



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0039149
(43) 공개일자 2017년04월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 69/00 (2006.01) C08G 64/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 69/00 (2013.01)
C08G 64/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7002286
(22) 출원일자(국제) 2015년07월31일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년01월25일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2015/067632
(87) 국제공개번호 WO 2016/016418
국제공개일자 2016년02월04일
(30) 우선권주장
14179575.7 2014년08월01일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
코베스트로 도이칠란트 아게
독일 51373 레버쿠젠 카이저-빌헬름-알리 60
(72) 발명자
베르만, 볼프
독일 47800 크레펠트 샤이블러슈트라쎄 93
호이어, 헬무트, 베르너
독일 51371 레버쿠젠 하인리히-브뤼닝-슈트라쎄 153
보우만스, 양케
독일 47574 고흐 클레버 슈트라쎄 352
(74) 대리인
양영준, 안철균

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 개선된 레올로지 성질을 갖는, 분지 구조체 및 시클릭 올리고머를 갖는 코폴리카르보네이트 조성물

(57) 요약

본 발명은 개선된 유동 성질을 갖는, 분지 구조체 및 시클릭 올리고머를 갖는 코폴리카르보네이트 조성물, 블렌드 및 성형물의 제조에 있어서의 그의 용도, 및 그로부터 획득되는 성형물에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
C08L 2205/025 (2013.01)

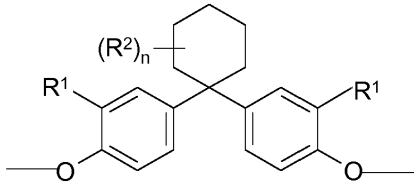
명세서

청구범위

청구항 1

A) 화학식 1의 하나 이상의 단량체 단위를 함유하는 코폴리카르보네이트 5 중량% 내지 99 중량%

<화학식 1>



[상기 식에서,

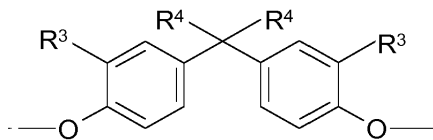
R^1 은 수소 또는 C_1 - C_4 -알킬이고,

R^2 는 C_1 - C_4 -알킬이고,

n 은 0, 1, 2 또는 3임]

B) 일반 화학식 2의 하나 이상의 단량체 단위를 함유하는 (코)폴리카르보네이트 95 중량% 내지 1 중량%

<화학식 2>



[상기 식에서,

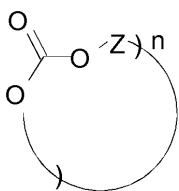
R^3 은 H, 선형 또는 분지형 C_1 - C_{10} 알킬이고,

R^4 는 선형 또는 분지형 C_1 - C_{10} 알킬임]

를 포함하고, 여기서 성분 B)는 화학식 1의 임의의 단량체 단위를 갖지 않는 코폴리카르보네이트 조성물이며;

성분 B는 일반 화학식 I의 적어도 1종의 시클릭 올리고머를, 성분 B의 총 중량을 기준으로 0.90 중량% 미만의 총량으로 함유하고,

<화학식 I>

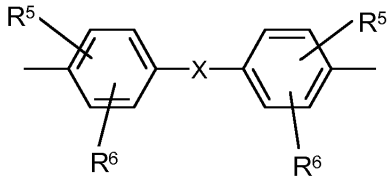


[상기 식에서,

n 은 2 내지 6의 정수이고,

Z는 화학식 Ia의 라디칼이고:

<화학식 Ia>



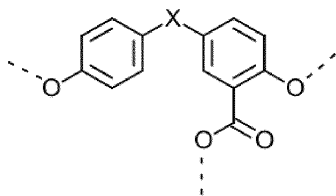
상기 식에서,

R^5 및 R^6 은 각각 독립적으로 H 또는 C_1 - C_8 -알킬이고,

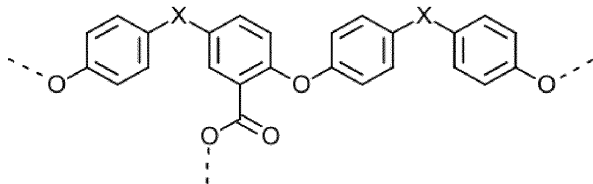
X는 단일 결합, C_1 - 내지 C_6 -알킬렌, C_2 - 내지 C_5 -알킬리덴 또는 C_5 - 내지 C_6 -시클로알킬리덴이고, 이는 C_1 - 내지 C_6 -알킬에 의해 치환될 수 있음]

또한 성분 B가 일반 화학식 II 내지 V의 1종 이상의 구조체를 함유하는 것을 특징으로 하고,

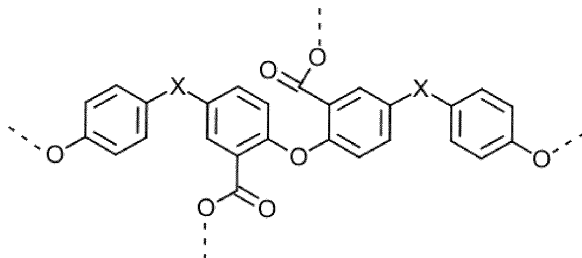
<화학식 II>



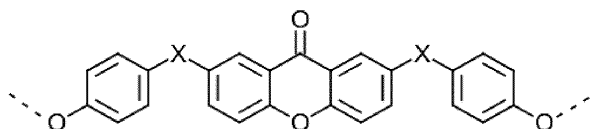
<화학식 III>



<화학식 IV>



<화학식 V>



[상기 식에서,

페닐 고리는 독립적으로 C_1 - C_8 -알킬 또는 할로젠에 의해 일치환 또는 이치환될 수 있고,

X는 화학식 Ia의 라디칼에 대하여 이미 정의된 바와 같음]

여기서, 구조체 (I)의 양은 침전 및 후속적인 정량적 HPLC에 의해 결정되고, 성분 B에서의 화학식 II 내지 V의 구조체의 존재는 코폴리카르보네이트 조성물의 완전 가수분해 후에 정량적 HPLC에 의해 결정되는 것인, 코폴리카르보네이트 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 성분 B에서의 구조 단위 (II) 내지 (V)가 코폴리카르보네이트 조성물의 완전 가수분해 후에 HPLC에 의해 결정하였을 때, 50 ppm 내지 1500 ppm의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 코폴리카르보네이트 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 일반 화학식 I의 1종 이상의 시클릭 올리고머가 성분 B에 0.20 중량% 내지 0.80 중량%의 총량으로 존재하고, 성분 B에서의 화학식 I의 시클릭 올리고머의 총량을 기준으로 $n = 3$ 인 화학식 I의 시클릭 올리고머가 가장 일반적인 것을 특징으로 하는 코폴리카르보네이트 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, X가 단일 결합 또는 이소프로필리덴이고, R^5 및 R^6 이 각각 독립적으로 H 또는 C_1 - C_4 -알킬인 것을 특징으로 하는 코폴리카르보네이트 조성물.

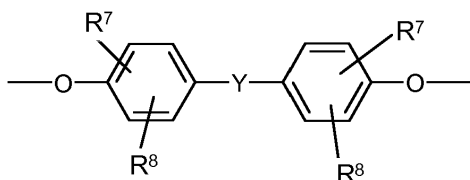
청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 코폴리카르보네이트에서의 화학식 1의 단량체 단위의 비율이 0.1-88 몰% (존재하는 디페놀 단량체 단위의 총합을 기준으로 함)인 것을 특징으로 하는 코폴리카르보네이트 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 A 및 B 중 적어도 1종이 화학식 4의 단량체 단위를 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 코폴리카르보네이트 조성물.

<화학식 4>



상기 식에서,

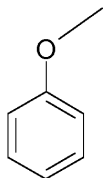
R^7 및 R^8 은 각각 독립적으로 H, C_1 - C_{18} -알킬, C_1 - C_{18} -알콕시, 할로젠, 예컨대 Cl 또는 Br, 또는 각각 임의로 치환된 아릴 또는 아랄킬이고,

Y는 단일 결합, $-SO_2-$, $-CO-$, $-O-$, $-S-$, C_1-C_6 -알킬렌 또는 C_2-C_5 -알킬렌, 또는 헤테로원자를 함유하는 추가 방향족 고리와 임의로 융합될 수 있는 C_6-C_{12} -아릴렌이다.

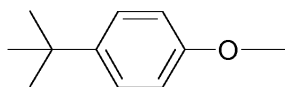
청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 A 및/또는 성분 B가 말단기로서 화학식 3a 및/또는 3b의 구조 단위를 함유하는 것을 특징으로 하는 코폴리카르보네이트 조성물.

<화학식 3a>



<화학식 3b>



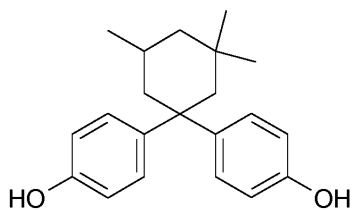
청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, R^1 이 수소이고 R^2 가 메틸이고 n이 3인 것을 특징으로 하는 코폴리카르보네이트 조성물.

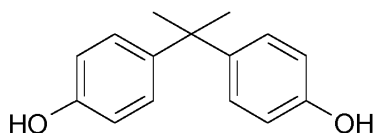
청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 A가 일반 화학식 1b 및 4b의 화합물로부터 유래된 단량체 단위를 함유하는 것을 특징으로 하는 코폴리카르보네이트 조성물.

<화학식 1b>



<화학식 4c>



청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, R^3 이 H이고 R^4 가 선형 또는 분지형 C_1-C_6 알킬인 것을 특징으로 하는 코폴리카르보네이트 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 0 중량% 내지 5 중량%의 유기 첨가제가 조성물에 존재하는 것을 특징으로 하는 코폴리카르보네이트 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 열 안정화제, 이형제 및 UV 흡수제 부류로 이루어진 군으로부터의 적어도 1종의 첨가제가 존재하는 것을 특징으로 하는 코폴리카르보네이트 조성물.

청구항 13

배합물, 블렌드, 성형물, 예컨대 베젤, 리플렉터, 인디케이터, 렌즈, 스크린/디스플레이 커버 및 LED 부속물; 압출물, 필름, 필름 라미네이트 또는 공압출 층의 제조에 있어서의, 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 코폴리카르보네이트 조성물의 용도.

청구항 14

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 코폴리카르보네이트 조성물로부터 수득가능한 배합물, 블렌드, 성형물, 압출물, 필름 또는 필름 라미네이트, 또는 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 코폴리카르보네이트 조성물로부터 수득가능한 공압출 층을 포함하는 성형물, 압출물 또는 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 개선된 유동 성질을 갖는, 분지 구조체 및 시클릭 올리고머를 갖는 코폴리카르보네이트 조성물, 및 블렌드, 성형물의 제조에 있어서의 그의 용도, 및 그로부터 수득가능한 성형물을 제공한다.

배경 기술

[0002] 코폴리카르보네이트는 공업용 열가소성 물질 군의 일부를 구성한다. 이들은 전기 및 전자 부문에서, 조명의 하우징 재료로서, 또한 뛰어난 열적 및 기계적 성질이 요구되는 적용분야에서, 예를 들어 헤어드라이어로서, 자동차 부문의 적용분야에서, 플라스틱 커버, 헤드램프 렌즈 또는 도광 요소, 및 또한 램프 커버 또는 램프 베젤(bezel)로서의 다양한 용도가 발견된다. 이러한 코폴리카르보네이트는 또 다른 열가소성 중합체를 위한 블렌딩 파트너로서 사용될 수 있다.

[0003] 이러한 조성물의 경우에, 실질적으로 항상 양호한 열적 및 기계적 성질, 예컨대 높은 비캣(Vicat) 온도 (열 변형 저항성) 및 유리 전이 온도가 절대적인 요건인 것이 사실이다. 그러나, 높은 유리 전이 온도 및 열 변형 저항성은 동시에 또한 보다 높은 용융 점도를 유도하여, 결국에는 예를 들어 사출 성형에 의한 가공성에 대하여 악영향을 미친다.

[0004] (코)폴리카르보네이트 조성물 또는 (코)PC 블렌드의 유동성은 저분자량 화합물의 첨가에 의해 증가할 수 있다. 그러나, 이러한 종류의 물질은 동시에 가소제로서 작용하므로, 중합체 매트릭스의 열 변형 저항성 및 유리 전이 온도를 낮춘다. 이 역시 재료의 온도 사용 범위를 줄이기 때문에 바람직하지 않다.

[0005] EP 2 333 012에 비스페놀 A 및 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산 (비스페놀 TMC)을 기재로 하는 코폴리카르보네이트를 포함하는 조성물이 개시되어 있다.

[0006] DE 102004020673에 에테르 또는 티오에테르 결합을 갖는 비스페놀을 기재로 하는, 개선된 유동성을 갖는 코폴리카르보네이트가 기재되어 있다.

[0007] DE 3918406에 특정 폴리카르보네이트와 엘라스토머 또는 다른 열가소성 물질을 기재로 하는, 광 데이터 저장 수단을 위한 블렌드, 및 광학적 적용분야, 구체적으로 콤팩트 디스크와 같은 광 데이터 저장 수단에서의 그의 용도가 개시되어 있다.

[0008] EP 0 953 605에 시클릭 올리고카르보네이트가 다량으로, 예를 들어 0.5% 내지 4% 첨가되고, 285°C의 이축 압출기에 의해 선형 BPA 폴리카르보네이트 매트릭스 중에 균질화되는 것을 특징으로 하는, 개선된 유동 특성을 갖는 선형 폴리카르보네이트 조성물이 기재되어 있다. 이 경우에, 시클릭 올리고카르보네이트의 양이 증가할수록 유동성이 증가한다. 그러나, 동시에, 유리 전이 온도 및 그에 따라 열 변형 저항성이 뚜렷한 감소를 나타낸다. 이는 상대적으로 높은 열 변형 저항성의 (코)폴리카르보네이트 조성물의 산업적 적용에서는 바람직하지 않다.

그러므로, 이러한 단점은 다량의 고가의 코비스페놀의 사용에 의해 보상되어야 한다.

[0009] 가공 작업에서 적절한 용융 안정성을 달성하기 위한, 산업적 적용에서의 일반적인 요건은 높은 용융 강성도이다. 이를 달성하기 위해, 분지 구조체가 중합체 백본에 복잡한 방식으로 혼입될 필요가 있다. 이는 필연적으로 높은 용융 점도를 유도하고 (문헌 [Donald G. LeGrande, John T. Bendler: "Handbook of Polycarbonate Science and Technology", Marcel Dekker, Inc. 2000]; [Ludwig Bottenbruch: "Polycarbonates, Polyacetals, Polyesters, Cellulose Esters", Hanser Verlag, 1996] 참조), 이로 인해 폴리카르보네이트에 열 손상을 일으키는 높은 가공 온도 및/또는 높은 전단 속도가 필요하기 때문에 가공 작업에서 단점을 초래한다.

[0010] 따라서, 해결 과제는 방향족 폴리카르보네이트 조성물을 포함하며 열 변형 저항성은 동일하면서 개선된 유동성을 갖는 조성물을 찾는 것이다.

[0011] 그러나, 관련 기술분야의 통상의 기술자는 주어진/정해진 열 변형 저항성을 가지면서 (코)폴리카르보네이트 조성물 또는 배합 단계에서 제조되는 PC 블렌드의 유동성이 개선될 수 있는 방식에 대한 어떤 단서도 선행기술에서 발견하지 못했다. 보다 구체적으로, 전체 혼합물의 유동성에 대한 블렌드 성분의 영향, 특히 적어도 1종의 블렌드 파트너로서의 특정 양으로 존재하는 특정 올리고머 구조체 및 특정 비율의 분지 또는 결합 구조체의 영향에 관한 단서가 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 놀랍게도, 특정 (고-Tg) 코폴리카르보네이트 (성분 A; T_g: 유리 전이 온도)와 추가의 (코)폴리카르보네이트 (성분 B)로 구성된 조성물이, 특정 올리고머 구조체 및 특정 분지 구조체가 소량으로 성분 B에 또는 이들 두 성분 모두에 존재할 때면 항상 개선된 유동성을 갖는다는 것이 발견되었다. 동시에, 열 변형 저항성 (비켓 온도)이 실질적으로 변화 없이 유지된다.

[0013] 이러한 사실은 놀랍게도 매우 큰 혼합비의 블렌드 파트너를 갖는 혼합물의 경우에도 해당된다.

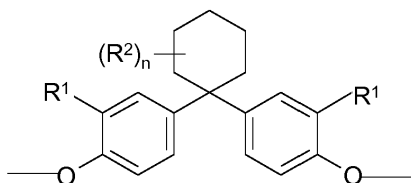
[0014] 기재된 성질의 신규한 조합은 사출 성형/압출 소자의 기계적 및 열적 성능을 위한 중요한 기준이다. 본 발명에 따른 코폴리카르보네이트 조성물로부터 제조된 사출 성형물 또는 압출물은 열적 성질의 열화 없이 상당히 개선된 유동 성질을 갖는다.

[0015] 본 출원의 문맥에서 코폴리카르보네이트 조성물 또는 블렌드는, 임의로 첨가제 (성분 C)가 제공될 수 있는, 적어도 1종의 코폴리카르보네이트 및 적어도 1종의 추가 코폴리카르보네이트 또는 폴리카르보네이트의 혼합물을 의미하는 것으로 이해된다.

[0016] 따라서, 본 발명은

[0017] 성분 A)로서의 화학식 1의 하나 이상의 단량체 단위를 함유하는 코폴리카르보네이트 5 중량% 내지 99 중량%

[0018] <화학식 1>



[0019]

[0020] [상기 식에서,

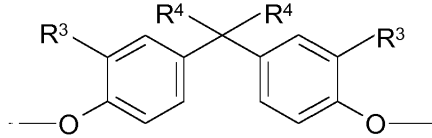
[0021] R¹은 수소 또는 C₁-C₄-알킬, 바람직하게는 수소이고,

[0022] R²는 C₁-C₄-알킬, 바람직하게는 메틸이고,

[0023] n은 0, 1, 2 또는 3, 바람직하게는 3임]

[0024] 성분 B)로서의 일반 화학식 2의 하나 이상의 단량체 단위를 함유하는 (코)폴리카르보네이트 95 중량% 내지 1 중량%

[0025] <화학식 2>



[0026]

[0027] [상기 식에서,

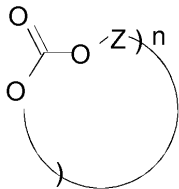
[0028] R³은 H, 선형 또는 분지형 C₁-C₁₀ 알킬, 바람직하게는 선형 또는 분지형 C₁-C₆ 알킬, 보다 바람직하게는 선형 또는 분지형 C₁-C₄ 알킬, 가장 바람직하게는 H 또는 C₁-알킬 (메틸)이고;

[0029] R⁴는 선형 또는 분지형 C₁-C₁₀ 알킬, 바람직하게는 선형 또는 분지형 C₁-C₆ 알킬, 보다 바람직하게는 선형 또는 분지형 C₁-C₄ 알킬, 가장 바람직하게는 C₁-알킬 (메틸)임]

[0030] 를 포함하고, 여기서 성분 B)의 (코)폴리카르보네이트는 화학식 1의 임의의 단량체 단위를 갖지 않으며, 조성물 중 성분 A와 B의 중량 백분율의 총합은 100 중량%이고;

[0031] 성분 B가 일반 화학식 I의 적어도 1종의 시클릭 올리고머를, 성분 B의 중량을 기준으로 0.90 중량% 미만의 총량으로 함유하고,

[0032] <화학식 I>



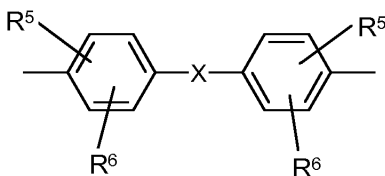
[0033]

[0034] [상기 식에서,

[0035] n은 2 내지 6의 정수이고,

[0036] Z는 화학식 Ia의 라디칼이고:

[0037] <화학식 Ia>



[0038]

[0039] 상기 식에서,

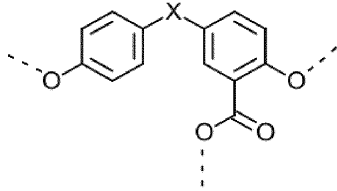
[0040] R⁵ 및 R⁶은 각각 독립적으로 H, C₁-C₈-알킬, 바람직하게는 H 또는 C₁-C₄-알킬, 보다 바람직하게는 수소 또는 메틸이고,

[0041] X는 단일 결합, C₁- 내지 C₆-알킬렌, C₂- 내지 C₅-알킬리덴 또는 C₅- 내지 C₆-시클로알킬리덴이고, 이는 C₁- 내지

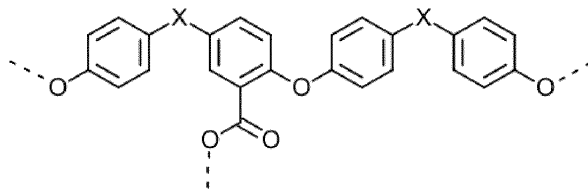
C₆-알킬, 바람직하게는 메틸 또는 에틸에 의해 치환될 수 있으며, 바람직하게는 단일 결합 또는 이소프로필리덴 임]

또한 성분 B가 일반 화학식 II 내지 V의 1종 이상의 구조체를 함유하는 것을 특징으로 하고,

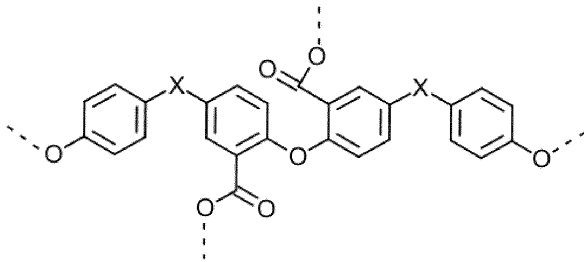
<화학식 II>



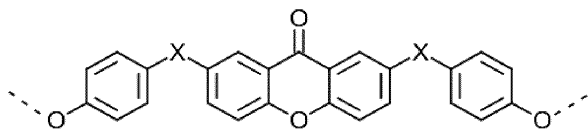
<화학식 III>



<화학식 IV>



<화학식 V>



[상기 식에서,

페닐 고리는 독립적으로 C₁-C₈-알킬, 할로젠, 예컨대 염소 또는 브로민, 바람직하게는 C₁-C₄-알킬, 특히 메틸에 의해 일치환 또는 이치환될 수 있고,

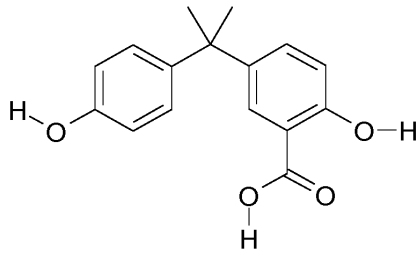
X는 단일 결합, C₁- 내지 C₆-알킬렌, C₂- 내지 C₅-알킬리덴 또는 C₅- 내지 C₆-시클로알킬리덴이고, 이는 C₁- 내지 C₆-알킬, 바람직하게는 메틸 또는 에틸에 의해 치환될 수 있으며, 바람직하게는 단일 결합 또는 이소프로필리덴 임]

여기서, 구조체 (I)의 양은 침전 및 후속적인 정량적 HPLC에 의해 결정될 수 있고, 성분 B에서의 화학식 II 내지 V의 구조체의 존재는 코폴리카르보네이트 조성물의 완전 가수분해 후에 HPLC에 의해 결정되는 것인, 코폴리카르보네이트 조성물을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

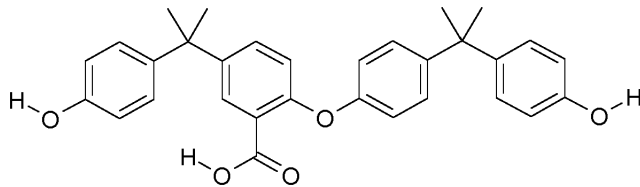
- [0055] 정의
- [0056] 본 발명의 문맥에서 **C₁-C₄-알킬**은 예를 들어, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸이고, **C₁-C₆-알킬**은 추가적으로 예를 들어, n-펜틸, 1-메틸부틸, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 네오펜틸, 1-에틸프로필, 시클로헥실, 시클로펜틸, n-헥실, 1,1-디메틸프로필, 1,2-디메틸프로필, 1,2-디메틸프로필, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 3-메틸펜틸, 4-메틸펜틸, 1,1-디메틸부틸, 1,2-디메틸부틸, 1,3-디메틸부틸, 2,2-디메틸부틸, 2,3-디메틸부틸, 3,3-디메틸부틸, 1-에틸부틸, 2-에틸부틸, 1,1,2-트리메틸프로필, 1,2,2-트리메틸프로필, 1-에틸-1-메틸프로필, 1-에틸-2-메틸프로필 또는 1-에틸-2-메틸프로필이고, **C₁-C₁₀-알킬**은 추가적으로 예를 들어, n-헵틸 및 n-옥틸, 피나실, 아다만틸, 이성질체 펜틸, n-노닐, n-데실이고, **C₁-C₃₄-알킬**은 추가적으로 예를 들어, n-도데실, n-트리데실, n-테트라데실, n-헥사데실 또는 n-옥타데실이다. 상응하는 알킬 라디칼, 예를 들어 아랄킬/알킬아릴, 알킬페닐 또는 알킬카르보닐 라디칼의 경우도 마찬가지이다. 상응하는 히드록시알킬 또는 아랄킬/알킬아릴 라디칼에서의 알킬렌 라디칼은 예를 들어, 상기 알킬 라디칼에 상응하는 알킬렌 라디칼이다.
- [0057] **아릴**은 6 내지 34개의 구조적 탄소 원자를 갖는 카르보시클릭 방향족 라디칼이다. 아랄킬 라디칼이라고도 하는, 아릴알킬 라디칼의 방향족 모이어티, 및 보다 복잡한 기, 예를 들어 아릴카르보닐 라디칼의 아릴 구성요소의 경우도 마찬가지이다.
- [0058] **C₆-C₃₄-아릴**의 예는 페닐, o-, p-, m-톨릴, 나프틸, 페난트레닐, 안트라세닐 또는 플루오레닐이다.
- [0059] **아릴알킬/아랄킬**은 각각의 경우에 독립적으로 상기에 정의된 아릴 라디칼에 의해 단일 치환, 다중 치환 또는 다치환될 수 있는, 상기에 정의된 직쇄, 시클릭, 분지형 또는 비분지형 알킬 라디칼이다.
- [0060] 상기의 나열은 제한이 아닌, 예시 방식으로 이해되어야 한다.
- [0061] 본 발명의 문맥에서, ppb 및 ppm은, 달리 명시하지 않는 한, 중량부를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0062] 올리고머 및 분지 구조체
- [0063] 일반 화학식 I의 시클릭 올리고머의 양은 하기와 같이 결정될 수 있다: 폴리카르보네이트 조성물의 샘플을 메틸렌 클로라이드에 용해시킨다. 아세톤을 첨가하여, 대부분의 중합체를 침전시킨다. 비용해 분획을 여과하고; 여과물을 농축 건조시킨다. 건조한 잔류물을 THF로 용해시키고 올리고머를 UV 검출과 함께 HPLC (고압 액체 크로마토그래피)에 의해 결정한다.
- [0064] 일반 화학식 I의 시클릭 올리고머는 성분 B에 0.90 중량% 미만, 바람직하게는 0.2 중량% 내지 0.85 중량%, 보다 바람직하게는 0.2 중량% 내지 0.80 중량%, 가장 바람직하게는 0.3 중량% 내지 0.75 중량%의 총량으로 존재한다 (성분 B의 총 중량을 기준으로 하고 침전 및 후속적인 정량적 HPLC에 의해 결정됨).
- [0065] 바람직하게는, 가장 일반적으로 발생하는 고리 크기는 n = 3 및/또는 n = 4, 보다 바람직하게는 n = 3인 것들이다.
- [0066] 바람직하게는, 구조 단위 (II) 내지 (V)의 양은 총합이 성분 B를 기준으로 하여 코폴리카르보네이트 조성물의 완전 가수분해 후에 HPLC에 의해 결정하였을 때, 50 ppm 내지 1500 ppm, 보다 바람직하게는 75 ppm 내지 1400 ppm, 가장 바람직하게는 80 ppm 내지 1300 ppm이 된다.
- [0067] 상기에 정의된 구조체 (II) 내지 (V)는 상이한 양으로 서로에 대하여 상이한 비율로 발생한다. 이들의 양은 폴리카르보네이트 조성물의 완전 가수분해에 의해 결정될 수 있다. 분석을 위한 분해의 경우에, 각각의 구조를 특징으로 하는 화학식 IIa 내지 Va의 저분자량 분해 생성물이, 예를 들어 X가 이소프로필리텐인 비스페놀 A의 경우에는 디페놀의 형태로 형성되고, 이들의 양은 HPLC에 의해 결정된다.

[0068] <화학식 IIa>



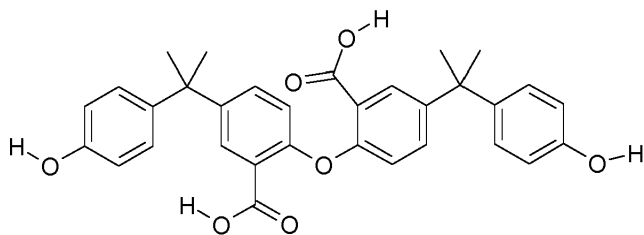
[0069]

[0070] <화학식 IIIa>



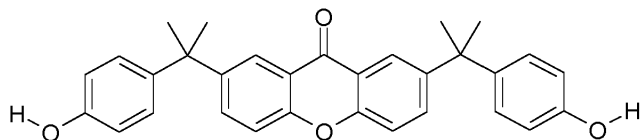
[0071]

[0072] <화학식 IVa>



[0073]

[0074] <화학식 Va>



[0075]

[0076] 따라서, 결합 구조체 (II) 내지 (V)는 하기와 같이 결정될 수 있다: 폴리카르보네이트 조성물의 샘플을 환류 하에 소듐 메톡시드로 가수분해시킨다. 가수분해 용액을 산성화하고 농축 건조시킨다. 건조한 잔류물을 아세트 니트릴로 용해시키고 페놀계 화합물 (IIa) 내지 (Va)를 UV 검출과 함께 HPLC에 의해 결정한다.

[0077] 전형적으로, 유리된 화학식 II 또는 화학식 IIa의 화합물의 양은 성분 B를 기준으로 50 내지 800 ppm, 바람직하게는 60 내지 750 ppm, 보다 바람직하게는 70 내지 700 ppm, 가장 바람직하게는 75 내지 650 ppm이다.

[0078] 전형적으로, 유리된 화학식 III 또는 화학식 IIIa의 화합물의 양은 성분 B를 기준으로 0 (< 5 ppm의 검출 한계 미만) 내지 120 ppm, 바람직하게는 5 내지 100 ppm, 보다 바람직하게는 5 내지 95 ppm, 가장 바람직하게는 8 내지 90 ppm이다.

[0079] 전형적으로, 유리된 화학식 IV 또는 화학식 IVa의 화합물의 양은 성분 B를 기준으로 0 (< 5 ppm의 검출 한계 미만) 내지 85 ppm, 바람직하게는 0 내지 75 ppm, 보다 바람직하게는 5 내지 70 ppm, 가장 바람직하게는 5 내지 65 ppm이다.

[0080] 전형적으로, 유리된 화학식 V 또는 화학식 Va의 화합물의 양은 성분 B를 기준으로 0 (< 5 ppm의 검출 한계 미만) 내지 300 ppm, 바람직하게는 5 내지 290 ppm, 보다 바람직하게는 5 내지 285 ppm, 가장 바람직하게는 10 내지 280 ppm이다.

[0081] 성분 A가 또한 일반 화학식 I의 1종 이상의 시클릭 올리고머를 포함할 수 있다.

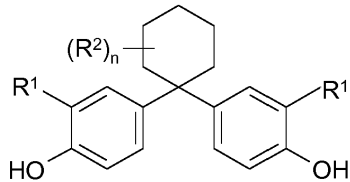
[0082] 성분 A는 또한 일반 화학식 II 내지 V의 1종 이상의 구조체를 함유할 수 있다.

[0083] 성분 A

[0084] 본 발명의 코폴리카르보네이트 조성물은 5 중량% 내지 99 중량%, 바람직하게는 10 중량% 내지 95 중량%, 보다 바람직하게는 15 중량% 내지 90 중량%의 성분 A를 함유한다 (성분 A 및 B의 중량부의 총합을 기준으로 함).

[0085] 일반 화학식 1의 단량체 단위(들)는 일반 화학식 1a의 1종 이상의 상응하는 디페놀에 의해 도입된다:

[0086] <화학식 1a>



[0087]

[0088] 상기 식에서,

[0089] R¹은 수소 또는 C₁-C₄-알킬, 바람직하게는 수소이고,

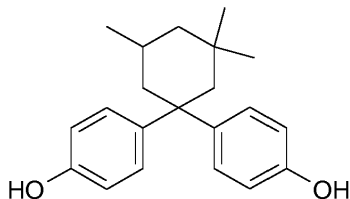
[0090] R²는 C₁-C₄-알킬, 바람직하게는 메틸이고,

[0091] n은 0, 1, 2 또는 3, 바람직하게는 3이다.

[0092] 본 발명에 따라 사용하기 위한 화학식 1a의 디페놀 및 호모폴리카르보네이트에서의 그의 용도는 어느 정도 문헌을 통해 공지되어 있다 (DE 3918406).

[0093] 화학식 1b를 갖는 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산 (비스페놀 TMC)이 특히 바람직하다:

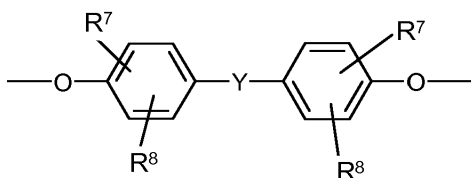
[0094] <화학식 1b>



[0095]

[0096] 화학식 1의 하나 이상의 단량체 단위 이외에도, 화학식 4의 하나 이상의 단량체 단위(들)가 성분 A에 존재할 수 있다:

[0097] <화학식 4>



[0098]

[0099] 상기 식에서,

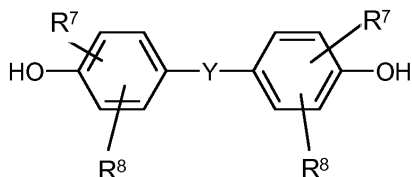
[0100] R⁷ 및 R⁸은 각각 독립적으로 H, C₁-C₁₈-알킬, C₁-C₁₈-알콕시, 할로젠, 예컨대 Cl 또는 Br, 또는 각각의 경우에 임의로 치환된 아릴 또는 아랄킬, 바람직하게는 H 또는 C₁-C₁₂-알킬, 보다 바람직하게는 H 또는 C₁-C₈-알킬, 가장

바람직하게는 H 또는 메틸이고,

[0101] Y는 단일 결합, $-SO_2-$, $-CO-$, $-O-$, $-S-$, C_1-C_6 -알킬렌 또는 C_2-C_5 -알킬렌, 또는 헤테로원자를 함유하는 추가 방향족 고리와 임의로 융합될 수 있는 C_6-C_{12} -아릴렌이다.

[0102] 일반 화학식 4의 단량체 단위(들)는 일반 화학식 4a의 1종 이상의 상응하는 디페놀을 통해 도입된다:

[0103] <화학식 4a>



[0104] 상기 식에서,
 [0105]
 [0106] R^7 , R^8 및 Y는 각각 화학식 4와 관련하여 이미 정의된 바와 같다.

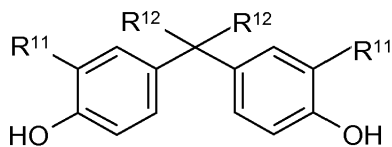
[0107] 화학식 1a의 디페놀과 함께 사용될 수 있는 화학식 4a의 디페놀의 예는 히드로퀴논, 레조르시놀, 디히드록시비페닐, 비스(히드록시페닐)알칸, 비스(히드록시페닐)술퍼드, 비스(히드록시페닐)에테르, 비스(히드록시페닐)케톤, 비스(히드록시페닐)술폰, 비스(히드록시페닐)술폰사이드, α , α' -비스(히드록시페닐)-디이소프로필벤젠, 및 이들의 고리-알킬화 및 고리-할로젠화 화합물, 및 또한 α , ω -비스(히드록시페닐)폴리실록산을 포함한다.

[0108] 화학식 4a의 바람직한 디페놀은 예를 들어, 4,4'-디히드록시비페닐 (DOD), 4,4'-디히드록시비페닐 에테르 (DOD 에테르), 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 (비스페놀 A), 2,4-비스(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 1,1-비스[2-(4-히드록시페닐)-2-프로필]벤젠, 1,3-비스[2-(4-히드록시페닐)-2-프로필]벤젠 (비스페놀 M), 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)술폰, 2,4-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판 및 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판이다.

[0109] 특히 바람직한 디페놀은 예를 들어, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 (비스페놀 A), 4,4'-디히드록시비페닐 (DOD), 4,4'-디히드록시비페닐 에테르 (DOD 에테르), 1,3-비스[2-(4-히드록시페닐)-2-프로필]벤젠 (비스페놀 M), 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판 및 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판이다.

[0110] 일반 화학식 4b의 화합물이 매우 특히 바람직하다:

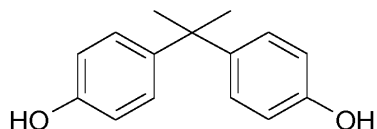
[0111] <화학식 4b>



[0112] 상기 식에서,
 [0113]
 [0114] R^{11} 은 H, 선형 또는 분지형 C_1-C_{10} -알킬, 바람직하게는 선형 또는 분지형 C_1-C_6 -알킬, 보다 바람직하게는 선형 또는 분지형 C_1-C_4 -알킬, 가장 바람직하게는 H 또는 C_1 -알킬 (메틸)이고,
 [0115] R^{12} 는 선형 또는 분지형 C_1-C_{10} -알킬, 바람직하게는 선형 또는 분지형 C_1-C_6 -알킬, 보다 바람직하게는 선형 또는 분지형 C_1-C_4 -알킬, 가장 바람직하게는 C_1 -알킬 (메틸)이다.

[0116] 여기서 디페놀 (4c)이 매우 특히 바람직하다:

[0117] <화학식 4c>



[0118]

[0119] 일반 화학식 4a의 디페놀은 단독으로 또는 서로와의 혼합물로 사용될 수 있다. 디페놀은 문헌으로부터 공지되어 있으며 문헌으로부터 공지된 방법에 의해 제조가능하다 (예를 들어, 문헌 [H. J. Buysch et al., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, New York 1991, 5th ed., vol. 19, p. 348] 참조).

[0120] 코폴리카르보네이트에서의 화학식 1의 단량체 단위의 비율은 바람직하게는 0.1-88 몰%, 보다 바람직하게는 1-86 몰%, 보다 더욱 바람직하게는 5-84 몰%, 특히 10-82 몰%이다 (사용된 디페놀 몰수의 총합을 기준으로 함).

[0121] 성분 A의 코폴리카르보네이트의 바람직한 디페녹시드 단위는 상기에 기재된 화학식 1a 및 4a의 일반 구조를 갖는 단량체로부터 유래되고, 비스페놀 (1b) 및 (4c)의 조합이 특히 바람직하다.

[0122] 코폴리카르보네이트 조성물의 코폴리카르보네이트 성분은 블록 및 랜덤 코폴리카르보네이트의 형태를 취할 수 있다. 랜덤 코폴리카르보네이트가 특히 바람직하다.

[0123] 코폴리카르보네이트에서의 디페녹시드 단량체 단위의 빈도 비율은 사용된 디페놀의 몰비로부터 계산된다.

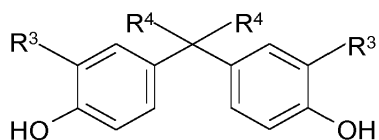
[0124] 성분 B

[0125] 본 발명의 코폴리카르보네이트 조성물은 95 중량% 내지 1 중량%, 바람직하게는 90 중량% 내지 5 중량%, 보다 바람직하게는 85 중량% 내지 10 중량%의 성분 B를 함유한다 (성분 A, B 및 C의 중량부의 총합을 기준으로 함).

[0126] 성분 B는 폴리카르보네이트 또는 코폴리카르보네이트이다. 본 발명의 문맥에서 (코)폴리카르보네이트는 호모폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트 둘 다이다.

[0127] 일반 화학식 2의 단량체 단위(들)는 일반 화학식 2a의 1종 이상의 상응하는 디페놀에 의해 도입된다:

[0128] <화학식 2a>



[0129]

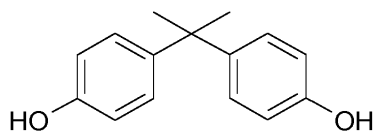
[0130] 상기 식에서,

[0131] R^3 은 H, 선형 또는 분지형 C_1-C_{10} -알킬, 바람직하게는 선형 또는 분지형 C_1-C_6 -알킬, 보다 바람직하게는 선형 또는 분지형 C_1-C_4 -알킬, 가장 바람직하게는 H 또는 C_1 -알킬 (메틸)이고,

[0132] R^4 는 선형 또는 분지형 C_1-C_{10} -알킬, 바람직하게는 선형 또는 분지형 C_1-C_6 -알킬, 보다 바람직하게는 선형 또는 분지형 C_1-C_4 -알킬, 가장 바람직하게는 C_1 -알킬 (메틸)이다.

[0133] 여기서 디페놀 (4c)가 매우 특히 바람직하다:

[0134] <화학식 4c>



[0135]

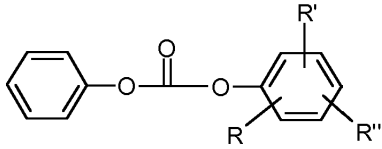
- [0136] 일반 화학식 2의 하나 이상의 단량체 단위 이외에도, 성분 A에 대하여 이미 기재된 화학식 4의 하나 이상의 단량체 단위가 존재할 수 있다.
- [0137] 바람직한 실시양태에서, 코폴리카르보네이트 조성물은 95 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 90 중량% 내지 20 중량%, 보다 바람직하게는 80 중량% 내지 49 중량%의 성분 B를 함유한다 (성분 A 및 B의 중량부의 총합을 기준으로 함).
- [0138] 보다 바람직하게는, 성분 B는 비스페놀 (4c)만을 기재로 한다.
- [0139] 본 발명의 코폴리카르보네이트 조성물은, 성분 A 및 B의 주어진 특정 비율에서, 보다 낮은 용융 점도를 가지므로, 그에 따라 수득된 코폴리카르보네이트 조성물의 사출 성형에서 개선된 가공 특징을 갖는다.
- [0140] 이는 특히 성분 B가 50 중량% 이상의 농도로 존재하고 성분 B가 바람직하게는 화학식 3b의, 알킬 기를 함유하는 쇠 종결제를 함유하는 것인 조성물의 경우에도 해당된다.
- [0141] 제조 방법
- [0142] (코)폴리에스테르카르보네이트를 비롯하여, 본 발명의 조성물에 성분 A 및 B로서 바람직하게 사용되는 (코)폴리카르보네이트의 바람직한 제조 방식은 계면 방법 및 용융 에스테르교환 방법이고, 용융 에스테르교환 방법에 의해 성분 A 및 B 중 적어도 1종을 제조하는 것이 바람직하다.
- [0143] 바람직한 실시양태에서, 성분 A는 용융 에스테르교환 방법에 의해 제조된다. 성분 B는 바람직하게는 계면 방법에 의해 제조된다.
- [0144] 계면 방법에 의해 상대적으로 고분자량의 (코)폴리카르보네이트를 수득하기 위해, 디페놀의 알칼리 금속 염을 2상 혼합물로 포스겐과 반응시킨다. 분자량은 쇠 종결제로서 작용하는 모노페놀, 예를 들어 페놀, tert-부틸페놀 또는 쿠밀페놀, 보다 바람직하게는 페놀, tert-부틸페놀의 양을 통해 제어될 수 있다. 이러한 반응은 실질적으로 선형 중합체만을 발생시킨다. 이는 말단기 분석에 의해 검출될 수 있다. 소위 분지화제, 일반적으로는 폴리히드록실화 화합물의 제어되는 사용을 통해, 분지형 폴리카르보네이트가 또한 수득된다.
- [0145] 사용되는 분지화제는 소량, 바람직하게는 사용된 디페놀의 몰수를 기준으로 0.05 내지 5 몰%, 보다 바람직하게는 0.1-3 몰%, 가장 바람직하게는 0.1-2 몰%의 양으로, 3관능성 화합물, 예를 들어 이사틴 비스크레졸 (IBC) 또는 플로로글루시놀, 4,6-디메틸-2,4,6-트리(4-히드록시페닐)헵트-2-엔; 4,6-디메틸-2,4,6-트리(4-히드록시페닐)헵탄; 1,3,5-트리(4-히드록시페닐)벤젠; 1,1,1-트리(4-히드록시페닐)에탄 (THPE); 트리(4-히드록시페닐)-페닐메탄; 2,2-비스[4,4-비스(4-히드록시페닐)시클로헥실]프로판; 2,4-비스(4-히드록시페닐-이소프로필)페놀; 2,6-비스(2-히드록시-5'-메틸벤질)-4-메틸페놀; 2-(4-히드록시페닐)-2-(2,4-디히드록시페닐)프로판; 헥사(4-(4-히드록시페닐)이소프로필)페닐 오르토테레프탈레이트; 테트라(4-히드록시페닐)메탄; 테트라(4-(4-히드록시페닐)이소프로필)페녹시)메탄; α, α', α''-트리스(4-히드록시페닐)-1,3,5-트리아이소프로필벤젠; 2,4-디히드록시벤조산; 트리메스산; 시아누르산 클로라이드; 3,3-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)-2-옥소-2,3-디히드로인돌; 1,4-비스(4',4''-디히드록시트리페닐)메틸벤젠 및 특히; 1,1,1-트리(4-히드록시페닐)에탄 (THPE) 및 비스(3-메틸-4-히드록시페닐)-2-옥소-2,3-디히드로인돌일 수 있다. 분지화제로서 이사틴 비스크레졸, 및 또한 1,1,1-트리(4-히드록시페닐)에탄 (THPE) 및 비스(3-메틸-4-히드록시페닐)-2-옥소-2,3-디히드로인돌을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0146] 이러한 분지화제의 사용은 분지형 구조체를 발생시킨다. 초래되는 장쇄 분지화는 보통 선형 유형과 비교하여 구조 점도로 나타나는, 수득되는 폴리카르보네이트의 레올로지 성질을 유도한다.
- [0147] 사용되는 쇠 종결제의 양은 각각의 경우에 사용된 디페놀의 몰수를 기준으로, 바람직하게는 0.5 몰% 내지 10 몰%, 보다 바람직하게는 1 몰% 내지 8 몰%, 특히 바람직하게는 2 몰% 내지 6 몰%이다. 쇠 종결제는 포스겐화 전에, 포스겐화 중에, 또는 포스겐화 후에, 바람직하게는 메틸렌 클로라이드와 클로로벤젠의 용매 혼합물 중의 용액 (8 중량%-15 중량%의 농도)으로서 첨가될 수 있다.
- [0148] 용융 에스테르교환 방법에 의해 고분자량의 (코)폴리카르보네이트를 수득하기 위해, 디페놀을 탄산 디에스테르, 보통은 디페닐 카르보네이트와, 촉매, 예컨대 알칼리 금속 염 또는 암모늄 또는 포스포늄 화합물의 존재 하에 용융물로 반응시킨다.
- [0149] 용융 에스테르교환 방법은 예를 들어, 문헌 [Encyclopedia of Polymer Science, vol. 10 (1969), Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964)],

및 또한 DE-C 10 31 512에 기재되어 있다.

[0150] 용융 에스테르교환 방법에서, 화학식 2a 및 임의로 1a의 디페놀은 탄산 디에스테르와, 적합한 촉매 및 임의로 추가 첨가제의 보조 하에 용융물로 에스테르교환된다.

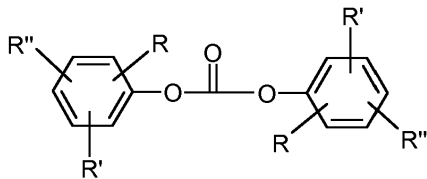
[0151] 본 발명의 문맥에서 탄산 디에스테르는 화학식 5 및 6의 것이고:

[0152] <화학식 5>



[0153]

[0154] <화학식 6>



[0155]

[0156] [상기 식에서,

[0157] R, R' 및 R''는 각각 독립적으로 H, 임의로 분지화된 C₁-C₃₄-알킬/시클로알킬, C₇-C₃₄-알크아릴 또는 C₆-C₃₄-아릴 임]

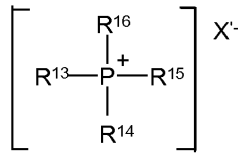
[0158] 예를 들어, 디페닐 카르보네이트, 부틸페닐 페닐 카르보네이트, 디(부틸페닐) 카르보네이트, 이소부틸페닐 페닐 카르보네이트, 디(이소부틸페닐) 카르보네이트, tert-부틸페닐 페닐 카르보네이트, 디(tert-부틸페닐) 카르보네이트, n-펜틸페닐 페닐 카르보네이트, 디(n-펜틸페닐) 카르보네이트, n-헥실페닐 페닐 카르보네이트, 디(n-헥실페닐) 카르보네이트, 시클로헥실페닐 페닐 카르보네이트, 디(시클로헥실페닐) 카르보네이트, 페닐페놀 페닐 카르보네이트, 디(페닐페놀) 카르보네이트, 이소옥틸페닐 페닐 카르보네이트, 디(이소옥틸페닐) 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, 디(트리틸페닐) 카르보네이트, 바람직하게는 디페닐 카르보네이트, tert-부틸페닐 페닐 카르보네이트, 디-(tert-부틸페닐) 카르보네이트, 페닐페놀 페닐 카르보네이트, 디(페닐페놀) 카르보네이트, 쿠밀페닐 페닐 카르보네이트, 디(쿠밀페닐) 카르보네이트, 보다 바람직하게는 디페닐 카르보네이트이다.

[0159] 언급된 탄산 디에스테르의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다.

[0160] 탄산 에스테르의 비율은 1종 이상의 디페놀을 기준으로 100 내지 130 몰%, 바람직하게는 103 내지 120 몰%, 보다 바람직하게는 103 내지 109 몰%이다.

[0161] 인용 문헌에 기재된 바와 같이, 용융 에스테르교환 방법에서 사용되는 촉매는 염기성 촉매, 예를 들어 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 히드록사이드 및 옥사이드 뿐만 아니라, 이하 오늄 염이라고 하는 암모늄 또는 포스포늄 염이다. 여기서 오늄 염, 보다 바람직하게는 포스포늄 염을 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명의 문맥에서 포스포늄 염은 하기 일반 화학식 7의 것이다:

[0162] <화학식 7>



[0163]

[0164] 상기 식에서,

[0165] R^{13-16} 은 동일하거나 또는 상이한 C_1-C_{10} -알킬, C_6-C_{10} -아릴, C_7-C_{10} -아랄킬 또는 C_5-C_6 -시클로알킬, 바람직하게는 메틸 또는 C_6-C_{14} -아릴, 보다 바람직하게는 메틸 또는 페닐일 수 있고,

[0166] X^- 는 음이온, 예컨대 히드록시드, 술페이트, 히드로젠술페이트, 히드로젠카르보네이트, 카르보네이트, 할라이드, 바람직하게는 클로라이드, 또는 화학식 OR^{17} 의 알콕시드일 수 있고, 여기서 R^{17} 은 C_6-C_{14} -아릴 또는 C_7-C_{12} -아랄킬, 바람직하게는 페닐일 수 있다.

[0167] 바람직한 촉매는 테트라페닐포스포늄 클로라이드, 테트라페닐포스포늄 히드록시드, 테트라페닐포스포늄 페녹시드, 보다 바람직하게는 테트라페닐포스포늄 페녹시드이다.

[0168] 촉매는 디페놀 1몰을 기준으로 바람직하게는 10^{-8} 내지 10^{-3} 몰의 양으로, 보다 바람직하게는 10^{-7} 내지 10^{-4} 몰의 양으로 사용된다.

[0169] 중합 속도를 증가시키기 위해, 또 다른 촉매가 단독으로 또는 임의로 오늄 염과 함께 사용될 수 있다. 이들은 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 염, 예컨대 리튬, 나트륨 및 칼륨의 히드록시드, 알콕시드 및 아릴옥시드, 바람직하게는 나트륨의 히드록시드, 알콕시드 또는 아릴옥시드 염을 포함한다. 수산화나트륨 및 소듐 페녹시드가 가장 바람직하다. 조촉매의 양은 각각의 경우에 나트륨으로서 계산하여, 1 내지 200 ppb, 바람직하게는 5 내지 150 ppb, 가장 바람직하게는 10 내지 125 ppb의 범위일 수 있다.

[0170] 촉매는 계량 첨가 과정에서 유해한 과잉 농축을 피하기 위해 용액으로 첨가된다. 용매는 시스템 및 공정에 내재된 화합물, 예를 들어 디페놀, 탄산 디에스테르 또는 모노히드록시아릴 화합물이다. 디페놀 및 탄산 디에스테르는 약간의 승온에서도, 특히 촉매작용 하에 용이하게 변화되고 분해된다는 것이 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 널리 공지되어 있으므로, 모노히드록시아릴 화합물이 특히 바람직하다. 이는 폴리카르보네이트의 품질에 영향을 미친다. 폴리카르보네이트의 제조를 위한 산업적으로 중요한 에스테르교환 방법에서, 바람직한 화합물은 페놀이다. 바람직하게 사용되는 테트라페닐포스포늄 페녹시드 촉매가, 제조될 때, 페놀과의 공결정으로 서 단리되기 때문에, 페놀이 단지 선택적이라는 것은 명백하다.

[0171] 본 발명의 조성물에 존재하는 (코)폴리카르보네이트의 에스테르교환 방법에 의한 제조 공정은 배치식으로 또는 연속적으로 구성될 수 있다. 임의로 추가 화합물과 함께, 화학식 2a 및 임의로 1a의 디페놀 및 탄산 디에스테르가 용융된 형태로 존재하는 이후에, 반응이 촉매의 존재 하에 개시된다. 전환 또는 분자량은 적합한 기구 및 장치에서 온도 상승 및 압력 강화와 함께, 목적하는 최종 상태가 수득될 때까지 제거되는 모노히드록시아릴 화합물의 제거에 의해 증가한다. 디페놀 대 탄산 디에스테르의 비율 및 증기를 통한 탄산 디에스테르의 상실 속도 및 임의의 첨가 화합물, 예를 들어 고비점 모노히드록시아릴 화합물의 선택, 폴리카르보네이트의 제조를 위한 절차 및 플랜트의 선택을 통해 발생하는 상기 상실 속도가 특성 및 농도와 관련하여 말단기를 결정하는 것이다.

[0172] 공정이 실행되는 방식, 플랜트 및 절차와 관련하여 제한 또는 제약되지 않는다.

[0173] 게다가, 디페놀과 탄산 디에스테르 사이의 용융 에스테르교환 반응을 수행하기 위해 사용되는 온도, 압력 및 촉매, 및 또한 임의의 다른 첨가 반응물과 관련하여서도 특별한 제한 및 제약이 없다. 선택된 온도, 압력 및 촉매가 제거되는 모노히드록시아릴 화합물의 상응하게 신속한 제거와 함께 용융 에스테르교환을 가능하게 하는 한, 임의의 조건이 가능하다.

[0174] 전체 공정 동안에 온도는 일반적으로 15 bar (절대 압력) 내지 0.01 mbar (절대 압력)의 압력에서 180 내지 330

℃이다.

- [0175] 보통 연속적 절차가 선택되는데, 그 이유는 생성물의 품질에 있어서 유리하기 때문이다.
- [0176] 바람직하게는, 폴리카르보네이트의 연속적 제조 방법은 단계적으로 상승하는 온도 및 단계적으로 강하하는 압력에서 이어지는 다수의 반응 증발 단계에서, 형성되는 모노히드록시아릴 화합물의 제거 없이, 예비-축합 후에, 촉매를 사용하여, 1종 이상의 디페놀과 탄산 디에스테르, 및 또한 임의의 다른 첨가 반응물에 의해, 분자량이 목적하는 수준까지 증가하는 것을 특징으로 한다.
- [0177] 공정 순서에 따라 개별 반응 증발 단계를 위해 적합한 장치, 기구 및 반응기는 열 교환기, 플래시 기구, 분리기, 컬럼, 증발기, 교반형 용기 및 반응기 또는 선택된 온도 및 압력에서 필요한 체류 시간을 제공하는 다른 구입가능한 기구이다. 선택된 장치는 필요한 열 유입을 가능하게 하고, 또한 계속해서 증가하는 용융 점도를 다룰 수 있도록 구성되어야 한다.
- [0178] 모든 장치는 펌프, 파이프라인 및 밸브에 의해 서로 연결된다. 불필요하게 연장되는 체류 시간을 피하기 위해, 모든 장치 사이의 파이프라인은 당연히 가능한 한 짧아야 하고 도관의 곡률이 가능한 한 낮게 유지되어야 한다. 동시에, 화학 플랜트의 조립을 위한 외부의, 즉 기술적 경계 조건 및 요건이 관찰되어야 한다.
- [0179] 바람직한 연속적 절차에 의한 공정의 수행을 위해, 공반응물이 함께 용융될 수 있거나 또는 고체 디페놀이 탄산 디에스테르 용융물에 용해될 수 있거나 또는 고체 탄산 디에스테르가 디페놀 용융물에 용해될 수 있거나 또는 이들 2종의 재료가, 바람직하게는 그의 제조로부터 그대로 용융된 형태로 조합된다. 원료의 별개의 용융물의 체류 시간, 특히 디페놀 용융물의 체류 시간은 가능한 한 짧게 조정된다. 이와 달리 용융 혼합물은, 개별 원료와 비교하여 낮아진 원료 혼합물의 융점 때문에, 품질 저하 없이 상응하게 낮은 온도에서 보다 장기간 동안 체류할 수 있다.
- [0180] 그 후에, 촉매, 바람직하게는 페놀에 용해된 것이 혼합되고 용융물이 반응 온도로 가열된다. 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 및 디페닐 카르보네이트로부터 폴리카르보네이트를 제조하는 산업적으로 중요한 방법이 개시될 때, 상기 온도는 180 내지 220℃, 바람직하게는 190 내지 210℃, 가장 바람직하게는 190℃이다. 15 내지 90분, 바람직하게는 30 내지 60분의 체류 시간 동안에, 형성된 히드록시아릴 화합물의 제거 없이 반응 평형이 달성된다. 반응은 대기압에서 진행될 수 있지만, 기술적인 이유 때문에 승압에서 진행되기도 한다. 산업 플랜트에서 바람직한 압력은 2 내지 15 bar (절대 압력)이다.
- [0181] 용융 혼합물은 압력이 100 내지 400 mbar, 바람직하게는 150 내지 300 mbar로 설정된 제1 진공 챔버로 팽창되고, 이어서 적합한 장치에서 동일한 압력에서 유입 온도로 다시 직접적으로 가열된다. 팽창 작업에서, 형성된 히드록시아릴 화합물은 여전히 존재하는 단량체와 함께 증발된다. 임의로 펌핑 순환 하에, 동일한 압력 및 동일한 온도의 바닥 저장소에서의 5 내지 30분의 체류 시간 후에, 반응 혼합물은 압력이 50 내지 200 mbar, 바람직하게는 80 내지 150 mbar인 제2 진공 챔버로 팽창되고, 이어서 적합한 기구에서 동일한 압력에서 190 내지 250℃, 바람직하게는 210 내지 240℃, 보다 바람직하게는 210 내지 230℃의 온도로 직접적으로 가열된다. 여기에서도, 형성된 히드록시아릴 화합물은 여전히 존재하는 단량체와 함께 증발된다. 임의로 펌핑 순환 하에, 동일한 압력 및 동일한 온도의 바닥 저장소에서의 5 내지 30분의 체류 시간 후에, 반응 혼합물은 압력이 30 내지 150 mbar, 바람직하게는 50 내지 120 mbar인 제3 진공 챔버로 팽창되고, 이어서 적합한 기구에서 동일한 압력에서 220 내지 280℃, 바람직하게는 240 내지 270℃, 보다 바람직하게는 240 내지 260℃의 온도로 직접적으로 가열된다. 여기에서도, 히드록시아릴 화합물은 여전히 존재하는 단량체와 함께 증발된다. 임의로 펌핑 순환 하에, 동일한 압력 및 동일한 온도의 바닥 저장소에서의 5 내지 20분의 체류 시간 후에, 반응 혼합물은 압력이 5 내지 100 mbar, 바람직하게는 15 내지 100 mbar, 보다 바람직하게는 20 내지 80 mbar인 추가 진공 챔버로 팽창되고, 이어서 적합한 기구에서 동일한 압력에서 250 내지 300℃, 바람직하게는 260 내지 290℃, 보다 바람직하게는 260 내지 280℃의 온도로 직접적으로 가열된다. 여기에서도, 형성된 히드록시아릴 화합물은 여전히 존재하는 단량체와 함께 증발된다.
- [0182] 예를 들어 여기서는 4개인, 이러한 단계 수는 2 내지 6개에서 다양할 수 있다. 온도 및 압력은 유사한 결과를 얻기 위해, 단계 수가 변경될 때 적절하게 조정되어야 한다. 이들 단계에서 달성되는 올리고머 카르보네이트의 상대 점도는 1.04 내지 1.20, 바람직하게는 1.05 내지 1.15, 보다 바람직하게는 1.06 내지 1.10이다.
- [0183] 임의로 펌핑 순환 하에, 최종 플래시/증발 단계와 동일한 압력 및 동일한 온도의 바닥 저장소에서의 5 내지 20분의 체류 시간 후에, 이렇게 수득된 올리고카르보네이트는 디스크 또는 케이지 반응기로 이송되어 250 내지 310℃, 바람직하게는 250 내지 290℃, 보다 바람직하게는 250 내지 280℃ 및 1 내지 15 mbar, 바람직하게는 2

내지 10 mbar의 압력에서, 30 내지 90분, 바람직하게는 30 내지 60분의 체류 시간 동안 추가로 축합된다. 생성물은 1.12 내지 1.28, 바람직하게는 1.13 내지 1.26, 보다 바람직하게는 1.13 내지 1.24의 상대 점도를 달성한다.

[0184] 상기 반응기에서 배출된 용융물은 추가의 디스크 또는 케이지 반응기에서 목적하는 최종 점도 또는 최종 분자량이 된다. 온도는 270 내지 330℃, 바람직하게는 280 내지 320℃, 보다 바람직하게는 280 내지 310℃이고, 압력은 0.01 내지 3 mbar, 바람직하게는 0.2 내지 2 mbar이며, 체류 시간은 60 내지 180분, 바람직하게는 75 내지 150분이다. 상대 점도는 예상되는 적용을 위해 필요한 수준으로 설정되며 1.18 내지 1.40, 바람직하게는 1.18 내지 1.36, 보다 바람직하게는 1.18 내지 1.34이다.

[0185] 2개의 케이지 반응기 또는 디스크 반응기의 기능이 또한 1개의 케이지 반응기 또는 디스크 반응기에서 조합될 수 있다.

[0186] 모든 공정 단계로부터의 증기는 바로 빠져나와 수집되고 가공된다. 이러한 가공은 회수되는 물질의 고 순도를 달성하기 위해, 일반적으로 증류에 의해 실시된다. 이는 예를 들어, 독일 특허 출원 번호 10 100 404에 따라 실시될 수 있다. 제거되는 모노히드록시아릴 화합물의 초순수 형태로의 회수 및 단리는 경제적 및 환경적 관점에서 당연한 목적이 된다. 모노히드록시아릴 화합물은 디페놀 또는 탄산 디에스테르의 제조를 위해 그대로 사용될 수 있다.

[0187] 디스크 또는 케이지 반응기의 특징은 긴 체류 시간 동안에 감압 하에 매우 거대한, 계속해서 재생되는 표면을 제공하는 것이다. 디스크 또는 케이지 반응기는 생성물의 용융 점도에 따라 기하학적 형상을 갖는다. 적합한 예는 DE 44 47 422 C2 및 EP A 1 253 163에 기재된 반응기, 또는 WO A 99/28 370에 기재된 이축 반응기이다.

[0188] 초저분자량의 것을 포함하는 올리고카르보네이트, 및 최종 폴리카르보네이트는 일반적으로 기어 펌프, 광범위한 디자인의 스크류 또는 특정 디자인의 정변위 펌프에 의해 이송된다.

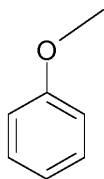
[0189] 계면 방법과 유사하게, 분지화제로서 다관능성 화합물을 사용하는 것이 가능하다.

[0190] DIN 51562에 따라 결정된, 본 발명의 조성물에 존재하는 폴리- 또는 코폴리카르보네이트의 상대 용액 점도는 바람직하게는 1.15-1.35의 범위이다.

[0191] 본 발명의 조성물에 존재하는 폴리- 또는 코폴리카르보네이트의 중량 평균 분자량은 바람직하게는 15,000 내지 40,000 g/몰, 보다 바람직하게는 17,000 내지 36,000 g/몰, 가장 바람직하게는 17,000 내지 34,000 g/몰이며, 이는 폴리카르보네이트 보정으로 GPC에 의해 결정된다.

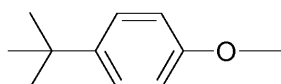
[0192] 성분 B 또는 성분 A 및 성분 B가, 적어도 부분적으로, 말단기로서 화학식 3a의 구조 단위 및/또는 화학식 3b의 구조 단위를 함유하는 것인 코폴리카르보네이트 조성물이 특히 바람직하다.

[0193] <화학식 3a>



[0194]

[0195] <화학식 3b>



[0196]

[0197] 성분 C

[0198] 본 발명은 성분 A 및 B, 및 임의의 성분 C로서의 통상적인 양의 적어도 1종의 첨가제, 바람직하게는 이러한 열가소성 물질에 대하여 통상의 첨가제, 예컨대 충전제, 카본 블랙, UV 안정화제, IR 안정화제, 열 안정화제, 대전방지제 및 안료, 착색제의 군으로부터 선택된 것을 포함하는 조성물을 추가로 제공하고; 임의로 외부 이형제, 유동제 및/또는 난연제, 예컨대 술폰산 염, PTFE 중합체 또는 PTFE 공중합체, 브로민화 올리고카르보네이트, 또

는 올리고포스페이트 및 포스파젠 (예를 들어, 알킬 및 아릴 포스파이트, 알킬 및 아릴 포스페이트, 알킬 및 아릴 포스핀), 저분자량 카르복실산 에스테르, 할로겐 화합물, 염, 백악, 활석, 실리케이트, 질화붕소, 열 또는 전기 전도성 카본 블랙 또는 흑연, 석영/석영 분말, 유리 섬유 및 탄소 섬유, 안료 또는 선형 열 팽창 계수 (CLTE)의 감소를 위한 첨가제 및 이들의 조합을 첨가함으로써 이형 특징, 유동 특징 및/또는 난연성을 개선하는 것이 가능하다. 이러한 종류의 화합물은 예를 들어, WO 99/55772의 제15면-제25면, 및 문헌 ["Plastics Additives", R. Gaechter and H. Mueller, Hanser Publishers 1983]에 기재되어 있다.

[0199] 조성물은 일반적으로 0 중량% 내지 5.0 중량%, 바람직하게는 0 중량% 내지 2.50 중량%, 보다 바람직하게는 0 중량% 내지 1.60 중량%, 보다 더욱 바람직하게는 0.03 중량% 내지 1.50 중량%, 매우 특별히 바람직하게는 0.02 중량% 내지 1.0 중량%의 첨가제를 함유한다 (전체 조성물을 기준으로 함).

[0200] 무기 첨가제가 조성물에 존재한다면, 유기 및 무기 첨가제의 총량은 30 중량% 이하일 수 있다 (전체 조성물을 기준으로 함).

[0201] 본 발명에 따른 조성물에 첨가되는 임의의 이형제는 바람직하게는 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트, 글리세롤 모노스테아레이트 및 장쇄 지방산, 예를 들어 스테아릴 스테아레이트 및 프로판디올 스테아레이트, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 이형제는 바람직하게는 성분 A, B 및 C의 총 중량을 기준으로, 0.05 중량% 내지 2.00 중량%의 양으로, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 1.0 중량%의 양으로, 보다 바람직하게는 0.15 중량% 내지 0.60 중량%의 양으로, 가장 바람직하게는 0.20 중량% 내지 0.50 중량%의 양으로 사용된다.

[0202] 적합한 첨가제는 예를 들어, 문헌 ["Additives for Plastics Handbook, John Murphy, Elsevier, Oxford 1999"], ["Plastics Additives Handbook, Hans Zweifel, Hanser, Munich 2001"]에 기재되어 있다.

[0203] 적합한 항산화제/열 안정화제는 예를 들어, 알킬화 모노페놀, 알킬티오메틸페놀, 히드로퀴논 및 알킬화 히드로퀴논, 토코페롤, 히드록실화 티오디페닐 에테르, 알킬리덴비스페놀, O-, N- 및 S-벤질 화합물, 히드록시벤질화 말로네이트, 방향족 히드록시벤질 화합물, 트리아진 화합물, 아실아미노페놀, β -(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피온산의 에스테르, β -(5-tert-부틸-4-히드록시-3-메틸페닐)프로피온산의 에스테르, β -(3,5-디시클로헥실-4-히드록시페닐)프로피온산의 에스테르, 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐아세트산의 에스테르, β -(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피온산의 아마이드, 적합한 티오 상충작용제, 2차 항산화제, 포스파이트 및 포스포나이트, 벤조푸라논 및 인돌리논이다.

[0204] 적합한 열 안정화제는 바람직하게는 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐) 포스파이트 (이르가포스(Irgafos) 168), 테트라키스(2,4-디-tert-부틸페닐)[1,1-비페닐]-4,4'-디일 비스포스포나이트, 트리아소옥틸 포스페이트 (TOF), 옥타데실 3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트 (이르가녹스(Irganox) 1076), 비스(2,4-디쿠밀페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트 (도버포스(Doverphos) S-9228), 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트 (ADK STAB PEP-36) 및 트리페닐포스핀 (TPP)이다. 이들은 단독으로 또는 혼합물로 (예를 들어, 이르가녹스 B900, 또는 도버포스 S-9228과 이르가녹스 B900 또는 이르가녹스 1076, 또는 트리페닐포스핀 (TPP)과 트리아소옥틸 포스페이트 (TOF)) 사용된다. 열 안정화제는 바람직하게는 성분 A, B 및 C의 총 중량을 기준으로, 0.005 중량% 내지 2.00 중량%의 양으로, 바람직하게는 0.01 중량% 내지 1.0 중량%의 양으로, 보다 바람직하게는 0.015 중량% 내지 0.60 중량%의 양으로, 가장 바람직하게는 0.02 중량% 내지 0.50 중량%의 양으로 사용된다.

[0205] 중금속 및 미량의 알칼리류의 중화를 위한 적합한 착물화제는 o/m-인산, 완전 또는 부분 에스테르화 포스페이트 또는 포스파이트이다.

[0206] 적합한 광 안정화제 (UV 흡수제)는 2-(2'-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-히드록시벤조페논, 치환 및 비치환 벤조산의 에스테르, 아크릴레이트, 입체 장애 아민, 옥사미드 및 2-(히드록시페닐)-1,3,5-트리아진 또는 치환된 히드록시알콕시페닐, 1,3,5-트리아졸이고, 치환된 벤조트리아졸, 예를 들어 2-(2'-히드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3',5'-디-tert-부틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3'-tert-부틸-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3',5'-tert-부틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-tert-옥틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3',5'-디-tert-아밀페닐)벤조트리아졸, 2-[2'-히드록시-3'-(3",4",5",6"-테트라히드로프탈이미도에틸)-5'-메틸페닐]-벤조트리아졸 및 2,2'-메틸렌비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-6-(2H-벤조트리아졸-2-일)페놀]이 바람직하다.

[0207] 추가로 적합한 UV 안정화제는 벤조트리아졸 (예를 들어, 바스프(BASF)의 티누빈(Tinuvin)), 트리아진 (바스프의 티누빈 1600), 벤조페논 (바스프의 유브이널(Uvinul)), 시아노아크릴레이트 (바스프의 유브이널), 신남산 에스

테르 및 옥사닐리드, 및 이들 UV 안정화제의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된다.

- [0208] UV 안정화제는 성형 조성물을 기준으로 0.01 중량% 내지 2.0 중량%의 양으로, 바람직하게는 전체 조성물을 기준으로 0.05 중량% 내지 1.00 중량%의 양으로, 보다 바람직하게는 0.08 중량% 내지 0.5 중량%의 양으로, 가장 바람직하게는 0.1 중량% 내지 0.4 중량%의 양으로 사용된다.
- [0209] 단독의 또는 예를 들어 안정화제로서 술폰 또는 술폰아미드와 조합된 폴리프로필렌 글리콜이 감마 선에 의한 손상을 방지하기 위해 사용될 수 있다.
- [0210] 상기 안정화제 및 다른 안정화제가 개별적으로 또는 조합되어 사용될 수 있으며 언급된 형태로 중합체에 첨가될 수 있다.
- [0211] 적합한 난연제 첨가제는 포스페이트 에스테르, 즉 트리페닐 포스페이트, 레조르시놀 디포스페이트, 브로민화 화합물, 예컨대 브로민화 인산 에스테르, 브로민화 올리고카르보네이트 및 폴리카르보네이트, 및 바람직하게는 플루오린화 유기 술폰산의 염이다.
- [0212] 적합한 충격 보강제는 그래프팅된 스티렌-아크릴로니트릴 또는 메틸 메타크릴레이트를 갖는 부타디엔 고무, 그래프팅된 말레산 무수물을 갖는 에틸렌-프로필렌 고무, 그래프팅된 메틸 메타크릴레이트 또는 스티렌-아크릴로니트릴을 갖는 에틸 및 부틸 아크릴레이트 고무, 그래프팅된 메틸 메타크릴레이트 또는 스티렌-아크릴로니트릴을 갖는 상호침투 실록산 및 아크릴레이트 네트워크이다.
- [0213] 또한, 착색제, 예컨대 유기 염료 또는 안료, 또는 무기 안료, 카본 블랙, IR 흡수제를, 개별적으로, 또는 안정화제, 유리 섬유, (중공) 유리 비드, 무기 충전제, 예를 들어 이산화티타늄 또는 황산바륨과의 혼합물 또는 조합물로 첨가하는 것도 가능하다.
- [0214] 특히 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 조성물은 열 안정화제, 이형제 및 UV 흡수제로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 첨가제를, 바람직하게는 성분 A, B 및 C의 총량을 기준으로 0.2 중량% 내지 2.0 중량%의 총량으로 포함한다. 열 안정화제가 특히 바람직하다.
- [0215] 본 발명의 코폴리카르보네이트 조성물은 표준 기기, 예를 들어 멀티-스크류 압출기에서, 임의로 첨가제 및 다른 혼합물의 첨가와 함께, 280℃ 내지 360℃의 온도에서 배합함으로써 제조된다.
- [0216] 본 발명의 (코)폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트 조성물은 표준 기기, 예를 들어 압출기 또는 사출 성형기에서 통상의 방식으로 가공되어, 필름 또는 시트 또는 병을 제공하는 임의의 목적하는 형상의 성형체 또는 성형물을 제공할 수 있다.
- [0217] 본 발명의 코폴리카르보네이트 조성물은, 임의로 다른 열가소성 물질 및/또는 통상의 첨가제와의 블렌드로, 이미 공지된 폴리카르보네이트, 폴리에스테르카르보네이트 및 폴리에스테르가 사용되는, 임의의 목적하는 형상의 성형체/압출물을 제공하는데 사용될 수 있다:
- [0218] 1. 널리 공지된 바와 같이, 건물, 차량 및 항공기의 수많은 영역에서 요구되는, 그리고 헬멧 보호판으로서의 안전 판유리.
- [0219] 2. 필름 및 필름 라미네이트의 제조.
- [0220] 3. 자동차 헤드램프, 베젤, 인디케이터(indicator), 리플렉터(reflector).
- [0221] 4. 조명 용도를 위한 일정 함량의 유리 섬유를 갖는 반투명 플라스틱. 일정 함량의 황산바륨, 이산화티타늄 및/또는 산화지르코늄을 갖는 반투명 플라스틱 또는 고-반사 불투명 조성물 및 그로부터 제조된 소자.
- [0222] 5. 정밀 사출 성형물, 예를 들어 렌즈, 시준기, 렌즈 홀더, 도광 요소 및 LED 부속물의 제조.
- [0223] 6. 전기 전도체, 및 플러그 하우징 및 플러그 커넥터를 위한 전기 절연체.
- [0224] 7. 전기 용품 하우징.
- [0225] 8. 보호 안경, 접안렌즈.
- [0226] 9. 의료 분야를 위한 의료 장치, 예를 들어 산소공급기, 투석기 (중공 섬유 투석기), 쓰리웨이 탭(3-way tap), 호스 커넥터, 혈액 여과장치, 주입 시스템, 흡입기, 앰플.
- [0227] 10. 압출 성형 성형체, 예컨대 시트 및 필름.

- [0228] 11. LED 부속물 (소켓, 리플렉터, 히트 싱크(heat sink)).
- [0229] 12. 배합물을 위한 공급원료 또는 블렌드 조성물 및 그로부터 제조된 소자 중의 블렌딩 파트너 또는 성분.
- [0230] 본 출원은 또한 본 발명의 코폴리카르보네이트 조성물로부터 제조된 배합물, 블렌드, 성형 성형체, 압출물, 필름 및 필름 라미네이트, 및 또한 본 발명의 코폴리카르보네이트 조성물로부터 제조된 공압출 층을 포함하는 성형물, 압출물 및 필름을 제공한다.
- [0231] 하기 실시예는 본 발명을 제한하지 않으면서, 설명하기 위한 것이다.
- [0232] **실시예**
- [0233] **사용 원료:**
- [0234] PC 1은 비스페놀 A를 기재로 하며, 쇠 종결제로서 페놀을 가지고, $12.5 \text{ cm}^3/10\text{분}$ ($300^\circ\text{C}/1.2 \text{ kg}$)의 용융 체적 유량 (MVR)을 가지고, 화학식 I의 시클릭 올리고머 함량이 1.39 중량%이며, 분지 및 결합 구조체의 분획은 검출가능하지 않은 폴리카르보네이트이다.
- [0235] PC 2는 비스페놀 A를 기재로 하며, 쇠 종결제로서 페놀을 가지고, $12.5 \text{ cm}^3/10\text{분}$ ($300^\circ\text{C}/1.2 \text{ kg}$)의 MVR을 가지고, 화학식 I의 시클릭 올리고머의 총 함량이 0.67 중량%이며, 여기서 $n = 3$ 인 고리 크기의 비율은 0.25 중량%이며 $n = 4$ 인 고리 크기의 비율은 0.19 중량%이고, 화학식 II 내지 V의 분지 및 결합 구조체가 추가로 존재하는 폴리카르보네이트이다. 각각의 분지 및 결합 구조체 (II) 내지 (V)의 각각의 양은 (II)가 521 ppm, (III)이 73 ppm, (IV)가 46 ppm, 또한 (V)가 203 ppm이다. 여기서 화학식 II 내지 IV의 세그먼트는 분지화 요소로서 작용한다.
- [0236] 따라서, PC 1은 분지 및 결합 구조체를 갖지 않는 폴리카르보네이트이지만, 이들 구조체는 PC 2에는 상당한 정도로 존재한다.
- [0237] CoPC는 비스페놀 A 및 비스페놀 TMC를 기재로 하며, 쇠 종결제로서 페놀을 가지고, $17 \text{ cm}^3/10\text{분}$ ($330^\circ\text{C}/2.16 \text{ kg}$)의 MVR을 갖는 시판되는 코폴리카르보네이트이다 (바이엘 머티리얼사이언스 아게(Bayer MaterialScience A G)의 Apec 1745).
- [0238] 폴리카르보네이트 PC2는 용융 공정으로 하기와 같이 제조되었다:
- [0239] 저장소로부터, 디페닐 카르보네이트 4425 kg/h (20,658 몰/h) 및 비스페놀 A 4175 kg/h (18,287 몰/h)로 이루어진 용융 혼합물 8600 kg/h를, 페놀 4.5 kg/h에 용해된 테트라페닐포스포늄 페녹시드 65.5%/h (0.786 몰/h; 즉 0.0043 몰%)를 갖는 테트라페닐포스포늄 페녹시드의 페놀 부가물 0.52 kg의 첨가와 함께, 열 교환기를 통해 펌핑하고, 190°C 로 가열한 다음, 12 bar 및 190°C 의 정체 컬럼을 통해 보내었다. 평균 체류 시간은 50분이었다. 그 후에, 용융물은 팽창 밸브를 통해 200 mbar의 분리기로 인도되었다. 하향 유동하는 용융물이 이 또한 200 mbar인 강하 막 증발기에서 190°C 로 다시 가열되고 수용기에서 수집되었다. 20분의 체류 시간 후에, 용융물이 동일한 구성의 다음 단계로 펌핑되었다. 제2/제3/제4 단계에서의 조건은 100/74/40 mbar; $220^\circ\text{C}/225^\circ\text{C}/273^\circ\text{C}$; 및 20/10/10분이었다. 형성된 올리고머는 1.08의 상대 점도를 가졌다. 모든 증기는 압력 조절기를 통해 감압 하의 컬럼으로 보내어 지고 응축물로서 빠져 나갔다. 그 후에, 올리고머는 280°C 및 3.0 mbar의 하류 디스크 반응기에서 45분의 체류 시간 동안 축합되어 보다 고분자량의 생성물을 제공하였다. 상대 점도는 1.195였다. 증기는 응축되었다. 추가 캐이지 반응기로 기어 펌프에 의해 인도되는 용융물 스트림으로부터, 용융물 150 kg/h의 서브스트림이 나뉘지고, 페놀 중 화학식 6의 퀸처(quencher)의 5% 용액 150 g/h와 혼합되고, 20의 길이 대 직경 비율을 갖는 정적 혼합기를 통해 보내어 지고, 주 용융물 스트림으로 되돌아갔다. 스트림이 합쳐진 직후에, 첨가 퀸처가 추가 정적 혼합기에 의해 전체 용융물 스트림 내에 균질하게 분포되었다. 이렇게 처리된 용융물은 계속해서 290°C , 0.7 mbar의 추가 디스크 반응기에서 120분의 평균 체류 시간 동안 고정 조건에 적용되고, 방출된 다음 펠렛화되었다. 증기는 진공 시스템 등에서 응축되었다.
- [0240] 폴리카르보네이트 PC1은 계면 공정으로 하기와 같이 제조되었다:
- [0241] 펌프의 상류에 있는 펌핑 순환 반응기에서, T-이음쇠를 통해 비스페놀 A (BPA) 15 중량% 및 BPA 1몰 당 수산화 나트륨 용액 2.1몰을 함유하는 알칼리성 비스페놀 A 용액 24,000 kg/h, 및 또한 추가 T-이음쇠를 통해 메틸렌 클로라이드 50 중량% 및 모노클로로벤젠 50 중량%로 이루어진 용매 20,400 kg/h에 용해된 포스겐 1848 kg/h가 계량 첨가되었다. 알칼리도를 유지하기 위해, 32% 수산화나트륨 용액 360 kg/h가 계량 첨가되고, 반응 혼합물

이 상기에 언급된 스트림의 계량 첨가와 함께, 열 교환기 및 비교반형 정제 용기를 통해 펌프로 다시 인도되었다. 유량 측정에 의해, 순환 펌핑되는 양은 $260 \text{ m}^3/\text{h}$ 인 것으로 결정되었다. 온도는 36°C 였다. BPA 및 포스겐의 계량 첨가 지점의 상류에서, 정제 용기로부터의 유입되는 원료만큼 다량의 에멀전 분량이 추가 펌프로 공급되고 관형 반응기를 통해 펌핑되었다. 이 스트림에 용매 혼합물 536 kg에 용해된, 수산화나트륨 용액 (32 중량%) 1050 kg/h 및 p-tert-부틸페놀 134 kg/h가 첨가되었다. 10분의 정제 시간 후에, 용매 혼합물 (메틸렌 클로라이드 50부 및 모노클로로벤젠 50부) 중의 4.8% 용액 형태로 N-에틸피페리딘 18 kg/h가 계량 첨가되고 에멀전이 추가 펌프에 의해 추가 관형 반응기를 통해 펌핑되었다. 추가 10분의 정제 시간 후에, 에멀전이 분리 용기에서 분리되고 폴리카르보네이트 용액이 공지된 방법에 의해, 예를 들어 원심분리 기술에 의해 세척되어 전해질이 제거되었다. 폴리카르보네이트 용액이 농축 시스템에서 농축되고 통기 압출기에서 잔류 용매가 제거되었다.

[0242] 코폴리카르보네이트 CoPC는 계면 공정으로 PC1과 유사하게 제조되었다. BP-TMC 대 BPA의 비율은 170°C 의 비켓 B 온도가 달성되도록 선택되었다.

[0243] 원료 PC1 및 PC2 및 CoPC (Apec 1745)를 기재로 하는 실시예 1-6의 코폴리카르보네이트 조성물이 표 1 및 2에 나열된 조성으로 300°C 의 이축 압출기에서 혼합되었다. 이렇게 배합에 의해 수득된 중합체 조성물은 펠렛화되고 물리적 중합체 특징화를 위해 이용가능하였다.

[0244] 본 발명의 성형 조성물의 특징화 (시험 방법):

[0245] 시클릭 올리고머 함량의 결정: 샘플을 메틸렌 클로라이드로 용해시켰다. 아세톤을 첨가하여, 대부분의 중합체를 침전시켰다. 비용해 분획을 여과하고; 여과물을 농축 건조시켰다. 건조한 잔류물을 THF로 용해시키고 올리고머를 UV 검출과 함께 HPLC에 의해 결정하였다.

[0246] 결합 구조체 (II 내지 V)의 결정: 샘플을 환류 하에 소듐 메톡시드로 가수분해시켰다. 가수분해 용액을 산성화하고 농축 건조시켰다. 건조한 잔류물을 아세토니트릴로 용해시키고 페놀계 화합물 (IIa 내지 Va)을 UV 검출과 함께 HPLC에 의해 결정하였다.

[0247] 본 발명의 성형 조성물의 특징화 (시험 방법): 용융 체적 유량 (MVR)은 ISO 1133 (330°C 의 시험 온도, 2.16 kg의 질량)에 따라 뢰(Roell)의 츠빅(Zwick) 4106 계측기에 의해 결정되었다.

[0248] 열 변형 저항성의 측정값으로서 비켓 연화 온도 VST/B50 또는 B120은 ISO 306에 따라 80 x 10 x 4 mm의 치수를 갖는 시험 시편에 대하여, 퀘스펠트 머티리얼테스트(Coesfeld Materialtest)의 퀘스펠트 에코 2920 계측기에 의해, 50 N의 램 하중(ram load) 및 $50^\circ\text{C}/\text{h}$ 또는 $120^\circ\text{C}/\text{h}$ 의 가열 속도로 결정되었다.

[0249] <표 1>

[0250] 코폴리카르보네이트 조성물

실험		1	2	3	4	5	6
CoPC	%	75	50	25	75	50	25
PC 1	%	25	50	75	-	-	-
PC 2	%	-	-	-	25	50	75

[0251]

[0252] 실험 1 내지 3은 임의 비율의 분지 및 결합 구조체를 갖지 않으며 본 발명의 실시예 4-6에 대한 비교예이다.

[0253] <표 2>

[0254] 코폴리카르보네이트 조성물의 레올로지 및 열적 성질

실험	1	2	3	4	5	6
MVR / 330°C / 2.16 kg / 7 분	20.6	26.2	34.0	21.2	29.4	41.1
비켓 VSTB120 [°C]	162.6	157.7	152.6	163.0	157.0	151.4
비켓 VSTB50 [°C]	161.5	156.7	151.5	161.5	155.2	150.0

[0255]

[0256] 본 발명의 실시예 4 내지 6은 대략 동일한 비켓 온도와 함께 유의하게 보다 높은 MVR 값을 갖는데, 이는 보통 점도의 증가를 초래하는, 상당한 비율의 분지 및 결합 구조체가 존재함에도 불구하고 용융물의 개선된 유동성을 입증한다.

[0257] <표 3>

[0258] 전단 속도 및 온도의 함수로서 코폴리카르보네이트 조성물의 용융 점도 [Pa.s]

실험	1	2	3	4	5	6
용융 점도 300°C						
에타 50	935	708	550	912	636	429
에타 100	886	681	541	858	603	417
에타 200	835	636	518	800	556	392
에타 500	660	537	450	629	465	340
에타 1000	482	413	361	460	360	279
에타 1500	383	334	301	367	295	238
에타 5000	173	155	144	167	142	122
용융 점도 320°C						
에타 50	522	413	297	506	352	241
에타 100	517	404	295	498	341	235
에타 200	495	390	287	469	322	220
에타 500	430	349	266	404	283	197
에타 1000	342	288	234	323	240	174
에타 1500	285	246	206	270	208	155
에타 5000	137	125	113	132	111	91
용융 점도 340°C						
에타 50	279	213	174	289	195	137
에타 100	272	212	172	275	192	136
에타 200	267	207	169	273	187	131
에타 500	246	193	163	246	172	124
에타 1000	216	175	151	213	155	113
에타 1500	191	159	139	187	140	106
에타 5000	105	94	88	104	85	70

[0259]

- [0260] 본 발명의 실시예 4 내지 6은 보통 점도의 증가를 초래하는, 상당한 비율의 분지 및 결함 구조체가 존재함에도 불구하고, 전체 전단 범위에 걸쳐 및 상이한 온도에서 둘 다 유의하게 감소한 용융 점도 값을 나타낸다.
- [0261] 따라서, 표 2 및 3에서 얻어진 결과는 동일한 비켓 온도로, 시클릭 올리고머 (비교예에서, 시클릭 물질의 함량은 여전히 높음), 및 분지 및 결함 구조체를 갖는 배합물에서의 본 발명의 개선된 유동성 효과를 입증한다. 종래의 의견에 따르면 반대 효과가 예상될 것이므로 이는 놀라운 사실이다.