



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년05월15일
(11) 등록번호 10-1263138
(24) 등록일자 2013년05월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 64/14 (2006.01) C08G 64/42 (2006.01)
C08G 64/02 (2006.01) C09D 169/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7014428(분할)
(22) 출원일자(국제) 2004년09월04일
심사청구일자 2012년07월04일
(85) 번역문제출일자 2012년06월04일
(65) 공개번호 10-2012-0081232
(43) 공개일자 2012년07월18일
(62) 원출원 특허 10-2006-7005126
원출원일자(국제) 2004년09월04일
심사청구일자 2009년09월04일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/009874
(87) 국제공개번호 WO 2005/026234
국제공개일자 2005년03월24일
(30) 우선권주장
10342523.3 2003년09월12일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
EP00292772 A2
JP02145619 A
US04255301 A

전체 청구항 수 : 총 17 항

(73) 특허권자
바스프 에스이
독일 루트비히스하임, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우:
67056)
(72) 발명자
브루흐만 베른트
독일 67251 프라인스하임 반호프슈트라쎄 58
스뎡브 장-프랑수아
프랑스 에프-67200 스트라스부르 뤼 드 그레스비
에 10
베다 조엘
프랑스 에프-67850 오팡도르프 뤼 드 땅슈 10
(74) 대리인
김성기, 김진희

심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 고작용성의, 고분지형 또는 과분지형 폴리카르보네이트, 이의 제법 및 용도

(57) 요약

본 발명은 디알킬 또는 디아릴 카르보네이트 또는 포스젠, 디포스젠 또는 트리포스젠 및 지방족 디올 또는 폴리올을 기초로 하는 고작용성의 고분지형 또는 과분지형 폴리카르보네이트에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이들의 제조 방법, 및 인쇄용 잉크 제조를 위한 이들의 사용에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

a) 포스겐, 디포스겐 또는 트리포스겐을 글리세롤, 트리메틸올메탄, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 1,2,4-부탄트리올, 트리스(히드록시메틸)아민, 트리스(히드록시에틸)아민, 트리스(히드록시프로필)아민, 펜타에리트리톨, 디글리세롤, 트리글리세롤, 폴리글리세롤, 비스(트리메틸올프로판), 트리스(히드록시메틸) 이소시아누레이트, 트리스(히드록시에틸) 이소시아누레이트, 플로로글루시놀, 트리히드록시톨루엔, 트리히드록시디메틸벤젠, 플로로글루시드, 헥사히드록시벤젠, 1,3,5-벤젠트리메탄올, 1,1,1-트리스(4'-히드록시페닐)메탄, 1,1,1-트리스(4'-히드록시페닐)에탄, 3개 이상의 OH기를 함유하는 당 및 당 유도체, 또는 3가 또는 그 이상의 다가 알콜 및 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 부틸렌 옥사이드 또는 이의 혼합물을 기초로 하는 삼작용성 또는 그 이상의 다작용성 폴리에테르, 또는 폴리에스테르로 이루어진 군에서 선택된 3가 이상의 지방족, 방향족-지방족 또는 방향족 알콜(B) 하나 이상과 염화수소를 제거하면서 반응시켜 하나 이상의 축합 생성물(K)을 제조하는 단계; 및

b) 상기 축합 생성물(K)을 분자간 반응시켜 고작용성의 고분지형 또는 과분지형 폴리카르보네이트를 형성하는 단계

를 적어도 포함하는 고작용성의 고분지형 또는 과분지형 폴리카르보네이트의 제조 방법으로서, 반응 혼합물 내에 포스겐 또는 카르보네이트에 대한 OH 기의 비율은 축합 생성물(K)이 평균적으로 하나의 카르보네이트기 또는 카르바모일 클로라이드기와 하나 이상의 OH 기, 또는 하나의 OH 기와 하나 이상의 카르보네이트기 또는 카르바모일 클로라이드기를 포함하도록 선택하는 것인 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 반응 혼합물은 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,2-펜탄디올, 1,3-펜탄디올, 1,5-펜탄디올, 헥산디올, 시클로펜탄디올, 시클로헥산디올, 시클로헥산디메탄올, 비스(4-히드록시시클로헥실)메탄, 비스(4-히드록시시클로헥실)에탄, 2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)프로판, 1,1'-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 레소르시놀, 히드로퀴논, 4,4'-디히드록시비페닐, 비스(4-히드록시페닐)설파이드, 비스(4-히드록시페닐)설펜, 비스(히드록시메틸)벤젠, 비스(히드록시메틸)톨루엔, 비스(p-히드록시페닐)메탄, 비스(p-히드록시페닐)에탄, 2,2-비스(p-히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(p-히드록시페닐)시클로헥산, 디히드록시벤조페논; 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드 또는 이의 혼합물을 기초로 한 이작용성 폴리에테르 폴리올; 폴리테트라히드로푸란; 폴리카프로락톤; 및 디올과 디카르복실산을 기초로 한 폴리에스테르로 이루어진 군에서 선택된 2가 지방족 또는 방향족 알콜(B')을 하나 이상 추가로 포함하고, 사용된 모든 알콜의 평균 OH 작용성은 함께 2 초과인 것인 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 3가 이상의 알콜(B)은 글리세롤, 트리메틸올메탄, 트리메틸올프로판, 1,2,4-부탄트리올, 펜타에리트리톨, 및 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드 중 하나 이상을 기초로 하는 이의 폴리에테르로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것인 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 염화수소가 반응 혼합물로부터 제거되는 것인 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 반응은 감압하에 수행되는 것인 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 반응은 알칼리 금속 히드록시드, 알칼리 금속 카르보네이트, 알칼리 금속 탄산수소염, 3차 아민, 구아니딘, 암모늄 화합물, 포스포늄 화합물, 유기알루미늄, 유기주석, 유기아연, 유기티타늄, 유기지르코늄, 유기비스무스 화합물, 및 이중 금속 시아나이드(double metal cyanide, DMC) 촉매로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 촉매의 존재 하에 수행되는 것인 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 수득된 고작용성의 고분지형 또는 과분지형 폴리카르보네이트를 추가 단계(단계 c)에서 폴리카르보네이트의 OH와 카르보네이트기 또는 카르바모일 클로라이드기 중 하나 이상과 반응할 수 있는 작용성 시약과 반응시키는 것인 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 고작용성의 고분지형 또는 과분지형 폴리카르보네이트는 OH 기, 카르보네이트기 또는 카르바모일 클로라이드기 이외에 작용성 성분 또는 추가의 작용기를 가지는 추가의 화합물의 존재 하에 단계 b)를 수행하여 개질되는 것인 방법으로, 상기 작용성 성분 또는 추가의 작용기는 머캅토기, 1차, 2차 또는 3차 아미노기, 에테르기, 카르복실산기 또는 이의 유도체, 설폰산기 또는 이의 유도체, 포스포산기 또는 이의 유도체, 실란기, 실록산기, 아릴 라디칼 또는 장쇄 알킬 라디칼인 방법.

청구항 12

a) aa) 화학식 $RO[(CO)O]_nR$ 의 유기 카르보네이트(A) 하나 이상을, 글리세롤, 트리메틸올메탄, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 1,2,4-부탄트리올, 트리스(히드록시메틸)아민, 트리스(히드록시에틸)아민, 트리스(히드록시프로필)아민, 펜타에리트리톨, 디글리세롤, 트리글리세롤, 폴리글리세롤, 비스(트리메틸올프로판), 트리스(히드록시메틸) 이소시아누레이트, 트리스(히드록시에틸) 이소시아누레이트, 플로로글루시놀, 트리히드록시톨루엔, 트리히드록시디메틸벤젠, 플로로글루시드, 헥사히드록시벤젠, 1,3,5-벤젠트리메탄올, 1,1,1-트리스(4'-히드록시페닐)메탄, 1,1,1-트리스(4'-히드록시페닐)에탄, 3개 이상의 OH기를 함유하는 당 및 당 유도체, 또는 3개 또는 그 이상의 다가 알콜 및 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 부틸렌 옥사이드 또는 이의 혼합물을 기초로 하는 삼작용성 또는 그 이상의 다작용성 폴리에테롤, 또는 폴리에스테롤로 이루어진 군에서 선택된 3개 이상의 지방족, 방향족-지방족 또는 방향족 알콜(B) 하나 이상과 알콜[ROH]을 제거하면서 반응시키거나 (여기서, R은 각각 독립적으로 각 경우에 있어서 1 내지 20 개의 탄소 원자를 가지는 직쇄 또는 분지형 지방족, 방향족-지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이며, 또한 라디칼 R은 서로 결합하여 고리를 형성하는 것이 가능하고, n 은 1 내지 5의 정수임),

또는

ab) 포스겐, 디포스겐 또는 트리포스겐을 상기 지방족, 방향족-지방족 또는 방향족 알콜(B)과 염화수소를 제거하면서 반응시켜 하나 이상의 축합 생성물(K)을 제조하는 단계;

및

b) 상기 축합 생성물(K)을 분자간 반응시켜 고작용성의 고분지형 또는 과분지형 폴리카르보네이트를 형성하는 단계

를 적어도 포함하는 방법에 의해 수득가능하며, 3개 이상의 작용기를 포함하는 고작용성의 고분지형 또는 과분지형 폴리카르보네이트로서,

반응 혼합물 내에 포스겐 또는 카르보네이트에 대한 OH 기의 비율은 축합 생성물(K)이 평균적으로 하나의 카르보네이트기 또는 카르바모일 클로라이드기와 하나 이상의 OH 기, 또는 하나의 OH 기와 하나 이상의 카르보네이트기 또는 카르바모일 클로라이드기를 포함하도록 선택하고, 작용기는 OH 기, 카르보네이트기 또는 카르바모일 클로라이드기 중 하나 이상인 것인 고작용성의 고분지형 또는 과분지형 폴리카르보네이트.

청구항 13

제12항에 있어서, 반응 혼합물은 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,2-펜탄디올, 1,3-펜탄디올, 1,5-펜탄디올, 헥산디올, 시클로펜탄디올, 시클로헥산디올, 시클로헥산디메탄올, 비스(4-히드록시시클로헥실)메탄, 비스(4-히드록시시클로헥실)에탄, 2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)프로판, 1,1'-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 레소르시놀, 히드로퀴논, 4,4'-디히드록시비페닐, 비스(4-히드록시페닐)설파이드, 비스(4-히드록시페닐)설펜, 비스(히드록시메틸)벤젠, 비스(히드록시메틸)톨루엔, 비스(p-히드록시페닐)메탄, 비스(p-히드록시페닐)에탄, 2,2-비스(p-히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(p-히드록시페닐)시클로헥산, 디히드록시벤조페논; 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드 또는 이의 혼합물을 기초로 한 이작용성 폴리에테르 폴리올; 폴리테트라히드로푸란; 폴리카프로락톤; 및 디올과 디카르복실산을 기초로 한 폴리에스테롤로 이루어진 군에서 선택된 2가 지방족 또는 방향족 알콜(B')을 하나 이상 추가로 포함하고, 사용된 모든 알콜의 평균 OH 작용성은 함께 2 초과인 것인 고작용성의 고분지형 또는 과분지형 폴리카르보네이트.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서, 10개 이상의 작용기를 가지는 폴리카르보네이트.

청구항 15

제12항 또는 제13항에 기재된 폴리카르보네이트를 접착 촉진제로서 사용하는 방법.

청구항 16

제12항 또는 제13항에 기재된 폴리카르보네이트를 사용하여 도료, 코팅제, 접착제, 봉인제, 캐스팅 엘라스토머 또는 발포체를 제조하는 방법.

청구항 17

제12항 또는 제13항에 기재된 폴리카르보네이트를 사용하여 인쇄용 잉크 또는 인쇄용 바니시를 제조하는 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 인쇄용 잉크는 패키징 잉크인 방법.

청구항 19

제12항 또는 제13항에 기재된 폴리카르보네이트를 요변성제로서 사용하는 방법.

청구항 20

제12항 또는 제13항에 기재된 폴리카르보네이트를 중부가 또는 중축합 폴리머 제조용 빌딩 블록으로서 사용하는 방법.

명세서**기술분야**

[0001] 본 발명은 디알킬 또는 디아릴 카르보네이트 또는 포스겐, 디포스겐 또는 트리포스겐 및 지방족, 지방족/방향족 및 방향족 디올 또는 폴리올을 기초로 하는 고작용성의 고분지형 또는 과분지형 폴리카르보네이트, 이들의 제조 방법, 및 인쇄용 잉크 제조를 위한 이들의 사용에 관한 것이다.

[0002] 본 발명의 고작용성의 고분지형 또는 과분지형 폴리카르보네이트는 유리한 산업적 용도, 예를 들어, 접착 촉진제 또는 요변성제로서, 또는 중부가 또는 중축합 폴리머 제조용 구성 성분(building block)으로서 이용될 수 있다: 예를 들어, 도료, 코팅제, 접착제, 봉인제, 캐스팅 엘라스토머 또는 발포체.

배경 기술

- [0003] 폴리카르보네이트는 알콜 또는 페놀과 포스겐의 반응 또는, 알콜 또는 페놀과 디알킬 또는 디아릴 카르보네이트와의 에스테르 교환 반응으로부터 통상적으로 수득된다. 예를 들어 비스페놀로부터 제조된 방향족 폴리카르보네이트가 산업적 중요성을 가지며; 지방족 폴리카르보네이트의 역할은 시장 점유의 측면에서는 현재까지 미약하다. 이러한 주제에 대해서는 문헌[Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch Vol. 3/1, Polycarbonates, Polyacetals, Polyesters, Cellulose esters, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1992, pages 118-119] 및 [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, 2000 Electronic Release, Wiley-VCH]을 참고한다.
- [0004] 문헌에 기술된 방향족 또는 지방족 폴리카르보네이트는 일반적으로 구조상 선형이거나 아니면 낮은 정도의 분지도로 합성되어 왔다.
- [0005] 예를 들어, US 3,305,605 은 폴리비닐 폴리머용 가소제로서 15000 Da 이상의 몰 질량을 갖는 고체 선형 폴리카르보네이트의 사용을 기술하고 있다.
- [0006] US 4,255,301 는 폴리에스테르용 광 안정제로서 선형 시클로지방족 폴리카르보네이트를 기술하고 있다.
- [0007] 선형 지방족 폴리카르보네이트는 또한 열가소성 물질, 예를 들어 폴리에스테르 또는, 폴리우레탄 엘라스토머 또는 폴리우레아-우레탄 엘라스토머의 제조용으로 우선적으로 사용된다: EP 364052, EP 292772, EP 1018504 또는 DE 10130882 도 참조한다. 이러한 선형 폴리카르보네이트의 일반적인 특성은 이들의 높은 고유 점도이다.
- [0008] *EP-A 896 013 은 3개 이상의 OH기를 갖는 디올 및 폴리올의 혼합물과 유기 카르보네이트, 포스겐 또는 이의 유도체를 반응시켜 수득할 수 있는 가교성 폴리카르보네이트를 개시하고 있다. 바람직하게는 40% 이상의 디올을 사용한다. 그러나, 상기 공보는 언급된 출발 물질로부터 시작하여 제품을 제조하는 방법에 대해서는 언급이 없으며, 또한 비가교된, 고분지형 폴리카르보네이트를 제조하게 되는 것이 가능하다.
- [0009] 정의된 구조의 고작용성 폴리카르보네이트는 보다 최근의 현상이다.
- [0010] 문헌[S. P. Rannard and N. J. Davis, in J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 11729]는 포스겐 유사체로서 카르보닐비스이미다졸과 비스히드록시에틸아미노-2-프로판올의 반응에 의한 완전하게 분지된 덴드리머 폴리카르보네이트의 제조를 기술하고 있다. 완전한 덴드리머를 만드는 합성은 다단계이기에 비용 집약적이며 산업적 규모로서는 부적절하다.
- [0011] 문헌[D.H. Bolton and K.L. Wooley, 거대분자 1997, 30, 1890]은 1,1,1-트리스(4-히드록시페닐)에탄과 카르보닐비스이미다졸의 반응에 의한, 고 분자 질량인, 고강도의 과분지형 방향족 폴리카르보네이트의 제조를 기술한다.
- [0012] 과분지형 폴리카르보네이트도 트리올을 다시 카르보닐비스이미다졸과 반응시키는 방법을 기술하고 있는 WO 98/50453 에 따라 제조될 수 있다. 초기의 생성물은 이미다졸리드인데, 이것은 추가로 분자간 반응을 겪은 후 폴리카르보네이트를 형성한다. 특정된 방법은 무색 또는 담황색의, 고무같은 생성물로서 폴리카르보네이트를 생성시킨다.
- [0013] 고분지형 또는 과분지형 폴리카르보네이트를 만드는 전술한 합성은 하기 단점을 가진다:
- [0014] a) 과분지형 생성물 고온 용융 또는 고무 같아서, 현저하게 이들의 후속 유용성을 제한한다.
- [0015] b) 반응 동안 유리된 이미다졸은 반응 혼합물로부터 제거되어야 하는데, 이는 복잡한 작업이다.
- [0016] c) 각 경우에서의 반응 생성물은 말단 이미다졸리드기를 포함한다. 이러한 기들은 불안정하며 후속단계에서 예를 들어 히드록실기로 전환되어야 한다.
- [0017] d) 카르보닐디이미다졸은 비교적 고가의 화학 물질로서, 원료 비용을 현저히 증가시킨다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0018] 본 발명의 목적은 그 구조가 이를 적용하는데 있어서의 필수요건에 용이하게 적응할 수 있고, 정의된 구조가 이들로 하여금 유리한 특성들, 예컨대 고작용성, 높은 반응성, 낮은 점도, 및 편리한 용해성의 혼합을 허용하는

방향족, 바람직하게는 방향족/지방족 및 특히 바람직하게는 지방족인 고작용성의 고분지형 폴리카르보네이트를 수득하는 기술적으로 간단하며 비용 효율적인 방법을 제공하는 것이며, 또한 이러한 고작용성 고분지형 폴리카르보네이트의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0019] 본 발명자들은 상기 목적이 디알킬 또는 디아릴 카르보네이트와 2가 또는 다가 알콜과의 반응에 의해 달성됨을 발견하였다.

[0020] 본 발명의 한 대안적인 구체예에서, 출발 물질로서 포스겐, 디포스겐 또는 트리포스겐을 카르보네이트 대신에 사용한다.

[0021] 따라서 본 발명은 적어도 하기 단계들을 포함하는, 고작용성의 고분지형 또는 과분지형 폴리카르보네이트의 제조 방법을 제공한다:

[0022] a) aa) 화학식 $RO[(CO)O]_nR$ 의 유기 카르보네이트 (A) 하나 이상을 3가 이상의 지방족, 방향족/지방족 또는 방향족 알콜 (B) 하나 이상과의 알콜 ROH 를 제거하면서 반응시키거나 (여기서, R 은 각각 독립적으로 각 경우에 있어서 1 내지 20 개의 탄소 원자를 가지는 직쇄 또는 분지형 지방족, 방향족/지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이며, 또한 라디칼 R 은 서로 결합하여 고리를 형성하는 것이 가능하고, n 은 1 내지 5 의 정수임),

[0023] 또는

[0024] ab) 포스겐, 디포스겐 또는 트리포스겐을 상기 지방족, 방향족/지방족 또는 방향족 알콜 (B)과 염화수소를 제거하면서 반응시켜 하나 이상의 축합 생성물 (K)을 제조하는 단계;

[0025] 및

[0026] b) 상기 축합 생성물 (K)을 분자간 반응시켜 고작용성의 고분지형 또는 과분지형 폴리카르보네이트를 형성하는 단계.

[0027] (반응 혼합물 내에 포스겐 또는 카르보네이트에 대한 OH 기의 비율은 축합 생성물 (K)이 평균적으로 하나의 카르보네이트기 또는 카르바모일 클로라이드기와 하나 이상의 OH 기 또는, 하나의 OH 기와 하나 이상의 카르보네이트기 또는 카르바모일 클로라이드기를 포함하도록 선택된다)

[0028] 본 발명은 추가로 상기 방법으로 제조된 고작용성의 고분지형 또는 과분지형 폴리카르보네이트를 제공한다.

[0029] 본 발명의 목적을 위한 과분지형 폴리카르보네이트는 히드록실 및 카르보네이트 또는 카르바모일 클로라이드 기를 포함하는 비가교된 거대분자이며, 상기 거대분자는 구조적이며 분자적인 비균일성을 가진다. 한편, 중심 분자로부터 시작하면, 덴드리머의 분자와 구조적 유사체를 가질 수 있지만, 분지들의 사슬 길이는 비균일하다. 다른 한편으로는, 이들은 또한 작용성 측쇄를 가지는 구조상 선형일 수 있거나, 아니면 두 극단들의 조합으로서 선형과 분지형 부분 모두를 가질 수 있다. 덴드리머와 과분지형 폴리머에 대한 정의는 문헌[P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718] 및 [Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, No.14, 2499]을 참조한다.

[0030] 본 발명의 내용에서 과분지형이라는 것은 덴드리머 결합의 평균수에 분자당 말단기의 평균수를 합한 것인, 분지된 정도 (DB)를 의미하는 것으로, 10 내지 99.9%, 바람직하게는 20 내지 99%, 보다 바람직하게는 20 내지 95%이다. 본 발명의 내용에서 덴드리머라는 것은 분지 정도가 99.9 내지 100% 인 것을 의미한다. 분지 정도에 대한 정의는 문헌[H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30]을 참조한다.

[0031] 본 발명은 추가로 접착 촉진제 또는 요변성제로서, 또는 중부가 또는 중축합 폴리머 제조용 구성 성분(building block)으로서(예를 들어, 도료, 코팅제, 접착제, 봉인제, 캐스팅 엘라스토머 또는 발포체) 본 발명의 고작용성의 고분지형 또는 과분지형 폴리카르보네이트의 용도를 제공한다.

[0032] 이제 본 발명을 하기에 상세히 설명한다:

[0033] 출발 물질로서 포스겐, 디포스겐 또는 트리포스겐을 사용할 수 있지만; 바람직하게는 유기 카르보네이트(A)를 사용한다.

[0034] 출발 물질로서 사용되는 화학식 $RO(CO)OR$ 의 유기 카르보네이트 (A) 내의 라디칼 R 은 각각 독립적으로 각 경우에 있어서 1 내지 20 개의 탄소 원자를 가지는 직쇄 또는 분지형 지방족, 방향족/지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이다. 두 라디칼 R 은 또한 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다. R 은 바람직하게는 지방족 탄화수소

라디칼이며 보다 바람직하게는 1 내지 5 개의 탄소 원자를 가지는 직쇄 또는 분지형 알킬 라디칼 또는 치환 또는 비치환된 페닐 라디칼이다.

[0035] 카르보네이트는 바람직하게는 화학식 $R_0(CO)O$ 의 간단한 카르보네이트일 수 있다(이 경우, n 은 1임).

[0036] 일반적으로 n 은 1 내지 5의 정수이며, 바람직하게는 1 내지 3이다.

[0037] 디알킬 또는 디아릴 카르보네이트는 예를 들어, 지방족, 방향지방족 또는 방향족 알콜, 바람직하게는 모노알콜과 포스겐의 반응으로부터 제조될 수 있다. 이들은 또한 귀금속, 산소 또는 NO_x 의 존재하에 CO를 이용한 알콜 또는 페놀의 산화적 카르보닐화에 의해 제조될 수 있다. 디아릴 또는 디알킬 카르보네이트의 제조 방법에 대해서는 또한 문헌[Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, 2000 Electronic Release, Wiley-VCH]을 참조한다.

[0038] 적절한 카르보네이트의 예로서는 지방족, 방향족/지방족 및 방향족 카르보네이트, 예컨대 에틸렌 카르보네이트, 1,2- 또는 1,3-프로필렌 카르보네이트, 디페닐 카르보네이트, 디톨릴 카르보네이트, 디크실릴 카르보네이트, 디나프틸 카르보네이트, 에틸 페닐 카르보네이트, 디벤질 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 디프로필 카르보네이트, 디부틸 카르보네이트, 디이소부틸 카르보네이트, 디헥실 카르보네이트, 디시클로헥실 카르보네이트, 디헵틸 카르보네이트, 디옥틸 카르보네이트, 디데실 카르보네이트, 및 디도데실 카르보네이트를 포함한다.

[0039] n 이 1 이상인 카르보네이트의 예로서는 디알킬 디카르보네이트, 예컨대 디-tert-부틸 디카르보네이트, 또는 디알킬 트리카르보네이트 예컨대 디-tert-부틸 트리카르보네이트를 포함한다.

[0040] 지방족 카르보네이트, 특히 라디칼이 1 내지 5 개의 탄소 원자를 포함하는 것, 예컨대 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 디프로필 카르보네이트, 디부틸 카르보네이트 또는 디이소부틸 카르보네이트 또는 디페닐 카르보네이트, 또는 방향족 카르보네이트로서 디페닐 카르보네이트를 사용하는 것이 바람직하다.

[0041] 유기 카르보네이트는 하나 이상의 3가 이상의 지방족 또는 방향족 알콜 (B) 또는 두 개 이상의 상이한 알콜의 혼합물과 반응한다.

[0042] 3개 이상의 OH 기를 포함하는 화합물은, 글리세롤, 트리메틸올메탄, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 1,2,4-부탄트리올, 트리스(히드록시메틸)아민, 트리스(히드록시에틸)아민, 트리스(히드록시프로필)아민, 펜타에리트리톨, 디글리세롤, 트리글리세롤, 폴리글리세롤, 비스(트리메틸올프로판), 트리스(히드록시메틸) 이소시아누레이드, 트리스(히드록시에틸) 이소시아누레이드, 플로로글루시놀, 트리히드록시톨루엔, 트리히드록시디메틸벤젠, 플로로글루시드, 헥사히드록시벤젠, 1,3,5-벤젠트리메탄올, 1,1,1-트리스(4'-히드록시페닐)메탄, 1,1,1-트리스(4'-히드록시페닐)에탄, 및 글루코스와 같은 당, 당 유도체, 3가 또는 그 이상의 다가 알콜 및 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 부틸렌 옥사이드 또는 이의 혼합물을 기초로 하는 삼작용성 또는 그 이상의 다작용성 폴리 에테롤, 또는 폴리에스테롤을 포함한다. 이들 중에서, 글리세롤, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 1,2,4-부탄트리올, 및 펜타에리트리톨, 및 또한 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드를 기초로 하는 이들의 폴리에테롤이 특히 바람직하다.

[0043] 다작용성 알콜은 또한 이작용성 알콜 (B')과의 혼합물로 사용될 수 있는데, 단, 사용된 모든 알콜의 평균 OH 작용성이 2 초과이다. 적절한 2가 화합물의 예로서는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로판디올, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 1,2-, 1,3-, 및 1,4-부탄디올, 1,2-, 1,3-, 및 1,5-펜탄디올, 헥산디올, 시클로헥탄디올, 시클로헥산디올, 시클로헥산디메탄올, 비스(4-히드록시시클로헥실)메탄, 비스(4-히드록시시클로헥실)에탄, 2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)프로판, 1,1'-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 레소르시놀, 히드로퀴논, 4,4'-디히드록시비페닐, 비스(4-히드록시페닐)설파이드, 비스(4-히드록시페닐)설폰, 비스(히드록시메틸)벤젠, 비스(히드록시메틸)톨루엔, 비스(p-히드록시페닐)메탄, 비스(p-히드록시페닐)에탄, 2,2-비스(p-히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(p-히드록시페닐)시클로헥산, 디히드록시벤조페논, 또는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드 또는 이의 혼합물을 기초로 한 이작용성 폴리에테르 폴리올, 폴리테트라히드로푸란, 폴리카프로락톤, 또는 디올과 디카르복실산을 기초로 한 폴리에스테롤을 포함한다.

[0044] 디올은 폴리카르보네이트의 특성을 미세하게 조절하는 역할을 한다. 이작용성 알콜이 사용되는 경우, 3가 이상의 알콜 (B)에 대한 이작용성 알콜 (B')의 비율은 폴리카르보네이트의 목적하는 특성에 따라 숙련된 작업자에 의해 설정된다. 대체로, 알콜 (B')의 양은 알콜 (B) 및 (B')의 총량에 대해 0 내지 39.9 몰%이다. 바람직하게는

0 내지 35 몰%, 보다 바람직하게는 0 내지 25 몰%, 및 아주 바람직하게는 0 내지 10 몰%이다.

[0045] 포스겐, 디포스겐 또는 트리포스겐의 알콜 또는 알콜 혼합물과의 반응은 대체로 염화수소를 제거하여 수행되며; 본 발명의 고작용성 고분지형 폴리카르보네이트를 형성하기 위한 카르보네이트와 알콜 또는 알콜의 혼합물과의 반응은 일반적으로 카르보네이트 분자로부터 일작용성 알콜 또는 페놀을 제거하여 수행된다.

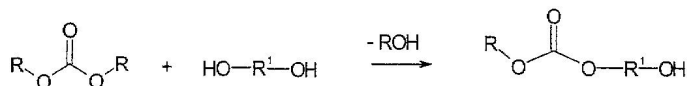
[0046] 반응 후, 즉, 추가의 변형 없이, 본 발명의 방법에 의해 형성된 고작용성 고분지형 폴리카르보네이트는 히드록실 및/또는 카르보네이트 또는 카르바모일 클로라이드 기로 말단화된다. 이들은 다양한 용매: 예를 들어, 물, 알콜, 예컨대 메탄올, 에탄올, 및 부탄올 내에서, 알콜/물 혼합물 내에서, 아세톤, 2-부타논, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 메톡시프로필 아세테이트, 메톡시에틸 아세테이트, 테트라히드로푸란, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 내에서, 및 에틸렌 카르보네이트 또는 프로필렌 카르보네이트 내에서 쉽게 가용성이다.

[0047] 본 발명의 목적을 위한 고작용성 폴리카르보네이트는 폴리머 골격을 형성하는 카르보네이트기 이외에 말단 또는 측면으로, 3 개 이상, 바람직하게는 6 개 이상, 보다 바람직하게는 10 개의 추가의 작용기를 보유하는 생성물이다. 작용기는 카르보네이트기 또는 카르바모일 클로라이드기 및/또는 OH 기이다. 실제로 아주 높은 수의 작용기를 가지는 생성물은 원치 않는 특성, 예컨대 높은 점도 또는 불량한 가용성을 가질 수 있지만, 말단 또는 측면 작용기의 수에 상한은 없다. 본 발명의 고작용성 폴리카르보네이트 내에 말단 또는 측면 작용기의 수는 일반적으로 500 이하, 바람직하게는 100 이하이다.

[0048] 고작용성 폴리카르보네이트를 제조할 때 포스겐 또는 카르보네이트에 대한 OH-함유 화합물의 비율은 결과적으로 생성된 가장 간단한 축합 생성물 (하기 축합 생성물 (K))이 평균적으로 하나의 카르보네이트기 또는 카르바모일 클로라이드기 및 하나 이상의 OH 기를 포함하거나 아니면 하나의 OH 기 및 하나 이상의 카르보네이트기 또는 카르바모일 클로라이드기를 포함하게끔 설정되어야 한다.

[0049] 카르보네이트 (A)와 디올 또는 폴리올 (B)의 반응 예에서 예시된 축합 생성물 (K)의 가장 간단한 구조는 배열 XY_m 또는 Y_mX (식 중, X 는 카르보네이트기, Y 는 히드록실기이고, m 은 일반적으로 1 내지 6의 정수, 바람직하게는 1 내지 4, 아주 바람직하게는 1 내지 3 의 수이다)를 나타낸다. 이러한 경우에 있어서 단독의 생성된 기인 반응성 기는 일반적으로 하기에서 "포컬기(focal group)" 로서 지칭된다.

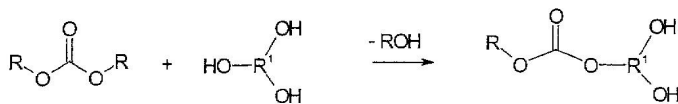
[0050] 예를 들어, 반응 비율이 1:1 인 카르보네이트 및 2가 알콜로부터 가장 간단한 축합 생성물 (K)을 제조하는 경우, 평균적인 결과는 하기 화학식 1 로 예시된 XY 유형의 분자이다.



[0051]

[0052] 화학식 1

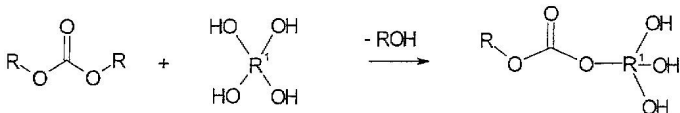
[0053] *반응 비율이 1:1 인 카르보네이트 및 3가 알콜로부터 가장 간단한 축합 생성물 (K)을 제조하는 경우, 평균적인 결과는 하기 화학식 2 로 예시된 XY_2 유형의 분자이다. 이 경우에 포컬기는 카르보네이트기이다.



[0054]

[0055] 화학식 2

[0056] 반응 비율이 1:1 인 카르보네이트 및 4가 알콜로부터 가장 간단한 축합 생성물 (K)을 제조하는 경우, 평균적인 결과는 하기 화학식 3 로 예시된 XY_3 유형의 분자이다. 이 경우에 포컬기는 카르보네이트기이다.

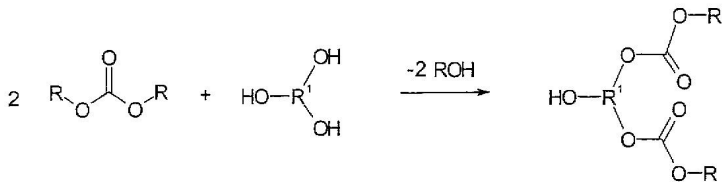


[0057]

[0058] 화학식 3

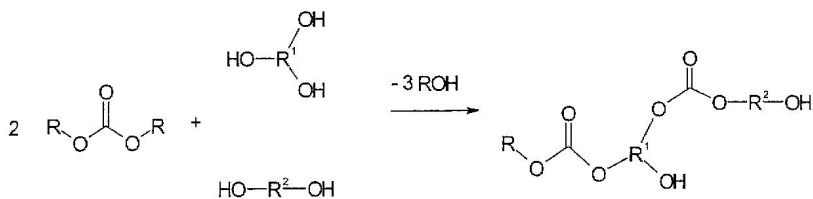
[0059] 화학식 1 내지 3 에서 R 은 처음 정의된 바와 같고 R¹ 은 지방족 또는 방향족 라디칼이다.

[0060] 추가로, 축합 생성물 (K) 는 예를 들어, 화학식 4 에 도시된 바와 같이 반응 몰비가 2:1 인 카르보네이트 및 3 가 알콜로부터 제조될 수 있다. 이 경우에 평균적인 결과는 X₂Y 유형의 분자이고 포결기는 OH 기이다. 화학식 4 에서, R 및 R¹ 은 화학식 1 내지 3 에 대해 정의된 바와 같다.



[0061]
[0062] 화학식 4

[0063] 이작용성 화합물, 예를 들어 디카르보네이트 또는 디올이 성분들에 추가로 첨가되는 경우, 예를 들어 화학식 5 에 도시되는 바와 같이 사슬이 신장되는 결과를 가져온다. 즉 평균적인 결과는 XY₂ 유형의 분자이고, 포결기는 카르보네이트기이다.



[0064]
[0065] 화학식 5

[0066] 화학식 5 에서 R² 는 지방족 또는 방향족 라디칼, 바람직하게는 지방족이고, R 및 R¹ 은 상기 정의된 바와 같다.

[0067] 합성을 위해 2종 이상의 축합 생성물 (K) 을 사용하는 것도 가능하다. 이 경우, 한편으로는 2종 이상의 알콜 및/또는 2종 이상의 카르보네이트를 사용하는 것이 가능하다. 또한, 사용된 알콜과 카르보네이트, 및/또는 포스겐의 비율 선택을 통해서, 다른 구조를 갖는 서로 다른 축합 생성물의 혼합물을 수득하는 것도 가능하다. 이는 예로서 카르보네이트와 3가 알콜과의 반응을 사용하여 예시적으로 설명될 수 있다. 출발 물질이 화학식 2에 도시된 것처럼 1:1 비율로 사용되는 경우, 생성물은 XY₂ 분자이다. 출발 물질이 화학식 4에 도시된 것처럼 2:1 비율로 사용되는 경우, 생성물은 X₂Y 분자이다. 1:1 내지 2:1의 비율로, XY₂ 와 X₂Y 분자의 혼합물이 수득된다.

[0068] 화학식 1 내지 5 에서 예로서 기술된 간단한 축합 생성물 (K)은 바람직하게는 하기에서 중축합 생성물 (P)로 지칭되는 고작용성 중축합 생성물을 형성하기 위해, 본 발명에 따른 분자간 반응을 거친다. 축합 생성물 (K) 및 중축합 생성물 (P)을 제공하는 반응은 통상적으로 용매의 부재하 또는 용액 중에서 0 내지 250℃, 특히 바람직하게는 60 내지 200℃, 매우 바람직하게는 60 내지 160℃ 의 온도에서 수행된다. 이러한 경우, 특정 반응물에 대해 불활성인 임의의 용매를 사용하는 것이 일반적으로 가능하다. 유기 용매, 예컨대 데칸, 도데칸, 벤젠, 톨루엔, 클로로벤젠, 크실렌, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 또는 용매 나프탈을 사용하는 것이 바람직하다.

[0069] 한 바람직한 구체예에서, 축합 반응은 용매의 부재하에 수행된다. 반응 동안 유리된 일작용성 알콜 ROH 또는 페놀은, 반응을 촉진시키기 위해, 적절한 감압 하에 증류에 의해 반응 평형으로부터 제거될 수 있다.

[0070] 증류적 제거가 이용되는 경우, 일반적으로 가장 좋은 조건의 압력의 반응에서 140℃ 미만의 비등점을 가지는 알콜 ROH 을 유리시키는 카르보네이트를 사용하는 것이 좋다.

[0071] 반응을 촉진시키기 위해, 촉매 또는 촉매의 혼합물을 첨가하는 것도 가능하다. 적절한 촉매로서는 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응 반응을 촉매하는 화합물, 예로서 알칼리 금속 히드록시드, 알칼리 금속 카르보네이트, 알칼리 금속 탄산수소염, 바람직하게는 나트륨, 칼륨 또는 세슘의 것들, 3차 아민, 구아니딘, 암모늄 화

합물, 포스포늄 화합물, 유기알루미늄, 유기주석, 유기아연, 유기티타늄, 유기지르코늄, 또는 유기비스무스 화합물, 및 또한 예를 들어 DE 10138216 또는 DE 10147712 에 기술된 바와 같은, 소위 이중 금속 시아나이드 (double metal cyanide, DMC) 촉매를 들 수 있다.

[0072] 수산화칼륨, 탄산칼륨, 탄산수소칼륨, 디아자비스클로옥탄 (DABCO), 디아자비스클로노넨 (DBN), 디아자비스클로운데칸 (DBU), 이미다졸, 예컨대 이미다졸, 1-메틸이미다졸 또는 1,2-디메틸이미다졸, 티타늄 테트라부톡사이드, 티타늄 테트라이소프로폭사이드, 디부틸주석 옥사이드, 디부틸주석 디라우레이트, 주석 디옥토에이트, 지르코늄 아세틸아세토네이트 또는 이의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

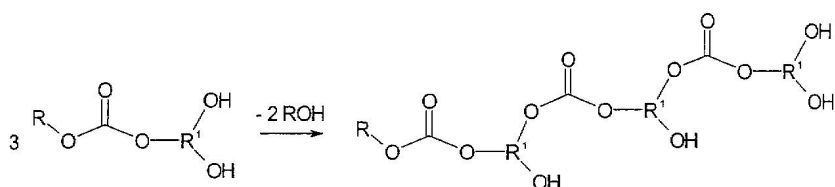
[0073] 촉매는 일반적으로 사용된 알콜 또는 알콜 혼합물의 양에 대하여, 50 내지 10000 중량 ppm, 바람직하게는 100 내지 5000 중량 ppm의 양으로 첨가된다.

[0074] 분자간 중축합 반응의 조절은 적절한 촉매를 첨가하는 것 뿐만 아니라 적절한 온도를 선택함으로써 추가로 가능하다. 출발 성분의 조성 및 체류 시간은 폴리머 (P)의 평균 분자량을 설정하는 추가의 방법을 제공한다.

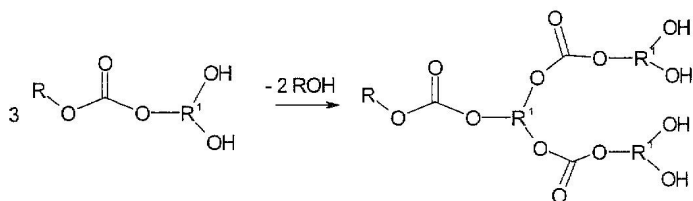
[0075] 상승된 온도에서 제조된 축합 생성물 (K) 및 중축합 생성물 (P)은, 보통 실온에서 상대적으로 긴 시간동안 안정하다.

[0076] 축합 생성물 (K)의 특성 관점에서, 축합 반응이 분지되거나 가교되지는 않는 상이한 구조들을 가지는 중축합 생성물 (P)들을 초래하는 것이 가능하다. 또한, 이상적으로는 중축합 생성물 (P)이 하나의 카르보네이트 또는 카르바모일 클로라이드 포컬기 및 두 개 이상의 OH 기를 포함하거나 아니면 하나의 OH 포컬기 및 두 개 이상의 카르보네이트 또는 카르바모일 클로라이드 기를 포함한다. 반응성 기의 수는 사용된 축합 생성물 (K)의 특성 및 중축합의 정도의 함수이다.

[0077] 예로서, 화학식 2의 축합 생성물 (K)는 3배의 분자간 축합으로 반응하여, 화학식 6 및 7 로 나타내는 두 개의 다른 중축합 생성물 (P)을 형성할 수 있다.



[0078]
[0079] 화학식 6



[0080]
[0081] 화학식 7

[0082] 화학식 6 및 7 에서, R 및 R¹ 은 상기 정의된 바와 같다.

[0083] *분자간 중축합 반응을 종결시키기 위해, 다양한 선택이 존재한다. 예를 들어, 온도를 반응이 정지되거나 생성물 (K) 또는 중축합 생성물 (P)이 저장시 안정한 범위로 낮출 수 있다.

[0084] 또한, 촉매는 불활성화될 수 있다; 염기성 촉매의 경우, 예를 들어 루이스 산 또는 유기 또는 무기 양성자 산과 같은 산성 성분을 추가하여 불활성화될 수 있다.

[0085] 추가의 구체예에서, 축합 생성물 (K)의 분자간 반응이 목적하는 정도의 중축합을 가지는 중축합 생성물 (P)을 발생시키자마자, 반응은 생성물 (P)에 (P)의 포컬기와 반응성인 기를 포함하는 생성물을 첨가함으로써 종결될 수 있다. 예를 들어, 카르보네이트 포컬기에 있어서는, 모노아민, 디아민 또는 폴리아민이 첨가될 수 있다. 히드록실 포컬기의 경우에 있어서는, 예를 들어 모노-, 디- 또는 폴리아소시아네이트, 에폭시-작용성 화합물, 또는 OH 기와 반응성인 산 유도체가 생성물 (P)에 첨가될 수 있다.

- [0086] 본 발명의 고작용성 폴리카르보네이트는 일반적으로 반응기 또는 회분식, 반회분식 또는 연속식으로 작동되는 다단계 반응기 내에서, 0.1 mbar 내지 20 bar, 바람직하게는 1 mbar 내지 5 bar의 범위의 압력 내에서 수행된다.
- [0087] 상기 설정된 반응 조건의 결과로서, 적절하게는 적절한 용매의 선택을 통해, 본 발명의 생성물을 이의 제조 이후에, 추가적 정제 없이 추가적 처리를 위해 제공할 수 있다.
- [0088] 추가의 바람직한 구체예에서, 생성물은 저분자 질량의 휘발성 화합물로부터 스트리핑, 즉 유리된다. 이는 소정의 전환율이 달성된 경우 임의로 촉매를 불활성시키는 단계, 및 저분자 질량의 휘발성 물질, 예컨대 모노알콜, 페놀, 카르보네이트, 염화수소 또는 고휘발성 올리고머 또는 환형 화합물을 제거하는 단계, 적절하게는 기체, 바람직하게는 질소, 이산화탄소 또는 공기의 도입에 의한 증류에 의해 적절하게는 감압 하에서 수행된다.
- [0089] 다른 바람직한 구체예에서, 본 발명의 폴리카르보네이트는 반응을 통해 이미 수득된 것들 이외에 작용기들을 획득할 수 있다. 이러한 작용화는 분자량 증량 도중 아니면 후속적으로, 즉 실제 중축합의 종료 후에 수행될 수 있다.
- [0090] 분자량 증량 이전 또는 도중에, 히드록실 또는 카르보네이트기 이외의 작용성 성분 또는 작용기들을 보유하는 성분들이 첨가되는 경우, 결과적으로 카르보네이트 또는 히드록실기 이외에 무작위적으로 분포된 작용성기를 포함하는 폴리카르보네이트 폴리머가 수득된다.
- [0091] 이러한 종류의 효과는 예를 들어, 중축합 동안, 히드록실, 카르보네이트 또는 카르보모일 클로라이드 기 이외에 추가의 작용성기 또는 작용성 성분, 예컨대 머캡토기, 1차, 2차 또는 3차 아미노기, 에테르기, 카르복실산기 또는 이의 유도체, 설폰산기 또는 이의 유도체, 포스폰산기 또는 이의 유도체, 실란기, 실록산기, 아릴 라디칼 또는 장쇄 알킬 라디칼을 포함하는 화합물을 첨가함으로써 수득될 수 있다. 카르바메이트기를 이용한 개질은, 예를 들어, 에탄올아민, 프로판올아민, 이소프로판올아민, 2-(부틸아미노)에탄올, 2-(시클로헥실아미노)에탄올, 2-아미노-1-부탄올, 2-(2'-아미노에톡시)에탄올 또는 암모니아의 고급 알킬화 생성물, 4-히드록시피페리딘, 1-히드록시에틸피페라진, 디에탄올아민, 디프로판올아민, 디이소프로판올아민, 트리스(히드록시메틸)아미노-메탄, 트리스(히드록시에틸)아미노메탄, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 헥사메틸렌디아민 또는 이소포론디아민을 이용하여 수행될 수 있다.
- [0092] 머캡토기를 이용한 개질에 있어서는, 예를 들어 머캡토에탄올을 사용하는 것이 가능하다. 3차 아미노기는, 예를 들어, N-메틸디에탄올아민, N-메틸디프로판올아민 또는 N,N-디메틸에탄올아민을 혼입시켜 제조될 수 있다. 에테르기는 예를 들어, 축합에 의한 이작용성 또는 그 이상의 다작용성 폴리에테롤을 혼입시켜 제조될 수 있다. 디카르복실산, 트리카르복실산, 디카르복실산 에스테르, 예컨대 디메틸 테레프탈레이트, 또는 트리카르복실산 에스테르를 첨가함으로써, 에스테르기를 생성할 수 있다. 장쇄 알칸올 또는 알칸디올과의 반응으로 장쇄 알킬 라디칼을 도입할 수 있다. 알킬 또는 아릴 디이소시아네이트와의 반응은 알킬, 아릴, 및 우레탄기를 함유하는 폴리카르보네이트를 생성하며; 1차 또는 2차 아민의 첨가는 우레탄기 또는 우레아기의 도입을 초래한다.
- [0093] 후속적인 작용화는, 결과적으로 생성된 고작용성의 고분지형 또는 과분지형 폴리카르보네이트를 공정의 추가 단계(단계 c))에서 폴리카르보네이트의 OH 및/또는 카르보네이트기와 반응할 수 있는 적절한 작용성 시약과 반응시켜 수득될 수 있다.
- [0094] 히드록실-함유의, 고작용성의 고분지형 또는 과분지형 폴리카르보네이트는 예를 들어, 산기 또는 이소시아네이트기를 함유하는 분자를 첨가하여 개질될 수 있다. 산기를 함유하는 폴리카르보네이트는 예를 들어, 무수기를 함유하는 화합물과 반응하여 수득가능하다. 또한, 히드록실-함유의, 고작용성 폴리카르보네이트는 또한 알킬렌 옥사이드, 예컨대 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 부틸렌 옥사이드와의 반응에 의해 고작용성 폴리카르보네이트-폴리에테르 폴리올로 전환될 수 있다.
- [0095] 본 발명의 방법에서의 가장 큰 장점은 이의 경제성이다. 축합 생성물 (K) 또는 중축합 생성물 (P)을 형성하는 반응 뿐만 아니라 기타 작용기 또는 성분을 가지는 폴리카르보네이트를 형성하기 위한 (K) 또는 (P)의 반응은 하나의 반응 장치에서 수행될 수 있어, 기술적이고 경제적인 이점을 가진다.
- [0096] 본 발명의 방법에 따라 수득된 고작용성의 고분지형 또는 과분지형 폴리카르보네이트는 예를 들어, 접착 촉진제 또는 요변성제로서 또는, 중부가 또는 중축합 폴리머 제조용 빌딩 블럭(building block)으로서, 예를 들어, 도료, 코팅제, 접착제, 봉인제, 캐스팅 엘라스토머 또는 발포제 제조용 성분으로서 사용될 수 있다.
- [0097] 이들은 인쇄용 잉크, 예컨대 플렉소그래픽(flexographic), 그라비어(gravure), 오프셋 또는 스크린 인쇄용 잉크

제조용, 및 인쇄용 바니시 제조용으로 특히 적합하다. 본 발명의 폴리카르보네이트는 저점도 인쇄용 잉크, 예컨대 인쇄용 패키징을 위한 플렉소그래픽 또는 그라비아 잉크 제조용으로 특히 적합하다. 이들은 인쇄용 잉크에서 상이한 목적을 위해 사용될 수 있지만, 특히 결합제 단독으로, 다른 결합제와의 혼합물로서 사용될 수 있다.

[0098] 상기 목적을 위해 발명의 폴리카르보네이트는 적절한 용매, 착색제, 임의로는 추가의 결합제, 및 전형적인 인쇄용 잉크 첨가제로 제제화될 수 있다. 과분지형 폴리머로 인쇄용 잉크를 제제화하고 제조하는 추가의 상세한 사항에 대해서는, WO 02/36695 및 WO 02/36697, 특히 내지 WO 02/36695 의 10면 19행 내지 15면 14행, 및 WO 02/36697 의 7면 14행 내지 10면 18행, 및 상기 문헌의 실시예에 기재된 바를 참고할 수 있다.

발명의 효과

[0099] 본 발명의 폴리카르보네이트를 포함하는 인쇄용 잉크는 기질, 특히 금속 호일 및/또는 폴리머 필름에의 효과적이고 이제까지 알려지지 않은 접착성을 특징으로 한다.

[0100] 결과적으로 상기 인쇄용 잉크는 제1 호일 또는 필름이 인쇄용 잉크의 하나 이상의 층으로 인쇄되고, 제2 호일 또는 필름이 상기 인쇄된 층에 적층되는, 두 개 이상의 폴리머 필름 및/또는 금속 호일의 적층물을 제조하는 데에도 특히 적합하다. 이러한 종류의 복합물은 예를 들어 패키징을 제조하는 데 사용된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0101] 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이다.

[0102] 일반적 절차:

[0103] 다작용성 알콜 또는 알콜 혼합물, 카르보네이트, 및 적절하게는 기타 단량체, 및 촉매 (알콜에 대해 250 ppm)를 교반기, 환류 콘덴서 및 내부 온도계를 구비한 3목 플라스크에 표 1 에 기재된 양으로 충전시키고, 상기 혼합물을 120℃까지 가열하거나, * 표지된 실험의 경우에는 140℃까지 가열하고, 상기 온도에서 2시간 동안 교반하였다. 반응이 진행됨에 따라, 유리된 모노알콜에 의한 증발성 냉각의 개시의 결과로서 반응 혼합물의 온도는 하강한다. 환류 콘덴서를 하강 콘덴서(descending condenser)로 대체한 후, 임의로는(**로 표지된 경우) 동등량의 촉매에 대해 1 당량의 인산을 추가하고, 모노알콜을 증류 제거하고, 반응 혼합물의 온도를 160℃로 천천히 상승시켰다.

[0104] ** 표지된 실험의 경우, 압력을 추가로 8 mbar 까지 낮추었다.

[0105] 증류에 의해 제거된 알콜을 냉각된 둥근 바닥 플라스크에 수집하고 칭량하여, 측정될 전환율을 이론적으로 가능한 완전한 전환의 퍼센트로서 나타내었다(표 1 참조).

[0106] 상기 반응 생성물을 이어서 노블(noble) 상으로서 디메틸아세트아미드 및 표준으로서 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA)를 이용한 겔 투과 크로마토그래피에 의해 분석하였다.

표 1

표 1: 반응물과 최종 생성물

실시예 번호	입코율	카르보네이트 또는 카르보네이트 + 기타 단량체	입코율 : 카르보네이트의 몰비	속매	중합물 완전한 전환 률%에 기초한 입코율의 양	생성물의 분자량 (g/mol) Mw Mn	23℃에서 생성물의 점도 (mPas)	DIN 53240 2부에 대한 생성물의 OH 수 (mg KOH/g)
1	TMP	DMC	1:1	K ₂ CO ₃	90	2150 1300	9960 ^a	583
2	TMP	DMC	1:2	K ₂ CO ₃	90	10500 3800	159000 ^a	-
3	TMP x 1.2 EO	DMC	1:2	K ₂ CO ₃	90	12500 3500	22100 ^a	-
4**	TMP x 3 EO	DECREASE	1:1	K ₂ CO ₃	90	4100 2500	4020	310
5	TMP x 3 EO	DEC	1:1	K ₂ CO ₃	70	2900 1850	780	349
6	TMP x 12 EO	DEC	1:1	K ₂ CO ₃	70	4400 2500	550	180
7	TMP x 12 EO	DEC	1:1	K ₂ CO ₃	90	5500 2700	990	164

실시에 번호	알코올	카르보네이트 또는 카르보네이트 + 기타 단량체	알코올 : 카르보네이트의 몰비	촉매	중류물, 화진량 전함 물%에 기초한 알코올의 양	생성물의 분자량(g/mol) Mw Mn	23℃에서 생성물의 점도 (mPas)	DIN 53240 2부에 대한 생성물의 OH 수 (mg KOH/g)
8***	TMP x 12 EO	DEC	1:1	K ₂ CO ₃	98	14700 5700	3500	145
9	TMP x 1.2 PO	DEC	1:1	K ₂ CO ₃	90	2800 1800	37000	436
10	TMP x 1.2 PO	DEC	1:1	K ₂ CO ₃	70	2100 1450	7220	461
11*	TMP x 5.4 PO	DEC	1:1	KOH	70	7800 2500	1260	227
12**	Glyc x 5 EO	DEC	1:1	K ₂ CO ₃	90	3900 2700	1160	295
13	Glyc x 5 EO	DEC	1:1	K ₂ CO ₃	70	3200 2200	470	307
14*	Glyc x 7.5 PO	DEC	1:1	KOH	85	4200 2600	1340	225

[0108]

실시예 번호	알코올	카르보네이트 또는 카르보네이트 + 기타 단량체	알코올 : 카르보네이트의 몰비	촉매	중합물, 완전한, 잔한 몰%에 기초한 알코올의 양	생성물의 분자량(g/mol) Mw Mn	23℃에서 생성물의 점도 (mPas)	DIN 53240 2부에 대한 생성물의 OH 수 (mg KOH/g)
15	TMP x 1.2 EO + CHD 3:1 몰비	DEC	0.75:0.25:1	K ₂ CO ₃	90	3500 2100	64400	384
16	TMP x 1.2 EO + CHDM 3:1 몰비	DEC	0.75:0.25:1	K ₂ CO ₃	90	3800 2200	76800	369
17	THEA	DEC	1:1	K ₂ CO ₃	90	1600 1100	13800	687
18	TMP x 1.2 EO	DEC	1:1	K ₂ CO ₃	70	2200 1500	3820	498
19	TMP x 1.2 EO	DEC	1:1	K ₂ CO ₃	90	4000 2200	73000	436
20	TMP x 5.4 PO	DEC	1:1.5	KOH	n.d.	130 000 5700	5220 ^b	116

[0109]

실시예 번호	알코올	카르보네이트 또는 카르보네이트 + 기타 단량체	알코올 : 카르보네이트의 몰비	촉매	중류물, 완전한 전한 물%에 기초한 알코올의 양	생성물의 분자량(g/mol) Mw Mn	23℃에서 생성물의 점도 (mPas)	DIN 53240 2부에 대한 생성물의 OH 수 (mg KOH/g)
21	TMP x 3 EO	DEC	1:1.1	K ₂ CO ₃	n.d.	79000 5000	11200 ^b	219
22*	THEIC	DEC	1:1	KOH	85	3800 900	n.d.	93
23*	TMP x 3 EO + 옥타데칸올 4:1 몰비	DEC	0.8:0.2:1	K ₂ CO ₃	85	12400 3000	n.d.	169
24	TMP x 1.2 PO	DEC + TDME	1:0.8 DEC: 0.2 TDME	K ₂ CO ₃	80	5100 2200	11500 ^b	329
25	TMP x 1.2 PO	DEC + TDME	1:0.6 DEC: 0.4 TDME	K ₂ CO ₃	80	8600 3200	33100 ^b	281
26*	TMP x 1.2 PO + 히드로퀴논 4:1 molar	DEC	0.8:0.2:1	K ₂ CO ₃	80	3300 1400	26800 ^b	380

[0110]

시험에 사용	합조물	카르보네이트 또는 카르보네이트 + 기타 단량체	염료용 : 카르보네이트의 몰비	속매	생성물, 전함 합조물, 전함 합조물에 기초한 합조물의 양	생성물의 분자량(g/mol) Mw Mn	23℃에서 생성물의 점도 (mPas)	DIN 53240 2부에 대한 생성물의 OH 수 (mg KOH/g)
27*	TMP x 3 EO + Bisphenol A 4:1 몰비	DEC	0.8:0.2:1	K ₂ CO ₃	97	1700 1050	4200 ^b	390

- [0111]
- [0112] Glyc = 글리세롤
- [0113] TMP = 트리메틸올프로판
- [0114] *CHD = 1,4-시클로헥산디올
- [0115] CHDM = 1,4-시클로헥산디메탄올
- [0116] THEIC = 트리스(N-2-히드록시에틸) 이소시아네이트
- [0117] DMC = 디메틸 카르보네이트
- [0118] DEC = 디에틸 카르보네이트
- [0119] ^a = 부틸 아세테이트 중 90% 형태의 생성물 상에서 측정된 점도
- [0120] ^b = 에틸 아세테이트 중 90% 형태의 생성물 상에서 측정된 점도
- [0121] n.d = 측정 안됨

- [0122] EO = 에틸렌 옥시드
- [0123] PO = 프로필렌 옥시드
- [0124] THEA = 트리스(히드록시에틸)아민
- [0125] TDME = 디메틸 테레프탈레이트
- [0126] Bisphenol A = 2,2-비스(p-히드록시페닐)프로판
- [0127] DPC = 디페닐 카르보네이트
- [0128] 본 발명의 고분지형 또는 과분지형 폴리카르보네이트를 갖는 인쇄용 잉크
- [0129] 본 발명의 인쇄용 잉크 질은 다양한 인쇄용 매질에 대한 이의 접착 강도를 기초로 평가된다.
- [0130] 테사 강도(Tesa-strength) 측정법
- [0131] "테사 강도" 측정법은 인쇄용 매질에 대한 인쇄용 잉크 필름의 접착력을 측정하는 데 사용된다.
- [0132] 샘플 제조
- [0133] 인쇄용 점도로 희석된 잉크를, 준비된 인쇄용 매질 상에 가압시키거나 6 μm 의 닥터 블레이드를 이용하여 뽑아 내었다.
- [0134] 시험 절차
- [0135] 테사 테이프의 스트립 (19 mm 폭의 접착 테이프(제품 코드 BDF 4104, Beiersdorf AG 사 제조))을 인쇄용 잉크 필름 상에 고착시키고, 고르게 압박한 후, 10초 후에 다시 떼어내었다. 이 작업을 시험 표본 상에 동일한 면에서 4회 반복하고, 각 경우에 새 테이프 시험편을 사용하였다. 각 테이프 스트립은 연속하여 백색 종이 조각 상에 붙이고, 백색 잉크의 경우에는 흑색 종이를 이용하였다. 시험은 잉크의 적용 바로 직후에 수행하였다.
- [0136] 평가
- [0137] 시험편 표면 손상에 대한 시각 조사를 수행하였다. 점수는 1 (아주 불량) 내지 5 (아주 양호)이다.
- [0138] 실시예에 대해서, 하기 제제(중량부)를 선택하였다:
- [0139] 표준 제제 A (비교예)
- [0140] 70.0 안료 제제 (BASF Drucksysteme)
- [0141] 8.0 니트로셀룰로스 (Wolf)
- [0142] 1.0 올레아미드 (Croda)
- [0143] 0.5 PE 왁스 (BASF AG)
- [0144] 2.0 디부틸 프탈레이트 (Brenntag)
- [0145] 12.5 에탄올
- [0146] 6.0 통상적인 폴리우레탄 PUR 7317 (BASF)
- [0147] 제제 1 (본원 발명)
- [0148] 70.0 안료 제제 (BASF Drucksysteme)
- [0149] 8.0 니트로셀룰로스 (Wolf)
- [0150] 1.0 올레아미드 (Croda)
- [0151] 0.5 PE 왁스 (BASF AG)
- [0152] 2.0 디부틸 프탈레이트 (Brenntag)
- [0153] 12.5 에탄올

[0154] 6.0 실시예 6 의 폴리머(표 1), 에탄올 중 75% 농도 용액

표 2

실시예 5(표 1)의 폴리머와 표준 결합제와의 비교			
실시예	시스템	인쇄 매체(필름)	
		폴리프로필렌	폴리아미드 엠블렘 1500
28(비교예)	표준제제 A	1	1
29(본발명)	제제 1	4	5

[0156] 적층된 패키징을 제조하기 위해, 인쇄된 폴리머 필름, 예를 들어, 폴리아미드, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 필름을 다른 유형의 필름 또는 호일, 예컨대 금속 호일 아니면 예를 들어 폴리머 필름에 적층시켰다. 적층 패키징으로서 사용을 위한 이러한 적층물의 중요한 성능 특성은 통상의 저장 조건 하에서의 복합물의 강도 뿐만 아니라 격심한 조건, 예를 들어 가열 또는 멸균 조건 하에서 이의 강도를 포함한다. 본 발명의 인쇄용 잉크 질은 복합물 강도를 측정하여 평가하였다. 복합물 강도란 적층 또는 압출로 결합된 두 필름 또는 금속 호일 사이에서 측정된 결합 접착력을 의미한다.

[0157] 측정 및 시험 장비:

[0158] 인장 강도 시험기(Zwick 사)

[0159] 펀치(폭: 15 mm)

[0160] 샘플 제조:

[0161] 각 경우에 있어서, 시험 하 물질의 2 개 이상의 스트립 (폭: 15mm)은 필름 웹에 대해 가로 및 세로로 절단해야 하였다. 복합물의 분리를 위해 펀치된 스트립의 말단을 적절한 용매(예를 들어, 2-부탄논)에 물질들이 분리될 때까지 침지시킬 수 있다. 이후 시험편은 다시 주의하여 건조시켜야 한다.

[0162] 시험 절차:

[0163] 시험편들의 탈적층된 말단을 인장 강도 시험기에 클램핑하였다. 신장성이 덜한 필름은 상부 클램프에 놓아야 한다. 기계가 작동하기 시작할때 시험편의 말단을 신장 방향으로의 정확한 각으로 유지시켜, 일정한 신장을 유지하였다. 출발 속도는 100 mm/min 이고 비분리된 복합물에 대한 분리된 필름의 출발 각은 90° 이다.

[0164] 평가:

[0165] 복합물 강도 숫자는 평균으로 읽었으며, N/15 mm 으로 기록하였다.

[0166] 샘플 제조:

[0167] 인쇄용 점도로 희석 후, 잉크를 준비된 인쇄용 매질 - 폴리아미드 (엠블렘 1500) 상에 가압시키거나 6 μm 의 닥터 블레이드를 이용하여 뽑아 내었다. 이와 평행하게 폴리에틸렌 적층 필름을 대략 6 μm (약 2.5 g/m²에 해당)의 필름 두께로, 100:40 중량 혼합비의 Morfree A415 (접착제) 및 C90 (경화제, Rohm & Haas)의 접착제/경화제 혼합물로 코팅하였다. 이어서 상기 두 필름을 함께 압착시켜 인쇄용 잉크와 접착제가 접촉하도록 하였다. 서로 압착된 후 복합물 필름을 60℃에서 5일 동안 저장하였다.

[0168] 하기 제제(중량부)를 실시예로서 선택하였다:

[0169] 표준 제제 B (비교예):

[0170] 13.0 안료 Heliogen Blue D 7080 (BASF AG)

[0171] 15.0 결합제 (폴리비닐 부티랄)

[0172] 3.0 첨가제 (폴리에틸렌이민, BASF AG)

[0173] 69.0 에탄올

[0174] 제제 1 (본원 발명):

[0175]	70.0	안료 제제 (BASF Drucksysteme)
[0176]	8.0	니트로셀룰로스 (Wolf)
[0177]	1.0	올레아미드 (Croda)
[0178]	0.5	PE 왁스 (BASF AG)
[0179]	2.0	디부틸 프탈레이트 (Brenntag)
[0180]	12.5	에탄올
[0181]	6.0	실시예 6 의 폴리머(표 1), 에탄올 중 75% 농도 용액
[0182]	실시예 30 : 폴리아미드/폴리에틸렌 적층물에 대한 복합물 강도:	
[0183]		복합물 강도 (N/15 mm)
[0184]	표준 시스템 B (비교예)	4.19
[0185]	제제 1 (본원 발명)	8.90