	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2010-0016395 (43) 공개일자 2010년02월12일
<hr/>		
(51) Int. Cl. <i>C08G 64/30</i> (2006.01) <i>G11B 7/24</i> (2009.01) (21) 출원번호 10-2009-7023431 (22) 출원일자 2008년05월07일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2009년11월10일 (86) 국제출원번호 PCT/EP2008/003632 (87) 국제공개번호 WO 2008/138517 국제공개일자 2008년11월20일 (30) 우선권주장 10 2007 022 130.6 2007년05월11일 독일(DE)	(71) 출원인 바이엘 머티리얼사이언스 아게 독일 데-51368 레버쿠젠 (72) 발명자 피셔, 피터 독일 50733 쾰른 베르크스타트스트라쎄 15 해세, 빌프리트 독일 51519 오펜탈 오젠아우어 스트라쎄 32 마이어, 알렉산더 독일 40489 뒤셀도르프 하인리히-발브렐-베크 42 (74) 대리인 양영준, 위혜숙	

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 용융 에스테르교환 방법에 따른 폴리카르보네이트의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은, 용융 에스테르교환 방법에 따른 폴리카르보네이트의 제조 방법, 상기 방법에 의해 얻어지는 낮은 점전하를 갖는 폴리카르보네이트, 및 상기 폴리카르보네이트로 제조된 성형품 또는 압출물, 특히 광학 데이터 메모리 또는 확산 디스크에 관한 것이다.

특허청구의 범위

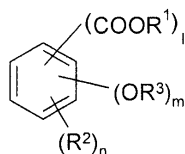
청구항 1

1종 이상의 디히드록시아릴 화합물을 다단계 방법에서 1종 이상의 촉매를 사용하여 1종 이상의 디아릴 카르보네이트와 반응시키고, 여기서 최종 반응 단계 전에 1종 이상의 억제제를 용융물에 첨가하고, 최종 반응 단계에서 또는 최종 반응 단계 후에 1종 이상의 방향족 히드록시카르복실산 또는 그의 유도체를 첨가하는 것을 특징으로 하는, 용융 에스테르교환 방법에 의한 폴리카르보네이트의 제조 방법.

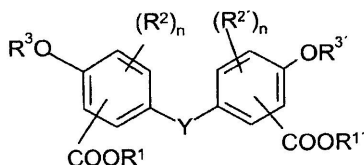
청구항 2

제1항에 있어서, 방향족 히드록시카르복실산(들) 또는 그의 유도체(들)이 1종 이상의 하기 화학식 VI, VII 또는 VIII의 화합물(들)인 것을 특징으로 하는 방법.

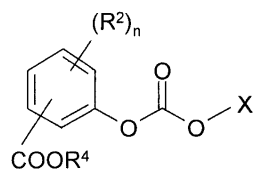
<화학식 VI>



<화학식 VII>



<화학식 VIII>



상기 식에서,

R^1 , $\text{R}^{1'}$ 는 서로 독립적으로 H 또는 선형, 고리형 또는 분지형 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -알킬, $\text{C}_6\text{-C}_{34}$ -아르알킬 라디칼 또는 선형, 고리형 또는 분지형 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -히드록시알킬 라디칼, 바람직하게는 H 또는 선형 또는 분지형 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -알킬 라디칼 또는 선형 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -히드록시알킬 라디칼을 나타내고,

R^2 , $\text{R}^{2'}$ 는 서로 독립적으로 선형 또는 분지형 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -알킬, $\text{C}_6\text{-C}_{34}$ -아르알킬 라디칼, 바람직하게는 선형 또는 분지형 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -알킬 라디칼을 나타내고,

R^3 , $\text{R}^{3'}$ 는 서로 독립적으로 H, 선형 또는 분지형 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -알킬카르보닐 또는 $\text{C}_6\text{-C}_{34}$ -아릴카르보닐 라디칼, 바람직하게는 H 또는 메틸카르보닐, 에틸카르보닐, 프로필카르보닐, 페닐카르보닐, 부틸카르보닐 라디칼, 매우 특히 바람직하게는 H 또는 메틸카르보닐 라디칼을 나타내고,

R^4 는 H 또는 선형 또는 분지형 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -알킬, $\text{C}_6\text{-C}_{34}$ -아르알킬 라디칼 또는 선형 또는 분지형 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -히드록시알킬 라디칼, 바람직하게는 H 또는 선형 또는 분지형 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -알킬 라디칼 또는 선형 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -히드록시알킬 라디칼을 나타내고,

l은 1 또는 2, 바람직하게는 1을 나타내고,

n은 0 또는 1 내지 3의 정수, 바람직하게는 0 또는 1을 나타내고,

m은 1 또는 2, 바람직하게는 1을 나타내고,

Y는 1개 내지 8개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자로 구성된 2가 라디칼, 바람직하게는 $-C(R^5)(R^6)-$, $-(CR^5R^6)_m-$, $-O-$, $-S-$, $-S(=O)-$, $-S(=O)_2-$, $-(C=O)-$, $-O(C=O)O-$, $-O-C(R^5R^6)O-$, 특히 바람직하게는 $-C(R^5)(R^6)-$ 을 나타내고, 여기서 R^5 및 R^6 은 서로 독립적으로 C_1-C_{10} -알킬 라디칼, 바람직하게는 C_1-C_6 -알킬 라디칼, 특히 바람직하게는 메틸을 나타내고,

X는 C_1-C_{10} -알킬, C_1-C_{10} -알킬페닐 또는 페닐 라디칼, 특히 바람직하게는 페닐 라디칼을 나타낸다.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 방향족 히드록시카르복실산(들) 또는 그의 유도체(들)이 2,4-디히드록시벤조산, 3,5-디히드록시벤조산, 3,5-디이소프로필살리실산, 5,5-메틸렌디살리실산, 살리실산, 아세틸살리실산, 살리실산 메틸 에스테르, 살리실산 2-에틸헥실 에스테르 및 살리실산 n-부틸 에스테르로부터 선택된 1종 이상의 화합물(들)인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 억제제가 황-함유 산, 유기 황-함유 산의 에스테르 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 방법.

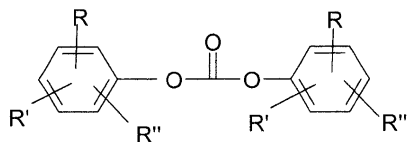
청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 디히드록시아릴 화합물(들)로서, 디히드록시벤젠, 디히드록시디페닐, 비스-(히드록시페닐)-알칸, 비스-(히드록시페닐)-시클로알칸, 비스-(히드록시페닐)-아릴, 비스-(히드록시페닐) 에테르, 비스-(히드록시페닐) 케톤, 비스-(히드록시페닐) 술폰아이드, 비스-(히드록시페닐)-술폰, 비스-(히드록시페닐) 술폰사이드, 1,1'-비스-(히드록시페닐)-디이소프로필벤젠, 및 고리 상에서 알킬화된 이들의 화합물 및 고리 상에서 할로젠화된 이들의 화합물로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물(들)을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 디아릴 카르보네이트(들)로서 1종 이상의 하기 화학식 II의 화합물을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

<화학식 II>



상기 식에서,

R, R' 및 R''은 서로 독립적으로 동일하거나 상이하고, 수소, 선형 또는 분지형 C_1-C_{34} -알킬, C_7-C_{34} -알킬아릴 또는 C_6-C_{34} -아릴을 나타내고, R은 추가로 $-COO-R'''$ 을 나타낼 수도 있고, 여기서 R'''은 수소, 선형 또는 분지형 C_1-C_{34} -알킬, C_7-C_{34} -알킬아릴 또는 C_6-C_{34} -아릴을 나타낸다.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매(들)로서 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 오늄 염으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물(들), 바람직하게는 오늄 염을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 수득가능한, 페놀성 OH 말단기의 함량이 150 ppm 초과인 폴리카르보네이트.

청구항 9

제8항에 따른 폴리카르보네이트로부터 수득가능한 성형물 또는 압출물.

청구항 10

제8항에 따른 폴리카르보네이트로부터 수득가능한 광학 데이터 저장 매체 또는 광-확산 플레이트.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 용융 에스테르교환 방법에 의한 폴리카르보네이트의 제조 방법, 상기 방법에 의해 얻을 수 있는 낮은 정전하를 갖는 폴리카르보네이트, 및 상기 폴리카르보네이트로부터 제조된 성형물 또는 압출물, 특히 광학 데이터 저장 매체 또는 광-확산 플레이트를 제공한다.

배경기술

[0002] 광학 데이터 기록 물질은 다량의 데이터를 위한 가변적인 기록 및/또는 보존 매체로서 점점 더 많이 사용되고 있다. 이러한 유형의 광학 데이터 저장 매체의 예는 CD, 슈퍼 오디오 CD, CD-R, CD-RW, DVD, DVD-R, DVD+R, DVD-RW, DVD+RW, HD-DVD 및 BD이다.

[0003] 투명한 열가소성 플라스틱 물질, 예를 들어 폴리카르보네이트, 폴리메틸 메타크릴레이트 및 이들의 화학적 변형물이 전형적으로 광학 저장 매체에 사용된다. 기재 물질로서의 폴리카르보네이트는 특히 1회 기록가능한 및 반복 판독가능한 광학 디스크 및 반복 기록가능한 광학 디스크에, 또한 예를 들어 광-확산 플레이트와 같은 자동차 글레이징 분야에서 성형물의 제조에 적합하다. 이러한 열가소성 플라스틱 물질은 탁월한 기계적 안정성을 갖고, 치수 변화에 대해 낮은 민감성을 가지며, 높은 투명성 및 충격 강도를 특징으로 한다.

[0004] DE-A 2 119 799에 따르면, 계면 방법 뿐만 아니라 균질 상 방법에 의해 페놀성 말단기가 도입된 폴리카르보네이트의 제조를 수행할 수 있다.

[0005] 폴리카르보네이트의 제조를 위해 산업적으로 사용되는 추가의 방법은 용융 에스테르교환 방법이다. 이러한 방법에 의해 제조된 폴리카르보네이트는 원칙적으로 상기한 형태의 광학 데이터 저장 매체, 예를 들어 콤팩트 디스크 (CD) 또는 디지털 다기능 디스크 (DVD)의 제조에 사용될 수 있다.

[0006] 그러나, 이러한 방법은 현재까지는, 이로부터 사출 성형체로 가공된 후 사출 성형품의 표면 상에 높은 전기장이 축적되는 특성을 갖는 폴리카르보네이트가 얻어진다는 단점을 가져왔다. 따라서, 예를 들어, 상기 폴리카르보네이트로부터 제조된 광학 데이터 저장 매체를 위한 디스크에는 사출 성형 방법에 의한 이들의 제조 동안 높은 전기장이 축적된다. 광학 데이터 저장 매체의 제조 동안, 이러한 기재 상의 높은 전기장 강도는 예를 들어 환경으로부터 분진이 유인되게 하거나, 또는 사출 성형품 (예를 들어, 디스크)이 함께 점착되게 하여, 마감처리 (finishing)된 사출 성형품의 품질을 저하시키고, 또한 사출 성형 방법을 더욱 어렵게 만든다.

[0007] 또한, 특히 디스크 (광학 데이터 캐리어를 위한)의 정전하 축적은 특히 비극성 매질, 예를 들어 비극성 염료, 또는 예를 들어 디부틸 에테르, 에틸시클로hex산, 테트라플루오로프로판올, 시클로hex산, 메틸시클로hex산 또는 옥타플루오로프로판올과 같은 용매로부터의 염료 도포액에 대한 습윤성의 부족을 초래한다. 예를 들어, 기록가능한 데이터 저장 매체의 경우 염료 도포 동안 기재 표면 상의 높은 전하는, 예를 들어 불규칙적이고 불완전한 염료로의 코팅을 초래하고, 따라서 정보층에서의 결함을 일으킨다.

[0008] 따라서, 기록가능한 염료가 스핀 코팅 방법으로 표면에 도포되는 광학 데이터 저장 매체의 경우, 기록가능한 층의 균일한 도포 및 고장이 없는 제조 공정을 보장하기 위해 낮은 절대 전기장 강도가 요구된다.

[0009] 기재 물질의 정전하는, 기재 표면으로부터 특정 거리에서의 측정에 의해 정량화될 수 있는 전기장을 제공한다.

[0010] 상기한 사실을 근거로, 이러한 높은 전기장의 추가의 단점은 또한 기재 물질과 관련된 수율 손실에서도 나타난

다. 이는 생산량의 손실을 초래하고, 따라서 상응하는 추가 비용을 발생시킨다.

- [0011] 사출 성형 공정 동안 사출 성형부 상에 형성되는 전기장은 제조 공정 동안 일정하지는 않지만, 특정한 전기장 강도 패턴을 따른다. 따라서, 해당 디스크 상의 전기장 강도는 사출 성형 공정의 개시 후에 증가하고 (새로운 매트릭스가 사용되는 경우), 특정 기간 후에 평탄역에 도달하거나 또는 추가로 단지 약간 증가하는 것으로 나타났다. 이는, 예를 들어 염료를 기재에 도포하는 후속 제조 단계에서 사출 성형부의 성능에 있어서 중요한 기준이 된다. 용융 에스테르교환 방법에 의한 폴리카르보네이트로부터 제조된 사출 성형체의 시간 의존적 전하 축적은, 계면 방법에 의한 폴리카르보네이트로부터 제조된 사출 성형체의 전하 축적과 상이하다. 용융 에스테르교환 방법에 의해 제조된 폴리카르보네이트의 경우, 사출 성형 공정의 개시시 전기장 강도의 출발값은, 대부분의 경우에 계면 방법에 의해 제조된 폴리카르보네이트의 경우에 비해 현저히 더 낮다. 연속적 사출 성형 공정의 특정한 실행 시간 후에, 예를 들어 2시간 후에 확립되는 평탄역 값은, 계면 방법에 의해 제조된 폴리카르보네이트와 대조적으로, 흔히 현저히 음의 범위 (음의 전기장 강도)에 있다.
- [0012] 높은 정전하의 문제를 해결하기 위한 여러 접근법이 이용되어 왔다. 일반적으로, 대전방지제를 첨가제로서 기재 물질에 첨가한다. 대전방지제가 첨가된 이러한 폴리카르보네이트 조성물은, 예를 들어 JP-A 62 207 358에 기재되어 있고, 여기서는 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 유도체를 첨가제로서 사용한다. 여기서는, 특히 인산 유도체를 대전방지제로서 폴리카르보네이트에 첨가한다. EP-A 922 728에는 다양한 대전방지제, 예컨대 폴리알킬렌 글리콜 유도체, 에톡실화 소르비탄 모노라우레이트, 폴리실록산 유도체, 포스핀 옥사이드 및 디스테아릴히드록시아민이 기재되어 있으며, 이들은 개별적으로 또는 혼합물 형태로 사용될 수 있다. 일본 특허출원 JP-A 62 207 358에는 대전방지 활성을 갖는 첨가제로서의 아인산의 에스테르가 기재되어 있다. US 5,668,202에는 첨가제로서의 술폰산 유도체가 기재되어 있다.
- [0013] US 6,262,218 및 US 6,022,943에는 용융 폴리카르보네이트 (용융 에스테르교환 방법에 의해 제조된 폴리카르보네이트) 내의 말단기 함량을 증가시키기 위해 페닐 클로로포르메이트를 사용하는 것이 기재되어 있다. 여기서는 90% 초과와 말단기 함량이 정전기 특성에 긍정적인 효과를 나타낸다고 가정되어 있다. WO-A 00/50 488에서는, 3,5-디-tert-부틸 페놀을 계면 방법에서 사출 종결제로서 사용한다. 이러한 사출 종결제는 통상적인 사출 종결제에 비해 상응하는 기재 물질 상의 보다 낮은 정전하 축적을 제공한다. EP-A 1 304 358에는 단쇄 올리고머, 예를 들어 비스페놀 A 비스-(4-tert-부틸페닐 카르보네이트)를, 용융 에스테르교환 방법으로부터의 폴리카르보네이트에서 첨가제로서 사용하는 것이 기재되어 있다.
- [0014] 그러나, 상기한 첨가제들은 기재 물질의 특성에 불리한 효과를 줄 수 있는데, 이는 고온에서 이들이 물질로부터 이동하는 경향성을 갖고, 그 결과로 코팅의 형성 또는 금형으로부터의 불완전한 이형이 초래될 수 있기 때문이다. 또한, 폴리카르보네이트 내의 올리고머의 함량은 보다 불량한 수준의 기계적 특성 및 유리 전이 온도의 감소를 초래할 수도 있다. 또한, 첨가 물질로서의 이들 첨가제는 2차 반응을 일으킬 수 있다. 그 결과, 베이스 물질의 열 안정성이 감소될 수 있다. 에스테르교환 방법으로부터 얻어진 폴리카르보네이트의 후속 "말단 캡핑 (end capping)"은 복잡하다. 이를 위해, 후속 "말단 캡핑"을 위한 추가 비용 및 추가의 공정 단계와 연관되는 필수적인 물질이 준비되어야 한다.
- [0015] DE-A 10 2004 061 754, DE-A 10 2004 061 715, US-A 2006135736, US-A 2006135735 및 US-A 2006134366에는 저-전하 사출 성형체의 제조에 특히 적합한 물질이 기재되어 있다. 그러나, 이들 물질은 단지 계면 방법에 의해 제조된 폴리카르보네이트이다. 상기한 수단들은 용융 에스테르교환 방법에서는 효과가 없다.
- [0016] 제조 공정에서 광학 데이터 저장 매체의 우수한 코팅성을 보장하기 위해서는, 디스크 상에 이온화된 공기 스트림을 통과시키는, 소위 이온화 장치를 흔히 사용한다. 그러나, 이온화 장치의 사용은 제조 공정에 보다 고비용이 들게 하고, 따라서 경제적인 방법을 위해서는 사용되는 이온화 장치의 수를 최소로 감소시켜야 한다.
- [0017] 따라서, 낮은 정전하를 갖는 성형체 또는 압출물로의 가공에 적합한 용융 에스테르교환 방법에 의한 폴리카르보네이트의 제조 방법에 대한 필요성이 계속적으로 존재한다. 또한, 성형체 또는 압출물로의 가공 동안 공구 또는 상응하는 성형물에 가능한 한 적은 침착물이 나타나는 것이 바람직하다.
- [0018] 따라서, 본 발명의 목적은, 성형체 또는 압출물로의 가공 후에 기재 표면 상에 가능한 한 낮은 전하가 존재하여야 한다는 요건을 충족시키고, 상기에 기재된 단점들이 회피되는 용융 에스테르교환 방법 및 이러한 방법에 의해 제조된 폴리카르보네이트를 제공하는 것이었다.
- [0019] 놀랍게도, 상기 목적은, 다단계 용융 에스테르교환 방법에서, 최종 반응 단계 전에 1종 이상의 억제제를 용융물에 첨가하고, 그 후 최종 반응 단계에서 또는 최종 반응 단계 후에 1종 이상의 방향족 히드록시카르복실산 또는

그의 유도체를 첨가함으로써 달성되었다. 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 폴리카르보네이트는 상기에 언급된 단점들을 갖지 않고, 낮은 정전하를 갖는 성형체 또는 압출물로의 가공에 매우 적합하다.

발명의 상세한 설명

- [0020] 따라서, 본 발명은, 1종 이상의 디히드록시아릴 화합물을 다단계 방법에서 1종 이상의 촉매를 사용하여 1종 이상의 디아릴 카르보네이트와 반응시키고, 여기서 최종 반응 단계 전에 1종 이상의 억제제를 용융물에 첨가하고, 최종 반응 단계에서 또는 최종 반응 단계 후에 1종 이상의 방향족 히드록시카르복실산 또는 그의 유도체를 첨가하는 것을 특징으로 하는, 용융 에스테르교환 방법에 의한 폴리카르보네이트의 제조 방법을 제공한다.
- [0021] 본 발명에 따른 방법은 용융 에스테르교환 방법에 따라 수행된다. 용융 에스테르교환 방법에 의한 방향족 올리고- 또는 폴리-카르보네이트의 제조는 문헌에 공지되어 있고, 예를 들어 문헌 [Encyclopedia of Polymer Science, Vol. 10 (1969)], [Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, Vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964), p. 44-51], 또한 DE-C 10 31 512, US-A 3,022,272, US-A 5,340,905 및 US-A 5,399,659에 기재되어 있다.
- [0022] 상기 방법에 따르면, 방향족 디히드록시 화합물이 적합한 촉매, 및 임의로는 추가의 첨가제의 보조 하에 탄산 디에스테르와 용융물 중에서 에스테르교환된다.
- [0023] 이 방법은, 다수의 단계로, 일반적으로 직렬 연결된 반응기 내에서 수행되며, 여기서 폴리카르보네이트의 분자량 및 그에 따라 점도가 단계적으로 증가된다.
- [0024] 예를 들어, WO-A 02/077 067에 기재된 바와 같은 시스템 구성이 본 발명에 따른 방법을 수행하는 데 사용될 수 있다. 이러한 구성에서는, 폴리카르보네이트 합성이 4급 오늄 화합물의 존재 하에 디히드록시아릴 화합물과 디아릴 카르보네이트의 에스테르교환에 의해 수행되고, 여기서 올리고카르보네이트는 온도가 단계적으로 증가하고 압력이 단계적으로 강해지는 다수의 증발기 단계에서 제조되며, 이는 직렬 배열된 1개 또는 2개의 바스켓 반응기에서 추가의 온도 상승 및 압력 강화에 따라 폴리카르보네이트로 축합된다.
- [0025] 본 발명에 따른 방법에 적합한 디히드록시아릴 화합물은 하기 화학식 I의 화합물이다.

화학식 I

- [0026] HO-Z-OH
- [0027] 상기 식에서, Z는 6개 내지 34개의 탄소 원자를 갖는 방향족 라디칼이고, 이들은 1개 이상의 임의로 치환된 방향족 핵 및 지방족 또는 지환족 라디칼 또는 알킬아릴 또는 헤테로원자를 브릿징 구성원으로서 함유할 수 있다.
- [0028] 적합한 디히드록시아릴 화합물의 예는, 디히드록시벤젠, 디히드록시디페닐, 비스-(히드록시페닐)-알칸, 비스-(히드록시페닐)-시클로알칸, 비스-(히드록시페닐)-아릴, 비스-(히드록시페닐) 에테르, 비스-(히드록시페닐) 케톤, 비스-(히드록시페닐) 술폰아이드, 비스-(히드록시페닐)-술폰, 비스-(히드록시페닐) 술폰사이드, 1,1'-비스-(히드록시페닐)-디이소프로필벤젠, 및 고리 상에서 알킬화된 이들의 화합물 및 고리 상에서 할로젠화된 이들의 화합물이다.
- [0029] 이들 및 추가의 적합한 기타 디히드록시아릴 화합물은, 예를 들어 DE-A 3 832 396, FR-A 1 561 518, 문헌 [H.Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964, p.28 ff; p.102 ff] 및 문헌 [D.G.Legrand, J.T.Bendler, Handbook of Polycarbonate Science and Technology, Marcel Dekker New York 2000, p.72 ff]에 기재되어 있다.
- [0030] 바람직한 디히드록시아릴 화합물은, 예를 들어 레조르시놀, 4,4'-디히드록시디페닐, 비스-(4-히드록시페닐)-메탄, 비스-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-메탄, 비스-(4-히드록시페닐)-디페닐-메탄, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-1-페닐-에탄, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-1-(1-나프틸)-에탄, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-1-(2-나프틸)-에탄, 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스-(3-메틸-4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-1-페닐-프로판, 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-헥사플루오로-프로판, 2,4-비스-(4-히드록시페닐)-2-메틸-부탄, 2,4-비스-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-시클로헥산, 1,1-비스-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-시클로헥산, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-4-메틸-시클로헥산, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸-시클로헥산, 1,3-비스-[2-(4-히드록시페닐)-2-프로필]-벤젠, 1,1'-비스-(4-히드록시페닐)-3-디이소프로필-벤젠, 1,1'-비스-(4-히드록시페닐)-4-디이소프로필-벤젠, 1,3-비스-[2-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-2-프로필]-벤젠, 비스-(4-히드록시페닐) 에테르, 비스-(4-히드록시페

닐) 술폰아이드, 비스-(4-히드록시페닐)-술폰, 비스-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-술폰 및 2,2',3,3'-테트라히드로-3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스피로바이-[1H-인덴]-5,5'-디올이다.

[0031] 특히 바람직한 디히드록시아릴 화합물은 레조르시놀, 4,4'-디히드록시디페닐, 비스-(4-히드록시페닐)-디페닐-메탄, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-1-페닐-에탄, 비스-(4-히드록시페닐)-1-(1-나프틸)-에탄, 비스-(4-히드록시페닐)-1-(2-나프틸)-에탄, 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-프로판, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-시클로헥산, 1,1-비스-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-시클로헥산, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸-시클로헥산, 1,1'-비스-(4-히드록시페닐)-3-디이소프로필-벤젠 및 1,1'-비스-(4-히드록시페닐)-4-디이소프로필-벤젠이다.

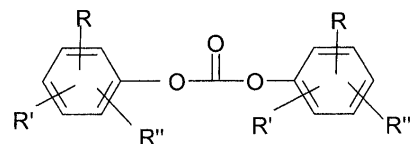
[0032] 매우 특히 바람직한 디히드록시아릴 화합물은 4,4'-디히드록시디페닐, 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판 및 비스-(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸-시클로헥산이다.

[0033] 호모폴리카르보네이트의 형성을 위한 1종의 디히드록시아릴 화합물 및 코폴리카르보네이트의 형성을 위한 각종 디히드록시아릴 화합물 양자 모두를 사용할 수 있다.

[0034] 디히드록시아릴 화합물은, 이들이 제조되는 모노히드록시아릴 화합물의 잔류 함량과 함께 사용될 수도 있거나, 또는 저분자량 올리고카르보네이트는 올리고머의 제조 동안 분리된 모노히드록시아릴 화합물의 잔류 함량과 함께 사용될 수도 있다. 모노히드록시아릴 화합물의 잔류 함량은 20 중량% 이하, 바람직하게는 10 중량% 이하, 특히 바람직하게는 5 중량% 이하, 매우 특히 바람직하게는 2 중량% 이하일 수 있다.

[0035] 디히드록시아릴 화합물과의 반응에 적합한 디아릴 카르보네이트는 하기 화학식 II의 화합물이다.

화학식 II



[0036]

[0037] 상기 식에서,

[0038] R, R' 및 R''은 서로 독립적으로 동일하거나 상이하고, 수소, 선형 또는 분지형 C₁-C₃₄-알킬, C₇-C₃₄-알킬아릴 또는 C₆-C₃₄-아릴을 나타내고, R은 추가로 -COO-R'''을 나타낼 수도 있고, 여기서 R'''은 수소, 선형 또는 분지형 C₁-C₃₄-알킬, C₇-C₃₄-알킬아릴 또는 C₆-C₃₄-아릴을 나타낸다.

[0039] 바람직한 디아릴 카르보네이트는, 예를 들어 디페닐 카르보네이트, 메틸페닐-페닐 카르보네이트 및 디-(메틸페닐) 카르보네이트, 4-에틸페닐-페닐 카르보네이트, 디-(4-에틸페닐) 카르보네이트, 4-n-프로필페닐-페닐 카르보네이트, 디-(4-n-프로필페닐) 카르보네이트, 4-이소프로필페닐-페닐 카르보네이트, 디-(4-이소프로필페닐) 카르보네이트, 4-n-부틸페닐-페닐 카르보네이트, 디-(4-n-부틸페닐) 카르보네이트, 4-이소부틸페닐-페닐 카르보네이트, 디-(4-이소부틸페닐) 카르보네이트, 4-tert-부틸페닐-페닐 카르보네이트, 디-(4-tert-부틸페닐) 카르보네이트, 4-n-펜틸페닐-페닐 카르보네이트, 디-(4-n-펜틸페닐) 카르보네이트, 4-n-헥실페닐-페닐 카르보네이트, 디-(4-n-헥실페닐) 카르보네이트, 4-이소옥틸페닐-페닐 카르보네이트, 디-(4-이소옥틸페닐) 카르보네이트, 4-n-노닐페닐-페닐 카르보네이트, 디-(4-n-노닐페닐) 카르보네이트, 4-시클로헥실페닐-페닐 카르보네이트, 디-(4-시클로헥실페닐) 카르보네이트, 4-(1-메틸-1-페닐에틸)-페닐-페닐 카르보네이트, 디-[4-(1-메틸-1-페닐에틸)-페닐] 카르보네이트, 바이페닐-4-일-페닐 카르보네이트, 디-(바이페닐-4-일) 카르보네이트, 4-(1-나프틸)-페닐-페닐 카르보네이트, 4-(2-나프틸)-페닐-페닐 카르보네이트, 디-[4-(1-나프틸)-페닐] 카르보네이트, 디-[4-(2-나프틸)-페닐] 카르보네이트, 4-페녹시페닐-페닐 카르보네이트, 디-(4-페녹시페닐) 카르보네이트, 3-펜타데실페닐-페닐 카르보네이트, 디-(3-펜타데실페닐) 카르보네이트, 4-트리틸페닐-페닐 카르보네이트, 디-(4-트리틸페닐) 카르보네이트, 메틸 살리실레이트-페닐 카르보네이트, 디-(메틸 살리실레이트) 카르보네이트, 에틸 살리실레이트-페닐 카르보네이트, 디-(에틸 살리실레이트) 카르보네이트, n-프로필 살리실레이트-페닐 카르보네이트, 디-(n-프로필 살리실레이트) 카르보네이트, 이소프로필 살리실레이트-페닐 카르보네이트, 디-(이소프로필 살리실레이트) 카르보네이트, n-부틸 살리실레이트-페닐 카르보네이트, 디-(n-부틸 살리실레이트) 카르보네이트, 이소부틸 살리실레이트-페닐 카르보네이트, 디-(이소부틸 살리실레이트) 카르보네이트, tert-부틸 살리실레이트-페닐 카르보네이트, 디-(tert-부틸 살리실레이트) 카르보네이트, 디-(페닐 살리실레이트) 카르보네이트 및 디-(벤질

살리실레이트) 카르보네이트이다.

[0040] 특히 바람직한 디아릴 화합물은 디페닐 카르보네이트, 4-tert-부틸페닐-페닐 카르보네이트, 디-(4-tert-부틸페닐) 카르보네이트, 바이페닐-4-일-페닐 카르보네이트, 디-(바이페닐-4-일) 카르보네이트, 4-(1-메틸-1-페닐에틸)-페닐-페닐 카르보네이트, 디-[4-(1-메틸-1-페닐에틸)-페닐] 카르보네이트 및 디-(메틸 살리실레이트) 카르보네이트이다.

[0041] 디페닐 카르보네이트가 매우 특히 바람직하다.

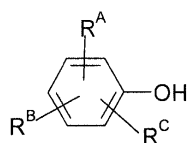
[0042] 1종의 디아릴 카르보네이트 및 각종 디아릴 카르보네이트들 양자 모두를 사용할 수 있다.

[0043] 디아릴 카르보네이트는, 이들이 제조되는 모노히드록시아릴 화합물의 잔류 함량과 함께 사용될 수도 있다. 모노히드록시아릴 화합물의 잔류 함량은 20 중량% 이하, 바람직하게는 10 중량% 이하, 특히 바람직하게는 5 중량% 이하, 매우 특히 바람직하게는 2 중량% 이하일 수 있다.

[0044] 디히드록시아릴 화합물(들)을 기준으로, 일반적으로, 디히드록시아릴 화합물 1 몰 당, 1.02 내지 1.30 몰, 바람직하게는 1.04 내지 1.25 몰, 특히 바람직하게는 1.045 내지 1.22 몰, 매우 특히 바람직하게는 1.05 내지 1.20 몰의 디아릴 카르보네이트(들)이 사용된다. 상기한 디아릴 카르보네이트의 혼합물을 사용할 수도 있고, 이 경우 상기에 언급된 디히드록시아릴 화합물 1 몰 당 몰량은 디아릴 카르보네이트의 혼합물의 총량에 대한 것이다.

[0045] 말단기를 조절하거나 변경시키기 위해, 사용되는 디아릴 카르보네이트(들)의 제조에 사용되지 않은 1종 이상의 모노히드록시아릴 화합물(들)을 추가로 사용할 수 있다. 모노히드록시아릴 화합물은 하기 화학식 III의 화합물일 수 있다.

화학식 III



[0046]

상기 식에서,

[0047]

[0048] R^A 는 선형 또는 분지형 C_1-C_{34} -알킬, C_7-C_{34} -알킬아릴 또는 C_6-C_{34} -아릴, 또는 $-COO-R^D$ 를 나타내고, 여기서 R^D 는 수소, 선형 또는 분지형 C_1-C_{34} -알킬, C_7-C_{34} -알킬아릴 또는 C_6-C_{34} -아릴을 나타내고,

[0049] R^B , R^C 는 서로 독립적으로 동일하거나 상이하고, 수소, 선형 또는 분지형 C_1-C_{34} -알킬, C_7-C_{34} -알킬아릴 또는 C_6-C_{34} -아릴을 나타낸다.

[0050] 이러한 모노히드록시아릴 화합물은, 예를 들어 1-, 2- 또는 3-메틸페놀, 2,4-디메틸페놀, 4-에틸페놀, 4-n-프로필페놀, 4-이소프로필페놀, 4-n-부틸페놀, 4-이소부틸페놀, 4-tert-부틸페놀, 4-n-펜틸페놀, 4-n-헥실페놀, 4-이소옥틸페놀, 4-n-노닐페놀, 3-펜타데실페놀, 4-시클로헥실페놀, 4-(1-메틸-1-페닐에틸)-페놀, 4-페닐페놀, 4-페녹시페놀, 4-(1-나프틸)-페놀, 4-(2-나프틸)-페놀, 4-트리틸페놀, 메틸 살리실레이트, 에틸 살리실레이트, n-프로필 살리실레이트, n-부틸 살리실레이트, 이소부틸 살리실레이트, tert-부틸 살리실레이트, 페닐 살리실레이트 및 벤질 살리실레이트이다.

[0051] 4-tert-부틸페놀, 4-이소옥틸페놀 및 3-펜타데실페놀이 바람직하다.

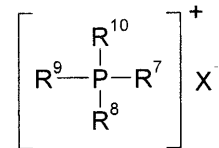
[0052] 상기 모노히드록시아릴 화합물(들)은, 이들의 비점이, 사용되는 디아릴 카르보네이트의 제조에 사용된 모노히드록시아릴 화합물의 비점보다 더 높도록 선택되어야 한다. 모노히드록시아릴 화합물은 반응 동안 임의의 시점에 첨가할 수 있다. 이는 바람직하게는 반응의 개시시에 첨가한다. 유리 모노히드록시아릴 화합물의 양은, 디히드록시아릴 화합물을 기준으로 0.2 내지 20 몰%, 바람직하게는 0.4 내지 10 몰%일 수 있다.

[0053] 베이스 모노히드록시아릴 화합물이 주로 사용되는 디아릴 카르보네이트의 베이스 모노히드록시아릴 화합물의 비점보다 더 높은 비점을 갖는 1종 이상의 추가의 디아릴 카르보네이트를 첨가함으로써, 생성된 폴리카르보네이트의 말단기를 변경시킬 수도 있다. 여기서도, 추가의 디아릴 카르보네이트는 반응 동안 임의의 시점에 첨가할 수 있다. 이는 바람직하게는 반응의 개시시에 첨가한다. 사용되는 디아릴 카르보네이트의 총량 중, 보다 높은

비점을 갖는 베이스 모노히드록시아릴 화합물을 갖는 디아릴 카르보네이트의 양은 1 내지 40 몰%, 바람직하게는 1 내지 20 몰%, 특히 바람직하게는 1 내지 10 몰%일 수 있다.

[0054] 문헌에 공지된 염기성 촉매, 예를 들어 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 수산화물 및 산화물 및/또는 오늄 염, 예를 들어 암모늄 또는 포스포늄 염을 폴리카르보네이트의 제조를 위한 용융 에스테르교환 방법에서 촉매로서 사용할 수 있다. 오늄 염, 특히 바람직하게는 포스포늄 염을 합성에 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 포스포늄 염은 예를 들어 하기 화학식 IV의 것들이다.

화학식 IV



[0055]

상기 식에서,

[0056]

R^{7-10} 은 동일하거나 상이한, 임의로 치환된 C_1-C_{10} -알킬, C_6-C_{14} -아릴, C_7-C_{15} -아릴알킬 또는 C_5-C_6 -시클로알킬 라디칼, 바람직하게는 메틸 또는 C_6-C_{14} -아릴, 특히 바람직하게는 메틸 또는 페닐을 나타내고,

[0057]

X^- 는 히드록시드, 술페이트, 히드로젠 술페이트, 히드로젠 카르보네이트, 카르보네이트, 할라이드, 바람직하게는 클로라이드, 및 화학식 $-OR^{11}$ (여기서, R^{11} 은 임의로 치환된 C_6-C_{14} -아릴, C_7-C_{15} -아릴알킬 또는 C_5-C_6 -시클로알킬 라디칼, C_1-C_{20} -알킬, 바람직하게는 페닐임)의 알킬레이트 또는 아릴레이트의 군으로부터 선택된 음이온이다.

[0058]

특히 바람직한 촉매는 테트라페닐포스포늄 클로라이드, 테트라페닐포스포늄 히드록시드 및 테트라페닐포스포늄 페놀레이트이고, 테트라페닐포스포늄 페놀레이트가 매우 특히 바람직하다.

[0059]

촉매는 바람직하게는 디히드록시아릴 화합물 1 몰을 기준으로 10^{-8} 내지 10^{-3} 몰의 양으로, 특히 바람직하게는 10^{-7} 내지 10^{-4} 몰의 양으로 사용된다.

[0060]

촉중합 속도를 증가시키기 위해 임의로 보조촉매를 사용할 수도 있다.

[0061]

이들은, 예를 들어 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 알칼리-반응 염, 예컨대 리튬, 나트륨 및 칼륨의 수산화물, 임의로 치환된 C_1-C_{10} -알콕시드 및 C_6-C_{14} -아릴 옥시드, 바람직하게는 나트륨의 수산화물, 임의로 치환된 C_1-C_{10} -알콕시드 또는 C_6-C_{14} -아릴 옥시드일 수 있다. 수산화나트륨, 나트륨 페놀레이트 또는 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판의 이나트륨 염이 바람직하다.

[0062]

알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온이 이들의 염 형태로 공급되는 경우, 예를 들어 원자 흡수 분광법에 의해 측정된 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온의 양은, 형성될 폴리카르보네이트를 기준으로, 1 내지 500 ppb, 바람직하게는 5 내지 300 ppb, 가장 바람직하게는 5 내지 200 ppb이다. 그러나, 본 발명에 따른 방법의 바람직한 형태에서는, 알칼리 금속 염을 사용하지 않는다.

[0063]

본 발명의 범위 내에서, ppb 및 ppm은 달리 언급되지 않는 한 중량부를 의미하는 것으로 이해되어야 한다.

[0064]

바람직하지 않은 2차 반응을 억제하기 위해, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 알칼리-반응 염을, 올리고카르보네이트의 제조 동안, 즉 합성의 개시시에, 또는 후속 공정 단계에서 혼합할 수 있다. 촉매의 전체 양을 여러 단계로 공정에 첨가할 수도 있다.

[0065]

촉중합 전에, 상기에 이미 언급한 촉매 및 촉매 양에 추가로, 보충량의 오늄 촉매를 첨가할 수도 있다. 상기한 촉매가 이미 오늄 촉매인 경우, 촉중합 전에 보충량으로 첨가되는 오늄 염은 상이한 것과 동일한 오늄 촉매 또는 상이한 오늄 촉매일 수 있다.

[0066]

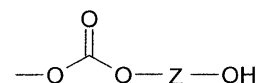
계량 첨가 동안, 불리한 과도 농도를 피하기 위해, 촉매의 첨가를 바람직하게는 용액 중에서 수행한다. 용매는 바람직하게는 시스템 및 공정에서 본래 존재하는 화합물, 예를 들어 디히드록시아릴 화합물, 디아릴 카르보네이트 또는 임의로 사용되는 모노히드록시아릴 화합물이다. 모노히드록시아릴 화합물이 특히 바람직한데, 이는 디

[0067]

히드록시아릴 화합물 및 디아릴 카르보네이트는 특히 촉매의 작용 하에 심지어 약간의 승온에서도 용이하게 변 화되고 분해되기 시작하기 때문이다. 그 결과, 폴리카르보네이트 품질이 저하될 수 있다. 본 발명에 따른 방 법의 특히 바람직한 형태에서, 촉매에 대한 용매는 페놀이다. 본 발명에 따른 방법의 이러한 형태에서, 페놀이 특히 적합한데, 이는 이러한 형태에서 바람직하게 사용되는 촉매인 테트라페닐포스포늄 페놀레이트는 그의 제조 시 페놀을 갖는 혼합 결정 형태로 단리되기 때문이다.

- [0068] 이러한 방법에 의해 수득된 폴리카르보네이트는, 이들이 화학식 III의 페놀에 의해 캡핑된 사슬 말단에 추가로, 캡핑되지 않은 페놀성 말단기를 특정 비율로 함유한다는 구조적 특징을 갖는다. 이러한 구조적 요소는, 예를 들어 하기 화학식 V로 나타내어질 수 있다.

화학식 V



- [0069] 상기 식에서, Z는 화학식 I에 대해 주어진 의미를 갖는다.
- [0070]

- [0071] 페놀성 OH 말단기의 함량은 적외선 분광법에 의해 측정시 바람직하게는 150 ppm 초과, 특히 바람직하게는 200 ppm 초과, 매우 특히 바람직하게는 250 ppm 초과이다 (폴리카르보네이트의 중량 기준).

- [0072] 적합한 분지화제를 반응 혼합물에 첨가함으로써, 폴리카르보네이트를 표적화된 방식으로 분지화할 수 있다. 폴 리카르보네이트 제조에 적합한 분지화제는 당업자에게 공지되어 있다. 이들은 3개 이상의 관능기를 갖는 화합 물, 바람직하게는 3개 이상의 히드록실기를 갖는 화합물이다.

- [0073] 3개 이상의 페놀성 히드록실기를 갖는 적합한 화합물은, 예를 들어 플로로글루시놀, 4,6-디메틸-2,4,6-트리-(4-히드록시페닐)-헵트-2-엔, 4,6-디메틸-2,4,6-트리-(4-히드록시페닐)-헵탄, 1,3,5-트리-(4-히드록시페닐)-벤젠, 1,1,1-트리-(4-히드록시페닐)-에탄, 트리-(4-히드록시페닐)-페닐메탄, 2,2-비스-(4,4-비스-(4-히드록시페닐)-시 클로헥실)-프로판, 2,4-비스-(4-히드록시페닐이소프로필)-페놀 및 테트라-(4-히드록시페닐)-메탄이다.

- [0074] 3개 이상의 관능기를 갖는 다른 적합한 화합물은, 예를 들어 2,4-디히드록시벤조산, 트리메산, 시아누릭 클로 라이드 및 3,3-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)-2-옥소-2,3-디히드로인돌이다.

- [0075] 바람직한 분지화제는 3,3-비스-(3-메틸-4-히드록시페닐)-2-옥소-2,3-디히드로인돌 및 1,1,1-트리-(4-히드록시페 닐)-에탄이다.

- [0076] 분지화제는 일반적으로, 디히드록시아릴 화합물을 기준으로 예를 들어 0.02 내지 3.6 몰%의 양으로 사용된다.

- [0077] 사용되는 디히드록시아릴 화합물, 디아릴 카르보네이트 및 모노히드록시아릴 화합물, 및 합성에 첨가되는 모든 기타 원료, 화학약품 및 보조 물질은 이들 자체의 합성, 취급 및 저장으로부터의 불순물로 오염될 수 있고, 추加的 정제 없이 사용될 수 있다. 그러나, 전적으로 필수적인 것은 아니지만, 가능한 한 순수한 원료, 화학약품 및 보조 물질을 사용하여 작업하는 것이 바람직하다.

- [0078] 1종 이상의 억제제의 첨가는 최종 반응 단계 전에 수행한다. 본 발명의 범위 내에서, 이는 최종 반응 단계 전 에 1개 이상의 반응 단계에서 또는 2개의 반응 단계 사이에 첨가를 수행할 수 있음을 의미한다. 이러한 첨가는 바람직하게는 최종 반응 단계 직전의 반응 단계에서 또는 뒤에서 두번째의 단계와 최종 반응 단계 사이에 수행 한다.

- [0079] 용융 에스테르교환 방법에 의해 제조된 폴리카르보네이트는 이들의 제조 후에 촉매 활성인 염기성 불순물을 함 유할 수 있다. 이들은 한편으로는 분리되지 않은 출발 물질의 약간의 오염물, 분리되지 않은 열 분해성 촉매의 염기성 잔류물, 또는 분리되지 않은 안정한 염기성 촉매 염일 수 있다. 열 분해성 촉매는, 예를 들어 상기한 오염 염인 것으로 이해되어야 한다. 열 안정성 촉매는, 예를 들어 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 알칼리-반응 염인 것으로 이해되어야 한다. 이들 촉매 활성 염기성 불순물을 억제하기 위해, 특정 억제제를 원칙적으 로 각각의 공정에서 상이한 시점에 폴리카르보네이트에 첨가할 수 있다.

- [0080] 적합한 억제제는 산 성분, 예컨대 루이스 또는 브뢴스테드 산 또는 강산의 에스테르이다. 억제제의 pKa 값은 5 를 초과해서는 안되고, 바람직하게는 3 미만이어야 한다. 요망되는 분자량에 도달되면 상기한 염기성 불순물을 불활성화시키고, 따라서 이상적인 경우, 반응을 중단시키기 위해, 산 성분 또는 그의 에스테르를 첨가한다. 이 러한 억제제는, 예를 들어 EP-A 1 612 231, EP-A 435 124 또는 DE-A 44 38 545에 기재되어 있다.

- [0081] 적합한 산 성분의 예는, 오르토-인산, 아인산, 피로인산, 차인산, 폴리인산, 벤젠포스폰산, 인산이수소나트륨, 붕산, 아틸보론산, 염산 (염화수소), 황산, 벤젠술폰산, 톨루엔술폰산, 도데실벤젠술폰산 및 모든 기타 페닐-치환된 벤젠술폰산, 질산, 산 클로라이드, 예컨대 클로로포름산 페닐 에스테르, 아세톡시-BP-A, 벤조일 클로라이드, 상기한 산의 에스테르, 반-에스테르 및 브릿징된 에스테르, 예컨대 톨루엔술폰산 에스테르, 인산 에스테르, 아인산 에스테르, 포스폰산 에스테르, 디메틸 술페이트, 붕산 에스테르, 아틸보론산 에스테르, 및 물의 영향 하에 산을 생성하는 기타 성분, 예컨대 트리-이소-옥틸포스핀, 울트라녹스(Ultrinox) 640 및 BDP (비스페놀 디포스페이트 올리고머)이다.
- [0082] 유기 황-함유 산, 유기 황-함유 산의 에스테르 또는 이들의 혼합물을 억제제로서 사용하는 것이 바람직하다. 유기 황-함유 산은, 예를 들어 벤젠술폰산, 톨루엔술폰산, 트리플루오로메탄술폰산, 나프탈렌술폰산 또는 술폰화 폴리스티렌일 수 있다. 유기 황-함유 산의 에스테르는, 예를 들어 디메틸 술포네이트, 디에틸 술포네이트, p-톨루엔술폰산 또는 벤젠술폰산의 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 옥틸 또는 페닐 에스테르일 수 있다. 또한, 이들은 다가 알콜의 완전 또는 부분 에스테르, 예를 들어 글리세롤 트리벤젠술폰산 에스테르, 글리세롤 디벤젠술폰산 에스테르, 글리세롤 모노벤젠술폰산 에스테르, 글리세롤 트리-p-톨루엔술폰산 에스테르, 글리세롤 디-p-톨루엔술폰산 에스테르, 글리세롤 모노-p-톨루엔술폰산 에스테르, 에틸렌 글리콜 디벤젠술폰산 에스테르, 에틸렌 글리콜 모노벤젠술폰산 에스테르, 에틸렌 글리콜 디-p-톨루엔술폰산 에스테르, 에틸렌 글리콜 모노-p-톨루엔술폰산 에스테르, 펜타에리쓰리톨 테트라벤젠술폰산 에스테르, 펜타에리쓰리톨 트리벤젠술폰산 에스테르, 펜타에리쓰리톨 디벤젠술폰산 에스테르, 펜타에리쓰리톨 모노벤젠술폰산 에스테르, 펜타에리쓰리톨 테트라-p-톨루엔술폰산 에스테르, 펜타에리쓰리톨 트리-p-톨루엔술폰산 에스테르, 펜타에리쓰리톨 디-p-톨루엔술폰산 에스테르, 펜타에리쓰리톨 모노-p-톨루엔술폰산 에스테르, 트리메틸올프로판 트리벤젠술폰산 에스테르, 트리메틸올프로판 디벤젠술폰산 에스테르, 트리메틸올프로판 모노벤젠술폰산 에스테르, 트리메틸올프로판 트리-p-톨루엔술폰산 에스테르, 트리메틸올프로판 디-p-톨루엔술폰산 에스테르, 트리메틸올프로판 모노-p-톨루엔술폰산 에스테르, 네오펜틸 글리콜 디벤젠술폰산 에스테르, 네오펜틸 글리콜 모노벤젠술폰산 에스테르, 네오펜틸글리콜 디-p-톨루엔술폰산 에스테르, 네오펜틸 글리콜 모노-p-톨루엔술폰산 에스테르, 및 이들의 혼합물일 수 있다. 또한, 이들의 혼합물은 출발 화합물 (산 성분 및/또는 알콜 성분)의 잔류물을 함유할 수도 있다. 이러한 억제제는 또한, 예를 들어 EP-A-1 609 818에 기재한 것으로 기재되어 있다.
- [0083] 상기한 억제제는 개별적으로 또는 임의의 요망되는 서로와의 혼합물로 또는 여러 상이한 혼합물로 중합체 용융물에 첨가할 수 있다.
- [0084] 억제제는, 폴리카르보네이트를 기준으로 100 ppm 미만의 양으로, 바람직하게는 폴리카르보네이트를 기준으로 0.1 내지 50 ppm의 양으로, 특히 바람직하게는 0.5 내지 10 ppm, 매우 특히 바람직하게는 1 내지 5 ppm의 양으로 사용할 수 있다.
- [0085] 억제제의 첨가 형태에 대해서는 어떠한 제한도 없다. 억제제는 고체 형태로, 예를 들어 분말 형태로, 용액으로, 또는 용융물 형태로 중합체 용융물에 첨가할 수 있다. 또다른 첨가 유형은, 배합에 의해 균질화된 마스터배치, 즉 억제제와 중합체의, 바람직하게는 폴리카르보네이트의 혼합물을 사용하는 것인데, 상기 마스터배치는 추가의 첨가제, 예를 들어 기타 안정화제 또는 이형제를 함유할 수도 있다.
- [0086] 유기 황-함유 산의 에스테르는 바람직하게는 액체 형태로 첨가한다. 첨가되는 양이 매우 적기 때문에, 바람직하게는 마스터배치 또는 에스테르의 용액을 사용한다.
- [0087] 용매로서 선택되는 화합물은 바람직하게는 해당 공정에서 다른 성분으로서 이미 사용된 것들이다. 남아있는 임의의 잔류물은, 제조된 생성물에 대한 요건의 프로파일에 따라, 품질을 손상시키지 않는다.
- [0088] 해당 공정에서 이미 사용된 적합한 화합물은 바람직하게는 화학적으로 불활성적이고 급속히 증발하는 화합물이다. 예를 들어, 바람직한 실시양태에서는, 페놀 및 디페닐 카르보네이트가 이러한 화합물로서 적합하다.
- [0089] 상압에서 30 내지 300℃, 바람직하게는 30 내지 250℃, 특히 바람직하게는 30 내지 200℃의 비점을 갖는 모든 유기 용매 뿐만 아니라 물 (결정수를 또한 포함함)이 추가의 용매로서 적합하다.
- [0090] 적합한 용매는, 예를 들어 물 또는 임의로 치환된 알칸, 시클로알칸 또는 방향족 화합물일 수 있다. 치환체는 다양한 조합의 지방족, 지환족 또는 방향족 라디칼, 또한 할로젠 또는 히드록실기일 수 있다. 헤테로원자, 예를 들어 질소가 지방족, 지환족 또는 방향족 라디칼 사이의 브릿징 구성원일 수도 있고, 상기 라디칼은 동일하거나 상이할 수 있다. 추가의 용매는 케톤 및 유기 산의 에스테르 및 고리형 카르보네이트일 수도 있다. 또한, 억제제를 글리세롤 모노스테아레이트 중에 용해시켜 계량 첨가할 수 있다. 상기한 용매의 혼합물을 용매

로서 사용할 수도 있다.

[0091] 물 이외의 이러한 용매의 예는, n-펜탄, n-헥산, n-헵탄 및 이들의 이성질체, 클로로벤젠, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 및 이들의 이성질체, 페놀, o-, m- 및 p-크레솔, 아세톤, 디에틸 에테르, 디메틸 케톤, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 에틸 아세테이트, 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트 및 이들의 혼합물이다.

[0092] 물, 페놀, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 톨루엔 및 이들의 혼합물이 바람직하게 적합하다.

[0093] 물, 페놀, 프로필렌 카르보네이트 및 이들의 혼합물이 특히 바람직하게 적합하다.

[0094] 균질한 혼합을 제공하는 정적 혼합기 또는 기타 동적 혼합기, 예를 들어 압출기가 역제제에서의 효과적인 혼합에 적합하다.

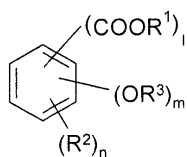
[0095] 본 발명에 따른 방법의 최종 반응 단계에서 또는 최종 반응 단계 후에, 1종 이상의 방향족 히드록시카르복실산(들) 또는 그의 유도체(들)를 반응 혼합물에 첨가한다. 따라서, 첨가는 바람직하게는 소위 마감처리 반응기에서 또는 마감처리 반응기 하류에서 수행되고, 특히 바람직하게는 마감처리 반응기 하류에서 수행된다.

[0096] 방향족 히드록시카르복실산(들) 또는 그의 유도체(들)의 첨가 형태에 대해서는 어떠한 제한도 없다. 이들은 고체 형태로, 예를 들어 분말 형태로, 용액으로, 또는 용융물 형태로 중합체 용융물에 첨가할 수 있다. 또다른 첨가 유형은, 마스터배치, 즉 히드록시카르복실산(들) 또는 그의 유도체(들)과 중합체의, 바람직하게는 폴리카르보네이트의 혼합물을 사용하는 것이다. 상기 마스터배치는 배합에 의해 균질화되고, 사용되는 폴리카르보네이트는 추가의 첨가제, 예를 들어 기타 안정화제 또는 이형제를 함유할 수 있다. 예를 들어, 방향족 히드록시카르복실산 또는 그의 유도체 (바람직하게는 폴리카르보네이트 중의 마스터배치 형태)를, 최종 반응 단계 후, 중합체가 배출되기 전에, 측면 압출기에 의해 폴리카르보네이트 용융물에 첨가할 수 있고, 임의로는 추가의 혼합 장치, 예컨대 정적 혼합기에 의해 추가로 분산시킬 수 있다. 최종 공정 단계 후에 얻어진 중합체를, 바람직하게는 압출기 상에서 과립 형태로 다시 용융시키고, 여기서 이를 방향족 히드록시카르복실산(들) 또는 그의 유도체(들) (바람직하게는 폴리카르보네이트와의 마스터배치 형태)과 혼합할 수도 있다.

[0097] 방향족 히드록시카르복실산의 유도체는, 예를 들어 상응하는 산의 에스테르, 아마이드, 할라이드 또는 무수물, 바람직하게는 상응하는 산의 에스테르, 또는 히드록시기 상에서 유도체화된 카르복실산, 예를 들어 알콕시카르복실산 또는 알킬옥시카르보닐- 또는 아릴옥시카르보닐-카르복실산인 것으로 이해되어야 한다.

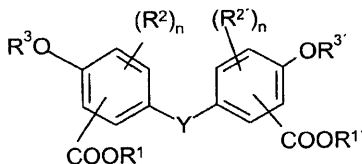
[0098] 적합한 방향족 히드록시카르복실산 또는 그의 유도체는, 예를 들어 하기 화학식 VI, VII 또는 VIII의 것들이다.

화학식 VI



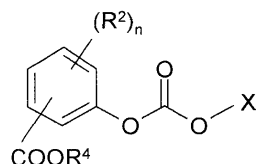
[0099]

화학식 VII



[0100]

화학식 VIII



[0101]

- [0102] 상기 식에서,
- [0103] $R^1, R^{1'}$ 는 서로 독립적으로 H 또는 선형, 고리형 또는 분지형 C_1-C_{10} -알킬, C_6-C_{34} -아르알킬 라디칼 또는 선형, 고리형 또는 분지형 C_1-C_{10} -히드록시알킬 라디칼, 바람직하게는 H 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_6 -알킬 라디칼 또는 선형 C_1-C_6 -히드록시알킬 라디칼을 나타내고,
- [0104] $R^2, R^{2'}$ 는 서로 독립적으로 선형 또는 분지형 C_1-C_{10} -알킬, C_6-C_{34} -아르알킬 라디칼, 바람직하게는 선형 또는 분지형 C_1-C_4 -알킬 라디칼을 나타내고,
- [0105] $R^3, R^{3'}$ 는 서로 독립적으로 H, 선형 또는 분지형 C_1-C_{10} -알킬카르보닐 또는 C_6-C_{34} -아릴카르보닐 라디칼, 바람직하게는 H 또는 메틸카르보닐, 에틸카르보닐, 프로필카르보닐, 페닐카르보닐, 부틸카르보닐 라디칼, 매우 특히 바람직하게는 H 또는 메틸카르보닐 라디칼을 나타내고,
- [0106] R^4 는 H 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{10} -알킬, C_6-C_{34} -아르알킬 라디칼 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{10} -히드록시알킬 라디칼, 바람직하게는 H 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_6 -알킬 라디칼 또는 선형 C_1-C_6 -히드록시알킬 라디칼을 나타내고,
- [0107] l은 1 또는 2, 바람직하게는 1을 나타내고,
- [0108] n은 0 또는 1 내지 3의 정수, 바람직하게는 0 또는 1을 나타내고,
- [0109] m은 1 또는 2, 바람직하게는 1을 나타내고,
- [0110] Y는 1개 내지 8개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자로 구성된 2가 라디칼, 바람직하게는 $-C(R^5)(R^6)-$, $-(CR^5R^6)_m-$, $-O-$, $-S-$, $-S(=O)-$, $-S(=O)_2-$, $-(C=O)-$, $-O(C=O)O-$, $-O-C(R^5R^6)O-$, 특히 바람직하게는 $-C(R^5)(R^6)-$ 을 나타내고, 여기서 R^5 및 R^6 은 서로 독립적으로 C_1-C_{10} -알킬 라디칼, 바람직하게는 C_1-C_6 -알킬 라디칼, 특히 바람직하게는 메틸을 나타내고,
- [0111] X는 C_1-C_{10} -알킬, C_1-C_{10} -알킬페닐 또는 페닐 라디칼, 특히 바람직하게는 페닐 라디칼을 나타낸다.
- [0112] 특히 바람직한 방향족 히드록시카르복실산 또는 그의 유도체는, 예를 들어 2,4-디히드록시벤조산, 3,5-디히드록시벤조산, 3,5-디이소프로필살리실산, 5,5-메틸렌디살리실산, 살리실산, 아세틸살리실산, 살리실산 메틸 에스테르, 살리실산 2-에틸헥실 에스테르 및 살리실산 n-부틸 에스테르이다.
- [0113] 방향족 히드록시카르복실산 또는 그의 유도체는, 본 발명에 따른 방법의 최종 반응 단계에서 또는 최종 반응 단계 후에, 예를 들어 폴리카르보네이트를 기준으로 5 내지 500 ppm, 바람직하게는 10 내지 300 ppm, 특히 바람직하게는 20 내지 200 ppm의 양으로 사용된다.
- [0114] 최종 반응 단계 전의 반응 단계에서의 1종 이상의 억제제의 첨가, 및 최종 단계에서의 1종 이상의 방향족 히드록시카르복실산 또는 그의 유도체의 이와 같은 조합에 의해, 용융 에스테르교환 방법에 의해, 예를 들어 사출 성형에 의한 추가의 가공시 표면 상의 낮은 정전하를 갖는 성형물을 제공하는 폴리카르보네이트를 얻을 수 있다. 공정 내에서의 특정 시간 순서의 억제제 및 추가의 방향족 히드록시카르복실산 또는 그의 유도체의 이러한 조합은 지금까지 문헌에 기재된 바 없다. 생성된 성형체 또는 압출물의 표면 상의 낮은 정전하라는 효과는, 예를 들어, 마감처리 반응기 전의 상기한 유형의 억제제의 첨가가 이미 공지되어 있으나 (예를 들어, EP-A 1 612 231 및 DE-A 103 57 161 참조), 이는 생성된 성형체 또는 압출물의 정전기 특성에 대해 임의의 긍정적 효과를 갖지 않기 때문에 더욱 더 놀라운 것이다.
- [0115] 본 발명에 따른 방법은 비연속적으로 또는 연속적으로 수행할 수 있다.
- [0116] 디히드록시아릴 화합물 및 디아릴 카르보네이트가, 임의로 추가의 화합물, 예를 들어 고비점 모노히드록시아릴 화합물과 함께 용융물 형태로 존재하면, 1종 이상의 적합한 촉매의 존재 하에 반응이 개시된다. 전환율 또는 분자량은, 분리된 모노히드록시아릴 화합물이 요망되는 최종 상태, 즉 요망되는 전환율 또는 분자량에 도달될 때까지 이송됨으로써, 적합한 장비 및 장치에서의 온도 상승 및 압력 강하에 따라 증가한다. 말단기의 종류 및

농도는 디히드록시아릴 화합물 대 디아릴 카르보네이트의 비율, 증기에 의한 디아릴 카르보네이트의 손실률, 및 임의로 첨가되는 화합물, 예를 들어 고비점 모노히드록시아릴 화합물의 선택 (폴리카르보네이트의 제조 절차 또는 설비의 선택에 의해 주어짐)에 의해 형성된다.

- [0117] 본 발명의 범위 내에서, C_1 - C_4 -알킬은, 예를 들어 메틸, 에틸, n -프로필, 이소프로필, n -부틸, sec -부틸, 또는 $tert$ -부틸을 나타내고; C_1 - C_6 -알킬은 추가로 예를 들어 n -펜틸, 1-메틸부틸, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 네오펜틸, 1-에틸프로필, 시클로헥실, 시클로펜틸, n -헥실, 1,1-디메틸프로필, 1,2-디메틸프로필, 1,2-디메틸프로필, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 3-메틸펜틸, 4-메틸펜틸, 1,1-디메틸부틸, 1,2-디메틸부틸, 1,3-디메틸부틸, 2,2-디메틸부틸, 2,3-디메틸부틸, 3,3-디메틸부틸, 1-에틸부틸, 2-에틸부틸, 1,1,2-트리메틸프로필, 1,2,2-트리메틸프로필, 1-에틸-1-메틸프로필, 1-에틸-2-메틸프로필 또는 1-에틸-2-메틸프로필을 나타내고; C_1 - C_{10} -알킬은 추가로 예를 들어 n -헵틸 및 n -옥틸, 피나킬, 멘틸의 이성질체인 아다만틸, n -노닐, n -데실을 나타내고; C_1 - C_{34} -알킬은 추가로 예를 들어 n -도데실, n -트리데실, n -테트라데실, n -헥사데실 또는 n -옥타데실을 나타낸다. 예를 들어 아르알킬 또는 알킬아릴, 알킬페닐 또는 알킬카르보닐 라디칼 내의 상응하는 알킬 라디칼에 대해서도 동일하게 적용된다. 상응하는 히드록시아릴 또는 아르알킬 또는 알킬아릴 라디칼 내의 알킬렌 라디칼은, 예를 들어 상기 알킬 라디칼에 상응하는 알킬렌 라디칼을 나타낸다.
- [0118] 아릴은 6개 내지 34개의 골격 탄소 원자를 갖는 카르보시클릭 방향족 라디칼을 나타낸다. 아르알킬 라디칼이라고도 불리는 아릴알킬 라디칼의 방향족 부분, 및 보다 복잡한 기, 예를 들어 아르카르보닐 라디칼의 아릴 성분에도 동일하게 적용된다.
- [0119] C_6 - C_{34} -아릴의 예는 페닐, o -, p - 및 m -톨릴, 나프틸, 페난트레닐, 안트라세닐 또는 플루오레닐이다.
- [0120] 아릴알킬 또는 아르알킬은, 각각 독립적으로, 상기 정의에 따른 아릴 라디칼로 일치환, 다치환 또는 완전 치환될 수 있는, 상기 정의에 따른 직쇄, 고리형, 분지형 또는 비-분지형 알킬 라디칼을 나타낸다.
- [0121] 상기 목록은 예시적인 것이며 제한적인 것은 아니라고 이해하여야 한다.
- [0122] 원칙적으로, 공정이 수행되는 방식, 설비 및 절차에 대해서는 어떠한 제한 및 규제도 없다. 공정은 바람직하게는 하기하는 방식으로 수행할 수 있다.
- [0123] 또한, 본 발명에 따른 방법에 대한 온도 및 압력에 대해서는 특별한 제한 및 규제가 없다. 선택된 온도, 압력 및 촉매가 분리된 모노히드록시아릴 화합물이 적절하게 신속하게 제거되는 용융 에스테르교환을 허용하는 한, 임의의 조건이 가능하다.
- [0124] 전체 공정 전반에 걸친 온도는 일반적으로 180 내지 330°C이고, 압력은 15 bar (절대압) 내지 0.01 mbar (절대압)이다.
- [0125] 연속적 절차가 생성물 품질에 있어 유리할 수 있기 때문에 바람직하게는 연속적 절차가 선택된다.
- [0126] 본 발명에 따른 이러한 연속적 방법은 바람직하게는, 1종 이상의 디히드록시아릴 화합물을, 1종 이상의 촉매를 사용하여 1종 이상의 디아릴 카르보네이트(들) 및 임의의 추가의 반응물과 예비축합시키고, 이러한 예비축합 후, 온도가 단계적으로 증가하고 압력이 단계적으로 강해지는 다수의 후속 반응-증발기 단계에서, 형성된 모노히드록시아릴 화합물(들)을 분리하지 않으면서 최종 생성물의 분자량을 요망되는 수준으로 증가시키는 방식으로 수행한다.
- [0127] 개별 반응-증발기 단계에 적합한 장치, 장비 및 반응기는, 절차, 열교환기, 감압 장치, 분리기, 컬럼, 증발기, 교반 용기 및 반응기, 또는 선택된 온도 및 압력에서 필수적인 체류 시간을 제공하는 기타 시판 장비에 따른다. 선택된 장치는 필수적인 열의 도입을 허용하여야 하고, 이들이 용융 점도의 연속적 증가에 부합되도록 구성되어야 한다.
- [0128] 모든 장치는 펌프, 파이프 및 밸브를 통해 서로 연결된다. 체류 시간이 불필요하게 연장되는 것을 피하기 위해, 모든 장치 사이의 파이프는 물론 가능한 한 짧아야 하며, 파이프 내의 곡관(bend)의 개수는 가능한 한 적게 유지되어야 한다. 화학 설비의 어셈블리에 대한 외부적인, 즉 기술적인 경계 조건 및 요건이 고려되어야 한다.
- [0129] 바람직한 연속적 절차에 따라 공정을 수행하기 위해, 반응물을 함께 용융시킬 수 있거나, 고체 디히드록시아릴 화합물(들)을 디아릴카르보네이트 용융물 중에 용해시킬 수 있거나, 고체 디아릴 카르보네이트(들)을 디히드록

시아릴 화합물(들)의 용융물 중에 용해시킬 수 있거나, 또는 이들 두 원료를 바람직하게는 이들의 제조로부터 직접 용융물 형태로 함께 합한다. 개별적 원료 용융물의 체류 시간, 특히 디히드록시아릴 화합물의 용융물의 체류 시간은 가능한 한 짧다. 다른 한편으로는, 용융물의 혼합물은, 개별 원료의 용점에 비해 원료 혼합물의 용점이 더 낮기 때문에, 품질 손실 없이 상응하게 보다 저온에서 보다 긴 시간 동안 유지될 수 있다.

[0130] 그 후, 바람직하게는 적합한 용매, 예를 들어 페놀 중에 용해된 촉매(들)를 첨가하고, 용융물을 반응 온도로 가열한다.

[0131] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 형태에서는, 부분 스트림은 뒤에서 두번째 반응기와 최종 반응기 사이에서 기어 펌프에 의해 용융 스트림으로부터 제거하고, 1종 이상의 억제제를 상기 부분 스트림에 계량 첨가한다. 그 직후에, 혼합물을 강력한 혼합을 위해 정적 혼합기에 의해 주 스트림 내로 다시 펌핑시킨다. 나중에 최종 반응기로 통과되는 주 용융물 스트림 내의 균일한 분포를 보장하는 추가의 정적 혼합기가 유동 방향으로 유입점의 하류에 존재한다. 잔류 단량체를 감소시키는 데 사용되는 최종 반응기에서는, 잔류 단량체를 260 내지 310℃, 바람직하게는 265 내지 300℃, 특히 바람직하게는 270 내지 290℃의 온도 및 0.01 내지 3 mbar, 바람직하게는 0.2 내지 2.5 mbar, 특히 바람직하게는 0.4 내지 2 mbar의 압력에서 감소시킨다. 최종 반응기에서 충전 수준은, 공정에 있어서 기술적으로 가능한 한 낮다. 최종 반응기 (마감처리 반응기라고도 불림)에서의 체류 시간은 수분 내지 수시간, 바람직하게는 5 내지 180분, 특히 바람직하게는 10 내지 150분, 매우 특히 바람직하게는 15 내지 120분 정도이다. 잔류 단량체를 증발시킨 후 요망되는 최종 분자량이 정확히 달성되는 정도로 유입 분자량을 감소시킴으로써, 잔류 단량체가 주로 증발되는 최종 반응기에서 일어날 수 있는 약간의 분자량 증가를 보상할 수 있다. 마감처리된 폴리카르보네이트를 펌프 장치에 의해 최종 반응기로부터 배출시키고, 필요한 경우, 공지된 방법에 의해 특성의 개선을 위해 첨가제를 제공하고; 이를 압출물 형태로 배출시키고, 냉각시키고, 과립화한다. 일반적으로 기어 펌프가 펌프 장치로서 사용된다. 다르게는, 매우 다양한 구성을 갖는 스크류 또는 특수한 구성을 갖는 변위 펌프를 사용할 수 있다.

[0132] 예를 들어, 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판 (비스페놀 A, BPA) 및 디페닐 카르보네이트 (DPC)를 서로 반응시켜 폴리카르보네이트를 얻는 본 발명에 따른 방법의 특히 바람직한 형태를 예시적으로 (비제한적임) 하기에 기재한다.

[0133] 이러한 특히 바람직한 형태의 개시시 반응 온도는 180 내지 220℃, 바람직하게는 190 내지 210℃, 매우 특히 바람직하게는 190℃이다. 15 내지 90분, 바람직하게는 30 내지 60분의 체류 시간의 경우, 형성된 히드록시아릴 화합물의 제거 없이 반응 평형이 확립된다. 반응은 대기압에서 수행할 수 있으나, 기술적인 이유로, 과도한 압력 하에 수행할 수도 있다. 산업적 설비에서의 바람직한 압력은 2 내지 15 bar (절대압)이다.

[0134] 용융물 혼합물을, 압력이 100 내지 400 mbar, 바람직하게는 150 내지 300 mbar로 조정되는 제1 진공 챔버 내로 도입하고, 그 직후에 동일한 압력에서 적합한 장치에서 다시 유입 온도로 가열한다. 상기 도입 작업 동안, 형성된 히드록시아릴 화합물은 여전히 존재하는 임의의 단량체와 함께 증발된다. 반응 혼합물을, 저부 수용기에서 임의로는 동일한 압력 및 온도에서 펌핑에 의해 재순환시키면서 5 내지 30분의 체류 시간 후, 압력이 50 내지 200 mbar, 바람직하게는 80 내지 150 mbar인 제2 진공 챔버 내로 도입하고, 그 직후에 동일한 압력에서 적합한 장치에서 190 내지 250℃, 바람직하게는 210 내지 240℃, 특히 바람직하게는 210 내지 230℃의 온도로 가열한다. 여기서도, 형성된 히드록시아릴 화합물은 여전히 존재하는 임의의 단량체와 함께 증발된다. 반응 혼합물을, 저부 수용기에서 임의로는 동일한 압력 및 온도에서 펌핑에 의해 재순환시키면서 5 내지 30분의 체류 시간 후, 압력이 30 내지 150 mbar, 바람직하게는 50 내지 120 mbar인 제3 진공 챔버 내로 도입하고, 그 직후에 동일한 압력에서 적합한 장치에서 220 내지 280℃, 바람직하게는 240 내지 270℃, 특히 바람직하게는 240 내지 260℃의 온도로 가열한다. 여기서도, 형성된 히드록시아릴 화합물은 여전히 존재하는 임의의 단량체와 함께 증발된다. 반응 혼합물을, 저부 수용기에서 임의로는 동일한 압력 및 온도에서 펌핑에 의해 재순환시키면서 5 내지 20분의 체류 시간 후, 압력이 5 내지 100 mbar, 바람직하게는 15 내지 100 mbar, 특히 바람직하게는 20 내지 80 mbar인 추가의 진공 챔버 내로 도입하고, 그 직후에 동일한 압력에서 적합한 장치에서 250 내지 300℃, 바람직하게는 260 내지 290℃, 특히 바람직하게는 260 내지 280℃의 온도로 가열한다. 여기서도, 형성된 히드록시아릴 화합물은 여전히 존재하는 임의의 단량체와 함께 증발된다.

[0135] 이들 단계의 개수 (예를 들어 여기서는 4개임)는 2 내지 6개로 달라질 수 있다. 필적할만한 결과를 얻기 위해서는, 단계의 개수가 변경되면 온도 및 압력을 그에 따라 적합화시켜야 한다. 이들 단계에서 달성되는 올리고머 카르보네이트의 상대 점도는 1.04 내지 1.20, 바람직하게는 1.05 내지 1.15, 특히 바람직하게는 1.06 내지 1.10이다.

- [0136] 이렇게 제조된 올리고카르보네이트를, 저부 수용기에서 임의로는 최종 플래쉬/증발기 단계에서와 동일한 압력 및 온도에서 펌핑에 의해 재순환시키면서 5 내지 20분의 체류 시간 후, 디스크 또는 바스켓 반응기로 공급하고, 250 내지 310℃, 바람직하게는 250 내지 290℃, 특히 바람직하게는 250 내지 280℃에서, 1 내지 15 mbar, 바람직하게는 2 내지 10 mbar의 압력에서, 30 내지 90분, 바람직하게는 30 내지 60분의 체류 시간으로, 추가로 축합시킨다. 생성물은 1.12 내지 1.28, 바람직하게는 1.13 내지 1.26, 특히 바람직하게는 1.13 내지 1.24의 상대 점도에 도달한다.
- [0137] 이러한 반응기를 빠져나온 용융물이 추가의 디스크 또는 바스켓 반응기에서 요망되는 최종 점도 또는 최종 분자량을 갖도록 만든다. 60 내지 180분, 바람직하게는 75 내지 150분의 체류 시간으로, 온도는 270 내지 330℃, 바람직하게는 280 내지 320℃, 특히 바람직하게는 280 내지 310℃이고, 압력은 0.01 내지 3 mbar, 바람직하게는 0.2 내지 2 mbar이다. 상대 점도는 의도된 용도에 필요한 수준으로 조절되는데, 이는 1.18 내지 1.40, 바람직하게는 1.18 내지 1.36, 특히 바람직하게는 1.18 내지 1.34이다.
- [0138] 이렇게 수득된 폴리카르보네이트는 이상적으로는 350 ppm 미만의 디페닐 카르보네이트 (DPC), 40 ppm 미만의 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판 (BPA) 및 150 ppm 미만의 페놀, 바람직하게는 300 ppm 미만의 DPC, 30 ppm 미만의 BPA 및 100 ppm 미만의 페놀, 특히 바람직하게는 250 ppm 미만의 DPC, 20 ppm 미만의 BPA 및 80 ppm 미만의 페놀, 매우 특히 바람직하게는 200 ppm 미만의 DPC, 15 ppm 미만의 BPA 및 70 ppm 미만의 페놀을 함유한다.
- [0139] 2개의 바스켓 반응기의 기능이 1개의 바스켓 반응기에서 조합될 수도 있다.
- [0140] 모든 공정 단계로부터의 증기를 즉시 배출시키고, 수집하고, 후처리한다. 이러한 후처리는 일반적으로 회수된 물질의 고순도를 달성하기 위해 증류에 의해 수행한다. 이는, 예를 들어 DE-A 10 100 404에 따라 수행할 수 있다. 경제적 및 생태적 관점에서 볼 때, 분리된 모노히드록시아릴 화합물의 고도로 순수한 형태의 회수 및 단리가 명백하다. 모노히드록시아릴 화합물을 디히드록시아릴 화합물 또는 디아릴 카르보네이트의 제조에 직접 사용할 수 있다.
- [0141] 디스크 또는 바스켓 반응기는, 이들이 긴 체류 시간으로 진공에서 계속 새로워지는 매우 넓은 표면적을 제공한다는 것을 특징으로 한다. 기하학적 관점에서, 디스크 또는 바스켓 반응기는 생성물의 용융 점도에 따라 형성된다. 예를 들어, DE 44 47 422 C2 및 EP-A 1 253 163에 기재된 바와 같은 반응기 또는 WO-A 99/28 370에 기재된 바와 같은 이축(twin-shaft) 반응기가 적합하다.
- [0142] 본 발명에 따른 방법의 상기한 특히 바람직한 형태를, 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판 (비스페놀 A, BPA) 및 디페닐 카르보네이트 (DPC) 이외의 디히드록시아릴 화합물 또는 디아릴 카르보네이트의 반응에 적용할 수도 있다. 임의로는, 개별 공정에서의 온도 및 압력 설정의 적합화가 필수적일 수 있다.
- [0143] 매우 낮은 분자량을 갖는 올리고카르보네이트를 포함하는 올리고카르보네이트, 및 마감처리된 폴리카르보네이트는, 일반적으로 기어 펌프, 다양한 유형의 스크류, 또는 특수한 유형의 변위 펌프에 의해 이송시킨다.
- [0144] 장치, 반응기, 파이프, 펌프 및 부속품의 제조에 특히 적합한 물질은 Cr Ni (Mo) 18/10 유형의 스테인레스강, 예를 들어 1.4571 또는 1.4541 (문헌 [Stahlschluessel 2001, Verlag: Stahlschluessel Wegst GmbH, Th-Heuss-Strasse 36, D-71672 Marbach]) 및 C 유형의 Ni-기재의 합금, 예를 들어 2.4605 또는 2.4610 (문헌 [Stahlschluessel 2001, Verlag: Stahlschluessel Wegst GmbH, Th-Heuss-Strasse 36, D-71672 Marbach])이다. 스테인레스강은 약 290℃ 이하의 공정 온도에서 사용되고, Ni-기재의 합금은 약 290℃ 초과와 공정 온도에서 사용된다.
- [0145] 중요한 공정 파라미터, 예컨대 공정의 개시시 디아릴 카르보네이트 대 디히드록시아릴 화합물의 비율, 압력, 온도 및 체류 시간은, 최종 또는 마감처리 반응기 전에 전체 설비 전반에 걸쳐, 반응 용융물을 최종 또는 마감처리 반응기로 유입시키기 전에 제조될 생성물의 의도된 용도에 적절한 분자량 및 특정한 OH 말단기 함량이 달성되도록 선택되어야 한다. 최종 분자량은 반응기의 소정의 유출 온도, 압력 및 OH 말단기 농도에 따라 상당히 달라진다. 따라서, 이들 조건은, 요망되는 최종 생성물이 제조될 수 있도록 뒤에서 두번째의 반응기에서 선택되어야 한다. 평균 중량평균 분자량 (M_w)은 40,000 g/mol 이하, 바람직하게는 36,000 g/mol 이하, 특히 바람직하게는 30,000 g/mol 이하의 M_w 이 달성되도록 조정된다. 폴리카르보네이트 내의 OH 말단기의 함량은 바람직하게는 150 ppm 초과, 특히 바람직하게는 200 ppm 초과, 매우 특히 바람직하게는 250 ppm 초과이다. OH 말단기의 함량이 150 내지 750 ppm, 바람직하게는 150 내지 600 ppm, 특히 바람직하게는 200 내지 550 ppm, 매우 특히

바람직하게는 250 내지 500 ppm인 것이 특히 바람직하다.

- [0146] 잔류 단량체의 저함량을 달성하기 위해서는, 최종 반응기 전에, 바람직하게는 뒤에서 두번째의 반응기와 최종 반응기 사이에서, 또는 탈기 장치 전에, 용융물을 1종 이상의 상기한 적합한 억제제와 강력하게 혼합하여 반응을 중단시켜야 한다. 이어서, 단량체를 마감처리 반응기 (또는 탈기 장치)에서 증발시킬 수 있다.
- [0147] 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 폴리카르보네이트는 특히, 우수한 코팅성 및 습윤성을 갖고, 또한 오염 경향성이 낮은, 임의로 재기록가능한 광학 데이터 캐리어에 적합하다. 또한, 폴리카르보네이트를 성형물 또는 압출물로 가공하는 동안, 공구 또는 상응하는 성형물 또는 압출물 상에 침착물이 거의 나타나지 않는다.
- [0148] 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 폴리카르보네이트는 또한, 놀랍게 낮은 전기장 강도 값을 갖는 사출 성형품의 제조에 적합하다. 예를 들어, 이온화 장치를 사용하지 않으면서 공지된 사출 성형 공정에 의해 제조된 사출 성형품의 경우, -18 kV/m 내지 +18 kV/m의 허용가능한 범위의 전기장 강도 값이 달성될 수 있다.
- [0149] 이러한 폴리카르보네이트는 현재까지 용융 에스테르교환 방법에 의해 얻을 수 없었으며, 이는 문헌에 기재된 바 없다.
- [0150] 따라서, 본 발명은 또한, 본 발명에 따른 방법으로부터 제조된 폴리카르보네이트를 제공한다.
- [0151] 이들 폴리카르보네이트는 150 ppm 초과, 바람직하게는 200 ppm 초과, 특히 바람직하게는 250 ppm 초과인 페놀성 OH 말단기 함량을 갖는다.
- [0152] OH 말단기의 양은, OH 말단기의 NMR 측정, IR 측정 또는 온-라인 IR 측정에 의해 측정할 수 있다. OH 말단기의 측정은 광도측정법에 의해 수행할 수도 있다. IR 방법 및 광도측정법은 문헌 [Horbach, A.; Veiel, U.; Wunderlich, H., Makromolekulare Chemie 1965, Volume 88, p.215-231]에 기재되어 있다. 페놀성 OH기의 함량에 대해 본 발명의 범위 내에서 주어지는 값은 IR 측정에 의해 결정된 것이다.
- [0153] 용융 에스테르교환 방법에 의해 제조된 통상의 폴리카르보네이트를 갖는 사출 성형체는 사출 성형품의 표면에 높은 전기장이 축적되는 특성을 갖는다. 따라서, 예를 들어, 상기 폴리카르보네이트로부터 제조된 광학 데이터 저장 매체를 위한 디스크는 사출 성형 공정에 의한 이들의 제조 동안 높은 전기장을 축적한다. 광학 데이터 저장 매체의 제조 동안, 이러한 기재 상의 높은 전기장 강도는, 예를 들어 분진이 환경으로부터 유입되게 하거나, 또는 사출 성형품 (예를 들어, 디스크)이 함께 점착되게 하여, 마감처리된 사출 성형품의 품질을 저하시키고, 또한 사출 성형 공정을 더욱 어렵게 만든다.
- [0154] 또한, 특히 디스크 (광학 데이터 캐리어를 위한)의 정전하 축적은 특히 비극성 매질, 예를 들어 비극성 염료, 또는 디부틸 에테르, 에틸시클로헥산, 테트라플루오로프로판올, 시클로헥산, 메틸시클로헥산 또는 옥타플루오로프로판올과 같은 용매로부터의 염료 도포액에 대한 습윤성의 부족을 초래한다. 예를 들어, 기록가능한 데이터 저장 매체의 경우 염료 도포 동안 기재 표면 상의 높은 전하는, 예를 들어 불규칙적이고 불완전한 염료로의 코팅을 초래하고, 따라서 정보층에서의 결함을 일으킨다.
- [0155] 본 발명에 따른 폴리카르보네이트는, 특정한 제조 기간 후에, 소정의 온도 및 습도에서 기재 표면으로부터 소정의 거리에서 측정시, 특정한 전기장 강도를 초과하지 않는 사출 성형품을 얻는 데 특히 적합한 것으로 나타났다. 허용가능한 코팅 거동을 달성하기 위해서는, 연속적 사출 성형 공정 2시간 후에 ± 18 kV/m을 초과하지 않는 것이 바람직하다. 본 발명에 따른 폴리카르보네이트에서 달성되는 값은 연속적 사출 성형 공정 2시간 후에 바람직하게는 -18 내지 ± 18 kV/m이다. 전기장 강도 값은 일반적으로 1시간 이내에 확립되며, 그 후에는 단위 시간 당 약간만 변하거나 전혀 변하지 않는다. 본 발명에 따른 기재 물질에 대한 상기한 전기장 강도 값은 또한 이온화 장치를 사용하지 않고도 달성될 수 있으므로, 폴리카르보네이트의 추가의 가공 동안 이온화 장치의 사용을 크게 감소시킬 수 있다.
- [0156] 전기장 강도에 대하여 상기한 특성을 갖는 폴리카르보네이트의 사출 성형체, 예를 들어 광학 디스크는 염료로의 코팅성이 우수한 것을 특징으로 한다. 이는 결함이 없는 기록가능한 층의 도포, 또한 따라서 고장이 없는 제조 공정을 보장하기 위해 중요하다. 이는 통상적인 기재 물질에 비해 현저하게 감소된 불합접물을 제공한다.
- [0157] 상응하는 기재 상의 표면 전하로 인한 전기장 강도는 사출 성형체의 기하구조 및 치수, 및 사출 성형 공정의 종류에 따라 달라진다. 따라서, 마감처리된 사출 성형체, 예를 들어 광학 데이터 캐리어를 위한 디스크 상에서 전기장 강도를 측정하는 것이 필수적이다.
- [0158] 본 발명에 따른 폴리카르보네이트 내의 페놀성 OH기의 비교적 높은 함량에서 볼 때, 낮은 전기장 강도 값은 특

히 놀라운 것이다.

- [0159] 폴리카르보네이트의 중량평균 분자량은, 일반적으로 $M_w = 10,000$ 내지 $40,000$ g/mol, 바람직하게는 $15,000$ 내지 $36,000$ g/mol, 특히 바람직하게는 $18,000$ 내지 $35,000$ g/mol이다. 중량평균 분자량은 마크-후윅크(Mark-Houwink) 상관관계식에 따라 극한 점도에 의해 측정된다 (문헌 [G.V.Schulz, H. Horbach, Makromol. Chem. 1959, 29, 93]). 25°C 에서 메틸렌 클로라이드 중의 폴리카르보네이트 용액의 점도를 DIN EN ISO 1628에 따라 우벨로드(Ubbelohode) 모세관 점도계를 사용하여 측정하면, 극한 점도가 얻어진다. 마크-후윅크 식에 의해, $[\eta] = K \times M_w^a$ ($[\eta]$: 극한 점도; $K : 11.1 \times 10^{-3}$ ml/g; $a : 0.82$)에 따라 폴리카르보네이트의 중량평균 분자량이 얻어진다.
- [0160] 폴리카르보네이트는 또한 바람직하게는 염-유사 불순물을 매우 낮은 함량으로 갖는다. 원자 흡수 분광법에 의해 측정시, 염-유사 불순물로부터 발생된 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온의 양은, 60 ppb 미만, 바람직하게는 40 ppb 미만, 특히 바람직하게는 20 ppb 미만이어야 한다. 염-유사 불순물은, 예를 들어 사용된 원료 및 포스포늄 및 암모늄 염으로부터의 불순물로부터 유래될 수 있다. 추가의 이온, 예컨대 Fe, Ni, Cr, Zn, Sn, Mo 또는 Al 이온 및 이들의 동족체가 원료 내에 함유될 수 있고, 이들은 사용된 설비의 재료로부터의 마모 또는 부식에 의해 유래될 수 있다. 이들 이온의 총량은 2 ppm 미만, 바람직하게는 1 ppm 미만, 특히 바람직하게는 0.5 ppm 미만이다.
- [0161] 등량의 무기 산 및 유기 산의 음이온 (예를 들어 클로라이드, 술페이트, 카르보네이트, 포스페이트, 포스파이트, 옥살레이트 등)이 음이온으로서 존재한다.
- [0162] 매우 소량의 이러한 양이온 및 음이온이 바람직하며, 따라서 가능한 한 순수한 원료를 사용하는 것이 유리하다. 이러한 순수한 원료는, 예를 들어 이들의 사용 전의 추가의 정제 작업, 예를 들어 재결정화, 증류, 세척과 병행되는 침전 등에 의해 부분적으로 오염된 산업적 원료로부터 얻을 수 있다.
- [0163] 또한, 특성의 변경을 위해, 본 발명에 따른 폴리카르보네이트에 추가의 통상의 첨가제 및 첨가 물질 (예를 들어, 보조 물질 및 강화 물질)을 제공할 수 있다. 첨가제 및 첨가 물질의 첨가는, 유용 수명을 연장시키거나 (예를 들어, 가수분해 또는 분해 안정화제), 색 안정성을 향상시키거나 (예를 들어, 열 및 UV 안정화제), 공정을 간략화시키거나 (예를 들어, 이형제, 유동 개선제), 사용시 특성을 개선시키거나, 방염성을 향상시키거나, 시각적 인상에 영향을 주거나 (예를 들어, 유기 착색제, 안료), 중합체의 특성을 특정 응력에 적합화시키기 위해 (예를 들어, 충격 개질제, 미분 미세알, 섬유상 물질, 석영 분말, 유리 섬유 및 탄소 섬유) 제공된다. 이러한 첨가 물질 및 첨가제는, 예를 들어 문헌 ["Plastics Additives", R.Gaechter and H. Mueller, Hanser Publishers 1983]에 기재되어 있다.
- [0164] 방염제, 이형제, UV 안정화제 및 열 안정화제의 양은, 방향족 폴리카르보네이트에 대해 당업자에게 공지된 방식으로 선택할 수 있다. 그러나, 도입부에 기재한 이유로 인해, 사용되는 첨가제의 양을 가능한 한 적게 유지해야 한다. 이러한 첨가제의 예는, 스테아르산 및/또는 스테아르산 알콜 기재의 이형제, 특히 바람직하게는 펜타에리쓰리톨 스테아레이트, 트리메틸올프로판 트리스테아레이트, 펜타에리쓰리톨 디스테아레이트, 스테아릴 스테아레이트 및 글리세롤 모노스테아레이트, 또한 통상의 열 안정화제이다.
- [0165] 요망되는 특성을 달성하기 위해, 상이한 첨가제들을 서로 조합할 수 있다. 이들 첨가제 및 첨가 물질은, 직접 중합체의 단리 동안 또는 소위 배합 단계에서 과립의 용융 후에, 개별적으로 또는 임의의 요망되는 혼합물로 또는 다수의 상이한 혼합물로 중합체 용융물에 첨가할 수 있다.
- [0166] 첨가제 및 첨가 물질 또는 이들의 혼합물은 고체 형태로, 즉 분말 형태로, 또는 용융물 형태로 중합체 용융물에 첨가할 수 있다. 또다른 계량 첨가 유형은, 배합에 의해 균질화된 마스터배치, 즉 첨가제 또는 첨가 물질과 중합체의, 바람직하게는 폴리카르보네이트의 혼합물, 또는 첨가제 또는 첨가제 혼합물의 마스터배치의 혼합물을 사용하는 것이다.
- [0167] 이들 물질은 바람직하게는 통상의 장치에서 마감처리된 폴리카르보네이트에 첨가한다.
- [0168] 적합한 첨가제는, 예를 들어 문헌 [Additives for Plastics Handbook, John Murphy, Elsevier, Oxford 1999] 또는 [Plastics Additives Handbook Hans Zweifel, Hanser, Munich 2001]에 기재되어 있다.
- [0169] 본 발명에 따른 폴리카르보네이트는, 투명한 사출 성형부, 특히 코팅되는 사출 성형부, 예를 들어 투명 시트, 렌즈, 광학 저장 매체 또는 광학 저장 매체를 위한 캐리어, 또는 예를 들어 광-확산 플레이트와 같은 자동차 글

레이징 분야의 물품을 위한 기재 물질로서 매우 적합하다. 따라서, 본 발명에 따른 폴리카르보네이트로부터, 특히, 우수한 코팅성 및 습윤성을 갖고, 예를 들어 용액, 특히 비극성 매질로부터의 염료의 도포에 적합한 광학 저장 매체 또는 광학 저장 매체 (예를 들어, 기록가능한 광학 데이터 저장 매체)를 위한 캐리어를 제조할 수 있다. 또한, 이들 폴리카르보네이트로부터 제조된 광학 사출 성형부는 오염 경향성이 보다 낮다.

[0170] 따라서, 본 발명은 본 발명에 따른 폴리카르보네이트로부터 제조된 성형물 또는 압출물, 예를 들어 기록가능한 광학 데이터 저장 수단을 위한 디스크, 또는 예를 들어 광-확산 플레이트와 같은 자동차 글레이징 분야의 물질을 제공한다.

[0171] 하기 실시예는 본 발명을 예로써 설명하기 위해 제공된 것이나, 제한적인 것은 아니다.

실시예

[0172] 상대적 용액 점도:

[0173] 상대적 용액 점도는 25℃에서 5 g/l의 농도에서 디클로로메탄 중에서 측정하였다.

[0174] 페놀성 OH 말단기의 함량:

[0175] 페놀성 OH 말단기의 함량은 IR 측정에 의해 얻었다. 이를 위해, 순수한 디클로로메탄과 비교하여 디클로로메탄 50 ml 중의 중합체 2 g의 용액의 차별 측정을 수행하였고, 3582 cm⁻¹의 흡광도 차이를 측정하였다.

[0176] 코팅 테스트:

[0177] 코팅 테스트는 코팅 형성에 대한 사출 성형 공정에서의 상응하는 물질의 거동을 모사하는 것이다. 코팅 테스트는 하기와 같이 수행하였다.

[0178] 중합체 과립 20 g을 120℃에서 4시간 동안 건조시키고, 이어서 80 mm의 직경을 갖는 소형 알루미늄 디쉬에 배치하였다. 이어서, 소형 디쉬를 85 mm의 직경 및 50 mm의 깊이를 갖는 원형 오목부를 가지며 이미 전기적으로 300℃로 가열된 금속 블록에 배치하였다.

[0179] 금속 블록의 오목부를 0.03 mm 두께의 알루미늄 호일로 덮고, 또한 냉각가능한 금속 블록을 후면으로부터 도포하였다. 이 금속 블록에 대략 20℃의 온도에서 물이 유동하는 냉각 채널을 제공하였다.

[0180] 4시간의 측정 시간 동안, 과립으로부터 증발된 휘발성 구성성분을 알루미늄 호일 상에서 응축시켰다. 측정 수행시, 알루미늄 호일이 샘플 챔버를 외부에 대해 효과적으로 밀봉하도록 보장하여야 한다.

[0181] 이어서, 테스트 장치를 주변 온도로 냉각시켰다. 주변 온도에 도달되면, 알루미늄 호일을 제거하고, 미량저울에서 칭량하였다. 응축물의 양을 테스트 전과 후의 호일의 중량차로부터 측정하였다. 코팅값은 과립의 원래의 중량에 대한 호일 상에 침전된 코팅의 중량 (%)이다.

[0182] 전기장 강도의 측정:

[0183] 마감처리된 사출 성형부 상의, 이 경우에는 디스크 상의 전기장 강도의 측정에 의해 본 발명에 따른 방법의 영향을 검사하였다. 이들 광학 디스크의 제조를 위해 하기 사출 성형 파라미터 및 조건을 설정하였다.

[0184] 기계: 네트스탈 디스크젯(Netstal Discjet)

[0185] 매트릭스: 오디오 스탬퍼

[0186] 순환 시간: 4.4초

[0187] 조성물의 온도: 310 내지 330℃

[0188] 기재 치수: 오디오 CD

[0189] 공구 온도 (매트릭스측): 60℃

[0190] 사출 성형 공정의 개시 전에, 새로운 오디오 스탬퍼를 기계에 삽입하였다. 새로운 스탬퍼를 삽입하기 전에, 전체 사출 성형 설비에서 이전의 물질을 세정해내어 측정값에 오류가 없도록 하였다.

[0191] 엘텍(Eltec)으로부터의 전기장 계량기 (EMF 581230)를 사용하여 전기장 강도를 측정하였다. 사출 성형 공정의 종료 직후, 디스크를 로봇 팔에 의해 제거하고, 침착시켰다. 디스크는 금속과 접촉시키지 않았으며, 이는 그렇

지 않으면 측정이 손상되기 때문이었다. 또한, 존재하는 임의의 이온화 장치를 스위치 차단하여야 했다.

[0192] 전기장 계량기를 수평 디스크 표면으로부터 100 mm의 거리에서 디스크 위에 배치하였다. 디스크의 내부 연부로부터 전기장 계량기의 거리는 29 mm이었고, 이는 기록가능한 표면 상에서 중심으로 배향되었다. 디스크를 이동시키지 않았다. 따라서, 전기장의 측정을 사출 성형 공정 완료 후 3 내지 10초의 시간 내에 수행하였다.

[0193] 측정 장치를 x/y 플로터에 연결하였고, 여기서 값이 출력되었다. 따라서, 전기장의 특정 적분값을 각각의 측정 디스크에 부여하였다. 데이터의 양을 제한하기 위해, 공정 개시 후 100회의 측정을 수행하였고, 즉 최초 100개의 디스크의 표면 상의 상응하는 전기장 강도를 기록하였다. 각 경우에 60분 후, 추가의 100회의 측정을 수행하였다. 측정치의 세번째 시리즈 후에, 즉 약 2시간 후에, 측정을 중단하였다.

[0194] 측정 수행시, 추가로, 측정 동안 습도가 20 내지 50%가 되도록, 또한 실온이 22 내지 28℃가 되도록 보장하여야 했다.

[0195] 실시예 1 (비교예)

[0196] 수용기로부터, 4.19 kg/시간의 촉매 혼합물 첨가 하에, 3741 kg/시간의 디페닐 카르보네이트 (17.45 kmol/시간) 및 3759 kg/시간의 비스페놀 A (16.47 kmol/시간)를 포함하는 용융 혼합물을 7500 kg/시간으로 열 교환기를 통해 펌핑시키고, 190℃로 가열하고, 12 bar 및 190℃에서 체류 컬럼으로 유도하였다. 평균 체류 시간은 50분이었다. 촉매 혼합물은, 페놀 4.5 kg 중에 용해된 테트라페닐포스포늄 페놀레이트의 페놀 부가생성물 0.52 kg (65.5 중량%의 테트라페닐포스포늄 페놀레이트 0.786 mol 함유)으로 구성되었다.

[0197] 이어서, 용융물을 200 mbar의 압력 하에 감압 밸브를 통해 분리기로 통과시켰다. 유동되는 용융물을 강하 막 증발기에서 200℃로 다시 가열하고 (이는 또한 200 mbar의 압력 하에 있음), 수용기에서 수집하였다. 20분의 체류 시간 후, 용융물을 동일한 구성의 다음 3개의 단계로 펌핑시켰다. 제2/제3/제4 단계에서의 압력, 온도 및 체류 시간 조건은 90/70/40 mbar; 223/252/279℃ 및 20/10/10분이었다. 모든 증기를 진공 하에 압력 조절기를 통해 컬럼으로 유도하고, 응축물 형태로 배출시켰다.

[0198] 이어서, 올리고머를 45분의 체류 시간으로 280℃ 및 4.7 mbar에서 후속 바스켓 반응기에서 축합시켜 고분자량 생성물을 수득하였고, 이것의 상대 점도는 1.195였다. 증기를 응축시켰다.

[0199] 용융 스트림으로부터 150 kg/시간의 용융물의 부분 스트림을 우회시켜, 이를 기어 펌프에 의해 추가의 바스켓 반응기로 유도하고; 2.0 g/시간의 1,2,3-프로판트리올 트리스(4-벤젠술포네이트)를 부분 스트림에 첨가하고, 혼합물을 길이-대-직경 비율이 20인 정적 혼합기를 통해 유도하고, 주 용융물 스트림으로 다시 통과시켰다. 함께 합쳐진 직후, 1,2,3-프로판트리올 트리스(4-벤젠술포네이트)를 추가의 정적 혼합기에 의해 용융물 스트림 전반에 걸쳐 균일하게 분포시켰다. 이렇게 처리된 용융물을 294℃, 0.7 mbar에서, 또한 130분의 평균 체류 시간으로, 추가의 바스켓 반응기 내의 공정 조건에 추가로 노출시켰다. 이어서, 용융물에 이형제로서 작용하는 글리세롤 모노스테아레이트 250 ppm을 액체 형태로, 또한 열 안정화제로서의 트리스(2-에틸헥실) 포스페이트 (CAS: 78-42-2) 50 ppm을 첨가하고, 이어서 용융물을 배출시키고 과립화하였다.

[0200] 상기한 바와 같이 광학 성형물 (디스크)의 제조 및 전기장 강도의 측정을 수행하였다. 이를 위해, 생성된 과립을 6시간 동안 건조시키고, 이어서 상기한 파라미터 하에 4.4초의 순환 시간으로 네트스탈 디스크젯 사출 성형 기계 (상기 참조)에 의해 디스크로 가공하였다. 오디오 스탬퍼를 매트릭스로서 사용하였다. 최초 100개의 디스크의 전기장을 전기장 계량기를 사용하여 상기와 같이 측정하였다. 1시간 후, 추가의 100개의 디스크를 계속하여 측정하였고; 사출 성형 공정을 중단시키지 않았다. 추가의 1시간 후, 또한 100개의 디스크를 계속하여 측정하였다. 평가를 위해, 2시간의 연속적 사출 성형 공정 후에 최종 100개의 디스크의 측정치를 이용하였다.

[0201] 최종 100개의 디스크 (2시간의 사출 성형 공정 후)의 전기장 강도의 평균값은 -25.0 kV/m이었다.

[0202] 코팅 테스트는 0.0967 중량%의 응축물을 제공하였다.

[0203] 페놀성 OH기의 함량: 470 ppm

[0204] 중합체의 극한 점도는 36.5였다. 이는 대략 $M_w = 19,450$ g/mol의 분자량에 상응하는 것이다.

[0205] 실시예 2 (비교예)

[0206] 실시예 1의 절차에 따르되, 차이점은 마감처리 반응기 전에 2 ppm의 1,2,3-프로판트리올 트리스(4-벤젠술포네이트)를 첨가한 것이었다. 또한, 실시예 1에서와 달리, 최종 바스켓 반응기, 즉 최종 공정 단계 후에, 추가의

1,2,3-프로판트리에올 트리스(4-벤젠술포네이트) 10 ppm을 물질에 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 회전 분리(spinning off)하고, 과립화하였다.

[0207] 상기한 바와 같이 디스크의 제조 및 전기장 강도의 측정을 수행하였다.

[0208] 최종 100개의 디스크 (2시간의 사출 성형 공정 후)의 전기장 강도의 평균값은 -24.6 kV/m이었다.

[0209] 코팅 테스트는 0.0957 중량%의 응축물을 제공하였다.

[0210] 페놀성 OH기의 함량: 500 ppm

[0211] 중합체의 극한 점도는 36.4였다. 이는 대략 $M_w = 18,740$ g/mol의 분자량에 상응하는 것이다.

[0212] 실시예 3 (본 발명에 따름)

[0213] 실시예 1의 절차에 따르되, 차이점은 최종 바스켓 반응기, 즉 최종 공정 단계 후에, 살리실산 300 ppm을 물질에 첨가한 것이었다. 이어서, 혼합물을 회전 분리하고, 과립화하였다.

[0214] 상기한 바와 같이 디스크의 제조 및 전기장 강도의 측정을 수행하였다.

[0215] 최종 100개의 디스크 (2시간의 사출 성형 공정 후)의 전기장 강도의 평균값은 -15.8 kV/m이었다.

[0216] 코팅 테스트는 0.0974 중량%의 응축물을 제공하였다.

[0217] 페놀성 OH기의 함량: 470 ppm

[0218] 중합체의 극한 점도는 36.3이었다. 이는 대략 $M_w = 19,320$ g/mol의 분자량에 상응하는 것이다.

[0219] 실시예 4 (본 발명에 따름)

[0220] 실시예 1의 절차에 따르되, 차이점은 최종 바스켓 반응기, 즉 최종 공정 단계 후에, 아세틸살리실산 100 ppm을 물질에 첨가한 것이었다. 이어서, 혼합물을 회전 분리하고, 과립화하였다.

[0221] 상기한 바와 같이 디스크의 제조 및 전기장 강도의 측정을 수행하였다.

[0222] 최종 100개의 디스크 (2시간의 사출 성형 공정 후)의 전기장 강도의 평균값은 -11.1 kV/m이었다.

[0223] 코팅 테스트는 0.089 중량%의 응축물을 제공하였다.

[0224] 페놀성 OH기의 함량: 470 ppm

[0225] 중합체의 극한 점도는 36.1이었다. 이는 대략 $M_w = 19,190$ g/mol의 분자량에 상응하는 것이다.

[0226] 실시예 5 (본 발명에 따름)

[0227] 실시예 1의 절차에 따르되, 차이점은 최종 바스켓 반응기, 즉 최종 공정 단계 후에, 아세틸살리실산 300 ppm을 물질에 첨가한 것이었다. 이어서, 혼합물을 회전 분리하고, 과립화하였다.

[0228] 상기한 바와 같이 디스크의 제조 및 전기장 강도의 측정을 수행하였다.

[0229] 최종 100개의 디스크 (2시간의 사출 성형 공정 후)의 전기장 강도의 평균값은 +9.0 kV/m이었다.

[0230] 코팅 테스트는 0.0963 중량%의 응축물을 제공하였다.

[0231] 페놀성 OH기의 함량: 460 ppm (중량 기준)

[0232] 중합체의 극한 점도는 36.0이었다. 이는 대략 $M_w = 19,130$ g/mol의 분자량에 상응하는 것이다.

[0233] 실시예 6 (본 발명에 따름)

[0234] 실시예 1의 절차에 따르되, 차이점은 최종 바스켓 반응기, 즉 최종 공정 단계 후에, 5,5-메틸렌비스(살리실산) 100 ppm을 물질에 첨가한 것이었다. 이어서, 혼합물을 회전 분리하고, 과립화하였다.

[0235] 상기한 바와 같이 디스크의 제조 및 전기장 강도의 측정을 수행하였다.

[0236] 최종 100개의 디스크 (2시간의 사출 성형 공정 후)의 전기장 강도의 평균값은 +10.0 kV/m이었다.

[0237] 본 발명에 따른 상기 실시예는 놀랍게도, 비교예에 비해 현저히 더 낮은 정전하를 나타내었고, 또한 추가의 첨

가제에도 불구하고 유사하게 낮은 디스크 상의 침착을 나타내었다.