



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0100309
 (43) 공개일자 2007년10월10일

(51) Int. Cl.

C08G 64/12(2006.01) C08G 64/00(2006.01)
 C08L 69/00(2006.01) C08K 5/205(2006.01)
 C08G 64/00(2006.01) C08L 69/00(2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7016717

(22) 출원일자 2007년07월20일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2007년07월20일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/013216

국제출원일자 2005년12월09일

(87) 국제공개번호 WO 2006/072346

국제공개일자 2006년07월13일

(30) 우선권주장

10 2004 061 714.7 2004년12월22일 독일(DE)

(71) 출원인

바이엘 머티리얼사이언스 아게
독일 데-51368 레버쿠젠

(72) 발명자

메이어, 알렉산더
독일 40237 뒤셀도르프 올란트스트라쎄 36
해제, 벨프리트
독일 51519 오덴탈 오제나우어 스트라쎄 32
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

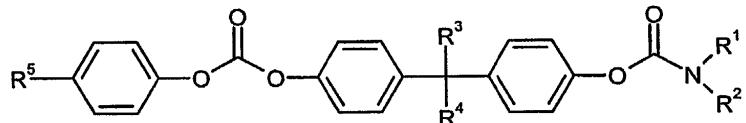
양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 습윤성이 우수한 폴리카르보네이트**(57) 요 약**

본 발명은 폴리카르보네이트 수지의 아세톤 추출물내에서 측정된 하기 화학식 1의 카르바메이트 유도체의 비율이 0.2 내지 300 ppm이라는 점을 특징으로 하는 폴리카르보네이트에 관한 것이다:

<화학식 1>



상기 식에서,

 R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 수소 또는 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -알킬을 나타내거나, 또는 R^1 과 R^2 는 함께 $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ -알킬리デン을 나타내고, R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 수소, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -알킬 또는 페닐을 나타내거나, 또는 R^3 및 R^4 는 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 시클로헥실 또는 트리메틸시클로헥실을 형성하고, R^5 는 수소, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -알킬, $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -시클로알킬, 페닐 또는 큐밀을 나타낸다.

(72) 발명자
콘라드, 스테판
독일 41541 도르마겐 롯캐프첸베크 20

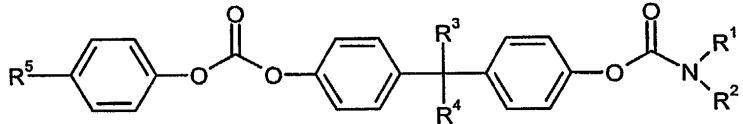
술츠, 클라우스-루돌프
독일 47803 크레펠트 달러디크 116번

특허청구의 범위

청구항 1

폴리카르보네이트 수지의 아세톤 추출물내에서 측정된 하기 화학식 1의 카르바메이트 유도체의 함량이 0.2 내지 300 ppm임을 특징으로 하는 폴리카르보네이트:

<화학식 1>



상기 식에서,

R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 수소 또는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$ -알킬을 나타내거나, 또는

R^1 과 R^2 는 함께 $\text{C}_4\text{-}\text{C}_{12}$ -알킬리덴을 나타내고,

R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 수소, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$ -알킬 또는 페닐을 나타내거나, 또는

R^3 및 R^4 는 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 시클로헥실 또는 트리메틸시클로헥실을 형성하고,

R^5 는 수소, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$ -알킬, $\text{C}_5\text{-}\text{C}_{12}$ -시클로알킬, 페닐 또는 큐밀을 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서, 화학식 1의 화합물 0.2 내지 250 ppm을 포함하는 폴리카르보네이트.

청구항 3

제1항에 있어서, 아세톤 추출물내 화학식 1의 화합물의 함량이 0.2 내지 200 ppm인 폴리카르보네이트.

청구항 4

제1항에 있어서, 화학식 1에서, R^1 및 R^2 가 서로 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸을 나타내거나, 또는 R^1 및 R^2 가 함께 $\text{C}_4\text{-}\text{C}_5$ -알킬리덴을 나타내고, R^3 및 R^4 가 서로 독립적으로 수소, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_8$ -알킬 또는 페닐을 나타내거나, 또는 R^3 및 R^4 가 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 시클로헥실 또는 트리메틸시클로헥실을 형성하고, R^5 가 수소, 3급-부틸 또는 큐밀을 나타내는 폴리카르보네이트.

청구항 5

제1항에 있어서, 기재 물질로서의 폴리카르보네이트.

청구항 6

제1항에 있어서, 그로부터 제조된 사출 성형품으로부터 100 mm의 거리에서 측정된 정전기장이 18 kV/m 이하인 폴리카르보네이트.

청구항 7

사출 성형품의 제조를 위한, 제1항에 따른 폴리카르보네이트의 용도.

청구항 8

100 mm의 거리에서 측정된 정전기장이 18 kV/m 이하인, 제1항에 따른 폴리카르보네이트를 포함하는 사출

성형품.

청구항 9

제1항에 따른 폴리카르보네이트를 포함하는, 광디스크용 캐리어(carrier).

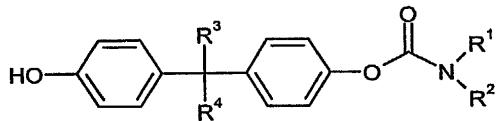
청구항 10

제1항에 따른 폴리카르보네이트를 포함하는 광데이터 저장 매체.

청구항 11

수산화 나트륨 용액에 의한 알칼리 가수분해 후, 아세톤 추출물내에서 HPLC에 의해 측정된 하기 화학식 4의 카르바메이트 화합물의 함량이 0.2 내지 500 ppm임을 특징으로 하는 폴리카르보네이트:

<화학식 4>



상기 식에서,

R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 수소 또는 $\text{C}_4\text{-}\text{C}_{12}$ -알킬을 나타내거나, 또는

R^1 과 R^2 는 함께 $\text{C}_4\text{-}\text{C}_{12}$ -알킬리텐을 나타내고,

R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 수소, $\text{C}_4\text{-}\text{C}_{12}$ -알킬 또는 페닐을 나타내거나, 또는

R^3 및 R^4 는 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 시클로헥실 또는 트리메틸시클로헥실을 형성한다.

명세서

기술 분야

<1>

본 발명은 투명 사출 성형품의 제조, 특히 코팅될 사출 성형품의 제조를 위한 기재 물질로서의 폴리카르보네이트, 및 본 발명에 따른 폴리카르보네이트로부터 얻을 수 있는 성형품을 제공한다. 성형품은, 예컨대 투명 시이트, 렌즈, 광학 저장 매체 또는 광학 저장 매체용 캐리어(carrier)이거나, 또는 자동차 글레이징(glazing) 분야의 제품(예: 광학산 창유리)일 수 있다. 본 발명은 특히 코팅되는 능력 및 습윤 능력이 우수하고, 예컨대 용액, 특히 비극성 매질로부터의 염료의 적용에 적합한 광학 저장 매체 또는 광학 저장 매체용 캐리어(예: 기록 가능한 광데이터 저장소)를 제공한다. 또한, 본 발명에 따른 폴리카르보네이트의 광학 사출 성형품은 더러워지는 경향이 비교적 낫다.

배경 기술

<2>

투명 사출 성형품은 글레이징 및 저장 매체 분야에서 특히 중요하다.

<3>

광데이터 기록 물질은 점점 대량의 데이터를 위한 가변성 기록 및/또는 보관 매체로서 사용되고 있다. 이러한 유형의 광데이터 저장소의 예는 CD, 슈퍼-오디오 CD, CD-R, CD-RW, DVD, DVD-R, DVD+R, DVD-RW, DVD+RW 및 BD이다.

<4>

예를 들어, 폴리카르보네이트, 폴리메틸 메타크릴레이트 및 그의 화학 변형물과 같은 투명 열가소성 물질이 전형적으로 광학 저장 매체에 사용된다. 기재 물질로서 폴리카르보네이트는 특히 1회 기록되고 수차례 읽힐 수 있는 광디스크 및 수차례 기록될 수 있는 광디스크, 및 자동차 글레이징 분야의 성형품(예: 광학산 창유리)의 제조에 적합하다. 이러한 열가소성 물질은 기계적 안정성이 우수하고, 치수의 변화에 매우 민감하지 않고, 높은 투명도와 충격강도를 특징으로 한다.

<5>

상계면 공정에 의해 제조되는 폴리카르보네이트는 전술된 형식의 광데이터 저장소, 예를 들어 컴팩트 디스크

(CD) 또는 디지털 다기능 디스크(DVD)의 제조에 사용될 수 있다. 이들 디스크는 종종 사출 성형 공정에서 제조되는 동안 높은 전기장을 형성하는 특성을 갖는다. 광데이터 저장소를 제조하는 동안, 기재의 이러한 높은 전기장 세기에 의해, 예컨대 환경으로부터 먼지가 유인되거나, 사출 성형품(예: 디스크)이 서로 달라붙어, 완성된 사출 성형품의 품질이 저하되고 사출 성형 공정이 어렵게 된다.

<6> 특히 디스크(광데이터 캐리어)의 정전기 하전으로 인하여, 무엇보다도 비극성 매질(예: 비극성 염료)에 의한 습윤성, 또는 용매(예: 디부틸 에테르, 에틸시클로헥산, 테트라플루오로프로판올, 시클로헥산, 메틸시클로헥산 또는 옥타플루오로프로판올)로부터 적용된 염료에 의한 습윤성이 불충분한 것으로 또한 알려져 있다. 따라서, 기록 가능한 데이터 저장소에 염료를 적용하는 동안 기재 표면의 높은 전기장은, 예를 들어 염료에 의한 불규칙 코팅을 일으키므로, 정보층에 결함이 생긴다.

<7> 기재 물질의 정전기 하전 정도는, 예컨대 기재 표면으로부터 특정한 거리에서 전기장을 측정함으로써 정량화할 수 있다.

<8> 예컨대, 스판 코팅 공정에 의해 표면에 염료 성분이 적용되는 광데이터 저장소의 경우에, 기록층의 균일한 적용을 보장하고 문제점 없는 제조 공정을 확실하게 하기 위하여 낮은 절대 전기장 세기가 필요하다.

<9> 또한, 전술된 사실에 기인하여 높은 정전기장은 기재 물질에 대하여 수율 손실을 일으킨다. 이로 인해 특정 제조 단계에 정지가 일어날 수 있고 이는 고비용과 관련된다.

<10> 이러한 높은 정전기 하전 문제를 해결하기 위하여, 몇몇 구성이 수행되었다. 일반적으로, 첨가제로서 대전방지제를 기재 물질에 첨가한다. 대전방지성 폴리카르보네이트 조성물은, 예컨대 JP 62 207 358-A호에 기술되어 있다. 이 특허에서는, 폴리카르보네이트에 대전방지제로서 특히 인산 유도체가 첨가된다. EP 0922 728호에는 개별적으로 또는 혼합물로서 사용되는 다양한 대전방지제(예: 폴리알킬렌 글리콜 유도체, 에톡실화 소르비탄 모노라우레이트, 폴리실록산 유도체, 포스핀 옥사이드 및 디스테아릴히드록시아민)가 기술되어 있다. 일본 특허출원 JP 62 207 358호에는 첨가제로서 인산의 에스테르가 기술되어 있다. 미국 특허 제5,668,202호에는 술폰산 유도체가 기술되어 있다. WO 00/50488호에는, 상계면 공정의 연쇄종결제로서 3,5-디-3급-부틸페놀이 사용된다. 이 연쇄종결제에 의해 종래의 연쇄종결제에 비하여 상응하는 기재 물질의 정전기 하전이 더 낮아진다. JP 62 207 358-A호에는 폴리카르보네이트를 위한 첨가제로서 폴리에틸렌 유도체 및 폴리프로필렌 유도체가 기술되어 있다.

<11> 그러나, 전술된 첨가제는 또한 기재 물질로부터 표면으로 빠져 나가는 경향이 있기 때문에 기재 물질의 특성에 불리한 영향을 줄 수 있다. 사실 이것은 대전방지성에 바람직한 영향을 주지만, 침착물의 형성 또는 불완전 주조를 일으킬 수 있다. 게다가, 폴리카르보네이트내 올리고머의 함량은 또한 기계적 특성의 수준을 더 불량하게 하고 유리전이 온도를 더 낮출 수 있다. 또한, 이들 첨가제는 부반응을 일으킬 수 있다. 에스테르교환 공정으로부터 얻어진 폴리카르보네이트의 후속 "말단 캡핑"은 비용이 많이 들며, 달성된 결과는 최적이 아니다. 물질로의 새로운 말단 기의 도입은 고비용과 관련된다.

발명의 상세한 설명

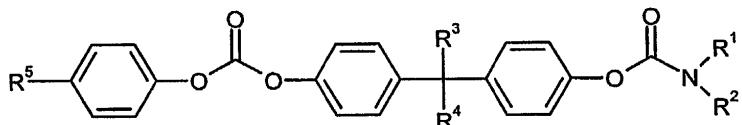
<12> 따라서, 기재 표면의 전기장 세기가 가능한 낮아야 한다는 요건을 충족시키고 전술된 단점을 피하는 조성물 또는 기재 물질을 제공하고자 한다.

<13> 놀랍게도, 이 목적은 광데이터 저장소의 제조를 위하여 용매 추출물에 축적될 수 있는 저분자량의 내용물에 부정확한 구조를 가능한 적게, 특히 특정 구조의 카르바메이트 화합물을 가능한 적게 함유하는 물질을 사용함으로써 달성되었다.

<14> 기재 물질내 임의의 함량의 카르바메이트 화합물은, 첨가제의 첨가 또는 전구물질의 오염 또는 제조 공정 자체에 의해 초래될 수 있다.

<15> 본 발명은 기재 물질로서 폴리카르보네이트를 제공하는데, 이는 HPLC에 의한 크로마토그래피에 의해 아세톤 추출물내에서 측정하였을 때, 하기 화학식 I의 화합물 중에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 0.2 내지 300 ppm, 바람직하게는 0.2 내지 250 ppm, 특히 바람직하게는 0.2 내지 200 ppm 함유한다:

화학식 1



<16>

상기 식에서,

<18>

R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 수소 또는 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -알킬, 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필 또는 부틸을 나타내거나, 또는

<19>

R^1 과 R^2 는 함께 $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ -알킬리텐, 바람직하게는 $\text{C}_5\text{-C}_8$ -알킬리텐, 특히 바람직하게는 $\text{C}_5\text{-C}_5$ -알킬리텐을 나타내고,

<20>

R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 수소, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -알킬, 바람직하게는 $\text{C}_5\text{-C}_8$ -알킬, 또는 페닐을 나타내거나, 또는

<21>

R^3 및 R^4 는 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 시클로헥실 또는 트리메틸시클로헥실을 형성하고,

<22>

R^5 는 수소, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -알킬, $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -시클로알킬, 페닐 또는 큐밀, 바람직하게는 수소, 3급-부틸 또는 큐밀을 나타낸다.

<23>

본 발명에 따른 폴리카르보네이트는, 사출 성형품, 바람직하게는 광디스크로 가공된 후, 낮은 정전기 하전을 나타낸다. 이는 특히 광학 저장 매체의 제조에서 중요하다.

<24>

본 발명에 따른 폴리카르보네이트/기재 물질은 적합한 공정 변수를 선택함으로써 제조될 수 있다.

<25>

화학식 1 또는 화학식 4의 화합물의 함량은 몇몇 인자에 의해 영향받을 수 있다. 예를 들어, 추출물 및 보조 물질의 순도가 중요하다. 또한, 사용된 비스페놀 및 포스겐의 몰비, 반응중의 온도, 반응 및 체류 시간과 같은 공정 변수가 결정적일 수 있다. 당업자에게 있어서, 본 발명에 따라 기재 물질내의 카르바메이트 함량의 한계를 초과하지 않도록 공정을 제어하는 것이 목적이다.

<26>

바람직한 기재 물질을 얻기 위한 공정 변수의 적합한 선택은 다음과 같을 수 있다.

<27>

종래의 연속 폴리카르보네이트 합성에서는 사용된 총 비스페놀을 기준으로 3 내지 100 몰%, 바람직하게는 5 내지 50 몰% 과량의 포스겐을 사용하는 반면에, 본 발명에 따른 기재 물질은 5 내지 20 몲%, 바람직하게는 8 내지 17 몰% 과량으로 포스겐을 사용하여 제조한다. 이러한 과정에서, 수산화 나트륨 용액을 1회 또는 수차례 후속 계량 첨가하거나 비스페놀레이트 용액을 상응하게 후속 계량 첨가함으로써, 포스겐을 계량 첨가하는 동안 및 계량 첨가한 후, 수성상의 pH는 알칼리 범위, 바람직하게는 8.5 내지 12에서 유지시키는 한편, 촉매를 첨가한 후에는 10 내지 14로 조절한다. 포스겐화하는 동안의 온도는 0 내지 40 °C, 바람직하게는 5 내지 36 °C이다.

<28>

본 발명에 따른 폴리카르보네이트는 상 계면 공정에 의해 제조된다. 폴리카르보네이트를 합성하는 이 공정은 문헌에 다수의 경우에서 기술되어 있고, 예로써 문헌([H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, vol. 9, Interscience Publishers, New York 1964 p. 33 et seq.]; [Polymer Reviews, vol. 10, "Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods", Paul W. Morgan, Interscience Publishers, New York 1965, chap. VIII, p. 325]; [Dres. U. Grigo, K. Kircher and P. R. Mueller, "Polycarbonate" in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, volume 3/1, Polycarbonate, Polyacetate, Polyester, Cellulose-ester, Carl Hanser Verlag Munich, Vienna 1992, p. 118-145]; 및 EP-A 0 517 044)를 언급할 수 있다.

<29>

이 공정에 따라, 처음에 알칼리 수용액(또는 수성 혼탁액)에 도입된 비스페놀의 이나트륨 염(또는 다양한 비스페놀의 혼합물)의 포스겐화는 제2 상을 형성하는 불활성 유기 용매 또는 용매 혼합물의 존재하에 수행된다. 유기 상에 주로 존재하는 형성된 올리고카르보네이트를 적합한 촉매에 의해 축합 반응에 적용시켜 유기 상에 용해된 고분자량의 폴리카르보네이트를 얻는다. 마지막으로, 유기 상을 분리 제거하고, 그로부터 다양한 후처리 단계에 의해 폴리카르보네이트를 단리한다.

<30> 폴리카르보네이트의 제조에 적합한 디히드록시아릴 화합물은 하기 화학식 2의 것이다:

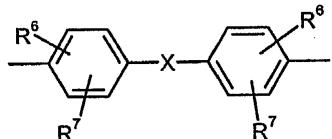
화학식 2

<31> HO-Z-OH

<32> 상기 식에서, Z는 하나 이상의 방향족 핵을 함유할 수 있는, 탄소 원자수 6 내지 30의 방향족 라디칼이고, 치환될 수 있고, 가교기로서 지방족 또는 지환족 라디칼 또는 알킬아릴 또는 헤테로원자를 함유할 수 있다.

<33> 바람직하게는, 화학식 2의 Z는 하기 화학식 3의 라디칼을 나타낸다:

화학식 3



<34>

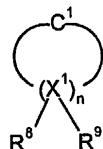
<35> 상기 식에서,

<36> R⁶ 및 R⁷은 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈-알킬, C₁-C₁₈-알콕시, 할로겐(예: Cl 또는 Br)을 나타내거나, 또는 각각의 경우에 임의로 치환된 아릴 또는 아르알킬을 나타내거나, 바람직하게는 H 또는 C₁-C₁₂-알킬, 특히 바람직하게는 H 또는 C₁-C₈-알킬, 매우 특허 바람직하게는 H 또는 메틸을 나타내고,

<37> X는 단일결합, -SO₂-, -CO-, -O-, -S-, C₁-C₆-알킬렌, C₂-C₅-알킬리텐 또는 C₅-C₆-시클로알킬리텐(C₄-C₆-알킬, 바람직하게는 메틸 또는 에틸에 의해 치환될 수 있음), 및 C₆-C₁₂-아릴렌(임의로는, 헤테로원자를 함유하는 추가의 방향족 고리와 융합될 수 있음)을 나타낸다.

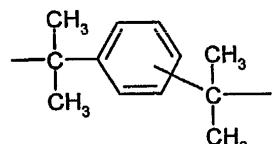
<38> 바람직하게는, X는 단일결합, C₁-C₅-알킬렌, C₂-C₅-알킬리텐, C₅-C₆-시클로알킬리텐, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, 또는 하기 화학식 3a 또는 화학식 3b의 라디칼을 나타낸다:

화학식 3a



<39>

화학식 3b



<40>

<41> 상기 식에서,

<42> R⁸ 및 R⁹는 각각의 X¹에 대하여 개별적으로 선택될 수 있고, 서로 독립적으로 수소 또는 C₁-C₆-알킬, 바람직하게는 수소, 메틸 또는 에틸을 나타내고,

<43> X¹은 탄소를 나타내고,

<44> n은 정수 4 내지 7, 바람직하게는 4 또는 5를 나타내고,

- <45> 단, 하나 이상의 원자 X¹에서 R⁸ 및 R⁹는 동시에 알킬이다.

<46> 디히드록시아릴 화합물의 예는 디히드록시벤젠, 디히드록시디페닐, 비스-(히드록시페닐)-알칸, 비스-(히드록시페닐)-시클로알칸, 비스-(히드록시페닐)-아릴, 비스-(히드록시페닐) 에테르, 비스-(히드록시페닐) 케톤, 비스-(히드록시페닐) 술파이드, 비스-(히드록시페닐) 술퐁, 비스-(히드록시페닐) 술폴사이드, 1,1'-비스-(히드록시페닐)-디이소프로필벤젠, 및 핵에서 알킬화되고 할로겐화된 상기 화합물이다.

<47> 본 발명에 따라 사용될 폴리카르보네이트의 제조에 적합한 디페놀의 예는 히드로퀴논, 레조르시놀, 디히드록시디페닐, 비스-(히드록시페닐)-알칸, 비스-(히드록시페닐)-시클로알칸, 비스-(히드록시페닐) 술파이드, 비스-(히드록시페닐) 에테르, 비스-(히드록시페닐) 케톤, 비스-(히드록시페닐) 술퐁, 비스-(히드록시페닐) 술폴사이드, α, α'-비스-(히드록시페닐)-디이소프로필벤젠, 및 핵에서 알킬화되고 할로겐화된 상기 화합물이다.

<48> 바람직한 디페놀은 4,4'-디히드록시디페닐, 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-1-페닐-프로판, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-페닐-에탄, 2,2-비스-(4-히드록시페닐)프로판, 2,4-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-트리메틸시클로헥산(비스페놀 TMC)이다.

<49> 특히 바람직한 디페놀은 4,4'-디히드록시디페닐, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-페닐-에탄, 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-프로판, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-시클로헥산 및 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산(비스페놀 TMC)이다.

<50> 상기 및 추가의 적합한 디페놀은, 예컨대 미국 특허 제2 999 835호, 제3 148 172호, 제2 991 273호, 제3 271 367 호, 제4 982 014호 및 제2 999 846호, 독일 특허 제1 570 703호, 제2 063 050호, 제2 036 052호, 제2 211 956호 및 제3 832 396호, 프랑스 특허출원 제1 561 518호, 문헌([H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964, p. 28 et seq.; p. 102 et seq.]; [D. G. Legrand, J. T. Bendler, Handbook of Polycarbonate Science and Technology, Marcel Dekker New York 2000, p. 72 et seq.])에 기술되어 있다.

<51> 호모폴리카르보네이트의 경우에는 오직 1종의 디페놀이 사용되고, 코폴리카르보네이트의 경우에는 2종 이상의 디페놀이 사용된다. 사용되는 디페놀은, 합성에 첨가되는 모든 다른 화학약품 및 보조물질과 마찬가지로, 그 자신의 합성, 취급 및 보관에서 기인하는 불순물에 의해 오염될 수 있다. 그러나, 가능한 한 순수한 원료를 사용하여 작업하는 것이 바람직하다.

<52> 분자량의 조절에 필요한 일관능성 연쇄종결제, 예를 들어 폐놀 또는 알킬페놀, 특히 폐놀, p-3급-부틸페놀, 이소옥틸페놀, 큐밀페놀, 이들의 클로로탄산 에스테르, 모노카르복실산의 산 염화물, 또는 이들 연쇄종결제의 혼합물은 비스페놀레이트와 함께 반응에 공급되거나, 또는 합성의 임의의 바람직한 시점에 첨가된다(반응 혼합물에 포스겐 또는 클로로탄산 말단기가 여전히 존재한다면, 또는 연쇄종결제로서 산 염화물 및 클로로탄산 에스테르의 경우에는 형성되는 중합체의 폐놀성 말단기가 충분히 이용가능하다면). 그러나, 바람직하게는 연쇄종결제는 포스겐화 후에, 포스겐이 더 이상 존재하지 않고 촉매는 아직 계량 첨가되지 않은 위치 또는 시점에 첨가되거나, 또는 촉매 전에, 촉매와 함께 또는 촉매 다음에 계량 첨가된다.

<53> 동일한 방식으로, 사용되는 임의의 분자체 또는 분자체 혼합물이 합성에 첨가되지만, 통상적으로는 연쇄종결제 이전에 첨가된다. 트리페놀, 4급 폐놀 또는 트리- 또는 테트라-카르복실산의 산 염화물이 통상적으로 사용되거나, 또는 폴리페놀의 혼합물 또는 산 염화물의 혼합물이 사용된다.

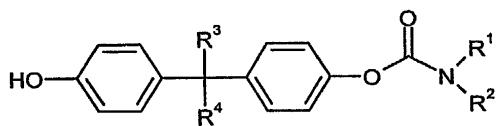
<54> 사용될 수 있는, 3개 이상의 폐놀성 히드록실 기를 갖는 일부 화합물은, 예를 들어 플로로글루시놀, 4,6-디메틸-2,4,6-트리-(4-히드록시페닐)-헵트-2-엔, 4,6-디메틸-2,4,6-트리-(4-히드록시페닐)-헵탄, 1,3,5-트리-(4-히드록시페닐)-벤젠, 1,1,1-트리-(4-히드록시페닐)-에탄, 트리-(4-히드록시페닐)-페닐메탄, 2,2-비스-[4,4-비스-(4-히드록시페닐)-시클로헥실]-프로판, 2,4-비스-(4-히드록시페닐-이소프로필)-페놀 및 테트라-(4-히드록시페닐)-메탄이다.

<55> 다른 삼관능성 화합물중 일부는 2,4-디히드록시벤조산, 트리메스산, 시아누르산 클로라이드 및 3,3-비스-(3-메틸-4-히드록시페닐)-2-옥소-2,3-디히드로인돌이다.

1,1,1-트리-(4-히드록시페닐)-에탄이다.

- <57> 상 계면 합성에 사용되는 촉매는 3급 아민, 특히 트리에틸아민, 트리부틸아민, 트리옥틸아민, N-에틸피페리딘, N-메틸피페리딘 및 N-i/n-프로필피페리딘; 4급 암모늄 염(예: 테트라부틸암모늄/트리부틸벤질암모늄/테트라에틸암모늄 히드록사이드/클로라이드/브로마이드/황산수소/테트라플루오로보레이트); 및 암모늄 화합물에 상응하는 포스포늄 화합물이다. 이들 화합물은 문헌에 전형적인 상 계면 촉매로서 기술되어 있고, 상업적으로 입수할 수 있고, 당업자에게 익숙하다. 촉매는 개별적으로, 혼합물로 또는 함께 및 연속적으로, 임의로는 포스겐화 전에 합성에 첨가될 수 있지만, 포스겐 도입 후에 계량 첨가하는 것이 바람직하고, 촉매로서 오늄 화합물 또는 오늄 화합물의 혼합물이 사용되지 않는 경우에는 포스겐을 계량 첨가하기 전에 첨가하는 것이 바람직하다. 촉매의 계량 첨가는 대량으로, 불활성 용매, 바람직하게는 폴리카르보네이트 합성의 용매에, 또는 수용액으로서, 3급 아민의 경우에는 산(바람직하게는 무기산, 특히 염산)과의 암모늄 염으로서 수행될 수 있다. 몇몇 촉매가 사용되거나 또는 전체 촉매의 일부량이 계량 첨가되는 경우, 물론 상이한 곳에서 또는 상이한 시간에 상이한 계량 첨가 방법을 수행할 수 있다. 사용된 촉매의 총량은 사용된 비스페놀의 몰을 기준으로 0.001 내지 10 몰%, 바람직하게는 0.01 내지 8 몰%, 특히 바람직하게는 0.05 내지 5 몰%이다.
- <58> 본 발명에 따른 폴리카르보네이트에 폴리카르보네이트를 위한 통상의 첨가제도 통상적인 양으로 첨가할 수 있다. 첨가제를 첨가하면 사용 지속시간 또는 착색을 연장시키거나(안정화제), 가공을 단순화하거나(예컨대, 이형제, 유동보조제, 대전방지제) 또는 중합체 특성을 특정 응력에 적합화시키는(충격개질제(예: 고무); 내화제, 착색제, 유리섬유) 작용을 한다.
- <59> 이들 첨가제는 중합체 용융물에 개별적으로 또는 임의의 바람직한 혼합물로 또는 몇몇 상이한 혼합물로, 특히 소위 배합 단계에서 중합체를 단리할 때 또는 과립을 용융시킨 후에 바로 첨가할 수 있다. 이와 관련하여, 첨가제 또는 그의 혼합물은 중합체 용융물에 고체(즉, 분말)로서 또는 용융물로서 첨가될 수 있다. 다른 유형의 계량 첨가는 첨가제 또는 첨가제 혼합물의 마스터배치(masterbatch) 또는 마스터배치 혼합물의 사용이다.
- <60> 적합한 첨가제는, 예를 들어 문헌([Additives for Plastics Handbook, John Murphy, Elsevier, Oxford 1999]; 및 [Plastics Additives Handbook, Hans Zweifel, Hanser, Munich 2001])에 기술되어 있다.
- <61> 바람직한 열안정화제는, 예를 들어 일반적으로 유기 라디칼이 전적으로 또는 부분적으로 임의로 치환된 방향족 라디칼로 이루어지는 유기 포스파이트, 포스포네이트 및 포스판이다. 사용되는 UV 안정화제는, 예컨대 치환된 벤조트리아졸이다. 상기 및 다른 안정화제는 개별적으로 또는 함께 사용될 수 있고, 전술된 형태로 중합체에 첨가될 수 있다.
- <62> 또한, 가공 보조제(예: 이형제), 일반적으로는 장쇄 지방산의 유도체가 첨가될 수 있다. 예컨대, 웬타에리트리톨 테트라스테아레이트 및 글리세롤 모노스테아레이트가 바람직하다. 이들은 단독으로 또는 혼합물로 사용되고, 바람직하게는 조성물의 중량을 기준으로 0.02 내지 1 중량%의 양으로 사용된다.
- <63> 적합한 난연성 첨가제는 포스페이트 에스테르, 즉 트리페닐 포스페이트, 레조르시놀 디인산 에스테르, 브롬-함유 화합물(예: 브롬화 인산 에스테르, 브롬화 올리고카르보네이트 및 폴리카르보네이트) 및 바람직하게는 플루오르화 유기 술폰산의 염이다.
- <64> 적합한 충격개질제는, 예를 들어 1종 이상의 폴리부타디엔 고무, 아크릴레이트 고무(바람직하게는 에틸 또는 부틸 아크릴레이트 고무), 에틸렌/프로필렌 고무 중에서 선택되는 1종 이상의 그라프트 베이스, 및 스티렌, 아크릴로니트릴 또는 알킬 메타크릴레이트(바람직하게는 메틸 메타크릴레이트)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 단량체 중에서 선택되는 그라프트화 단량체를 포함하는 그라프트 중합체, 또는 그라프트화 메틸 메타크릴레이트 또는 스티렌/아크릴로니트릴과 상호 침투하는 실록산 및 아크릴레이트 네트워크이다.
- <65> 또한, 유기 염료 또는 안료, 무기 안료 또는 IR 흡수제와 같은 착색제가 개별적으로, 혼합물로, 또는 안정화제, 유리섬유, 유리(중공) 비드 또는 무기 충전제와 조합하여 첨가될 수 있다.
- <66> 본 발명에 따른 폴리카르보네이트는 또한 하기 화학식 4의 카르바메이트 화합물을 포함할 수 있다:

화학식 4



<68> 상기 식에서, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 화학식 1에 주어진 뜻을 갖는다.

<69> 화학식 4의 카르바메이트 화합물의 함량은 수산화 나트륨 용액으로 알칼리 가수분해한 후 아세톤 추출물내에서 HPLC에 의해 측정하고, 일반적으로 0.2 내지 500 ppm, 바람직하게는 0.2 내지 400 ppm, 특히 바람직하게는 0.2 내지 300 ppm이다(실시예 참조).

<70> 본 출원은 또한 본 발명에 따른 폴리카르보네이트로부터 얻을 수 있는 압출물 및 성형품, 특히 투명 제품 분야, 매우 특히 광학 용도 분야에 사용되는 것(예: 시이트, 다중벽 시이트, 글레이징, 광학산 창유리, 등 덮개, 또는 읽기 전용이거나 1회 기록할 수 있고 임의로는 반복적으로 기록할 수 있는 다양한 실시양태의 광데이터 저장소(예: 오디오-CD, CD-R(W), DVD, DVD-R(W) 및 미니디스크)를 제공한다.

<71> 본 발명은 또한 압출물 및 성형품의 제조를 위한, 본 발명에 따른 폴리카르보네이트의 용도를 제공한다.

<72> 추가의 용도는, 예를 들어 본 발명의 요지를 제한함이 없이 다음과 같다:

<73> 1. 건물, 자동차 및 비행기의 많은 분야에 필요한 것으로 알려져 있고 헬멧의 보호 유리로도 알려져 있는 안전 창유리.

<74> 2. 필름.

<75> 3. 취입 성형품(미국 특허 제2 964 794호 참조), 예를 들어 1 내지 5 갤론들이 물병.

<76> 4. 예를 들어 기차역, 온실 및 조명 장치와 같은 건물을 덮기 위한 투명 시이트(예: 고체 시이트) 또는 특히 중공 챔버 시이트.

<77> 5. 광데이터 저장소, 예를 들어 오디오-CD, CD-R(W), DCD, DCD-R(W) 및 미니디스크, 및 후속 개발품.

<78> 6. 신호등 하우징(housing) 또는 교통 표지판

<79> 7. 개방되거나 폐쇄된, 임의로는 인쇄가능한 표면을 갖는 발포체.

<80> 8. 트레드(thread) 및 와이어(DE-A 11 37 167호 참조).

<81> 9. 반투명 제품 분야에 사용하기 위한, 임의로는 유리섬유를 사용하는 조명장치.

<82> 10. 투명 및 광산란 성형품의 제조를 위한, 황산 바륨 및/또는 이산화 티탄 및/또는 이산화 지르코늄 또는 유기 중합체성 아크릴레이트 고무(EP-A 0 634 445호; EP-A 0 269 324호)의 함량을 갖는 반투명 배합물.

<83> 11. 홀더(예컨대, 렌즈 홀더)와 같은 정밀 사출 성형품(이때, 폴리카르보네이트는 유리섬유와 함께 임의로 사용되고, 추가로 이황화 몰리브덴 1 내지 10 중량%를 함유함(총 성형 조성물을 기준으로)).

<84> 12. 광학 설비 부품, 특히 사진 및 필름 카메라를 위한 렌즈(DE-A 27 01 173호).

<85> 13. 광튜파 캐리어, 특히 광 케이블(EP-A 0 089 801호) 및 조명장치 스트립.

<86> 14. 도전체 및 플러그 하우징, 플러그 커넥터(connector) 및 축전지용 전기 절연재.

<87> 15. 이동 전화 하우징.

<88> 16. 네트워크 인터페이스 장치.

<89> 17. 유기 광전도체용 캐리어 물질.

<90> 18. 등, 전조등, 광학산 창유리 또는 내부 렌즈.

<91> 19. 의학 용도, 예를 들어 산소공급기 및 투석기.

<92> 20. 식품 용도, 예를 들어 병, 기구 및 초콜릿 틀.

- <93> 21. 자동차 분야, 예를 들어 글레이징 또는 범퍼(ABS와의 블렌드 형태로).
- <94> 22. 스포츠 제품, 예를 들어 회전경기 폴(pole), 스키 부츠 버클.
- <95> 23. 가재 도구, 예를 들어 부엌 싱크대, 세면기, 우편함.
- <96> 24. 하우징, 예를 들어 전기 분배 상자.
- <97> 25. 전기 설비용 하우징, 예를 들어 첫솔, 머리 건조기, 커피 기계 및 기계 도구(예: 구명蠹기, 분쇄 및 설계 기계 및 텁).
- <98> 26. 세척기 증기구.
- <99> 27. 안전 안경, 선글래스, 보정 안경 및 그 렌즈.
- <100> 28. 등 덮개.
- <101> 29. 포장 필름.
- <102> 30. 칩 상자, 칩 캐리어, 규소 웨이퍼 상자.
- <103> 31. 기타 용도, 예를 들어 축사의 문 또는 동물 우리.

실시예

- <104> 이하에 아세톤 추출물내 카르바메이트 함량을 측정하는 방법을 기술한다.
- <105> 아세톤 추출물내 화학식 1의 카르바메이트 비스페놀 A 올리고머의 농도는 하기와 같이 결정하였다.
- <106> 추출물 50 mg을 아세토니트릴 50 mL에 용해시켰다. 용액 10 μL를 HPLC에 주입하였다. 검출은 경우에 따라 다이오드 어레이 검출기(DAD), 형광 검출기(FLD) 또는 질량 분광계(MS)에 의해 수행하였다. 보정은 외부 표준법(다중점 보정)에 의해 수행하였다.
- <107> 상응하는 사출 성형품(광디스크)의 전기장 세기를 측정하는 방법은 다음과 같다.
- <108> 전기장 세기를 측정하기 위하여, 엘텍(Eltec)사의 전기장 측정기(EMF 581230)를 사용하였다. 사출 성형 공정이 끝난 직후에, 로봇 팔(robot arm)을 이용하여 성형품(디스크)을 꺼내어 옆에 두었다. 이 과정동안, 디스크는 금속과 접촉되어서는 안되는데, 금속과 접촉되면 측정에 불리하기 때문이다. 또한, 존재하는 임의의 이온화기는 전원을 꺼야 한다.
- <109> 전기장을 측정기를 디스크의 수평면으로부터 100 mm 거리에 디스크 위에 위치시켰다. 전기장 측정기의 중심은 측정할 디스크위 그의 돌출부가 디스크의 중심으로부터 39 mm 바깥쪽에 있도록 위치시켰다. 이 과정동안 디스크는 움직이지 않는다. 전기장은 이러한 식으로 사출 성형 공정이 끝난 후 3 내지 10 초동안 측정되었다.
- <110> 측정 장치는 특정 값이 출력되는 x/y 기록기에 연결하였다. 이렇게 하여, 측정된 각각의 디스크에 전기장의 특정 적분값이 배정되었다. 데이터의 양을 제한하기 위하여, 공정을 시작한 후 100번의 측정을 수행하였다. 즉, 처음 100개 디스크의 상응하는 전기장을 기록하였다. 각각의 경우에서 60분 후, 추가의 측정을 100번 수행하였다. 4번째 측정 시리즈가 끝난 후, 즉 약 3시간 후에, 측정을 중지하였다.
- <111> 측정을 수행할 때, 측정하는 동안 대기 습도는 30 내지 60%, 바람직하게는 35 내지 50%이고 실온은 25 내지 28 °C로 보장되어야 한다.
- <112> 이 방법에서, 광디스크 표면의 전기장은 사출 성형 공정 직후에 프로브에 의해 측정하였다. 전기장이 18 kV/m의 값을 초과하면 디스크는 기록하기 어려운 것으로 생각되었다.

실시예 1

- <114> 1-(4-3급-부틸페닐옥시카르보닐옥시)-1'-(피페리딘카르복실산) 4,4'-이소프로필리덴디페닐 에스테르의 제조
- <115> 처음에 이소프로필리덴디페닐 비스클로로카르보네이트 9.30 g(0.025 몰)을 아르곤하에 염화 메틸렌 150 mL에 도입하고, 이 혼합물을 0 °C로 냉각하였다. N-에틸피페리딘 48.49 g(0.428 몰)을 염화 메틸렌 20 mL에 용해시키고, 용액을 0 °C에서 비스클로로카르보네이트 용액에 적가하였다. 그 다음, 염화 메틸렌 10 mL에 용해시킨 3급-부틸페놀 3.76 g(0.025 몰)을 0 °C에서 이 용액에 적가하였다. 이 혼합물을 실온으로 가온하고 3시간동안 교반하였다. 그 다음, 용매를 진공중에서 제거하였다. 잔사를 톨루엔 500 mL에서 끓이고 뜨거울 때 여거하였다.

냉각하면, 모액에서 결정이 침전되었다. 모액을 여과하고, 농축하였다(95 °C, 25 밀리바). 매우 점성인 적색 오일 13.2 g이 얻어졌다. 이 오일을 에틸 아세테이트 100 mL에 용해시키고, 실리카겔(실리카겔 60; 0.04-0.063 μm; 메르크(Merck) 109385/Lt: 948 785 203) 10 g을 첨가한 후, 혼합물을 농축하고 실리카겔 칼럼(칼럼 Φ 5 cm, 충전 높이 약 25 cm)상에 도입하였다. n-헥산/에틸 아세테이트(9:1)의 용매 혼합물로 크로마토그래피한 후, 유리질 고체 2.3 g을 얻었다.

<116> $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.4-7.38(m, 2H), 7.28-7.23(m, 2H), 7.22-7.13(m, 6H), 7.03-6.98(m, 2H), 3.65-3.45(m, 4H), 1.70-1.55(m, 6H), 1.66(s, 6H), 1.32(s, 9H).

실시예 2

1-(4-3급-부틸페닐옥시카르보닐옥시)-1'-(4,4'-이소프로필리덴디페닐) N,N-디에틸카르바메이트의 제조

<119> 처음에 이소프로필리덴디페닐 비스클로로카르보네이트 5.0 g(0.013 몰)을 아르곤하에 0 °C에서 염화 메틸렌 100 mL에 도입하였다. 이 용액에 0 °C에서 염화 메틸렌 30 mL에 용해된 트리에틸아민 4.29 g(0.042 몰)을 적가하였다. 그 다음, 염화 메틸렌 30 mL에 용해시킨 3급-부틸페놀 2.02 g(0.013 몰)을 적가하였다. 이 혼합물을 실온으로 가온하고 3시간동안 교반하였다. 그 다음, 용매를 진공중에서 제거하였다. 잔사를 툴루엔 500 mL에서 끓이고 뜨거울 때 여거하였다.

<120> 용매를 진공중에서 제거하였다. 조생성물을 실리카겔(h: 16 cm, Φ 5 cm, 이동상 n-헥산/EE 9:1)상에서 크로마토그래피하였다.

<121> 황색의 매우 점성인 수지 2.1 g이 얻어졌다.

<122> $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.45-7.38(m, 2H), 7.28-7.15(m, 8H), 7.05-6.98(m, 2H), 3.50-3.30(m, 4H), 1.67(s, 6H), 1.32(s, 9H), 1.28-1.15(m, 6H).

실시예 3

피페리딘카르복실산 4-[1-(4-히드록시페닐)-1-메틸에틸]-페닐 에스테르의 제조

<125> 1-(4-3급-부틸페닐옥시카르보닐옥시)-1'-(피페리딘카르복실산) 4,4'-이소프로필리덴디페닐 에스테르 0.5 g을 THF 20 g에 용해시키고, 32 % 농도의 수산화 나트륨 용액 0.5 g 및 물 5 g을 첨가하고, 밤새(최소 15 시간) 진탕하면서 가수분해를 수행하였다.

<126> 후처리:

<127> THF 용액의 수성상을 분리 제거하고, 유기상을 농축하였다. 잔사를 디에틸 에테르에 흡수시키고, 이 혼합물을 물로 수차례 세척하였다. 유기상을 황산 마그네슘상에서 건조시키고, 건조제를 여거하고, 용매를 진공중에서 제거하였다. 조생성물 1.46 g을 얻고, 이 생성물을 헥산/에틸 아세테이트(9:1)의 용매 혼합물을 사용하여 실리카겔(실리카겔 60; 0.04-0.063 μm; 메르크 109385/Lt: 948 785 203)상에서 크로마토그래피하였다(칼럼 Φ 5 cm, 충전 높이 약 25 cm). 후속 과정에서, 용매 혼합물로서 헥산/에틸 아세테이트(5:1)를 사용하였다. 백색 고체 1.0 g이 얻어졌다.

<128> $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.20-7.15(m, 2H), 7.10-7.05(m, 2H), 7.02-6.95(m, 2H), 6.75-6.68(m, 2H), 3.65-3.45(m, 4H), 1.63(s, 6H).

실시예 4

디에틸카르밤산 4-[1-(4-히드록시페닐)-1-메틸에틸]-페닐 에스테르의 제조

<131> 1-(4-3급-부틸페닐옥시카르보닐옥시)-1'-(4,4'-이소프로필리덴디페닐)N,N-디에틸카르바메이트 0.5 g을 THF 20 g에 용해시키고, 32 % 농도의 수산화 나트륨 용액 0.5 g 및 물 5 g을 첨가하고, 혼합물을 밤새(최소 15 시간) 진탕하면서 가수분해하였다.

<132> 후처리:

<133> THF 용액의 수성상을 분리 제거하고, 유기상을 농축하였다. 잔사를 디에틸 에테르에 흡수시키고, 이 혼합물을 물로 수차례 세척하였다. 유기상을 황산 마그네슘상에서 건조시키고, 건조제를 여거하고, 용매를 진공중에서

제거하였다. 조생성물을 헥산/에틸 아세테이트(9:1)의 용매 혼합물을 사용하여 실리카겔(실리카겔 60; 0.04-0.063 μm; 메르크 109385/Lt: 948 785 203)상에서 크로마토그래피하였다(칼럼 Φ 3 cm, 충전 높이 약 25 cm). 후속 과정에서, 용매 혼합물로서 헥산/에틸 아세테이트(1:1)를 사용하였다. 백색 고체 0.29 g이 얻어졌다.

<134> $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.26-7.22(m, 2H), 7.12-7.08(m, 2H), 7.04-6.98(m, 2H), 6.72-6.68(m, 2H), 3.55-3.35(m, 4H), 1.67(s, 6H), 1.35-1.15(m, 6H).

실시예 5

<136> 폴리카르보네이트의 제조를 공기의 상계면 공정에 의해 수행하였다. 이를 연속식 공정으로 수행하였다.

<137> 750 kg/h의 비스페놀레이트 용액(비스페놀 A; 알칼리 함량 NaOH 2.12 몰/몰 BPA)(14.93 중량%), 646 kg/h의 용매(염화 메틸렌/클로로벤젠 1:1) 및 56.4 kg/h의 포스겐을 반응기에 공급하고 반응시켰다. 반응기의 온도는 35 °C이었다. 9.97 kg/h의 수산화 나트륨 용액(32 중량%)을 추가로 계량해 넣었다. 축합 반응 도중에 29.27 kg/h의 추가량의 수산화 나트륨 용액(32 중량%) 및 34.18 kg/h의 연쇄종결제 용액(염화 메틸렌/클로로벤젠 1:1 내 3급-부틸페놀 11.7 중량%)을 계량해 넣었다. 그 다음, 축매로서 염화 메틸렌/클로로벤젠(1:1, N-에틸페페리딘 2.95 중량%)에 용해된 N-에틸페페리딘을 33.0 kg/h로 공급하였다. 상을 분리하고, 유기상을 묽은 염산으로 1회 세척하고, 물로 5회 세척하였다. 그 다음, 폴리카르보네이트 용액을 농축하고, 증발 용기에서 추가로 농축하고, 중합체 용융물을 증발 압출기에 의해 분리하고 과립화하였다.

<138> 이러한 식으로 제조된 폴리카르보네이트(하기 표 1 참조) 300 g을 아세톤(플루카(Fluka)사, UV 분광분석용 ACS) 500 mL를 사용하는 속슬렛(Soxhlet) 추출에 적용하였다. 추출물 함량은 약 5 g이었다. 추출물 50 mg을 아세토니트릴 50 mL에 용해시키고, 이 용액 10 μL를 HPLC에 주입하였다. 검출은 MS에 의해 수행하였다. 보정은 실시예 1의 기준 물질을 사용하여 외부 표준법(다중점 보정)에 의해 수행하였다.

<139> 이 폴리카르보네이트 샘플내 실시예 1의 카르바메이트 화합물의 함량은 160 mg/kg(160 ppm)이었다.

실시예 6

비교예

<142> 폴리카르보네이트의 제조는 실시예 5에 기술한 것과 같이 수행하였다. 그러나, 750 kg/h의 비스페놀레이트 용액(비스페놀 A)(14.93 중량%), 646 kg/h의 용매(염화 메틸렌/클로로벤젠 1:1) 및 58.25 kg/h의 포스겐을 반응기에 공급하였다. 12.34 kg/h의 수산화 나트륨 용액(32 중량%)을 추가로 계량해 넣었다. 수산화 나트륨 용액의 추가량은 36.20 kg/h이었고, 연쇄종결제의 양은 실시예 5에 기술된 농도로 34.18 kg/h이었다. 축매의 양은 33 kg/h이었다. 후처리는 실시예 5에 기술된 것과 같이 수행하였다.

<143> 이 폴리카르보네이트(하기 표 1 참조) 300 g을 아세톤(플루카사, UV 분광분석용 ACS) 500 mL를 사용하는 속슬렛 추출에 적용하였다. 추출물 함량은 약 5 g이었다. 추출물 50 mg을 아세토니트릴 50 mL에 용해시키고, 이 용액 10 μL를 HPLC에 주입하였다. 검출은 MS에 의해 수행하였다. 보정은 실시예 1의 기준 물질을 사용하여 외부 표준법(다중점 보정)에 의해 수행하였다.

<144> 이 폴리카르보네이트 샘플내 실시예 1의 카르바메이트 화합물의 함량은 600 mg/kg(600 ppm)이었다.

실시예 7

<146> 폴리카르보네이트의 제조를 공기의 상계면 공정에 의해 수행하였다. 이를 연속식 공정으로 수행하였다.

<147> 750 kg/h의 비스페놀레이트 용액(비스페놀 A; 알칼리 함량 NaOH 2.12 몰/몰 BPA)(14.93 중량%), 646 kg/h의 용매(염화 메틸렌/클로로벤젠 1:1) 및 56.4 kg/h의 포스겐을 반응기에 공급하고 반응시켰다. 반응기의 온도는 35 °C이었다. 9.97 kg/h의 수산화 나트륨 용액(32 중량%)을 추가로 계량해 넣었다. 축합 반응 도중에 29.27 kg/h의 추가량의 수산화 나트륨 용액 및 34.18 kg/h의 연쇄종결제 용액(염화 메틸렌/클로로벤젠 1:1내 3급-부틸페놀 11.7 중량%)을 계량해 넣었다. 그 다음, 축매로서 염화 메틸렌/클로로벤젠(1:1, N-에틸페페리딘 2.95 중량%)에 용해된 N-에틸페페리딘을 33.0 kg/h로 공급하였다. 상을 분리하고, 유기상을 묽은 염산으로 1회 세척하고, 물로 5회 세척하였다. 그 다음, 폴리카르보네이트 용액을 농축하고, 증발 용기에서 추가로 농축하고, 중합체 용융물을 탈염 압출기에 의해 분리하고 과립화하였다.

<148> 이러한 식으로 제조된 폴리카르보네이트(하기 표 1 참조) 300 g을 아세톤(플루카사, UV 분광분석용 ACS) 500 mL를 사용하는 속슬렛 추출에 적용하였다. 추출물 함량은 약 5 g이었다. 추출물 50 mg을 THF 2 g에 용해시키고,

32 % 농도의 수산화 나트륨 용액 0.19 mg 및 물 0.5 g을 첨가하고, 밤새(최소 15 시간) 진탕하면서 가수분해를 수행하였다. 가수분해 후, 이 용액을 염산으로 산성화하고 THF로 5 mL가 되게 하였다. 이 용액 15 μL를 HPLC에 주입하였다. 검출은 FLD에 의해 수행하였다.

<149> 보정은 실시예 3의 기준 물질을 사용하여 외부 표준법(다중점 보정)에 의해 수행하였다.

<150> 이 폴리카르보네이트 샘플내 실시예 3의 카르바메이트 화합물의 함량은 220 mg/kg(220 ppm)이었다.

실시예 8

비교예

<153> 폴리카르보네이트의 제조는 실시예 7에 기술된 것과 같이 수행하였다. 그러나, 750 kg/h(14.93 중량%)의 비스 페놀레이트 용액(비스페놀 A), 646 kg/h의 용매(염화 메틸렌/클로로벤젠 1:1) 및 58.25 kg/h의 포스젠을 반응기에 공급하였다. 12.34 kg/h의 수산화 나트륨 용액(32 중량%)을 추가로 계량해 넣었다. 수산화 나트륨 용액의 추가량은 36.20 kg/h이었고, 연쇄종결제의 양은 실시예 5에 기술된 농도로 34.18 kg/h이었다. 촉매의 양은 33 kg/h이었다. 후처리는 실시예 7에 기술된 것과 같이 수행하였다.

<154> 이 폴리카르보네이트(하기 표 1 참조) 300 g을 아세톤(플루카사, UV 분광분석용 ACS, 독일) 500 mL를 사용하는 속슬랫 추출에 적용하였다. 추출물 함량은 약 5 g이었다. 추출물 50 mg을 THF 2 g에 용해시키고, 32 % 농도의 수산화 나트륨 용액 0.19 mg 및 물 0.5 g을 첨가하고, 밤새(최소 15 시간) 진탕하면서 가수분해를 수행하였다. 가수분해 후, 이 용액을 염산으로 산성화하고 THF로 5 mL가 되게 하였다. 이 용액 15 μL를 HPLC에 주입하였다. 검출은 FLD에 의해 수행하였다.

<155> 보정은 실시예 3의 기준 물질을 사용하여 외부 표준법(다중점 보정)에 의해 수행하였다.

<156> 이 폴리카르보네이트 샘플내 실시예 3의 카르바메이트 화합물의 함량은 1,200 mg/kg(1,200 ppm)이었다.

[표 1]

<157>	실시예	분자량	Tg (°C)	가수분해후 실시예 3의 카르바메이트 유도체 (mg/kg)	실시예 1의 카르바메이트 유도체 (mg/kg)	3 시간후 디스크 의 E 전기장 (kV/m)
	5	17.500	145	-	160	<18
	6(비교)	17.500	145	-	600	>18
	7	17.500	145	220	-	<18
	8(비교)	17.500	145	1,200	-	>18

<158> 상기 표로부터 알 수 있듯이, 본 발명에 따른 폴리카르보네이트는 바람직한 범위의 카르바메이트 농도 및 관련된 우수한 정전기 특성을 나타낸다.