



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년01월28일
(11) 등록번호 10-0799033
(24) 등록일자 2008년01월22일

(51) Int. Cl.

C08G 64/30 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-7012485

(22) 출원일자 2003년09월25일

심사청구일자 2006년12월14일

번역문제출일자 2003년09월25일

(65) 공개번호 10-2003-0094300

(43) 공개일자 2003년12월11일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2002/002725

국제출원일자 2002년03월13일

(87) 국제공개번호 WO 2002/77067

국제공개일자 2002년10월03일

(30) 우선권주장

10114804.6 2001년03월26일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

US05922826 A1

US05648437 A

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 좌승관

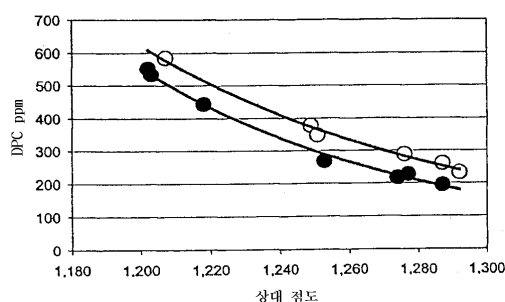
(54) 폴리카르보네이트의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 4차 오늄 화합물 존재하에서 디아릴 카르보네이트와 디히드록시아릴 화합물을 에스테르 교환 반응시킴으로써 폴리카르보네이트를 연속적으로 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이로써 제조한 폴리카르보네이트 및 상기 폴리카르보네이트로부터 제조한 제품에 관한 것이다.

대표도 - 도1

상대 점도, Na의 함수로써의 DFC 함유량
○Na가 있을시 ppm DFC ●Na가 없을시 DFC ppm



특허청구의 범위

청구항 1

촉매로서 4차 오늄 화합물 존재하에서 축합을 수행하고 최종 축중합 단계를 추가의 촉매의 첨가없이 수행하며, 예비 축합 후에 형성된 모노히드록시아릴 화합물을 분리하지 않고 온도가 단계적으로 상승하고 압력이 단계적으로 감소하는 다수개의 후속적인 플래시 증발(flash)/증발기 단계에서 실질적으로 잔류물을 남기지 않고 분해될 수 있는 4차 오늄 화합물을 촉매로서 사용하여 올리고카르보네이트를 생성하고, 그후에 추가량의 사용된 촉매 또는 새로운 다른 촉매를 첨가하지 않고 반면에 온도는 추가로 상승하고 압력은 추가로 감소되는 하나 또는 두 개의 연속 바스켓형 반응기에서 올리고카르보네이트가 축합되어 최종 폴리카르보네이트를 형성하는 것을 특징으로 하는, 디아릴 카르보네이트와 디히드록시아릴 화합물의 에스테르 교환 반응에 의한 폴리카르보네이트의 연속식 제조 방법.

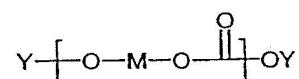
청구항 2

삭제

청구항 3

제 1항 기재의 방법에 의해 제조된, 하기 화학식 1에 상응하는 것을 특징으로 하는 폴리카르보네이트.

<화학식 1>



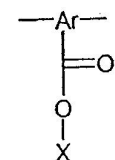
상기 화학식에서, 대괄호 내의 부분은 반복 구조 단위를 나타내고,

M은 Z, 또는 결합 구조 A, B, C 및 D 중 하나 이상의 결합 구조이고,

Z는 하나 이상의 방향족 핵을 함유할 수 있고, 치환될 수 있고, 지방족, 시클로지방족 라디칼, 또는 알킬아릴기 또는 헤테로 원자를 연결 부재 (bridging member)로서 함유할 수 있는 C₃₀ 방향족 라디칼이고,

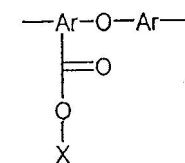
결합 구조 A는 800 ppm을 초과하지 않는 비율로 존재하고;

<결합구조 A>



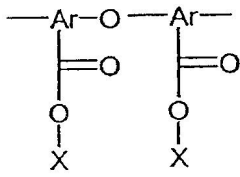
결합 구조 B는 350 ppm을 초과하지 않는 비율로 존재하고;

<결합구조 B>



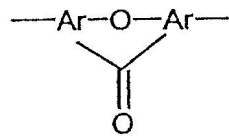
결합 구조 C는 200 ppm을 초과하지 않는 비율로 존재하고;

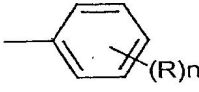
<결합구조 C>



결합 구조 D는 750 ppm을 초과하지 않는 비율로 존재하고,

<결합구조 D>



Y는 H 또는  을 나타내고,

여기서, R은 서로 독립적으로 H, 또는 동일하거나 상이한 C_{20} 알킬, C_6H_5 또는 $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ 기를 나타내고,

n은 0, 1 또는 2를 나타내고,

X는 Y 또는 $-(\text{MOCO})\text{Y}$ (여기서, M 및 Y는 위에 기술된 의미를 가짐)를 나타낸다.

청구항 4

제 3항에 있어서, 양이온 및 음이온의 함량이 각각 60 ppb 미만인 것을 특징으로 하는 폴리카르보네이트.

청구항 5

제 3항에 있어서, 모든 결합 구조 A 내지 D의 합이 1000 ppm을 초과하지 않는 것을 특징으로 하는 폴리카르보네이트.

청구항 6

제 3항에 있어서, 1ppm 미만의 인을 함유하는 것을 특징으로 하는 폴리카르보네이트.

청구항 7

제 3항 기재의 폴리카르보네이트로부터 제조되는 것을 특징으로 하는 폴리카르보네이트로 만든 제품.

청구항 8

제 3항 기재의 폴리카르보네이트로부터 제조되는 것을 특징으로 하는 저장 매체.

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 오늄 화합물이 테트라페닐포스포늄 페놀레이트인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 9항에 있어서, 상기 테트라페닐포스포늄 페놀레이트가 페놀성 용액으로 첨가되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제 1항에 있어서, 비스페놀 몰 당 10^{-8} 내지 10^{-3} 몰의 양으로 촉매가 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제 1항에 있어서, 공정 온도 약 290℃ 이하용은 Cr Ni (Mo) 18/10 형의 스테인레스 강으로 제조되고 온도 약 290℃ 초과용은 C형의 Ni 기재 합금으로 제조되는 반응기 및 장치, 뿐만 아니라 펌프, 배관계 및 관이음새를 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은 4차 오염 화합물 존재 하에서, 알칼리-작용성 알칼리 또는 알칼리 토류원소 촉매를 첨가하지 않고 디아릴 카르보네이트를 디히드록시아릴 화합물과 에스테르 교환 반응시켜 폴리카르보네이트를 연속적으로 제조하는 방법, 이로써 얻어진 폴리카르보네이트, 및 상기 폴리카르보네이트 제품(적용분야)에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 용융 에스테르 교환 반응에 의한 방향족 올리고- 또는 폴리카르보네이트의 제조는 문헌으로부터 공지되어 있고, 예전에 예를 들면 문헌 [Encyclopedia of Polymer Science, Vol. 10 (1969)], [Chemistry and Physics of Polycarbonate, Polymer Reviews, H. Schnell, Vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964)], 및 DE-C 10 31 512에 기술되어 있다..
- <3> 전술한 참고 문헌 및 그 안에 기술되어 있는 문헌 정보에서는, 염기성 알칼리, 알칼리 토류 및 전이 금속 수산화물, 알콕시드, 카르보네이트, 아세테이트, 보로하이드라이드, 수소 포스페이트 및 히드라이드가 촉매로서 기술되어 있다. 이들 촉매는 더 낮은 반응 온도 및 더 짧은 체류 시간으로 더 좋은 품질의 제품을 얻을 수 있도록 하기 위해 선택된다. 하지만, 이들 촉매는 폴리카르보네이트의 결함을 야기하는 2차 반응을 촉진시킨다는 단점을 갖는다. 이러한 결함은 하기 본문에서 정의되어 있는 결함 구조 A-D를 포함한다. 게다가, 촉매가 폴리카르보네이트에 남아 있고 촉매들이 불순물로 표현되기 때문에 폴리머의 성질에 역효과를 줄 수 있다. 따라서 본 목적은 보다 나은 방법으로 가능한 한 순수하고, 또한 색상이 밝은 폴리카르보네이트를 제조하는 것이다.
- <4> 따라서, 이들 촉매의 첨가를 최소화하기 위해서, 예컨대 EP-A 673959 또는 EP-A 694572에서 기술된 바와 같이, 종종 오염 화합물을 함께 사용한다.
- <5> EP-A 671 428에서 제조 과정 중에 분해되는 테트라오가노포스늄 카르복실레이트를 촉매로 사용하는, 용융물 중에서의 에스테르 교환 반응에 의해 폴리카르보네이트를 제조하는 것을 기술한다. 하지만 이 특허는 불연속식 공정을 단지 기술할 뿐이다. 불연속식 공정은 요동하는 촉매 농도 또는 불충분한 촉매 반응의 경우에는 잘 실패하지 않는다. 이 공정은 원료의 품질에 따라 견잡을 수 없게 분해되는 유형의 촉매와 함께 주로 발생한다. 불순물은 분해를 촉진시키거나 억제시킬 수 있다. 하지만 완전 연속식 공정에서는 촉매 반응의 아주 약간의 요동도 반응 동안의 분자량의 증대에 지대한 영향을 가져온다. 연속식 공정에서는 제품의 질의 저하를 피하기 위해서 반응 조건을 변화함으로써 이것을 매우 부적절하게 단지 보상할 수 있을 뿐이거나 또는 전혀 보상하지 못할 수도 있다. 이들 같은 촉매 요동은 잘 분해되는 촉매들을 사용할 경우 앞서 기술한 문제들을 초래하기 때문에 지금까지 알칼리 또는 알칼리 토류원소 촉매를 사용하지 않고 행할 수 있는 완전 연속식 공정이 알려지지 않았다.
- <6> 더구나, EP-A 671 428에 기술되어 있는 제품은 1000ppm 초과와 극히 높은 말단 OH기 농도를 갖고 Mw/Mn 비로 표현되는 분자량 분포가 넓다. 하지만, 열 안정성, 가수분해 안정성, 및 에이징(aging)시 제품의 거동에 역효과를 주기 때문에 잔존 말단 OH기의 함량이 특히 가능한 한 낮게 유지되어야 하는 것이 일반적으로 공지되어 있다.
- <7> DE 4 238 123 A1에서 제 1단계의 온도는 260℃로 제한하고, 제 2단계에서는 295℃로 제한하는, 4차 암모늄 또는 포스포늄 화합물을 촉매로 사용하는 용융물 중에서의 에스테르 교환 반응에 의하여 폴리카르보네이트를 제조하는 2단계 공정을 기술한다. 제 1단계에서, 말단기 범위를 유지하는 것이 요구된다. 불연속식 공정에서는, 여러 수단들을 함께 사용하여 명세서에 기술된 유형의 분지제의 함량을 적게 할 수 있다. 연속식 합성은 개시되어 있지 않다.
- <8> DE A 4 312 390에서는 DE 4 238 123 A1에서와 같은 화학구조를 갖는 분지제의 적은 함량을 얻는 2단계 방법을 기술한다. 제 1단계에서는 오염 화합물이 촉매로서 사용되는 반면, 제 2단계에서는 알칼리 또는 알칼리 토류원소 염이 사용된다. 반응시간이 단축되고 따라서 제품의 품질에 영향을 주는 온도의 상승으로 인한 당업자에게 공지된 통상의 역효과가 방지된다. 이후 제 2단계에서 폴리머 매트릭스에서 계량해야 하는 촉매의 균일한 분포

를 위한 생산 비용, 특히 공장생산 규모의 생산비용이 여기서의 단점이다. 하지만, 국소적 과도한 촉매 농도를 방지할 수 없고, 이로써 국소적으로 매우 분지되고 폴리카르보네이트 내에 팽윤의 원인으로 함유되는 생성물을 야기할 수 있다. 이들 팽윤 요소는 폴리머 매트릭스 내의 결함을 형성하여 이로부터 만들어지는 제품의 용도를 제한한다. 더구나 DE A 4 312 390에서 기술된 공정에 첨가된 금속 촉매 예컨대 알칼리 및 알칼리 토류원소 염도 또한 제품에 남기 때문에 불리하다. 이들은 일단 축중합이 종결되면 적합한 첨가제를 사용하여 불활성화되어야 하고, 그 때문에 추가의 이온이 도입된다.

- <9> 하지만, 본 발명의 목적은 오늘날의 전자산업 분야에서 응용 및 저장 매체에, 실질적으로 전해질이 없거나 적어도 전해질 함량이 낮은, 즉 실질적으로 이온이 없거나 적어도 낮은 이온 함량을 갖는 폴리카르보네이트를 사용하는 것이다. 본 발명에 있어서, 저함량의 전해질이란 폴리카르보네이트가 알칼리 및 알칼리 토류원소 함량이 60 ppb 미만, 바람직하게는 40 ppb 미만, 더욱 바람직하게는 20 ppb 미만인 것을 의미한다.

발명의 상세한 설명

- <10> 연속식 반응에서 전체 공정을 적합한 반응기를 선택하여 말단 OH기의 형성 및 분지제 또는 결함 구조 형성 및 색 탈색의 증가 없이 경제적 처리량으로 고온 및 긴 체류시간을 갖는 다수의 단계로 알칼리 작용성 알칼리 또는 알칼리 토금속 함유 촉매 없이, 특히 축중합 단계에서 반응의 종결을 향하게 수행할 수 있음을 놀랍게도 발견하였다. 더구나, EP-A 671 428과 대조적으로 개선된 분자량 분포가 얻어졌다.
- <11> 촉매반응이 알칼리 또는 알칼리 토금속을 함유한 촉매에 의해 영향받을 때, 축중합 중의 온도 및 체류 시간은 최종 단계에서 더 낮아진다. 따라서 본 발명의 방법에 있어서 승온 및 증가된 체류시간에도 불구하고, 더 좋은 제품의 색을 얻는다는 것은 특히 놀라운 것이다.
- <12> 본 발명은 축합을 촉매로서의 4차 오늄 화합물 존재 하에서 수행하고 이때 최종 축합 단계를 추가의 촉매 첨가 없이 수행하는 점을 특징으로 하는, 디아릴 카르보네이트를 디히드록시아릴 화합물과 에스테르 교환 반응시켜 폴리카르보네이트를 연속적으로 제조하는 방법에 관한 것이다.
- <13> 디아릴 카르보네이트와 디히드록시아릴 화합물의 에스테르 교환 반응에 의한 폴리카르보네이트의 연속식 제조 방법은 바람직하게는, 예비 축합 후에 형성된 모노히드록시아릴 화합물을 분리하지 않고 온도가 단계적으로 상승하고 압력이 단계적으로 감소하는 다수개의 후속적인 플래시 증발(flash)/증발 단계에서 실질적으로 잔류물을 남기지 않고 분해될 수 있는 촉매를 사용하여 올리고카르보네이트를 생성하고, 그후에 올리고카르보네이트가 추가량으로 사용된 촉매 또는 새로운 다른 촉매를 첨가하지 않고 반면에 온도는 추가로 상승하고 압력은 추가로 감소하는 하나 이상의 연속 바스켓형 반응기에서 축합되어 최종 폴리카르보네이트를 형성한다는 점을 특징으로 한다. 선택된 반응조건하에서 촉매는 실질적으로 잔류물을 남기지 않고 분해된다. 용어 "실질적으로 잔류물을 남기지 않고"란 촉매 잔류물, 예컨대 인 화합물이 최종 폴리카르보네이트에서 검출되지 않고 분열 산물이 반응의 축합물에서 사실상 정량적으로 발견됨을 의미하는 것으로 이해된다. 최종 폴리카르보네이트에서 검출가능한 인의 한도는 1 ppm이다.
- <14> 전체 공정을 통하여, 온도 범위는 180 내지 330℃이고, 압력 범위는 절대압 15 bar 내지 0.01 mbar이다.
- <15> 반응을 수행하기 위해서, 반응물은 함께 용융되거나 또는 고체 디히드록시아릴 화합물이 디아릴 카르보네이트 용융물 내에 용해될 수 있거나 고체 디아릴 카르보네이트가 디히드록시아릴 화합물 용융물 내에 용해될 수 있거나 바람직하게 두 원료 모두 제조하여 직접 얻을 수 있는 용융물로서 합하는 것 중 어느 것일 수 있다. 용융물의 체류시간 특히 디히드록시아릴 화합물 용융물의 체류시간은 가능한 한 짧도록 선택된다. 반면에 용융 혼합물은 개별 원료에 비교하여 원료 혼합물의 융점의 감소 덕분에 대응하는 낮은 온도에서 손상없이 더 장시간동안 남을 수 있다. 다음에 폐놀에 용해되어 있는 촉매를 혼합하고 용융물을 반응온도로 가열한다. 비스페놀 A 및 디페닐 카르보네이트로부터 폴리카르보네이트를 제조하는 공업적으로 중요한 반응의 시작에서, 반응 온도는 180 내지 220℃, 바람직하게는 190 내지 210℃, 더욱 바람직하게는 190℃이다. 체류시간이 15 내지 90분, 바람직하게는 30 내지 60분일 때, 형성된 히드록시아릴 화합물을 제거하지 않고 반응 평형이 조절된다. 반응은 대기압에서 수행되나 또한 공업적 이유로 과압에서도 수행된다. 공업적 설비에서 바람직한 압력은 2 내지 12 bar이다.
- <16> 용융 혼합물이 플래시 증발(flash)되어 압력이 100 내지 400mbar, 바람직하게는 150 내지 300mbar로 세팅된 제 1 진공 챔버로 들어가고, 바로 직후 동일 압력에서 적합한 장치 내에서 다시 유입 온도까지 가열된다. 플래시 증발 단계에서 발생하는 히드록시아릴 화합물은 여전히 존재하는 단량체와 함께 증발된다.

- <17> 임의적으로는 펌프 순환장치를 가진 컨테이너 용기 내에서의 5 내지 30분의 체류 시간 후에, 반응 혼합물이 플래시 증발되어 압력이 50 내지 200mbar, 바람직하게는 80 내지 150mbar인 제 2 진공 챔버로 들어가고, 바로 직후 동일 압력에서 장치 내에서 190 내지 250℃, 바람직하게는 210 내지 240℃, 특히 바람직하게는 210 내지 230℃의 온도로 가열된다. 여기서도 또한 발생하는 히드록시아릴 화합물은 여전히 존재하는 단량체와 함께 증발된다.
- <18> 임의적으로는 펌프 순환장치를 가진 컨테이너 용기 내에서의 5 내지 30분의 체류 시간 후에, 반응 혼합물이 동일한 압력 및 온도에서 플래시 증발되어 압력이 30 내지 150mbar, 바람직하게는 50 내지 120mbar인 제 3 진공 챔버로 들어가고, 바로 직후 동일 압력에서 적합한 장치 내에서 220 내지 280℃, 바람직하게는 240 내지 270℃, 특히 바람직하게는 240 내지 260℃의 온도로 가열된다. 여기서도 또한 발생하는 히드록시아릴 화합물은 여전히 존재하는 단량체와 함께 증발된다.
- <19> 임의적으로는 펌프 순환장치를 가진 컨테이너 용기 내에서의 5 내지 20분의 체류 시간 후에, 반응 혼합물이 동일한 압력 및 온도에서 플래시 증발되어 압력이 5 내지 110mbar, 바람직하게는 15 내지 100mbar, 특히 바람직하게는 20 내지 80mbar인 추가의 진공 챔버로 들어가고, 바로 직후 동일 압력에서 적합한 장치 내에서 250 내지 300℃, 바람직하게는 260 내지 290℃, 특히 바람직하게는 260 내지 280℃의 온도로 가열된다. 여기서도 또한 발생하는 히드록시아릴 화합물은 여전히 존재하는 단량체와 함께 임의적으로는 펌프 순환장치로 증발된다.
- <20> 이들 단계의 수는 예컨대 여기서 4인데, 2 내지 6으로 변할 수 있다. 이들 단계에서 얻어진 올리고머의 상대 점도는 1.04 내지 1.20, 바람직하게는 1.05 내지 1.15, 특히 바람직하게는 1.06 내지 1.10의 범위이다. 상대 점도는 용매의 점도 대 상기 용매에 용해된 폴리머의 점도의 비로 결정된다. 25℃에서 디클로로메탄 중에서 5 g/리터의 농도에서 측정한다.
- <21> 임의적으로 펌프 순환장치를 가진 컨테이너 용기 내에서 체류시간 5 내지 20분 후에 이 방법으로 제조된 올리고머는 최종 플래시 증발/증발 단계에서와 동일 압력 및 동일 온도에서 바스켓형 반응기로 운반되어 추가로 250 내지 310℃, 바람직하게는 250 내지 290℃, 특히 바람직하게는 250 내지 280℃에서, 2 내지 15mbar, 바람직하게는 4 내지 10mbar의 압력으로, 30 내지 90분, 바람직하게는 30 내지 60분의 체류시간으로 응축된다. 생성물은 1.12 내지 1.25, 바람직하게는 1.13 내지 1.22, 특히 바람직하게는 1.13 내지 1.20의 상대점도에 달한다.
- <22> 이 반응기에서 나오는 용융물은 추가의 바스켓형 반응기에서 소기의 최종 점도까지 이른다. 온도는 270 내지 330℃, 바람직하게는 280 내지 320℃, 특히 바람직하게는 280 내지 310℃이고, 압력은 0.01 내지 3mbar, 바람직하게는 0.2 내지 2mbar이고, 체류시간은 60 내지 180분, 바람직하게는 75 내지 150분이다. 상대 점도는 제안된 적용분야에서 요구하는 수준으로 맞추어 1.18 내지 1.40, 바람직하게는 1.18 내지 1.36, 특히 바람직하게는 1.18 내지 1.34이다.
- <23> 또한, 두개의 바스켓형 반응기의 기능은 하나의 바스켓형 반응기로 합해질 수 있다.
- <24> 증기가 모든 반응 공정으로부터 바로 제거되고, 예를 들면 독일 특허 출원 제 1 01 00 404호에 따라서 진행된다.
- <25> 공정 과정에 따라서, 개별 공정 단계에 대한 적합한 장치 및 반응기로 열교환기, 일정 온도에서 필수 체류시간을 제공하는 장치 또는 회저음용기; 플래시 증발 장치, 예를 들면 대부피용기, 분리기 또는 사이클론, 교반용기, 회전 증발기, 강하 박막 증발기 또는 필요한 열 유입을 가능하게 하는 기타 시판되는 장치; 가열후 필수 체류시간을 가능하게 하는 용기; 필수 부피 및 막 형성 구역을 갖는 단일- 또는 이중-축 바스켓형 또는 디스크 반응기, 및 증가하는 용융 점도에 적합한 구조물을 포함한다.
- <26> 장치 간의 배관계는 물론 가능한 한 짧아야 하고, 관의 굽어짐도 가능한 한 적게 유지하여야 한다. 화학 설비를 조립하기 위한 일반적인 외부적 제한들을 이점에 있어서 고려해 두어야 한다.
- <27> 본 방법의 바람직한 태양에서, 통상적인 열 교환기는 용융 원료를 가열하는데 사용된다. 반응평형을 획득하기 위한 체류 용기로 다공판(perforated tray) 칼럼이 사용된다. 플래시 증발 공정 즉 속성 증발 작업은 원심분리기, 바람직하게는 사이클론에서 수행되거나 편향 분리기에서 수행된다. 원심분리기로부터, 바람직하게는 사이클론 또는 편향분리기로부터 흘러나오는 용융물은 강하 박막 증발기에서 가열되고 다음으로 체류시간을 조절하기 위한 용기로 옮겨진다. 상기 용기는 펌프 순환장치를 갖추어, 강하 박막 증발기로부터의 액체 및 순환액은 고정격자 또는 다공 금속 시트 구조물 또는 충전물 위에서 바닥으로 흐르고 수집된다. 중간-점도 생성물로의 축합은 디스크 또는 바스켓형 반응기에서 수행된다. 축중합도 또한 긴 체류시간과 함께 진공하에서 연속적으로

보충되는 매우 큰 표면을 제공하는 디스크 또는 바스켓형 반응기에서 수행된다. 용융 점도의 증가에 따라서 디스크 또는 바스켓형 반응기는 기하적으로 형성된다. 한 디스크 또는 바스켓형 반응기는 특수한 배열로 충분할 수 있다. 적합한 반응기의 예는 DE 4 447 422 C2에 기술된 것 또는 WO A 99/28 370에 기술된 이축 반응기가 있다.

<28> 장치, 반응기, 배관계, 펌프 및 관이음새를 제조하는데 특히 적합한 재료는 Cr Ni (Mo) 18/10 형의 스테인레스강, 예컨대 1.4571 또는 1.4541 (Stahlschluessel 2001, 발행자: Stahlschluessel Wegst GmbH, Th-Heuss-Straße 36, D-71672 Marbach) 및 C형 Ni 기재 합금, 예컨대 2.4605 또는 2.4610 (Stahlschluessel 2001, 발행자: Stahlschluessel Wegst GmbH, Th-Heuss-Straße 36, D-71672 Marbach)이다. 스테인레스강은 약 290℃의 공정 온도까지 이용되고 Ni 기재 합금은 약 290℃이상의 공정 온도에서 사용된다.

<29> 본 발명은 또한 본 발명에 따른 방법에서 얻어진 열가소성 폴리카르보네이트에 관한 것이다. 이들은 각각 60 ppb 미만, 바람직하게는 40 ppb 미만, 더 바람직하게는 20 ppb 미만의 극히 낮은 양이온 및 음이온 함량을 갖는데, 여기서 양이온은 예를 들면 사용되는 원료로부터의 불순물로 및 포스포늄 및 암모늄 염으로부터 유래될 수 있는 알칼리 및 알칼리 토금속의 양이온으로 존재한다. 추가의 이온들, 예를 들어 Fe, Ni, Cr, Zn, Sn, Mo 및 Al 이온 및 그들의 동족체는 원료내에 함유될 수 있거나 사용되는 설비의 물질의 마멸 또는 부식으로부터 유래할 수 있다. 이들 이온의 함량은 전체 2ppm 미만, 바람직하게는 1ppm 미만 및 특히 바람직하게는 0.5 ppm 미만이다.

<30> 따라서, 이들의 최소량의 목적은 가장 순수한 원료를 사용함으로써 이루어질 수 있다. 이들 유형의 순수한 원료는 예를 들어 재결정, 증류, 침전 및 세척 등과 같은 정제 공정 후에에서만 얻을 수 있다.

<31> 존재하는 음이온은 등가량의 무기 및 유기산의 것들, 예를 들어 클로라이드, 술페이트, 카르보네이트, 포스페이트, 포스파이트, 옥살레이트 등이다.

<32> 폴리카르보네이트는 에스테르 교환 반응 중에 형성된 반응성 말단기를 가진 분열 산물 또는 분해 산물의 검출가능한 양을 갖지 않는 점에서 또한 두드러진다. 이 유형의 분열 또는 분해 산물은 예를 들어 이소프로페닐모노히드록시아릴 또는 이들의 이량체이다.

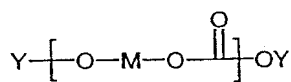
<33> 얻어지는 폴리카르보네이트의 중량 평균 분자량의 범위는 15,000 내지 40,000, 바람직하게는 18,000 내지 36,000, 보다 바람직하게는 18,000 내지 34,000이고, 상기 중량 평균 분자량은 상대 점도를 통하여 결정된다.

<34> 본 발명의 방법에 따라 얻어지는 폴리카르보네이트 내 말단 OH 기의 함량은 50 내지 750 ppm, 바람직하게는 70 내지 500 ppm, 매우 바람직하게는 90 내지 300 ppm이다.

<35> 폴리카르보네이트에서 결합 구조 A-D의 함량은 완전한 비누화반응 후에 HPLC에 의하여 결정된다. 이 목적을 위하여, 폴리카르보네이트는 소듐 메틸레이트와 함께 가열함으로써 비누화되고, 다음으로 산성화되고, 여과되고, 증발하여 건조된다. 잔류물을 아세토니트릴에 용해시켜 HPLC로 검출한다.

<36> 본 발명의 폴리카르보네이트는 화학식 (1)과 상응한다.

<37> <화학식 1>



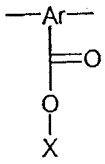
<38> <39> 상기 화학식에서, 대괄호 내의 부분은 반복 구조 단위를 나타내고,

<40> M은 Z 또는 결합 구조 A, B, C 및(또는) D일 수 있고,

<41> Z는 아래에 기술된 방향족 라디칼을 나타내고,

<42> 결합 구조 A 는 800 ppm, 바람직하게는 750 ppm, 더 바람직하게는 500 ppm을 초과하지 않는 비율로 존재하고;

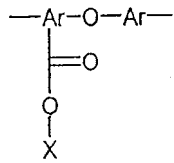
<43> <결합구조 A>



<44>

<45> 결합 구조 B는 350 ppm, 바람직하게는 250 ppm, 더 바람직하게는 70 ppm을 초과하지 않는 비율로 존재하고;

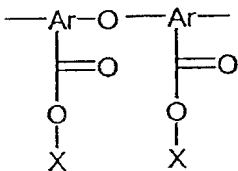
<46> <결합구조 B>



<47>

<48> 결합 구조 C는 200 ppm, 바람직하게는 150 ppm, 더 바람직하게는 60 ppm을 초과하지 않는 비율로 존재하고;

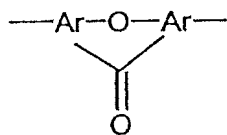
<49> <결합구조 C>



<50>

<51> 결합 구조 D는 750 ppm, 바람직하게는 300 ppm, 더 바람직하게는 150 ppm을 초과하지 않는 비율로 존재하고,

<52> <결합구조 D>



<53>



<54> Y는 H 또는 (R)n 을 나타내고,

<55> 여기서, R은 서로 독립적으로 동일하거나 다른 라디칼, H, C₁-C₂₀ 알킬, C₆H₅ 또는 C(CH₃)₂C₆H₅를 나타내고,

<56> n은 0, 1 또는 2를 나타내고,

<57> X는 Y 또는 -(MOCOO)Y (여기서, M 및 Y는 위에 기술된 의미를 가짐)를 나타낸다.

<58> 모든 결합 구조 A-D의 합은 1000 ppm, 바람직하게는 700 ppm, 더 바람직하게는 550 ppm를 초과해서는 안된다.

<59> 선행기술과 비교할 경우, 본 방법은 다음과 같은 놀라운 이점을 갖는다:

<60> 촉매의 분해를 제어하기 어려움에도 불구하고, 소기의 분자량, 저함량의 결합구조, 검출불가능할 정도의 미량의 혼입된 에스테르 교환 반응으로부터의 분열 또는 분해 산물, 최소량의 알칼리 또는 알칼리 토류원소 화합물, 및 저함량의 말단 OH기를 갖는, 연속식 방법에 의해 재생산될 수 있는 폴리카르보네이트가 얻어진다. 또한 이 폴리카르보네이트는 더 이상 검출가능한 양의 촉매 또는 촉매 라디칼 예컨대 인 화합물을 함유하지 않는다는 점에서 두드러진다.

<61> 본 발명이 아닐 경우 축중합 단계에서 존재할 수도 있는 알칼리 또는 알칼리 토금속 양이온이 존재하지 않기 때문에 폴리카르보네이트의 형성이 완료된 후 추가의 이온이 도입될 수 있는 촉매를 불활성화시키는 조치는 생략

할 수 있다.

- <62> 최종 폴리카르보네이트 내의 디아릴 카르보네이트의 함량은 마지막 반응 단계에서의 축중합이 촉매, 예컨대 알칼리 또는 알칼리 토금속을 함유하는 촉매의 존재하에서 행해지는 경우보다 뚜렷이 더 작아진다.
- <63> 2차 반응으로부터 유래된 결합구조, 특히 화학식 A-D의 분지된 구조는 단지 놀라운 정도로 소량으로만 존재하고, 용융 에스테르 교환 반응에 의해 다르게 얻어진 폴리카르보네이트와 대조적으로 증가된 용융 점도(구조적 점도)를 야기시키지 않고 따라서 이들 생성물은 용액 반응에 의해 얻은 산물과 동등하다.
- <64> 따라서 본 발명의 방법에 의해 얻을 수 있는 폴리카르보네이트는 촉매가 전 반응에 걸쳐 활성이거나 또는 올리고축합이 종결된 후에 후속적인 축중합에 첨가되는 에스테르 교환 반응에 의해 생성되는 이제까지 알려진 폴리카르보네이트와 상당히 다르다.
- <65> 알칼리 및(또는) 알칼리 토류원소 염을 함유하는 촉매의 존재하에서만 달성할 수 있는 더 낮은 온도 및 더 짧은 체류시간을 갖는 방법에 비하여 더 높은 온도 및 더 긴 체류시간을 갖는 방법에 의하여 달성되기에 이러한 양질의 제품의 달성은 특히 놀랍다. 그러나 생성물이 보다 장기간 동안 높은 정도의 열 응력을 받는 조건하에서, 당업자는 제품의 색 및 결합 구조의 함량에 관한 품질의 저하를 예상할 수 있다. 놀랍게도, 본 발명에 따른 방법을 사용할 경우 이들 문제는 발생하지 않는다. 따라서, 축중합에 의해, 즉 공정의 마지막 단계에서 추가의 촉매를 첨가하지 않고 전해질이 적거나 실질적으로 없는 폴리카르보네이트를 제조할 목적으로 선행기술로부터 출발한 당업자는 이것이 더 높은 온도 및 더 긴 체류 시간에 의해 이루어질 수 있음을 결코 예상할 수 없을 것이다.
- <66> 본 발명의 방법에 적합한 디히드록시아릴 화합물은 화학식 (II)의 것들이다.
- <67> <화학식 II>
- <68> HO-Z-OH (II)
- <69> 상기 식에서 Z는 6 내지 30개의 C 원자를 포함하고 하나 이상의 방향족 핵을 함유할 수 있고, 치환될 수 있고, 지방족, 시클로지방족 라디칼, 또는 알킬아릴기 또는 헤테로 원자를 다리 부재로서 함유할 수 있는 방향족 라디칼이다.
- <70> 화학식 (II)의 디히드록시아릴 화합물의 예는
- <71> 히드로퀴논,
- <72> 레소르시놀,
- <73> 디히드록시디페닐,
- <74> 비스-(히드록시페닐)-알칸,
- <75> 비스-(히드록시페닐)-시클로알칸,
- <76> 비스-(히드록시페닐)-술피드,
- <77> 비스-(히드록시페닐)-에테르,
- <78> 비스-(히드록시페닐)-케톤,
- <79> 비스-(히드록시페닐)-술폰,
- <80> 비스-(히드록시페닐)-술폭시드,
- <81> α, α'-비스-(히드록시페닐)-다이소프로필벤젠,
- <82> 및 알킬화 및 할로겐화된 핵을 함유하는 이들 화합물을 포함한다.
- <83> 이들 및 기타 적합한 디히드록시아릴 화합물은 예를 들어, 미국 특허 제 3,028,365, 3,148,172, 3,275,601, 2,991,273, 3,271,367, 3,062,781, 2,970,131 및 2,999,846에; DE-A 1 570 703, 2 063 050, 2 063 052 및 2 211 0956에; 프랑스 특허 명세서 1 561 518에; 및 전공논문 [H. Schnell 제목 "Chemistry and Physics of Polycarbonate", Interscience Publishers, New York 1964]에 기술되어 있다.
- <84> 바람직한 디히드록시아릴 화합물의 예는

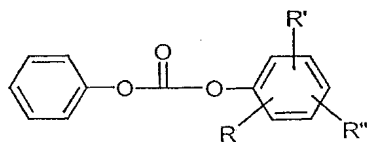
- <85> 4,4'-디히드록시디페닐,
- <86> 2,2-비스-(4-히드록시페닐)프로판,
- <87> 2,4-비스-(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄,
- <88> 1,1 -비스-(4-히드록시페닐)시클로헥산,
- <89> 1,1 -비스-(4-히드록시페닐)-4-메틸시클로헥산,
- <90> α , α '-비스-(4-히드록시페닐)-p-디이소프로필벤젠,
- <91> α , α '-비스-(4-히드록시페닐)-m-디이소프로필벤젠,
- <92> 비스-(4-히드록시페닐)술폰,
- <93> 비스-(4-히드록시페닐)메탄,
- <94> 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산,
- <95> 비스-(2,6-디메틸-4-히드록시페닐)프로판,
- <96> 비스-(4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판,
- <97> (4-히드록시페닐)-1-페닐에탄,
- <98> (4-히드록시페닐)디페닐메탄,
- <99> 디히드록시디페닐 에테르,
- <100> 4,4'-티오비스페놀,
- <101> 비스-(4-히드록시페닐)-1-(1-나프틸)에탄,
- <102> 비스-(4-히드록시페닐)-1-(2-나프틸)에탄,
- <103> 디히드록시-3-(4-히드록시페닐)-1,1,3-트리메틸-~~II~~인덴-5-올,
- <104> 디히드록시-1-(4-히드록시페닐)-1,3,3-트리메틸-~~II~~인덴-5-올,
- <105> 2,2',3,3'-테트라히드로-3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스피로바이-[~~II~~인덴]-5,5'-디올을 포함한다.
- <106> 다음의 것들이 특히 바람직하다:
- <107> 레소르시놀,
- <108> 비스-(4-히드록시페닐)-1-(1-나프틸)에탄,
- <109> 비스-(4-히드록시페닐)-1-(2-나프틸)에탄,
- <110> 2,2-비스-(4-히드록시페닐)프로판
- <111> α , α '-비스-(4-히드록시페닐)-p-디이소프로필벤젠,
- <112> α , α '-비스-(4-히드록시페닐)-m-디이소프로필벤젠,
- <113> 1,1-비스-(4-히드록시페닐)시클로헥산,
- <114> 비스-(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산,
- <115> 비스-(4-히드록시페닐)디페닐메탄.
- <116> 다음의 것들이 매우 특히 바람직하다:
- <117> 비스-(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산,
- <118> 4,4'-디히드록시디페닐,
- <119> 2,2-비스-(4-히드록시페닐)프로판.
- <120> 어느 하나의 화학식 (II)의 디히드록시아릴 화합물이 호모폴리카르보네이트의 제조에 사용되거나 코폴리카르보

네이트의 제조에 복수 개의 화학식 (II)의 디히드록시아릴 화합물이 사용될 수 있다.

<121> 디히드록시아릴 화합물을 생성시키는 모노히드록시아릴 화합물 잔여량을 갖는 디히드록시아릴 화합물이 또한 사용될 수 있다. 그 함량은 최대 20%, 바람직하게는 10%, 더욱 바람직하게는 5%, 특히 바람직하게는 최대 2%일 수 있다.

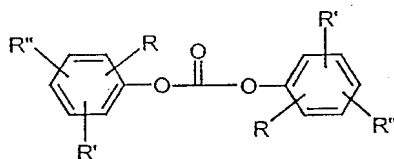
<122> 본 발명에 있어서의 디아릴 카르보네이트는 화학식 (III) 및 화학식 (IV)의 것들이다.

<123> <화학식 III>



<124>

<125> <화학식 IV>



<126>

<127> 상기 화학식에서 R, R' 및 R''은 서로 독립적으로 H, 또는 C₁-C₃₄ 알킬/시클로알킬, C₇-C₃₄ 알콕아릴 또는 C₆-C₃₄ 아릴, 예컨대 디페놀 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-부틸 페닐-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 디페놀 카르보네이트, tert-부틸페닐-페닐 카르보네이트, 디-tert-부틸 페닐 카르보네이트, 페닐페놀-페닐 카르보네이트, 디-페닐페놀 카르보네이트, 쿠밀페닐-페닐 카르보네이트, 디-쿠밀페닐 카르보네이트, 더 바람직하게는 디페닐 카르보네이트이다.

<128> 디아릴 카르보네이트를 생성시키는 데 모노히드록시아릴 화합물 잔류량을 갖는 디아릴 카르보네이트가 또한 사용될 수 있다. 이들 함량은 최대 20%, 바람직하게는 10%, 특히 바람직하게는 최대 5%, 매우 특히 바람직하게는 최대 2%이다.

<129> 나아가, 폴리카르보네이트의 말단기에 영향을 주기 위하여 전술한 카르보네이트 이외에 카르보네이트로 사용되는 페놀성 화합물도 또한 모노히드록시아릴 화합물로서 직접 사용될 수 있다. 비점이 디아릴 카르보네이트를 형성하는 모노히드록시아릴 화합물의 비점보다 높은 모노히드록시아릴 화합물이 선택되어야 한다. 바람직한 혼합물은 디페닐카르보네이트를 함유하는 것들이다. 본 발명에 따른 방법에 있어서, 반응의 어느 시점, 바람직하게는 반응의 시작에서 모노히드록시아릴 화합물을 첨가할 수 있고 이 첨가는 여러 부분으로 나누어질 수 있다. 유리 모노히드록시아릴 화합물의 함량은 디히드록시아릴 화합물을 기준으로 하여 0.4 내지 17 몰%, 바람직하게는 1.3 내지 8.6 몰%일 수 있다. 여기서 반응 전에 또는 반응 중에 전부 또는 부분적으로 첨가할 수 있다.

<130> 디히드록시아릴 화합물을 기준으로 하여 디아릴 카르보네이트는 디히드록시아릴 화합물 1몰 당 1.02 내지 1.30 몰, 바람직하게는 1.04 내지 1.26 몰, 매우 바람직하게는 1.06 내지 1.22 몰의 양으로 사용된다. 전술한 디아릴 카르보네이트의 혼합물도 또한 사용할 수 있다.

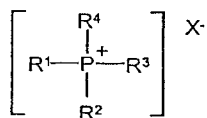
<131> 본 합성에서 암모늄 또는 포스포늄 촉매가 사용된다. 본 발명의 목적을 위하여, 이들은 또한 함께 오늄 화합물로 지칭된다. 이들은 디히드록시아릴 화합물 1몰에 대하여 바람직하게는 10⁻⁸ 내지 10⁻³ 몰, 매우 바람직하게는

10^{-7} 내지 10^{-4} 몰의 양으로 사용된다.

<132> 포스포늄 염이 본 발명에 따른 폴리카르보네이트의 제조에 촉매로서 이용될 수 있고, 임의적으로는 너무 높은 함량의 결함 구조 A-D를 초래하지 않고 승온에서 분해되는 예컨대 다른 오늄 화합물과 같은 기타 적합한 촉매와 함께 사용할 수 있다.

<133> 본 발명의 관점에서 포스포늄 염은 화학식 (VII)의 것들이다.

<134> <화학식 VII>



<135>

<136> 상기 화학식에서, R^{1-4} 는 동일하거나 상이한 C_1 - C_{10} 알킬, C_6 - C_{10} 아릴, C_7 - C_{10} 아르알킬 또는 C_5 - C_6 시클로알킬 기, 바람직하게는 메틸 또는 C_6 - C_{14} 아릴 기, 매우 바람직하게는 메틸 또는 페닐이고, X^- 는 음이온 예컨대 히드록시드, 술페이트, 수소 술페이트, 수소 카르보네이트, 카르보네이트, 할라이드, 바람직하게는 클로라이드, 또는 R이 C_6 - C_{14} 아릴 또는 C_7 - C_{12} 아르알킬 기, 바람직하게는 페닐인 화학식 OR의 알콕시드일 수 있다. 이와 같은 화합물은 열적으로 불안정한 포스포늄 염으로서 문헌 ["Houben Weyl, Prozessen der organischen Chemie", Thieme Verlag Stuttgart, 4th Edition, 1963, Vol. 12.1, pages 47, 107-147]에 기술되어 있다. 바람직한 촉매는

<137> 테트라페닐포스포늄 클로라이드,

<138> 테트라페닐포스포늄 히드록시드,

<139> 테트라페닐포스포늄 페놀레이트이고,

<140> 매우 바람직하게는 테트라페닐포스포늄 페놀레이트이다.

<141> 포스포늄염 촉매의 바람직한 양은 디페놀의 몰 당 10^{-8} 내지 10^{-3} 몰이고, 특히 바람직한 촉매량은 디페놀의 몰 당 10^{-7} 내지 10^{-4} 몰이다.

<142> 투여 중에 위험한 과농도를 피하기 위해서 용액으로 촉매를 첨가하였다. 용매는 시스템 및 반응 고유의 화합물 예컨대, 디히드록시아릴 화합물, 디아릴 카르보네이트 또는 모노히드록시아릴 화합물이다. 디히드록시아릴 화합물 및 디아릴 카르보네이트가 쉽게 변화하고 약간의 승온에서도, 특히 촉매의 작용하에서 분해된다는 것은 당업자에게 잘 알려졌기 때문에 모노히드록시아릴 화합물이 특히 바람직하다. 이로 얻어진 화합물은 폴리카르보네이트의 품질을 떨어뜨린다. 폴리카르보네이트 제조하는, 공업적으로 중요한 에스테르 교환 반응 방법에서 바람직한 화합물은 페놀이다. 페놀은 선택된 촉매 테트라페닐포스포늄 페네이트가 반응중에 페놀과 함께 혼합 결정으로 단리되기 때문에 필수적인 선택이다.

<143> 암모늄 및 포스포늄 화합물은 열 분해로 제거할 수 있다. 분열 산물은 증류물에서 나타나고, 촉매 잔여물이 더 이상 폴리카르보네이트 내에 검출되지 않을 수 있다(검출 가능 한계 1ppm). 분열 산물의 대부분은 트리페닐포스핀 및 트리페닐포스핀 옥시드로 구성되어 있다.

<144> 폴리카르보네이트를 고의로 분지할 수 있고, 분지제를 0.02 내지 3.6 몰 % (디히드록시아릴 화합물에 대하여) 범위로 소량으로 함유할 수 있다. 적합한 분지제는 폴리카르보네이트의 제조에 적합하고 세개 이상의 작용기, 바람직하게는 세개 이상의 페놀성 OH 기를 가진 화합물, 예를 들어 1,1,1-트리-(4-히드록시페닐)에탄 및 이사틴-비스-크레졸을 포함한다.

<145> 반응의 화학 평형 및 온도, 압력 및 체류 시간과 같은 반응 파라미터에 기인한 단량체 잔류량은 필요에 따라 적합한 증발 방법을 사용하여 더욱 감소시킬 수 있다.

<146> 물성을 바꾸기 위하여, 본 발명에 따른 폴리카르보네이트에 보조제 및 강화제를 첨가할 수 있다. 이들의 예는 열 안정제, UV 안정제, 유동제, 이형제, 난연제, 안료, 미분 광물, 섬유 물질, 예컨대 알킬 및 아릴 포스파이트, 포스페이트, 포스판, 저분자량 카르복시산 에스테르, 할로젠 화합물, 염, 호분, 석영 분말, 유리

및 탄소 섬유, 안료 및 이들의 혼합물이다. 이들과 같은 화합물은 예를 들어, WO-A 99/55772, 페이지 15-25, 및 문헌 ["Plastics Additives", R. Gachter and H. Mueller, Hanser Publishers 1983]에 기술되어 있다.

- <147> 더구나, 기타 폴리머 예컨대 폴리올레핀, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 및 폴리스티렌도 또한 본 발명에 따른 폴리카르보네이트와 혼합할 수 있다.
- <148> 이들 물질은 바람직하게는 통상적인 반응 장치에서 최종 폴리카르보네이트에 첨가되지만, 필요에 따라 제조 공정의 다른 단계 중에 첨가될 수 있다.
- <149> 본 발명에 따른 방법에 의하여 얻은 폴리카르보네이트는 통상적인 기계, 예컨대 압출기 또는 사출 성형기계에서 통상의 방식으로 가공하여 필름 또는 시트같은 조형품을 만들 수 있다.
- <150> 본 발명에 따른 폴리카르보네이트의 가능한 적용분야는 다음과 같다:
- <151> 1. 알고 있는 바와 같이, 건물, 차량 및 비행기류의 넓은 영역에서 필요하고 헬멧의 보호유리로서도 사용되는 안전 유리판.
- <152> 2. 압출 필름 및 용액으로부터 형성된 디스플레이 또는 전기 모터용 필름 및 스키용 필름의 제조.
- <153> 3. 블로운 물품의 제조(예를 들어 미국 특허 번호 제 2,964,794호 참조).
- <154> 4. 철도역, 온실 및 조명장치와 같은 건축물의 피복 외장재(cladding)용 투명판, 특히 공동(cavity) 판의 제조.
- <155> 5. 신호등 외피(housing) 또는 신호등 표시부의 제조.
- <156> 6. 발포 물질의 제조 (예를 들어 DE-B 1 031 507 참조).
- <157> 7. 섬유 및 필라멘트의 제조 (예를 들어 DE-B 1 137 167 및 DE-A 1 785 137 참조).
- <158> 8. 광도측정 목적을 위한 유리 섬유 함량을 갖는 반투명 플라스틱 (예를 들어 DE-A 1 554 020 참조).
- <159> 9. 예를 들어 렌즈 홀더와 같은 정밀 사출 성형품의 제조. 유리 섬유 함량을 갖는 폴리카르보네이트가 이 목적으로 사용되고 임의적으로는 그 총 중량에 기준하여 약 1-10 중량%의 MoS_2 를 추가로 함유한다.
- <160> 10. 광학 응용장치 예를 들어 광 저장 매체 (CD, DVD), 보호 안경, 또는 사진 및 필름 카메라용 렌즈(예를 들어 DE-A 2 701 173 참조).
- <161> 11. 광 투과 지지체, 특히 광섬유 케이블 (예를 들어 EP-A1 0 089 801 참조).
- <162> 12. 전기 도체용 및 플러그 외피 및 플러그 인 커넥터용 전기 절연 물질.
- <163> 13. 유기 광전도체용 지지체로서.
- <164> 14. 램프, 예컨대 전조등, 렌즈 덮개 또는 램프 덮개의 제조.
- <165> 15. 의학 응용장치, 예컨대 산소주입기(oxygenator), 투석기.
- <166> 16. 식품 응용장치, 예컨대 병, 도자기류 및 초코렛 틀.
- <167> 17. 연료와 접촉하고 윤활제가 발견되는 자동차 산업에서의 응용장치.
- <168> 18. 스포츠 물품, 예컨대 스키활강용 폴.
- <169> 19. 가정용 물품 예컨대 부엌 싱크 및 편지통 외피.
- <170> 20. 케이징, 예컨대 표준 분전반, 정치형 전기기구, 가정용 전기기구.
- <171> 21. 가정용 물품 및 전기 및 전자 장치 구성부품.
- <172> 22. 모터사이클 헬멧 및 안전 헬멧의 제조.
- <173> 23. 자동차의 부품, 예컨대 창유리, 계기반, 차체 및 완충장치.
- <174> 24. 기타 응용장치 예컨대 마굿간 및 동물 우리에 대한 급식구.
- <175> 특히, 본 발명에 따른 폴리카르보네이트는 전자산업분야, 특히 광학, 광자기 및 기타 데이터 저장 매체에서 사

용하기 적합하다.

<176> 본 발명은 또한 본 발명에 따른 폴리카르보네이트로 만든 물품에 관한 것이다.

실시예

실시예 1

<178> 49.8 kg 디페닐 카르보네이트/시 (232.7 몰/시) 및 44.9 kg 비스페놀 A/시 (196.9 몰/시)를 포함하는 용융 혼합물 94.7 kg/시에 0.0034 kg 테트라페닐포스포늄 페놀레이트/시 (0.0079 몰/시)를 첨가하여 0.1 kg 페놀/시에 용해한 것을 열교환기를 통하여 펌핑하여 용기로부터 빼내고 190℃로 가열하고 체류 칼럼을 통과시켰다. 평균 체류 시간은 45 분이였다.

<179> 다음에 용융물을, 플래시 증발 밸브(flash valve)를 경유하여, 압력 200 mbar의 분리기로 보내었다. 이로부터 흘러나오는 용융물을 역시 200 mbar로 유지한 강하 격막 증발기에서 다시 190℃로 가열하고, 용기 내에 포집하였다. 20분의 체류 시간 후에, 용융물을 다음의 동일한 구조의 3개의 단계로 펌핑하여 보내었다. 둘째/셋째/넷째 단계의 조건은 80/50/25 mbar 이고 230/250/270 ℃ 및 20/10/10 분이였다. 형성된 올리고머의 상대 점도가 1.068이였다. 모든 증기를 압력 제어기를 통하여 진공하에서 유지된 칼럼 내로 통과하여 보내고 응축물로 제거하였다.

<180> 다음에 올리고머를 바스켓형 반응기에서 270℃, 7.3 mbar, 및 체류 시간 45 분에서 축합하여 고분자량 올리고머를 형성하였다. 이의 상대 점도는 1.134였다. 증기를 응축하였다.

<181> 올리고머를 추가로 바스켓형 반응기 중에서 311℃, 1.0 mbar에서 축합하여 상대 점도 1.277을 얻었다. 평균 체류 시간은 130 분으로 결정하였다. 증기를 진공장치의 하류로 또는 진공 장치 내에서 응축하였다.

<182> 폴리카르보네이트는 말단 OH기 245 ppm을 포함하고 다음의 분지중 함량이 측정되었다: 구조 A: 226 ppm; 구조 B: 6 ppm; 구조 C: 5 ppm 미만; 구조 D: 138 ppm.

<183> 0.000234 kg/시에 상응하는 인의 양이 증기 스트림으로부터의 결합 응축물 내에서 검출되었다. 이는 사용 촉매량(=0.000243 kg/시)의 96.3%에 상당하였다. 따라서, 어떠한 상당량의 촉매 잔여물 또는 분해 산물이 생성물 내에 남아있지 않았다. 인은 폴리카르보네이트 내에서 검출되지 않았다(1ppm 미만).

실시예 2 내지 8

<185> 디페닐 카르보네이트 대 비스페놀 A의 비를 변화함으로써, 비슷한 말단 OH기를 함유하나 상이한 상대 점도를 갖는 폴리카르보네이트를 생성하였다. 진공을 별도로 하고, 모든 조건, 예컨대 산출량, 촉매 및 온도를 이들 시험에서 일정하게 유지하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

<186> <표 1>

시험	상대 점도	ppm OH	ppb Na	최종 반응기의 온도	YI (황변도)	ppm DPC (디페놀 카르보네이트)
2	1.202	290	0	310	3.54	553
3	1.203	280	0	310	3.77	534
4	1.218	290	0	310	3.23	444
5	1.253	290	0	310	3.00	268
6	1.274	280	0	310	2.92	217
7	1.277	230	0	311	2.77	227
8	1.287	250	0	311	2.69	195

비교예 9 내지 14

<189> 추가의 일련의 시험에서, 상이한 양의 소듐 페놀레이트/시를 사용한 페놀 중의 테트라페닐포스포늄 페놀레이트의 동일한 용액을 용융 혼합물 내로 주입하였다. 폴리카르보네이트에 대하여 상응량 및 동등량의 나트륨을 ppb 로 표 2에서 열거하였다. 디페닐 카르보네이트 대 비스페놀 A의 비를 변화함으로써, 비슷한 말단 OH기를 함유

하나 상이한 상대 점도를 갖는 폴리카르보네이트를 생성하였다. 추가의 이들 결과를 표 2에서 나타내었다.

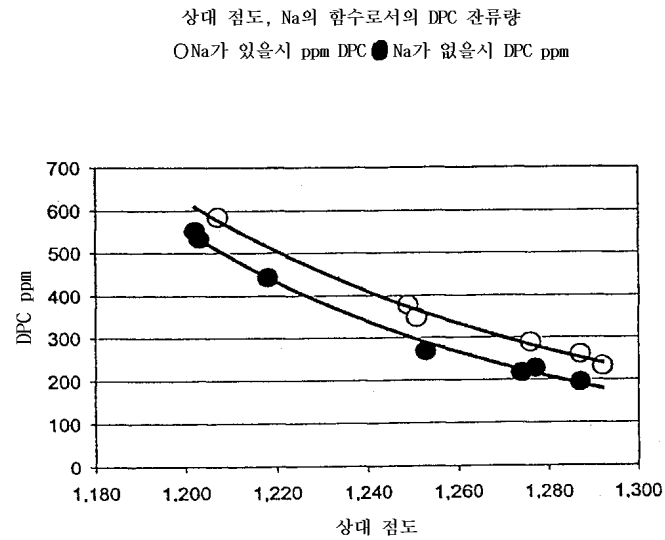
<표 2>

시험	상대점도	ppm OH	상응량(g) Na-페놀레이트/h	ppm Na	최종반응기 의 온도	YI	ppm DPC
9	1.207	290	0.0630	250	290	3.69	585
10	1.249	310	0.0315	125	310	3.77	378
11	1.251	310	0.0630	250	300	3.84	348
12	1.276	290	0.0630	250	310	4.00	288
13	1.287	260	0.0252	100	310	3.54	260
14	1.292	250	0.0252	100	310	3.38	232

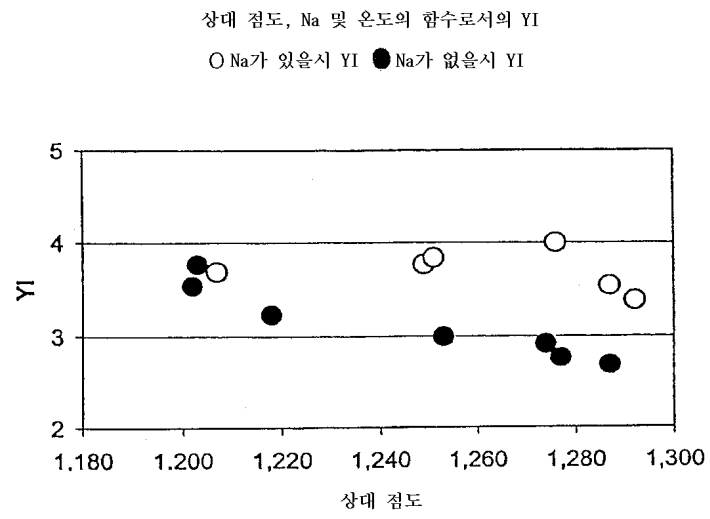
시험 결과를 도 1 내지 3에 도시하였다.

도면

도면1



도면2



도면3

