(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C08G 64/30
C08G 64/20

(11) 공개번호 10-2004-0105826
(43) 공개일자 2004년12월16일

(21) 출원번호 10-2004-7015571
(22) 출원일자 2004년09월30일
번역문 제출일자 2004년09월30일
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/007415
(87) 국제공개번호 WO 2003/082952
(86) 국제출원출원일자 2003년03월11일
(87) 국제공개일자 2003년10월09일

(30) 우선권주장 10/107,149 2002년03월28일 미국(US)

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

(72) 발명자 브랙한스-피터
스위스 8704 헬리베르크 슐하우스슈트라세 64

칼릭데니스
네덜란드 4611 제이엑스 베르겐 옵 줌 카츠반 36

획스데오도루스람베르투스
네덜란드 4613 에이에스 베르겐 옵 줌 할스테르제베그 303

휘트니존모간
미국 뉴욕주 12309 니스카유나 헴스테드 로드 1269

(74) 대리인 김창세
장성구

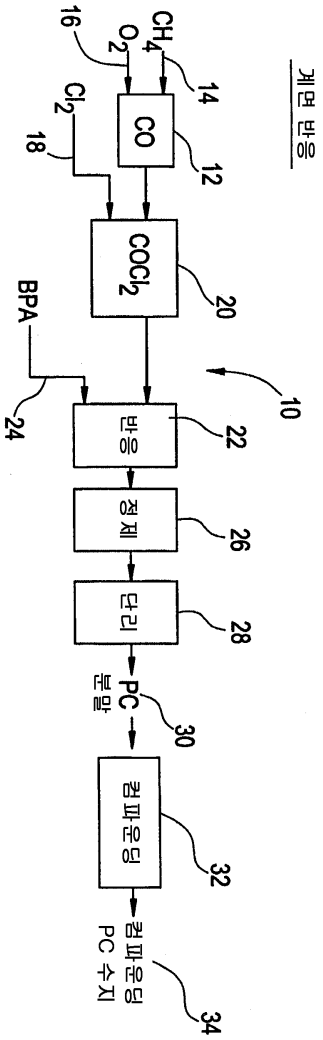
심사청구 : 없음

(54) 폴리카보네이트의 제조 방법 및 시스템, 공중합 시약 및폴리카보네이트

요약

본 발명은, 유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트를 제조하고, 하이드록실-함유 폴리카보네이트를 임의적으로 활성화된 대칭적 방향족 카본산 다이에스터(B)와 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산(C)의 혼합물과 반응시키는 것을 포함하는 폴리카보네이트의 제조방법에 관한 것이다. 공중합 시약은 [폴리카보네이트]x 잔기, (B) [임의적으로 활성화된 대칭적 방향족 카본산 다이에스터]y 잔기 및 (C) [임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산]z 잔기(여기서, x, y 및 z는 공중합체의 몰%이다)를 포함한다.

대표도



명세서

기술분야

본 발명은 폴리카보네이트에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 이는 공중합 시약을 코폴리카보네이트에 첨가함으로써 폴리카보네이트 공중합체를 제조하기 위한 방법 및 시스템에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 방법 및 시스템에 의해 제조되는 코폴리카보네이트에 관한 것이다.

배경기술

폴리카보네이트 조성물은 내충격성, 내열성 및 투명성과 같은 귀중한 기계적 성질을 나타낸다. 이 조성물은 엔지니어링 용도에서 광범위하게 사용된다. 광학 저장 매체와 같은 특정한 공정 및 용도에서는, 투명하고, 낮은 수 친화성, 양호한 가공성, 양호한 내열성 및 낮은 복굴절을 나타내는 폴리카보네이트 조성물을 이용하는 것이 바람직하다. 수 친화성은 고밀도 광학 자료 저장 매체로서 사용되는 조성물에서는 특히 바람직하지 않다. 습기는 기록 층 뒤틀림을 야기하여 자료의 충실도를 악화시킨다.

폴리카보네이트를 제조하는 전형적인 방법에서는 비스페놀과 같은 방향족 다이하이드록시 화합물 및 다이페닐 카보네이트와 같은 다이아릴 카보네이트를 용융 상태 에스터 교환으로 반응시킨다. 이 방법은 소위 용융-중축합으로 불린다. 폴리카보네이트 공중합체는 다이페닐 카보네이트 및 비스페놀 A를 공단량체로서 다른 임의적으로 치환된 비스페놀, 다이에스터 또는 이산과 함께 중합시킴으로써 용융-중축합으로 제조될 수 있다.

치환된 비스페놀 A(BPA)계 코폴리카보네이트를 제조하는 한 공정에서는, 2,2-(비스-3-아이소프로필-4-하이드록시페닐)프로판을 비스페놀 A 및 다이페닐 카보네이트(DPC) 및 테트라메틸-암모늄 하이드록사이드(TMAH) 및 NaOH 촉매와 함께 용융 에스터교환 반응으로 반응시킨다. 이 공정은 매우 낮은 분자량을 갖는 공중합체를 수득하기 위해

서는 매우 오랜 기간의 반응 시간을 요구할 수 있다.

전형적인 용융 에스터교환 플랜트는 귀중한 페놀 부산물을 증류하여 재활용하는 오버헤드 시스템을 이용한다. 페놀 재순환 시스템이 공중합체를 형성하기 위해 사용되는 다른 단량체를 포함하는 경우, BPA 및 DPC 단량체 부산물의 회수는 보다 더 어려워진다. 추가의 단량체는 재순환 스트림으로부터 분리되어야만 한다. 단량체가 다른 재순환 스트림 성분과 유사한 비등점 및 증기압을 갖는 경우, 요구되는 분리 공정은 복잡하다.

전형적인 용융 에스터교환 플랜트는 직렬의 여러 반응기 및 중합기를 포함하는 연속 공정을 이용한다. 제 1 단량체 혼합 탱크중의 공급물 조성이 변화한 후에 안정된 조작이 수득되는데 여러 시간이 요구된다. 이 기간동안 잘 한정되지 않은 성질을 갖는 다량의 다양한 조성의 전이 물질이 생성된다.

연속적인 용융 반응 시스템에서 폴리카보네이트 공중합체를 제조하기 위해서는 개선된 공정이 요구된다. 추가로, 특정한 용도를 위한 생성물 폴리카보네이트를 주문 제조하도록 변형된 개선된 생성물 및 개선된 가공 시약이 여전히 요구된다.

도면의 간단한 설명

도 1은 컴파운딩된 폴리카보네이트 수지를 제조하는, 컴파운딩을 이용한 계면간 반응의 도식도이다.

도 2는 폴리카보네이트 수지를 제조하는, 다이페닐 카보네이트와 비스페놀 A 사이의 반응을 나타낸다.

도 3은 컴파운딩된 폴리카보네이트 수지를 제조하는, 컴파운딩을 이용한 포스젠계 용융 반응 시스템의 도식도이다.

도 4는 컴파운딩된 폴리카보네이트 수지를 제조하는, 컴파운딩을 이용한 포스젠-부재 용융 반응 시스템의 도식도이다.

도 5는 코폴리카보네이트를 제조하기 위한 통합된 연속 반응 시스템의 도식도이다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 개선된 공중합 공정, 공중합 시약 및 제품을 제공한다. 본 발명 에 따르면, 코폴리카보네이트를 제조하기 위한 방법은 유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)를 제조하는 단계, 및 하이드록실-함유 폴리카보네이트를 임의으로 활성화된 대칭적 방향족 카본산 다이에스터(B)와 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산(C)의 혼합물과 반응시키는 단계를 포함한다.

다른 실시양태에서, 본 발명은 임의적으로 활성화된 대칭적 방향족 카본산 다이에스터(B) 및 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산(C)의 혼합물을 포함하는 공중합 시약에 관한 것이다.

다른 실시양태에서, 본 발명은 방향족 다이하이드록시 화합물(i)을 카본산 다이에스터(ii)와 반응시켜 유리-하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)를 제조하는 단계, 및 유리-하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)를 임의적으로 활성화된 대칭성 방향족 카본산 다이에스터(B)와, 반응된 방향족 다이하이드록시 화합물(i)에 대한 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산(C)의 화학양론적 몰 비가 약 0.01 내지 약 0.75이 되는, 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산의 혼합물(C)과 반응시켜 유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)를 형성하는 단계를 포함한다.

또다른 실시양태에서, 본 발명은 방향족 다이하이드록시 잔기(i) 및 카본산 다이에스터 잔기(ii)를 포함하는 [폴리카보네이트]$_x$ 잔기; [임의적으로 활성화된 대칭적 방향족 카본산 다이에스터]$_y$ 잔기(B); 및 [임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산]$_z$ 잔기(C)(여기서 x는 공중합체의 30 내지 80몰% 이고, y는 10 내지 35몰%이고, z는 10 내지 35몰%이다)를 포함하는 공중합체에 관한 것이다.

또다른 실시양태에서, 본 발명은 유리 하이드록실 함유 폴리카보네이트(A)를 제조하는 단계, 및 적어도 제 1 공중합 및 임의적으로 활성화된 대칭적 방향족 카본산 다이에스터(B)와 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산(C)과의 혼합물을 이용한 제 2 공중합에서 순차적으로 반응시키는 단계를 포함하는, 코폴리카보네이트를 제조하는 방법에 관한 것이다.

공중합체는 (A) 방향족 다이하이드록시 잔기(i) 및 카본산 다이에스터 잔기(ii)를 포함하는 [코폴리카보네이트 잔기]$_x$; (B) 임의적으로 활성화된 대칭적 방향족 카본산 다이에스터 잔기; 및 방향족 다이하이드록시 화합물(i)에 대한 (C) 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산의 화학양론적 몰 비가 약 0.01 내지 약 0.75이 되는 (C) 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산을 포함한다.

코폴리카보네이트를 제조하기 위한 시스템은 방향족 다이하이드록시 화합물(i)과 카본산 다이에스터(ii)를 반응시켜 코폴리카보네이트를 제조하기 위한 제 1 반응기, 및 임의적으로 활성화된 대칭적 방향족 카본산 다이에스터(B)와 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산(C)의 제어된 화학양론적 혼합물을 다량체와 반응시켜 코폴리카보네이트를 생성하기 위한 연속 중합기를 포함한다.

최종적으로, 광학 저장 매체는 유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)를 제조하는 단계; 유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)를 임의적으로 활성화된 대칭적 방향족 카본산 다이에스터(B)와 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산(C)의 제어된 화학양론적 혼합물과 반응시켜 공중합체를 생성하는 단계; 및 공중합체를 저장 매체로서의 광학 구조에 혼입시키는 단계에 의해 구축된다.

폴리카보네이트를 제조하기 위한 전형적인 과정은 계면간 공정 및 용융 공정을 포함한다. 가네코(Kaneko) 등의 미국 특허 제 6,300,459 호는 방향족 다이하이드록시 화합물과 다이페닐카보네이트를 용융 축합시킴으로써 말단-블록킹된 방향족 폴리카보네이트를 제조하는 방법을 개시한다. 가네코 등의 방법에서는, 특정한 카보네이트 또는 카복실산 에스터를 반응에 첨가하여 말단-블록 폴리카보네이트 생성물을 형성한다.

본 발명의 특징은 도면 및 하기의 상세한 설명에 의해 명확해질 것이고, 이들은 본 발명의 바람직한 실시양태를 제한하지 않고 예로서 설명하고 있다.

도 1은 폴리카보네이트를 제조하고, 귀중한 성질을 갖는 조성물로 컴파운딩하기 위한 전체적인 계면간 공정을 예시한다. 도 1에 도시된 바와 같이, 공정(10)은 메탄(14)과 산소(16)의 반응으로부터 일산화탄소(12)를 제조하는 단계, 및 염소(18)를 일산화탄소와 혼합하여 포스젠(20)을 제조하는 단계를 포함할 수 있다. 포스젠은 폴리카보네이트 생성물이 분말(30)로서 정제되고(26) 단리되는(28) 계면간 설비에서 비스페놀 A(BPA)(24)와 같은 2가 페놀과 반응된다(22). 유리 하이드록실 말단 기의 수준은 2가 페놀 대 포스젠의 화학양론을 조절함으로써 다양할 수 있다. 전형적인 일작용성 페놀 또는 이들의 유도체를 연쇄 반응 중단제로서 첨가한다. 그런 다음, 분말(30)을 컴파운딩(32)하여 귀중한 성질을 갖는 폴리카보네이트 조성물(34)을 생성한다.

도 2에 나타난 바와 같이, 용융 공정(40)에서는, 폴리카보네이트가 방향족 다이하이드록시 화합물(a) 및 카본산 다이에스터(b)의 용융 중축합에 의해 생성된다. 도 2에서, 다이페닐 카보네이트(DPC)(42)를 BPA(44)와 반응시켜 에스터 교환반응으로 폴리카보네이트(46)를 생성한다. 반응은 알칼리 촉매(48)의 존재하에서 배치 방식 또는 연속 방식으로 수행될 수 있다. 반응을 위한 장치는 임의의 적합한 유형의 탱크, 튜브 또는 컬럼을 포함할 수 있다.

도 3 및 도 4는 용융 과정을 예시한다.

도 3은 포스젠계 용융 반응(60)을 예시한다. 도 3에서, 메탄(62) 및 산소(64)는 반응하여 일산화탄소(66)를 형성하고, 이는 염소 기체(68)와 반응하여 포스젠($COCl_2$)(70)을 형성한다. 포스젠(70)은 페놀(72)과 반응하여 DPC(74) 및 HCl을 생성한다. HCl은 NaOH(76)의 첨가에 의해 중화되어 염수 용액 부산물(78)을 생성하고, 이는 전기분해되어 Cl_2를 생성하거나, 다른 용도로 재활용될 수 있다(도시되지 않음). 그런 다음, DPC(74)를 BPA(82)와 함께 중합(80)하여 폴리카보네이트를 생성한다. 유리 하이드록실 함유 코폴리카보네이트(84)가 이 중합에서 중간체로서 제조된다. 중합 반응의 페놀 부산물(86)을 추가의 DPC의 제조를 위해 재활용할 수 있다. 폴리카보네이트 펠렛 생성물(88)을 용융 형태 형성 공정, 또는 폴리에스터 또는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 공중합체와 같은 다른 중합체와의 열가소성 블렌드의 제조에서 직접적으로 첨가제없이 순수한 수지(90)로서 사용할 수 있다. 또는, 생성물(88)은 개선된 난연성, 광 또는 열 안정성 또는 금형 방출과 같은 추가의 귀중한 성질이 있는 폴리카보네이트 수지 조성물(94)을 제조하기 위해 첨가제(92)와 컴파운딩될 수 있다.

도 4는 메탄(110)을 산소(114)로 산화시켜 일산화탄소(116)를 생성하고, 이것을 추가적인 산소(118) 및 메탄올(120)과 반응시켜 다이메틸 카보네이트(DMC)(122)를 형성하는 포스젠 유리 용융 반응(110)을 예시한다. 이어서 DMC(122)를 페놀(124)와 반응시켜 DPC(126) 및 메탄올 부산물을 생성하고, 이어서 이것을 라인(128)을 통해 재순환시켜 추가적인 DMC(122)를 생성한다. 도 3에서와 같이 DPC(126)을 중합조(130)에서 BPA(132)와 중합시키고 압축시켜(도시되지 않음) 폴리카보네이트 펠렛(134)를 생성한다. 중합반응의 페놀 부산물(136)은 전형적으로는 재순환되어 추가적인 DPC(126)을 생성한다. 폴리카보네이트 펠렛(134)은 부가된 첨가제없이 용융 성형공정(melt shape-forming process)에 직접 또는 폴리에스터 또는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 공중합체와 같은 다른 중합체와의 열가서성 블렌드의 제조에서 니트 수지(neat resin)(138)로서 사용될 수 있다. 그렇지 않은 경우 펠렛(134)는 컴파운딩조(140)에서 첨가제와 컴파운딩되어 개선된 난연성, 광, 열 안정성 또는 이형성과 같은 추가적인 귀중한 특성을

갖는 폴리카보네이트 조성물(142)을 생성할 수 있다.

본 발명은 유리 하이드록실 함유 폴리카보네이트(A)를, 적어도 대칭적인 임의적으로 활성화된 방향족 카본산 다이에스터(B) 및 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산(C)을 포함하는 상이한 종의 혼합물로 이루어진 공중합 조성물과 반응시킴으로써 코폴리카보네이트를 제조하는 통합식 방법을 제공한다. 본원에서 용어 '폴리카보네이트'는 폴리카보네이트 올리고머를 포함하고, 용어 '코폴리카보네이트' 또는 '폴리카보네이트 공중합체'는 폴리카보네이트 또는 폴리카보네이트 올리고머와 공중합 시약(B) 및 (C)와의 반응 생성물이다.

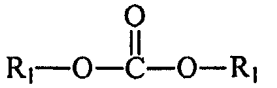
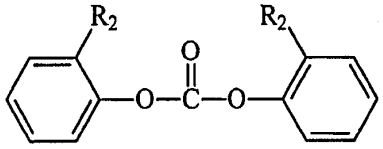
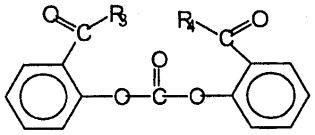
유리 하이드록실 함유 폴리카보네이트 : 유리 하이드록실 함유 폴리카보네이트(A)는 용융반응, 계면반응, 고상반응, 박막반응 등에 의해 생성될 수 있다. 주장된 중합체는 또한 폴리카보네이트로서 사용될 수 있다. 또한, 카네코 등의 미국특허 제6,300,459호는 에스터 교환촉매의 존재하에 방향족 폴리카보네이트와 활성 수소 화합물과의 반응에 의해 적당한 유리 하이드록실 함유 폴리카보네이트(A)를 제조하는 방법을 제공한다. 도 1에서는 과량의 2가 페놀을 사용하여 페놀계 하이드록실 말단기의 함량을 증가시킬 수 있다. 도 2에서 생성되는 용융 폴리카보네이트의 유리 하이드록실 함량은 DPC 대 BPA의 비를 변화시킴으로써 조절할 수 있다. 이러한 비가 증가하는 경우 보다 많은 '캡핑된' 쇄 말단을 갖는 폴리카보네이트를 생성할 수 있다. 상기 비가 감소하는 경우에는 보다 많은 '캡핑되지 않은' 또는 유리 하이드록실 말단기를 갖는 폴리카보네이트를 생성할 수 있다.

폴리카보네이트(A)는 폴리카보네이트의 혼합물일 수 있다. 예를 들어 용융반응에 의해 생성된 중합체는 계면반응에 의해 생성된 중합체 또는 몰딩된 디스크 의 회수를 통해 수득한 중합체와 혼합할 수 있다. 일반적으로, 폴리카보네이트의 유리 하이드록실 함량이 높을수록 본 발명의 공정에서의 활성은 커진다. 하이드록실 함량은 반응물 화학양론을 조절함으로써 조절도리 수 있다. 그렇지 않으면 상기 함량은 낮은 수준의 유리 하이드록실 그룹을 갖는 폴리카보네이트를 높은 수준을 갖는 폴리카보네이트와 용융 평형시킴으로써 조절될 수 있다.

폴리카보네이트는 임의의 형태의 폴리카보네이트일 수 있으며 용융 에스터 교환, 고상, 박막 또는 계면공정에 의해 형성되어 단일 폴리카보네이트 또는 상이한 중합체들의 혼합물을 형성할 수 있다. 용융 에스터 교환공정으로 형성되는 경우의 폴리카보네이트가 바람직하다. 반응은 공중합 시약과 함께 회분식 또는 연속식으로 실행될 수 있다. 공정이 실행되는 장치는 적당한 형태의 탱크, 관, 압출기, 칼럼 등일 수 있다.

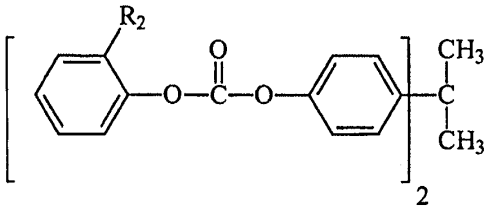
폴리카보네이트를 제조함에 있어서, 통상적으로는 약 0.8 내지 약 1.30몰의 카본산 다이에스터가 방향족 다이하이드록시 화합물 매 1몰당 이용된다. 한 실시양태에 있어서, 약 1.01몰 내지 약 1.20몰의 카본산 다이에스터가 이용된다. 카본산 다이에스터 대 방향족 다이하이드록시 화합물의 비는 감소되거나 증가되어 고함량 또는 저함량의 반응성 유리 하이드록실 말단기를 갖는 폴리카보네이트를 생성할 수 있다.

공중합 시약 : 본 발명의 공중합 시약은 임의적으로 활성화된 대칭적 방향족 카본산 다이에스터(B) 및 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산(C)의 혼합물을 포함한다.

본원에서 사용되는 용어 '임의적으로 활성화된 대칭적 방향족 카본산 다이에스터'는 카보네이트 브릿지를 통해 연결되고 각각의 페놀기가 동일한 알킬, 아릴 또는 아르알킬 치환기로 임의의 위치에서 치환된 2개의 페놀기를 함유하는 화합물을 지칭한다. 다수의 대칭적인 방향족 카본산 다이에스터는 화학식  으로 나타낼 수 있으며, 상기 화학식에서 R_1 은 페닐, 아릴 및 아릴알킬기로 구성된 군으로부터 선택된다. R_1 은 활성화 기로 선택적으로 치환될 수 있다. 이러한 대칭적인 활성화된 방향족 카보네이트의 다수는 화학식  로 나타낼 수 있으며, 상기 화학식에서 R_2 는 전기음성 치환기이다. 바람직한 전기음성 치환기는 카보닐 함유 기, 니트로기, 및 할로기이다. 한 실시양태에서 카본산 다이에스터는 화학식  의 구조의 활성화된 오르토-전자 구인성 기를 갖는 다이페닐 카보네이트이며, 상기 화학식에서 R_3 및 R_4 는 알콕시, 페녹시, 벤족시, 아릴옥시, 페닐 및 아릴기로 구성된 군으로부터 선택된다. 한 실시양태에서, R_3 및 R_4 는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 벤족시, 페녹시 및 페닐로 구성된 군으로부터 선택된다.

이러한 유형의 대칭적인 활성화된 방향족 카보네이트는 적당한 오르토-치환 된 페놀과 포스젠과의 반응에 의해 합성될 수 있다.

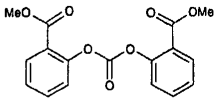
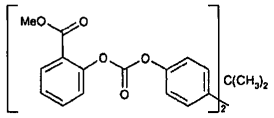
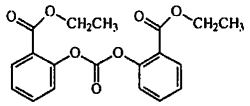
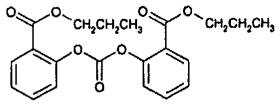
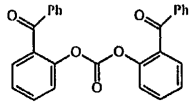
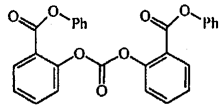
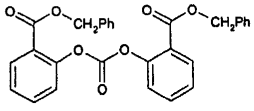
본 발명에 따르는 조성물 및 방법에서 사용하기 위한 대칭적인 활성화된 방향족 카보네이트는 또한 2당량의 적절한 '활성화된' 또는 오르토-치환된 페닐 클로로포르메이트와 비스페놀 예를 들어 비스페놀 A와의 반응에 의하거나 비스-클로로포르메이트와 2당량의 '활성화된' 또는 적절한 오르토-치환된 페놀과의 반응에 의해서 제조될 수 있다. 비스페놀 A가 사용되는 경우 생성되는 조성물은 화학식



의 구조를 가지며, 상기 화학식에서 R2는 위에서 정의된 바와 동일하다.

본 발명의 조성물 및 방법에 사용될 수 있는 대칭적인 활성화된 방향족 카보네이트의 특정한 예들이 하기 표 1에 요약되어 있다.

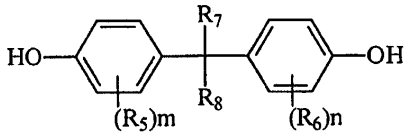
[표 1]

구조식	명칭(약칭)	데이터
	비스-메틸 살리실레이트 카보네이트(bMSC)	MW = 330 mp 109 °C
	BPA-비스-메틸 살리실레이트 카보네이트	MW = 572
	비스-에틸 살리실레이트 카보네이트(bESC)	MW = 358
	비스-프로필 살리실레이트 카보네이트(bPrSC)	MW = 386 mp = 57-58 °C
	비스-2-벤조일페닐 카보네이트	MW = 422 mp = 111-112°C
	비스-페닐 살리실 카보네이트(bPhSC)	MW = 454
	비스-벤질 살리실 카보네이트(bBSC)	MW = 482 mp = 68.5-71°C

본원의 명세서 및 청구범위에서 사용되는 용어 '임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산은 둘 이상의 페놀류, 하이드록실 또는 카복실산 기를 함유하는 화합물을 지칭한다. 페놀 기는 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 단 이들은 전기음성이고 따라서 오르토 위치에서 활성화하는 치환기를 포함하지 않는다.

적당한 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 및 이산은 화학식 A_xG_y로 표시될 수 있으며, 상기 화학식에서 A는 C_{1-20} 폴리메틸렌, C_{2-20} 알킬렌 또는 알킬리덴, C_{5-36} 사이클로알킬렌 또는 사이클로알킬리덴, C_{6-36} 아릴렌 또는 알킬아릴렌, 또는 C_{6-36} 아릴알킬렌이며 x는 0 또는 정수이고, G는 알킬 기 또는 방향족 또는 지환족 환에 직접

결합된 하나 이상의 하이드록실 또는 카복실산 기를 갖는 1가 C_6-C_{30} 탄화수소이되, G는 각각 동일하거나 상이할 수 있고, y는 1 이상의 정수이다.



임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물은 화학식 으로 나타낸 비스페놀일 수 있으며, 상기 화학식에서 R_5 및 R_6 은 C_1-C_6 알킬, C_3-C_6 사이클로알킬 또는 페닐로부터 독립적으로 선택되고, m 및 n은 0 내지 4로부터 독립적으로 선택된 정수이고 R_7 및 R_8 은 수소, C_1-C_{12} 알킬, 또는 페닐로부터 독립적으로 선택되거나 R_7 및 R_8 은 함께 C_3-C_{12} 사이클로알킬을 형성한다.

방향족 카본산 다이에스터(B) 대 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산(C)의 몰비는 최종 생성물 특성을 결정하도록 조절될 수 있다. 카본산 다이에스터(B) 약 0.25몰 내지 약 3.0몰이 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또 는 이산(C) 매 1몰당 이용될 수 있다. 바람직한 비는 원하는 최종 분자량 및 원하는 말단캡핑 수준 뿐만 아니라 (C)의 유형 및 폴리카보네이트(A)의 말단캡핑 및 유리 하이드록실 수준에 따라 좌우된다. 원하는 (B) 대 (C) 몰비는 0.75 내지 1.25이며 바람직한 (B) 대 (C) 몰비는 1.0 내지 1.08이다. 카본산 다이에스터(B) 수준이 증가하면 말단캡핑 수준이 증가하고 최종 공중합체의 유리 하이드록실 수준은 감소한다. 카본산 다이에스터 수준(B)이 줄어드는 경우 말단캡핑 수준은 감소한다. 이산이 성분(C)인 경우 중간체의 형성으로 인하여 반응을 유도하는데 추가적인 카본산 다이에스터(B)가 필요하다. 폴리카보네이트(A)의 보다 높은 유리 하이드록실 수준이 보다 큰 반응성을 제공하지만, 일반적으로는 보다 다량의 카본산 다이에스터가 높은 말단캡핑 수준의 최종 공중합체를 달성하도록 부가될 필요가 있다.

방향족 다이하이드록시 화합물의 예는 비스(하이드록시아릴)알칸 예를 들어 비스(4-하이드록시페닐)메탄; 1,1-비스(4-하이드록시페닐)에탄; 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판(이것은 비스페놀 A 또는 BPA로도 알려짐); 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-비스(4-하이드록시페닐)사이클로펜탄 및 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로헥산; 다이하이드록시아릴 에터 예를 들어 4,4'-다이하이드록시다이페닐 에터 및 4,4'-다이하이드록시-3,3'-다이메틸페닐 에터; 다이하이드록시 다이아릴 설파이드 예를 들어 4,4'-다이하이드록시다이페닐 설파이드 및 4,4'-다이하이드록시-3,3'-다이메틸다이페닐 설파이드; 다이하이드록시다이아릴 설폭사이드 예를 들어 4,4'-다이하이드록시다이페닐 설폭사이드 및 4,4'-다이하이드록시-3,3'-다이메틸다이페닐 설폭사이드; 및 다이하이드록시다이아릴 설폰 예를 들어 4,4'-다이하이드록시다이페닐 설폰 및 4,4'-다이하이드록시-3,3'-다이메틸다이페닐 설폰을 포함한다. 한 실시양태에서 방향족 다이하이드록시 화합물은 BPA이다.

카본산 다이에스터 (ii)의 예는 다이페닐 카보네이트; 다이톨릴 카보네이트; 비스(클로로페닐)카보네이트; 비스(메틸살리실)카보네이트; m-크레실 카보네이트; 및 다이나프틸 카보네이트를 포함한다. 한 실시양태에서 다이페닐 카보네이트(DPC)가 사용된다.

탄산 디에스터 성분은 또한 소량, 예를 들어 약 50몰% 이하의 다이카복실산 또는 그의 임의적으로 활성화된 다이에스터 변형물을 함유할 수도 있다. 전형적인 유기 산은 폴리에스터폴리카보네이트를 제조하기 위한 테레프탈산, 1,12-도데실디오산, 세바크산, 하이드록시신남산 및 다이페닐 아이소프탈레이트이다.

공중합 시약을 폴리카보네이트에 첨가하는 방법은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 공중합 시약은 회분식 반응기 또는 연속식 반응기 시스템에서 반응 생성물인 폴리카보네이트에 첨가될 수 있다. 한 실시태양에서, 공중합 시약은 첨가 지점, 예를 들어 도 5의 176, 178 또는 180에서 용융 스트림내에 놓인 정적 혼합기에 의해 첨가된다. 다른 실시태양에서, 공중합 시약은, 예를 들어 후술되는 바와 같이 도 5의 172에 도시된 압출기의 공급 또는 유입구에 또는 중합기에 용융 스트 림으로서 직접 공급된다.

한 실시태양에서, 공중합 시약은 하나 이상의 CSTR 반응기에서 초기 올리고머화 후 폴리카보네이트 올리고머에 첨가된다. 반응은 인접하는 반응기에서 수행되는 연속 공정일 수 있다. 이러한 공정은 특성의 조절된 개질 및 중합체 분자량의 증대를 제공한다. 한 실시태양에서, 공중합 시약은 연속 용융 반응 시스템의 초기의 연속 교반 탱크 반응기(CSTR)(올리고머화 구획) 이후에 첨가되고, 이 때 폴리카보네이트 올리고머의 중량 평균 분자량 M_w 는 약 4,000 내지 40,000달톤, 바람직하게는 6,000 내지 30,000달톤, 더욱 바람직하게는 7,500 내지 25,000달톤이다. 이 실시태양에서, 공중합 시약은 중합 구획에서 CSTR들 사이에서 첨가되거나, 첫번째 CSTR로부터 하류측에 위치한 하나의 CSTR 내에 또는 최종 복합 압출기내에 직접 첨가될 수 있다.

선택적 종결제/말단 캡핑제. 용융 공정의 한 실시태양에서, 선택적 종결제 또는 말단 캡핑제가 사용될 수도 있다. 종결제의 예로는 페놀, 메틸 살리실레이트, p-t-부틸페놀, p-큐밀페놀, 옥틸페놀, 노닐페놀, 도데실페놀, 메타-펜타데실페놀 및 기타 말단 캡핑제를 포함한다. 이들 종결제 및 말단 캡핑제는 단량체 혼합, 올리고머화 및 중합을 비롯한 임

의의 반응 단계에서 첨가될 수 있다. 종결제 및 말단 캡핑제는 또한 공중합 시약의 1종 이상의 성분과 함께 첨가될 수도 있다.

선택적 분지화제. 방법의 한 실시태양에서, 필요에 따라 분지화제가 사용된다. 분지화제는 널리 공지되어 있고, 하이드록실, 카복실, 카복실산 무수물 및 이 들의 혼합물일 수 있는 작용기를 3개 이상 함유하는 다작용성 유기 화합물을 포함할 수 있다. 구체적인 예로는 트라이멜리트산 무수물, 트리스-p-하이드록시 페닐 에탄, 아이사틴-비스-페놀, 트리스-페놀 TC(1,3,5-트리스((p-하이드록시페닐)아이소프로필)벤젠), 트리스-페놀 PA(4(4(1,1-비스(p-하이드록시페닐)-에틸) α,α-다이메틸 벤질)페놀, 및 벤조페논 테트라카복실산을 포함한다. 이들 시약은 단량체 혼합, 올리고머화 및 중합을 비롯한 임의의 반응 단계에서 첨가될 수 있다. 상기 시약은 또한 공중합 시약의 1종 이상의 성분과 함께 첨가될 수도 있다.

선택적 촉매. 폴리카보네이트 공정은 에스테르교환 반응을 촉진시키기 위해 촉매의 존재하에 수행될 수 있다. 예로는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 자체 또는 이의 산화물, 수산화물, 아미드 화합물, 알콜레이트 및 페놀레이트를 포함한다. 다른 촉매로는 ZnO, PbO 및 Sb_2O_3 와 같은 염기성 금속 산화물, 유기티타늄 화합물, 가용성 망간 화합물, 칼슘, 마그네슘, 아연, 납, 주석, 망간, 카드뮴 및 코발트의 질소 함유 염기성 화합물 및 아세테이트, 및 화합물 촉매 시스템, 예를 들어 질소 함유 염기성 화합물 및 붕소 화합물, 질소 함유 염기성 화합물 및 알칼리 금속(알칼리 토금속) 화합물, 인 함유 염기성 화합물 및 알칼리 금속(알칼리 토금속) 화합물, 및 질소 함유 염기성 화합물, 알칼리 금속(알칼리 토금속) 화합물 및 붕소 화합물을 포함한다.

본 발명의 한 실시태양에서, 에스테르교환 촉매는 4급 암모늄 화합물 또는 4급 포스포늄 화합물이다. 이들 화합물의 비제한적인 예로는 테트라메틸 암모늄 하 이드록사이드, 테트라메틸 암모늄 아세테이트, 테트라메틸 암모늄 플루오라이드, 테트라메틸 암모늄 테트라페닐 보레이트, 테트라페닐 포스포늄 플루오라이드, 테트라페닐 포스포늄 테트라페닐 보레이트, 테트라부틸 포스포늄 하이드록사이드, 테트라부틸 포스포늄 아세테이트 및 다이메틸 다이페닐 암모늄 하이드록사이드를 포함한다.

전술한 촉매는 각각 단독으로 사용되거나, 의도된 용도에 따라 2종 이상의 유형이 조합되어 사용될 수 있다. 2종 이상의 촉매가 사용되는 경우, 각각은 상이한 반응 단계에서 용융물에 혼입될 수 있다. 2종 이상의 촉매 또는 그의 일부는 공중합 시약과 함께 첨가될 수도 있다.

촉매의 적당한 수준은 얼마나 많은 촉매가 사용되는지, 예를 들어 1종 또는 2종이 사용되는지에 부분적으로 좌우될 것이다. 일반적으로, 촉매의 총량은 통상적으로는 다이하이드록시 화합물 1몰당 약 1×10^{-8} 내지 약 1.0몰의 범위이다. 한 실시태양에서, 상기 양은 다이하이드록시 화합물 1몰당 약 1×10^{-5} 내지 약 1×10^{-2} 몰의 범위이다. 2종 이상의 촉매가 사용되는 경우, 각각은 상이한 반응 단계에서 용융물에 혼입될 수 있다. 2종 이상의 촉매 또는 그의 일부는 공중합 시약과 함께 첨가될 수도 있다.

폴리카보네이트중의 기타 선택적 성분. 본 발명의 방법에서 수득된 폴리카보네이트는 촉매 저지제(quencher), 열 안정화제, 자외선 흡수제, 금형 이형제, 착색제, 정전기방지제, 윤활제, 연무방지제, 중성유, 합성유, 왁스, 유기 충전제 또 는 무기 충전제를 함유할 수도 있다. 이러한 기타의 선택적 성분은 일반적으로 공중합 시약이 첨가된 후에 첨가될 것이다.

인접하는 중합 반응. 도 5에 예시된 반응은 다수의 인접하는 일정 교반 반응기(CSTR) 및 하나 이상의 마무리가공 반응기를 수반하는 연속 방법이다. 도 5의 CSTR은 단량체 혼합 및 올리고머화 반응기 및 중합기이다. 본원에서, '인접하는'이라는 용어는 순서가 그 다음 또는 부근이거나, 중단되지 않은 순서로 전체에 걸쳐 접촉하거나 연결됨을 의미한다. 도 5는 높은 광학적 선명성과 투명성 및 적은 미립자와 같은 바람직한 특성을 갖는 최종 코폴리카보네이트를 제조하기 위한 인접 시스템(150)에서의 연속 무용매 공정을 도시하고 있다. 도 5의 시스템에서, BPA 및 DPC는 용융 에스테르교환되어 폴리카보네이트를 생성한다. DPC 단량체는 포스젠에 기초한 공정(도 3) 또는 '포스젠-부재(phosgene-free)' 공정(도 4)에 의해 제조될 수 있다. 연속 공정에서, BPA 및 DPC는 용융된 상태에서 함께 혼합된 후, 하나 이상의 CSTR에서 올리고머화되고, 최종적으로 추가의 CSTR에서 고분자량으로 중합될 수 있다. 에스테르교환 촉매를 사용하여 올리고머화 또는 중합 공정을 촉매할 수 있고, 이들 촉매는 일반적으로 초기 반응 단계에서 단량체 혼합 드럼 및/또는 CSTR 반응기에 첨가된다. 일반적으로, 용융된 물질이 초기 단량체 혼합 드럼으로부터 최종 중합기로 이동함에 따라 온도는 증가시키고 압력은 감소시킨다. 페놀 부산물은 '오버헤드' 시스템으로 증류한 후, DPC의 제조에 사용하기 위해 재순환되기 전에 추가의 증류에 의해 정제한다.

도 5를 구체적으로 참조하면, BPA(152) 및 DPC(154), 및 염기성 촉매(156)는 단량체 혼합 드럼(158)에 연속적으로 공급된다. 드럼(158)에서의 반응은 전형적으로 약 130℃의 온도에서 대기압의 질소 블랭킷하에 수행된다. 반응은 균일한 용융 혼합물(160)을 생성한다. 용융 혼합물은 수직 회전 샤프트를 갖는 교반 임펠러(도시안됨)가 각각 장착된 2개의 연속 교반 반응기(162, 164)에 연속적으로 공급된다. 반응기(162)내의 반응 온도는 약 150 내지 260℃이고, 질소 압력은 약 300 내지 6mmHg이다. 반응기(164)내의 반응 온도는 약 180 내지 300℃이고, 질소 압력은 약 50 내지

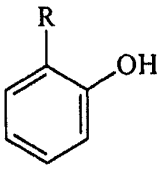
1mmHg이다. 반응기(164)는 약 0.1 내지 0.4dL/g의 고유 점도를 갖는 용융된 코폴리카보네이트(166)를 배출한다.

올리고머(166)에 의한 제조 라인은 수평 교반식 중합기(라인(167)에 대해서는 도시안됨)로 각각 이루어진 2개 이상의 마무리가공 라인(166 및 167)으로 분리될 수 있다. 도 5에 도시된 중합기(168 및 170)는 임펠러(도시안됨)와 함께 하나 이상의 수평 회전 샤프트를 갖는 수평식 고점도 용융 혼련 장치이다. 올리고머 공급물(166)은 반응 용융물을 생성하고, 이는 임펠러에 의해 스톡업(stoke up)되거나 밀어내어져 용융물의 표면이 연속적으로 새로워지게 한다. 중합기(168)내의 반응 온도는 약 240 내지 320℃이고, 압력은 약 20mmHg 이하이다. 중합기(170)내의 반응 온도는 약 260 내지 320℃이고, 압력은 약 10mmHg 이하이다. 최종 중합기(170)로부터 나오는 용융된 코폴리카보네이트(172)는 직접 펠릿화될 수 있다. 선택적으로, 도 5에 도시된 바와 같이 코폴리카보네이트(172)는 압출기(174)에서 온-라인 복합된다.

본 발명의 공중합 시약은 도 5의 공정 및 시스템에서 사용되어 코폴리카보네 이트 생성물(166)의 말단 하이드록실기와 신속히 반응하여, 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시, 다이올 또는 이산 잔기를 공중합체 생성물에 혼입시킬 수 있다. 도 5에서, 공중합 시약은 임의의 첨가 지점(176, 178 또는 180)에서 용융 스트림내에 놓인 정적 혼합기에 의해 첨가될 수 있다. 공중합 시약은 176 또는 178에서 중합기중 하나에 파이프에 의해 용융 스트림으로서 직접 공급되거나, 180에서 압출기(174)의 공급 또는 유입구에 도입될 수 있다.

본 발명의 공중합 시약은 폴리카보네이트의 말단 하이드록실기와 신속히 반응하여, 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산 잔기를 공중합체 생성물에 혼입시킨다. 공중합 시약은 임의의 첨가 지점(176, 178 및/또는 180)에서 용융 스트림내에 놓인 정적 혼합기에 의해 첨가될 수 있다. 공중합 시약은 중합기중 하나에 또는 압출기(174)의 공급 또는 유입구에 파이프에 의해 용융 스트림으로서 직접 공급될 수도 있다. 제조 라인 분리 후의 공중합 시약을 167에 도입하여 공중합체를 166으로부터 하나의 제조 라인상에서 제조하고 단독중합체 수지를 167로부터 인접 제조 라인상에서 방해받지 않는 방식으로 제조할 수 있는 것이 특히 유리하다.

부산물 페놀은 예를 들어 냉각제로서의 냉각수와 함께 동결 트랩을 사용하여 증류에 의해 폴리카보네이트 공중합체로부터 오버헤드 시스템(182)으로 제거될 수 있다. 페놀은 공중합 반응을 촉진시켜 수율을 개선하기 위해 응축되어 사용될 수 있다. 그러나, 활성화된 방향족 카본산 다이에스터(B)의 반응은 하기 화학식과 같 은 오르토-치환된 페놀을 생성한다:



이들 오르토-치환된 페놀은 덜 반응성이며, 초기 DPC 제조 반응으로 재순환되는 경우(182), 불완전한 정도의 반응 또는 바람직하지 않은 부반응을 야기할 수 있다. 오르토-치환된 페놀은 전형적으로 페놀, DPC 및 BPA보다 훨씬 낮은 비점을 가지며, 따라서 다양한 바람직하지 않은 오버헤드 스트림 성분은 일반적으로 오버헤드 시스템의 응축기 유닛 이후에 설치된 증류 컬럼에 의해 분리된다. 본 발명의 한 실시태양에서, 하기 화학식의 오르토-치환된 페놀 부산물은 오버헤드 시스템으로부터 회수되고(184) 재사용되어 새로운 공중합 시약을 제조한다.

상기 폴리카보네이트 공중합체는 공중합 반응에 대한 부반응의 부산물, 예를 들어 말단 2-(알콕시카보닐)페닐 기 등과의 생성물과 함께 소량의 회수되지 않은 페놀 및 반응하지 않은 공중합 반응물질을 여전히 함유할 수 있다. 공중합 반응 후, 반응하지 않은 단량체 및 부산물의 탈휘발화를 개선시키기 위한 전형적인 수단, 예를 들어 압력을 감소시키고 체류시간을 증가시키고 높은 표면적을 지속적으로 보완함으로써 회수되지 않은 페놀, 반응하지 않은 공중합 반응물질 및 부산물의 수준을 감소시킬 수 있다. 말단 2-(알콕시카보닐)페닐 기의 양은 공중합 반응물질 중의 (C)에 대한 (B)의 비를 감소시키고, 공중합 반응물질과 코폴리카보네이트와의 적절한 평형을 이룸으로써 감소시킬 수 있다. 평형은, 정지형 혼합기를 통해 공중 합 반응물질을 (176), (178) 또는 (180)에서 올리고머 용융 스트림에 첨가하거나, 공중합 반응물질의 코폴리카보네이트와의 반응을 위한 체류시간을 증가시킴으로써 촉진시킬 수 있다. 체류시간은 제조 공정의 처리속도를 감소시키거나, 단순히 공정의 보다 빠른 첨가시점, 예를 들어 (176)에서 공중합 반응물질을 첨가함으로써 증가시킬 수 있다. 본 발명의 폴리카보네이트 공중합체는 500ppm 미만, 바람직하게는 100ppm 미만의 전자-끌기 오르토-치환된 잔기, 예를 들어 오르토-치환된 페놀, 및 500ppm 미만, 바람직하게는 100ppm 미만의 반응하지 않은 공중합 반응물질을 함유할 수 있다. 폴리카보네이트 공중합체는 5000ppm 미만의 말단 2-(알콕시카보닐)페닐 기를 함유할 수 있다.

본 발명은 하나 이상의 유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)를, 하나 이상의 임의적으로 활성화된 대칭 방향족 카본산 다이에스터(B) 및 하나의 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산(C)을 포함하는 상이한 종의 혼합물을 포함하는 공중합 조성물과 반응시킴으로써, 코폴리카보네이트를 제조하기 위한 통합된 방법을

제공한다. 또한, 본 발명은 (B) 및 (C)를 포함하는 공중합 반응물질을 사용하는 코폴리카보네이트의 제조방법을 제공한다. 공중합 반응물질은 제어된 방식으로 중합체 쇄가 '성장'시켜 목적하는 특성을 갖는 공중합 생성물을 제조한다. 이러한 방법으로 주문된 코폴리카보네이트 제품이 제조된다. 하나의 실시양태에서, 상기 생성물은 방향족 다이하이드록시 잔기(i) 및 카본산 다이에스터 잔기(ii)를 포함하는 [폴리카보네이트]$_x$ (여기서, x는 공중합체의 20 내지 92 몰%이다) 잔기; (B) [임의적으로 활성화된 대칭 방향족 카본산 다이에스터]$_y$ (여기서, y는 공중합체의 4 내지 40몰%이다) 잔기; 및 (C) [임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산]$_z$ (여기서, z는 공중합체의 4 내지 40몰%이다) 잔기를 포함하는 공중합체를 포함한다. 바람직하게는, 상기 공중합체는 x가 공중합체의 40 내지 70몰%, y가 공중합체의 15 내지 30몰%, z가 공중합체의 15 내지 30몰%인 잔기를 포함하고, 보다 바람직하게는 x가 공중합체의 46 내지 60몰%, y가 공중합체의 20 내지 27몰%, z가 공중합체의 20 내지 27몰%인 잔기를 포함한다.

또한, 연속적인 도 5의 방법 및 시스템은 본 발명의 방법에 따라 수행되는 경우 감소된 수행시간으로 안정한 반응 상태를 달성 및 유지한다. 이 시스템을 통해, 시간의 함수에 따라 변동하지 않는 정상상태가 달성되어 고품질의 판매가능한 폴리카보네이트 및 서로 상이한 다양한 폴리카보네이트를 통상적인 수행시간 보다 적은 시간으로 생산하게 된다. 단순히 (B) 및 (C)의 혼합물 또는 이의 첨가시점을 변경하여 정상상태 또는 안정한 수행 조건 사이에서 앞뒤로 신속히 스위칭함으로써 상이한 생성물을 제조할 수 있다.

놀랍게도, 공중합 반응물질로서 임의적으로 활성화된 대칭 방향족 카본산 다이에스터(B) 및 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산(C)을 모두 첨가하면 용융 폴리카보네이트에 신속하게 혼입되었다. 이러한 공중합 반응물질의 첨가로 인해 생성물 특성의 개질이 제어되고 제어된 최종 분자량의 폴리카보네이트가 제공된다. 올리고머 폴리카보네이트에 이러한 공중합 반응물질 을 첨가함으로써 상용화된 유용성을 갖는 폴리카보네이트 생성물이 제공된다. 또한, 공중합 반응물질을 연속공정으로 다운스트림 첨가함에 따라, 추가의 (B) 및 (C) 단량체는 단지 다운스트림 재순환으로부터 분리되기만 하면 되므로 회수의 어려움이 줄어든다.

본 발명의 하나의 실시예에서는, 폴리카보네이트(A)를 공중합 반응물질과 반응시켜 광학 저장 매질 제품에 대한 유용성을 부과한다. 생성물의 감소된 용융점도, 수친화성 및 투명성 유지, 및 내열성 복굴절률은 광학 저장 매질용으로 바람직하다. 레소시놀을 함유하는 폴리카보네이트 공중합체는 전형적으로 동일한 분자량의 폴리카보네이트 단독중합체보다 낮은 용융점도를 갖는다. 또한, 레소시놀 폴리에스터-폴리카보네이트 공중합체는 자외선에 의한 열화에 대한 개선된 내성 및 광택손실에 대한 내성을 나타낸다. 이러한 특성을 종합하여 '내후성'이라 지칭할 수 있다. 특정한 오르토-치환된 비스페놀 A 잔기 및 오르토-치환된 스파이로바이인단 잔기를 함유하는 공중합체 및 블렌드는 물 또는 습기에 노출되는 경우 우수한 치수 안정성을 나타내면서도, 우수한 가공성 및 낮은 복굴절률을 유지한다. 증가된 내용매성 및 내약품성은 다수의 원격통신, 자동차 및 의료 용품에 바람직하다. 이러한 특성을 수득하기 위해 폴리카보네이트 중합체에 하이드로퀴논, 바이페놀, 비스페놀 S, 아이소테레프탈산 및 테레프탈산 잔기가 도입될 수 있다.

또다른 실시양태에서는, 광학 저장 매질 또는 장치, 자동차 구성요소 또는 원격통신 구성요소의 제조시 사출성형 공정에 사용되기 위한 중합체를 상용화하기 위해 폴리카보네이트에 유용한 특성을 부과할 수 있다. 또한, 폴리카보네이트를 프로파일, 고체 시이트, 다중벽 시이트 또는 주름잡힌 시이트의 제조시 압출공정용으로 개질할 수도 있다.

실시예

하기 실시예는 예시를 위함이며, 구체적으로 한정이 언급되지 않는 한 청구범위의 범주를 한정하고자 함이 아니다.

하기 실시예에서, 분자량(Mw) 및 분자수(Mn)는 폴리스타이렌 표준물질을 기준으로 메틸렌 클로라이드중의 중합체 용액(1mg/㎖)을 GPC 분석을 통해 측정하고 폴리카보네이트로 보정한 값이다.

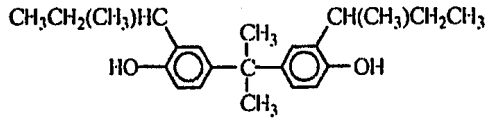
하기 '공중합' 실시예를 하기 표 2에 기재한 폴리카보네이트 A 내지 F를 사용하여 수행하였다. 상기 폴리카보네이트는 도 5에 도시된 연속 용융반응 시스템에서 BPA 및 DPC의 반응으로부터 제조하였다. 이 폴리카보네이트를 상이한 반응단계(첨가시점 (176), (178) 및 (180)에 해당한다)에서 제거하여 분자량을 변경시켰다. 예를 들어, 낮은 말단캡 수준을 갖는 고분자량 폴리카보네이트인 폴리카보네이트 A를 수득하기 위해 낮은 비의 DPC:BPA를 사용하였다.

[표 2]

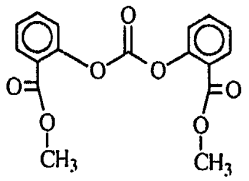
폴리카보네이트	Mw (g/mole)	Mn (g/mole)	Pd	IV (dl/g)	말단캡 수준(%)	유리 OH (ppm)	Tg (°C)
A	19472	8624	2.26	0.413	44	2209	145.9
B	8111	4050	2.00	0.185	52.1	4020	
C	22956	10097	2.27	0.487	69.8	1016	147.6
D	8921	4535	1.97	0.209	41	4424	
E	24435	10962	2.23	0.530	74.9	779	147.7
F	18349	7595	2.42	0.362	93.3	300	141.7

실시예 1

질소하에서, 배치 반응기 튜브에 폴리카보네이트 A(25g, 다이-(오르토-2차-뷰틸) 비스페놀 아세톤(dosbBPA)(3.3470g, 9.83×10 $^{-3}$ 몰) 및 비스-(메틸 살리실) 카보네이트(bMSC)(3.2464g, 9.83×10 $^{-3}$ 몰)를 충전시켰다. 이어서, 폴리카보네이트를 270°C의 온도로 가열하고 20분 동안 교반하였다. 용융 혼합 단계 후, 0.5밀리바의 압력이 되도록 시스템에 진공을 가하였다. 반응을 추가로 40분 동안 지속시켰다. 이어서, 생성된 폴리카보네이트 중합체를 반응 튜브로부터 샘플링하였으며, 이 결과를 하기 표 3에 나타낸다.



다이-(오르토-s-부틸) 비스페놀 아세톤



비스-(메틸 살리실) 카보네이트(bMSC)

실시예 2

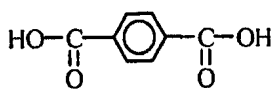
다이-(오르토-2차-뷰틸) 비스페놀 아세톤(dosbBPA)(3.3470g, 9.83×10 $^{-3}$ 몰) 및 비스-(메틸 살리실) 카보네이트(bMSC)(3.2464g, 9.83×10 $^{-3}$ 몰) 대신, 다이-(오르토-2차-뷰틸) 비스페놀 아세톤(dosbBPA)(1.6735g, 4.915×10 $^{-3}$ 몰) 및 비스-(메틸 살리실) 카보네이트(bMSC)(1.6232g)(4.915×10 $^{-3}$ 몰)를 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1의 과정을 반복수행하였다.

실시예 3

40분 동안 반응을 지속시키는 대신, 20분 동안 반응을 지속시킨 것을 제외하고, 상기 실시예 1의 과정을 반복수행하였다.

실시예 4

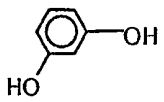
다이-(오르토-2차-뷰틸) 비스페놀 아세톤(dosbBPA)(3.3470g, 9.83×10 $^{-3}$ 몰)을 사용하는 대신, 테레프탈산(1.6330g, 9.83×10 $^{-3}$ 몰)을 중합체에 첨가한 것을 제 외하고, 상기 실시예 1의 과정을 반복수행하였다.



테레프탈산

실시예 5

다이-(오르토-2차-뷰틸) 비스페놀 아세톤(dosbBPA)(3.3470g, 9.83×10 $^{-3}$ 몰)을 사용하는 대신, 레소시놀(1.0824 g, 9.83×10 $^{-3}$ 몰)을 중합체에 첨가한 것을 제외하고, 상기 실시예 1의 과정을 반복수행하였다.



레조시놀

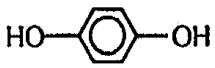
실시예 6

다이-(오르토-2차-뷰틸) 비스페놀 아세톤(dosbBPA)(3.3470g, 9.83×10 $^{-3}$ 몰) 및 비스-(메틸 살리실) 카보네이트(bMSC)(3.2464g, 9.83×10 $^{-3}$ 몰)을 사용하는 대신, 레소시놀/비스-(메틸 살리실) 카보네이트의 예비-열적 평형화된 샘플(4.3288g)을 중합체에 첨가한 것을 제외하고, 상기 실시예 1의 과정을 반복수행하였다.

상기 예비-열적 평형화된 샘플은 레소시놀 1몰 당 TMAH 250×10 $^{-6}$ 몰의 존재하에 180℃에서 10분 동안 반응시킨 레소시놀/비스-(메틸 살리실) 카보네이트 혼합 물(1/1몰)로 이루어졌다.

실시예 7

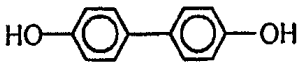
다이-(오르토-2차-뷰틸) 비스페놀 아세톤(dosbBPA)(3.3470g, 9.83×10 $^{-3}$ 몰)을 사용하는 대신, 하이드로퀴논(1.0824g, 9.83×10 $^{-3}$ 몰)을 중합체에 첨가한 것을 제외하고, 상기 실시예 1의 과정을 반복수행하였다.



하이드로퀴논

실시예 8

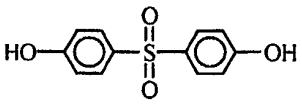
다이-(오르토-2차-뷰틸) 비스페놀 아세톤(dosbBPA)(3.3470g, 9.83×10 $^{-3}$ 몰)을 사용하는 대신, 바이페놀 또는 [1,1'-바이페닐]-4,4'-다이올(1.8304g, 9.83×10 $^{-3}$ 몰)을 중합체에 첨가한 것을 제외하고, 상기 실시예 1의 과정을 반복수행하였다.



비스페놀 또는 [1,1'-바이페닐]-4,4'-다이올

실시예 9

다이-(오르토-2차-뷰틸) 비스페놀 아세톤(dosbBPA)(3.3470g, 9.83×10 $^{-3}$ 몰)을 사용하는 대신, 비스페놀 설폰 또는 4,4'-설포닐다이페놀(2.4602g, 9.83×10 $^{-3}$ 몰)을 중합체에 첨가한 것을 제외하고, 상기 실시예 1의 과정을 반복수행하였다.



비스페놀 설폰 또는 4,4'-설포닐다이페놀

실시예 10

폴리카보네이트 A 대신 폴리카보네이트 C를 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1의 과정을 반복수행하였다.

실시예 11

폴리카보네이트 A 대신 폴리카보네이트 E를 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1의 과정을 반복수행하였다.

실시예 12

폴리카보네이트 A 대신 폴리카보네이트 B를 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1의 과정을 반복수행하였다.

실시예 13

폴리카보네이트 A 대신 폴리카보네이트 D를 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1의 과정을 반복수행하였다.

실시예 14

하이드로퀴논(5.4120g, 49.2×10^{-3} 몰) 및 비스-(메틸 살리실) 카보네이트(bMSC)(16.2323g, 49.2×10^{-3} 몰)를 중합체에 첨가한 것을 제외하고, 상기 실시예 1 의 과정을 반복수행하였다.

실시예 15

5.4120g($49.2x10^{-3}$ 몰) 하이드로퀴논 및 16.2323g($49.2x10^{-3}$ 몰) 비스-(메틸 살리실) 카보네이트(bMSC)를 중합체에 첨가한 것을 제외하고, 실시예 1의 과정을 반복수행하였다.

실시예 16

4.5762g($26.56x10^{-3}$ 몰) 비스페놀 및 8.1161g($24.56x10^{-3}$ 몰) 비스-(메틸 살리실) 카보네이트(bMSC)를 중합체에 첨가한 것을 제외하고, 실시예 1의 과정을 반복수행하였다.

실시예 17

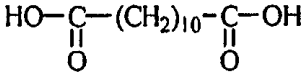
7.3219g($39.3x10^{-3}$ 몰) 비스페놀 또는 [1,1'-비스페닐]-4,4'-다이올 및 12.9858g($39.3x10^{-3}$ 몰) 비스-(메틸 살리실) 카보네이트(bMSC)를 25g의 폴리카보네이트 A에 3.3470g($9.83x10^{-3}$ 몰) 다이-(오르토-2차-부틸) 비스페놀 아세톤(dosbBPA) 및 3.2464g($9.83x10^{-3}$ 몰) 비스-(메틸 살리실) 카보네이트(bMSC) 대신에 첨가한 것을 제외하고, 실시예 1의 과정을 반복수행하였다.

실시예 18

8.3675g($24.6x10^{-3}$ 몰) 다이-(오르토-2차-부틸) 비스페놀 아세톤(dosbBPA) 및 8.1161g($24.6x10^{-3}$ 몰) 비스-(메틸 살리실) 카보네이트(bMSC)를 25g의 폴리카보네이트 A에 3.3470g($9.83x10^{-3}$ 몰) 다이-(오르토-2차-부틸) 비스페놀 아세톤(dosbBPA) 및 3.2464g($9.83x10^{-3}$ 몰) 비스-(메틸 살리실) 카보네이트(bMSC) 대신에 첨가한 것을 제외하고, 실시예 1의 과정을 반복수행하였다.

실시예 19

i2.2638g($9.83x10^{-3}$ 몰) 도데카노이산 및 3.2464g($9.83x10^{-3}$ 몰) 비스-(메틸 살리실) 카보네이트(bMSC)를 25g의 폴리카보네이트 A에 3.3470g($9.83x10^{-3}$ 몰) 다이-(오르토-2차-부틸) 비스페놀 아세톤(dosbBPA) 및 3.2464g($9.83x10^{-3}$ 몰) 비스-(메틸 살리실) 카보네이트(bMSC) 대신에 첨가한 것을 제외하고, 실시예 1의 과정을 반복수행하였다.



도데카노이산

실시예 20

1.6232g($4.915x10^{-3}$ 몰) 비스-(메틸 살리실) 카보네이트(bMSC)를 25g 폴리카보네이트 A에 dosbBPA와 함께 3.2464g($9.83x10^{-3}$ 몰) 비스-(메틸 살리실) 카보네이트(bMSC) 대신에 첨가한 것을 제외하고, 실시예 1의 과정을 반

복수행하였다.

실시예 21

6.4928g(19.66x10 $^{-3}$ 몰) 비스-(메틸 살리실) 카보네이트(bMSC)를 25g 폴리카보네이트 A에 dosbBPA와 3.2464g(9.83x10 $^{-3}$ 몰) 비스-(메틸 살리실) 카보네이트(bMSC) 대신에 첨가한 것을 제외하고, 실시예 1의 과정을 반복수행하였다.

실시예 22

3.2464g(9.83x10 $^{-3}$ 몰) 비스-(메틸 살리실) 카보네이트(bMSC) 4.7426g(9.83x10 $^{-3}$ 몰) 비스-(벤질 살리실) 카보네이트(bMSC)를 25g의 폴리카보네이트 A에 3.3470g(9.83x10 $^{-3}$ 몰) 다이-(오르토-2차-부틸) 비스페놀 아세톤(dosbBPA) 및 3.2464g(9.83x10 $^{-3}$ 몰) 비스-(메틸 살리실) 카보네이트(bMSC) 대신에 첨가한 것을 제외하고, 실시예 1의 과정을 반복수행하였다.

실시예 23

폴리카보네이트 A를 사용하는 대신에 폴리카보네이트 F를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1의 과정을 반복수행하였다.

실시예 24

3.2464g(9.83x10 $^{-3}$ 몰) 비스-(메틸 살리실) 카보네이트(bMSC)를 사용하는 대신에 2.1050g(9.83x10 $^{-3}$ 몰) 다이페닐 카보네이트를 dosbBPA와 함께 중합체에 첨가한 것을 제외하고, 실시예 1의 과정을 반복수행하였다.

실시예 25

폴리카보네이트 A를 사용하는 대신에 폴리카보네이트 B를 사용한 것을 제외하고, 실시예 24의 과정을 반복수행하였다.

실시예 26

폴리카보네이트 A를 사용하는 대신에 폴리카보네이트 C를 사용한 것을 제외하고, 실시예 24의 과정을 반복수행하였다.

비교예 1

공중합 시약의 첨가가 없는 것을 제외하고, 실시예 1의 과정을 반복수행하였다.

비교예 2

단지 3.3470g(9.83x10 $^{-3}$ 몰) 다이-(오르토-2차-부틸) 비스페놀 아세톤(dosbBPA)를 임의의 bMSC 없이 폴리카보네이트 A에 첨가한 것을 제외하고, 실시예 1의 과정을 반복수행하였다.

비교예 3

단지 1.6330g(9.83x10 $^{-3}$ 몰) 터레프탈산을 임의의 bMSC 없이 폴리카보네이트 A에 첨가한 것을 제외하고, 실시예 4의 과정을 반복수행하였다.

비교예 4

단지 1.0824g(9.83x10 $^{-3}$ 몰) 하이드로퀴논을 임의의 bMSC 없이 폴리카보네이트 A에 첨가한 것을 제외하고, 실시예 7의 과정을 반복수행하였다.

비교예 5

단지 1.8304g(9.83x10 $^{-3}$ 몰) 바이페놀 또는 [1,1'-바이페닐]-4,4'-다이올을 임의의 bMSC 없이 폴리카보네이트 A에 첨가한 것을 제외하고, 실시예 8의 과정을 반복수행하였다.

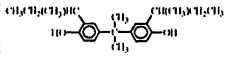
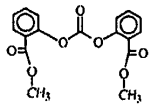
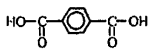
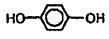
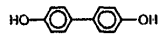
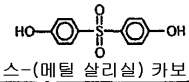
비교예 6

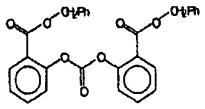
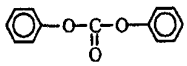
단지 2.4602g(9.83x10 $^{-3}$ 몰) 비스페놀 설폰 또는 4,4'-설포닐다이페놀을 임의의 bMSC 없이 폴리카보네이트 A에 첨가한 것을 제외하고, 실시예 9의 과정을 반복수행하였다.

비교예 7

3.3470g(9.83x10 $^{-3}$ 몰) 다이-(오르토-2차-부틸) 비스페놀 아세톤(dosbBPA) 및 3.2464g(9.83x10 $^{-3}$ 몰) 비스메틸 살리실레이트(bMSC) 카보네이트를 사용하는 대신에 0.3779g(2.0x10 $^{-3}$ 몰; '사슬 말단의 총 최종 양' 1몰을 기준으로 0.35몰) 비스페놀 및 0.4978g(1.5x10 $^{-3}$ 몰; '사슬 말단의 총 최종 양' 1몰을 기준으로 0.26몰) 비스-(메틸 살리실) 카보네이트(bMSC)을 가네코(Kaneko) 등에 의한 미국 특허 제 6,300,459 호의 컬럼 6에 52 내지 59줄 및 컬럼 12에 22 내지 26에 제시된 바람직한 화학량론에 따라서 중합체에 첨가한 것을 제외하고, 실시예 1의 과정을 반복수행하였다. '총 최종 사슬 말단'은 임의의 종류의 모든 폴리카보네이트 말단 기의 합이고 NMR 분광으로 결정될 수 있다. 예를 들어, '사슬 말단의 총 최종 양'은 가지를 갖지 않는(또는 직쇄의 중합체) 폴리카보네이트가 0.5몰일 때 1몰이다.

[표 3]

실시예	PC-형	명칭 및 구조	Mw (g/몰)	Mn (g/몰)	델타 IV	몰% 흔입	Tg (°C)
실시예 1	A	다이-(오르토-s-부틸)BPA  비스-(메틸 살리실) 카보네이트 	19695	8413	-0.01	8.5	131
실시예 2	A	다이-(오르토-s-부틸) BPA 비스-(메틸 살리실) 카보네이트	19993	8443	-0.01	4.6	140
실시예 3	A	다이-(오르토-s-부틸) BPA 비스-(메틸 살리실) 카보네이트	31746	14876	0.31	7.9	139
실시예 4	A	테레프탈산  비스-(메틸 살리실) 카보네이트	20888	8700	0.00	3.3	151
실시예 5	A	레조시놀  비스-(메틸 살리실) 카보네이트	19421	7145	-0.07	7.8	142
실시예 6	A	에비 혼합된 레조시놀/비스-(메틸 살리실) 카보네이트	14323	5720	-0.15	7.6	137
실시예 7	A	하이드로퀴논  비스-(메틸 살리실) 카보네이트	18359	7317	-0.07	8.8	145
실시예 8	A	비스페놀  비스-(메틸 살리실) 카보네이트	25410	10632	0.10	9.8	154
실시예 9	A	비스-페놀 설폰  비스-(메틸 살리실) 카보네이트	11416	3571	-0.25	6.9	147
실시예 10	C	다이-(오르토-s-부틸) BPA 비스-(메틸 살리실) 카보네이트	30790	13393	0.16	8.6	137

실시예 15	A	하이드로퀴논 16957 비스-(메틸 살리실) 카보네이트	7327	-0.06	1)	138
실시예 16	A	비스페놀 19336 비스-(메틸 살리실) 카보네이트	9298	0.03	20.7	151
실시예 17	A	비스페놀 2) 비스-(메틸 살리실) 카보네이트				
실시예 18	A	다이-(오르토-s-부틸) BPA 16188 비스-(메틸 살리실) 카보네이트	7398	-0.06	19.8	115
실시예 19	A	도데카노 이산 19539 비스-(메틸 살리실) 카보네이트	8577	0.00	8.4	123
실시예 20	A	다이-(오르토-s-부틸) BPA 10644 비스-(메틸 살리실) 카보네이트	4987	-0.18	9.9	126
실시예 21	A	다이-(오르토-s-부틸) BPA 10283 비스-(메틸 살리실) 카보네이트	5658	-0.15	8.7	118
실시예 22	A	다이-(오르토-s-부틸) BPA 10923 비스-(벤질 살리실) 카보네이트 	5147	-0.17	8.6	121
실시예 23	F	다이-(오르토-s-부틸) BPA 17876 비스-(메틸 살리실) 카보네이트	8768	0.06	8.0	129
실시예 24	A	다이-(오르토-s-부틸) BPA 12989 다이페닐 카보네이트 	6019	-0.13	8.9	123
실시예 25	B	다이-(오르토-s-부틸) BPA 14921 다이-페닐 카보네이트	6983	0.15	8.9	129
실시예 26	C	다이-(오르토-s-부틸) BPA 13842 다이-페닐 카보네이트	6680	-0.17	2.5	128
비교예 1	A	- 21804	9673	0.05	-	147
비교예 2	A	다이-(오르토-s-부틸) BPA 9076	4447	-0.21	9.3	115
비교예 3	A	테레프탈산 14967	5987	-0.13	0.8	144
비교예 4	A	하이드로퀴논 8647	4152	-0.22	6.3	132
비교예 5	A	비스페놀 15678	6161	-0.12	0.3	146
비교예 6	A	비스-페놀 설폰 8291	3390	-0.26	6.9	124
비교예 7	A	비스페놀 20459 비스-(메틸 살리실) 카보네이트	9184	0.03	2.0	147

(1) 공중합체는 $MeCl_3$ D중에 용해되지 않는다.

(2) 공중합체는 다이클로로메탄중에 용해되지 않는다. MVR = 29.71cm ^{3} /10분(300°C/21.6kg/4분)

실시예 및 비교예는 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산 단량체 (C)와 함께 임의적으로 활성화된 대칭적 방향족 카보네이트산 다이에스터(B)의 첨가는 단량체가 홀로 첨가될 때보다 단량체 (B)의 분자량 축척 및 단량체 (B)의 혼입에 더욱 양호함을 제공한다. 이 향상은 다이-(오르토-2차-부틸) 비스페놀 아세톤에 대해서는 비교예 2 및 실시예 1에서, 테레프탈산에 대해서는 비교예 3 및 실시예 4에서, 비스페놀 또는 [1,1'-바이페닐]-4,4'-다이올에 대해서는 비교예 5 및 실시예 8에서, 비스페놀 설폰 또는 4,4'-설포닐다이페놀에 대해서는 비교예 6 및 실시예 9에서 나타난다. 또한 실시예 1, 20 및 21의 결과를 비교하여 도시된 것은 (B)를 (C)에 첨가하는 화학량론은 공중합체의 최종 분자량 및 공단량체 (C)의 혼입 수준을 제어하는데 중요하다.

실시예 및 비교예는 또한 카본산 다이에스터로서 비스-(메틸 살리실) 카보네이트와 같은 활성된 카보네이트의 용도는 DPC와 같은 비-활성화된 카보네이트보다 첨가된 공단량체의 더 높은 분자량 및 혼입된 수준을 갖는 공중합체를 생성한다. 이 향상은 실시예 24, 25 및 실시예 1 사이에 비교하여 제시된다.

실시예 및 비교예는 또한 분자량이 공단량체(실시예 8 및 16)의 훨씬더 큰 양을 연속적으로 혼입하는 것을 제외하고 가네코 등의 방법(비교예 7)으로서 증가될 수 있고 따라서 화학적 저항성과 같은 중합체 특성이 변형될 수 있다(실시예 15 및 17). 다르게는, 수 평균 분자량 또는 내부 점도가 실질적으로 변화되지 않을 수 있지만, 공단량체의 실질적인 양은 유리 전이 온도와 같은 중합체 특성을 변형하고 혼입될 수 있고, 혼입되는 공단량체의 종류 및 양에 의존해서 증가(개시 폴리카보네이트 A를 실시예 4 또는 6과 비교) 또는 감소(개시 폴리카보네이트 A를 실시예 1, 2 또는 19의 비교 및 개시 중합체 E와 실시예 11을 비교)할 수 있다.

발명은 목표 적용에 대한 제품화된 특성과 함께 폴리카보네이트 생성물을 제공하는 방법 및 시스템을 제공한다. 가네코 등은(컬럼 12에서 16 내지 21줄) 중합체 생성물의 내부 점도가 바람직하게는 0.05, 더욱 바람직하게는 0.07 또는 더욱더 바람직하게는 0.1 또는 반응 이전에 방향족 PC의 내부 점도와 비교시에 더욱 증가될 수 있다. 실시예의 폴리

카보네이트는 내부 점도가 소량 감소하거나 점도에 변화가 없거나 점도에 증가를 나타낸다. 생성물의 점도는 본 발명에 따라서 제어가능하고 적용에 따라서 결정될 수 있다. 예를 들어, 상대적으로 낮은 분자량(16k 내지 20k) 폴리카보네이트는 이들이 더욱 잘 유동하기 때문에 광학 매체 또는 디스크에 사용될 수 있고, 반면에 더 높은 충격 강도가 이들 적용에서 중요하기 때문에 더 높은 분자량(22 내지 35k) 폴리카보네이트를 예컨대 물병 및 시트와 같은 일반적인 용도에 사용할 수 있다.

본 발명에서, 표적 분자량은 선택되는 올리고머 (A) 분자량으로 제어될 수 있고 생성물 폴리카보네이트 특성은 선택되는 공중합 시약으로 제어될 수 있다. 예를 들어, 광학 매체, 얇은 벽-시트 및 프로필에서 중요한 흐름-연성 균형은 특히 공중합 시약에 의해 제공될 수 있다. 광학 매체에서 중요한 향상된 복제 또는 감소된 광학 복굴절은 선택된 공중합 시약에 의해 제공될 수 있다. 또는 공중합 시약은 수 팽창 또는 흡수를 감소시키거나 난연성 또는 화학적 내성을 증가시키도록 선택할 수 있다.

본 발명의 바람직한 실시양태가 기재되었지만 본 발명은 변형 및 수정이 가능하며, 따라서 실시예의 정확한 세부 사항에 한정되지 않는다. 본 발명은 하기 청구범위내에서의 변화 및 변형을 포함한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)를 제조하는 단계, 및

상기 유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)를, 임의적으로 활성화된 대칭적 방향족 카본산 다이에스터(B)와 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산(C)의 화학양론적으로 조절된 혼합물과 반응시키는 단계를 포함하는 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 2.
제 1 항에 있어서,

상기 임의적으로 활성화된 대칭적 방향족 카본산 다이에스터(B), 및 상기 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산(C)을, 약 0.25 내지 약 3.0의 (B) 대 (C)의 화학양론적 몰비로 조합하여 조절된 혼합물을 형성시키는 단계를 추가로 포함하는 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 3.
제 1 항에 있어서,

상기 (B) 임의적으로 활성화된 대칭적 방향족 카본산 다이에스터, 및 상기 (C) 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산을, 약 0.75 내지 약 1.25의 (B) 대 (C)의 화학양론적 몰비로 조합하여 조절된 혼합물을 형성시키는 단계를 추가로 포함하는 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 4.
제 1 항에 있어서,

상기 (B) 임의적으로 활성화된 대칭적 방향족 카본산 다이에스터, 및 상기 (C) 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산을, 약 1.0 내지 약 1.08의 (B) 대 (C)의 화학양론적 몰비로 조합하여 조절된 혼합물을 형성시키는 단계를 추가로 포함하는 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 5.
제 1 항에 있어서,

방향족 다이하이드록시 화합물(i)을 카본산 다이에스터(ii)와 반응시켜 유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)를 제조하는 단계를 포함하는 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 6.
제 1 항에 있어서,

방향족 다이하이드록시 화합물(i)을 카본산 다이에스터(ii)와 반응시켜 유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)를 제조하는 단계, 및

상기 유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)와 상기 혼합물을, 상기 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산(C) 대 반응되어 유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트를 형성한 상기 방향족 다이하이드록시 화합물(i)의 약 0.01 내지 약 0.75의 화학양론적 몰비로 반응시키는 단계를 포함하는 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 7.
제 1 항에 있어서,

방향족 다이하이드록시 화합물(i)을 카본산 다이에스터(ii)와 반응시켜 유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)를 제조하는 단계, 및

상기 유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)와 상기 혼합물을, 상기 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산(C) 대 반응되어 유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)를 형성한 상기 방향족 다이하이드록시 화합물(i)의 약 0.1 내지 약 0.5의 화학양론적 몰비로 반응시키는 단계를 포함하는 폴리카보네이트의 제조방법.

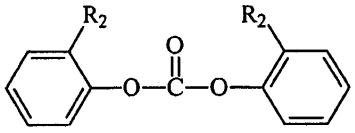
청구항 8.
제 1 항에 있어서,

방향족 다이하이드록시 화합물(i)을 카본산 다이에스터(ii)와 반응시켜 유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)를 제조하는 단계, 및

상기 유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)와 상기 혼합물을, 상기 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산(C) 대 반응되어 유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)를 형성한 상기 방향족 다이하이드록시 화합물(i)의 약 0.2 내지 약 0.4의 화학양론적 몰비로 반응시키는 단계를 포함하는 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 9.
제 1 항에 있어서,

상기 임의적으로 활성화된 대칭적 방향족 카본산 다이에스터(B)가 하기 식의 화합 물을 포함하는 폴리카보네이트의 제조방법.



상기 식에서, R_2 는 음전기성 치환기이다.

청구항 10.
제 9 항에 있어서,

음전기성 치환기 R_2 가 나이트로 그룹, 할로 그룹 및 카보닐-함유 그룹으로부터 선택되는 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 11.
제 9 항에 있어서,

음전기성 치환기 R_2 가 메톡시카보닐, 에톡시카보닐, 프로폭시카보닐, 페닐카보닐, 페녹시카보닐 및 벤질옥시카보닐로부터 선택되는 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 12.
제 9 항에 있어서,

음전기성 치환기 R_2 가 메톡시카보닐인 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 13.
제 1 항에 있어서,

상기 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산(C)이 하 기 식의 화합물인 폴리카보네이트의 제조방법.

$A_x G_y$

상기 식에서,

A는 C_{1-20} 폴리메틸렌, C_{2-20} 알킬렌, C_{2-20} 알킬리덴, C_{5-36} 사이클로알킬렌, C_{5-36} 사이클로알킬리덴, C_{6-36} 아릴렌, C_{6-36} 알킬아릴렌 또는 C_{6-36} 아릴알킬렌이고,

x는 0 또는 정수이고,

G는 알킬 그룹, 방향족 고리 또는 지환족 고리에 직접 결합된 하나 이상의 하이드록실 또는 카복실산 그룹을 갖는 1가 C_{6-30} 탄화수소이되, 각각의 G는 동일하거나 상이할 수 있고,

y는 1 이상의 정수이다.

청구항 14.
제 1 항에 있어서,

상기 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산(C)이 다이-오르토-sec-뷰틸-비스페놀 A, 테레프탈산, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 레소르시놀, 하이드로퀴논, [1,1'-바이페닐]-4,4'-다이올 및 비스페놀 설폰으로부터 선택된 화합물인 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 15.
제 1 항에 있어서,

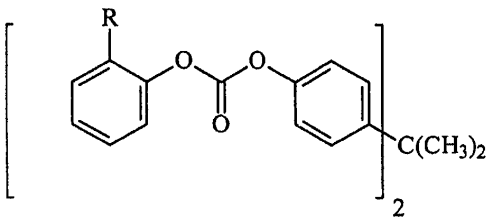
상기 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산(C)이 폴 리카보네이트의 비스페놀 함량에 대해 약 0.1 내지 50몰%의 농도로 존재하는 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 16.
제 1 항에 있어서,

상기 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산(C)이 폴리카보네이트의 비스페놀 함량에 대해 약 0.1 내지 20몰%의 농도로 존재하는 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 17.
제 1 항에 있어서,

상기 임의적으로 활성화된 대칭적 방향족 카본산 다이에스터(B)가 하기 식의 화합물을 포함하는 폴리카보네이트의 제조방법.



상기 식에서,

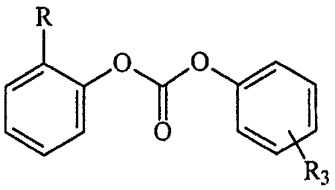
R은 음전기성 치환기이다.

청구항 18.
제 17 항에 있어서,

음전기성 치환기 R이 나이트로 그룹, 할로 그룹 및 카보닐-함유 그룹으로부터 선택 되는 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 19.
제 1 항에 있어서,

상기 혼합물이 하기 식의 비대칭성 활성화 카보네이트의 적어도 일부를 25% 미만으로 포함하는 폴리카보네이트의 제조방법.



상기 식에서,

R은 음전기성 치환기이고,

R_3은 수소, C_{1-36} 알킬, C_{1-36} 알콕시, C_{6-36} 아릴, C_{7-36} 아르알킬 및 C_{7-36} 아르알콕시로부터 선택된다.

청구항 20.
제 1 항에 있어서,

상기 혼합물이 임의적으로 활성화된 대칭적 방향족 카본산 다이에스터(B) 및 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산(C)을 10:90 내지 90:10의 몰비로 포함하는 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 21.
제 1 항에 있어서,

상기 혼합물을, 혼합물 카보네이트 대 혼합물 및 폴리카보네이트의 유리-카복실 및 산 말단 그룹의 0.5 내지 3몰비를 제공하는 양으로 첨가하는 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 22.
제 1 항에 있어서,

상기 하이드록실-함유 폴리카보네이트를 연속식 또는 반연속식 반응기 시스템(40,60)에서 상기 혼합물과 반응시키는 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 23.
제 1 항에 있어서,

상기 하이드록실-함유 폴리카보네이트를, 2개 이상의 반응기(168,170)를 직렬로 포함하는 반응기 시스템(40,60)에서 상기 혼합물과 반응시키는 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 24.
제 1 항에 있어서,

상기 하이드록실-함유 폴리카보네이트를 정적 혼합기에서 상기 혼합물과 반응시키는 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 25.
제 1 항에 있어서,

용융 반응 시스템(40,60)의 연속 교반식 탱크 반응기(158,162,164)에서 하이드록실-함유 폴리카보네이트를 제조하는 단계를 포함하는 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 26.
제 1 항에 있어서,

용융 반응 시스템(40,60)의 연속 교반식 탱크 반응기(158,162,164)에서 하이드록실-함유 폴리카보네이트를 제조한 후, 후속적으로 상기 제조된 하이드록실-함유 폴리카보네이트를 (B)와 (C)의 혼합물과 반응시키는 단계를 포함하는 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 27.
제 1 항에 있어서,

용융 반응 시스템(40,60)의 연속 교반식 탱크 반응기(158,162,164)에서 하이드록실-함유 폴리카보네이트를 제조한 후, 후속적으로 상기 제조된 하이드록실-함유 폴리카보네이트를 용융 반응 시스템(40,60)의 마무리처리 섹션에서 (B)와 (C)의 혼합물과 반응시키는 단계를 포함하는 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 28.
제 1 항에 있어서,

용융 반응 시스템(40,60)의 연속 교반식 탱크 반응기(158,162,164) 내에서 하이드록실-함유 폴리카보네이트를 제조한 후, 후속적으로 상기 제조된 하이드록실-함유 폴리카보네이트를 압출기(174) 내에서 (B)와 (C)의 혼합물과 반응시키는 단계를 포함하는 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 29.
제 1 항에 있어서,

용융 반응 시스템(40,60)의 연속 교반식 탱크 반응기(158,162,164) 내에서 하이드록실-함유 폴리카보네이트를 제조하는 단계,

상기 제조된 하이드록실-함유 폴리카보네이트를 스플릿(split) 제조 라인들에 충전시키는 단계, 및

상기 제조된 하이드록실-함유 폴리카보네이트를 하나 이상의 스플릿 제조 라인들 중 압출기(174)에서 (B)와 (C)의 혼합물과 반응시키는 단계를 포함하는 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 30.
제 1 항에 있어서,

분자량 4000달톤 이상의 하이드록실-함유 폴리카보네이트를 (B)와 (C)의 혼합물과 반응시키는 단계를 포함하는 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 31.
제 1 항에 있어서,

분자량 24000달톤 이상의 하이드록실-함유 폴리카보네이트를 (B)와 (C)의 혼합물과 반응시키는 단계를 포함하는 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 32.
제 1 항에 있어서,

용융 반응 시스템(40,60)의 연속 교반식 탱크 반응기(158,162,164)에서 하이드록실-함유 폴리카보네이트를 제조하고, 하이드록실-함유 폴리카보네이트의 형성을 완료하기 전에 (B) 및 (C)의 혼합물의 반응을 개시하면서

상기 용융 반응 시스템(40,60)의 마무리처리 섹션에서 하이드록실-함유 폴리카보네이트를 형성시키는 것을 포함하는 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 33.
제 1 항에 있어서,

(A), (B) 및 (C)가, 500ppm 이하의 전자-끄는 오르토-치환기를 갖는 폐놀계 함량을 갖는 코폴리카보네이트를 생성시키도록 선택되는 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 34.

제 1 항에 있어서,

(A), (B) 및 (C)가, 100ppm 이하의 전자-끄는 오르토-치환기를 갖는 폐놀계 함량을 갖는 코폴리카보네이트를 생성시키도록 선택되는 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 35.
제 1 항에 있어서,

(A), (B) 및 (C)의 비율이, 500ppm 이하의 미반응된 잔여 (B) 및 (C)를 갖는 코폴리카보네이트를 생성시키도록 조절되는 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 36.
제 1 항에 있어서,

(A), (B) 및 (C)의 비율이, 100ppm 이하의 미반응된 잔여 (B)와 (C)를 갖는 코폴리카보네이트를 생성시키도록 조절되는 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 37.
제 1 항에 있어서,

(A), (B) 및 (C)의 비율이, 5,000ppm 이하의 말단 2-(알콕시카보닐)페닐, 2-(페녹시카보닐)페닐, 2-(벤질옥시카보닐)페닐 또는 2-벤조일페닐 함량을 갖는 코폴리카보네이트를 생성시키도록 조절되는 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 38.
제 1 항에 있어서,

형성된 코폴리카보네이트가 5,000ppm 이하의 말단 2-(메톡시카보닐)페닐 그룹 함량를 갖는 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 39.
제 1 항에 있어서,

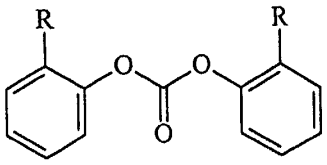
형성된 코폴리카보네이트가 약 120 내지 150℃의 유리 전이온도를 갖는 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 40.
제 1 항에 있어서,

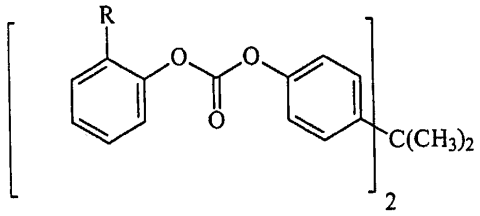
용융 에스터교환 반응인 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 41.
제 1 항에 있어서,

상기 임의적으로 활성화된 대칭적 방향족 카본산 다이에스터(B)가 하기 식의 화합 물을 포함하는 폴리카보네이트의 제조방법.



또는



상기 식에서,

R은 음전기성 치환기이다.

청구항 42.
제 1 항에 있어서,

상기 유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)가 약 4,000 내지 약 40,000의 분자량을 갖는 방법.

청구항 43.
제 1 항에 있어서,

상기 유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)가 약 6,000 내지 약 30,000의 분자량을 갖는 방법.

청구항 44.
제 1 항에 있어서,

상기 유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)가 약 7,500 내지 약 25,000의 분자량을 갖는 방법.

청구항 45.
제 1 항에 있어서,

상기 유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)를 촉매의 존재하에 제조하고, 상기 유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)를 추가의 촉매 없이 임의적으로 활성화된 대칭적 방향족 카본산 다이에스터(B)와 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산(C)의 화학양론적으로 조절된 혼합물과 반응시켜 고분자량 코폴리카보네이트를 수득하는 방법.

청구항 46.
제 1 항에 있어서,

생성물 코폴리카보네이트의 특성을 결정하기 위해 (A)와의 반응을 위한 (B)와 (C)의 혼합물을 선택하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 47.
제 1 항에 있어서,

생성물 코폴리카보네이트의 유동-연성(flow-ductility) 균형, 복제, 광학적 복굴절률, 수 팽윤 또는 난연 특성을 결정하기 위해 (A)와의 반응을 위한 (B)와 (C)의 혼합물을 선택하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 48.
제 1 항에 있어서,

상기 유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)를 연속적인 공정에서 제조하고 상기 혼합물과 반응시키는 방법.

청구항 49.
제 1 항에 있어서,

상기 유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)를 연속적인 공정에서 인접하는 반응기(168,170)중에서 제조하고 상기 혼합물과 반응시키는 방법.

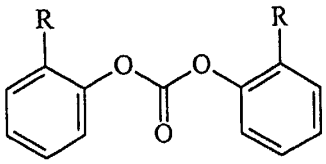
청구항 50.
제 1 항에 있어서,

적합한 광학적 저장 매체 특성을 갖는 코폴리카보네이트를 제조하도록 선택되는 (B)와 (C)의 혼합물과 (A)를 반응시키는 것을 포함하는 방법.

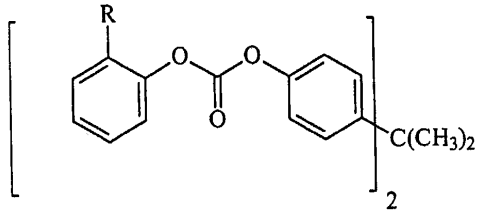
청구항 51.
임의적으로 활성화된 대칭적 방향족 카본산 다이에스터(B)와 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산(C)의 혼합물을 포함하는 공중합체.

청구항 52.
제 51 항에 있어서,

상기 임의적으로 활성화된 대칭적 방향족 카본산 다이에스터(B)가 하기 식의 화합물(여기서, R은 전기음성 치환기임)을 포함하는 공중합체.



또는



청구항 53.
제 52 항에 있어서,

상기 전기음성 치환기 R이 메톡시카보닐인 공중합체.

청구항 54.
제 51 항에 있어서,

R이 나이트로 그룹, 할로 그룹 및 카보닐-함유 그룹로부터 선택되는 공중합체.

청구항 55.
제 51 항에 있어서,

상기 전기음성 치환기 R이 메톡시카보닐, 에톡시카보닐, 프로폭시카보닐, 페닐카보닐, 페녹시카보닐 및 벤질옥시카보닐로부터 선택되는 공중합체.

청구항 56.
제 51 항에 있어서,

상기 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산(C)이 화학식 A_xG_y (여기서, A는 C_{1-20} 폴리메틸렌, C_{2-20} 알킬렌, C_{2-20} 알킬리덴, C_{5-36} 사이클로알킬렌, C_{5-36} 사이클로알킬리덴, C_{6-36} 아릴렌, C_{6-36} 알킬아릴렌 또는 C_{6-36} 아릴알킬 렌이고, x는 0 또는 정수이고, G는 알킬 그룹, 방향족 고리 또는 지환식 고리에 직접 결합된 하나 이상의 하이드록실 또는 카복실산 그룹을 갖는 1가 C_{6-30} 탄화수소이되, 각각의 G는 동일하거나 상이할 수 있고, y는 1 이상의 정수이다)의 화합물인 공중합체.

청구항 57.

제 51 항에 있어서,

상기 임의적으로 치환된 비스페놀, 다이올 또는 이산(C)이 다이-오르토-s-부틸-비스페놀 A, 테레프탈산, 2-메틸-2, 4-펜타다이올, 레조시놀, 하이드로퀴논, [1,1'-바이페닐]-4,4'-다이올 및 비스페놀 설폰으로부터 선택된 화합물인 공중합체.

청구항 58.
제 51 항에 있어서,

(B) 및 (C)를 약 0.25 내지 약 3.0의 (B) 대 (C) 몰비로 포함하는 공중합체.

청구항 59.
제 51 항에 있어서,

(B) 및 (C)를 약 0.75 내지 약 1.25의 (B) 대 (C) 몰비로 포함하는 공중합체.

청구항 60.
제 51 항에 있어서,

(B) 및 (C)를 약 1.0 내지 약 1.08의 (B) 대 (C) 몰비로 포함하는 공중합체.

청구항 61.
방향족 다이하이드록시 화합물(i)을 카본산 다이에스터(ii)와 반응시켜 유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)를 제조하고, 상기 유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)를 임의적으로 활성화된 대칭적 방향족 카본산 다이에스터(B)와 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록실 화합물, 다이올 또는 이산(C)의 혼합물과, 약 0.01 내지 약 0.75의 상기 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산(C) 대 상기 유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)를 형성하도록 반응한 방향족 다이하이드록실 화합물(i)의 화학양론적 몰비로 반응시키는 것을 포함하는, 코폴리카보네이트의 제조 방법.

청구항 62.
제 61 항에 있어서,

상기 유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)를 임의적으로 활성화된 대칭적 방향족 카본산 다이에스터(B)와 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산의 혼합물(C)과, 약 0.1 내지 약 0.5의 상기 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산(C) 대 상기 유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)를 형성하기 위해 반응한 방향족 다이하이드록시 화합물(i)의 화학양론적 몰비로 반응시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 63.
제 61 항에 있어서,

상기 유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)를 임의적으로 활성화된 대칭적 방향족 카본산 다이에스터(B)와 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다 이올 또는 이산(C)의 혼합물과, 약 0.2 내지 약 0.4의 상기 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산(C) 대 상기 유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)를 형성하기 위해 반응한 방향족 다이하이드록시 화합물(i)의 화학양론적 몰비로 반응시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 64.
제 61 항에 있어서,

상기 임의적으로 활성화된 대칭적 방향족 카본산 다이에스터(B)와 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산(C)의 혼합물을 약 0.25 내지 약 3.0의 (B) 대 (C)의 화학양론적 몰비로 형성하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 65.
제 61 항에 있어서,

상기 임의적으로 활성화된 대칭적 방향족 카본산 다이에스터(B)와 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산(C)의 혼합물을 약 0.75 내지 약 1.25의 (B) 대 (C)의 화학양론적 몰비로 형성하는 것을 추가로 포

함하는 방법.

청구항 66.
제 61 항에 있어서,

상기 임의적으로 활성화된 대칭적 방향족 카본산 다이에스터(B) 와 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산(C)의 혼합물을 약 1.0 내지 약 1.08의 (B) 대 (C)의 화학양론적 몰비로 형성하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 67.
제 61 항에 있어서,

상기 유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)를 연속적 공정에서 제조하고 상기 혼합물과 반응시키는 방법.

청구항 68.
제 61 항에 있어서,

상기 유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)를 연속적 공정에서 인접한 반응기(168,170)중에서 제조하고 상기 혼합물과 반응시키는 방법.

청구항 69.
제 61 항에 있어서,

(i)를 (ii)와, 카본산 다이에스터(ii) 약 0.8몰 내지 약 1.30몰 대 방향족 다이하이드록시 화합물(i) 1몰의 몰비로 반응시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 70.
제 61 항에 있어서,

(i)를 (ii)와, 카본산 다이에스터(ii) 약 1.01몰 내지 약 1.20몰 대 방향족 다이하이드록시 화합물(i) 1몰의 몰비로 반응시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 71.
방향족 다이하이드록시 화합물을 카본산 다이에스터(ii)와 반응시켜 유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)를 제조하고, 상기 유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)를 임의적으로 활성화된 대칭적 방향족 카본산 다이에스터(B)와 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산(C)의 혼합물과 반응시키 되, (B)와 (C)의 혼합물과의 반응시의 폴리카보네이트(A)의 활성을 (A)의 유리-하이드록실 함량을 변화시킴으로써 조절하는 것을 포함하는, 코폴리카보네이트의 제조 방법.

청구항 72.
제 71 항에 있어서,

상기 (A)의 유리-하이드록실 함량을, 더 낮은 수준의 유리 하이드록실 함량을 갖는 폴리카보네이트를 더 높은 수준의 유리 하이드록실 함량을 갖는 폴리카보네이트와 용융 평형화시킴에 의해 변화시키는 방법.

청구항 73.
제 71 항에 있어서,

상기 (A)의 유리-하이드록실 함량을 상기 방향족 다이하이드록시 화합물(i) 대 상기 카본산 다이에스터(ii)의 몰비를 조절함으로써 변화시키는 방법.

청구항 74.
제 71 항에 있어서,

(i)를 (ii)와, 카본산 다이에스터(ii) 약 0.8몰 내지 약 1.30몰 대 방향족 다이하이드록시 화합물(i) 1몰의 몰비로 반응시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 75.
제 71 항에 있어서,

(i)를 (ii)와, 카본산 다이에스터(ii) 약 1.01몰 내지 약 1.20몰 대 방향족 다이하이드록시 화합물(i) 1몰의 몰비로 반응시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 76.
제 71 항에 있어서,

비스페놀 A를 다이페닐 카보네이트와 반응시켜 (A)를 제조하고 (A)의 유리-하이드록실 함량을 비스페놀 A 대 다이페닐 카보네이트의 몰비를 조절함에 의해 변화시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 77.
(A) 방향족 다이하이드록시 잔기(i) 및 카본산 다이에스터 잔기(ii)를 포함하는 [폴리카보네이트 잔기] $_x$

(B) [임의적으로 활성화된 대칭적 방향족 카본산 다이에스터 잔기] $_y$ 및

(C) [임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산 잔기] $_z$ (여기서, x는 공중합체의 20 내지 92몰%, y는 4 내지 40몰%, z는 4 내지 40몰%이다)를 포함하는 공중합체.

청구항 78.
제 77 항에 있어서,

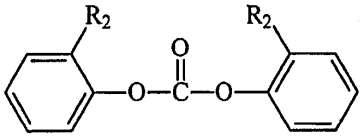
x가 공중합체의 40 내지 70몰%이고, y가 15 내지 30몰%이고, z가 15 내지 30몰%인 공중합체.

청구항 79.
제 77 항에 있어서,

x가 공중합체의 46 내지 60몰%이고, y가 20 내지 27몰%이고, z가 20 내지 27몰%인 공중합체.

청구항 80.
제 77 항에 있어서,

상기 [임의적으로 활성화된 대칭적 방향족 카본산 다이에스터] 잔기(B)가 하기 식의 화합물을 포함하는 공중합체.



상기 식에서, R_2 는 음전기성 치환기이다.

청구항 81.
제 80 항에 있어서,

상기 음전기성 치환기 R_2 가 니트로 그룹, 할로 그룹 및 카보닐-함유 그룹으로 이루어진 군으로부터 선택되는 공중합체.

청구항 82.
제 80 항에 있어서,

상기 음전기성 치환기 R_2 가 메톡시카보닐, 에톡시카보닐, 프로폭시카보닐, 페닐카보닐, 페녹시카보닐 및 벤질옥시카보닐로 이루어진 군으로부터 선택되는 공중합체.

청구항 83.
제 80 항에 있어서,

상기 음전기성 치환기 R_2가 메톡시카보닐인 공중합체.

청구항 84.
제 77 항에 있어서,

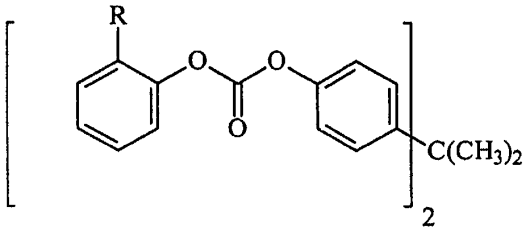
상기 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산(C)이 화학식 A_xG_y (여기서, A는 C_{1-20} 폴리메틸렌, C_{2-20} 알킬렌, C_{2-20} 알킬리덴, C_{5-36} 사이클로알킬렌, C_{5-36} 사이클로알킬리덴, C_{6-36} 아릴렌, C_{6-36} 알킬아릴렌 또는 C_{6-36} 아릴알킬렌이고, x는 0 또는 정수이고, G는 알킬 그룹, 방향족 고리 또는 지환식 고리에 직접 결합된 하나 이상의 하이드록실 또는 카복실산 그룹을 갖는 1가 C_{6-30} 탄화수소이되, 각각의 G는 동일하거나 상이할 수 있고, y는 1 이상의 정수이다)의 화합물인 공중합체.

청구항 85.
제 77 항에 있어서,

상기 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산(C)이 다이-오트로-s-부틸-비스페놀 A, 테레프탈산, 2-메틸-2,4-펜탄다이올, 레조시놀, 하이드로퀴논, [1,1'-바이페닐]-4,4'-다이올 및 비스페놀 설폰으로부터 유도되는 공중합체.

청구항 86.
제 77 항에 있어서,

상기 임의적으로 활성화된 대칭적 방향족 카본산 다이에스터 잔기가 하기 식의 화 합물로부터 유도되는 공중합체.



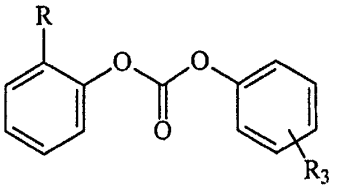
상기 식에서, R은 음전기성 치환기이다.

청구항 87.
제 86 항에 있어서,

상기 음전기성 치환기 R이 니트로 그룹, 할로 그룹 또는 카보닐-함유 그룹으로 이루어진 군으로부터 선택되는 공중합체.

청구항 88.
제 77 항에 있어서,

하기 식의 비대칭성 활성화 카보네이트 잔기를 포함하는 공중합체.



상기 식에서,

R은 음전기성 치환기이고,

R_3은 수소, C_1 내지 C_{36} 알킬, C_1 내지 C_{36} 알콕시, C_6 내지 C_{36} 아릴, C_7 내지 C_{36} 아르알킬 및 C_7 내지 C_{36} 아르알콕시로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 89.
제 77 항에 있어서,

상기 코폴리카보네이트가 500 ppm 이하의 전자-끌기 오르토-치환기를 갖는 페놀 함량을 갖는 공중합체.

청구항 90.
제 77 항에 있어서,

상기 코폴리카보네이트가 100 ppm 이하의 전자-끌기 오르토-치환기를 갖는 페놀 함량을 갖는 공중합체.

청구항 91.
제 77 항에 있어서,

상기 코폴리카보네이트가 500 ppm 이하의 잔여 미반응 성분(B) 및 성분(C)을 갖는 공중합체.

청구항 92.
제 77 항에 있어서,

상기 코폴리카보네이트가 100 ppm 이하의 잔여 미반응 성분(B) 및 성분(C)을 갖는 공중합체.

청구항 93.
제 77 항에 있어서,

상기 코폴리카보네이트가 5,000 ppm 이하의 말단 2-(알콕시카보닐)페닐, 2-(페녹시카보닐)페닐, 2-(벤질옥시카보닐)페닐 또는 2-벤조일페닐 함량을 갖는 공중합체.

청구항 94.
제 77 항에 있어서,

상기 코폴리카보네이트가 5000 ppm 이하의 말단 2-(메톡시카보닐)페닐 그룹 함량을 갖는 공중합체.

청구항 95.
제 77 항에 있어서,

상기 코폴리카보네이트가 약 120 내지 150°C의 유리 전이 온도를 갖는 공중합체.

청구항 96.
유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)를 제조한 후, 상기 유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)를 적어도 제 1 공중합화 및 제 2 공중합화에서 임의적으로 활성화된 대칭적 방향족 카본산 다이에스터(B)와 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산(C)과 반응시키는 것을 포함하는, 코폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 97.
제 96 항에 있어서,

각각 제 1 공중합 및 제 2 공중합화에서의 반응을 위해 임의적으로 치환된 비스페놀, 다이올 또는 이산(C) 및 유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)의 비를 선택하여 (a) 코폴리카보네이트 생성물 분자량을 조절하거나, (b) 상대적으로 미반응성의 폴리카보네이트(A)의 반응을 촉진시키거나, (c) 부산물의 제거를 촉진시키거나, (d) 상대적으로 미반응성의 (B) 또는 (C)의 반응을 촉진시키거나 또는 (e) 상기 (a), (b), (c) 또는 (d)의 조합을 달성하는 것을 추가로 포함하는, 코폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 98.
제 96 항에 있어서,

상기 (B)와 (C)의 혼합물을 선택하여 생성물 코폴리카보네이트의 특성을 결정하는 것을 추가로 포함하는, 코폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 99.

제 96 항에 있어서,

임의적으로 활성화된 대칭적 방향족 카본산 다이에스터(B)와 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산(C)을 약 0.25 내지 약 3.0의 (B) 대 (C)의 화학양론적 양으로 조합하여 혼합물을 형성하는 것을 추가로 포함하는, 코폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 100.
제 96 항에 있어서,

임의적으로 활성화된 대칭적 방향족 카본산 다이에스터(B)와 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산(C)을 0.75 내지 1.25의 (B) 대 (C)의 화학양론적 양으로 조합하여 혼합물을 형성하는 것을 추가로 포함하는, 코폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 101.
제 96 항에 있어서,

임의적으로 활성화된 대칭적 방향족 카본산 다이에스터(B)와 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산(C)을 1.0 내지 1.08의 (B) 대 (C)의 화학양론적 양으로 조합하여 혼합물을 형성하는 것을 추가로 포함하는, 코폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 102.
방향족 다이하이드록시 화합물(i)을 카본산 다이에스터(ii)와 반응시켜 폴리카보네이트를 생성하기 위한 제 1 반응기(158, 162, 164); 및

임의적으로 활성화된 대칭적 방향족 카본산 다이에스터(B)와 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산(C)의 화학양론적으로 조절된 혼합물을 상기 폴리카보네이트와 반응시키기 위한 인접 반응기(168, 170)를 포함하는,

코폴리카보네이트 제조 시스템(40, 60).

청구항 103.
제 102 항에 있어서,

반응기(158, 162, 164) 및 인접 중합기(168, 170)의 라인을 따라 다수의 위치에서 조절된 혼합물을 첨가하기 위한 다수의 첨가 라인을 포함하는, 코폴리카보네이트 제조 시스템(40, 60).

청구항 104.
제 102 항에 있어서,

조절된 혼합물을 중합기 이전에, 중합기에 또는 후속 중합기에 첨가하기 위한 라인을 포함하는, 코폴리카보네이트 제조 시스템(40, 60).

청구항 105.
제 102 항에 있어서,

첨가제를 코폴리카보네이트에 컴파운딩시키기 위한 중합기(168, 170) 이후의 압출기(174)를 추가로 포함하는, 코폴리카보네이트 제조 시스템(40, 60).

청구항 106.
제 102 항에 있어서,

첨가제를 코폴리카보네이트에 컴파운딩시키기 위한 중합기(168, 170) 이후의 압출기(174), 및 조절된 혼합물을 압출기(174) 이전 또는 압출기(174)에 첨가시키는 라인을 추가로 포함하는, 코폴리카보네이트 제조 시스템(40, 60).

청구항 107.
제 102 항에 있어서,

다수의 중합기(168, 170)를 포함하는 코폴리카보네이트 제조 시스템(40, 60).

청구항 108.
제 102 항에 있어서,

다수의 연속적으로 배열된 중합기, 및 조절된 혼합물을 중합기(170) 이전 또는 중합기(170)에 순서대로 첨가시키는 라인을 포함하는, 코폴리카보네이트 제조 시스템(40, 60).

청구항 109.
제 102 항에 있어서,

상기 화학양론적으로 조절된 혼합물이 (B) 및 (C)를 약 0.25 내지 약 3.0의 (B) 대 (C)의 화학양론적 몰비로 포함하는, 코폴리카보네이트 제조 시스템(40, 60).

청구항 110.
제 102 항에 있어서,

상기 화학양론적으로 조절된 혼합물이 (B) 및 (C)를 0.75 내지 1.25의 (B) 대 (C)의 화학양론적 몰비로 포함하는, 코폴리카보네이트 제조 시스템(40, 60).

청구항 111.
제 102 항에 있어서,

상기 화학양론적으로 조절된 혼합물이 (B) 및 (C)를 1.0 내지 1.08의 (B) 대 (C)의 화학양론적 몰비로 포함하는, 코폴리카보네이트 제조 시스템(40, 60).

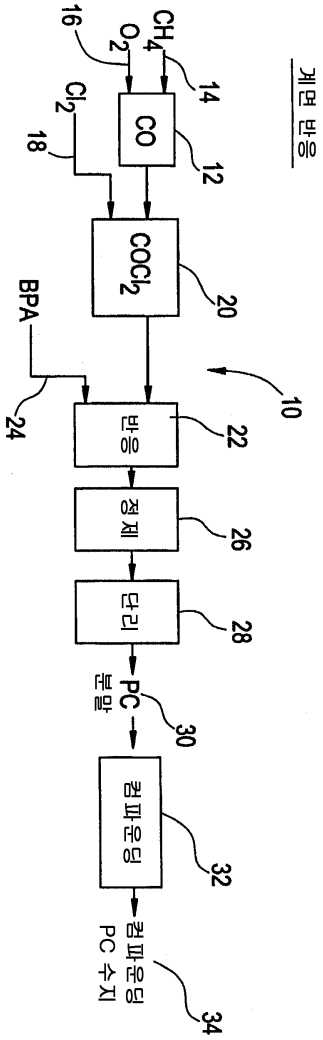
청구항 112.
유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)를 제조하고,

상기 유리 하이드록실-함유 폴리카보네이트(A)를 임의적으로 활성화된 대칭적 방향족 카본산 다이에스터(B)와 임의적으로 치환된 방향족 다이하이드록시 화합물, 다이올 또는 이산(C)의 화학양론적으로 조절된 혼합물과 반응시켜 공중합체를 생성하고,

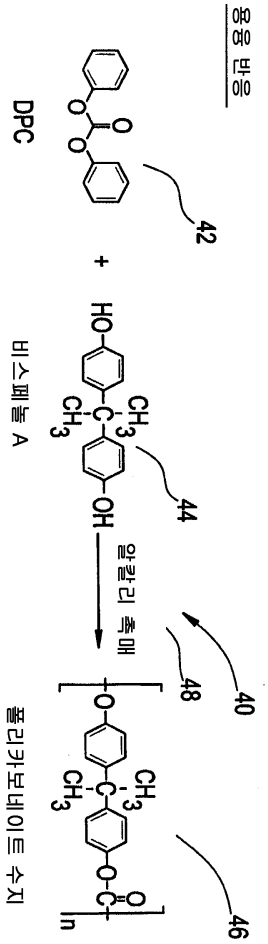
상기 공중합체를 저장 매체로서의 광학 구조물에 혼입시키는 것을 포함하는, 광학 저장 매체의 제조방법.

도면

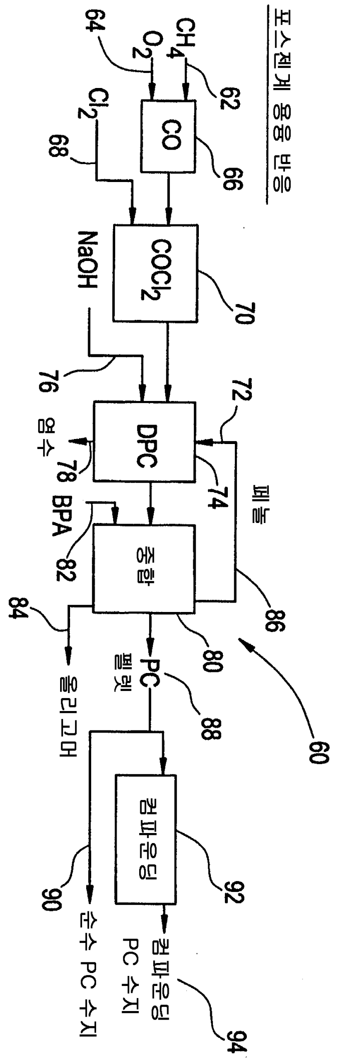
도면1


계면 반응
CH4
O2
16
14
CO
12
Cl2
18
COCl2
20
BPA
24
10
반응
22
정제
26
단리
28
PC
분말
30
컬피운딩
32
컬피운딩
PC 수지
34

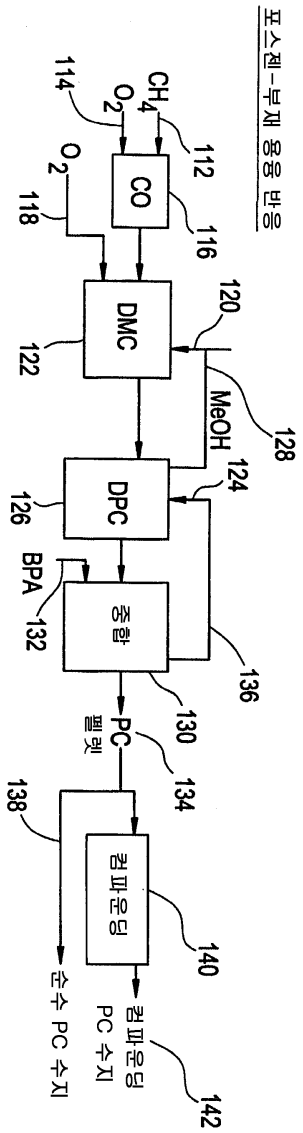
도면2


용융 반응
DPC
42
+
HO
CH3
C
CH3
OH
44
비스페놀 A
알칼리 촉매
48
40
O
O
O
O
CH3
C
CH3
O
C
O
n
46
폴리카보네이트 수지

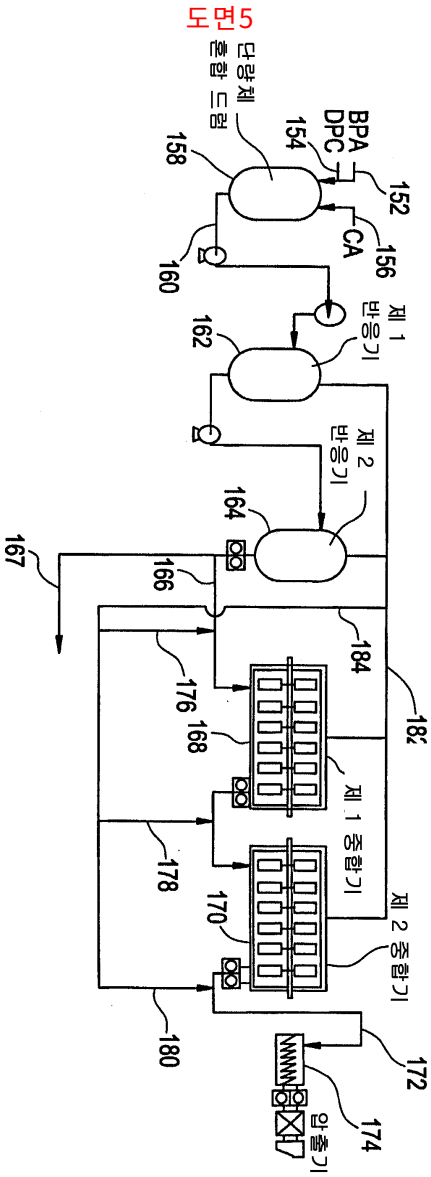
도면3


포스겐계 용융 반응
CH_4
O_2
CO
Cl_2
$COCl_2$
NaOH
DPC
염수
BPA
중합
페놀
PC
펠렛
올리고머
컴파운딩
컴파운딩
PC 수지
순수 PC 수지
60
62
64
66
68
70
72
74
76
78
80
82
84
86
88
90
92
94

도면4


포스겐-부재 용융 반응
CH4
O2
114
112
CO
O2
118
116
DMC
120
122
MeOH
128
DPC
124
126
BPA
132
종합
136
130
PC
펠렛
134
138
컴파운딩
140
순수 PC 수지
컴파운딩
PC 수지
142

도면5


단량체 혼합 드럼
BPA
DPC
CA
제 1 반응기
제 2 반응기
제 1 중합기
제 2 중합기
압출기
152
154
156
158
160
162
164
166
167
168
170
172
174
176
178
180
182
184