



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년06월19일
 (11) 등록번호 10-1410173
 (24) 등록일자 2014년06월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08L 69/00 (2006.01) C08L 33/08 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2007-0078084
 (22) 출원일자 2007년08월03일
 심사청구일자 2012년04월09일
 (65) 공개번호 10-2008-0012797
 (43) 공개일자 2008년02월12일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2006-00213680 2006년08월04일 일본(JP)
 JP-P-2007-00170158 2007년06월28일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2006199845 A*
 JP2002533515 A*
 KR1020060049663 A
 KR1020020054337 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 미쓰비시 가가꾸 가부시카가이사
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고
 (72) 발명자
 다카하시 가즈유키
 일본 후쿠오카켄 기타큐슈시 야하타니시쿠 구로사
 키시로이시 1방1고 미쓰비시 가가꾸 가부시카가
 이샤 나이
 츠루하라 겐지
 일본 후쿠오카켄 기타큐슈시 야하타니시쿠 구로사
 키시로이시 1방1고 미쓰비시 가가꾸 가부시카가
 이샤 나이
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 **할로젠 함유 폴리카보네이트 수지 조성물, 할로젠 함유폴리카보네이트 수지의 제조 방법, 할로젠 함유폴리카보네이트 수지 조성물을 사용한 의료용 기구**

(57) 요약

과제

γ 선 조사하에서의 투명성이 우수한 할로젠 함유 폴리카보네이트 수지 조성물을 제공하는 것이다.

해결수단

(비스페놀 A/염화 카르보닐) 로 합성한 카보네이트올리고머와 브롬화 비스페놀 A 를, 알칼리 금속 존재하에서 카보네이트올리고머 중의 말단 클로로포름에이트기 농도와 브롬화 비스페놀 A 의 비가 10 당량비 ~ 60 당량비, 말단 수산기 농도와 브롬화 비스페놀 A 의 비가 4.5 당량비 ~ 27 당량비인 조건에서 중합시켜 얻어진 할로젠 함유 폴리카보네이트 수지에, 인 화합물 및 카르복실산 에스테르 화합물을 첨가하여 이루어진다.

(72) 발명자

우치무라 류우지

일본 후쿠오카켄 기타큐슈시 야하타니시쿠 구로사
키시로이시 1방1고 미쓰비시 가가꾸 가부시키키가이
샤 나이

하마노 도시유키

일본 미에켄 ō카이치시 도호쵸 1반쨌 미쓰비시 가
가꾸가부시키키가이샤 나이

미야모토 마사아키

일본 후쿠오카켄 기타큐슈시 야하타니시쿠 구로사
키시로이시 1방1고 미쓰비시 가가꾸 가부시키키가이
샤 나이

특허청구의 범위

청구항 1

할로겐 함유 폴리카보네이트 수지 조성물에 사용되는 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지의 제조 방법으로서, 할로겐을 함유하지 않는 방향족 디히드록시 화합물의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 화합물과 염화 카르보닐을 반응시켜서 카보네이트올리고머를 합성하는 올리고머 합성 공정과,

상기 올리고머 합성 공정에 의해 합성된 상기 카보네이트올리고머와 할로겐 함유 방향족 디히드록시 화합물 및/또는 할로겐 함유 방향족 디히드록시 화합물의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 화합물을 중합시키는 중합 공정을 갖고,

상기 중합 공정에 있어서의 상기 카보네이트올리고머 중의 말단 클로로포름에이트기 농도 (CF) 와 상기 할로겐 함유 방향족 디히드록시 화합물 농도 (BPX) 의 비 (CF/BPX) 가 10 ~ 60 (당량비) 이고, 또한, 당해 카보네이트올리고머 중의 말단 수산기 농도 (OH) 와 당해 할로겐 함유 방향족 디히드록시 화합물 농도 (BPX) 의 비 (OH/BPX) 가 4.5 ~ 27 (당량비) 이며, 또한,

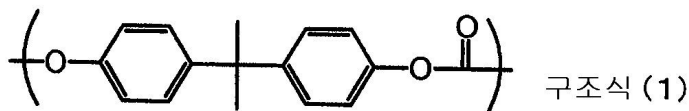
상기 카보네이트올리고머 중의 말단 클로로포름에이트기 농도 (CF) 와 당해 카보네이트올리고머 중의 말단 수산기 농도 (OH) 의 비 (CF/OH) 가 1.5 ~ 3.0 (당량비) 인 것을 특징으로 하는 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 카보네이트올리고머는, 구조식 (1) 에 나타내는 반복 단위를 갖는 것을 특징으로 하는 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지의 제조 방법.

[화학식 1]

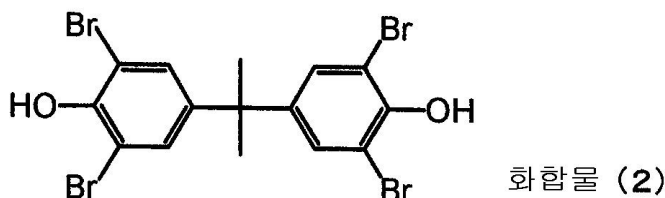


청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 할로겐 함유 방향족 디히드록시 화합물은, 화합물 (2) 로 표시되는 테트라브로모비스페놀 A 인 것을 특징으로 하는 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지의 제조 방법.

[화학식 2]



청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지의 할로겐 함유량이 0.1 중량% ~ 2 중량% 인 것을 특징으로 하는 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지의 제조 방법.

청구항 5

할로겐 함유 폴리카보네이트 수지와 카르복실산 에스테르 및 인 화합물을 함유하고, 산소 차단하에서 25kGy 의 γ 선 조사 2 일 후에, Lab 표색계의 현터의 색차식에 있어서의 크로마틱네스 지수 b 가 3.50 이하, 또한 담가 (曇價) (헤이즈) 의 변화율이 10% 이하인 것을 특징으로 하는 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지 조성물에 사용되는 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지의 제조 방법으로서,

할로겐을 함유하지 않는 방향족 디히드록시 화합물의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 화합물과 염화 카르보닐을 반응시켜서 카보네이트올리고머를 합성하는 올리고머 합성 공정과,

상기 올리고머 합성 공정에 의해 합성된 상기 카보네이트올리고머와 할로겐 함유 방향족 디히드록시 화합물 및/또는 할로겐 함유 방향족 디히드록시 화합물의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 화합물을 중합시키는 중합 공정을 갖고,

상기 중합 공정에 있어서의 상기 카보네이트올리고머 중의 말단 클로로포름에이트기 농도 (CF) 와 상기 할로겐 함유 방향족 디히드록시 화합물 농도 (BPX) 의 비 (CF/BPX) 가 10 ~ 60 (당량비) 이고, 또한, 당해 카보네이트올리고머 중의 말단 수산기 농도 (OH) 와 당해 할로겐 함유 방향족 디히드록시 화합물 농도 (BPX) 의 비 (OH/BPX) 가 4.5 ~ 27 (당량비) 이며, 또한,

상기 카보네이트올리고머 중의 말단 클로로포름에이트기 농도 (CF) 와 당해 카보네이트올리고머 중의 말단 수산기 농도 (OH) 의 비 (CF/OH) 가 1.5 ~ 3.0 (당량비) 인 것을 특징으로 하는 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지의 제조 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지 조성물 등에 관한 것으로, 보다 상세하게는 γ 선 조사하에서의 투명성·색조 안정성이 우수한 폴리카보네이트 수지 조성물 등에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 계면법에 의한 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 (이하, 비스페놀 A 또는 BPA 라고 하는 경우가 있다) 을 원료로 하는 폴리카보네이트 수지의 제조에 있어서는, 중합 반응에 의해 얻어지는 수지의 유기 용매 용액을 물, 산수용액 등의 수성 세정액을 사용하여 세정함으로써 수지를 정제하고, 정제 후의 수지의 유기 용매 용액을 농축시키고, 수지를 분화하거나 온수 중에서 조립 (造粒) 하거나 하여 취득하는 것이 이루어지고 있다.

[0003] 한편, 수지의 난연화의 목적에서 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지를 제조하는 경우에, 난연화를 위하여 요구되는 양, 예를 들어 4 중량% 정도의 비교적 다량의 할로겐을 함유하는 폴리카보네이트 수지를 제조하고자 하면, 중합 반응에 의해 얻어지는 수지의 유기 용매 용액은 비스페놀 A 만을 원료로 하는 경우에 비해 세정 및 조립이 곤란하다는 것이 알려져 있다.

[0004] 또, 이와 같이 하여 제조된 할로겐 함유량이 많은 폴리카보네이트 수지는, 비스페놀 A 만을 원료로 하는 폴리카

보네이트 수지에 비해 용융 유동성이 떨어진다는 문제가 있다.

- [0005] 예를 들어, 카보네이트올리고머에 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)에탄 (이하, 테트라브로모비스페놀 A 또는 TBA 라고 하는 경우가 있다) 및 비스페놀 A 를 반응시켜 얻은, 브로모 함유량 4 중량% 이상의 폴리카보네이트 수지의 10 중량% 염화 메틸렌 용액은 (특허 문헌 1 참조), 공업적 규모로 세정하고자 하면 에멀션이 생성되어 수지의 유기 용매 용액과 수성 세정액이 분리되지 않거나, 분리되어도 다량의 더트 레이어 (중간층) 가 생성되어 세정의 효율이 낮다. 이 때문에, 수지 중의 불순물이 충분히 제거되지 않기 때문에, 얻어진 수지의 색조가 불량하고 열안정성이 낮으며, 또한 농축 분화시에도 점조한 겔상물이 생성되기 때문에 분화되기 어렵거나 하는 장애가 발생하여 공업적인 제조는 곤란하다.
- [0006] 또, 특정한 2 종의 카보네이트올리고머를 공중합시킴으로써, 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지의 유기 용매 용액의 세정성과, 농축을 수반하는 분화를 용이하게 하고, 또한 용융 유동성이 양호한 수지가 얻어지는 제조 방법이 제안되어 있다 (특허 문헌 2 참조).
- [0007] 그러나, 이들 제조 방법에서는 수지의 유기 용매 용액의 세정성이 우수하지만, 얻어진 수지의 분자량 안정성에 문제가 있고, 분자량 저하에 수반하는 조립이 곤란해지는 경우가 있다.
- [0008] 그래서, 이러한 과제를 해결하는 방법으로서, 본 출원인은 BPA 올리고머와 (BPA 및 TBBPA) 공중합 올리고머를 혼합하여 중합시키는 방법을 개시하였다 (특허 문헌 3 참조).
- [0009] 이러한 수법을 사용함으로써, 분자량 안정성, 세정성, 분화성 등이 우수하고 품질이 좋은 할로겐 함유 난연성 폴리카보네이트 수지를 효율적으로 제조하는 것이 달성되었다.
- [0010] 한편, 폴리카보네이트 수지는 기계적·열적 특성이 우수하고, 또 투명성, 위생성이 우수하기 때문에 각종 의료용의 부품에 사용되고 있다. 여기서, 의료용의 부품으로는 주사기, 외과용구, 정맥 주사기, 수술용 기구 등을 수용, 포장하는 용기상 포장구나, 인공 폐, 인공 신장, 마취 흡수 장치, 정맥용 커넥터 및 부속품, 혈액 원심 분리 장치 등의 의료용 장치, 외과용구, 수술용구 등을 들 수 있다.
- [0011] 이들 의료용 부품은 통상 완전히 멸균이 이루어진다. 구체적으로는, 에틸렌옥사이드에 의한 접촉 처리, 오토클레이브 내에서의 가열 처리, 또는 감마 (γ) 선이나 전자선 등의 전리 방사선에 의한 처리 등을 들 수 있다. 이 중, 에틸렌옥사이드를 사용하는 것은 에틸렌옥사이드 자체의 독성, 불안정성 및 폐기 처리에 관련되는 환경 문제 등이 있어 바람직하지 않다. 또, 오토클레이브를 사용하는 경우에는, 고온 처리시 수지의 열화를 초래하는 경우가 있다는 점, 에너지 비용이 비싼 점, 및 처리 후의 부품에 습기가 남기 때문에 사용 전에 건조시킬 필요가 있다는 점 등의 결점을 갖는다. 따라서, 저온 처리가 가능하고 또한 비교적 염가인 전리 방사선에 의한 살균 처리가 이들 방법을 대신하여 널리 사용되고 있다.
- [0012] 그러나, 방향족 폴리카보네이트 수지에 전리 방사선을 조사하면, 본래는 광학적으로 투명한 수지가 노랗게 변색된다. 이 때문에, 수지 중에 청색계 착색제를 혼입하여 황색을 상쇄시키는 방법, 붕소계 화합물을 첨가하는 방법 (특허 문헌 4 참조), 폴리에테르폴리올 또는 그 알킬에테르를 첨가하는 방법 (특허 문헌 5 참조) 등이 제안되어 있다.
- [0013] 무엇보다, 이들 방법을 사용하여도 방향족 폴리카보네이트 수지의 황변을 방지하는 효과가 불충분한 경우가 있다. 또, 방향족 폴리카보네이트 수지에 소정량의 황변 방지제를 첨가하면 수지의 강도가 현저하게 손상되는 경우가 있다.
- [0014] 그래서, 본 출원인은 할로겐을 0.1 중량% ~ 10 중량% 함유하는 할로겐화 방향족 폴리카보네이트 수지에 대하여, 분자량 4,500 정도의 폴리프로필렌글리콜을 0.1 중량% ~ 5 중량% 첨가함으로써, γ 선 등의 조사 처리를 실시하여도 색조나 물성 열화가 적은 재료를 사용한 의료용 부품에 대하여 보고하였다 (특허 문헌 6 참조).
- [0015] [특허 문헌 1] 일본 공개특허공보 평7-196907호
- [0016] [특허 문헌 2] 일본 공개특허공보 소57-155233호
- [0017] [특허 문헌 3] 일본 공개특허공보 2005-179549호
- [0018] [특허 문헌 4] 일본 공개특허공보 소61-215651호
- [0019] [특허 문헌 5] 일본 공개특허공보 소62-135556호
- [0020] [특허 문헌 6] 일본 공고특허공보 평6-24591호

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

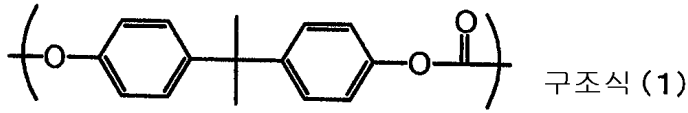
- [0021] 그러나, 더욱 검토를 진행시키면, 특허 문헌 6 에 기재되어 있는 바와 같은 할로겐화 방향족 폴리카보네이트 수지 조성물을 사용한 의료용 부품에 γ 선 등의 조사 처리를 실시하면 수지의 황변은 저감되지만, 의료용 부품의 살균을 위하여 보다 엄격한 조건에서의 γ 선 등의 전리 방사선 조사에 의해 수지가 황변되고, 색조가 저하되는 경우가 발생하는 것이 관명되었다. 이 때문에, 더 나은 색조나 물성 열화가 적은 재료를 얻는 방법이 요구되고 있다.
- [0022] 본 발명은, 이러한 γ 선 등의 전리 방사선이 조사되는 용도에 사용되는 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지를 개발할 때의 과제를 해결하기 위하여 이루어진 것이다.
- [0023] 즉, 본 발명의 목적은 γ 선 등의 전리 방사선 조사하에서의 투명성, 색조 안정성이 우수한 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지 조성물을 제공하는 것에 있다.
- [0024] 또, 본 발명의 다른 목적은 내전리 방사선성이 우수한 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.
- [0025] 또한, 본 발명의 다른 목적은 내전리 방사선성이 우수한 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지 조성물을 사용한 의료용 기구를 제공하는 것에 있다.

과제 해결수단

- [0026] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위하여 예의 연구를 거듭한 결과, 할로겐을 함유하지 않는 카보네이트올리고머와 할로겐 함유 방향족 디히드록시 화합물의 혼합물을 사용하여 계면 중축합을 실시하면, γ 선 조사에 대하여 색조 안정성이 양호한 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지가 얻어지는 것을 알아내고, 이러한 식견에 기초하여 본 발명을 완성하였다.
- [0027] 이렇게 하여, 본 발명에 의하면 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지와 카르복실산 에스테르 및 인 화합물을 함유하는 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지 조성물로서, 산소 차단하에서 25kGy 의 γ 선 조사 2 일 후에, Lab 표색계의 현터의 색차식에 있어서의 크로마티네스 지수 b 가 3.50 이하, 또한 담가 (曇價) (헤이즈) 의 변화율이 10 % 이하인 것을 특징으로 하는 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지 조성물이 제공된다.
- [0028] 여기서, 본 발명이 적용되는 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지 조성물에는 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여, 카르복실산 에스테르 0.01 중량부 ~ 1 중량부와, 인 화합물 0.01 중량부 ~ 1 중량부가 첨가되는 것이 바람직하다.
- [0029] 또, 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지의 할로겐 함유량이 0.1 중량% ~ 2 중량% 인 것이 바람직하다.
- [0030] 또한 카르복실산 에스테르가 지방족 카르복실산 에스테르이고, 인 화합물이 아인산 에스테르인 것이 바람직하다.
- [0031] 본 발명이 적용되는 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지 조성물을 사용한 성형체는, 특히 γ 선 조사 등에 대하여 내전리 방사선성이 우수한 의료용 기구로서 사용할 수 있다.
- [0032] 다음으로, 본 발명에 의하면 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지의 제조 방법으로서, 할로겐을 함유하지 않는 방향족 디히드록시 화합물의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 화합물과 연화 카르보닐을 반응시켜서 카보네이트올리고머를 합성하는 올리고머 합성 공정과, 올리고머 합성 공정에 의해 합성된 카보네이트올리고머와 할로겐 함유 방향족 디히드록시 화합물 및/또는 할로겐 함유 방향족 디히드록시 화합물의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 화합물을 중합시키는 중합 공정을 갖고, 중합 공정에 있어서의 카보네이트올리고머 중의 말단 클로로포름에이트기 농도 (CF) 와 할로겐 함유 방향족 디히드록시 화합물 농도 (BPX) 의 비 (CF/BPX) 가 10 ~ 60 (당량비) 이고, 또한, 카보네이트올리고머 중의 말단 수산기 농도 (OH) 와 할로겐 함유 방향족 디히드록시 화합물 농도 (BPX) 의 비 (OH/BPX) 가 4.5 ~ 27 (당량비) 인 것을 특징으로 하는 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지의 제조 방법이 제공된다.
- [0033] 여기서 사용하는 카보네이트올리고머 중의 말단 클로로포름에이트기 농도 (CF) 와 카보네이트올리고머 중의 말단 수산기 농도 (OH) 의 비 (CF/OH) 가 1.5 ~ 3.0 (당량비) 인 것이 바람직하다.

[0034] 또, 카보네이트올리고머는, 하기 구조식 (1) 에 나타내는 반복 단위를 갖는 것이 바람직하다.

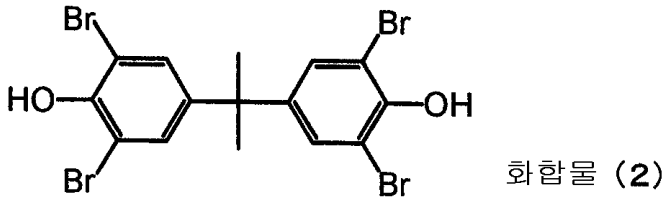
화학식 1



[0035]

[0036] 또한, 할로젠 함유 방향족 디히드록시 화합물은, 화합물 (2) 로 표시되는 테트라브로모비스페놀 A 인 것이 바람직하다.

화학식 2



[0037]

[0038] 또, 할로젠 함유 폴리카보네이트 수지의 할로젠 함유량은 0.1 중량% ~ 2 중량% 인 것을 특징으로 하는 것이다.

효과

[0039] 본 발명에 의하면 γ 선 조사하에서의 투명성, 색조 안정성이 우수한 할로젠 함유 폴리카보네이트 수지 조성물이 얻어진다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0040] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 최선의 형태 (이하, 발명의 실시형태) 에 대하여 상세하게 설명한다. 또한, 본 발명은 이하의 실시형태로 한정되는 것이 아니고, 그 요지의 범위 내에서 여러 가지 변형하여 실시할 수 있다.

[0041] 또한, 본 실시형태에 있어서 폴리카보네이트 수지의 「할로젠 함유량」이란, 말단 클로로포름에이트기를 제외하고 올리고머 또는 폴리머의 주사슬부 (페닐기) 에 결합된 할로젠 원자의 농도를 의미한다.

[0042] 또, 「할로젠을 함유하지 않는다」 (이하, 「할로젠 불함유」라고 하는 경우가 있다.)란, 폴리카보네이트 수지의 주사슬부 (페닐기) 에 결합된 할로젠 원자를 갖지 않는다는 의미로서, 말단 클로로포름에이트기를 갖는 올리고머를 배제하는 것은 아니다. 또한, 말단 클로로포름에이트기는 중합 반응에 관여하고, 중합의 완결에 의해 거의 완전하게 소비되어, 폴리머의 색조 안정성은 주사슬부 (페닐기) 에 결합된 할로젠 원자가 관여한다.

[0043] 할로젠 함유 폴리카보네이트 수지의 제조 방법은 이하의 2 종류를 들 수 있다.

[0044] (1) 할로젠 불함유 방향족 디히드록시 화합물 및 할로젠 함유 방향족 디히드록시 화합물과 염화 카르보닐에 의해 할로젠 함유 카보네이트올리고머를 합성하고, 이 할로젠 함유 카보네이트올리고머를 중축합시키는 방법.

[0045] (2) 할로젠 불함유 방향족 디히드록시 화합물과 염화 카르보닐을 반응시켜서 할로젠 불함유 카보네이트올리고머를 합성하고, 이 할로젠 불함유 카보네이트올리고머와 할로젠 함유 방향족 디히드록시 화합물을 반응시키는 방법.

[0046] 본 실시형태에서는 상기 (2) 의 방법에 대하여 설명한다. 또한, (1) 의 방법에 비해 (2) 의 방법은 중합 시간을 단축시킬 수 있는 등의 이점을 갖는다.

[0047] 본 실시형태가 적용되는 할로젠 함유 폴리카보네이트 수지의 제조 방법은, 할로젠 불함유 방향족 디히드록시 화합물의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 화합물과 염화 카르보닐을 반응시켜서 할로젠 불함유 카보네이트올리고머를 합성하는 올리고머 합성 공정과, 이 할로젠 불함유 카보네이트올리고머와 할로젠 함유 방향족 디히드록시

화합물 및/또는 할로겐 함유 방향족 디히드록시 화합물의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 화합물을 중합시키는 중합 공정을 갖는 것이다. 이하, 각 공정에 대하여 설명한다.

- [0048] (올리고머 합성 공정)
- [0049] 본 실시형태에 있어서의 올리고머 합성 공정은, 할로겐 불함유 방향족 디히드록시 화합물의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 화합물과 염화 카르보닐을, 주지된 계면 중합법 또는 용액 중합법에 의해 반응시켜서 할로겐 불함유 카보네이트올리고머를 합성하는 것이다.
- [0050] 여기서, 할로겐 불함유 카보네이트올리고머는, 점도 평균 분자량 (Mv) 이 수백 ~ 수천, 말단 수산기 농도 (OH) 에 대한 말단 클로로포름에이트기 농도 (CF) 와의 비 (CF/OH) 가 1.5 ~ 3.0 (당량비), 바람직하게는 2.0 ~ 3.0 이다.
- [0051] 이하에, 방향족 디히드록시 화합물을 예시한다. 방향족 디히드록시 화합물로는, 예를 들어 1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 비스(4-메틸-2-히드록시페닐)메탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-4-메틸펜탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)-4-메틸펜탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-2-에틸헥산, 2,2-비스(3-페닐-4-히드록시페닐)프로판, 비스(3-메틸-4-히드록시페닐)메탄,
- [0052] 4,4'-비페놀, 2,2-비스(4-히드록시페닐)부탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-2-메틸프로판, 비스(4-히드록시페닐)페닐메탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)옥탄, 1,1-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)시클로헥산, 2,2-비스(3-알릴-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-이소프로필-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-sec-부틸-4-히드록시페닐)프로판, 비스페놀플루오렌, 1,1-비스(2-메틸-4-히드록시-5-tert-부틸페닐)-2-메틸프로판,
- [0053] 4,4'-[1,4-페닐렌-비스(2-프로필리덴)-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)], 1,1-비스(3-페닐-4-히드록시페닐)시클로헥산, 4,4'-디히드록시페닐에테르, 비스(2-히드록시페닐)메탄, 2,4'-메틸렌비스페놀, 비스(3-메틸-4-히드록시페닐)메탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(2-히드록시-5-메틸페닐)에탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3-메틸-부탄,
- [0054] 비스(2-히드록시-3,5-디메틸페닐)메탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로펜탄, 1,1-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)시클로펜탄, 3,3-비스(4-히드록시페닐)펜탄, 3,3-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)펜탄, 3,3-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)펜탄, 2,2-비스(2-히드록시-3,5-디메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시페닐)노난, 1,1-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 1,1-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)시클로헥산,
- [0055] 2,2-비스(4-히드록시페닐)데칸, 1,1-비스(4-히드록시페닐)데칸, 비스(2-히드록시-3-tert-부틸-5-메틸페닐)메탄, 비스(4-히드록시페닐)디페닐메탄, 테르펜디페놀, 1,1-비스(3-tert-부틸-4-히드록시페닐)시클로헥산, 1,1-비스(2-메틸-4-히드록시-5-tert-부틸페닐)-2-메틸프로판, 2,2-비스(3-시클로헥실-4-히드록시페닐)프로판, 비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)메탄, 비스(3,5-디-sec-부틸-4-히드록시페닐)메탄,
- [0056] 1,1-비스(3-시클로헥실-4-히드록시페닐)시클로헥산, 1,1-비스(2-히드록시-3,5-디-tert-부틸페닐)에탄, 1,1-비스(3-노닐-4-히드록시페닐)메탄, 2,2-비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로판, 비스(2-히드록시-3,5-디-tert-부틸-6-메틸 페닐)메탄, 1,1-비스(3-페닐-4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 4,4-비스(4-히드록시페닐)펜탄산,
- [0057] α, α'-비스(4-히드록시페닐)아세트산 부틸에스테르, 2,2-비스(3-니트로-4-히드록시페닐)프로판, 3,3'-디메틸-4,4'-비페놀, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-비페놀, 3,3',5,5'-테트라-tert-부틸-4,4'-비페놀, 비스(4-히드록시페닐)케톤, 비스(4-히드록시페닐)디메틸실란, 비스(4-히드록시페닐)술폰, 비스(3-메틸-4-히드록시페닐)술폰, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)술폰,
- [0058] 비스(4-히드록시페닐)티오에테르, 비스(3-메틸-4-히드록시페닐)에테르, 비스(3-메틸-4-히드록시페닐)티오에테르, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)에테르, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)티오에테르, 1,1-비스(2,3,5-트리메틸-4-히드록시페닐)-1-페닐메탄, 2,2-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)도데칸, 2,2-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)도데칸, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)도데칸,
- [0059] 1,1-비스(3-tert-부틸-4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 1,1-비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 1,1-비스(2-메틸-4-히드록시-5-시클로헥실페닐)-2-메틸프로판, 1,1-비스(2-히드록시-3,5-디-tert-부틸페닐)에탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판산 메틸에스테르, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판산 에틸에스테르, 1,3-비스페놀, 1,3-비스크레졸, 2,2',3,3',5,5'-헥사메틸-4,4'-비

페놀, 비스(2-히드록시페닐)메탄, 2,4'-메틸렌비스페놀, 1,2-비스(4-히드록시페닐)에탄, 2-(4-히드록시페닐)-2-(2-히드록시페닐)프로판,

[0060] 비스(2-히드록시-3-알틸페닐)메탄, 1,1-비스(2-히드록시-3,5-디메틸페닐)-2-메틸프로판, 1,1-비스(2-히드록시-5-tert-부틸페닐)에탄, 비스(2-히드록시-5-페닐 페닐)메탄, 1,1-비스(2-메틸-4-히드록시-5-tert-부틸페닐)부탄, 비스(2-메틸-4-히드록시-5-시클로헥실페닐)메탄,

[0061] 2,2-비스(4-히드록시페닐)펜타데칸, 2,2-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)펜타데칸, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)펜타데칸, 1,2-비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)에탄, 비스(2-히드록시-3,5-디-tert-부틸페닐)메탄, 2,2-비스(3-스티릴-4-히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-(p-니트로페닐)에탄,

[0062] 3,3',5,5'-테트라-tert-부틸-2,2'-비페놀, 2,2'-디알틸-4,4'-비페놀, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3-디메틸-5-메틸시클로헥산, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5,5-테트라메틸시클로헥산, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,4-트리메틸시클로헥산, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3-디메틸-5-에틸시클로헥산, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥탄, 1,1-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 1,1-비스(3,5-디페닐-4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 1,1-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 1,1-비스(3-페닐-4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산,

[0063] 레조르시놀, 하이드로퀴논, 1,2-히드록시벤젠, 1,4-비스(4-히드록시페닐)-p-멘탄, 1,4-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)-p-멘탄, 1,4-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-p-멘탄 등의 테르펜디페놀류 등을 들 수 있다. 이들 화합물 중에서도 비스페놀 A 가 바람직하다.

[0064] 또한, 본 실시형태에 있어서는, 상기 서술한 이들 방향족 디히드록시 화합물로 한정되는 것은 아니고, 다른 방향족 디히드록시 화합물도 사용할 수 있다. 또, 이들 방향족 디히드록시 화합물은 1 종류 또는 복수로 사용할 수 있다.

[0065] 또, 전술한 방향족 디히드록시 화합물의 일부를 실질적으로 그 특성을 손상시키지 않는 범위에서 다른 지방족 디히드록시 화합물로 치환해도 된다. 그러한 2 가 알코올로는 에틸렌글리콜, 프로펜글리콜, 부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 헵탄디올, 옥탄디올, 도데칸디올, 네오펜틸글리콜, 시클로헥산디올, 1,4-디히드록시메틸시클로헥산 등을 들 수 있다.

[0066] (알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 화합물)

[0067] 본 실시형태에 있어서, 방향족 디히드록시 화합물은 물 및 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 화합물과 함께 수상(水相)을 형성한다. 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 화합물로는 통상 수산화물이 바람직하고, 예를 들어 수산화 나트륨, 수산화 리튬, 수산화 칼륨, 수산화 마그네슘, 수산화 칼슘 등을 들 수 있고, 이들 중에서도 특히 수산화 나트륨이 바람직하다.

[0068] 방향족 디히드록시 화합물에 대한 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 화합물의 비율은 통상 1.0 ~ 1.5 (당량비), 바람직하게는 1.02 ~ 1.04 (당량비)이다. 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 화합물의 비율이 과도하게 많거나 또는 과도하게 적은 경우에는 얻어지는 올리고머 말단기에 영향을 주고, 그 결과 축합 반응이 이상해지는 경향이 있다. 또한, 수상에는 하이드로술파이트 등의 환원제를 소량 첨가해도 된다.

[0069] 본 실시형태에 있어서의 올리고머 합성 공정에서는 통상 유기 용매를 사용한다. 유기 용매로는, 반응 온도 및 반응 압력에 있어서 염화 카르보닐 및 카보네이트올리고머, 폴리카보네이트 등의 반응 생성물을 용해시키고, 물과 상용되지 않는 (물과 용액을 형성하지 않는) 임의의 불활성 유기 용매를 포함한다.

[0070] 불활성 유기 용매로서 헥산, n-헵탄 등의 지방족 탄화 수소 ; 염화 메틸렌, 클로로포름, 4염화 탄소, 디클로로에탄, 트리클로로에탄, 테트라클로로에탄, 디클로로프로판 및 1,2-디클로로에틸렌 등의 염소화 지방족 탄화 수소 ; 벤젠, 톨루엔 및 자일렌 등의 방향족 탄화 수소 ; 클로로벤젠, o-디클로로벤젠 및 클로로톨루엔 등의 염소화 방향족 탄화 수소 ; 그 외, 니트로벤젠 및 아세토페논 등의 치환 방향족 탄화 수소가 포함된다.

[0071] 이들 중에서도 염소화된 탄화 수소, 예를 들어 염화 메틸렌 또는 클로로벤젠이 바람직하게 사용된다. 이들 불활성 유기 용매는 단독 또는 다른 용매와의 혼합물로서 사용할 수 있다.

[0072] (염화 카르보닐)

[0073] 본 실시형태에서 사용하는 염화 카르보닐 (이하, CDC 라고 하는 경우가 있다.) 은 통상 액상 또는 가스상으로 사용된다. 온도 관리의 관점에서 CDC 는 액상인 것이 바람직하고, 반응 온도에 있어서 액상을 유지할 수 있

는 반응 압력이 선택된다. CDC 의 바람직한 사용량은 반응 조건, 특히 반응 온도 및 수상 중의 방향족 디히드록시 화합물의 금속염의 농도에 의해 적절하게 선택되고, 특별히 한정되지 않지만 통상 방향족 디히드록시 화합물의 1 몰에 대하여, CDC 1.05 몰 ~ 1.30 몰, 바람직하게는 1.20 몰 ~ 1.25 몰이다. CDC 의 사용량이 과도하게 적으면 전술한 카보네이트올리고머 중의 말단 클로로포름에이트기 농도 (CF) 와 카보네이트올리고머 중의 말단 수산기 농도 (OH) 의 비 (CF/OH) 가 1.5 미만인 되는 경향이 있다. 또, CDC 의 사용량이 과도하게 많으면 CDC 의 손실이 많아지고, 또한 (CF/OH) 가 3.0 을 초과하는 경향이 있다.

[0074] 또, 본 실시형태에 있어서는, 올리고머 합성 공정에서는 임의의 분기제도 폴리카보네이트의 원료로 할 수 있다. 사용되는 분기체는 3 개 또는 그 이상의 관능기를 갖는 여러 가지 화합물에서 선택할 수 있다. 적당한 분기제로는 3 개 또는 그 이상의 페놀성 히드록실기를 갖는 화합물을 들 수 있고, 예를 들어 2,4-비스(4-히드록시페닐)이소프로필)페놀, 2,6-비스(2-히드록시-5-메틸벤질)-4-메틸페놀, 2-(4-히드록시페닐)-2-(2,4-디히드록시페닐)프로판 및 1,4-비스(4,4'-디히드록시트리페닐메틸)벤젠을 들 수 있다. 또, 3 개의 관능기를 갖는 화합물인 2,4-디히드록시벤조산, 트리메산, 염화 시아놀도 사용할 수 있다. 이들 중에서도 3 개 또는 그 이상의 페놀성 히드록실기를 갖는 것이 바람직하다. 분기제의 사용량은 목적으로 하는 분기도에 따라서도 상이하지만, 통상 방향족 디올류에 대하여 0.05 몰% ~ 2 몰% 의 양으로 사용된다.

[0075] 또한, 본 실시형태에 있어서의 올리고머 합성 공정에서는, 통상 모노페놀류를 연쇄 정지제로서 사용한다. 연쇄 정지제로서 사용하는 모노페놀류로는 페놀 ; p-t-부틸페놀, p-크레졸 등의 탄소수 1 ~ 20 의 알킬페놀 ; p-클로로페놀, 2,4,6-트리브로모페놀 등의 할로겐화 페놀이 포함된다. 모노페놀류의 사용량은 목적으로 하는 축합체의 분자량에 따라서도 상이하지만, 통상 방향족 디히드록시 화합물에 대하여 0.5 몰% ~ 10 몰% (0.005 배 ~ 0.1 배) 의 양으로 사용된다.

[0076] 폴리카보네이트의 분자량은 모노페놀 등의 연쇄 정지제의 첨가량에 의해 결정되는데, 분자량 제어성 면에서 그 첨가 시기는 카보네이트 형성성 화합물의 소비가 종료된 직후부터 분자량 신장이 시작되기 전까지의 사이가 바람직하다. 카보네이트 형성성 화합물의 공존하에서 모노페놀류를 첨가하면 모노페놀류끼리의 축합물 (탄산 디페닐류) 이 많이 생성되어, 목표로 하는 분자량의 폴리카보네이트 수지가 얻어지기 어려워 바람직하지 않다. 한편, 모노페놀류의 첨가를 극단적으로 늦추었을 경우, 분자량 제어가 곤란해질 뿐만 아니라 분자량 분포의 저분자측에 특이한 형태를 가진 수지가 되어, 성형시에는 늘어짐을 발생시키거나 하는 등의 폐해가 많아 그다지 바람직하지 않다.

[0077] 본 실시형태에 있어서는, 2 상 계면 축합법을 채용한 경우, 염화 카르보닐과의 접촉에 앞서 유기상과 수상을 접촉시켜, 유탁액을 형성시키는 것이 특히 바람직하다. 유탁액을 형성시키기 위해서는, 통상적인 교반 날개를 갖는 교반기 외에 호모지나이저, 호모믹서, 콜로이드밀, 플로젯믹서, 초음파 유화기 등의 동적 믹서나, 정적 믹서 등의 혼합기를 사용하는 것이 바람직하다. 유탁액은 통상 0.01 μ m ~ 10 μ m 의 액적 직경을 갖고 유화 안정성을 갖는다.

[0078] 유화 상태는 통상 웨버수 또는 P/q (단위 용적당의 부가 동력치) 로 표현할 수 있다. 웨버수로는 바람직하게는 10,000 이상, 더욱 바람직하게는 20,000 이상, 가장 바람직하게는 35,000 이상이다. 또, 상한으로는 1,000,000 이하 정도로 충분하다. 또, P/q 로는 바람직하게는 200kg·m/리터 이상, 더욱 바람직하게는 500 kg·m/리터 이상, 가장 바람직하게는 1,000kg·m/리터 이상이다.

[0079] 유탁액과 염화 카르보닐 (CDC) 의 접촉은, 전술한 유화 조건보다 약한 혼합 조건하에서 실시하는 것이 CDC 의 유기상으로의 용해를 억제하는 의미에서 바람직하다. 웨버수로는 10,000 미만, 바람직하게는 5,000 미만, 더욱 바람직하게는 2,000 미만이다. 또, P/q 로는 200kg·m/리터 미만, 바람직하게는 100kg·m/리터 미만, 더욱 바람직하게는 50kg·m/리터 미만이다. CDC 의 접촉은 관형 반응기나 조 (槽) 형 반응기에 CDC 를 도입함으로써 달성할 수 있다.

[0080] 올리고머화 반응에 있어서는 축합 촉매의 존재하에서 실시할 수 있다. 첨가는 CDC 를 소비한 후에 실시하는 편이 좋고, 축합 촉매로는 2 상 계면 축합법에 사용되고 있는 많은 축중합 촉매 중에서 임의로 선택할 수 있다. 그 중에서도 트리알킬아민, N-에틸피롤리돈, N-에틸피페리딘, N-에틸모르폴린, N-이소프로필피페리딘 및 N-이소프로필모르폴린이 적합하고, 특히 트리에틸아민 및 N-에틸 피페리딘이 특히 적합하다.

[0081] 올리고머를 얻을 때의 반응 온도는 80 $^{\circ}$ C 이하, 바람직하게는 60 $^{\circ}$ C 이하, 더욱 바람직하게는 10 $^{\circ}$ C ~ 50 $^{\circ}$ C 의 범위이다. 또 반응 시간은 반응 온도에 의해서도 좌우되지만 통상 0.5 분 ~ 10 시간, 바람직하게는 1 분 ~ 2 시간이다. 반응 온도가 지나치게 높으면 부반응을 제어하지 못하고, CDC 원단위가 악화된다. 한편,

지나치게 낮으면 반응 제어 상은 바람직한 상황이지만, 냉동 부하가 증대되어 그 만큼 비용 상승이 되어 바람직하지 않다.

[0082] 유기상 중의 올리고머 농도는 얻어지는 올리고머가 가용인 범위이면 되고, 구체적으로는 10 ~ 40 중량% 정도이다. 유기상의 비율은 방향족 디히드록시 화합물의 알칼리 또는 알칼리 토금속염 수용액, 즉 수상에 대하여 0.2 ~ 1.0 의 용적비인 것이 바람직하다.

[0083] (중합 공정)

[0084] 본 실시형태가 적용되는 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지의 제조 방법에 있어서의 중합 공정에서는, 전술한 올리고머 합성 공정에서 합성한 할로겐 불함유 카보네이트올리고머와 할로겐 함유 방향족 디히드록시 화합물을 통상적인 방법에 따라 계면 중축합이 실시된다. 이 때, 계면 중축합시에 할로겐 함유 방향족 디히드록시 화합물 및/또는 할로겐 함유 방향족 디히드록시 화합물의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속염 수용액이 첨가된다.

[0085] 중합 공정의 바람직한 양태로는, 할로겐 불함유 카보네이트올리고머가 용존하는 유기상을 수상으로부터 분리하고, 이에 필요에 따라 전술한 불활성 유기 용매를 추가하여 할로겐 불함유 카보네이트올리고머의 농도를 조정한다. 이 경우, 중축합에 의해 얻어지는 유기상 중의 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지의 농도가 5 중량% ~ 30 중량% 가 되도록 용매량을 조정한다.

[0086] 이어서, 새로이 물 및 알칼리 금속 수산화물을 함유하는 수상 및 할로겐 함유 방향족 디히드록시 화합물을 함유하는 용액을 첨가하고, 또한 중축합 조건을 조정하기 위하여 바람직하게는 축합 촉매를 첨가하고, 계면 중축합법에 따라 중축합을 완결시킨다. 중축합시의 유기상과 수상의 비율은 용적비로 유기상 : 수상 = 1 : 0.2 ~ 1 정도가 바람직하다.

[0087] (할로겐 함유 방향족 디히드록시 화합물)

[0088] 중합 공정에서 사용하는 할로겐 함유 방향족 디히드록시 화합물로는, 예를 들어 테트라브로모비스페놀 A (TBA), 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-브로모-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-클로로-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(2,3,5,6-테트라브로모-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(2,3,5,6-테트라클로로-4-히드록시페닐) 프로판 등을 들 수 있다. 이들 중 에서도 테트라브로모비스페놀 A (TBA) 가 바람직하다.

[0089] 할로겐 불함유 카보네이트올리고머에 대한 할로겐 함유 방향족 디히드록시 화합물의 사용량은, 할로겐 불함유 카보네이트올리고머 중의 말단 클로로포름에이트기 농도 (CF) 와 할로겐 함유 방향족 디히드록시 화합물 농도 (BPX) 의 비가 (CF/BPX) = 10 ~ 60 (당량비), 바람직하게는 20 ~ 50 (당량비) 이고, 또한 할로겐 불함유 카보네이트올리고머 중의 말단 수산기 농도 (OH) 와 할로겐 함유 방향족 디히드록시 화합물 농도 (BPX) 의 비 (OH/BPX) 가 4.5 ~ 27 (당량비), 바람직하게는 4.5 ~ 20 (당량비) 이다. (CF/BPX) 또는 (OH/BPX) 가 과도하게 크거나 또는 과도하게 작은 경우에는 중합 반응이 완결되지 않거나, 할로겐 함유 방향족 디히드록시 화합물의 도입률이 저하되거나 하는 경향이 있다.

[0090] (알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 화합물)

[0091] 본 실시형태가 적용되는 중합 공정에 있어서, 할로겐 함유 방향족 디히드록시 화합물은 물 및 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 화합물과 함께 수상을 형성한다. 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 화합물로는, 통상 수산화물이 바람직하고, 예를 들어 수산화 나트륨, 수산화 리튬, 수산화 칼륨, 수산화 마그네슘, 수산화 칼슘 등을 들 수 있고, 이들 중에서도 특히 수산화 나트륨이 바람직하다.

[0092] 이 경우, 할로겐 함유 방향족 디히드록시 화합물에 대한 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 화합물의 비율은 1.0 ~ 1.5 (당량비) 가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1.0 ~ 1.05 이다. 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 화합물의 비율이 과도하게 적은 경우, 할로겐 함유 방향족 디히드록시 화합물이 수용액을 형성하지 않는 경향이 있다. 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 화합물의 비율이 과도하게 많은 경우에는, 할로겐 함유 방향족 디히드록시 화합물의 용해성이 저하되는 경향이 있다. 또, 수상에는 하이드로술파이트 등의 환원제를 소량 첨가해도 된다.

[0093] 또, 중합 공정에서 첨가하는 알칼리 화합물로는 수산화 나트륨, 수산화 칼륨 등의 알칼리 금속의 수산화물을 들 수 있는데, 공업적으로는 수산화 나트륨이 바람직하다. 알칼리 화합물의 사용량은 중합 반응 중, 항상 알칼리 리성이 유지되는 양 이상이면 되고, 중합 반응의 개시시에 전체 량을 일괄적으로 첨가해도 되고, 또 중합 반응

중에 적절하게 분할하여 첨가해도 된다. 알칼리 화합물의 양이 과도하게 많으면 부반응인 가수 분해 반응이 진행되는 경향이 있다. 그 때문에, 중합 반응 종료 후에 수상의 알칼리 화합물 농도가 0.05N 이상, 바람직하게는 0.05N ~ 0.10N 정도가 되도록 하는 것이 좋다.

- [0094] 이 알칼리량은, 상기의 할로겐 함유 방향족 디히드록시 화합물의 알칼리 또는 알칼리 토금속염 수용액 중의 과잉의 알칼리 또는 알칼리 토금속의 양도 포함되어 있다.
- [0095] 중합 공정에 있어서의 중합 반응 온도는 통상 상온 부근이고, 반응 시간은 0.5 시간 ~ 5 시간, 바람직하게는 1 시간 ~ 3 시간 정도이다. 중합 반응 완결 후에는 잔존하는 말단 클로로포름에이트기 농도 (CF) 가 0.1 μ eq/g 이하가 될 때까지 수산화 나트륨 등의 알칼리로 세정 처리한다.
- [0096] 그 후, 통상적인 방법에 의해 산세정 및 수세정을 실시함으로써 불순물을 제거한 후, 유기 용매를 제거함으로써 입상체의 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지를 분리한다.
- [0097] 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지의 유기 용매 용액으로부터 고체의 폴리카보네이트 수지를 얻는 방법으로는, 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지의 유기 용매 용액으로부터 유기 용매를 니더 등으로 증발시키는 방법 (니더법), 용매와 비용매를 혼합하여 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지를 침전시키는 방법, 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지의 유기 용매 용액을 교반 날개를 갖는 조립조에 공급하고, 수중 현탁 상태를 유지하면서 가열하여 유기 용매를 증발시켜서 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지 입상체를 얻는 방법 (조립법) 을 들 수 있다. 그 중에서도 건조성, 용융 압출에 의한 펠트화 등의 가공성 면에서 조립법이 보다 바람직하다. 이하, 조립법에 대하여 설명한다.
- [0098] (조립법)
- [0099] 조립법에서는, 2 단 이상의 교반 날개를 갖는 조립조가 바람직하게 사용된다. 1 단만의 교반 날개를 갖는 조립조에서는 날개의 위치에 따라서도 상이하지만, 조립조의 하부 벽면에 블록상 고형물이 발생하거나, 물 슬러리 표면의 유동 상태가 나빠져서 블록상의 응집물이 발생하거나 하여 안정 운전이 곤란해지는 경우가 있다. 교반 날개의 형상은 특별히 한정은 없고, 통상적인 교반 날개를 사용할 수 있다.
- [0100] 또, 조립조 내의 방해판의 유무는 특별히 영향을 주지 않지만 조 내에 체류부가 없도록 고려할 필요가 있고, 방해판을 사용하지 않거나, 또는 방해판의 단면을 원형 또는 타원형으로 하는 것이 바람직하다.
- [0101] 또한 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지의 유기 용매 용액의 공급 위치로는, 상단에 위치하는 교반 날개의 하단 또는 하단을 포함하는 수평면과, 하단에 위치하는 교반 날개의 상단 또는 상단을 포함하는 수평면 사이의 수중이 바람직하다. 구체적으로는, 상기 2 개의 수평면의 간격을 h 로 한 경우, 상기 2 개의 수평면으로부터 각각 0.1h 이상 떨어진 위치를 선택하는 것이 좋고, 바람직하게는 0.2h, 더욱 바람직하게는 2 개의 수평면의 중간부 부근에 공급하는 것이 좋다.
- [0102] 교반 날개가 3 단 이상 있는 경우에는, 각 교반 날개 사이의 수중에 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지의 유기 용매 용액을 분할하여 공급해도 된다.
- [0103] 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지의 유기 용매 용액의 공급 위치는, 반경 방향으로 조 반경을 d 로 한 경우, 조의 중심으로부터 0.3d ~ 0.9d 의 위치, 바람직하게는 0.4d ~ 0.8d 의 위치이다. 0.9d ~ 1d 의 부분에서는 압판상 고화물이 생성되기 쉬워지고, 또한 0 ~ 0.3d 의 부분에서는 폴리머 용액으로부터 발생하는 유기 용매의 증기가 조 내에 균일하게 분산되기 어려워져서 교반축 부분에서 돌비 (突沸) 상태가 되어 바람직하지 않다.
- [0104] 또, 폴리머 용액을 조 내의 기상부에 공급하는 경우에는, 액면 상에서 필름상이 되거나 조대 (粗大) 응집물 발생의 원인이 되거나 하여 바람직하지 않다.
- [0105] 조립조에는, 도출관으로부터 배출한 폴리머 입상체 함유 물 슬러리의 적어도 일부를 습식 분쇄기를 사용하여 분쇄 처리하고, 순환수 슬러리 도입관을 통해 순환시킴과 동시에, 보급수 도입관으로부터 보급수를, 그리고 폴리머 용액 도입관으로부터 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지의 유기 용매 용액을 연속적으로 공급한다.
- [0106] 폴리머 용액 도입관의 위치는 조립조의 날개의 선단부 이외에, 2 단 날개의 중간 부분에 공급한다.
- [0107] 조립조에서 유기 용매를 증발시킬 때의 온도는, 유기 용매와 물의 공비점 이상, 물의 비점 이하의 범위에서 선택할 수 있는데, 조립조의 온도가 지나치게 낮으면 유기 용매의 증발이 늦어져, 조립 능력이 저하되거나 조 내에 폴리카보네이트 수지의 블록을 생성하게 되는 등의 문제가 있고, 반대로 지나치게 높으면 얻어지는 할로겐

함유 폴리카보네이트 수지 입상체의 부피 밀도가 작아지는 경향이 있다.

- [0108] 또, 염화 메틸렌 등의 용매를 증발시키는 경우에는, 조립조 중에서는 순환 시킨 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지 입상체의 습식 분쇄 처리물과, 공급된 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지의 유기 용매 용액으로부터 생성된 고체의 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지가 합체된 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지 입상체가 형성되기 때문에, 이 입상체는 이를 함유하는 물 슬러리로서 도출관으로부터 연속적으로 배출한다.
- [0109] 조립조에 있어서의 상기 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지 입상체의 존재량은 교반 및 물 슬러리의 취급 면에서, 조립조 내의 물 슬러리에 대하여 5 중량% ~ 50 중량%, 바람직하게는 10 중량% ~ 45 중량%, 더욱 바람직하게는 15 중량% ~ 40 중량% 정도의 범위로 하는 것이 좋고, 조립조에 도입하는 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지의 유기 용매 용액의 양, 보급수의 양, 및 조립조로부터 배출되는 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지 입상체 함유 물 슬러리의 양을 조절하여, 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지 입상체의 존재량을 상기 범위 내의 일정치로 유지하는 것이 좋다.
- [0110] 본 실시형태에 있어서는, 도출관으로부터 배출된 물 슬러리로부터 그 적어도 일부를 습식 분쇄기로 습식 분쇄 처리하고, 조립조에 순환시킴과 동시에 제품 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지 입상체 함유 물 슬러리를 배출한다.
- [0111] 습식 분쇄 처리에 사용하는 습식 분쇄기로는, 액체 중의 고체를 분쇄할 수 있는 형식의 것이면 어느 것이나 사용할 수 있는데, 분쇄와 함께 물 슬러리의 이송 작용을 함께 갖는 것이 바람직하고, 예를 들어 교반 날개가 고속 회전하는 형식의 것이 적합하다. 전자 형식의 시판품으로는 토쿠슈키가 공업 주식회사 제조, 상표, 파이프라인 호모믹서 또는 호모믹라인밀 등을, 그리고 후자 형식의 시판품으로는 코마츠제노아 주식회사 제조, 상표, 디스인테그레이터 등을 들 수 있다.
- [0112] 습식 분쇄 처리에 의한 분쇄는, 상기 물 슬러리 중의 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지 입상체가 입자 직경 0.1 mm ~ 4mm, 바람직하게는 0.2 ~ 2mm 정도가 되도록 분쇄하는 것이 좋다. 이 습식 분쇄 처리한 물 슬러리를 조립조에 순환시키는 양은, 조립조로부터 배출되는 물 슬러리의 50 중량% ~ 99.5 중량%, 바람직하게는 70 중량% ~ 98 중량% 정도이다. 물 슬러리를 조립조에 순환시키는 양이 과도하게 적으면 조립조에서 형성되는 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지 입상체의 입자 직경이 점점 커짐과 함께 불균일해지는 경향이 있고, 그 때문에 원하는 제품이 얻어지지 않게 되거나 연속 운전이 불가능해지는 등의 문제를 초래한다. 반대로, 과도하게 많은 경우에는 제품의 취득량이 감소하는 경향이 있다.
- [0113] 제품의 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지 입상체를 취득하기 위한 물 슬러리는 습식 분쇄 처리 후의 물 슬러리로부터 배출관을 통해 배출되는데, 조립조 또는 도출관으로부터 배출할 수도 있다. 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지 입상체 함유 물 슬러리로부터 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지 입상체를 취득하기 위해서는 경사, 여과, 원심 분리 등의 수단에 의해 입상체를 분리하여 건조시키면 된다.
- [0114] (할로겐 함유 폴리카보네이트 수지 조성물)
- [0115] 본 실시형태가 적용되는 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지 조성물은, 상기 서술한 제조 방법에 의해 얻어진 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지에 카르복실산 에스테르 및 인 화합물을 함유시켜서 이루어지는 것이다. 본 실시형태의 조성물에는 필요에 따라 자외선 흡수제, 난연제, 착색제, 대전 방지제에서 선택된 적어도 1 종의 보조제 등, 본 발명의 목적, 효과를 손상시키지 않는 범위에서 다른 보조제를 첨가해도 된다.
- [0116] 또한, 본 실시형태가 적용되는 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지 조성물은, 산소 차단하에서 25kGy 의 γ 선 조사 2 일 후에, Lab 표색계의 현터의 색차식에 있어서의 크로마티네스 지수 b 가 3.50 이하, 바람직하게는 3.30 이하, 또한 담가 (Haze : 헤이즈) 의 변화율이 10% 이하, 바람직하게는 9% 이하인 것을 특징으로 하는 것이다.
- [0117] 여기서, Lab 표색계의 현터의 색차식에 있어서의 크로마티네스 지수 b 는 JIS Z8730 에 준거하여 구해진다.
- [0118] 또, 담가 (Haze : 헤이즈) 는 확산 광선 투과율 (Td) 과 전체 광선 투과율 (Tt) 의 비 (Td/Tt) 이다 (JIS K-7105).
- [0119] 또, 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지의 할로겐 함유량이 0.1 중량% ~ 2 중량%, 바람직하게는 0.5 중량% ~ 1.5 중량% 인 것을 특징으로 하고 있다. 할로겐으로는 예를 들어 염소 (Cl), 브롬 (Br) 을 들 수 있다.

- [0120] 다음으로, 할로젠 함유 폴리카보네이트 수지 조성물에 배합되는 성분에 대하여 설명한다.
- [0121] (인 화합물)
- [0122] 인 화합물로는 3 개의 인 화합물인 것이 바람직하고, 특히 아인산의 적어도 1 개의 산기가, 페놀 및/또는 탄소 수 1 ~ 25 의 알킬기를 적어도 1 개 갖는 페놀에 의해 에스테르화된 아인산 에스테르인 것이 바람직하다.
- [0123] 아인산 에스테르의 구체예로는, 예를 들어 4,4' -부틸리덴-비스(3-메틸-6-t-부틸페닐-디트리데실)포스파이트, 1,1,3-트리스(2-메틸-4-디트리데실포스파이트-5-t-부틸페닐)부탄, 트리스노닐페닐포스파이트, 디노닐페닐펜타에리트리톨디포스파이트, 트리스(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트, 비스(2,4-디-t-부틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 디(2,6-디-t-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 2,2' -에틸리덴-비스(4,6-디-t-부틸페닐)불화포스파이트, 2,2' -메틸렌-비스(4,6-디-t-부틸페닐)옥틸포스파이트, 비스(2,4-디쿠밀페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 모노노닐페놀 및 디노닐페놀로 이루어지는 아인산 에스테르 등을 들 수 있다.
- [0124] 이들 인 화합물 중에서도, 특히 트리스(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트가 바람직하다.
- [0125] 인 화합물의 첨가량은 할로젠 함유 폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여 0.01 중량 ~ 1 중량부, 바람직하게는 0.01 중량 ~ 0.5 중량부이다. 인 화합물의 첨가량이 과도하게 많으면 성형시에 착색되는 경향이 있다. 인 화합물의 첨가량이 과도하게 적으면 첨가 효과가 불충분해진다. 또, 인 화합물은 단독 사용할 뿐만 아니라 2 종 이상을 병용해도 상관없다.
- [0126] (카르복실산 에스테르)
- [0127] 본 실시형태에서 사용하는 카르복실산 에스테르로는 지방족 카르복실산 에스테르가 바람직하다. 지방족 카르복실산 에스테르를 구성하는 카르복실산 성분으로는 팔미트산, 스테아르산, 발레르산, 카프로산, 카프린산, 라우르산, 아라킨산, 베렌산, 리그노세르산, 세로터산, 멜리스산, 테트라리아콘탄산, 몬탄산, 글루탈산, 아디프산, 아젤라산 등을 들 수 있다.
- [0128] 알코올 성분으로는 여러 가지 포화 또는 불포화의 1 가 알코올, 다가 알코올 등을 들 수 있다.
- [0129] 이들 알코올의 구체예로는 옥탄올, 데카놀, 도데카놀, 스테아릴알코올, 베헤닐알코올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 글리세린, 펜타에리트리톨, 2,2-디히드록시퍼플루오로프로판올, 네오펜틸렌글리콜, 디트리메틸올프로판, 디펜타에리트리톨, 글리세린 등을 들 수 있다.
- [0130] 이들 지방족 카르복실산 에스테르 중에서도, 글리세린모노팔미테이트, 글리세린모노스테아레이트, 글리세린디스테아레이트, 글리세린트리스테아레이트 등의 글리세린 지방산 에스테르 ; 펜타에리트리톨모노팔미테이트, 펜타에리트리톨모노스테아레이트, 펜타에리트리톨디스테아레이트, 펜타에리트리톨트리스테아레이트, 펜타에리트리톨테트라스테아레이트 등의 펜타에리트리톨 지방산 에스테르가 바람직하고, 특히 글리세린모노스테아레이트, 펜타에리트리톨테트라스테아레이트가 바람직하다.
- [0131] 카르복실산 에스테르의 첨가량은 할로젠 함유 폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여 0.01 중량부 ~ 1 중량부, 바람직하게는 0.05 중량부 ~ 0.5 중량부이다. 카르복실산 에스테르의 첨가량이 과도하게 많으면 분해가스가 발생되어 담가 (Haze : 헤이즈) 가 악화되는 경향이 있다. 카르복실산 에스테르의 첨가량이 과도하게 적으면 성형시의 이형성이 악화되는 경향이 있다. 또, 복수의 카르복실산 에스테르를 병용하여 사용할 수 있다.
- [0132] (할로겐화 폴리카보네이트 수지 조성물의 제조 방법)
- [0133] 할로겐화 폴리카보네이트 수지에 전술한 인 화합물 및 카르복실산 에스테르, 그 외에 필요에 따라 사용되는 보조제를 첨가하는 시기, 첨가 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 첨가 시기로는 중합 반응 도중, 중합 반응 종료시, 중합에 사용한 촉매를 촉매 실활제로 실활 후 펠릿화하기 전, 폴리카보네이트 수지의 혼련 도중 등을 들 수 있다. 또, 펠릿 또는 분말 등의 고체 상태의 할로젠 함유 폴리카보네이트 수지와 보조제를 압출기 등으로 혼련할 수도 있다.
- [0134] 그 중에서도, 할로젠 함유 폴리카보네이트 수지 조성물을 제조하기 위한 압출기에서의 혼련시에 첨가하는 것이 작업성도 양호하여 바람직하다.

- [0135] 실시예
- [0136] 이하, 실시예를 사용하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 그 요지를 초과하지 않는 한 이하의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다. 또, 실시예 중의 각 측정치는 이하의 방법에 의해 구한 것이다.
- [0137] (1) 카보네이트올리고머의 말단 클로로포름에이트기 농도 (CF)
- [0138] 카보네이트올리고머 용액을 염화 메틸렌으로 희석한 후, 아닐린 및 순수를 첨가하고, 페놀프탈레인을 지시약으로 하고 규정도의 수산화 나트륨 (NaOH) 으로 적정 (滴定) 하여 구하였다.
- [0139] (2) 카보네이트올리고머의 말단 수산기 농도 (OH)
- [0140] 카보네이트올리고머 용액을 염화 메틸렌으로 희석한 후, 4염화 티탄 및 아세트산 용액을 첨가하여 발색시키고, 분광 광도계 (주식회사 시마즈 제작소 제조 UV-1600형) 를 사용하여 파장 546nm 에서의 흡광도를 측정하였다.
또, 카보네이트올리고머 제조시에 사용한 비스페놀 A 의 염화 메틸렌 용액에 대하여 흡광 계수를 구하고, 이들에 기초하여 카보네이트올리고머의 말단 페놀성 수산기 (OH) 농도를 측정하였다.
- [0141] (3) 점도 평균 분자량 (Mv)
- [0142] 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지를 디클로로메탄에 용해시키고, 농도 (C) 6.00g/L 의 용액을 조정하였다. 이어서, 우베로데형 모세관 점도계를 사용하여, 20.0℃ 로 설정한 항온 수조 내에서 용매 (디클로로메탄) 의 유하 (流下) 시간 (t₀) 과, 시료 용액의 유하 시간 (t) 을 측정하여 극한 점도 [η] 을 구하였다.
- [0143] 이어서, 이들 측정치에 기초하여 이하의 식 (i) ~ (vi) 에 따라 점도 평균 분자량 (Mv) 을 산출하였다.
- [0144] (i) $n_{sp} = (t/t_0) - 1$
- [0145] (ii) $C = 6.00 \text{ (g/L)}$
- [0146] (iii) $a = 0.28 \times n_{sp} + 1$
- [0147] (iv) $b = 10 \times (n_{sp}/C)$
- [0148] (v) $[\eta] = b/a$
- [0149] (vi) $Mv = 51400 \times [\eta] \exp 1.205$
- [0150] (4) 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지의 말단 클로로포름에이트기 농도 (CF)
- [0151] 약 1g 의 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지를 정칭하고, 염화 메틸렌 20ml 를 첨가하여 용해시키고, 이에 4-(p-니트로벤질)피리딘 (농도 : 1 중량% 염화 메틸렌 용액) 2ml 를 첨가하여 발색시키고, 분광 광도계 (주식회사 시마즈 제작소 제조 UV-1600형) 를 사용하여 파장 440nm 에서의 흡광도를 측정하였다. 또, 페닐클로로포름에이트의 염화 메틸렌 용액을 사용하여 흡광 계수를 구하고, 이들 측정치에 기초하여 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지의 클로로포름에이트기량을 정량하였다.
- [0152] (5) 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지의 할로겐 함유량 (브롬 원자 함유량)
- [0153] 약 1g 의 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지를 정칭하고, 테트라히드로푸란 25ml 에 용해시킨 후, 형광 X 선 (SEA2010L 형) 에 의해 측정하였다.
- [0154] (6) 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지의 색상
- [0155] JIS Z8722 에 준거하여, 25kGy 의 γ 선 조사 전과 조사 후의 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지 조성물을 130℃ 에서 5 시간 건조시키고, 사출 성형기에 의해 360℃ 에서 사출하여 길이 100mm × 폭 100mm × 두께 3mm 의 프레스 시트를 각각 성형하고, 컬러 테스터 (코니카미노루타 주식회사 제조 CM-3700d) 를 사용하여 Lab 표색계의 현터의 색차식에 있어서의 크로마티네스 지수 b 를 측정하였다 (단위 : 없음).
- [0156] (7) 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지의 담도 (담가 : Haze)
- [0157] JIS K-7105 에 준거하여, 25kGy 의 γ 선 조사 전과 조사 후의 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지 조성물을 130℃ 에서 5 시간 건조시키고, 사출 성형기를 사용하여 360℃ 에서 사출하여 길이 100mm × 폭 100mm × 두께 3mm

의 프레스 시트를 각각 성형하고, 헤이즈 미타 (닛폰 덴쇼쿠 주식회사 제조 NDH-1001DP 형) 를 사용하여 각각 측정된 Haze 치로부터 γ 선 조사 전후의 Haze 변화율을 구하였다 (단위%). 이 수치가 작을수록 내전리 방사선이 양호하다.

- [0158] (실시예 1)
- [0159] 700L 의 교반 날개 및 재킷을 구비한 700L 의 용해조에 BPA 100kg, 25 중량% 수산화 나트륨 수용액 145kg 및 탈염수 496kg 을 하이드로슬파이트 0.11kg 존재하에 35℃ 에서 용해시켜 BPA 알칼리 수용액 (수상) 을 조제하였다. 이어서, 이 BPA 알칼리 수용액 (수상) 을 유량 119kg/시로 내직경 6mm × 외직경 8mm 의 스테인리스제 배관에 공급하였다.
- [0160] 또, 동시에 20℃ 의 염화 메틸렌 (유기상) 을 유량 59.2kg/시로 스테인리스제 배관에 공급하고, BPA 알칼리 수용액 (수상) 과 염화 메틸렌 (유기상) 을 스테인리스제 배관 내에서 혼합하였다.
- [0161] 이어서, 이 혼합물을 호모 믹서 (토쿠슈키카 주식회사 제조, 제품명 T.K 호모믹라인플로우 LF-500형) 를 사용하여 유화시키고, BPA 알칼리 수용액 (수상) 과 염화 메틸렌 (유기상) 의 혼합물의 유탁액을 조제하였다.
- [0162] 이어서, 호모믹서로부터 BPA 알칼리 수용액 (수상) 과 염화 메틸렌 (유기상) 의 유탁액을 내직경 6mm × 외직경 8mm 의 배관에 의해 취출한 후, 이 배관에 접속하는 내직경 6mm × 길이 34m 의 파이프리액터 (폴리테트라플루오로에틸렌제) 내에 도입하였다. 또한, 이 파이프리액터에 별도로 접속된 파이프 (0℃ 로 냉각시켰다) 에 의해, 유량 8.52kg/시로 액화 염화 카르보닐을 공급하고, 전술한 BPA 알칼리 수용액 (수상)/염화 메틸렌 (유기상) 유탁액과 액화 염화 카르보닐을 접촉시켰다.
- [0163] 상기 서술한 유탁액은, 파이프리액터 내를 선속 1.7m/초로 20 초간 유통하는 동안에 액화 염화 카르보닐과 접촉하여, 클로로포름에이트화와 올리고머화 반응이 실시되었다.
- [0164] 이 경우의 반응 온도는 각각 60℃ 가 되도록 조정하고, 모두 다음의 올리고머화 조에 들어가기 전에 35℃ 까지 외부 냉각을 실시하였다. 이와 같이 하여, 파이프리액터로부터 얻어지는 올리고머화된 유탁액을 추가로 내용적 50 리터의 교반기 부착 반응조로 유도하고, 질소 가스 분위기하 30℃ 에서 교반하여 올리고머화함으로써, 수상 중에 존재하는 미반응 BPA 의 Na 염을 완전히 소비시킨 후, 수상과 유기상을 정지 분리하여 올리고머의 염화 메틸렌 용액을 얻었다. 올리고머화시에, 트리에틸아민의 2% 수용액 (이하 「2% TEA」 라고 한다), 및 p-t-부틸페놀의 16% 의 염화 메틸렌 용액 (이하 「16% PTBP」 라고 한다) 을 각각 0.273kg/시, 2.57kg/시로 올리고머화 조에 첨가하였다. 이 때의 말단 클로로포름에이트기 농도 (CF), 말단 수산기 농도 (OH) 를 표 1 에 나타내었다.
- [0165] 상기 올리고머의 디클로로메탄 용액 65.5kg 및 희석용 디클로로메탄 34.8kg 을 내용적 200L 의 파우도라 날개 부착 반응조에 주입 교반하면서, 이에 미리 탈염수 17.4kg, 25 중량% 수산화 나트륨 수용액 6.53kg, 테트라브로모비스페놀 (TBA) 0.270kg, 2 중량% 트리에틸아민 수용액 0.317kg 을 혼합한 것을 첨가하고, 25℃ 에서 교반하여 120 분간 공중합 반응을 실시하였다.
- [0166] 공중합 반응 종료 후, 디클로로메탄 34.9kg, 탈염수 8.00kg 첨가하고 30 분간 교반하여 세정을 실시한 후, 교반을 정지시키고 원심 분리기로 유기상 (I) 과 수상을 분리하였다. 분리한 유기상 (I) 에 0.1 N 염산 30kg 을 첨가하여 30 분간 교반하고, 트리에틸아민 및 소량 잔존하는 알칼리 성분을 추출한 후, 교반을 정지시키고 수상과 유기상 (II) 을 분리하였다. 또한, 분리한 유기상 (II) 에 탈염수 30kg 을 첨가하여 30 분간 교반한 후, 교반을 정지시키고 수상과 유기상 (III) 을 분리하였다. 이어서, 재차, 유기상 (III) 에 탈염수 30kg 을 첨가하여 30 분간 교반한 후, 교반을 정지시키고 수상과 유기상 (IV) 을 분리하였다.
- [0167] 4 장 터빈 날개 2 단의 교반기를 구비한 내용적 50 리터의 재킷 부착 조립조에, 상기에서 얻어진 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지의 디클로로메탄 용액 20 리터/시를 연속적으로 공급함과 함께, 보급수로서 45℃ 의 물 30 리터/시를 도입하고, 수중에서 현탁 상태를 유지하면서 내부 온도 47℃, 교반 회전수 400rpm 으로 염화 메틸렌의 증발을 실시하여 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지 입상체를 형성시켰다.
- [0168] 이어서 조립조로부터 배출된 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지 입상체를 함유하는 물 슬러리의 일부를 습식 분쇄 처리하고, 이 조립조에 순환시키면서 35 리터/시의 물 슬러리를 발취하여 조립조의 내용물을 50 리터로 유지하였다. 이 방법에 의해 얻어진 입상 폴리카보네이트 수지는 부피 밀도도 크고, 또한 입자의 부착 응집, 조립조 내에서의 블록상 고형물의 발생도 없이 안정적으로 원하는 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지 입상체가 얻어졌다.

- [0169] 발취된 물 슬러리는 여과에 의해 폴리카보네이트 수지 입상체를 분리하고, 크린 오븐에서 140℃ 에서 48 시간 건조시켰다. 얻어진 폴리카보네이트 수지의 점도 평균 분자량 (Mv), 브롬 (Br) 농도를 표 1 에 나타낸다.
- [0170] 이어서, 건조시킨 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지 입상체 100 중량부에 대하여, 폴리프로필렌글리콜 (Mw = 2,000) 0.5 중량부, 인 화합물 (트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트) 0.05 중량부, 카르복실산 에스테르 (글리세린모노스테아레이트) 0.1 중량부, 1,4-비스(2,6-디에틸-4-히드록시페닐)아미노안트라퀴논 1.5×10^{-5} 중량부 및 1,8-비스(p-메틸아미노)페닐안트라퀴논 1.5×10^{-5} 중량부를 2 축 압출기로 첨가하고, 용융 혼련함으로써 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지 조성물을 조제하였다. 조제된 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지 조성물에 대하여, γ 선 조사 2 일 후의 Lab 표색계에 있어서의 현터의 색차식에 의한 크로마틱네스 지수 b, 담도 (담가 : Haze) 변화율을 표 1 에 나타낸다.
- [0171] (비교예 1)
- [0172] 일본 공개특허공보 2005-179549호의 실시예 1 ((0058) 란) 에 따라, 하기 (i) 할로겐 불함유 BPA 와 (ii) 할로겐 함유 BPA 를 중합시켜 이루어지는 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지를 얻었다. 그 후, 2 축 압출기로 실시예 1 과 동일한 조작에 의해 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지 조성물을 조제하였다. 얻어진 조성물의 b 값, Haze 변화율을 표 1 에 나타낸다.
- [0173] (i) 수평균 분자량 (Mn) 650, 말단 클로로포름에이트기 농도 (CF) 와 말단 수산기 농도 (OH) 의 비 (CF/OH) 가 4.0 인 할로겐 불함유 BPA.
- [0174] (ii) 수평균 분자량 (Mn) 3891, 말단 클로로포름에이트기 농도 (CF) 와 말단수산기 농도 (OH) 의 비 (CF/OH) 가 22.4, 브롬 (Br) 함유량 14.4 중량% 인 할로겐 함유 BPA.
- [0175] (비교예 2)
- [0176] 카보네이트올리고머를 합성할 때의 말단 클로로포름에이트기 농도 (CF), 말단 수산기 농도 (OH), 말단 클로로포름에이트기 농도 (CF) 와 말단 수산기 농도 (OH) 의 비 (CF/OH), 및 TBA 의 첨가량을 표 1 에 나타내는 바와 같이 변경하고, 중합 종료시의 잔존 알칼리량이 실시예 1 과 동등해지도록 물과 알칼리의 양을 조정하고, 그 외에는 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하여 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지 조성물을 조제하였다. 얻어진 조성물의 b 값, Haze 변화율을 표 1 에 나타낸다.
- [0177] (비교예 3)
- [0178] TBA 의 첨가량을 표 1 에 나타내는 비율이 되도록 조정하고, 그 외에는 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하여, 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지 조성물을 조제하였다. 얻어진 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지는, 중합 반응 시간이 120 분 경과해도 분자량이 증대하지 않았다. 얻어진 조성물의 b 값, Haze 변화율을 표 1 에 나타낸다.
- [0179] 또한, 표 1 중 TBA 는 할로겐 함유 방향족 디히드록시 화합물인 테트라브로모비스페놀 A 의 농도를 나타내고, 할로겐 함유 방향족 디히드록시 화합물 농도 (BPX) 에 상당한다.

표 1

		실시에 1	비교예 1	비교예 2	비교예 3
CF	(N)	0.52	0.79	0.28	0.52
OH	(N)	0.23	0.20	0.20	0.23
CF/OH	(N/N)	2.3	4.0	1.4	2.3
CF/TBA	(eq/eq)	26	5.3	14	65
OH/TBA	(eq/eq)	12	1.1	10	29
주입 Br농도	중량%	1.0	7.3	1.0	0.4
Mv	—	21000	23800	21000	—
Br농도	중량%	1.0	7.3	0.9	—
b	(—)	3.2	3.6	3.7	—
Haze변화율	(%)	8	20	22	—

[0180]

[0181] 표 1의 결과로부터, 본 실시형태가 적용되는 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지 조성물(실시에 1)은 γ 선 조사 후의 b 값 및 γ 선 조사 전후의 Haze 변화율이 작은 수치를 나타내고, 내전리 방사선이 양호한 것을 알 수 있다.

[0182] 한편, 말단 클로로포름에이트기 농도(CF)와 테트라브로모비스페놀 농도(TBA)의 비(CF/TBA)와, 말단 수산기 농도(OH)와 테트라브로모비스페놀 농도(TBA)의 비(OH/TBA)가 모두 과도하게 작은 조건의 경우(비교예 1)에는, Haze 변화율이 커져서 내전리 방사선이 개선되지 않는 것을 알 수 있다.

[0183] 또, (CF/TBA)와 (OH/TBA)가 모두 과도하게 큰 조건의 경우(비교예 3)에는, 원하는 폴리머가 얻어지지 않는 것을 알 수 있다.

[0184] 또한, 말단 클로로포름에이트기 농도(CF)와 말단 수산기 농도(OH)(CF/OH)가 과도하게 작은 조건의 경우(비교예 2)에도, Haze 변화율이 커져서 내전리 방사선이 개선되지 않는 것을 알 수 있다.

[0185] 이상, 상세하게 서술한 바와 같이, 본 실시형태가 적용되는 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지의 제조 방법에 의해, 전리 방사선 조사시의 색조 안정성이 우수한 할로겐 함유 폴리카보네이트 수지를 효율적으로 제조할 수 있고, 이를 사용하여 인공 투석용의 하우징재 등 여러 가지 의료 기구에 사용할 수 있다.