



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2017년10월19일  
 (11) 등록번호 10-1788316  
 (24) 등록일자 2017년10월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08L 69/00* (2006.01) *C08G 64/30* (2006.01)  
*C08K 5/101* (2006.01) *C08K 5/521* (2006.01)  
*C08K 5/5313* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2010-0094099  
 (22) 출원일자 2010년09월29일  
 심사청구일자 2015년09월25일  
 (65) 공개번호 10-2011-0035953  
 (43) 공개일자 2011년04월06일  
 (30) 우선권주장  
 10 2009 043 512.3 2009년09월30일 독일(DE)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020030094296 A\*  
 JP2004526843 A  
 JP07138464 A  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 코베스트로 도이칠란드 아게  
 독일 51373 레버쿠젠 카이저-빌헬름-알리 60  
 (72) 발명자  
 콘라트, 스테판  
 독일 41541 도르마겐 로트캠헤네크 20  
 베호르만, 룰프  
 독일 47800 크레펠트 샤이블러스트라쎄 101  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 **용융 유동성이 개선된 폴리카보네이트 조성물**

**(57) 요약**

본 발명은 개선된 용융 유동성과 함께 우수한 광학적 특성 및 우수한 가수분해 내성을 가진 폴리카보네이트 조성물에 관한 것이다.

(72) 발명자

**호이어, 헬무트-베르너**

독일 47829 크레펠트 카스타닌스트라쎄 7

**외홀러, 칼-하인츠**

독일 52078 아헨-브란트 안 데르 운테르반 31

**부츠, 마르크**

벨기에 2570 두펠 보스스트라트 46

명세서

청구범위

청구항 1

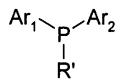
용융 폴리카보네이트, 하기 화학식 I의 1종 이상의 포스핀, 1종 이상의 알킬 포스페이트, 및 1종 이상의 지방족 카르복실산 에스테르를 포함하는 조성물이고,

상기 화학식 I의 1종 이상의 포스핀이 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 10 내지 2000 mg/kg의 양으로 사용되며,

상기 1종 이상의 알킬 포스페이트가 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 0.5 내지 500 mg/kg의 양으로 사용되고,

상기 1종 이상의 지방족 카르복실산 에스테르가 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 50 내지 8000 mg/kg의 양으로 사용되는 조성물:

<화학식 I>

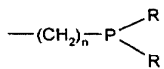


상기 식에서,

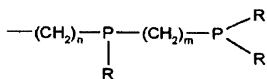
Ar<sub>1</sub> 및 Ar<sub>2</sub>는 동일하거나 상이하게, 임의로 치환된 아릴 잔기이고;

R'는 임의로 치환된 아릴 잔기 또는 하기 화학식 Ia 내지 Ih의 잔기 중 하나이다:

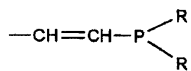
<화학식 Ia>



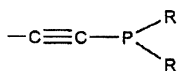
<화학식 Ib>



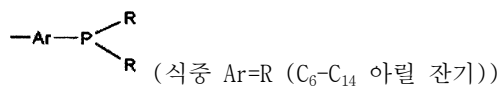
<화학식 Ic>



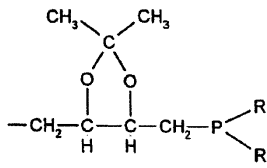
<화학식 Id>



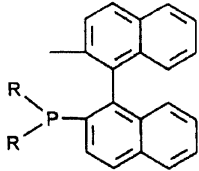
<화학식 Ie>



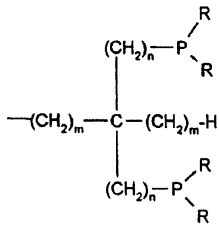
<화학식 If>



<화학식 Ig>



<화학식 Ih>



상기 식 중,

R은 임의로 치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> 아릴 잔기이고;

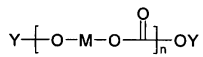
n과 m은 각각 서로 독립적으로 1 내지 7의 정수이며,

잔기 Ia 내지 Ic의 수소 원자들은 치환체에 의해서 임의로 치환되고, 단 화학식 I에서 Ar<sub>1</sub> 및 Ar<sub>2</sub>의 둘다가 각각 임의로 치환된 4-페닐-페닐 또는 임의로 치환된 α-나프틸인 경우에 R'도 임의로 치환된 4-페닐-페닐 또는 임의로 치환된 α-나프틸이 될 수 있다.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 용융 폴리카보네이트가 하기 화학식 IV의 화합물을 포함하는 것인 조성물:

<화학식 IV>

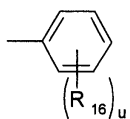


상기 식에서,

대괄호 표시는 반복 구조 단위를 나타내고;

Y는 H 또는 하기 화학식 X의 기이며,

<화학식 X>



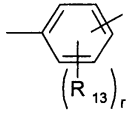
(상기 식에서, R<sub>16</sub>은 동일하거나 상이하게, H, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 또는 C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>이며;

u는 0, 1, 2 또는 3 이다);

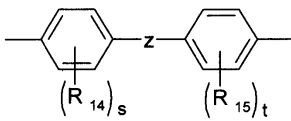
M은 Ar 또는 다관능성 기 A, B 또는 C, 또는 기 D이고, 여기서

Ar은 하기 화학식 VIII 또는 화학식 IX의 기이고,

<화학식 VIII>



<화학식 IX>



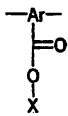
(상기 식에서, Z는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬리덴, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> 시클로알킬리덴, S, SO<sub>2</sub> 또는 단일 결합이고,

R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub> 및 R<sub>15</sub>는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬 잔기, Cl 또는 Br이며;

r, s 및 t는 서로 독립적으로 0, 1 또는 2이다);

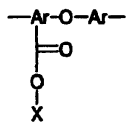
다관능성 기 A는 하기 화학식 A의 기이며;

<화학식 A>



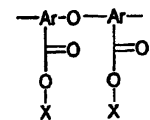
다관능성 기 B는 하기 화학식 B의 기이고;

<화학식 B>



다관능성 기 C는 하기 화학식 C의 기이며;

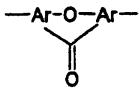
<화학식 C>



(상기 식 중, X는 Y 또는 -[MOCOO]<sub>n</sub>-Y이고, M과 Y는 앞에서 정의한 바와 같다)

기 D는 하기 화학식 D의 기이고;

<화학식 D>



다관능성 기 A, B, C 및 D의 합계는 5 mg/kg 이상이다.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 화학식 I의 1종 이상의 포스핀이 화학식 I의 화합물, 이것의 산화물 형태, 또는 이들의 혼합물인 조성물.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 화학식 I의 1종 이상의 포스핀이 트리페닐포스핀, 이것의 산화물 형태, 또는 이들의 혼합물인 조성물.

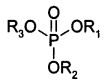
**청구항 5**

제1항에 있어서, 상기 화학식 I의 1종 이상의 포스핀의 80중량% 이하가 그것의 산화물 형태로 존재하는 것인 조성물.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 상기 1종 이상의 알킬 포스페이트가 하기 화학식 II의 것인 조성물:

<화학식 II>



상기 식에서,

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>는 동일하거나 상이하게, H 또는 직쇄, 분지쇄 또는 시클릭 알킬기이다.

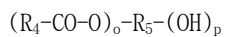
**청구항 7**

제6항에 있어서, 상기 1종 이상의 알킬 포스페이트가 1종 이상의 모노-, 디- 또는 트리소옥틸 포스페이트(트리스-2-에틸헥실 포스페이트)를 포함하는 것인 조성물.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 상기 1종 이상의 지방족 카르복실산 에스테르가 하기 화학식 III의 화합물인 조성물:

<화학식 III>



상기 식에서 o=1 내지 4의 정수이고, p= 3 내지 0의 정수이며;

R<sub>4</sub>는 지방족 포화 또는 불포화, 직쇄, 시클릭 또는 분지쇄 알킬 잔기이고, R<sub>5</sub>는 1가 내지 4가 지방족 알코올 R<sub>5</sub>-(OH)<sub>o+p</sub>의 알킬렌 잔기이다.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 상기 1종 이상의 지방족 카르복실산 에스테르가 펜타에리트리톨, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 프로판디올, 스테아릴 알코올, 세틸 알코올, 또는 미리스틸 알코올과 미리스틴산, 팔미틴산, 스테아린산 또는 몬타닌산과의 에스테르, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것인 조성물.

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

비스페놀과 탄산 디에스테르의 용융 트랜스에스테르화 반응을 통해서 용융 폴리카보네이트를 제조하는 것을 포함하는, 제1항의 조성물의 제조 방법.

**청구항 14**

히드록시 및/또는 카보네이트 말단기를 함유하는 카보네이트 올리고머, 비스페놀 및 탄산 디에스테르의 축합 반응을 통해서 용융 폴리카보네이트를 제조하는 것을 포함하는, 제1항의 조성물의 제조 방법.

**청구항 15**

제1항에 따른 화학식 I의 1종 이상의 포스핀 및 1종 이상의 카르복실산 에스테르를 최종 중축합 단계로부터 하류의 보조 압출기를 통해서 용융 폴리카보네이트의 용융 스트림내로 도입하고, 임의로 상기 화학식 I의 1종 이상의 포스핀, 상기 1종 이상의 카르복실산 에스테르 및 상기 용융 폴리카보네이트를 정적 혼합기에서 혼합하는 것을 포함하는, 제1항의 조성물의 제조 방법.

**청구항 16**

1종 이상의 카르복실산 에스테르를 멤브레인 펌프 또는 임의의 다른 적당한 펌프를 사용해서 보조 압출기로부터 하류, 및 정적 혼합기로부터 상류에서 용융 폴리카보네이트의 용융 스트림내로 계량 공급하는 것을 포함하는, 제1항의 조성물의 제조 방법.

**청구항 17**

제1항의 조성물을 포함하는 성형품.

**청구항 18**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001]

<관련 출원>

[0002]

본 출원은 본 명세서에 모든 유용한 목적으로 전문을 참고로 인용한 2009년 9월 30일자 출원된 독일 특허 출원 번호 제10 2009 043512.3호에 대한 우선권을 주장한다.

[0003]

본 발명은 향상된 용융 유동성과 함께 우수한 광학적 특성 및 우수한 가수분해 내성을 가진 폴리카보네이트 조성물에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0004]

사출 성형된 폴리카보네이트 부품은, 특히 벽이 얇은 성형품일 경우에, 충분히 만족할 만한 방식으로 사출 성형 절차를 수행할 수 있도록 용융 유동성이 충분히 높을 필요가 있다. 이러한 유형의 성형품은 사용 분야에 따라서 매우 광범위한 주위 조건에 노출되며, 다양한 요구에 맞는 충분한 적합성을 제공해야 한다. 그러므로, 특히 폴리카보네이트는 전형적인 우수한 광학적 특성뿐만 아니라 가공 특성도 갖추어야 한다. 더욱이, 비교적 빈번

하게 발생하지만, 재료를 수분에 노출시킬 경우에도 이러한 우수한 특성이 변화되어서는 안되며, 이러한 요건이 비교적 고온에서까지도 연장되어야 한다.

- [0005] 경제적으로 중요성이 점차 증가하고 있으며 많은 사용 분야에 적합한 물질인 유형의 폴리카보네이트는 용융 상태에서 소위 용융 트랜스에스테르화 방법(용융법으로도 명명됨)에 의해 유기 카보네이트, 예를 들면 디아릴 카보네이트, 및 비스페놀로부터 추가의 용매를 사용하지 않고 제조된다.
- [0006] 용융 트랜스에스테르화 방법에 의한 방향족 폴리카보네이트의 제조는 잘 알려져 있으며, 예를 들면 다음과 같은 문헌에 개시되어 있다: ["Schnell", Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, Vol. 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964]; [D.C. Prevorsek, B.T. Debona and Y. Kersten, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Moristown, New Jersey 07960, "Synthesis of Poly(ester)carbonate Copolymers", Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Vol. 19, 75-90 (1980)]; [D. Freitag, U. Grigo, P.R. Mueller, N. Nouvertne, BAYER AG, "Polycarbonates", Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 11, Second Edition, 1988, pages 648-718]; 및 [Des. U. Grigo, K. Kircher and P.R. Mueller "Polycarbonate", Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch (Plastics handbook) Volume 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester (Polycarbonates, polyacetals, polyesters and cellulose esters), Carl Hanser Verlag Munich, Vienna 1992, pages 117-299].
- [0007] 유기 인 화합물, 예를 들면 포스핀, 포스핀 옥사이드, 포스피나이트, 포스포나이트, 포스파이트, 디포스핀, 디포스피나이트, 디포스포나이트, 디포스파이트, 포스피네이트, 포스포네이트, 포스페이트, 디포스피네이트, 디포스포네이트 및 디포스페이트 화합물을 포함하는 용융 폴리카보네이트가 예컨대 EP-A-1 412 412호 및 JP-08-225736호, 및 JP-11-100497호에 개시되어 있다. EP-A-1 412 412호는 이런 식으로 개질된 용융 폴리카보네이트의 가수분해 내성이 향상됨을 언급하고 있다. 그러나, 여기서는 폴리카보네이트의 유동학적 또는 광학적 특성의 개선에 관해서는 전혀 시사하는 바가 없다.
- [0008] 지방족 지방산 에스테르를 포함하는 용융 폴리카보네이트도 널리 문헌을 통해, 예컨대 US-A-2004225047호 또는 EP-A-561 638호를 통해 개시된 바 있으며, 여기에는 이러한 유형의 폴리카보네이트 성형 조성물로 제조된 사출 성형 부품의 이형성 및 표면 특성이 향상된다고 설명되어 있다. 폴리카보네이트 성형 조성물의 유동학적 또는 광학적 특성의 개선에 관해서는 시사하는 바가 전혀 없다.
- [0009] JP 02-219855호는 트리알킬 포스페이트 및 포화 지방산의 에스테르를 포함하는 폴리카보네이트 성형 조성물을 개시하고 있지만, 또 다른 인 화합물과의 조합에 대해서는 개시한 바가 전혀 없다. 가수분해 내성 또는 유동학적 특성에 대해서도 시사한 바가 없다. 상기 문헌에 언급된 특성의 개선이 용융 폴리카보네이트에 적용되는지 여부조차 확인할 수 없다.
- [0010] EP 561629호는 포스파이트 및 지방족 지방산 에스테르를 포함하고, 개선된 이형 양상을 보이는 용융 폴리카보네이트 성형 조성물의 예들을 개시하고 있다. 그러나, 여기서는 유동학적 특성 또는 가수분해 내성에 대해 시사하는 바가 전혀 없다. 그러나, 비교 시험 결과 포스파이트 및 지방족 지방산 에스테르를 포함하는 이러한 유형의 성형 조성물이 현저하게 손상된 가수분해 내성을 갖고, 그 결과 상기 성형 조성물로부터 제조된 성형품의 광학적 및 기계적 특성이 불리하게 변화되는 것으로 밝혀졌다.

**발명의 내용**

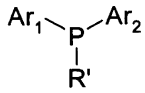
**해결하려는 과제**

- [0011] 그러므로, 본 발명의 목적은 용융 유동성과 함께 우수한 가수분해 내성 및 우수한 광학적 특성을 가진다는 점에 서 개선된 가공 특성을 갖는 용융 폴리카보네이트로부터 성형 조성물을 제조하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0012] 본 발명의 한 실시양태는 용융 폴리카보네이트, 하기 화학식 I의 1종 이상의 포스핀, 및 1종 이상의 지방족 카르복실산 에스테르를 포함하는 조성물을 제공한다:

[0013] <화학식 I>



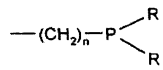
[0014]

[0015] 상기 식에서,

[0016]  $\text{Ar}_1$  및  $\text{Ar}_2$ 는 동일하거나 상이하게, 임의로 치환된 아릴 잔기이고;

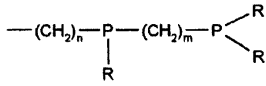
[0017]  $\text{R}'$ 는 임의로 치환된 아릴 잔기 또는 하기 화학식 Ia 내지 Ih의 잔기 중 하나이다.

[0018] <화학식 Ia>



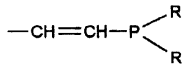
[0019]

[0020] <화학식 Ib>



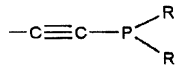
[0021]

[0022] <화학식 Ic>



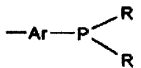
[0023]

[0024] <화학식 Id>



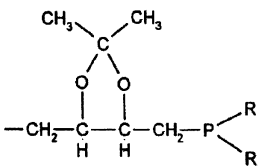
[0025]

[0026] <화학식 Ie>



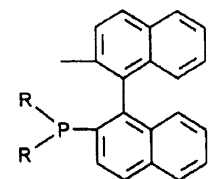
[0027] (식중  $\text{Ar}=\text{R}$  ( $\text{C}_6\text{-C}_{14}$  아릴 잔기))

[0028] <화학식 If>



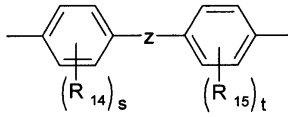
[0029]

[0030] <화학식 Ig>



[0031]





[0054]

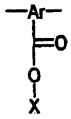
[0055] (상기 식에서, Z는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬리텐, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> 시클로알킬리텐, S, SO<sub>2</sub> 또는 단일 결합이고,

[0056] R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub> 및 R<sub>15</sub>는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬 잔기, 바람직하게는 치환 또는 비치환된 페닐, 메틸, 프로필, 에틸, 부틸, Cl 또는 Br이며;

[0057] r, s 및 t는 서로 독립적으로 0, 1 또는 2이다);

[0058] 다관능성 기 A는 하기 화학식 A의 기이며;

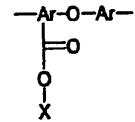
[0059] <화학식 A>



[0060]

[0061] 다관능성 기 B는 하기 화학식 B의 기이고;

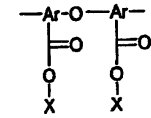
[0062] <화학식 B>



[0063]

[0064] 다관능성 기 C는 하기 화학식 C의 기이고;

[0065] <화학식 C>

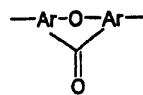


[0066]

[0067] (상기 식 중, X는 Y 또는 -[MOCOO]<sub>n</sub>-Y이고, M과 Y는 앞에서 정의한 바와 같다)

[0068] 기 D는 하기 화학식 D의 기이고;

[0069] <화학식 D>



[0070]

[0071] 다관능성 기 A, B, C 및 D의 합계는 5 mg/kg 이상이다.

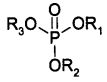
[0072] 본 발명의 또 다른 실시양태는 상기 화학식 I의 1종 이상의 포스핀이 화학식 I의 화합물, 이것의 산화물 형태, 또는 이들의 혼합물인 상기 조성물이다.

[0073] 본 발명의 또 다른 실시양태는 상기 화학식 I의 1종 이상의 포스핀이 트리페닐포스핀, 이것의 산화물 형태, 또는 이들의 혼합물인 상기 조성물이다.

[0074] 본 발명의 또 다른 실시양태는 상기 화학식 I의 1종 이상의 포스핀의 80% 이하가 그것의 산화물 형태로 존재하는 상기 조성물이다.

[0075] 본 발명의 또 다른 실시양태는 상기 1종 이상의 알킬 포스페이트가 하기 화학식 II의 것인 상기 조성물이다:

[0076] <화학식 II>



[0077]

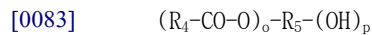
[0078] 상기 식에서,

[0079] R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>는 동일하거나 상이하게, H 또는 직쇄, 분지쇄 또는 시클릭 알킬기이다.

[0080] 본 발명의 또 다른 실시양태는 상기 1종 이상의 알킬 포스페이트가 1종 이상의 모노-, 디- 또는 트리아소옥틸 포스페이트를 포함하는 것인 상기 조성물이다.

[0081] 본 발명의 또 다른 실시양태는 상기 1종 이상의 지방족 카르복실산 에스테르가 하기 화학식 III의 화합물인 상기 조성물이다:

[0082] <화학식 III>



[0084] 상기 식에서 o=1 내지 4이고, p= 3 내지 0이며;

[0085] R<sub>4</sub>는 지방족 포화 또는 불포화, 직쇄, 시클릭 또는 분지쇄 알킬 잔기이고, R<sub>5</sub>는 1가 내지 4가 지방족 알코올 R<sub>5</sub>-(OH)<sub>o+p</sub>의 알킬렌 잔기이다.

[0086] 본 발명의 또 다른 실시양태는 상기 1종 이상의 지방족 카르복실산 에스테르가 펜타에리트리톨, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 프로판디올, 스테아릴 알코올, 세틸 알코올, 또는 미리스틸 알코올과 미리스틴산, 팔미틴산, 스테아린산 또는 몬타닌산과의 에스테르, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것인 상기 조성물이다.

[0087] 본 발명의 또 다른 실시양태는 상기 화학식 I의 1종 이상의 포스핀이 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 10 내지 2000 mg/kg의 양으로 사용되는 것인 상기 조성물이다.

[0088] 본 발명의 또 다른 실시양태는 상기 1종 이상의 알킬 포스페이트가 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 0.5 내지 500 mg/kg의 양으로 사용되는 것인 상기 조성물이다.

[0089] 본 발명의 또 다른 실시양태는 상기 1종 이상의 지방족 카르복실산 에스테르가 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 50 내지 8000 mg/kg의 양으로 사용되는 것인 상기 조성물이다.

[0090] 본 발명의 또 다른 실시양태는 비스페놀과 탄산 디에스테르의 용융 트랜스에스테르화 반응을 통해서 상기 용융 폴리카보네이트를 제조하는 것을 포함하는, 상기 조성물의 제조 방법이다.

[0091] 본 발명의 또 다른 실시양태는 히드록시 및/또는 카보네이트 말단기를 함유하는 카보네이트 올리고머, 비스페놀 및 탄산 디에스테르의 축합 반응을 통해서 상기 용융 폴리카보네이트를 제조하는 것을 포함하는 상기 조성물의 제조 방법이다.

[0092] 본 발명의 또 다른 실시양태는, 상기 화학식 I의 1종 이상의 포스핀 및 상기 1종 이상의 카르복실산 에스테르를 최종 중축합 단계로부터 하류의 보조 압출기를 통해서 상기 용융 폴리카보네이트의 용융 스트림내로 도입하고, 상기 화학식 I의 1종 이상의 포스핀, 상기 1종 이상의 카르복실산 에스테르 및 상기 용융 폴리카보네이트를 정적 혼합기에서 혼합하는 것을 포함하는 상기 조성물의 제조 방법이다.

[0093] 본 발명의 또 다른 실시양태는 상기 1종 이상의 카르복실산 에스테르를 멤브레인 펌프 또는 임의의 다른 적당한 펌프를 사용해서 보조 압출기로부터 하류, 및 정적 혼합기로부터 상류에서 상기 용융 폴리카보네이트의 용융 스트림내로 계량 공급하는 것을 포함하는 상기 조성물의 제조 방법이다.

[0094] 본 발명의 또 다른 실시양태는 상기 조성물을 포함하는 성형품이다.

**발명의 효과**

[0095] 예기치 않게, 본 발명에 의한 특정한 유기 인 화합물들의 배합물과 지방족 카르복실산 에스테르를 포함하는 용융 폴리카보네이트가 전술한 특성 요건에 대하여 탁월한 적합성을 제공하는 것으로 밝혀졌다.

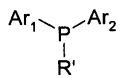
[0096] 종래 기술의 단점을 극복하기 위해서, 인 화합물로서 특정한 포스핀류, 구체적으로 트리아릴포스핀류 및 적절한 경우 알킬 포스페이트의 혼합물을 포함하고, 지방족 카르복실산 에스테르를 포함하는 용융 폴리카보네이트 성형 조성물을 제조함으로써 본 발명의 과제를 달성하였다. 상기 성형 조성물에 존재하는 지방족 카르복실산 에스테르는 지방족 장쇄 카르복실산과 1가 또는 다가 지방족 및/또는 방향족 히드록시 화합물의 에스테르이다. 본 발명에 의한 성형 조성물은 개선된 용융 유동성과 함께 우수한 광학적 특성 및 우수한 가수분해 내성을 갖는다는 것이 특징이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0097] 그러므로, 본 발명은 디아릴 카보네이트와 비스페놀로부터 용융 상태로 제조된 소위 용융 폴리카보네이트로 알려진 물질로 제조되고, 특정한 포스핀류, 구체적으로 트리아릴포스핀 및 임의로 알킬 포스페이트, 및 지방족 카르복실산 에스테르를 포함하는 폴리카보네이트 조성물을 제공한다.

[0098] 본 발명에 따라 사용되는 포스핀은 하기 화학식 I의 화합물이다:

[0099] <화학식 I>



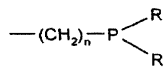
[0100]

[0101] 상기 식에서,

[0102] Ar<sub>1</sub> 및 Ar<sub>2</sub>는 동일하거나 상이한, 비치환되거나 치환된 아릴 잔기이고;

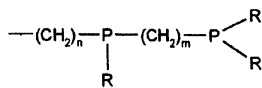
[0103] R'는 비치환되거나 치환된 아릴 잔기 또는 하기 화학식 Ia 내지 Ih의 잔기 중 하나이다.

[0104] <화학식 Ia>



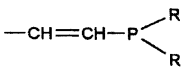
[0105]

[0106] <화학식 Ib>



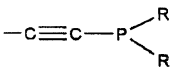
[0107]

[0108] <화학식 Ic>



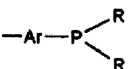
[0109]

[0110] <화학식 Id>



[0111]

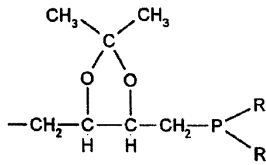
[0112] <화학식 Ie>



[0113]

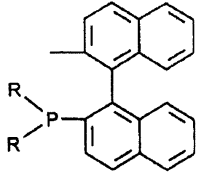
(식중 Ar=R (C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> 아릴 잔기))

[0114] <화학식 If>



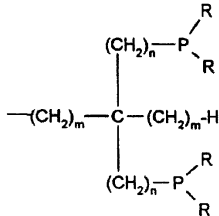
[0115]

[0116] <화학식 Ig>



[0117]

[0118] <화학식 Ih>



[0119]

[0120] 상기 식 중,

[0121] R은 임의로 치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> 아릴 잔기이고, n과 m은 각각 서로 독립적으로 1 내지 7의 정수이며, 잔기 Ia 내지 Ic의 수소 원자들은 치환체에 의해서 치환될 수 있고, 단 화학식 I에서 Ar 잔기의 둘다가 각각 4-페닐-페닐 또는 α-나프틸인 경우에 R'도 4-페닐-페닐 또는 α-나프틸이 될 수 있다. 여기서, 4-페닐-페닐 잔기 및 α-나프틸 잔기는 치환체를 가질 수도 있다.

[0122] 화학식 I에서 바람직한 Ar 잔기는 4-페닐-페닐 및 나프틸이다.

[0123] 화학식 I에서 아릴 잔기 Ar의 적합한 치환체는 F, CH<sub>3</sub>, Cl, Br, I, OCH<sub>3</sub>, CN, OH, 알킬카르복시, 페닐, 시클로알킬, 알킬이다.

[0124] 잔기 Ia 내지 Ic의 H 원자에 대한 적합한 치환체는 F, CH<sub>3</sub>, 알킬, 시클로알킬, Cl, 아릴이다.

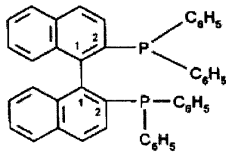
[0125] 바람직한 수 "n" 및 "m"은 1, 2, 3 또는 4이다.

[0126] 아릴은 각각 독립적으로 4 내지 24개의 골격 탄소 원자를 갖는 방향족 잔기이고, 여기서 고리(C원자로 만들어진 방향족 고리) 하나당 0, 1, 2 또는 3개의 골격 탄소 원자, 단, 전체 분자내에서 적어도 하나의 골격 탄소 원자는 질소, 황 또는 산소로 이루어진 군중에서 선택된 헤테로원자에 의해 치환될 수 있다. 그러나, 아릴은 6 내지 24개의 골격 탄소 원자를 가진 카르보시클릭 방향족 잔기인 것이 바람직하다. 동일한 내용이 아릴알킬 잔기의 방향족 잔기에도, 또한 보다 복잡한 기(예를 들면 아릴-카르보닐 잔기 또는 아릴-설포닐 잔기)의 아릴 구성 원에도 적용된다.

[0127] C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> 아릴의 예로서는 페닐, o-, p-, m-톨릴, 나프틸, 페난트레닐, 안트라세닐 또는 플루오레닐을 들 수 있고, 고리(C 원자들로 만들어진 방향족 고리) 하나당 0, 1, 2 또는 3개의 골격 탄소 원자, 단, 전체 분자내에서 적어도 하나의 골격 탄소 원자가 질소, 황 또는 산소로 이루어진 군중에서 선택된 헤테로원자에 의해 치환될 수 있는 헤테로방향족 C<sub>4</sub>-C<sub>24</sub> 아릴의 예로서는, 피리딜, 피리딜 N-옥사이드, 피리미딜, 피리다지닐, 피라지닐, 티에닐, 푸릴, 피롤릴, 피라졸릴, 이미다졸릴, 티아졸릴, 옥사졸릴 또는 이소옥사졸릴, 인돌리지닐, 인돌릴, 벤조[b]티에닐, 벤조[b]푸릴, 인다졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 나프티리디닐, 퀴나졸리닐, 벤조푸라닐 또는 디벤조푸라닐을 들 수 있다.

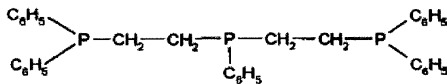
[0128] 본 발명에 적합한 포스핀의 예로는 트리페닐포스핀, 트리톨릴포스핀, 트리-p-tert-부틸페닐포스핀 또는 이들의 산화물을 들 수 있다. 사용된 포스핀이 트리페닐포스핀인 것이 바람직하다.

[0129] 본 발명에 따라 사용되는 디아릴포스핀의 예로서는, 1,2-비스(디페닐포스피노)에탄, 비스(디페닐포스피노)아세틸렌, 1,2-비스(디페닐포스피노)벤젠,



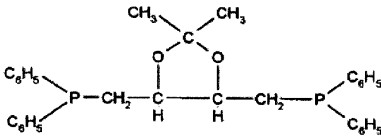
[0130]

[0131] [2,2'-비스(디페닐포스피노)-1,1'-비나프틸], 2,3-비스(디페닐포스피노)부탄, 1,4-비스(디페닐포스피노)부탄, 1,2-비스(디페닐포스피노)에탄, 시스-1,2-비스(디페닐포스피노)에틸렌,



[0132]

[0133] [비스(2-(디페닐포스피노)에틸)페닐포스핀], 비스(디페닐포스피노)메탄, 2,4-비스(디페닐포스피노)펜탄, 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판, 1,2-비스(디페닐포스피노)프로판,



[0134]

[0135] [4,5-0-이소프로필리덴-2,3-디히드록시-1,4-비스(디페닐포스피노)부탄], 트리(4-디페닐)포스핀 및 트리스(α-나프틸)포스핀을 들 수 있다.

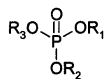
[0136] 상기 디아릴포스핀은 다음과 같은 문헌으로부터 얻을 수 있는 정보를 사용해서 제조할 수 있다: [Issleib et al., Chem. Ber., 92 (1959), 3175-3182] 및 [Hartmann et al., Zeitschr. Anorg. Ch. 287 (1956) 261-272].

[0137] 또한, 다양한 포스핀류의 혼합물도 사용할 수 있다. 사용되는 포스핀의 사용량은 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 10 내지 2000 mg/kg, 바람직하게는 30 내지 800 mg/kg, 특히 바람직하게는 50 내지 500 mg/kg이다.

[0138] 본 발명에 의한 성형 조성물은 사용된 상기 포스핀과 함께, 사용된 포스핀을 기준으로 하여 80% 이하의 상응하는 포스핀 옥사이드를 포함할 수 있다.

[0139] 본 발명에 따라 임의로 사용되는 알킬 포스페이트는 하기 화학식 II의 화합물이다.

[0140] <화학식 II>



[0141]

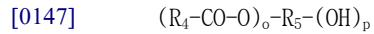
[0142] 상기 식에서,

[0143] R<sub>1</sub> 내지 R<sub>3</sub>는 H이거나, 동일하거나 상이한 직쇄, 분지쇄 또는 시클릭 알킬 잔기일 수 있다. C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬 잔기인 것이 특히 바람직하다. C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬의 예로서는, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, t-부틸, 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-메틸프로필, n-헵틸 및 n-옥틸, 피나실, 아다만틸, 이성질체 헵틸 잔기, n-노닐, n-데실, n-도데실, n-트리데실, n-테트라데실, n-헥사데실 또는 n-옥타데실을 들 수 있다.

[0144] 본 발명에 적합한 알킬 포스페이트의 예로서는 모노-, 디- 및 트리헥실 포스페이트, 트리이소옥틸 포스페이트 및 트리노닐 포스페이트를 들 수 있다. 사용되는 알킬 포스페이트는 트리이소옥틸 포스페이트(트리스-2-에틸헥실 포스페이트)인 것이 바람직하다. 또한, 다양한 모노-, 디- 및 트리알킬 포스페이트의 혼합물을 사용할 수도 있다. 사용되는 알킬 포스페이트의 사용량은 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 500 mg/kg 미만, 바람직하게는 0.5 내지 500 mg/kg, 특히 바람직하게는 2 내지 500 mg/kg이다.

[0145] 본 발명에 따라 사용되는 지방족 카르복실산 에스테르는 지방족 장쇄 카르복실산과 1가 또는 다가 지방족 및/또는 방향족 히드록실 화합물과의 에스테르이다. 사용되는 지방족 카르복실산 에스테르가 하기 화학식 III의 화합물인 것이 특히 바람직하다:

[0146] <화학식 III>



[0148] 상기 식에서 o=1 내지 4이고, p= 3 내지 0이며;

[0149] R<sub>4</sub>는 지방족 포화 또는 불포화, 직쇄, 시클릭 또는 분지쇄 알킬 잔기이고, R<sub>5</sub>는 1가 내지 4가 지방족 알코올 R<sub>5</sub>-(OH)<sub>o+p</sub>의 알킬렌 잔기이다.

[0150] R<sub>4</sub>에 대해서는 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬 잔기가 특히 바람직하다. C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬의 예로서는, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, t-부틸, 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-메틸프로필, n-헵틸 및 n-옥틸, 피나실, 아다만틸, 이성질체 멘틸 잔기, n-노닐, n-데실, n-도데실, n-트리데실, n-테트라데실, n-헥사데실 또는 n-옥타데실을 들 수 있다.

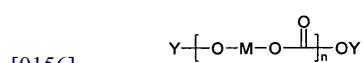
[0151] 알킬렌은 직쇄, 시클릭, 분지쇄 또는 비분지쇄 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬렌 잔기이다. C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬렌의 예로서는 메틸렌, 에틸렌, n-프로필렌, 이소프로필렌, n-부틸렌, n-펜틸렌, n-헥실렌, n-헵틸렌, n-옥틸렌, n-노닐렌, n-데실렌, n-도데실렌, n-트리데실렌, n-테트라데실렌, n-헥사데실렌 또는 n-옥타데실렌을 들 수 있다.

[0152] 다가 알코올의 에스테르의 경우에, 에스테르화되지 않은 유리된 상태의 OH 기가 존재할 수도 있다. 본 발명에 적합한 지방족 카르복실산 에스테르의 예로서는, 글리세롤 모노스테아레이트, 팔미틸 팔미테이트 및 스테아릴 스테아레이트를 들 수 있다. 화학식 III의 다양한 카르복실산 에스테르류의 혼합물을 사용할 수도 있다. 본 발명에 사용하기에 바람직한 카르복실산 에스테르로서는, 펜타에리트리톨, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 프로판디올, 스테아릴 알코올, 세틸 알코올 또는 미리스틸 알코올과 미리스틴산, 팔미틴산, 스테아린산 또는 몬타신산과의 에스테르 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트, 글리세롤 모노스테아레이트, 스테아릴 스테아레이트 및 프로판디올 디스테아레이트 및 이들의 혼합물이 특히 바람직하다. 카르복실산 에스테르의 사용량은 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 50 내지 8000 mg/kg, 바람직하게는 100 내지 7000 mg/kg이다.

[0153] 본 발명에 따라 사용되는 폴리카보네이트는 적당한 촉매의 존재하에서 적당한 비스페놀과 디아릴 카보네이트의 용융 트랜스에스테르화 반응을 통해서 제조된다. 또한, 폴리카보네이트는 히드록시 및/또는 카보네이트 말단기를 함유하는 카보네이트 올리고머의 축합 반응을 통해 제조될 수도 있으며, 디아릴 카보네이트와 비스페놀이 적합하다.

[0154] 바람직한 카보네이트 올리고머는 분자량이 153 내지 15,000 (g/mol)인 하기 화학식 IV로 표시되는 것이다:

[0155] <화학식 IV>



[0157] 상기 식에서, Y는 H 또는 치환 또는 비치환된 아릴 잔기이다.

[0158] 본 발명에 적당한 디아릴 카보네이트는 디-C<sub>6</sub> 내지 디-C<sub>14</sub> 아릴 에스테르, 바람직하게는 페놀의 디에스테르 또는 알킬- 또는 아릴-치환 페놀의 디에스테르, 즉, 디페닐 카보네이트, 디크레실 카보네이트 및 디-4-tert-부틸페닐

카보네이트이다. 디페닐 카보네이트가 가장 바람직하다.

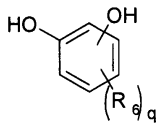
[0159] 적당한 디-C<sub>6</sub> 내지 디-C<sub>14</sub> 아릴 에스테르 중에는 2개의 상이한 아릴 치환체를 함유하는 비대칭 디아릴 에스테르도 있다. 페닐 크레실 카보네이트 및 4-tert-부틸페닐 페닐 카보네이트가 바람직하다.

[0160] 적당한 디아릴 에스테르에는 1종 초과 디-C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> 아릴 에스테르류의 혼합물도 있다. 바람직한 혼합물은 디페닐 카보네이트, 디크레실 카보네이트 및 디-4-tert-부틸페닐 카보네이트의 혼합물이다.

[0161] 디아릴 카보네이트의 사용량은 디페놀 1몰을 기준으로 하여 1.00 내지 1.30 몰, 특히 바람직하게는 1.02 내지 1.20 몰, 가장 바람직하게는 1.05 내지 1.15 몰이다.

[0162] 본 발명에 적당한 디히드록시아릴 화합물은 하기 화학식 V의 화합물이다:

[0163] <화학식 V>



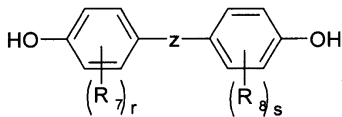
[0164]

[0165] 상기 식에서, R<sub>6</sub>는 치환 또는 비치환된 페닐, 메틸, 프로필, 에틸, 부틸, Cl 또는 Br이고, q는 0, 1 또는 2이다.

[0166] 바람직한 디히드록시벤젠 화합물은 1,3-디히드록시벤젠, 1,4-디히드록시벤젠 및 1,2-디히드록시벤젠이다.

[0167] 본 발명에 적당한 디히드록시디아릴 화합물은 하기 화학식 VI의 화합물이다:

[0168] <화학식 VI>



[0169]

[0170] 상기 식에서, Z는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬리덴 또는 C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> 시클로알킬리덴, S, SO<sub>2</sub> 또는 단일 결합이고;

[0171] R<sub>7</sub>과 R<sub>8</sub>은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 페닐, 메틸, 프로필, 에틸, 부틸, Cl 또는 Br이며;

[0172] r과 s는 서로 독립적으로 0, 1 또는 2이다.

[0173] 바람직한 디페놀은 4,4'-디히드록시비페닐, 4,4'-디히드록시디페닐 설펜이드, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로hexan, 1,2-비스(4-히드록시페닐)벤젠, 1,3-비스(4-히드록시페닐)벤젠, 1,4-비스(4-히드록시페닐)벤젠, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,4-비스(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 2,2-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-클로로-4-히드록시페닐)프로판, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)메탄, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)설펜, 비스(4-히드록시페닐)설펜, 1,2-비스[2-(4-히드록시페닐)이소프로필]벤젠, 1,3-비스[2-(4-히드록시페닐)이소프로필]벤젠, 1,4-비스[2-(4-히드록시페닐)이소프로필]벤젠, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 2,4-비스(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로hexan이다.

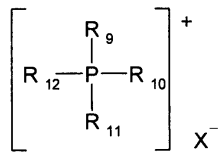
[0174] 가장 바람직한 디페놀은 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 4,4'-디히드록시비페닐, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로hexan, 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판 및 1,3-비스[2-(4-히드록시페닐)이소프로필]벤젠이다.

[0175] 적당한 디페놀에는 1종 초과 디페놀의 혼합물도 있으며, 이 경우 결과적으로 코폴리카보네이트가 될 것이다. 가장 바람직한 혼합 대상 물질은 1,3-비스[2-(4-히드록시페닐)이소프로필]벤젠, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로hexan, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 4,4'-디히드록시비페닐 및 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판이다.

[0176] 또한, 분지형성제를 첨가할 수도 있으며, 그 예로는 3개의 페놀성 OH 관능기를 함유하는 화합물을 들 수 있다. 분지형성은 비-뉴우튼 흐름 양상의 정도를 증가시킬 것이다. 적당한 분지형성제로서는, 폴로로글루시놀, 3,3-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)-2-옥소-2,3-디히드로인돌, 4,6-디메틸-2,4,6-트리스(4-히드록시페닐)헵트-2-엔, 4,6-디메틸-2,4,6-트리스(4-히드록시페닐)헥탄, 1,3,5-트리스(4-히드록시페닐)벤젠, 1,1,1-트리스(4-히드록시페닐)에탄, 트리스(4-히드록시페닐)페닐메탄, 2,2-비스[4,4-비스(4-히드록시페닐)시클로헥실]프로판, 2,4-비스(4-히드록시페닐이소프로필)페놀, 2,6-비스(2-히드록시-5'-메틸벤질)-4-메틸페놀, 2-(4-히드록시페닐)-2-(2,4-디히드록시페닐)프로판, 헥사키스(4-(4-히드록시페닐이소프로필)페닐)오르토테레프탈레이트, 테트라키스(4-히드록시페닐)메탄, 테트라키스(4-(4-히드록시페닐이소프로필)페녹시)메탄, 1,4-비스((4',4"-디히드록시트리페닐)메틸)벤젠 및 이사틴비스크레졸, 펜타에리트리트, 2,4-디히드록시벤조산, 트리메신산, 시아누린산 등을 들 수 있다.

[0177] 본 발명에 의한 폴리카보네이트를 제조하는데 적합한 촉매의 예로서는, 하기 화학식 VII의 것을 들 수 있다:

[0178] <화학식 VII>



[0179]

[0180] 상기 식에서, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> 및 R<sub>12</sub>는 서로 독립적으로 동일하거나 상이한 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬렌 잔기, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 아릴 잔기 또는 C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> 시클로알킬 잔기이고, X<sup>-</sup>는 상응하는 산-염기 결합 반응 H<sup>+</sup> + X<sup>-</sup> → HX가 11 미만의 pK<sub>a</sub> 값을 갖게 하는 음이온일 수 있다.

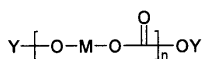
[0181] 바람직한 촉매는 테트라페닐포스포늄 플루오라이드, 테트라페닐포스포늄 테트라페닐보레이트 및 테트라페닐포스포늄 페놀레이트이다. 테트라페닐포스포늄 페놀레이트가 가장 바람직하다. 포스포늄염 촉매의 바람직한 양은 예컨대 디페놀 1몰당 10<sup>-2</sup> 내지 10<sup>-8</sup>몰이고, 가장 바람직한 촉매의 양은 디페놀 1몰당 10<sup>-4</sup> 내지 10<sup>-6</sup>몰이다. 필요에 따라서, 포스포늄염(들) 이외에 조촉매도 사용하여 중합반응 속도를 증가시킬 수 있다.

[0182] 이러한 조촉매의 예로서는 알칼리 금속 및 알칼리토금속의 염, 예컨대 리튬, 나트륨 및 칼륨의 수산화물, 알콕사이드 및 아릴 옥사이드, 바람직하게는 나트륨의 수산화물, 알콕사이드 또는 아릴 옥사이드 염을 들 수 있다. 수산화나트륨 및 나트륨 페놀레이트가 가장 바람직하다. 조촉매의 양은 예컨대 각각 사용된 디히드록시디아릴 화합물의 질량을 기준으로 하여, 1 내지 200 μg/kg 범위, 바람직하게는 5 내지 150 μg/kg 범위, 가장 바람직하게는 10 내지 125 μg/kg 범위(각각 나트륨의 형태로 계산함)일 수 있다.

[0183] 폴리카보네이트는 단계식으로 제조될 수 있으며, 단계식으로 온도를 150 내지 400°C 범위로 할 수 있으며, 각 단계에서 체류 시간은 15분 내지 5 시간 범위일 수 있고, 각 단계에서 압력은 1000 내지 0.01 mbar일 수 있다. 한 단계로부터 다음 단계까지 온도가 증가하고 한 단계로부터 다음 단계까지 압력이 감소하는 것이 특히 바람직하다.

[0184] 바람직하게 사용되는 용융 폴리카보네이트는 하기 화학식 IV로 표시되는 것을 특징으로 한다:

[0185] <화학식 IV>



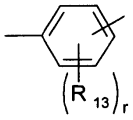
[0186]

[0187] 상기 식에서,

[0188] 대괄호 표시는 반복 구조 단위를 나타내고;

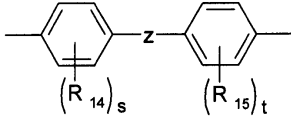
[0189] M은 Ar 또는 다관능성 기 A, B, C 또는 다른 기 D이고, 여기서 Ar은 하기 화학식 VIII 또는 IX, 바람직하게는 화학식 IX의 기일 수 있으며:

[0190] <화학식 VIII>



[0191]

[0192] <화학식 IX>



[0193]

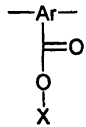
[0194] (상기 식에서, Z는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬리텐, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> 시클로알킬리텐, S, SO<sub>2</sub> 또는 단일 결합이고,

[0195] R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub> 및 R<sub>15</sub>는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬 잔기, 바람직하게는 치환 또는 비치환된 페닐, 메틸, 프로필, 에틸, 부틸, Cl 또는 Br이며;

[0196] r, s 및 t는 서로 독립적으로 0, 1 또는 2일 수 있다);

[0197] 다관능성 기 A는 하기 화학식 A의 기이고;

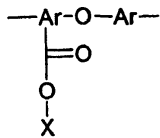
[0198] <화학식 A>



[0199]

[0200] 다관능성 기 B는 하기 화학식 B의 기이고;

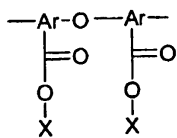
[0201] <화학식 B>



[0202]

[0203] 다관능성 기 C는 하기 화학식 C의 기이고;

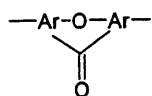
[0204] <화학식 C>



[0205]

[0206] 기 D는 하기 화학식 D의 기이고;

[0207] <화학식 D>

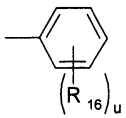


[0208]

[0209] 다관능성 기 A, B, C 및 D의 합계는 5 mg/kg 이상이며;

[0210] Y는 H 또는 하기 화학식 X의 기이고,

[0211] <화학식 X>



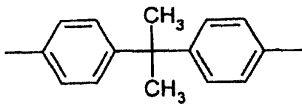
[0212]

[0213] (상기 식에서,  $R_{16}$ 은 동일하거나 상이하게, H,  $C_1$ - $C_{20}$  알킬,  $C_6H_5$ , 또는  $C(CH_3)_2C_6H_5$ 이며;

[0214]  $u$ 는 0, 1, 2 또는 3 일 수 있다);

[0215] 식 중 X는 Y 또는  $-[MOCOO]_n-Y$ 이고, M과 Y는 앞에서 정의한 바와 같다.

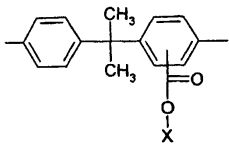
[0216] 본 발명에 따라 사용되는 폴리카보네이트의 평균 분자량은 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정하였을 때, 5,000 내지 80,000, 바람직하게는 10,000 내지 60,000, 가장 바람직하게는 15,000 내지 40,000일 수 있다.



[0217] Ar은  인 것이 바람직하다.

[0218] 상기 다관능성 기 A는 하기 화학식 A1의 기인 것이 바람직하다:

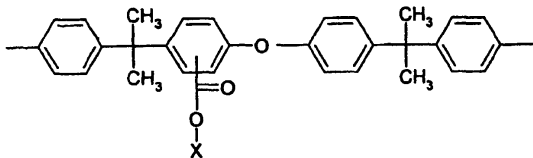
[0219] <화학식 A1>



[0220]

[0221] 상기 다관능성 기 B는 하기 화학식 B1의 기인 것이 바람직하다:

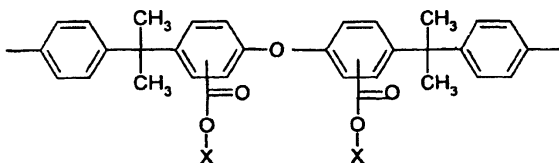
[0222] <화학식 B1>



[0223]

[0224] 상기 다관능성 기 C는 하기 화학식 C1의 기인 것이 바람직하다:

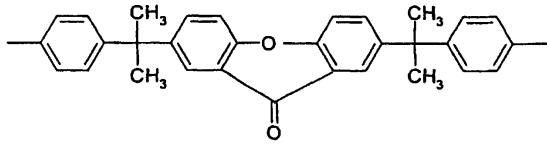
[0225] <화학식 C1>



[0226]

[0227] 상기 기 A1, B1 및 C1에서, X는 앞에서 정의한 바와 같다. 상기 기 D는 하기 화학식 D1의 기인 것이 바람직하다:

[0228] <화학식 D1>



[0229]

[0230] 전술한 용융 폴리카보네이트는 단지 예시적인 것일 뿐이다. 용융 폴리카보네이트에 존재하는 성분 A 내지 D의 총량은 5 mg/kg 이상이다.

[0231] 본 발명에 의한 조성물(용융 폴리카보네이트 성형 조성물)은 예컨대 각각의 성분들을 공지의 방식으로 혼합하고, 이들을 용융 상태에서 배합하고 200℃ 내지 400℃의 온도하에 통상의 어셈블리, 예컨대 내부 혼련기, 압출기 및 이축 시스템에서 용융 압출함으로써 제조될 수 있다. 개개의 성분들의 혼합은 순차적으로 또는 동시에, 특히 약 20℃(실온)에서 또는 보다 높은 온도에서 수행할 수 있다. 그러나, 본 발명에 따라 사용되는 화합물들을 제조 공정의 상이한 단계에서 별도로 용융 폴리카보네이트 성형 조성물내로 도입할 수도 있다. 그러므로, 예를 들면, 알킬 포스페이트 및/또는 포스핀을 중축합 공정중에 또는 중축합 공정 종료시에 용융 폴리카보네이트내로 도입한 후에, 지방족 카르복실산 에스테르를 첨가할 수 있다.

[0232] 본 발명에 의한 화합물이 첨가되는 형태에는 특별한 제한이 없다. 본 발명의 화합물 각각, 및 본 발명에 의한 화합물들의 혼합물은 고형물의 형태로, 예컨대 분말 형태로, 용액 또는 용융물의 형태로 중합체 용융물에 첨가할 수 있다. 유기 인 화합물 및 지방족 카르복실산 에스테르의 공급은 최종 중축합 단계 하류에서 보조 압출기에 의해 수행할 수 있다. 대규모의 산업용 실시양태에서, 보조 압출기를 예컨대 1 시간당 200 내지 1000 kg의 처리량으로 작동시키는 것이 특히 바람직하다.

[0233] 바람직한 실시양태에서, 임의로 알킬 포스페이트를 공급하는 것은 예컨대 실온에서 폴리카보네이트와 함께 액상 형태로 보조 압출기의 폴리카보네이트 공급 시스템의 호퍼내로 공급함으로써 수행할 수 있다. 예를 들면, 멤브레인 펌프 또는 임의의 다른 적당한 펌프를 사용해서 알킬 포스페이트를 공급한다. 포스핀의 첨가는 액상 형태로 약 80 내지 250℃의 온도하에 폴리카보네이트 공급 시스템의 호퍼 하류에서 혼합 요소를 구비한 압출기 영역내로 첨가함으로써 수행할 수 있다. 여기서, 포스핀은, 바람직하게는 2 내지 20 바아의 압력하에 유지되고 바람직하게는 80 내지 250℃의 온도로 유지되는 회로로부터 취한다. 컨트롤 밸브를 사용해서 첨가량을 조절할 수 있다.

[0234] 보조 압출기의 하류에, 기어 펌프를 장착하여 압력을 증가시키는 것이 특히 바람직할 수 있다. 사용되는 카르복실산 에스테르는 보조 압출기의 하류, 및 멤브레인 펌프 또는 임의의 다른 적당한 펌프를 구비한 정적 혼합기의 상류에서 물질내로 계량 공급되는 것이 바람직할 수 있다. 이어서, 카르복실산 에스테르의 공급은 액상 형태로, 특히 바람직하게는 80 내지 250℃의 온도하에 기어 펌프의 하류에서 멤브레인 펌프를 고압하에, 특히 바람직하게는 50 내지 250 바아의 압력하에 사용하여 수행할 수 있다. 다른 예로서, 카르복실산 에스테르를 컨트롤 밸브를 통해서 보조 압출기의 혼합 영역내의 용융 스트림내로 도입할 수도 있다.

[0235] 특히 바람직한 실시양태에서, 모든 첨가제들의 우수한 혼합을 확보하기 위해 보조 압출기의 하류, 및 모든 첨가제 공급 지점의 하류에 정적 혼합기가 존재한다. 이어서, 보조 압출기로부터 유래한 폴리카보네이트 용융물을 폴리카보네이트 용융물의 주요 스트림내로 도입한다. 주요 용융물 스트림과 보조 압출기로부터 유래한 용융물 스트림의 혼합은 추가의 정적 혼합기에 의해 수행한다.

[0236] 액상 공급 원료에 대한 대안으로서, 포스핀 및 카르복실산 에스테르의 공급은 마스터배치(폴리카보네이트내 첨가제의 농축물)의 형태로 또는 순수한 고형물의 형태로, 보조 압출기의 폴리카보네이트 공급 시스템의 호퍼를 통해서 수행할 수도 있다. 이러한 유형의 마스터배치는 추가의 첨가제들을 포함할 수 있다.

[0237] 예를 들면, 모든 첨가제를 차후에 배합을 통해서 과립화된 폴리카보네이트내로 도입할 수도 있다.

[0238] 유동학적 특성은 본 발명에 의한 성형 조성물의 용융 점도를 280℃ 내지 320℃의 온도하에, 50에서 5000(1/s)까지 변화할 수 있는 전단 기울기의 함수로서, Pa.s 단위로 측정함으로써 결정된다. ISO 11443에 따라서 측정하기 위해 모세관 유량계를 사용한다.

[0239] 본 발명에 의한 성형 조성물의 광학적 특성은 ASTM E313에 따라서 표준 테스트 표본에 대하여 소위 황색도 지수(YI)로 알려진 지수를 측정함으로써 결정된다. 하기 표 1과 표 2에 결과를 제시하였다.

- [0240] 본 발명에 의한 성형 조성물의 가수분해 내성은 수중 비등 테스트로서 알려진 테스트를 통해서 측정하며, 이 테스트에서는 표준 테스트 표본을 환류하에 표준 압력하에서 250 시간의 기간 동안 순수한 물에 넣어둔다. 성형품의 변화를 시각적으로, 및 ISO 180/1C에 따라 노치(notched) 충격 내성을 측정하고 상대 용액 점도를 측정하는 방식으로 조사한다. 상대 용액 점도( $n_{rel}$ )는 우벨로드(Ubbelohde) 점도계에서 메틸렌 클로라이드(0.5 g 폴리카보네이트/1) 중 25℃에서 측정한다. 하기 표 3에 결과를 제시하였다.
- [0241] 본 발명에 의한 성형 조성물은 임의의 유형의 성형품을 제조하는데 사용될 수 있다.
- [0242] 예를 들면, 이러한 성형품은 사출 성형, 압출 및 블로우 성형 공정을 통해서 제조될 수 있다. 다른 형태의 공정은 사전에 제조된 시트 또는 박막으로부터 열성형을 통해 성형품을 제조하는 것이다.
- [0243] 본 발명에 의한 성형품의 예로서는, 프로파일(profile), 호일, 임의의 유형의 케이스 부재, 예를 들면 주스 압착기, 커피 머신, 믹서 등과 같은 가정용품에 사용되는 것; 모니터, 프린터, 복사기 등과 같은 사무용 기계에 사용되는 것; 건축 분야, 내장 및 옥외 용도의 시트, 파이프, 전기 도관, 창문, 문 및 프로파일에 사용되는 것; 전기공학 분야에서, 예를 들면 스위치와 플러그에 사용되는 것을 들 수 있다. 본 발명에 의한 성형품은 철도 차량, 선박, 항공기, 버스 및 기타 자동 차량의 내장 및 부품에, 및 자동 차량의 몸체 부분에 사용될 수 있다.
- [0244] 본 발명에 의한 성형품은 투명하거나, 반투명하거나 불투명할 수 있다. 다른 성형품의 구체적인 예로는 광학 및 자기광학 데이터 저장 시스템, 예컨대 미니디스크, 콤팩트 디스크(CD) 또는 디지털 다용도 디스크(DVD), 식품 및 음료 포장, 광학 렌즈 및 프리즘, 조명용 렌즈, 자동차 헤드램프 렌즈, 건설 차량 및 자동 차량용 창유리, 임의의 유형의 패널, 예를 들면 온실용 패널, 및 트윈웹(twin-web) 샌드위치 패널 또는 캐비티를 갖는 패널로서 알려진 제품을 들 수 있다.
- [0245] 본 명세서에 기재된 모든 참고문헌은 여러 가지 유용한 목적으로 그 자체 그대로 참고 인용하였다.
- [0246] 이상에서는 본 발명을 구체적으로 나타내는 몇 가지 특정한 구조를 예시하고 설명하였지만, 당업자라면 본 발명의 기술사상과 보호범위를 벗어나는 일 없이 다양한 변형에 및 개조예를 실시할 수 있음을 잘 알 것이며, 본 발명의 보호범위가 앞서 설명한 구체적인 실시양태에 제한되는 것은 결코 아니다.
- [0247] **실시에**
- [0248] 본 발명에 의한 배합 물질들을 하노버에 소재하는 베르스토프(Berstorff)에서 시판하는 ZE25/3 압출기에서 10 kg/시간의 처리량으로 제조하였다. 배럴 온도는 220 내지 260℃로 하였다. 다양한 첨가제들을 혼합물내로 계량 공급하는 형태는 총 유입 중량을 기준으로 하여 5 중량%인 폴리카보네이트 분말과의 분말 혼합물 형태이다.
- [0249] **PC1**은 비스페놀 A와 DPC를 주성분으로 하고 첨가제가 없는 폴리카보네이트이고, 그 용융 부피 유속(MVR)은 12.5 cm<sup>3</sup>/10분(300℃/1.2 kg)이다. 다관능성 화합물은 A: 343 ppm, B: 32 ppm, C: 18 ppm, D: 76 ppm이다.
- [0250] **PC2**는 비스페놀 A와 트리페닐포스핀(TPP) 250 ppm 및 트리아소옥틸 포스페이트(TOF) 100 ppm을 주성분으로 하는 폴리카보네이트이고, MVR은 12.5 cm<sup>3</sup>/10분(300℃/1.2 kg)이다. 다관능성 화합물은 A: 340 ppm, B: 39 ppm, C: 15 ppm, D: 129 ppm이다.
- [0251] **PC3**은 비스페놀 A를 주성분으로 하고 첨가제가 없는 폴리카보네이트이고, MVR은 19 cm<sup>3</sup>/10분(300℃/1.2 kg)이다. 다관능성 화합물 A, B, C 및 D는 검출 한계 미만이다.
- [0252] 하기 표 1에서, 실시예 1은 첨가제를 포함하지 않는 반면, 실시예 2와 3은 인 첨가제를 포함하지 않는다. 실시예 1 내지 3은 비교예이다.
- [0253] 실시예 4 및 5는 인 첨가제(트리페닐포스핀 TPP 및 트리아옥틸포스페이트 TOF)뿐만 아니라 지방족 카르복실산 에스테르(글리세롤 모노스테아레이트 GMS)도 포함하며, 본 발명에 의한 것이다.
- [0254] 본 발명에 의한 실시예 4 및 5를 본 발명에 의한 것이 아닌 실시예 1 내지 3과 비교해 볼 때, 본 발명의 실시예들은 측정된 용융 점도를 근거로 하여 확인되는 개선된 유동성, 및 보다 낮은 YI 값으로부터 분명히 알 수 있는 개선된 광학적 특성을 나타낸다.
- [0255] 그러므로, 하기 표 1에 제시한 본 발명에 의한 실시예들은 본 발명에 의한 것이 아닌 실시예들에 비해서 개선된 광학적 특성 및 개선된 유동성을 갖는다는 것이 입증된다.
- [0256] 하기 표 2에서, 실시예 6은 첨가제를 포함하지 않는다. 실시예 7과 8은 인 첨가제를 포함하지 않는다. 실시예

6 내지 8은 비교예이다.

- [0257] 실시예 9, 10 및 11은, 본 발명에 따라서 인 첨가제(트리페닐포스핀 TPP 및 트리옥틸포스페이트 TOF)뿐만 아니라 지방족 카르복실산 에스테르(펜타에리트리톨 테트라스테아레이트 PETS)도 포함한다.
- [0258] 본 발명에 의한 실시예 9 내지 11을 본 발명에 의한 것이 아닌 실시예 6 내지 8과 비교해 볼 때, 본 발명의 실시예들은 측정된 용융 점도를 근거로 하여 확인되는 개선된 유동성, 및 보다 낮은 YI 값으로부터 분명히 알 수 있는 개선된 광학적 특성을 나타낸다.
- [0259] 그러므로, 하기 표 2에 제시한 본 발명에 의한 실시예들은 본 발명에 의한 것이 아닌 실시예들에 비해서 개선된 광학적 특성 및 개선된 유동성을 갖는다는 것이 입증된다.
- [0260] 하기 표 3에서, 실시예 12는 트리페닐포스핀과 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트를 포함하므로, 본 발명에 의한 실시예이다.
- [0261] 실시예 13은 트리알킬 포스파이트(트리스[(3-에틸-3-옥세타닐)메틸]포스파이트) 및 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트를 포함하므로, 본 발명에 의한 실시예가 아니다.
- [0262] 하기 표 3에서 본 발명에 의한 실시예 12와 본 발명에 의한 것이 아닌 실시예 13을 비교해 볼 때, 본 발명의 실시예 12가 상당히 더 높은 가수분해 내성을 나타낸다. 본 발명에 의한 것이 아닌 실시예 13의 경우에, 수중에서 50시간 정도의 짧은 시간이 경과한 후에, 노치 충격 내성(취성 파손)과 용액 점도가 급격히 열화된 반면에, 본 발명에 의한 성형품은 여전히 연성 파손을 나타내고 용액 점도가 극소하게 감소되었을 뿐이다. 100 시간 경과후에, 본 발명에 의한 것이 아닌 실시예 13의 경우, 성형품은 소위 스팅글(spangle) 효과에 의해서 유발된 흐림 현상을 나타낼 뿐만 아니라 수처리후에 용액 점도가 열등한 반면, 본 발명에 의한 실시예 12의 경우에는 역시 극소한 용액 점도의 변화만이 관찰되고 외관에는 전혀 변화가 없었다.
- [0263] 그러므로, 하기 표 3에 제시된 본 발명에 의한 실시예는 본 발명에 의한 것이 아닌 실시예에 비해 개선된 가수분해 내성을 입증한다.

표 1

지방족 카르복실산 에스테르로서의 글리세롤 모노스테아레이트(GMS)

PC 1	%	1 *	2 *	3 *	4	5
		95	95	95	-	-
PC 2	%	-	-	-	95	95
PC 3	%	5	4.6	4.2	4.6	4.2
GMS	%	-	0.4	0.8	0.4	0.8
용융 점도, 300°C						
50	Pas	-	361	-	-	-
100	Pas	398	359	-	223	-
200	Pas	382	334	-	222	-
500	Pas	337	284	212	205	118
1000	Pas	283	240	201	182	112
1500	Pas	243	210	178	164	105
5000	Pas	126	117	111	99	72
용융 점도, 320°C						
100	Pas	-	184	-	-	-
200	Pas	214	180	-	98	-
500	Pas	198	167	130	95	60
1000	Pas	175	148	126	89	58
1500	Pas	158	134	119	84	56
5000	Pas	95	90	81	61	44
4 mm에서 광학 데이터						
광학 지수(YI)		2.12	2.21	2.09	2.05	1.89

\*: 비교예

표 2

지방족 카르복실산 에스테르로서의 펜타에리트로톨 테트라스테이레이트(PETS)

PC 1	%	95	95	95	-	-	-	-
PC 2	%	-	-	-	95	95	95	95
PC 3	%	5	4.8	4.6	4.8	4.6	4.6	4.2
PETS	%	-	0.2	0.4	0.2	0.4	0.4	0.8
용융 점도, @ 300°C								
50	Pas	-	-	-	-	-	-	-
100	Pas	367	394	388	360	352	332	332
200	Pas	357	378	371	347	337	327	327
500	Pas	334	334	326	310	303	291	291
1000	Pas	280	278	272	262	256	246	246
1500	Pas	242	238	233	227	220	213	213
5000	Pas	120	125	123	120	118	115	115
용융 점도, @ 320°C								
50	Pas	-	-	-	-	-	-	-
100	Pas	-	-	-	-	-	-	-
200	Pas	217	208	199	191	190	179	179
500	Pas	202	197	186	180	178	168	168
1000	Pas	180	177	168	162	161	152	152
1500	Pas	161	160	153	147	145	139	139
5000	Pas	96	96	93	90	89	86	86
4 mm에서 광학 데이터								
황색 지수		2.39	2.09	1.96	1.92	1.86	1.85	1.85

\*.비교예

표 3

가수분해 내성 테스트

PC 1	%	12	13*
PC 3	%	95	95
펜타에리트리톨-테트라소테이레이트 (PETS)	%	4.55	4.55
트리페닐포스핀(TPP)	%	0.4	0.4
트리스 [(3-에틸-3-옥세타닐)에틸]포스파이트	%	0.05	-
가수분해 내성			
nrel TS		1.281	1.278
노치 충격 내성 ISO 1801C	kJ/m <sup>2</sup>	8 xn.f.	8xn.f.
50 시간 비등 테스트			
nrel TS		1.275	1.211
노치 충격 내성 ISO 1801C	kJ/m <sup>2</sup>	3x165b 5xn.f.	9x 66b
외관		변화 없음	변화 없음
100 시간 비등 테스트			
nrel TS		1.276	1.17
외관		변화 없음	극심한 스펅글 효과
250 시간 비등 테스트			
nrel TS		1.27	1.123
외관		약간의 스펅글 효과	극심한 스펅글 효과로 지나치게 호일, 취성이 매우 낮음, 설계 파손됨

\*: 비교예

n.f. = 파손 없음

b = 취성