



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0024905
 (43) 공개일자 2013년03월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 64/06 (2006.01) *C08G 64/30* (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7028552
 (22) 출원일자(국제) 2011년03월28일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2012년10월31일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2011/054732
 (87) 국제공개번호 WO 2011/120921
 국제공개일자 2011년10월06일
 (30) 우선권주장
 PCT/CN2010/000422 2010년04월01일 중국(CN)

(71) 출원인
 바이엘 인텔렉쳐 프로퍼티 게엠베하
 독일, 40789 몬헤임 엠 레인, 알프레드-노엘-스트
 라쎄 10
 (72) 발명자
 콘라트, 스테판
 독일 41541 도르마겐 로트캡헨베크 20
 헨젠, 하인리히
 독일 47228 뒤스부르크 아카치엔호프 15
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 위혜숙, 양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 열 노화가 개선된 용융 폴리카르보네이트

(57) 요 약

본 발명은 열 노화가 개선된 폴리카르보네이트로서, 그로부터 제조된 성형물의 열 노화시 이어지는 황변이 감소되며, 그외에는 공정 동안 폴리카르보네이트의 광학 특성이 동등하게 우수한, 용융물에서의 에스테르교환 방법에 의해 비스페놀파 디페닐 카르보네이트로부터 제조되는 폴리카르보네이트 (이후 "용융 폴리카르보네이트"라 칭함)에 관한 것이다.

(72) 발명자

쾨흘러, 칼-하인츠

독일 52078 아헨 안 데르 운데르반 31

하겐, 토르스텐

독일 45257 에센 오슬렌데르 스트라쎄 17

부츠, 마르크

벨기에 비-2570 두펠 보스스트라트 46

코흐, 다니엘

중국 200021 상하이 순창 로드 168 빌딩 17/601 레
이크빌 리젠시

굴덴톱스, 프란크

중국 200127 상하이 동시우 로드 266 블록 10 룸
202

특허청구의 범위

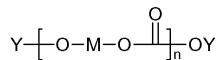
청구항 1

용융 에스테르교환 방법에서 적어도 1종의 방향족 디페놀과 디페닐 카르보네이트의 에스테르교환에 의해 수득된, 18,000 g/mol 이상의 중량평균 분자량 M_w 및 150 mg/kg 미만의 OH 말단 기 함량 및 5 mg/kg 이상 2,500 mg/kg 이하의 프라이즈 분지 종 (Fries branching species)의 함량을 갖는 폴리카르보네이트.

청구항 2

제1항에 있어서, 하기 화학식 I의 구조 단위를 함유하는 폴리카르보네이트.

<화학식 I>



상기 식에서, 대괄호는 반복되는 구조 단위를 나타내고,

M은 Ar 또는 다관능성 화합물 A, B, C 및 화합물 D이고,

Ar은 하기 화학식 V 또는 VI에 의해 나타내어진 화합물일 수 있고,

다관능성 화합물 A는 하기 화학식 A의 화합물이고,

다관능성 화합물 B는 하기 화학식 B의 화합물이고,

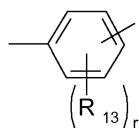
다관능성 화합물 C는 하기 화학식 C의 화합물이고,

화합물 D는 하기 화학식 D의 화합물이고,

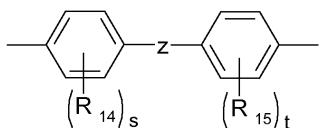
다관능성 화합물 A, B, C 및 D의 합은 5 mg/kg 이상 2,500 mg/kg 이하, 바람직하게는 2,000 mg/kg 이하, 특히 바람직하게는 1,500 mg/kg 이하, 특히 바람직하게는 1,000 mg/kg 이하이고,

Y는 H 또는 하기 화학식 X의 화합물이고,

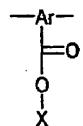
<화학식 V>



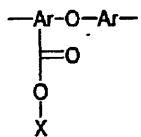
<화학식 VI>



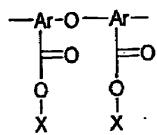
<화학식 A>



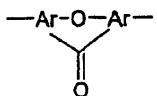
<화학식 B>



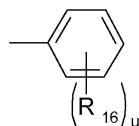
<화학식 C>



<화학식 D>



<화학식 X>



상기 식에서,

Z는 C₁- 내지 C₈-알킬리텐 또는 C₅- 내지 C₁₂-시클로알킬리텐, S, SO₂ 또는 단일 결합이고,R₁₃, R₁₄, R₁₅는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁ 내지 C₁₈ 알킬 라디칼, 바람직하게는 치환 또는 비치환된 페닐, 메틸, 프로필, 에틸, 부틸, Cl 또는 Br이고, n은 0, 1 또는 2를 나타내고,

r, s, t는 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3일 수 있고,

R₁₆은 동일 또는 상이한 H, C₁- 내지 C₂₀-알킬, C₆H₅ 또는 C(CH₃)₂C₆H₅이고,

u는 0, 1, 2 또는 3일 수 있고,

X는 Y 또는 -[MOCOO]_n-Y이고, M 및 Y는 상기 언급된 의미를 갖는다.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 135°C에서 공기 중 1,000시간 동안의 저장 후 YI 값이 출발 값에 비하여 5 단위 미만, 바람직하게는 3 단위 미만만큼 증가하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 첨가제를 함유하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 첨가제가 유기 및 무기 총전체 및 강화 물질, 기타 중합체, 이형제, 안정화제, 항산화제, 난연제, 염료, 안료, 대전방지제, 핵제, 드립방지제, UV 흡수제, 금속 탈활성화제, 퍼옥시드 스캐빈저, 보조안정화제, 가소제 또는 충격 개질제로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 함유하는 성형물.

청구항 7

- a) 제1 방법 단계에서, 방향족 디페놀 및 디페닐 카르보네이트를 1종 이상의 촉매의 존재 하에 160°C 내지 280°C의 온도 및 250 mbar 내지 30 mbar의 압력에서 임의로 다단계 공정으로 폐놀을 제거하면서 반응시켜 10,000 g/mol 미만의 몰 질량 M_w 를 갖는 올리고머성 방향족 카르보네이트를 수득하고,
- b) 제2 방법 단계에서는, a)에서 제조된 올리고머성 방향족 카르보네이트를 260°C 내지 310°C의 온도 및 10 mbar 내지 0.5 mbar의 압력에서 임의로 다단계 공정으로, 본 제2 방법 단계에서 총 적어도 400분, 바람직하게는 적어도 500분의 체류 시간 동안 폐놀을 제거하면서 반응시켜, 18,000 g/mol 초과의 몰 질량 M_w 를 갖는 고분자량 폴리카르보네이트를 수득하는 것

을 특징으로 하는, 제1항 또는 제2항에 따른 폴리카르보네이트의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 사용되는 방향족 디페놀을 모노페놀과의 혼합물로서 사용하는, 폴리카르보네이트의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 방향족 디페놀과의 혼합물 중 모노페놀의 함량이 30 중량% 이하인 제조 방법.

청구항 10

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 사용하고자 하는 폴리카르보네이트를 비스페놀과 탄산 디에스테르의 용용 에스테르교환 반응에 의해 제조하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 11

제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 사용하고자 하는 폴리카르보네이트를, 히드록실 및/또는 카르보네이트 말단 기를 함유하는 카르보네이트 올리고머, 및 비스페놀 및 탄산 디에스테르의 축합에 의해 제조하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리카르보네이트로서, 그로부터 제조된 성형물의 열 노화시 이어지는 황변이 감소되며, 그외에는 공정 동안 폴리카르보네이트의 광학 특성이 동등하게 우수한, 용융물에서의 에스테르교환 방법에 의해 비스페놀과 디페닐 카르보네이트로부터 제조되는 폴리카르보네이트 (이하에서 "용융 폴리카르보네이트"라 칭함)에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리카르보네이트는 그의 우수한 기계적 특성 뿐만 아니라 특히 높은 투명도 및 색상 휘도로 특징된다. 색채 휘도를 평가하는 하나의 가능성은 소위 황변 지수(YI)이며, 이는 물질의 황변도를 특징짓는다. 고품질 폴리카르보네이트의 경우, 중요한 품질 특성은 낮은 YI 값이다. 비스페놀 A(BPA)를 기재로 하는 폴리카르보네이트의 적용은 -100°C 내지 약 +135°C의 넓은 온도 범위에 걸쳐 전개된다. 특히 열 노화의 경우, 즉 100°C를 초과하는 상승된 사용 온도에서 성형물을 수주 또는 수개월 동안 공기 중에 장기간 저장 시, 폴리카르보네이트는 온도가 증가함에 따라 소위 이어지는 황변을 나타내며, 즉 시간에 따른 YI 값의 증가를 나타낸다. 아래에서, 이어지는 황변(ΔYI)은 135°C에서 공기 중 열 노화 후, ASTM D-1925에 따른 표준체에 대하여 YI 값으로 측정된, 갓 사출-성형된 성형물의 황변도(YI 값으로)와 비교한, 성형물의 황변도의 차이를 나타낸다.

[0003] 낮은 YI 값은 제조 시 및 이어지는 사용 시 모두 상당히 중요하다. 그러므로 폴리카르보네이트의 색상이 결정적인 응용의 경우, 낮은 YI 출발 값을 갖는 폴리카르보네이트 성형물을 제조하는 것 뿐만 아니라 열 노화의 조건 하에 이어지는 사용 도중 가능한 한 이어지는 황변이 적도록 하는 것이 바람직하다. 이어지는 황변은 예를 들어, 크기와 모양에 의존하는 폴리카르보네이트 전조등 확산 스크린이 100°C를 초과하는 연속적인 열 부하에 노출되는 경우에 발생한다. 그러한 응용에서는, 광학 특성이 높은 수준에서 실질적으로 변하지 않고 그 특성이 작동 시간의 경과에 따라 가능하면 적게 변하는 물질이 요구된다.

- [0004] 폴리카르보네이트는 다양한 방법으로 제조될 수 있다. 우선, 계면 중합 방법(IPC)으로 제조된 폴리카르보네이트가 산업적으로 중요하다. 사용되는 제2의 방법은 용융 폴리카르보네이트(MPC) 방법이다. 용융 방법이라고도 하는 소위 용융 에스테르교환 방법에 의해, 예를 들어 디아릴 카르보네이트와 같은 유기 카르보네이트, 및 비스 페놀로부터, 용융물 중 추가의 용매를 사용하지 않고 제조된 폴리카르보네이트가 경제적으로 점점 더 중요해지고 있으며, 따라서 다수의 사용 분야에 적합한 물질이다.
- [0005] 용융 에스테르교환 방법에 의해 방향족 폴리카르보네이트를 제조하는 것이 공지되어 있으며, 예를 들어 문헌 ["Schnell", Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, Vol. 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964, in D.C. Prevorsek, B.T. Debona and Y. Kersten, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Morristown, New Jersey 07960, "Synthesis of Poly(ester)carbonate Copolymers" in Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Vol. 19, 75-90 (1980), in D. Freitag, U. Grigo, P.R. Mueller, N. Nouvertne, BAYER AG, "Polycarbonates" in Encyclopedia of Polymere Science and Engineering, Vol. 11, Second Edition, 1988, pages 648-718 and finally in Dr. U. Grigo, K. Kircher and P.R. Mueller "Polycarbonate" in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch [Plastics Handbook], Volume 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester [Polycarbonates, polyacetals, polyesters, cellulose esters], Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna 1992, pages 117-299]에 기재되어 있다.
- [0006] IPC 방법에 의해 제조된 PC와 비교할 때, 선행 기술로부터 알려진 MPC 방법에 의해 제조된 폴리카르보네이트(PC)는, 특히 더 심한 이어지는 황변의 단점을 갖는다. 이는 예를 들어 JP 08 183847 A로부터 분명하다. 여기에서, 용융 폴리카르보네이트로부터 제조된 성형물을 160°C에서 30일 (720시간) 동안 저장한 후 황변 지수(YI)의 변화는 14 YI 단위를 초과한다. 그러나, 상기 공개 출원은 어떤 특성이 열 노화 시 황변에 영향을 주는지에 대한 정보를 제공하지 않는다. EP 622 418 A2도 마찬가지로 열 노화 후 용융 폴리카르보네이트의 현저한 이어지는 황변을 개시하고 있지만, 상기 공개 출원 역시 당업자에게 어떻게 열 노화에 영향을 줄 수 있는지에 대한 정보를 제공하고 있지 않다.
- [0007] IPC 방법과 비교할 때 MPC 방법의 추가 단점은 MPC 방법에 의해 제조된 폴리카르보네이트가 갖는 OH 말단 기의 더 높은 함량에 있다. 용융 폴리카르보네이트 중 OH 말단 기 함량을 감소시키기 위한 시도가 적지 않았다. WO 03/048230 A1은 소위 말단캡핑제의 첨가에 의하여 MPC 제조에서 폐놀계 OH 말단 기를 감소시키는 것을 기재하고 있다. 그러한 물질 덕분에, MPC 방법에 의한 중합 반응 후 또는 도중에 유리된 폐놀계 OH 말단 기의 함량이 감소될 수 있다. 말단캡핑제는 예를 들어, BMSC(비스메틸살리실 카르보네이트)이며, 이는 활성화된 디페닐 카르보네이트(DPC), 또는 다른 활성화된 디아릴 카르보네이트를 대표한다.
- [0008] 말단캡핑제의 사용은 MPC 방법에 있어, MPC의 제조에서 추가의 노력; 말단캡핑제의 제조를 위한 추가 비용; 말단 보호제에 의해 제조된 폴리카르보네이트의 더 조악한 초기 색상, 더 조악한 가수분해 안정성, 및 더 조악한 열 안정성과 같은 다수의 단점을 갖는다 (예를 들어 US 7482423 B2 참조). 뿐만 아니라, 말단 보호제의 사용은 분자량의 증가를 억제하는데, 이는 다수의 응용에 있어 바람직하지 않다.
- [0009] EP 1 141 082 B1은 특정 촉매를 사용하여 개선된 천연 색상을 갖는 용융 폴리카르보네이트를 제조하는 것을 개시하는데, 그 생성물은 더 적은 분지를 가지며 더 적은 OH 말단 기를 형성한다. 그러나, 상기 문헌은 열 노화에 의한 이어지는 황변에 대한, 그리고 열 노화에 대한 특성을 어떻게 변화시킬 수 있는지에 대한 정보를 당업자에게 제공하지 않는다.
- [0010] 이어지는 황변을 최소화하기 위한 추가의 가능성은 열 안정화제를 사용하는 것이다. 그러한 열 안정화제는 폐놀계 OH 말단 기의 산화를 억제한다 (예를 들어 문헌 [H. Zweifel, Plastic additives handbook 5th edition]을 참조). 즉, 예를 들어, JP 10-025339 A는, 180 mg/kg의 비교적 높은 OH 말단 기 함량에도 불구하고, 140°C에서 240시간 동안 열 노화 후, 단지 매우 적은, ΔYI에 의해 나타내어진 이어지는 황변을 갖는 용융 폴리카르보네이트를 기재하고 있지만, 그의 제조에는 노화 안정화제로 작용하는 첨가제(예를 들어 이르가녹스 (Irganox) 1076)가 사용되었다. 열 안정화제의 사용은 MPC 제조에서 및 최종 결과에서 단지 열 노화를 지연시키는 데 있어 추가의 비용을 의미하며, 안정화제는 희생 물질로 소모되었다.
- [0011] 그러나 폐놀계 OH 기의 과도하게 낮은 함량은 EP 1 004 609 B1에 기재된 것과 같이 분자량의 증가에 장애가 된다. 달리 말하여, OH 말단 기 함량이 너무 낮으면, 원하는 분자량이 더 이상 수득될 수 없다.
- [0012] 더 나아가서 MPC 방법에 의해 제조된 폴리카르보네이트는 소위 고유의 분자 종을 갖는다. 이들 고유의 분자 종

(프라이즈 분지 종 (Fries branching species)이라고도 함)은 프라이즈 재배열 및 제조 방법 도중의 이어지는 반응들의 결과로 형성된다. MPC에서 고유의 분지화 구조는 그들이 MPC에 대하여 더 조약한 색상(황색)을 부여 한다는 단점을 갖는다. 그러므로 MPC에서 고유의 분지 종은 바람직하지 않거나, MPC에서 프라이즈 분지 종의 함량을 가능한 한 낮게 유지하는 것이 바람직하다.

[0013] MPC 중 프라이즈 분지 종의 가능하면 낮은 함량을 수득하기 위해, 가능하면 짧은 총 체류 시간이 MPC의 제조에 있어 요구된다. 다른 한편, 짧은 체류 시간은 조약한 분자량 증가의 결과를 가져온다. 그러므로 이제까지 MPC 최종 생성물의 원하는 파라미터들, 예컨대 충분히 높은 분자량, 낮은 OH 말단 기 함량, 적은 이어지는 황변 및 프라이즈 분지 종의 낮은 함량을 충분한 정도로 동시에 적정화하는 것은 가능하지 않았다.

[0014] 선행 기술은 디페놀과 디페닐 카르보네이트로부터, 다수의 응용을 위해 충분히 높은 분자량을 가지며 이어지는 황변이 적은, 용융 에스테르교환 방법에 의해 제조된 임의의 폴리카르보네이트를 개시하지 않는다.

발명의 내용

[0015] 그러므로 본 발명의 목적은 말단캡핑을 위한 추가의 물질을 사용하지 않고 디페놀 및 디페닐 카르보네이트로부터, 18,000 g/mol 이상의 충분한 분자량 M_w를 갖는, 용융 중축합 방법에 의해 제조된 방향족 폴리카르보네이트를 제공하는 것이며, 이는 135°C의 온도에서 1,000시간 동안 성형물을 열 저장한 후, 5 단위 미만의 황변 지수 YI, 바람직하게는 3 YI 단위 미만의 적은 이어지는 황변으로 특징된다.

[0016] 놀랍게도, 본 발명에 따른 그러한 폴리카르보네이트는 디페놀을 디페닐 카르보네이트와, 1종 이상의 촉매, 바람직하게는 포스포늄 또는 암모늄 촉매의 존재 하에, 온도, 압력 및 반응 시간의 반응 파라미터로 된 특정 조합에 해당하는 정의된 반응 조건 하에, 특히 중축합 상에서 반응시킴으로써 수득가능함이 이제 발견되었다. 본 발명에 따라 정의된 이러한 반응 조건 하에, 150 mg/kg 미만, 바람직하게는 120 mg/kg 이하, 특히 바람직하게는 100 mg/kg 이하이며, 바람직하게는 적어도 1 mg/kg의 낮은 OH 말단 기 함량을 가질 뿐 아니라 2,500 mg/kg 이하, 바람직하게는 2,000 mg/kg 이하, 특히 바람직하게는 1,500 mg/kg 이하, 특히 바람직하게는 1,000 mg/kg 이하의 프라이즈 분지 종의 낮은 함량을 갖는 방향족 폴리카르보네이트가 형성된다.

[0017] 그러므로 본 발명은 용융 에스테르교환 방법에서 방향족 디페놀과 디페닐 카르보네이트의 에스테르교환에 의해 수득된, 18,000 g/mol 이상의 중량평균 분자량 M_w 및 150 mg/kg 미만, 바람직하게는 120 mg/kg 이하, 특히 바람직하게는 100 mg/kg 이하의 OH 말단 기 함량, 그리고 5 mg/kg 이상 2,500 mg/kg 이하, 바람직하게는 2,000 mg/kg 이하, 특히 바람직하게는 1,500 mg/kg 이하, 특히 바람직하게는 1,000 mg/kg 이하의 프라이즈 분지 종의 함량을 갖는 폴리카르보네이트에 관한 것이다. 이들은 135°C의 공기 중 1,000시간에 걸쳐 열 노화 시 5 미만, 바람직하게는 3 미만의 단위의 황변 지수의, 감소된 이어지는 황변을 갖는다.

[0018] 본 발명은 또한,

[0019] a) 제1 방법 단계에서, 방향족 디페놀 및 디페닐 카르보네이트를 1종 이상의 촉매, 바람직하게는 포스포늄 또는 암모늄 화합물의 존재 하에 160°C 내지 280°C의 온도 및 250 mbar 내지 30 mbar의 압력에서 임의로 다단계 공정으로 폐놀을 제거하면서 반응시켜 10,000 g/mol 미만의 몰 질량 M_w를 갖는 올리고머성 방향족 카르보네이트를 수득하고,

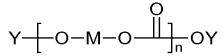
[0020] b) 제2 방법 단계에서는, a)에서 제조된 올리고머성 방향족 카르보네이트를 260°C 내지 310°C의 온도 및 10 mbar 내지 0.5 mbar의 압력에서 임의로 다단계 공정으로, 상기 제2 방법 단계에서 총 적어도 400분, 바람직하게는 적어도 500분의 체류 시간 동안 폐놀을 제거하면서 반응시켜, 18,000 g/mol 초과의 몰 질량 M_w를 갖는 고분자량 폴리카르보네이트를 수득하는 것을 특징으로 하는, 폴리카르보네이트의 제조 방법에 관한 것이다.

[0021] 본 발명에 따른 방법을 수행하기 위해, 예를 들어 WO 02/077067 A에 기재된 것과 같은 플랜트 디자인이 사용될 수 있다. 폴리카르보네이트의 합성은 디아릴 카르보네이트과 디히드록시아릴 화합물의 에스테르교환에 의해 4급 오늄 화합물의 존재 하에 수행되며, 올리고카르보네이트는 단계별로 증가하는 온도를 이용한 복수의 증발기 단계에서 제조되고, 직렬로 연결된 1 또는 2개의 고-점도 반응기에서, 더 증가되는 온도 및 감소되는 압력으로 축합되어 폴리카르보네이트를 제공한다.

[0022] 사용되는 비스페놀은 단량체성 폐놀, 바람직하게는 폐놀을 부수적인 성분으로 함유할 수 있다. 폴리카르보네이트는 또한 히드록실 및/또는 카르보네이트 말단 기, 및 적합한 디아릴 카르보네이트 및 비스페놀을 함유하는, 카르보네이트 올리고머의 축합에 의해서도 제조될 수 있다.

[0023] 바람직한 카르보네이트 올리고머는 10,000 [g/mol] 이하의 중량평균 분자량 M_w를 갖는 하기 화학식 I로 나타내어진다.

[0024] <화학식 I>



[0026] 상기 식에서, Y는 H 또는 비치환 또는 치환된 아릴 라디칼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 본 발명의 맥락에서 적합한 디아릴 카르보네이트는 디-C₆- 내지 디-C₁₄-아릴 에스테르, 바람직하게는 페놀 또는 알킬- 또는 아릴-치환된 페놀의 디에스테르, 즉 디페닐 카르보네이트, 디크레실 카르보네이트 및 디-4-tert-부틸페닐 카르보네이트이다. 디페닐 카르보네이트가 가장 바람직하다.

[0028] 적합한 디-C₆-내지 디-C₁₄-아릴 에스테르는 또한 2개의 상이한 아릴 치환기를 함유하는 비대칭 디아릴 에스테르를 포함한다. 페닐 크레실 카르보네이트 및 4-tert-부틸페닐 페닐 카르보네이트가 바람직하다.

[0029] 적합한 디아릴 에스테르는 또한 1종 초과의 디-C₆-C₁₄-아릴 에스테르의 혼합물을 포함한다. 바람직한 혼합물은 디페닐 카르보네이트, 디크레실 카르보네이트 및 디-4-tert-부틸페닐 카르보네이트의 혼합물이다.

[0030] 1몰의 디페놀을 기준으로, 디아릴 카르보네이트는 1.00 내지 1.30 몰의 양으로, 특히 바람직하게는 1.02 내지 1.20 몰의 양으로, 가장 바람직하게는 1.05 내지 1.15 몰의 양으로 사용될 수 있다.

[0031] 본 발명의 맥락에서 적합한 디히드록시아릴 화합물은 하기 화학식 II에 해당하는 것들이다.

[0032] <화학식 II>



[0033]

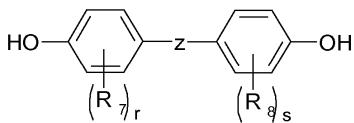
[0034] 상기 식에서,

[0035] R₆은 치환 또는 비치환된 페닐, 메틸, 프로필, 에틸, 부틸, Cl 또는 Br이고, q는 0, 1 또는 2를 나타낸다.

[0036] 바람직한 디히드록시벤젠 화합물은 1,3-디히드록시벤젠, 1,4-디히드록시벤젠 및 1,2-디히드록시벤zen이다.

[0037] 본 발명의 맥락에서 적합한 디히드록시디아릴 화합물은 하기 화학식 III에 해당하는 것들이다.

[0038] <화학식 III>



[0039]

[0040] 상기 식에서,

[0041] Z는 C₁- 내지 C₈-알킬리텐 또는 C₅- 내지 C₁₂-시클로알킬리텐, S, SO₂ 또는 단일 결합이고,

[0042] R₇, R₈은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 페닐, 메틸, 프로필, 에틸, 부틸, Cl 또는 Br이며,

[0043] r, s는 서로 독립적으로 0, 1 또는 2를 나타낸다.

[0044] 바람직한 디페놀은 4,4'-디히드록시비페닐, 4,4'-디히드록시비페닐 술피드, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산, 1,2-비스(4-히드록시페닐)벤젠, 1,3-비스(4-히드록시페닐)벤젠, 1,4-비스(4-히드록시페닐)벤젠, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,4-비스(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 2,2-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-클로로-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, 비스(4-히드록시페닐)술폰, 1,2-비스[2-(4-히드록시페닐)이소프로필]벤젠, 1,3-비스[2-(4-히드록시페닐)이소프로필]벤젠, 1,4-비스[2-(4-히드록시페닐)이소프로필]벤zen, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 2,4-비스(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산이다.

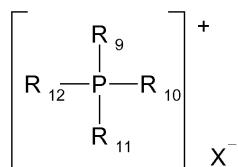
[0045] 가장 바람직한 디페놀은 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 4,4'-디히드록시비페닐, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판 및 1,3-비스[2-(4-히드록시페닐)이소프로필]벤젠이다.

[0046] 적합한 디페놀은 또한, 그에 의해 코폴리카르보네이트가 형성되도록, 1종 초과의 디페놀의 혼합물을 포함한다. 가장 바람직한 혼합 성분은 1,3-비스[2-(4-히드록시페닐)이소프로필]벤젠, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 4,4'-디히드록시비페닐 및 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판이다.

[0047] 뿐만 아니라, 예를 들어 3개의 판능성 페놀계 OH 기를 함유하는 화합물과 같은 분지화제가 첨가될 수 있다. 분지화는 비-뉴턴 유동 특성을 증가시킬 것이다. 적합한 분지화제는 플로로글루시놀, 3,3-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)-2-옥소-2,3-디히드로인돌, 4,6-디메틸-2,4,6-트리스(4-히드록시페닐)헵트-2-엔, 4,6-디메틸-2,4,6-트리스(4-히드록시페닐)헵탄, 1,3,5-트리스(4-히드록시페닐)벤젠, 1,1,1-트리스(4-히드록시페닐)에탄, 트리스(4-히드록시페닐)페닐메탄, 2,2-비스[4,4-비스(4-히드록시페닐)시클로헥실]프로판, 2,4-비스(4-히드록시페닐)이소프로필)페놀, 2,6-비스(2-히드록시-5'-메틸벤질)-4-메틸페놀, 2-(4-히드록시페닐)-2-(2,4-디히드록시페닐)프로판, 헥사키스(4-(4-히드록시페닐)이소프로필)페닐)오르토테레프탈레이트, 테트라키스(4-히드록시페닐)메탄, 테트라키스(4-(4-히드록시페닐)이소프로필)페녹시)메탄, 1,4-비스(4',4"-디히드록시트리페닐)메틸)벤젠 및 이사틴비스크레솔, 웬타에리트리톨, 2,4-디히드록시벤조산, 트리메스산, 시아누르산을 포함한다.

[0048] 본 발명에 따른 폴리카르보네이트의 제조에 적합한 촉매는 예를 들어 하기 화학식 IV에 의해 나타내어진 것들이다.

[0049] <화학식 IV>



[0050]

[0051] 상기 식에서,

[0052] R_9 , R_{10} , R_{11} 및 R_{12} 는 서로 독립적으로 동일 또는 상이한 C_1 - 내지 C_{18} -알킬렌, C_6 - 내지 C_{10} -아릴 또는 C_5 - 내지 C_6 -시클로알킬을 나타낼 수 있고, X^- 는 상응하는 산-염기 짹 $H^+ + X^- \rightarrow HX$ 가 11 미만의 pK_b 를 갖는 음이온을 나타낼 수 있다.

[0053] 바람직한 촉매는 테트라페닐포스포늄 플루오라이드, 테트라페닐포스포늄 테트라페닐보레이트 및 테트라페닐포스포늄 페놀레이트이다. 테트라페닐포스포늄 페놀레이트가 가장 바람직하다. 포스포늄 염 촉매의 바람직한 양은 예를 들어 디페놀 1몰 당 10^{-2} 내지 10^{-8} 몰이고, 촉매의 가장 바람직한 양은 디페놀 1몰 당 10^{-4} 내지 10^{-6} 몰이다. 임의로, 중합 속도를 증가시키기 위해 포스포늄 염(들)과 더불어 조촉매가 사용될 수 있다.

[0054] 그러한 조촉매는 예를 들어 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 염, 예컨대 리튬, 나트륨 및 칼륨의 수산화물, 알콕시드 및 아릴 옥시드, 바람직하게는 나트륨의 수산화물, 알콕시드 또는 아릴 옥시드 염이다. 수산화나트륨 및 나트륨 페놀레이트가 가장 바람직하다. 조촉매의 양은, 각 경우 사용되는 디히드록시디아릴 화합물의 질량을 기준으로, 각 경우 나트륨으로 계산할 때, 예를 들어 1 내지 200 $\mu g/kg$, 바람직하게는 5 내지 150 $\mu g/kg$, 가장 바람직하게는 10 내지 125 $\mu g/kg$ 의 범위 내일 수 있다.

[0055] 바람직하게는, 조촉매는 사용되지 않는다.

[0056] 본 발명에 따른 폴리카르보네이트가 제조되는 방식, 및 그것이 제조되는 플랜트, 및 그것이 제조되는 과정에 있

어서, 원리적으로 제한 및 제약은 없다. 바람직하게는, 상기 방법은 이하에 기재된 바와 같이 수행될 수 있다.

[0057] 또한, 올리고카르보네이트 제조의 방법 단계에서 온도 및 압력에 관하여 특정의 제한 및 제약은 없다. 선택된 온도, 압력 및 촉매가, 제거되는 모노히드록시아릴 화합물의 상응하는 신속한 제거와 함께 용융 에스테르교환을 가능하게 한다면 어떠한 조건도 가능하다.

[0058] 전체 공정에 걸쳐 온도는 일반적으로 180 내지 330°C이고, 압력은 15 bar 절대압 내지 0.01 mbar 절대압이다.

[0059] 연속적인 과정이 생성물 품질에 유리하기 때문에 바람직하게 선택된다.

[0060] 본 발명에 따른 그러한 연속적 방법은 1종 이상의 디히드록시아릴 화합물을 적어도 1종의 촉매를 사용하여 디페닐 카르보네이트와 예비축합시키고, 상기 예비축합 후, 복수의 이어지는 반응 증발기 단계에서 온도를 단계별로 증가시키고 압력을 단계별로 감소시키면서, 형성된 폐놀을 분리해내며 그 최종 생성물의 분자량을 증가시키는 방식으로 바람직하게 수행된다.

[0061] 개별 반응 증발기 단계에 적합한 장치, 기구 및 반응기는 방법의 과정에 따라, 열 교환기, 플래시 기구, 분리기, 컬럼, 증발기, 교반되는 용기 및 반응기 및 선택된 온도 및 압력에서 필요한 체류 시간을 제공하는 기타 시판되는 기구이다. 선택된 장치는 필요한 열 입력을 허용해야 하며, 용융 점도를 연속적으로 증가시키는데 적합하도록 디자인되어야 한다.

[0062] 모든 장치는 펌프, 파이프라인 및 밸브에 의해 서로 연결되어 있다. 모든 시설 사이의 파이프라인은 물론 가능하면 짧아야 하며, 파이프에서 굴곡의 수는 불필요하게 지연된 체류 시간을 방지하기 위해 가능하면 적게 유지되어야 한다.

[0063] 바람직한 연속적 과정에 의해 방법을 수행하기 위해, 반응물이 함께 용융되거나 고체 디히드록시아릴 화합물(들)이 디페닐 카르보네이트 용융물에 용해되거나, 고체 디페닐 카르보네이트 또는 카르보네이트들이 디히드록시아릴 화합물(들)의 용융물에 용해되거나, 두 원료가 용융물로, 바람직하게는 제조로부터 직접 조합될 수 있다. 원료의 별도 용융물의, 특히 디히드록시아릴 화합물의 용융물의 체류 시간은 가능한 한 짧게 조절된다. 한편, 개별 원료와 비교할 때 원료 혼합물의 감소된 용점으로 인하여, 용융 혼합물은 품질이 저하되지 않고 상응하게 더 낮은 온도에서 긴 수명 동안 체류할 수 있다.

[0064] 그 후, 바람직하게는 예를 들어 폐놀과 같은 적합한 용매에 용해된, 촉매(들)를 혼합하고 용융물을 반응 온도까지 가열한다.

[0065] 예를 들어 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 (비스페놀 A, BPA) 및 디페닐 카르보네이트 (DPC)가 서로 반응하여 폴리카르보네이트를 제공하는, 본 발명에 따른 방법의 특히 바람직한 실시양태가 이하에 예로써 기재되지만, 그에 국한됨을 의미하는 것은 아니다: 특히 바람직한 실시양태의 시작 시 반응 온도는 180 내지 220°C, 바람직하게는 190 내지 210°C, 매우 특히 바람직하게는 190°C이다. 15 내지 100분, 바람직하게는 30 내지 90분의 체류 시간의 경우, 형성된 히드록시아릴 화합물의 제거없이 반응 평형이 조절된다. 반응은 대기압에서 수행될 수 있지만, 기술적 이유로, 대기압 초파의 압력에서도 수행될 수 있다. 산업 플랜트에서 바람직한 압력은 2 내지 15 bar 절대압이다.

[0066] 30 중량% 이하 소량의 폐놀이 비스페놀 A에 첨가될 수 있다.

[0067] 압력이 100 내지 400 mbar, 바람직하게는 150 내지 300 mbar로 조절되고, 그 직후 같은 압력에서 적합한 장치 중 진입 온도까지 다시 가열된 제1 진공 챔버에서 용융 혼합물을 감압하였다. 감압 공정에서, 단량체가 여전히 존재하는 수득된 히드록시아릴 화합물은 기화된다. 진공 챔버의 바닥 온도는 약 190°C이고 상단 온도는 약 170°C이다. 임의로 같은 압력 및 같은 온도에서 펌프 순환시키면서, 바닥 수납용기에서 5 내지 70분의 체류 시간 후, 반응 혼합물을 그 압력이 30 내지 150 mbar, 바람직하게는 40 내지 120 mbar인 제3 진공 챔버에서 감압하고, 그 직후 같은 압력에서 적합한 장치 중 220 내지 290°C, 바람직하게는 230 내지 280°C의 온도로 가열한다.

[0068] 여기에서도, 단량체가 여전히 존재하는 수득된 히드록시아릴 화합물은 기화된다. 임의로 같은 압력 및 같은 온도에서 펌프 순환시키면서, 바닥 수납용기 중 5 내지 85분의 체류 시간 후, 반응 혼합물을 그 압력이 30 내지 150 mbar, 바람직하게는 40 내지 120 mbar인 제3 진공 챔버에서 감압하고, 그 직후 같은 압력에서 적합한 장치 중 220 내지 290°C, 바람직하게는 230 내지 280°C의 온도로 가열한다.

[0069] 여기에서도, 단량체가 여전히 존재하는 수득된 히드록시아릴 화합물은 기화된다. 임의로 같은 압력 및 같은 온도에서 펌프 순환시키면서, 바닥 수납용기 중 5 내지 100분의 체류 시간 후, 반응 혼합물을 그 압력이 5 내지

100 mbar, 바람직하게는 15 내지 100 mbar, 특히 바람직하게는 20 내지 80 mbar인 추가의 진공 챔버에서 감압하고, 그 직후 같은 압력에서 적합한 장치 중 250 내지 300°C, 바람직하게는 260 내지 290°C, 특히 바람직하게는 260 내지 280°C의 온도로 가열한다. 여기에서도, 단량체가 여전히 존재하는 수득된 히드록시아릴 화합물은 기화된다.

[0070] 이를 단계의 수는, 이 경우 예를 들어 4인데, 2 내지 6에서 변할 수 있다. 온도 및 압력은 필적할만한 결과를 수득하도록, 단계의 수가 변화함에 따라 상응하게 적용되어야 한다. 마지막 단계의 뒤에 수득되는 올리고머성 카르보네이트의 상태 점도는 1.04 내지 1.20, 바람직하게는 1.05 내지 1.15, 특히 바람직하게는 1.06 내지 1.12이다.

[0071] 본 발명에 따른 폴리카르보네이트의 제조를 위해, 제조된 올리고카르보네이트를, 임의로 최종 플래시/증발기 단계와 같은 압력 및 같은 온도에서 펌프 순환시키면서 바닥 수납용기 중 5 내지 100분의 체류 시간 후, 예를 들어 원반 또는 디스케이지 (discage) 반응기로 구성된 고점도 반응기 내로 옮기고, 250 내지 310°C, 바람직하게는 250 내지 290°C, 특히 바람직하게는 250 내지 280°C, 및 1 내지 15 mbar, 바람직하게는 2 내지 10 mbar에서, 150 내지 350분, 바람직하게는 200 내지 300분의 체류 시간 동안 더 축합시켰다. 생성물은 1.12 내지 1.28, 바람직하게는 1.13 내지 1.26, 특히 바람직하게는 1.13 내지 1.24의 상태 점도를 얻는다.

[0072] 상기 반응기를 떠나는 용융물을 추가의 원반 또는 디스케이지 반응기에서 원하는 최종 점도 또는 최종 분자량으로 만든다. 온도는 270 내지 330°C, 바람직하게는 280 내지 320°C, 특히 바람직하게는 280 내지 310°C이고, 압력은 0.01 내지 3 mbar, 바람직하게는 0.2 내지 2 mbar이며, 체류 시간은 150 내지 300분, 바람직하게는 200 내지 270분이다. 상대 점도는 의도된 용도에 요구되는 수준으로 조절되며, 1.18 내지 1.40, 바람직하게는 1.18 내지 1.37, 특히 바람직하게는 1.18 내지 1.35이다.

[0073] 이와 같이 수득된 폴리카르보네이트는 모든 폴리카르보네이트 말단 기를 기준으로, 150 mg/kg 미만, 바람직하게는 120 mg/kg 미만, 특히 바람직하게는 100 mg/kg 미만의 OH 말단 기를 함유하고, 5 mg/kg 초과 및 2,500 mg/kg 이하, 바람직하게는 2,000 mg/kg 이하, 특히 바람직하게는 1,500 mg/kg 이하, 특히 바람직하게는 1,000 mg/kg 이하의 프라이즈 분지 종의 함량을 갖는다.

[0074] 2개의 고점도 반응기의 기능은 단일 고점도 반응기에서 합쳐질 수도 있다.

[0075] 모든 방법 단계로부터의 증기는 즉시 배출되고, 수거 및 후처리된다. 상기 후처리는 높은 순도의 회수된 물질을 얻기 위해 대체로 증류에 의해 수행된다. 이는 예를 들어 DE-A 10 100 404에 따라 수행될 수 있다. 제거된 폐물을 초순수 형태로 회수 및 단리하는 것은 경제 및 생태적 관점에서 자명하다. 폐물은 디히드록시아릴 화합물 또는 디아릴 카르보네이트의 제조에 직접 사용될 수 있다.

[0076] 원반 또는 디스케이지 반응기는 긴 체류 시간으로 진공 하에 매우 큰, 연속적으로 개신되는 표면을 제공하는 것으로 특징된다. 원반 또는 디스케이지 반응기의 기하학적 형태는 생성물의 용융 점도에 적응될 것이다.

[0077] 예를 들어, DE 44 47 422 C2 및 EP-A 1 253 163에 기재된 반응기 또는 WO-A 99/28 370에 기재된 것과 같은 이 축 반응기가 적합하다.

[0078] 본 발명에 따른 방법의 전술한 특히 바람직한 실시양태는 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 (비스페놀 A, BPA) 외의 디히드록시아릴 화합물의 반응에도 적용될 수 있다. 개별 방법 단계에서 온도 및 압력 설정의 적응이 필요할 수 있다.

[0079] 매우 낮은 분자량의 것을 포함하는 올리고카르보네이트, 및 제조된 폴리카르보네이트는 대체로, 기어 펌프, 매우 다양한 디자인의 나사 또는 특정 디자인의 치환 펌프에 의해 운반된다.

[0080] 기구, 반응기, 파이프라인, 펌프 및 부품의 제조를 위해 특히 적합한 재료는 Cr Ni (Mo) 18/10 유형의 스테인레스 스틸, 예컨대 1.4571 또는 1.4541(문헌 [Stahlschluessel 2001, 발행인: Stahlschluessel Wegst GmbH, Th-Heuss-Strasse 36, D-71672 Marbach]) 및 유형 C의 Ni-기재 합금, 예컨대 2.4605 또는 2.4610 (문헌 [Stahlschluessel 2001, 발행인: Stahlschluessel Wegst GmbH, Th-Heuss-Strasse 36, D-71672 Marbach])이다. 스테인레스 스틸은 약 290°C의 공정 온도 이하에서 사용되고, Ni-기재 합금은 약 290°C 초과의 공정 온도에서 사용된다.

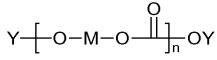
[0081] 실질적인 공정 파라미터, 예컨대 공정의 시작 시 디페닐카르보네이트 대 디히드록시아릴 화합물의 비, 압력, 온도 및 체류 시간은 최종 또는 마무리 반응기 이전 전체 플랜트에서, 반응 용융물이 최종 또는 마무리 반응기 내에 들어가기 전, 생성물의 의도되는 용도를 위해 충분한 분자량이 제조되고 특정 OH 말단 기 함량이 수득되도록

선택되어야 한다.

[0082] 최종 분자량은 반응기의 선택된 출구 온도, 압력 및 OH 말단 기 농도에 실질적으로 의존한다. 그러므로 상기 조건은 원하는 최종 생성물을 제조할 수 있도록, 마지막에서 두 번째 반응기로부터 선택되어야 한다.

[0083] 본 발명에 따른 용융 폴리카르보네이트는 하기 화학식 I로 특징된다.

[0084] <화학식 I>



[0085] [0086] 상기 식에서, 대괄호는 반복되는 구조 단위를 나타내고, M은 Ar 또는 다관능성 화합물 A, B, C 및 화합물 D이고, Ar은 하기 화학식 V 또는 VI, 바람직하게는 VI에 의해 나타내어진 화합물일 수 있고,

[0087] 다관능성 화합물 A는 화학식 A의 화합물이고,

[0088] 다관능성 화합물 B는 하기 화학식 B의 화합물이며,

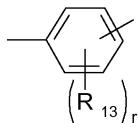
[0089] 다관능성 화합물 C는 하기 화학식 C의 화합물이고,

[0090] 화합물 D는 하기 화학식 D의 화합물이며,

[0091] 다관능성 화합물 A, B, C 및 D의 합은 5 mg/kg 이상 2,500 mg/kg 이하, 바람직하게는 2,000 mg/kg 이하, 특히 바람직하게는 1,500 mg/kg 이하, 특히 바람직하게는 1,000 mg/kg 이하이고,

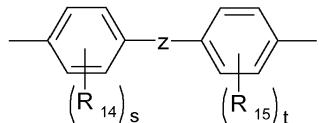
[0092] Y는 H 또는 하기 화학식 X의 화합물이다.

[0093] <화학식 V>



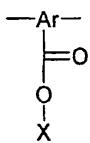
[0094]

[0095] <화학식 VI>



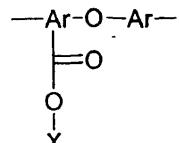
[0096]

[0097] <화학식 A>



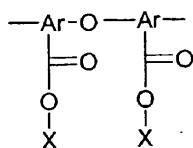
[0098]

[0099] <화학식 B>



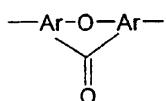
[0100]

[0101] <화학식 C>



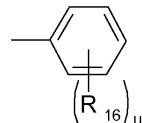
[0102]

[0103] <화학식 D>



[0104]

[0105] <화학식 X>



[0106]

[0107] 상기 식에서,

[0108] Z는 C_1 - 내지 C_8 -알킬리텐 또는 C_5 - 내지 C_{12} -시클로알킬리텐, S, SO_2 또는 단일 결합이고,[0109] R_{13} , R_{14} , R_{15} 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -알킬 라디칼, 바람직하게는 치환 또는 비치환된 페닐, 메틸, 프로필, 에틸, 부틸, Cl 또는 Br이며,

[0110] r, s, t는 서로 독립적으로 0, 1 또는 2를 나타내고,

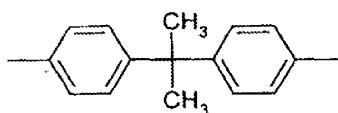
[0111] R_{16} 은 동일 또는 상이한 H, C_1 - 내지 C_{20} -알킬, C_6H_5 또는 $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ 이고,

[0112] u는 0, 1, 2 또는 3일 수 있으며,

[0113] X는 Y 또는 $-\text{[MOCOO]}_n\text{-Y}$ 이고, M 및 Y는 상기 언급된 의미를 갖는다.[0114] 본 발명에 따라 사용되는 폴리카르보네이트는 젤 투과 크로마토그래피로 측정할 때 18,000 내지 80,000, 바람직하게는 18,000 내지 60,000, 가장 바람직하게는 18,000 내지 40,000의 평균 분자량 M_w 를 가질 수 있다.

[0115]

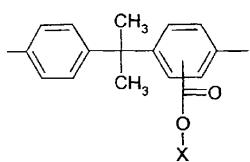
바람직하게는, Ar는 하기 화학식을 의미한다.



[0116]

[0117] 바람직하게는, 다관능성 화합물 A는 화합물 A1이다.

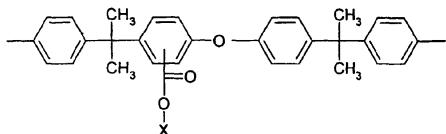
[0118] <화학식 A1>



[0119]

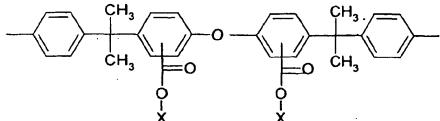
[0120] 바람직하게는, 화합물 B는 화합물 B1이다.

[0121] <화학식 B1>



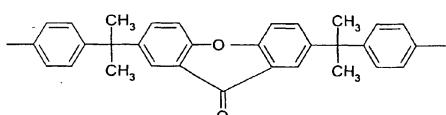
[0122] 바람직하게는, 다관능성 화합물 C는 화합물 C1이다.

[0124] <화학식 C1>



[0126] 화합물 A1, B1 및 C1에서, X는 상기 언급된 의미를 갖는다. 바람직하게는, 화합물 D는 화합물 D1이다.

[0127] <화학식 D1>



[0129] 전술한 용융 폴리카르보네이트는 단지 예로써 언급된 것이다. 성분 A1 내지 D1의 비율은 용융 폴리카르보네이트 중, 총량으로 5 mg/kg 이상 2,500 mg/kg 이하, 바람직하게는 2,000 mg/kg 이하, 특히 바람직하게는 1,500 mg/kg 이하, 특히 바람직하게는 1,000 mg/kg 이하로 존재한다.

[0130] 본 발명의 맥락에서 성분 A, B, C 및 D의 합은, 화합물 D 또는 D1이 이관능성이고 따라서 진정한 의미로 분자종이 아닌 경우일 지라도, 프라이즈 분자 종이라 표시된다.

[0131] 본 발명에 따른 폴리카르보네이트는 단독으로 또는 통상의 중합체 첨가제, 유기 및 또한 무기 충전제 및 강화물질 및/또는 기타 혼합된 중합체와의 혼합물로, 성형물의 제조에 사용될 수 있다. 통상의 첨가제의 예는: 이형제, 안정화제, 항산화제, 난연제, 염료, 안료, 항산화제, 핵제, 드립방지제 (antidrip agent), UV 흡수제, 금속 탈활성화제, 퍼옥시드 스캐빈저, 보조안정화제, 가소제 및 충격 개질제이다. 이를 첨가제는 문헌으로부터 공지된 통상의 양으로 임의로 첨가되며, 총 조성물을 기준으로 바람직하게는 10 ppm 내지 40 중량%, 특히 바람직하게는 50 ppm 내지 15 중량%의 양으로 사용된다.

[0132] 가능한 중합체성 구성성분의 예는: 스티렌/아크릴로니트릴 삼원중합체 (SAN), 아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌 삼원중합체 (ABS), 폴리메틸 메타크릴레이트 (PMMA), 플루오르화 폴리울레핀 (PTFE), 폴리페닐렌 술피드 (PPS), 폴리울레핀, 예컨대 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 에틸렌/프로필렌 고무, 에폭시 수지, 폴리에스테르, 예컨대 폴리부틸렌 테레프탈레이트 (PBT), 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET), 폴리시클로헥센디메탄올 (PCT), 에틸렌 글리콜 및 시클로헥센디메탄올테레프탈산의 2종 구성성분의 1:4 비의 코폴리에스테르 (PCTG), 에틸렌 글리콜 및 시클로헥센디메탄올테레프탈산의 2종 구성성분의 4:1 비의 코폴리에스테르 (PETG) 및 상 경계 공정에 의해 제조된 기타 폴리카르보네이트 및 상기 언급된 성분을 갖는 혼합물이다.

[0133] 본 발명에 따른 폴리카르보네이트는 조성물의 질량을 기준으로 바람직하게는 5 내지 95 중량%, 특히 바람직하게는 10 내지 90 중량%, 가장 바람직하게는 20 내지 80 중량%의 양으로 본 발명에 따른 조성물에 존재할 수 있다. 본 발명에 따른 조성물의 추가의 중합체성 구성성분은 조성물의 질량을 기준으로 바람직하게는 1 내지 60 중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 40 중량%, 가장 바람직하게는 2 내지 30 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0134] 상기 조성물은 충전된 또는 강화된 성형 물질을 기준으로 60 중량% 이하, 바람직하게는 10 내지 40 중량%의 무기 물질, 예컨대 충전제 및/또는 강화 물질을 함유할 수 있다. 본 발명에 따른 조성물에 난연제가, 조성물의 질량을 기준으로 35 중량% 이하, 바람직하게는 10 내지 25 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0135] 실시예[0136] 상대 용액 점도 (eta rel.)

- [0137] 상대 용액 점도는 25°C에서 우벨로데 (Ubbelohde) 모세관 점도계를 이용하여 디클로로메탄 중 5 g/l의 농도에서 측정되었다.
- [0138] Mw (중량평균 몰 질량)
- [0139] Mw의 측정은 젤 투과 크로마토그래피 (GPC) 및 254 nm의 파장에서 UV-검출에 의해 수행되었다. 이 목적을 위해, 디클로로메탄 중 0.2% PC 용액을 사용하였다. GPC의 보정은 공지된 몰 질량 분포를 갖는 선형 PC 표준을 이용하여 수행되었다.
- [0140] 페놀계 OH 말단
- [0141] 페놀계 OH 말단 기의 함량은 염화티타늄 (IV) 방법에 의해 결정되었다 (문헌 [A. Horbach, U. Veiel and H. Wunderlich, "Endgruppenbestimmung an aromatischen Polycarbonaten [Terminal group determination on aromatic polycarbonates]", Die Makromolekulare Chemie, 88, 215-231, 1965]).
- [0142] 페놀계 OH 말단 기는 폴리카르보네이트 1 kg 당 mg(OH)로 언급된다.
- [0143] YI
- [0144] 본 발명에 따른 성형 물질의 광학 특성의 측정은 ASTM E313에 따라 표준 시험 견본(60 x 40 x 4 mm)에서 소위 황변 지수(YI)를 측정함으로써 수행된다. 표준 시험 견본은 300°C의 용융 온도 및 90°C의 금형 온도에서 제조되었다.
- [0145] 화합물 A1, B1, C1 및 D1
- [0146] 화합물 A1, B1, C1 및 D1의 농도의 측정은 폴리카르보네이트의 알칼리성 가수분해 및 이어지는 HPLC에 의한 가수분해 생성물의 분석에 의해 수행된다. 화합물은 핵 자기 공명 스펙트럼에 의해 특징된다.
- [0147] 열 저장
- [0148] 열 저장을 위해, 표준 폴리카르보네이트 시험 견본(60 x 40 x 4 mm)을 공기 순환 오븐 중 135°C에서 1,000시간 동안 저장한다. 그 후 ASTM E313에 따라 YI를 측정한다. 제로 샘플(저장 전)에 대한 차이를 계산한다 (= ΔYI (1000시간)).
- [0149] 실시예 1-3의 제조를 위한 반응 조건을 표 1에 요약한다.
- [0150] 실시예 1
- [0151] 3,440 kg의 DPC/h (16,058 mol/h) 및 3,580 kg의 BPA/페놀 혼합물/h로 이루어진 7,020 kg/h의 용융 혼합물을, 2.3 kg/h의 촉매 용액을 가하면서, 저장 용기로부터 190°C로 가열된 열 교환기를 통해 펌프주입하고 지지 (hold-up) 컬럼으로 통과시켰다. 평균 체류 시간은 45분이었다. 촉매 혼합물은 4.5 kg의 페놀에 용해된, 테트라페닐포스포늄 페놀레이트 (TPPP)와 페놀의 페놀 부가물 (65.5 중량%의 테트라페닐포스포늄 페놀레이트 0.786 mol을 함유) 0.52 kg으로 이루어졌다. BPA/페놀 혼합물은 91.8 중량%의 BPA (14,396 mol) 및 8.2 중량%의 페놀(3,119 mol)로 이루어졌다. DPC/BPA 비는 1:115(mol/mol)이다.
- [0152] 다음, 용융물을 팽창 밸브로 통과시켜 225 mbar 하의 분리기 내에 넣었다. 유출하는 용융물을 다시, 낙하-필름 증발기 (플래시) 중 역시 225 mbar 하에 190°C로 가열하고, 수납용기에 수집하였다. 60분의 평균 체류 시간 후, 용융물을 다음의 동일하게 디자인된 세 단계로 펌프주입하였다. 2 번째/3 번째/4 번째 단계의 조건은 88/66/39 mbar ; 230/255/273°C 및 75/80/80분이었다.
- [0153] 형성된 올리고머를 하류의 디스케이지 반응기 (반응기 1) 중 7 mbar의 압력, 271°C의 온도 및 255분의 평균 체류 시간에서 더 축합시켰다. 그 후, 용융물을 제2 디스케이지 반응기 (반응기 2) 중 280°C, 1.1 mbar의 압력 및 255분의 평균 체류 시간에서 더 축합시키고, 반응기로부터 배출시켜 과립화하였다.
- [0154] 비교 실시예 2
- [0155] 7,798 kg의 DPC/h (36,402 mol/h) 및 8,128 kg의 BPA/페놀 혼합물/h로 이루어진 용융 혼합물 15,927 kg/h을, 6.35 kg/h의 촉매 용액을 가하면서, 저장 용기로부터 190°C로 가열된 열 교환기를 통해 펌프주입하고 지지 컬럼으로 통과시켰다. 평균 체류 시간은 45분이었다. 촉매 혼합물은 4.5 kg의 페놀에 용해된, 테트라페닐포스포늄 페놀레이트와 페놀의 페놀 부가물 (65.5 중량%의 테트라페닐포스포늄 페놀레이트 0.786 mol을 함유) 0.52 kg으로 이루어졌다. BPA/페놀 혼합물은 92.66 중량%의 BPA (32,990 mol) 및 7.34 중량%의 페놀(6,339 mol)로 이루

어졌다. DPC/BPA 비는 1:103(mol/mol)이다.

[0156] 다음, 용융물을 팽창 밸브로 통과시켜 236 mbar 하의 분리기 내에 넣었다. 유출하는 용융물을 다시, 낙하-필름 증발기 중 역시 236 mbar 하에 190°C로 가열하고, 수납용기에 수집하였다. 30분의 평균 체류 시간 후, 용융물을 다음의 동일하게 디자인된 두 단계로 펌프주입하였다. 2 번째/3 번째 단계의 조건은 95/50 mbar; 227/273°C 및 35/40분이었다.

[0157] 형성된 올리고머를 하류의 디스케이지 반응기 (반응기 1) 중 7 mbar의 압력, 274°C의 온도 및 120분의 평균 체류 시간에서 더 축합시켰다. 그 후, 용융물을 제2 디스케이지 반응기 (반응기 2) 중 290°C, 0.8 mbar의 압력 및 120분의 평균 체류 시간에서 더 축합시키고, 반응기로부터 배출시켜 과립화하였다.

비교 실시예 3

[0159] 6,390 kg의 DPC/h (29,829 mol/h) 및 6,060 kg의 BPA/h(26,545 mol/h)로 이루어진 용융 혼합물 12,450 kg/h을, 5.1 kg/h의 촉매 용액을 가하면서, 저장 용기로부터 190°C로 가열된 열 교환기를 통해 펌프주입하고 지지 컬럼으로 통과시켰다. 평균 체류 시간은 45분이었다. 촉매 혼합물은 4.5 kg의 폐놀에 용해된, 테트라페닐포스포늄 폐놀레이트와 폐놀의 폐놀 부가물 (65.5 중량%의 테트라페닐포스포늄 폐놀레이트 0.786 mol을 함유) 0.52 kg으로 이루어졌다. DPC/BPA 비는 1:124(mol/mol)이다.

[0160] 다음, 용융물을 팽창 밸브로 통과시켜 185 mbar 하의 분리기 내에 넣었다. 유출하는 용융물을 다시, 낙하-필름 증발기 (플래시) 중 역시 185 mbar 하에 190°C로 가열하고, 수납용기에 수집하였다. 20분의 평균 체류 시간 후, 용융물을 다음의 동일하게 디자인된 세 단계로 펌프주입하였다. 2 번째/3 번째/4 번째 단계의 조건은 95/70/40 mbar; 224/240/264°C 및 20/10/10분이었다.

[0161] 형성된 올리고머를 하류의 디스케이지 반응기 (반응기 1) 중 4.3 mbar의 압력, 280°C의 온도 및 40분의 평균 체류 시간에서 더 축합시켰다. 그 후, 용융물을 제2 디스케이지 반응기 (반응기 2) 중 301°C, 1.6 mbar의 압력 및 60분의 평균 체류 시간에서 더 축합시키고, 반응기로부터 배출시켜 과립화하였다.

[0162] 실시예는 그 특성에 있어서 표 2에 특징된다. 실시예 1과 다른 실시예의 비교는, 이어지는 황변의 경우(ΔYI (1000시간)), 다른 MPC 비교 실시예들에 비하여 본 발명에 따른 실시예 1의 뛰어난 특성을 보여준다.

표 1

실시예 1 ~ 3의 제조 조건의 개요

실시예		1*	2	3
BPA	[kg/h]	3286	7531	6060
DPC	[kg/h]	3440	7798	6390
폐놀	[kg/h]	294	597	--
폐놀 중 6.8%의 TPPP	[kg/h]	2.3	6.4	5.1
플래시 1	p [mbar]	225	236	185
	T [°C]	190	187	190
	t [min]	60	30	20
플래시 2	p [mbar]	88	95	95
	T [°C]	230	227	224
	t [min]	75	35	20
플래시 3	p [mbar]	66	50	70
	T [°C]	255	273	240
	t [min]	80	40	10
플래시 4	p [mbar]	39	--	40
	T [°C]	273	--	264
	t [min]	80	--	10
반응기 1	p [mbar]	7	7	4.3
	T [°C]	271	274	280
	t [min]	255	120	40
반응기 2	p [mbar]	1.1	0.8	1.6
	T [°C]	280	290	301
	t [min]	255	120	60

TPPP: 폐놀에 용해된 약 6.8% 테트라페닐포스포늄 폐놀레이트

*본 발명에 따름

표 2

설시 예의 특성

	설시 예 1 본 발명에 따른	설시 예 2 (비교)	설시 예 3 (비교)
페놀, OH [mg/kg]	90	303	430
Eta rel.	1.289	1.286	1.287
Mw [g/mol]	27367	26653	27184
YI	2.23	1.67	2.06
ΔYI (1000 h)	2.45	5.77	9.49
A1	355	370	649
B1	51	35	62
C1	24	11	35
D1	100	67	229

[0164]