

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C08G 64/00
C08G 64/30

(11) 공개번호 10-2005-0072755
(43) 공개일자 2005년07월12일

(21) 출원번호 10-2005-7006026

(22) 출원일자 2005년04월07일

번역문 제출일자 2005년04월07일

(86) 국제출원번호 PCT/US2003/022659

(87) 국제공개번호 WO 2004/033530

국제출원일자 2003년07월18일

국제공개일자 2004년04월22일

(30) 우선권주장 10/265,419 2002년10월07일 미국(US)

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

(72) 발명자 맥클로스키 패트릭 조셉
미국 뉴욕주 12189 워터블리에트 메도우브룩 로드 10
레일리 워렌 윌리엄
미국 뉴욕주 12134 노스빌 알디2 박스 2156

(74) 대리인 김창세
장성구

심사청구 : 없음

(54) 폴리카보네이트의 제조방법

명세서

기술분야

본 발명은 폴리카보네이트의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 하나 이상의 다이아릴 카보네이트와 하나 이상의 다이하이드록시 방향족 화합물을 용융 반응시킴을 포함하는 폴리카보네이트의 제조방법에 관한 것으로, 상기 용융 반응은 에스테르교환 촉매 및 선택적으로 조촉매에 의해 매개되며, 상기 에스테르교환 촉매는 하나 이상의 테트라아릴포스포늄 화합물을 포함하고, 상기 조촉매는 알칼리 금속 수산화물을 포함하며, 상기 생성물인 폴리카보네이트는 100 ppm 미만의 프라이스(Fries) 생성물을 포함한다.

배경기술

통상적으로, 폴리카보네이트는, 수산화나트륨과 같은 산 수용체 및 다이클로로메테인과 같은 유기 용매를 포함하는 수성상의 존재하에서 포스겐과, 비스페놀 A와 같은 다이하이드록시 방향족 화합물을 반응시킴으로써 제조되었다. 전형적으로, 상기 이동 촉매, 예를 들어 4급 암모늄 화합물 또는 저 분자량 3급 아민, 예를 들어 트라이에틸아민이 수성상에 첨가되어 중합도를 개선시킨다. 이러한 합성법은 폴리카보네이트의 "계면" 중합법으로서 통상적으로 공지되어 있다.

폴리카보네이트의 계면 제조법은 몇몇의 고유한 단점을 갖는다. 우선, 명백한 안정성 문제로 인하여 반응물로서 포스겐을 요구하는 공정을 수행해야 한다는 점은 단점이다. 두 번째 단점은 다량의 유기 용매의 사용이 요구되는 공정을 수행해야 한다는 점인데, 이는 주변으로 휘발성 용매가 우발적으로 방출되는 것을 예방하도록 복잡한 사전조치를 취해야 하기 때문이다. 세 번째로, 계면 방법은 비교적 다량의 장비 및 금전적인 투자를 요구한다. 넷째로, 계면법으로 제조된 폴리카보네이트는 일치하지 않은 색상, 높은 수준의 입자, 및 부식을 유발할 수 있는 높은 염소 함량을 유발하기 쉬운 경향이 있다.

보다 최근에, 폴리카보네이트는, 에스테르교환 촉매의 존재하에서 다이하이드록시 방향족 화합물(예를 들어, 비스페놀 A) 및 다이아릴 카보네이트(예를 들어, 다이페닐 카보네이트) 사이의 에스테르교환반응을 포함하는 무-용매 공정에서 상업적인 규모에서 제조되었다. 이러한 반응은 용매의 부재하에서의 용융 상태에서 수행되고, 감압 및 고온의 조건하에서 반응물을 혼합하면서 반응에 의해 생성되는 페놀 부산물을 동시에 증류하여 반응이 완료된다. 폴리카보네이트의 제조방법은 종종 "용융" 공정으로 지칭된다. 일부 양태에서는, 용융 공정이 계면법보다 우수한데, 이는 포스겐을 사용하지 않고, 용매

를 요구하지 않으며 보다 적은 장비를 사용하기 때문이다. 게다가, 용융 공정에 의해 제조되는 폴리카보네이트는 반응물로부터의 염소 오염물을 함유하지 않고, 낮은 입자 수준을 갖고, 보다 일정한 색상을 갖는다. 따라서, 공업적인 제조 공정에서 폴리카보네이트를 제조하는 경우, 용융 공정을 사용하는 것이 보다 매우 바람직할 것이다.

넓은 범위의 에스테르교환 촉매는, 용융 공정을 사용하는 폴리카보네이트의 제조에서 사용하는 것에 대해 평가되어왔다. 4급 암모늄 염 및 알칼리 금속 수산화물, 특히 수산화나트륨은 에스테르교환반응 촉매로서 특히 효과적인 것으로 판명되었다. 그러나, 알칼리 금속 수산화물은 유용한 중합 촉매인 반면, 이들은 분지된 폴리카보네이트 생성물의 제조를 유발하는 성장하는 폴리카보네이트 쇄와 함께 프라이 반응을 촉진하는 것으로 공지되어 있다. 폴리카보네이트 쇄 내부의 분지 부위의 존재는 폴리카보네이트의 용융 유동 거동의 변화를 야기할 수 있고, 이는 공정상의 어려움을 유발할 수 있다.

따라서, 바람직하지 않은 반응, 예를 들어 프라이 반응을 최소화하면서 높은 분자량을 갖는 생성물 폴리카보네이트를 제공하는 것으로 용융 중합 반응을 수행하기 위한 방법을 개발하는 것이 바람직할 것이다.

발명의 요약

한가지 양태에서, 본 발명은 약 220 내지 약 280°C의 온도 및 약 180밀리바 내지 약 20밀리 바 사이의 압력에서 테트라아릴 포스포늄 및 선택적으로 조촉매를 포함하는 촉매, 하나 이상의 다이아릴 카보네이트 및 하나 이상의 다이하이드록시 방향족 화합물의 존재하에서 올리고머화하여 수평균 분자량이 약 1000 내지 약 7500 달톤인 올리고머성 폴리카보네이트를 제공하는 단계 (A), 및 단계 (A)에서 형성된 올리고머성 폴리카보네이트를 약 280 내지 약 310°C의 온도 및 약 15밀리바 내지 약 0.1밀리바 사이의 압력으로 가열하여 수평균 분자량이 약 15000달톤 내지 약 50,000달톤인 폴리카보네이트를 제공하는 단계 (B)를 포함하며, 상기 방법은 약 1000ppm 미만의 프라이 생성물을 포함한다.

추가 양태에서, 본 발명은 본 발명의 방법에 의해 제조된 폴리카보네이트 올리고머 및 고분자량의 폴리카보네이트에 관한 것이다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 하기의 본 발명의 바람직한 실시양태들의 상세한 설명 및 그중에 포함된 실시예를 참조로 하여 보다 쉽게 이해할 수 있다. 하기 명세서 및 하기 청구의 범위에서, 용어들은 하기 의미를 갖는 것으로 정의된 다수의 용어들일 수 있다.

단수형은 문맥에서 달리 명백하게 언급되지 않는 한 복수의 대상물을 포함한다.

"선택적인" 또는 "선택적으로"는 이어서 기술되는 사건 또는 상황들이 일어나거나 일어나지 않을 수 있으며, 그 설명이 상기 사건이 일어난 경우와 일어나지 않은 경우를 포함함을 의미한다.

본원에서 사용된 바와 같이, "폴리카보네이트"란 용어는 하나 이상의 다이하이드록시 방향족 화합물로부터 유도된 구조 단위를 포함하는 폴리카보네이트를 말하며, 코폴리카보네이트 및 폴리에스테르 카보네이트를 포함한다.

본원에서 사용된 바와 같이, "용융 폴리카보네이트"란 용어는 하나 이상의 다이하이드록시 방향족 화합물과 하나 이상의 다이아릴 카보네이트의 에스테르교환에 의해 제조된 폴리카보네이트를 지칭한다.

여기에서 "BPA"는 비스페놀 A로 정의되고, 또한 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판-4,4'-이소프로필리덴다이페놀 및 p,p-BPA로 알려져 있다.

여기에서 사용된, 용어 "비스페놀 A 폴리카보네이트"는 모든 반복단위가 필수적으로 비스페놀 A 잔기를 포함하는 폴리카보네이트를 의미한다.

여기에서 사용된, 용어 "폴리카보네이트"는 고분자량 폴리카보네이트 및 올리고머 폴리카보네이트 모두를 포함한다. 여기에서 고분자량 폴리카보네이트는 8000 달톤보다 큰 수 평균 분자량(Mn)을 가지고, 올리고머 폴리카보네이트는 8000 달톤보다 작은 수 평균 분자량(Mn)을 갖는 것으로 정의된다.

여기에서 사용된, 용어 "퍼센트 엔드캡(endcap)"은 하이드록실 기가 아닌 폴리카보네이트 사슬 말단의 백분율을 의미한다. 다이페닐 카보네이트 및 비스페놀 A로부터 제조된 비스페놀 A 폴리카보네이트의 경우에, 약 75%의 "퍼센트 엔드캡" 값은 모든 폴리카보네이트 사슬 말단의 약 75%가 페녹시 기를 포함하는 한편, 상기 사슬 말단의 약 25%는 하이드록실 기를 포함하는 것을 의미한다. 상기 용어 "퍼센트 엔드캡" 및 "퍼센트 엔드캡핑(endcapping)"은 상호교환적으로 사용된다.

여기에서 사용된, 용어 "방향족 라디칼"은 하나 이상의 원자를 갖고, 한 개 이상의 방향족 고리를 포함하는 라디칼을 의미한다. 방향족 라디칼의 예는 페닐, 피리딜, 퓨라닐, 티에닐, 나프틸, 페닐렌, 및 바이페닐을 포함한다. 상기 용어는 방향족 및 지환족 구성요소 모두, 예를 들어, 벤질 기, 페닐렌 기 또는 나프틸메틸 기를 포함한다. 또한, 상기 용어는 방향족 및 환형지환족 기 모두, 예를 들어, 4-사이클로프로필페닐 및 1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-1-일을 포함한다.

여기에서 사용된, 용어 "지환족 라디칼"은 하나 이상의 원자를 갖고, 환형이 아닌 원자의 선형 또는 분지형 배열로 구성된 라디칼을 의미한다. 상기 배열은 질소, 황 및 산소와 같은 헤테로원자를 포함하거나, 또는 오직 탄소 및 수소만으로 구성될 수 있다. 지환족 라디칼의 예는 메틸, 메틸렌, 에틸, 에틸렌, 헥실, 헥사메틸렌 등을 포함한다.

여기에서 사용된, 용어 "지환족 라디칼"은 하나 이상의 원자가를 갖고, 방향족이 아닌 환형의 원자의 배열을 포함하며, 방향족 고리를 추가로 포함하지 않는 라디칼을 의미한다. 상기 배열은 질소, 황 및 산소와 같은 헤테로원자를 포함하거나, 또는 오직 탄소 및 수소만으로 구성될 수 있다. 환형지환족 라디칼의 예는 사이클로프로필, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 2-사이클로헥실에틸-1-일, 테트라하이드로푸라닐 등을 포함한다.

여기에서 사용된, 용어 "프라이스 산물"은 상기 카복시-치환된 다이하이드록시 방향족 화합물의 하이드록시 기 중 하나 또는 모두에 인접하는 카복시 기를 갖는, 카복시-치환된 다이하이드록시 방향족 화합물을 제공하는 폴리카보네이트 산물의 가수분해에 의한 폴리카보네이트 산물의 구조적 단위로 정의된다. 예를 들어, 프라이스 반응이 일어나는 용융 반응 방법에 의해 제조된 비스페놀 A 폴리카보네이트에 있어서, 프라이스 산물은 폴리카보네이트 산물의 완전한 가수분해에 의한 2-카복시 비스페놀 A를 제공하는 폴리카보네이트의 구조적 특징을 포함한다.

용어 "프라이스 산물" 및 "프라이스 기"는 상호교환적으로 사용된다.

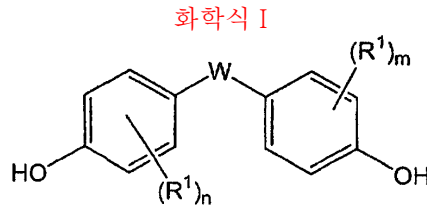
용어 "프라이스 반응" 및 "프라이스 재배열"은 상호교환적으로 사용된다.

여기에서 사용된, 용어 "프라이스 수준"은 폴리카보네이트 산물에 존재하는 프라이스 산물의 함량을 의미한다.

언급한 바와 같이, 본 발명은 (A) 하나 이상의 다이하이드록시 방향족 화합물을 약 220 내지 280°C 범위의 온도 및 180 내지 20 mbar 범위의 압력에서 테트라아릴포스폰늄 화합물을 포함하고 선택적으로 공-축매를 포함하는 축매의 존재 하에서 올리고머화하여, 약 1000 내지 약 7500 달톤 범위의 수 평균 분자량(Mn)을 갖는 올리고머 폴리카보네이트를 제조하는 단계; 및 (B) 상기 단계 (A)에서 제조된 올리고머 폴리카보네이트를 약 280 내지 약 310°C 범위의 온도 및 약 15 내지 약 0.1 mbar 범위의 압력에서 가열하여, 약 8000 내지 약 50000 달톤 범위의 수 평균 분자량(Mn)을 갖고, 1000 ppm보다 적은 프라이스 산물을 포함하는 폴리카보네이트를 제조하는 단계를 포함하는, 폴리카보네이트의 제조방법을 제공한다.

본 발명의 한 가지 양태에 있어서, 하나 이상의 다이하이드록시 방향족 화합물 및 하나 이상의 다이아릴 카보네이트의 용융 중합화 반응에서 상기 테트라아릴포스폰늄 화합물은 전형적으로 약 1×10^{-8} 내지 약 1×10^{-3} 몰의 다이하이드록시 방향족 화합물에 상응하는 양으로 사용된다. 두 번째 양태에 있어서, 테트라아릴포스폰늄 염은 다이하이드록시 방향족 화합물 1몰 당 약 1×10^{-6} 내지 약 2.5×10^{-4} 몰의 양으로 사용된다.

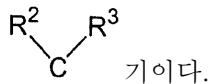
본 발명의 방법에 따라 사용되는 다이하이드록시 방향족 화합물은 다이하이드록시 벤젠, 예를 들어, 하이드로퀴논(HQ), 2-메틸하이드로퀴논, 레소르시놀, 5-메틸레소르시놀 등; 다이하이드록시나프탈렌, 예를 들어, 1,4-다이하이드록시나프탈렌, 2,6-다이하이드록시나프탈렌 등; 및 비스페놀, 예를 들어, 비스페놀 A 및 4,4'-설폰디다이페놀이 있다. 전형적으로, 다이하이드록시 방향족 화합물은 하기 화학식 I의 비스페놀을 하나 이상 포함한다:



상기 식에서, R¹은 서로 독립적으로, 할로젠 원자, 니트로 기, 시아노 기, C₁-C₂₀ 알킬 기, C₄-C₂₀ 사이클로알킬 기, 또는 C₆-C₂₀ 아릴 기이고;

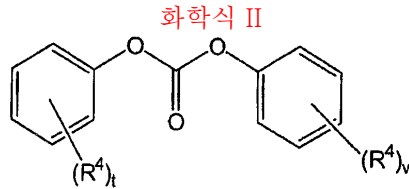
n 및 m은 독립적으로 0 내지 4의 정수이며;

W는 결합, 산소 원자, 황 원자, SO₂ 기, C₁-C₂₀ 지방족 라디칼, C₆-C₂₀ 방향족 라디칼, C₆-C₂₀ 지환족 라디칼 또는



화학식 I을 갖는 비스페놀의 예로는 비스페놀 A; 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로판; 2,2-비스(3-클로로-4-하이드록시페닐)프로판; 2,2-비스(3-브로모-4-하이드록시페닐)프로판; 2,2-비스(4-하이드록시-3-아이소프로필)프로판; 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로헥세인; 1,1-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)사이클로헥세인; 및 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3,3,5-트라이메틸사이클로헥세인 등이 있다.

본 발명의 방법에 따른 다이아릴 카보네이트는 하기 화학식 II를 갖는 다이아릴 카보네이트를 포함한다:



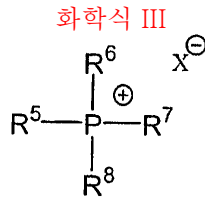
상기 식에서,

R⁴는 각 경우에 독립적으로 할로젠 원자, 니트로기, 시아노기, C₁-C₂₀ 알킬기, C₁-C₂₀ 알콕시 카보닐기, C₄-C₂₀ 사이클로알킬기 또는 C₆-C₂₀ 아릴기이고,

t 및 v는 독립적으로 정수 0 내지 5이다.

화학식 II의 다이아릴 카보네이트의 예로는 비스(4-메틸페닐) 카보네이트, 비스(4-클로로페닐) 카보네이트, 비스(4-플루오로페닐) 카보네이트, 비스(2-클로로페닐) 카보네이트, 비스(2,4-다이플루오로페닐) 카보네이트, 비스(4-니트로페닐) 카보네이트, 비스(2-니트로페닐) 카보네이트, 비스(메틸 살리실) 카보네이트 등이 있다.

본 발명의 하나의 태양에서, 촉매는 하기 화학식 III을 갖는 테트라아릴포스포늄 화합물이다:



상기 식에서,

R⁵-R⁸은 독립적으로 C₄-C₂₀ 아릴 라디칼이고,

X⁻는 유기 또는 무기 음이온이다. 전형적으로 음이온 X⁻는 하이드록사이드, 할라이드, 카복실레이트, 페녹사이드, 설펜네이트, 설펜이트, 카보네이트, 바이카보네이트 및 테트라페닐보로네이트로 구성된 군에서 선택된다. 화학식 IV를 갖는 4차 암모늄염의 예는 테트라페닐포스포늄 하이드록사이드, 테트라페닐포스포늄 아세테이트, 테트라페닐포스포늄 테트라페닐보로네이트 등이 있다.

화학식 III에서, 음이온 X⁻는 전형적으로 하이드록사이드, 할라이드, 카복실레이트, 페녹사이드, 설펜네이트, 설펜이트, 카보네이트, 테트라페닐 보로네이트 및 바이카보네이트로 구성된 군에서 선택된 음이온이다. X⁻가 다가의 음이온, 예컨대 카보네이트 또는 설펜이트인 화학식 III의 화합물을 포함하는 촉매에 있어서는 화학식 III의 양전하 및 음전하가 적절히 균형을 이루는 것으로 이해된다. 예를 들면, 화학식 IV의 R⁵-R⁶이 각각 부틸기이고 X⁻가 카보네이트 음이온을 나타내는 테트라부틸포스포늄 카보네이트의 경우, X⁻는 1/2(CO₃⁻²)를 나타내는 것으로 이해된다.

촉매는 본 발명의 방법에 따라 다양한 형태로 첨가될 수 있다. 촉매는 고체, 예컨대 분말로서 첨가될 수 있고 또는 용매, 예컨대 물 또는 알코올에 용해될 수도 있다. 하나의 태양에서, 촉매는 수용액의 형태로 반응계에 첨가된다. 수용액의 pH는 바람직하게는 사용되는 촉매에 따라 다양하게 변하는 새로이 제조한 용액의 pH 값 또는 이의 근사값이다.

일부의 경우에는 반응 혼합물에 추가로 조촉매가 포함될 수도 있는데, 조촉매는 금속 하이드록사이드, 예를 들면 알칼리 금속 하이드록사이드, 예컨대 수산화 나트륨이 될 수 있다. 자유 금속 하이드록사이드는 조촉매의 활성을 향상시키기 위해 첨가될 수도 있고, 또는 조촉매 자체 내에서 불순물로서 존재할 수 있다. 이것이 존재하는 경우, 자유 금속 하이드록사이드는, 본 발명의 하나의 태양에 있어서, 사용되는 다이하이드록시 방향족 화합물 몰당 촉매 약 1 x 10⁻⁹ 몰 내지 약 2.5 x 10⁻³ 몰의 범위에서 존재할 수 있다. 두 번째 태양에서는 알칼리 금속 하이드록사이드가 다이하이드록시 화합물 몰당 촉매 약 1 x 10⁻⁸ 몰 내지 약 2.0 x 10⁻⁴ 몰의 범위에서 존재할 수 있고, 본 발명의 세 번째 태양에서는 금속 하이드록사이드가 다이하이드록시 화합물 몰당 촉매 약 5 x 10⁻⁷ 몰 내지 약 1 x 10⁻⁵ 몰의 범위에서 존재할 수 있다.

본 발명의 방법에 따른 용융 중합은 최소 2 개의 개별적 단계로 수행된다. 제 1 단계에서는 올리고머 폴리카보네이트가 생성된 후 적어도 하나 이상 더 높은 분자량의 폴리카보네이트로 전환된다. 고 분자량 생성물은 올리고머화 단계에 사용된 온도 및 압력에 비하여 증가된 온도와 감소된 압력에서 생성된다. 전형적으로, 올리고머 카보네이트가 생성되는 제 1 단계에서 사용되는 반응 온도는 약 180°C 내지 약 280°C, 바람직하게는 약 200 내지 약 280°C의 범위이다. 본 발명의 제 2 단계(단계(B))에서는 제 1 단계(단계(A))에서 형성된 올리고머 폴리카보네이트가 올리고머화 단계에서 사용된 것 보다 여전

히 더 높은 온도와 더 낮은 압력에 놓여지게 되어, 올리고머 폴리카보네이트의 고 분자량 폴리카보네이트로의 전환이 이루어진다. 이 제 2 단계, 단계 (B)는 또한 "중합 단계"로 언급된다. 하나의 태양에서, 중합 단계에 사용되는 압력은 약 0.01 mbar 내지 약 50 mbar의 범위이다. 두 번째 태양에서 중합 단계에 사용되는 압력은 약 0.05 mbar 내지 약 30 mbar의 범위이다. 세 번째 태양에서 중합 단계에 사용되는 압력은 약 0.1 mbar 내지 약 20 mbar의 범위이다. 제 1 단계에서 형성되는 올리고머 폴리카보네이트의 수평균 분자량은 전형적으로 약 500 돌턴 내지 약 10,000 돌턴의 범위이다. 두 번째 태양에서는 제 1 단계에서 형성되는 올리고머 폴리카보네이트의 수평균 분자량은 전형적으로 약 700 돌턴 내지 약 8,000 돌턴의 범위이다. 제 3 양태에서 제 1 단계에서 형성된 올리고머 폴리카보네이트의 수평균 분자량은 약 1000 돌턴 내지 약 7500 돌턴 범위이다. 제 2 단계에서 반응물의 온도가 증가되고 압력이 감소되는 때 올리고머 폴리카보네이트는 고 분자량 생성물 폴리카보네이트로의 쇄 성장에 의해 변형되면서 증가된다. 본 발명의 한 양태에서 생성물 폴리카보네이트의 중량 평균 분자량은 약 15000 돌턴 내지 약 50000 돌턴 범위이다. 본 발명의 제 2 양태에서 생성물 폴리카보네이트의 중량 평균 분자량은 약 16500 돌턴 내지 약 40000 돌턴 범위이다. 본 발명의 제 3 양태에서 생성물 폴리카보네이트의 중량 평균 분자량은 약 17000 돌턴 내지 약 35000 돌턴 범위이다. 또한, 본 발명의 방법에 따라 제조된 생성물 폴리카보네이트는 반응 시간, 반응 온도, 촉매 함량 등이 유사한 조건 하에서 통상의 촉매 시스템을 사용하여 제조된 생성물 폴리카보네이트 보다 더 낮은 함량의 프라이스 생성물을 함유한다. 고 프라이스 함량이 변색을 발생시킬 수 있고 생성물 폴리카보네이트의 용융 유동 성질에 영향을 미칠 수 있는 제어되지 않은 중합체 분지를 위한 부위로 작용할 수 있기 때문에, 일반적으로, 생성물 폴리카보네이트 중에 존재하는 프라이스 생성물의 양을 가능한 가장 많은 정도로 하는 것이 바람직하다. 일반적으로, 본 발명의 방법에 따라 제조된 고 분자량 폴리카보네이트 중에 존재하는 프라이스 재배열 생성물의 함량은 백만부 당 약 1000부 이하이고, 어떤 양태에서는 백만부 당 약 500부 이하이다.

올리고머화 단계의 착수기에 사용되는 압력은 대기압, 상위-대기압일 수 있다. 전형적으로, 올리고머화 단계 동안의 압력은 약 180 mbar 내지 약 20 mbar 범위이고 중합 단계 동안에는 더 낮은 압력을 갖는다.

총 반응 시간은 전형적으로 약 0.1시간 내지 약 10시간 범위이다. 본 발명의 한 양태에서 총 반응 시간은 약 1시간 내지 약 6시간 범위일 수 있다. 다른 양태에서 총 반응 시간은 약 2시간 내지 약 5시간 범위이다.

본 발명의 방법에 따라 사용되는 촉매 및 조촉매는 동일한 단계 또는 상이한 단계에서 첨가될 수 있다. 비록 어떤 양태에서는 공정에 있어서 초기에 첨가될 수 있지만, 선택적인 조촉매는 임의의 단계에서 첨가될 수 있다.

본 발명의 방법은 배치 공정, 세미배치 공정, 또는 연속 공정으로 수행될 수 있다. 임의의 경우, 사용되는 용융 중합 조건은 둘 이상의 뚜렷한 반응 단계, 즉 출발 다이아릴 카보네이트 및 다이하이드록시 방향족 화합물이 올리고머 폴리카보네이트로 전환되는 제 1 단계 및 제 1 단계에서 형성된 올리고머 폴리카보네이트가 고 분자량 폴리카보네이트로 전환되는 제 2 단계를 포함한다. 이러한 "단계화된" 중합 반응 조건은 출발 단량체가 제 1 반응 용기에서 올리고머화되고 형성된 폴리카보네이트가 올리고머 폴리카보네이트가 고 분자량 폴리카보네이트로 변환되는 하나 이상의 하류 반응기로 연속적으로 운반되는 연속 중합 시스템에 특히 적합하다.

또한, 본 발명의 방법은 엔드캡핑 제의 존재 하에서 수행될 수 있다. 따라서, 본 발명의 한 양태에서는 하나 이상의 엔드캡핑제, 하나 이상의 다이하이드록시 방향족 화합물, 하나 이상의 다이아릴 카보네이트, 하나 이상의 촉매 및 하나 이상의 조촉매(상기 촉매는 하나 이상의 테트라알킬포스포늄 화합물을 포함하고 상기 조촉매는 하나 이상의 알칼리 금속 하이드록사이드를 포함한다)가 용융 중합 조건 하에서 제 1 올리고머화 단계에서 반응되어, 올리고머 폴리카보네이트를 공급하고 이는 그 후 제 2 중합 단계에서 엔드캡핑제로부터 유도된 말단 기를 포함하는 고 분자량 폴리카보네이트로 전환된다. 전형적으로, 엔드캡핑제는 단일 작용기 페놀 예컨대 카르다놀, p-크레졸, p-t-부틸페놀, 및 p-큐미르페놀이, 사용되는 다이하이드록시 방향족 화합물 1몰 당 약 0.01 내지 약 0.07몰의 엔드캡핑제에 해당하는 양으로 사용된다. 예를 들면 p-t-부틸페놀이 엔드캡핑제로 사용되는 경우 본 발명의 방법에 따라 제조된 생성물 폴리카보네이트는 말단 p-t-부틸페놀기기를 포함한다. 어떤 양태에서 본 발명의 방법은 사용되는 테트라알킬포스포늄 촉매 및 알칼리 금속 하이드록사이드 조촉매 조합의 영향 하에서 폴리카보네이트 중합체의 분자량 및 중합 반응이 발생하는 속도에 기초한 초기 용융 중합 방법보다 탁월하다. 따라서, 고 분자량 생성물 폴리카보네이트는 더 짧은 시간 내에 수득될 수 있다. 또한, 본 발명의 방법에 따라 제조되는 생성물 폴리카보네이트는 전형적으로 반응 시간, 반응 온도, 촉매 함량 등이 유사한 조건 하에서 통상의 촉매 시스템을 사용하여 제조된 생성물 폴리카보네이트보다 더 낮은 함량의 프라이스 생성물을 함유한다. 고 프라이스 함량이 변색을 발생시킬 수 있고 생성물 폴리카보네이트의 용융 유동 성질에 영향을 미칠 수 있는 제어되지 않은 중합체 분지를 위한 부위로 작용할 수 있기 때문에, 일반적으로, 생성물 폴리카보네이트 중에 존재하는 프라이스 생성물의 양을 가능한 가장 많은 정도로 하는 것이 바람직하다. 일반적으로, 본 발명의 방법에 따라 제조된 고 분자량 폴리카보네이트 중에 존재하는 프라이스 재배열 생성물의 함량은 백만부 당 약 1000부 이하이고, 어떤 양태에서는 백만부 당 약 500부 이하이다.

특히 본 발명에서 제시된 유형의 용융 반응에서, 사용된 단량체의 순도가 생성물 폴리카보네이트의 특성에 강하게 영향을 미칠 수 있음을 알 수 있다. 그러므로, 사용되는 단량체는 금속 이온, 할라이드 이온, 산성 오염물 및 기타 유기종과 같은 오염물이 없거나 이를 매우 제한된 양으로 함유한다. 이는 폴리카보네이트에 존재하는 오염물이 디스크 성능에 영향을 미칠 수 있는, 특히 광학 디스크(예컨대 콤팩트 디스크)와 같은 장치에서 특히 그러하다. 전형적으로 단량체에 존재하는 금속 이온, 예컨대 철, 니켈, 코발트, 나트륨 및 칼륨의 농도는 약 10 ppm 미만이어야 하고, 바람직하게는 약 1ppm 미만이고, 더욱 바람직하게는 약 100 ppb 미만이다. 생성물 폴리카보네이트에 의한 물의 흡수를 억제할 뿐 아니라 폴리카보네이트 제조에 사용되는 설비에 대한 할라이드 이온의 부식 효과를 피하기 위하여, 폴리카보네이트에 존재하는 할라이드 이온, 예컨대 불소, 염소 및 브롬 이온의 양은 최소화되어야 한다. 어떤 장치, 예컨대 광학 디스크는 매우 낮은 수준의 할라이드 이온 오염을 요할 수 있다. 바람직하게는, 사용되는 각 단량체에 존재하는 할라이드 이온의 수준은 약 1ppm 미만이어야 한다. 단지 미세한 양의 열기성 촉매가 올리고머화 및 연이은 중합화 단계에서 사용되기 때문에, 산성 불순물, 예컨대 BPA와 같은 비스페놀에 존재할 수 있는 유기 황산의 존재는 최소화되어야 한다. 심지어 소량의 산성 불순물도 사용된 열기성 조촉매를 상당량 중합할 수 있으므로 올리고머화 및 중합화 속도에 큰 영향을 미칠 수 있다. 최근, 예컨대 성형과정에서 폴리카보네이트가 분자량의 손실 및 탈색과 함께 고온에서 분해되는 경향은 폴리카보네이트내 오염종의 존재와 상당히 관계가 있다. 일반적으로, 본 발명과 같은 용융 반응법을 사용하여 제조되는 생성물 폴리카보네이트의 순도 수준은 출발 단량체의 순도 수준을 상당히 반영한다.

본 발명의 방법에 의하여 제조되는 폴리카보네이트는 성형 제품의 형성 및 사용을 용이하게 하기 위하여 선택적으로 통상적인 첨가제(염료, 자외선 안정화제, 항산화제, 열 안정화제 및 수분 배출제를 포함하나 이에 제한되지 않음)와 혼합될

수 있다. 특히, 본 발명의 방법에 의하여 제조된 폴리카보네이트와, 성형 과정에서 공정 보조제로서 작용하고 주물에 부가적인 안정성을 부여하는 첨가제의 혼합물을 형성하는 것이 바람직하다. 혼합물은 선택적으로 약 0.0001 내지 약 10중량%의 바람직한 첨가제를 포함할 수 있고, 일부 양태에서는 약 0.0001 내지 약 1.0중량%의 바람직한 첨가제를 포함할 수 있다.

본 발명의 폴리카보네이트에 첨가될 수 있는 물질 또는 첨가제는 내열 안정화제, 자외선 흡수제, 주물 방출제, 정전기 방지제, 슬립제, 항블로킹제, 윤활제, 항오염제, 착색제, 천연유, 합성유, 왁스, 유기 충전제, 무기 충전제 및 그의 혼합물을 포함하나 이에 제한되지 않는다.

전술한 내열 안정화제의 예는 페놀 안정화제, 유기 티오에테르 안정화제, 유기 아인산염 안정화제, 방해된 아민 안정화제, 에폭시 안정화제 및 그의 혼합물을 포함하나 이에 제한되지 않는다. 내열 안정화제는 고체 또는 액체의 유형으로 첨가될 수 있다.

자외선 흡수제의 예는 살리실산 자외선 흡수제, 벤조페논 자외선 흡수제, 벤조트리아아졸 자외선 흡수제, 시아노아크릴산 자외선 흡수제 및 그의 혼합물을 포함하나 이에 제한되지 않는다.

주물 방출제의 예는 천연 및 합성 파라핀, 폴리에틸렌 왁스, 플루오로카본 및 기타 탄화수소 주물 방출제; 스테아르산, 하이드록시스테아르산 및 기타 고급 지방산, 하이드록시지방산 및 기타 지방산 주물 방출제; 스테아르산 아마이드, 에틸렌비스스테아르아마이드 및 기타 지방산 아마이드, 알킬렌비스지방산 아마이드 및 기타 지방산 아마이드 주물 방출제; 스테아릴 알콜, 세틸 알콜 및 기타 지방족 알콜, 폴리하이드리드 알콜, 폴리글리콜, 폴리글리세롤 및 기타 알콜성 주물 방출제; 부틸스테아르산염, 펜타에트리톨 테트라스테아르산염 및 기타 지방산의 저급 알콜 에스터, 지방산의 폴리하이드리드 알콜 에스터, 지방산의 폴리글리콜 에스터 및 기타 지방산 에스터 주물 방출제; 실리콘유 및 기타 실리콘 주물 방출제 및 전술한 어느 것의 혼합물을 포함하나 이에 제한되지 않는다.

착색제는 안료 또는 염료일 수 있다. 무기 착색제 및 유기 착색제는 본 발명에서 분리되거나 조합하여 사용될 수 있다.

실시에

하기 실시예는 당해 기술분야의 평균적인 지식을 가진 자에게 본원에서 청구된 방법이 실행되고 평가되는 방법에 대한 상세한 설명을 제공하기 위한 것으로, 발명자들이 본 발명을 이 범주로 제한하려는 의도가 아니다. 달리 지시된 바가 없다면, 부는 중량부이고 온도는 °C 단위이다.

분자량은 수 평균(M_n) 또는 중량 평균(M_w) 분자량으로 기록되고 기지 분자량의 폴리카보네이트 표준물에 상대적으로 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의하여 정량하였다.

프라이스 함량은 수지의 KOH 메탄올 분해에 의하여 측정되었고 ppm 단위로 기록된다. 프라이스 함량은 하기와 같이 정량하였다.

먼저, 부산물 폴리카보네이트 0.50g을 THF(초기 표준물로서 p-터페닐을 포함함) 4.0ml에 용해시켰다. 다음으로, 메탄올내 18% KOH 3.0ml를 이 용액에 첨가하였다. 생성된 혼합물을 실온에서 2시간 동안 교반하였다. 다음으로, 아세트산 1.0ml를 첨가하고, 혼합물을 5분 동안 교반하였다. 아세트산칼륨 부산물을 1시간에 걸쳐 결정화시켰다. 고형물을 여거하고 생성된 여액을 초기 표준물로서 p-터페닐을 사용하여 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC)로 분석하였다.

폴리카보네이트의 제조

관찰을 촉진시키고 순도를 위해, 용융 에스터 교환 반응을 고체 니켈 나선형 진탕기가 설치된 1리터 유리 배치 반응기에서 수행하였다. 반응물 하부는 최종 용융물의 제거를 위해 분리 유리 니플(breakaway glass nipple)을 가졌다. 유리로부터 임의의 나트륨을 제거하기 위해 반응물을 12시간 이상 3N HCl에 담근 후, 12시간 이상 18Mohm 물에 담겼다. 그 후, 반응물을 오븐에서 하룻밤 동안 건조하고, 사용하기까지 밀봉하여 저장시켰다. 반응물의 온도는 PID 제어기가 있는 유동화 샌드 베스를 사용하여 유지시켰다. 온도는 반응물 및 샌드 베스 표면 근처에서 측정하였다. 반응물상의 압력은 증류액 수거 플라스크의 진공 펌프 하부로의 질소의 흐름으로 조절하고, 고압(760mmHg 내지 40mmHg)에서 수은 기압계로 및 저압(40mmHg 내지 1mmHg)에서 에드워즈 피라니 게이지(Edwards pirani gauge)로 측정하였다.

반응물을 회합 전에 고체 비스페놀-A(제너럴 일렉트릭 플라스틱 제팬 리미티드(General Electric Plastics Japan Ltd.), 0.6570몰) 및 고체 다이페닐 카보네이트(제너럴 일렉트릭 플라스틱 제팬 리미티드, 0.7096몰)로 충전하였다. 그 후, 반응물을 회합하고, 밀봉하고 분위기를 질소로 3회 교환하였다. 최종 질소 교환으로 반응물을 대기압 근처로 하고 180°C의 유동화 베스로 침지시켰다. 5분 후 250rpm에서 진탕을 시작하였다. 추가로 10분 후, 반응물을 충분히 용해시키고 균일한 혼합물로 추측하였다. 테트라페닐포스포늄테트라페닐보로네이트(TPPTPB)(1.32×10^{-4} 몰) 및 NaOH(J.T. 베이커(Baker), 5.00×10^{-7} 몰)를 18Mohm 물로 적절한 농도(0.220M TPPTPB 및 5.00×10^{-3} M NaOH)로 희석시킨 후 계속 첨가하였다.

최종 촉매를 첨가한 후, 시간 측정을 시작하였고 온도를 5분내에 230°C로 상승시켰다. 상기 온도에서 압력을 180mmHg로 감소시키고 페놀 증류액을 즉시 관찰하였다. 25분 후 압력을 다시 100mmHg로 감소시키고 45분 동안 유지하였다. 그 후, 온도를 5분내에 260°C로 상승시키고 압력을 15mmHg로 감소시켰다. 이러한 조건을 45분 동안 유지하였다. 이어서, 온도를 5분내 270°C로 상승시키고 압력을 2mmHg로 감소시켰다. 이러한 조건을 10분 동안 유지하였다. 이어서, 온도를 5분내 최종 완결 온도로 상승시키고 압력을 1.1mmHg로 감소시켰다. 완결 온도는 310°C였다. 30분 후 반응물을 샌드 베스로부터 제거하였다.

실시예 1 및 2, 및 비교예 1 내지 4를 상술된 일반적인 실험 프로토콜에 따라 배스 반응으로 실행하였다. 표 1의 자료는 본 발명의 방법에 따라 사용된 경우 테트라아릴포스포늄 촉매, 테트라페닐포스포늄 테트라페닐보로네이트(TPPTPB, 실시예 1) 및 조촉매 수산화나트륨과 조합된 TPPTPB(실시예 2)의 놀라운 효능을 예시한다. 비교예 1 및 2는 실시예 1 및 2에 사용된 것과 동일한 반응 조건하에서, 수산화테트라메틸암모늄(TMAH, 비교예 1) 및 조촉매로서 수산화나트륨과 조합된 TMAH(비교예 2)로 구성된 촉매계의 상대적인 무효성을 예시한다. 유사하게, 비교예 3 및 4는 아세트산테트라부틸포스포늄(TBPA, 비교예 3) 및 조촉매로서 수산화나트륨과 조합된 TBPA(비교예 4)로 구성된 촉매계의 상대적인 무효성을 예시한다. 자료는 본 발명의 2단계 중합화 프로토콜을 갖는 테트라아릴포스포늄 촉매 및 선택적으로 수산화 알칼리금속 조촉매의 특이한 조합이 놀랍게도 저농도의 말단 OH기 및 낮은 프라이스 재배열 생성물을 갖는 고분자량의 폴리카보네이트를 제공한다는 것을 예시한다. 실시예 및 비교예에서 사용된 TMAH, TBPA 또는 TPPTPB의 농도는 BPA몰당 5×10^{-5} 몰이었다. 사용된 수산화나트륨 조촉매의 농도는 BPA몰당 1×10^{-6} 몰이었다.

표 1.

2단계 용융 중합화 조건하에서의 촉매 평가				
실시예 번호	촉매	M_n	[OH]ppm	프라이스 농도 ppm
비교예 1	TMAH	675		<100
비교예 2	TMAH/NaOH	9349	844	865
비교예 3	TBPA	6175		<100
비교예 4	TBPA/NaOH	9596	1053	865
실시예 1	TPPTBP	9430	847	338
실시예 2	TPPTBP/NaOH	10436	780	1009

본 발명은 그의 바람직한 실시양태를 특별히 참고로 하여 상세히 기술되어 있으나, 당업자들은 변화 및 개선이 본 발명의 범위 및 목적내에서 일어날 수 있음을 이해할 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

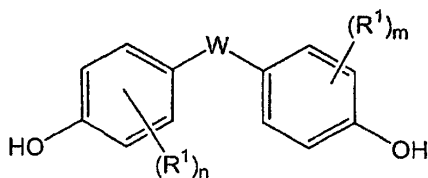
(A) 테트라아릴 포스포늄 화합물 및 임의적으로 조촉매를 포함하는 촉매의 존재하에 1종 이상의 다이아릴 카보네이트 및 1종 이상의 다이하이드록시 방향족 화합물을 약 220 내지 약 280°C의 온도 및 약 180 mbar 내지 약 20 mbar의 압력에서 올리고머화하여 약 1000 내지 약 7500 돌턴의 수평균 분자량을 갖는 올리고머성 폴리카보네이트를 제공하는 단계, 및 (B) 상기 단계(A)에서 형성된 올리고머성 폴리카보네이트를 약 280 내지 약 310°C의 온도 및 약 15 mbar 내지 약 0.1 mbar의 압력에서 가열하여 약 15000 돌턴 내지 약 50,000 돌턴의 중량평균 분자량을 갖는 폴리카보네이트를 제공하는 단계를 포함하고, 프라이스(Fries) 생성물을 약 1000 ppm 미만으로 포함하는, 폴리카보네이트의 제조 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 다이하이드록시 방향족 화합물이 화학식 I을 갖는 비스페놀인 폴리카보네이트의 제조 방법:

화학식 I



상기 식에서,

R^1 은 각각 독립적으로 할로겐 원자, 나이트로 기, 사이아노 기, C_1 - C_{20} 알킬 기, C_4 - C_{20} 사이클로알킬 기 또는 C_6 - C_{20} 아릴 기이고;

n 및 m은 독립적으로 0 내지 4의 정수이고;

W는 결합, 산소 원자, 황 원자, SO₂ 기, C₁-C₂₀ 지방족 라디칼, C₆-C₂₀ 방향족 라디칼, C₆-C₂₀ 지환족 라디칼 또는

$$\begin{array}{c} R^2 \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ R^3 \end{array}$$

기(여기서, R² 및 R³은 독립적으로 수소 원자, C₁-C₂₀ 알킬 기, C₄-C₂₀ 사이클로알킬 기 또는 C₄-C₂₀ 아릴 기 이거나; 또는 R² 및 R³은 함께 하나 이상의 C₁-C₂₀ 알킬, C₆-C₂₀ 아릴, C₅-C₂₁ 아르알킬, C₅-C₂₀ 사이클로알킬 기 또는 이들의 조합으로 임의적으로 치환된 C₄-C₂₀ 지환족 고리를 형성함)이다.

청구항 3.

제 2 항에 있어서,

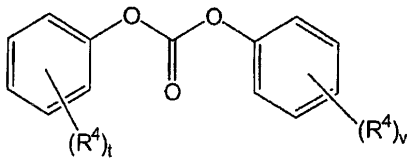
상기 비스페놀이 비스페놀 A; 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로페인; 2,2-비스(3-클로로-4-하이드록시페닐)프로페인; 2,2-비스(3-브로모-4-하이드록시페닐)프로페인; 2,2-비스(4-하이드록시-3-아이소프로필페닐)프로페인; 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로헥세인; 1,1-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)사이클로헥세인; 및 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3,3,5-트라이메틸사이클로헥세인으로 이루어진 군으로부터 선택되는 폴리카보네이트의 제조 방법.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

상기 다이아릴 카보네이트가 화학식 II를 갖는 폴리카보네이트의 제조 방법:

화학식 II



상기 식에서,

R⁴는 각각 독립적으로 할로젠 원자, 니트로 기, 사이아노 기, C₁-C₂₀ 알킬 기, C₁-C₂₀ 알콕시 카보닐 기, C₄-C₂₀ 사이클로알킬 기 또는 C₆-C₂₀ 아릴 기이고;

t 및 v는 독립적으로 0 내지 5의 정수이다.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

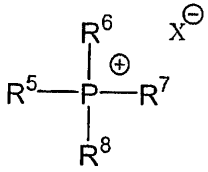
상기 다이아릴 카보네이트가 다이페닐 카보네이트, 비스(4-메틸페닐) 카보네이트, 비스(4-클로로페닐) 카보네이트, 비스(4-플루오로페닐) 카보네이트, 비스(2-클로로페닐) 카보네이트, 비스(2,4-다이플루오로페닐) 카보네이트, 비스(4-나이트로페닐) 카보네이트, 비스(2-나이트로페닐) 카보네이트 및 비스(메틸 살리실) 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 폴리카보네이트의 제조 방법.

청구항 6.

제 1 항에 있어서,

상기 테트라아릴포스포늄 화합물이 화학식 III을 갖는 폴리카보네이트의 제조 방법:

화학식 III



상기 식에서,

R^5 - R^8 은 독립적으로 C_4 - C_{20} 아릴 라디칼이고;

X^- 는 유기 또는 무기 음이온이다.

청구항 7.

제 6 항에 있어서,

상기 음이온이 하이드록사이드, 할라이드, 카복실레이트, 페녹사이드, 설포네이트, 설페이트, 카보네이트, 테트라페닐보로네이트 및 바이카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 폴리카보네이트의 제조 방법.

청구항 8.

제 6 항에 있어서,

상기 4급 포스포늄 화합물이 테트라페닐포스포늄-테트라페닐보로네이트인 폴리카보네이트의 제조 방법.

청구항 9.

제 1 항에 있어서,

상기 조촉매가 알칼리 금속 하이드록사이드인 폴리카보네이트의 제조 방법.

청구항 10.

제 9 항에 있어서,

상기 조촉매가 수산화 나트륨인 폴리카보네이트의 제조 방법.

청구항 11.

제 1 항에 있어서,

상기 올리고머화 단계가 1종 이상의 말단 캡핑제(endcapping agent)의 존재하에 수행되는 폴리카보네이트의 제조 방법.

청구항 12.

제 11 항에 있어서,

상기 말단 캡핑제가 하이드록시 방향족 화합물인 폴리카보네이트의 제조 방법.

청구항 13.

제 12 항에 있어서,

상기 하이드록시 방향족 화합물이 페놀, p-t-부틸페놀, p-큐밀페놀 및 카다놀로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 14.

제 1 항에 있어서,

연속 공정인 방법.

청구항 15.

제 1 항에 있어서,

배치 공정인 방법.

청구항 16.

축매 및 선택적으로 조축매의 존재하에서 용융 중합 조건하에 1종 이상의 다이하이드록시 방향족 화합물을 1종 이상의 다이아릴 카보네이트와 접촉시켜 생성물 폴리카보네이트를 생성하는 것을 포함하는 폴리카보네이트의 제조방법으로서, 상기 축매가 1종 이상의 테트라아릴포스포늄 화합물을 포함하고, 상기 조축매가 1종 이상의 알칼리 금속 수산화물을 포함하고, 상기 접촉이 2개 이상의 단계로 수행되고, 상기 생성물 폴리카보네이트가 1000ppm 미만의 프라이스를 포함하는 방법.

청구항 17.

제 16 항에 있어서,

상기 2개의 단계가 약 1000 내지 약 7500달톤 범위의 수평균분자량을 갖는 올리고머성 폴리카보네이트를 제공하는 올리고머화 단계, 및 상기 올리고머성 폴리카보네이트를 약 15000 내지 약 50000달톤 범위의 중량평균분자량을 갖는 고분자량 폴리카보네이트로 전환시키는 하나 이상의 후속 중합 단계로 구성되는 방법.

청구항 18.

제 16 항에 있어서,

올리고머화 단계가 약 220 내지 약 280°C 범위의 온도 및 약 180 내지 약 20 mbar 범위의 압력에서 수행되고, 중합 단계가 약 280 내지 약 310°C 범위의 온도 및 약 15 내지 0.1 mbar 범위의 압력에서 수행되는 방법.

청구항 19.

제 16 항에 있어서,

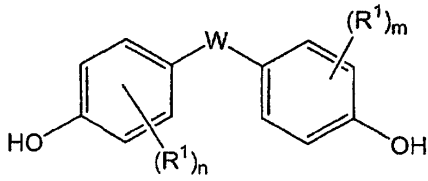
상기 다이아릴 카보네이트가 다이하이드록시 방향족 화합물 1몰당 다이아릴 카보네이트 약 0.95 내지 약 1.15몰에 상응하는 양으로 사용되는 방법.

청구항 20.

제 16 항에 있어서,

상기 다이하이드록시 방향족 화합물이 하기 화학식 I을 갖는 비스페놀인 방법:

화학식 I

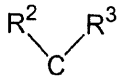


상기 식에서,

R¹은 각각 독립적으로 할로젠 원자, 니트로기, 사이아노기, C₁-C₂₀ 알킬기, C₄-C₂₀ 사이클로알킬기 또는 C₆-C₂₀ 아릴기이고;

n 및 m은 독립적으로 0 내지 4의 정수이고;

W는 결합, 산소 원자, 황 원자, SO₂기, C₁-C₂₀ 지방족 라디칼, C₆-C₂₀ 방향족 라디칼, C₆-C₂₀ 지환족 라디칼 또는



기(여기서, R² 및 R³은 독립적으로 수소 원자, C₁-C₂₀ 알킬기, C₄-C₂₀ 사이클로알킬기 또는 C₄-C₂₀ 아릴기이거나, 또는 R² 및 R³은 함께 하나 이상의 C₁-C₂₀ 알킬기, C₆-C₂₀ 아릴기, C₅-C₂₁ 아르알킬기, C₅-C₂₀ 사이클로알킬기 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 C₄-C₂₀ 지환족 환을 형성한다)이다.

청구항 21.

제 16 항에 있어서,

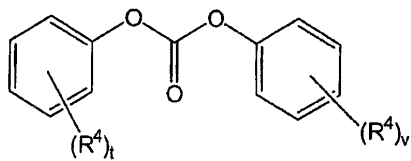
상기 비스페놀이 비스페놀 A, 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로페인, 2,2-비스(3-클로로-4-하이드록시페닐)프로페인, 2,2-비스(3-브로모-4-하이드록시페닐)프로페인, 2,2-비스(4-하이드록시-3-아이소프로필페닐)프로페인, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로헥세인, 1,1-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)사이클로헥세인 및 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3,3,5-트라이메틸사이클로헥세인으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 22.

제 16 항에 있어서,

상기 다이아릴 카보네이트가 하기 화학식 II를 갖는 방법:

화학식 II



상기 식에서,

R⁴는 각각 독립적으로 할로젠 원자, 니트로기, 사이아노기, C₁-C₂₀ 알킬기, C₁-C₂₀ 알콕시 카보닐기, C₄-C₂₀ 사이클로알킬기 또는 C₆-C₂₀ 아릴기이고;

t 및 v는 독립적으로 0 내지 5의 정수이다.

청구항 23.

제 16 항에 있어서,

상기 다이아릴 카보네이트가 다이페닐 카보네이트, 비스(4-메틸페닐) 카보네이트, 비스(4-클로로페닐) 카보네이트, 비스(4-플루오로페닐) 카보네이트, 비스(2-클로로페닐) 카보네이트, 비스(2,4-다이플루오로페닐) 카보네이트, 비스(4-나이트로페닐) 카보네이트, 비스(2-나이트로페닐) 카보네이트 및 비스(메틸 살리실)카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 24.

제 16 항에 있어서,

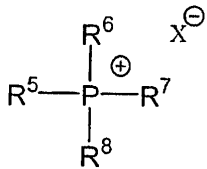
상기 다이아릴 카보네이트가 다이페닐 카보네이트이고, 상기 다이하이드록시 방향족 화합물이 비스페놀 A인 방법.

청구항 25.

제 16 항에 있어서,

테트라아릴포스포늄 테트라아릴포스포늄 화합물이 하기 화학식 III의 구조를 갖는 방법:

화학식 III



상기 식에서,

R^5 내지 R^8 은 독립적으로 C_4 - C_{20} 아릴 라디칼이고;

X^- 는 유기 또는 무기 음이온이다.

청구항 26.

제 16 항에 있어서,

음이온이 하이드록사이드, 할라이드, 카복실레이트, 페녹사이드, 설포네이트, 설페이트, 카보네이트, 테트라페닐보로네이트 및 바이카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 27.

제 16 항에 있어서,

4급 포스포늄 화합물이 테트라페닐포스포늄-테트라페닐보로네이트인 방법.

청구항 28.

(A) 약 220 내지 약 280°C의 온도 및 약 180 mbar 내지 약 20 mbar의 압력에서, 테트라아릴포스포늄 화합물 및 나트륨 하이드록사이드를 포함하는 촉매의 존재하에 다이페닐 카보네이트 및 비스페놀 A를 올리고머화시켜 약 1000 내지 약 7500달톤의 수평균 분자량을 갖는 올리고머성 폴리카보네이트를 제공하는 단계; 및

(B) 제 2 단계로서, 상기 단계 (A)에서 형성된 올리고머성 폴리카보네이트를 약 280 내지 약 310°C의 온도 및 약 15 mbar 내지 약 0.1 mbar의 압력에서 가열하여 약 15000 내지 약 50,000달톤의 중량평균 분자량을 갖는 폴리카보네이트를 제공하는 단계를 포함하고,

약 1000ppm 미만의 프라이스 생성물을 포함하는,

비스페놀 A 폴리카보네이트의 제조방법.

요약

본 발명은,

(A) 약 220 내지 약 280°C의 온도 및 약 180 mbar 내지 약 20 mbar의 압력에서, 테트라아릴포스포늄 화합물 및 나트륨 하이드록사이드를 포함하는 촉매의 존재하에 다이페닐 카보네이트 및 비스페놀 A를 올리고머화시켜 약 1000 내지 약 6000달톤의 수평균 분자량을 갖는 올리고머성 폴리카보네이트를 제공하는 단계; 및

(B) 제 2 단계로서, 상기 단계 (A)에서 형성된 올리고머성 폴리카보네이트를 약 280 내지 약 310°C의 온도 및 약 15 mbar 내지 약 0.1 mbar의 압력에서 가열하여 약 15000 내지 약 50,000달톤의 중량평균 분자량을 갖는 폴리카보네이트를 제공하는 단계를 포함하고,

약 1000ppm 미만의 프라이스(Fries) 생성물을 포함하는,

비스페놀 A 폴리카보네이트의 제조방법을 제공한다.