



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년06월28일
 (11) 등록번호 10-1752093
 (24) 등록일자 2017년06월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08G 64/04 (2006.01) C08G 64/06 (2006.01)
 C08G 64/18 (2006.01) C08G 64/30 (2006.01)

(52) CPC특허분류
 C08G 64/04 (2013.01)
 C08G 64/06 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0040431(분할)
 (22) 출원일자 2016년04월01일
 심사청구일자 2016년04월01일
 (65) 공개번호 10-2016-0042844
 (43) 공개일자 2016년04월20일
 (62) 원출원 특허 10-2012-0155616
 원출원일자 2012년12월27일
 심사청구일자 2014년01월02일

(56) 선행기술조사문헌
 JP06248066 A*
 (뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 10 항

(73) 특허권자
 롯데첨단소재(주)
 전라남도 여수시 여수산단로 334-27 (평여동)

(72) 발명자
 지준호
 경기도 의왕시 고산로 56 (고천동)
 허종찬
 경기도 의왕시 고산로 56 (고천동)
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
 특허법인아주

심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 **공중합 폴리카보네이트 수지, 그 제조방법 및 이를 포함하는 성형품**

(57) 요약

본 발명의 공중합 폴리카보네이트 수지는 청구항 1의 화학식 1로 표시되는 반복단위; 청구항 1의 화학식 2로 표시되는 반복단위; 및 청구항 1의 화학식 3으로 표시되는 반복단위;를 포함하며, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위와 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위는 서로 다른 것을 특징으로 한다. 상기 공중합 폴리카보네이트 수지는 내화학적, 내열성 및 외관 품질이 우수하다.

(52) CPC특허분류

C08G 64/18 (2013.01)

C08G 64/305 (2013.01)

C08G 64/307 (2013.01)

C08L 69/00 (2013.01)

C08L 2201/10 (2013.01)

(72) 발명자

권오성

경기도 의왕시 고산로 56 (고천동)

최우석

경기도 의왕시 고산로 56 (고천동)

(56) 선행기술조사문헌

JP07271062 A

JP평성05339390 A

US5401826 A

KR1020000069034 A

KR1020010101769 A

US20120129990 A1

US7642335 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

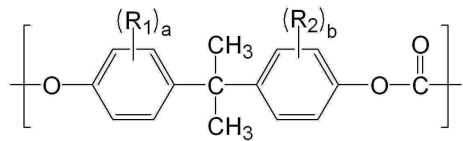
하기 화학식 1로 표시되는 반복단위;

하기 화학식 2로 표시되는 반복단위; 및

하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위;를 포함하며,

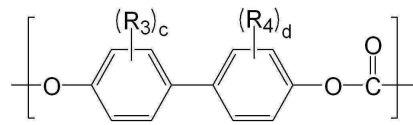
상기 화학식 1로 표시되는 반복단위와 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위는 서로 다른 것을 특징으로 하는 공중합 폴리카보네이트 수지:

[화학식 1]



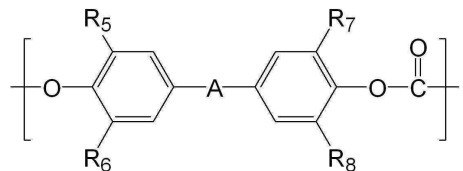
상기 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며, a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다;

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며, c 및 d는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다;

[화학식 3]



상기 화학식 3에서, A는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 탄화수소기, O 또는 S 함유 탄소수 1 내지 30의 탄화수소기, 할로젠산 에스테르기, 탄산에스테르기, CO, S, 또는 SO₂이며, R₅, R₆, R₇ 및 R₈은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위의 함량은 40 내지 99.8 몰%이고, 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위의 함량은 0.1 내지 50 몰%이며, 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위의 함량은 0.1 내지 50 몰%인 것을 특징으로 하는 공중합 폴리카보네이트 수지.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 공중합 폴리카보네이트 수지는 중량평균분자량이 15,000 내지 50,000 g/mol인 것을 특징

으로 하는 공중합 폴리카보네이트 수지.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 공중합 폴리카보네이트 수지는 ASTM D1525에 의거하여 측정된 Vicat 연화온도(VST)가 150 ℃ 이상인 것을 특징으로 하는 공중합 폴리카보네이트 수지.

청구항 5

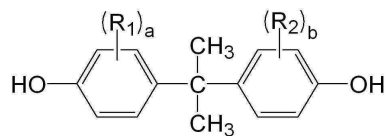
제1항에 있어서, 상기 공중합 폴리카보네이트 수지는 폴리카보네이트 수지의 하도용 희석제에 2.5mm 두께 평판 시편을 2분간 침지 및 건조시킨 후, 측정된 가시광선 투과율이 75% 이상인 것을 특징으로 하는 공중합 폴리카보네이트 수지.

청구항 6

하기 화학식 4로 표시되는 디올, 하기 화학식 5로 표시되는 디올 및 하기 화학식 6으로 표시되는 디올을 포함하는 디올 혼합물을 카보네이트 전구체와 중합하는 단계를 포함하며,

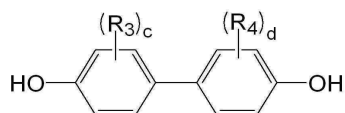
상기 화학식 4로 표시되는 디올과 상기 화학식 6으로 표시되는 디올은 서로 다른 것을 특징으로 하는 공중합 폴리카보네이트 수지 제조방법:

[화학식 4]



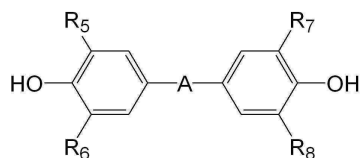
상기 화학식 4에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며, a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다;

[화학식 5]



상기 화학식 5에서, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며, c 및 d는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다;

[화학식 6]



상기 화학식 6에서, A는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 탄화수소기, O 또는 S 함유 탄소수 1 내지 30의 탄화수소기, 할로젠산 에스테르기, 탄산에스테르기, CO, S, 또는 SO₂이며, R₅, R₆, R₇ 및 R₈은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 화학식 4로 표시되는 디올의 함량은 전체 디올 혼합물 중 40 내지 99.8 몰%이고, 상기 화학식 5로 표시되는 디올의 함량은 전체 디올 혼합물 중 0.1 내지 50 몰%이며, 상기 화학식 6으로 표시되는 디올의 함량은 전체 디올 혼합물 중 0.1 내지 50 몰%인 것을 특징으로 하는 공중합 폴리카보네이트 수지 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 카보네이트 전구체는 디아릴 카보네이트인 것을 특징으로 하는 공중합 폴리카보네이트 수지 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 중합은 용융 중합법에 의한 것을 특징으로 하는 공중합 폴리카보네이트 수지 제조방법.

청구항 10

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 공중합 폴리카보네이트 수지로부터 형성된 성형품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 공중합 폴리카보네이트 수지, 그 제조방법 및 이를 포함하는 광학 필름에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 내화학성, 내열성 및 외관 품질이 우수한 공중합 폴리카보네이트 수지, 그 제조방법 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리카보네이트 수지는 열변형 온도가 135℃ 이상인 대표적인 열가소성 소재로서, 내충격성 등과 같은 기계적 특성이 우수하고, 자기소화성, 치수안정성, 내열성 및 투명성이 우수하여 전기/전자 제품 외장재, 사무기기, 자동차 부품, 광학용 필름 등에 폭넓게 이용되고 있다.

[0003] 그러나, 일반적인 폴리카보네이트 수지는 투명성, 기계적 물성 등이 우수함에도 불구하고 외장재로 사용되기에 제한적인 요소가 존재한다. 플라스틱 소재를 외장재로 사용할 경우, 그 외관의 미려함을 발현하기 위하여 도장을 하는 경우가 많다. 이 경우, 도료를 각종 유기 용제를 사용하여 희석한 후, 수지 성형품의 표면에 도포한 후 건조하는 과정을 거치게 된다. 이 과정에서 희석제로 사용된 유기 용제들은 폴리카보네이트 내부로 침투하여 투명성 및 기계적 강성을 저하시키는 원인으로 작용한다. 또한, 용융 중합방법으로 제조되는 폴리카보네이트는 고온에 제조되기 때문에 프리이스 전위(Fries rearrangement)에 의해 미세 겔(gel)이 생성될 수 있으며, 이는 필름 등의 두께가 얇은 성형품을 제조할 때 제품 표면에 핀홀로 나타날 수 있다.

[0004] 따라서, 생활 환경에서 각종 유기 용제의 접촉이 쉽게 발생될 수 있는 제품에 폴리카보네이트가 적용되기 위해서는 유기 용제에 대한 저항성(내화학성)이 요구되며, 높은 온도에서도 미세 겔이 형성되지 않아야 광학용 필름 등의 다양한 용도에 폴리카보네이트를 적용할 수 있다.

[0005] 폴리카보네이트의 내화학성을 개선하기 위하여 보편적으로 사용되고 있는 방식은 폴리카보네이트를 내화학성을 갖는 수지와 블렌딩하여 유기 용제의 침투를 억제하는 방법이다. 그러나, 이러한 방법은 내화학성을 소폭 개선할 수는 있으나 그 효과가 미약하며, 충격 특성이 저하되는 결과를 유발한다. 블렌딩으로 인하여 감소된 충격 특성을 향상시키기 위하여 충격 보강제를 사용할 수 있으나, 이 경우, 수지의 투명성이 크게 손상되는 결과를 초래한다. 또한, 내화학성을 향상시키기 위하여, 내화학성을 지니는 물질을 폴리카보네이트 중합 시 포함시키는 공중합 폴리카보네이트 제조방법이 일본공개특허 평5-339390호, 미국특허 5,401,826호 등에 개시되어 있다. 상기 내화학성을 지니는 물질의 대표적인 예로는 4,4'-biphenol(BP)이 있으며, 이를 비스페놀 A와 공중합시켜 내화학성을 향상시킬 수 있다. 그러나, 4,4'-biphenol(BP)을 사용하여도, 높은 반응 온도 등에 의한 미세 겔 생성을 방지하거나 감소시키지 못한다.

[0006] 따라서, 내열성, 투명성 등 본래의 물성 저하 없이, 내화학성이 우수하고, 미세 겔에 의한 외관 품질 저하를 방지할 수 있는 폴리카보네이트 수지의 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 내화학성, 내열성 및 외관 품질이 우수한 공중합 폴리카보네이트 수지 및 그 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

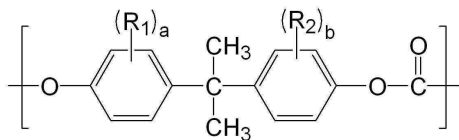
[0009] 본 발명의 다른 목적은 상기 공중합 폴리카보네이트 수지를 포함하는 성형품을 제공하기 위한 것이다.

[0010] 본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 하나의 관점은 공중합 폴리카보네이트 수지에 관한 것이다. 상기 공중합 폴리카보네이트 수지는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위; 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위; 및 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 포함하며, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위와 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위는 서로 다른 것을 특징으로 한다:

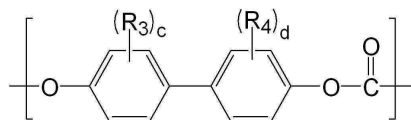
[0012] [화학식 1]



[0013]

[0014] 상기 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며, a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다;

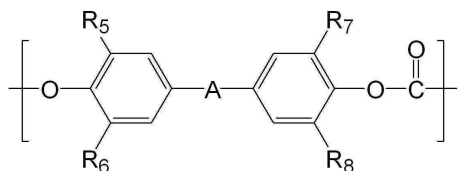
[0015] [화학식 2]



[0016]

[0017] 상기 화학식 2에서, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며, c 및 d는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다;

[0018] [화학식 3]



[0019]

[0020] 상기 화학식 3에서, A는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 탄화수소기, O 또는 S 함유 탄소수 1 내지 30의 탄화수소기, 할로젠산 에스테르기, 탄산에스테르기, CO, S, 또는 SO₂이며, R₅, R₆, R₇ 및 R₈은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다.

[0021] 구체예에서, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위의 함량은 40 내지 99.8 몰%이고, 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위의 함량은 0.1 내지 50 몰%이며, 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위의 함량은 0.1 내지 50 몰%일 수 있다.

[0022] 구체예에서, 상기 공중합 폴리카보네이트 수지는 중량평균분자량이 15,000 내지 50,000 g/mol일 수 있다.

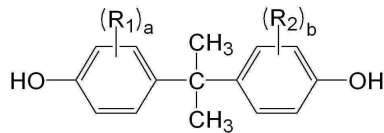
[0023] 구체예에서, 상기 공중합 폴리카보네이트 수지는 ASTM D1525에 의거하여 측정된 Vicat 연화온도(VST)가 150℃

이상일 수 있다.

[0024] 구체예에서, 상기 공중합 폴리카보네이트 수지는 폴리카보네이트 수지의 하도용 희석체에 2.5mm 두께 평판 시편을 2분간 침지 및 건조시킨 후, 측정된 가시광선 투과율이 75% 이상일 수 있다.

[0025] 본 발명의 다른 관점은 공중합 폴리카보네이트 수지의 제조방법에 관한 것이다. 상기 제조방법은 하기 화학식 4로 표시되는 디올, 하기 화학식 5로 표시되는 디올 및 하기 화학식 6으로 표시되는 디올을 포함하는 디올 혼합물을 카보네이트 전구체와 중합하는 단계를 포함하며, 상기 화학식 4로 표시되는 디올과 상기 화학식 6으로 표시되는 디올은 서로 다른 것을 특징으로 한다:

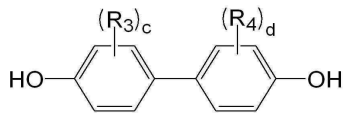
[0026] [화학식 4]



[0027]

[0028] 상기 화학식 4에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며, a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다;

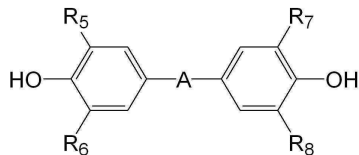
[0029] [화학식 5]



[0030]

[0031] 상기 화학식 5에서, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며, c 및 d는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다;

[0032] [화학식 6]



[0033]

[0034] 상기 화학식 6에서, A는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 탄화수소기, O 또는 S 함유 탄소수 1 내지 30의 탄화수소기, 할로젠산 에스테르기, 탄산에스테르기, CO, S, 또는 SO₂이며, R₅, R₆, R₇ 및 R₈은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다.

[0035] 구체예에서, 상기 화학식 4로 표시되는 디올의 함량은 전체 디올 혼합물 중 40 내지 99.8 몰%이고, 상기 화학식 5로 표시되는 디올의 함량은 전체 디올 혼합물 중 0.1 내지 50 몰%이며, 상기 화학식 6으로 표시되는 디올의 함량은 전체 디올 혼합물 중 0.1 내지 50 몰%일 수 있다.

[0036] 구체예에서, 상기 카보네이트 전구체는 디아릴 카보네이트일 수 있다.

[0037] 구체예에서, 상기 중합은 용융 중합법에 의한 것일 수 있다.

[0038] 본 발명의 또 다른 관점은 상기 공중합 폴리카보네이트 수지로부터 형성된 성형품에 관한 것이다.

발명의 효과

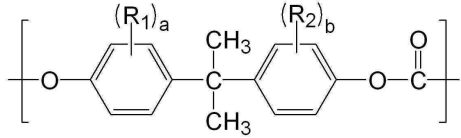
[0039] 본 발명은 내화학적, 내열성 및 외관 품질이 우수한 공중합 폴리카보네이트 수지, 그 제조방법 및 이를 포함하는 성형품을 제공하는 발명의 효과를 갖는다. 특히, 상기 공중합 폴리카보네이트 수지는 200℃ 이상의 온도에서도 프리이스 전위(Fries rearrangement)에 의한 미세 겔(gel) 형성을 방지하거나 감소시킬 수 있어, 용융 중합에 의한 제조가 가능하고, 실버 스트릭(silver streak) 등이 발생하지 않는 우수한 외관 품질의 사출품, 필름 등의 성형품을 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 이하, 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0041] 본 발명에 따른 공중합 폴리카보네이트 수지는 주쇄에 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위, 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위, 및 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 포함하는 것을 특징으로 한다. 단, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위와 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위는 서로 다른 구조를 갖는다.

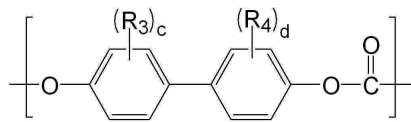
[0042] [화학식 1]



[0043]

[0044] 상기 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며, a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

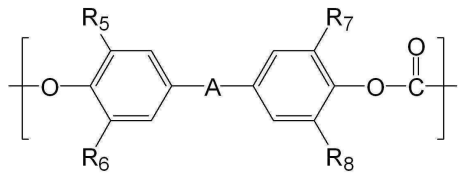
[0045] [화학식 2]



[0046]

[0047] 상기 화학식 2에서, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며, c 및 d는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

[0048] [화학식 3]



[0049]

[0050] 상기 화학식 3에서, A는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 탄화수소기, 0 또는 S 함유 탄소수 1 내지 30의 탄화수소기, 할로젠산 에스테르기, 탄산에스테르기, CO, S, 또는 SO₂이며, R₅, R₆, R₇ 및 R₈은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다.

[0052] 본 발명의 명세서에서, "치환"은 수소 원자가 할로젠기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기, 탄소수 6 내지 10의 아릴기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 이들의 조합 등의 치환기로 치환되었음을 의미하고, "알킬기"는 특별한 언급이 없는 한, 선형, 분지형 또는 환형 알킬기를 의미한다. 또한, 본 발명의 명세서에서, "탄화수소기"는 특별한 언급이 없는 한, 선형, 분지형 또는 환형의 포화 또는 불포화 탄화수소기를 의미하고, "분지형"의 경우, 탄소수 2 이상, "환형"의 경우, 탄소수 4 이상일 수 있다.

[0054] 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위는 200℃ 이상의 온도에서도 프리이스 전위(Fries rearrangement)가 발생하지 않도록 벤젠링의 3, 3', 5, 5' 위치를 알킬기로 치환한 것으로서, 구체예에서, 상기 A는 치환 또는 비치환된 C1-C30(탄소수 1 내지 30)의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C5의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C5의 알킬리덴기, 치환 또는 비치환된 C5-C6의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C5-C6의 시클로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C5-C10의 시클로알킬리덴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알콕실렌기, 할로젠산 에스테르기, 탄산에스테르기, CO, S, 또는 SO₂일 수 있다. R₅, R₆, R₇ 및 R₈은 각각 독립적으로 바람직하게는 메틸기일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0056] 본 발명의 공중합 폴리카보네이트 수지 중, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위의 함량은 40 내지 99.8 몰%, 바람직하게는 45 내지 96 몰%, 더욱 바람직하게는 50 내지 90 몰%이고, 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위의 함량은 0.1 내지 50 몰%, 바람직하게는 1 내지 30 몰%, 더욱 바람직하게는 5 내지 20 몰%이며, 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위의 함량은 0.1 내지 50 몰%, 바람직하게는 3 내지 40 몰%, 더욱 바람직하게는 5 내지 30 몰%이다. 상기 범위에서 공중합 폴리카보네이트 수지의 내열성, 내화학성, 외관 품질 등이 우수하다.

[0057] 구체예에서, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위 및 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위의 몰비(화학식 1 : 화학식 3)는 1 : 0.01 내지 0.7, 바람직하게는 1 : 0.02 내지 0.6일 수 있다. 상기 범위에서 내열성, 외관 품질 등의 물성 발란스가 우수하다.

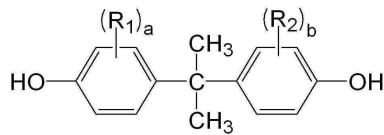
[0059] 본 발명의 공중합 폴리카보네이트 수지는 GPC(Gel Permeation Chromatography)로 측정된 중량평균분자량이 15,000 내지 50,000 g/mol, 바람직하게는 20,000 내지 40,000 g/mol일 수 있다. 상기 범위에서 내열성, 내화학성, 외관 품질 등이 우수하다.

[0060] 상기 공중합 폴리카보네이트 수지는 ASTM D1525에 의거하여 측정된 Vicat 연화온도(VST)가 150℃ 이상, 바람직하게는 152 내지 180℃일 수 있다.

[0061] 또한, 상기 공중합 폴리카보네이트 수지는 폴리카보네이트 수지의 하도용 회석제에 2.5mm 두께 평판 시편을 2분간 침지시키고, 80℃에서 30분간 건조한 후, 헤이즈미터를 이용하여 측정된 가시광선 투과율(도장액 침지 후 투과율, 단위: %)이 75% 이상, 바람직하게는 80 내지 98%일 수 있다. 상기 범위에서 내화학성이 우수하다.

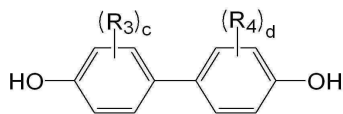
[0063] 본 발명에 따른 공중합 폴리카보네이트 수지는 통상의 폴리카보네이트 수지 제조방법을 통하여 제조될 수 있으며, 예를 들면, 하기 화학식 4로 표시되는 디올, 하기 화학식 5로 표시되는 디올 및 하기 화학식 6으로 표시되는 디올을 포함하는 디올 혼합물을 카보네이트 전구체와 중합하여 제조할 수 있다.

[0064] [화학식 4]



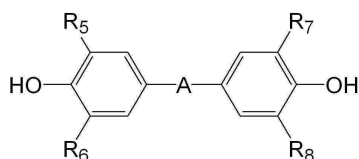
[0065] 상기 화학식 4에서, R₁, R₂, a 및 b는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[0067] [화학식 5]



[0068] 상기 화학식 5에서, R₃, R₄, c 및 d는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같다.

[0070] [화학식 6]



[0071] 상기 화학식 6에서, A, R₅, R₆, R₇ 및 R₈은 상기 화학식 3에서 정의한 바와 같다.

[0073] 여기서, 상기 화학식 4로 표시되는 디올(방향족 디히드록시 화합물)은 상기 화학식 6으로 표시되는 화합물과 다른 구조를 갖는 것이며, 상기 화학식 4로 표시되는 디올의 비한정적인 예로는 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스-(3,5-디에틸-4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스-(3,5-디이소프로필-4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스-(3,5-디부틸-4-히드록시페닐)-프로판 등을 예시할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 이 중 바람직하게는 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판('비스페놀 A')을 사용할 수 있다.

[0074] 또한, 상기 화학식 5로 표시되는 디올로는 4,4'-비페놀, 2,2'-디메틸 4,4'-비페닐디올, 3,3-디메틸 4,4-디히드록시 비페닐, 2,2',6,6',-테트라메틸-4,4'-비페놀 등을 사용할 수 있고, 상기 화학식 6으로 표시되는 디올로는 3,3',5,5'-테트라메틸비스페놀 A(3,3',5,5'-tetramethylbisphenol A: TMBPA) 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0075] 구체예에서, 상기 화학식 4로 표시되는 디올의 함량은 전체 디올 혼합물 중 40 내지 99.8 몰%, 바람직하게는 45

내지 96 몰%, 더욱 바람직하게는 50 내지 90 몰%이고, 상기 화학식 5로 표시되는 디올의 함량은 전체 디올 혼합물 중 0.1 내지 50 몰%, 바람직하게는 1 내지 30 몰%, 더욱 바람직하게는 5 내지 20 몰%이며, 상기 화학식 6으로 표시되는 디올의 함량은 전체 디올 혼합물 중 0.1 내지 50 몰%, 바람직하게는 3 내지 40 몰%, 더욱 바람직하게는 5 내지 30 몰%이다. 상기 범위에서 공중합 폴리카보네이트 수지의 내열성, 내화학적, 외관 품질 등이 우수하다.

[0076] 구체예에서, 상기 화학식 4로 표시되는 디올 및 상기 화학식 6으로 표시되는 디올의 몰비(화학식 4 : 화학식 6)는 1 : 0.01 내지 0.7, 바람직하게는 1 : 0.02 내지 0.6일 수 있다. 상기 범위에서 내열성, 외관 품질 등의 물성 발란스가 우수하다.

[0078] 본 발명에 사용되는 카보네이트 전구체로는 폴리카보네이트 제조에 사용되는 통상의 카보네이트 전구체를 사용할 수 있으며, 예를 들면, 포스겐, 트리포스겐, 디아틸 카보네이트, 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있고, 바람직하게는 디아틸 카보네이트를 사용할 수 있다. 상기 디아틸 카보네이트로는 디페닐 카보네이트, 디토틸 카보네이트, 비스(클로로페닐) 카보네이트, m-크레실 카보네이트, 디나프틸카보네이트, 비스(디페닐) 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디부틸 카보네이트, 디시클로헥실 카보네이트 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이들은 단독 또는 2종 이상 사용될 수 있으며, 바람직하게는 디페닐 카보네이트가 사용될 수 있다.

[0079] 상기 디올 혼합물과 상기 카보네이트 전구체의 몰비(디올 혼합물/카보네이트 전구체)는 예를 들면, 0.7 내지 1.0, 바람직하게는 0.8 내지 0.98일 수 있다. 상기 범위에서 미반응 단량체를 줄일 수 있으며, 우수한 기계적 물성을 얻을 수 있다.

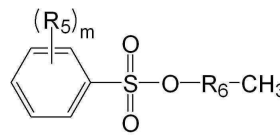
[0081] 구체예에서, 상기 디올 혼합물 및 카보네이트 전구체의 중합(에스테르 교환 반응)은 용융 중합법, 계면 중합법, 용액 중합법 등에 의한 것일 수 있으며, 바람직하게는 용융 중합법에 의한 것일 수 있다. 상기 중합은 150 내지 330℃, 바람직하게는 170 내지 310℃, 더욱 바람직하게는 200 내지 290℃에서 감압 하에 진행할 수 있다. 상기 온도 범위에서 반응속도 및 부반응 감소에 있어 바람직하다.

[0082] 또한, 상기 중합은 100 torr 이하, 예를 들면 75 torr 이하, 바람직하게는 30 torr 이하, 더 바람직하게는 1 torr 이하의 감압 조건에서, 적어도 10분 이상, 바람직하게는 15분 내지 24시간, 더 바람직하게는 15분 내지 12시간 동안 진행되는 것이 반응속도 및 부반응 감소에 있어 바람직하다.

[0084] 상기 중합은 촉매 존재 하에 수행될 수 있다. 상기 촉매로는 통상의 에스테르 교환 반응에 사용되는 촉매가 사용될 수 있으며, 예를 들면, 알칼리 금속 촉매, 알칼리 토금속 촉매 등이 사용될 수 있다. 상기 알칼리 금속 촉매의 예로는 LiOH, NaOH, KOH 등이 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 촉매의 함량은 예를 들면, 상기 디올 혼합물 1 몰당 1×10^{-8} 내지 1×10^{-3} 몰, 바람직하게는 1×10^{-7} 내지 1×10^{-4} 몰의 범위에서 사용될 수 있다. 상기 범위에서 충분한 반응성 및 부반응에 의한 부산물 생성이 최소화 되어 열안정성 및 색조안정성이 개선되는 효과가 나타날 수 있다.

[0086] 본 발명의 공중합 폴리카보네이트 수지는 필요에 따라, 하기 화학식 7로 표시되는 술폰산 에스테르 화합물을 더욱 포함할 수 있다. 즉, 상기 제조방법에 따라 제조된 중합물에 하기 화학식 7로 표시되는 술폰산 에스테르 화합물을 투입하여 촉매의 잔류 활성을 제거할 수 있다.

[0088] [화학식 7]



[0089] 상기 화학식 7에서, R₅는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고, R₆은 치환 또는 비치환된 탄소수 11 내지 20의 알킬렌기이며, m은 0 내지 5의 정수이다.

[0091] 상기 화학식 7로 표시되는 술폰산 에스테르 화합물의 예로는 도데실 p-톨루엔 술폰산 에스테르, 옥타데실 p-톨루엔 술폰산 에스테르, 도데실(도데실벤젠) 술폰산 에스테르, 옥타데실(도데실벤젠) 술폰산 에스테르 등을 예시할 수 있다.

[0092] 상기 술폰산 에스테르 화합물 사용 시, 그 함량은 상기 공중합 폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여,

0.0001 내지 0.001 중량부, 바람직하게는 0.0003 내지 0.0008 중량부로 투입할 수 있다. 상기 범위에서 열안정성이나 내가수분해성이 우수하다.

[0093] 상기 술폰산 에스테르 화합물을 공중합 폴리카보네이트 수지에 포함시키기 위한 방법으로서는, 한 구체예에서는 반응이 완료된 공중합 폴리카보네이트 수지가 들어있는 반응기에 상기 술폰산 에스테르 화합물을 그대로 투입하여 in-situ 반응으로 제조할 수 있다. 다른 구체예에서는 상기 공중합 폴리카보네이트 수지와 술폰산 에스테르 화합물을 압출 단계에서 혼합할 수 있다. 반응 후 생성된 공중합 폴리카보네이트 수지를 압출기로 이송한 후, 압출기에 상기 술폰산 에스테르 화합물을 투입하여 압출함으로써 펠렛 형태로 제조할 수 있다.

[0095] 또한, 본 발명의 폴리카보네이트 수지는 상기 술폰산 에스테르 화합물의 투입 시, 필요에 따라, 통상의 첨가제를 더욱 투입하여 압출할 수도 있다. 상기 첨가제로는 트리스(2,4-디-터트-부틸페닐)포스페이트 등의 난연제, 옥타데실 3-(3,5-디-터트-4-히드록시페닐)프로피오네이트 등의 산화방지제, 향균제, 이형제, 열안정제, 광안정제, 상용화제, 염료, 무기물 첨가제, 충전제, 가스제, 충격보강제, 혼화제, 활제, 정전기방지제, 안료, 내후제, 자외선 차단제 등이 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합되어 사용될 수 있다.

[0097] 본 발명에 따른 공중합 폴리카보네이트 수지는 내화학적, 내열성 등이 우수하고, 200℃ 이상의 온도에서도 프리이스 전위(Fries rearrangement)에 의한 미세 겔(gel) 형성을 방지하거나 감소시킬 수 있어, 용융 중합에 의한 제조가 가능하고, 실버 스트릭(silver streak) 등이 발생하지 않는 우수한 외관 품질의 사출품, 필름 등의 성형품을 제조할 수 있다. 예를 들면, 광학 필름 등의 광학 재료, 전기/전자 제품 외장재, 사무기기, 자동차 부품 소재 등으로 사용될 수 있다. 상기 성형품 제조 시, 성형 방법은 통상의 방법을 적용할 수 있으며, 예를 들면, 압출 성형, 사출 성형, 진공 성형, 캐스팅 성형, 압출성형, 블로우성형, 캘린더 성형 등의 방법이 적용될 수 있다. 이들은 본 발명이 속하는 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 잘 알려져 있다.

[0099] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 하나, 이러한 실시예들은 단지 설명의 목적을 위한 것으로, 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0101] 실시예

[0102] 실시예 1-5 및 비교예 1-5

[0103] 하기 표 1의 조성에 따라, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판(BPA), 4,4'-비페놀(BP), 및 3,3',5,5'-테트라메틸비스페놀 A(TMBPA)을 포함하는 디올 혼합물 100 몰부에 대하여, 디페닐 카보네이트(DPC) 104 내지 105 몰부, KOH 150 ppb(디올 혼합물 총량 대비)를 반응기에 차례로 첨가한 후, 질소를 사용하여 반응기 내의 산소를 제거하였다. 반응기의 온도를 160℃로 올리고, 190℃까지 다시 승온시켜 6시간 동안 반응시켰다. 6시간 후 반응기의 온도를 210℃로 다시 승온시키고, 100 torr의 압력에서 1시간 동안 유지하였다. 다음으로, 반응기의 온도를 260℃로 승온시키고 20 torr의 압력에서 1시간 유지한 후, 압력을 0.5 torr로 낮춰 1시간 동안 유지하여 용융 상태의 공중합 폴리카보네이트 수지를 제조하였다. 다음으로, 상기 용융 상태의 공중합 폴리카보네이트 수지를 다이(die)에 통과시켜 펠렛(pellet) 형태의 공중합 폴리카보네이트 수지를 제조하였다.

표 1

[0105]

	실시예					비교예				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
BPA 함량(몰%)	90	85	80	70	50	100	85	70	90	70
BP 함량(몰%)	5	5	10	10	20	-	15	30	-	-
TMBPA 함량(몰%)	5	10	10	20	30	-	-	-	10	30

[0106] 물성 평가 방법

[0107] 상기 실시예 1-5 및 비교예 1-5에서 제조한 공중합 폴리카보네이트 수지를 L/D=29, 직경 32 mm인 이축 압출기를 이용하여 270℃의 조건에서 압출하고, 펠렛타이저를 이용하여 펠렛 형태의 시편을 얻었다. 얻어진 시편을 사용하여 하기 방법으로 물성을 측정된 후, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[0109] (1) Vicat 연화온도(Vicat Softening Temperature: VST, 단위: ℃): ASTM D1525 시험 방법에 의거하여, 도요세이키사의 S6-E 장비를 사용하고, 5 kg 하중에서 50℃/hr의 조건에서 평가하였다.

[0111] (2) 실버(silver) 평가: 상기 펠렛을 290℃에서 사출 성형하여, 10cm × 10cm × 3mm 시편 5장을 제작한 후, 시편 표면의 실버 스트릭(silver streak)을 각각 측정하여, 하기 표 2의 기준으로 크기(size)별로 점수화하고, 각 시편의 실버 스트릭의 점수를 합한 다음 평균화하여 평가하였다. 실버 평가는 사출품 또는 필름의 외관 품질을 나타내며, 실버 점수가 높을수록 외관 품질이 떨어지는 것이다.

표 2

[0112]

Silver streak의 Size(cm)	0	0.5~1.0	1.1~1.5	1.6~2.0	2.1~3.0	3.1 이상
점수	0	1	2	3	4	5

[0113] (3) 내화학적성(알콜류): ASTM D638의 규격에 맞는 인장시편을 사출하여 내환경응력균열성(Environmental Stress Crack Resistance) 기준 ASTM D543에 따라 2.1% 스트레인(Strain)을 가한 상태에서 메탄올과 이소프로필알콜을 떨어뜨린 다음, 10분 후 굴곡면에 나타난 시편의 crack 상태를 관찰하였다(◎ : crack 무, ○ : 미세 crack, △ : crack 다량, × : crack으로 haze 관찰됨).

[0115] (4) 내화학적성(도장액 침지 후 투과율, 단위: %): 폴리카보네이트 수지의 하도용 희석제(thinner, 주요성분: 메틸이소부틸케톤, 씨클로헥사논, 2-에톡시 에탄올)에 2.5mm 두께 평판 시편을 2분간 침지시키고, 80℃에서 30분간 건조한 후, 헤이즈미터(제조사: BYK-Gardner, 장치명: GmbH 4725)를 이용하여 가시광선 투과율(%)을 측정하였다.

표 3

[0117]

	실시예					비교예					
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	
VST(℃)	154	157	159	165	171	148	150	152	155	167	
Silver 평가	2	1	1	0	0	40	38	45	1	0	
내화학적성	알콜류	○	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎	△	△
	도장액 침지 후 투과율(%)	80	88	88	88	88	~ 30	88	88	70	70

[0118] 상기 표 3의 결과로부터, 본 발명의 공중합 폴리카보네이트 수지(실시예 1-5)는 내열성, 내화학적성, 외관 품질(실버 평가) 및 이들의 물성 발란스가 우수함을 알 수 있다. 반면, 비교예 1(일반 폴리카보네이트 수지)은 외관 품질 및 내화학적성이 크게 저하되었으며, TMBPA를 사용하지 않은 비교예 2 및 3은 미세 겔 형성에 따른 실버 스트릭(silver streak)이 많이 형성되어 외관 품질이 크게 저하되었음을 알 수 있다. 또한, BP를 사용하지 않은 비교예 4 및 5는 내화학적성이 저하되었음을 알 수 있다.

[0120] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.