



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0031469
(43) 공개일자 2020년03월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 43/295 (2006.01) C08G 64/04 (2006.01)
C08G 64/30 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 43/295 (2013.01)
C08G 64/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0110537
(22) 출원일자 2018년09월14일
심사청구일자 2019년12월11일

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
황영영
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
홍무호
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
이기재
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(74) 대리인
유미특허법인

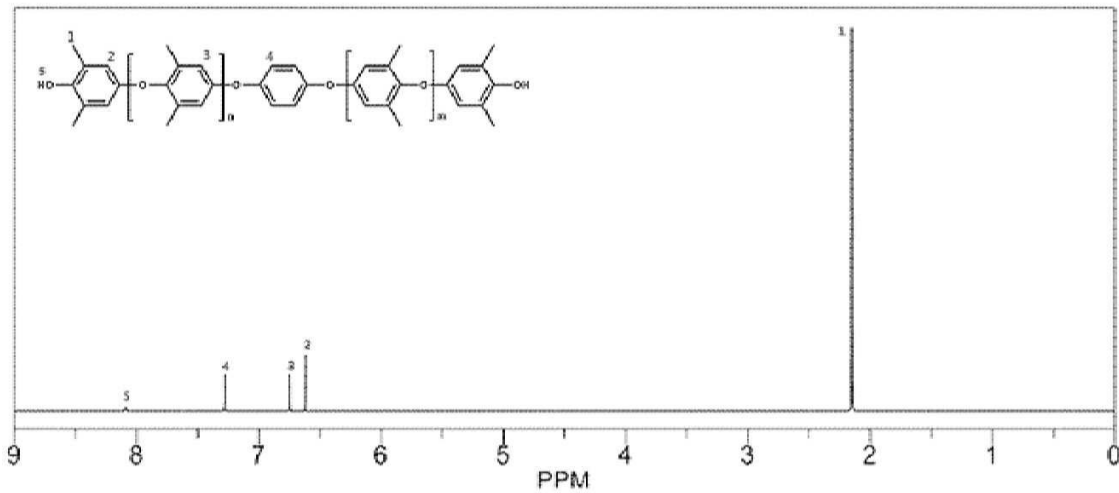
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 디올 화합물, 폴리카보네이트 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 기계적 물성이 우수하면서도, 난연성, 내열성, 투명성, 경도, 및 내충격성이 뛰어난 폴리카보네이트를 제조할 수 있는 디올 화합물, 이를 이용하여 제조되는 폴리카보네이트 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08G 64/307 (2013.01)

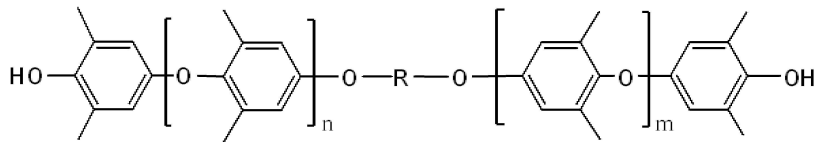
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 디올 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

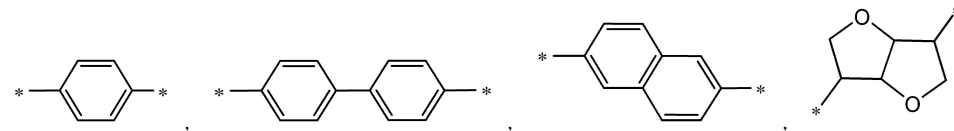
R은 벤젠, 비페닐, 터페닐, 또는 나프탈렌의 2가기이거나, 비치환되거나 또는 C₁₋₁₀알킬로 치환된 C₃₋₂₀ 사이클로알킬렌, 또는 비치환되거나 또는 C₁₋₁₀알킬로 치환된 C₃₋₂₀ 헤테로사이클로알킬렌이고,

n 및 m은 각각 독립적으로, 1 내지 1,000의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

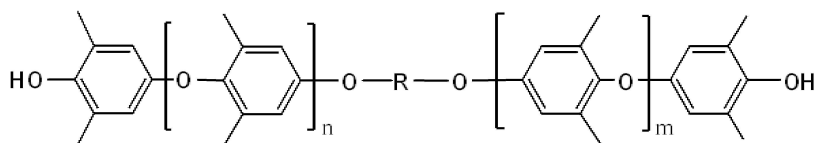
상기 R은 하기 화학식들 중 하나로 표시되는 것인, 디올 화합물:



청구항 3

하기 화학식 1로 표시되는 디올 화합물, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물, 및 카보네이트 전구체 유래 반복단위를 포함하는, 폴리카보네이트:

[화학식 1]

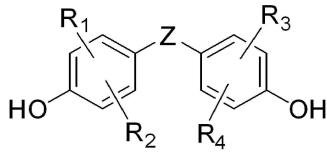


상기 화학식 1에서,

R은 벤젠, 비페닐, 터페닐, 또는 나프탈렌의 2가기이거나, 비치환되거나 또는 C₁₋₁₀알킬로 치환된 C₃₋₂₀ 사이클로알킬렌, 또는 비치환되거나 또는 C₁₋₁₀알킬로 치환된 C₃₋₂₀ 헤테로사이클로알킬렌이고,

n 및 m은 각각 독립적으로, 1 내지 1,000의 정수이고,

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

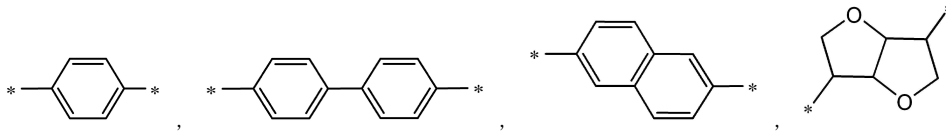
R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소, C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 알콕시, 또는 할로젠이고,

Z는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 C₁₋₁₀ 알킬렌, 비치환되거나 또는 C₁₋₁₀ 알킬로 치환된 C₃₋₁₅ 사이클로알킬렌, O, S, SO, SO₂, 또는 CO이다.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 R은 하기 화학식들 중 하나로 표시되는 것인, 폴리카보네이트:



청구항 5

제3항에 있어서,

R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로, 수소, 또는 C₁₋₄ 알킬인, 폴리카보네이트.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물 유래 반복 단위와, 화학식 2로 표시되는 화합물 유래 반복 단위의 몰 비는 99:1 내지 1:99인, 폴리카보네이트.

청구항 7

제3항에 있어서,

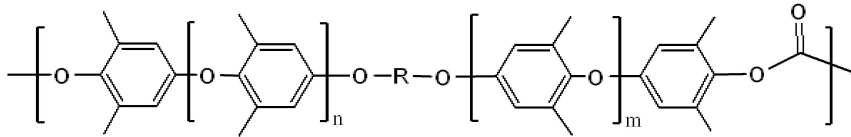
PC 스탠다드(Standard)를 이용하여 GPC로 측정한 상기 폴리카보네이트의 중량평균분자량(Mw)이 15,000 내지 50,000 g/mol 인, 폴리카보네이트.

청구항 8

제3항에 있어서,

하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 포함하는, 폴리카보네이트:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

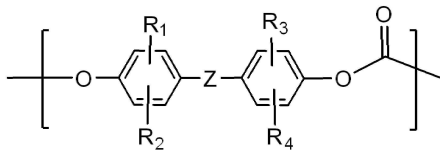
R, n, 및 m은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

청구항 9

제3항에 있어서,

하기 화학식 4로 표시되는 반복단위를 포함하는, 폴리카보네이트:

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

R₁ 내지 R₄, 및 Z는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같다.

청구항 10

제3항에 있어서,

상기 폴리카보네이트의 ASTM D256(1/8 inch, Notched Izod)에 의거하여 23℃에서 측정된 Izod 상온충격강도는 100 내지 1,000 J/m 인, 폴리카보네이트.

청구항 11

제3항에 있어서,

상기 폴리카보네이트의 유리전이온도(Tg)는 153 내지 190 ℃인, 폴리카보네이트.

청구항 12

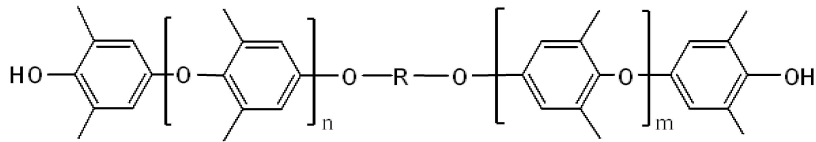
제3항에 있어서,

상기 폴리카보네이트의 연필경도는, ASTM D3363에 의거하여 50g 의 하중으로 45 도 각도에서 측정하였을 때 B, 또는 HB인 폴리카보네이트.

청구항 13

하기 화학식 1로 표시되는 화합물, 하기 화학식 2로 표시되는 방향족 디올 화합물, 및 카보네이트 전구체를 포함하는 조성물을 중합하는 단계를 포함하는, 폴리카보네이트의 제조 방법:

[화학식 1]

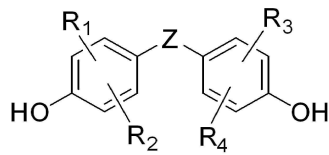


상기 화학식 1에서,

R은 벤젠, 비페닐, 터페닐, 또는 나프탈렌의 2가지이거나, 비치환되거나 또는 C₁₋₁₀알킬로 치환된 C₃₋₂₀ 사이클로알킬렌, 또는 비치환되거나 또는 C₁₋₁₀알킬로 치환된 C₃₋₂₀ 헤테로사이클로알킬렌이고,

n 및 m은 각각 독립적으로, 1 내지 1,000의 정수이고,

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

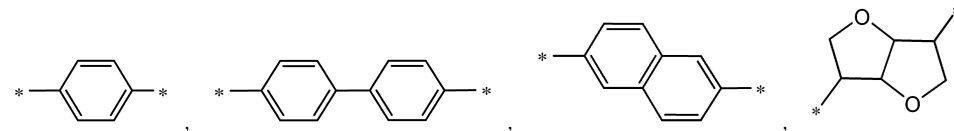
R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소, C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 알콕시, 또는 할로젠이고,

Z는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 C₁₋₁₀ 알킬렌, 비치환되거나 또는 C₁₋₁₀ 알킬로 치환된 C₃₋₁₅ 사이클로알킬렌, O, S, SO, SO₂, 또는 CO이다.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 R은 하기 화학식들 중 하나로 표시되는 것인, 폴리카보네이트의 제조 방법:



청구항 15

제13항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 방향족 디올 화합물은, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 비스(4-히드록시페닐)에테르, 비스(4-히드록시페닐)설펜, 비스(4-히드록시페닐)설펜사이드, 비스(4-히드록시페닐)설펜아이드, 비스(4-히드록시페닐)케톤, 1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 (비스페놀 A), 2,2-비스(4-히드록시페닐)부탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산 (비스페놀 Z), 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디브로모페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-브로모페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디메틸페닐)프로판 및 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물인, 폴리카보네이트의 제조 방법:

청구항 16

제13항에 있어서,

상기 중합은 용융 중합 방법에 의해 수행되는, 폴리카보네이트의 제조 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 용융 중합시 카보네이트 전구체로 탄산 디에스테르 화합물을 사용하는, 폴리카보네이트의 제조 방법.

청구항 18

제3항 내지 제12항 중 어느 한 항의 폴리카보네이트로 제조되는, 성형품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 디올 화합물, 폴리카보네이트 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 기계적 물성이 우수하면서도, 난연성, 내열성, 투명성, 경도 등이 향상된 신규한 구조의 폴리카보네이트를 제조할 수 있는 디올 화합물, 이를 이용하여 제조되는 폴리카보네이트 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리카보네이트 수지는 우수한 충격강도, 수치안정성, 내열성 및 투명성 등의 물성으로 인하여 전기전자 제품의 외장재, 자동차 부품, 건축 소재, 광학 부품 등의 분야에 다양하게 사용되고 있는 고분자 소재이다.

[0003] 이러한 폴리카보네이트 수지는 최근 유리 및 렌즈에 적용하는 등 응용 분야가 확대됨에 따라, 폴리카보네이트 수지 고유의 물성은 유지하면서도 내후성과 굴절률 등이 향상된 신규한 구조의 폴리카보네이트의 개발이 요구되고 있다.

[0004] 이에 따라, 2종 이상의 서로 다른 구조의 방향족 디올을 공중합하여 구조가 다른 단위체를 폴리카보네이트의 주쇄에 도입하여 원하는 물성을 얻고자 하는 연구가 시도되고 있다. 그러나, 대부분의 기술들이 생산단가가 높고, 내화학성이나 충격강도 등이 증가하면 반대로 투명성이 저하되고, 투명성이 향상되면 내화학성이나 충격강도 등이 저하되는 등의 한계가 있다.

[0005] 이에, 경도 등의 기계적 물성이 우수하면서도 난연성, 내열성, 투명성, 경도 및 내충격성 또한 뛰어난 신규한 구조의 폴리카보네이트에 대한 연구 개발이 여전히 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은, 기계적 물성이 우수하면서도, 난연성, 내열성, 경도 및 내충격성이 뛰어난 폴리카보네이트를 제조할 수 있는 디올 화합물, 이를 이용하여 제조되는 폴리카보네이트 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은, 화학식 1로 표시되는 디올 화합물을 제공한다.

[0008] 또한, 본 발명은 화학식 1로 표시되는 디올 화합물, 화학식 2로 표시되는 화합물, 및 카보네이트 전구체 유래 반복단위를 포함하는, 폴리카보네이트를 제공한다.

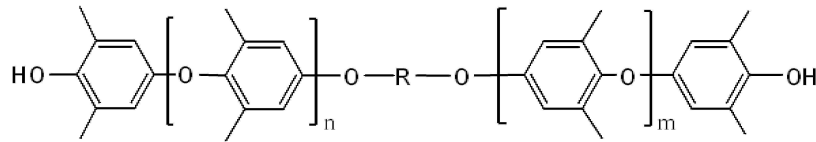
[0009] 또한, 본 발명은 화학식 1로 표시되는 디올 화합물, 화학식 2로 표시되는 화합물, 및 카보네이트 전구체를 포함하는 조성물을 중합하는 단계를 포함하는, 폴리카보네이트의 제조방법을 제공한다.

[0010] 이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 디올 화합물, 폴리카보네이트, 이의 제조 방법에 관하여 보다 상세하게 설

명하기로 한다.

[0012] 발명의 일 구현예에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 디올 화합물을 제공한다:

[0013] [화학식 1]



[0014]

[0015] 상기 화학식 1에서,

[0016] R은 벤젠, 비페닐, 터페닐, 또는 나프탈렌의 2가지이거나, 비치환되거나 또는 C₁₋₁₀알킬로 치환된 C₃₋₂₀ 사이클로알킬렌, 또는 비치환되거나 또는 C₁₋₁₀알킬로 치환된 C₃₋₂₀ 헤테로사이클로알킬렌이고,

[0017] n 및 m은 각각 독립적으로, 1 내지 1,000의 정수이다.

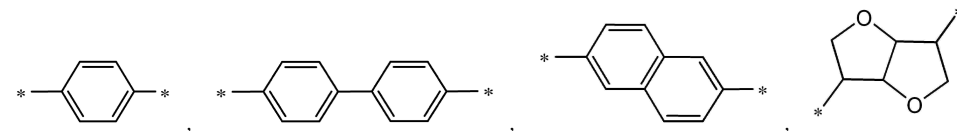
[0018] 상기 화학식 1로 표시되는 디올 화합물은 폴리페닐렌에테르(polyphenylene oxide)계 화합물로, 양 말단이 히드록시기(hydroxy)로 변형되어 폴리카보네이트 중합의 디올 단량체 화합물로 작용할 수 있다. 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 다양한 아틸렌, 사이클로알킬렌, 또는 헤테로사이클로알킬렌 작용기를 포함하여 해당 작용기의 특성에 따라 이를 포함하여 폴리카보네이트 중합시 물성 향상 효과를 나타낼 수 있으며, 특히 우수한 난연성, 내열성, 투명성, 내충격성 등의 특성을 부여할 수 있다.

[0019] 본 명세서에 있어서, 알킬기는 탄소수 1 내지 10, 또는 탄소수 1 내지 5의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기일 수 있다. 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, n-프로필, 이소프로필, 부틸, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, sec-부틸, 1-메틸-부틸, 1-에틸-부틸, 펜틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, tert-펜틸, 헥실, n-헥실, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 4-메틸-2-펜틸, 3,3-디메틸부틸, 2-에틸부틸, 헵틸, n-헵틸, 1-메틸헥실, 옥틸, n-옥틸, tert-옥틸, 1-메틸헵틸, 2-에틸헥실, 2-프로필헵틸, n-노닐, 2,2-디메틸헵틸, 1-에틸-프로필, 1,1-디메틸-프로필, 이소헥실, 2-메틸펜틸, 4-메틸헥실, 5-메틸헥실 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

[0020] 본 명세서에 있어서, 사이클로알킬렌은 탄소수 3 내지 20, 또는 탄소수 3 내지 15의 단환식, 다환식, 또는 축합식 사이클로알킬렌기일 수 있다. 사이클로알킬렌기의 구체적인 예로는 사이클로프로판, 사이클로부탄, 사이클펜탄, 사이클로헥산, 사이클로헵탄, 사이클로옥탄, 사이클로데칸 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

[0021] 본 명세서에 있어서, 헤테로사이클로알킬렌은 사이클로알킬렌기를 구성하는 탄소 원자 중 1개 이상의 탄소 원자가 N, O, P, Si, S 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택된 하나 이상의 헤테로 원자로 치환된 것을 의미한다.

[0022] 상기 화학식 1에서, R의 구체적인 예로 하기 화합물을 들 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다:



[0023]

[0024] 상기 화학식 1의 화합물은 양 말단이 히드록시기로 변형된 폴리페닐렌에테르계 화합물로, 폴리카보네이트 중합시 단독으로, 또는 다른 디올 화합물과 함께 사용될 수 있으며, 폴리페닐렌에테르로 인해 우수한 내열성 및 R의 다양한 치환기 구조로 인한 고경도 효과를 나타낼 수 있다.

[0025] 보다 상세하게, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 디올 화합물로부터 유래된 반복단위를 포함하는 폴리카보네이트는, 알려진 폴리카보네이트 구조에 상기 화학식 1의 변형 폴리페닐렌에테르의 구조로부터 유래되는 반복단위를 포함함으로써, 폴리카보네이트 사슬의 자유 부피(free volume)가 감소되어 내열성이 향상될 수 있으며 동시에, 폴리페닐렌에테르에 의해 R 치환기의 segment rotation 이 제한되어 폴리카보네이트의 경도(hardness)가 향상되는 효과를 나타낼 수 있다.

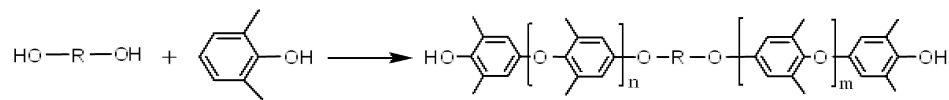
[0026] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 폴리카보네이트의 내열성과 경도 향상에 미치는 영향을 고려할 때, 상기 화학식

1의 n 및 m 은 각각 5 이상, 또는 10 이상, 또는 14 이상이면서, 1,000 이하, 또는 500 이하, 또는 300 이하, 또는 100 이하의 정수일 수 있다. 만일, n 및 m이 지나치게 커지면, 상기 화학식 1의 화합물의 용해도가 저하되어 폴리카보네이트의 생산성이나 가공성 등에 좋지 않을 수 있고, 반대로 n 및 m이 지나치게 작아지면 폴리카보네이트의 내열성 및/또는 경도 등이 충분치 않을 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식1의 화합물의 중량평균분자량(Mw)은 목적과 용도에 맞게 적절히 조절할 수 있으며, PC 스탠다드 (Standard)를 이용하여 GPC로 측정된 중량평균분자량(Mw)이 500 g/mol 이상, 또는 1,000 g/mol 이상, 또는 1,500 g/mol 이상이면서, 10,000 g/mol 이하, 또는 5,000 g/mol 이하, 또는 3,000 g/mol 이하일 수 있다.

[0028] 상기 화학식1의 화합물은 알려진 유기화합물의 제조방법에 따라 제조할 수 있으며, 예를 들어 하기와 같은 반응식 1에 따라 산화성 커플링 중합(oxidative coupling polymerization) 반응에 의해 제조할 수 있다. 상기 화학식1의 화합물의 제조방법은 후술하는 실시예에서 보다 구체화하여 설명한다.

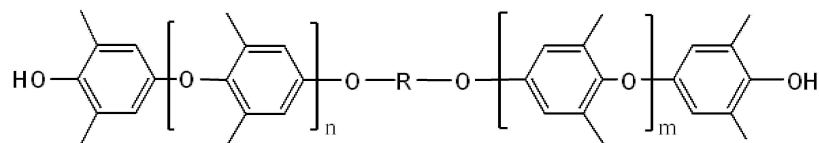
[0029] [반응식 1]



[0030] [0031] 상기 반응식 1에서, R, n 및 m의 정의는 화학식 1과 같다.

[0032] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 디올 화합물, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물, 및 카보네이트 전구체 유래 반복단위를 포함하는, 폴리카보네이트를 제공한다.

[0033] [화학식 1]

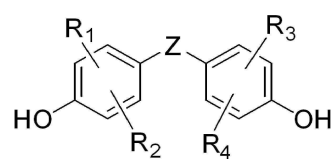


[0034] [0035] 상기 화학식 1에서,

[0036] R은 벤젠, 비페닐, 터페닐, 또는 나프탈렌의 2가기이거나, 비치환되거나 또는 C₁₋₁₀알킬로 치환된 C₃₋₂₀ 사이클로알킬렌, 또는 비치환되거나 또는 C₁₋₁₀알킬로 치환된 C₃₋₂₀ 헤테로사이클로알킬렌이고,

[0037] n 및 m은 각각 독립적으로, 1 내지 1,000의 정수이다.

[0038] [화학식 2]



[0039] [0040] 상기 화학식 2에서,

[0041] R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소, C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 알콕시, 또는 할로젠이고,

[0042] Z는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 C₁₋₁₀ 알킬렌, 비치환되거나 또는 C₁₋₁₀ 알킬로 치환된 C₃₋₁₅ 사이클로알킬렌, O, S, SO, SO₂, 또는 CO이다.

[0043] 상기 화학식 1에 대한 설명 및 구체적인 예시 화합물은 앞서 설명한 바와 같다.

[0044] 본 발명의 폴리카보네이트는, 상기 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 화합물 유래 반복 단위만으로 이루어지거나, 또는 이에 더하여, 다른 방향족 디올 화합물로부터 유래된 반복 단위를 추가로 더 포함할 수 있다.

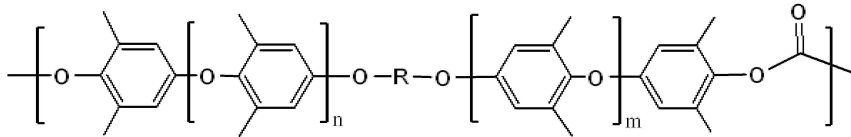
[0045] 상기 화학식 2에서, 상기 R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로, 수소, 또는 C₁₋₄ 알킬일 수 있다. 또는 상기 R₁ 내지 R₄

는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 클로로, 또는 브로모일 수 있다.

[0046] 또한, 상기 화학식 2에서, Z는 각각 독립적으로 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 직쇄 또는 분지쇄의 C₁₋₁₀ 알킬렌이며, 보다 바람직하게는 메틸렌, 에탄-1,1-디일, 프로판-2,2-디일, 부탄-2,2-디일, 1-페닐에탄-1,1-디일, 또는 디페닐메틸렌일 수 있다.

[0047] 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리카보네이트는, 하기와 같은 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다:

[0048] [화학식 3]



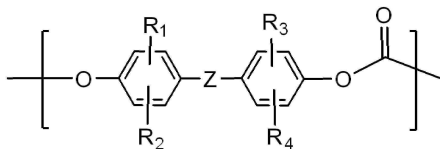
[0049]

[0050] 상기 화학식 3에서,

[0051] R, n, 및 m은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[0052] 또, 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리카보네이트는, 하기와 같은 화학식 4로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다:

[0053] [화학식 4]



[0054]

[0055] 상기 화학식 4에서,

[0056] R₁ 내지 R₄, 및 Z는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같다.

[0057] 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위는 내열성, 경도, 및 난연성이 우수한 특징이 있고, 화학식 2로 표시되는 반복 단위는 투명성이 우수한 특징이 있으며 상기 화학식 1 및 2로 표시되는 반복 단위의 몰 비를 조절하여 원하는 물성의 폴리카보네이트를 제조할 수 있다.

[0058] 본 발명의 폴리카보네이트가 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위에 더하여 화학식 2로 표시되는 반복 단위를 더 포함할 때, 이의 몰비는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 및 화학식 2로 표시되는 반복 단위의 몰 비는 99:1 내지 1:99 일 수 있다. 구체적인 일 실시예에서, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 및 화학식 2로 표시되는 반복 단위의 몰 비는 50:50 내지 3:97, 또는 30:70 내지 5:95, 또는 15:85 내지 10:90으로 될 수 있다. 화학식 1의 몰 비가 지나치게 낮아지면 폴리카보네이트의 내열성, 경도 및 난연성이 충분치 못할 수 있으며, 반대로 화학식 1의 몰 비가 지나치게 높아지면 폴리카보네이트의 투명성 또는 충격강도가 저하되거나, 반응성이 저하되어 폴리카보네이트의 생산성이 저하될 수 있다.

[0059] 상기 폴리카보네이트의 중량평균분자량(Mw)은 목적과 용도에 맞게 적절히 조절할 수 있으며, PC 스탠다드(Standard)를 이용하여 GPC로 측정된 중량평균분자량(Mw)이 15,000 g/mol 이상, 또는 20,000 g/mol 이상, 또는 28,000 g/mol 이상이면, 50,000 g/mol 이하, 또는 40,000 g/mol 이하, 또는 33,000 g/mol 이하일 수 있다. 구체적인 일 실시예에서, 중량평균분자량(Mw)이 너무 낮으면 폴리카보네이트의 기계적 물성이 충분치 못할 수 있으며, 중량평균분자량(Mw)이 지나치게 높으면 폴리카보네이트의 생산성이 저하될 수 있다.

[0060] 또한 상기 폴리카보네이트의 ASTM D1238(300℃, 1.2kg 조건)에 의거하여 측정된 용융 지수(melt index)는 목적과 용도에 맞게 적절히 조절할 수 있으며, 1 g/10min 이상, 또는 3 g/10min 이상, 또는 8 g/10min 이상이면, 100 g/10min 이하, 또는 30 g/10min 이하, 또는 15 g/10min 이하일 수 있다.

[0061] 또한 상기 폴리카보네이트의 ASTM D256(1/8 inch, Notched Izod)에 의거하여 23℃에서 측정된 Izod 상온충격강도는, 100 J/m 이상, 또는 130 J/m 이상, 또는 140 J/m 이상, 또는 145 J/m 이상, 또는 150 J/m 이상이면,

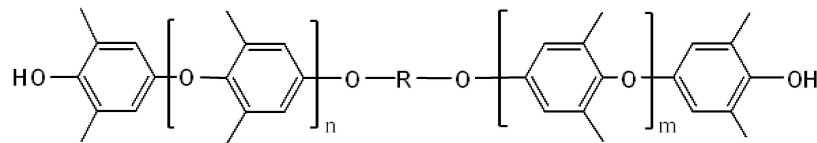
1,000 J/m 이하, 또는 500 J/m 이하, 또는 300 J/m 이하, 또는 250 J/m 이하, 또는 200 J/m 이하일 수 있다.

[0062] 또한 상기 폴리카보네이트의 유리전이온도(Tg)는, 153 °C 이상, 154 °C 이상, 또는 155 °C 이상인면서, 190 °C 이하, 또는 180 °C 이하, 또는 170 °C 이하, 또는 168 °C 이하, 또는 165 °C 이하로 높은 내열성을 나타낼 수 있다.

[0063] 또한 상기 폴리카보네이트의 연필경도는, ASTM D3363에 의거하여 50g 의 하중으로 45 도 각도에서 측정하였을 때 B, 또는 HB로 고경도를 나타낼 수 있다.

[0064] 한편, 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물, 하기 화학식 2로 표시되는 방향족 디올 화합물, 및 카보네이트 전구체를 포함하는 조성물을 중합하는 단계를 포함하는, 상기 폴리카보네이트의 제조 방법이 제공될 수 있다:

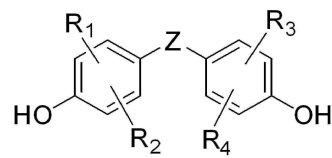
[0065] [화학식 1]



[0066] 상기 화학식 1에서,
 [0067] R은 벤젠, 비페닐, 터페닐, 또는 나프탈렌의 2가기이거나, 비치환되거나 또는 C₁₋₁₀알킬로 치환된 C₃₋₂₀ 사이클로알킬렌, 또는 비치환되거나 또는 C₁₋₁₀알킬로 치환된 C₃₋₂₀ 헤테로사이클로알킬렌이고,

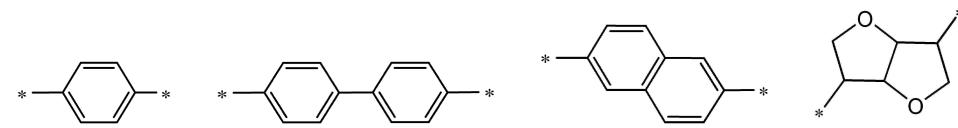
[0069] n 및 m은 각각 독립적으로, 1 내지 1,000의 정수이다.

[0070] [화학식 2]



[0071] 상기 화학식 2에서,
 [0072] R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소, C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 알콕시, 또는 할로젠이고,
 [0073] Z는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 C₁₋₁₀ 알킬렌, 비치환되거나 또는 C₁₋₁₀ 알킬로 치환된 C₃₋₁₅ 사이클로알킬렌, O, S, SO, SO₂, 또는 CO이다.

[0075] 상기 화학식 1에서, R의 구체적인 예로 하기 화합물을 들 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다:



[0076] 상기 화학식 1에 대한 설명 및 구체적인 예시 화합물은 앞서 설명한 바와 같다.

[0077] 상기 화학식 2로 표시되는 방향족 디올 화합물의 구체적인 예로, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 비스(4-히드록시페닐)에테르, 비스(4-히드록시페닐)설폰, 비스(4-히드록시페닐)설포사이드, 비스(4-히드록시페닐)설파이드, 비스(4-히드록시페닐)케톤, 1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 (비스페놀 A), 2,2-비스(4-히드록시페닐)부탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산 (비스페놀 Z), 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디브로모페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-브로모페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디메틸페닐)프로판 및 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 포함할 수 있다.

- [0079] 또한, 상기 카보네이트 전구체는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 연결하는 역할을 하는 것으로, 이의 구체적인 예로 포스겐, 트리포스겐, 디포스겐, 브로모포스겐, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디부틸 카보네이트, 디시클로헥실 카보네이트, 디페닐 카보네이트, 디토릴 카보네이트, 비스(클로로페닐) 카보네이트, m-크레실 카보네이트, 디나프틸카보네이트, 비스(디페닐) 카보네이트 또는 비스 할로포르메이트를 들 수 있다.
- [0080] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 더하여 화학식 2로 표시되는 방향족 디올 화합물 및 카보네이트 전구체를 포함하는 조성물을 이용하여 폴리카보네이트를 중합하는 방법으로, 일 구현예에 따르면, 상기 세 가지 전구체 화합물을 포함하는 조성물에 대하여 한번에 중합 공정을 수행할 수 있다.
- [0081] 이때, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은, 상기 조성물 100 중량%에 대해 1 중량% 이상, 2 중량% 이상, 또는 3 중량% 이상이고, 15 중량% 이하, 12 중량% 이하, 또는 10 중량% 이하로 사용할 수 있다.
- [0082] 또한, 상기 화학식 2로 표시되는 방향족 디올 화합물은, 상기 조성물 100 중량%에 대해 40 중량% 이상, 50 중량% 이상, 또는 55 중량% 이상이고, 80 중량% 이하, 75 중량% 이하, 또는 70 중량% 이하를 사용할 수 있다.
- [0083] 또한, 상기 카보네이트 전구체는, 상기 조성물 100 중량%에 대해 10 중량% 이상, 15 중량% 이상, 또는 20 중량% 이상, 50 중량% 이하, 40 중량% 이하, 또는 35 중량% 이하로 사용할 수 있다.
- [0085] *이 때, 상기 중합은 계면 중합 또는 용융중합 방법 중 어느 방법으로든 수행될 수 있다.
- [0086] 계면 중합시 상기 중합 온도는 0℃ 내지 40℃, 반응 시간은 10분 내지 5시간이 바람직하다. 또한, 반응 중 pH는 9 이상 또는 11 이상으로 유지하는 것이 바람직하다.
- [0087] 상기 중합에 사용할 수 있는 용매로는, 당업계에서 폴리카보네이트의 중합에 사용되는 용매이면 특별히 제한되지 않으며, 일례로 메틸렌클로라이드, 클로로벤젠 등의 할로겐화 탄화수소를 사용할 수 있다.
- [0088] 또한, 상기 중합은 산결합제의 존재 하에 수행하는 것이 바람직하며, 상기 산결합제로 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 알칼리금속 수산화물 또는 피리딘 등의 아민 화합물을 사용할 수 있다.
- [0089] 또한, 상기 중합시 폴리카보네이트의 분자량 조절을 위하여, 분자량 조절제의 존재 하에 중합하는 것이 바람직하다. 상기 분자량 조절제로 C₁₋₂₀ 알킬페놀을 사용할 수 있으며, 이의 구체적인 예로 p-tert-부틸페놀, p-쿠밀페놀, 데실페놀, 도데실페놀, 테트라데실페놀, 헥사데실페놀, 옥타데실페놀, 에이코실페놀, 도코실페놀 또는 트리아콘틸페놀을 들 수 있다. 상기 분자량 조절제는, 중합 개시 전, 중합 개시 중 또는 중합 개시 후에 투입될 수 있다. 상기 분자량 조절제는 상기 방향족 디올 화합물 100 중량부 대비 0.01 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 6 중량부를 사용할 수 있으며, 이 범위 내에서 원하는 분자량을 얻을 수 있다.
- [0090] 또한, 상기 중합 반응의 촉진을 위하여, 트리에틸아민, 테트라-n-부틸암모늄브로마이드, 테트라-n-부틸포스포늄브로마이드 등의 3차 아민 화합물, 4차 암모늄 화합물, 4차 포스포늄 화합물 등과 같은 반응 촉진제를 추가로 사용할 수 있다.
- [0091] 바람직하게, 상기 중합은 용융중합 방법으로 수행될 수 있다.
- [0092] 상기 계면 중합 방법은 중합체를 용매에 용해시키면서 중합하기 때문에 세정, 중화 등의 중합체의 정제에 많은 노력과 시간이 필요하다. 그러나, 용융 중합은 에스테르 교환반응에 의한 중합 방법으로, 계면 중합 방법보다 저렴하게 폴리카보네이트를 제조할 수 있다는 이점을 가지며, 포스겐 또는 메틸렌 클로라이드와 같은 독성 물질을 사용하지 않아 환경친화적이기 때문에 최근 수년간 주목 받고 있다.
- [0093] 상기 용융 방법에 의해 폴리카보네이트를 제조하는 방법은, 디올 화합물 및 탄산 디에스테르를 촉매의 존재하에서 고온 감압 조건에서 반응시켜 에스테르 교환 반응을 진행하는 방식으로 진행할 수 있다. 상기 촉매로는 금속 화합물 촉매계와 비금속화합물 촉매계 등에서 공지된 촉매를 사용할 수 있다.
- [0094] 상기 에스테르 교환반응에 사용되는 출발 원료물질로 사용 가능한 탄산 디에스테르 화합물로는 디아릴 화합물의 탄산염, 디알킬 화합물의 탄산염, 또는 알킬아릴 화합물의 탄산염 등을 예로 들 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0095] 상기 디올 화합물 및 탄산 디에스테르는 탄산 디에스테르/디올 화합물이 0.9 내지 1.5, 바람직하게는 0.95 내지

1.20, 보다 바람직하게는 0.98 내지 1.20 의 몰비로 포함될 수 있다.

- [0096] 본 발명의 에스테르 교환반응을 통하여 폴리카보네이트 수지의 제조에 있어서 필요에 따라 말단정지제, 분지제, 산화방지제 등의 첨가제를 추가로 사용할 수 있다.
- [0097] 상기 말단정지제, 분지제, 산화방지제 등은 분말, 액체, 기체 등의 상태로 첨가할 수 있으며, 이들은 수득되는 폴리카보네이트 수지의 품질을 향상시키는 작용을 한다.
- [0098] 상기 에스테르 교환반응시 반응압력은 특별한 제한이 없으며, 사용된 단량체의 증기압, 및 반응온도에 따라 조절할 수 있으나, 통상 반응 초기에는 1 내지 10 기압의 대기압(상압)이 되는 가압상태가 되도록 하고, 반응 후기에는 감압상태가 되도록 하여 최종적으로 0.1 내지 100 mbar 가 되도록 한다.
- [0099] 또한 에스테르 교환반응시 반응시간은 목표의 분자량이 될 때까지 수행할 수 있으며, 통상 0.2 내지 10 시간 동안 실시한다.
- [0100] 상기 에스테르 교환반응은 통상 불활성 용매의 부재하에 수행되지만, 필요에 따라 수득된 폴리카보네이트 수지의 1 내지 150 중량%의 불활성 용매의 존재하에 수행할 수도 있다. 상기 불활성 용매로는 디페닐 에테르, 할로겐화 디페닐 에테르, 벤조페논, 폴리페닐렌 에테르, 디클로로벤젠, 메틸나프탈렌 등의 방향족 화합물; 또는 트리사이클로(5,2,10)데칸, 사이클로옥탄, 사이클로데칸 등의 사이클로알칸 등을 사용할 수 있다.
- [0101] 또한 필요에 따라 불활성 기체 분위기하에 수행할 수도 있으며, 상기 불활성 기체로는 아르곤, 이산화탄소, 일산화이질소, 질소 등의 기체; 클로로플루오로 탄화수소, 에탄 또는 프로판과 같은 알칸, 또는 에틸렌 또는 프로필렌과 같은 알켄 등이 있다.
- [0102] 상기와 같은 조건에서 에스테르 교환반응이 진행됨에 따라 사용된 탄산 디에스테르에 상응하는 페놀류, 알콜류, 또는 이들의 에스테르류; 및 불활성 용매가 반응기로부터 탈리된다. 이러한 탈리물은 분리, 정제, 및 재생될 수 있다. 상기 에스테르 교환반응은 임의의 장치를 사용하여 회분식 또는 연속식으로 수행될 수 있다.
- [0103] 이때 에스테르 교환반응의 반응 장치는 통상적인 교반 기능을 갖는 것이면 사용가능하며, 반응후기에서 점도가 상승하여 고점도형의 교반기능을 가지는 것이 좋다.
- [0104] 또한 반응기의 바람직한 유형은 용기형, 또는 압출기형이다.
- [0105] 또한 예비중합시 반응압력은 0.1 mbar 내지 100 mbar 에서 실시하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 1 mbar 내지 10 mbar 에서 실시하는 것이다. 상기 반응압력이 0.1 내지 100 mbar 의 범위일 경우에는 출발 원료물질인 탄산 디에스테르가 증류 제거되지 않아 에스테르 교환반응계 내의 조성이 변화하지 않으며, 부생하는 모노하이드록시 화합물이 증류 제거되어 반응의 진행이 원활히 이루어진다는 점에서 더욱 좋다.
- [0106] 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 폴리카보네이트로 제조되는 성형품이 제공될 수 있다. 앞서 설명한 바와 같이, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 유래 반복 단위를 포함하는 폴리카보네이트는 기계적 물성이 우수하면서도, 난연성, 내열성, 투명성, 또한 향상되어 기존에 사용되던 폴리카보네이트로 제조되는 성형품에 비하여 응용 분야가 넓다. 또한 상기 화학식 1 및 2로 표시되는 화합물 반복 단위의 몰 비를 조절하여 원하는 물성의 폴리카보네이트를 제조할 수 있다.
- [0107] 상기 성형품은 본 발명에 따른 폴리카보네이트 외에, 필요에 따라 산화방지제, 가소제, 대전방지제, 핵제, 난연제, 활제, 충격보강제, 형광증백제, 자외선흡수제, 안료 및 염료로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 추가로 포함할 수 있다.
- [0108] 상기 성형품의 제조 방법의 일례로, 본 발명에 따른 폴리카보네이트와 기타 첨가제를 믹서를 이용하여 잘 혼합한 후에, 압출기로 압출 성형하여 펠릿으로 제조하고, 상기 펠릿을 건조시킨 다음 사출 성형기로 사출하는 단계를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0109] 본 발명에 따르면, 기계적 물성이 우수하면서도, 난연성, 내열성, 내충격성, 및 경도가 향상된 신규한 구조의 폴리카보네이트 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0110] 도 1 은 실시예 1 에서 제조한 화합물의 ¹H-NMR 그래프이다.

- 도 2 은 실시예 1 에서 제조한 코폴리카보네이트의 1H-NMR 그래프이다.
- 도 3 은 실시예 2 에서 제조한 화합물의 1H-NMR 그래프이다.
- 도 4 은 실시예 2 에서 제조한 코폴리카보네이트의 1H-NMR 그래프이다.
- 도 5 은 실시예 3 에서 제조한 화합물의 1H-NMR 그래프이다.
- 도 6 은 실시예 3 에서 제조한 코폴리카보네이트의 1H-NMR 그래프이다.
- 도 7 은 실시예 4 에서 제조한 화합물의 1H-NMR 그래프이다.
- 도 8 은 실시예 4 에서 제조한 코폴리카보네이트의 1H-NMR 그래프이다.

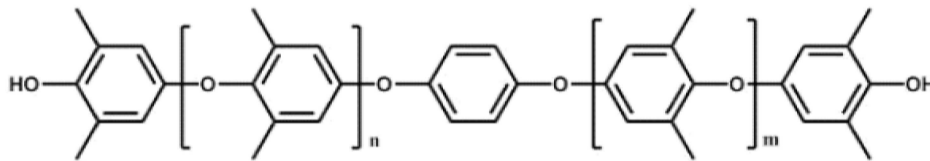
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0111] 발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0113] <실시예>

[0114] 실시예 1

[0115] (1) 단량체 4,4'-(((1,4-phenylenebis(oxy))bis(2,6-dimethyl-4,1-phenylene))bis(oxy))bis(2,6-dimethylphenol)의 제조



[0116]

[0117] 1.5 리터 등근 바닥 플라스크에 브롬화구리(CuBr) 0.6g 에 용매 톨루엔 300ml 와 피리딘 40ml 를 넣고, 산소를 주입하면서 상온에서 약 5 시간동안 교반하였다. 그리고, 톨루엔 40ml 에 2,6-dimethylphenol 40.1g 과 hydroquinone 2.6g 을 플라스크에 투입한 후, 산소를 주입하면서 약 30℃에서 하룻밤 동안(overnight) 반응을 진행하였다. 그리고, 반응물을 separation funnel 에 넣고 톨루엔 200ml 와 물 200ml 를 추가로 투입하여 유기 층 반응물을 따로 분리하였다. 얻어진 유기물은 메탄올 1500ml 와 35% HCl 용액 5ml 혼합 용매에 넣어서 반응물을 침전시켰다. 침전된 반응물은 110 ℃ 진공 건조 오븐에 넣어서 용매를 완전히 제거하여 약 34.2g의 백색 분말 형태로 표제의 화합물을 수득하였다. (Mw= 2,000 g/mol, n,m = 14~18)

[0118] 상기 화합물의 1H-NMR은 도 1에 나타내었다.

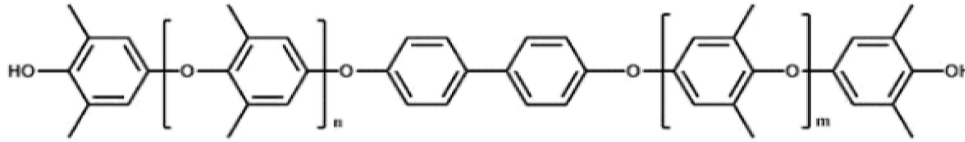
[0120] (2) 코폴리카보네이트의 제조

[0121] 질소 퍼지와 콘덴서가 구비되고, 서클레이터(circulator)로 상온 유지가 가능한 2L 중합 반응기에 물 1784 g, NaOH 385 g, BPA(bisphenol A) 233 g을 넣고, 질소 분위기 하에 혼합하여 용해하였다. 여기에 PTBP(para-tert butylphenol) 4.3 g과 상기 (1) 단계에서 제조한 4,4'-(((1,4-phenylenebis(oxy))bis(2,6-dimethyl-4,1-phenylene))bis(oxy))bis(2,6-dimethylphenol) 화합물 26.3 g을 MC(methylene chloride)로 따로 용해하여 중합 반응기에 넣어주었다. 그 다음 TPG(triphosgene) 130g을 MC에 녹여 20% NaOH 수용액으로 pH를 11 이상으로 유지시켜 주면서 1시간 동안 천천히 투입하여 반응시킨 다음 10분 뒤에 TEA(triethylamine) 46 g을 넣어 커플링(coupling) 반응을 시켰다. 총 반응시간 1시간 20분이 지난 다음 35% HCl 용액으로 pH를 4 이하로 낮추어 TEA를 제거하였고, 증류수로 3회 세척하여 생성된 중합체의 pH를 6~7 중성으로 맞추었다. 이렇게 얻은 중합체를 메탄올과 헥산 혼합용액에서 재침전시켜 수득한 다음, 이를 120 ℃에서 건조하여 최종 코폴리카보네이트를 얻었다 (화학식 1 : 화학식 2의 몰비 = 약 10 : 90).

[0122] 이와 같이 제조한 코폴리카보네이트의 1H-NMR은 도 2에 나타내었다.

[0124] **실시예 2**

[0125] (1) 단량체 4,4'-(((1,1'-biphenyl)-4,4'-diylbis(oxy))bis(2,6-dimethyl-4,1-phenylene))bis(oxy))bis(2,6-dimethylphenol)의 제조



[0126]

[0127] 실시예 1의 (1) 단량체 제조에서 hydroquinone 1.3g 대신 (1,1'-biphenyl)-4,4'-diol 4.5g 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 약 32.1g 의 노란색 분말 형태로 표제의 화합물을 수득하였다. (Mw= 2,200 g/mol, n,m = 12~18)

[0128] 상기 화합물의 1H-NMR은 도 3에 나타내었다.

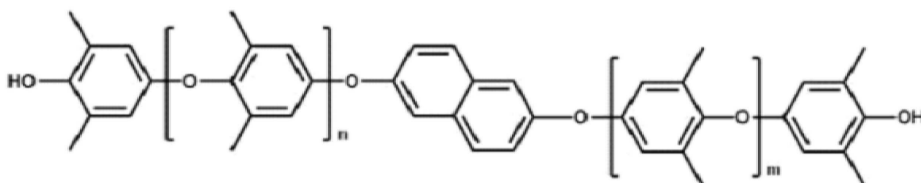
[0130] (2) 코폴리카보네이트의 제조

[0131] 실시예 1의 (2) 코폴리카보네이트의 제조에서, 4,4'-(((1,4-phenylenebis(oxy))bis(2,6-dimethyl-4,1-phenylene))bis(oxy))bis(2,6-dimethylphenol) 화합물 26.3 g 대신 4,4'-(((1,1'-biphenyl)-4,4'-diylbis(oxy))bis(2,6-dimethyl-4,1-phenylene))bis(oxy))bis(2,6-dimethylphenol) 26.3g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 코폴리카보네이트 수지를 제조하였다(화학식 1 : 화학식 2의 몰비 = 약 10 : 90).

[0132] 이와 같이 제조한 코폴리카보네이트의 1H-NMR은 도 4에 나타내었다.

[0134] **실시예 3**

[0135] (1) 단량체 4,4'-(((naphthalene-2,6-diylbis(oxy))bis(2,6-dimethyl-4,1-phenylene))bis(oxy))bis(2,6-dimethylphenol)의 제조



[0136]

[0137] 실시예 1의 (1) 단량체 제조에서 hydroquinone 1.3g 대신 naphthalene-2,6-diol 1.9g 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 약 32.9g 의 노란색 분말 형태로 표제의 화합물을 수득하였다. (Mw= 2,100 g/mol, n,m = 14~18)

[0138] 상기 화합물의 1H-NMR은 도 5에 나타내었다.

[0140] (2) 코폴리카보네이트의 제조

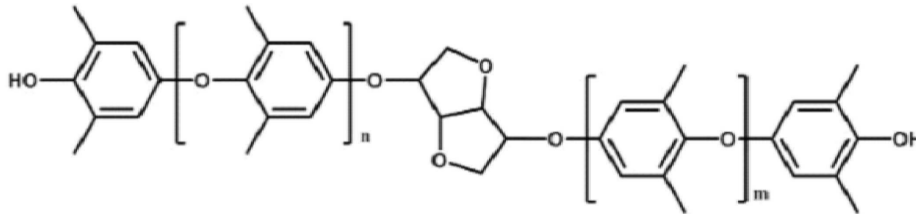
[0141] 실시예 1의 (2) 코폴리카보네이트의 제조에서, 4,4'-(((1,4-phenylenebis(oxy))bis(2,6-dimethyl-4,1-phenylene))bis(oxy))bis(2,6-dimethylphenol) 화합물 26.3 g 대신 4,4'-(((naphthalene-2,6-diylbis(oxy))bis(2,6-dimethyl-4,1-phenylene))bis(oxy))bis(2,6-dimethylphenol) 26.3g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 코폴리카보네이트 수지를 제조하였다 (화학식 1 : 화학식 2의

몰비 = 약 10 : 90).

[0142] 이와 같이 제조한 코폴리카보네이트의 1H-NMR은 도 6에 나타내었다.

[0144] **실시예 4**

[0145] (1) 단량체 4,4'-((((hexahydrofuro[3,2-b]furan-3,6-diyl)bis(oxy))bis(2,6-dimethyl-4,1-phenylene))bis(oxy))bis(2,6-dimethylphenol)의 제조



[0146]

[0147] 실시예 1의 (1) 단량체 제조에서 hydroquinone 1.3g 대신 isosorbide (roquette, POLYSORB®) 1.8g 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 약 35.3g의 백색 분말 형태로 표제의 화합물을 수득하였다. (Mw= 2,000 g/mol, n,m = 14~18)

[0148] 상기 화합물의 1H-NMR은 도 7에 나타내었다.

[0150] (2) 코폴리카보네이트의 제조

[0151] 실시예 1의 (2) 코폴리카보네이트의 제조에서, 4,4'-(((1,4-phenylenebis(oxy))bis(2,6-dimethyl-4,1-phenylene))bis(oxy))bis(2,6-dimethylphenol) 화합물 26.3 g 대신 4,4'-((((hexahydrofuro[3,2-b]furan-3,6-diyl)bis(oxy))bis(2,6-dimethyl-4,1-phenylene))bis(oxy))bis(2,6-dimethylphenol) 26.3g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 코폴리카보네이트 수지를 제조하였다 (화학식 1 : 화학식 2의 몰비 = 약 10 : 90).

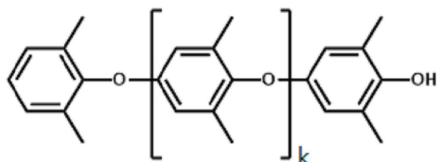
[0152] 이와 같이 제조한 코폴리카보네이트의 1H-NMR은 도 8에 나타내었다.

[0154] *

[0155] **비교예 1**

[0156] 상용화된 폴리카보네이트로 제품명 LUPOY PC P1300-10(LG社) 90wt% 와 하기 화학식 5의 일반 PPO (polyphenylene oxide, Mw= 2,000 g/mol) 10wt%를 HAAKE Mini CTW 압출기를 이용하여 혼합하여 펠렛화하였다.

[0157] [화학식 5]

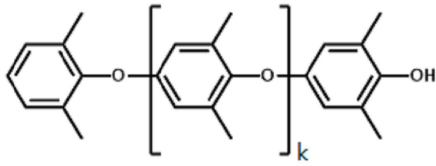


[0158]

[0160] **비교예 2**

[0161] 실시예 1의 (2) 코폴리카보네이트의 제조에서, 4,4'-(((1,4-phenylenebis(oxy))bis(2,6-dimethyl-4,1-phenylene))bis(oxy))bis(2,6-dimethylphenol) 화합물 26.3 g 대신 하기 화학식 5의 일반PPO (polyphenylene oxide) 26.3g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 코폴리카보네이트 수지를 제조하였다.

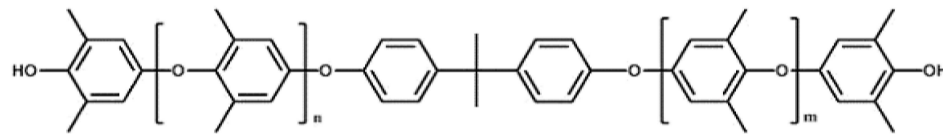
[0162] [화학식 5]



[0163]

[0165] **비교예 3**

[0166] (1) 단량체 4,4'-(((propane-2,2-diylbis(4,1-phenylene))bis(oxy))bis(2,6-dimethyl-4,1-phenylene))bis(oxy))bis(2,6-dimethylphenol)의 제조



[0167]

[0168] 실시예 1의 (1) 단량체 제조에서 hydroquinone 1.3g 대신 Bisphenol A(BPA) 2.7g 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 약 37.8g 의 백색 분말 형태로 표제의 화합물을 수득하였다. (Mw= 2,300 g/mol, n,m = 14~18)

[0170] (2) 코폴리카보네이트의 제조

[0171] 실시예 1의 (2) 코폴리카보네이트의 제조에서, 4,4'-(((1,4-phenylenebis(oxy))bis(2,6-dimethyl-4,1-phenylene))bis(oxy))bis(2,6-dimethylphenol) 화합물 26.3 g 대신 4,4'-(((propane-2,2-diylbis(4,1-phenylene))bis(oxy))bis(2,6-dimethyl-4,1-phenylene))bis(oxy))bis(2,6-dimethylphenol) 26.3g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 코폴리카보네이트 수지를 제조하였다.

[0173] **실험예: 폴리카보네이트의 물성 평가**

[0174] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 각각의 폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대해, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트 0.050 중량부, 옥타데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트 0.010 중량부, 펜타에리스리톨테트라스테아레이트 0.030 중량부를 첨가하여, 벤트 부착 HAAKE Mini CTW 를 사용하여 펠릿화한 후, HAAKE Minijet 사출성형기를 사용하여 실린더 온도 300℃, 금형온도 120℃로 사출성형하여 시편을 제조하였다.

[0175] 이러한 사출시편 또는 코폴리카보네이트의 특성을 하기의 방법으로 측정하였고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0177] * 반복단위: Varian 500MHz 을 이용하여 1H-NMR 로 측정하였다.

[0178] * 중량평균분자량(g/mol): Agilent 1200 series를 이용하여, PC standard로 검량하여 측정하였다.

[0179] * 흐름성(MI): ASTM D1238(300℃, 1.2kg 조건)에 의거하여 측정하였다.

[0180] * Izod 상온충격강도(J/m): ASTM D256(1/8 inch, Notched Izod)에 의거하여 23℃에서 측정하였다.

[0181] * 유리전이온도(Tg, ℃): DSC(TA Instrument) 장비를 이용하여 유리전이온도를 측정하였다.

[0182] * 연필경도: 연필경도계(Cometech)를 이용하여 ASTM D3363에 의거하여50g 의 하중으로 45 도 각도에서 2B, B, HB 강도의 연필로 측정을 하였다.

표 1

	중량평균분자량 (g/mol)	MI (g/10min)	Izod 상온충격강도 (J/m)	Tg (°C)	연필경도
실시예 1	30,800	10.1	330	155	B
실시예 2	31,300	9.4	280	153	B
실시예 3	31,000	9.9	350	161	B
실시예 4	30,500	10.6	250	156	HB
비교예 1	31,100	9.7	340	147	2B
비교예 2	28,300	14.7	230	149	2B
비교예 3	30,800	10.1	320	152	2B

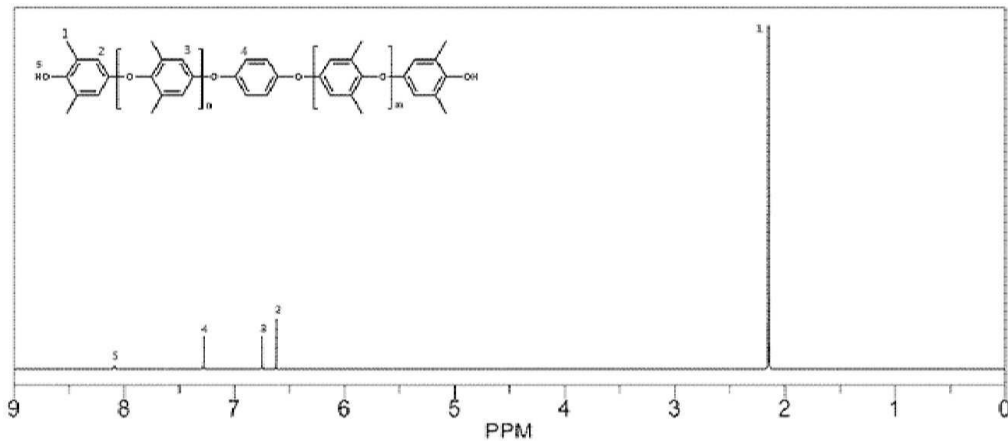
[0185] 표 1을 참고하면, 일반적인 PPO를 폴리카보네이트와 단순 블렌드한 비교예 1, 및 치환기 R을 포함하지 않는 단순 PPO를 이용하여 폴리카보네이트 수지를 제조한 비교예 2와 비교하여, 본 발명의 화학식 1의 디올 화합물로부터 유래되는 반복 단위를 포함하는 폴리카보네이트는 153°C 이상의 매우 높은 유리전이온도를 나타내어 내열성이 현저히 향상됨을 확인하였다.

[0186] 또한 비교예 1 내지 3의 연필 경도가 2B인데 비하여 본 발명의 폴리카보네이트는 B 또는 HB로 고경도를 나타내었다.

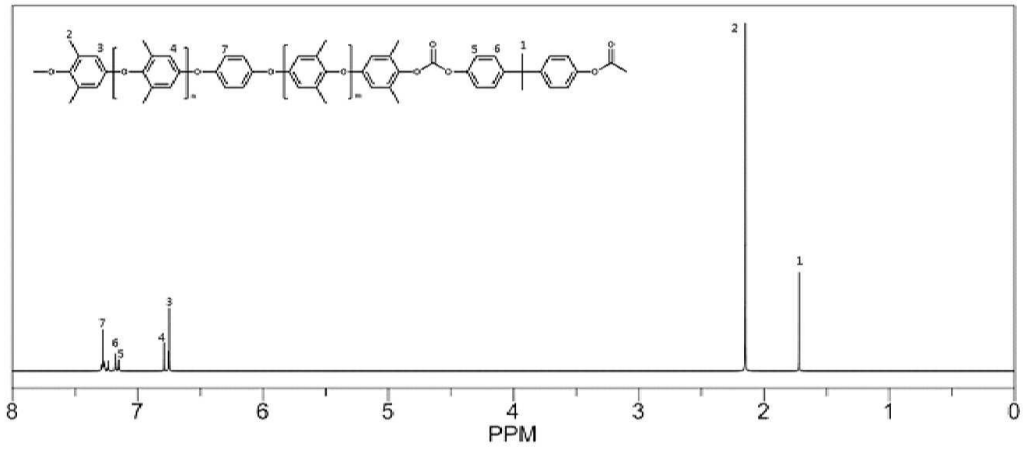
[0187] 이를 종합하여 본 발명의 화학식 1의 디올 화합물로부터 유래되는 반복 단위를 포함하는 폴리카보네이트는 일반적인 PPO 화합물을 폴리카보네이트와 블렌드하거나 함께 중합한 화합물들에 비하여 향상된 내열성, 내충격성 및 고경도를 동시에 달성할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

도면

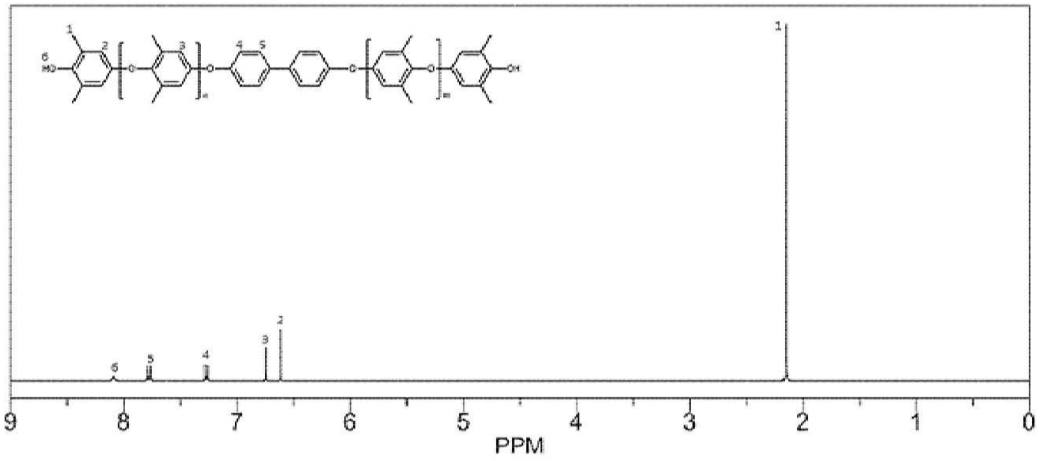
도면1



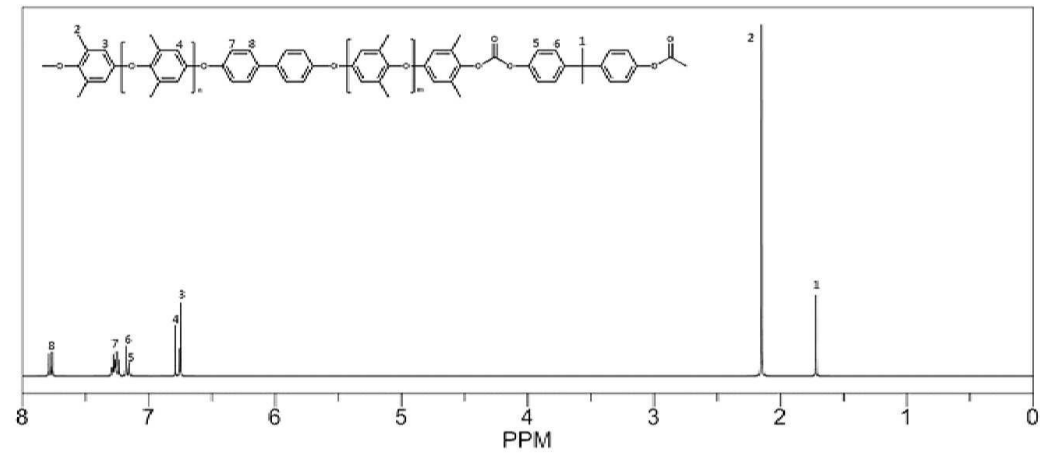
도면2



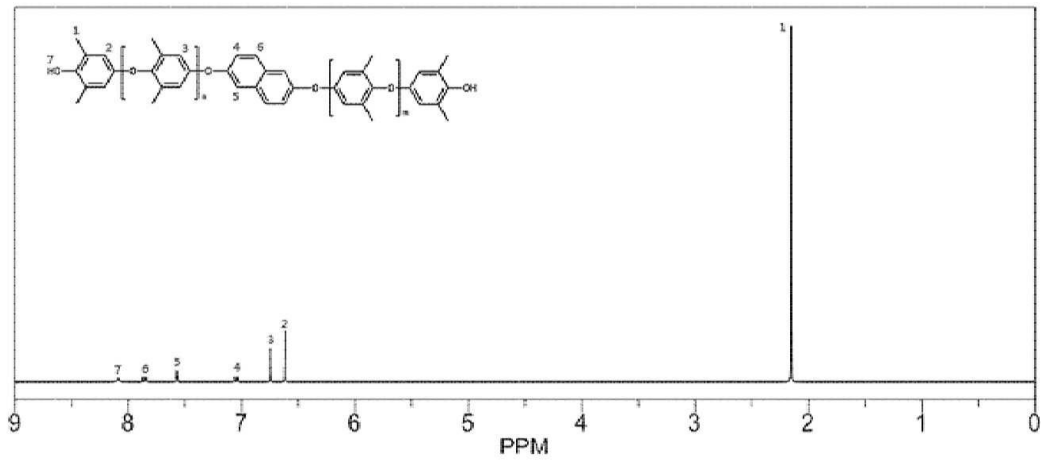
도면3



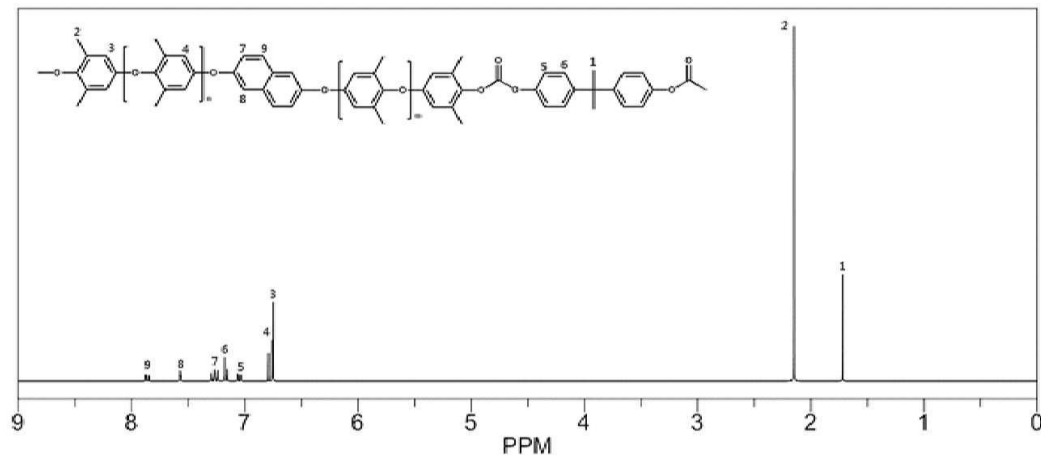
도면4



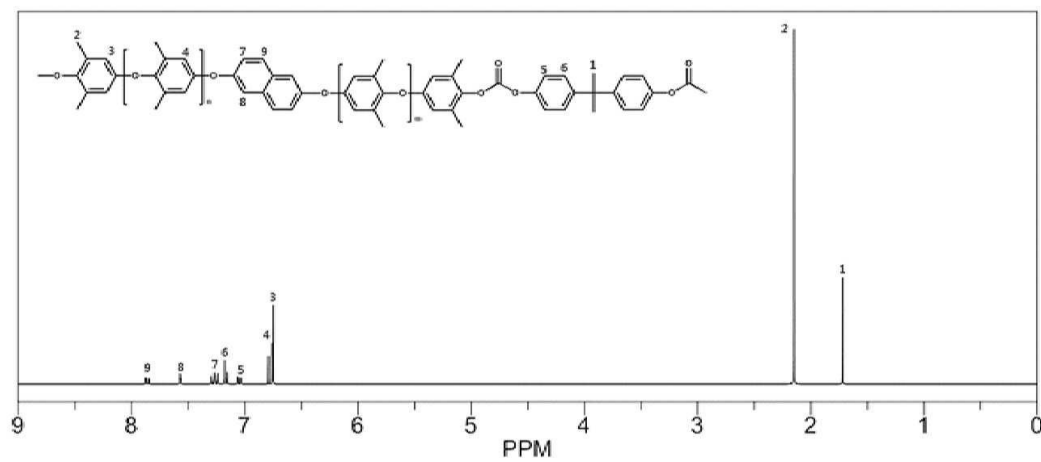
도면5



도면6



도면7



도면8

