



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년09월19일

(11) 등록번호 10-1780080

(24) 등록일자 2017년09월13일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 69/00 (2006.01) *C08G 64/04* (2006.01)
C08K 5/13 (2006.01) *C08K 5/3475* (2006.01)
C08K 5/3492 (2006.01) *C08K 5/51* (2006.01)
C08K 5/521 (2006.01) *C08K 5/5317* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2012-7008053
- (22) 출원일자(국제) 2010년09월17일
 심사청구일자 2015년09월16일
- (85) 번역문제출일자 2012년03월29일
- (65) 공개번호 10-2012-0090051
- (43) 공개일자 2012년08월16일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2010/005725
- (87) 국제공개번호 WO 2011/038842
 국제공개일자 2011년04월07일

(30) 우선권주장
 10 2009 043 510.7 2009년09월30일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

JP11100497 A*
 WO2009/100828A1
 JP평성02219855 A
 JP2001323149 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 9 항

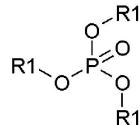
심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 개선된 용융 안정성을 갖는 폴리카보네이트 조성물

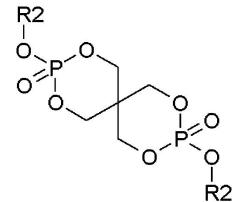
(57) 요약

본 발명은 개선된 용융 안정성을 갖는 폴리카보네이트 조성물 및 코폴리카보네이트 조성물, 이들의 제조, 및 성형품의 제조를 위한 이들의 용도, 및 이들로부터 수득 가능한 성형품에 관한 것으로, 상기 조성물은 비스페놀 A를 함유하는 폴리카보네이트 또는 코폴리카보네이트, 및 하기 화학식 (1) 및 (2)의 1종 이상의 인화합물을 포함한다.

[화학식 1]



[화학식 2]



(상기 식에서, R1 및 R2는 서로 독립적으로 분지쇄 알킬 라디칼, 아릴 라디칼 및 치환된 아릴 라디칼을 포함하는 군으로부터 선택됨)

명세서

청구범위

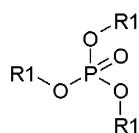
청구항 1

페놀기를 포함하는 화합물을 포함하는 폴리카보네이트 조성물 또는 페놀기를 포함하는 폴리카보네이트의 용융 안정성을 개선하는 방법으로서,

30 내지 300 ppm의 하기 화학식 (1)의 1종 이상의 인 화합물을 첨가하는 단계를 포함하고, 여기서 화학식 (1)의 적어도 1종의 인 화합물은 트리-이소옥틸 포스페이트이며,

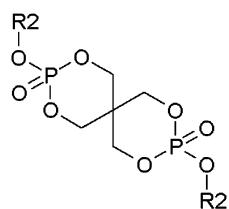
임의로 추가의 화학식 (1)의 인 화합물 또는 하기 화학식 (2)의 인 화합물을 첨가하는 단계를 포함하는 것인, 방법.

[화학식 1]



(상기 식에서, R1은 분자쇄 알킬 라디칼, 아릴 라디칼 및 치환된 아릴 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택됨)

[화학식 2]

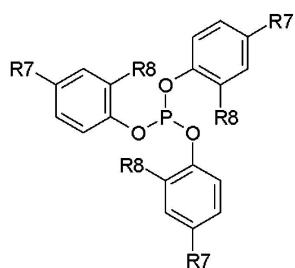


(상기 식에서, R2는 분자쇄 알킬 라디칼, 아릴 라디칼 및 치환된 아릴 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택됨)

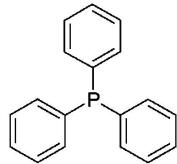
청구항 2

제1항에 있어서, 폴리카보네이트 조성물이 추가로 입체장애 페놀 및 하기 화학식 (5) 내지 (8)의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 열 안정화제를 포함하는 것인 방법.

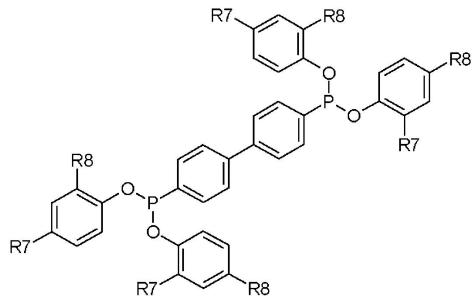
[화학식 5]



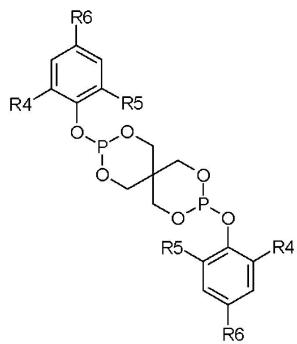
[화학식 6]



[화학식 7]



[화학식 8]



(상기 식에서, 각 경우에 R4, R5, R6, R7 및 R8은 서로 독립적으로 H, C₁-C₈-알킬 라디칼, 페닐 라디칼 또는 치환된 페닐 라디칼임)

청구항 3

제1항에 있어서, 분자쇄 알킬 라디칼이 C₃-C₁₈-알킬이고, 치환된 아릴 라디칼이 C₁-C₈-알킬, 분자쇄 C₃-C₈-알킬 또는 쿠밀로 치환된 아릴 라디칼이고, 여기서 치환체가 동일하거나 상이할 수 있는 것인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 폴리카보네이트 조성물이 UV 안정화제, 열 안정화제, 이형제 및 착색제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 첨가제를 포함하는 것인 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, UV 안정화제가 벤조트리아졸, 트리아진, 시아노아크릴레이트 또는 말로네이트의 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 6

제4항에 있어서, UV 안정화제의 함량이 총 조성물을 기준으로 하여 0.1중량% 내지 0.4중량%인 방법.

청구항 7

제4항에 있어서, 열 안정화제의 함량이 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 30 내지 600 ppm인 방법.

청구항 8

제2항에 있어서, 열 안정화제 대 화학식 (1) 및 (2)의 인 화합물의 비율이 4:1 내지 1:4인 방법.

청구항 9

제2항에 있어서, 폴리카보네이트가 10,000 내지 200,000 g/mol의 분자량 M_w 을 갖는 것인 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 용융 안정성이 개선된 폴리카보네이트 조성물 및 코폴리카보네이트 조성물, 이들의 제조 및 조성물의 제조 (예컨대, 블렌드, 및 이들로부터 수득 가능한 성형품)를 위한 이들의 용도에 관한 것이다. 특히, 페놀기를 함유하는 물질 (예컨대, 첨가제, 불순물 또는 올리고머 및 잔류 단량체, 및 페놀기를 함유하는 폴리카보네이트)을 함유하는 조성물이 특히 본원에서 관심이 대상이다.

배경 기술

[0002] 폴리카보네이트는 산업용 열가소성수지 군에 속한다. 이들은 램프용 하우징(housing) 물질로서의 전기 및 전자 분야, 및 특정한 기계적 특성이 요구되는 응용에서 다양한 용도를 갖는다. 추가의 큰 용융 분야로는 광학 데이터 저장 매체 (예컨대, 다양한 CD 및 DVD 형태 뿐만 아니라 블루-레이 디스크 및 HD-DVD), 및 압출 응용 (예컨대, 폴리카보네이트 시트, 배경 조명용 확산 시트(diffuser sheet), LED 응용 및 다른 디스플레이 응용 또는 물병) 뿐만 아니라 자동차 분야에서의 광학적 응용 (예컨대, 글레이징(glazing), 플라스틱 덮개, 확산 스크린(diffusing screen) 또는 광 전도체 요소, 콜리메이터(collimator), 렌즈, 중합체 광파 전도체, 및 긴 구역의 램프를 위한 램프 덮개)이 있다.

[0003] 이들 모든 응용에서, 기계적 특성 및 유동학적 특성, 예컨대 우수한 유동성과 동시에 높은 열 내성이, 특히 공정 동안 항상 요구된다.

[0004] 이러한 특성은 성형에 있어서 열에 매우 강하게 노출되는 제조에서, 특히 상대적으로 긴 사이클 시간 및 예상치 않은 방해요소가 있는 경우에 매우 중요하다. 우수한 열적 특성은 300°C 초과의 온도에서 높은 용융 안정성을 요구하고, 이것은, 특히 용융물에서 제2 반응을 최소화함으로써 수득된다.

[0005] 특히, 용융물의 안정성은 첨가된 첨가제 또는 고유하게 존재하는 부산물, 예컨대 폴리카보네이트의 바람직하지

않은 분해를 초래하는, 폐놀기를 함유하는 올리고머, 중합체 주쇄의 폐놀 말단기 또는 폐놀 자체에 의해 감소될 수 있다. 그리고 이러한 분해는 용융 점도의 감소를 나타낸다.

[0006] 이것과 더불어, 열적 및 기계적 특성에서의 열화가 항상 발견된다. 즉, 첨가된 첨가제 (예컨대, 촉색제 또는 UV 흡수제), 또는 올리고머의 구성 성분, 잔류 단량체 또는 폴리카보네이트와 고유하게 존재하는 폐놀 말단기의, 폐놀성 OH 기를 통한 반응은 용융 안정성에 부정적인 효과를 미친다.

[0007] 폴리카보네이트를 위한 연속 제조 공정, 예컨대 계면 또는 용융 중축합 공정, 및/또는 후속의 공정 단계, 예컨대 배합, 사출 성형 또는 압출에서, 폴리카보네이트 용융물은 공정 장치에서 높은 열 스트레스 및 높은 전단 에너지에 노출된다. 그 결과, 상기 기재된 바와 같이, 특히 제2 반응으로 인해 중합체의 손상이 발생할 수 있고, 열 영향 하에서 장기간의 사용 동안, 중합체는 감소된 열 안정성, 중합체의 분해 및 증가된 황색도 지수를 나타낸다.

[0008] 따라서, 본 발명의 목적은 다른 핵심 특성을 유지하면서도, 개선된 용융 안정성 및 제2 반응의 감소 가능성을 갖는 방향족 폴리카보네이트 조성물 및 코폴리카보네이트 조성물을 개발하는 것이다.

[0009] 본 발명의 목적은, 심지어 상대적으로 심한 열에 대한 노출 동안에도, 예컨대 제조 방해요소 (뜨거운 금형에서의 물질의 긴 체류 시간)가 있을 동안에도, 또는 기계 용량을 많이 사용함에 따라 처리량이 증가할 때의 상대적으로 높은 열 스트레스 동안에도 우수한 용융 안정성을 갖는 폴리카보네이트 조성물을 개발하는 것이다.

[0010] 따라서, 용융 안정성이 개선된 폴리카보네이트 조성물은 사출 성형 공정, 예컨대 2-성분 사출 성형 또는 주입 압축 성형 공정, 예컨대 자동차의 글레이징 또는 선루프 또는 정면 조명용의 덮개 스크린과 같은 큰 성형품의 제조를 위한 수요에 제공되었다.

[0011] EP 0023291은 폴리카보네이트, ABS 중합체 및 브릿지드(bridged) 인산 에스테르를 기재로 한 안정화된 열가소성 성형 조성물을 기재한다.

[0012] +3 산화 상태의 포스파이트는 폴리카보네이트 또는 상응하는 첨가제를 함유하는 폴리카보네이트 블렌드의 가수 분해 특성에 매우 부정적인 영향을 미치는 단점이 있다.

[0013] 폴리카보네이트 조성물에서 이들 물질은 용융물의 항등성에 대해 안정화 작용을 하지 않고, 바람직하지 않은 제2 반응을 방지하지 않으며, 이러한 점은 공정 방법 동안 이들의 점도 변화, 특히 점도의 감소를 나타내고, 즉 결국에는 불안정하고, 변화하는 공정 방법을 초래한다. 단지 장기간 보관 (통상의 열적 에이징) 동안 이것의 황색화로 나타나는 열적 분해에 대한 방지만이 기재된다.

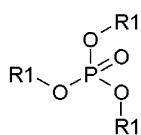
[0014] 그러나, 선행기술에는 폴리카보네이트 및 이들 화합물 중의 포스페이트, 디포스페이트, 또는 포스페이트와 다른 열 안정화제 (예컨대, 포스파이트, 포스핀 또는 포스포나이트)의 혼합물을 용융 안정성에 미치는 영향에 대해서는 전혀 나타내는 바가 없다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 놀랍게도, 하기 화학식 (1) 및 (2)의 첨가된 포스페이트가 개선된 용융 안정성을 초래한다는 것이 밝혀졌다.

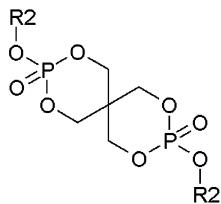
[0016] 따라서, 본 발명은 화학식 (1) 및 (2)의 포스페이트 또는 이들 포스페이트의 혼합물을 함유하는 폴리카보네이트 조성물을 제공한다.

[0017] [화학식 1]



[0018]

[0019] [화학식 2]



[0020]

[0021] 상기 식에서, R1 및 R2는 서로 독립적으로 분지쇄 알킬 라디칼 및/또는 임의로 치환된 아릴 라디칼을 나타내고, 알킬 라디칼은 바람직하게 C₁-C₈-알킬, 보다 바람직하게 C₁-C₈-알킬을 나타낸다.

[0022] 바람직하게, 아릴 라디칼은 C₁-C₈-알킬, 분지쇄 C₁-C₈-알킬 또는 쿠밀로 치환되고, 여기서 치환체는 동일하거나 상이할 수 있으나, 동일한 치환체가 바람직하다.

[0023] 바람직하게, 아릴 라디칼은 위치 2 및 4 또는 2, 4 및 6에서 치환된다.

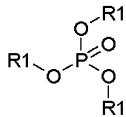
[0024] 이들 위치에서의 tert-부틸 치환체가 매우 특히 바람직하다.

[0025] 바람직하게, 화합물 (1) 및 (2)는, 바람직하게 공기를 제거한 채 직접 또는 보조 장치를 통한 마스터배치의 형태로, 계내(in situ)의 연속적인 폴리카보네이트 제조 방법 또는 배합 방법으로 폴리카보네이트 용융물로 첨가된다.

[0026] 화합물 (1) 및 (2)의 화합물은 5 내지 1,500 ppm, 바람직하게 10 내지 1,200 ppm, 보다 바람직하게 20 내지 1,000 ppm, 및 특히 바람직하게 25 내지 800 ppm, 및 매우 특히 바람직하게 30 내지 300 ppm의 양으로 사용된다.

[0027] 하기 화학식 (3)의 화합물을 함유하는 폴리카보네이트 조성물이 특히 바람직하다.

[0028] [화학식 3]

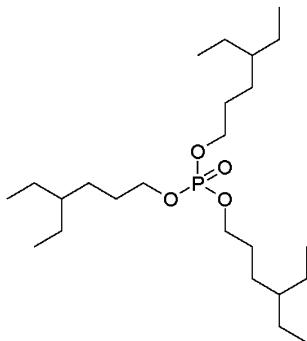


[0029]

[0030] 상기 식에서, R1 = C₁-C₈-알킬이다.

[0031] 하기 화학식 (4)의 화합물 (트리-이소옥틸 포스페이트, TOF)을 함유하는 폴리카보네이트 조성물이 매우 특히 바람직하다.

[0032] [화학식 4]



[0033]

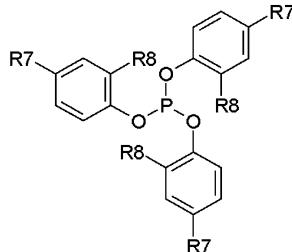
[0034] 추가의 통상적인 열 안정화제, 예컨대 하기 화학식 (5) 내지 (8)의 구조적 요소를 기재로 한 첨가제가 임의로 첨가될 수 있다.

[0035] 화학식 (5) 내지 (8)의 구조적 요소를 갖는 이들 화합물은 2급 항산화제로 불리운다 (히드로파산화물 분해자;

문헌 [Plastics Additives Handbook, 5th edition, Hanser Verlag Munich, 2001]). 추가로, 1급 항산화제 (자유 라디칼 스캐빈저(scavenger)), 예컨대 임체장애 페놀 또는 HALS 안정화제도 임의로 첨가될 수 있다 (문헌 [Plastics Additives Handbook, 5th edition, Hanser Verlag Munich, 2001]).

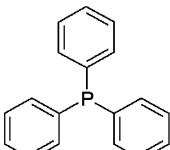
[0036]

[화학식 5]



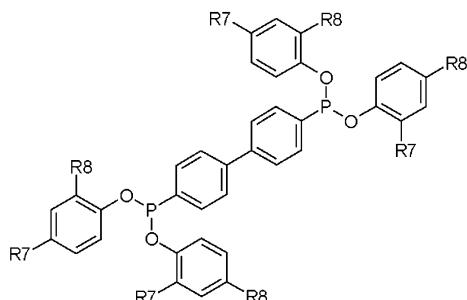
[0037]

[화학식 6]



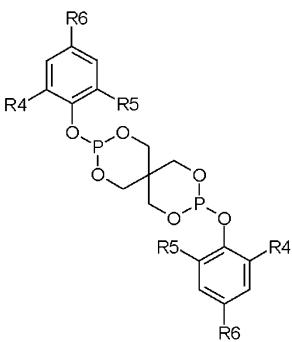
[0039]

[화학식 7]



[0041]

[화학식 8]



[0043]

[0044]

상기 식에서, 각 경우에 R4, R5, R6, R7 및 R8은 서로 독립적으로 H, C₁-C₈-알킬 라디칼, 페닐 라디칼 또는 치환된 페닐 라디칼을 나타낸다. 바람직하게, 페닐 라디칼은 C₁-C₈-알킬, 분지쇄 C₁-C₈-알킬 또는 쿠밀로 치환되고, 여기서 치환체는 동일하거나 상이할 수 있으나, 동일한 치환체가 바람직하다.

[0045]

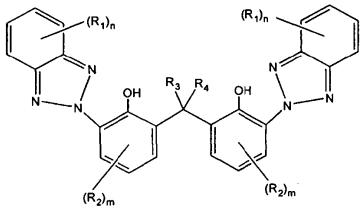
바람직하게, R4, R5, R6, R7 및 R8은 분지쇄 C₁-C₈-알킬 또는 쿠밀, 특히 바람직하게 tert-부틸 또는 쿠밀을 나타낸다.

[0046]

이들 열 안정화제의 양은 조성물의 총 질량을 기준으로 하여, 바람직하게 30 내지 600 ppm, 추가로 바람직하게 50 내지 500 ppm, 및 특히 바람직하게 500 ppm이다.

- [0047] 본 발명에 따른 2급 항산화제 대 포스페이트의 비율은 10:1 내지 1:10, 바람직하게 8:1 내지 1:8, 특히 바람직하게 6:1 내지 1:6, 및 매우 특히 바람직하게 4:1 내지 1:4이다.
- [0048] 본 발명의 맥락에서 열가소성 방향족 폴리카보네이트는 호모폴리카보네이트 및 코폴리카보네이트 둘 다이고, 폴리카보네이트는 공지된 방식으로 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다.
- [0049] 열가소성 폴리카보네이트 및 코폴리카보네이트는 열가소성 방향족 폴리에스테르 카보네이트를 포함하고, 둘 다 용어 폴리카보네이트 하에 요약되어 있으며, 10,000 내지 200,000, 바람직하게 15,000 내지 100,000, 및 특히 바람직하게 17,000-70,000 g/mol의 분자량 M_w (중량-평균 M_w , 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 측정장치에 의해 측정됨, 폴리카보네이트 보정)을 갖는다.
- [0050] 또한, 본 발명은 화학식 (1) 및 (2)의 인화합물을 갖는 상기 폴리카보네이트 조성물, 및 UV 안정화제 및 이형제 및 임의로 착색제로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 첨가제를 함유하는 조성물을 제공한다.
- [0051] 일반적으로, 상기 조성물은 0.01 내지 3.000, 바람직하게 0.02 내지 1.50, 보다 바람직하게 0.03 내지 1.00, 및 특히 바람직하게 0.04 내지 0.80중량%의 첨가제를 함유한다 (총 조성물을 기준으로 함).
- [0052] UV 안정화제로서 유기 UV 안정화제가 적합하다. 바람직하게, UV 안정화제는 벤조트리아졸 (예를 들면, 씨바 (Ciba) 사의 티누빈스(Tinuvins)), 트리아진 (씨바 사의 CGX-06), 벤조페논 (巴斯夫(BASF) 사의 유비닐스 (Uvinuls)), 시아노아크릴레이트 (巴斯夫 사의 유비닐스), 신남산 에스테르 및 옥살아닐리드, 및 이들 UV 안정화제의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된다.
- [0053] 적합한 UV 흡수제의 예에는 하기의 것들이 있다.
- [0054] a) 하기 화학식 (I)의 말로네이트
- [0055] [화학식 I]
-
- [0056]
- [0057] 상기 식에서, R은 알킬을 나타낸다. 바람직하게, R은 C_1-C_6 -알킬, 특히 C_1-C_4 -알킬, 및 특히 바람직하게 에틸을 나타낸다.
- [0058] b) 하기 화학식 (II)에 따른 벤조트리아졸 유도체
- [0059] [화학식 II]
-
- [0060]
- [0061] 상기 화학식 (II)에서, R^o 및 X는 동일하거나 상이하고, H 또는 알킬 또는 알킬아릴을 나타낸다.
- [0062] 본 맥락에서, 티누빈®(Tinuvin®) 329 ($X = 1,1,3,3$ -테트라메틸부틸이고, $R^o = H$), 티누빈® 350 ($X = tert$ -부틸이고, $R^o = 2$ -부틸), 및 티누빈® 234 (X 및 $R^o = 1,1$ -디메틸-1-페닐)이 바람직하다.
- [0063] c) 하기 화학식 (III)에 따른 이량체 벤조트리아졸 유도체

[0064] [화학식 III]



[0065]

[0066] 상기 화학식 (III)에서, R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이하고, H, 할로겐, C_1-C_{10} -알킬, C_5-C_{10} -시클로알킬, C_7-C_{13} -아랄킬, C_6-C_{14} -아릴, $-OR_5$ 또는 $-(CO)-O-R_5$ 을 나타내고, R_5 = H 또는 C_1-C_4 -알킬이다.

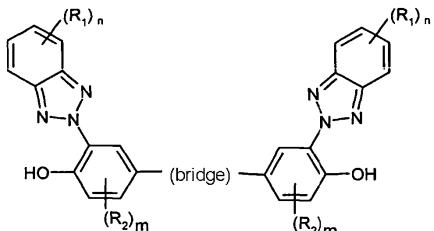
[0067] 상기 화학식 (III)에서, R_3 및 R_4 는 마찬가지로 동일하거나 상이하고, H, C_1-C_4 -알킬, C_5-C_6 -시클로알킬, 벤질 또는 C_6-C_{14} -아릴을 나타낸다.

[0068] 상기 화학식 (III)에서, m 은 1, 2 또는 3을 나타내고, n 은 1, 2, 3 또는 4를 나타낸다.

[0069] 본 맥락에서, 티누빈® 360 ($R_1 = R_3 = R_4 = H$, $n = 4$, $R_2 = 1,1,3,3$ -테트라메틸부틸, $m = 1$)이 바람직하다.

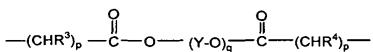
[0070] d) 하기 화학식 (IV)에 따른 이량체 벤조트리아졸 유도체

[0071] [화학식 IV]



[0072]

[0073] 상기 식에서, 브릿지(bridge)는 하기 구조를 나타내고,



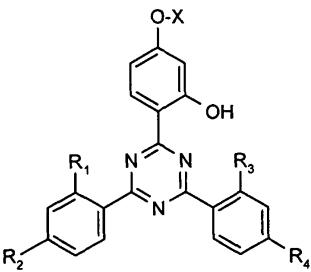
[0074]

[0075] R_1 , R_2 , m 및 n 은 화학식 (III)에서 제공된 의미를 가지며, 여기서 p 는 0 내지 3의 정수, q 는 1 내지 10의 정수, Y 는 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-(\text{CH}_2)_5-$, $-(\text{CH}_2)_6-$ 또는 $\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 이고, R^3 및 R^4 는 화학식 (III)에서 제공된 의미를 갖는다.

[0076] 본 맥락에서, 티누빈® 840 ($R_1 = H$, $n = 4$; $R_2 = \text{tert-부틸}$, $m = 1$, R_2 는 OH 기에 대해 상대적으로 오르토 위치에 부착됨, $R^3 = R^4 = H$, $p = 2$, $Y = -(\text{CH}_2)_5-$, $q = 1$)이 바람직하다.

[0077] e) 하기 화학식 (V)에 따른 트리아진 유도체

[0078] [화학식 V]



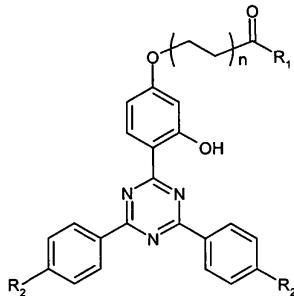
[0079]

[0080] 상기 식에서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 는 동일하거나 상이하고, H, 알킬, 아릴, CN 또는 할로겐이고, X는 알킬, 바람직하게는 이소-옥틸이다.

[0081] 본 맥락에서, 티누빈® 1577 ($R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$, X = 헥실), 및 씨아소르브®(Cyasorb®) UV-1 164 ($R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = 메틸$, X = 옥틸)가 바람직하다.

[0082] f) 하기 화학식 (Va)의 트리아진 유도체

[화학식 Va]

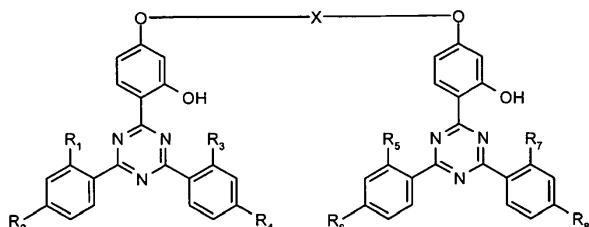


[0084]

[0085] 상기 식에서, R_1 은 C_1 -알킬 내지 C_{17} -알킬을 나타내고, R_2 는 H 또는 C_1 -알킬 내지 C_4 -알킬을 나타내고, n은 0 내지 20이다.

[0086] g) 하기 화학식 (VI)의 이량체 트리아진 유도체

[화학식 VI]



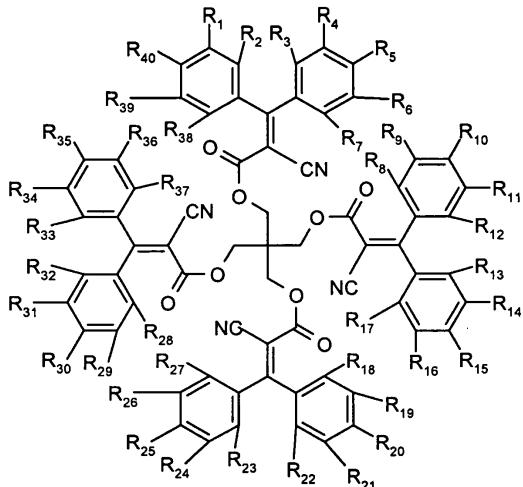
[0088]

[0089] 상기 식에서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 은 동일하거나 상이할 수 있고, H, 알킬, CN 또는 할로겐을 나타낼 수 있고, X는 알킬리텐, 바람직하게 메틸리텐 또는 $-(CH_2CH_2O-)_n-C(=O)-$ 이고, n은 1 내지 10, 바람직하게 1 내지 5, 특히 1 내지 3이다.

[0090] h) 하기 화학식 (VII)의 디아릴 시아노아크릴레이트

[0091]

[화학식 VII]



[0092]

[0093]

상기 식에서, R₁ 내지 R₄₀은 동일하거나 상이할 수 있고, H, 알킬, CN 또는 할로겐을 나타낼 수 있다.

[0094]

본 맥락에서, 유비널®(Uvinul®) 3030 (R₁ 내지 R₄₀ = H)이 바람직하다.

[0095]

본 발명에 따른 성형 조성물을 위한, 특히 바람직한 UV 안정화제에는 벤조트리아졸 (b) 및 이량체 벤조트리아졸 (c 및 d), 말로네이트 (a) 및 시아노아크릴레이트 (h) 및 이들 화합물의 혼합물로 이루어지는 군으로부터의 화합물이 있다.

[0096]

UV 안정화제는 총 조성물을 기준으로 하여 0.01중량% 내지 1.00중량%의 양, 바람직하게 0.05중량% 내지 0.80 중량%의 양, 특히 바람직하게 0.08중량% 내지 0.5중량%의 양, 및 매우 특히 바람직하게 0.1중량% 내지 0.4 중량%의 양으로 사용된다.

[0097]

상기 조성물이 UV 흡수제용의 마스터배치, 또는 공압출 층으로서 사용되는 경우, UV 흡수제의 양은 총 조성물을 기준으로 하여 3-20중량%, 바람직하게 5-8중량%일 수 있다.

[0098]

본 발명에 따른 조성물에 임의로 첨가된 이형체는, 바람직하게 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트, 글리세롤 모노스테아레이트, 스테아릴 스테아레이트 및 프로판디올 스테아레이트 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된다. 이형체는 성형품 조성물을 기준으로 하여 0.05중량% 내지 2.00중량%의 양, 바람직하게 0.1중량% 내지 1.0중량%의 양, 특히 바람직하게 0.15중량% 내지 0.60중량%의 양, 및 매우 특히 바람직하게 성형품 조성물을 기준으로 하여 0.2중량% 내지 0.5중량%의 양으로 사용된다.

[0099]

사용된 1급 항산화제에는, 바람직하게 입체장애 폐놀, 예를 들면, 씨바 사의 이르가녹스(Irganox) 유형, 예컨대, 이르가녹스 1076 (옥타데실 3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)-프로피오네이트), 이르가녹스 1010 (펜타에리트리톨 테트라카리스(3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)-프로피오네이트) 또는 이르가녹스 1035 (티오디에틸렌 비스(3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)-프로피오네이트)가 있다.

[0100]

또한, 본 발명에 따른 조성물은 통상의 첨가제, 예컨대 다른 열 안정화제, 정전기방지제, 착색제, 유동보조제 및 내연제를 함유할 수 있다.

[0101]

본 발명에 따라 사용된 폴리카보네이트의 제조는, 기본적으로 디페놀, 탄산 유도체 및, 임의로 분자화제로부터 공지된 방식으로 수행된다.

[0102]

폴리카보네이트의 합성 방법은 일반적으로 공지되어 있고, 많은 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 이들에서 인용된 문헌은 폴리카보네이트의 제조를 위한, 예컨대 계면 및 용융 공정을 기재한다.

[0103]

폴리카보네이트의 제조에 적합한 디히드록시아릴 화합물은 하기 화학식 (9)의 것이다.

[0104] [화학식 9]

HO-Z-OH

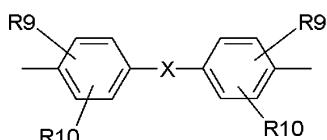
[0105]

상기 식에서, Z는 6 내지 30개의 C 원자를 갖는 방향족 라디칼이고, 이것은 하나 이상의 방향족 중심을 함유할 수 있으며, 치환될 수 있고, 브릿지 일원으로서 지방족 또는 지환족 라디칼 또는 일킬아릴 또는 헤테로 원자를 함유할 수 있다.

[0107]

바람직하게, 화학식 (9)에서 Z는 하기 화학식 (10)의 라디칼을 나타낸다.

[0108] [화학식 10]



[0109]

상기 식에서, R9 및 R10은 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈-알킬, C₁-C₁₈-알콕시, 할로겐, 예컨대 Cl 또는 Br을 나타내고, 또는 각 경우에서 임의로 치환된 아릴 또는 아랄킬, 바람직하게 H 또는 C₁-C₁₂-알킬, 특히 바람직하게 H 또는 C₁-C₈-알킬 및 매우 특히 바람직하게 H 또는 메틸이고,

[0111]

X는 단일 결합, -SO₂-, -CO-, -O-, -S-, C₁- 내지 C₆-알킬렌, C₂- 내지 C₅-알킬리텐 또는 C₆- 내지 C₁₂-아릴렌을 나타내고, 임의로 헤테로 원자를 함유하는 추가의 방향족 고리와 축합될 수 있다.

[0112]

바람직하게, X는 단일 결합, C₁- 내지 C₅-알킬렌, C₂- 내지 C₅-알킬리텐, C₅- 내지 C₁₂-시클로알킬리텐, -O-, -SO-, -CO-, -S- 또는 -SO₂-이고, X는, 특히 바람직하게 단일 결합, 이소프로필리텐, C₅- 내지 C₁₂-시클로알킬리텐 또는 산소를 나타낸다.

[0113]

본 발명에 따라 사용된 폴리카보네이트의 제조에 적합한 디페놀에는, 예컨대 히드로퀴논, 레조르시놀, 디히드록시디페닐, 비스-(히드록시페닐)-알칸, 비스-(히드록시페닐)-시클로알칸, 비스-(히드록시페닐) 술파이드, 비스-(히드록시페닐) 에테르, 비스-(히드록시페닐) 케톤, 비스-(히드록시페닐) 술폰, 비스-(히드록시페닐) 술푸시드, α, α'-비스-(히드록시페닐)-디이소프로필벤젠, 및 이들의 알킬화된 화합물, 중심-알킬화된 화합물 및 중심-할로겐화된 화합물이 있다.

[0114]

바람직한 디페놀에는 4,4'-디히드록시디페닐, 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-1-페닐프로판, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-페닐에탄, 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]-벤젠 (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]-벤젠 및 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산이 있다.

[0115]

특히 바람직한 디페놀에는 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판 (BPA), 4,4'-디히드록시디페닐 (DOD), 2,2-비스-(3-메틸-4-히드록시페닐)-프로판 및 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산 (TMC)이 있다.

[0116]

상기 디페놀 및 추가의 적합한 디페놀은, 예컨대 US-A 제2 999 835호, 제3 148 172호, 제2 991 273호, 제3 271 367호, 제4 982 014호 및 제2 999 846호, 독일 특히 출원 제1 570 703호, 제2 063 050호, 제2 036 052호, 제2 211 956호 및 제3 832 396호, 프랑스 특히 출원 제1 561 518호, 문헌 [H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964, 28쪽 이하 참조, 102쪽 이하 참조], 및 문헌 [D.G. Legrand, J.T. Bendler, Handbook of Polycarbonate Science and Technology, Marcel Dekker New York 2000, 72쪽 이하 참조]에 기재되어 있다.

[0117]

호모 폴리카보네이트의 경우, 단지 하나의 디페놀이 사용되고, 코폴리카보네이트의 경우에는 2개 이상의 디페놀이 사용된다. 합성에 첨가된 모든 다른 화학약품 및 보조제 물질과 마찬가지로, 사용된 디페놀은 이들 자신의 합성, 조작 및 보관에서 비롯된 불순물로 오염될 수 있다. 그러나, 가능한 순수한 원재료로 작업을 하는 것이 바람직하다.

- [0118] 폴리카보네이트 합성은 연속적으로 수행된다. 계면에서의 반응 (SPC 공정)은 펌프 순환 반응기, 튜브 반응기 또는 교반 탱크 캐스케이드(cascade) 또는 이들의 조합으로 수행될 수 있고, 여기서 합성 혼합물이 완전히 반응했을 때, 즉 포스겐 또는 클로로탄산 에스테르로부터 가수분해가능한 염소를 더 이상 함유하지 않을 때, 상기 혼합기를 이용함으로써 가능한 단지 수성상 및 유기상만을 분리하는 것이 보장된다.
- [0119] 모노페놀, 예컨대 폐놀, tert-부틸페놀 또는 쿠밀페놀의 형태로 사용된 쇄 종결제의 양은 사용된 특정 디페놀의 몰 수를 기준으로 하여 0.5mol% 내지 10.0mol%, 바람직하게 1.0mol% 내지 8.0mol%, 특히 바람직하게 2.0mol% 내지 6.0mol%이다. 쇄 종결제의 첨가는, 바람직하게 메틸렌 클로라이드와 클로로벤젠 (8-15중량% 농도)의 용매 혼합물 중의 용액으로서, 포스겐화 이전, 포스겐화하는 동안 또는 포스겐화 이후에 수행될 수 있다.
- [0120] 계면 합성에 사용되는 촉매에는 3급 아민, 특히 트리에틸아민, 트리부틸아민, 트리옥틸아민, N-에틸페페리딘, N-메틸페페리딘 또는 N-i/n-프로필페페리딘, 특히 바람직하게는 트리에틸아민 및 N-에틸페페리딘이 있다. 촉매는 개별적으로, 혼합물로, 또는 함께 및 연속적으로, 또는 임의로 포스겐화 이전에 합성에 첨가될 수 있으나, 포스겐의 도입 이후에 계량 공급하는 것이 바람직하다. 촉매 또는 촉매들의 계량 공급은, 실질적으로 불활성 용매, 바람직하게 폴리카보네이트 합성의 불활성 용매에서 수행될 수 있거나, 또는 3급 아민의 경우 산, 바람직하게 무기산, 특히 염산과의 암모늄염으로서 수용액에서 수행된다. 다양한 촉매가 사용되거나, 촉매의 총 양의 일부량이 계량 공급되는 경우, 다양한 부위 또는 다양한 시간에서 상이한 계량 공급 방법을 수행하는 것도 물론 가능하다. 사용된 촉매의 총 양은 사용된 비스페놀의 몰수를 기준으로 하여 0.001 내지 10.000mol%, 바람직하게 0.01 내지 8.00mol%, 특히 바람직하게 0.05 내지 5.00mol%이다.
- [0121] 유기상을 탈염화수 또는 증류수로 반복해서 세척한다. 임의로 능동적 또는 수동적 혼합기를 이용하여 세척 용수를 세척 단계 사이로 계량하여 공급하는 것이 가능하므로, 수성상의 일부가 적절히 분산된 경우 침전조 (settling tank), 교반 탱크, 코어레서(coalescer) 또는 분리기(separator) 또는 이들 수단의 조합에 의한 개별 세척 단계 후, 유기상이 분리된다.
- [0122] 중합체는 열, 진공 또는 가열된 비말동반(entraining) 기체에 의한 용매의 증발로 인해 용액으로부터 단리될 수 있다.
- [0123] 용매의 잔류물은, 액화 압출기, 박막 증발기, 강하막 증발기(falling film evaporator) 또는 압출 증발기에 의해 용융물로부터 직접적으로, 또는 마찰 압축함으로써 (또한, 임의로 비말동반제, 예컨대 질소 또는 이산화탄소를 첨가함), 또는 진공을 이용함으로써, 또는 별법으로 추후의 결정화 후 고체상에서의 용매의 잔류물을 완전히 가열함으로써, 상기 방법에서 수득된 고농축된 중합체 용융물로부터 제거될 수 있다.
- [0124] 용융물에서의 반응 (용융 중축합 공정, MPC 공정)은 비연속적으로 또는 연속적으로 트랜스에스테르화 공정에 의해 수행될 수 있다. 임의로 추가의 화합물과 함께, 디히드록시아릴 화합물 및 디아릴 카보네이트가 용융물로서 존재할 때, 반응은 적합한 촉매의 존재 하에 시작된다. 전환량 또는 분자량은 감소하는 압력 하 및 상승하는 온도의 적합한 기기 및 장치에서 목적으로 하는 종료 상태가 달성될 때까지 분리된 모노히드록시아릴 화합물을 제거함으로써 증가된다. 디아릴 카보네이트에 대한 디히드록시아릴 화합물의 비율을 선택함으로써, 폴리카보네이트의 제조를 위한 설치 또는 절차의 선택에 의해 측정된, 증기를 통한 디아릴 카보네이트의 손실율을 선택함으로써, 또는 임의로 첨가된 화합물, 예컨대 고비등의 모노히드록시아릴 화합물을 선택함으로써 말단기의 성질 및 농도가 측정된다.
- [0125] 바람직하게, 폴리카보네이트의 연속적인 제조 방법은 하나 이상의 디히드록시아릴 화합물이 촉매를 사용하여 디아릴 카보네이트, 임의로 또다른 첨가된 반응물과 용융되고, 분리되어 형성된 모노히드록시아릴 화합물 없이 사전 축합 후에 압력이 순차적으로 감소하고, 온도가 순차적으로 증가하는 다양한 후속적인 반응 증발기 단계에서 분자량이 원하는 수준까지 증진되는 것을 특징으로 한다.
- [0126] 개별 반응 증발기 단계에 적합한 장치, 기기 및 반응기에는 공정 과정에 따라 열 교환기, 압력-방출기 (pressure-release apparatus), 분리기, 컬럼, 증발기, 교반 탱크 및 반응기 또는 다른 시판되는 기기들이 있고, 이것은 선택된 온도 및 압력에서 필요한 체류 시간을 제공한다. 선택된 장치는 필요한 열의 도입이 가능하도록 구성되어 용융 점도를 연속적으로 증가시키는 요건을 충족시켜야 한다.
- [0127] 모든 장치는 펌프, 파이프라인 및 밸브를 통해 서로 연결된다. 모든 장비 간의 파이프라인은 물론 가능한 짧아야하고, 라인의 곡률은 불필요하게 연장되는 체류 시간을 피하기 위해 가능한 작게 유지되어야 한다. 본 맥락에서, 외부, 즉 기술적 프레임워크 조건 및 화학적 설비의 조립을 위한 요건이 고려되어야 한다.

- [0128] 바람직하고 연속적인 절차에 의한 공정을 수행하기 위해, 반응 상대가 함께 용융될 수 있거나, 또는 고체 디히드록시아릴 화합물이 디아릴 카보네이트 용융물에 용해될 수 있거나, 또는 고체 디아릴 카보네이트가 디히드록시아릴 화합물의 용융물에 용해될 수 있거나, 또는 2개의 원재료가 용융물로서, 바람직하게는 제조되는 곳에서 바로 함께 용해된다. 분리된 원재료의 용융물의 체류 시간, 특히 디히드록시아릴 화합물의 용융물의 체류 시간은, 가능한 깊게 설정된다. 반면에, 용융 혼합물은 개별 원재료와 비교하여 원재료 혼합물의 낮은 융점 때문에 양의 손실 없이 이에 상응하는 더 낮은 온도에서 더 길게 체류할 수 있다.
- [0129] 이어서, 바람직하게 페놀에 용해된 촉매가 혼합되고, 용융물이 반응 온도로 가열된다. 산업상 중요한 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판과 디페닐 카보네이트로부터의 폴리카보네이트 제조 방법의 시작에 있어서, 온도는 180 내지 220°C, 바람직하게 190 내지 210°C, 매우 특히 바람직하게 190°C이다. 15 내지 90분, 바람직하게 30 내지 60분의 체류 시간에서, 형성된 히드록시아릴 화합물이 제거되지 않은 채 반응 평형이 이뤄진다. 이러한 반응은 대기압 하에 수행될 수 있으나, 기술적 이유로 상승된 압력 하에서도 수행될 수 있다. 산업 설비에서의 바람직한 압력은 2 내지 15 bar 절대압이다.
- [0130] 용융 혼합물이 제1 진공 챔버 (챔버의 압력은 100 내지 400 mbar, 바람직하게 150 내지 300 mbar로 설정됨)로 방출된 후, 다시 동일한 압력 하에 적합한 장치에서의 입구 온도로 바로 가열된다. 방출이 작동되는 동안, 형성된 히드록시아릴 화합물은 여전히 존재하는 단량체와 함께 증발된다. 하부 생성물 수용기에서 5 내지 30분의 체류 시간 후, 동일한 온도 및 압력 하에 임의의 펌프 순환으로 반응 혼합물이 제2 진공 챔버 (챔버의 압력은 50 내지 200 mbar, 바람직하게 80 내지 150 mbar임)로 방출된 후, 동일한 압력 하의 적합한 장치에서 190 내지 250°C, 바람직하게 210 내지 240°C, 특히 바람직하게 210 내지 230°C의 온도로 바로 가열된다. 또한, 여기서 형성된 히드록시아릴 화합물은 여전히 존재하는 단량체와 함께 증발된다. 하부 생성물 수용기에서 5 내지 30분의 체류 시간 후, 동일한 온도 및 압력 하에 임의의 펌프 순환으로 반응 혼합물이 제3의 진공 챔버 (챔버의 압력은 30 내지 150 mbar, 바람직하게 50 내지 120 mbar임)로 방출된 후, 동일한 압력 하의 적합한 장치에서 220 내지 280°C, 바람직하게 240 내지 270°C, 특히 바람직하게 240 내지 260°C의 온도로 바로 가열된다. 또한, 여기서 형성된 히드록시아릴 화합물은 여전히 존재하는 단량체와 함께 증발된다. 하부 생성물 수용기에서 5 내지 20분의 체류 시간 후, 동일한 온도 및 압력 하에 임의의 펌프 순환으로 반응 혼합물이 추가의 진공 챔버 (챔버의 압력은 5 내지 100 mbar, 바람직하게 15 내지 100 mbar, 특히 바람직하게 20 내지 80 mbar임)로 방출된 후, 동일한 압력 하의 적합한 장치에서 250 내지 300°C, 바람직하게 260 내지 290°C, 특히 바람직하게 260 내지 280°C의 온도로 바로 가열된다. 또한, 여기서 형성된 히드록시아릴 화합물은 여전히 존재하는 단량체와 함께 증발된다.
- [0131] 이를 단계의 수는 (본원의 실시예에서는 4) 2 내지 6 사이로 변화할 수 있다. 단계의 수가 변하는 경우, 필적하는 결과를 수득하기 위해 이에 따르는 온도 및 압력이 채택되어야 한다.
- [0132] 이를 단계에서 달성된 올리고머 카보네이트의 사전축합의 상대점도는 1.04 내지 1.20, 바람직하게 1.05 내지 1.15, 특히 바람직하게 1.06 내지 1.10이다.
- [0133] 바람직한 실시양태에서, 최종 플래쉬/증발기 단계로서, 하부 생성물 수용기에서의 5 내지 20분의 체류 시간 후, 동일한 온도 및 압력 하에 임의의 펌프 순환으로 상기 방법으로 제조된 올리고카보네이트가バス켓(basket) 반응기로 전달되고, 250 내지 310°C, 바람직하게 250 내지 290°C, 특히 바람직하게 250 내지 280°C에서 1 내지 15 mbar, 바람직하게 2 내지 10 mbar의 압력 하에 30 내지 90분, 바람직하게 30 내지 60분의 체류 시간에 걸쳐 추가의 축합 반응이 가해진다. 생성물은 1.12 내지 1.28, 바람직하게 1.13 내지 1.26, 특히 바람직하게 1.13 내지 1.24의 상대점도에 도달한다. 추가의 디스크 또는バス켓 반응기 (고점도 반응기)에서 축합 생성물, 페놀을 분리함으로써 이 반응기 (매질 점도 반응기)를 거친 용융물은 원하는 최종 점도 또는 최종 분자량이 된다. 본원에서, 60 내지 180분, 바람직하게 75 내지 150분의 체류 시간에 걸쳐, 온도는 270 내지 330°C, 바람직하게 280 내지 320°C, 특히 바람직하게 280 내지 310°C이고, 압력은 0.01 내지 3.00 mbar, 바람직하게 0.2 내지 2.0 mbar이다. 상대점도는 구상한 용도를 위해 필요한 수준으로 설정되고, 1.18 내지 1.40, 바람직하게 1.18 내지 1.36, 특히 바람직하게 1.18 내지 1.34이다.
- [0134] 또한, 2개의バス켓 반응기의 기능은 1개의バス켓 반응기로 합해질 수 있다.
- [0135] 모든 공정 단계에서의 증기는 바로 제거되고, 수집되고, 후처리 된다. 이러한 후처리는 고순도의 생성물을 달성하기 위해 규칙에 따라 종류에 의해 수행된다.
- [0136] 가능하다면, 용융물을 바로 스피닝(spinning) (공기 또는 액체, 일반적으로 물에서 수행됨)하여

과립화함으로써, 또는 용융 압출기를 이용함으로써, 과립을 수득한다. 압출기가 이용되는 경우, 이러한 압출기 이용 이전에, 임의로 정적 혼합기를 이용하거나, 또는 압출기의 보조 압출기를 통해 첨가제를 용융물에 첨가할 수 있다.

- [0137] 스피닝 (과립화) 이전에, 화학식 (1) 및/또는 (2)의 화합물 (최대 10중량%)이 폴리카보네이트 중의 순물질 또는 마스터배치로서 보조 장치 (보조 압출기)를 통해 용융물로 공급된다. 임의로, 상기 마스터배치는 추가의 첨가제, 예컨대 광 안정화제, 이형제, 열 안정화제 또는 착색제 첨가제를 함유할 수 있다.
- [0138] 첨가제의 첨가는 조성물의 구성 성분 분해를 방지하는 안정화제에 의해 사용 기간을 연장하여, 최종 생성물에 색을 부여하고, 공정을 단순화하거나 (예컨대, 이형제, 유동보조제, 정전기방지제), 또는 특정 스트레스에 노출되는 중합체 특성을 조정한다 (충격 개질제, 예컨대 고무, 방염제, 착색제, 유리 섬유).
- [0139] 이들 첨가제는 이른바 배합 단계에서, 개별적으로, 또는 임의의 원하는 혼합물 또는 다수의 상이한 혼합물로, 특히 중합체가 단리되는 동안 또는 과립의 용융 후에 바로 중합체 용융물에 첨가된다. 본 맥락에서, 첨가제 또는 이들의 혼합물은 고체, 즉 분말 또는 용융물로서 중합체 용융물에 첨가될 수 있다. 계량하여 공급하는 또 다른 유형에는 첨가제 또는 첨가제 혼합물의 마스터배치 또는 마스터배치의 혼합물의 이용이 있다.
- [0140] 폴리카보네이트 조성물을 위한 적합한 통상의 첨가제는, 예를 들어 문헌 [Additives for Plastics Handbook, John Murphy, Elsevier, Oxford 1999], [Plastics Additives Handbook, Hans Zweifel, Hanser, Munich 2001] 또는 WO 99/55772의 15-25쪽에 기재되어 있다.
- [0141] 또한, 착색제, 예컨대 유기 염료 또는 안료, 또는 무기 안료, IR 흡수제가 개별적으로, 혼합물로, 또는 안정화제, 유리 (중공) 비드, 무기 충전제 또는 유기 또는 무기 산란 안료와 함께 첨가될 수 있다.
- [0142] 본 발명에 따른 조성물의 폴리카보네이트 조성물은 통상의 기계, 예컨대 압출기 또는 사출성형기에서 통상의 방식으로 가공되어 임의의 원하는 형태의 가공품, 또는 필름 또는 시트 또는 병을 제공하는 성형품을 제공할 수 있다.
- [0143] 이러한 방식으로 수득 가능한 본 발명에 따른 개선된 용융 특성을 갖는 폴리카보네이트 조성물은, 압출물 (시트, 필름 및 이들의 적층물, 예컨대 카드의 응용 및 튜브) 및 가공품 (병)의 제조, 특히 투명한 부분, 특히 광학 응용 분야 (예컨대, 시트, 복층 시트(multi-wall sheet), 글레이징, 확산 또는 보호 스크린, 램프 덮개, 플라스틱의 커버 스크린(covering screen), 광 전도체 요소) 또는 광학적 데이터 보관 매체 (예컨대, 다양한 판독형 또는 판독/기록형 및 또는 임의로 재기록형 전형의 오디오-CD, CD-R(W), DVD, DVD-R(W), 소형디스크, 및 근접장 광학(near-field optic)을 위한 데이터 운반체)에서의 응용을 위한 제조, 및 추가로 전기/전자 분야 및 IT 센서를 위한 물체의 제조를 위해 사용될 수 있다.
- [0144] 본 발명에 따른 폴리카보네이트 조성물을 사용하는 추가의 큰 분야로는 배경 조명용 확산 시트, 확산 스크린 및 다른 디스플레이 응용이 있을 뿐만 아니라, 자동차 분야에서의 광학적 응용, 예컨대 글레이징, 플라스틱 덮개, 선루프, UV-차단용 확산 및 보호 스크린, 광 전도체 요소, 콜리메이터, 렌즈, LED 응용, 중합체 광 전도체 요소 및 긴 구역의 램프를 위한 램프 덮개가 있다.
- [0145] 본 발명에 따른 폴리카보네이트 조성물은, 특히 화합물, 블랜드 (예컨대, PC/ABS, PC/ASA, PC/SAN, PC/PBT, PC/PET 또는 PC/PETG), 및 광학 및 기계적 특성 (예컨대, 하우징, E/E 분야의 물체 (플러그, 스위치, 패널, 램프 홀더), 및 자동차 분야의 덮개, 램프 홀더 및 덮개, 글레이징, 의료 분야에서의, 예를 들어 투석기, 커넥터 (connector), 탭(tap), 패키징, 예컨대 병, 용기)에 특정 요건을 부여하는 성분의 제조를 위해 사용된다.
- [0146] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 중합체로부터의 압출물 및 가공품 또는 성형품을 제공한다.
- [0147] 실시예
- [0148] 표 1:
- [0149] 마크롤론(Makrolon) 2808을 기재로 한 폴리카보네이트 조성물 ($300^{\circ}\text{C}/1.2 \text{ kg}$ 에서 $10 \text{ cm}^3/10\text{분}$ 의 MVR을 갖는 BPA 폴리카보네이트, 바이엘 머티리얼사이언스(Bayer MaterialScience))을 표 1에 열거된 첨가제와 함께 280°C 의 이축 압출기 상에 제공하였다.
- [0150] 0.01중량%의 트리-이소옥틸 포스페이트 (TOF, 랑세스(Lanxess))를 본 발명에 따른 폴리카보네이트 조성물에 추가로 첨가하였다.

- [0151] PETS: 웬타에리트리톨 테트라스테아레이트; 코그니스(Cognis) 사의 록시올(Loxiol) VPG 861
- [0152] 주석 329: 티누빈 329; 바스프(BASF)/씨바(Ciba) 사의 하드록시벤조트리아졸 UV 흡수제
- [0153] TPP: 바스프 사의 트리페닐포스핀
- [0154] PEPQ: 이르가포스(Irgafos) P PEPQ; 바스프/씨바 사의 이랑체 포스포나이트 (화학식 7, 여기서 R7 및 R8 = tert-부틸)
- [0155] 이르가포스 168: 바스프/씨바 사의 포스파이트 (화학식 5, 여기서 R7 및 R8 = tert-부틸)
- [0156] 이르가녹스 B900: 바스프/씨바 사의 4:1 비율의 이르가포스 168과 이르가녹스 1076의 혼합물 (입체장애 페놀)
- [0157] 도버포스(Doverphos) S 9228-PC: 미국, 도버(Dover) 사의 이랑체 포스파이트 (화학식 8, 여기서 R4 = H이고, R5, R6 = 쿠밀)

표 1

폴리카보네이트 조성물	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
마크롤론 2808	%	99.455	99.445	99.455	99.445	99.455	99.455	99.445	99.455	99.445
PETS	%	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
TIN 329	%	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
TPP	%	0.025	0.025	-	-	-	-	-	-	-
PEPQ	%	-	-	0.025	0.025	-	-	-	-	-
이르가포스 168	%	-	-	-	-	0.025	0.025	-	-	-
이르가녹스 B900	%	-	-	-	-	-	-	0.025	0.025	-
도버포스 S-9228	%	-	-	-	-	-	-	-	0.025	0.025
TOF	%	-	0.01	-	0.01	-	0.01	-	0.01	-

[0158]

- [0159] 120°C에서 밤새 건조시킨 후, 이 방법으로 수득된 폴리카보네이트 조성물을 상이한 기간의 시간 (20분 및 30분) 동안 320°C의 온도에 노출시켰다. 특정 노출 시간이 지난 후, 각 경우에 1.2 kg 하에 MVR을 측정하였다.

이러한 방법으로 수득된 MVR 값을 표 2에 대입하였다.

표 2

결과 TOF 협광 mg/kg	TPP	1		2		3		4		5		6		7		8		9		10	
		TPP+TOF	PEPO	PEPO+TOF	1168	1168+TOF	B900	B900+TOF	S9228	S9228+TOF											
MVR 300 °C ml/10분	20.0	18.9	19.2	18.9	19.1	18.5	19.1	21.8	21.6	21.3											
IMVR 320 °C 20' ml/10분	23.2	20.2	20.4	19.7	21.1	18.8	20.0	22.2	22.8	21.9											
IMVR 320 °C 30' ml/10분	26.7	21.2	21.6	19.8	20.7	19.4	21.1	22.4	23.4	22.2											
델타 MVR / IMVR20'	3.2	1.3	1.2	0.8	2.0	0.3	0.9	0.4	1.2	0.6											
델타 MVR / IMVR30'	6.7	2.3	2.4	0.9	1.6	0.9	2.0	0.6	1.8	0.9											
320 °C																					

[0160]

[0161] 추가적으로 각각 화학식 (1) 또는 (2)의 포스페이트 (본원에서는 TOF)를 함유하는 폴리카보네이트 조성물이 상당히 높은 용융 안정성을 갖는 것을 볼 수 있었다. 이것을 파라미터 델타 MVR로부터 알 수 있었다. 본 발명에 따른 각각의 포스페이트-함유 실시예의 경우, 델타 MVR은 비교 실시예의 관련값보다 더 작았다. 이것을 포스파이트 및 포스포나이트의 군, 그리고 포스파이트와 입체장애 페놀의 혼합물 (상승작용 혼합물) 둘 다에 적용하였다.

[0162]

페놀이 첨가된 UV-보호 조성물의 추가 실시예:

[0163]

다양한 UV 흡수제 및 페놀이 첨가된, 마크롤론 2808 (300°C/1.2 kg에서 10 cm³/10분의 MVR을 갖는 BPA 폴리카보네이트, 바이엘 머티리얼사이언스)을 마찬가지로 실시예 11 및 12에서 사용하였다. 자유 히드록시 판능기를 가진 이들 화합물은 보관 동안, 특히 열 스트레스와 합해져서 폴리카보네이트의 심각한 분해를 초래한다는 것이 알려져 있다.

표 3

	MVR @ 320 °C			MVR @ 340 °C			밸타 MVR (0.2 %)
	실시예 11	20 분	30 분	밸타 MVR	20 분	30 분	
a	19.8	20.0	0.2	32.5	33.0	0.5	블랭크 샘플
b	20.8	21.8	1.0	34.9	37.0	2.1	티누빈 329
c	20.9	21.1	0.2	35.2	38.1	2.9	티누빈 360
d	24.5	26.2	1.7	44.3	57.4	13.1	페놀
실시예 12	20 분	30 분	밸타 MVR	20 분	30 분	밸타 MVR (0.2 %) + TOF (100 ppm)	배합된 첨가제 (0.2 %) + TOF (100 ppm)
a	20.2	20.4	0.2	33.2	33.1	-0.1	블랭크 샘플 + TOF
b	20.8	21.1	0.3	34.4	35.4	1.0	티누빈 329 + TOF
c	20.3	20.6	0.3	34.2	34.6	0.4	티누빈 360 + TOF
d	21.0	21.1	0.1	34.1	34.9	0.8	페놀 + TOF

[0164]

[0165] 표 3에서 본 발명에 따른 포스페이트를 함유하는, 본 발명에 따른 조성물과 상응하는 비교 실시예의 비교는 상당히 더 높은 용융 안정성 (즉 포스페이트가 없는 비교 실시예 보다 MVR의 변화가 더 작음)을 나타내었다. 이것은 본 발명에 따른 폴리카보네이트 조성물에서의 포스페이트의 용융-안정화 작용을 나타낸다.