



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0026973
(43) 공개일자 2012년03월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 3/00 (2006.01) *C08F 2/01* (2006.01)
B01F 3/10 (2006.01) *C08G 64/20* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0088972
(22) 출원일자 2011년09월02일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장 10176192.2 2010년09월10일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
메가 데이터 게임베하
독일, 라틴겐 40878, 구스타프-린텐-스트라쎄 34
(72) 발명자
이-린 추
타이완, 신쥬 시티 300, 쿠지에위안 로드, 레인
173, 넘버 18
(74) 대리인
이정순, 권혁록

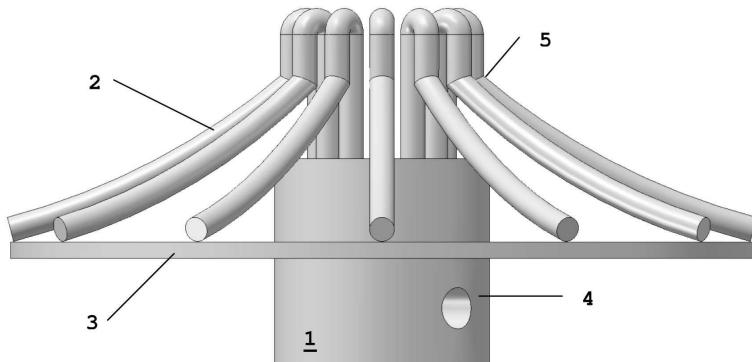
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 고 점도 물질의 중합화법

(57) 요 약

본 발명은 새로운 중합화 방법에 대한 것으로, 폴리카보네이트나 폴리스티렌과 같은 고 점도의 고 분자량 생성물을 합리적 시간 내에 중합화 하는데 적합하다. 본 발명의 중합화 방법은, 적어도 중합화 반응의 최종 단계에서, 두 개의 서로 다른, 제1 및 제2 혼합 수단으로 지정되는, 기계적 혼합 방법이 서로의 대안으로 사용된다. 제1 혼합 수단은, 기계적 혼합 및 중력 혼합에 의해 처리될 물질 내에 새로운 표면을 형성하며, 반면에 제2 혼합 수단은, 중력 혼합에 의해서만 처리될 뿐, 기계적 혼합에 의해서는 처리되지 않는 물질 내에 새로운 표면을 형성 한다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

고 점도 중합체 물질의 제조 방법에 있어서,
 상기 중합체 물질의 제조 방법의 적어도 한 단계에서, 제1 혼합 수단 및 제2 혼합 수단을 결합하여 사용하고,
 상기 제1 혼합 수단은 기계적 혼합 및 중력 이용 혼합에 의해 처리되는 물질 내에 새로운 표면을 형성하며,
 상기 제2 혼합 수단은, 기계적 혼합에 의해서는 일부만 처리되고, 대부분 중력 이용 혼합에 의해서 처리되는 물
 질 내에 새로운 표면을 형성하는, 고 점도 중합체 물질의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
 다수의 상기 제1 혼합 수단 및 상기 제2 혼합 수단이 사용되는 것을 특징으로 하는, 고 점도 중합체 물질의 제
 조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,
 상기 제1 혼합 수단 및 상기 제2 혼합 수단이 교대로 사용되는 것을 특징으로 하는, 고 점도 중합체 물질의 제
 조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 제1 혼합 수단 및 상기 제2 혼합 수단이 교대가 아닌 순서로 사용되는 것을 특징으로 하는, 고 점도 중합
 체 물질의 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 제1 혼합 수단 및 상기 제2 혼합 수단을 배치하되, 처리될 상기 물질이 상기 제1 혼합 수단 및 상기 제2
 혼합 수단을 수직으로 통과하도록 배치하는 것을 특징으로 하는, 고 점도 중합체 물질의 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 고 점도 중합체 물질이 폴리카보네이트임을 특징으로 하는, 고 점도 중합체 물질의 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 혼합 수단이 회전 디스크를 포함하는 것을 특징으로 하는, 고 점도 중합체 물질의 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

처리될 상기 물질의 유입 시 평균 분자량이 5,000 이상임을 특징으로 하는, 고 점도 중합체 물질의 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

적어도 하나의 상기 제1 혼합 수단을 빠져나가는 물질의 평균 분자량이 10,000 이상임을 특징으로 하는, 고 점도 중합체 물질의 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

적어도 하나의 상기 제1 혼합 수단 및 적어도 하나의 상기 제2 혼합 수단을 빠져나가는 중합체 물질의 최종 평균 분자량이 15,000 이상임을 특징으로 하는, 고 점도 중합체 물질의 제조 방법.

청구항 11

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 혼합 수단 및 상기 제2 혼합 수단을 배치하되, 처리될 상기 물질이 상기 제1 혼합 수단 및 상기 제2 혼합 수단을 수평으로 통과하도록 배치하는 것을 특징으로 하는, 고 점도 중합체 물질의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 제1 혼합 수단 및 상기 제2 혼합 수단은 압출기 형태의 혼합 수단이며, 여기에서 압출기 스크류의 구성부분은 상기 압출기 스크류의 중심축에 평행하게 배치되는 바 또는 로드를 추가로 보여주는 것을 특징으로 하는, 고 점도 중합체 물질의 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 압출기 스크류는, 전체 길이상으로, 상기 압출기 스크류의 중심축에 실질적으로 평행하게 배치되는 추가적인 바 또는 로드를 포함하는 것을 특징으로 하는, 고 점도 중합체 물질의 제조 방법.

청구항 14

제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

처리될 상기 물질의 유입 시 평균 분자량이 10,000 이상임을 특징으로 하는, 고 점도 중합체 물질의 제조 방법.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 새로운 중합화(polymerization) 방법에 대한 것이다.
- [0002] 많은 중합화 반응은 고(high) 점도(점성)(viscosity) 물질(material)의 처리를 수반한다. 예를 들어, 용융된(molten) 폴리카보네이트(polycarbonate)의 점도는 높고, 따라서 폴리카보네이트로부터 이물질을 제거하는 것이 어렵다.
- [0003] 더욱이, 그러한 고 점도 물질을 처리하는 동안, 중합화(polymerization) 반응 부산물의 증발(폴리카보네이트 제조 과정에서와 같은) 및 미반응 모노머(monomers)의 증발(폴리스티렌 기반 물질의 제조 과정에서와 같은)을 가능하게 하고, 모든 성분의 양호한 혼합을 획득(표면생성시 내재적으로 획득되는)하거나, 또는 중합화 반응의 추가 완료(폴리스티렌 기반의 중합체 또는 폴리카보네이트의 제조의 예)를 허용하기 위하여, 새로운 표면이 지속적으로 형성되는 것이 요구된다.

[0004]

배경기술

- [0005] 다양한 형태의 중합반응기가 이러한 방법을 위해 개발되어 왔는데, 수평 트윈-스크류 반응기(reactor)와 같은, 고 점도 반응 혼합물의 기계적 애지테이션(agitation)을 포함하는 반응기 또는 낙하-필름-증발기와 같은, 효율적인 표면 재생성 및 고 점도 화합물의 혼합을 위해 중력(gravity)을 사용하는 정적인 혼합기가 그러한 예이다. 그러한 중합화 반응기 및 방법은 미국 등록 특허 5, 932,683, 유럽 공개특허 EP 1 760 105 A1, EP 1 760 106 A1, EP 1 760 107 A1, EP 1 760 108 A1 및 EP 1 760 109 A1에 기재되어 있다.
- [0006] 그러나, 종래의 이러한 고 점도 중합화 화합물의 처리 방안들은 여러 가지 문제점이 있다. 예를 들어, 트윈 스큐루 반응기로 생산한 폴리카보네이트 레진은, 트윈 스큐루 반응기에서의 처리 동안에 높은 전단률(shear rate) 및 상응하는 고온에 의해, 탈색 및 낮은 안정성을 나타낸다. 또한, 고 점도 때문에, 높은 분자량 생성물을 제조하는 것이 어렵다.
- [0007] 효율적인 표면 재생성 및 고 점도 중합체 물질의 혼합을 얻기 위해 중력만을 이용하는 반응기를 사용한 방법은, 높은 보존(retention) 시간이 필요하므로, 이러한 중합체 생성방법의 경제적 효율성은 문제가 된다.
- [0008] 미국 특허 6,630,563는, 실린더형 벽(wall)을 가지는 회전 가능한 실린더형 바스켓과 이 바스켓의 주위를 따라 위치하는 디스크를 포함하는 반응기를 사용하여 고 점도 중합체를 생산하는 방법을 기술한다. 생산과정 중에, 반응기는 용융된 반응 혼합물로 부분적으로 채워진다. 구멍난 구조는 회전 수단에 의해 용융 물질을 통하여 형성되어, 한 번 이러한 구멍난 구조가 용융 물질로부터 다시 생기면, 용융물질이 아래 방향으로 흘러내려 표면 재생을 가능하게 하는 연속적인 필름을 형성할 가능성을 제공한다.
- [0009] 그러나 이런 방법 조차도 고 점도 중합체 화합물의 만족스러운 처리를 하게 하지는 못한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 따라서, 본 발명의 목적은, 종래의 문제점을 해결하는, 폴리카보네이트와 같은 고 점도 중합체 물질용 중합화 방법을 제공하는 것이다. 특히, 본 발명은 합리적 시간 내에 고 점도의 높은 분자량 생성물을 제조할 수 있는 것을 목적으로 한다.
- [0011]

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명은 청구항 1에 기재된 중합화 방법을 사용하여 이러한 목적을 달성하며, 이하의 명세서와 청구항에서 기술한 내용에 추가적인 실시 예들을 나타낸다.

[0013]

따라서 본 발명은 고 점도 중합체 물질 제조 방법에 대한 것이며, 여기에서 중합체 물질 제조 방법의 적어도 한 단계에서, 제1 혼합 수단 및 제2 혼합 수단을 결합하여 사용하고, 제1 혼합 수단은 기계적 혼합(mechanical mixing) 및 중력 이용 혼합(gravity driven mixing)에 의해 처리될 물질 내에 새로운 표면을 형성하며, 제2 혼합 수단은, 기계적 혼합에 의해서는 일부분 처리되고, 대부분 중력 이용 혼합에 의해서 처리되는, 바람직하게는 중력 이용 혼합에 의해서만 처리될 물질 내에 새로운 표면을 형성한다.

[0014]

본 발명에서, 기계적 혼합(mechanical mixing)이란, 전단력(shear force)이 중합체 물질에 변형(deflection)에 의해 가해지는, 중합체 물질 혼합을 의미한다. 중합체 물질의 변형은 제1 혼합 수단에 일체화된 변형 블레이드(blade) 또는 회전 디스크에 의해 유발될 수 있다. 바람직하게는, 혼합 수단을 통과하는 전체 중합체 물질이 변형되는 것이다. 본 발명에서, 중력 이용 혼합(gravity driven mixing)은 전단력(shear force)이 중합체 물질에 제2 혼합 수단의 스핀력(spin force)에 의해서만 가해지고, 물질의 변형은 조금만 나타나는 중합체 물질 혼합을 의미한다. 따라서, 제2 혼합 수단은 바람직하게는 변형 블레이드(blade) 또는 회전 디스크를 포함하지 않는다.

[0015]

발명자들은 폴리카보네이트와 같은 고 분자량 중합체를 제조하는 방법을 제공하여 종래의 기술이 가지는 문제점을 극복하였으며, 이러한 방법에서는, 적어도 중합체 반응의 최종 단계에서, 제1 혼합 수단 및 제2 혼합 수단으로 일컬어지는 두 개의 다른 형태의 기계적 수단이 서로의 대안으로 이용된다.

[0016]

본 발명에 따르는 방법에서 이용되는 제1 혼합 수단은, 복수의 배치에 대해서, 점도가 300°C에서 약 15,000cP까지인 고 분자량 중합체의 제조 단계에 적용되며, 제2 혼합 수단은, 복수의 배치에 대해서, 점도가 300°C에서 약 400,000cP까지 또는 그 이상까지인 제조 단계의 후처리 단계에 적용된다.

[0017]

본 발명에 따라 사용되는 혼합 수단은 수평 배치 또는 수직 배치를 가지는 반응기에서 사용될 수 있으며, 수직 배치 방법이 바람직하다. 수평 및 수직은 중합체 물질의 전반적인 흐름 방향을 의미한다. 물론, 수직 및 수평 혼합 수단의 결합 또한 가능하다.

발명의 효과

[0018]

본 발명에 따르면, 폴리카보네이트와 같은 고 점도 중합체 물질용 중합화 방법을 제공하는 것이 가능하며, 특히, 합리적 시간 내에 고 점도의 높은 분자량 생성물을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019]

본 발명을 이하에서 도면을 참조하여 설명한다.

도 1은 본 발명에 따른 제1 혼합 수단을 도시한다.

도 2는 본 발명에 따른 제2 혼합 수단을 도시한다.

도 3은 두 개의 연속적인 제1 혼합 수단과 하나의 제2 혼합 수단을 가지는 본 발명의 제1 실시예에 따른 수직 배치의 개략도이다(3층 배치).

도 4는 네 개의 연속적인 제1 혼합 수단과 하나의 제2 혼합 수단을 가지는 본 발명의 제2 실시예에 따른 수직 배치의 개략도이다(5층 배치).

도 5는 네 개의 오토클레이브(고압처리기)와, 직렬로 연결된 제1 혼합 수단과 제2 혼합 수단을 가지는 하나의 반응기를 포함하는, 폴리카보네이트를 생산하기 위한, 본 발명의 제3 실시예에 따른 절차 다이어그램이다.

도 6은 여섯 개의 오토클레이브와, 직렬로 연결된 제1 혼합 수단과 제2 혼합 수단을 가지는 하나의 반응기를 포함하는, 본 발명의 제4 실시예에 따른 폴리카보네이트 생산에서의 전형적인 작동 조건을 나타낸다.

도 7은 본 발명의 제5 실시예에 따른 수평 배치의 개략도이다.

도 8은 본 발명의 제6 실시예에 따른 수평 배치의 개략도이다.

도 9는 본 발명의 제 7 실시예에 따른 수평 배치의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 수직 반응기

[0021] 제1 혼합 수단

[0022] 제1 혼합 수단은, 새로운 표면의 생성과 성분들의 양호한 혼합을, 기계적 혼합 방법으로, 단, 처리 물질에 최소한의 전단 입력으로, 제공하는 혼합 수단을 말한다. 바람직한 실시 예는 회전 디스크와 디스크 위에 위치하며 회전(rotating) 샤프트(shaft)의 중심에서 디스크의 외부(outer) 에지(edge)로 연장되는 와이어를 포함한다. 전형적으로는, 와이어는 디스크의 외부 주변부까지 연장된다. 제1 혼합 수단용 와이어들의 개수는 적절하게 선택될 수 있다. 와이어들의 개수는 5에서 20개이다. 와이어는 외부 주변부에서 디스크와 접촉하며, 다음에는 디스크 중심의 상부 포인트까지 필요한 방식으로 연장한다. 디스크 지름(D)에 대한 와이어 지름(d)의 비율은 바람직하게는 $1/80 < d/D < 1/200$ 이고, 더 바람직하게는 $1/60 < d/D < 1/130$ 이다.

[0023] 이러한 하나 이상의 혼합 수단이 본 발명에 따른 방법에 사용될 수 있다.

[0024] 제2 혼합 수단

[0025] 제2 혼합 수단은 전형적으로 중합화 반응의 고 점도 섹션(section)에 사용되며, 기계적 혼합으로부터 기인하는 전단력(shear force)이 없거나 최소화 한다는 점을 제외하고는 일반적으로 제1 혼합 수단에 대응된다. 즉, 제2 혼합 수단은 중력 만에 의해 작동한다. 따라서 회전 디스크는 구비되지 않으며, 즉, 제2 혼합 수단은, 실린더형 베이스(bases)의 중심부로부터 실린더형 외부 주변부까지 연장되는 와이어만을 포함한다. 와이어의 형태 뿐만 아니라 개수는 제1 혼합 수단에서 언급한 바와 같이 선택할 수 있다. 제2 혼합 수단의 와이어는 또한, 실린더형 베이스의 외부 주변부로부터 실린더형 베이스의 중심부의 상부 포인트까지 연장된다. 필요하면, 와이어는 실린더형 베이스의 외부 주변부로부터 실린더형 베이스의 중심부까지 수평으로 연장하는 제2 단부(end)를 가질 수 있다. 실린더형 베이스의 외부 지름(D)에 대한 와이어 지름(d)의 비율은 바람직하게는 $1/80 < d/D < 1/200$ 이고, 더 바람직하게는 $1/60 < d/D < 1/130$ 이다.

[0026] 수직 반응기용 제1 혼합 수단과 제2 혼합 수단은 회전 샤프트를 혼합 수단들의 중심을 통하여 장입하는 것이 가능한 형태를 가지게 디자인되며, 이는 다양한 제1 및 제2 혼합 수단들이 수직 반응기 내에서 회전 샤프트에 대하여 다른 위치에 배치되도록 하기 위함이다. 그러한 수직 반응기의 적절한 예는, 하나 이상의 제1 혼합 수단과 하나 이상의 제2 혼합 수단을 포함한다. 예를 들어, 네 개의 제1 혼합 수단과 네 개의 제2 혼합 수단으로 구성되고, 위에서 아래로 제1 혼합 수단 다음에 제2 혼합 수단의 순서로 위치한다. 이러한 순서는 뒤바뀔 수 있다. 또한, 제1 혼합 수단들 전체 다음에 제2 혼합 수단들 전체가 위치하거나 반대의 경우일 수 있다.

[0027] 수직 반응기에서의 제1 혼합 수단 및 제2 혼합 수단의 배치로 인해, 폴리카보네이트와 같은 고 분자량 중합체 물질을 신뢰성 및 만족도 높은 방식으로 생산하는 것이 가능하다. 제1 및 제2 혼합 수단용 수직 반응기를 사용하여, 5개에서 10개의 혼합 수단을 가지는 배치로, 20분에서 40분까지의 체류 시간범위에서 평균 분자량이 12,000 이상인 폴리카보네이트를 생산하는 것이 가능하다. 중합화 조건을 좀 더 조절하고, 제1 및 제2 혼합 수단의 개수를 증가시키면, 평균 분자량을 증가시킬 수 있으며, 예를 들어 평균 분자량 20,000 이상의 폴리카보네이트가 가능하다. 수직 반응기는 평균 분자량이 4,000에서 10,000까지의 낮은 평균 분자량의 중합체를 유입하고, 유입된 중합체의 평균 분자량을 증가시켜, 최종적으로 평균 분자량 20,000이상으로, 경우에 따라서는 25,000이나 그 보다 큰 중합체를 가능하게 한다.

[0028] 제1 및 제2 혼합 수단을 이용한 구체적인 공정을 조절하여, 압출기를 사용하는 종래기술에서 나타나는 전단력의 악영향을 최소화 하는 것이 가능하다. 동시에, 본 발명은 낙하-필름-증발기(falling-film-evaporators)로 알려진 중력 이용 장치를 사용함으로써, 종래기술과 비교하여, 체류시간을 단축할 수 있다.

[0029] 수평 반응기

[0030] 본 발명은 또한, 고 점도 중합체 물질을 제조하고 처리하는 수평 반응기를 고려한다. 전형적으로, 수평 반응기는, 수직 반응기와 비교하면, 평균 분자량으로 표시할 때, 더 큰 분자량의 물질을 유입할 수 있다. 폴리

카보네이트의 경우, 평균 분자량은 10,000 또는 이보다 크며, 수직 반응기의 유입 물질의 평균 분자량보다 더 크다.

[0031] 또한, 수평 반응기에서, 본 발명은 두 개의 다른 혼합 수단을 고려한다. 하나의 전형적인 예는 압출기(extruder) 형태의 혼합수단이며, 여기에서 압출기 스크류(screw)의 구성부분은 스크류의 중심축에 평행하게 배열된 바(bars) 또는 로드(rods)를 가지며, 이들은 새로운 표면을 형성하는 역할을 한다. 반면에, 압출기 스크류의 나머지 구성부분, 로드 또는 바를 가지지 않는 부분은 물질을 압출기를 통하여 운송하는 역할을 한다. 통상적으로, 변형된 압출기에서 용융 물질을 낮게 채운 상태로 방법이 진행되어, 공극(void) 볼륨(volume)이 높게 제공된다. 바람직하게는, 그러한 압출기의 채움은 단지, 용융 물질의 상부 바운더리(boundary)가 압출기 스크류의 가장 낮은 파트에 접촉하도록 하는 것이다.

[0032] 수평 반응기의 다른 예에서, 압출기 스크류는, 다른 구성부분 없이, 전체 길이를 따라, 스크류의 중심축에 실질적으로 평행하게 배열된 추가적인 바와 로드를 포함한다.

[0033] 또한, 본 발명에 따라, 가능한 수평배열로 높은 수율과 품질로 고 점도의 고 분자량 중합체 물질을 제공하는 것이 가능하다.

[0034] 중합체 물질

[0035] 본 발명의 방법을 사용하면, 어떠한 고 점도 물질도 제조 가능하며, 특히, 단일중합체 및 공중합체를 포함하는 모든 종류의 폴리카보네이트 물질 및 단일중합체 및 공중합체를 포함하는 스티렌 기반 중합체를 제조할 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 방법은, CD 등에 사용되는 고 품질 폴리카보네이트를 제조하는 데 사용된다.

[0036] 본 발명의 목적은 중력과 혼합 수단아래 자유 필름(free film)을 연속적으로 형성하고, 높은 필름-형성률(film-forming rate)을 가지는 반응기 장치로 구현된다. 필름 형성률은, 반응기 전체 처리량에 대한, 단위 시간당, 패들(paddles)에 의해 들어 올려져서 자유 필름의 형태로 아래로 흐르는 물질의 양의 비율로서 정의된다. 이 필름 형성률은 15보다 높다.

[0037] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 제1 혼합 수단(1)을 나타낸다. 제1 혼합 수단은 회전 디스크(rotating disc)(3)와 와이어(wires)(2)를 포함한다. 와이어(2)는 디스크 상부에 위치하고, 회전 가능한 샤프트(4)의 중심으로부터 회전 디스크(3)의 외부 주변부로 연장한다. 와이어(2)는 회전 디스크의 외부 주변부에서 회전 디스크(3)와 접촉하고, 벤드(bend)(5)를 향해 위쪽으로 곡선방식으로 연장되며, 다음에는, 회전 샤프트(4)의 상부 포인트로 직선으로 위쪽으로 가며, 다음에는 다른 곡선으로 아래쪽으로, 그리고 회전 샤프트(4)의 포인트로 직선으로 향한다. 본 발명에서, 와이어는 다양하게 변경 가능하며, 특히, 와이어의 곡선 형태 및 벤드 구조는 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 변경 가능하다. 예를 들어, 와이어(2)는 벤드(5)없이, 회전 샤프트(4)의 상부의 포인트까지 직접 곡선 방식으로 연장하고, 다음에 회전 샤프트(4)상의 포인트까지 아래로 연장 가능하다. 또는, 다른 방식으로, 회전 샤프트(4)의 상부 포인트까지, 벤드(bend)(5)는 없거나, 하나 또는 다수이고, 직선으로 위쪽으로, 곡선없이, 연장되며, 다음에는 회전 샤프트(4)상의 포인트까지 아래로 향한다. 이미 설명한 대로, 와이어(2)의 개수와 두께는 반응의 요건에 따라 조절한다. 와이어 개수의 전형적인 예는, 2개에서 8개까지이다. 회전 디스크(3)의 지름(D)에 대한 와이어(2) 지름(d)의 비율은 바람직하게는 $1/80 < d/D < 1/200$ 이고, 더 바람직하게는 $1/60 < d/D < 1/130$ 이다.

[0038] 도 2를 참조하면, 본 발명의 다른 실시예에 따른 제2 혼합 수단(11)을 나타낸다. 이 제2 혼합 수단은 회전 샤프트(14)의 일부로부터 연장되는 와이어(12)로 형성되는 실린더형 베이스를 가진다. 와이어(12)의 개수와 형태는 제1 혼합 수단에서 언급한 대로 선택할 수 있다. 와이어(12)에 의해 형성된 실린더형 베이스의 외부 지름(D)에 대한 와이어(12) 지름(d)의 비율은 바람직하게는 $1/80 < d/D < 1/200$ 이고, 더 바람직하게는 $1/60 < d/D < 1/130$ 이다.

[0039] 도 3을 참조하면, 본 발명의 제1 실시예에 따른 수직 반응기(21)를 나타내며, 이 반응기는 혼합 수단

(1)과 (11) 각각의 중심을 통하여 회전 샤프트(24)를 구비한다. 도 3의 실시예에 따라, 수직 반응기는 2개의 제1 혼합기(1)와 한 개의 제2 혼합기(11)를 포함한다. 이 순서는 바뀔 수 있으며, 제1 혼합기와 제2 혼합기를 교대로 위치하게 할 수도 있다.

[0040] 도 4를 참조하면, 본 발명의 제2 실시예에 따른 수직 반응기(22)를 나타내며, 이 수직 반응기는 혼합수단(1)과 (11) 각각의 중심을 통하여 회전 샤프트(24)를 구비한다. 도 4의 실시예에서, 수직 반응기는 네 개의 제1 혼합 수단(1)과 하나의 제2 혼합 수단(11)을 포함한다. 그러나, 이 순서는 바뀔 수 있으며, 제1 혼합 수단과 제2 혼합 수단을 교대로 위치하게 할 수도 있다. 도 4에서 볼 수 있듯이, 반응기는 반응기로 추가적인 생성물 제공을 위한 추가적인 입구(inlets)(8)를 포함할 수 있다.

[0041] 몇 개의 혼합 수단 배열 사이의 공간과 혼합 수단의 크기 모두는 수직 반응기의 높이/길이에 따라 변화하는 용융 점도에 비례할 수 있으며, 혼합 수단의 공간과 크기는 모두, 반응기의 입구 쪽으로부터 출구 쪽으로의 증가된 중합체 점도에 따라 증가한다. 바람직하게는, 약 3개에서 12개, 더 바람직하게는 5개에서 8개의 혼합 수단이 반응기 길이의 미터당(per meter) 맞추어진다.

[0042] 반응기에는, 반응기의 단부 표면(end face)에 있는 유입 노즐을 통하여 저 분자량 올리고머 제품이 유입되고, 이 유입물은 반응기에서 축합되어 중합체 레진을 형성한 다음, 출구 노즐을 통하여 방출된다.

[0043] 반응기는 처음에는 비어있는 상태이며, 지속적으로 저 분자량 올리고머 제품이 유입된 다음에는 회전이 시작되고, 용융물은 회전 혼합 수단을 통하여 스팬되고 아랫 방향으로 흘러내려 연속적인 스트레칭(stretching) 필름을 형성하며, 이 필름은 관련있는(relevant) 모노머(monomers)의 증발을 가능하게 한다.

[0044] 반응기 내에서 가열 수단과 생성물의 온도 차이를 줄어들게 하면 급속한 가열 및 반응기 벽면에서의 생성물 손상을 줄일 수 있다. 이것은 생성물이 대부분 혼합 수단과 중력에 의해 처리되고, 반응기의 벽으로부터의 열 간섭을 가장 적게 가지게 되기 때문이다.

[0045] 중축합(polycondensation)을 위한 처리 온도는 일반적으로 240 내지 320 °C이고, 바람직하게는 260 내지 300 °C이며, 압력은 0.001 과 10 mbar 사이, 바람직하게는 0.01과 5 mbar 사이이고, 평균 처리(반응) 시간은 15 내지 200분, 바람직하게는 25 내지 120분이다.

[0046] 축합 과정에서 형성된 증기(vapors)는 증기 배출구를 통하여 상부로 안내된다.

[0047] 도 5를 참조하면, 폴리카보네이트 생성을 위한, 본 발명의 제3 실시예에 따른 방법의 흐름 다이어그램을 나타낸다. 이 과정은 네 개의 오토클레이브(25)와 제1 및 제2 혼합 수단(도시하지는 않음)을 포함하는 한 개의 수직 반응기(23)를 포함한다.

[0048] 본 발명에 따른 반응기의 사용은 매우 고 품질의 폴리카보네이트의 산업적 생산에 적당하다. 여기서 폴리카보네이트는, 예를 들어, 촉매 존재하의 디하이드록시아릴 화합물을 사용한 디아릴 카보네이트의 트랜스에스테르화(transesterification)에 의하여 제조되는 오토클레이브 타입의 올리고카보네이트로부터 생성된다. 획득한 폴리카보네이트의 매우 양호한 색깔 품질은 특히 놀랄일이다.

[0049] 용융 트랜스에스테르화 방법은 공지의 방식으로, 디하이드록시아릴(dihydroxyaryl) 화합물, 디아릴(diaryl) 카보네이트 및 선택적으로 분지(branching) 매개제(agents) 및/또는 모노하이드록시 화합물로부터 이루어진다.

[0050] 반응기는 기계적 및 중력 이용 방식의 자유 필름(free film) 형성 방식을 나타내며, 이는 단순한 중력 이용방법보다는 필름 형성률에서 우월하다. 다른 면으로는, 반응기는 또한, 중합체 레진을 처리하는 데 있어서, 매우 낮은 전단(shear) 응력(stress)을 나타내는 장점을 가진다.

[0051] 폴리카보네이트 생산에서의 전형적인 작동 조건을 도 6에서 도시한다. 반응기 A, B, C, D, E, 및 F는 올리고카보네이트를 생산하기 위하여, 직렬로 연결된, 다른 온도와 압력하의 많은 오토클레이브(고압처리기) 작동의 하나로 생각할 수 있다. 반응기 G는 고 분자량 폴리카보네이트를 생산하기 위하여 오토클레이브 뒤에 직렬로 연결된 정해진 혼합 수단을 가지는 본 발명의 예이다.

[0052] 올리고카보네이트의 중축합 (polycondensation)을 위한, 특히 바람직한 오토클레이브 장치가 교반기

(stirrer)를 가지는 수평 실린더형 컨테이너(container)라는 것이 발견되었다.

[0053] 원리상, 올리고카보네이트의 중축합은 하나의 반응기에서 실행될 수 있다. 그러나, 2개 이상의 반응기를 연속적으로 배치하는 것이 신속한 공정을 수행할 수 있다. 이는 얻어지는 최종 분자량은 온도, 압력 및 폴리카보네이트의 말단(terminal) 그룹 함량(contents)에 의존하는 반응 평형(equilibrium)에 의해 결정되기 때문이다. 압력이 부족한 경우에, 모노머는 축합이 아주 적게 이루어지거나 축합이 전혀 이루어지지 않게 되며, 이로 인해 고가의 과도한 크기의 진공 시스템으로 이끌어지게 된다. 그러나, 저압의 장점은 반응(작동) 시간과 함께 품질을 결정하는 체류 시간이 줄어들 수 있는 점이다. 예를 들어, 두 개의 반응기 사이에서, 다른 압력들과 선택적으로 부분적인 나누어지고 증발된 화합물의 축합에 의해 최소화된 가스 노출을 배분하여, 진공 시스템과 생성물의 열 노출을 최적화할 수 있다. 출발 올리고머의 분자량 수준과 최종 분자량을 결정하는 증발될 생성물의 양 또한 중요하다.

[0054] 반응의 지속 및 얻어지는 생성물의 품질을 위하여, 반응기를, 서로 구별되어 가열될 수 있는 다수의, 바람직하게는, 수직의 디스크 모양의 영역으로 나누는 것이 장점을 가지며, 그리하여 분자량 트렌드(trend)에 대응하는 온도 프로파일이 가능하게 된다. 따라서, 폴리카보네이트의 열 노출은 최소화되고, 이것은 폴리카보네이트의 색깔과 같은 성질에 좋은 영향을 준다. 이렇게 하기 위하여, 반응기의 섹션(sections)의 가열은 수평적으로 분리되는 것이 바람직할 수 있다.

[0055] "올리고카보네이트(oligocarbonates)"라는 용어는, 본 발명에서는, 점도가 1.02와 1.25 사이, 바람직하게는 1.05와 1.10사이의 상대 점도를 가지는 축합물을 의미한다. 상대 점도는 용제(solvent)의 점도와 그 용제에 용해된 올리고머의 점도의 몫(quotient)으로 나타낸다. 25°C에서, 5g/1 농도의 디클로로메탄(dichloromethane)에서 결정된다.

[0056] 본 발명에 따라 얻을 수 있는 폴리카보네이트는 1.16에서 1.40까지의 상대 점도, 바람직하게는 1.18에서 1.32까지의 상대 점도를 가진다. 상대 점도는 용제의 점도와 그 용제에 용해된 올리고머의 점도의 몫(quotient)으로 나타낸다. 25°C에서, 5g/1 농도의 디클로로메탄(dichloromethane)에서 결정된다.

[0057] 폴리카보네이트의 성질을 변화시키기 위하여, 보조제(auxiliaries) 및 증강제(reinforcing agents)를 고 분자량 폴리카보네이트로 합성하기 전에 추가할 수 있다. 본 발명의 반응기는 플라스틱 첨가물질 유입기 및 혼합기로서의 역할을 할 수 있다. 이러한 예로는, 열 및 UV 안정화제(heat and UV stabilizers), 흐름 촉진제(flow promoters), 몰드 해제 매개제(mould-release agents), 내연제(flame retardants), 저 분자량 카본산 에스테르, 할로겐 화합물, 염(salts), 초크(chalks), 큐쓰 파우더(quarts powder), 유리 및 카본 섭유, 염료(pigments) 및 그의 혼합물 등이다.

[0058] 반응기가 낮은 온도에서 G 과정에 사용될 때, 즉, 올리고카보네이트의 용융점과 유리 전이 온도 사이의 온도에서 사용될 때, 반응기는 고체 상태의 중합화 반응기 역할을 한다. 폴리카보네이트의 중합화는, 먼저, 올리고머와 같은 전구체(precursor) 폴리카보네이트의 결정도(crystallinity)를 용제 개선제(enhancer)와 접촉시켜 향상시키고, 다음에는 질소와 같은 불활성 가스의 흐름 속에서 고체 상태의 중합화를 수행하여 이루어진다.

[0059] 본 발명에 따른 혼합 수단은, 약 200 내지 240 °C 사이에서의, 선택적으로 약 160 내지 200 °C 사이의 제1 가열 단계와 결합한, 가열을 통해 결정성 올리고머의 형성을 도와준다.

[0060] 본 발명에 따른 혼합 수단은 연속 공정에 적용 가능하며, 평균 분자량을 가지는 폴리카보네이트를 생성한다. 평균 분자량은 적어도 15,000의 폴리스티렌(polystyrene)에 대한 젤(gel) 흡수(permeation) 크로마토그래피(chromatography)로 결정된다.

[0061] 도 7, 8 및 9는, 각각, 본 발명의 제5 실시예에 따른 수평 반응기(31), 제6 실시예에 따른 수평 반응기(32) 및 제7 실시예에 따른 수평 반응기(33)의 개략도이다. 모든 수평 반응기(31), (32) 및 (33)는 압출기 형태의 혼합 수단(41)을 포함하며, 여기서 압출기 스크류의 구성부분은 스크류(41)의 중심축(43)에 평행하게 배열된 바(bars) 또는 로드(rods)(42)를 가진다. 바 또는 로드(42)는 새로운 표면을 형성하는 역할을 하며, 반면에 압출기 스크류(41)의 나머지 구성부분, 로드 또는 바(42)를 가지지 않는 부분은 물질을 압출기를 통하여 운송하는 역할을 한다.

[0062] 수평 반응기(32) 및 (33)의 도 8과 도 9의 각각의 실시예에서, 압출기 스크류(41)는, 전체 길이를 따라, 다른

어떠한 구성부분 없이, 스크류(41)의 중심 축(43)에 실질적으로 평행하게 배열된 추가적인 바 또는 로드(42)를 포함한다.

[0063]

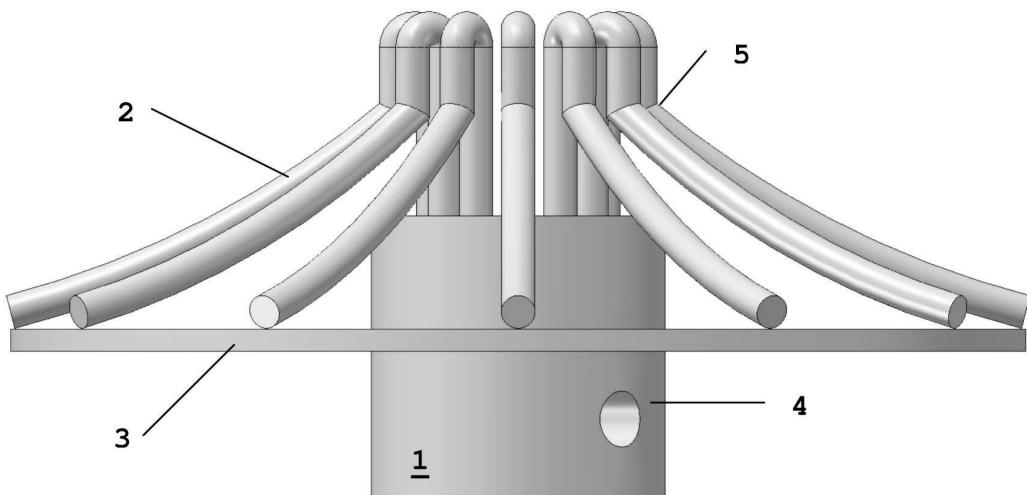
부호의 설명

[0064]

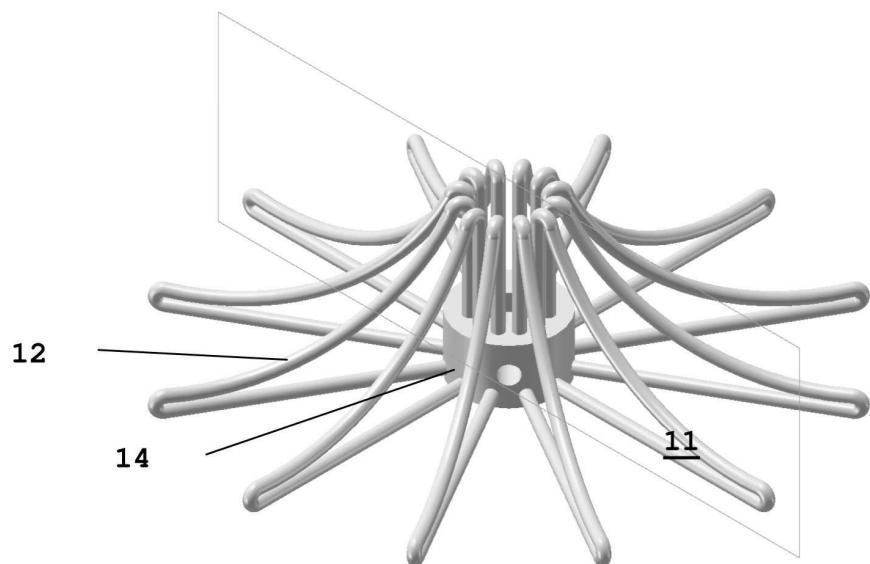
- 1: 제1 혼합 수단, 2: 와이어
3: 회전 디스크, 4: 회전 가능한 샤프트
31: 수평 반응기, 41: 스크류, 43: 중심축

도면

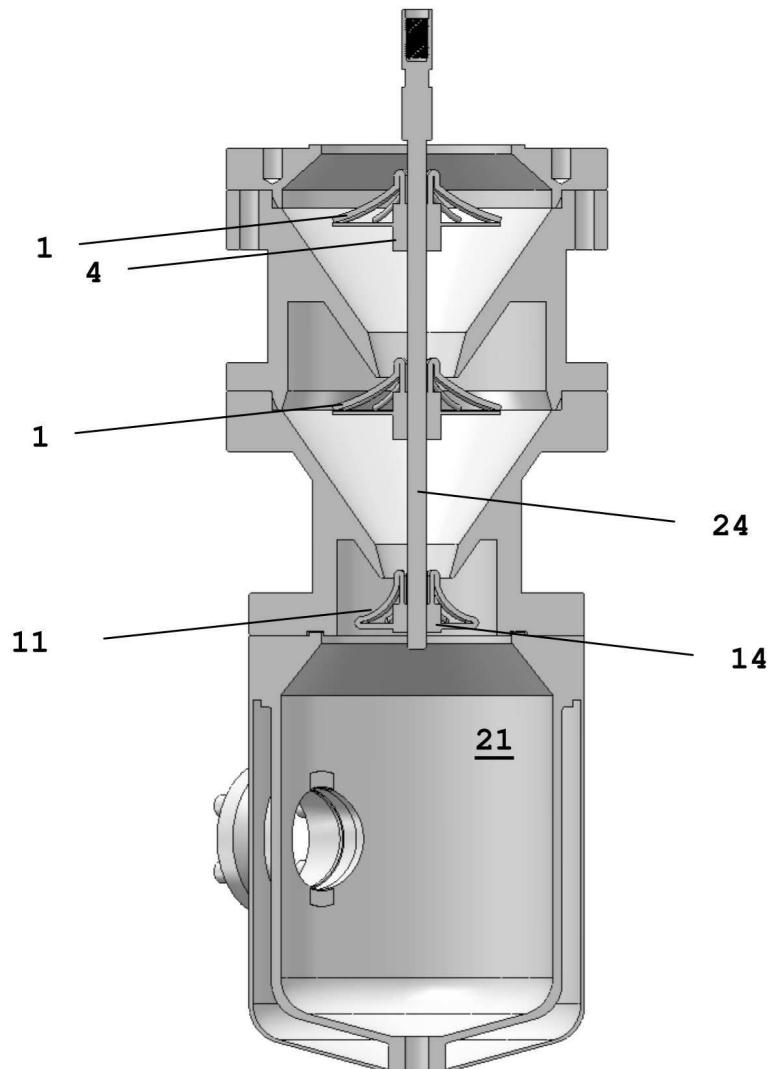
도면1



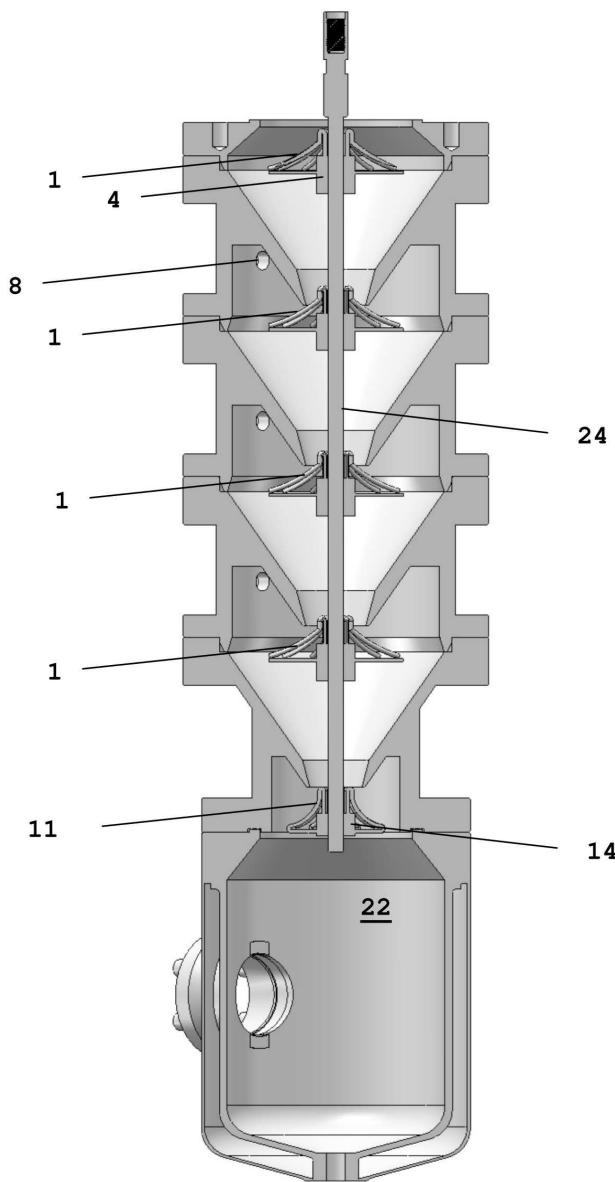
도면2



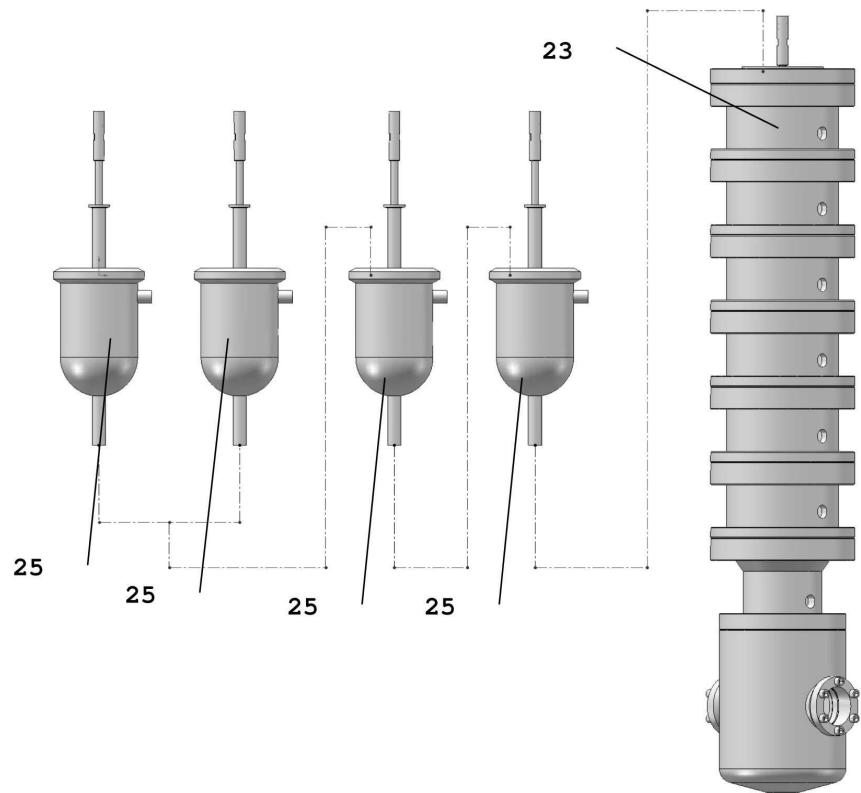
도면3



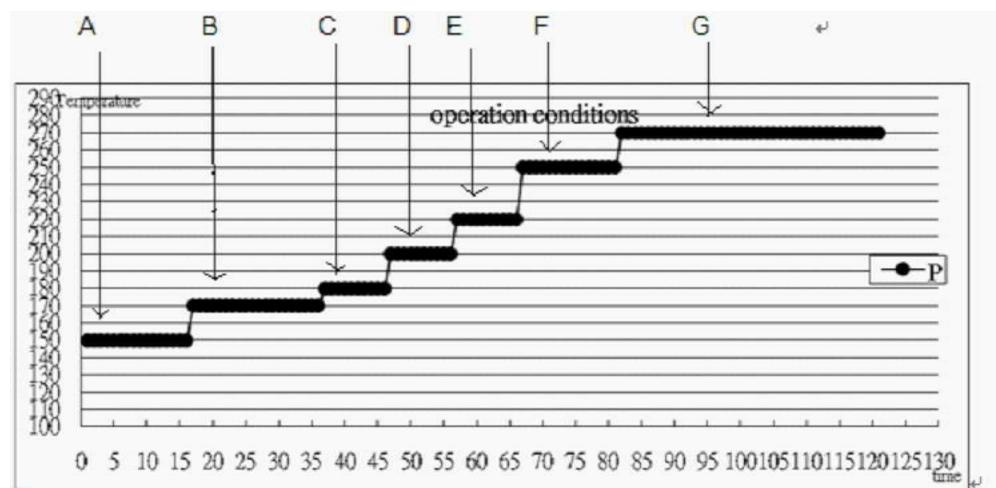
도면4



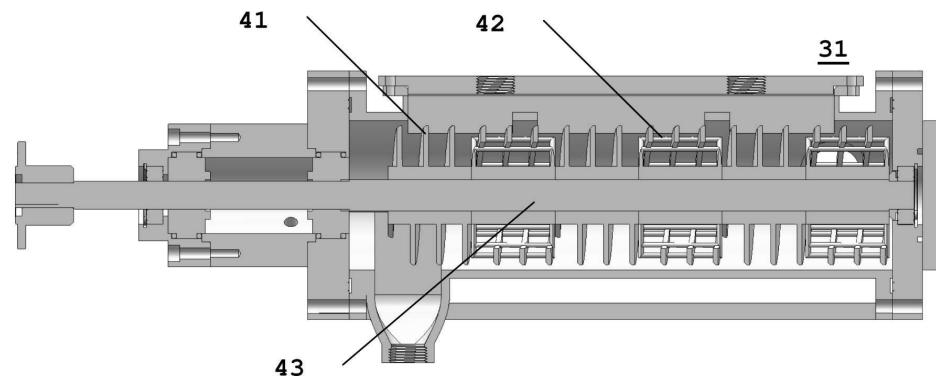
도면5



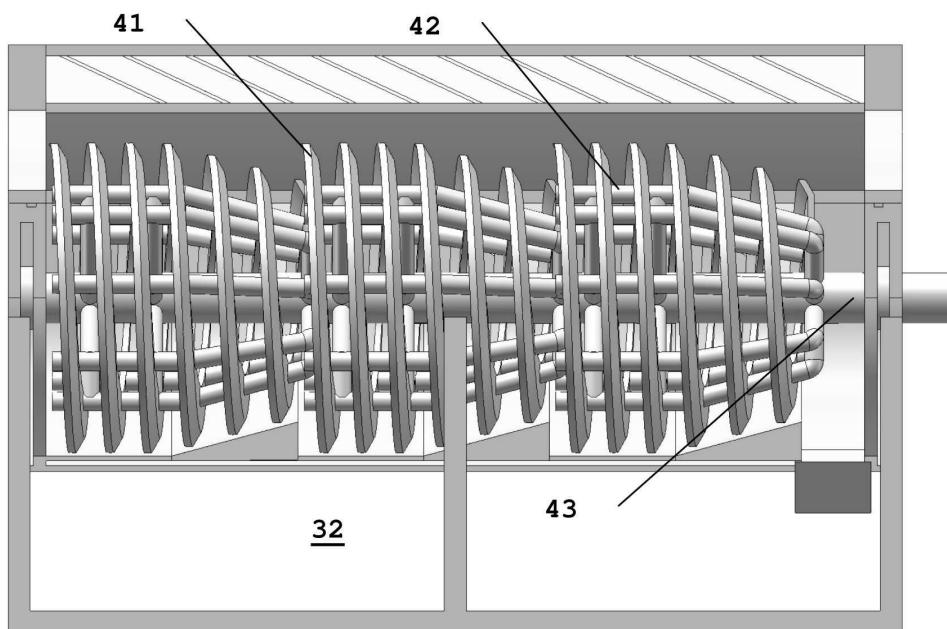
도면6



도면7



도면8



도면9

