



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년10월21일
(11) 등록번호 10-1076178
(24) 등록일자 2011년10월17일

(51) Int. Cl.
C08G 64/14 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7018598
(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년03월20일
심사청구일자 2009년03월19일
(85) 번역문제출일자 2005년09월30일
(65) 공개번호 10-2005-0120769
(43) 공개일자 2005년12월23일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/002952
(87) 국제공개번호 WO 2004/087785
국제공개일자 2004년10월14일
(30) 우선권주장
103 15 290.3 2003년04월04일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
US05597887 A1
US06270899 B1
전체 청구항 수 : 총 5 항

(73) 특허권자
바이엘 머티리얼사이언스 아게
독일 51368 레버쿠젠
(72) 발명자
호이어, 헬무트-베르너
독일 47829 크레펠트 카스타니엔스트라쎄 7
베르만, 볼프
독일 47800 크레펠트 샤이블레르스트라쎄 101
에르켈렌즈, 미카엘
독일 47239 뒤스부르크 링스트라쎄 23
(74) 대리인
장수길, 김영

심사관 : 정두영

(54) 개선된 유동 특성을 나타내는 고도로 분지된폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트 및 그의 제법 및용도

(57) 요약

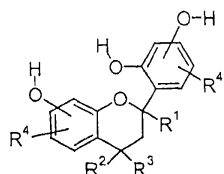
본 발명은 용이하게 유동하는 분지된 폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트, 그의 제조 방법 및 특정 제품의 제조를 위한 그의 용도 및 이로써 제조된 제품을 제공한다.

특허청구의 범위

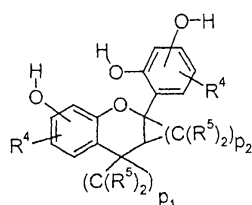
청구항 1

하기 화학식 1a의 화합물 또는 화학식 1b의 화합물 또는 이들의 혼합물을 포함하는 폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트의 제조용 분지화제:

<화학식 1a>



<화학식 1b>



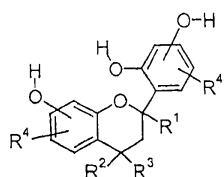
상기 식에서,

R^1 , R^2 및 R^3 은 직선형 또는 분지형 C_1 - C_{10} -알킬을 나타내고, R^4 및 R^5 는 수소 또는 직선형 또는 분지형 C_1 - C_{10} -알킬을 나타내고, p_1 및 p_2 는 서로 독립적으로 3 내지 10의 정수를 나타내며, 여기서 R^2 와 R^3 은 또한 함께, 화학식 1b에 제시된 라디칼 $(C(R^5)_2)_{p_1}$ 을 형성할 수 있다.

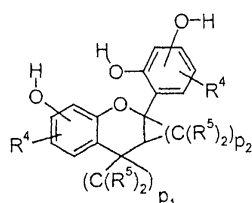
청구항 2

하기 화학식 1a의 화합물 또는 화학식 1b의 화합물 또는 이들의 혼합물을 분지화제로서 사용하는 것을 특징으로 하는, 상 계면 방법에 의한 폴리카르보네이트의 제조 방법:

<화학식 1a>



<화학식 1b>



상기 식에서,

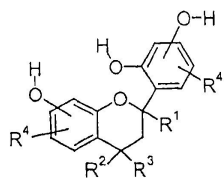
R^1 , R^2 및 R^3 은 직선형 또는 분지형 C_1 - C_{10} -알킬을 나타내고, R^4 및 R^5 는 수소 또는 직선형 또는 분지형 C_1 - C_{10} -알

킬을 나타내고, p_1 및 p_2 는 서로 독립적으로 3 내지 10의 정수를 나타내며, 여기서 R^2 와 R^3 은 또한 함께, 화학식 1b에 제시된 라디칼 $(C(R^5)_2)_{p_1}$ 을 형성할 수 있다.

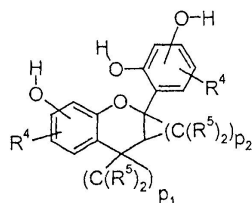
청구항 3

화학식 1a의 화합물 또는 화학식 1b의 화합물 또는 이들의 혼합물로부터 유도된 분지화제 구조를 함유하는 폴리 카르보네이트.

<화학식 1a>



<화학식 1b>



상기 식에서,

R^1 , R^2 및 R^3 은 직선형 또는 분지형 C_1 - C_{10} -알킬을 나타내고, R^4 및 R^5 는 수소 또는 직선형 또는 분지형 C_1 - C_{10} -알킬을 나타내고, p_1 및 p_2 는 서로 독립적으로 3 내지 10의 정수를 나타내며, 여기서 R^2 와 R^3 은 또한 함께, 화학식 1b에 제시된 라디칼 $(C(R^5)_2)_{p_1}$ 을 형성할 수 있다.

청구항 4

제3항에 따른 폴리카르보네이트를 함유하는, 사출 성형 또는 압출 공정으로 제조된 제품.

청구항 5

제4항에 있어서, 자동차 패널, 광학 데이터 저장 매체, 시트, 필름 또는 병인 제품.

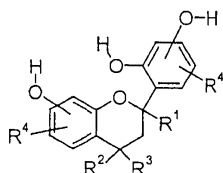
명세서

- [0001] 본 발명은 유동성이 개선된 분지형 폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트, 그의 제조 방법 및 특정 제품의 제조를 위한 그의 용도 뿐만 아니라 그로부터 수득가능한 제품을 제공한다.
- [0002] 방향족 폴리카르보네이트는 산업용 열가소재의 그룹에 속한다. 이들은 기술적으로 중요한 성질인 투명도, 열 안정성 및 강도의 조합에 의해 특징지어 진다.
- [0003] 상 계면 방법에 의해 고분자량 직선형 폴리카르보네이트를 수득하기 위하여, 비스페놀의 알칼리 금속 염을 2상 혼합물 중에서 포스겐과 반응시킨다. 분자량은 모노페놀, 예를 들어 페놀 또는 tert-부틸페놀의 양으로 조절할 수 있다. 상기 반응에서는, 실질적으로 직선형 중합체만이 형성된다. 이는 말단기 분석으로 확인할 수 있다.
- [0004] 상 계면 방법에 의한 직선형 폴리카르보네이트의 제조에 대해서는, 예를 들어 문헌 [H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, Vol. 9, Interscience Publishers, New York 1964 p. 33 ff] 및 [Polymer Reviews, Vol. 10, "Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods", Paul W.

Morgan, Interscience Publishers, New York 1965, Chapter VIII, p.325]를 참고할 수 있다.

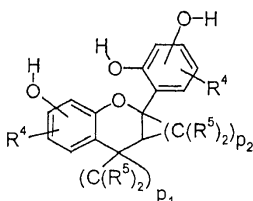
- [0005] 방법이 기재되어 있는 US B 4 185 009, DE A 25 00 092 및 JP B 79039040에서는, 분지화제로서 이사틴 비스페놀 및쇄 종결제를 가진 특정 비스페놀의 혼합물로부터 출발하여, 상 계면 반응 중 포스겐과의 반응으로 분지형인 고분자량 폴리카르보네이트를 수득할 수 있다고 기재되어 있다. 분지화제로서 이사틴 비스크레졸을 사용한 비스페놀 TMC 및 비스페놀 A 기재의 유동성이 개선된 코폴리카르보네이트가 DE A 42 40 313에 기재되어 있다.
- [0006] DE A 19913533에는 고분지형 폴리카르보네이트가 기재되어 있으며, 이의 제조에는 올리고머 또는 중합체의 분지화제가 사용된다. 분지형 폴리카르보네이트는 DE A 19 943 642에 개시되어 있으며, 이는 그의 고유 점도 때문에 물병용 재료로서 사용하기에 적합하다.
- [0007] 예를 들면, US B 5 367 044는 1,1,1-트리스-(4-히드록시페닐)에탄 (THPE)을 분지화제로서 0.28 몰% 내지 0.36 몰%의 양으로 사용한 분지형 폴리카르보네이트로 제조된 병을 기재하고 있다.
- [0008] 분지형 폴리카르보네이트는 직선형 폴리카르보네이트에 비해 유동성이 더욱 양호하기 때문에, 비교적 높은 전단 속도에서 중합체 용융물의 양호한 유동이 요망되는 분야에, 즉, 예를 들면 복합체 구조의 사출 성형에 특히 유용하다. 분지형 폴리카르보네이트는 그의 고유 점도에 의해 특징지어 지고, 더이상 뉴턴성 유체로서 고려되지 않을 수 있다.
- [0009] 그러나, 종래 문헌에 이미 기재된 분지형 폴리카르보네이트 및 그의 제조 방법은 그의 제조 면에서 불만족스럽거나, 달성가능한 분지화도가 제한된다는 단점이 있다. 특정 농도를 초과한 분지화제의 사용은 원치않는 겔 입자의 발생으로 나타나는 겔화를 유발시킨다. 비교적 고농도의 분지화제를 사용한다면 반응 배치를 더이상 교반할 수 없기 때문에, 고분지형 폴리카르보네이트는 현재의 분지화제로는 절대 수득할 수 없다. 젤리라고도 언급되는 고점성 응집체가 형성된다.
- [0010] 그러므로, 본 목적은 상기 단점이 없는 장쇄/분지형 폴리카르보네이트 및 그의 제조 방법을 얻는 것에 있다. 놀랍게도 이 목적은 하기 화학식 1a 및 1b의 분지화제의 사용으로 달성된다:

화학식 1a



[0011]

화학식 1b



[0012]

[0013] 상기 식에서,

[0014] R^1 , R^2 및 R^3 은 직선형 또는 분지형 C_1 - C_{10} -알킬, 바람직하게는 직선형 또는 분지형 C_1 - C_8 -알킬, 특히 바람직하게는 직선형 또는 분지형 C_1 - C_6 -알킬을 나타내고,

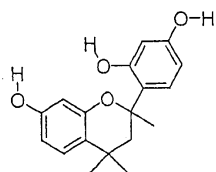
[0015] R^4 는 수소 또는 직선형 또는 분지형 C_1 - C_{10} -알킬, 바람직하게는 직선형 또는 분지형 C_1 - C_8 -알킬, 특히 바람직하게는 수소 또는 직선형 또는 분지형 C_1 - C_6 -알킬을 나타내고,

[0016] R^5 는 수소 또는 직선형 또는 분지형 C_1 - C_{10} -알킬, 특히 바람직하게는 수소 및 메틸을 나타내고,

[0017] p_1 및 p_2 는 서로 독립적으로 3 내지 10, 바람직하게는 3 내지 6의 정수, 특히 바람직하게는 3 또는 4를 나타낸다.

[0018] 특히 레소르시놀로부터 유도된 화학식 1a의 구조를 사용하는 것이 바람직하다. 레소르시놀 및 아세톤으로부터 유도된 하기 화학식 1c의 분지화제를 사용하는 것이 가장 특히 바람직하다.

화학식 1c



[0019]

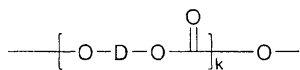
[0020] 또한, 이와 관련하여 놀랍게도, 수득된 폴리카르보네이트가 낮은 전단 속도 및 높은 전단 속도 모두에서, 종래 기술로 수득된 (그 밖에는 유사한 분자량 및 기계적 성질을 갖는) 폴리카르보네이트보다 용융 점도가 더 낮다는 것을 발견하였다. 이는 비교적 큰 사출 성형품, 예를 들어 자동차 패넌의 제조에 특히 중요하다. 그 결과, 통상적인 사출 성형 기계를 사용하여 주형을 충전시키는 것이 보다 용이해진다.

[0021] 본 발명에 따른 상기 분지화제는 레소르시놀 유도체 또는 히드로퀴논 유도체 및 케톤으로부터, 가장 간단한 사례로는 예를 들어 산촉매화 반응에서 아세톤을 사용하여 제조할 수 있다 (예를 들면, 문헌 [P. Livant et al., J. Org. Chem. 1997, 62 737-742] 참고).

[0022] 분지화제의 합성은 예를 들어 비극성 용매, 바람직하게는 톨루엔, 크실렌 또는 할로젠화 탄화수소, 특히 바람직하게는 톨루엔 또는 크실렌, 가장 특히 바람직하게는 톨루엔 중에서, 바람직하게는 산성 촉매, 특히 바람직하게는 산성 이온 교환제, 농축 황산 또는 농축 염산, 가장 특히 바람직하게는 산성 이온 교환제 또는 농축 황산, 특별히 바람직하게는 산성 이온 교환제의 보조하에, 바람직하게는 0℃ 내지 180℃, 특히 바람직하게는 0℃ 내지 160℃, 가장 특히 바람직하게는 0℃ 내지 150℃의 온도에서, 레소르시놀 유도체 또는 히드로퀴논 유도체 대 케톤 유도체의 결손 비율(deficit ratio)을 1 대 2 이하, 바람직하게는 1 대 1.6 이하, 특히 바람직하게는 1 대 1.5 이하로 하여, 직선형 또는 분지형 C_1-C_{10} 알킬케톤 또는 C_5-C_{12} 시클로알킬케톤, 바람직하게는 직선형 또는 분지형 C_1-C_8 알킬케톤 또는 C_5-C_8 시클로알킬케톤, 특히 바람직하게는 직선형 또는 분지형 C_1-C_6 알킬케톤 또는 C_5-C_6 시클로알킬케톤과 C_1-C_{10} , 바람직하게는 C_1-C_8 , 특히 바람직하게는 C_1-C_6 알킬로 치환된 레소르시놀 유도체 또는 히드로퀴논 유도체의 축합 반응으로서 수행한다.

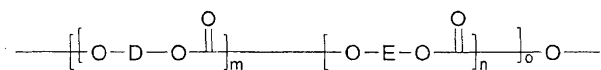
[0023] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 분지화제를 사용하여 제조된 폴리카르보네이트 또는 코폴리카르보네이트 뿐만 아니라 상응하는 제조 방법도 제공한다. 본 발명에 따른 분지화제를 사용하여 제조되고 화학식 1a 및(또는) 1b의 화합물로부터 유도된 분지화제 구조를 함유하는 분지형 폴리카르보네이트는 제한적이지 않은 예로서 하기 화학식 2a 및 2b로 나타내어진다:

화학식 2a



[0024]

화학식 2b



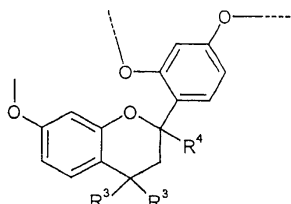
[0025]

[0026] 상기 식에서, 라디칼 O-D-O 또는 O-E-O는 임의의 디페놀레이트 라디칼을 나타내며, 여기서 -D- 및 -E-는 서로 독립적으로 헤테로원자를 임의로 함유하는 하나 이상의 방향족 또는 축합된 방향족 핵을 함유할 수 있고, C_1-C_{12} 알킬 라디칼 또는 할로젠으로 임의로 치환되며, 지방족 라디칼, 시클로지방족 라디칼, 방향족 핵 또는 헤테로원자를 브릿지 구성원으로서 함유할 수 있는 탄소 원자수 6 내지 40의 방향족 라디칼이고, k는 1 내지 4000, 바람

직하계는 2 내지 2000, 특히 바람직하계는 2 내지 1000, 가장 특히 바람직하계는 2 내지 500, 특별히 바람직하계는 2 내지 300의 정수를 나타내고, m, n 및 o는 각 경우에 서로 독립적으로 1 내지 4000, 바람직하계는 1 내지 2000, 특히 바람직하계는 1 내지 1000, 가장 특히 바람직하계는 1 내지 500, 특별히 바람직하계는 1 내지 300의 수를 나타내며,

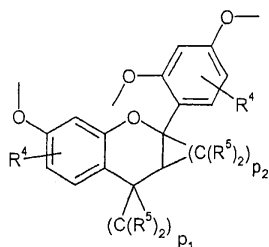
[0027] 그리하여, -O-D-O- 및 -O-E-O-는 또한 서로 독립적으로 화학식 1a 내지 1c의 분지화체로부터 유도된 하기 라디칼 Va, Vb 또는 Vc, 바람직하계는 Va 및 Vc, 특히 바람직하계는 Vc를 나타낼 수도 있다:

화학식 Va



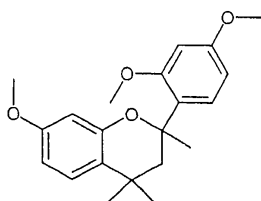
[0028]

화학식 Vb



[0029]

화학식 Vc

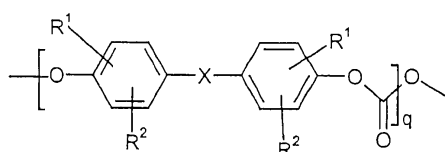


[0030]

[0031] 상기 식에서, 라디칼 R^3 , R^4 및 R^5 뿐만 아니라 p_1 및 p_2 는 상기 언급한 의미를 갖고, 제3 커플링 부위에 의해, 이후 중합체 쇄의 분지가 상기 부위에서 발생한다.

[0032] 본 발명에 따른 분지형 폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트의 바람직한 디페놀레이트 단위는 하기 화학식 3의 일반적 구조로부터 유도된다:

화학식 3



[0033]

[0034] 상기 식에서, 괄호는 염기성 디페놀레이트 라디칼을 나타내고, R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 H, 직선형 또는 분지형 C_{1-18} 알킬 또는 알콕시 라디칼, Cl 또는 Br과 같은 할로젠, 또는 임의로 치환된 아릴 또는 아르알킬

라디칼, 바람직하게는 H 또는 직선형 또는 분지형 C_1 - C_{12} 알킬 라디칼, 특히 바람직하게는 H 또는 C_1 - C_8 알킬 라디칼, 가장 특히 바람직하게는 H 또는 메틸을 나타내고, X는 단일 결합, $-SO_2-$, $-CO-$, $-O-$, $-S-$, C_1 내지 C_6 알킬, 바람직하게는 메틸 또는 에틸 라디칼로 치환될 수 있는 C_1 내지 C_6 알킬렌 라디칼, C_2 내지 C_5 알킬리덴 라디칼, C_5 내지 C_6 시클로알킬리덴 라디칼을 나타내거나, 헤테로원자를 함유하는 추가의 방향족 고리와 임의로 결합될 수 있는 C_6 내지 C_{12} 아릴렌 라디칼을 나타내고, q는 1 내지 4000, 바람직하게는 2 내지 2000, 특히 바람직하게는 2 내지 1000, 가장 특히 바람직하게는 2 내지 500, 특별히 2 내지 300의 정수를 나타낸다,

[0035] 특히 바람직하게는, 화학식 2 및 3에서의 디페놀레이트 라디칼은 이하에도 언급하는 적합한 디페놀로부터 유도된다.

[0036] 화학식 3의 기반을 형성하는 언급될 수 있는 디페놀의 예로는 히드로퀴논, 레소르시놀, 디히드록시비페닐, 비스-(히드록시페닐)알칸, 비스-(히드록시페닐)시클로알칸, 비스-(히드록시페닐)술포드, 비스-(히드록시페닐)에테르, 비스-(히드록시페닐)케톤, 비스-(히드록시페닐)술포, 비스-(히드록시페닐)술포사이드, α , α' -비스-(히드록시페닐)다이소프로필벤젠 뿐만 아니라 그의 핵-알킬화된 화합물 및 핵-할로젠화된 화합물 및 또한 α , ω -비스-(히드록시페닐)폴리실록산이 포함된다.

[0037] 바람직한 디페놀은 예를 들어 4,4'-디히드록시비페닐 (DOD), 2,2-비스-(4-히드록시페닐)프로판 (비스페놀 A), 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로hex산 (비스페놀 TMC), 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-시클로hex산, 2,4-비스-(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 1,1,1,4-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)술포, 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.

[0038] 특히 바람직한 디페놀에는 예를 들어 2,2-비스-(4-히드록시페닐)프로판 (비스페놀 A), 4,4'-디히드록시비페닐 (DOD), 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, 2,2-비스-(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)시클로hex산 및 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로hex산 (비스페놀 TMC)이 포함된다.

[0039] 2,2-비스-(4-히드록시페닐)프로판 (비스페놀 A), 4,4'-디히드록시비페닐 (DOD), 1,3-비스-[2-(4-히드록시페닐)-2-프로필]벤젠 (비스페놀 M) 및 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로hex산 (비스페놀 TMC)이 가장 특히 바람직하다.

[0040] 디페놀은 단독으로 뿐만 아니라 서로와의 혼합물로서도 사용할 수 있고, 호모폴리카르보네이트 뿐만 아니라 코폴리카르보네이트 둘다 사용할 수 있다. 디페놀은 문헌에 공지되어 있거나, 문헌에 공지된 방법으로 수득할 수 있다 (예를 들어 문헌 [H.J. Buysch et al., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, New York 1991, 5th Edition, Vol. 19, p. 348] 참고).

[0041] 화학식 1 (1a, 1b 및(또는) 1c 또는 Va, Vb 및(또는) Vc)의 삼관능성 화합물의 특정 소량을 소위 분지화제로서, 사용된 디페놀의 몰에 대해 바람직하게는 0.05 내지 15 몰%, 특히 바람직하게는 0.1 내지 10 몰%, 가장 특히 바람직하게는 0.2 내지 5 몰%의 양으로 사용한다. 생성된 장쇄 분지는 수득되는 폴리카르보네이트의 특정한 유동학적 성질을 얻게 하며, 이는 직선형에 비해 개선된 유동성을 나타낸다.

[0042] 또한, 본 발명은 비스페놀 및 분지화제 1a 및(또는) 1b를 알칼리성 수용액에 용해시키고, 알칼리성 수용액, 유기 용매 및 촉매, 바람직하게는 아민 화합물로 이루어진 2상 혼합물 중에서, 임의로 용매에 용해된 포스젠과 같은 카르보네이트 공급원과 반응시키는 것을 특징으로 하는, 화학식 2a 및 2b의 분지형 폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 반응은 또한 몇 단계로 수행할 수 있다.

[0043] 알칼리성 수용액 중 비스페놀의 농도는 2 내지 25 중량%, 바람직하게는 2 내지 20 중량%, 특히 바람직하게는 2 내지 18 중량%, 가장 특히 바람직하게는 3 내지 15 중량%이다. 알칼리성 수용액은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 수산화물이 용해된 물로 이루어진다. 수산화나트륨 및 수산화칼륨이 바람직하다.

[0044] 카르보네이트 공급원으로서 포스젠을 사용하는 경우, 알칼리성 수용액 대 유기 용매의 부피 비율은 5:95 내지

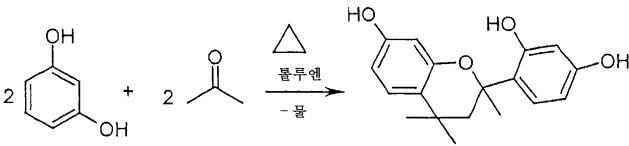
95:5, 바람직하게는 20:80 내지 80:20, 특히 바람직하게는 30:70 내지 70:30, 가장 특히 바람직하게는 40:60 내지 60:40이다. 비스페놀 대 포스겐의 몰비는 1:10 미만, 바람직하게는 1:6 미만, 특히 바람직하게는 1:4 미만, 가장 특히 바람직하게는 1:3 미만이다. 유기상 중 본 발명에 따른 분지형 폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트의 농도는 1.0 내지 25 중량%, 바람직하게는 2 내지 20 중량%, 특히 바람직하게는 2 내지 18 중량%, 가장 특히 바람직하게는 3 내지 15 중량%이다.

- [0045] 사용된 비스페놀의 양에 대한 아민 화합물의 농도는 0.1 내지 10 몰%, 바람직하게는 0.2 내지 8 몰%, 특히 바람직하게는 0.3 내지 6 몰%, 가장 특히 바람직하게는 0.4 내지 5 몰%이다.
- [0046] 카르보네이트 공급원은 포스겐, 디포스겐 또는 트리포스겐, 바람직하게는 포스겐이다. 포스겐을 사용하는 경우, 용매를 임의로 생략할 수 있고, 포스겐을 반응 혼합물로 직접 도입시킬 수 있다.
- [0047] 트리에틸아민 또는 N-알킬피페리딘과 같은 3급 아민을 촉매로서 사용할 수 있다. 트리에틸아민 및 4-(디메틸아미노)피리딘이 촉매로서 적합하다. 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리아소프로필아민, 트리부틸아민, 트리아소부틸아민, N-메틸피페리딘, N-에틸피페리딘 및 N-프로필피페리딘이 특히 적합하다.
- [0048] 할로겐화 탄화수소, 예를 들어 염화메틸렌 및(또는) 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 트리클로로벤젠 또는 이들의 혼합물, 또는 방향족 탄화수소, 예를 들어 톨루엔 또는 크실렌이 유기 용매로서 적합하다.
- [0049] 반응 온도는 -5℃ 내지 100℃, 바람직하게는 0℃ 내지 80℃, 특히 바람직하게는 10℃ 내지 70℃, 가장 특히 바람직하게는 10℃ 내지 60℃일 수 있다.
- [0050] 본 발명에 따른 분지형 폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트의 분자량 Mw는 6000 내지 200,000 g/몰, 바람직하게는 6000 내지 100,000 g/몰, 특히 바람직하게는 10,000 내지 80,000 g/몰, 가장 특히 바람직하게는 12,000 내지 70,000 g/몰 (겔 투과 크로마토그래피 및 폴리카르보네이트 검정으로 결정함)의 범위이다.
- [0051] 하기에 바람직한, 특히 바람직한, 가장 특히 바람직한 또는 특별히 바람직한 등으로 언급한 파라미터, 화합물, 정의 및 설명을 사용하는 실시양태가 바람직하거나, 특히 바람직하거나 또는 가장 특히 바람직하다.
- [0052] 그러나, 본원 기재에서 일반적으로 또는 바람직한 범위로 주어진 정의, 파라미터, 화합물 및 설명은 원하는 바에 따라 서로, 즉, 각각의 범위 및 바람직한 범위 간에 조합될 수도 있다.
- [0053] 본 발명에 따른 분지형 폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트는 공지된 방식으로 후처리하고, 예를 들어 압출, 사출 성형 또는 압출 취입 성형에 의해 임의의 성형품으로 가공시킬 수 있다.
- [0054] 또한, 본 발명에 따른 분지형 폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트는 예를 들어 화합에 의해 다른 방향족 폴리카르보네이트 및(또는) 다른 방향족 폴리에스테르 카르보네이트 및(또는) 다른 방향족 폴리에스테르와 공지된 방식으로 혼합할 수도 있다.
- [0055] 또한, 본 발명에 따른 분지형 폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트는 상기 열가소성 재료에 통상 사용되는 첨가제, 예를 들어 충전제, UV 안정화제, 열 안정화제, 대전방지제 및 안료를 통상의 양으로 함유할 수 있고, 또한 필요하다면 이형 거동, 유동성 및(또는) 내연성을 외부 이형제, 유동 개선제 및(또는) 난연제 (예를 들어 알킬 및 아릴 포스파이트, 포스페이트, 포스판, 저분자량 카르복실산 에스테르, 할로겐화 화합물, 염, 백악, 석영 가루, 유리 및 카본 섬유, 안료 및 이들의 조합. 이러한 화합물은 예를 들어 W0 99/55772, 15-25쪽 및 문헌 ["Plastics Additives Handbook", Ed. Hans Zweifel, 5th Edition 2000, Hanser Publishers, Munich]의 해당 단락에 기재되어 있음)를 첨가함으로써 개선시킬 수 있다.
- [0056] 임의로 다른 열가소성 재료 및(또는) 통상적인 첨가제와 혼합되는 본 발명에 따른 분지형 폴리카르보네이트 및 코폴리카르보네이트는 임의의 조형된 성형품/압출품으로 가공하여, 이미 공지된 폴리카르보네이트, 폴리에스테르 카르보네이트 및 폴리에스테르를 사용하는 어디에나 사용할 수 있다. 이들의 특성 프로파일 때문에, 이들은 보다 큰 성형품, 예를 들어 자동차 패널 및 시트의 사출 성형용 재료로서 특히 적합하다. 그러나, 이들은 또한 광학 데이터 저장 매체, 예를 들어 CD, CD-R, DVD 또는 DVD-R용 기판 재료로서도 적합하지만, 예를 들어 전기 부문에서의 필름, 자동차 구조물에서의 성형품 및 안전 부문에서의 커버링용 패널로서 사용할 수도 있다. 본 발명에 따른 폴리카르보네이트의 추가의 가능한 용도는 하기를 포함한다:
- [0057] 1. 건물, 차량 및 항공기의 다수 영역에서 필수적이라고 공지되어 있는 안전 패널, 및 헬멧 보호대.
- [0058] 2. 필름, 특히 스키 필름의 제조.

- [0059] 3. 취입 성형품 (예를 들어 US 특허 2 964 794호 참고), 예를 들어 1-갤런 내지 5-갤런 들이 물탱크의 제조.
- [0060] 4. 예를 들어 철도역, 온실 및 조명 설비와 같은 건축물 커버링용 광투과성 패널, 특히 중공 패널의 제조.
- [0061] 5. 광학 데이터 저장 매체의 제조.
- [0062] 6. 교통 신호등 하우징 또는 교통 표지판의 제조.
- [0063] 7. 발포체의 제조 (예를 들어 DE-B 1 031 507 참고).
- [0064] 8. 실 및 와이어의 제조 (예를 들어 DE-B 1 137 167 및 DE-A 1 785 137 참고).
- [0065] 9. 광 기술 분야를 위한 유리 섬유유의 성분을 갖는 반투명 플라스틱 (예를 들어 DE-A 1 554 020 참고).
- [0066] 10. 광투과성 및 광산란성 성형품의 제조를 위한 황산바륨, 이산화티타늄 및(또는) 산화지르코늄 또는 유기 중합체성 아크릴레이트 고무의 성분을 갖는 반투명 플라스틱 (EP-A 634 445, EP-A 269 324).
- [0067] 11. 정밀 사출 성형품, 예를 들어 렌즈 홀더의 제조. 상기 목적을 위해, 추가로 총중량에 대하여 MoS₂ 약 1 내지 10 중량%를 임의로 함유할 수 있는 유리 섬유유의 성분을 갖는 폴리카르보네이트를 사용한다.
- [0068] 12. 광학 기구 부품, 특히 카메라 및 캠코더용 렌즈의 제조 (DE-A 2 701 173).
- [0069] 13. 광 전달 운반체, 특히 광-전도 케이블 (예를 들어 EP-A 0 089 801 참고).
- [0070] 14. 전기 전도체용 및 플러그 하우징 및 소켓용 전기 절연 물질.
- [0071] 15. 향수, 애프터쉐이브 및 땀에 대한 내성이 개선된 이동 전화 하우징의 제조.
- [0072] 16. 네트워크 인터페이스 장치.
- [0073] 17. 유기 광전도체용 운반체 물질.
- [0074] 18. 램프, 예를 들어 전조등, 광-확산 패널 또는 내부 렌즈 뿐만 아니라 장범위 램프의 제조.
- [0075] 19. 의료 분야, 예를 들어 산소발생기 및 투석기용.
- [0076] 20. 식료품 분야, 예를 들어 병, 도자기류 및 초콜릿 주형용.
- [0077] 21. 임의로 ABS 또는 적합한 고무와의 적합한 블렌드의 형태인, 연료 및 윤활제와의 접촉이 발생할 수 있는 자동차 부문, 예를 들어 범퍼용.
- [0078] 22. 스포츠 용품, 예를 들어 회전활강 막대 또는 스키 부츠 체결구용.
- [0079] 23. 가사 용품, 예를 들어 주방 싱크대 장비 및 편지함 하우징용.
- [0080] 24. 하우징, 예를 들어 전기 배전 캐비닛용.
- [0081] 25. 전동 칫솔 및 헤어드라이어용 하우징.
- [0082] 26. 세제에 대한 내성이 개선된 투명한 세척기 증기구(porthole).
- [0083] 27. 보호용 고글, 광학 보정 안경.
- [0084] 28. 주방 수증기, 특히 기름 증기에 대한 내성이 개선된 주방 설비용 램프 덮개.
- [0085] 29. 의약용 포장 호일.
- [0086] 30. 칩 용기 및 칩 운반기.
- [0087] 31. 갖가지 분야, 예를 들어 마구간 문 또는 동물 우리용.
- [0088] 본 발명에 따른 중합체로부터 제조된 성형품 및 압출체 또한 본 출원에 포함된다.
- [0089] 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위함이나, 이에 제한되지 않는다.

실시예

[0090] 실시예 1



[0091]

[0092] 레소르시놀 250 g (2.27 몰), 아세톤 197.8 g (3.41 몰) 및 톨루엔 1800 ml를 질소하에 용기에 첨가하고, 50℃에서 균질하게 용해시켰다. 산성 이온 교환제 (레와티트(Lewatit) K1221, 레버쿠젠 소재의 바이엘) 416 g을 첨가한 후, 반응 혼합물을 82℃ 집수조(sump) 온도 (130℃ 욕조 온도)로 가열하였다. 약 1시간 후, 약간 베이지색의 탁한 현탁액이 형성되었다. 현탁액을 3시간 동안 더 교반하였다. 냉각한 후, 제품을 여과에 의해 반응 용액으로부터 분리하고, 수압(water jet) 진공 중에서 밤새 건조시켰다.

[0093]

수율: 백색 분말 140 g (이론치의 41 %).

[0094]

분석:

¹H-NMR (400 MHz, TMS, DMSO) δ = 9.28 (s, 1H), 9.04 (s, 1H), 8.94 (s, 1H), 6.90-6.94 (d, 1H), 6.80-6.84 (d, 1H), 6.25-6.26 (d, 3H), 6.01-6.04 (d, 1H), 2.89-2.93 (d, 1H), 1.73-1.77 (d, 1H), 1.57 (s, 3H), 1.14 (s, 3H), 0.66 (s, 3H).

[0095]

[0096] • 2D-HMBC 실험으로 실시예 1에 의해 수득된 구조를 확인하였다. 산소 원자에 인접한 4급 C 원자상에 방향족 고리를 갖는 오직 하나의 이성질체만이 검출되었다.

[0097] • 트리메틸실릴 유도체로서의 유도체화 후 GC-MS: 이와 관련하여 단일 생성물 피크로서 예상 TMS 분자량이 516 임을 알게 되었다.

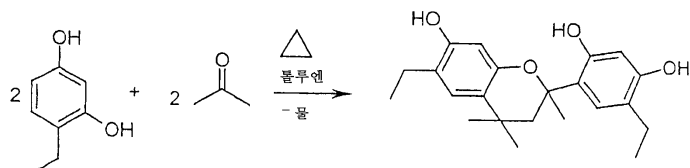
[0098] 실시예 2 내지 8

[0099] 레소르시놀 대 아세톤의 화학양론적 비율에 대한 조건을 변경시키면서 분지화제의 합성을 실시예 1과 유사하게 수행하였다. 수율을 하기 표에 제시한다:

번호	칭량 배분한 양 (g) 레소르시놀	칭량 배분한 양 (몰) 레소르시놀	칭량 배분한 양 (g) 아세톤	칭량 배분한 양 (몰) 아세톤	몰비 레소르시놀/ 아세톤	이온 교환제 g	톨루엔 ml	수율 g	수율 %
2	500	4.54	395.6	6.81	1 대 1.5	833.3	4000	200.9 9	(681.82g) 29.5%
3	250	2.27	197.8	3.41	1 대 1.5	416	1800	63.16	(340g) 18.6%
4	250	2.27	197.8	3.41	1 대 1.5	416	1800	140	(340g) 41%
5	1750	15.89	593.4	10.22	1 대 0.6	1248	5400	240	(2386.4g) 10.1%
6	1000	9.08	791.2	13.62	1 대 1.5	1664	8000	390	(1363g) 28.6%
7	1000	9.08	791.2	13.62	1 대 1.5	1664	8000	370	(1363g) 27.1%
8	1000	9.08	791.2	13.62	1 대 1.5	1664	8000	420	(1363g) 30.8%

[0100]

[0101] 실시예 9



[0102]

[0103] 4-에틸레소르시놀 (알드리치(Aldrich)사) 37.31 g (0.27 몰), 아세톤 23.52 g (0.405 몰) 및 톨루엔 300 ml를 질소하에 용기에 첨가하고, 50℃에서 균질하게 용해시켰다. 산성 이온 교환제 (레와티트 K1221, 레버쿠젠 소재의 바이엘) 50 g을 첨가한 후, 반응 혼합물을 환류하에 가열하였다. 약 1일 후, 황색의 투명한 용액이 형성되었고, 2일 후 약간의 침전이 있는 탁한 오렌지색 용액이 형성되었다. 냉각시킨 후, 상기 침전물을 여과로 제거하였다. 여액을 증발로 농축시키고, 갈색 조 생성물 29.0 g을 수득하고, 이를 염화메틸렌 및 석유 에테르 (1:1)의 혼합물 중에서 재결정화하였다. 상기 방식으로 얻은 베이지색 내지 황색의 고체 13 g을 수득하고, 이를 염화메틸렌 및 석유 에테르 (1:1)의 혼합물 중에서 재결정화하였다. 60℃에서 수압 진공 중에서 밤새 건조시킨 후에, 원하는 생성물을 수득하였다.

[0104] 수율: 백색 분말 7.0 g (이론치의 14.5%).

[0105] 분석:

¹H-NMR (400 MHz, TMS, DMSO) δ = 9.02 (s, 1H), 8.92 (s, 1H), 8.75 (s, 1H), 6.90-6.94 (d, 1H), 6.80 (s, 2H), 6.33-6.27 (d, 2H), 2.86-2.82 (d, 1H), 2.15-2.45 (m, 4H), 1.79-1.75 (d, 1H), 1.54 (s, 3H), 1.15 (s, 3H), 1.04 (t, 3H), 0.89 (t, 3H), 0.67 (s, 3H).

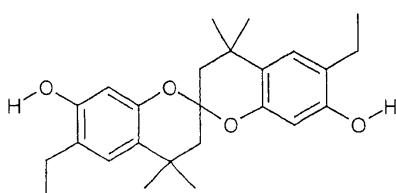
[0106]

[0107] • ¹H-NMR (400 MHz, TMS, DMSO)로 확인된 부산물 (처음에 분리된 침전물)은 하기 구조를 가졌다:

¹H-NMR (400 MHz, TMS, DMSO) δ = 8.84 (s, 2H), 6.98 (s, 2H), 5.97 (s, 2H), 2.42-2.50 (m, 4H), 2.0-1.85 (m, 4H), 1.46 (s, 6H), 1.25 (s, 6H), 1.07-1.1 (t, 6H).

[0108]

[0109] 실시예 10



[0110]

[0111] 질소로 불활성화시킨 물 28.4 l 중 비스페놀 A 4096.3 g (17.94 몰) 및 수산화나트륨 1584 g (39.6 몰)의 용액에 염화메틸렌 28.4 l 및 클로로벤젠 9 l를 첨가하였다. 실시예 1의 분지화제 17.30 g (0.0576 몰 또는 비스페놀 A에 대해 0.32 몰%) 및 쇠 종결제로서 p-tert-부틸페놀 (BUP) 91.92 g (0.612 몰 또는 비스페놀 A에 대해 3.4 몰%)을 1단계 절차로 첨가하였다. 포스겐 3560 g (36 몰)을 13.4의 pH 및 21℃의 온도에서 1시간 20분에 걸쳐 첨가하였다. pH 값이 12.6 미만으로 떨어지지 않게 하기 위하여, 포스겐화 동안 25% 수산화나트륨 용액을 첨가하였다. 포스겐화를 완료하고 질소로 플러싱한 후, n-에틸피페리딘 24.7 ml (0.18 몰, 비스페놀 A에 대해 1 몰%)를 촉매로서 첨가하고, 반응 혼합물을 1시간 동안 교반하였다. 수상을 분리한 후 유기상을 인산으로 산성화하고, 중성으로 세척하고 증류수로 염을 제거하였다. 용매를 클로로벤젠으로 대체한 후, 생성물을 증발 압출기를 통해 압출하였다.

[0112] 폴리카르보네이트 3951.5 g을 수득하였다.

[0113] 분석:

[0114] • $^1\text{H-NMR}$ 분지화제의 함량: 0.28 몰%

[0115] 쇠 종결제의 함량: 3.28 몰%

[0116] • 염화메틸렌 (0.5 g/100 ml 용액)에서의 상대 용액 점도: 1.30

[0117] • 겔 투과 크로마토그래피 (BPA 폴리카르보네이트로 검정): 분자량 $M_w = 31786$, 불균일도 $D = 2.55$

[0118] 실시예 11

[0119] 전단 속도의 함수로서 점도 결정 (ISO 11443).

[0120] 실시예 10에서 수득한 분지형 폴리카르보네이트를 300℃에서 유동학적으로 조사하였다. 하기 데이터를 수득하였다:

전단 구배 [s^{-1}]	점도 [Pas]
50	851
100	727
200	612
500	459
1000	343
1500	276
5000	134

[0121]

[0122] 실시예 12 (비교예)

[0123] 비교의 목적으로, 분자량 M_w 가 31000인 직선형 BPA 폴리카르보네이트 (마크롤론(Makrolon) 3108, 바이엘 아게)를 실시예 11과 유사하게 사용하였다.

전단 구배 [s^{-1}]	점도 [Pas]
50	789
100	764
200	704
500	571
1000	448
1500	351
5000	172

[0124]

[0125] 분자량이 같은 실시예 11 및 12의 점도 데이터를 비교하여 알 수 있는 바와 같이, 300℃에서의 용융 점도는 거의 모든 범위의 전단 구배에 걸쳐 (매우 낮은 전단 속도에서를 제외하고) 보다 낮았다. 보다 높은 전단 속도 (사출 성형 분야)에서, 실시예 2의 분지형 폴리카르보네이트는 비교 물질보다 보다 용이하게 유동하였다

[0126] 실시예 13 내지 31

[0127] 실시예 1로부터의 분지화제 혼입 함량을 보다 높은 것을 특징으로 하는 하기 분지형 폴리카르보네이트를 실시예 2와 유사하게 제조하였다.

실시예	BUP 몰%	실시예 1 로부터 얻은 분지화제 몰 %	비율 % BUP % 분지화제	상대 용액 점도	Tg (°C)	Mw	Mn
13	3	0.5	6	1.304	147.7	36400	12230
14	5	0.7	7.1	1.267	144	29800	9870
15	7	1	7	1.215	140	23450	7223
16	10	1.5	6.7	1.172	132	20150	5380
17	12	3	4	1.162	129	22600	4740
18	3	0.7	4.3	1.44	151	66460	14000
19	5	1.25	4	1.361	148	57000	11800
20	8	1.5	5.3	1.219	141	27700	7400
21	10	3	3.3	1.288	139	59200	7800
22	5	0.7	7.1	1.283	148.6	31600	11500
23	3	0.8	3.76	1.548	154		
24	3	1	3	1.638	154		
25	3	1.2	2.5	1.794	151		
26	8	1.5	5.33	1.21	144.8	24400	6830
27	5	0.6	8.33	1.257	147.4	27300	9100
28	6	0.8	7.5	1.255	147.9	28800	9200
29	4	0.5	8	1.322	151.1	36860	11500
30	4	0.3	13.33	1.307	150.3	33100	11300
31	3	0.5	10	1.385	152.3	43700	15500

BUP = p-t-부틸페놀

[0128]

[0129]

놀랍게도, 젤리의 형성으로 증명되는 합성에서의 어떠한 문제점도 본 발명에 따른 실시예에서는 전혀 없었다.

[0130]

실시예 32

[0131]

전단 속도의 함수로서 점도 결정 (ISO 11443).

[0132]

실시예 26에서 수득한 분지형 폴리카르보네이트를 300℃에서 유동학적으로 조사하였다. 하기 데이터를 수득하였다:

전단 구배 [s^{-1}]	점도 [Pas]
50	138
100	138
200	129
500	110
1000	91
1500	80
5000	49

[0133]

[0134]

실시예 33

[0135]

전단 속도의 함수로서 점도 결정 (ISO 11443).

[0136]

실시예 27에서 수득한 분지형 폴리카르보네이트를 300℃에서 유동학적으로 조사하였다. 하기 데이터를 수득하였다:

전단 구배 [s^{-1}]	점도 [Pas]
50	207
100	203
200	191
500	163
1000	137
1500	121
5000	73

[0137]

[0138] 실시예 34

[0139] 전단 속도의 함수로서 점도 결정 (ISO 11443).

[0140] 실시예 28에서 수득한 분지형 폴리카르보네이트를 300℃에서 유동학적으로 조사하였다. 하기 데이터를 수득하였다:

전단 구배 [s^{-1}]	점도 [Pas]
50	420
100	385
200	328
500	249
1000	193
1500	165
5000	89

[0141]

[0142] 실시예 35

[0143] BPA 70 몰%, 4,4'-디히드록시비페닐 (DOD) 30 몰%, 실시예 1의 분지화제 0.3 몰% 뿐만 아니라 쇠 종결제로서 p-tert-부틸페놀 4.9 몰%로부터의 폴리카르보네이트를 실시예 10에 기재한 것과 유사한 방법으로 제조하였다.

[0144] 분석:

[0145] Mw: 28700 g/몰; Mn: 11200 g/몰

[0146] 비캣(Vicat) VSTB 120: 140℃