [0154] 색상 측정:
- [0155] ASTM E313에 따른 표준 시험체 (4 mm 두께) 상에서의 측정에 의한 성형체에 대한 황변 지수 YI의 측정.
- [0156] ASTM E313에 따른 표준 시험체 (4 mm 두께) 상에서의 측정에 의한 성형체에 대한 투과율의 측정.
- [0157] 용융물 부피 유량 (MVR)의 측정은 300℃에서 1.2 kg 부하로 또는 260℃에서 2.16 kg 부하로 ISO 1133에 따른 용융물 지수 시험 디바이스를 사용하여 수행하였다.
- [0158] I-MVR의 측정은 20분 동안 연속 열 부하 이후인 것만을 제외하고, 상기 (ISO 1133) 기재된 바와 유사하게 수행하였다.
- [0159] 하기 표 1에는 개선된 광학 특성, 특히 증가된 가공 온도에서 증가된 투과율 및 감소된 황변 지수를 나타낸다.

[0160] <표 1>

결과:		비교 실시예 1	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4
TPP 함량	ppm	-	168	321	310	192
TPPO 함량	ppm	-	32	26	55	23
MVR 260°C (2.16 kg)	ml/10min	13.2	14.5	15.7	15.5	8.9
IMVR20' 260°C (2.16 kg)	ml/10min	13.3	13.9	15.0	15.0	8.8
델타 MVR / IMVR20'		0.1	-0.6	-0.7	-0.5	-0.1
광학 데이터 280°C/80°C						
투과율	%	89.97	90.02	89.96	90.0	90.0
Y.I.		1.19	0.91	1	0.9	0.9
광학 데이터 300°C/80°C						
투과율	%	90	89.99	89.99	90	-
Y.I.		1.17	0.96	0.44	0.9	-
광학 데이터 320°C/80°C						
투과율	%	89.98	90.03	89.96	89.9	-
Y.I.		1.28	0.98	1.02	1.0	-
광학 데이터 320°C/80°C 5-배 체류 시간						
투과율	%	89.94	90.01	89.92	89.9	-
Y.I.		1.37	1.1	1.05	1.1	-
광학 데이터 340°C/80°C						
투과율	%	89.84	89.93	89.79	89.8	-
Y.I.		1.72	1.25	1.18	1.1	-
광학 데이터 340°C/80°C 5-배 체류 시간						
투과율	%	89.83	89.89	89.7	89.7	-
Y.I.		1.69	1.48	1.53	1.3	-

[0161]

[0162]

표 1에서 명백하게 밝혀진 바와 같이, 본 발명에 따른 조성물은 비치환 폴리카르보네이트 조성물에 비하여 열 안정성이 훨씬 더 우수하다. Y.I.는 크게 감소된 반면, 투과율 및 용융 흐름 거동은 실질적으로 변경되지 않은 채 유지되는데, 이러한 효과는 높은 가공 온도 및 긴 체류 시간과 함께 특히 현저하다.

[0163]

하기 표 2의 시험은 본 발명에 따른 인 화합물의 직접적인 투입이 폴리카르보네이트 (PC 5 및 PC 6)를 생성할 경우에는 필수적인 반면, 폴리카르보네이트 조성물에서 산화 상태 +3 및 +5의 인 화합물의 쌍의 부재로 인하여 Y.I.는 훨씬 더 높으며, 투과율은 더 낮다는 것을 나타낸다.

[0164]

본 발명에 따른 PC 5는 MVR이 10.0 cm³/10 min (1.2 kg, 300°C, ISO 1133에 따름)인 BPA 폴리카르보네이트이다.

[0165]

본 발명에 따른 PC 6은 MVR이 13.2 cm³/10 min (1.2 kg, 300°C, ISO 1133에 따름)인 BPA 폴리카르보네이트이다.

[0166]

비교예인 PC 7은 MVR이 13.0 cm³/10 min (1.2 kg, 300°C, ISO 1133에 따름)인 BPA 폴리카르보네이트이다.

[0167] <표 2>

		본 발명에 따른 PC 5	본 발명에 따른 PC6	PC 7 비교 실시예 2
TPP 함량	ppm	191		
TPPO 함량	ppm	27		
이르가포스 168 함량	ppm		129	
이르가포스 168 옥시드 함량	ppm		6	
투과율 @ 4mm	%	89.74	89.79	89.36
YI	--	1.24	1.36	1.75

[0168]

[0169] 본 발명에 따른 폴리카르보네이트 조성물 PC 5 및 PC 6은 투과율이 훨씬 더 높으며, 황변 지수는 감소되었다는 것을 알 수 있다.

[0170] 하기 표 3에서의 시험은 본 발명에 따른 인 화합물의 직접 투입이 폴리카르보네이트 (PC 5)의 생성시 필수적인 반면, 포스핀/포스핀 옥시드 혼합물의 차후의 배합은 Y.I.가 훨씬 더 높으며, 투과율이 더 낮은 조성물을 생성한다는 것을 나타낸다.

[0171] 본 발명에 따른 PC 8은 MVR이 12.5 cm³/10 min (1.2 kg, 300℃, ISO 1133에 의함)인 BPA 폴리카르보네이트이다.

[0172] 비교예인 PC 9는 250 ppm의 TPP를 배합 단계에서 투입한, MVR이 12.5 cm³/10 min (1.2 kg, 300℃, ISO 1133에 의함)인 BPA 폴리카르보네이트이다.

[0173] <표 3>

결과		본 발명에 따른 PC 8	본 발명에 따른 PC9
TPP 함량	ppm	190	41
TPPO 함량	ppm	27	84
투과율 @ 4mm	%	89.81	89.05
YI	--	1.29	1.48

[0174]

[0175] 본 발명에 따른 폴리카르보네이트 조성물 PC 8은 차후에 배합된 PC9와 비교시 투과율이 훨씬 더 높으며, 황변 지수는 감소되었다는 것을 알 수 있다.