



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년04월24일
(11) 등록번호 10-0894600
(24) 등록일자 2009년04월15일

(51) Int. Cl.

C08G 64/16 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2002-0041125

(22) 출원일자 2002년07월15일

심사청구일자 2007년05월04일

(65) 공개번호 10-2003-0007188

(43) 공개일자 2003년01월23일

(30) 우선권주장

10134480.5 2001년07월16일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

JP62227927 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

바이엘 악티엔게젤샤프트

독일 데-51368 레버쿠젠

(72) 발명자

크라취메르, 실케

독일47829크레펠트아우구스타스트라쎄19

분젤, 로타르

독일47906캠펜오토-한-스트라쎄28

렘프, 한스

독일47800크레펠트보텔쉬빙스트라쎄18

(74) 대리인

김영, 장수길

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 이수형

(54) 코폴리카르보네이트의 제조

(57) 요약

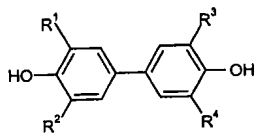
본 발명은 투명한 코폴리카르보네이트의 제조 방법에 관한 것이다. 개시 온도 도달 후 40분 이내에 최종 반응 온도에 도달하는 용융 에스테르 교환 방법에 의해 디히드록시디페닐렌으로부터 유도된 단위를 35 몰%가 넘게 함유하는 분자 구조를 지닌 코폴리카르보네이트를 제조한다.

특허청구의 범위

청구항 1

220 내지 240 ℃의 개시 온도 후 40분 이내에 270 내지 330 ℃의 최종 온도에 도달하는 것을 특징으로 하는, 35 내지 60 몰%의 하기 화학식 1 화합물 및 65 내지 40 몰%의 하기 화학식 2 화합물을 함유하는 혼합물 (상기 %는 화합물 1과 2의 총 몰량을 기준으로 함)과 디아릴 카르보네이트 1종 이상을 용융 상태로 에스테르 교환 반응시키는 것을 포함하는 코폴리카르보네이트의 제조 방법.

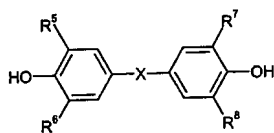
<화학식 1>



(식 중,

R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 H, C₁-C₄-알킬, 페닐, 치환된 페닐 또는 할로겐임)

<화학식 2>



(식 중,

R⁵ 내지 R⁸는 각각 독립적으로 H, CH₃, Cl 또는 Br이고, X는 C₁-C₅-알킬렌, C₂-C₅-알킬리덴, C₅-C₆-시클로알킬렌 또는 C₅-C₁₀-시클로알킬리덴임).

청구항 2

제1항에 있어서, 에스테르 교환반응이 오늄 염 촉매의 존재 하에 수행되는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 에스테르 교환반응이 테트라페닐포스포늄 페놀레이트 촉매의 존재 하에 수행되는 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 촉매가 비스페놀 총 몰량을 기준으로 10⁻³ 내지 10⁻⁸ 몰%의 양으로 존재하는 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은 폴리카르보네이트의 제조 방법, 보다 구체적으로는 디히드록시디페닐렌으로부터 유도된 구조 단위를 35 몰%가 넘게 함유하는 투명 코폴리카르보네이트에 관한 것이다.
- <2> 본 발명은 투명한 코폴리카르보네이트의 제조 방법에 관한 것이다. 35 몰% 초과, 디히드록시디페닐렌으로부터 유도된 구조 단위를 함유하는 분자 구조인 코폴리카르보네이트는 개시 온도 도달 후 40분 이내에 최종 반응 온도에 도달하는 용융 방법에 의하여 제조된다.
- <3> 4,4'-디히드록시디페닐 및 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 (비스페놀 A)을 주성분으로 한 코폴리카르보네이트는 이미 JP-A 5117382, JP-A62227927 및 JP-A61264020에 공지되어 있고, EP-A 1 0 544 407, US-A 5,470,938, US-A 5,532,324 및 US-A 5,401,826는 순수한 비스페놀 A로부터의 시판되는 폴리카르보네이트와 비교해 볼 때, 동일한 물리적 특성과 투명도를 보유하는 동시에, 특히 내약품성, 열안정성 및 방염성이 있다고 설명하고 있다.
- <4> 용융 에스테르 교환 방법을 통한 코폴리카르보네이트의 제조 또한 널리 공지되어 있다. 또한 EP-A1 0 544 407 또는 DE-A 196 46 401에도 설명되어 있다. 그러나 35 몰%를 초과하는 디히드록시디페닐렌의 혼입은 입증된 바 없으며, 본 출원인의 조사에 따르면 그 생성물은 투명하지 않았다. 그러나 선행 기술에서는 불투명성이라는 결점을 피하기 위한 방법에 대한 언급이 전혀 없다.

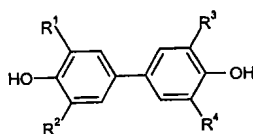
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <5> 그러므로 본 발명의 목적은 35 몰% 초과, 디히드록시디페닐렌 (DOD)으로부터 유도된 구조 단위를 갖는 투명 코폴리카르보네이트의 제조 방법을 개발하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <6> 놀랍게도, 본 발명에 이르러 중간 점도 범위에서의 가열 단계를 최대 40분으로 제한하는 용융 에스테르 교환 방법을 통해 제조함으로써 35 몰% 초과, DOD를 함유하는 투명한 코폴리카르보네이트를 수득할 수 있음이 밝혀졌다.
- <7> 따라서, 본 발명은 35 내지 60 몰%, 바람직하게는 40 내지 50 몰%의 하기 화학식 1 화합물 및 비스페놀 단량체로서 65 내지 40 몰%, 바람직하게는 60 내지 50 몰%의 하기 화학식 2 화합물을 함유하는 혼합물 (%는 화합물 1과 2의 총 물량을 기준으로 함)의 용융 에스테르 교환반응을 포함하는 투명 코폴리카르보네이트의 제조 방법에 관한 것이다.

화학식 1

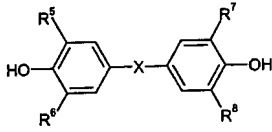


<8>

<9> (식 중,

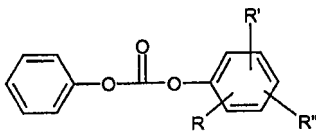
- <10> R^1 내지 R^4 는 각각 독립적으로 H, C_1-C_4 -알킬, 페닐, 치환된 페닐 또는 할로젠, 바람직하게는 H, C_1-C_4 -알킬 또는 할로젠, 특히 바람직하게는 모두 같은 기, 특히 H 또는 tert-부틸을 나타냄)

화학식 2



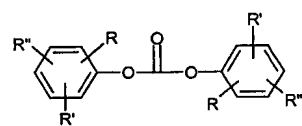
- <11>
- <12> (식 중,
- <13> R^5 내지 R^8 는 각각 독립적으로 H, CH_3 , Cl 또는 Br이고, X는 C_1-C_5 -알킬렌, C_2-C_5 -알킬리덴, C_5-C_6 -시클로알킬렌, C_5-C_{10} -시클로알킬리덴임). 본 발명의 방법은 또한 개시 온도에서 최종 온도에 도달하기까지 걸리는 시간이 40 분 미만, 바람직하게는 30분 미만임을 특징으로 한다.
- <14> 220 내지 240 °C, 바람직하게는 235 °C의 개시 온도란, 종래 기술 (예를 들면, DE-A 196 46 401)에 잘 알려져 있듯이, 연속적인 축합 반응 과정에서 반응 혼합물이 처음에 220 내지 240 °C, 바람직하게는 235 °C까지 가열됨을 의미하는 것이다. 본 발명에 따라 투명한 코폴리카르보네이트를 수득하기 위해서, 혼합물은 개시 온도부터 40분 이내에, 바람직하게는 30분 이내에 270 내지 330 °C, 바람직하게는 280 내지 320 °C, 특히 바람직하게는 290 내지 300 °C의 최종 온도까지 가열되어야 한다.
- <15> 화학식 1의 바람직한 화합물은 4,4'-디히드록시디페닐 (DOD), 4,4'-디히드록시-3,3',5,5'-테트라(tert-부틸)디페닐, 4,4'-디히드록시-3,3',5,5'-테트라(n-부틸)-디페닐, 4,4'-디히드록시-3,3',5,5'-테트라(메틸)디페닐 및 4,4'-디히드록시디페닐이고, 4,4'-디히드록시디페닐 (DOD)이 특히 바람직하다.
- <16> 화학식 2의 바람직한 화합물은 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로hexan (비스페놀 TMC) 및 1,3-비스[2-(4-히드록시페닐)-2-프로필]벤젠, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-시클로hexan, 특히 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 (비스페놀 A) 및 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로hexan (비스페놀 TMC)이고, 매우 특히 바람직하게는 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 (비스페놀 A)이다.
- <17> 화학식 1의 화합물을 1종 사용하여 2원 코폴리카르보네이트를 제조할 수도 또는 수종의 화학식 1의 화합물을 사용하는 것도 가능하다.
- <18> 화학식 2의 화합물을 1종 사용하여 2원 코폴리카르보네이트를 제조할 수도 또는 수종의 화학식 2의 화합물을 사용하는 것도 가능하다.
- <19> 본 발명에서 디아릴 카르보네이트는 화학식 3 및 화학식 4의 카르본산 디에스테르이다.

화학식 3



<20>

화학식 4

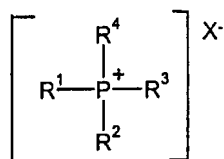


<21>

<22> 식 중,

- <23> R, R' 및 R"는 각각 독립적으로 H, 임의로 분지된 C₁-C₃₄-알킬기/시클로알킬기, C₇-C₃₄-알카릴기 또는 C₆-C₃₄-아릴기를 나타내는데, 예를 들면 디페닐 카르보네이트, 부틸페닐 페닐 카르보네이트, 디-부틸페닐 카르보네이트, 이소부틸페닐 페닐 카르보네이트, 디-이소부틸페닐 카르보네이트, tert-부틸페닐 페닐 카르보네이트, 디-tert-부틸페닐 카르보네이트, n-펜틸페닐 페닐 카르보네이트, 디-(n-펜틸페닐) 카르보네이트, n-헥실페닐 페닐 카르보네이트, 디-(n-헥실페닐) 카르보네이트, 시클로헥실페닐 페닐 카르보네이트, 디-시클로헥실 페닐 카르보네이트, 페닐페놀 페닐 카르보네이트, 디-페닐페놀 카르보네이트, 이소옥틸페닐 페닐 카르보네이트, 디-이소옥틸페닐 카르보네이트, n-노닐페닐 페닐 카르보네이트, 디-(n-노닐페닐)카르보네이트, 쿠밀페닐 페닐 카르보네이트, 디-쿠밀페닐 카르보네이트, 나프틸페닐 페닐 카르보네이트, 디-나프틸페닐 카르보네이트, 디-tert-부틸페닐 페닐 카르보네이트, 디-(디-tert-부틸페닐) 카르보네이트, 디쿠밀페닐 페닐 카르보네이트, 디-(디쿠밀페닐) 카르보네이트, 4-페녹시페닐 페닐 카르보네이트, 디-(4-페녹시페닐) 카르보네이트, 3-펜타데실페닐 페닐 카르보네이트, 디-(3-펜타데실페닐) 카르보네이트, 트리틸페닐 페닐 카르보네이트 및 디트리틸페닐 카르보네이트이고, 바람직하게는 디페닐 카르보네이트, tert-부틸페닐 페닐 카르보네이트, 디-tert-부틸페닐 카르보네이트, 페닐페놀 페닐 카르보네이트, 디-페닐페놀 카르보네이트, 쿠밀페닐 페닐 카르보네이트 및 디-쿠밀페닐 카르보네이트이고, 특히 디페닐 카르보네이트가 바람직하다.
- <24> 또한 폴리카르보네이트의 말단기에 영향을 주기 위하여 상기 1종의 카르보네이트 이외에도 히드록시아릴로서, 카르보네이트로 사용되는 페놀계 화합물을 직접 사용할 수도 있다. 혼합물은 디페닐 카르보네이트와의 혼합물이 바람직하다. 본 발명의 방법에 따라, 히드록시아릴 또는 히드록시아릴-함유 화합물은 반응의 어느 시점에서든, 바람직하게는 반응의 개시 시점에서 첨가할 수 있으며, 여러 번으로 나누어 첨가할 수도 있다. 자유 히드록시아릴의 함량은 0.4 내지 17 몰%, 바람직하게는 1.3 내지 8.6 몰% (디히드록시 화합물을 기준으로)가 될 수 있다. 첨가는 반응 전 또는 반응 내내 또는 반응 중 일부에서 수행할 수 있다.
- <25> 카르본산 디에스테르와 디히드록시 화합물은 1:1 내지 1.1, 바람직하게는 1:1.0 내지 1.07, 특히 바람직하게는 1:1.02 내지 1.06의 비율로 사용된다. 상기 카르본산 디에스테르의 혼합물 또한 사용될 수 있다.
- <26> 이후에 소위 옴염이라고 불리는 암모늄 또는 포스포늄 화합물은 합성 촉매로 사용될 수 있다. 그들은 디히드록시 화합물의 총량을 기준으로 바람직하게 0.0001 내지 0.01 몰%의 양으로, 특히 바람직하게는 0.02 내지 0.006 몰%의 양으로 사용될 수 있다.
- <27> 포스포늄 염은, 임의로 고유 색상을 강화시키지 않는 다른 적합한 촉매와 함께 바람직하게 본 발명에 따른 코폴리카르보네이트의 제조에서 촉매로 사용될 수 있다.
- <28> 본 발명에서 포스포늄 염은 화학식 5의 화합물이다.

화학식 5



- <29>
- <30> 식 중,
- <31> R¹ 내지 R⁴는 같은 또는 다른 C₁-C₁₀ 알킬기, C₆-C₁₀ 아릴기, C₇-C₁₀ 아랄킬기 또는 C₅-C₆ 시클로알킬기, 바람직하게는 메틸기 또는 C₆-C₁₄ 아릴기, 특히 바람직하게는 메틸기 또는 페닐기이고, X⁻는 수산기, 황산기, 황화수소기, 비카르보네이트기, 카르보네이트기, 할라이드, 바람직하게는 염소, 또는 R이 C₆-C₁₄아릴기 또는 C₇-C₁₂아랄킬기, 바람직하게는 페닐기일 수 있는 화학식 OR의 알코올레이트와 같은 음이온이다.
- <32> 촉매는 염화 테트라페닐포스포늄, 수산화 테트라페닐포스포늄 및 테트라페닐포스포늄 페놀레이트가 바람직하고, 특히 바람직하게는 테트라페닐포스포늄 페놀레이트이다.
- <33> 코폴리카르보네이트는 조절된 방식으로 분지화될 수 있고, 그러므로 분지화제가 0.02 내지 5 몰% (디카르복실산과 디히드록시 화합물의 총량을 기준으로)의 소량으로 포함될 수 있다. 적합한 분지화제는 폴리카르보네이트

의 제조에 적합한 화합물이고 3개 이상의 관능기를 가지는데, 바람직하게는 페놀성 OH기를 세 개 이상 가지는 화합물이며, 예를 들면, 1,1,1,-트리-(4-히드록시페닐)에탄 및 이사틴 비스크레졸이다.

- <34> 화학식 1 내지 5의 반응물 또는 촉매는 일반적으로 공지되어 있고, 대부분은 시판되는 것으로 수득하거나 공지된 방법에 의해서 수득할 수 있다. 비스페놀의 제조는 일반적으로 EP-A 720 976에 설명되어 있고, 4,4'-디히드록시디페닐은 예를 들면 JP 61200935에 언급되어 있다.
- <35> 물론 모든 원료는 합성으로 인한 불순물을 함유할 수 있다. 그러나, 고순도가 바람직하고 그것이 목적하는 바이므로, 상기 반응물들은 가능한 한 가장 고순도의 것을 사용한다.
- <36> 본 발명의 코폴리카르보네이트는 문헌[Hans-Georg Elias, Makromolekuele, Huethig & Wepf Verlag, basle, New York 1990, 5th ed., p. 85-93]에 설명된 바와 같이, 염화 메틸렌 중에서 또는 동일 중량비의 페놀/o-디클로로벤젠 혼합물 중에서 상대 용액 점도를 측정하여 결정하고, 광 산란에 의해 보정하여 Mw (중량-평균 분자량) 10,000 내지 60,000, 바람직하게는 Mw 20,000 내지 50,000 사이의 분자량을 갖는다.
- <37> 본 발명에 따른 폴리카르보네이트는 240 °C 내지 380 °C, 바람직하게는 260 °C 내지 360 °C의 온도에서 통상의 방법으로 열가소성 제품으로 가공될 수 있다. 사출 또는 압출 성형에 의한 공지된 방법에 의하여 어떠한 바람직한 모양의 제품 및 필름도 제조 가능하다.
- <38> 본 발명에 따른 폴리카르보네이트는 염화 탄화수소, 예를 들면 염화 메틸렌과 같은 용매에 용이하게 용해될 수 있고, 공지된 방법으로 가공하여 필름으로 구조할 수 있다.
- <39> 특히 본 발명의 고분자량 방향족 폴리카르보네이트로부터 필름을 제조할 수 있다. 필름은 바람직하게는 1 내지 1,500 μm 의 두께, 특히 바람직하게는 10 내지 900 μm 의 두께를 갖는다.
- <40> 수득된 필름은 공지된 방법으로 일축 연신 또는 이축 연신시킬 수 있고 1:1.5 내지 1:5의 비율이 바람직하다.
- <41> 필름은 예를 들면 슬릿 염색을 통한 용융된 중합체의 압출 성형, 필름-취입 성형 기계에 의한 취입 성형, 열성형 또는 구조와 같은 공지된 필름 제조 방법에 의해 제조될 수 있다. 이 필름을 단독으로 사용할 수 있다. 그러나 합성 필름의 목적한 용도 및 최종 특성에 따라, 통상의 방법에 의해 다른 가소성 필름과의 복합 필름 (원칙적으로 모든 공지의 필름이 상대 재료로 사용될 수 있음)으로도 제조할 수 있다. 복합 필름은 둘 이상의 필름으로부터 제조될 수 있다.
- <42> 추가로, 본 발명의 코폴리카르보네이트는 또한 예를 들면 공동 압출 성형된 시트와 같은 다른 층 시스템에서 사용될 수 있다.
- <43> 특성을 개질하기 위하여 본 발명에 따른 코폴리카르보네이트에 보조 물질 및 강화 물질을 혼합할 수 있다. 가능하다고 고려되는 상기 물질로는 특히 열안정제 및 UV 안정제, 유동 보조제, 이형제, 내화제, 안료, 미세 분할 광물, 섬유 물질, 예를 들면 알칼리 및 아릴의 포스파이트, 포스페이트 및 포스판, 저분자량 카르복실산 에스테르, 할로겐 화합물, 염, 호분, 석영 가루, 유리 섬유 및 탄소 섬유, 안료 및 그들의 배합물을 포함한다. 상기 화합물은 예를 들면 WO 99/55772 (p. 15-25) 및 문헌["Plastics Additives", R. Gaechter and H. Mueller, Hanser Publishers 1983]에 설명되어 있다.
- <44> 예를 들면 폴리올레핀, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌 및 폴리스티렌과 같은 다른 중합체들 또한 본 발명에 따른 코폴리카르보네이트에 혼합될 수 있다.
- <45> 이러한 물질들은 바람직하게는 통상의 장치에서 최종 폴리카르보네이트에 첨가되나, 필요에 따라 또한 제조 방법 중의 다른 단계에서 첨가될 수 있다.
- <46> 본 발명에 따른 방법에 의해 수득할 수 있는 폴리카르보네이트는 예를 들면 압출 성형기 또는 사출 성형기와 같은 통상의 기계에서 통상의 방법에 의해, 예를 들면 필름 또는 시트와 같은 원하는 성형 물품으로 가공될 수 있다.
- <47> 성형물 및 압출성형물의 제조를 위한 본 발명에 따른 폴리카르보네이트의 용도 및 그에 상응하는 성형 조성물 이외에도, 본 발명은 또한 본 발명에 따른 폴리카르보네이트로부터 제조된 특히 광학 제품, 필름 및 시트, 및 (또는) 그에 상응하는 성형물, 바람직하게는 광학 제품을 제공한다.
- <48> 내열성 및 내약품성과 같은 특성들을 검비하여 본 발명에 따른 공중합체는 폭넓은 용도를 갖는다. 본 발명에

다른 폴리카르보네이트의 가능한 용도는 다음과 같으나 이들로 제한되지 않는다.

- <49> 1. 빌딩, 자동차 및 항공기의 각종 부분 및 헬멧용 외장에 필요한 것으로 알려진 안전 판넬.
- <50> 2. 호일, 특히 스키 호일의 제조.
- <51> 3. 취입 성형품의 제조, 예를 들면 1 내지 5 갤론의 물병 (예를 들면, 미국 특허 제2 964 794호 참조).
- <52> 4. 예를 들면 역, 온실 및 조명 시설과 같은 건축물을 덮기 위한 투명 판넬, 특히 공동(空洞) 시트의 제조.
- <53> 5. 광학 데이터 저장 단위의 제조.
- <54> 6. 신호등 또는 교통 표지판의 제조.
- <55> 7. 발포체의 제조 (예를 들면, DE-AS 1 031 507 참조).
- <56> 8. 나사 및 와이어의 제조 (예를 들면, DE-AS 1 137 167 및 DE-OS 1 785 137 참조)
- <57> 9. 유리섬유를 포함하는 조명용 투명 플라스틱 (예를 들면, DE-OS 1 554 020)
- <58> 10. 투명 및 광-산란 성형품을 제조하기 위한 황산 바륨, 이산화티타늄 및(또는 산화 지르코늄 또는 유기 중합체성 아크릴레이트 고무 (EP 634 445, EP 269 324)를 함유하는 투명 플라스틱.
- <59> 11. 예를 들면 렌즈 홀더와 같은 정밀 사출 성형 부품의 제조. 총 중량에 근거한 약 1 내지 10 중량%의 MoS_2 를 또한 임의로 함유하는 유리 섬유를 포함하는 폴리카르보네이트를 여기서 사용할 수 있다.
- <60> 12. 광학 장치 부품, 특히 사진용 및 필름 카메라용 렌즈의 제조 (예를 들면, DE-OS 2 701 173 참조).
- <61> 13. 광전달체, 특히 광학 컨덕터 케이블 (예를 들면, EP-A 0 089 801 참조).
- <62> 14. 전기 컨덕터용 및 플러그 셀 및 플러그-인 커넥터용 전기 절연 물질.
- <63> 15. 향수, 셰이빙 로션 및 피부의 땀에 대한 저항성이 개선된 핸드폰 케이스의 제조.
- <64> 16. 네트워크 인터페이스 장치.
- <65> 17. 유기 광컨덕터용 담체 물질.
- <66> 18. 램프의 제조, 예를 들면 소위 "자동차 전조등"이라 불리는 탐조등 또는 산란 광 판넬 또는 내부 렌즈.
- <67> 19. 의약 용품, 예를 들면, 산소투여기 및 투석기.
- <68> 20. 식품, 예를 들면, 병, 그릇 및 초콜렛 몰드.
- <69> 21. 자동차 섹터용, 예를 들면, 범퍼와 같은 연료와 윤활제와의 접촉부가 임의로 ABS와의 적합한 블렌드 또는 적합한 고무 형태로 만들어 질 수 있다.
- <70> 22. 운동 용품, 예를 들면 스키 폴, 스키 부츠 버클.
- <71> 23. 가구, 예를 들면, 주방 싱크 및 우편함.
- <72> 24. 하우징, 예를 들면, 전기 배선 캐비닛.
- <73> 25. 전동 칫솔용 케이스 및 헤어 드라이어 케이스.
- <74> 26. 세제액에 대한 저항성이 개선된 투명 세척기-세척기 문.
- <75> 27. 보호 안경, 광학 수정 안경.
- <76> 28. 요리 증기, 특히 오일 증기에 대한 저항성이 개선된 주방 제품용 램프 커버.
- <77> 29. 약품용 포장 필름.
- <78> 30. 칩박스 및 칩 지지체.
- <79> 31. 그외 용도, 예를 들면 마구간 문 또는 동물 우리.
- <80> 다음의 실시예는 본 발명의 설명을 위한 것일 뿐, 본 발명을 제한하는 것은 아니다.

- <81> <실시예>
- <82> 상대 용액 점도를 25 ℃의 디클로로메탄 중에서 5 g/l 농도로 측정하였고, 광 산란법으로 보정하였다.
- <83> 페놀성 OH의 함량은 IR 측정으로 얻었다. 이 목적을 위해 순수 디클로로메탄과 디클로로메탄 50 ml 중의 중합체 2 g 용액과의 차를 측정하였으며, 흡광도 차는 3582 cm^{-1} 에서 결정하였다.
- <84> 실시예 1
- <85> 비스페놀 A 27.40 g (0.12 몰), 4,4'-디히드록시디페닐 14.88 g (0.08 몰), 디페닐 카르보네이트 44.99 g (0.21 몰) 및 테트라페닐포스포늄 페놀레이트 4.9 mg ($8 \cdot 10^{-6}$ 몰) (혼합된 결정에 대해 30 중량%의 페놀을 함유한 혼합된 결정으로 계량)을 칭량하여 교반기, 내부 온도계 및 브릿지가 있는 비그레옥스 (Vigreux) 컬럼 (30 cm, 미러-코팅)이 장착된 500 ml의 삼구플라스크에 넣었다. 장치에 진공을 가하여 분위기내 산소를 제거하고, 질소로 세척하고 (3회), 혼합물을 150 ℃에서 용융시켰다. 온도를 190 ℃로 올리고, 형성된 페놀을 30분에 걸쳐 증류 제거하고, 그 다음 진공압을 100 bar로 조정하고, 혼합물을 20분 동안 교반하였다. 온도를 235 ℃로 올리고, 15분 후에 진공압을 60 mbar으로 올리고, 추가의 15분 후에 온도를 270 ℃로 조정하였다. 다시 15분 후에 진공압을 5 mbar로 올리고, 15분 후에 온도를 280 ℃로 올렸다. 15분 후에 0.5 mbar를 적용하고, 혼합물을 15분 동안 교반하고, 300 ℃에서 30분 동안 교반하였다. 결과는 표 1에 요약되어 있다.
- <86> 실시예 2
- <87> 9:1의 페놀/물 중에 비스페놀 A 26.94 g (0.118 몰), 4,4'-디히드록시디페닐 15.25 g (0.082 몰), 디페닐 카르보네이트 46.70 g (0.22 몰) 및 테트라페닐포스포늄 페놀레이트 5 % 용액의 69 μl 을 칭량하여 교반기, 내부 온도계 및 브릿지가 있는 비그레옥스 컬럼 (30 cm, 미러-코팅)이 장착된 500 ml의 삼구플라스크에 넣었다. 장치에 진공을 가하여 분위기내 산소를 제거하고, 질소로 세척하고 (3회), 혼합물을 150 ℃에서 용융시켰다. 진공압을 100 mbar로 조정하고, 온도를 190 ℃로 올리고, 형성된 페놀을 30분에 걸쳐 증류 제거하였다. 온도를 235 ℃로 올리고, 15분 후에 온도를 10분 동안 300 ℃로 조정하였다. 증류물을 증류 제거하자마자 진공압을 5 mbar로 순차적으로 올렸다. 혼합물을 300 ℃에서 30분 동안 교반하였다. 결과는 표 1에 요약되어 있다.
- <88> 실시예 3
- <89> 비스페놀 A 62.78 g (0.28 몰), 4,4'-디히드록시디페닐 41.85 g (0.23 몰), 디페닐 카르보네이트 110.32 g (0.52 몰) 및 테트라페닐포스포늄 페놀레이트 12.3 mg ($2 \cdot 10^{-5}$ 몰) (혼합된 결정에 대해 30 중량%의 페놀을 함유한 혼합된 결정으로 계량)을 칭량하여 교반기, 내부 온도계 및 브릿지가 있는 비그레옥스 컬럼 (30 cm, 미러-코팅)이 장착된 500 ml의 삼구플라스크에 넣었다. 장치에 진공을 가하여 분위기내 산소를 제거하고, 질소로 세척하고 (3회), 혼합물을 150 ℃에서 용융시켰다. 진공압을 100 mbar로 조정하고, 온도를 190 ℃로 올리고, 형성된 페놀을 60분에 걸쳐 증류 제거하였다. 온도를 235 ℃로 올리고, 30분 후에 온도를 300 ℃로 조정하였다. 증류물을 증류 제거하자마자 진공압을 5 mbar로 순차적으로 올렸다. 혼합물을 300 ℃에서 30분 동안 교반하였다. 결과는 표 1에 요약되어 있다.
- <90> 실시예 4
- <91> 실시예 3과 같으나, 비스페놀 A 57.07 g (0.25 몰), 4,4'-디히드록시디페닐 46.50 g (0.25 몰), 디페닐 카르보네이트 112.47 g (0.53 몰) 및 테트라페닐포스포늄 페놀레이트 12.3 mg ($2 \cdot 10^{-5}$ 몰) (혼합된 결정에 대해 30 중량%의 페놀을 함유한 혼합된 결정으로 계량)을 칭량하여 플라스크에 넣었다. 결과는 표 1에 요약되어 있다.
- <92> 비교실시예 1
- <93> 비스페놀 A 627.810 g (2.75 몰), 4,4'-디히드록시디페닐 418.50 g (2.25 몰), 디페닐 카르보네이트 1,103.23 g (5.16 몰) 및 테트라페닐포스포늄 페놀레이트 0.123 mg ($2 \cdot 10^{-4}$ 몰) (혼합된 결정에 대해 30 중량%의 페놀을 함유한 혼합된 결정으로 계량)을 칭량하여 교반용기에 넣었다. 용기에 진공을 가하여 분위기내 산소를 제거하고, 질소로 세척하고 (3회), 혼합물을 100 mbar하, 150 ℃에서 용융시켰다. 온도를 190 ℃로 올리고, 형성된 페놀을 45분에 걸쳐 증류 제거하였다. 온도를 45분 동안 330 ℃로 올렸다. 증류물을 증류 제거하자마자 진공압을 0.5 mbar로 순차적으로 올렸다. 혼합물을 330 ℃에서 30분 동안 교반하였다. 결과는 표 1에 요약되어 있다.

<94> 비교실시예 2

<95> 비스페놀 A 22.83 g (0.1 몰), 4,4'-디히드록시디페닐 18.60 g (0.1 몰), 디페닐 카르보네이트 44.99 g (0.21 몰) 및 테트라페닐포스포늄 페놀레이트 4.9 mg ($8 \cdot 10^{-6}$ 몰) (혼합된 결정에 대해 30 중량%의 페놀을 함유한 혼합된 결정으로 계량)을 칭량하여 교반기, 내부 온도계 및 브릿지가 있는 비그레옥스 컬럼 (30 cm, 미러-코팅)이 장착된 500 ml의 삼구플라스크용기에 넣었다. 장치에 진공을 적용하여 분위기내 산소를 제거하고, 질소로 세척하고 (3회), 혼합물을 150 °C에서 용융시켰다. 진공압을 100 mbar로 조정하고, 온도를 190 °C로 올리고, 형성된 페놀을 20분에 걸쳐 증류 제거하였다. 온도를 235 °C로 올리고, 15분 후에 진공압을 60 mbar로 조정하고, 혼합물을 15분 동안 교반하였다. 270 °C로 가열하고, 15분 후에 진공압을 천천히 5 mbar로 올렸다. 추가의 15분 후에 온도를 10분 동안 300 °C로 조정하였다. 15분 후에, 진공압을 0.5 mbar로 올렸다. 그 다음 15분 후에 온도를 320 °C로 맞추고, 혼합물을 30분 동안 교반하였다. 결과는 표 1에 요약되어 있다.

표 1

번호	함량 BPA : DOD	상대적 용액 점도	투명도
실시예 1	60 : 40	1.316	투명
실시예 2	59 : 41	1.309	투명
실시예 3	55 : 45	1.388	투명
실시예 4	50 : 50	1.336	투명
비교 실시예 1	55 : 45	1.238	불투명
비교 실시예 2	50 : 50	용해되지 않음	불투명

표 1 : 코폴리카르보네이트의 비교
BPA : 비스페놀 A
DOD : 4,4'-디히드록시디페닐

<96>

<97> 이 결과는 본 발명의 방법이 공지된 방법들에 비해 놀랍게 우수함을 보여준다.

<98> 실시예 1 내지 4에서는 우수한 점도 (분자량 측면에서)의 투명 물질을 달성하는 것이 가능한 반면, 비교실시예 1에서는 더 높은 최종 온도로써도 불가능하였다.

<99> 비교실시예 2는 불용성이며, 보통 비-열가소성, 불투명 물질이 생성되었다.

<100> 그러므로 본 발명의 특허 청구 대상은 신규하며 진보성이 있는 것이다.

<101> 설명을 위해 본 발명을 앞에서 상세히 설명하였으나, 이는 단지 설명하기 위한 것이며, 청구 범위에 의해 제한될 수 있는 것을 제외하고는 본 발명의 의도 및 범위 내에서 당업자에 의해 변형될 수 있음은 물론이다.

발명의 효과

<102> 놀랍게도 35 몰% 초과와 DOD를 갖는 투명 코폴리카르보네이트가 중간-점성 범위에서의 가열 상태가 최대 40분 이내인 용융 에스테르 교환 방법에 의해 제조되면 수득된다는 것이 밝혀졌다.