(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년07월14일
(11) 등록번호 10-2277384
(24) 등록일자 2021년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 64/18 (2006.01) *B29C 48/00* (2019.01)
B29C 48/36 (2019.01) *B29C 48/395* (2019.01)
B29C 48/80 (2019.01) *C08G 64/20* (2006.01)
C08G 77/08 (2006.01) *C08G 77/448* (2006.01)
C08K 5/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 64/186 (2013.01)
B29C 48/022 (2019.02)
(21) 출원번호 10-2016-7009023
(22) 출원일자(국제) 2014년10월06일
심사청구일자 2019년10월04일
(85) 번역문제출일자 2016년04월05일
(65) 공개번호 10-2016-0067854
(43) 공개일자 2016년06월14일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2014/071293
(87) 국제공개번호 WO 2015/052110
국제공개일자 2015년04월16일
(30) 우선권주장
13187752.4 2013년10월08일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
JP10251408 A*
JP2001512511 A*
JP3140800 B2*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
코베스트로 도이칠란트 아게
독일 51373 레버쿠젠 카이저-빌헬름-알리 60
(72) 발명자
마이어, 알렉산더
독일 40489 뒤셀도르프 하인리히-발브뢸-베크 42
호른, 클라우스
독일 41540 도르마겐 부쉬베크 6
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 이상영

전체 청구항 수 : 총 14 항 심사관 : 서진화

(54) 발명의 명칭 **반응성 압출에 의한 실록산-함유 블록 코폴리카보네이트의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 특정 폴리카보네이트와 히드록시아릴-말단화된 폴리실록산으로부터 진행하여 폴리실록산-폴리카보네이트 블록 공축합물을 제조하는 방법에 대한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 반응성 압출에 의하여 상기 블록 공축합물을 제조하는 것과 관련이 있다.

(52) CPC특허분류
B29C 48/37 (2019.02)
B29C 48/395 (2019.02)
B29C 48/80 (2019.02)
C08G 64/20 (2013.01)
C08G 77/08 (2013.01)
C08G 77/448 (2013.01)
C08K 5/50 (2013.01)
(72) 발명자
루돌프, 라이너
독일 40764 랑겐펠트 쉴리퍼스트라쎄 36
리젠펠더, 울리히
독일 51469 베르기쉬 글라드바흐 마리얌폴레스트라쎄 41
쾨니크, 토마스
독일 51375 레버쿠젠 하이든스트라쎄 15

명 세 서

청구범위

청구항 1

하나 이상의 히드록시아릴-말단화된 폴리디알킬실록산이 하나 이상의 폴리카보네이트와 용융물로 반응하는 폴리실록산-폴리카보네이트 블록 공축합물의 제조 방법이며,

하나 이상의 예비 반응기 및 고점도 반응기 및 배출 유닛으로 이루어지는 반응기 조합에서 두 단계 이상으로 수행되고,

고점도 반응기에서의 물질 온도가 330 ℃ 내지 370 ℃의 범위 내이고, 압력이 0.03 내지 5 mbar의 범위 내인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 예비 반응기가 일축 또는 이축 압출기로 구성되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 사용되는 배출 유닛이 일축 스크류, 이축 스크류 또는 기어 펌프인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 예비 반응기에서의 물질 온도가 300 ℃ 내지 380 ℃의 범위 내이고, 예비 반응기에서의 압력이 적어도 일시적으로 200 내지 0.1 mbar의 범위 내인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 고점도 반응기에서의 체류 시간이 50 분 미만인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

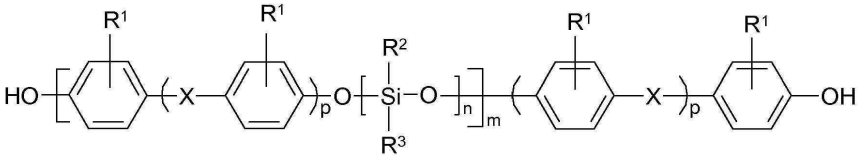
청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리카보네이트가 16,000 내지 28,000 g/mol의 중량 평균 분자량 및 300 내지 900 ppm의 OH 말단기 함유량을 갖는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 히드록시아릴-말단화된 폴리디알킬실록산이 하기 화학식 (1)의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 제조 방법:

<화학식 (1)>



(상기 식에서,

R^1은 H, Cl, Br 또는 C_1 내지 C_4-알킬이고,

R^2 및 R^3은 동일하거나 상이하고, 각각 서로 독립적으로 아릴, C_1 내지 C_{10}-알킬 및 C_1 내지 C_{10}-알킬로 치환된 아릴로부터 선택되고,

X는 단일결합, -CO-, -O-, C_1 내지 C_6-알킬렌, C_2 내지 C_5-알킬리덴, C_5 내지 C_{12}-사이클로알킬리덴 또는 헤테로 원자를 갖는 추가의 방향족 고리에 임의적으로 융합될 수 있는 C_6 내지 C_{12}-아릴렌이고,

n은 1 내지 500의 수이고,

m은 1 내지 10의 수이고,

p는 0 또는 1임).

청구항 11

제10항에 있어서, n이 10 내지 100의 수이고, m이 2 내지 5의 수인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

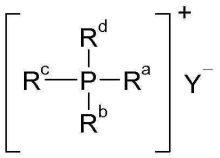
청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 히드록시아릴-말단화된 폴리디알킬실록산이 3,000 내지 20,000 g/mol의 중량 평균 분자량을 갖는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 하기 화학식 (5)의 포스포늄 촉매가 반응 동안에 사용되는 것을 특징으로 하는 제조 방법:

<화학식 (5)>



(상기 식에서,

R^a, R^b, R^c 및 R^d는 동일하거나 상이한 C_1 내지 C_{10}-알킬, C_6 내지 C_{14}-아릴, C_7 내지 C_{15}-아릴알킬 또는 C_5 내지 C_6-사이클로알킬일 수 있고,

Y^-는 히드록시드, 설페이트, 히드로겐설페이트, 히드로겐카보네이트, 카보네이트, 할로겐화물 또는 화학식 $-OR^e$ (여기서, R^e은 C_6 내지 C_{14}-아릴, C_7 내지 C_{15}-아릴알킬 또는 C_5 내지 C_6-사이클로알킬임)의 아록시드 또는 알콕시드로 이루어진 군으로부터 선택된 음이온일 수 있음).

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서, 사용되는 촉매가 테트라페닐포스포늄 페녹시드인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서, 히드록시아릴-말단화된 폴리디알킬실록산이, 사용되는 폴리카보네이트를 기준으로 2 내지 20 중량%의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 있어서, 실록산 및 폴리카보네이트가 3 내지 7 범위 내의 pK_A 값(25 ℃)을 갖는 산의 1종 이상의 유기 또는 무기 염 존재 하에 반응하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 17

제1항 또는 제2항에 따른 제조 방법에 의해 제조되는 폴리실록산-폴리카보네이트 블록 공축합물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 특정 폴리카보네이트와 히드록시아릴-말단화된 폴리실록산으로부터 진행하여 폴리실록산-폴리카보네이트 블록 공축합물을 제조하는 방법에 대한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 반응성 압출에 의하여 상기 블록 공축합물을 제조하는 것과 관련이 있다.

[0002] 본 발명은 더 나아가 본 발명의 제조 방법에 따라 얻어진 폴리실록산-폴리카보네이트 블록 공축합물 및 이러한 공축합물의 사출 성형 및 압출 용도에서의 사용과 관련이 있다.

발명의 내용

[0003] 폴리실록산-폴리카보네이트 블록 공축합물은 저온 충격강도 또는 저온 노치 충격강도, 내화학약품성 및, 실외 내후성과, 및 내노화성 및 난연성과 관련하여 좋은 물성을 갖는 것으로 알려져 있다. 이러한 물성에 관하여서는 이들이 몇몇의 경우에 종래의 폴리카보네이트(비스페놀 A를 기재로 하는 호모폴리카보네이트)보다 우수하다.

[0004] 이러한 공축합물의 공업적 제조 방법은 보통 포스젠을 이용한 계면적 제조 방법을 통하여 단량체로부터 진행된다. 디페닐 카보네이트를 사용하는 용융 에스테르교환 방법을 통하여 이러한 실록산 공축합물을 제조하는 방법 또한 알려져 있다. 그러나, 이러한 방법은 이를 위해 사용된 공업적 설비가 표준 폴리카보네이트를 제조하는 데에 쓰이게 되므로 공장 규모가 크다는 단점을 갖고 있다. 이들 공장 설비에서의 특정 블록 공축합물의 제조 방법은 생산물의 보다 작은 부피 때문에 종종 경제성이 떨어진다. 나아가, 공축합물 제조에 필요한, 예컨대 폴리디메틸실록산과 같은 공급 원료는 공장 설비나 용매 통로의 오염을 초래할 수 있어 공장 설비를 손상시킨다. 그 밖에, 이러한 제조 방법은 포스젠과 같은 유독성의 공급 원료를 필요로 하며, 이는 높은 에너지 수요를 수반한다.

[0005] 계면적 제조 방법을 이용하여 폴리실록산-폴리카보네이트 블록 공중합체를 제조하는 방법은 문헌에 공지되어 있으며, 예컨대 US-A 3 189 662, US-A 3 419 634, DE-B 3 34 782 및 EP 122 535에 기술되어 있다.

[0006] 촉매 존재 하 비스페놀, 디아릴 카보네이트 및 실라놀 말단화된 폴리실록산으로부터 용융 에스테르교환 방법에 의해 폴리실록산 카보네이트 블록 공중합체를 제조하는 방법은 US 5 227 449에 기술되어 있다. 사용된 실록산 화합물은 실라놀 말단기를 갖는 폴리디페닐- 또는 폴리디메틸실록산 텔로머이다. 그러나, 이러한 실라놀 말단기를 갖는 디메틸실록산은 실라놀 말단기를 갖는 디페닐실록산에 비하여 산성 또는 염기성 매질에서 사슬 길이가 감소하면서 자체-축합이 증가하는 경향이 있다고 알려져 있으며 이에 따라 공중합체로 결합하는 것은 더 어려워진다. 이 과정에서 생성된 사이클릭 실록산은 고분자에 남아있게 되고, 이는 전기/전자 분야 적용에 매우 큰 지장을 준다.

[0007] US 5 504 177에서는 비스페놀 및 디아릴 카보네이트와 카보네이트-말단화된 실리콘으로부터 용융 에스테르교환 방법에 의해 블록 코폴리실록산 카보네이트를 제조하는 방법을 기술하고 있다. 실록산의 비스페놀과 디아릴 카보네이트에 대한 큰 불상용성 때문에 실록산의 폴리카보네이트 매트릭스로의 균일한 결합은 용융 에스테르교환 방법을 통하여 도입한다고 하더라도 매우 어렵게 겨우 달성될 수 있다. 더욱이, 단량체로부터 진행하여 블

록 공축합물을 제조하는 것은 매우 어렵다.

[0008] EP 770636에서는 특정 촉매를 사용하여 비스페놀 A와 디아릴 카보네이트로부터 진행하여 블록 코폴리실록산 카보네이트를 얻는 용융 에스테르교환 방법을 기술하고 있다. 이러한 방법의 단점은 마찬가지로 단량체로부터 진행하여 공중합체를 합성하는 것은 매우 어려운 합성 방법이라는 것이다.

[0009] US 5 344 908에서는 용융 에스테르교환 방법에 의해 생성된 OH-말단화된 BPA 올리고카보네이트가 유기 용매 및 산 소거제 존재 하 염소-말단화된 폴리오가노실록산과 반응하는 두 단계 공정을 거쳐 실리콘-폴리카보네이트 블록 공중합체를 제조하는 방법을 기술하고 있다. 이러한 두 단계 공정은 마찬가지로 매우 수행하기 어렵고 공업적 규모의 생산 설비에서만 간신히 수행될 수 있다.

[0010] 이러한 모든 방법에서의 단점으로 실리콘-폴리카보네이트 블록 공중합체 합성의 한 단계 이상에서는 유기 용매가 사용되는 것과 공급원료로서의 포스젠의 사용 및(또는) 공축합물의 좋지 않은 품질을 들 수 있다. 보다 구체적으로, 계면적 제조 방법과 특히 용융 에스테르교환 방법 모두에서 단량체로부터 진행하여 공축합물을 합성하는 것은 매우 어렵다. 예컨대, 용융 방법의 경우, 증발을 막고 단량체를 제거하기 위해 약간의 상대적인 감압과 저온이 필요하다. 몰 질량이 큰 올리고머가 형성된 나중 반응 단계에서만 압력을 낮출 수 있고 더 높은 온도가 사용될 수 있다. 이것은 반응이 여러 단계를 거쳐서만 진행될 수 있음을 뜻하며 반응 시간은 그만큼 길다는 것을 뜻한다.

[0011] 상기 단점을 보완하기 위하여, 상용 폴리카보네이트로부터 진행되는 방법 또한 알려져 있다. 이 방법은, 예컨대, US 5 414 054와 US 5 821 321에 기술되어 있다. 여기서 종래의 폴리카보네이트는 반응성 압출 공정에서 특정 폴리디메틸실록산과 반응한다. 이 방법의 단점은 압출기에서의 짧은 체류시간 내 공축합물 제조를 가능하게 하는 매우 반응성이 큰 에스테르교환 반응 촉매를 사용한다는 것이다. 이러한 에스테르교환 반응 촉매는 생성물에 남아있게 되고 이를 비활성화 시킨다고 하더라도 불충분하게만 비활성화시킬 수 있다. 따라서, 공축합물로부터 만들어진 사출 성형품은 불충분한 내노화성, 보다 구체적으로는 불충분한 내열 노화성을 갖는다. 따라서, 얻어지는 블록 코폴리카보네이트는 고품질 적용에는 적합하지 않다. 계면적 제조 방법으로 얻은 블록 코폴리카보네이트와 비교하여, 생성물은 내노화성 및 역학적인 물성과 같은 적절한 물성을 갖지 않는다.

[0012] DE 19710081에서는 올리고카보네이트 및 특정 히드록시아릴실록산으로부터 진행하여 용융 에스테르교환방법으로 언급된 공축합물을 제조하는 방법이 기술되어 있다. 그러나, 작은 부피의 특정 공축합물 제조를 위한 올리고카보네이트를 산업적 규모에서 제조하는 것은 매우 비싸고 비효율적이다. 이러한 올리고카보네이트는 상대적으로 낮은 분자량과 상대적으로 높은 OH 말단기 농도를 갖는다. 이러한 올리고카보네이트는 흔히 그것의 짧은 사슬 길이 때문에 페놀성 OH 농도가 1000 ppm 이상 된다. 이러한 생성물은 보통 상용될 수 없고 이에 따라 공축합물 제조만을 위해 따로 생성되어야 한다. 그러나, 작은 부피의 전구체 생산으로 산업적 규모의 공장을 운영하는 것은 비경제적이다. 게다가, 이러한 전구체는 생성물에 불순물, 예컨대 잔여 용매, 잔여 촉매 및 반응되지 않은 단량체 등이 존재하기 때문에 폴리카보네이트를 기재로 하는 고분자량 상용 생성물보다 훨씬 더 반응성이 좋다. 이러한 이유때문에, 그 블록 공축합물을 제조하는 데 적합한 대응되는 전구체 또는 방향족 올리고카보네이트는 상용될 수 없다. 게다가, DE 19710081에서 기술된 방법은 짧은 반응 시간 내 블록 공축합물을 제조할 수 없다. 올리고카보네이트의 제조 방법과 블록 공축합물의 제조 방법 모두 총 체류 시간이 1 시간을 훨씬 넘는 여러 단계들을 거쳐 이루어진다. 더욱이, 얻어지는 생성물은 높은 OH 말단기 농도 및 다른 불순물, 예컨대 촉매 잔여물에 의해 최종 생성물의 색깔이 좋지 않기 때문에 공축합물 제조에 적합하지 않다.

[0013] 전술한 출원에서 기재된 방법들 중 어느 것도 종래의 주로 상용되는 폴리카보네이트로부터 생산하거나 폴리실록산-폴리카보네이트 블록 공축합물을 고품질로 생산할 수 없다.

[0014] 여기서 고품질이란 공축합물이 사출 성형이나 압출 공정을 거칠 수 있고 5 g/l 농도의 디클로로메탄, 25 ℃ 하 우베로데 점도계(Ubbelohde viscosimeter)로 측정한 상대 용액 점도가 바람직하게는 1.26 이상, 보다 바람직하게는 1.27 이상, 특히 바람직하게는 1.28 이상을 갖는 것을 의미한다. 더욱이, 대응되는 생성물은 반드시 높은 용융 안정성을 가져야 한다. 게다가, 생성물은 갈변 또는 황변과 같은 변색이 일어나지 않아야 한다.

[0015] 상용되는 폴리카보네이트는 낮은 반응성만을 가지며, 상기 올리고카보네이트 또는 폴리카보네이트 전구체에 반하여 용융 안정성이 매우 좋다. 다시 말해서, 그것은 통상적인 가공 조건 하에서 배합될 수 있거나 어떠한 제한이나 물성의 변화 없이 사출 성형 또는 압출로 가공될 수 있다. 따라서 당업자는 안정제 또는 소광제를 포함할 수도 있는 이러한 폴리카보네이트가 그것의 높은 안정성 때문에 공중합체 제조에 적합하지 않다는 것을 예상

할 수 있다.

[0016] 위에서 나타난 종래 기술로부터, 쟁점은 포스젠과 같은 독성 공급 원료를 필요로 하지 않는 언급한 공축합물 제조를 위한 저렴한 공정을 개발하는 것이다. 그것은 매우 어렵고 대응되는 공업적 규모의 공장에서의 비싼 표준 폴리카보네이트 합성 또는 코폴리카보네이트 합성을 필요로 하기 때문에 또 다른 목적은 단량체로부터, 즉 낮은 분자량의 비스페놀 및 디페닐 카보네이트와 같은 유기 카보네이트로부터 진행하여 공축합물을 제조하는 것을 피하는 것이다. 대신, 본 발명에 따른 방법은 주로 상용되는 폴리카보네이트로부터 공축합물을 제조하는 것을 가능하게 한다. 이러한 방법으로, 예컨대 문헌에, 예를 들면 US 5414054에 대체로 기재된 에스테르교환 방법이 있다. 그러나, 계면적 제조 방법과 비슷한 품질의 공축합물을 얻을 수 있는 방법은 알려져 있지 않다. 또 다른 쟁점으로는 사출 성형 및 압출 용도에 적합한 고품질의 폴리실록산-폴리카보네이트 블록 공축합물을 제조하는 방법을 개발하는 것이 있다. 이 뿐만 아니라, 이 방법은 짧은 반응 시간 내 블록 공중합체를 제조할 수 있어야 한다. 일반적으로, 용융 에스테르교환 방법에 의한 폴리카보네이트 형성은 높은 체류 시간(예컨대 각각의 원하는 점도를 얻기까지 1 시간 초과)의 여러 단계를 거친다. 반면, 블록 공중합체는 짧은 반응 시간 내에 적합한 표적 점성을 갖도록 제조된다.

[0017] 게다가, 값싸게 제조될 수 있는 실록산 성분은 블록 공축합물 제조에 사용될 수 있다. 흔히, 실록산 블록 제조에 몇몇의 백금 또는 루테늄 촉매 작용 하의 여러 반응 단계가 필요하다. 이러한 단계는 실록산 블록 제조 비용을 상당히 증가시키며 폴리실록산-폴리카보네이트 블록 공축합물 생성물의 변색을 초래한다. 그러므로, 본 발명에 따른 방법에서는 루테늄 및(또는) 백금 촉매 작용을 수반하지 않는 단계를 거치는 과정을 통해 제조되고 생성된 공축합물 생성물의 물성에 유해할 수 있는 불순물을 포함하지 않는 실록산 블록을 사용하는 것이 목적이다. 원하지 않는 불순물은 예컨대 전반적으로 강한 염기, 히드록시- 또는 할로겐 이온 아민 및 중금속의 염이 될 수 있다.

[0018] 놀랍게도, 종래적으로 이용 가능한 폴리카보네이트가 특정한 조건 하에 특정 히드록시아릴-말단화된 폴리실록산과 반응하여 고품질 폴리실록산-폴리카보네이트 블록 공축합물을 생산할 수 있는 공정을 개발하는 것이 가능하다.

[0019] 특정 반응성 압출 공정에서, 특히 큰 용융 안정성 및 좋은 가공성을 가진 고품질을 특징으로 하는 고분자량의 폴리실록산-폴리카보네이트 블록 공축합물을 얻을 수 있다는 것이 증명되었다. 본 발명에 따른 방법은 종래 기술의 방법들과 비교하여 용매가 필요 없고 이후 정제 단계가 적거나 필요로 하지 않는다는 장점이 더 있다.

[0020] 놀랍게도, 예컨대, US 5414054 및 US 5821321에서 기술된 것과 같은 공지된 반응성 압출 공정은 본 발명의 실록산 블록이 사용된 경우에 원하는 고분자량의 블록 공축합물을 이끌어 낼 수 없는 것으로 나타났다. 이것은 언급된 미국 출원에서 반응성 압출을 통한 실록산 성분의 폴리카보네이트로의 결합이 가능했기 때문에 놀라웠다. 반면 이러한 경우, 실록산 블록의 결합이나 분자량의 증가도 달성되지 않았다.

[0021] 놀랍게도, 실록산에 약산의 염을 첨가하는 것이 공축합 속도를 올릴 수 있다는 것이 더 발견되었다. 놀랍게도, 실록산에 특정 약산의 염을 첨가함으로써 얻어지는 공중합체의 용융 안정성에 영향을 주지 않으면서 반응기에서의 체류시간이 상당하게 줄여질 수 있다는 것이 발견되었다. 따라서, 반응기에서의 처리량이 상당히 증가될 수 있다.

[0022] 그러므로 본 발명은 예비 반응기 및 고점도 반응기로 이루어진 반응기 조합에서 바람직하게는 280 ℃ 내지 400 ℃, 바람직하게는 300 ℃ 내지 390 ℃, 보다 바람직하게는 320 ℃ 내지 380 ℃, 가장 바람직하게는 330 ℃ 내지 370 ℃ (각각의 경우에 고점도 반응기 내)의 범위 내 온도와 0.001 mbar 내지 50 mbar, 바람직하게는 0.005 mbar 내지 40 mbar, 특히 바람직하게는 0.02 내지 30 mbar, 가장 바람직하게는 0.03 내지 5 mbar (각각의 경우에 고점도 반응기 내)의 압력에서, 바람직하게는 촉매 존재 하에 하나 이상의 히드록시아릴-말단화된 폴리디알킬 실록산 (실록산 성분)이 하나 이상의 폴리카보네이트 용융물과 반응하는 폴리실록산-폴리카보네이트 블록 공축합물 제조를 위한 반응성 압출 공정을 제공한다.

[0023] 사용된 예비 반응기는 바람직하게는 일축 또는 이축 압출기, 특히 바람직하게는 이축 압출기이다. 공정 온도(용융 온도)는 바람직하게는 280 ℃ 내지 400 ℃, 바람직하게는 300 내지 380 ℃이고, 압출기의 한 단계 이상은 0.1 내지 100 mbar의 절대 압력, 보다 바람직하게는 0.5 내지 50 mbar의 절대 압력에서 가동된다.

[0024] 반응성 압출 공정은 바람직하게는 두 단계 이상의 공정에서 수행되고, 여기서 반응기 조합은 바람직하게는 이축- 또는 일축 압출기 및 고점도 반응기로 이루어지며, 생성된 저분자량 해리 생성물은 감압 하 기화에 의하여 제거된다. 이축- 또는 일축 압출기에서, 폴리카보네이트는 용융되고, 임의적으로 마스터배치의 형태로 실리콘 성

분 및 임의의 촉매와 같은 추가의 공급 원료 또한 첨가된다. 게다가, 성분의 혼합 및 예비 반응은 여기서 이루어진다. 예비 생성물은 그 다음에 감압 하 열적 및 역학적 에너지가 공급되는 것과 동시에 그것이 폴리축합물을 생성하기 위하여 완전히 반응하는 곳인 고점도 반응기에 공급된다. 휘발성의 저분자량 해리 생성물 (페놀과 같은 저분자량 축합 생성물) 및 다른 저분자량 구성 성분은 예비 반응기 (일축 또는 이축 압출기)에서, 예비 반응기의 하류 및(또는) 고점도 반응기에서 제거될 수 있다. 선호되는 실시양태에서, 저분자량 구성 성분은 예비 반응기의 초기 단계에서 감압 하 제거된다. 이것은 바람직하게는 두 진공 단계에서 행해지며, 첫 번째 진공 단계는 바람직하게는 10 내지 800 mbar의 절대 압력, 보다 바람직하게는 50 내지 500 mbar의 절대 압력, 두 번째 진공 단계는 바람직하게는 0.1 내지 100 mbar의 절대 압력, 보다 바람직하게는 0.5 내지 50 mbar의 절대 압력에서 가동된다. 고점도 반응기에서의 반응은 감압 하에서 마찬가지로 수행된다. 감압은 0.001 mbar 내지 50 mbar, 바람직하게는 0.005 mbar 내지 40 mbar, 특히 바람직하게는 0.02 내지 30 mbar, 가장 바람직하게는 0.03 내지 5 mbar 절대 압력이다.

[0025] 본 발명에 따라서 사용된 고점도 반응기는 우수한 혼합과 함께 충분한 체류 시간을 제공하고, 본 발명에 따라 요구되는 감압 하에 용융물을 두도록 하는 고점도 물질의 가공처리를 위해 적합한 장치이다. 특허 문헌은 원칙적으로 이러한 요구 사항을 충족시키고 본 발명에 따라 사용될 수 있는 수많은 장치를 기술한다. 예컨대, EP 460 466 (LeA27024), EP 528 210, EP 638 354, EP 715 881, EP 715 882, EP 798 093에 따른 반응기 또는 EP 329 092에 따른 반응기, EP 517 068, EP 1 436 073 또는 WO 20021114에 따른 반응기 또는 EP 222 599에 따른 반응기를 사용하는 것이 가능하다.

[0026] 동적 자기-세정(kinematic self-cleaning)이 있고 축 위에 상쇄를 이루고 같은 방식으로 회전하며, 반드시 그것의 둘레 또는 둘러싸는 하우징 위에 분포된 스트리퍼(strippers)가 있는 원판이어야 하는 것은 아닌 두 개 이상의 평행 샤프트로 이루어진 EP 460 466 (LeA27024)에 따른 반응기를 사용하는 것이 선호된다. 이 반응기/믹서는 스트리퍼의 모든 표면이 동적으로 세정되는 것을 특징으로 하며, 특히 같은 방식으로 평행하게 회전하는 샤프트와 함께, 만약 하우징에 의해 세정 된다면 믹서를 관통하는 임의의 방사상 구역에서 샤프트의 스트리퍼의 모든 바깥쪽을 향하는 표면은 축은 회전의 중심과 동심원이나, 그렇지 않다면 거의 곡률 반경에 따라 축 분리가 생기고 볼록하며, 인접한 샤프트 또는 그것의 스트리퍼에 의해 세정되는 것을 특징으로 하며, 특히 동일한 속도로 회전하는 회전자(rotors)의 경우, 믹서를 관통하는 임의의 방사상 구역에서 샤프트의 스트리퍼의 모든 안쪽을 향하는 표면은 대략 곡률 반경과 같은 축 분리를 가지고 오목하며, 또 다른 인접한 샤프트의 스트리퍼에 의해 세정되는 것을 특징으로 한다. 더 나은 혼합을 위해, 용융물은 추가의 믹싱 요소를 통하여 진행될 수 있다. 예컨대, 정적 혼합물(static mixture)이 예비 반응기 및 고점도 반응기 사이에 사용될 수 있다.

[0027] 고점도 반응기로부터 반응된 공축합물을 배출하기 위하여, 본 발명에 부합되게 일축 스크류, 이축 스크류 또는 기어 펌프가 사용된다. 임의적으로, 첨가제 및(또는) 혼합물도 공급되어 혼합된다. 혼합물은 배출 유닛 안에서 또는 하류 정적 믹서에서 혼합될 수 있다. 종래 기술에 따르면, 용융물은 하나 이상의 노즐에 의하여 형성되고 펠릿화 장치에 의해 분쇄된다.

[0028] 본 발명에 따른 공정을 통하여, 대응되는 블록 공축합물은 짧은 반응 시간 내에 얻을 수 있다. 여기서 "짧은 반응 시간"이란, 낮은 분자량을 갖는 폴리카보네이트를 (용융 상태로부터) 원하는 점도를 가지며 실록산 성분이 결합된 블록 공축합물로 축합하는 데 필요한 반응 시간을 말한다. 반응 시간은 바람직하게는 1 시간 이내, 특히 바람직하게는 50 분 이내, 가장 바람직하게는 40 분 이내이다. 특히 선호되는 실시양태에서, 반응 시간은 30 분 이내, 특히 바람직하게는 20 분 이내이다.

[0029] 본 발명에 따른 공정에 의해 얻어진 본 발명의 생성물은 이하의 특징이 가급적 눈에 띈다: 높은 공정 온도(280 내지 350 ℃)에서 상승된 용융 안정성 및 큰 구조 점도. 이러한 특징은 종래의 생성물에서도, 즉 계면적 제조 방법에 의해 얻어진 것에서도 발견되나, 용융 안정성이 더 낮고 구조 점도가 그렇게 뚜렷하지 않다. 게다가, 본 발명의 블록 공축합물은 종래의 비스페놀 A를 기재로 하는 폴리카보네이트와 비교하여 더 큰 임계 벽 두께(wall thickness)가 나타난다.

[0030] 본 발명에서 "C_1-C_4-알킬"이란, 예컨대, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸이고; 더불어 "C_1-C_6-알킬"은, 예컨대, n-펜틸, 1-메틸부틸, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 네오펜틸, 1-에틸프로필, 사이클로헥실, 사이클로펜틸, n-헥실, 1,1-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 또는 1-에틸-2-메틸프로필이고; 또한 "C_1-C_{10}-알킬"은, 예컨대, n-헵틸 및 n-옥틸, 피나실, 아다만틸, 이성질체 멘틸, n-노닐, n-데실이고; 또한 C_1-C_{34}-알킬은, 예컨대, n-도데실, n-트리데실, n-테트라데실, n-헥사데실 또는 n-옥타데실이다. 이는 예컨대, 아랄킬 또는 알킬아릴, 알킬페닐 또는 알킬카보닐 라디칼에서의 대응되는 알킬 라디칼에도 마찬가지로 적용된다. 대응되는 히드록시알킬 또는 아랄킬 또는 알킬아릴 라디칼에서 알킬렌 라디칼은, 예컨대, 상기 알킬 라디칼에 대응되는 알킬렌 라디칼이다.

[0031] "아릴" 은 6 내지 34개의 골격 탄소 원자를 갖는 카보사이클릭 방향족 라디칼이다. 아랄킬 라디칼로도 불리는 아릴알킬 라디칼의 방향족 모이어티(moiety) 및 보다 복잡한 기, 예컨대 아릴카보닐 라디칼의 아릴 부분에도 마찬가지로 적용된다.

[0032] "C_6-C_{34}-아릴"의 예시로는 페닐, o-, p-, m-톨릴, 나프틸, 페난트레닐, 안트라세닐 또는 플루오레닐이 있다.

[0033] "아릴알킬" 또는 "아랄킬"은 각각의 경우 독립적으로 직쇄, 사이클릭, 상기와 같이 정의된 분지 또는 비분지된 알킬 라디칼이며, 이는 상기 정의된 바와 같은 아릴 라디칼에 의해 일치환, 다중치환 또는 완전히 치환될 수 있다.

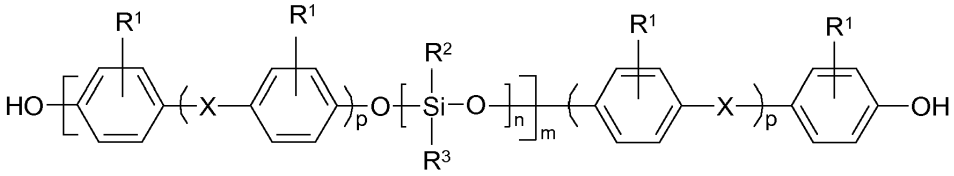
[0034] 상기 열거는 제한이 아닌 예시로서 이해되어야 한다.

[0035] 본 발명에서 ppm 및 ppb는 달리 언급되어 있지 않는 한 중량부의 의미로 이해될 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 사용된 실록산 성분은 바람직하게는 화학식 (1)의 폴리실록산이다:

[0037] <화학식 (1)>



[0038]

[0039] 상기 식에서,

[0040] R^1은 H, Cl, Br 또는 C_1 내지 C_4-알킬, 바람직하게는 H 또는 메틸, 특히 바람직하게는 H이고,

[0041] R^2 및 R^3은 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 서로 독립적으로 아릴, C_1 내지 C_{10}-알킬 및 C_1 내지 C_{10}-알킬아릴로부터 선택되고, 바람직하게는 R^2 및 R^3은 메틸이고,

[0042] X는 단일결합, -CO-, -O-, C_1- 내지 C_6-알킬렌, C_2 내지 C_5-알킬리덴, C_5 내지 C_{12}-사이클로알킬리덴 또는 헤테로원자를 갖는 추가의 방향족 고리로 임의적으로 융합될 수 있는 C_6 내지 C_{12}-아릴렌이고, X는 바람직하게는 단일결합, C_1 내지 C_5-알킬렌, C_2 내지 C_5-알킬리덴, C_5 내지 C_{12}-사이클로알킬리덴, -O-, -CO-이고, X는 보다 바람직하게는 단일결합, 이소프로필리덴, C_5 내지 C_{12}-사이클로알킬리덴 또는 산소, 가장 바람직하게는 이소프로필리덴이고,

[0043] n은 1 내지 500, 바람직하게는 10 내지 400, 특히 바람직하게는 10 내지 100, 가장 바람직하게는 20 내지 60인 숫자이고,

[0044] m은 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 6, 특히 바람직하게는 2 내지 5인 숫자이고,

[0045] p는 0 또는 1, 바람직하게는 0이고,

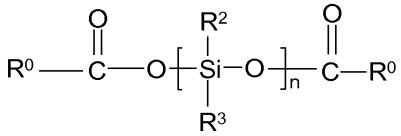
[0046] n과 m을 곱한 값은 바람직하게는 12 내지 400, 보다 바람직하게는 15 내지 200이다.

[0047] 겔 투과 크로마토그래피 및 BPA (비스페놀 A) 표준에 의해 측정된 실록산 성분의 중량 평균 분자량은 바람직하게는 3,000 내지 20,000 g/mol, 특히 바람직하게는 3,500 내지 15,000 g/mol이다.

[0048] 특히 매우 선호되는 것은 실록산 성분으로 R^2 및 R^3 라디칼이 모두 메틸, R^1 라디칼이 수소, p가 0인 화학식 (1)의 히드록시아릴-말단화된 실록산을 사용하는 것이다.

[0049] 화학식 (1)의 실록산은 일반 화학식 (2)의 직쇄의 α,ω-비스아실옥시-폴리디알킬실록산과 2개 이상의 페놀성 히드록실기를 갖는 하나 이상의 방향족 화합물이 반응하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있고, 여기서 일반 화학식 (2)는 하기와 같고, 화학식 (2)의 화합물 및 방향족 화합물은 화학식 (2)의 화합물 중의 아실옥시기에 대한 방향족 화합물 중의 페놀성 히드록실기의 몰 비율이 2.0 미만인 몰 비율에서 반응한다.

[0050] <화학식 (2)>

[0051] 

[0052] 상기 식에서, R^0은 아릴, C_1 내지 C_{10}-알킬 또는 C_1 내지 C_{10}-알킬아릴이고,

[0053] R^2 및 R^3은 동일하거나 상이하며, 서로에 대해 각각 독립적으로 아릴, C_1 내지 C_{10}-알킬 및 C_1 내지 C_{10}-알킬아릴에서 선택되며, 바람직하게는 R^2 및 R^3 모두 메틸이고,

[0054] n은 1 내지 500, 바람직하게는 10 내지 400, 특히 바람직하게는 10 내지 100, 가장 바람직하게는 20 내지 60인 숫자이다.

[0055] 특히 선호되는 실시양태에서 두 개 이상의 페놀성 히드록실기를 갖는 방향족 화합물은 비스페놀성 화합물 또는 그것의 히드록실-작용성 올리고머이다.

[0056] 화학식 (1)의 실록산 제조는 바람직하게는 톨루엔, 자일렌, 클로로벤젠 등과 같은 방향족 탄화수소, 아세트산 및 다른 C3 내지 C6 유기 카복실산과 같은 극성 유기산에서 선택된 불활성 용매에서 바람직하게 수행된다. 반응은 나트륨 또는 칼륨 아세테이트와 같은 유기산의 금속염에서 바람직하게 선택한 촉매 존재 하에서 수행될 수 있다. 실록산 축합 반응에서 촉매 작용을 하는 것으로 당 업계에 알려진 다른 촉매 또한 사용될 수 있다.

[0057] 본 발명에 따른 방법에서, 화학식 (1)의 실록산 성분은 각각 사용된 폴리카보네이트를 기준으로 바람직하게는 0.5 내지 50 중량%, 보다 바람직하게는 1 내지 40 중량%, 특히 바람직하게는 2 내지 20 중량%, 가장 바람직하게는 2.5 내지 10 중량% 및 특히 2.5 중량% 내지 7.5 중량%의 양으로 사용된다.

[0058] 본 발명에서 폴리카보네이트란 호모폴리카보네이트 및 코폴리카보네이트 모두를 말한다.

[0059] 폴리에스테르카보네이트를 포함하여, 본 발명에 따른 사용을 위한 폴리카보네이트는 포스젠을 이용한 공지된 계면적 제조 방법 또는 공지된 용융 에스테르교환 방법에 의해 제조될 수 있다. 용융 에스테르교환 방법에 의해 제조된 폴리카보네이트가 특히 선호된다.

[0060] 본 발명에 따른 적합한 폴리카보네이트에서의 카보네이트기의 일부, 바람직하게는 80 mol% 이하, 보다 바람직하게는 20 mol% 내지 50 mol%는 방향족 디카복실 에스테르기에 의해 치환될 수 있다. 분자 사슬에 결합된 탄산의 산 라디칼과 방향족 디카복실산의 산 라디칼 모두를 포함하는 이러한 폴리카보네이트는 정확히는 방향족 폴리에스테르카보네이트이다. 간단하게 하기 위해, 그것은 본 출원에서 열가소성 방향족 폴리카보네이트의 포괄적인 용어에 의해 다루어지고 있다.

[0061] 폴리카보네이트는 알려진 방법에 의해 디페놀, 탄산 유도체, 임의적으로 사슬 종결자 및 임의적으로 분지제로부터, 폴리에스테르카보네이트의 제조를 위해 탄산 유도체의 한 부분을 방향족 폴리카보네이트에서 대체될 카보네이트 구조 단위에 따라 방향족 디카복실산 또는 디카복실산의 유도체로, 구체적으로는 방향족 디카복실산 에스테르 구조 단위로 대체함으로써 제조된다.

[0062] 폴리카보네이트 제조의 예시로 문헌 [Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Volume 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964]를 참조할 수 있다.

[0063] 폴리카보네이트 제조를 위한 본 발명에 따른 제조 방법에 적합한 디페놀은 종래 기술에 수차례 기술되어왔다.

[0064] 적합한 디페놀은, 예컨대, 히드로퀴논, 레조시놀, 디히드록시디페닐, 비스(히드록실-페닐)알칸, 비스(히드록시

페닐) 설파이드, 비스(히드록시페닐) 에테르, 비스(히드록시페닐) 케톤, 비스(히드록시페닐) 설폰, 비스(히드록시페닐) 설폭시드, α,α'-비스(히드록실페닐)디이소프로필벤젠, 그것의 알킬화된, 고리-알킬화된 및 고리-할로겐화된 화합물이다.

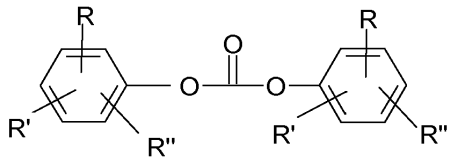
[0065] 바람직한 디페놀은 4,4'-디히드록시디페닐, 2,2-비스(4-히드록시페닐)1-페닐프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)페닐에탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,4-비스(4-히드록시페닐)2-메틸부탄, 1,3-비스[2-(4-히드록시페닐)2-프로필]벤젠 (비스페놀 M), 2,2-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)프로판, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)메탄, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)설폰, 2,4-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)2-메틸부탄 및 1,3-비스[2-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)2-프로필]벤젠이다.

[0066] 특히 바람직한 디페놀은 4,4'-디히드록시디페닐, 1,1-비스(4-히드록시페닐)페닐에탄 및 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판이다. 이들과 더 적합한 다른 디히드록시아릴 화합물은 예컨대, DE-A 3 832 396, FR-A 1 561 518, 문헌 [H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964, p. 28 ff.; p.102 ff.] 및 문헌 [D.G. Legrand, J.T. Bendler, Handbook of Polycarbonate Science and Technology, Marcel Dekker New York 2000, p. 72 ff.]에 기술되어 있다.

[0067] 호모폴리카보네이트의 경우, 하나의 디페놀만이 사용된다; 코폴리카보네이트의 경우, 복수의 디페놀이 사용된다; 비록 최대 청결성을 갖는 원료로 작업하는 것이 이상적이지만, 사용되는 디페놀, 및 합성에 첨가되는 모든 다른 화학약품 및 보조제는 화합물 자체의 합성, 처리 및 보관 과정으로부터 기인하는 불순물에 의해 오염될 수 있음을 알 수 있을 것이다.

[0068] 용융 에스테르교환 방법에서 디히드록시아릴 화합물과의 반응에 적합한 디아릴 카보네이트는 일반 화학식 (3)을 갖는 것들이다.

[0069] <화학식(3)>

[0070] 

[0071] 상기 식에서,

[0072] R, R' 및 R"은 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C_1 내지 C_{34}-알킬, C_7 내지 C_{34}-알킬아릴 또는 C_6 내지 C_{34}-아릴이고,

[0073] R은 추가적으로 R'''이 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C_1 내지 C_{34}-알킬, C_7 내지 C_{34}-알킬아릴 또는 C_6 내지 C_{34}-아릴인 -COO-R'''이 될 수도 있다.

[0074] 선호되는 디아릴 카보네이트는, 예컨대, 디페닐 카보네이트, 메틸페닐 페닐 카보네이트 및 디(메틸페닐) 카보네이트, 4-에틸페닐 페닐 카보네이트, 디(4-에틸페닐) 카보네이트, 4-n-프로필페닐 페닐 카보네이트, 디(4-n-프로필페닐) 카보네이트, 4-이소프로필페닐 페닐 카보네이트, 디(4-이소프로필페닐) 카보네이트, 4-n-부틸페닐 페닐 카보네이트, 디(4-n-부틸페닐) 카보네이트, 4-이소부틸페닐 페닐 카보네이트, 디(4-이소부틸페닐) 카보네이트, 4-tert-부틸페닐 페닐 카보네이트, 디(4-tert-부틸페닐) 카보네이트, 4-n-펜틸페닐 페닐 카보네이트, 디(4-n-펜틸페닐) 카보네이트, 4-n-헥실페닐 페닐 카보네이트, 디(4-n-헥실페닐) 카보네이트, 4-이소옥틸페닐 페닐 카보네이트, 디(4-이소옥틸페닐) 카보네이트, 4-n-노닐페닐 페닐 카보네이트, 디(4-n-노닐페닐) 카보네이트, 4-사이클로헥실페닐 페닐 카보네이트, 디(4-사이클로헥실페닐) 카보네이트, 4-(1-메틸-1-페닐에틸)페닐 페닐 카보네이트, 디[4-(1-메틸-1-페닐에틸)페닐] 카보네이트, 바이페닐-4-일 페닐 카보네이트, 디(바이페닐-4-일) 카보네이트, 4-(1-나프틸)페닐 페닐 카보네이트, 4-(2-나프틸)페닐 페닐 카보네이트, 디[4-(1-나프틸)페닐] 카보네이트, 디[4-(2-나프틸)페닐] 카보네이트, 4-페녹시페닐 페닐 카보네이트, 디(4-페녹시페닐) 카보네이트, 3-펜타데실페닐 페닐 카보네이트, 디(3-펜타데실페닐) 카보네이트, 4-트리틸페닐 페닐 카보네이트, 디(4-트리틸페닐) 카보네이트, (메틸 살리실레이트) 페닐 카보네이트, 디(메틸 살리실레이트) 카보네이트, (에틸 살리실레이트)

페닐 카보네이트, 디(에틸 살리실레이트) 카보네이트, (n-프로필 살리실레이트) 페닐 카보네이트, 디(n-프로필 살리실레이트) 카보네이트, (이소프로필 살리실레이트) 페닐 카보네이트, 디(이소프로필 살리실레이트) 카보네이트, (n-부틸 살리실레이트) 페닐 카보네이트, 디(n-부틸 살리실레이트) 카보네이트, (이소부틸 살리실레이트) 페닐 카보네이트, 디(이소부틸 살리실레이트) 카보네이트, (tert-부틸 살리실레이트) 페닐 카보네이트, 디(tert-부틸 살리실레이트) 카보네이트, 디(페닐 살리실레이트) 카보네이트 및 디(벤질 살리실레이트) 카보네이트이다.

[0075] 특히 선호되는 디아릴 화합물로는 디페닐 카보네이트, 4-tert-부틸페닐 페닐 카보네이트, 디(4-tert-부틸페닐) 카보네이트, 바이페닐-4-일-페닐 카보네이트, 디(바이페닐-4-일) 카보네이트, 4-(1-메틸-1-페닐에틸)페닐 페닐 카보네이트, 디[4-(1-메틸-1-페닐에틸)페닐] 카보네이트 및 디(메틸 살리실레이트) 카보네이트가 있다.

[0076] 특히 매우 선호되는 것은 디페닐 카보네이트이다.

[0077] 한 개의 디아릴 카보네이트 또는 다양한 디아릴 카보네이트를 사용하는 것은 가능하다.

[0078] 모노히드록시아릴 화합물로부터 제조된 디아릴 카보네이트는 모노히드록시아릴 화합물의 잔여물과도 사용될 수 있다. 모노히드록시아릴 화합물의 잔여물은 20 중량% 이하, 바람직하게는 10 중량% 이하, 보다 바람직하게는 5 중량% 이하, 가장 바람직하게는 2 중량% 이하이다.

[0079] 폴리카보네이트는 적은 양의 사슬 종결자 및 분지제를 사용하여 의식적으로 및 제어되는 방식으로 수정될 수 있다. 적합한 사슬 종결자 및 분지제는 문헌에 공지되어 있다. 몇몇은, 예컨대, DE-A 38 33 953에 기술되어 있다. 바람직하게 사용되는 사슬 종결자에는 페놀 또는 알킬페놀, 특히 페놀, p-tert-부틸페놀, 이소옥틸페놀, 쿠밀페놀, 그것의 클로로탄산 에스테르 또는 모노카복실산의 산염화물 또는 이러한 사슬 종결자의 혼합물이 있다. 선호되는 사슬 종결자에는 페놀, 쿠밀페놀, 이소옥틸페놀, p-tert-부틸페놀, 특히 페놀이 있다.

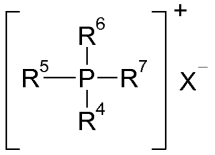
[0080] 분지제로 적합한 화합물의 예시로 세 개 이상, 바람직하게는 세 개 또는 네 개의 히드록실기를 갖는 방향족 또는 지방족 화합물이 있다. 세 개 또는 세 개 초과의 페놀성 히드록실기를 갖는 특히 적합한 예시로 플로로글루시놀, 4,6-디메틸-2,4,6-트리(4-히드록시-페닐)헵트-2-엔, 4,6-디메틸-2,4,6-트리(4-히드록시페닐)헵탄, 1,3,5-트리(4-히드록시페닐)-벤젠, 1,1,1-트리(4-히드록시페닐)에탄, 트리(4-히드록시페닐)-페닐메탄, 2,2-비스(4,4-비스(4-히드록시페닐)사이클로헥실]프로판, 2,4-비스(4-히드록시페닐-이소프로필)페놀, 테트라(4-히드록시-페닐)-메탄이 있다.

[0081] 분지제로서 적합한 다른 3관능 화합물의 예시로 2,4-디히드록시벤조산, 트리메스산, 시아누르산 클로라이드 및 3,3-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)-2-옥소-2,3-디히드로인돌이 있다.

[0082] 특히 선호되는 분지제로 3,3-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)-2-옥소-2,3-디히드로인돌 및 1,1,1-트리(4-히드록시페닐)에탄이 있다.

[0083] 폴리카보네이트 제조를 위한 용융 에스테르교환 방법에서 사용된 촉매는 문헌에 공지된 염기성 촉매, 예컨대 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 히드록시드 및 산화물 및(또는) 오늄염, 예컨대 암모늄염 또는 포스포늄염이 될 수 있다. 합성에서 선호되는 것은 오늄염, 보다 바람직하게는 포스포늄염을 사용하는 것이다. 이러한 포스포늄염은, 예컨대, 일반 화학식 (4)를 갖는 것들이다.

[0084] <화학식 (4)>

[0085] 

[0086] 상기 식에서,

[0087] R^{4-7}은 동일하거나 상이하며, 임의적으로 치환된 C_1 내지 C_{10}-알킬, C_6 내지 C_{14}-아릴, C_7 내지 C_{15}-아릴알킬 또는 C_5 내지 C_6-사이클로알킬 라디칼, 바람직하게는 메틸 또는 C_6 내지 C_{14}-아릴, 보다 바람직하게는 메틸 또는 페닐이고,

[0088] X^-는 히드록시드, 설페이트, 히드로겐설페이트, 히드로겐카보네이트, 카보네이트, 할로겐화물 바람직하게는 클로

라이드, 및 R^8이 임의적으로 치환된 C_6 내지 C_{14}-아릴, C_7 내지 C_{15}-아릴알킬, C_5 내지 C_6-사이클로알킬 또는 C_1 내지 C_{20}-알킬 라디칼, 바람직하게는 페닐인 화학식 $-OR^8$의 아록시드 또는 알콕시드의 군에서 선택된 음이온이다.

[0089] 특히 선호되는 촉매는 테트라페닐포스포늄 클로라이드, 테트라페닐포스포늄 히드록시드 및 테트라페닐포스포늄 페녹시드, 특히 매우 선호되는 것은 테트라페닐포스포늄 페녹시드이다.

[0090] 촉매는 디히드록시아릴 화합물 1몰을 기준으로 하여 바람직하게는 10^{-8} 내지 10^{-3} mol, 보다 바람직하게는 10^{-7} 내지 10^{-4} mol의 양으로 사용된다.

[0091] 중축합 속도를 증가시키기 위해 조촉매를 임의적으로 사용할 수도 있다.

[0092] 이러한 것에는, 예컨대, 리튬, 나트륨 및 칼륨의 히드록시드, 임의적으로 치환된 C_1 내지 C_{10}-알콕시드 및 C_6 내지 C_{14}-아록시드, 바람직하게는 나트륨의 히드록시드, 임의적으로 치환된 C_1 내지 C_{10}-알콕시드 또는 C_6 내지 C_{14}-아록시드와 같은 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 알칼리염이 있다. 선호되는 것은 나트륨 히드록시드, 나트륨 페녹시드 또는 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판의 이나트륨 염이다.

[0093] 만약 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온이 염의 형태로 공급된다면, 예컨대 원자 흡수 분광법으로 측정된 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온의 양은 생성될 폴리카보네이트를 기준으로 1 내지 500 ppb, 바람직하게는 5 내지 300 ppb, 가장 바람직하게는 5 내지 200 ppb이다. 그러나, 본 발명에 따른 방법의 선호되는 실시양태에서는 알칼리 금속염이 사용되지 않는다.

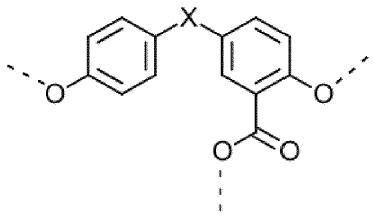
[0094] 폴리카보네이트 합성의 수행은 연속 공정 또는 배치형일 수 있다.

[0095] 특정 실시양태에서, 수분 함유량이 0.01 내지 0.40, 바람직하게는 0.05 내지 0.35 중량%인 폴리카보네이트가 사용된다.

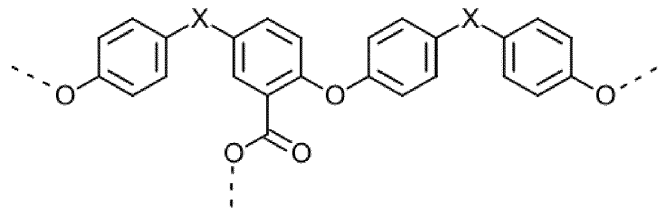
[0096] 바람직하게, 폴리카보네이트는 겔 투과 크로마토그래피 및 BPA (비스페놀 A) 표준에 의해 측정된 중량 평균 분자량이 16,000 내지 28,000 g/mol, 바람직하게는 17,000 내지 27,000 g/mol, 특히 바람직하게는 18,000 내지 26,500 g/mol이고, 페놀성 OH기는 250 ppm 내지 1000 ppm, 바람직하게는 300 내지 900 ppm, 특히 바람직하게는 350 내지 800 ppm의 양을 갖는다. 선호되는 실시양태에서, 폴리카보네이트는 5 g/l 농도의 디클로로메탄, 25 ℃ 하 우베로데 점도계로 측정한 상대 용액 점도(η_{rel})가 1.16 내지 1.30, 바람직하게는 1.17 내지 1.28, 보다 바람직하게는 1.18 내지 1.27을 갖는다.

[0097] 특히 선호되는 실시양태에서, 특정 재배열 구조를 포함하는 폴리카보네이트가 사용된다. 이 실시양태에서 사용되는 폴리카보네이트는 하기의 화학식 (I) 내지 (IV)의 구조를 하나 이상, 보다 바람직하게는 하나 초과를 포함한다.

[0098] <화학식 (I)>

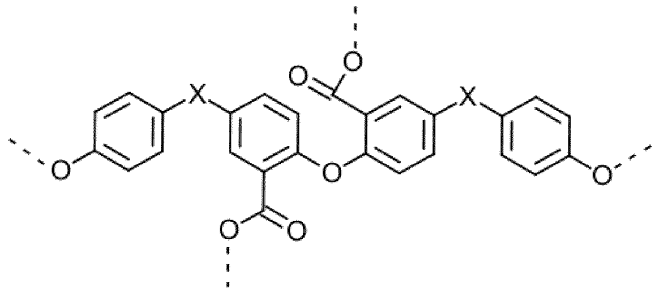
[0099] 

[0100] <화학식 (II)>



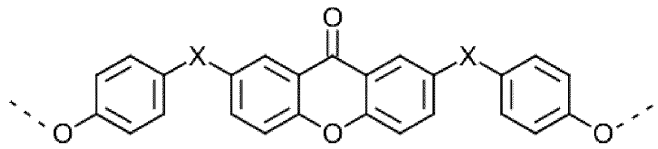
[0101]

[0102] <화학식 (III)>



[0103]

[0104] <화학식 (IV)>



[0105]

[0106] 상기 식들에서,

[0107] 페닐 고리는 비치환되거나 C_1 내지 C_8-알킬 및(또는) 할로겐, 바람직하게는 C_1 내지 C_4-알킬, 보다 바람직하게는 메틸에 의해 독립적으로 일치환- 또는 이치환되고,

[0108] X는 단일결합, C_1 내지 C_6-알킬렌, C_2 내지 C_5-알킬리덴 또는 C_5 내지 C_6-사이클로알킬리덴, 바람직하게는 단일결합 또는 C_1 내지 C_4-알킬렌, 및 특히 바람직하게는 이소프로필리덴이고,

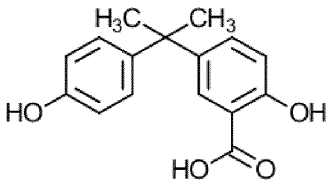
[0109] 구조 단위 화학식 (I) 내지 화학식 (IV)에서 --- 로 표시되는 결합은 카복실레이트기의 각 부분이다.

[0110] 선호되는 실시양태에서 구조 단위 (I) 내지 (IV)의 양은 총 60 내지 1500 ppm, 보다 바람직하게는 70 내지 1200 ppm, 가장 바람직하게는 80 내지 850 ppm (폴리카보네이트를 기준으로, 가수분해 후 측정)이 된다.

[0111] 언급된 재배열 구조들은 서로에 대해 다른 양 및 비율로 나타날 수 있다. 그것의 양은 폴리카보네이트 조성의 총 가수분해에 의해 측정될 수 있다.

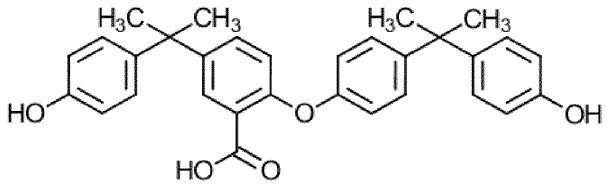
[0112] 재배열 구조의 양을 측정하기 위해서, 특정 폴리카보네이트는 총 가수분해의 영향을 받으며 이에 따라 HPLC에 의해 양이 측정되는 화학식 (Ia) 내지 (IVa)의 대응되는 분해 생성물이 형성된다. (이것은, 예컨대, 이하와 같이 수행될 수 있다: 폴리카보네이트 시료는 나트륨 메톡시드에 의하여 환류 하에 가수분해 된다. 대응되는 용액은 산성화되고 건조 상태로 농축된다. 건조 잔여물은 아세토니트릴에 용해되며 화학식 (Ia) 내지 (IVa)의 페놀성 화합물은 HPLC-UV 검출방법에 의해 측정된다.

[0113] <화학식 (Ia)>



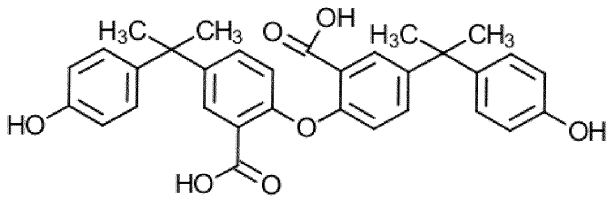
[0114]

[0115] <화학식 (IIa)>



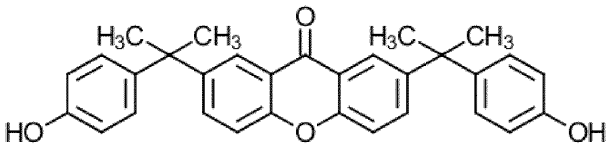
[0116]

[0117] <화학식 (IIIa)>



[0118]

[0119] <화학식 (IVa)>



[0120]

[0121] 바람직하게는, 화학식 (Ia)의 방출되는 화합물 양은 폴리카보네이트를 기준으로 20 내지 800 ppm, 보다 바람직하게는 25 내지 700 ppm, 특히 바람직하게는 30 내지 500 ppm이다.

[0122] 바람직하게는, 화학식 (IIa)의 방출되는 화합물 양은 폴리카보네이트를 기준으로 0 (즉, 10 ppm의 검출 제한값 미만) 내지 100 ppm, 보다 바람직하게는 0 내지 80 ppm, 특히 바람직하게는 0 내지 50 ppm이다.

[0123] 바람직하게는, 화학식 (IIIa)의 방출되는 화합물 양은 폴리카보네이트를 기준으로 10 내지 800 ppm, 더 바람직하게는 10 내지 700 ppm, 보다 바람직하게는 20 내지 600 ppm, 가장 바람직하게는 30 내지 350 ppm이다.

[0124] 바람직하게는, 화학식 (IVa)의 방출되는 화합물 양은 폴리카보네이트를 기준으로 0 (즉, 10 ppm의 검출 제한값 미만) 내지 300 ppm, 바람직하게는 10 내지 250 ppm, 가장 바람직하게는 20 내지 200 ppm이다.

[0125] 단순화를 위하여, 화학식 (I) 내지 (IV)의 구조의 양은 방출되는 화학식 (Ia) 내지 (IVa)의 화합물의 각각의 양과 동등하다고 본다.

[0126] 본 발명에 따라 사용된 폴리카보네이트가 재배열 구조 (I) 내지 (IV)를 포함할 때, 본 발명에 따라 얻어진 공축합물에도 이들이 존재한다.

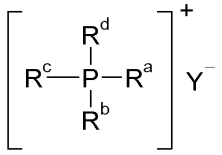
[0127] 촉매를 사용하여 본 발명에 따른 사용을 위한 폴리카보네이트와 본 발명에 따른 사용을 위한 실록산을 반응시키는 것이 선호된다. 촉매 없이 반응시키는 것도 원칙적으로 가능하나, 이러한 경우 더 높은 온도와 더 긴 체류 시간을 필요로 할 수 있다.

[0128] 본 발명에 따른 방법에 적합한 촉매로는, 예컨대, 암모늄 촉매, 예컨대 테트라메틸암모늄 히드록시드, 테트라메틸암모늄 아세테이트, 테트라메틸암모늄 플루오라이드, 테트라메틸암모늄 테트라페닐보라네이트, 디메틸-디페닐

-암모늄 히드록시드, 테트라에틸암모늄 히드록시드, 세틸트리메틸암모늄 테트라페닐보라네이트 및 세틸트리메틸암모늄 페녹시드가 있다.

[0129] 특히 적합한 촉매는 화학식 (5)의 포스포늄 촉매이다:

[0130] <화학식 (5)>

[0131] 

[0132] 상기 식에서 R^a, R^b, R^c 및 R^d는 동일하거나 상이한 C_1 내지 C_{10}-알킬, C_6 내지 C_{14}-아릴, C_7 내지 C_{15}-아릴알킬, 또는 C_5 내지 C_6-사이클로알킬, 바람직하게는 메틸 또는 C_6 내지 C_{14}-아릴, 보다 바람직하게는 메틸 또는 페닐이고, Y^-는 히드록시드, 설페이트, 히드로겐설페이트, 히드로겐카보네이트, 카보네이트 또는 할로겐화물, 바람직하게는 클로라이드, 또는 R^e가 C_6 내지 C_{14}-아릴, C_7 내지 C_{15}-아릴알킬 또는 C_5 내지 C_6-사이클로알킬, 바람직하게는 페닐일 수 있는 화학식 $-OR^e$의 아록시드 또는 알콕시드와 같은 음이온일 수 있다.

[0133] 특히 선호되는 촉매는 테트라페닐포스포늄 클로라이드, 테트라페닐포스포늄 히드록시드 및 테트라페닐포스포늄 페녹시드이고; 특히 매우 선호되는 촉매는 테트라페닐포스포늄 페녹시드이다.

[0134] 촉매는 전체 조성물을 기준으로, 바람직하게는 0.0001 내지 1.0 중량%, 바람직하게는 0.001 내지 0.5 중량%, 특히 바람직하게는 0.005 내지 0.3 중량% 및 가장 바람직하게는 0.01 내지 0.15 중량%의 양이 사용된다.

[0135] 촉매는 혼자 사용되거나 촉매 혼합물로 사용될 수 있으며 물질 자체 또는 용액, 예컨대 물 또는 페놀에서(예컨대 페놀과의 공결정으로) 첨가될 수 있다.

[0136] 본 발명에 따른 방법에 적합한 촉매는 상기 촉매와 같고, 그 촉매는 적합한 폴리카보네이트, 특히 전술한 본 발명의 폴리카보네이트와 함께 마스터배치를 사용하여 반응에 도입되거나, 그것으로부터 각각 첨가되거나 그것에 더하여 첨가될 수 있다.

[0137] 촉매는 혼자 사용되거나 혼합물에서 사용될 수 있으며 물질 자체 또는 용액, 예컨대 물 또는 페놀에서 첨가될 수 있다.

[0138] 바람직하게는, 촉매는 혼합물로서 순수 형태로 또는 예비 반응기, 바람직하게는 이축 압출기의 마스터배치로서 첨가된다.

[0139] 선호되는 실시양태에서, 실록산과 폴리카보네이트의 반응은 3 내지 7 범위 내의 pK_A값(25 ℃)을 갖는 산의 1종 이상의 유기 또는 무기 염 존재 하에 수행된다. 적합한 산에는 카복실산, 바람직하게는 C_2-C_{22} 카복실산, 예를 들면 아세트산, 프로피온산, 올레산, 스테아르산, 라우르산, 벤조산, 4-메톡시벤조산, 3-메틸벤조산, 4-tert-부틸벤조산, p-톨릴아세트산, 4-히드록시벤조산 및 살리실산, 폴리카복실산의 부분 에스테르, 예를 들면 숙신산의 모노에스테르, 인산의 부분 에스테르, 예를 들면 모노- 또는 디오가노 인산 에스테르, 분지된 지방족 카복실산, 예를 들면 2,2-디메틸프로판산, 2,2-디메틸부탄산, 2,2-디메틸펜탄산 및 2-에틸헥산산이 포함된다.

[0140] 유기 또는 무기 염은 화학식 (5)의 촉매에 추가로 바람직하게 사용된다; 이 실시양태에서 유기 또는 무기 염은 조촉매로 작용한다.

[0141] 바람직하게는, 유기 또는 무기 염은 알칼리 금속염, 알칼리 토금속 염, 4차 암모늄염 및 4차 포스포늄염으로 구성된 군에서 선택된다. 유용한 4차 암모늄염은 테트라-(n-부틸)-암모늄, 테트라페닐암모늄, 테트라벤질암모늄 및 세틸트리메틸암모늄 염에서 선택된다. 유용한 4차 포스포늄염은 테트라-(n-부틸)-포스포늄, 테트라페닐포스포늄, 테트라벤질포스포늄 및 세틸트리메틸포스포늄 염에서 선택된다. 특히 선호되는 것은 알칼리 금속염 및 알칼리 토금속염이다.

[0142] 유용한 유기 또는 무기 염은 나트륨 히드로겐카보네이트, 칼륨 히드로겐카보네이트, 리튬 히드로겐카보네이트, 나트륨 카보네이트, 칼륨 카보네이트, 리튬 카보네이트, 나트륨 아세테이트, 칼륨 아세테이트, 리튬

아세테이트, 나트륨 스테아레이트, 칼륨 스테아레이트, 리튬 스테아레이트, 나트륨 올레에이트, 리튬 올레에이트, 칼륨 올레에이트, 나트륨 벤조에이트, 칼륨 벤조에이트, 리튬 벤조에이트, 비스페놀 A의 이나트륨, 이칼륨 및 이리튬 염이거나 이들로부터 유도된다. 더욱이, 염에는 칼슘 히드로겐카보네이트, 바륨 히드로겐카보네이트, 마그네슘 히드로겐카보네이트, 스트론튬 히드로겐카보네이트, 칼슘 카보네이트, 바륨 카보네이트, 마그네슘 카보네이트, 스트론튬 카보네이트, 칼슘 아세테이트, 바륨 아세테이트, 마그네슘 아세테이트, 스트론튬 아세테이트, 칼슘 스테아레이트, 바륨 스테아레이트, 마그네슘 스테아레이트, 스트론튬 스테아레이트 및 대응되는 올레에이트를 포함할 수 있다. 이러한 염은 단독으로 또는 조합되어 사용될 수 있다.

[0143] 특히 선호되는 실시양태에서, 염은 알칼리 금속염 및 카복실산의 포스포늄염으로 구성된 군에서 선택된다.

[0144] 선호되는 실시양태에서, 염은 카복실산으로부터 유도된다.

[0145] 유기 또는 무기 염은 바람직하게는 유기 또는 무기 염 및 실록산의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 1000 ppm, 보다 바람직하게는 1 내지 100 ppm, 가장 바람직하게는 1 내지 10 ppm의 양으로 사용된다. 유기 또는 무기 염은 실록산, 폴리카보네이트 및 유기 또는 무기 염의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 0.0005 내지 5 mmol/kg, 보다 바람직하게는 0.001 내지 1 mmol/kg, 가장 바람직하게는 0.001 내지 0.5 mmol/kg의 양으로 사용된다.

[0146] 선호되는 실시양태에서, 유기 또는 무기 염은 나트륨 염, 바람직하게는 카복실산의 나트륨 염이며 바람직하게는 얻어지는 폴리실록산-폴리카보네이트 블록 공축합물에서의 나트륨 함유량이 형성되는 폴리실록산-폴리카보네이트 블록 공축합물의 총 중량을 기준으로 50 ppb 내지 100 ppm, 바람직하게는 80 ppb 내지 10 ppm, 보다 바람직하게는 100 ppb 내지 5 ppm, 특히 150 ppb 내지 3 ppm의 범위 이내가 되도록 사용된다. 선호되는 실시양태에서, 유기 또는 무기 염은 얻어지는 폴리실록산-폴리카보네이트 블록 공축합물에서의 나트륨 함유량이 형성되는 폴리실록산-폴리카보네이트 블록 공축합물의 총 중량을 기준으로 0.1 ppm 내지 1000 ppm, 바람직하게는 0.2 내지 100 ppm, 보다 바람직하게는 0.3 내지 10 ppm, 특히 0.4 내지 5 ppm의 범위 이내가 되도록 사용된다. 공축합물의 나트륨 함유량은, 예컨대, 원자 흡수 분광법에 의하여 측정될 수 있다.

[0147] 유기 또는 무기 염 혼자 또는 혼합물로 사용될 수 있으며 물질 자체 또는 용액으로 첨가될 수 있다. 선호되는 실시양태에서, 유기 또는 무기 염은 실록산 및 유기 또는 무기 염을 포함하는 혼합물의 형태로 첨가된다. 바람직하게는, 혼합물은 실록산 및 유기 또는 무기 염 및 임의적으로 30 이하, 바람직하게는 20 이하의 탄소 원자 및 하나 이상의 바람직하게는 O, N 및 S에서 선택된 헤테로 원자를 갖는 1 종 이상의 극성 유기 화합물을 혼합하고, 및 임의적으로 혼합물이 투명해질 때까지, 예컨대 50 ℃ 내지 300 ℃의 온도까지 이를 가열한 다음 실온으로 냉각시켜 얻어진다. 극성 유기 화합물은 바람직하게는 증류에 의하여 폴리카보네이트에 혼합물을 첨가하기 전이나 그 직후에 제거될 수 있다.

[0148] 적합한 극성 유기 화합물은 유기 케톤, 에스테르 및 알코올로 구성된 군에서 선택된다. 알코올, 특별히 1-옥탄올, 1-데칸올, 2-에틸헥산올, 1-도데칸올, 1,2-옥탄디올, 벤질 알코올, 에틸헥실글리세린 및 올레오일 알코올과 같은 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 1차 알코올이 특히 선호된다. 극성 유기 화합물은 바람직하게는 300 ℃ (1.013 bar에서) 미만의 끓는점을 갖는다.

[0149] 바람직하게는, 본 발명에 따른 과정에 의해 얻어질 수 있는 폴리실록산-폴리카보네이트 블록 공축합물은 5 g/l의 농도의 디클로로메탄, 25 ℃에서 우베로데 점도계를 사용하여 측정된 1.26 내지 1.40, 보다 바람직하게는 1.27 내지 1.38, 특히 바람직하게는 1.28 내지 1.35의 상대 용액 점도를 갖는다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 방법에 의해 얻어질 수 있는 폴리실록산-폴리카보네이트 블록 공축합물은 5 g/l의 농도의 디클로로메탄, 25 ℃에서 우베로데 점도계를 사용한 상대 용액 점도의 측정에 의해 결정된 26,000 내지 40,000 g/mol, 보다 바람직하게는 27,000 내지 38,000 g/mol, 가장 바람직하게는 28,000 내지 35,000 g/mol의 중량 평균 분자량을 갖는다.

[0150] 첨가제 및(또는) 충전제 및 보강제를 본 발명에 따른 과정에 의해 얻어질 수 있는 폴리실록산-폴리카보네이트 블록 공축합물에 첨가하는 것은 가능하다. 첨가제는 바람직하게는 0 중량% 내지 5.0 중량%, 바람직하게는 0 중량% 내지 2.00 중량%, 가장 바람직하게는 0 중량% 내지 1.00 중량%의 양으로 사용된다. 첨가제는 표준 고분자 첨가제, 예컨대 EP-A 0 839 623, WO-A 96/15102, EP A 0 500 496 또는 문헌 [Plastics Additives Handbook, Hans Zweifel, 5th Edition 2000, Hanser Verlag, Munich]에서 기술되고 있는 이하의 것이다: 난연제, UV 안정제, 감마 안정제, 정전기방지제, 형광증백제(optical brightener), 유동성 향상제, 열 안정제, 무기 색소, 탈형제(demoulding agent) 또는 가공 보조제(processing aid). 충전제 및(또는) 보강제는 0 중량% 내지 50 중량%, 바람직하게는 0 중량% 내지 20 중량%, 보다 바람직하게는 0 중량% 내지 12 중량%, 특히 0 중량% 내지

9 중량%의 양으로 사용될 수 있다.

[0151] 이러한 첨가제, 충전제 및(또는) 보강제는 중합체 용융물에 개별적으로 또는 원하는 혼합물 또는 복수의 다른 혼합물로 첨가될 수 있고, 첨가제는 구체적으로 중합체의 인슐레이션(insulation) 과정에서 순물질 또는 마스터배치로서 폴리카보네이트에 직접 공급될 수 있으며 (예컨대 측면 압출기와 같은 측면 장치를 통하여), 그렇지 않으면 배합 단계에서 과립의 용융 이후에 공급될 수 있다. 첨가제 또는 그것의 혼합물은 중합체 용융물에 고체 형태, 즉 분말 또는 용융물로 첨가될 수 있다. 계측된 첨가의 또 다른 방법은 첨가제 또는 첨가제 혼합물의 마스터배치 또는 마스터배치의 혼합물을 사용하는 것이다.

[0152] 선호되는 실시양태에서, 중합체 조성물은 열 안정제 또는 가공 안정제를 포함한다. 우선적으로 적합한 것은 포스파이트 및 포스포나이트, 또한 포스핀이다. 예시로는 트리페닐 포스파이트, 디페닐 알킬 포스파이트, 페닐 디알킬 포스파이트, 트리스(노닐페닐) 포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 트리옥타데실 포스파이트, 디스테아릴 펜타에리스리틸 디포스파이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐) 포스파이트, 디이소데실 펜타에리스리틸 디포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸페닐) 펜타에리스리틸 디포스파이트, 비스(2,4-디-쿠밀페닐) 펜타에리스리틸 디포스파이트, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐) 펜타에리스리틸 디포스파이트, 디이소데실옥시 펜타에리스리틸 디포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸-6-메틸페닐) 펜타에리스리틸 디포스파이트, 비스(2,4,6-트리스-tert-부틸페닐) 펜타에리스리틸 디포스파이트, 트리스테아릴소르비톨 트리포스파이트, 테트라키스(2,4-디-tert-부틸페닐)4,4'-바이페닐렌 디포스포나이트, 6-이소옥틸옥시-2,4,8,10-테트라-tert-부틸-12H-디벤조[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 비스(2,4-디-tert-부틸-6-메틸페닐) 메틸 포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸-6-메틸페닐) 에틸 포스파이트, 6-플루오로-2,4,8,10-테트라-tert-부틸-12-메틸디벤조[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 2,2',2”-나이트릴로-[트리에틸 트리스(3,3',5,5'-테트라-tert-부틸-1,1'-바이페닐-2,2'-디일)포스파이트], 2-에틸헥실(3,3',5,5'-테트라-tert-부틸-1,1'-바이페닐-2,2'-디일) 포스파이트, 5-부틸-5-에틸-2-(2,4,6-트리-tert-부틸페녹시)-1,3,2-디옥사포스피란, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐) 펜타에리스리틸 디포스파이트, 트리페닐-포스핀 (TPP), 트리알킬페닐포스핀, 비스디페닐포스피노에탄 또는 트리나프틸포스핀이다. 특히 선호되는 것은 트리페닐포스핀 (TPP), 이르가포스(Irgafos)® 168 (트리스(2,4-디-tert-부틸페닐) 포스파이트) 및 트리스(노닐페닐) 포스파이트 또는 그것의 혼합물이다.

[0153] 알킬화된 모노페놀, 알킬화된 티오알킬페놀, 히드로퀴논 및 알킬화된 히드로퀴논과 같은 페놀성 산화방지제를 추가적으로 사용하는 것은 가능하다. 특히 선호되는 것은 이르가녹스(Irganox)® 1010 (펜타에리스리틸 3-(4-히드록시-3,5-디-tert-부틸페닐)프로피오네이트; CAS: 6683-19-8) 및 이르가녹스 1076® (2,6-디-tert-부틸-4-(옥타데칸옥시카보닐에틸)페놀)이다.

[0154] 적합한 UV 흡수제는, 예컨대 EP 1 308 084 A1, DE 102007011069 A1 및 DE 10311063 A1에 기술되어 있다.

[0155] 특히 적합한 자외선 흡수제는 히드록시벤조트리아졸, 예를 들면 2-(3',5'-비스(1,1-디메틸-벤질)2'-히드록시페닐)벤조트리아졸 (티누빈(Tinuvin)® 234, 바스프 에스이(BASF SE), 루드빅샤펜), 2-(2'-히드록시-5'-(tert-옥틸)페닐)벤조트리아졸 (티누빈® 329, 바스프 에스이, 루드빅샤펜), 2-(2'-히드록시-3'-(2-부틸)5'-(tert-부틸)페닐)벤조트리아졸 (티누빈® 350, 바스프 에스이, 루드빅샤펜), 비스(3-(2H-벤즈트리아졸릴)2-히드록시-5-tert-옥틸)메탄 (티누빈® 360, 바스프 에스이, 루드빅샤펜), 2-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)5-(헥실옥시)페놀 (티누빈® 1577, 바스프 에스이, 루드빅샤펜) 및 벤조페논 2,4-디히드록시벤조페논 (키마소르브(Chimasorb)® 22, 바스프 에스이, 루드빅샤펜) 및 2-히드록시-4-(옥틸옥시)벤조페논 (키마소르브 ® 81, 바스프 에스이, 루드빅샤펜), 2-시아노-3,3-디페닐-2-프로펜산, 2,2-비스[[(2-시아노-1-옥소-3,3-디페닐-2-프로페닐)옥시]메틸]1,3-프로판디일 에스테르 (9CI) (우비눌(Uvinul)® 3030, 바스프 아게(BASF AG) 루드빅샤펜), 2-[2-히드록시-4-(2-에틸헥실)옥시]페닐-4,6-디(4-페닐)페닐-1.3,5-트리아진 (티누빈® 1600, 바스프 에스이, 루드빅샤펜) 또는 테트라 에틸-2,2'-(1,4-페닐렌디메틸리덴)비스말로네이트 (호스타빈(Hostavin)® 비-캡(B-Cap), 클라리언트 아게(Clariant AG))이다.

[0156] 이러한 자외선 흡수제의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다.

[0157] 본 발명의 중합체 조성물은 임의적으로 탈형제를 포함할 수 있다. 본 발명의 조성물을 위한 특히 적합한 탈형제는 펜타에리스리틸 테트라스테아레이트 (PETS) 또는 글리세릴 모노스테아레이트 (GMS)이다.

[0158] 또한, 본 발명에 따라 얻어질 수 있는 블록 공축합물에 다른 중합체, 예컨대 폴리카보네이트, 폴리에스테르 카보네이트, 폴리스티렌, 스티렌 공중합체, 방향족 폴리에스테르, 예를 들면 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET),

PET-사이클로헥산디메탄올 공중합체 (PETG), 폴리에틸렌 나프탈레이트 (PEN), 폴리부틸렌 테레프탈레이트 (PBT), 사이클릭 폴리올레핀, 폴리- 또는 코폴리아크릴레이트 및 폴리- 또는 코폴리메타크릴레이트, 예컨대 폴리- 또는 코폴리메틸메타크릴레이트(예를 들면 PMMA), 스티렌을 갖는 공중합체, 예컨대 투명한 폴리스티렌-아크릴로니트릴 (PSAN), 고무-변성 비닐 (코-)폴리머, 예를 들면 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 공중합체, 열가소성 폴리우레탄, 사이클릭 올레핀 기재 중합체 (예컨대 티코나(Ticona)의 상용 제품인 토파스(TOPAS)®)를 첨가하는 것도 가능하다.

[0159] 본 발명에 따라 얻어질 수 있는 블록 공축합물은 열가소성 폴리카보네이트에 대해 공지된 방식으로 가공하여 임의의 원하는 성형품을 제공할 수 있다.

[0160] 여기서, 본 발명의 조성물은, 예컨대 핫 프레싱(hot pressing), 스피닝(spinning), 블로우-성형, 열성형, 압출 또는 사출 성형에 의해, 생성물, 성형품 또는 조형품으로 변환될 수 있다. 또한 관심 있는 것은 다층 시스템의 사용이다. 이 적용은, 예컨대 공압출 또는 다성분 사출 성형에 의하여 동시에 일어나거나 기재 구조의 성형에 즉시 뒤이어 일어날 수 있다. 그러나, 이 적용은 예컨대 필름으로 라미네이션 또는 용액으로 코팅하여 이미 성형된 기재 구조 위에 일어날 수도 있다.

[0161] 기재 층 및 임의적인 상층/임의적인 여러 상층 (다층 시스템)으로 이루어진 시트 또는 몰딩은 (공)압출, 직접 스키닝(skinning), 직접 코팅, 인서트 성형(insert moulding), 필름 인서트 성형, 또는 당업자에게 알려진 다른 적합한 방법을 거쳐 생산될 수 있다.

[0162] 사출 성형 방법은 당업자에게 알려져 있고, 예컨대 문헌 ["Handbuch Spritzgiessen", Friedrich Johannnaber/Walter Michaeli, Munich; Vienna: Hanser, 2001. ISBN 3-446-15632-1] 또는 문헌 ["Anleitung zum Bau von Spritzgiesswerkzeugen", Menges/Michaeli/Mohren, Munich; Vienna: Hanser, 1999, ISBN 3-446-21258-2]에서 기술되어 있다. 압출 방법은 당업자에게 알려져 있고, 예컨대 그 중 공압출에 대해서, EP-A 0 110 221, EP-A 0 110 238 및 EP-A 0 716 919에 기술되고 있다. 어댑터 및 노즐 방법의 자세한 내용은 문헌 [Johannaber/Ast: "Kunststoff- Maschinenfuehrer", Hanser Verlag, 2000] 및 문헌 [Gesellschaft Kunststofftechnik: "Coextrudierte Folien and Platten: Zukunftsperspektiven, Anforderungen, Anlagen and Herstellung, Qualitaetssicherung", VDI-Verlag, 1990]을 참고하여라.

[0163] 본 발명에 따른 방법에 의하여 얻어질 수 있는 폴리실록산-폴리카보네이트 블록 공축합물은 알려진 방향족 폴리카보네이트가 현재까지 사용되고 있는 것에 어디든 사용될 수 있으며, 개선된 탈형성, 저온에서의 높은 인성 및 개선된 내화학약품성과 결부된 우수한 유동성이 추가적으로 요구되는 경우 어디든, 예컨대 자동차의 큰 외형 부품의 생산 및 외부 사용을 위한 스위치박스(switch box), 시트, 캐비티 시트(cavity sheet), 전기 및 전자 부품 및 광 메모리의 생산에 사용될 수 있다. 예컨대, 블록 공축합물은 컴퓨터 하우징 및 멀티미디어 하우징, 휴대폰 케이스로 IT 분야에서 사용될 수 있고, 가정용품 분야에서는 세탁기, 스포츠분야에서는 예컨대 헬멧의 재료로 사용될 수 있다.

[0164] 본 발명에 따른 공정의 특히 선호되는 실시양태에서, 300 내지 900 ppm의 OH 말단기 함유량 및 중량 평균 분자량(비스페놀 A 표준에 의하여 측정)을 갖는 폴리카보네이트와 화학식 (1)에서 R^2 및 R^3은 메틸, p는 0, m은 1.5 내지 5의 숫자인 3000 내지 15000 g/mol (비스페놀 A 표준에 의하여 측정)의 분자량을 갖는 화학식 (1)의 OH-말단화된 폴리디알킬실록산이 사용된다.

[0165] 도 1은 본 발명에 따른 실록산-함유 블록 코폴리카보네이트 제조를 위한 장치의 도식적인 표현을 나타낸다. 폴리카보네이트 및 최종적으로 폴리카보네이트의 촉매 마스터배치는 중량 측정 공급기 (4) 및 (5)를 통하여 압출기 (1)로 계량 첨가된다. 한 개 이상의 통기구(vent section)가 드러나는 동방향 회전(co-rotating) 이축 압출기가 바람직하게 사용된다. 스크류 구조(screw configuration)는 종래 기술에 따라 설계되어 나타나지 않는다. 폴리실록산 블록은 저장 탱크 (6)에 보관되고, 배출 펌프(displacement pump) (7)을 통하여 압출기로 계측 첨가된다. 도 1에서 보여지는 것과 같이, 선호되는 실시양태에서 압출기 위에 4개의 통기 하우징(vented housing)이 있다. 진공 상태는 두 개의 진공 펌프 (8)을 통하여 생성되고 압출기로부터 빠져나온 증기는 두 응축기 (9)에서 응축된다. 적은 개수이나 한 개 이상의 통기 하우징 또는 단 하나의 진공도가 적용된 구조 또한 본 발명에 따른다. 미리 섞이고 액화된 용융물은 진공 펌프 (8) 및 응축기 (9)와도 연결된 고점도 반응기 (2)로 이동한다. 반응이 완료된 후 폴리실록산-폴리카보네이트 블록 공축합물은 배출 스크류 (3)을 통해 고점도 반응기로부터 배출된다. 중합체 가닥은 수조 (10)에서 식혀지고 과립화기 (11)에서 절단된다.

[0166] 도 2는 역학적 시험에서의 쇄기형 시험봉을 나타낸다.

[0167] **실시예**

[0168] 본 발명은 이하 실시예를 통해서 자세히 기술되어 있으며 여기서 기술된 측정 방법은 이에 반하는 어떠한 설명이 없다면 본 발명에 대응되는 모든 파라미터에 적용된다.

[0169] 용융체적흐름률(MVR)의 측정:

[0170] 용융체적흐름률(MVR)은 다른 조건이 기술되지 않는 한 ISO 1133 (300 ℃에서 1.2 kg)에 따라 측정한다.

[0171] 용액 점도의 측정 (eta rel):

[0172] 상대 용액 점도(η_{rel}; eta rel로도 언급됨)는 5 g/l 농도의 디클로로메탄, 25 ℃ 하 우베로데 점도계로 측정한다.

[0173] 재배열 구조 (Ia) 내지 (IVa)의 측정:

[0174] 폴리카보네이트 시료는 나트륨 메톡시드를 이용하여 환류 하에 가수분해 된다. 대응되는 용액은 산성화되고 건조 상태로 농축된다. 건조 잔여물은 아세토니트릴에 용해되며 화학식 (Ia) 내지 (IVa)의 페놀성 화합물은 HPLC-UV 검출방법에 의해 측정된다. 화학식 (Ia) 내지 (IVa)의 구조는 핵 자기 공명 분광법(NMR)에 의하여 명확하게 특정된다.

[0175] 광학 현미경:

[0176] 실록산 성분의 결합 특질은 광학 현미경을 통해 확인된다. 실리콘 오일의 많은 양이 존재(마이크로미터 범위 또는 그 이상에서)하는 것은 실리콘 성분의 물리적인 결합에 대한 지표이다. 블록 공축합물은 존재하지 않는다. 반면에, 만약 실리콘 영역의 평균 크기가 1 ㎛ 미만이라면, 블록 공중합체가 있다는 것을 예상할 수 있다.

[0177] 사용된 물질:

[0178] PC: 바이엘 머티리얼사이언스(Bayer MaterialScience)로부터의 용융체적흐름률 59-62 ㎤/10 min (300 ℃에서 1.2 kg 하중으로 ISO 1033에 따라 측정됨)로 사용된 페놀을 기재로 하는 말단기를 갖는 직쇄의 비스페놀 A 폴리카보네이트. 이러한 폴리카보네이트는 UV 안정제, 탈형제 또는 열 안정제와 같은 어떠한 첨가제도 포함하지 않는다. 폴리카보네이트는 DE 102008019503에서 기술하고 있는 것과 같이 용융 에스테르교환 방법에 의하여 제조된다. 폴리카보네이트는 약 600 ppm의 페놀 말단기 함유량을 갖는다.

[0179] 실록산 성분:

[0180] 실록산 1은 n = 30 및 m = 3, 히드록시 함유량이 8.8 mg KOH/g이고 점도가 753 mPa·s (23 ℃)인 화학식 (1)의 히드로퀴논-말단화된 폴리디메틸실록산 (즉 R^1 = H, R^2, R^3 = 메틸, p = 0)이다. 겔 투과 크로마토그래피(GPC)와 비스페놀 A 표준에 의하여 측정되는 중량 평균 분자량 Mw은 13,000 g/mol이다; 검출은 1050 cm^{-1}에서 IR 검출기에 의하여 나타난다.

[0181] 실록산 성분은 이하의 단계에 따라 제조될 수 있다:

[0182] 서모스탯 히터, 교반기, 온도계 및 환류 응축기를 갖춘 반응 플라스크에서, ^{29}Si NMR에 의해 측정된 31.8 디메틸실록시 단위의 평균 사슬 길이 및 아실옥시 말단기 230 mmoles을 갖는 α,ω-비스아실옥시폴리디메틸실록산 250 g은 105 ℃에서 약한 환류로 가열되는 동안 자일렌 50 g, 아세트산 25 g 및 나트륨 아세테이트 0.5 g 중의 비스페놀-A 35.1 g (150 mmoles)의 용액에 4 시간 동안에 걸쳐 적가된다. 완전히 첨가된 후 그 맑은 용액은 추가적인 1 시간 동안 교반된다. 그 다음에 용매와 휘발물은 160 ℃ 및 3 mbar 압력으로의 진공 증류에 의해 제거된다. 냉각 후 조 생성물은 3 마이크론 필터 (세이쯔(Seitz) K300)를 통하여 여과되어 236 g (83% 이론)의 맑은, 무색의 액체를 생성한다.

[0183] 이하 기재된 실록산 2 내지 4는 비슷한 방식으로 제조된다.

[0184] 실록산 2는 n = 31.4 및 m = 3.7, 히드록시 함유량이 13.9 mg KOH/g이고 점도가 307 mPa·s (23 ℃)인 화학식 (1)의 히드로퀴논-말단화된 폴리디메틸실록산 (즉 R^1 = H, R^2, R^3 = 메틸, p = 0)이다. 겔 투과 크로마토그래피(GPC)와 비스페놀 A 표준에 의하여 측정되는 중량 평균 분자량 Mw은 7,800 g/mol이다; 검출은 1050 cm^{-1}에서

IR 검출기에 의하여 나타난다.

[0185] 실록산 3은 n = 32 및 m = 3, 히드록시 함유량이 12.5 mg KOH/g이고 점도가 381 mPa·s (23 ℃)인 화학식 (1)의 히드로퀴논-말단화된 폴리디메틸실록산 (즉 R^1 = H, R^2, R^3 = 메틸, p = 0)이다. 겔 투과 크로마토그래피 (GPC, 비스페놀 A standard)에 의하여 측정되는 중량 평균 분자량 Mw은 9,380 g/mol이다; 검출은 1050 cm^{-1}에서 IR 검출기에 의하여 나타난다.

[0186] 실록산 4는 n = 30 및 m = 3, 히드록시 함유량이 14.9 mg KOH/g이고 점도가 320 mPa·s (23 ℃)인 화학식 (1)의 히드로퀴논-말단화된 폴리디메틸실록산 (즉 R^1 = H, R^2, R^3 = 메틸, p = 0)이다. 겔 투과 크로마토그래피 (GPC, 비스페놀 A standard)에 의하여 측정되는 중량 평균 분자량 Mw은 9,100 g/mol이다; 검출은 1050 cm^{-1}에서 IR 검출기에 의하여 나타난다.

[0187] 촉매:

[0188] 사용된 촉매는 라인 케미 라이나우 게엠베하 (Rhein Chemie Rheinau GmbH) (만하임(Mannheim), 독일)로부터의 마스터배치 형식인 테트라페닐포스포늄 페녹시드이다. 테트라페닐포스포늄 페녹시드는 페놀과의 공결정의 형태로 사용되며 약 70 % 테트라페닐포스포늄 페녹시드를 포함한다. 아래의 양은 (페놀과의 공결정으로) 라인 케미로부터 얻어진 물질을 기본으로 한 것이다.

[0189] 마스터배치는 0.25 % 혼합물의 형태로 사용된다. 이러한 목적을 위하여, 4982 g은 드럼 후프 혼합기(drum hoop mixer)에서 테트라페닐포스포늄 페녹시드 18 g의 스핀 적용(spin application)에 30분 동안 영향을 받는다. 마스터배치는 촉매가 폴리카보네이트 총량에서 0.025 중량%의 비율로 존재하도록 1:10의 비율로 계측된다.

[0190] 비교예에 사용된 물질:

[0191] 마크롤론(Makrolon) 2808®: MVR이 9.5인 페놀을 말단기로 하며 비스페놀 A를 기재로 하는 바이엘 머티리얼사이언스로부터의 직쇄의 폴리카보네이트.

[0192] 렉산(Lexan)® EXL 1414T: 7.3 MVR을 갖고 계면적 제조 방법을 통하여 제조되었으며 비스페놀 A를 기재로 하는 사빅 이노베이티브 플라스틱스(Sabic Innovative Plastics)로부터의 직쇄의 실록산-함유 블록 공축합물.

[0193] 렉산 EXL 9330: 8.8 MVR을 갖고 계면적 제조 방법을 통하여 제조되었으며 난연제를 포함하고 비스페놀 A를 기재로 하는 사빅 이노베이티브 플라스틱스로부터의 직쇄의 실록산-함유 블록 공축합물.

[0194] 비교예 - 이축 압출기

[0195] 비교의 기본으로, 실험은 종래 기술에 따라 단일의 이축 압출기로 처음 수행되었다. 셋업은 따라서 US 5414054 및 US 5821321에 공개된 바와 유사하였다.

[0196] 반응성 압출을 위하여, 이축 압출기 (뉘른베르크에 소재한 라이스트리츠 익스트루전스테크닉 게엠베하 (Leistritz Extrusionstechnik GmbH)의 ZSE 27 MAXX 제품)가 사용된다. 도 1에서 보듯 압출기는 11개의 하우징 부분으로 이루어진다. 하우징 부분 (a)에는 폴리카보네이트 및 촉매 마스터배치가 첨가되고, 하우징 (b) 및 (c)는 이러한 조성물이 용융된다. 하우징 부분 (d)는 액체 실리콘 조성물이 첨가된다. 하우징 부분 (e) 및 (f)는 실리콘 조성물의 결합에 기여한다. 하우징 (g) 내지 (j)는 축합 생성물을 제거하기 위하여 통풍구가 제공된다. 하우징 (g) 및 (h)는 첫 번째 진공 단계에 속하고, 하우징 (i) 및 (j)는 두 번째에 속한다. 첫 번째 진공 단계에서 감압은 250 내지 500 mbar 절대 압력 사이이다. 두 번째 진공 단계에서 감압은 표 1에 나와 있는 것과 같이 1 mbar 미만이다. 최종적으로 구역 (k)에서는, 압력 상승이 이루어진 다음 연속적인 펠릿화와 함께 압출기로부터 배출된다. 몇몇의 실험적인 배치가 가동되었다. 여기서, 속력, 하우징 온도 및 진공 구역 2에서의 압력과 같은 몇몇의 공정 파라미터가 각각 달라진다.

[0197] <표 1>

[0198] 비교예

실시예	PC kg/h	Cat. MB kg/h	Cat. %	실록산 [1] kg/h	속력 rpm	진공 2 mbar abs.	하우징 온도 °C	점도 eta rel.	혼입 (광학 현미경)
1	13.5	1.5	0.25	0.75	100	표준 압력	330	1.198	없음
2	13.5	1.5	0.25	0.75	400	표준 압력	330	1.198	없음
3	13.5	1.5	0.25	0.75	100	표준 압력	350	1.197	없음
4	13.5	1.5	0.25	0.75	400	표준 압력	350	1.197	없음
5	13.5	1.5	0.25	0.75	100	6-8	330	1.199	없음
6	13.5	1.5	0.25	0.75	400	15	330	1.200	없음
7	13.5	1.5	0.25	0.75	100	3	350	1.199	없음
8	13.5	1.5	0.25	0.75	400	3	350	1.199	없음

[0199]

[0200] 1) 실시예 1 내지 8에서, 실록산 1이 사용되었다.

[0201] 비교예 1 내지 8은 더 큰 분자량의 물질을 생산하기 위한 축합이 표준 압력이나 정교한 진공 상태에서는 일어나지 않는다는 것을 보여준다. 측정의 정확도 범위 내에서, 출발 물질과 비교하여 용액 점도는 변하지 않고 유지된다. 속력의 변화 및 이에 따라 도입된 전단 에너지 및 하우징 온도의 변화는 점도에는 변화를 가져오지 않는다. 광학 현미경 분석은 실리콘 성분이 거의 물리적으로 압출가공된 물질에 혼입하지 않는다는 것을 보여준다. 이것은 US 5414054 및 US 5821321에서 실리콘 성분의 혼입이 가능했기 때문에 매우 놀라웠다. 그러나, 여기서 도입되는 촉매와 조합된 실리콘 성분은 공중합체의 제조에 적합하지 않을 수 있다.

[0202] <표 2>

[0203] 본 발명 예시 (이축 압출기 및 고점도 반응기의 반응기 조합 사용)

실시예	PC kg/h	Cat. MB kg/h	Cat. %	실록산 [2] kg/h	속력 rpm	진공	하우징 온도 °C	점도	혼입 (광학 현미경)
9[1]	13.5	1.5	0.25	0.75	200	200 mbar (TSE Z2) 0.9 mbar (HVR)	350 (TSE) 350 (HVR)	1.294	있음
10	13.5	1.5	0.25	0.75	400	120 mbar (TSE Z2) 0.5 mbar (HVR)	350 (TSE) 350 (HVR)	1.282	있음
11	13.5	1.5	0.25	0.75	300	200 mbar (TSE Z2) 0.8 mbar (HVR)	350 (TSE) 350 (HVR)	1.337	있음

[0204]

[0205] 1) 공축합물에 포함된 재배열 구조의 농도: 공축합물을 기준으로, 가수분해 후 측정한 값은 (Ia) 65 ppm, (IIa) 51 ppm, (IIIa) 14 ppm 및 (Iva) 23 ppm.

[0206] 2) 실시예 9에서는 실록산 2가 사용되었다. 실시예 10에서는 실록산 3이 사용되었으며 실시예 11에서는 실록산 4가 사용되었다.

[0207] 본 발명 실시예 9-11은 고분자량 생성물이 본 발명의 기계 배치에서 얻어질 수 있다는 것을 보여준다. 반응성

압출을 통하여 얻은 생성물의 용액 점도는 고점도 사출 성형 또는 압출 유형의 범위 내이다.

[0208] 광학 현미경 사진에 의해 실리콘 영역의 균일한 분포가 존재한다는 것이 나타났다.

[0209] 본 발명에 따른 공정에 의해 얻어진 블록 공축합물의, 및 종래의 상용되는 실록산-함유 블록 공축합물 및 종래의 비스페놀 A를 기재로 하는 직쇄의 폴리카보네이트의 전단 점도는 표 3에 나와있다.

[0210] <표 3>

[0211] 300 ℃에서 다양한 전단 속도에서의 전단 점도 (고압력 모세관유량측정계)

전단 속도 [s^{-1}]	마크롤론® 2808 (비교예) 점도 [Pas]	렉산® EXL1414T (비교예) 점도 [Pas]	렉산® EXL9330 (비교예) 점도 [Pas]	실시예 9 (본 발명 실시예) 점도 [Pas]	실시예 10 (본 발명 실시예) 점도 [Pas]
50	570*	525	484	547	451
100	554	479	437	484	407
200	532	417	387	397	336
500	456	332	315	270	232
1000	363	258	243	201	165
1500	302	216	202	169	138

[0212]

[0213] * 50 s^{-1}에서의 값은 추론된 값이다.

[0214] 표 3으로부터 분명한 것은 본 발명의 실시예에서 점도가 상대적으로 큰 전단 속도에서 상당히 감소한다는 것이다. 예컨대, 직쇄의 폴리카보네이트 (마크롤론® 2808)의 경우, 0 점도에 가까운 점도는 큰 전단 속도일 때 본 발명의 실시예의 경우보다 크다. 놀랍게도, 비슷하거나 높기까지한 시작 점도와 함께 본 발명 물질의 유동성은 전단 하에 종래의 상용되는 계면적 제조 방법에 의해 얻어진 실록산 블록 코폴리카보네이트보다 크다. 이것은 놀랍고 예측하지 못한 것이었다.

[0215] <표 4>

[0216] 용융 안정성 (다양한 체류 시간 후 MVR 300 ℃)

체류 시간 [min]	마크롤론 2808 (비교예) MVR	렉산 EXL1414T (비교예) MVR	렉산 EXL9330 (비교예) MVR	실시예 9 (본 발명 실시예) MVR	실시예 10 (본 발명 실시예) MVR
4	9.76	7.28	8.75	8.11	10.39
20	9.77	7.04	10.61	8.10	10.37
30	9.84	8.35	11.0	7.90	10.29
Δ (4 / 30 min)	0.08	1.07	2.25	0.21	0.1

[0217]

[0218] 놀랍게도, 반응성 압출 공정에서의 생산에도 불구하고 본 발명의 시료 (실시예 9 및 10)는 큰 용융 안정성을 나타낸다. 용융 안정성은 놀랍게도 계면적 제조 방법으로 얻어진 실록산-함유 폴리카보네이트의 경우보다 더 높기까지 하다.

[0219] 다른 벽 두께에서의 역학적 거동:

[0220] 역학적 시험을 위한 쐐기 형상의 시험봉은 사출 성형에 의해 제조되었다.

[0221] V형 노치가 다른 위치(다른 두께)에서 쐐기형 시료 위에 적용되었다. 시료는 다른 두께에서 0.10 mm 및 0.25 mm의 노치 반경을 갖는 V-모양 노치를 갖는다.

[0222] 상온에서 각각의 시료에는 삼점 굽힘 시험이 수행된다.

[0223] 시험은 지지하는 가장자리 사이 거리가 42 mm, 10 mm/min의 변형 속도를 갖는 인스트론(Instron) 5566 시험 기계에서 수행된다(도 2 참조).

[0224] <표 5>

	마크롤론 2808 (비교예)	실시예 9 (본 발명 실시예)
임계 두께 (0.10 mm)	5.65 ± 0.05 mm	> 7.0 mm
임계 두께 (0.25mm)	6.75 ± 0.25 mm	> 7.0 mm

[0225]

[0226] 표준 폴리카보네이트 물질과 비교했을 때, 임계 두께는 본 발명에 따른 물질에 대한 것이 크다는 것을 알 수 있다. 표준 폴리카보네이트 시료는 0.1 mm의 노치 반경에 대해 5.65 mm의 임계 두께를 나타내는 반면에 본 발명의 물질은 여전히 이 두께에서 연성이다(7.0 mm보다 큰 임계 두께).

[0227] 나트륨 아세테이트 첨가의 효과:

[0228] 반응성 압출은 위에서 기술한 실시예와 비슷하게 수행된다. 위 실시예와 달리, 나트륨 아세테이트 형태인 1.3 ppm의 나트륨 함유량을 갖는 실록산이 사용되었다. 압출 데이터 세트는 아래에 나타나 있다.

[0229] <표 6>

실시예	PC kg/h	Cat. MB kg/h	Cat. %	실록산 kg/h	속력 rpm	진공	하우징 온도 °C	점도 eta rel.
12	27	3	0.25	1.5	600	350 mbar (ZSK Z2) 1.1 mbar (HVR)	350 (ZSK) 350 (HVR)	1.288

[0230]

[0231] 반응성 압출은 위에서 기술한 실시예와 비슷하게 수행된다. 위 실시예와 달리, 나트륨 벤조에이트 형태인 2.5 ppm의 나트륨 함유량을 갖는 실록산이 사용되었다. 압출 데이터 세트는 아래에 나타나 있다.

[0232] <표 7>

실시예	PC kg/h	Cat. MB kg/h	Cat. %	실록산 kg/h	속력 rpm	진공	하우징 온도 °C	점도 eta rel.
13	45	5	0.25	2.5	680	180 mbar (ZSK Z2) 1.0 mbar (HVR)	350 (ZSK) 350 (HVR)	측정되지 않음

[0233]

[0234] 따라서, 특별한 조촉매를 사용함으로써 반응기의 처리량이 상당히 향상될 수 있다는 것을 보여줄 수 있다.

[0235] 표 8로부터 알칼리성 물질의 사용 및 소광제나 안정제 사용이 없었음에도 불구하고 얻어지는 블록 공축합물이 큰 용융 안정성을 보인다는 것은 명백하다.

[0236] <표 8>

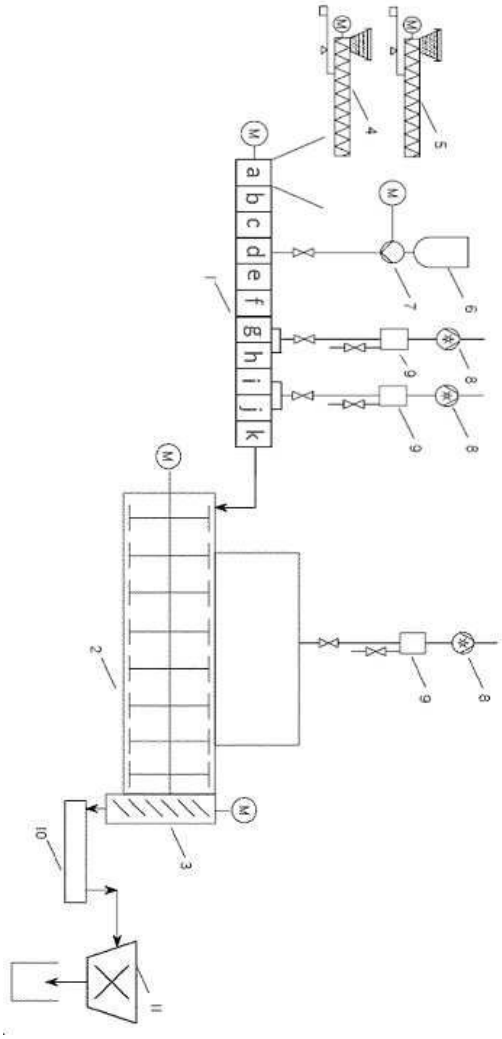
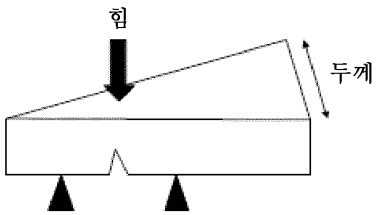
[0237] 다른 체류 시간 후에 ISO 1133에 따른 MVR (300 ℃; 1.2 kg)

	실시예 12	실시예 13
MVR 5 min	8.3	9.0
20 min	8.4	9.1
30 min	8.3	9.2

[0238]

도면

도면1



도면2