(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C08G 64/14

(11) 공개번호 10-2005-0035139
(43) 공개일자 2005년04월15일

(21) 출원번호 10-2004-7005236
(22) 출원일자 2004년04월09일
번역문 제출일자 2004년04월09일
(86) 국제출원번호 PCT/US2002/032688
국제출원출원일자 2002년10월10일
(87) 국제공개번호 WO 2003/048230
국제공개일자 2003년06월12일

(30) 우선권주장 09/682,723 2001년10월10일 미국(US)
10/268,395 2002년10월10일 미국(US)

(71) 출원인 제너럴 일렉트릭 캄파니
미합중국 뉴욕, 쉐넥테디, 원 리버 로우드
(72) 발명자 브락한스페터
네덜란드엔엘-4876에이아이에텐-뤼르비스춥스몰렌스트라트193
카리크데니스
네덜란드엔엘-4611제이엑스베르겐옵프줌카츠반36
호크테오도루스람베르투스
네덜란드엔엘-4613에이에스베르겐옵프줌할스테르세베크303
드리스이렌
미국뉴욕주12065클리프톤파크아파트먼트이홀랜데일레인17
휘트니존모르간
미국뉴욕주12309니스카유나헴스테드로드1269
(74) 대리인 김창세
장성구

심사청구 : 없음

(54) 폴리카보네이트 수지를 말단 캡핑하는 방법 및 상기방법에서 사용하기 위한 조성물

명세서

기술분야

본 발명은 폴리카보네이트 수지를 말단-캡핑시키는 방법 및 이러한 방법에서 유용한 말단-캡핑 조성물에 관한 것이다.

배경기술

본 출원은 계류중인 미국특허원 제 09/682,723 호의 일부 계속 출원이다.

용융 에스테르교환 반응에서 2가 페놀(예를 들면 비스페놀 A, "BPA")과 디아릴 카보네이트(예를 들면 디페닐 카보네이트, "DPC")의 반응에 의해 제조된 폴리카보네이트는 일반적으로 계면방식으로 제조된 폴리카보네이트에 비해 상당한 수준(7-50%)의 비캡핑화 쇄를 함유한다. 이들 비캡핑화 쇄는 생성된 폴리카보네이트의 특성에 상당한 영향을 미칠 수 있고, 따라서, 많은 경우 비캡핑화 쇄를 종결시키는 중합 반응 동안 또는 중합 반응 후에 DPC에 비해 더 높은 캡핑 효율을 갖는 말단-캡핑제를 포함하는 것이 바람직하다.

공지된 말단-캡핑제는 종종 페놀의 카보네이트 또는 에스테르 유도체, 또는 일가 페놀 자체이다. 유럽특허 제 360578 호에는 용융 폴리카보네이트의 특성, 예를 들어 내열성, 내수성(가수분해에 대한 저항성), 및 끓는 물에 함침된 이후에서 조차도 유지되는 색조 및 인장 강도를 개선시키기 위해 하이드록시 말단 기를 격리시키기 위한 격리제의 사용을 개시하고 있다. 특히, 유럽특허 제 360578 호의 실시예에서는 연속 반응기 시스템의 초기 단량체 혼합 용기에 첨가되는 격리제로서 파라-쿠밀페놀, 2-카보메톡시-5-3급-부틸페닐 페닐 카보네이트, 2-카보부톡시-5-3급-부틸페닐 페닐 카보네이트, p-쿠밀페닐 페닐 카보네이트, p-쿠밀페닐 페닐 카보네이트, 및 디페닐 카보네이트의 사용을 개시하고 있다. 불행하게도, 과량의 카보네이트 또는 특히 1가 페놀을 용융 또는 에스테르교환 공정의 초기 단량체 혼합 단계에 첨가하면 반응의 반응속도가 제한되어 결국 수득가능한 몰 질량 및 말단-캡핑 수준이 제한된다. 미국특허 제 4,680,372 호는 비스페놀 및 방향족 디

카복실산, 예를 들면 테레프탈산 및/또는 이소프탈산의 용융 중합에 의해 형성된 중합체를 종결하기 위한 말단-캡핑제로서의 페닐 벤조에이트의 용도를 개시하고 있다. 미국특허 제 4,886,875 호는 말단-캡핑제로서 디아릴 카보네이트, 폴리아릴카보네이트 올리고머 또는 폴리아릴카보네이트 중합체를 사용하는 폴리아릴레이트 조성물의 제조 방법을 개시하고 있다. 특히, 미국특허 제 4,886,875 호의 실시예는 말단-캡핑제로서 디페닐 카보네이트 또는 매우 말단캡핑화 폴리카보네이트 올리고머의 사용을 개시하고 있다. 불운하게도, 이들 말단-캡핑제는 모두 페놀 부산물을 생성하고, 이 페놀은 폴리카보네이트와 신속하게 재평형화되어 수득가능한 몰 질량과 말단-캡핑 수준을 제한한다. 이 효과를 상쇄하기 위해서는 긴 반응 및 휘발물 제거 시간이 요구된다.

따라서, 공지된 말단-캡핑제는 또한 종종 DPC에 비해 보다 반응성인 전기음성성(electronegative)-오르토-치환된 페놀의 카보네이트 또는 에스테르 유도체이다. 미국특허 제 4,310,656 호는 비스(오르토-할로아릴)카보네이트, 할로아릴 아릴 카보네이트 및 2가 페놀의 에스테르교환 반응을 개시하고 있고, 제어된 아릴 말단-캡핑이 수득됨을 나타낸다. 미국특허 제 4,363,905 호는 비스(오르토-니트로아릴)카보네이트, 니트로아릴 아릴 카보네이트 및 2가 페놀의 에스테르교환 반응을 개시하고, 제어된 아릴 말단-캡핑이 수득됨을 나타낸다. 비스(오르토-할로아릴)카보네이트 및 비스(오르토 니트로아릴)카보네이트 둘 모두 DPC와는 상당히 다른 특성을 갖고 있음에 주목해야 한다. 따라서, DPC를 이들 화합물로 대체하는 것은 용융 폴리카보네이트 생산시 전형적으로 발견되는 것과는 상당히 다른 장치 및 조작 조건을 요구한다. 또한, 이들 화합물의 사용으로 인해 착색되거나 잠재적으로 독성이거나 폭발성 부산물 또는 연소시 염소를 함유하는 기체 생성물을 생산하는 부산물이 생성된다. 따라서, 제품의 품질(투명성), 취급성 및 환경적인 측면에서 염소 및 니트로-활성화 기가 없는 카보네이트의 사용이 요구된다. 미국특허 제 4,661,567 호는 중합체를 종결시키는 예비형성된 폴리카보네이트에 첨가되는 말단-캡핑제로서 비닐렌 카보네이트 유도체의 사용을 개시한다.

미국특허 제 5,696,222 호는 말단-캡핑제로서 비대칭적으로 치환된 페놀 에스테르 또는 카보네이트의 존재하에서 2가 페놀 및 디아릴 카보네이트의 용융 에스테르교환 반응에 의해 말단-블록킹된 폴리카보네이트를 제조하며, 특히 말단-캡핑제가 살리실산 유도체인 방법이 개시된다. 유럽 특허 공개공보 제 0 980 861 호는 이러한 유도체를 제조하는 개선된 방법을 개시한다. 이들 말단-캡핑제는 하나의 살리실레이트(활성화) 및 하나의 비활성화 페놀로부터 유래된다. 이러한 말단-캡핑제는 효과적인 반면, 각각의 단점을 갖고 있다. 특히, 이러한 비대칭성 카보네이트는 이들의 제조에 2개의 별개의 단계들을 요구한다(페놀중 하나로부터 클로로포르메이트를 생성한 후, 제 2 페놀과 축합시킨다). 이 2단계 공정은 말단-캡핑제의 비용을 상당히 증가시킨다. 이 방법의 부가적인 단점은 이러한 방식으로 제조되는 비대칭성 혼합 카보네이트가 종종 미량의 질소- 및 할로겐-함유 불순물, 및 반응에 사용되는 페놀중 하나 또는 둘 모두로부터 유래된 대칭성 카보네이트로 오염된다는 점이다. 결론적으로, 중합에 적합한 품질의 물질을 수득하기 위해서는, 정제가 종종 필수적이면서도 어렵다.

미국특허 제 5,696,222 호는 또한 폴리카보네이트 쇄를 커플링시켜 분자량을 증가시키거나, 또는 페놀계 하이드록시 말단기를 캡핑시키기 위한, 예를 들면 2종의 살리실레이트로부터 유래된 이활성화 카보네이트의 사용을 개시하고 있다. 이 방법의 단점은 살리실레이트 (활성화) 말단 기만이 혼입될 수 있다는 것이다. 이들 살리실레이트 말단 기는 시판되는 폴리카보네이트 수지에서 전형적으로 발견되는 통상적인 페놀 또는 알킬-치환된 페놀 말단 기와는 상이하다. 또한, 캡핑은 커플링을 수반하여 분자량을 증가시키지 않고 캡핑만 시키거나, 또한 폴리카보네이트 분자량 또한 변화시키지 않고 말단캡핑 수준을 전반적으로 변화시키기가 어렵다. 실제로, 통상적인 말단-캡핑제의 수준을 증가시키면 분자량이 감소하는 경향이 있지만, 이-활성화 종의 경우 말단-캡핑 기능이 분자량을 감소시키고 커플링 기능이 분자량을 증가시키는 반대되는 경향이 있어, 생성물의 특성을 예측하거나 제어하기 어렵게 만든다.

미국특허 제 6,300,459 호는 비스(메틸 살리실)카보네이트와 같은 살리실산 유도체와 반응시킴으로써 폴리카보네이트의 분자량이 증가함을 개시하고 있다

발명의 요약

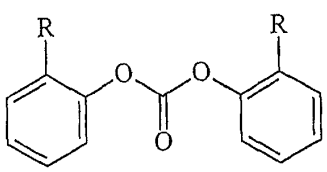
(a) 1종 이상의 대칭성 활성화 방향족 카보네이트 및 (b) 1종 이상의 선택적으로 치환된 페놀을 포함하는, 상이한 종의 혼합물을 포함하는 말단 캡핑제가 폴리카보네이트 수지의 효과적인 말단-캡핑을 제공하고, 제어가능한 양의 작용화 말단-캡을 갖고 목적하는 물성을 갖는 말단-캡핑화 폴리카보네이트를 제공할 수 있음이 발견되었다. 따라서, 본 발명은 말단-캡핑제, 및 이 시약을 사용하여 말단-캡핑화 폴리카보네이트 수지를 제조하는 방법을 제공한다. 본 발명의 방법의 양태에 따르면 유리 하이드록실-말단 기 및 말단-캡핑제를 갖는 폴리카보네이트를 포함하는 혼합물을 용융 에스테르교환 반응에서 가공하여 폴리카보네이트 수지를 생성한다. 말단-캡핑제의 페놀 및 카보네이트는 폴리카보네이트의 유리 하이드록실 말단-기의 적어도 일부와 반응하여 말단-캡핑화 폴리카보네이트 수지를 생성한다.

발명의 상세한 설명

본원은 (a) 1종 이상의 대칭성 활성 방향족 카보네이트 및 (b) 1종 이상의 선택적으로 치환된 페놀을 포함하는 것으로, 상이한 종의 혼합물인 말단-캡핑제의 용도에 관한 것이다.

본 발명은 또한 이 유형의 말단-캡핑제를 사용하여 폴리카보네이트 수지를 제조하는 방법에 관한 것이다.

본원의 명세서 및 청구의 범위에서 사용되는 용어 "대칭성 활성화 방향족 카보네이트"는 카보네이트 가교를 통해 연결된 2개의 페놀계 기(페놀계 기는 각각 오르토 위치에서 동일한 전기음성성, 및 따라서 활성화 치환기로 치환되어 있다)를 함유하는 화합물을 의미한다. 이들 대칭성 활성화 방향족 카보네이트 대부분은 하기 화학식으로 표현될 수 있다:

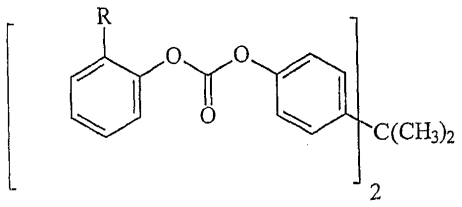


상기 식에서,

R은 전기음성성 치환기이다.

바람직한 전기음성성 치환기는 카보닐-함유 기, 니트로 기 및 할로 기이다. 이 유형의 대칭성 활성화 방향족 카보네이트는 적절한 오르토-치환된 페놀과 포스겐의 반응에 의해 합성될 수 있다.

본 발명의 조성물 및 방법에서 사용하기 위한 대칭성 활성화 방향족 카보네이트는 또한 2당량의 적절한 "활성화" 또는 오르토-치환된 페닐 클로로포르메이트와 비스페놀, 예를 들면 비스페놀 A의 반응에 의해서, 또는 비스-클로로포르메이트와 2당량의 "활성화" 또는 적절하게 오르토-치환된 페놀의 반응에 의해 제조될 수 있다. 비스페놀 A가 사용되는 경우, 생성된 조성물은 하기 화학식의 구조를 갖는다:

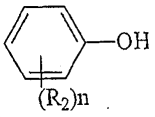


상기 식에서

R은 상기 정의된 바와 같다.

본 발명의 조성물 및 방법에서 사용될 수 있는 대칭성 활성화 방향족 카보네이트의 구체적인 예는 표 1에 요약되어 있다.

본원의 명세서 및 청구의 범위에서 사용되는 용어 "선택적으로 치환된 페놀"은 페놀계 기를 함유하는 화합물을 의미한다. 페놀 기는 치환되거나 비치환될 수 있고, 단 이들은 오르토 위치에서 전기음성성, 및 따라서 활성화 치환기를 포함하지 않는다. 이러한 선택적으로 치환된 페놀의 다수는 하기 화학식의 구조를 따른다:



상기 식에서,

R_2는 각각 독립적으로 H 또는 일부 다른 선택적 치환체이고,

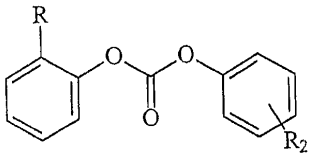
n은 1 내지 5의 정수이다.

궁극적으로 제조된 말단-캡핑 폴리카보네이트의 특성을 개선시키는 적당한 치환체로는 C_1-C_{36} 알킬(직쇄 또는 분지쇄), C_1-C_{36} 알콕시(직쇄 또는 분지쇄) , 아릴(페놀에 직접 결합된 아렌기), 아릴옥시(페놀에 직접 결합된 아릴옥시기), 아릴알킬(직쇄 또는 분지쇄인 C_1-C_{36} 알킬에 의해 페놀에 결합된 아렌), 또는 아릴알콕시(직쇄 또는 분지쇄인 C_1-C_{36} 알킬에 의해 페놀에 결합된 아릴옥시)를 들 수 있다. 본 발명의 방법 및 조성물에서 사용될 수 있는 선택적으로 치환된 페놀의 구체적인 비제한적인 예로는 페놀, p-쿠밀페놀, 3급-부틸페놀, 옥틸페놀, 노닐페놀, 도데실페놀, 3-펜타데실페놀, 및 옥타데실 페놀을 들 수 있다.

대칭성 활성 방향족 카보네이트 및 선택적으로 치환된 페놀의 혼합물은 용융 에스테르교환 반응에 추가되기 전에 예비형성될 수 있거나, 용융 에스테르교환 반응에 카보네이트 및 페놀계 종을 개별적으로 첨가함으로써 동시에 발생할 수도 있다. 동일반응계에서 발생되거나 예비-형성되는 이러한 혼합물은 하기에서는 "말단-캡핑제"로서 지칭한다.

말단 캡핑제에서의 카보네이트 및 페놀의 상대적인 양은 목적하는 생성물의 특성에 따라 변할 수 있다. 활성화 카보네이트의 양이 많으면 수득된 커플링 수준이 증가하는 반면, 선택적으로 치환된 페놀의 양이 비교적 높으면 특정한 작용기의 도입을 개선시키거나 또한 최종 분자량을 제한하기 위해서 사용될 수 있다. 일반적으로, 선택적으로 치환된 페놀에 대한 활성화 카보네이트의 몰비는 적당하게 10:90 내지 90:10일 것이다.

이는 조성물에서 실질적으로 이점 없이 비용을 상승시킬 수 있지만, 본 발명의 말단-캡핑제는 비대칭성 활성화 카보네이트를 포함할 수 있다. 예를 들어, 말단-캡핑제는 하기 화학식의 비대칭성 활성화 카보네이트 25몰% 이하를 함유할 수 있다:

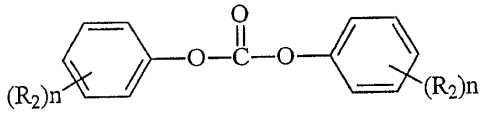


상기 식에서,

R은 전기음성성 치환체이고,

R_2는 수소, C_1-C_{36} 알킬, C_1-C_{36} 알콕시, C_6 -C_{36} 아릴, C_7-C_{36} 아르알킬, 또는 C_7-C_{36} 아르알콕시이다.

말단-캡핑제는 유사하게는 비대칭성 비활성화 카보네이트, 예를 들어 25몰% 이하의 하기 화학식의 대칭성 비활성화 방향족 카보네이트를 포함할 수 있다:



상기 식에서,

R_2는 수소, C_1-C_{36} 알킬, C_1-C_{36} 알콕시기, C_6 -C_{36} 아릴, C_7-C_{36} 아르알킬, 또는 C_7-C_{36}아르알킬옥시이고,

n은 1 내지 5이다.

구체적인 실시양태에서, 말단-캡핑제는 예비-형성되고, 이는 1종 이상의 대칭성 활성화 방향족 카보네이트, 1종 이상의 선택적으로 치환된 페놀 및 이들의 반응 생성물로 필수적으로 구성된다. 이렇게 예비-형성된 말단-캡팡제는 예비형성된 폴리카보네이트에 첨가되기 전에 융용 상태에서 평형에 도달할 수 있지만, 이러한 평형은 요구되지 않는다. 용융된 말단-캡핑제는 순수할 수 있거나, 취급성을 보조하기 위해서 적절한 용매(예를 들어 PETS 또는 톨루엔 및 아세톤의 혼합물)를 포함할 수 있다. 말단-캡핑제의 성분이 개별적으로 첨가되는 경우, 이들은 펠렛, 순수한 용융물, 또는 적당한 용매중의 용액의 형태로 부가될 수 있다.

평형 단계가 도입되는 경우, 이는 예비-평형화(바람직하게) 또는 동일반응계 평형화가 될 것이고, 염기성 촉매의 존재 또는 부재하에서 수행될 수 있다. 대칭성 활성화 방향족 카보네이트에 의한 선택적으로 치환된 페놀의 에스테르교환이 발생하는 조건하에서 평형화를 수행하는 것이 특히 바람직하다. 예를 들어, 2:1의 몰비의 옥타데실페놀 및 비스(메틸 살리실) 카보네이트를 평형화하여 비스(옥타데실페닐)카보네이트 및 메틸 살리실레이트를 형성하고, 액체 상태에서 전자는 후자의 용액의 형태로 존재한다. 이러한 용액은 2종의 화합물을 분리시키지 않고 말단-캡핑하는데 사용될 수 있다.

비대칭성 카보네이트가, 적어도 형식적으로 형성될 수 있도록, 2:1 몰비 미만, 가장 빈번하게는 약 1:1 내지 2:1의 낮은 몰비가 사용될 수 있다. 이러한 비대칭성 카보네이트를 함유하는 말단-캡핑제의 사용은 본 발명의 범주에 속한다. 2:1 초과의 몰비는 비반응된 선택적으로 치환된 페놀의 존재하여 수행될 수 있지만 바람직하지는 않다.

말단-캡핑제에서 사용되는 성분, 및 말단-캡핑제에서의 대칭성 활성화 방향족 카보네이트 및 선택적으로 치환된 페놀의 상대적인 양은, 목적하는 생성물 특성에 따라 변할 수 있다. 일반적으로, 본 발명의 말단-캡핑제를 사용함으로써, (1) 말단-캡핑제가 첨가되지 않은 경우 발생하는 폴리카보네이트와 비교했을 때 개선된 열 안정성, 낮은 수분 흡수율, 개선된 가수분해성 안정성, 및 개선된 대전 성능을 달성할 수 있는 낮은 유리-하이드록실 말단기, (2) 유사한 분자량 및 다분산도의 비작용화 페닐 말단캡핑 폴리카보네이트에 비해 동일하거나 높은 용융 유동(또는 동일하거나 낮은 용융 점도) 및 개선된 전단-감점성(shear-thinning) 레올로지 특성; (3) 유사한 분자량의 비작용화 페닐 말단캡핑화 폴리카보네이트에 비해 높은 연성, 및 (4) 유사한 분자량의 비작용화 페닐 말단캡핑화 폴리카보네이트에 비해 작용화 페닐 말단 캡의 작용에 따른 낮은 유리 전이 온도의 바람직한 특성중 일부 또는 모든 특성을 갖는 폴리카보네이트를 수득할 수 있다. 예를 들어, 125 내지 150℃의 유리 전이 온도가 수득될 수 있다.

말단-캡핑제의 제조:

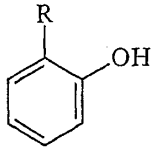
본 발명의 하나의 실시양태에서는, 염기(예를 들어, 나트륨 하이드록사이드)의 존재하에서 물 및 염소화된 용매(예를 들어, 메틸렌 클로라이드)를 사용하여 치환된 페놀 2당량과 포스겐 1당량을 계면 반응시켜 유리된 HCl을 중화시킴으로써 대칭형 활성화 카보네이트를 제조한다. 이 반응에서 부가적인 촉매를 사용하여 축합 반응을 촉진시킬 수 있다. 실시양태중 하나에서, 축합 촉매는 트리에틸 아민, 4급 알킬 암모늄 염 또는 이들의 혼합물이다. 축합 반응이 완결된 후, 유기 생성물상을 산 수용액으로 세척하고 세척액이 중성이 될 때까지 물로 세척한다. 증류를 통해 유기 용매를 제거할 수 있고, 말단-캡핑제는 결정화시키거나 증류시켜 회수할 수 있다.

폴리카보네이트 제조공정에서의 말단-캡핑 반응:

본 발명의 말단-캡핑제는 폴리카보네이트의 유리 하이드록실 말단-기의 적어도 일부와 반응하여 말단-캡핑화 폴리카보네이트 수지를 제조하는데 사용된다. 캡핑 반응에서 발생하는 전자-끌기 오르토 치환체를 갖는 페놀이 후공격 반응(backbiting reaction)의 페놀보다 반응성이 떨어지므로 폴리카보네이트의 분자량이 감소하게 된다. 따라서, 부산물인 페놀을 종래 수단(예를 들어, 냉각제로서 냉각수를 사용한 동결 트랩)을 사용하여 오버-헤드 시스템으로 증류시킴으로써 말단-블로킹 폴리카보네이트로부터 제거하고, 이들을 응축시켜 높은 수율의 말단-캡핑 반응을 촉진시킬 수 있다.

말단-캡핑화 폴리카보네이트는 임의의 회수되지 않은 페놀, 임의의 비반응 말단-캡핑제 및 말단-캡핑반응에 대한 부가반응의 임의의 부산물, 예를 들어 말단 2-(알콕시카보닐)페닐 기 등을 여전히 소량 함유할 수 있음을 주목해야 한다. 하나의 실시양태에서, 말단-캡핑화 폴리카보네이트는 전자-끌기 오르토-치환체를 갖는 페놀 및 비반응 말단 블록킹제를 각각 500ppm 미만 및 약 500ppm의 양으로 함유한다. 또다른 실시양태에서, 말단-캡핑화 폴리카보네이트는 말단 2-(알콕시카보닐)페닐 기를 약 2,500ppm 이하의 양, 바람직하게는 말단 2-메톡시카보닐)페닐 기와 같은 말단 2-(알콕시카보닐)페닐 기를 1000ppm 이하로 함유한다.

하나의 실시양태에서는, 하기 화학식의 부산물인 전자-끌기 오르토 치환체를 갖는 페놀을 오버헤드 시스템으로부터 회수하여 신규한 말단-캡핑제를 제조하는데 재활용한다:



본 발명의 방법에 따라, 활성화 카보네이트 및 비활성화 카보네이트를 함유하는 말단-캡핑제를 유리 하이드록실 말단 기를 갖는 예비형성된 폴리카보네이트 중합체와 혼합한다. 예비형성된 폴리카보네이트 중합체는 폴리카보네이트의 임의의 유형일 수 있고, 용융 에스테르교환 또는 계면 공정에 의해 형성될 수 있으나, 예비성형된 폴리카보네이트는 주로 용융 에스테르교환 공정으로 형성된다.

용융 폴리카보네이트 공정

본 발명의 공정은 용융 또는 에스테르교환 공정이다. 에스테르교환에 의한 폴리카보네이트의 제조는 당해 분야에 익히 공지되어 있으며, 예를 들어 문헌[Organic Polymer Chemistry by K. J. Saunders, 1973, Chapman and Hall Ltd.] 및 미국특허 제 3,442,854 호; 제 5,026,817 호; 제 5,097,002 호; 제 5,142,018 호; 제 5,151,491 호; 및 제 5,340,905 호에 기술되어 있다.

용융 공정에서는, 방향족 디하이드록시 화합물(A) 및 탄산 디에스테르(B)의 용융 중축합에 의해 폴리카보네이트가 생성된다. 이 반응은 회분식 또는 연속식으로 수행될 수 있다. 반응이 수행되는 장치는 탱크, 튜브 또는 컬럼중 임의의 적당한 유형일 수 있다. 연속식 공정에서는 일반적으로 하나 이상의 CSTR 및 하나 이상의 마무리 반응기가 사용된다.

방향족 디하이드록시 화합물(A)의 예로는 비스(하이드록시아릴) 알칸, 예를 들어 비스(4-하이드록시페닐)메탄; 1,1-비스(4-하이드록시페닐)에탄; 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판("비스페놀 A"로도 공지됨); 2,2-비스(4-하이드록시페닐)부탄; 2,2-비스(4-하이드록시페닐)옥탄; 비스(4-하이드록시페닐)페닐메탄; 2,2-비스(4-하이드록시-1-메틸페닐)프로판; 1,1-비스(4-하이드록시-t-부틸페닐)프로판; 및 2,2-비스(4-하이드록시-3-브로모페닐)프로판; 비스(하이드록시아릴)사이클로알칸, 예를 들어 1,1-(4-하이드록시페닐)사이클로펜탄 및 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로헥산; 디하이드록시아릴 에테르, 예를 들어 4,4'-디하이드록시디페닐 에테르 및 4,4'-디하이드록시-3,3'-디메틸페닐 에테르; 디하이드록시디아릴 설파이드, 예를 들어 4,4'-디하이드록시디페닐 설파이드 및 4,4'-디하이드록시-3,3'-디메틸디페닐 설파이드; 디하이드록시디아릴 설폭사이드, 예를 들어 4,4'-디하이드록시디페닐 설폭사이드 및 4,4'-디하이드록시-3,3'-디메틸디페닐 설폭사이드; 및 디하이드록시디아릴 설폰, 예를 들어 4,4'-디하이드록시디페닐 설폰 및 4,4'-디하이드록시-3,3'-디메틸디페닐 설폰을 들 수 있다. 하나의 실시양태에서, 방향족 디하이드록시 화합물은 비스페놀 A(BPA)이다.

탄산 디에스테르(B)의 예로는 디페닐 카보네이트; 디톨릴 카보네이트; 비스(클로로페닐)카보네이트; m-크레실 카보네이트; 및 디나프틸 카보네이트를 들 수 있다. 산업 공정의 하나의 실시양태에서는, 디페닐 카보네이트(DPC)가 사용된다.

또한, 탄산 디에스테르 성분은 폴리에스테르폴리카보네이트를 제조하기 위해 소량, 예를 들어 약 50몰% 이하의 디카복실산 또는 이의 에스테르, 예를 들어 테레프탈산 또는 디페닐 이소프탈레이트를 함유할 수 있다.

폴리카보네이트 제조시, 방향족 디하이드록시 화합물 1몰 당 약 1.0 내지 약 1.30몰의 탄산 디에스테르가 사용된다. 하나의 실시양태에서는, 약 1.01 내지 약 1.20몰의 탄산 디에스테르가 사용된다. 이러한 방법은 말단 알킬페닐기의 함량이 약 0.25% 이상, 바람직하게는 0.5몰% 이상인 폴리카보네이트를 형성할 수 있다.

선택적인 종결제/말단-캡핑제

용융 공정의 하나의 실시양태에서는, 당해 분야에 공지된 부가적인/선택적인 종결제 또는 말단-캡핑제가 사용될 수도 있다. 종결제의 예로는 페놀, p-t-부틸페놀, p-쿠밀페놀, 옥틸페놀, 노닐페놀 및 당해 분야에 익히 공지된 기타 말단-캡핑제를 들 수 있다.

선택적인 분지제

본 발명의 공정의 하나의 실시양태에서는, 경우에 따라 분지제가 사용된다. 분지제는 익히 공지되어 있으며, 3개 이상의 작용기(하이드록실, 카복실, 카복실산 무수물 또는 이들의 혼합물일 수 있다)를 갖는 다작용성 유기 화합물을 포함할 수 있다. 특정 예로는 트리멜리트산 무수물, 트리스(p-하이드록시 페닐) 에탄, 이사틴-비스페놀, 트리스-페놀 TC (1,3,5-트리스((p-하이드록시페닐)이소프로필)벤젠), 트리스페놀 PA(4(4(1,1-비스(p-하이드록시페닐)-에틸)α,α-디메틸 벤질)페놀 및 벤조페논 테트라카복실산을 들 수 있다.

선택적인 촉매

폴리카보네이트 합성은 에스테르교환 반응을 촉진시키기 위한 촉매의 존재하에 수행될 수 있다. 예로는 그자체 또는 산화물, 수산화물, 아미드 화합물, 알콜화물 및 페놀레이트로서의 알칼리 금속 및 알칼리 토금속; 염기성 금속 옥사이드(예를 들어, ZnO, PbO 및 Sb_2O_3); 유기티탄 화합물; 가용성 망간 화합물; 질소-함유 염기성 화합물 및 칼슘, 마그네슘, 아연, 납, 주석, 망간, 카드뮴 및 코발트의 아세테이트; 및 질소-함유 염기성 화합물 및 붕소 화합물, 질소-함유 염기성 화합물 및 알칼리(알칼리 토금속) 금속 화합물, 및 질소-함유 염기성 화합물, 알칼리(알칼리 토금속) 금속 화합물 및 붕소 화합물과 같은 촉매 시스템을 들 수 있다.

본 발명의 하나의 실시양태에서, 에스테르교환 반응 촉매는 4급 암모늄 화합물 또는 4급 포스포늄 화합물이다. 이러한 화합물의 비제한적인 예로는 테트라메틸 암모늄 하이드록사이드, 테트라메틸 암모늄 아세테이트, 테트라메틸 암모늄 플루오라이드, 테트라메틸 암모늄 테트라페닐 보레이트, 테트라페닐 포스포늄 플루오라이드, 테트라페닐 포스포늄 테트라페닐 보레이트, 테트라부틸 포스포늄 하이드록사이드, 테트라부틸 포스포늄 아세테이트 및 디메틸 디페닐 암모늄 하이드록사이드를 들 수 있다.

전술한 촉매는 각각 그 자체로 사용되거나, 의도하는 용도에 따라 2개 이상의 유형의 조합물로서 사용될 수 있다. 하나 이상의 촉매가 사용되는 경우, 각각 반응의 상이한 단계에서 용융물로 혼입될 수 있다. 본 발명의 하나의 실시양태에서는, 하나의 촉매의 일부 또는 전체가 말단-캡핑제와 함께 첨가된다.

촉매의 적절한 수준은 부분적으로 사용되는 촉매의 가짓수(예를 들어, 1개 또는 2개)에 따라 좌우될 것이다. 일반적으로, 촉매의 총량은 디하이드록시 화합물의 몰 당 약 1×10^{-8} 내지 약 1.0몰이다. 하나의 실시양태에서, 촉매의 총량은 디하이드록시 화합물의 몰 당 약 1×10^{-5} 내지 약 5×10^{-2}몰이다. 하나 이상의 촉매가 사용되는 경우, 각각 반응이 상이한 단계에서 용융물로 혼입될 수 있다.

폴리카보네이트내 기타 선택적인 성분

본 발명에서, 수득된 폴리카보네이트는 당해 분야에서 일반적으로 사용되는 1종 이상의 열 안정화제, 자외선 흡수제, 이형제, 착색제, 대전방지제, 윤활제, 김서림 방지제, 천연유, 합성유, 왁스, 유기 충전제 및 무기 충전제를 추가로 함유할 수 있다.

용융 공정으로의 말단-캡핑제의 첨가

폴리카보네이트로의 말단-캡핑제의 첨가 방법은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 말단-캡핑제는 회분식 또는 연속식 반응기 시스템에서 반응 생성물로서 폴리카보네이트에 첨가될 수 있다. 말단-캡핑제는 용융 폴리카보네이트에 적당하게 부가되거나 정적 혼합기에서 혼합될 수 있다. 말단-캡핑제는 또한 직렬로 하나 이상의 반응기, 하나 이상의 중합기 및 폴리카보네이트를 수송하는 압출기를 포함하는 반응기 시스템중에 폴리카보네이트와 조합될 수 있다. 이러한 경우, 말단-캡핑제는 하나의 중합기 이전에 적당하게 첨가되거나, 폴리카보네이트가 적어도 초기 반응기를 통과하여 목적하는 분자량을 달성한 후에 첨가된다. 하나의 실시양태에서, 말단-캡핑제는 연속식 반응기 시스템에서 후속 반응기, 예를 들어 중합기 직전 또는 직후에 용융 폴리카보네이트에 첨가된다. 제 2 실시양태에서, 말단-캡핑제는 연속식 반응기 시스템에서 마지막 중합기 이후 반응성 압출에 의해 첨가된다. 제 3 실시양태에서는, 연속식 반응기 시스템에서 제 1 중합기와 제 2 중합기 사이에 첨가된다. 또다른 실시양태에서는, 말단-캡핑제가 제 2 반응기와 제 1 중합기 사이에 첨가된다.

말단-캡핑제의 적절한 사용량은 예비형성된 폴리카보네이트 중합체의 유리 하이드록실 말단기의 양을 기준으로 정해질 수 있다. 일반적으로, 유리 하이드록실 말단 기에 대한 총 카보네이트의 몰비는 요구되는 말단-캡핑제의 수준에 따라 0.5 내지 3.0의 범위에서 변화된다.

일부 반응기 시스템 및 압출기에서는, 불충분한 혼합, 짧은 체류시간 또는 한가지 성분의 급속한 증발로 인해 도입 또는 혼입된 비활성화 말단기 및 활성화 말단기(평형시 비활성화 말단기가 우세하게 존재한다)의 요구되는 평형비에 도달하기 어려울 수 있다. 이러한 경우, 유리하게는 활성화 방향족 카보네이트 및 비활성화 방향족 카보네이트를 소량의 염기성 촉매(예를 들어, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드)의 존재하에 서로 용융혼합하여 도입된 활성화 말단기에 대한 비활성화 말단기의 비율을 증가시킴으로써 카보네이트의 예비평형화된 혼합물 또는 통계학적 혼합물로 이루어진 뒤섞인 생성물을 생성할 수 있다. 본 발명은 하기 비제한적인 실시예를 참조하여 추가적으로 기술된다.

출발물질 폴리카보네이트

모든 실시예에서는, A, B, C 또는 D 등급의 출발물질 폴리카보네이트가 사용되었다. 출발물질은 하기 특성을 갖는 연속식 반응기 시스템에서 용융 공정에 의해 제조되었다:

	폴리카보네이트 A	폴리카보네이트 B	폴리카보네이트 C	폴리카보네이트 e D
중량 평균 분자량 **Mw:**	$8.11*10^3$	$5.15*10^3$	$18.5*10^3$	30.5×10^3 g/mole*
수-평균 분자량 **Mn:**	$4.05*10^3$	$2.73*10^3$	$8.37*10^3$	14.1×10^3 g/mole*
유리 **OH** 함량	4020	6359	834	834 ppm
말단-캡핑 비율	52.1	49.3	79.5	81.0 %

*폴리스티렌 표준물질

실시예에서 하기 항목의 측정을 수행하였다:

(a) 분자량: Mw 및 Mn을 메틸렌 클로라이드중의 1㎎/㎖의 중합체 용액 대 폴리스티렌 표준물질의 GPC 분석법으로 측정하였다. 달리 언급되지 않으면, 측정된 폴리카보네이트 Mw 및 Mn 값은 폴리카보네이트 및 폴리스티렌 표준물질 사이의 체류 부피의 차이에 대하여 보정되었다.

(b) 유리 OH 함량은 메틸렌 클로라이드 용액중에서 $TiCl_4$와 중합체로부터 형성된 착물의 UV/가시광선 분석법으로 측정되었다. 일부 경우에, 유리 OH 함량은 직접 적외선 또는 ^{31}P NMR 방법으로 측정하였다.

말단-캡핑 수준은 유리 OH 함량 및 Mn 값으로부터 계산되었다.

특정 말단 기의 혼입 수준은 NMR로 측정되었다.

일부 말단-캡핑화 폴리카보네이트의 유리 전이 온도는 시차 주사 열량계로 측정되었다.

실시예

실시예 1

질소하에서 회분식 반응기 튜브를 예비 형성된 중합체 A 25g, 노닐페놀 0.1539g(말단 캐핑제 대 유리-OH의 비가 0.5임) 및 비스(메틸 살리실)카보네이트 0.2307g(말단 캐핑제 대 유리-OH의 비가 0.5임)으로 충전하였다. 혼합물을 300℃의 온도까지 가열하고, 20분 동안 교반하였다. 용융물 혼합 단계 이후에 시스템에 0.5mbar의 압력까지 진공화하고, 반응을 20분 동안 계속하였다. 반응 후, 중합체를 반응 튜브로부터 샘플링하였다. 표 2에 요약된 바와 같이, 시료 폴리카보네이트의 말단 캡핑 비가 52.1%에서 83.5%로 증가하였고, 노닐페놀 0.47몰%가 중합체 생성물에 혼입되었다.

실시예 2

실시예 1을 반복하였으나, 단 노닐페놀 대신에 도데실페놀 0.1833g(말단 캐핑제 대 유리-OH의 비가 0.5임) 및 비스(메틸 살리실)카보네이트 0.2307g(말단 캐핑제 대 유리-OH의 비가 0.5임)을 사용하였다. 표 2에 요약된 바와 같이, 시료 폴리카보네이트의 말단 캡핑 비가 52.1%에서 83.0%로 증가하였고, 도데실페놀 0.42몰%가 중합체 생성물에 혼입되었다.

실시예 3

실시예 1을 반복하였으나, 단 노닐페놀 대신에 메타-펜타데실페놀 0.2127g(말단 캐핑제 대 유리-OH의 비가 0.5임) 및 비스(메틸 살리실)카보네이트 0.2307g(말단 캐핑제 대 유리-OH의 비가 0.5임)을 사용하였다. 표 2에 요약된 바와 같이, 시료 폴리카보네이트의 말단 캡핑 비가 52.1%에서 80.9%로 증가하였고, 메타-펜타데실페놀 0.44몰%가 중합체 생성물에 혼입되었다.

실시예 4

이 실시예에서, 연속식 반응 시스템을 사용하였다. 상기 장치는 하나의 단량체 혼합물 교반 탱크, 2개의 예비-중합 탱크 및 하나의 수평 교반 중합 탱크로 이루어진다. 몰비가 1.08:1인 비스페놀 A와 디페닐 카보네이트를 가열된 교반 탱크에 연속적으로 공급하였으며, 여기서 균질한 용액이 생성되었다. 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 약 250당량(2.5×10^{-4}몰/몰 비스페놀 A) 및 NaOH 1당량(1.10^{-6}몰/몰 비스페놀 A)을 제 1 예비-중합 탱크중의 촉매로서 용액에 첨가하였다. 이어, 용액을 순서적으로 배열된 다음번의 예비-중합 탱크 및 수평 교반 중합 탱크에 연속해서 공급하고, 중축합을 수행하여, Mw가 4,150g/몰이고, Mn이 2,730g/몰이고, 말단 캡핑 수준이 약 49%인 실시예 4를 위한 제 2 예비-중합 탱크의 출구 스트림으로부터 배출된 출발 중합체 "B"를 제조하였다.

실시예 4에서, 가열된 정적 혼합기에 의해 2:1 몰비의 비스(메틸 살리실)카보네이트와 도데실페놀을 예비-중합 탱크의 용융된 중합체 출구 스트림(수평 교반 중합 탱크의 출구 스트림)의 용융된 중합체 스트림에 대해 5.7질량%의 양으로 첨가하였다. 표 2에 요약된 바와 같이, 시료 폴리카보네이트의 말단 캡핑 비가 49.3%에서 87.0%로 증가하였고, 도데실페놀 1.08몰%가 중합체 생성물에 혼입되었다.

실시예 5

실시예 4를 반복하였으나, 단 대신에 2:1 몰비의 비스(메틸 살리실)카보네이트와 도데실페놀을 용융된 중합체 스트림에 대해 11.4질량%의 양으로 첨가하였다. 표 2에 요약된 바와 같이, 시료 폴리카보네이트의 말단 캡핑 비가 49.3%에서 90.7%로 증가하였고, 도데실페놀 1.56몰%가 중합체 쇄 말단에 혼입되었다.

실시예 6

질소하에서 회분식 반응기 튜브를 예비형성된 중합체 C 25g, 메타-펜타데실페놀 0.6793g(말단 캐핑제 대 유리-OH의 비가 1.25임) 및 비스(메틸 살리실)카보네이트 1.19g(말단 캐핑제 대 유리-OH의 비가 0.5임)으로 충전하였다. 혼합물을 270℃의 온도까지 가열하고, 20분 동안 교반하였다. 용융물 혼합 단계 이후에 시스템에 0.5mbar의 압력까지 진공을 적용하고, 반응을 30분 동안 계속하였다. 반응 후, 중합체를 반응 튜브로부터 샘플링하였다. 표 2에 요약된 바와 같이, 시료 폴리카보네이트의 말단 캡핑 비가 79.5%에서 98.5%로 증가하였고, 메타-펜타데실페놀 0.72몰%가 중합체 쇄 말단에 혼입되었다.

비교예 1

실시예 1을 반복하였으나, 노닐페놀 및 비스(메틸 살리실)카보네이트를 사용하는 대신에 반응 튜브에 어떠한 말단 캐핑제도 충전하지 않았다. 그 결과는 표 2에 요약되어 있다.

비교예 2

실시예 3을 반복하였으나, 메타-펜타데실페놀 및 비스(메틸 살리실)카보네이트를 사용하는 대신에 메타-펜타데실페놀 0.2127g(말단 캐핑제 대 유리-OH의 비가 0.5임)만을 반응 튜브에 충전하였다. 그 결과는 표 2에 요약되어 있다.

비교예 3

실시예 4를 반복하였으며, 도데실페놀 및 비스(메틸 살리실)카보네이트를 사용하는 대신에 연속식 반응 시스템에 어떠한 말단 캐핑제도 충전하지 않았다. 그 결과는 표 2에 요약되어 있다.

실시예 7

스테인레스강 트위스트형 교반 패들 및 보로실리케이트 유리 반응기 헤드가 장착된 90㎖ 스테인레스강 회분식 반응기에서 용융 에스테르교환 반응을 수행하였다. 폴리카보네이트 D(31.0g), 비스(메틸 살리실)카보네이트(0.49g, 유리 OH의 몰비가 0.98임) 및 메타-펜타데실페놀(0.442g, 유리 OH의 몰비가 0.95임)을 예열된 반응기(180℃)의 웰내에 신속하게 첨가하였다. 이어, 반응기를 300℃ 예열된 알루미늄 자켓에 놓고, 나머지 장치를 가벼운 아르곤 퍼징하에서 조립하였다. 초기에, 용융물은 약한 아르곤 퍼징하에서 5분 동안 10 내지 80rpm으로 교반함으로써 열적으로 평형화시켰다. 이어, 40 내지 80rpm으로 교반하면서, 반응기상의 압력을 0.5 내지 2Torr까지 5분에 걸쳐 감소시켰다. 진공하에서 20분 동안 교반을 계속하고, 휘발 물질을 냉각 트랩에서 수집하였다. 이어, 반응기를 아르곤으로 재가압하고, 용융된 수지를 반응기의 바닥으로부터 수집 트레이로 신속하게 사출하였다.

수지를 수득하였고, 그 특징은 다음과 같다: Mw: 31,250, Mn: 14,545(폴리스티렌 표준물질), Tg: 137℃. (메탄올 및 염화메틸렌을 사용하여) 후속적으로 재침전시켜, 혼입된 알킬페놀 말단 캐핑제가 1.46몰%이고, 말단 캐핑이 96%인 백색 분말을 수득하였다.

실시예 8

실시예 7을 반복하였으나, 대신에 스테인레스강 회분식 반응기를 폴리카보네이트 D(31g), 비스(메틸 살리실)카보네이트(0.49g, 유리 OH의 몰비가 0.98임) 및 옥타데실페놀(0.50g, 유리 OH의 몰비가 0.95임)로 충전하였다. 말단-캐핑된 수지를 수득하였으며, 그 특징은 다음과 같다: Mw: 30,856, Mn: 14,467(폴리스티렌 표준물질), Tg: 134℃. (메탄올 및 염화메틸렌을 사용하여) 후속적으로 재침전시켜, 혼입된 알킬페놀 말단 캐핑제가 0.85몰%이고, 말단 캐핑이 94.5%인 백색 분말을 제공하였다.

실시예 9

실시예 7을 반복하였으며, 대신에 스테인레스강 회분식 반응기를 폴리카보네이트 D(30.0g), 비스(메틸 살리실) 카보네이트(0.97g, 유리 OH의 몰비가 2.00임) 및 4-3급-부틸페놀(0.22g, 1.47mmol, 유리 OH의 몰비가 1.00임)로 충전하였다. 말단-캐핑된 수지를 수득하였으며, 그 특징은 다음과 같다: Mw: 36,442, Mn: 19,382(폴리스티렌 표준물질), Tg: 147℃. (메탄올 및 염화메틸렌을 사용하여) 후속적으로 재침전시켜, 혼입된 알킬페놀 말단 캐핑제가 10.5몰%이고, 말단 캐핑이 96.5%인 백색 분말을 제공하였다.

비교예 4

실시예 7을 반복하였으나, 대신에 스테인레스강 회분식 반응기를 폴리카보네이트 D(31.0g), 비스(메틸 살리실)카보네이트(0.49g, 1.48mmol, 유리 OH의 몰비가 0.98임)로 충전하였고, 어떠한 알킬페놀 말단 캐핑제도 포함하지 않았다. 말단-캐핑된 수지를 수득하였으며, 그 특징은 다음과 같다: Mw: 39,090, Mn: 17,314(폴리스티렌 표준물질), Tg: 145℃, 혼입된 메틸 살리실레이트 말단 캐핑제: 0.74몰%, 및 말단 캐핑: 98.9%.

비교예 5

실시예 7을 반복하였으나, 대신에 스테인레스강 회분식 반응기를 폴리카보네이트 D(31.0g) 및 메타-펜타데실페놀(0.442g 유리-OH의 비가 0.95임)로 충전하였지만, 어떠한 비스(메틸 살리실)카보네이트도 포함하지 않았다. 말단-캐핑된 수지를 수득하였으며, 그 특징은 다음과 같다: Mw: 24,819, Mn: 11,497(폴리스티렌 표준물질), Tg: 131℃. (메탄올 및 염화메틸렌을 사용하여) 후속적으로 재침전시켜, 혼입된 알킬페놀 말단 캐핑제가 1.02몰%이고, 말단 캐핑이 81%인 백색 분말을 제공하였다.

실시예 10

비스(메틸 살리실)카보네이트 5.78g(17.4mmol), 4-t-부틸페놀 5.20g(34.6mmol) 및 0.001M 수산화나트륨 수용액 18㎕의 혼합물을 아르곤으로 퍼징하고, 290 내지 295℃에서 9분 동안 가열하고, 냉각시켰다. 양성자 핵 자기 공명 분광법에 의해 메틸 살리실레이트중의 비스(4-t-부틸페닐)카보네이트의 47중량% 수용액인 것으로 밝혀졌으며, 말단-캐핑제로서 유용하였다.

실시예 11

비스(메틸 살리실)카보네이트(5.78g, 17.4mmol), 옥타데실페놀(12.0g, 34.6mmol) 및 0.001M 수산화나트륨 수용액 18㎕를 아르곤으로 퍼징하고, 290 내지 295℃에서 9분 동안 가열하고, 냉각시켰다. 양성자 핵 자기 공명 분광법에 의해 메틸 살리실레이트와 비스(옥타데실페닐)카보네이트의 혼합물(2:1 몰비)인 것으로 밝혀졌다. 메틸 살리실레이트는 증류법에 의해 제거하여 순수한 비스-옥타데실페닐 카보네이트를 제공하였고, 이는 말단-캡핑제로서 유용하다.

비교예 6

디페닐 카보네이트(3.97g, 17.4mmol), 옥타데실페놀(12g, 34.6mmol) 및 0.001M 수산화나트륨 수용액 18㎕를 아르곤으로 퍼징하고, 295℃에서 9분 동안 가열하고, 냉각시켰다. 생성된 액체는 양성자 핵 자기 공명 분광법에 의해 특징지어 졌으며, 이로서 옥타데실페놀의 1/2만이 반응하였다는 것을 나타냈다. 반응 생성물은 대칭 및 비대칭 카보네이트의 미결정된 혼합물이었다.

실시예 12

비스(메틸 살리실)카보네이트(5.78g, 17.4mmol), 옥타데실페놀(6.0g, 17.4mmol) 및 0.001M 수산화나트륨 수용액 18㎕를 모으고, 아르곤으로 퍼징하였다. 혼합물을 295℃에서 9분 동안 가열하고, 냉각시켰다. 얻어진 액체는 양성자 핵 자기 공명 분광법에 의해 특징지어 졌으며, 이는 옥타데실페놀이 완전히 소비되고, 비스(메틸 살리실)카보네이트가 거의 완전히 소비되었음(18몰% 잔류)을 나타낸다. 이러한 사실은, 카보네이트 생성물의 주성분이 비대칭 카보네이트이고, 나머지가 옥타데실페놀의 대칭 카보네이트였음을 제안한다. 상기 혼합물은 말단-캐핑제로서 유용하다.

표 1.

대칭형 활성화 카보네이트의 예

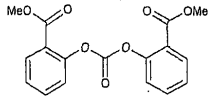
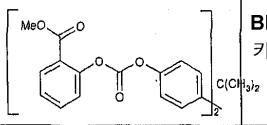
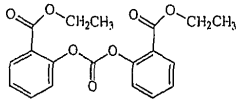
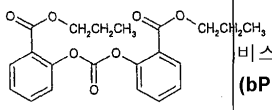
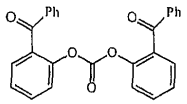
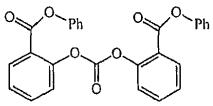
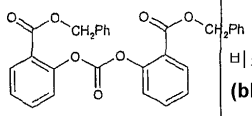
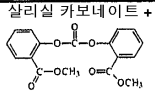
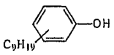
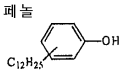
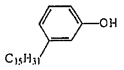
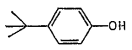
구조식	명칭(약어)	데이타
	비스(메틸 살리실) 카보네이트 **(bMSC)**	MW = 330 mp 109 °C
	**BPA-**비스(메틸살리실) 카보네이트	MW = 572
	비스(에틸 살리실) 카보네이트 **(bESC)**	MW = 358
	비스(프로필 살리실) 카보네이트 **(bPrSC)**	MW = 386 mp = 57-58 °C
	비스(2-벤조일페닐) 카보네이트	MW = 422 mp = 111-112°C
	비스(페닐 살리실) 카보네이트 **(bPhSC)**	MW = 454
	비스(벤질 살리실) 카보네이트 **(bBSC)**	MW = 482 mp = 68.5-71°C

표 2.

말단캡핑의 예

실시예		명칭 및 구조식	말단캡핑제 EC/유리-OH 몰비	Mw (g/몰)	Mn (g/몰)	말단캡핑비(%)	혼입량 (몰%)
실시예 1	A	b-메틸 살리실 카보네이트 +  노닐페놀 	0.50 0.50	21478	10386	83.5	0.47
실시예 2	A	b-메틸 살리실 카보네이트 + 도데실페놀 	0.50 0.50	18291	8984	83.0	0.42
실시예 3	A	b-메틸 살리실 카보네이트 + 메타-펜타데실페놀 	0.50 0.50	19572	10631	80.9	0.44
실시예 4	B	b-메틸 살리실 카보네이트 + 도데실페놀	2.0 1.0	16768	8910	87	1.08
실시예 5	B	b-메틸 살리실 카보네이트 + 도데실페놀	2.0 1.0	14371	7905	90.7	1.56
실시예 6	C	b-메틸 살리실 카보네이트 + 메타-펜타데실페놀	2.00 1.25	15428	8290	98.5	0.72
비교예 1	A	-	-	17870	8171	75.9	NA
비교예 2	A	메타-펜타데실페놀	0.50	9674	5257	68.4	0.32
비교예 3	B	-	-	18558	9988	41.2	NA
실시예 7	D	b-메틸 살리실 카보네이트 + 메타-펜타데실페놀	0.98 0.95	31250*	14545*	96.0	1.46
실시예 8	D	b-메틸 살리실 카보네이트 + 옥타데실페놀	0.98 0.95	30856*	14467*	94.5	0.85
실시예 9	D	b-메틸 살리실 카보네이트 + 4-3급 부틸페놀 	2.0 1.0	36442*	19382*	96.5	1.05
비교예 4	D	b-메틸 살리실 카보네이트	0.98	39090*	17314*	98.9	0.74
비교예 5	D	메타-펜타데실페놀	0.95	24819*	11497*	81.0	1.02

(57) 청구의 범위

청구항 1.

용융 에스테르교환 반응에서 유리 하이드록실 말단 기를 갖는 폴리카보네이트 및 말단 캡핑제를 포함하는 혼합물을 처리하여 폴리카보네이트 수지를 제조하는 단계를 포함하는 말단 캡핑화 폴리카보네이트 수지를 제조하는 방법으로서,

말단 캡핑제가 (a) 하나이상의 대칭성 활성화 방향족 카보네이트 및 (b) 선택적으로 치환된 하나이상의 페놀의 혼합물을 포함함으로써 상기 말단 캡핑제가 상기 폴리카보네이트의 유리 하이드록실 말단 기의 적어도 일부와 반응하여 말단 캡핑화 폴리카보네이트 수지를 제조하는, 말단 캡핑화 폴리카보네이트 수지의 제조 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

말단 캡핑제가 대칭성 활성화 방향족 카보네이트 및 선택적으로 치환된 페놀을 10 : 90 내지 90 : 10의 몰비로 함유하는 방법.

청구항 3.

제 2 항에 있어서,

말단 캡핑제에서의 총 카보네이트 대 유리 하이드록실 말단 기의 몰비가 0.5 : 3이 되는 양으로 말단 캡핑제를 첨가하는 방법.

청구항 4.

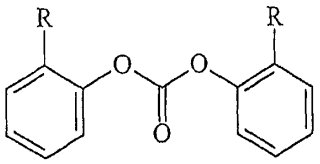
제 1 항에 있어서,

말단 캡핑제에서의 총 카보네이트 대 유리 하이드록실 말단 기의 몰비가 0.5 : 3이 되는 양으로 말단 캡핑제를 첨가하는 방법.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

말단 캡핑제가 대칭성 활성화 방향족 카보네이트로서 하기 화학식의 화합물을 포함하는 방법:



상기 식에서, R은 전기음성성(electronegative) 치환체이다

청구항 6.

제 5 항에 있어서,

전기음성성 치환체 R이 니트로, 할로 또는 카보닐 함유 기인 방법.

청구항 7.

제 6 항에 있어서,

전기음성성 치환체 R이 메톡시카보닐, 에톡시카보닐, 프로폭시카보닐, 페닐카보닐, 페녹시카보닐 또는 벤질옥시카보닐인 방법.

청구항 8.

제 7 항에 있어서,

전기음성성 치환체 R이 메톡시카보닐인 방법.

청구항 9.

제 6 항에 있어서,

말단 캡핑제가 대칭성 활성화 방향족 카보네이트와 선택적으로 치환된 페놀을 10 : 90 내지 90 : 10의 몰비로 함유하는 방법.

청구항 10.

제 9 항에 있어서,

말단 캡핑제에서의 총 카보네이트 대 유리 하이드록실 말단 기의 몰비가 0.5 : 3이 되는 양으로 말단 캡핑제를 첨가하는 방법.

청구항 11.

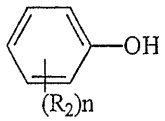
제 6 항에 있어서,

말단 캡핑제에서의 총 카보네이트 대 유리 하이드록실 말단 기의 몰비가 0.5 : 3이 되는 양으로 말단 캡핑제를 첨가하는 방법.

청구항 12.

제 5 항에 있어서,

선택적으로 치환된 페놀이 하기 화학식의 화합물인 방법:



상기식에서,

치환체 R_2은 각각 독립적으로 H, C_1 내지 C_{36} 알킬, C_1 내지 C_{36} 알콕시, C_6 내지 C_{36} 아릴, C_6 내지 C_{36} 아릴옥시, C_7 내지 C_{36} 아릴알킬, 또는 C_7 내지 C_{36} 아릴알콕시이며,

n은 1 내지 5의 정수이다.

청구항 13.

제 12 항에 있어서,

선택적으로 치환된 페놀이 페놀, p-쿠밀페놀, 4-3급-부틸페놀, 옥틸페놀, 노닐페놀, 도데실페놀, 3-펜타데실페놀, 또는 옥타데실페놀인 방법.

청구항 14.

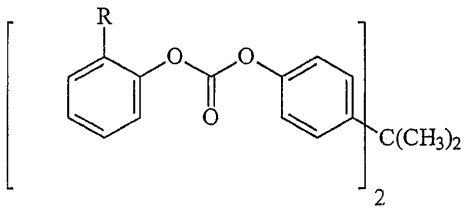
제 12 항에 있어서,

선택적으로 치환된 페놀이 4-3급-부틸페놀, 노닐페놀, 도데실페놀, 3-펜타데실페놀, 또는 옥타데실페놀인 방법.

청구항 15.

제 1 항에 있어서,

말단 캡핑제가 대칭성 활성화 방향족 카보네이트로서 하기 화학식의 화합물을 포함하는 방법:



상기 식에서, R은 전기음성성 치환체이다.

청구항 16.

제 15 항에 있어서,

전기음성성 치환체 R이 니트로, 할로, 또는 카보닐 함유 기인 방법.

청구항 17.

제 16 항에 있어서,

말단 캡핑제가 대칭성 활성화 방향족 카보네이트와 선택적으로 치환된 페놀을 10 : 90 내지 90 : 10의 몰비로 함유하는 방법.

청구항 18.

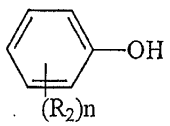
제 17 항에 있어서,

말단 캡핑제에서의 총 카보네이트 대 유리 하이드록실 말단 기의 몰비가 0.5 : 3이 되는 양으로 말단 캡핑제를 첨가하는 방법.

청구항 19.

제 15 항에 있어서,

선택적으로 치환된 페놀이 하기 화학식의 화합물인 방법:



상기식에서,

치환체 R_2는 각각 독립적으로 H, C_1 내지 C_{36} 알킬, C_1 내지 C_{36} 알콕시, C_6 내지 C_{36} 아릴, C_6 내지 C_{36} 아릴옥시, C_7 내지 C_{36} 아릴알킬 또는 C_7 내지 C_{36} 아릴알콕시이며,

n은 1 내지 5의 정수이다.

청구항 20.

제 19 항에 있어서,

선택적으로 치환된 페놀이 페놀, p-쿠밀페놀, 4-3급-부틸페놀, 옥틸페놀, 노닐페놀, 도데실페놀, 3-펜타데실페놀, 또는 옥타데실페놀인 방법.

청구항 21.

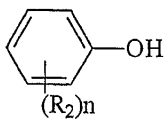
제 19 항에 있어서,

선택적으로 치환된 페놀이 4-3급-부틸페놀, 노닐페놀, 도데실페놀, 3-펜타데실페놀, 또는 옥타데실페놀인 방법.

청구항 22.

제 1 항에 있어서,

선택적으로 치환된 페놀이 하기 화학식의 화합물인 방법:



상기식에서,

치환체 R_2는 각각 독립적으로 H, C_1 내지 C_{36} 알킬, C_1 내지 C_{36} 알콕시, C_6 내지 C_{36} 아릴, C_6 내지 C_{36} 아릴옥시, C_7 내지 C_{36} 아릴알킬, 또는 C_7 내지 C_{36} 아릴알콕시이며,

n은 1 내지 5의 정수이다.

청구항 23.

제 22 항에 있어서,

선택적으로 치환된 페놀이 페놀, p-쿠밀페놀, 4-3급-부틸페놀, 옥틸페놀, 노닐페놀, 도데실페놀, 3-펜타데실페놀, 또는 옥타데실페놀인 방법.

청구항 24.

제 22 항에 있어서,

선택적으로 치환된 페놀이 4-3급-부틸페놀, 노닐페놀, 도데실페놀, 3-펜타데실페놀, 또는 옥타데실페놀인 방법.

청구항 25.

제 1 항에 있어서,

말단 캡핑제를 연속 또는 반연속 유형의 반응기 시스템에서 폴리카보네이트에 첨가하는 방법.

청구항 26.

제 25 항에 있어서,

반응기 시스템이 직렬의 두개 이상의 반응기로 구성되는 방법.

청구항 27.

제 25 항에 있어서,

정적 혼합기를 사용하여 말단 캡핑제를 폴리카보네이트에 첨가하는 방법.

청구항 28.

제 1 항에 있어서,

형성된 폴리카보네이트가 말단 캡핑화 반응에서 발생된 전자-끌기 오르토 치환체를 갖는 페놀을 500ppm 이하의 함량으로 함유하는 방법.

청구항 29.

제 1 항에 있어서,

형성된 폴리카보네이트가 말단 캡핑화 반응에서 발생된 전자-끌기 오르토 치환체를 갖는 페놀을 100ppm 이하의 함량으로 함유하는 방법.

청구항 30.

제 1 항에 있어서,

형성된 폴리카보네이트가 500ppm 이하의 말단 캡핑제를 함유하는 방법.

청구항 31.

제 1 항에 있어서,

형성된 폴리카보네이트가 100ppm 이하의 말단 캡핑제를 함유하는 방법.

청구항 32.

제 1 항에 있어서,

형성된 폴리카보네이트가 말단 2-(알콕시카보닐)페닐, 2-(페녹시카보닐)페닐, 2-(벤질옥시카보닐)페닐, 및 2-벤조일페닐 기를 5000ppm 이하의 함량으로 갖는 방법.

청구항 33.

제 1 항에 있어서,

형성된 폴리카보네이트가 말단 2-(메톡시카보닐)페닐 기를 2500ppm 이하의 함량으로 갖는 방법.

청구항 34.

제 1 항에 있어서,

형성된 폴리카보네이트가 말단 2-(메톡시카보닐)페닐 기를 1000ppm 이하의 함량으로 갖는 방법.

청구항 35.

제 1 항에 있어서,

형성된 폴리카보네이트가 말단 알킬페닐 기를 약 0.25몰% 이상의 함량으로 갖는 방법.

청구항 36.

제 1 항에 있어서,

형성된 폴리카보네이트가 말단 알킬페닐 기를 약 0.5몰% 이상의 함량으로 갖는 방법.

청구항 37.

제 1 항에 있어서,

형성된 폴리카보네이트가 약 125 내지 150℃의 유리 전이 온도를 갖는 방법.

청구항 38.

제 1 항에 있어서,

형성된 폴리카보네이트가 유사한 수 평균 분자량 및 다분산도를 갖는 페닐 캡핑화 용융 폴리카보네이트와 동일하거나 이보다 작은 용융 점도를 갖는 방법.

청구항 39.

제 1 항에 있어서,

대칭성 활성화 방향족 카보네이트 및 선택적으로 치환된 페놀이 예비-평형화되며, 이러한 예비-평형화는 염기성 촉매의 존재 또는 부재하에서 수행되는 방법.

청구항 40.

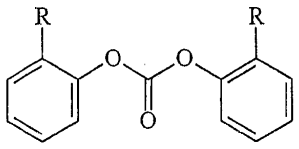
제 39 항에 있어서,

선택적으로 치환된 페놀 및 대칭성 활성화 방향족 카보네이트가 최대 2 : 1의 몰비로 평형화 동안 존재하는 방법.

청구항 41.

제 40 항에 있어서,

대칭성 활성화 방향족 카보네이트가 하기 화학식을 갖는 방법:



상기 식에서, R은 전기음성성 치환체이다.

청구항 42.

제 41 항에 있어서,

전기음성성 치환체 R이 니트로, 할로, 또는 카보닐 함유 기인 방법.

청구항 43.

제 42 항에 있어서,

전기음성성 치환체 R이 메톡시카보닐, 에톡시카보닐, 프로폭시카보닐, 페닐카보닐, 페녹시카보닐, 또는 벤질옥시카보닐인 방법.

청구항 44.

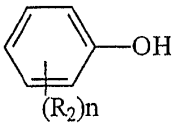
제 43 항에 있어서,

전기음성성 치환체 R이 메톡시카보닐인 방법.

청구항 45.

제 40 항에 있어서,

선택적으로 치환된 페놀이 하기 화학식의 화합물인 방법:



상기식에서,

치환체 R_2는 각각 독립적으로 H, C_1 내지 C_{36} 알킬, C_1 내지 C_{36} 알콕시, C_6 내지 C_{36} 아릴, C_6 내지 C_{36} 아릴옥시, C_7 내지 C_{36} 아릴알킬 또는 C_7 내지 C_{36} 아릴알콕시이며,

n은 1 내지 5의 정수이다.

청구항 46.

제 45 항에 있어서,

선택적으로 치환된 페놀이 페놀, p-쿠밀페놀, 4-3급-부틸페놀, 옥틸페놀, 노닐페놀, 도데실페놀, 3-펜타데실페놀, 또는 옥타데실페놀인 방법.

청구항 47.

제 12 항에 있어서,

선택적으로 치환된 페놀이 4-3급-부틸페놀, 노닐페놀, 도데실페놀, 3-펜타데실페놀, 또는 옥타데실페놀인 방법.

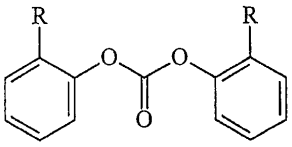
청구항 48.

(a) 1종 이상의 대칭성 활성화 방향족 카보네이트 및 (b) 1종 이상의 선택적으로 치환된 페놀의 혼합물로 필수적으로 구성되고, 선택적으로 용매 중에 존재하고, 선택적으로 염기성 에스테르교환 반응 촉매를 포함하는 말단 캡핑제.

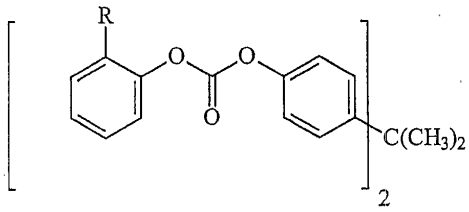
청구항 49.

제 48 항에 있어서,

말단 캡핑제가 대칭성 활성화 방향족 카보네이트로서 하기 화학식의 화합물을 포함하는 말단 캡핑제:



또는



상기 식에서, R은 전기음성성 치환체이다.

청구항 50.

제 49 항에 있어서,

전기음성성 치환체 R이 니트로, 할로 또는 카보닐 함유 기인 말단 캡핑제.

청구항 51.

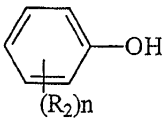
제 50 항에 있어서,

전기음성성 치환체 R이 메톡시카보닐, 에톡시카보닐, 프로폭시카보닐, 페닐카보닐, 페녹시카보닐, 또는 벤질옥시카보닐인 말단 캡핑제.

청구항 52.

제 51 항에 있어서,

선택적으로 치환된 페놀이 하기 화학식의 화합물인 말단 캡핑제:



상기식에서,

치환체 R_2는 각각 독립적으로 H, C_1 내지 C_{36} 알킬, C_1 내지 C_{36} 알콕시, C_6 내지 C_{36} 아릴, C_6 내지 C_{36} 아릴옥시, C_7 내지 C_{36} 아릴알킬, 또는 C_7 내지 C_{36} 아릴알콕시이며,

n은 1 내지 5의 정수이다.

청구항 53.

제 52 항에 있어서,

선택적으로 치환된 페놀이 페놀, p-쿠밀페놀, 4-3급-부틸페놀, 옥틸페놀, 노닐페놀, 도데실페놀, 3-펜타데실페놀, 또는 옥타데실페놀인 말단 캡핑제.

청구항 54.

제 49 항에 있어서,

각각의 전기음성성 치환체 R이 메톡시카보닐인 말단 캡핑제.

청구항 55.

제 54 항에 있어서,

선택적으로 치환된 페놀이 4-3급-부틸페놀, 노닐페놀, 도데실페놀, 3-펜타데실페놀, 또는 옥타데실페놀인 말단 캡핑제.

청구항 56.

제 48 항에 있어서,

말단 캡핑제가 대칭성 활성화 방향족 카보네이트와 선택적으로 치환된 페놀을 10 : 90 내지 90 : 10의 몰비로 함유하는 말단 캡핑제.

청구항 57.

제 49 항에 있어서,

선택적으로 치환된 페놀과 활성화 방향족 카보네이트가 최대 2 : 1의 몰비로 예비-평형화되는 말단 캡핑제.

요약

본 발명은, 유리 하이드록실-말단 기를 갖는 폴리카보네이트, 및 (a) 1종 이상의 대칭성 활성화 방향족 카보네이트 및 (b) 1종 이상의 선택적으로 치환된 페놀을 포함하는 말단-캡핑제를 포함하는 혼합물을 용융 에스테르교환 반응시켜 폴리카보네이트 수지를 수득하는 단계를 포함하는 폴리카보네이트 수지를 말단-캡핑화하는 방법으로서, 상기 말단-캡핑제는 상기 폴리카보네이트의 유리 하이드록실 말단 기중 적어도 몇몇과 반응하여 말단-캡핑화 폴리카보네이트 수지를 수득한다.