



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년07월17일
(11) 등록번호 10-1285525
(24) 등록일자 2013년07월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 64/30 (2006.01) C08G 64/20 (2006.01)
C08J 5/00 (2006.01) C08L 69/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7012338
(22) 출원일자(국제) 2008년12월10일
심사청구일자 2010년09월14일
(85) 번역문제출일자 2010년06월04일
(65) 공개번호 10-2010-0096133
(43) 공개일자 2010년09월01일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2008/072455
(87) 국제공개번호 WO 2009/075305
국제공개일자 2009년06월18일
(30) 우선권주장
JP-P-2007-322490 2007년12월13일 일본(JP)
JP-P-2007-322491 2007년12월13일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP09268225 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
미쓰비시 가가꾸 가부시카이사
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고
(72) 발명자
후지 미치아키
일본 미에켄 옷카이치시 도호초 1반치 미쓰비시
가가꾸 가부시카이사 나이
나미키 신고
일본 미에켄 옷카이치시 도호초 1반치 가부시카
이사 미쓰비시 가가꾸 가가꾸기쥬즈켄큐센타 나이
야마모토 마사키
일본 후쿠오카켄 기타큐슈시 야하타니시쿠 구로사
키시로이시 1방 1고 미쓰비시 가가꾸 가부시카
이사 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 16 항

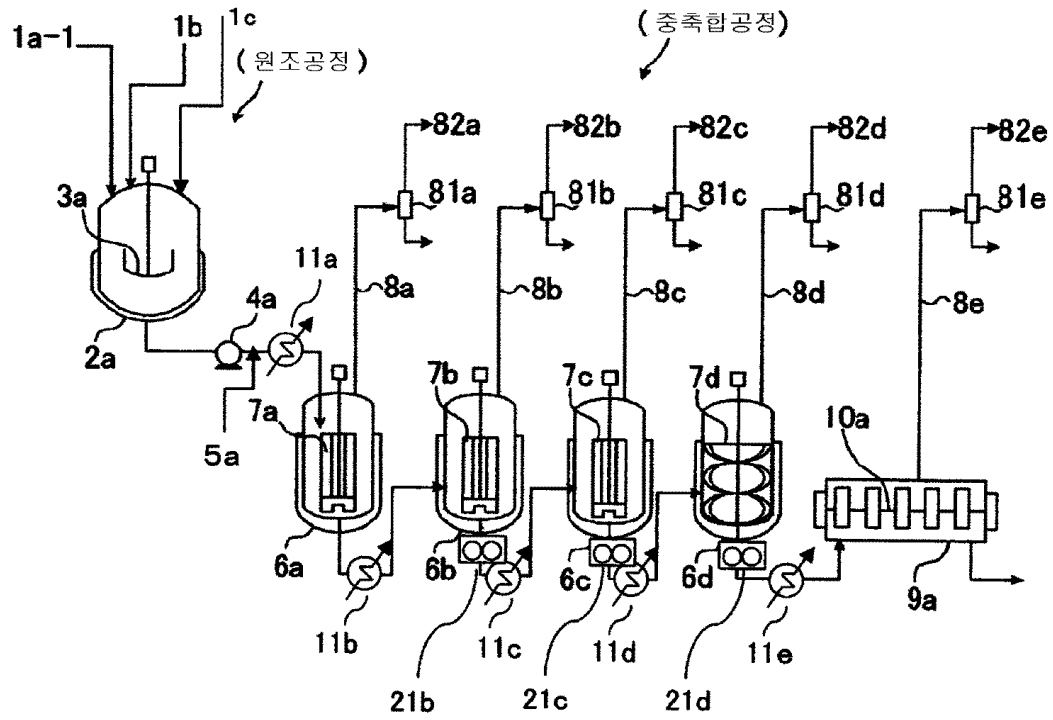
심사관 : 강희만

(54) 발명의 명칭 폴리카보네이트의 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 과제는 기계적 강도가 우수하고, 내열성이 있고, 굴절률이 작고, 아베수가 크고, 복굴절이 작으며, 투명성이 우수한 폴리카보네이트를 제공하는 것에 관한 것이다. 본 발명은 분자 내에 적어도 1 개의 연결기 -CH₂-O- 를 갖는 디하이드록시 화합물을 함유하는 디하이드록시 화합물과, 탄산디에스테르를 용융 중축합하여 얻어지고, 환원 점도가 0.40 dℓ/g 이상 1.70 dℓ/g 이하이며, 포름산 함유량이 5 중량ppm 미만인 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트에 관한 것이다.

대표도



특허청구의 범위

청구항 1

적어도 2 개의 반응기를 직렬로 이용하여, 주사슬에 방향족기에 결합된 에테르기를 갖는 화합물, 무수 당 알코올, 및 고리형 에테르 구조를 갖는 디올류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1 종의 디하이드록시 화합물과 탄산디에스테르를 용융 중축합하여 폴리카보네이트를 제조할 때에, 반응기에서의 폴리머 온도와 가열 매체의 온도차를, 생성된 폴리카보네이트의 환원 점도가 0.10 dl/g 이하일 때에는 80 °C 이하로 하고, 환원 점도가 0.10 dl/g 을 초과하고 0.40 dl/g 이하일 때에는 60 °C 이하로 하며, 환원 점도가 0.40 dl/g 을 초과할 때에는 40 °C 이하로 하는 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

제 1 단계 반응기에서의 폴리머 온도와 가열 매체의 온도차를, 생성된 폴리카보네이트의 환원 점도가 0.10 dl/g 이하일 때에는 80 °C 이하로 하고, 환원 점도가 0.10 dl/g 을 초과하고 0.40 dl/g 이하일 때에는 60 °C 이하로 하며, 환원 점도가 0.40 dl/g 을 초과할 때에는 40 °C 이하로 하는 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

최종단의 반응기에서의 폴리머 온도와 가열 매체의 온도차를, 생성된 폴리카보네이트의 환원 점도가 0.30 dl/g 이하일 때에는 60 °C 이하로 하고, 환원 점도가 0.30 dl/g 을 초과하고 0.40 dl/g 이하일 때에는 50 °C 이하로 하며, 환원 점도가 0.40 dl/g 을 초과할 때에는 40 °C 이하로 하는 방법.

청구항 4

주사슬에 방향족기에 결합된 에테르기를 갖는 화합물, 무수 당 알코올, 및 고리형 에테르 구조를 갖는 디올류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1 종의 디하이드록시 화합물과 탄산디에스테르를, 가열 매체에 의해 가열하면서 용융 중축합하여 폴리카보네이트를 제조하는 방법으로서,

상기 디하이드록시 화합물과 탄산디에스테르의 혼합물을, 용융 하에서, 수직 회전축과, 이 수직 회전축에 장착된 교반 날개를 구비하는 수형(豎型) 반응기에 공급하여, 온도 150 °C ~ 270 °C 에서 중축합 반응을 실시하여, 환원 점도가 0.03 ~ 0.40 dl/g 인 폴리카보네이트를 얻는 제 1 단계 중축합 공정과,

제 1 단계 중축합 공정에서 얻어진 폴리카보네이트를, 수평 회전축과, 이 수평 회전축에 직각으로 장착된 서로 불연속인 교반 날개를 갖고, 또한 수평 회전축의 길이를 L 로 하고, 교반 날개의 회전 직경을 D 로 했을 때에 L / D 가 1 ~ 15 인 횡형(橫型) 교반 반응기에 공급하여, 온도 210 °C ~ 270 °C 에서 중축합 반응을 실시하여, 환원 점도가 0.20 ~ 1.70 dl/g 인 폴리카보네이트를 얻는 제 2 단계 중축합 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트의 제조 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

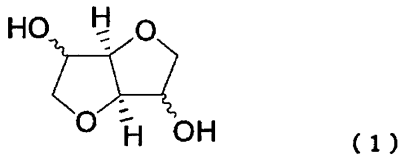
디하이드록시 화합물이 추가로 지환식 디하이드록시 화합물, 지방족 디하이드록시 화합물, 옥시알킬렌글리콜류, 방향족 디하이드록시 화합물 및 고리형 에테르 구조를 갖는 디올류로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 디하이드록시 화합물을 함유하는 방법.

청구항 6

제 1 항 또는 제 4 항에 있어서,

디하이드록시 화합물이 하기 일반식 (1) 로 나타내는 디하이드록시 화합물을 함유하는 폴리카보네이트의 방법.

[화학식 1]



청구항 7

제 6 항에 있어서,

전체 디하이드록시 화합물에 대한 일반식 (1) 로 나타내는 디하이드록시 화합물의 비율이 10 몰% 이상, 90 몰% 이하인 방법.

청구항 8

제 1 항 또는 제 4 항에 있어서,

가열 매체의 온도가 270 ℃ 이하인 방법.

청구항 9

주사슬에 방향족기에 결합된 에테르기를 갖는 화합물, 무수 당 알코올, 및 고리형 에테르 구조를 갖는 디올류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1 종의 디하이드록시 화합물과, 탄산디에스테르를 용융 중축합하여 얻어지고, 환원 점도가 0.40 dl/g 이상 1.70 dl/g 이하이며, 포름산 함유량이 5 중량ppm 미만인 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

말단 페닐기 농도가 30 μeq/g 이상, 200 μeq/g 이하인 폴리카보네이트.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

페놀 함유량이 500 중량ppm 이하인 폴리카보네이트.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

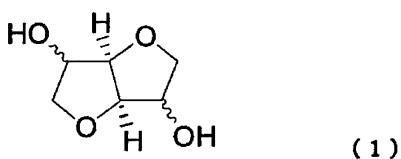
페놀 함유량이 500 중량ppm 이하인 폴리카보네이트.

청구항 13

제 9 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

디하이드록시 화합물이 하기 일반식 (1) 로 나타내는 디하이드록시 화합물을 함유하는 폴리카보네이트.

[화학식 2]

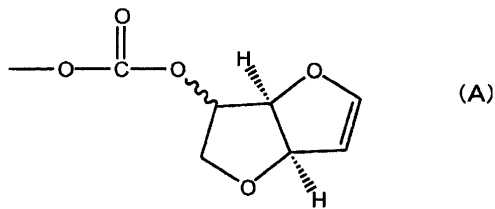


청구항 14

제 13 항에 있어서,

하기 구조식 (A) 로 나타내는 말단 이중 결합의 함유량이 10 $\mu\text{eq/g}$ 이하인 폴리카보네이트.

[화학식 3]



청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

제 9 항에 기재된 폴리카보네이트 또는 그 조성물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 성형물.

청구항 22

제 1 항 또는 제 4 항에 기재된 방법에 의해 얻어지고, 환원 점도가 0.40 dl/g 이상 1.70 dl/g 이하이며, 포름산 함유량이 5 중량ppm 미만이고, 말단 페닐기 농도가 30 $\mu\text{eq/g}$ 이상, 200 $\mu\text{eq/g}$ 이하인 폴리카보네이트.

명세서

기술분야

본 발명은 바이오매스 자원인 전분 등의 당질로부터 유도할 수 있는 구성 단위를 함유하는, 내열성, 성형성, 및 기계적 강도가 우수하고, 또한 굴절률이 작으며, 아베수가 크다는 우수한 광학 특성을 갖는 폴리카보네이트, 그 폴리카보네이트의 제조 방법, 그 폴리카보네이트 또는 그 조성물로 이루어지는 성형물에 관한 것이다.

배경기술

폴리카보네이트는 일반적으로 비스페놀류를 모노머 성분으로 하고, 투명성, 내열성, 기계적 강도 등의 우위성을 살려, 전기·전자 부품, 자동차용 부품, 광학 기록 매체, 렌즈 등의 광학 분야 등에서 이른바 엔지니어링 플라스틱으로서 널리 이용되고 있다. 그러나, 최근 급격하게 보급되고 있는 플랫 패널 디스플레이 등의 광학 보상 필름 용도에서는, 저복굴절이나 저광탄성 계수 등, 더욱 고도의 광학적 특성이 요구되게 되어, 기존의 방향족 폴리카보네이트로는 그 요구에 응할 수 없게 되었다.

- [0003] 또, 종래의 폴리카보네이트는 일반적으로 석유 자원으로부터 유도되는 원료를 사용하여 제조된다. 그러나, 최근 석유 자원의 고갈이 우려되고 있어, 식물 등의 바이오매스 자원으로부터 얻어지는 원료를 사용한 폴리카보네이트의 제공이 요구되고 있다. 또, 이산화탄소 배출량의 증가, 축적에 의한 지구 온난화가, 기후 변동 등을 초래하는 것이 우려되는 점에서도, 사용 후 폐기 처분을 해도 카본 뉴트럴인, 식물에서 유래된 모노머를 원료로 한 폴리카보네이트의 개발이 요구되고 있다.
- [0004] 종래, 식물에서 유래된 모노머로서 복소고리 구조를 갖는 이소소르비드를 사용하고, 탄산디페닐과의 에스테르 교환에 의해 폴리카보네이트를 얻는 것이 제안되어 있다 (예를 들어, 특허문헌 1 참조). 또, 이소소르비드와 다른 디하이드록시 화합물의 공중합 폴리카보네이트로서, 비스페놀 A 를 공중합한 폴리카보네이트가 제안되어 있고 (예를 들어, 특허문헌 2 참조), 또한 이소소르비드와 지방족 디올을 공중합함으로써, 이소소르비드로 이루어지는 호모 폴리카보네이트의 강직성을 개선하는 시도가 이루어졌다 (예를 들어, 특허문헌 3 참조).
- [0005] 한편, 지환식 디하이드록시 화합물인 1,4-시클로헥산디메탄올을 중합한 폴리카보네이트로는, 다수 제안되어 있는데 (예를 들어, 특허문헌 4, 5), 이들 폴리카보네이트의 분자량은 기껏해야 4000 정도로 낮은 것으로서, 이 때문에 유리 전이 온도가 낮은 것이 많다.
- [0006] 이소소르비드 등의 복소고리식 구조를 갖는 모노머로 이루어지는 폴리카보네이트는, 투명성이 높고, 내열성이 우수하고, 굴절률이 작으며, 아베수가 작은 점에서, 광학 보상 필름 등의 용도에 대한 전개가 기대되고 있다. 그러나, 이러한 구조를 갖는 폴리카보네이트는 종래의 비스페놀 구조로 이루어지는 방향족 폴리카보네이트에 비하면, 반응성이 떨어지는 한편, 열안정성이 나빠, 종래의 제조 방법에서는 성형 재료로서 요구되는 분자량의 것을 얻기 위해서는, 색조나 투명성 등의 성능을 희생으로 하지 않을 수 없었다. 또한, 중합 반응 중의 열 열화에 의해 포름산 등의 부생물 초래하고, 그것이 폴리머 중에 잔존하여, 성형시에 휘발되어 금형이나 물의 부식 등, 여러 가지 문제를 일으킨다는 문제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 영국 특허 제1079686호 명세서
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 소56-55425호
(특허문헌 0003) 국제 공개 제2004/111106호 팜플렛
(특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 평6-145336호
(특허문헌 0005) 일본 특허공보 소63-12896호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 특허문헌 1 ~ 5 에 기재되어 있는 폴리카보네이트는, 석유 원료에서 유래된 종래의 방향족 폴리카보네이트에 비해, 내열성, 투명성, 열안정성, 색조의 면에서 불충분하여, 광학 재료나 성형 재료에 사용하는 것이 곤란하였다. 이 때문에, 방향족 폴리카보네이트의 높은 내열성과 투명성을 유지하면서, 굴절률이 작고, 아베수가 작으며, 열안정성, 색조가 우수한 폴리카보네이트의 개발이 요망되었고, 나아가서는 이러한 폴리카보네이트의 품질을 훼손하지 않고 제조하는 방법이 요망되었다.
- [0009] 본 발명의 목적은, 상기 종래의 문제점을 해소하여, 기계적 강도가 우수하고, 내열성이 있고, 굴절률이 작고, 아베수가 크고, 복굴절이 작으며, 투명성, 색조, 열안정성, 성형 안정성이 우수한 폴리카보네이트, 그 폴리카보네이트의 제조 방법, 그 폴리카보네이트 또는 그 조성물로 이루어지는 성형물을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해, 예의 검토를 거듭한 결과, 기계적 강도가 우수하고, 내열성이 있고, 굴절률이 작고, 아베수가 크고, 복굴절이 작으며, 투명성, 열안정성, 색조가 우수한 폴리카보네이트 및 그 제조

방법을 알아내었다. 즉, 본 발명의 요지는 하기 [1] ~ [20] 에 있다.

[0011] [1] 적어도 2 개의 반응기를 직렬로 이용하여, 분자 내에 적어도 1 개의 연결기 $-CH_2-O-$ 를 갖는 디하이드록시 화합물을 함유하는 디하이드록시 화합물과 탄산디에스테르를 용융 중축합하여 폴리카보네이트를 제조할 때에, 적어도 하나의 반응기에서의 폴리머 온도와 가열 매체의 온도차를, 생성된 폴리카보네이트의 환원 점도가 0.10 dl/g 이하일 때에는 80 °C 이하로 하고, 환원 점도가 0.10 dl/g 을 초과하고 0.40 dl/g 이하일 때에는 60 °C 이하로 하며, 환원 점도가 0.40 dl/g 을 초과할 때에는 40 °C 이하로 하는 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트의 제조 방법.

[0012] [2] 제 1 단계 반응기에서의 폴리머 온도와 가열 매체의 온도차를, 생성된 폴리카보네이트의 환원 점도가 0.10 dl/g 이하일 때에는 80 °C 이하로 하고, 환원 점도가 0.10 dl/g 을 초과하고 0.40 dl/g 이하일 때에는 60 °C 이하로 하며, 환원 점도가 0.40 dl/g 을 초과할 때에는 40 °C 이하로 하는, [1] 에 기재된 방법.

[0013] [3] 최종단의 반응기에서의 폴리머 온도와 가열 매체의 온도차를, 생성된 폴리카보네이트의 환원 점도가 0.30 dl/g 이하일 때에는 60 °C 이하로 하고, 환원 점도가 0.30 dl/g 을 초과하고 0.40 dl/g 이하일 때에는 50 °C 이하로 하며, 환원 점도가 0.40 dl/g 을 초과할 때에는 40 °C 이하로 하는, [1] 또는 [2] 에 기재된 방법.

[0014] [4] 분자 내에 적어도 1 개의 연결기 $-CH_2-O-$ 를 갖는 디하이드록시 화합물을 함유하는 디하이드록시 화합물과 탄산디에스테르를, 가열 매체에 의해 가열하면서 용융 중축합하여 폴리카보네이트를 제조하는 방법으로서,

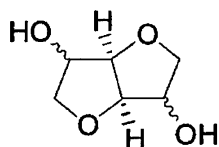
[0015] 상기 디하이드록시 화합물과 탄산디에스테르의 혼합물을, 용융 하에서, 수직 회전축과, 이 수직 회전축에 장착된 교반 날개를 구비하는 수형 (豎型) 반응기에 공급하여, 온도 150 °C ~ 270 °C 에서 중축합 반응을 실시하여, 환원 점도가 0.03 ~ 0.40 dl/g 인 폴리카보네이트를 얻는 제 1 단계 중축합 공정과,

[0016] 제 1 단계 중축합 공정에서 얻어진 폴리카보네이트를, 수평 회전축과, 이 수평 회전축에 거의 직각으로 장착된 서로 불연속인 교반 날개를 갖고, 또한 수평 회전축의 길이를 L 로 하고, 교반 날개의 회전 직경을 D 로 했을 때에 L / D 가 1 ~ 15 인 횡형 (橫型) 교반 반응기에 공급하여, 온도 210 °C ~ 270 °C 에서 중축합 반응을 실시하여, 환원 점도가 0.20 ~ 1.70 dl/g 인 폴리카보네이트를 얻는 제 2 단계 중축합 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트의 제조 방법.

[0017] [5] 디하이드록시 화합물이, 추가로 지환식 디하이드록시 화합물, 지방족 디하이드록시 화합물, 옥시알킬렌글리콜류, 방향족 디하이드록시 화합물 및 고리형 에테르 구조를 갖는 디올류로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 디하이드록시 화합물을 함유하는, [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 방법.

[0018] [6] 분자 내에 적어도 1 개의 연결기 $-CH_2-O-$ 를 갖는 디하이드록시 화합물이, 하기 일반식 (1) 로 나타내는 디하이드록시 화합물을 함유하는, [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트의 방법.

[0019] [화학적식 1]



(1)

[0020]

[0021] [7] 전체 디하이드록시 화합물에 대한 일반식 (1) 로 나타내는 디하이드록시 화합물의 비율이 10 몰% 이상인, [6] 에 기재된 방법.

[0022] [8] 가열 매체의 온도가 270 °C 이하인, [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 방법.

[0023] [9] 분자 내에 적어도 1 개의 연결기 $-CH_2-O-$ 를 갖는 디하이드록시 화합물을 함유하는 디하이드록시 화합물과, 탄산디에스테르를 용융 중축합하여 얻어지고, 환원 점도가 0.40 dl/g 이상 1.70 dl/g 이하이며, 포름산 함유량이 5 중량ppm 미만인 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트.

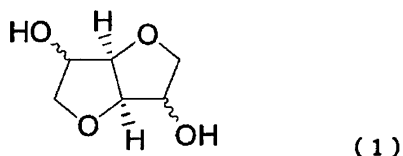
[0024] [10] 말단 페닐기 농도가 30 μ eq/g 이상인, [9] 에 기재된 폴리카보네이트.

[0025] [11] 페놀 함유량이 500 중량ppm 이하인, [9] 또는 [10] 에 기재된 폴리카보네이트.

[0026] [12] 분자 내에 적어도 1 개의 연결기 $-CH_2-O-$ 를 갖는 디하이드록시 화합물이, 하기 일반식 (1) 로 나타내는

디하이드록시 화합물을 함유하는, [9] 내지 [11] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트.

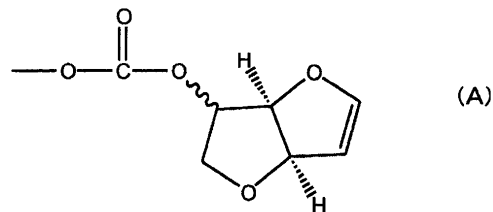
[0027] [화학식 2]



[0028]

[0029] [13] 하기 구조식 (A) 로 나타내는 말단 이중 결합의 함유량이 10 $\mu\text{eq/g}$ 이하인, [12] 에 기재된 폴리카보네이트.

[0030] [화학식 3]



[0031]

[0032] [14] [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 방법에 의해 얻어지는 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트.

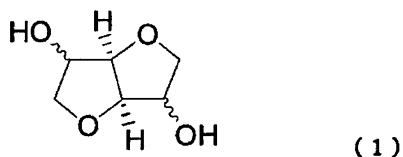
[0033] [15] 환원 점도가 0.40 dl/g 이상 1.70 dl/g 이하이며, 포름산 함유량이 5 중량ppm 미만인, [14] 에 기재된 폴리카보네이트.

[0034] [16] 말단 페닐기 농도가 30 $\mu\text{eq/g}$ 이상인, [14] 또는 [15] 에 기재된 폴리카보네이트.

[0035] [17] 페놀 함유량이 500 중량ppm 이하인, [14] 내지 [16] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트.

[0036] [18] 하기 일반식 (1) 로 나타내는 디하이드록시 화합물에서 유래되는 구조를 함유하는, [14] 내지 [17] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트.

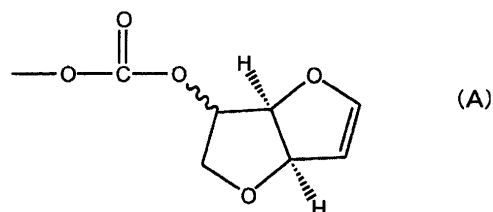
[0037] [화학식 4]



[0038]

[0039] [19] 하기 구조식 (A) 로 나타내는 말단 이중 결합의 함유량이 10 $\mu\text{eq/g}$ 이하인, [18] 에 기재된 폴리카보네이트.

[0040] [화학식 5]



[0041]

[0042] [20] [9] 내지 [19] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트 또는 그 조성물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 성형물.

발명의 효과

[0043] 본 발명의 방법에 의해, 착색 등이 적은 고품질의 폴리카보네이트를 안정적 또한 효율적으로 제조할 수 있다.

본 발명의 폴리카보네이트는 열안정성이 높고, 굴절률이 낮고, 아베수가 크고, 광학적 이방성이 작으며, 또

기계적 강도, 열안정성, 색조가 우수하고, 용도에 따라 유리 전이 온도를, 예를 들어 45 °C 에서 155 °C 까지 조절할 수 있기 때문에, 유연성이 필요한 필름, 시트 분야, 내열성이 필요한 보틀, 용기 분야, 나아가서는 카메라 렌즈, 파인더 렌즈, CCD 나 CMOS 용 렌즈 등의 렌즈 용도, 액정이나 플라스마 디스플레이 등에 사용되는 위상차 필름, 확산 시트, 편광 필름 등의 광학용 필름 ; 시트, 광디스크, 광학 재료, 광학 부품, 색소, 전하 이동제 등을 고정화시키는 바인더 용도와 같은 폭 넓은 분야에 대한 재료 제공이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0044] 도 1 은 본 발명의 폴리카보네이트의 제조 방법 (I) 에 관련된 제조 장치의 일례를 나타내는 도면이다.

도 2 는 본 발명의 폴리카보네이트의 제조 방법 (II) 에 관련된 제조 장치의 일례를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0045] 이하에 본 발명의 실시형태를 상세히 설명하는데, 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은, 본 발명의 실시형태의 일례 (대표예) 로서, 본 발명은 그 요지를 초과하지 않는 한 이하의 내용에 한정되지 않는다.

[0046] 본 발명의 폴리카보네이트의 제조 방법 (I) (이하 이것을 「본 발명의 방법 (I)」 이라고 약칭하는 경우가 있다) 은, 상기 [1] 과 같이, 적어도 2 개의 반응기를 직렬로 이용하여, 분자 내에 적어도 1 개의 연결기 $-CH_2-O-$ 를 갖는 디하이드록시 화합물을 함유하는 디하이드록시 화합물과 탄산디에스테르를 용융 중축합하여 폴리카보네이트를 제조할 때에, 적어도 하나의 반응기에서의 폴리머 온도와 가열 매체의 온도차를, 생성된 폴리카보네이트의 환원 점도가 0.10 dl/g 이하일 때에는 80 °C 이하로 하고, 환원 점도가 0.10 dl/g 을 초과하고 0.40 dl/g 이하일 때에는 60 °C 이하로 하며, 환원 점도가 0.40 dl/g 을 초과할 때에는 40 °C 이하로 하는 것을 특징으로 한다.

[0047] 또, 본 발명의 다른 양태에 관련된 폴리카보네이트의 제조 방법 (II) (이하 이것을 「본 발명의 방법 (II)」 라고 약칭하는 경우가 있다) 는, 상기 [4] 와 같이 분자 내에 적어도 1 개의 연결기 $-CH_2-O-$ 를 갖는 디하이드록시 화합물을 함유하는 디하이드록시 화합물과 탄산디에스테르를, 가열 매체에 의해 가열하면서 용융 중축합하여 폴리카보네이트를 제조하는 방법으로서,

[0048] 상기 디하이드록시 화합물과 탄산디에스테르의 혼합물을, 수직 회전축과, 이 수직 회전축에 장착된 교반 날개를 구비하는 수형 반응기에 공급하여, 온도 150 °C ~ 270 °C 에서 중축합 반응을 실시하여, 환원 점도가 0.03 ~ 0.40 dl/g 인 폴리카보네이트를 얻는 제 1 단계 중축합 공정과,

[0049] 제 1 단계 중축합 공정에서 얻어진 폴리카보네이트를, 수평 회전축과, 이 수평 회전축에 거의 직각으로 장착된 서로 불연속인 교반 날개를 갖고, 또한 수평 회전축의 길이를 L 로 하고, 교반 날개의 회전 직경을 D 로 했을 때에 L / D 가 1 ~ 15 인 횡형 교반 반응기에 공급하여, 온도 210 °C ~ 270 °C 에서 중축합 반응을 실시하여, 상기 환원 점도가 0.20 ~ 1.70 dl/g 인 폴리카보네이트를 얻는 제 2 단계 중축합 공정을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0050] 여기에서, 본 발명에서 「환원 점도」란, 폴리카보네이트의 페놀과 1,1,2,2-테트라클로로에탄의 중량비 1 : 1 혼합 용매를 사용하여, 온도 30.0 °C ± 0.1 °C 에서 농도 1.00 g/dl 로 측정한 값 (η_{sp}/c) 이다. 환원 점도의 측정법에 대해서는, 실시예의 항에서 상세히 서술한다.

[0051] 또한, 본 발명의 폴리카보네이트는, 상기 [9] 와 같이 분자 내에 적어도 1 개의 연결기 $-CH_2-O-$ 를 갖는 디하이드록시 화합물을 함유하는 디하이드록시 화합물과 탄산디에스테르를 용융 중축합하여 얻어지고, 환원 점도가 0.40 dl/g 이상 1.70 dl/g 이하이며, 포름산 함유량이 5 중량ppm 미만인 것을 특징으로 하는 것, 또는 상기 [14] 와 같이 본 발명의 방법 (I) 또는 (II) 에 의해 얻어지는 것을 특징으로 한다.

[0052] 상기와 같이 본원 발명은 「분자 내에 적어도 1 개의 연결기 $-CH_2-O-$ 를 갖는 디하이드록시 화합물」 (이하 이것을 「디하이드록시 화합물 (I)」 이라고 약칭하는 경우가 있다) 을 사용하는 것을 하나의 요건으로 한다.

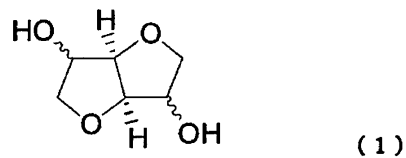
[0053] 여기에서, 디하이드록시 화합물 (I) 로는, 2 개의 알코올성 수산기를 갖고, 분자 내에 연결기 $-CH_2-O-$ 를 갖는 구조를 함유하며, 중합 촉매의 존재 하에서, 탄산디에스테르와 반응하여 폴리카보네이트를 생성할 수 있는 화합물이면 어떠한 구조의 화합물이어도 된다.

[0054] 디하이드록시 화합물 (I) 에서의 「연결기 $-CH_2-O-$ 」란, 수소 원자 이외의 원자와 서로 결합하여 분자를 구성하

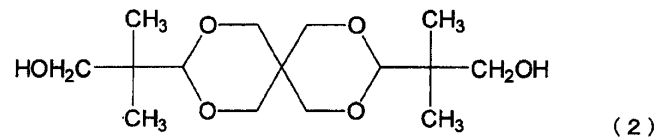
는 구조를 의미한다. 이 연결기에 있어서, 적어도 산소 원자가 결합할 수 있는 원자 또는 탄소 원자와 산소 원자가 동시에 결합할 수 있는 원자로는, 탄소 원자가 가장 바람직하다. 디하이드록시 화합물 (I) 내 「연결기 -CH₂-O-」의 수는 1 이상, 바람직하게는 2 ~ 4 이다.

더욱 구체적으로는, 디하이드록시 화합물 (I) 로는 예를 들어, 9,9-비스(4-(2-하이드록시에톡시)페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-(2-하이드록시에톡시)-3-메틸페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-(2-하이드록시에톡시)-3-이소프로필페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-(2-하이드록시에톡시)-3-이소부틸페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-(2-하이드록시에톡시)-3-tert-부틸페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-(2-하이드록시에톡시)-3-시클로헥실페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-(2-하이드록시에톡시)-3-페닐페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-(2-하이드록시에톡시)-3,5-디메틸페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-(2-하이드록시에톡시)-3-tert-부틸-6-메틸페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-(3-하이드록시-2,2-디메틸프로폭시)페닐)플루오렌 등, 측사슬에 방향족기를 갖고, 주사슬에 방향족기에 결합된 에테르기를 갖는 화합물, 하기 일반식 (1) 로 나타내는 디하이드록시 화합물로 대표되는 무수 당 알코올, 하기 식 (2) 로 나타내는 스피로글리콜 등의 고리형 에테르 구조를 갖는 디올류를 들 수 있다.

[화학식 6]



[화학식 7]



이들 디하이드록시 화합물 (I) 은, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또한, 이들 디하이드록시 화합물 (I) 은, 상기 일반식 (1) 로 나타내는 디하이드록시 화합물을 제외하고, 후술하는 「다른 디하이드록시 화합물」로서도 사용할 수 있다.

상기 일반식 (1) 로 나타내는 디하이드록시 화합물로는, 입체 이성체의 관계에 있는, 이소소르비드, 이소만니드, 이소이디드를 들 수 있고, 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

이들 디하이드록시 화합물 중, 자원으로서 풍부하게 존재하여, 용이하게 입수할 수 있는 각종 전분으로 제조되는 소르비톨을 탈수 축합하여 얻어지는 이소소르비드가, 입수 및 제조의 용이함, 광학 특성, 성형성의 면에서 가장 바람직하다.

이소소르비드는 산소에 의해 서서히 산화되기 쉽기 때문에, 보관이나, 제조시의 취급에 있어서는, 산소에 의한 분해를 방지하기 위해, 탈산소제를 사용하거나, 질소 분위기 하로 하거나 하는 것이 중요하다. 이소소르비드가 산화되면, 포름산을 비롯한 분해물이 발생한다. 예를 들어, 이들 분해물을 함유하는 이소소르비드를 사용하여 폴리카보네이트를 제조하면, 얻어지는 폴리카보네이트에 착색이 발생하거나, 물성을 현저히 열화시키는 원인이 된다. 또, 중합 반응에 영향을 미쳐 고분자량의 중합체가 얻어지지 않는 경우도 있다. 또, 포름산의 발생을 방지하는 안정제가 첨가되어 있는 경우, 안정제의 종류에 따라서는, 얻어지는 폴리카보네이트에 착색이 발생하거나, 물성을 현저히 열화시키거나 한다. 안정제로는 환원제나 제산제가 사용되고, 이 중 환원제로는, 나트륨보로하이드라이드, 리튬보로하이드라이드 등을 들 수 있고, 제산제로는 수산화나트륨 등의 알칼리를 들 수 있다. 이러한 알칼리 금속염의 첨가는, 알칼리 금속이 중합 촉매가 되기도 하기 때문에, 과잉으로 너무 많이 첨가하면 중합 반응을 제어할 수 없게 되는 경우도 있다.

산화 분해물을 함유하지 않는 이소소르비드를 얻기 위해, 필요에 따라 이소소르비드를 증류시켜도 된다. 또, 이소소르비드의 산화나, 분해를 방지하기 위해 안정제가 배합되어 있는 경우에도, 이들을 제거하기 위해, 필요에 따라 이소소르비드를 증류시켜도 된다. 이 경우, 이소소르비드의 증류는 단증류여도 되고, 연속 증류여도 되며, 특별히 한정되지 않는다. 분위기는 아르곤이나 질소 등의 불활성 가스 분위기로 한 후, 감압

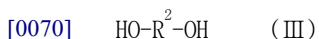
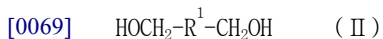
하에서 증류를 실시한다.

[0065] 예를 들어 이소소르비드에 대하여, 이러한 증류를 실시함으로써 포름산 함유량이 20 ppm 미만, 또한 10 ppm 이하, 특히 5 ppm 이하인 고순도로 할 수 있다. 본 발명에서는 이들 고순도의 이소소르비드를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 이소소르비드 내 포름산 함유량의 측정 방법은, 실시예의 항에서 상세히 서술한다.

[0066] 본 발명에서는 일반식 (1) 로 나타내는 디하이드록시 화합물 이외의 디하이드록시 화합물, 예를 들어, 지환식 디하이드록시 화합물, 지방족 디하이드록시 화합물, 옥시알킬렌글리콜, 방향족 디하이드록시 화합물, 고리형 에테르 구조를 갖는 디올류 등을, 폴리카보네이트의 구성 단위가 되는 디하이드록시 화합물로서, 상기 일반식 (1) 로 나타내는 디하이드록시 화합물과 함께 사용할 수 있다. 이들 구성 단위 중에서, 지환식 디하이드록시 화합물이 특히 바람직하다.

[0067] 본 발명에서 사용할 수 있는 지환식 디하이드록시 화합물로는, 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 5 원자 고리 구조 또는 6 원자 고리 구조를 함유하는 화합물을 사용한다. 또, 6 원자 고리 구조는 공유 결합에 의해 의자형 또는 배형으로 고정되어 있어도 된다. 지환식 디하이드록시 화합물이 5 원자 고리 또는 6 원자 고리 구조인 점에서, 얻어지는 폴리카보네이트의 내열성을 높게 할 수 있다. 지환식 디하이드록시 화합물에 함유되는 탄소 원자수는, 통상적으로 70 이하이며, 바람직하게는 50 이하, 더욱 바람직하게는 30 이하이다. 이 값이 커질수록 내열성이 높아지는데, 합성이 곤란해지거나, 정제가 곤란해지거나, 비용이 고가이거나 한다. 탄소 원자수가 작아질수록 정제하기 쉬워, 입수하기 쉬워진다.

[0068] 본 발명에서 사용할 수 있는 5 원자 고리 구조 또는 6 원자 고리 구조를 함유하는 지환식 디하이드록시 화합물로는, 구체적으로는 하기 일반식 (II) 또는 (III) 으로 나타내는 지환식 디하이드록시 화합물을 들 수 있다.



[0071] (식 (II), (III) 중, R^1 , R^2 는, 탄소수 4 ~ 20 의 시클로알킬기, 또는 탄소수 6 ~ 20 의 시클로알콕실기를 나타낸다)

[0072] 상기 일반식 (II) 로 나타내는 지환식 디하이드록시 화합물인 시클로헥산디메탄올로는, 일반식 (II) 에서, R^1 이 하기 일반식 (IIa) (식 중, R^3 은 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기 또는 수소 원자를 나타낸다) 로 나타내는 각종 이성체를 포함한다. 이러한 것으로는 구체적으로는, 1,2-시클로헥산디메탄올, 1,3-시클로헥산디메탄올, 1,4-시클로헥산디메탄올 등을 들 수 있다.

[0073] [화학식 8]

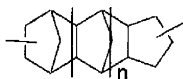


(IIa)

[0074]

[0075] 상기 일반식 (II) 로 나타내는 지환식 디하이드록시 화합물인 트리시클로데칸디메탄올, 펜타시클로펜타데칸디메탄올로는, 일반식 (II) 에서, R^1 이 하기 일반식 (IIb) (식 중, n 은 0 또는 1 을 나타낸다) 로 나타내는 각종 이성체를 포함한다.

[0076] [화학식 9]



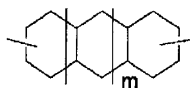
(IIb)

[0077]

[0078] 상기 일반식 (II) 로 나타내는 지환식 디하이드록시 화합물인 데칼린디메탄올 또는, 트리시클로테트라데칸디메탄올로는, 일반식 (II) 에서, R^1 이 하기 일반식 (IIc) (식 중, m 은 0, 또는 1 을 나타낸다) 로 나타내는 각종

이성체를 포함한다. 이러한 것으로는, 구체적으로는 2,6-데칼린디메탄올, 1,5-데칼린디메탄올, 2,3-데칼린디메탄올 등을 들 수 있다.

[0079] [화학식 10]



(II c)

[0080]

[0081] 또, 상기 일반식 (II) 로 나타내는 지환식 디하이드록시 화합물인 노르보르난디메탄올로는, 일반식 (II) 에서, R^1 이 하기 일반식 (II d) 로 나타내는 각종 이성체를 포함한다. 이러한 것으로는, 구체적으로는 2,3-노르보르난디메탄올, 2,5-노르보르난디메탄올 등을 들 수 있다.

[0082] [화학식 11]



(II d)

[0083]

[0084] 일반식 (II) 로 나타내는 지환식 디하이드록시 화합물인 아다만탄디메탄올로는, 일반식 (II) 에서, R^1 이 하기 일반식 (II e) 로 나타내는 각종 이성체를 포함한다. 이러한 것으로는, 구체적으로는 1,3-아다만탄디메탄올 등을 들 수 있다.

[0085] [화학식 12]



(II e)

[0086]

[0087] 또, 상기 일반식 (III) 으로 나타내는 지환식 디하이드록시 화합물인 시클로헥산디올은, 일반식 (III) 에서, R^2 가 하기 일반식 (III a) (식 중, R^3 은 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기 또는 수소 원자를 나타낸다) 로 나타내는 각종 이성체를 포함한다. 이러한 것으로는, 구체적으로는 1,2-시클로헥산디올, 1,3-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디올, 2-메틸-1,4-시클로헥산디올 등을 들 수 있다.

[0088] [화학식 13]

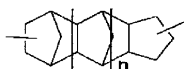


(III a)

[0089]

[0090] 상기 일반식 (III) 으로 나타내는 지환식 디하이드록시 화합물인 트리시클로데칸디올, 펜타시클로펜타데칸디올로는, 일반식 (III) 에서, R^2 가 하기 일반식 (III b) (식 중, n 은 0 또는 1 을 나타낸다) 로 나타내는 각종 이성체를 포함한다.

[0091] [화학식 14]

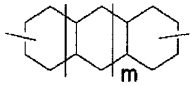


(III b)

[0092]

[0093] 상기 일반식 (III) 으로 나타내는 지환식 디하이드록시 화합물인 데칼린디올 또는, 트리시클로테트라데칸디올로는, 일반식 (III) 에서, R^2 가 하기 일반식 (III c) (식 중, m 은 0, 또는 1 을 나타낸다) 로 나타내는 각종 이성체를 포함한다. 이러한 것으로는 구체적으로는, 2,6-데칼린디올, 1,5-데칼린디올, 2,3-데칼린디올 등이 사용된다.

[0094] [화학식 15]



(IIIc)

[0095]

[0096] 상기 일반식 (III) 으로 나타내는 지환식 디하이드록시 화합물인 노르보르난디올로는, 일반식 (III) 에서, R^2 가 하기 일반식 (IIId) 로 나타내는 각종 이성체를 포함한다. 이러한 것으로는, 구체적으로는 2,3-노르보르난디올, 2,5-노르보르난디올 등이 사용된다.

[0097] [화학식 16]



(IIId)

[0098]

[0099] 상기 일반식 (III) 으로 나타내는 지환식 디하이드록시 화합물인 아다만탄디올로는, 일반식 (III) 에서, R^2 가 하기 일반식 (IIIe) 로 나타내는 각종 이성체를 포함한다. 이러한 것으로는, 구체적으로는 1,3-아다만탄디올 등이 사용된다.

[0100] [화학식 17]



(IIIe)

[0101]

[0102] 상기 서술한 지환식 디하이드록시 화합물의 구체에 중, 특히 시클로헥산디메탄올류, 트리시클로데칸디메탄올류, 아다만탄디올류, 펜타시클로펜타데칸디메탄올 류가 바람직하고, 입수의 용이함, 취급의 용이함이라는 관점에서, 1,4-시클로헥산디메탄올, 1,3-시클로헥산디메탄올, 1,2-시클로헥산디메탄올, 트리시클로데칸디메탄올이 바람직하다.

[0103] 이들 지환식 디하이드록시 화합물은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0104] 본 발명에 사용할 수 있는 지방족 디하이드록시 화합물로는 예를 들어, 에틸렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,2-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,2-부탄디올, 1,5-헵탄디올, 1,6-헥산디올 등을 들 수 있다.

[0105] 이들 지방족 디하이드록시 화합물은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0106] 본 발명에 사용할 수 있는 옥시알킬렌글리콜류로는 예를 들어, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜 등을 들 수 있다.

[0107] 이들 옥시알킬렌글리콜류는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0108] 본 발명에 사용할 수 있는 방향족 디하이드록시 화합물로는 예를 들어, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판[=비스페놀 A], 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디에틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-(3,5-디페닐)페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디브로모페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)펜탄, 2,4'-디하이드록시-디페닐메탄, 비스(4-하이드록시페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-5-니트로페닐)메탄, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)에탄, 3,3-비스(4-하이드록시페닐)펜탄, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)시클로헥산, 비스(4-하이드록시페닐)술폰, 2,4'-디하이드록시디페닐술폰, 비스(4-하이드록시페닐)술폰, 4,4'-디하이드록시디페닐에테르, 4,4'-디하이드록시-3,3'-디클로로디페닐에테르, 4,4'-디하이드록시-2,5-디에톡시디페닐에테르, 9,9-비스(4-(2-하이드록시에톡시)페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-(2-하이드록시에톡시-2-메틸)페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-하이드록시페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-하이드록시-2-메틸페닐)플루오렌 등을 들 수 있다.

[0109] 이들 방향족 디하이드록시 화합물은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0110] 본 발명에 사용할 수 있는 고리형 에테르 구조를 갖는 디올류로는 예를 들어, 상기 식 (2) 로 나타내는 스피로글리콜, 디옥산글리콜 등을 들 수 있다.

- [0111] 이들 고리형 에테르 구조를 갖는 디올류는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0112] 또한, 상기 예시 화합물은 본 발명에 사용할 수 있는 지환식 디하이드록시 화합물, 지방족 디하이드록시 화합물, 옥시알킬렌글리콜류, 방향족 디하이드록시 화합물, 고리형 에테르 구조를 갖는 디올류의 일례로서, 전혀 이들에 한정되지 않는다. 이들 화합물은 1 종 또는 2 종 이상을 일반식 (1) 로 나타내는 디하이드록시 화합물과 함께 사용할 수 있다. 이하, 이들 디하이드록시 화합물을 「다른 디하이드록시 화합물」이라고 하는 경우가 있다.
- [0113] 이들 다른 디하이드록시 화합물을 사용함으로써, 용도에 따른 유연성의 개선, 내열성의 향상, 성형성의 개선 등의 효과를 얻을 수 있다. 본 발명의 폴리카보네이트를 구성하는 전체 디하이드록시 화합물에 대한 일반식 (1) 로 나타내는 디하이드록시 화합물의 비율은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 10 몰% 이상, 보다 바람직하게는 40 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 60 몰% 이상, 바람직하게는 90 몰% 이하, 보다 바람직하게는 80 몰% 이하이다. 다른 디하이드록시 화합물에서 유래되는 구성 단위의 함유 비율이 지나치게 많으면, 본래의 광학 특성의 성능을 저하시키거나 하는 경우도 있다.
- [0114] 상기 다른 디하이드록시 화합물 중에서, 지환식 디하이드록시 화합물을 사용하는 경우, 폴리카보네이트를 구성하는 전체 디하이드록시 화합물에 대한 일반식 (1) 로 나타내는 디하이드록시 화합물과 지환식 디하이드록시 화합물의 합계의 비율은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 80 몰% 이상, 보다 바람직하게는 90 몰% 이상, 특히 바람직하게는 95 몰% 이상이다.
- [0115] 또, 본 발명의 폴리카보네이트에서의, 일반식 (1) 로 나타내는 디하이드록시 화합물에서 유래되는 구성 단위와 지환식 디하이드록시 화합물에서 유래되는 구성 단위의 함유 비율에 대해서는, 임의의 비율로 선택할 수 있는데, 일반식 (1) 로 나타내는 디하이드록시 화합물에서 유래되는 구성 단위 : 지환식 디하이드록시 화합물에서 유래되는 구성 단위 = 1 : 99 ~ 99 : 1 (몰%), 특히 일반식 (1) 로 나타내는 디하이드록시 화합물에서 유래되는 구성 단위 : 지환식 디하이드록시 화합물에서 유래되는 구성 단위 = 10 : 90 ~ 90 : 10 (몰%) 인 것이 바람직하다. 상기 범위보다 일반식 (1) 로 나타내는 디하이드록시 화합물에서 유래되는 구성 단위가 많고 지환식 디하이드록시 화합물에서 유래되는 구성 단위가 적으면 착색되기 쉬워지고, 반대로 일반식 (1) 로 나타내는 디하이드록시 화합물에서 유래되는 구성 단위가 적고 지환식 디하이드록시 화합물에서 유래되는 구성 단위가 많으면 분자량이 잘 올라가지 않게 되는 경향이 있다.
- [0116] 또한, 지방족 디하이드록시 화합물, 옥시알킬렌글리콜류, 방향족 디하이드록시 화합물, 고리형 에테르 구조를 갖는 디올류를 사용하는 경우, 폴리카보네이트를 구성하는 전체 디하이드록시 화합물에 대한, 일반식 (1) 로 나타내는 디하이드록시 화합물과 이들 각 디하이드록시 화합물의 합계의 비율은 특별히 한정되지 않고, 임의의 비율로 선택할 수 있다. 또, 일반식 (1) 로 나타내는 디하이드록시 화합물에서 유래되는 구성 단위와 이들 각 디하이드록시 화합물에서 유래되는 구성 단위의 함유 비율도 특별히 한정되지 않고, 임의의 비율로 선택할 수 있다.
- [0117] 본 발명의 방법 (I) 및 (II) (이하 이들을, 간단히 「본 발명의 방법」이라고 하는 경우가 있다) 에서는, 상기 디하이드록시 화합물과 탄산디에스테르가, 중합 촉매의 존재 하에서, 용융 중축합하여 폴리카보네이트가 생성된다.
- [0118] 이 용융 중합법에서 사용되는 탄산디에스테르로는, 통상적으로 하기 일반식 (3) 으로 나타내는 것을 들 수 있다.
- [0119] [화학식 18]
- $$\text{A}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{A}' \quad (3)$$
- [0120]
- [0121] [일반식 (3) 에서, A 및 A' 는 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 18 의 지방족기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족기이며, A 및 A' 는 동일해도 되고 상이해도 된다]
- [0122] 상기 일반식 (3) 으로 나타내는 탄산디에스테르로는 예를 들어, 디페닐카보네이트, 디톨릴카보네이트로 대표되는 치환 디페닐카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트 및 디-t-부틸카보네이트 등이 예시되는데, 특히 바람직하게는 디페닐카보네이트 및 치환 디페닐카보네이트를 들 수 있다. 이들 탄산디에스테르는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

- [0123] 탄산디에스테르는 반응에 사용하는 전체 디하이드록시 화합물에 대하여, 0.90 ~ 1.10 의 몰비율로 사용하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.96 ~ 1.04 의 몰비율이다. 이 몰비가 0.90 보다 작아지면, 제조된 폴리카보네이트의 말단 OH 기가 증가하여 폴리머의 열안정성이 악화되거나, 원하는 고분자량체가 얻어지지 않거나 한다. 또, 이 몰비가 1.10 보다 커지면, 동일 조건 하에서는 에스테르 교환 반응의 속도가 저하되거나, 원하는 분자량의 폴리카보네이트의 제조가 곤란해질 뿐더러, 제조된 폴리카보네이트 공중합체 내의 잔존 탄산디에스테르량이 증가하여, 이 잔존 탄산디에스테르가 성형시, 또는 성형품의 악취의 원인이 되기도 한다.
- [0124] 또한, 일반식 (1) 로 나타내는 디하이드록시 화합물과, 지환식 디하이드록시 화합물과, 다른 디하이드록시 화합물의 사용 비율은, 본 발명의 폴리카보네이트를 구성하는 각 디하이드록시 화합물에서 유래되는 구성 단위의 비율로서 전술한 바와 같다.
- [0125] 또, 용융 중합에서의 중합 촉매 (에스테르 교환 촉매) 로는, 장주기형 주기표 (Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC Recommendations 2005) 에서의 제 1 족 금속의 화합물 (제 1 족 금속 화합물) 및/또는 제 2 족 금속의 화합물 (제 2 족 금속 화합물) 이 사용된다. 제 1 족 금속 화합물 및/또는 제 2 족 금속 화합물과 함께 보조적으로, 염기성 붕소 화합물, 염기성 인 화합물, 염기성 암모늄 화합물, 아민계 화합물 등의 염기성 화합물을 병용할 수도 있는데, 제 1 족 금속 화합물 및/또는 제 2 족 금속 화합물만을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0126] 중합 촉매로서 사용되는 제 1 족 금속 화합물로는 예를 들어, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬, 수산화세슘, 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨, 탄산수소리튬, 탄산수소세슘, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산리튬, 탄산세슘, 아세트산나트륨, 아세트산칼륨, 아세트산리튬, 아세트산세슘, 스테아르산나트륨, 스테아르산칼륨, 스테아르산리튬, 스테아르산세슘, 수소화붕소나트륨, 수소화붕소칼륨, 수소화붕소리튬, 수소화붕소세슘, 페닐화붕소나트륨, 페닐화붕소칼륨, 페닐화붕소리튬, 페닐화붕소세슘, 벤조산나트륨, 벤조산칼륨, 벤조산리튬, 벤조산세슘, 인산수소 2 나트륨, 인산수소 2 칼륨, 인산수소 2 리튬, 인산수소 2 세슘, 페닐인산 2 나트륨, 페닐인산 2 칼륨, 페닐인산 2 리튬, 페닐인산 2 세슘, 나트륨, 칼륨, 리튬, 세슘의 알코올레이트, 페놀레이트, 비스페놀 A 의 2 나트륨염, 2 칼륨염, 2 리튬염, 2 세슘염 등을 들 수 있다.
- [0127] 또, 제 2 족 금속 화합물로는 예를 들어, 수산화칼슘, 수산화바륨, 수산화마그네슘, 수산화스트론튬, 탄산수소칼슘, 탄산수소바륨, 탄산수소마그네슘, 탄산수소스트론튬, 탄산칼슘, 탄산바륨, 탄산마그네슘, 탄산스트론튬, 아세트산칼슘, 아세트산바륨, 아세트산마그네슘, 아세트산스트론튬, 스테아르산칼슘, 스테아르산바륨, 스테아르산마그네슘, 스테아르산스트론튬 등을 들 수 있다.
- [0128] 이들 제 1 족 금속 화합물 및/또는 제 2 족 금속 화합물은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0129] 또, 제 1 족 금속 화합물 및/또는 제 2 족 금속 화합물과 병용되는 염기성 붕소 화합물의 구체예로는, 테트라메틸붕소, 테트라에틸붕소, 테트라프로필붕소, 테트라부틸붕소, 트리메틸에틸붕소, 트리메틸벤질붕소, 트리메틸페닐붕소, 트리에틸메틸붕소, 트리에틸벤질붕소, 트리에틸페닐붕소, 트리부틸벤질붕소, 트리부틸페닐붕소, 테트라페닐붕소, 벤질트리페닐붕소, 메틸트리페닐붕소, 부틸트리페닐붕소 등의 나트륨염, 칼륨염, 리튬염, 칼슘염, 바륨염, 마그네슘염, 또는 스트론튬염 등을 들 수 있다.
- [0130] 염기성 인 화합물로는 예를 들어, 트리에틸포스핀, 트리-n-프로필포스핀, 트리아소프로필포스핀, 트리-n-부틸포스핀, 트리페닐포스핀, 트리부틸포스핀, 또는 4급 포스포늄염 등을 들 수 있다.
- [0131] 염기성 암모늄 화합물로는 예를 들어, 테트라메틸암모늄하이드록사이드, 테트라에틸암모늄하이드록사이드, 테트라프로필암모늄하이드록사이드, 테트라부틸암모늄하이드록사이드, 트리메틸에틸암모늄하이드록사이드, 트리메틸벤질암모늄하이드록사이드, 트리메틸페닐암모늄하이드록사이드, 트리에틸메틸암모늄하이드록사이드, 트리에틸벤질암모늄하이드록사이드, 트리에틸페닐암모늄하이드록사이드, 트리부틸벤질암모늄하이드록사이드, 트리부틸페닐암모늄하이드록사이드, 테트라페닐암모늄하이드록사이드, 벤질트리페닐암모늄하이드록사이드, 메틸트리페닐암모늄하이드록사이드, 부틸트리페닐암모늄하이드록사이드 등을 들 수 있다.
- [0132] 아민계 화합물로는 예를 들어, 4-아미노피리딘, 2-아미노피리딘, N,N-디메틸-4-아미노피리딘, 4-디에틸아미노피리딘, 2-하이드록시피리딘, 2-메톡시피리딘, 4-메톡시피리딘, 2-디메틸아미노이미다졸, 2-메톡시이미다졸, 이미다졸, 2-메르캅토 이미다졸, 2-메틸이미다졸, 아미노퀴놀린 등을 들 수 있다.
- [0133] 이들 염기성 화합물도 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

- [0134] 상기 중합 촉매의 사용량은, 제 1 족 금속 화합물 및/또는 제 2 족 금속 화합물을 사용하는 경우, 반응에 사용하는 전체 디하이드록시 화합물 1 몰에 대하여, 금속 환산량으로서, 통상적으로 0.1 ~ 100 μ 몰의 범위 내에서 사용하여, 바람직하게는 0.5 ~ 50 μ 몰의 범위 내이며, 더욱 바람직하게는 0.5 ~ 10 μ 몰의 범위 내이다. 중합 촉매의 사용량이 지나치게 적으면, 원하는 분자량의 폴리카보네이트를 제조하는 데에 필요한 중합 활성이 얻어지지 않고, 한편 중합 촉매의 사용량이 지나치게 많으면, 얻어지는 폴리카보네이트의 색조 악화를 초래하여, 부생성물이나 이종 결합, 이종 말단이 발생하거나 하여 열안정성이나 유동성의 저하, 겔의 발생이 많아져, 목표로 하는 품질의 폴리카보네이트의 제조가 곤란해진다.
- [0135] 본 발명에서 디하이드록시 화합물 (I), 예를 들어 상기 일반식 (1) 로 나타내는 디하이드록시 화합물은, 고체로서 공급해도 되고, 가열하여 용융 상태로서 공급해도 되며, 수용액으로서 공급해도 된다.
- [0136] 한편, 다른 디하이드록시 화합물도, 고체로서 공급해도 되고, 가열하여 용융 상태로서 공급해도 되며, 물에 가용인 것이면, 수용액으로서 공급해도 된다.
- [0137] 이들 원료 디하이드록시 화합물을 용융 상태나, 수용액으로 공급하면, 공업적으로 제조할 때, 계량이나 반응이 용이하다는 이점이 있다.
- [0138] [본 발명의 폴리카보네이트의 제조 방법 (I)]
- [0139] 본 발명의 방법 (I) 에서는, 적어도 2 기의 반응기를 직렬로 사용하는 2 단계 이상의 다단 공정에서, 상기 디하이드록시 화합물과 탄산디에스테르를, 중합 촉매의 존재 하에서 반응시킴으로써 (용융 중축합) 폴리카보네이트가 제조된다.
- [0140] 구체적으로는 제 1 단계 반응은, 통상적으로 140 ~ 280 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 180 ~ 240 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 0.1 ~ 10 시간, 바람직하게는 0.5 ~ 3 시간 실시된다. 제 2 단계 이후에는, 반응계의 압력을 제 1 단계의 압력으로부터 서서히 내리면서 반응 온도를 올려 가, 동시에 발생하는 폐놀을 반응계 외로 제거하면서, 최종적으로는 반응계의 압력이 200 Pa 이하이고, 통상적으로 210 ~ 280 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 220 ~ 260 $^{\circ}\text{C}$ 인 온도 범위 하에서 중축합 반응을 실시한다. 본 발명에서의 압력이란, 진공을 기준으로 나타낸, 이른바 절대 압력을 가리킨다. 발생된 폐놀은 자원 유효 활용의 관점에서, 필요에 따라 정제를 실시한 후, 탄산디페닐이나 비스페놀 A 등의 원료로서 재사용하는 것이 바람직하다.
- [0141] 본 발명의 방법 (I) 에서는, 또한 반응기에서의 폴리머 온도와 가열 매체의 온도차를, 생성된 폴리카보네이트의 환원 점도가 0.10 dl/g 이하일 때에는 80 $^{\circ}\text{C}$ 이하로 하고, 환원 점도가 0.10 dl/g 을 초과하고 0.40 dl/g 이하일 때에는 60 $^{\circ}\text{C}$ 이하로 하며, 환원 점도가 0.40 dl/g 을 초과할 때에는 40 $^{\circ}\text{C}$ 이하로 한다.
- [0142] 여기에서, 사용하는 반응기는 상기와 같이 적어도 2 기가 직렬로 연결된 것이다. 연결되는 반응기의 수는 특별히 한정되지 않지만, 2 기 ~ 7 기가 바람직하다. 반응기의 종류도 특별히 한정되지 않지만, 제 1 단계 반응기는 수형 교반 반응기가 1 기 이상, 제 2 단계의 반응기는 횡형 교반 반응기가 1 기 이상인 것이 바람직하다. 반응기의 연결은 직접 실시해도 되고, 필요에 따라 예열기 등을 통해 실시해도 된다.
- [0143] 또한, 제 1 단계 반응기에서의 폴리머 온도와 가열 매체의 온도차를, 생성된 폴리카보네이트의 환원 점도가 0.10 dl/g 이하일 때에는, 통상적으로 80 $^{\circ}\text{C}$ 이하, 바람직하게는 50 $^{\circ}\text{C}$ 이하, 보다 바람직하게는 30 $^{\circ}\text{C}$ 이하로 한다. 환원 점도가 0.10 dl/g 을 초과하고 0.40 dl/g 이하일 때에는, 통상적으로 60 $^{\circ}\text{C}$ 이하, 바람직하게는 40 $^{\circ}\text{C}$ 이하, 보다 바람직하게는 20 $^{\circ}\text{C}$ 이하로 한다. 환원 점도가 0.40 dl/g 을 초과할 때에는, 통상적으로 40 $^{\circ}\text{C}$ 이하, 바람직하게는 30 $^{\circ}\text{C}$ 이하, 보다 바람직하게는 20 $^{\circ}\text{C}$ 이하로 한다.
- [0144] 수형 교반 반응기를 복수 설치하는 경우에는, 조 (槽) 마다 단계적으로 온도를 상승시키고, 단계적으로 압력을 감소시킨 설정으로 하는 것이 바람직하다.
- [0145] 또한, 제 2 단계 반응기에서의 폴리머 온도와 가열 매체의 온도차를, 생성된 폴리카보네이트의 환원 점도가 0.30 dl/g 이하일 때에는, 통상적으로 60 $^{\circ}\text{C}$ 이하, 바람직하게는 40 $^{\circ}\text{C}$ 이하, 보다 바람직하게는 20 $^{\circ}\text{C}$ 이하로 한다. 환원 점도가 0.30 dl/g 을 초과하고 0.40 dl/g 이하일 때에는, 통상적으로 50 $^{\circ}\text{C}$ 이하, 바람직하게는 30 $^{\circ}\text{C}$ 이하, 보다 바람직하게는 20 $^{\circ}\text{C}$ 이하로 한다. 환원 점도가 0.40 dl/g 을 초과할 때에는, 통상적으로 40 $^{\circ}\text{C}$ 이하, 바람직하게는 30 $^{\circ}\text{C}$ 이하, 보다 바람직하게는 20 $^{\circ}\text{C}$ 이하로 한다.
- [0146] 여기에서, 본 발명의 방법에서 가열 매체의 상한 온도는 통상적으로 300 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 270 $^{\circ}\text{C}$, 그 중에서도 260 $^{\circ}\text{C}$ 가 바람직하다. 가열 매체의 온도가 지나치게 높으면, 열열화가 촉진되어 이종 말단이나 포름산 등의 부생성물의 증가, 색조의 악화 등의 문제를 초래하는 경우가 있다. 하한 온도는, 상기 반응 온도를 유지

시킬 수 있는 온도이면 특별히 제한되지 않는다.

- [0147] 이와 같이 생성된 폴리카보네이트의 환원 점도를 지표로 하여, 반응기에서의 폴리머 온도와 가열 매체의 온도차를 상기 소정값으로 유지시킴으로써, 반응기 내에서 폴리머 온도를 급격하게 상승시키지 않고, 또한 반응기 내에서 그 폴리머의 점도에 적합한 가열 상태를 실현할 수 있기 때문에, 반응기 내벽면, 열교환기 표면, 특히 기액 계면 부근에서의 이중 말단이나 부생성물, 착색 물질 등의 생성을 억제할 수 있다. 따라서, 생성된 본 발명의 폴리카보네이트는 우수한 열안정성, 투명성, 색조를 갖는다.
- [0148] 본 발명을 효과적으로 실현하기 위해, 폴리머를 예열기로 가열한 후, 반응기에 공급할 수 있다. 그 방법을 채용하면, 예열기와 반응기의 쌍방에서 단계적으로 가열되기 때문에, 반응기에서의 상기 소정의 온도차를 용이하게 달성할 수 있고, 또 반응기에서의 온도차를 작게 할 수 있는 점에서 반응기 내에서의 착색 물질의 생성을 전혀 없게 할 수 있다. 나아가서는, 폴리머를 예열기만으로 원하는 중합 온도까지 가열시켜, 반응기에서는 보온 정도의 가열에 그침으로써, 그 온도차를 더욱 작게 할 수도 있다.
- [0149] 또, 예열기를 사용하지 않고, 적어도 2 기의 반응기를 직렬로 설치하여 실시할 수도 있다.
- [0150] 본 발명에서 사용하는 반응기는 공지된 어떠한 것이어도 된다. 예를 들어, 열유(熱油) 또는 스팀을 가열 매체로 한, 재킷 형식의 반응기 또는 내부에 코일 형상의 전열관을 갖는 반응기 등을 들 수 있다.
- [0151] 또, 예열기로는, 통상적으로 사용되고 있는 것이면 공지된 어떠한 것이어도 되고, 예를 들어, 다관식 또는 이중관식 등의 열교환기를 들 수 있고, 폴리머측에 기상이 없고, 또한 데드 스페이스를 발생시키지 않는 것이 바람직하다. 그 예열기는 통상적으로 반응기의 입구부에 설치된다.
- [0152] 폴리머 온도와 가열 매체의 온도차란, 반응기 내부의 폴리머 온도와 반응기에 공급되는 가열 매체의 온도차를 나타낸다. 또, 그 유체의 온도는 모두 통상적으로 사용되는 방법으로 측정할 수 있다.
- [0153] 반응기 및 예열기에 사용하는 가열 매체는, 통상적으로 사용되고 있는 것이면 어떠한 것이어도 되고, 예를 들어, 열유, 스팀 등을 들 수 있다.
- [0154] 다음으로 본 발명의 방법 (I) 에 대하여, 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0155] 본 발명의 방법 (I) 은, 원료 모노머로서 상기 디하이드록시 화합물, 예를 들어, 이소소르비드와 지환식 디하이드록시 화합물, 탄산디에스테르 화합물인 디페닐카보네이트 (DPC) 를 각각 용융 상태에서, 원료 혼합 용융액을 조제하고 (원료 조제 공정), 이들 화합물을, 중합 촉매의 존재 하에서, 용융 상태에서 복수의 반응기를 이용하여 다단계로 중축합 반응을 시킴으로써 (중축합 공정) 이루어진다. 반응 방식은 배치식, 연속식, 또는 배치식과 연속식의 조합의 어느 것이어도 된다. 반응기는 복수 기의 수형 교반 반응기 (제 1 단계 중축합 공정) 및 이것에 계속되는 적어도 1 기의 횡형 교반 반응기 (제 2 단계 중축합 공정) 가 사용된다. 통상적으로 이들 반응기는 직렬로 설치되고, 연속적으로 처리된다.
- [0156] 제 1 단계, 제 2 단계 중축합 공정 후, 반응을 정지시키고, 중합 반응액 중의 미반응 원료나 반응 부생물을 탈회 제거하는 공정이나, 열안정제, 이형제, 색제 등을 첨가하는 공정, 얻어진 폴리카보네이트를 소정 입경의 펠릿으로 형성하는 공정 등을 적절히 추가해도 된다.
- [0157] 다음으로 제조 방법의 각 공정에 대하여, 더욱 상세하게 설명한다.
- [0158] (원료 조제 공정)
- [0159] 폴리카보네이트의 원료로서 사용하는 상기 디하이드록시 화합물, 탄산디에스테르 화합물이란, 통상적으로 질소, 아르곤 등의 불활성 가스의 분위기 하에서, 배치식, 반회분식 또는 연속식의 교반조형의 장치를 이용하여, 원료 혼합 용융액으로서 조제된다. 용융 혼합의 온도는 예를 들어, 디하이드록시 화합물로서 이소소르비드와 지환식 디하이드록시 화합물을 사용하여, 탄산디에스테르로서 디페닐카보네이트를 사용하는 경우에는, 통상적으로 90 ℃ ~ 180 ℃, 바람직하게는 100 ℃ ~ 120 ℃ 의 범위에서 선택된다.
- [0160] (제 1 단계 중축합 공정)
- [0161] 먼저, 상기 디하이드록시 화합물과 탄산디에스테르의 혼합물을, 용융 하에서, 수직 회전축과, 이 수직 회전축에 장착된 교반 날개를 구비하는 수형 반응기에 공급하여, 온도 150 ℃ ~ 270 ℃ 에서 중축합 반응을 실시하여, 환원 점도가 0.03 ~ 0.40 dl/g 인 폴리카보네이트를 얻는다.
- [0162] 이 반응은 통상적으로 1 조 이상, 바람직하게는 2 조 ~ 6 조의 다조 방식으로 연속적으로 이루어진다. 반

응 온도는, 통상적으로 140 ℃ ~ 280 ℃, 바람직하게는 180 ℃ ~ 240 ℃, 압력은 상압 ~ 1.3 Pa 이다. 다조 방식의 연속 반응인 경우, 각 조의 온도를 순차적으로 올리고, 각 조의 압력을 순차적으로 내리는 것이 바람직하다.

[0163] 평균 체류 시간은, 통상적으로 0.1 ~ 10 시간, 바람직하게는 0.5 ~ 5 시간, 더욱 바람직하게는 0.5 ~ 3 시간 이다. 또, 환원 점도는, 바람직하게는 0.03 ~ 0.40 dl/g, 보다 바람직하게는 0.03 ~ 0.38 dl/g 이다.

[0164] 폴리머 온도와 가열 매체의 온도차는, 생성된 폴리카보네이트의 환원 점도가 0.10 dl/g 이하일 때에는, 통상적으로 80 ℃ 이하, 바람직하게는 50 ℃ 이하, 보다 바람직하게는 30 ℃ 이하로 한다. 환원 점도가 0.10 dl/g 을 초과하고 0.40 dl/g 이하일 때에는, 통상적으로 60 ℃ 이하, 바람직하게는 40 ℃ 이하, 보다 바람직하게는 20 ℃ 이하로 한다. 환원 점도가 0.40 dl/g 을 초과할 때에는 통상적으로 40 ℃ 이하, 바람직하게는 30 ℃ 이하, 보다 바람직하게는 20 ℃ 이하로 한다. 수형 교반 반응기를 복수 설치하는 경우에는, 조마다 단계적으로 온도를 상승시키고, 단계적으로 압력을 감소시킨 설정으로 하는 것이 바람직하다.

[0165] (제 2 단계 중축합 공정)

[0166] 다음으로 제 1 단계 중축합 공정에서 얻어진 폴리카보네이트를, 수평 회전축과, 이 수평 회전축에 거의 직각으로 장착된 서로 불연속인 교반 날개를 갖고, 또한 수평 회전축의 길이를 L 로 하고, 교반 날개의 회전 직경을 D 로 했을 때에 L / D 가 1 ~ 15 인 횡형 교반 반응기에 공급하여, 온도 210 ℃ ~ 280 ℃ 에서 중축합 반응을 실시하여, 상기 환원 점도가 0.20 ~ 1.70 dl/g 인 폴리카보네이트를 얻는다.

[0167] 이 반응은, 통상적으로 1 기 이상, 바람직하게는 1 ~ 3 기의 횡형 교반 반응기에서 연속적으로 이루어진다. 횡형 반응기의 L / D 는, 바람직하게는 2 ~ 14 이다. 또, 반응 온도는 바람직하게는 220 ~ 270 ℃, 보다 바람직하게는 220 ~ 260 ℃, 압력은 통상적으로 13.3 kPa ~ 1.3 Pa, 바람직하게는 1 kPa ~ 1.3 Pa, 평균 체류 시간은, 통상적으로 0.1 ~ 10 시간, 바람직하게는 0.5 ~ 5 시간, 보다 바람직하게는 0.5 ~ 2 시간이다. 또한 환원 점도는, 바람직하게는 0.35 ~ 1.60 dl/g, 보다 바람직하게는 0.45 ~ 1.00 dl/g 이다.

[0168] 또한, 제 2 단계의 반응기에서의 폴리머 온도와 가열 매체의 온도차를, 생성된 폴리카보네이트의 환원 점도가 0.30 dl/g 이하일 때에는, 통상적으로 60 ℃ 이하, 바람직하게는 40 ℃ 이하, 보다 바람직하게는 20 ℃ 이하로 한다. 환원 점도가 0.30 dl/g 을 초과하고 0.40 dl/g 이하일 때에는, 통상적으로 50 ℃ 이하, 바람직하게는 30 ℃ 이하, 보다 바람직하게는 20 ℃ 이하로 한다. 환원 점도가 0.40 dl/g 을 초과할 때에는, 통상적으로 40 ℃ 이하, 바람직하게는 30 ℃ 이하, 보다 바람직하게는 20 ℃ 이하로 한다.

[0169] 다조 방식의 각 반응기에서는, 중축합 반응의 진행과 함께 부생되는 폐놀을 더욱 효과적으로 계 외로 제거하기 위해, 상기 반응 조건 내에서, 단계적으로 더욱 고온, 더욱 고진공으로 설정한다. 또한, 얻어지는 폴리카보네이트의 색조 등의 품질 저하를 방지하기 위해서는, 가능한 한 저온, 단체류 시간의 설정이 바람직하다.

[0170] 중축합 공정을 다조 방식으로 실시하는 경우에는, 통상적으로 수형 교반 반응기를 포함하는 복수기의 반응기를 형성하여, 폴리카보네이트 수지의 평균 분자량 (환원 점도) 을 증대시킨다.

[0171] 여기에서, 반응기로는 예를 들어, 교반조형 반응기, 박막 반응기, 원심식 박막 증발 반응기, 표면 갱신형 2 축 혼련 반응기, 2 축 횡형 교반 반응기, 습벽식 반응기, 자유 낙하시키면서 중합하는 다공판형 반응기, 와이어를 따라 낙하시키면서 중합하는 와이어가 장착된 다공판형 반응기 등이 사용된다.

[0172] 수형 교반 반응기의 교반 날개의 형식으로는 예를 들어, 터빈 날개, 패들 날개, 파우들러 날개, 앵커 날개, 풀 존 날개 (신코 팬텍사 제조), 산메라 날개 (미즈비시 중공업사 제조), 막스 블랜드 날개 (스미토모 중기계 공업사 제조), 헬리컬 리본 날개, 비틀림 격자 날개 (히타치 제작소사 제조) 등을 들 수 있다.

[0173] 또, 횡형 교반 반응기란, 교반 날개의 회전축이 횡형 (수평 방향) 인 것을 말한다. 횡형 교반 반응기의 교반 날개의 형식으로는 예를 들어, 원판형, 패들형 등의 1 축 타입의 교반 날개나 HVR, SCR, N-SCR (미즈비시 중공업사 제조), 바이볼락 (스미토모 중기계 공업사 제조), 또는 안경형 날개, 격자 날개 (히타치 제작소사 제조) 등의 2 축 타입의 교반 날개를 들 수 있다.

[0174] 또한, 상기 디하이드록시 화합물과 탄산디에스테르 화합물의 중축합에 사용하는 중합 촉매는, 통상 미리 수용액으로서 준비된다. 촉매 수용액의 농도는 특별히 한정되지 않고, 촉매의 물에 대한 용해도에 따라 임의의 농도로 조정된다. 또, 물 대신에, 아세톤, 알코올, 톨루엔, 페놀 등의 다른 용매를 선택할 수도 있다.

- [0175] 촉매의 용해에 사용하는 물의 성상은, 함유되는 불순물의 종류 그리고 농도가 일정하면 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 증류수나 탈이온수 등이 바람직하게 사용된다.
- [0176] (제조 장치)
- [0177] 다음으로 도면에 기초하여 본 실시형태가 적용되는 본 발명의 방법 (I) 의 일례를 구체적으로 설명한다.
- [0178] 도 1 은 본 발명의 방법 (I) 에서 사용하는 제조 장치의 일례를 나타내는 도면이다. 도 1 에 나타내는 제조 장치에 있어서, 본 발명의 폴리카보네이트는 원료인 상기 디하이드록시 화합물 및 탄산디에스테르 화합물을 조제하는 원료 조제 공정 (도 1 의 「원조 공정」) 과, 이들 원료를 용융 상태에서 복수의 반응기를 이용하여 중축합 반응시키는 제 1 단계, 제 2 단계 중축합 공정을 거쳐 제조된다.
- [0179] 그 후, 반응을 정지시켜, 중합 반응액 중의 미반응 원료나 반응 부생물을 탈회 제거하는 공정 (도시하지 않음) 이나, 열안정제, 이형제, 색제 등을 첨가하는 공정 (도시하지 않음), 폴리카보네이트를 소정 입경의 펠릿으로 형성하는 공정 (도시하지 않음) 을 거쳐, 폴리카보네이트의 펠릿이 생성된다.
- [0180] 원조 공정에서는 원료 혼합조 (2a) 와, 조제한 원료를 중축합 공정에 공급하기 위한 원료 공급 펌프 (4a) 가 형성되어 있다. 원료 혼합조 (2a) 에는 앵커형 교반 날개 (3a) 가 각각 형성되어 있다.
- [0181] 또, 원료 혼합조 (2a) 에는, 공급구 (1a-1) 로부터 탄산디에스테르인 디페닐카보네이트 (DPC) 가 용융 상태로 공급되고, 공급구 (1b, 1c) 로부터는 각각 상기 디하이드록시 화합물인 이소소르비드와 지환식 디하이드록시 화합물이 용융 상태로 공급되어, 용융된 DPC 와 혼합된다.
- [0182] 다음으로 중축합 공정에서는, 직렬로 접속된 제 1 수형 교반 반응기 (6a), 제 2 수형 교반 반응기 (6b), 제 3 수형 교반 반응기 (6c) 및 제 4 수형 교반 반응기 (6d) 와, 제 4 수형 교반 반응기 (6d) 의 후단에 직렬로 접속된 제 5 횡형 교반 반응기 (9a) 가 형성되어 있다.
- [0183] 제 1 수형 교반 반응기 (6a), 제 2 수형 교반 반응기 (6b) 및 제 3 수형 교반 반응기 (6c) 에는, 막스 블랜드 날개 (7a, 7b, 7c) 가 각각 형성되어 있다. 제 4 수형 교반 반응기 (6d) 에는 헬리컬 리본 날개 (7d) 가 형성되어 있다. 또, 제 5 횡형 교반 반응기 (9a) 에는 교반 날개 (10a) 가 형성되어 있다.
- [0184] 또 11a, 11b, 11c, 11d, 11e 의 예열기가 형성되어 있다. 또 21b, 21c, 21d 의 기어 펌프가 형성되어 있다.
- [0185] 또한, 5 기의 반응기에는, 각각 중축합 반응에 의해 생성되는 부생물 등을 배출하기 위한 유출관 (留出管) (8a, 8b, 8c, 8d, 8e) 이 장착되어 있다. 유출관 (8a, 8b, 8c, 8d, 8e) 은 각각 응축기 (81a, 81b, 81c, 81d, 81e) 에 접속되고, 또 각 반응기는 감압 장치 (82a, 82b, 82c, 82d, 82e) 에 의해, 소정의 감압 상태로 유지된다.
- [0186] 도 1 에 나타내는 제조 장치에 있어서, 질소 가스 분위기 하에서, 소정의 온도에서 조제된 DPC 용융액과, 질소 가스 분위기 하에서 계량된 이소소르비드와 지환식 디하이드록시 화합물의 용융액이, 각각 공급구 (1a-1) 와 공급구 (1b, 1c) 로부터, 원료 혼합조 (2a) 에 연속적으로 공급된다.
- [0187] 다음으로 원료 혼합 용융액은, 원료 공급 펌프 (4a), 예열기 (11a) 를 경유하여 제 1 수형 교반 반응기 (6a) 에 연속적으로 공급된다. 또 촉매로서 수용액상의 탄산세슘이, 원료 혼합 용융액의 이송 배관 도중의 촉매 공급구 (5a) 로부터 연속적으로 공급된다.
- [0188] 제 1 수형 교반 반응기 (6a) 에서는, 질소 분위기 하에서, 예를 들어 온도 200 ℃, 압력 13.33 kPa (100 Torr), 막스 블랜드 날개 (7a) 의 회전수를 160 rpm 으로 유지시키고, 부생된 폐놀을 유출관 (8a) 으로부터 유출시키면서 평균 체류 시간 80 분이 되도록 액면 레벨을 일정하게 유지시켜, 중축합 반응이 이루어진다. 이 때의 폴리머 온도와 가열 매체의 온도차는 상기와 같다.
- [0189] 다음으로 제 1 수형 교반 반응기 (6a) 로부터 배출된 중합 반응액은, 계속해서 예열기 (11b) 를 통과하여 제 2 수형 교반 반응기 (6b) 로, 기어 펌프 (21b) 에 의해 예열기 (11c) 를 통과하여 제 3 수형 교반 반응기 (6c) 로, 기어 펌프 (21c) 에 의해 예열기 (11d) 를 통과하여 제 4 수형 교반 반응기 (6d) 로, 기어 펌프 (21d) 에 의해 예열기 (11e) 를 통과하여 제 5 횡형 교반 반응기 (9a) 로 순차적으로 연속 공급되어 중축합 반응이 진행된다. 각 반응기에서의 반응 조건은, 중축합 반응의 진행과 함께 고온, 고진공, 저교반 속도가 되도록 각각 설정된다. 중축합 반응 동안, 각 반응기에서의 평균 체류 시간은, 예를 들어, 80 분 정도가 되도록 액면 레

벨을 제어하고, 또 각 반응기에서는 부생되는 페놀이 유출관 (8b, 8c, 8d, 8e) 으로부터 유출된다.

[0190] 이 때의 각 반응기, 각 예열기에서의 폴리머 온도와 가열 매체의 온도차는 상기와 같다.

[0191] 또한, 본 실시형태에서는 제 1 수형 교반 반응기 (6a) 와 제 2 수형 교반 반응기 (6b) 에 각각 장착된 응축기 (81a, 81b) 로부터는, 페놀 등의 부생물이 연속적으로 액화 회수된다. 81a, 81b 는 각각 2 개 이상의 응축기로 나누어, 반응기에 가장 가까운 응축기로 응축시킨 유출물의 일부 또는 전부를, 제 1 수형 교반 반응기 (6a), 제 2 수형 교반 반응기 (6b) 에 환류시키면 원료 물비의 제어가 용이해지기 때문에 바람직하다. 또, 제 3 수형 교반 반응기 (6c), 제 4 수형 교반 반응기 (6d) 와 제 5 횡형 교반 반응기 (9a) 에, 각각 장착된 응축기 (81c, 81d, 81e) 의 하류측에는 콜드 트랩 (도시하지 않음) 이 형성되고, 부생물이 연속적으로 고화 회수된다.

[0192] (연속 제조 장치에서의 용융 중축합의 개시)

[0193] 본 실시형태에서는 본 발명의 디하이드록시 화합물과 탄산디에스테르의 에스테르 교환 반응에 기초하는 용융 중축합은, 이하의 순서에 따라 개시된다.

[0194] 먼저, 도 1 에 나타내는 연속 제조 장치에서, 직렬로 접속된 5 기의 반응기 (제 1 수형 교반 반응기 (6a), 제 2 수형 교반 반응기 (6b), 제 3 수형 교반 반응기 (6c), 제 4 수형 교반 반응기 (6d), 제 5 횡형 교반 반응기 (9a)) 를, 미리, 에스테르 교환 반응에 기초하는 용융 중축합에 따른 내온과 압력으로, 각각 설정한다.

[0195] 여기에서, 각 반응기의 내온, 열매 온도와 압력은 특별히 한정되지 않지만 통상적으로 이하와 같다.

[0196] (예열기 (11a)) 180 ℃ ~ 230 ℃

[0197] (제 1 수형 교반 반응기 (6a))

[0198] 내온 : 150 ℃ ~ 250 ℃, 압력 : 상압 ~ 13.3 kPa, 가열 매체의 온도 220 ℃ ~ 280 ℃

[0199] (예열기 (11b)) 200 ℃ ~ 250 ℃

[0200] (제 2 수형 교반 반응기 (6b))

[0201] 내온 : 180 ℃ ~ 250 ℃, 압력 : 70 kPa ~ 10 kPa, 가열 매체의 온도 220 ℃ ~ 280 ℃

[0202] (예열기 (11c)) 230 ℃ ~ 270 ℃

[0203] (제 3 수형 교반 반응기 (6c))

[0204] 내온 : 220 ℃ ~ 270 ℃, 압력 : 10 kPa ~ 0.1 kPa, 가열 매체의 온도 220 ℃ ~ 280 ℃

[0205] (예열기 (11d)) 230 ℃ ~ 270 ℃

[0206] (제 4 수형 교반 반응기 (6d))

[0207] 내온 : 220 ℃ ~ 270 ℃, 압력 : 1000 Pa ~ 1 Pa, 가열 매체의 온도 220 ℃ ~ 280 ℃

[0208] (예열기 (11e)) 230 ℃ ~ 270 ℃

[0209] (제 5 횡형 교반 반응기 (9a))

[0210] 내온 : 220 ℃ ~ 270 ℃, 압력 : 500 Pa ~ 1 Pa, 가열 매체의 온도 220 ~ 280 ℃

[0211] 다음으로 별도로, 원료 혼합조 (2a) 로 질소 가스 분위기 하에서, 상기 디하이드록시 화합물과 탄산디에스테르를, 소정의 물비로 혼합하여 원료 혼합 용융액을 얻는다.

[0212] 계속해서, 전술한 5 기의 반응기의 내온과 압력이, 각각의 설정값의 -5 % ~ +5 % 의 범위 내에 달한 후에, 별도로 원료 혼합조 (2a) 에서 조제한 원료 혼합 용융액을, 제 1 수형 교반 반응기 (6a) 내에 연속 공급한다.

또, 원료 혼합 용융액의 공급 개시와 동시에, 제 1 수형 교반 반응기 (6a) 내에 촉매 공급구 (5a) 로부터 촉매를 연속 공급하여, 에스테르 교환 반응에 기초하는 용융 중축합을 개시한다.

[0213] 용융 중축합이 이루어지는 제 1 수형 교반 반응기 (6a) 에서는, 중합 반응액의 액면 레벨은, 소정의 평균 체류시간이 되도록 일정하게 유지된다. 제 1 수형 교반 반응기 (6a) 내의 액면 레벨을 일정하게 유지시키는 방법으로는, 통상적으로 액면 등으로 액 레벨을 검지하면서 조 바닥부의 폴리머 배출 라인에 형성된 밸브 (도시하

지 않음) 의 열림 정도를 제어하는 방법을 들 수 있다.

- [0214] 여기에서, 제 1 수형 교반 반응기 (6a) 에서의 평균 체류 시간은 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 30 분 ~ 120 분이다.
- [0215] 계속해서, 중합 반응액은 제 1 수형 교반 반응기 (6a) 의 조 바닥으로부터 배출되고, 계속해서 예열기 (11b) 를 통과하여 제 2 수형 교반 반응기 (6b) 로, 기어 펌프 (21b) 에 의해 예열기 (11c) 를 통과하여 제 3 수형 교반 반응기 (6c) 로, 기어 펌프 (21c) 에 의해 예열기 (11d) 를 통과하여 제 4 수형 교반 반응기 (6d) 로 축차 연속 공급된다. 이 제 1 단계 중축합 공정에서는 환원 점도가 0.03 ~ 0.40 dl/g, 더욱 바람직하게는 0.05 ~ 0.40 dl/g 인 폴리카보네이트를 얻는다.
- [0216] 제 1 단계 중축합 공정이 이루어지는 반응 장치에 있어서, 폴리카보네이트의 색조의 관점에서, 반응 장치를 구성하는 기기, 배관 등의 구성 부품의 원료 모노머 또는 중합액에 접하는 부분 (이하 「접액부」라고 한다) 의 표면 재료는, 접액부의 전체 표면적의 적어도 90 % 이상을 차지하는 비율로, 니켈 함유량 10 중량% 이상의 스테인리스, 유리, 니켈, 탄탈, 크롬, 테플론 (등록 상표) 중 1 종 또는 2 종 이상으로 구성되어 있는 것이 바람직하다. 본 발명에서는 접액부의 표면 재료가 상기 물질로 구성되어 있으면 되고, 상기 물질과 다른 물질로 이루어지는 접착 재료, 또는 상기 물질을 다른 물질에 도금한 재료 등을 표면 재료로서 사용할 수 있다.
- [0217] 다음으로 상기 제 1 단계 중축합 공정에서 얻어진 폴리카보네이트를 기어 펌프 (21d) 에 의해 예열기 (11e) 를 통과하여, 수평 회전축과, 이 수평 회전축에 거의 직각으로 장착된 서로 불연속인 교반 날개를 갖고, 또한 수평 회전축의 길이를 L 로 하고, 교반 날개의 회전 직경을 D 로 했을 때에 L / D 가 1 ~ 15 인 횡형 교반 반응기 (9a) 에 공급하여, 후술하는 제 2 중축합 반응을 실시하는 적합한 온도·압력 조건 하에서, 부생되는 페놀 및 일부 미반응 모노머를, 유출관 (8e) 을 통해 계 외로 제거하여 중축합 반응을 실시한다.
- [0218] 이 횡형 교반 반응기 (9a) 는 1 개 또는 2 개 이상의 수평의 회전축을 갖고, 이 수평 회전축에 원판형, 수레바퀴형, 패들형, 봉형, 창틀형 등의 교반 날개를 1 종 또는 2 종 이상 조합하여, 회전축당 적어도 2 단 이상 설치되어 있고, 이 교반 날개에 의해 반응 용액을 긁어올리거나 또는 눌러 퍼뜨려 반응 용액의 표면 갱신을 실시하는 횡형 고점도 액 처리 장치로서, 본 명세서 중, 상기 「반응 용액의 표면 갱신」이라는 말은, 액 표면의 반응 용액이 액 표면 하부의 반응 용액으로 교체되는 것을 의미한다. 이와 같이 본 발명에서 사용되는 횡형 교반 반응기는, 수평축과, 이 수평축에 거의 직각으로 장착된 서로 불연속인 교반 날개를 갖는 장치로서, 압출기와 달리 스크류 부분을 갖지 않는다. 본 발명의 방법 (I) 에서는, 이러한 횡형 교반 반응기를 적어도 1 기 사용하는 것이 바람직하다.
- [0219] 상기 제 2 단계 중축합 공정에서의 반응 온도는, 통상적으로 210 ~ 280 ℃, 바람직하게는 220 ~ 260 ℃ 의 범위이며, 반응 압력은 통상적으로 13.3 kPa ~ 1.3 Pa, 바람직하게는 1 kPa ~ 1.3 Pa, 보다 바람직하게는 500 Pa ~ 10 Pa 이다.
- [0220] 본 발명의 방법 (I) 에서 사용되는 횡형 교반 반응기는, 장치 구조상 2 축 벤트식 압출기와 비교하여 강도가 크기 때문에, 반응 혼합물의 체류 시간을 길게 함으로써 반응 조건 (특히 온도) 을 내릴 수 있어, 더욱 색조가 개량된, 기계적 성질이 우수한 폴리카보네이트를 얻을 수 있게 된다.
- [0221] 이 제 2 단계 중축합 공정에서는, 환원 점도가 0.20 ~ 1.70 dl/g, 바람직하게는 0.35 ~ 1.60 dl/g, 더욱 바람직하게는 0.45 ~ 1.00 dl/g 인 폴리카보네이트를 얻는다.
- [0222] 용융 중축합 반응 동안, 각 반응기에서의 액면 레벨은, 소정의 평균 체류 시간이 되도록 제어된다. 여기에서, 각 반응기에서의 평균 체류 시간은 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 30 분 ~ 120 분이다.
- [0223] 또한, 각 반응기에서 용융 중축합 반응과 동시에 부생되는 페놀은, 각 반응기에 장착된 유출관 (8a, 8b, 8c, 8d, 8e) 에 의해 계 외로 증류 제거된다.
- [0224] 이와 같이, 본 실시형태에서는 도 1 에 나타내는 연속 제조 장치에서, 5 기의 반응기의 내온과 압력이 소정의 수치에 달한 후에, 원료 혼합 용융액과 촉매가 예열기를 통해 연속 공급되고, 에스테르 교환 반응에 기초하는 용융 중축합이 개시된다.
- [0225] 이 때문에, 각 반응기에서의 중합 반응액의 평균 체류 시간은, 용융 중축합의 개시 직후부터 정상 운전시와 동등해진다. 그 결과, 중합 반응액은 필요 이상의 열 이력을 받지 않고, 얻어지는 폴리카보네이트 수치 중에 발생하는 결정화 이물질, 겔 또는 그을림 등의 이물질이 저감된다. 또 색조도 양호해진다.

- [0226] [본 발명의 폴리카보네이트의 제조 방법 (II)]
- [0227] 본 발명의 방법 (II) 에서도, 본 발명의 방법 (I) 과 마찬가지로, 상기 디하이드록시 화합물과 탄산디에스테르의 혼합 용융액을 조제하여 (원료 조제 공정), 이들 화합물을, 중합 촉매의 존재 하에서, 용융 상태에서 복수의 반응기를 이용하여 다단계로 중축합 반응을 시킴으로써 (중축합 공정) 폴리카보네이트가 제조된다.
- [0228] 반응 방식은, बै치식, 연속식, 또는 बै치식과 연속식의 조합 중 어느 것이어도 된다. 또, 반응기는 복수기의 수형 교반 반응기 (제 1 단계 중축합 공정) 및 이것에 계속되는 적어도 1 기의 횡형 교반 반응기 (제 2 단계 중축합 공정) 가 이용된다. 통상적으로 이들 반응기는 직렬로 설치되고, 연속적으로 처리가 이루어진다.
- [0229] 제 1 단계, 제 2 단계 중축합 공정 후, 반응을 정지시켜, 중합 반응액 중의 미반응 원료나 반응 부생물을 탈휘 제거하는 공정이나, 열안정제, 이형제, 색제 등을 첨가하는 공정, 얻어진 폴리카보네이트를 소정 입경의 펠릿으로 형성하는 공정 등을 적절히 추가해도 된다.
- [0230] 다음으로 제조 방법의 각 공정에 대하여 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0231] (원료 조제 공정)
- [0232] 폴리카보네이트의 원료로서 사용하는 상기 디하이드록시 화합물과 탄산디에스테르는, 통상 질소, 아르곤 등의 불활성 가스의 분위기 하에서, बै치식, 반회분식 또는 연속식의 교반조형의 장치를 이용하여, 원료 혼합 용융액으로서 조제된다. 용융 혼합의 온도는 예를 들어, 디하이드록시 화합물로서 이소소르비드와 지환식 디하이드록시 화합물을 사용하고, 탄산디에스테르로서 디페닐카보네이트를 사용하는 경우에는, 통상적으로 90 ℃ ~ 180 ℃, 바람직하게는 100 ℃ ~ 120 ℃ 의 범위에서 선택된다.
- [0233] (제 1 단계 중축합 공정)
- [0234] 먼저, 상기 디하이드록시 화합물과 탄산디에스테르의 혼합물을, 용융 하에서, 수직 회전축과, 이 수직 회전축에 장착된 교반 날개를 구비하는 수형 반응기에 공급하여, 통상적으로 온도 140 ℃ ~ 280 ℃ 에서 중축합 반응을 실시하여, 환원 점도가 0.03 ~ 0.40 dL/g 인 폴리카보네이트를 얻는다.
- [0235] 이 반응은 통상적으로 1 조 이상, 바람직하게는 2 조 ~ 6 조의 다조 방식으로 연속적으로 이루어진다. 반응 온도는 바람직하게는 180 ℃ ~ 260 ℃, 특히 바람직하게는 180 ℃ ~ 240 ℃, 압력은 상압 ~ 1.3 Pa 이다. 다조 방식의 연속 반응인 경우, 각 조의 온도를 순차적으로 올리고, 각 조의 압력을 순차적으로 내리는 것이 바람직하다.
- [0236] 평균 체류 시간은, 통상적으로 0.1 ~ 10 시간, 바람직하게는 0.5 ~ 5 시간, 보다 바람직하게는 0.5 ~ 3 시간이다. 또, 환원 점도는 바람직하게는 0.03 ~ 0.40 dL/g, 보다 바람직하게는 0.03 ~ 0.38 dL/g 이다.
- [0237] (제 2 단계 중축합 공정)
- [0238] 다음으로 제 1 단계 중축합 공정에서 얻어진 폴리카보네이트를, 수평 회전축과, 이 수평 회전축에 거의 직각으로 장착된 서로 불연속인 교반 날개를 갖고, 또한 수평 회전축의 길이를 L 로 하고, 교반 날개의 회전 직경을 D 로 했을 때에 L / D 가 1 ~ 15 인 횡형 교반 반응기에 공급하여, 온도 210 ℃ ~ 280 ℃ 에서 중축합 반응을 실시하여, 환원 점도가 0.20 ~ 1.70 dL/g 인 폴리카보네이트를 얻는다.
- [0239] 이 반응은, 통상적으로 1 기 이상, 바람직하게는 1 ~ 3 기의 횡형 교반 반응기에서 연속적으로 이루어진다. 횡형 반응기의 L / D 는, 바람직하게는 2 ~ 14 이다. 또, 반응 온도는 바람직하게는 220 ~ 270 ℃, 보다 바람직하게는 220 ~ 260 ℃, 압력은, 통상적으로 13.3 kPa ~ 1.3 Pa, 바람직하게는 1 kPa ~ 1.3 Pa, 평균 체류 시간은, 통상적으로 0.1 ~ 10 시간, 바람직하게는 0.5 ~ 5 시간, 보다 바람직하게는 0.5 ~ 3 시간이다. 또한 환원 점도는, 바람직하게는 0.35 ~ 1.60 dL/g, 보다 바람직하게는 0.45 ~ 1.00 dL/g 이다.
- [0240] 다조 방식의 각 반응기에서는, 중축합 반응의 진행과 함께 부생되는 페놀을 더욱 효과적으로 계 외로 제거하기 위해, 상기 반응 조건 내에서, 단계적으로 더욱 고온, 더욱 고진공으로 설정하는 것이 바람직하다. 또한, 얻어지는 폴리카보네이트의 색조 등의 품질 저하를 방지하기 위해서는, 가능한 한 저온, 짧은 체류 시간의 설정이 바람직하다.
- [0241] 중축합 공정을 다조 방식으로 실시하는 경우에는, 상기와 같이 수형 교반 반응기를 포함하는 복수기의 반응기를

형성하여, 폴리카보네이트 수지의 평균 분자량 (환원 점도) 을 증대시킨다.

[0242] 여기에서, 수형 반응기, 그 교반 날개의 형식, 횡형 교반 반응기, 그 교반 날개의 형식 등은, 본 발명의 방법 (I) 에서의 것과 동일하다.

[0243] 또한, 상기 디하이드록시 화합물과 탄산디에스테르 화합물의 중축합에 사용하는 중합 촉매는, 통상적으로 미리 수용액으로서 준비된다. 촉매 수용액의 농도는 특별히 한정되지 않고, 촉매의 물에 대한 용해도에 따라 임의의 농도로 조정된다. 또, 물 대신에, 아세톤, 알코올, 톨루엔, 페놀 등의 다른 용매를 선택할 수도 있다.

[0244] 촉매의 용해에 사용하는 물의 성상은, 함유되는 불순물의 종류 그리고 농도가 일정하면 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 증류수나 탈이온수 등이 바람직하게 사용된다.

[0245] (제조 장치)

[0246] 다음으로 도면에 기초하여 본 발명의 방법 (II) 의 일례를 구체적으로 설명한다.

[0247] 도 2 는, 본 발명의 방법 (II) 에서 사용한 폴리카보네이트의 제조 장치의 일례를 나타내는 도면이다. 도 2 에 나타내는 제조 장치에 있어서, 원료인 상기 디하이드록시 화합물 및 탄산디에스테르 화합물을 조제하는 원료 조제 공정 (도 2 의 「원조 공정」) 과, 이들 원료를 용융 상태에서 복수의 반응기를 이용하여 중축합 반응시키는 제 1 단계, 제 2 단계 중축합 공정을 거쳐 폴리카보네이트가 제조된다.

[0248] 그 후, 반응을 정지시키고, 중합 반응액 중의 미반응 원료나 반응 부산물을 탈회 제거하는 공정 (도시하지 않음) 이나, 열안정제, 이형제, 색제 등을 첨가하는 공정 (도시하지 않음), 폴리카보네이트를 소정 입경의 펠렛으로 형성하는 공정 (도시하지 않음) 을 거쳐, 폴리카보네이트의 펠렛이 성형된다.

[0249] 원조 공정에 있어서는 원료 혼합조 (2a) 와, 조제한 원료를 중축합 공정에 공급하기 위한 원료 공급 펌프 (4a) 가 형성되어 있다. 원료 혼합조 (2a) 에는 앵커형 교반 날개 (3a) 가 각각 형성되어 있다.

[0250] 또, 원료 혼합조 (2a) 에는, 공급구 (1a-1) 로부터 탄산디에스테르인 디페닐카보네이트 (DPC) 가 용융 상태로 공급되고, 공급구 (1b, 1c) 로부터는 각각, 디하이드록시 화합물인 이소소르비드와 지환식 디하이드록시 화합물이 용융 상태로 공급되어, 용융된 DPC 와 혼합된다.

[0251] 다음으로 중축합 공정에서는 직렬로 접속된 제 1 수형 교반 반응기 (6a), 제 2 수형 교반 반응기 (6b), 제 3 수형 교반 반응기 (6c) 및 제 4 수형 교반 반응기 (6d) 와, 제 4 수형 교반 반응기 (6d) 의 후단에 직렬로 접속된 제 5 횡형 교반 반응기 (9a) 가 형성되어 있다.

[0252] 제 1 수형 교반 반응기 (6a), 제 2 수형 교반 반응기 (6b) 및 제 3 수형 교반 반응기 (6c) 에는, 막스 블렌드 날개 (7a, 7b, 7c) 가 각각 형성되어 있다. 제 4 수형 교반 반응기 (6d) 에는 헬리컬 리본 날개 (7d) 가 형성되어 있다. 또, 제 5 횡형 교반 반응기 (9a) 에는 교반 날개 (10a) 가 형성되어 있다.

[0253] 또한, 5 기의 반응기에는 각각 중축합 반응에 의해 생성되는 부산물 등을 배출하기 위한 유출관 (8a, 8b, 8c, 8d, 8e) 이 장착되어 있다. 유출관 (8a, 8b, 8c, 8d, 8e) 은 각각 응축기 (81a, 81b, 81c, 81d, 81e) 에 접속되고, 또 각 반응기는 감압 장치 (82a, 82b, 82c, 82d, 82e) 에 의해 소정의 감압 상태로 유지된다.

[0254] 도 2 에 나타내는 제조 장치에 있어서, 질소 가스 분위기 하에서, 소정의 온도에서 조제된 DPC 용융액과, 질소 가스 분위기 하에서 계량된 이소소르비드와 지환식 디하이드록시 화합물의 용융액이, 각각, 공급구 (1a-1) 와 공급구 (1b, 1c) 로부터 원료 혼합조 (2a) 에 연속적으로 공급된다.

[0255] 다음으로 원료 혼합 용융액은 원료 공급 펌프 (4a) 를 경유하여 제 1 수형 교반 반응기 (6a) 에 연속적으로 공급된다. 또 촉매로서, 수용액상의 탄산세슘이, 원료 혼합 용융액의 이송 배관 도중의 촉매 공급구 (5a) 로부터 연속적으로 공급된다.

[0256] 제 1 수형 교반 반응기 (6a) 에서는 질소 분위기 하에서, 예를 들어, 온도 200 ℃, 압력 13.3 kPa (100 Torr), 막스 블렌드 날개 (7a) 의 회전수를 160 rpm 로 유지시키고, 부산물 페놀을 유출관 (8a) 로부터 유출시키면서 평균 체류 시간 60 분이 되도록 액면 레벨을 일정하게 유지시켜, 중축합 반응이 이루어진다.

[0257] 다음으로 제 1 수형 교반 반응기 (6a) 로부터 배출된 중합 반응액은, 계속해서 제 2 수형 교반 반응기 (6b), 제 3 수형 교반 반응기 (6c), 제 4 수형 교반 반응기 (6d), 제 5 횡형 교반 반응기 (9a) 에 순차적으로 연속 공급되고, 중축합 반응이 진행된다. 각 반응기에서의 반응 조건은, 중축합 반응의 진행과 함께 고온, 고진공,

저교반 속도가 되도록 각각 설정된다. 중축합 반응 동안, 각 반응기에서의 평균 체류 시간은, 예를 들어 60 분 정도가 되도록 액면 레벨을 제어하고, 또 각 반응기에서는 부생되는 페놀이 유출관 (8b, 8c, 8d, 8e) 으로부터 유출된다.

[0258] 또한, 본 실시형태에서는 제 1 수형 교반 반응기 (6a) 와 제 2 수형 교반 반응기 (6b) 에 각각 장착된 응축기 (81a, 81b) 로부터는, 페놀 등의 부생물이 연속적으로 액화 회수된다. 81a, 81b 는, 각각 2 개 이상의 응축기로 나누어, 반응기에 가장 가까운 응축기로 응축시킨 유출물의 일부 또는 전부를, 제 1 수형 교반 반응기 (6a), 제 2 수형 교반 반응기 (6b) 에 환류시키면, 원료 물비의 제어가 용이해지기 때문에 바람직하다. 또, 제 3 수형 교반 반응기 (6c), 제 4 수형 교반 반응기 (6d) 와 제 5 횡형 교반 반응기 (9a) 에 각각 장착된 응축기 (81c, 81d, 81e) 의 하류측에는 콜드 트랩 (도시하지 않음) 이 형성되고, 부생물이 연속적으로 고화 회수된다.

[0259] (연속 제조 장치에서의 용융 중축합의 개시)

[0260] 본 실시형태에서는 디하이드록시 화합물과 탄산디에스테르의 에스테르 교환 반응에 기초하는 용융 중축합은, 이하의 순서에 따라 개시된다.

[0261] 먼저, 도 2 에 도시하는 연속 제조 장치에 있어서, 직렬로 접속된 5 기의 반응기 (제 1 수형 교반 반응기 (6a), 제 2 수형 교반 반응기 (6b), 제 3 수형 교반 반응기 (6c), 제 4 수형 교반 반응기 (6d), 제 5 횡형 교반 반응기 (9a)) 를, 미리 에스테르 교환 반응에 기초하는 용융 중축합에 따른 내온과 압력으로 각각 설정한다.

[0262] 여기에서, 각 반응기의 내온과 압력은 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 이하와 같다.

[0263] (제 1 수형 교반 반응기 (6a))

[0264] 내온 : 150 ℃ ~ 250 ℃, 압력 : 상압 ~ 13.3 kPa

[0265] (제 2 수형 교반 반응기 (6b))

[0266] 내온 : 180 ℃ ~ 250 ℃, 압력 : 70 kPa ~ 10 kPa

[0267] (제 3 수형 교반 반응기 (6c))

[0268] 내온 : 220 ℃ ~ 270 ℃, 압력 : 10 kPa ~ 0.1 kPa

[0269] (제 4 수형 교반 반응기 (6d))

[0270] 내온 : 220 ℃ ~ 270 ℃, 압력 : 1000 Pa ~ 1 Pa

[0271] (제 5 횡형 교반 반응기 (9a))

[0272] 내온 : 220 ℃ ~ 270 ℃, 압력 : 500 Pa ~ 1 Pa

[0273] 다음으로 별도로, 원료 혼합조 (2a) 로 질소 가스 분위기 하에서, 상기 디하이드록시 화합물과 탄산디에스테르를, 소정의 물비로 혼합하여 원료 혼합 용융액을 얻는다.

[0274] 계속해서, 전술한 5 기의 반응기의 내온과 압력이, 각각의 설정값의 -5 % ~ +5 % 의 범위 내에 달한 후에, 별도로 원료 혼합조 (2a) 에서 조제한 원료 혼합 용융액을, 제 1 수형 교반 반응기 (6a) 내에 연속 공급한다.

또, 원료 혼합 용융액의 공급 개시와 동시에, 제 1 수형 교반 반응기 (6a) 내에 촉매 공급구 (5a) 로부터 촉매를 연속 공급하여, 에스테르 교환 반응에 기초하는 용융 중축합을 개시한다.

[0275] 용융 중축합이 이루어지는 제 1 수형 교반 반응기 (6a) 에서는, 중합 반응액의 액면 레벨은, 소정의 평균 체류 시간이 되도록 일정하게 유지된다. 제 1 수형 교반 반응기 (6a) 내의 액면 레벨을 일정하게 유지시키는 방법으로는, 통상적으로 액면 등으로 액 레벨을 검지하면서, 조 바닥부의 폴리머 배출 라인에 형성된 밸브 (도시하지 않음) 의 열림 정도를 제어하는 방법을 들 수 있다.

[0276] 여기에서, 제 1 수형 교반 반응기 (6a) 에서의 평균 체류 시간은 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 30 분 ~ 120 분이다.

[0277] 계속해서 중합 반응액은 제 1 수형 교반 반응기 (6a) 의 조 바닥으로부터 배출되고, 계속해서 제 2 수형 교반 반응기 (6b), 제 3 수형 교반 반응기 (6c), 제 4 수형 교반 반응기 (6d) 에 축차 연속 공급된다. 이 제 1 중축합 반응 공정에서는, 환원 점도가, 바람직하게는 0.03 ~ 0.40 dL/g, 보다 바람직하게는 0.05 ~ 0.40 dL/g

인 폴리카보네이트를 얻는다.

[0278] 얻어지는 폴리카보네이트의 색조의 관점에서, 반응 장치를 구성하는 기기, 배관 등의 구성 부품의, 원료 모노머 또는 중합액에 접하는 부분 (이하 「접액부」라고 한다) 의 표면 재료는, 접액부의 전체 표면적의 적어도 90 % 이상을 차지하는 비율로, 니켈 함유량 10 중량% 이상의 스테인리스, 유리, 니켈, 탄탈, 크롬, 테플론 (등록 상표) 중 1 종 또는 2 종 이상으로 구성되어 있는 것이 바람직하다. 본 발명에서는 접액부의 표면 재료가 상기 물질로 구성되어 있으면 되고, 상기 물질과 다른 물질로 이루어지는 접착 재료, 또는 상기 물질을 다른 물질에 도금한 재료 등을 표면 재료로서 사용할 수 있다.

[0279] (제 2 단계 중축합 반응 공정)

[0280] 다음으로 상기 제 1 단계 중축합 반응 공정에서 얻어진 폴리카보네이트를 수평 회전축과, 이 수평 회전축과 거의 직각으로 장착된 서로 불연속인 교반 날개를 갖고, 또한 수평 회전축의 길이를 L 로 하고, 교반 날개의 회전 직경을 D 로 했을 때에 L / D 가 1 ~ 15 인 횡형 교반 반응기 (9a) 에 공급하여, 후술하는 제 2 단계 중축합 반응을 실시하는 데 적합한 온도·압력 조건 하에서, 부생되는 폐놀 및 일부 미반응 모노머를, 유출관 (8e) 을 통해 계 외로 제거하여 중축합 반응을 실시한다.

[0281] 이 횡형 교반 반응기 (9a) 는, 1 개 또는 2 개 이상의 수평 회전축을 갖고, 이 수평 회전축에 원판형, 수레바퀴형, 패들형, 봉형, 창틀형 등의 교반 날개를 1 종 또는 2 종 이상 조합하여, 회전축당 적어도 2 단 이상 설치되어 있고, 이 교반 날개에 의해 반응 용액을 긁어올리거나 또는 눌러 퍼뜨려 반응 용액의 표면 갱신을 실시하는 횡형 고정도 액 처리 장치로서, 본 명세서 중, 상기 「반응 용액의 표면 갱신」이라는 말은, 액 표면의 반응 용액이 액 표면 하부의 반응 용액과 교체되는 것을 의미한다. 이와 같이 본 발명에서 사용되는 횡형 교반 반응기는, 수평축과, 이 수평축에 거의 직각으로 장착된 서로 불연속인 교반 날개를 갖는 장치로서, 압출기와 달리 스크류 부분을 갖고 있지 않다. 본 발명의 방법 (II) 에서는, 이러한 횡형 교반 반응기를 적어도 1 기 사용한다.

[0282] 상기 제 2 단계 중축합 반응에서의 반응 온도는, 통상적으로 210 ~ 280 °C, 바람직하게는 220 ~ 260 °C 의 범위이며, 또 압력은, 통상적으로 13.3 kPa ~ 1.3 Pa, 바람직하게는 1 kPa ~ 1.3 Pa, 보다 바람직하게는 500 Pa ~ 1 Pa 이다.

[0283] 본 발명의 방법 (II) 에서 사용되는 횡형 교반 반응기는, 장치 구조상, 2 축 벤트식 압출기와 비교하여 강도가 크기 때문에, 반응 혼합물의 체류 시간을 길게 함으로써 반응 조건 (특히 온도) 을 내릴 수 있어, 더욱 색조가 개량된, 기계적 성질의 우수한 폴리카보네이트를 얻을 수 있게 된다.

[0284] 이 제 2 중 축합 반응 공정에서는, 환원 점도가, 통상적으로 0.2 ~ 1.70 dL/g, 바람직하게는 0.35 ~ 1.60 dL/g, 보다 바람직하게는 0.45 ~ 1.00 dL/g 인 폴리카보네이트를 얻는다.

[0285] 용융 중축합 반응 동안, 각 반응기에서의 액면 레벨은, 소정의 평균 체류 시간이 되도록 제어된다. 여기에 서, 각 반응기에서의 평균 체류 시간은 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 30 분 ~ 120 분이다.

[0286] 또한, 각 반응기에서 용융 중축합 반응과 동시에 부생되는 폐놀은, 각 반응기에 장착된 유출관 (8a, 8b, 8c, 8d, 8e) 에 의해 계 외로 증류 제거된다.

[0287] 본 실시형태에서는 도 2 에 나타내는 연속 제조 장치에 있어서, 모든 반응기의 내온과 압력이 소정의 수치에 달한 후에, 원료 혼합 용융액과 촉매가 연속 공급되어 에스테르 교환 반응에 기초하는 용융 중축합이 개시되는 것이 바람직하다.

[0288] 이 때문에, 각 반응기에서의 중합 반응액의 평균 체류 시간은, 용융 중축합의 개시 직후부터 정상 운전시와 동등해진다. 그 결과, 중합 반응액은 필요 이상의 열 이력을 받지 않아, 얻어지는 폴리카보네이트 수지 중에 발생하는 결정화 이물질, 겔 또는 그을림 등의 이물질이 저감된다. 또 색조도 양호해진다.

[0289] 본 발명의 방법에서, 폴리카보네이트를 용융 중합법으로 제조할 때에, 착색을 방지하는 목적으로, 인산 화합물이나 아인산 화합물 또는 이들 금속염을 중합시에 첨가할 수 있다.

[0290] 인산 화합물로는, 인산트리메틸, 인산트리에틸 등의 인산트리알킬의 1 종 또는 2 종 이상이 바람직하게 사용된다. 이들은 반응에 사용하는 전체 디하이드록시 화합물에 대하여, 0.0001 몰% 이상 0.005 몰% 이하 첨가하는 것이 바람직하고, 0.0003 몰% 이상 0.003 몰% 이하 첨가하는 것이 보다 바람직하다. 인산 화합물의 첨가량이 상기 하한보다 적으면 착색 방지 효과가 작고, 상기 상한보다 많으면 헤이즈가 높아지는 원인이 되거

나, 반대로 착색을 촉진시키거나, 내열성을 저하시키기도 한다.

[0291] 아인산 화합물을 첨가하는 경우에는, 하기에 나타내는 열안정제를 임의로 선택하여 사용할 수 있다.

[0292] 특히, 아인산트리메틸, 아인산트리에틸, 트리스노닐페닐포스파이트, 트리메틸포스파이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트의 1 종 또는 2 종 이상을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0293] 이들 아인산 화합물은, 반응에 사용하는 전체 디하이드록시 화합물에 대하여, 0.0001 몰% 이상 0.005 몰% 이하 첨가하는 것이 바람직하고, 0.0003 몰% 이상 0.003 몰% 이하 첨가하는 것이 보다 바람직하다. 아인산 화합물의 첨가량이 상기 하한보다 적으면 착색 방지 효과가 작고, 상기 상한보다 많으면 헤이즈가 높아지는 원인이 되거나, 반대로 착색을 촉진시키거나, 내열성을 저하시키기도 한다.

[0294] 인산 화합물과 아인산 화합물 또는 이들 금속염은 병용하여 첨가할 수 있는데, 그 경우의 첨가량은 인산 화합물과 아인산 화합물 또는 이들 금속염의 총량으로, 앞서 기재한, 전체 디하이드록시 화합물에 대하여, 0.0001 몰% 이상 0.005 몰% 이하로 하는 것이 바람직하고, 0.0003 몰% 이상 0.003 몰% 이하로 하는 것보다 바람직하다. 이 첨가량이 상기 하한보다 적으면 착색 방지 효과가 작고, 상기 상한보다 많으면 헤이즈가 높아지는 원인이 되거나, 반대로 착색을 촉진시키거나 내열성을 저하시키기도 한다.

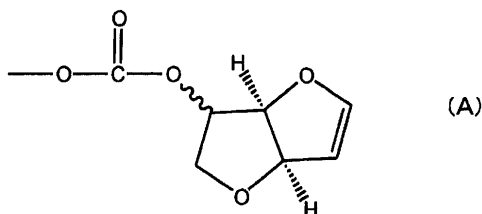
[0295] 또한, 인산 화합물, 아인산 화합물의 금속염으로는, 이들 알칼리 금속염이나 아연염이 바람직하고, 특히 바람직하게는 아연염이다. 또, 이 인산아연염 중에서도, 장사슬 알킬인산아연염이 바람직하다.

[0296] 상기한 본 발명의 방법은 본 발명의 폴리카보네이트를 얻기 위한 실시양태의 대표예로서, 발명의 폴리카보네이트는 상기 방법에 의해 얻어지는 것에 한정되지 않는다.

[0297] 본 발명의 폴리카보네이트는 중합 반응에서의 열 이력에 의해 생성된 포름산을 함유하는 경우가 있다. 포름산은 PKa 값이 작아, 반응 장치, 특히 벤트관이나 응축기, 쿨드 트랩, 진공 펌프 등을 부식시킬 뿐만 아니라, 최종적으로 얻어지는 제품 펠릿 중에 함유되면, 사출 성형시의 금형이나, 필름, 시트 성형시의 냉각 물 등의 부식을 초래하기 때문에 본 발명의 폴리카보네이트의 포름산 함유량은, 통상적으로 5 중량ppm 미만, 특히 3 중량ppm 이하인 것이 바람직하다. 제품 폴리머 중의 포름산은, 더욱 저온, 단시간, 고진공으로 중합 반응시킴으로써 저감시킬 수 있고, 본 발명의 방법에서 사용하는 횡형 반응기는, 증발 계면적이 크게 취해져 표면 갱신성을 향상시킬 수 있기 때문에, 폴리머 중에 함유되는 포름산을 적게 할 수 있다. 또한, 폴리머 중에 함유되는 포름산은 실시예의 항에 기재된 방법으로 정량할 수 있다.

[0298] 본 발명의 폴리카보네이트의 말단에는, 부반응, 아마도 분자 내 탈수 반응에 의해 생성된 이중 결합이 존재하는 경우가 있고, 특히 상기 일반식 (1) 로 나타내는 디하이드록시 화합물을 모노머 성분의 적어도 1 개로 하는 경우, 이 유닛이 탈수되어 생성된 것으로 생각되는 하기 구조식 (A) 로 나타내는 이중 결합을 갖는 말단이 존재한다.

[0299] [화학식 19]



[0300]

[0301] 이러한 이중 결합은 바람직하지 않은 분기 반응의 기점이 되거나, 착색의 원인이 되거나 하기 때문에, 본 발명의 폴리카보네이트의 상기 말단 이중 결합 농도는 10 $\mu\text{eq/g}$ 이하, 그 중에서도 8 $\mu\text{eq/g}$ 이하, 특히 5 $\mu\text{eq/g}$ 이하인 것이 바람직하다. 이 부반응은, 더욱 저온, 단시간, 고진공으로 중합 반응시킴으로써 저감시킬 수 있고, 횡형 반응기의 사용은, 증발 계면적이 크게 취해져 표면 갱신성을 향상시킬 수 있으며, 더욱 저온, 단시간에 중합 반응이 진행되기 때문에, 이러한 말단 이중 결합의 저감에 유효하다. 또한, 말단 이중 결합 농도는, 실시예의 항에 기재된 바와 같이 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 정량할 수 있다.

[0302] 본 발명의 폴리카보네이트의 말단 페닐기 농도에 특별히 제한은 없지만, 지나치게 적으면, 중합 반응의 속도가 작아져, 결과적으로 촉매를 증가시키거나, 불필요한 열 이력을 가하거나 할 필요가 있을 뿐만 아니라, 열처리시

의 착색이 커지고, 특히 성형시에 품질의 악화를 초래하기 때문에, 통상적으로 30 $\mu\text{eq/g}$ 이상, 그 중에서도 50 $\mu\text{eq/g}$ 이상, 특히 80 $\mu\text{eq/g}$ 이상이 바람직하다. 또, 말단 페닐기 농도가 지나치게 커도, 중합 속도가 작아지는 경향이 있어, 결과적으로 열 이력의 증대를 초래하여, 폴리머 품질의 악화를 초래하는 경우가 있기 때문에, 바람직하게는 200 $\mu\text{eq/g}$ 이하, 보다 바람직하게는 150 $\mu\text{eq/g}$ 이하, 그 중에서도 120 $\mu\text{eq/g}$ 이하가 바람직하다.

[0303] 말단 페닐기 농도를 제어하기 위해서는, 원료인 디하이드록시 화합물과 탄산디에스테르의 물비를 정확하게 맞추는 뿐만 아니라, 초기의 반응조에 환류 냉각기를 형성하여 모노머의 휘산에 수반되는 물비 변동을 억제하거나, 열 이력을 최소한으로 하여 부반응에 의한 말단 페닐기 농도의 변동을 억제하는 것이 중요하다. 횡형 반응기의 사용은, 증발 계면적이 크게 취해져, 표면 갱신성을 향상시킬 수 있기 때문에, 부반응에서의 말단 페닐기 농도의 변동을 억제하는 데 유효하다. 또한, 말단 페닐기 농도는 실시예의 항에 기재된 바와 같이 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 정량할 수 있다.

[0304] 본 발명의 폴리카보네이트는 중합 반응에 의해 부생되는 페놀을 미량 함유하는데, 최종적으로 얻어지는 제품 펠릿 중의 페놀 함유량이 많으면 성형시의 악취나, 착색의 원인이 되기 때문에, 통상적으로 500 중량ppm 이하, 바람직하게는 300 중량ppm 이하, 보다 바람직하게는 100 중량ppm 이하, 특히 바람직하게는 50 중량ppm 이하이다. 배치식의 중합 반응에서는 페놀을 저감시키는 것이 곤란한데, 본 발명에 기재한 횡형 반응기의 사용은, 증발 계면적이 크게 취해져 표면 갱신성을 향상시킬 수 있기 때문에, 잔존 페놀의 저감에 유효하다. 또, 중합 반응 종료 후에 1 축 또는 2 축의 압출기를 이용하여 탈휘 처리함으로써도 저감시킬 수 있다. 잔존 페놀 함유량은 실시예에 기재한 바와 같이 액체 크로마토그래피로 정량할 수 있다.

[0305] 본 발명의 폴리카보네이트의 점도는 환원 점도로서, 통상적으로 0.20 dl/g 이상, 바람직하게는 0.40 dl/g 이상, 보다 바람직하게는 0.42 dl/g 이상이며, 또 통상적으로 2.00 dl/g 이하, 바람직하게는 1.60 dl/g 이하, 특히 바람직하게는 1.00 dl/g 이하인 것이 바람직하다. 이 폴리카보네이트의 환원 점도가 극단적으로 낮은 것에서는 렌즈 등에 성형했을 때의 기계적 강도가 약하다. 또, 폴리카보네이트의 환원 점도가 커지면, 성형시의 유동성이 저하되어, 사이클 특성을 저하시켜, 성형품의 복굴절률이 커지기 쉬운 경향이 있다.

[0306] 또, 본 발명의 폴리카보네이트의 아베수는, 바람직하게는 50 이상, 특히 바람직하게는 55 이상이다. 이 값이 커질수록 굴절률의 파장 분산이 작아져, 예를 들어, 단렌즈에서 사용한 경우의 색 수차가 작아져, 더욱 선명한 화상이 얻어지기 쉽다. 아베수가 작아질수록 굴절률의 파장 분산이 커져, 단렌즈에 사용한 경우, 색수차가 커져, 화상의 흐림의 정도가 커진다. 따라서, 아베수의 값이 클수록 바람직하고, 그 하한은 특별히 한정되지 않는다.

[0307] 또, 본 발명의 폴리카보네이트의 5 % 열감량 온도는, 바람직하게는 340 $^{\circ}\text{C}$ 이상, 보다 바람직하게는 345 $^{\circ}\text{C}$ 이상이다. 5 % 열감량 온도가 높을수록 열안정성이 높아져, 더욱 고온에서의 사용에 견디는 것이 된다. 또, 제조 온도도 높게 할 수 있어 더욱 제조시의 제어폭을 넓게 할 수 있기 때문에 제조하기 쉬워진다. 낮아질수록 열안정성이 낮아져, 고온에서의 사용이 어려워진다. 또, 제조시의 제어 허용폭이 좁아져 제조하기 어려워진다. 따라서, 5 % 열감량 온도의 상한은 특별히 한정되지 않고, 높으면 높을수록 좋고, 공중합체의 분해 온도가 상한이 된다.

[0308] 또, 본 발명의 폴리카보네이트의 광탄성 계수는, 바람직하게는 $-20 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 이상, 보다 바람직하게는 $-10 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 이상이며, 또, 바람직하게는 $40 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 이하, 보다 바람직하게는 $20 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 이하이다. 예를 들어 광학 필름을 제조할 때, 광탄성 계수의 값이 높으면 용융 압출이나 용액 캐스트법 등으로 제막한 필름의 위상차값이 커지고, 이것을 연신한 경우, 장력의 아주 약간의 차이에 의해, 필름 면내 위상차의 편차가 더욱 커진다. 또 이러한 위상차 필름을 접착시키는 경우, 접착시의 장력에 의해 원하는 위상차가 어긋날 뿐만 아니라, 접착 후의 편광판의 수축 등에 의해, 위상차값이 변화하기 쉽다. 광탄성 계수가 작을수록 위상차의 편차가 작아진다.

[0309] 또, 본 발명의 폴리카보네이트의 아이조드 충격 강도는, 바람직하게는 30 J/m² 이상이다. 아이조드 충격 강도가 클수록 성형체의 강도가 높아져, 잘 부서지지 않게 되기 때문에, 상한은 특별히 한정되지 않는다.

[0310] 또, 본 발명의 폴리카보네이트는 110 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 단위 면적당 페놀 성분 이외의 발생 가스량 (이하, 간단히 「발생 가스량」이라고 하는 경우가 있다)이 5 ng/cm² 이하인 것이 바람직하고, 또 일반식 (1)로 나타내는 디하이드록시 화합물 이외의 디하이드록시 화합물에서 유래된 발생 가스량은 0.5 ng/cm² 이하인 것이 보다 바람직하다.

이 발생 가스량이 적을수록 발생 가스의 영향을 꺼리는 용도, 예를 들어, 반도체 등의 전자 부품을 보관하는 용도, 건물의 내장재 용도, 가전 제품 등의 케이싱 등에 적용할 수 있다.

[0311] 또한, 본 발명의 폴리카보네이트의 아베수, 5 % 열감량 온도, 광탄성 계수, 아이조드 충격 강도, 발생 가스량의 측정 방법은, 구체적으로는 후술하는 실시예의 항에 나타내는 바와 같다.

[0312] 또, 본 발명의 폴리카보네이트는 시차 주사 열량 측정 (DSC) 을 실시했을 때, 단일한 유리 전이 온도를 부여하는데, 일반식 (1) 로 나타내는 디하이드록시 화합물과 지환식 디하이드록시 화합물의 종류나 배합비를 조정함으로써, 그 유리 전이 온도를, 용도에 따라, 예를 들어 45 °C 정도에서 155 °C 정도까지 임의의 유리 전이 온도를 갖는 중합체로서 얻을 수 있다.

[0313] 예를 들어, 유연성이 필요시되는 필름 용도에서는, 폴리카보네이트의 유리 전이 온도가 45 °C 이상, 예를 들어 45 ~ 100 °C 에, 또 어느 정도의 내열성이 요구되는 보틀이나 팩과 같은 성형체 용도에서는, 폴리카보네이트의 유리 전이 온도는 90 °C 이상, 예를 들어 90 ~ 130 °C 로 조정하는 것이 바람직하다. 또한 유리 전이 온도가 120 °C 이상이면, 렌즈 용도에 바람직하다. 즉, 이러한 유리 전이 온도를 갖는 것이면, 온도 85 °C, 상대 습도 85 % 와 같은 고온 고습도 하에서도 변형이 잘 일어나지 않고, 렌즈의 면 정밀도의 편차가 적기 때문에 바람직하다.

[0314] 또, 본 발명의 폴리카보네이트에는, 성형시 등에서의 분자량의 저하나 색조의 악화를 방지하기 위해 열안정제를 배합할 수 있다.

[0315] 이러한 열안정제로는, 아인산, 인산, 아포스폰산, 포스폰산 및 이들의 에스테르 등을 들 수 있고, 구체적으로는 예를 들어, 트리페닐포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트, 트리데실포스파이트, 트리옥틸포스파이트, 트리옥타데실포스파이트, 디데실모노페닐포스파이트, 디옥틸모노페닐포스파이트, 디이소프로필모노페닐포스파이트, 모노부틸디페닐포스파이트, 모노데실디페닐포스파이트, 모노옥틸디페닐포스파이트, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 2,2-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)옥틸포스파이트, 비스(노닐페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 디스테아릴펜타에리트리톨디포스파이트, 트리부틸포스페이트, 트리에틸포스페이트, 트리메틸포스페이트, 트리페닐포스테이트, 디페닐모노오르토크세닐포스페이트, 디부틸포스페이트, 디옥틸포스페이트, 디이소프로필포스페이트, 4,4'-비페닐렌디포스핀산테트라키스(2,4-디-tert-부틸페닐), 벤젠포스폰산디메틸, 벤젠포스폰산디에틸, 벤젠포스폰산디프로필 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 트리스노닐페닐포스파이트, 트리메틸포스페이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 및 벤젠포스폰산디메틸 등이 바람직하게 사용된다.

[0316] 이들 열안정제는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0317] 이러한 열안정제는 용융 중합시에 첨가한 첨가량에 추가하여 다시 배합할 수 있다. 즉, 적당량의 아인산 화합물이나 인산 화합물을 배합하여, 폴리카보네이트를 얻은 후에, 이후에 기재하는 배합 방법에 의해, 다시 아인산 화합물을 배합하면, 중합시 헤이즈의 상승, 착색, 및 내열성의 저하를 회피하여, 더욱 많은 열안정제를 배합할 수 있어, 색조의 악화를 방지할 수 있게 된다.

[0318] 이들 열안정제의 배합량은, 폴리카보네이트를 100 중량부로 한 경우, 0.0001 ~ 1 중량부가 바람직하고, 0.0005 ~ 0.5 중량부가 보다 바람직하며, 0.001 ~ 0.2 중량부가 더욱 바람직하다.

[0319] 또, 본 발명의 폴리카보네이트에는 산화 방지의 목적으로 통상적으로 알려진 산화 방지제를 배합할 수도 있다.

[0320] 이러한 산화 방지제로는 예를 들어, 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-라우릴티오프로피오네이트), 글리세롤-3-스테아릴티오프로피오네이트, 트리에틸렌글리콜-비스[3-(3-tert-부틸-5-메틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 1,6-헥산디올-비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 펜타에리트리톨-테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 옥타데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)벤젠, N,N-헥사메틸렌비스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시-히드로신나마이드), 3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시-벤질포스포네이트-디에틸에스테르, 트리스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)이소시아누레이트, 4,4'-비페닐렌디포스핀산테트라키스(2,4-디-tert-부틸페닐), 3,9-비스{1,1-디메틸-2-[β-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시]에틸}-2,4,8,10-테트라옥사스피로(5,5)운데칸 등의 1 종 또

는 2 종 이상을 들 수 있다.

- [0321] 이들 산화 방지제의 배합량은, 폴리카보네이트를 100 중량부로 한 경우, 0.0001 ~ 0.5 중량부가 바람직하다.
- [0322] 또, 본 발명의 폴리카보네이트에는, 용융 성형시의 금형으로부터의 이형성을 더욱 향상시키기 위해, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 이형제를 배합할 수도 있다.
- [0323] 이러한 이형제로는, 1 가 또는 다가 알코올의 고급 지방산 에스테르, 고급 지방산, 파라핀 왁스, 밀랍, 올레핀계 왁스, 카르복시기 및/또는 카르복실산 무수물기를 함유하는 올레핀계 왁스, 실리콘 오일, 오르가노폴리실록산 등을 들 수 있다.
- [0324] 고급 지방산 에스테르로는, 탄소 원자수 1 ~ 20 의 1 가 또는 다가 알코올과 탄소 원자수 10 ~ 30 의 포화 지방산의 부분 에스테르 또는 전체 에스테르가 바람직하다. 이러한 1 가 또는 다가 알코올과 포화 지방산의 부분 에스테르 또는 전체 에스테르로는, 스테아르산모노글리세리드, 스테아르산디글리세리드, 스테아르산트리글리세리드, 스테아르산모노소르비테이트, 스테아르산스테아릴, 베헤닌산모노글리세리드, 베헤닌산베헤닐, 펜타에리트리톨모노스테아레이트, 펜타에리트리톨테트라스테아레이트, 펜타에리트리톨테트라펠라고네이트, 프로필렌글리콜모노스테아레이트, 스테아릴스테아레이트, 팔미틸팔미테이트, 부틸스테아레이트, 메틸라우레이트, 이소프로필팔미테이트, 비페닐비페네이트, 소르비탄모노스테아레이트, 2-에틸헥실스테아레이트 등을 들 수 있다.
- [0325] 그 중에서도, 스테아르산모노글리세리드, 스테아르산트리글리세리드, 펜타에리트리톨테트라스테아레이트, 베헤닌산베헤닐이 바람직하게 사용된다.
- [0326] 고급 지방산으로는, 탄소 원자수 10 ~ 30 의 포화 지방산이 바람직하다. 이러한 지방산으로는, 미리스트산, 라우르산, 팔미트산, 스테아르산, 베헤닌산 등을 들 수 있다.
- [0327] 이들 이형제는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.
- [0328] 이러한 이형제의 배합량은 폴리카보네이트를 100 중량부로 한 경우, 0.01 ~ 5 중량부가 바람직하다.
- [0329] 또, 본 발명의 폴리카보네이트에는, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 광안정제를 배합할 수 있다.
- [0330] 이러한 광안정제로는 예를 들어, 2-(2'-하이드록시-5'-tert-옥틸페닐)벤조트리아졸, 2-(3-tert-부틸-5-메틸-2-하이드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(5-메틸-2-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-3,5-비스(α , α -디메틸벤질)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2,2'-메틸렌비스(4-쿠밀-6-벤조트리아졸페닐), 2,2'-p-페닐렌비스(1,3-벤조옥사진-4-온) 등을 들 수 있다.
- [0331] 이들 광안정제는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0332] 이러한 광안정제의 배합량은, 폴리카보네이트를 100 중량부로 한 경우, 0.01 ~ 2 중량부가 바람직하다.
- [0333] 또, 본 발명의 폴리카보네이트에는, 중합체나 자외선 흡수체에 기초하는 렌즈의 황색 기미를 없애기 위해 블루잉제를 배합할 수 있다. 블루잉제로는 폴리카보네이트 수지에 사용되는 것이면, 특별한 지장없이 사용할 수 있다. 일반적으로는 안트라퀴논계 염료의 입수가 용이하여 바람직하다.
- [0334] 구체적인 블루잉제로는 예를 들어, 일반명 Solvent Violet13 [CA.No (컬러 인덱스 No) 60725], 일반명 Solvent Violet31 [CA.No 68210, 일반명 Solvent Violet33 [CA.No 60725], 일반명 Solvent Blue94 [CA.No 61500], 일반명 Solvent Violet36 [CA.No 68210], 일반명 Solvent Blue97 [바이엘사 제조 「마크로렉스 바이올렛 RR」] 및 일반명 Solvent Blue45 [CA. No 61110] 를 대표예로서 들 수 있다.
- [0335] 이들 블루잉제는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0336] 이들 블루잉제는 통상적으로 폴리카보네이트를 100 중량부로 한 경우, $0.1 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-4}$ 중량부의 비율로 배합된다.
- [0337] 본 발명의 폴리카보네이트와 상기 서술한 각종 첨가제의 배합은 예를 들어, 텀블러, V 형 블라인더, 슈퍼 믹서, 나우다 믹서, 범버리 믹서, 혼련 롤, 압출기 등으로 혼합하는 방법, 또는 상기 각 성분을, 예를 들어 염화 메틸렌 등의 공통된 양(良) 용매에 용해시킨 상태에서 혼합하는 용액 블렌드 방법 등이 있는데, 이것은 특별히 한정되는 것이 아니라, 통상적으로 이용되는 폴리머 블렌드 방법이면 어떠한 방법을 이용해도 된다.

- [0338] 이렇게 하여 얻어지는 폴리카보네이트 또는, 이것에 각종 첨가제나 다른 수지를 배합하여 이루어지는 폴리카보네이트 조성물은, 그대로, 또는 용융 압출기로 일단 펠릿 형상으로 하고 나서, 사출 성형법, 압출 성형법, 압축 성형법 등의 통상적으로 알려져 있는 방법으로 여러 종류의 성형물, 예를 들어, 필름이나 시트, 보틀이나 용기; 카메라 렌즈, 파인더 렌즈, CCD 나 CMOS 용 렌즈 등의 렌즈; 액정이나 플라스마 디스플레이 등에 이용되는 위상차 필름, 확산 시트, 편광 필름 등의 광학용 필름; 광디스크, 광도파로 등의 다른 광학 재료나 광학 부품으로 할 수 있다.
- [0339] 폴리카보네이트의 혼화성을 높여 안정적인 이형성이나 각 물성을 얻기 위해서는, 용융 압출에 있어서 단축 압출기, 2 축 압출기를 사용하는 것이 바람직하다. 단축 압출기, 2 축 압출기를 사용하는 방법은 용제 등을 사용하지 않아 환경에 대한 부하가 작고, 생산성의 면에서도 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0340] 압출기의 용융 혼련 온도는, 폴리카보네이트의 유리 전이 온도에 의존한다. 폴리카보네이트의 유리 전이 온도가 90 ℃ 보다 낮은 경우에는, 압출기의 용융 혼련 온도는 통상적으로 130 ℃ 내지 250 ℃, 바람직하게는 150 내지 240 ℃ 이다. 용융 혼련 온도가 130 ℃ 보다 낮은 온도이면 폴리카보네이트의 용융 점도가 높고, 압출기에 대한 부하가 커져 생산성이 저하된다. 250 ℃ 보다 높으면 폴리카보네이트의 용융 점도가 낮아져, 펠릿이 잘 얻어지지 않게 되어 생산성이 저하된다.
- [0341] 또, 폴리카보네이트의 유리 전이 온도가 90 ℃ 이상인 경우, 압출기의 용융 혼련 온도는, 통상적으로 200 내지 300 ℃, 바람직하게는 220 ℃ 내지 260 ℃ 가다. 용융 혼련 온도가 200 ℃ 보다 낮은 온도이면, 폴리카보네이트의 용융 점도가 높고, 압출기에 대한 부하가 커져, 생산성이 저하된다. 300 ℃ 보다 높으면 폴리카보네이트의 열화가 일어나기 쉬워져, 폴리카보네이트의 색이 황변되거나, 분자량이 저하되기 때문에 강도가 저하되거나 한다.
- [0342] 압출기를 사용하는 경우, 압출시에 폴리카보네이트의 그을림, 이물질의 혼입을 방지하기 위해 필터를 설치하는 것이 바람직하다. 필터의 이물질 제거의 크기 (메시) 는, 요구되는 광학적 정밀도에 의존하는데, 100 μm 이하가 바람직하다. 특히, 이물질의 혼입을 꺼리는 경우에는, 40 μm 이하, 나아가서는 20 μm 이하, 더욱 이물질의 혼입을 꺼리는 경우에는 10 μm 이하가 바람직하다.
- [0343] 폴리카보네이트의 압출은, 압출 후의 이물질 혼입을 방지하기 위해 클린 룸 내에서 실시하는 것이 바람직하다.
- [0344] 또, 압출된 폴리카보네이트를 냉각시켜 침화할 때에는, 공랭, 수랭 등의 냉각 방법을 사용하는 것이 바람직하다. 공랭시에 사용하는 공기는, 해파 필터 등으로 공기 중의 이물질을 사전에 제거한 공기를 사용하고, 공기 중 이물질의 재부착을 방지하는 것이 바람직하다. 수랭을 사용할 때에는, 이온 교환 수지 등으로 수 중의 금속분을 제거하고, 또한 필터로, 수 중의 이물질을 제거한 물을 사용하는 것이 바람직하다. 사용하는 필터의 크기 (메시) 는 여러 가지가 있는데, 10 ~ 0.45 μm 의 필터인 것이 바람직하다.
- [0345] 압출기에서의 탈휘 공정이나 혼련 공정은 필요에 따라, 횡형 교반 반응기에 연결하여 연속적으로 실시해되 된다.
- [0346] 본 발명의 폴리카보네이트를 사용한 렌즈의 성형에는, 사출 성형기나, 사출 압축 성형기가 적합하고, 이 때의 성형 조건으로는, 특히 금형 표면 온도와 수지 온도가 중요하다. 이들 성형 조건은 폴리카보네이트의 조성 및 분자량 등에 따라 한 마디로 규정할 수 없지만, 금형 표면 온도는 30 ℃ 이상 170 ℃ 이하가 바람직하고, 또, 이 때의 수지 온도는 220 ℃ 이상 290 ℃ 이하가 되도록 하는 것이 좋다. 금형 표면 온도가 30 ℃ 미만인 경우에는, 수지의 유동성과 전사성이 모두 나빠, 사출 성형시에 응력 변형이 남아 복굴절률이 커지는 경향이 있고, 또 금형 온도가 170 ℃ 보다 높은 경우, 전사성은 좋으나, 이형시에 변형되기 쉽다. 또, 수지 온도가 290 ℃ 보다 높은 경우에는 수지의 분해가 일어나기 쉬워, 성형품의 강도 저하, 착색의 원인이 된다. 또, 성형 사이클도 길어지기 때문에 경제적이지 않다.
- [0347] 본 발명의 폴리카보네이트로부터 광학 재료, 광학 부품을 성형하는 경우에는, 원료의 투입 공정을 비롯하여, 중합 공정, 얻어진 공중합체를 냉매 중에 압출하여 펠릿 형상, 시트 형상, 필름 형상으로 하는 공정에서는, 먼지 등이 들어가지 않도록 유의해서 실시하는 것이 바람직하다. 이 클린도는, 통상적으로 콤팩트 디스크용인 경우에는, JIS B 9920 으로 규정되는 클린도로서, 클래스 6 이며, 더욱 고도의 정보 기록용인 경우에는 클래스 5 이하이다.
- [0348] 본 발명의 폴리카보네이트는 예를 들어, 액정 디스플레이로 대표되는 위상차 필름, 시야각 확대 필름, 편광자

보호 필름, 프리즘 시트, 확산 시트, 반사 시트, 표면 반사 방지 필름 등의 부재용 필름·시트나 제조 공정 중에서 사용되는 박리 필름이나 보호 필름 등의 광학용 필름에 특히 바람직하게 사용할 수 있다.

[0349] 본 발명의 폴리카보네이트는 시트, 광디스크, 광학 재료, 광학 부품, 색소, 전하 이동제 등을 고정화시키는 바인더로서도 사용할 수 있다.

[0350] 본 발명의 폴리카보네이트는 예를 들어, 방향족 폴리카보네이트, 방향족 폴리에스테르, 지방족 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리스티렌, 폴리올레핀, 아크릴, 아모르퍼스폴리올레핀, ABS, AS 등의 합성 수지, 폴리락트산, 폴리부틸렌숙시네이트 등의 생분해성 수지, 고무 등의 1 종 또는 2 종 이상과 혼련하여, 폴리머 엘로이로서도 사용할 수도 있다. 이들 폴리머 엘로이도 본 발명에서의 공중합체의 조성물로서 사용할 수 있다.

[0351] 실시예

[0352] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하는데, 본 발명은 그 요지를 초과하지 않는 한, 이하의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0353] 이하에 있어서, 이소소르비드, 폴리카보네이트의 물성 내지 특성의 평가는 다음 방법에 의해 실시하였다.

[0354] (1) 굴절률 및 아베수

[0355] 아베 굴절계 (아타고사 제조 「DR-M4」) 로, 파장 656 nm (C 선), 589 nm (D 선), 546 nm (e 선), 486 nm (F 선) 의 간섭 필터를 이용하여, 각 파장의 굴절률, nC, nD, ne, nF 를 측정하였다.

[0356] 측정 시료는 수지를 160 ~ 200 °C 에서 프레스 성형하여, 두께 80 μm 내지 500 μm 의 필름을 제조하여, 얻어진 필름을 폭 약 8 mm, 길이 10 내지 40 mm 의 직사각 형상으로 잘라내어, 측정 시험편으로 하였다.

[0357] 측정은 계면액으로서 1-브로모나프탈렌을 사용하여 20 °C 에서 실시하였다.

[0358] 아베수 v_d 는 다음의 식으로 계산하였다.

$$[0359] \quad v_d = (1 - n_D) / (n_C - n_F)$$

[0360] 아베수가 클수록 굴절률의 파장 의존성이 작아지고, 예를 들어 단렌즈로 했을 때의 파장에 의한 초점의 어긋남이 작아진다.

[0361] (2) 유리 전이 온도 (Tig)

[0362] 시차 주사 열량계 (멜틀러사 제조 「DSC822」) 를 이용하여, 시료 약 10 mg 을 10 °C/min 의 승온 속도로 가열하여 측정하고, JIS K 7121 (1987) 에 준거하여, 저온측의 베이스 라인을 고온측으로 연장시킨 직선과, 유리 전이의 계단 형상 변화 부분의 곡선의 구배가 최대가 되는 점에서 그은 접점의 교점 온도인, 보외 유리 전이 개시 온도를 구하였다.

[0363] (3) 컬러

[0364] 컬러 미터 (닛폰 전색사 제조 「300A」) 를 이용하여, 칩 컬러를 측정하였다. 유리 셀에, 칩을 소정량 넣고 반사 측정으로 측정하여, b 값을 측정하였다.

[0365] 이 수치가 작을수록 황색 기미가 작다.

[0366] (4) 환원 점도

[0367] 추오 이화학사 제조 DT-504 형 자동 점도계로 우벨로데형 점도계를 이용하여, 용매로서 페놀과 1,1,2,2-테트라클로로에탄의 중량비 1 : 1 혼합 용매를 사용하여, 온도 30.0 °C ± 0.1 °C 에서 측정하였다. 농도는 1.00 g/dl 가 되도록 정밀하게 조정하였다.

[0368] 샘플을 120 °C 에서 교반하면서, 30 분간 용해시키고, 냉각 후 측정에 사용하였다.

[0369] 용매의 통과 시간 t_0 , 용액의 통과 시간 t 로부터, 하기 식 :

$$[0370] \quad \eta_{rel} = t / t_0$$

[0371] 로부터 상대 점도 η_{rel} 을 구하고, 상대 점도 η_{rel} 로부터, 하기 식 :

$$[0372] \quad \eta_{sp} = (\eta - \eta_0) / \eta_0 = \eta_{rel} - 1$$

- [0373]로부터 비점도 n_{sp} 를 구하였다.
- [0374] 비점도 n_{sp} 를 농도 c (g/dl) 로 나누고, 하기 식 :
- [0375] $n_{red} = n_{sp} / c$
- [0376]로부터 환원 점도 (환산 점도) n_{red} 를 구하였다.
- [0377]이 수치가 높을수록 분자량이 크다.
- [0378] (5) 5 % 열감량 온도
- [0379]세이코 전자사 제조 「TG-DTA」 (SSC-5200, TG/DTA220) 를 이용하여, 시료 10 mg 을 알루미늄제 용기에 넣고, 질소 분위기 하 (질소 유량 200 ml/분) 에서 승온 속도 10 °C/분으로 30 °C 에서 450 °C 까지 측정하고, 5 % 중량이 감소했을 때의 온도를 구하였다.
- [0380]이 온도가 높을수록 잘 열분해되지 않는다.
- [0381] (6) 아이조드 충격 강도
- [0382]커스텀·사이언티픽 (Custom Scientific) 사 제조의 미니맥스 사출 성형기 「CS-183MMX」를 이용하여, 온도 240 °C 내지 300 °C 에서, 길이 31.5 mm, 폭 6.2 mm, 두께 3.2 mm 의 시험편을 사출 성형하여, 깊이 1.2 mm 의 노치를 노칭 머신으로 형성하여 시험편으로 하였다.
- [0383]이 시험편에 대하여, 커스텀·사이언티픽사 제조 미니맥스 아이조드 충격 시험기 「CS-183TI 형」을 이용하여, 23 °C 에서의 노치가 형성된 아이조드 충격 강도를 측정하였다.
- [0384]이 수치가 클수록 내충격 강도가 커 잘 균열되지 않는다.
- [0385] (7) 인장 시험
- [0386]상기 사출 성형기를 이용하여 온도 240 °C 내지 300 °C 에서, 평행부 길이 9 mm, 평행부 직경 1.5 mm 의 인장 시험편을 사출 성형하여, 커스텀·사이언티픽사 제조 인장 시험기 「CS-183TE 형」을 이용하여, 인장 속도 1 cm /분의 조건으로 인장 시험을 실시하여, 항복시 신장, 인장 항복 강도, 인장 항복 탄성률, 및 파단시 신장을 각각 측정하였다.
- [0387]각각의 수치가 클수록 강성, 연신성이 있다.
- [0388] (8) 말단 페닐기 및 이소소르비드 말단 이중 결합의 정량
- [0389]하기 방법에 의해 $^1\text{H-NMR}$ 을 측정하여 정량하였다.
- [0390]· 샘플 조제
- [0391]폴리머를 25 mg 내지 30 mg 칭량하여, 중 (重) 클로로포름 0.7 ml 에 실온에서 용해시켰다. 중클로로포름은 은박의 안정제가 들어 있는 것을 사용하였다.
- [0392]· 측정 조건
- [0393]용해된 액을 외경 5 mm 의 NMR 관에 채우고, Bruker 사 제조 NMR (AVANCE400) 을 이용하여, 400 MHz, 45 ° 펄스, 조사 시간 4 초, 대기 시간 6 초, 적산 256 회로 측정하였다.
- [0394]· 해석 방법
- [0395]4.70 ppm 내지 4.46 ppm 의 이소소르비드의 주사슬에서 유래되는 시그널의 적분값을 100 으로 하였다. 다음으로 2.70 ppm 내지 0.50 ppm 의 트리시클로데칸디메탄올 (TCDDM) 의 주사슬에서 유래되는 시그널의 적분값을 구하여 적분값 (1) 로 한다. 이 영역과 중복되는 물의 적분값은 보정하였다.
- [0396]7.44 ppm 내지 7.34 ppm 의 페닐 말단에서 유래되는 시그널의 적분값을 구하여 적분값 (2) 로 한다. 6.63 ppm 내지 6.60 ppm 의 이소소르비드 말단이 탈수된 구조의 이중 결합에서 유래되는 시그널의 적분값을 구하여 적분값 (3) 으로 한다.
- [0397]이들 적분값으로부터 다음 식을 이용하여 페닐 말단기 농도 및 이소소르비드 이중 결합 말단의 양을 산출하였다.

- [0398] 페닐 말단기 농도 = $\{(\text{적분값 (2)} / 2) / (100 \times \text{이소소르비드 주사슬 유닛의 식량} + \text{적분값 (1)} / 14 \times \text{TCDDM 주사슬 유닛의 식량} + \text{적분값 (2)} / 2 \times \text{페닐 말단 유닛의 식량} + \text{적분값 (3)} \times \text{이소소르비드 이중 결합 말단 유닛의 식량})\} \times 10^6$ (단위 : $\mu\text{eq/g}$)
- [0399] 이소소르비드 이중 결합 말단기 농도 = $\{\text{적분값 (3)} / (100 \times \text{이소소르비드 주사슬 유닛의 식량} + \text{적분값 (1)} / 14 \times \text{TCDDM 주사슬 유닛의 식량} + \text{적분값 (2)} / 2 \times \text{페닐 말단 유닛의 식량} + \text{적분값 (3)} \times \text{이소소르비드 이중 결합 말단 유닛의 식량})\} \times 10^6$ (단위 : $\mu\text{eq/g}$)
- [0400] 또한, 상기 말단기 농도의 산출에 이용한 각 유닛의 식량은 다음과 같다.
- [0401] 이소소르비드 주사슬 유닛의 식량 = 172.14
- [0402] TCDDM 주사슬 유닛의 식량 = 222.28
- [0403] 페닐 말단 유닛의 식량 = 93.10
- [0404] 이소소르비드 이중 결합 말단 유닛의 식량 = 155.13
- [0405] (9) 광탄성 계수
- [0406] <샘플 제작>
- [0407] 80 ℃ 에서 5 시간 진공 건조시킨 폴리카보네이트 수지 샘플 4.0 g 을, 폭 8 cm, 길이 8 cm, 두께 0.5 mm 의 스페이서를 이용하여, 열 프레스로 열 프레스 온도 200 ~ 250 ℃ 에서, 예열 1 ~ 3 분, 압력 20 MPa 의 조건으로 1 분간 가압한 후, 스페이서채 꺼내어, 수관 냉각식 프레스로 압력 20 MPa 로 3 분간 가압 냉각시켜 시트를 제조하였다. 이 시트로부터 폭 5 mm, 길이 20 mm 로 샘플을 잘라내었다.
- [0408] <측정>
- [0409] He-Ne 레이저, 편광자, 보상판, 검광자, 및 광검출기로 이루어지는 복굴절 측정 장치와 진동형 점탄성 측정 장치 (레올로지사 제조 DVE-3) 를 조합한 장치를 이용하여 측정하였다 (상세한 것은, 닛폰 레올로지 학회 잡지 Vol.19, p 93-97 (1991) 을 참조).
- [0410] 잘라낸 샘플을 점탄성 측정 장치에 고정시키고, 25 ℃ 의 실온에서 저장 탄성률 E' 를 주파수 96 Hz 로 측정하였다. 동시에, 출사된 레이저광을 편광자, 시료, 보상판, 검광자의 순서로 통과시키고, 광검출기 (포토 다이오드) 로 뽑아내어, 락 인 앰프를 통과시켜 각주파수 ω 또는 2ω 의 파형에 대하여, 그 진폭과 변형에 대한 위상차를 구하고, 변형 광학 계수 O' 를 구하였다. 이 때, 편광자와 검광자의 방향은 직교하고, 또 각각, 시료의 신장 방향에 대하여 $\pi / 4$ 의 각도를 이루도록 조정하였다.
- [0411] 광탄성 계수 C 는 저장 탄성률 E' 와 변형 광학 계수 O' 를 이용하여 다음 식으로부터 구하였다.
- [0412] $C = O' / E'$
- [0413] (10) 연필 경도
- [0414] 측정 장치로서 신토 과학사 제조 표면 측정기 「트라이포 기어, 타입 14DR」 을 이용하여, JIS K 5600 에 준거하여 하기 조건으로 측정하였다.
- [0415] 하중 750 g
- [0416] 측정 스피드 30 mm /min
- [0417] 측정 거리 7 mm
- [0418] 연필로서 미츠비시 연필사 제조 UNI 를 이용하였다.
- [0419] 연필 경도로는 4H, 3H, 2H, H, F, HB, B, 2B, 3B, 4B 를 이용하였다.
- [0420] 5 회 측정하여, 2 회 이상, 흠집이 발생한 연필 경도의 한 단계 부드러운 경도를 측정 물질의 연필 경도로 하였다.
- [0421] (11) 이소소르비드에 함유되는 포름산의 정량
- [0422] 하기 요령으로 이온 크로마토그래피에 의해 측정하였다. 즉, 이소소르비드 약 0.5 g 을 정칭하고 50 ml 의

메스 플라스크에 채취하여 순수로 정용(定容)하였다. 표준 시료에는 포름산나트륨 수용액을 이용하여, 표준 시료와 리텐션 타임이 일치하는 피크를 포름산으로 하여, 피크 면적으로부터 절대 검량선법으로 정량하였다.

[0423] 장치는 Dionex 사 제조의 DX-500 형을 이용하고, 검출기에는 전기 전도도 검출기를 이용하였다. 측정 칼럼으로서 Dionex 사 제조 가이드 칼럼에 AG-15, 분리 칼럼에 AS-15 를 이용하였다. 측정 시료를 100 μl 의 샘플 루프에 주입하고, 용리액으로 10 mM-NaOH 를 이용하여, 유속 1.2 ml /min, 항온조 온도 35 $^{\circ}\text{C}$ 에서 측정하였다. 서플레서에는 멤브레인 서플레서를 이용하고, 재생액에는 12.5 mM- H_2SO_4 수용액을 이용하였다.

[0424] (12) 폴리카보네이트 중에 함유되는 포름산의 정량

[0425] 시료 1 g 을 정칭한 후, 클로로포름 10 ml 에 용해시키고, 순수 20 ml 를 첨가하여 충분히 교반하여 얻어진 수상을, 상기 (11) 과 동일한 방법으로 이온 크로마토그래피를 측정하여 구하였다.

[0426] (13) 폴리카보네이트 내에 함유되는 페놀의 정량

[0427] 시료 1.25 g 을 염화메틸렌 7 ml 에 용해시킨 후, 총량이 25 ml 가 되도록 아세톤을 첨가하여 재침전 처리를 하였다. 용액을 0.2 μm 디스크 필터로 여과하여, 액체 크로마토그래피로 페놀을 정량한 후, 잔류량을 산출하였다.

[0428] 사용한 장치나 조건은, 다음과 같다.

[0429] · 장치 : 시마즈 제작소 제조

[0430] 시스템 컨트롤러 CBM-20A

[0431] 펌프 LC-10AT

[0432] 칼럼 오븐 CTO-10Avp

[0433] 검출기 SPD-10Avp

[0434] 분석 칼럼 : SUPELCO Ascentis Express C18 (5 cm \times 3.0 mm, 입자 사이즈 2.7 μm)

[0435] 오븐 온도 : 40 $^{\circ}\text{C}$

[0436] · 검출기 : UV 213 nm

[0437] · 용리액 : A) 0.1 % 인산 수용액 / 아세트니트릴 = 5 / 1

[0438] B) 아세트니트릴

[0439] (B 액을 3 % 에서 95 % 까지 그레이디언트)

[0440] · 시료 주입량 : 3 μl

[0441] 또한, 반응에 이용한 이소소르비드는 로켓트 플루레사에서, 탄산세슘은 와코 순약사에서, 디페닐카보네이트는 미즈비시 화학사에서, 트리시클로데칸디메탄올은 오크세아사에서 제조된 것이다.

[0442] 또, 실시예에서 사용한 이소소르비드는, 증류에 의해 포름산 함유량을 5 ppm 이하로 한 것이다. 실시예에서의 이소소르비드의 증류 방법은 다음과 같다.

[0443] <이소소르비드의 증류>

[0444] 안정제로서 인산수소 2 Na 를 30 중량ppm 함유하는 이소소르비드 (ISOB : 융점 66 $^{\circ}\text{C}$) 500 중량부를 미리 질소 기류 하에서, 교반 날개를 구비한 용기에 주입하고, 열매로 가열하였다. 용융이 시작되어 교반이 가능해진 시점에서 교반을 개시하여, 전체량을 균일하게 용융시켜, 내온을 80 $^{\circ}\text{C}$ 로 하였다. 계속해서, 그 용기의 압력을 서서히 내리고, 가온을 실시하였다. 내압 133 ~ 266 Pa, 내온 160 $^{\circ}\text{C}$ 가 된 시점에서 유출이 시작되어, 초류(初留)를 25.5 중량부 채취한 후, 주류(主留)로서 403.5 중량부, 후류(後留)로서 28.5 중량부 채취하고, 나머지는 탱크 바텀으로서 용기 중에 남겼다. 증류 종료 후, 질소를 넣고 상압으로 되돌렸다. 얻어진 증류품을 질소 기류 하에서 냉각시킨 후, 분쇄하여 증류 정제된 이소소르비드를 얻었다. 이것은 알루미늄 라미네이트 봉투에 질소 기류 하에서, 에이질레스(미즈비시 가스 화학사 제조)를 동봉하여 실온에서 시일 보관하였다.

- [0445] [실시예 1]
- [0446] 전술한 도 1 에 나타내는 바와 같이 수형 교반 반응기 4 기 및 횡형 교반 반응기 1 기를 갖는 연속 제조 장치에 의해, 이하의 조건으로 폴리카보네이트를 제조하였다.
- [0447] 먼저, 이하와 같이 각 반응기, 각 예열기를, 표 1 과 같이 미리 반응 조건에 따른 내온·압력으로 설정하였다. 표 1 중, 온도차는 각 중합 반응기 내의 폴리머 온도와 각 중합 반응기에 공급되는 가열 매체의 온도차다.
- [0448] 다음으로 별도도, 원료 조제 공정에서 질소 가스 분위기 하에서, 상기에서 증류 정제된 이소소르비드 (ISOB) 와 트리시클로데칸디메탄올 (TCDDM) 과 디페닐카보네이트 (DPC) 를, 일정한 몰비 (DPC / ISOB / TCDDM = 1.03 / 0.7 / 0.3) 로 혼합하고, 140 ℃ 로 가열하여, 원료 혼합 용융액을 얻었다.
- [0449] 계속해서, 이 원료 혼합 용융액을, 140 ℃ 로 가열한 원료 도입관을 통해, 전술한 소정 온도·압력의 $\pm 5\%$ 의 범위 내로 제어한 제 1 수형 교반 반응기 (6a) 내에 연속 공급하고, 평균 체류 시간이 60 분이 되도록, 조 바닥부의 폴리머 배출 라인에 형성된 밸브 (도시하지 않음) 의 열림 정도를 제어하면서, 액면 레벨을 일정하게 유지시켰다.
- [0450] 또, 상기 원료 혼합 용융액의 공급 개시와 동시에, 제 1 수형 교반 반응기 (6a) 내에 촉매 공급구 (5a) 로부터 촉매로서 탄산세슘 수용액을, 전체 디하이드록시 성분 1 몰에 대하여 1.0 μ 몰의 비율로 연속 공급하였다.
- [0451] 제 1 수형 교반 반응기 (6a) 의 조 바닥으로부터 배출된 중합 반응액 (환원 점도는 0.01 dl/g) 은, 계속해서 제 2 수형 교반 반응기 (6b) (환원 점도는 0.13 dl/g), 제 3 수형 교반 반응기 (6c) (환원 점도는 0.20 dl/g), 제 4 수형 교반 반응기 (6d) (환원 점도는 0.25 dl/g), 제 5 횡형 교반 반응기 (9a) (안경형 날개, L / D = 4) 에, 축차 연속 공급되었다.
- [0452] 중합 반응 동안, 각 반응기의 평균 체류 시간이 60 분이 되도록 액면 레벨을 제어하고, 또 중합 반응과 동시에 부생되는 페놀의 증류 제거를 실시하였다.
- [0453] 제 5 횡형 교반 반응기로부터 이렇게 하여 얻어진 폴리카보네이트의 환원 점도는 0.56, 유리 전이 온도 (Tig) 는 129 ℃, 컬러 b 값은 6.5, 포름산 함유량은 2 중량ppm 미만, 말단 페닐기 농도는 82 μ eq/g, 이소소르비드 말단 이중 결합은 4.0 μ eq/g (표 1 에서는 「말단 이중 결합」으로 표기), 페놀 함유량은 70 중량ppm, 5 % 열감량 온도는 348 ℃ 였다. 이들 결과를 정리하여 표 1 에 나타냈다. 또, 광탄성 계수는 $9 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$, 연필 경도는 F 였다. 또한, 이 폴리카보네이트 공중합체를 200 ℃ 에서 프레스하여, 두께 약 200 μ m 의 필름으로 성형했을 때의 d 선의 굴절률은 1.5095, 아베수는 62 였다.
- [0454] [실시예 2]
- [0455] 제 1 수형 교반 반응기 (6a), 제 4 수형 교반 반응기 (6d), 및 제 5 횡형 교반 반응기 (9e) 의 조건을 표 1 과 같이 바꾼 것 이외에는, 실시예 1 과 마찬가지로 중합 반응을 실시하였다. 얻어진 폴리카보네이트의 환원 점도는 0.56, 유리 전이 온도 (Tig) 는 129 ℃, 컬러 b 값은 5.0, 포름산 함유량은 2 중량ppm 미만, 말단 페닐기 농도는 95 μ eq/g, 이소소르비드 말단 이중 결합은 3.0 μ eq/g, 페놀 함유량은 50 중량ppm, 5 % 열감량 온도는 350 ℃ 였다. 이들 결과를 정리하여 표 1 에 나타냈다. 또, 광탄성 계수, d 선의 굴절률, 아베수는 실시예 1 과 동일하였다.
- [0456] [실시예 3]
- [0457] 예열기 (11a) 를 이용하지 않고, 제 1 수형 교반 반응기 (6a), 제 4 수형 교반 반응기 (6d), 및 제 5 횡형 교반 반응기 (9e) 의 조건을 표 1 과 같이 바꾼 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 중합 반응을 실시하였다. 얻어진 폴리카보네이트의 환원 점도는 0.56, 유리 전이 온도 (Tig) 는 129 ℃, 컬러 b 값은 6.7, 포름산 함유량은 4 중량ppm, 말단 페닐기 농도는 45 μ eq/g, 이소소르비드 말단 이중 결합은 8.5 μ eq/g, 페놀 함유량은 72 중량ppm, 5 % 열감량 온도는 345 ℃ 였다. 이들 결과를 정리하여 표 1 에 나타냈다. 또, 광탄성 계수, d 선의 굴절률, 아베수는 실시예 1 과 동일하였다.
- [0458] [비교예 1]
- [0459] 예열기 (11a, 11b, 11c, 11d, 11e) 를 이용하지 않고, 반응 조건을 표 1 과 같이 바꾼 것 이외에는, 실시예 1

과 동일하게 중합 반응을 실시하였다.

[0460] 제 5 횡형 교반 반응기로부터 이렇게 하여 얻어진 폴리카보네이트의 환원 점도는 0.56, 유리 전이 온도 (Tig) 는 129 ℃, 컬러 b 값은 7.3, 포름산 함유량은 5 중량ppm, 말단 페닐기 농도는 22 $\mu\text{eq/g}$, 이소소르비드 말단 이중 결합은 11.0 $\mu\text{eq/g}$, 페놀 함유량은 75 중량ppm, 5 % 열감량 온도는 342 ℃ 였다. 이들의 결과를 정리하여 표 1 에 나타냈다.

[0461] [비교예 2]

[0462] 예열기 (11d, 11e) 를 이용하지 않고, 제 4 수형 교반 반응기 (6d), 및 제 5 횡형 교반 반응기 (9e) 의 조건을 표 1 과 같이 바꾼 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 중합 반응을 실시하였다. 얻어진 폴리카보네이트의 환원 점도는 0.55, 유리 전이 온도 (Tig) 는 129 ℃, 컬러 b 값은 10.5, 포름산 함유량은 8 중량ppm, 말단 페닐기 농도는 25 $\mu\text{eq/g}$, 이소소르비드 말단 이중 결합은 15.0 $\mu\text{eq/g}$, 페놀 함유량은 150 중량ppm, 5 % 열감량 온도는 338 ℃ 였다. 이들 결과를 정리하여 표 1 에 나타냈다.

표 1

		단위	실시예1	실시예2	실시예3	비교예1	비교예2
예열기11a출구온도		℃	180	180	—	—	180
제1 수형 교반 반응기6a	내온	℃	210	200	170	210	210
	가열 매체 온도	℃	270	240	210	310	270
	온도차	℃	60	40	40	100	60
	압력	MPa	0.101	0.101	0.101	0.101	0.101
	평균 체류 시간	분	60	70	70	60	60
	환원 점도	dl/g	0.01	0.01	<0.01	0.01	0.01
예열기11b출구온도		℃	210	210	210	—	210
제2 수형 교반 반응기6b	내온	℃	210	210	210	210	210
	가열 매체 온도	℃	240	240	240	275	240
	온도차	℃	30	30	30	65	30
	압력	kPa	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3
	평균 체류 시간	분	60	60	60	60	60
	환원 점도	dl/g	0.13	0.13	0.08	0.13	0.13
예열기11c출구온도		℃	215	215	215	—	215
제3 수형 교반 반응기6c	내온	℃	220	220	220	220	220
	가열 매체 온도	℃	240	240	240	250	240
	온도차	℃	20	20	20	30	20
	압력	kPa	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	평균 체류 시간	분	60	60	60	60	60
	환원 점도	dl/g	0.20	0.20	0.16	0.20	0.20
예열기11d출구온도		℃	225	225	225	—	—
제4 수형 교반 반응기6d	내온	℃	230	225	225	230	250
	가열 매체 온도	℃	240	235	235	240	315
	온도차	℃	10	10	10	10	65
	압력	Pa	133	133	133	133	133
	평균 체류 시간	분	60	70	90	60	30
	환원 점도	dl/g	0.25	0.25	0.21	0.25	0.24
예열기11e출구온도		℃	230	230	230	—	—
제5 횡형 교반 반응기9e	내온	℃	230	230	230	230	245
	가열 매체 온도	℃	240	235	240	240	290
	온도차	℃	10	5	10	10	45
	압력	Pa	133	133	133	133	133
	평균 체류 시간	분	60	70	150	60	30
	환원 점도	dl/g	0.56	0.56	0.56	0.56	0.55
폴리머	Tig	℃	129	129	129	129	129
	컬러b값	—	6.5	5.0	6.7	7.3	10.5
	포름산 함유량	중량ppm	<2	<2	4	5	8
	말단 페닐기	$\mu\text{eq/g}$	82	95	45	22	25
	말단 이중 결합	$\mu\text{eq/g}$	4.0	3.0	8.5	11.0	15.0
	페놀 함유량	중량ppm	70	50	72	75	150
	열감량 온도	℃	348	350	345	342	338

[0463]

[0464] [실시예 4]

[0465] 전술한 도 2 에 나타내는 바와 같이 수형 교반 반응기 4 기 및 횡형 교반 반응기 1 기를 갖는 연속 제조 장치에 의해, 이하의 조건으로 폴리카보네이트를 제조하였다.

[0466] 먼저, 각 반응기를, 표 2 와 같이 미리 반응 조건에 따른 내온 · 압력으로 설정하였다.

표 2

	압력	온도
제 1 수형 교반 반응기 6a	상압	180℃
제 2 수형 교반 반응기 6b	13.3kPa	210℃
제 3 수형 교반 반응기 6c	2kPa	220℃
제 4 수형 교반 반응기 6d	67Pa	230℃
제 5 횡형 교반 반응기 9a	67Pa	230℃

[0467]

[0468] 다음으로 별도로, 원조 공정에서 질소 가스 분위기 하에서, 상기에서 증류 정제한 이소소르비드 (ISOB) 와 트리시클로데칸디메탄올 (TCDDM) 과 디페닐카보네이트 (DPC) 를, 일정한 몰비 (DPC / ISOB / TCDDM = 1.03 / 0.7 / 0.3) 로 혼합하고, 140 ℃ 로 가열하여, 원료 혼합 용융액을 얻었다.

[0469] 계속해서, 이 원료 혼합 용융액을, 140 ℃ 로 가열한 원료 도입관을 통해, 전술한 소정 온도·압력의 $\pm 5\%$ 의 범위 내로 제어한 제 1 수형 교반 반응기 (6a) 내에 연속 공급하여, 평균 체류 시간이 60 분이 되도록, 조 바닥부의 폴리머 배출 라인에 형성된 밸브 (도시하지 않음) 의 열림 정도를 제어하면서, 액면 레벨을 일정하게 유지시켰다.

[0470] 또, 상기 원료 혼합 용융액의 공급 개시와 동시에, 제 1 수형 교반 반응기 (6a) 내에 촉매 공급구 (5a) 로부터 촉매로서 탄산세슘 수용액을, 전체 디하이드록시 성분 1 몰에 대하여, 1.0 μ 몰의 비율로 연속 공급하였다.

[0471] 제 1 수형 교반 반응기 (6a) 의 조 바닥으로부터 배출된 중합 반응액은, 계속해서 제 2 수형 교반 반응기 (6b), 제 3 수형 교반 반응기 (6c), 제 4 수형 교반 반응기 (6d) (환원 점도는 0.25 dl/g), 제 5 횡형 교반 반응기 (9a) (안경형 날개, L / D = 4) 에, 촉차 연속 공급되었다.

[0472] 중합 반응 동안, 제 1 수형 교반 반응기 (6a) 및 제 2 수형 교반 반응기 (6b) 의 평균 체류 시간이 60 분이 되도록, 제 4 수형 교반 반응기 (6d) 및 제 5 횡형 교반 반응기 (9a) 의 평균 체류 시간이 45 분이 되도록 액면 레벨을 제어하고, 또 중합 반응과 동시에 부생되는 폐놀의 증류 제거를 실시하였다.

[0473] 제 5 횡형 교반 반응기로부터 이렇게 하여 얻어진 폴리카보네이트의 환원 점도는 0.60, 유리 전이 온도 (Tig) 는 129 ℃, 컬러 b 값은 5.5, 포름산 함유량은 2 중량ppm 미만, 말단 페닐기 농도는 90 μ eq/g, 이소소르비드 말단 이중 결합은 2.5 μ eq/g, 페놀 함유량은 40 중량ppm, 5 % 열감량 온도는 350 ℃ 였다. 또, 광탄성 계수는 $9 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$, 연필 경도는 F 였다. 또한, 이 폴리카보네이트 공중합체를 200 ℃ 에서 프레스 하여, 두께 약 200 μm 의 필름으로 성형했을 때의 d 선의 굴절률은 1.5095, 아베수는 62 였다.

[0474] [비교예 3]

[0475] 수형 2 조의 반응조로 이루어지는 बै치식 중합 장치를 이용하여, 폴리카보네이트를 제조하였다. 원료 조제조에, 이소소르비드 (ISOB) 26.6 중량부에 대하여, 트리시클로데칸디메탄올 (TCDDM) 15.3 중량부, 디페닐카보네이트 (DPC) 58.0 중량부를 조 내 온도 100 ℃ 이하에서 투입하였다. 질소 분위기 하에서 가압, 감압을 반복하여 질소 치환하였다. 원료 조제조를 가열하는 열매의 온도는 240 ℃ 내지 250 ℃ 로 하였다.

[0476] 그 후, 조 내 온도를 150 ℃ 로 하고, 교반하면서 원료를 용해시켰다 (약 60 분). 용해 후, 재킷 열매 온도 240 ℃ 로 한 반응조에 이송한 후, 촉매로서 탄산세슘 1.06×10^{-4} 중량부 (1.34×10^{-3} 몰) (0.2 % 수용액으로서 조정) 를 반응조에 투입하고, 중합 반응을 개시하였다. 이어서, 압력을 상압에서부터 13.3 kPa 로 60 분간 감압하고, 그 후 유지시켰다. 감압 개시와 동시에, 반응조 내 온도를 150 에서 220 ℃ 까지 90 분간 상승시키면서, 발생하는 폐놀을 반응조 외로 추출하여, 220 ℃, 13.3 kPa 에 도달한 후, 120 분 유지시켰다. 그 프레폴리머의 환원 점도는 0.15 dl/g 이었다.

[0477] 제 2 단계 공정으로서, 반응조 온도를 230 ℃ 까지 30 분간 상승시켰다. 동시에, 반응조 내의 압력을 60 분간 0.200 kPa 이하로 하여, 발생하는 폐놀을 유출시켰다. 이 때 반응조를 가열하는 열매 온도는 245 ℃ 내지 255 ℃ 로 하였다. 소정의 교반 토크에 도달한 후 (제 2 단계 공정 개시부터 약 4 시간), 반응을 종료하여, 생성된 반응물을 수 중에 압출하여 펠릿을 얻었다.

- [0478] 이렇게 하여 얻어진 폴리카보네이트의 환원 점도는 0.60, 유리 전이 온도 (T_g) 는 129 ℃, 컬러 b 값은 12.5, 포름산 함유량은 10 중량ppm, 말단 페닐기 농도는 30 μeq/g, 이소소르비드 말단 이중 결합은 15.5 μeq/g, 페놀 함유량은 970 중량ppm, 5 % 열감량 온도는 337 ℃ 였다.
- [0479] 이상, 본 발명을 특정 양태를 이용하여 상세히 설명하였는데, 본 발명은 본 발명의 의도와 범위를 벗어나지 않고 각종 변경이 가능한 것은 당업자에게 분명하다.
- [0480] 또한, 본 출원은 2007년 12월 13일자로 출원된 일본 특허출원 (일본 특허 출원 2007-322490) 및 2007년 12월 13일자로 출원된 일본 특허출원 (일본 특허출원 2007-322491) 에 기초하는 것으로서, 그 전체가 인용에 의해 인용된다.

산업상 이용가능성

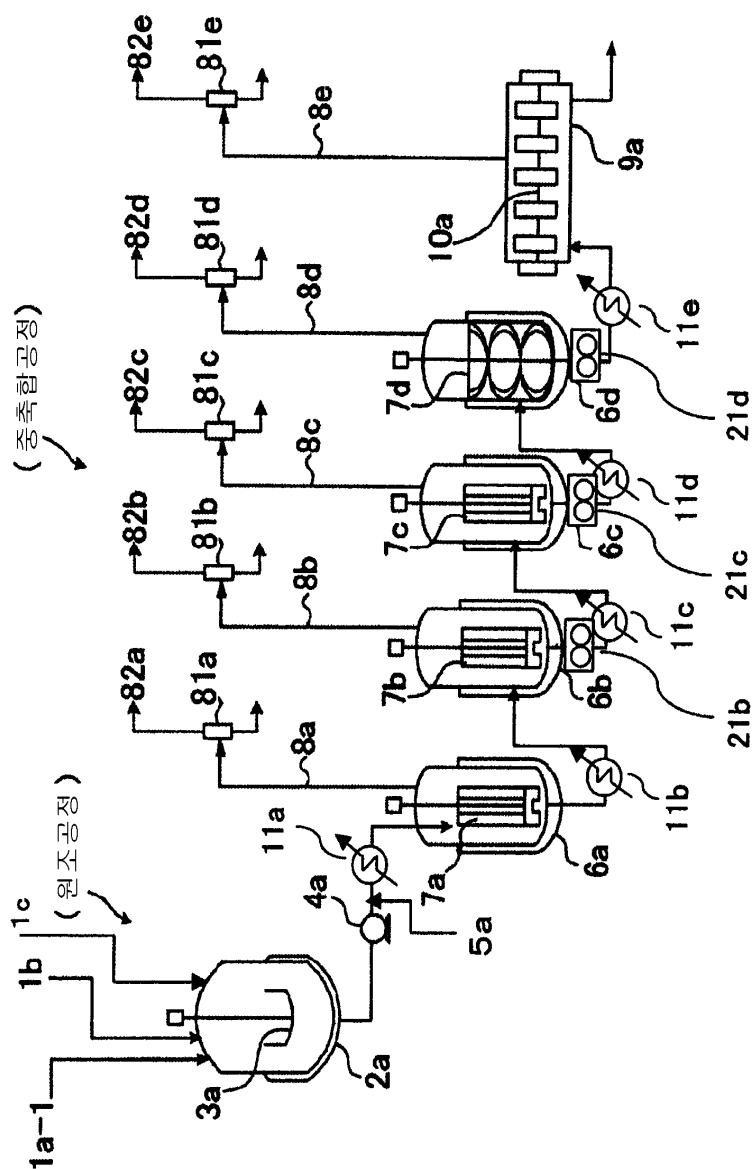
- [0481] 본 발명의 폴리카보네이트는 유연성이 필요한 필름, 시트 분야, 내열성이 필요한 보틀, 용기 분야, 충격 강도가 요구되는 여러 가지 구조 재료, 나아가서는 카메라 렌즈, 파인더 렌즈, CCD 나 CMOS 용 렌즈 등의 렌즈 용도, 액정이나 플라즈마 디스플레이 등에 이용되는 위상차 필름, 확산 시트, 편광 필름 등의 필름, 시트, 광디스크, 필름, 시트, 광학 재료, 광학 부품, 색소나 전하 이동제 등을 고정화시키는 바인더 등의 용도에 대한 사용에 적합하다.

부호의 설명

- [0482] 1a-1 원료 (탄산디에스테르) 공급구
 1b, 1c 원료 (디하이드록시 화합물) 공급구
 2a 원료 혼합조
 3a 앵커형 교반 날개
 4a 원료 공급 펌프
 5a 촉매 공급구
 6a 제 1 수형 교반 반응기
 6b 제 2 수형 교반 반응기
 6c 제 3 수형 교반 반응기
 6d 제 4 수형 교반 반응기
 7a, 7b, 7c 막스 블렌드 날개
 7d 헬리컬 리본 날개
 8a, 8b, 8c, 8d, 8e 유출관
 9a 제 5 횡형 교반 반응기
 10a 교반 날개
 81a, 81b, 81c, 81d, 81e 응축기
 82a, 82b, 82c, 82d, 82e 감압 장치
 11a, 11b, 11c, 11d, 11e 예열기
 21b, 21c, 21d 기어 펌프

도면

도면1



도면2

