(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[5]
C08G 64/16

(45) 공고일자 1992년05월09일
(11) 공고번호 특1992-0003693

(21) 출원번호	특1988-0009881	(65) 공개번호	특1989-0003832
(22) 출원일자	1988년08월03일	(43) 공개일자	1989년04월18일

(30) 우선권주장 81,418 1987년08월04일 미국(US)

(71) 출원인 더 다우 케미칼 캄파니 리차드 지. 워터맨
미합중국 미시간 48640 미들랜드 애보트 로우드 다우센터 2030

(72) 발명자 토이 에이취. 호
미합중국 텍사스 77566 레이크 잭슨 시카모어 703
체 아이. 카오
미합중국 텍사스 77566 레이크 잭슨 헤클베리 301
프레데릭 비. 카셀
미합중국 텍사스 77566 레이크 잭슨 가를랜드 코오트 62
조오스 엘. 아귈라
미합중국 텍사스 77531 리취우드 힉코리 119

(74) 대리인 이병호

심사관 : 김능균 (책자공보 제2766호)

(54) 고분자량의 폴리할로비스페놀 폴리카보네이트의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

고분자량의 폴리할로비스페놀 폴리카보네이트의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 활성화된 피리딘 촉매를 사용하여 고분자량의 폴리할로비스페놀 폴리카보네이트를 제조하기 위한 계면 중합 방법에 관한 것이다.

테트라할로비스페놀이 입체 장해 및 낮은 pK값으로 인하여 감소된 반응성을 가지며, 계면 기법을 사용하여 이들 페놀로부터 폴리카보네이트 수지를 제조하는 것은 비교적 다량의 트리알킬아민 촉매 및 2단계 반응기를 사용하여 수행될 수 있다는 것이 미합중국 특허 제 3,912,687호로부터 공지되어 있다. 그러나, 상기 방법은 저분자량의 수지를 제공함이 밝혀졌다.

또한, 치환된 피리딘 촉매가 비스페놀 A로부터 고분자량의 폴리카보네이트를 제조하기 위해 사용될 수 있다는 것도 미합중국 특허 제 4,286,085호 및 제 3,530,094호로부터 공지되어 있다. 그러나, 미합중국 특허 제 4,286,085호는 포스겐화 단계전에 촉매를 첨가하는 것을 교시하고 있으나, 이는 테트라할로비스페놀을 사용할때 고분자량의 폴리카보네이트를 제공하지 않는다.

기타 다른 특허, 예를들어 제 2,970,131호, 제 4,252,113호, 제 4,286,085호 및 제 4,291,151호에는 통상적으로 테트라할로비스페놀로부터 고분자량의 폴리카보네이트를 제조하는 방법이 교시되어 있으나, 이들 장해된 페놀을 지지체용으로 사용한 예는 상기 특허에 기술되어 있지 않다. 고분자량의 비스페놀 -A 폴리카보네이트를 제조하기에 적절한 공지된 방법[참조 : 미합중국 특허 제 4,286,085호, 제 2,970,131호, 제 4,286,086호, 제 4,291,151호]은 장해된 할로비스페놀로부터 고분자량 폴리카보네이트(PC)를 제조하기에 만족스럽지 못하다. 이들 공지된 방법을 사용하여 제조된 테트라브로모비스페놀-A 폴리카보네이트(TBBA-PC)는 고유 점도가 0.3미만(중량 평균 분자량 42,000)이다. 수득된 중합체는 부서지기 쉽다(참조 : 대조 실시예 1 내지 5). 미합중국 특허 제 3,912,687호는 TBBA-PC의 제조방법이 상세히 기술되어 있다. 기록된 가장 큰 분자량은 50,000이다. 이 중합체는 상대점도가 1.18이거나, 고유 점도가 0.33이다.

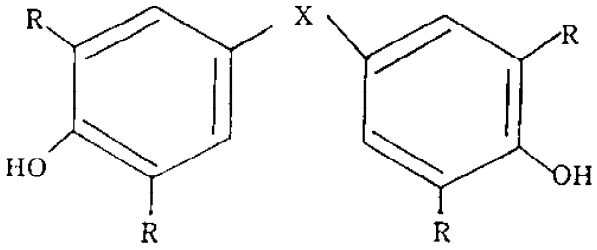
통상적으로, 유용한 유연성을 지니기 위해, 폴리카보네이트는 임계 분자량보다 큰 분자량을 가져야 한다.TBBA-PC의 임계 중량 평균 분자량은 60,000이며, 이는 고유 점도 0.4 또는 중합화도 35에 상응한다.예를들면, 용매 주형 필름 또는 용액 방사 섬유와 같은 적용에 있어서, 경질 필름 또는 섬유를 제조할 수 있도록 하기 위해 폴리카보네이트는 0.4이상의 고유 점도를 가져야 한다.

본 발명은 고분자량 폴리할로비스페놀 폴리카보네이트를 활성화된 피리딘 촉매를 사용하여 제조하는

방법에 관한 것이다.고유 점도가 0.4이상, 바람직하게는 0.4 내지 0.9인 생성된 수지는 유용한 난연성 폴리카보네이트이다. 이 수지는 유리 전이 온도가 높고(테트라브로모비스페놀 A로 제조된 폴리카보네이트의 경우, Tg=265℃), 내용매성이 양호하며 가수분해 안정성이 양호하다. 상기 중합체로부터 경질 필름 또는 섬유를 제조할 수 있다. 테트라브로모비스페놀 A로부터 제조된 수지는 또한 가스 분리용 공동 섬유를 제조하는데 유용하다.

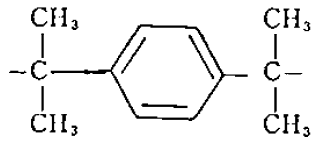
본 발명의 방법은 (A) 폴리할로비스페놀, 할로겐화된 용매 및 충분한 양의 수성 알칼리 금속 하이드록사이드를 혼합하여 상기 비스페놀을 알칼리 금속 형태로 함유하는 혼합물을 수득하고, (B) 상기 혼합물에 포스겐 및 추가의 수성 하이드록사이드를 가하여 상기 혼합물의 pH를 8내지 13으로 유지시킴으로써, 비스페놀로부터 비스클로로포르메이트와 모노클로로포르메이트와의 혼합물을 형성시키며, (C) 4-아미노피리딘 및 2-치환된 피리딘중에서 선택된 촉매량의 활성화된 피리딘 또는 이의 염, 및 추가의 수성 하이드록사이드를 가하여 상기 pH를 유지시킨 후, (D) 고분자량의 폴리카보네이트를 회수하는 단계를 포함한다.

이들 폴리할로비스페놀은 미합중국 특허 제 3,912,687호로부터 잘 공지되어 있다. 이 페놀에는 하기 일반식(Ⅰ)의 방향족 디하이드록시 화합물이 포함된다.



(Ⅰ)

상기식에서, R은 염소, 브롬 또는 이의 혼합물이고, X는 C_1-C_6 알킬렌, 사이클로알킬렌, 단일 결합, -O-,-S-,-SO-,-SO_2-,-CO- 또는

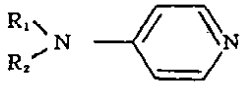


이다.

상기한 폴리할로비스페놀에는 또한, 2,2-비스(4-하이드록시-3-브로모페닐)프로판, 2-2비스(4-하이드록시-3-클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-2,3,5,6-테트라브로모페닐)프로판 및 2,2-비스(4-하이드록시-2,3,5,6-테트라클로로페닐)프로판이 포함된다.

본 발명에서 사용되는 촉매는 알킬 또는 디알킬아미노 그룹과 같은 전자 공여 치환체를 갖는 활성화된 피리딘 또는 이의 염이다.

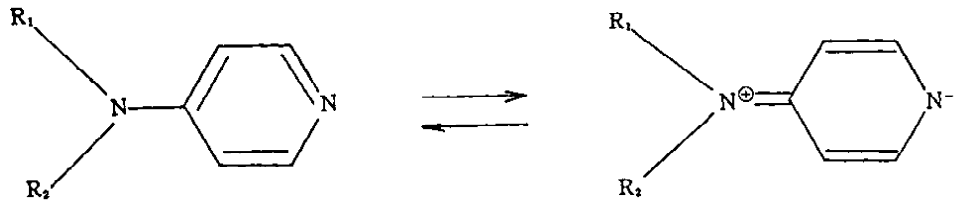
바람직한 활성화된 피리딘은 하기 일반식(Ⅱ)의 4-아미노피리딘이다;



(Ⅱ)

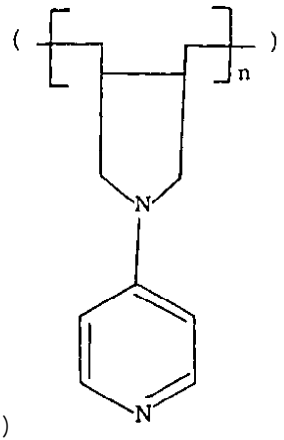
상기식에서, R_1 및 R_2는 알킬 그룹, 또는 중합체 쇄이거나, 가교결합되어 사이클로알킬렌 그룹을 형성할 수 있다.

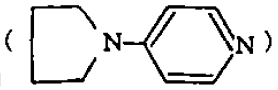
디알킬아미노 그룹 또는 관련 그룹은 문헌[참조 : Angew, Chem. Int. Ed. Engl., 17,569(1978), G. Höfle , W. Steglich and H. Vorbrüggen]에 나타내어진 바와 같이 하기의 도식과 같은 공명 효과에 의해 환중의 N에 전자를 줌으로써 피리딘을 활성화시킨다 :



상기식에서, R_1 및 R_2는 상기 정의한 바와같다.

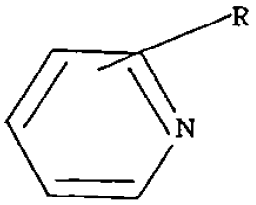
4-디알킬아미노피리딘의 예에는 문헌[참조:L. J. Mathias, R.V. Vaidyn 및 R.M. Bloodworth, Polymer Preprints, 26(2), 182(1985)]에 기술된 바와 같이 4-디메틸아미노피리딘, 4-피롤리디노피





리딘 , 폴리(N,N-디알킬아미노피리딘) 이 있다.

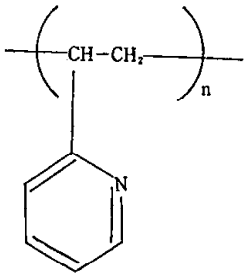
기타 바람직한 활성화 피리딘은 하기 일반식(III)의 2-치환된 피리딘이다 :



(III)

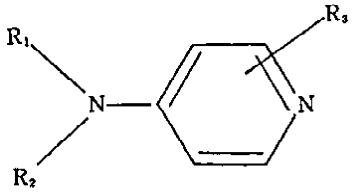
상기식에서, R은 알킬, 사이클로알킬 또는 중합체 쇄이다.

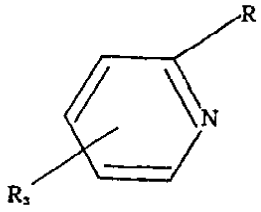
2위치에 있는 그룹은 유도 효과에 의해 환중의 N에 전자를 제공함으로써 피리딘을 활성화시킨다.



2-치환된 피리딘의 예에는, 에틸, 이소프로필 또는 구조식 의 폴리비닐피리딘이 있다.

하기식과 같은 추가의 알킬 그룹을 갖는 일반식(II) 및 (III)의 활성화딘 피리딘을 사용할 수도 있다 :





상기식에서, R_3은 알킬 그룹이고, R_1, R_2 및 R은 상기 정의한 바와 같다.

사용되는 촉매의 양은 사용되는 특정의 비스페놀 및 반응 온도에 따라 변한다.

통상적으로, 촉매의 유효량 또는 촉매량은 사용된 비스페놀의 몰수를 기준으로 하여 0.02 내지 10몰%, 바람직하게는 0.05 내지 5몰%의 양이다.

반응 온도는 통상적으로 20℃ 내지 50℃로 유지시킨다. 그러나, 경우에 따라 상기 온도 이상 또는 이하의 온도를 사용할 수도 있다.

유용한 할로겐화된 용매의 예로는 클로로벤젠, 클로로포름, 사염화탄소, 1,2-디클로로에탄, 메틸렌 클로라이드, 1,1,2-트리클로로에탄, 테트라클로로에탄 및 이의 혼합물이 있다.

통상적으로 본 반응에서 포스겐은 비스페놀 1몰당 1.5 내지 2몰의 양으로 사용한다. 완전한 반응을 위해 약간 과량의 포스겐을 사용한다.

반응 혼합물의 pH는 사용된 비스페놀에 따라 8 내지 13, 바람직하게는 9 내지 11로 유지시킨다.

본 발명을 실시함으로써 생성된 고분자량 폴리할로비스페놀 폴리카보네이트에는 폴리할로비스페놀의

카보네이트 단독 중합체 또는 2개 이상의 상이한 폴리할로비스페놀과 비스페놀 A의 카보네이트 공중합체가 포함된다. 추가로, 고분자량의 무작위로 측쇄화된 폴리할로비스페놀 카보네이트 및 코폴리에스테르-폴리카보네이트의 제조방법도 본 발명의 범주에 포함된다. 페놀성 종결제를 반응 혼합물에 가하여 폴리할로비스페놀 폴리카보네이트의 분자량을 조절할 수 있다.

장해된 비스페놀로부터의 폴리카보네이트의 중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)은 표준으로서 비스페놀 A로부터의 폴리카보네이트를 사용하여 크기 배제(Size-exclusion)크로마토그라피함으로써 측정한다. 폴리카보네이트의 고유 점도는 5g/l의 농도로 25℃에서 메틸렌 클로라이드중에서 측정한다.

TBBA-PC에 대한 Mw와 고유 점도 사이의 실험식 관계는 다음과 같다 :

$$Mw=327000\times\eta^{1.7}$$

중합화도는 Mn을 반복 단위의 중량(TBBA-PC의 경우 569.8)으로 나누어 계산한다. 고유 점도(η)는 하기식을 사용하여 상대 점도로부터 계산한다 :

$$\text{고유 점도}=\frac{1\eta\cdot\eta\text{상대}}{0.5}$$

다음 실시예 및 대조에는 본 발명을 더 상세히 설명하기 위한 것이다.

[대조실시예 Ⅰ]

본 대조실시예는 촉매로서 벤젠일트리메틸 암모늄 클로라이드를 사용하여 고분자량 TBBA-PC를 제조하기 위한 성공적이지 못한 시도를 예시한다. 미합중국 특허 제 2,970,131호에는 고분자량 비스페놀 A폴리카보네이트를 제조하기에 유효한 촉매로서 벤질트리메틸 암모늄 클로라이드가 기술되어 있다.

반응기를 테트라브로모비스페놀-A(TBBA)(205g,0.377몰), 메틸렌 클로라이드(200ml) 및 물(100ml)로 충전시킨다. 질소로 반응 혼합물을 통해 10분동안 퍼지시킨다. 벤질트리메틸 암모늄 클로라이드(2.3g, 0.0123몰)를 반응 혼합물에 가한다. 부식제 공급원 저장기를 50% NaOH 120g으로 충전시킨다. 반응 혼합물에 포스겐(50g, 0.51몰)을 30분동안 도입시키면서, 저장기로부터 부식제를 펌핑(pumping)시켜 반응 혼합물의 pH를 10으로 유지시킨다. 포스겐을 가한후, 혼합물의 pH를 12.5로 상승시키고 30분간 계속해서 교반한다. 여분의 포스겐(약 10g)을 사용하여 반응 혼합물의 pH를 7로 조정한다. 유기층을 물로 3회 세척한다. 유기층의 분자량을 분석한 결과, 단지 저분자량(Mw〈10,000)의 TBBA-PC만이 수득됨을 밝혀내었다. 본 대조실시예는 비스페놀 A폴리카보네이트에 대한 촉매가 반드시 TBBA 폴리카보네이트에 다한 촉매가 될 수 있는 것은 아니라는 것을 입증한다.

[대조실시예 Ⅱ]

본 대조실시예는 촉매로서 트리에틸아민을 사용하고 비스페놀 A로부터 고분자량 중합체를 제조하기 위한 통상의 방법을 사용하여 고분자량의 TBBA-PC를 제조하기 위한 성공적이지 못한 또 다른 하나의 시도를 예시한다[참조:미합중국 특허 제 3,275,601호].

반응기를 TBBA(205g,0.377몰), 메틸렌 클로라이드(2000ml) 및 물(1000ml)로 충전시킨다. 질소로 반응 혼합물을 통해 10분동안 퍼지시킨다. 부식제 저장기를 50% NaOH 120g으로 충전시킨다. 포스켄(50g,0.510몰)을 반응 혼합물에 30분동안 도입시키면서, 저장기로부터 부식제를 펌핑시켜 반응 용액의 pH를 10으로 유지시킨다. 포스겐을 가한후, 혼합물의 pH를 12.5로 상승시키고, TEA 2ml를 가한다. 반응물을 1시간 동안 계속 교반한다. 포스겐을 가하여 반응 반응 혼합물의 pH를 7이 되게 한다. 유기층을 물로 3회 세척한다. 유기층을 분자량 분석한 결과, 단지 저분자량(Mw〈10,000)의 TBBA-PC만이 수득됨을 나타냈다.

[대조실시예 Ⅲ]

대조실시예 Ⅱ와 동일 반응 조건을 사용하여 비스페놀 A로부터 고분자량(Mw=100,000)의 폴리카보네이트를 수득한다. 대조실시예 Ⅱ와 Ⅲ을 비교한 결과, 비스페놀 A는 고분자량의 폴리카보네이트로 용이하게 전환될 수 있는 반면에 테트라브로모비스페놀 A를 사용하는 동일한 반응 조건은 저분자량의 중합체를 생성시킨다는 것이 나타난다.

[대조실시예 Ⅳ]

본 대조실시예는 비스페놀 A로부터 고분자량의 PC를 제조하기 위한 미합중국 특허 제 4,286,085호의 특허청구범위에 있는 유사한 조건하에서, 촉매로서 디메틸아미노피리딘(DMAP)을 사용하여 고분자량의 TBBA-PC를 제조하기 위한 시도를 예시한다.

반응기에 TBBA(543.9g,1.0몰), 메틸렌 클로라이드(1300g), 물(228g), DMAP(1.63g,0.0133몰) 및 15% NaOH(624g,2.34몰)를 충전시킨다. 그 다음, 15% NaOH를 가해 pH를 9로 유지시키면서 포스겐(104g,1.061몰)을 반응물에 30분동안 가한다. 30분후에, 추가의 수산화나트륨을 가해 반응 혼합물의 pH를 11로 조정한다. 유기층의 분자량 분석을 한 결과, 저분자량(Mw=35,000)의 TBBA-PC가 수득됨이 나타난다. 폴리카보네이트의 고유 점도는 0.25이다.

[대조실시예 Ⅴ]

본 대조실시예는 미합중국 특허 제 3,912,687호에 기술된 방법과 유사하게 촉매로서 TEA를 사용하여 고분자량의 TBBA-PC를 제조하기 위한 성공적이지 못한 시도를 예시한다.

반응기를 TBBA(409.5g,0.753몰), 메틸렌 클로라이드(2000ml), 물(1000ml) 및 TEA(2.7g, 0.027몰)로 충전시킨다. 포스겐(93g,0.949몰)을 반응 혼합물에 30분동안 도입시키면서, 50%부식제(180g,2.25몰)을 가하여 용액의 pH를 9 내지 10으로 유지시킨다. 포스겐을 가한후, 메틸렌 클로라이드 제 2분

획(1000ml)을 가하여 pH를 12로 상승시킨다. 혼합물을 2시간 동안 교반한다. 포스겐을 더 가하여 혼합물의 pH를 7로 조정한다. 유기상을 물로 3회 세척한다. 용매를 증발시킨후, 중량 평균 분자량이 37,000인 TBBA-PC를 수득한다. 이 중합체는 상대점도가 1.13이다. 미합중국 특허 제 3,912,687호에 기록된 TBBA 중합체의 상대 점도는 1.18이고 Mw는 50,000이다. 이중실시를 수회 실시한다. 수득된 중합체의 분자량은 재생성이 없고 30,000 내지 50,000으로 다양하다. 상대점도 1.18은 고유 점도 0.33에 상응한다.

[실시예 1]

pH전극, 하부 표면 기체 유입 튜브, 온도계, 부식제 유입 포트 및 전기 패들 교반기가 장치되고 빙수욕중에 설치된 5중목 환저 플라스크를 질소로 퍼지시킨다. 테트라브로모비스페놀 A(409.5g,0.753몰)을 반응기에 충전시킨 다음, 메틸렌 클로라이드(1000ml), 물(1500ml) 및 페놀(0.5g,0.0053몰)로 충전시킨다. 혼합물에 50%부식제(119.5g,1,494몰)를 가하여 pH를 10으로 조정한다. 반응 온도는 25±3℃이다. 포스겐(110g,1.11몰)을 30분동안 반응혼합물에 도입시키면서, 부식제(15g,0.187몰)를 가하여 pH를 10으로 유지시킨다. 반응 혼합물 샘플을 분석한 결과, TBBA의 비스클로로포르메이트 70중량% 및 TBBA의 모노클로로포르메이트 30중량% 로 구성됨이 밝혀졌다.

반응 혼합물을 메틸렌 클로라이드(2000ml)로 희석시킨다. 디메틸아미노피리딘(CH_2Cl_2 10ml중의 0.2g)을 반응 혼합물에 가한다. 부식제(118g,1,475몰)를 가하여 pH를 10으로 유지시키면서 반응 혼합물을 30분 동안 교반하다. 부식제 첨가를 중단하고 포스겐(10g,0.1몰)을 가하여 pH를 7로 조정한다. 세척한 중합체 용액으로부터 수득된 필름은 중량 평균 분자량 140,000을 갖는다. 수득된 폴리카보네이트의 고유 점도는 0.60이다.

[실시예 2]

종결제로서 페놀을 사용함이 없이, 실시예 1의 공정을 반복한다. 그 결과, 중량 평균 분자량이 240,000이고, 고유 점도가 0.85인 TBBA 폴리카보네이트가 수득된다.

[실시예 3]

pH전극, 하부 표면 기체 유입 튜브, 온도계, 부식제 유입 포트 및 전기 패들 교반기가 장치되고 빙수욕중에 설치된 5중목 환저 플라스크를 질소로 퍼지시킨다. 테트라클로로비스페놀 A(146.4g,0.4몰)을 반응기에 충전시킨 다음, 메틸렌 클로라이드(325ml)및 물(480ml)를 충전시킨다. 50%부식제 용액을 가하여 혼합물의 pH를 10으로 조정한다. 반응 온도는 25±3℃ 이다. 포스겐(80g,0.81몰)을 반응 혼합물에 30분동안 도입시키면서 50%부식제 용액을 가하여 pH를 10으로 유지시킨다. 이 단계에서 테트라클로로비스페놀 A모두가 반응한다. 반응 혼합물을 메틸렌 클로라이드(300ml)로 희석시킨다. 디메틸아미노피리딘(0.21g,0.00172몰)을 반응 혼합물에 가한다. 부식제를 가해 PH를 10으로 유지시키면서 반응 혼합물을 30분 동안 교반한다. 부식제 첨가를 중단하고 포스겐(5g,0.05몰)을 가하여 pH를 7로 조정한다. 사용된 50중량%의 부식제는 총 270 내지 300g(또는 3.4 내지 3.75몰)이다. 유기층을 물로 3회 세척한다. 세척된 중합체 용액으로부터 수득된 필름은 중량 평균 분자량이 250,000이고, 고유 점도가 0.90이다.

[실시예 4 내지 5]

2-피콜린 및 2-프로필 피리딘을 각각 2.8g을 사용하여 실시예 2의 공정을 반복하여 고분자량의 폴리카보네이트를 수득한다. 그 결과는 표에 나타내었다.

[대조실시예 VI]

4-피콜린 2.8g을 사용하여 실시예 2의 과정을 반복한다. 그 결과는 표에 나타내었다.

[실시예 6 내지 7]

페놀을 각각 0.32g 및 0.91g 사용하여 실시예 1의 공정을 반복한다. 그 결과는 표에 나타내었다.

[표]

실 험	2가 페놀	촉 매	촉매(몰%)
대조 실시예 I	TBBA	BTMAC	3.26
대조 실시예 II	TBBA	TEA	3.81
대조 실시예III	BIS-A	TEA	3.81
대조 실시예IV	TBBA	DMAP	1.33
대조 실시예V	TBBA	TEA	3.54
대조 실시예VI	TBBA	4-P	3.99
실 시 예 1	TBBA	DMAP	0.22
실 시 예 2	TBBA	DMAP	0.22
실 시 예 3	TCBA	DMAP	0.43
실 시 예 4	TBBA	2-P	3.99
실 시 예 5	TBBA	2-PP	3.07
실 시 예 6	TBBA	DMAP	0.22
실 시 예 7	TBBA	DMAP	0.22

TBBA는 테트라브로모비스페놀 A이다.

BTMAC는 벤질트리메틸 암모늄 클로라이드이다.

TCBA는 테트라클로로비스페놀 A이다.

2-P는 2-피콜린이다.

BIS-A는 비스페놀 A이다.

2-PP는 2-프로필피리딘이다.

TEA는 트리에틸아민이다.

4-P는 4-피콜린이다.

DMAP는 디메틸아미노피리딘이다.

촉매 %는 2가 페놀의 몰수를 기준으로 한 양이다.

[표](계속)

실 험	Mw	페놀/TBBA 몰비	고유점도
대조 실시예 I	<10,000	없 음	모 름
대조 실시예 II	<10,000	없 음	모 름
대조 실시예 III	100,000	없 음	모 름
대조 실시예 IV	35,000	없 음	0.25
대조 실시예 V	37,000- 50,000	없 음	0.26- 0.36
대조 실시예 VI	59,000	없 음	0.35
실 시 예 1	140,000	0.070	0.60
실 시 예 2	240,000	없 음	0.85
실 시 예 3	250,000	없 음	0.90
실 시 예 4	100,500	없 음	0.45
실 시 예 5	200,000	없 음	0.80
실 시 예 6	190,000	0.0045	0.75
실 시 예 7	84,000	0.0127	0.45

상기 표에 기재된 사실로부터 다음과 같은 결론을 유추해낼 수 있다. 대조실시예 I 내지 IV로부터의 결과는, 고분자량 비스페놀 A PC를 제조하기 위한 공지된 방법은 고분자량의 TBBA-PC를 제조하는데 만족스럽지 못함을 나타낸다. 대조실시예 V로부터의 결과는 미합중국 특허 제 3,912,687호에 교시되어 있는 바와같이 저분자량의 폴리카보네이트를 제공함을 나타낸다. 종결제를 사용하지 않을 경우에도 수득된 최고 분자량은 Mw가 50,000(고유 점도=0.35)이다. 실시예2 및 3의 결과는 본 발명의 방법이 고분자량 생성물을 제공함을 나타낸다. 실시예 1, 2, 6 및 7은 본 발명의 방법으로 TBBA로부터 조절된 분자량의 폴리카보네이트를 제조할 수 있다는 것을 나타낸다. 실험 2,4 및 5의 결과는, 목적하는 고분자량을 얻기 위해서는 명세서 6 및 8 페이지의 일반식 (II) 및 (III)의 활성화된 피리딘이

필요함을 나타낸다. 일반식으로 나타내지 않은 4-메틸피리딘과 같은 치환된 피리딘은 저분자량만을 제공한다.

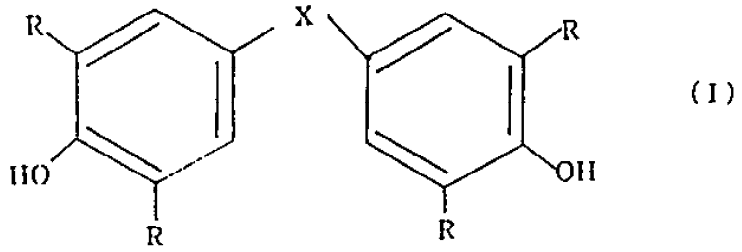
(57) 청구의 범위

청구항 1

(A)폴리할로비스페놀, 할로겐화된 용매 및 충분한 양의 수성 알칼리 금속 하이드록사이드를 혼합하여 상기 비스페놀을 알칼리 금속 형태로 함유하는 혼합물을 수득하고 ; (B) 상기 혼합물에 포스겐 및 추가의 수성 하이드록사이드를 가하여 상기 혼합물의 pH를 8내지 13으로 유지시킴으로써, 비스페놀의 비스클로로포르메이트와 모노클로로포르메이트와의 혼합물을 형성시키며 ; (C) 4-아미노피리딘 및 2-치환된 피리딘중에서 선택된 촉매량의 활성화된 피리딘 또는 이의 염, 및 추가의 수성 하이드록사이드를 가하여 상기 pH를 유지시키고 ; (D) 고분자량의 폴리카보네이트를 회수하는 단계들을 포함하여, 고유 점도가 0.4이상인 고분자량의 폴리할로비스페놀 폴리카보네이트를 제조하는 방법.

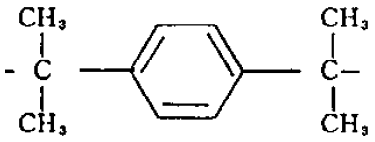
청구항 2

제 1 항에 있어서, 폴리할로폴리카보네이트가 하기 일반식(Ⅰ)의 폴리할로비스페놀로부터 제조되는 방법 :



(Ⅰ)

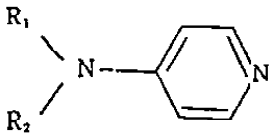
상기식에서, R은 염소, 브롬 또는 이의 혼합물이고 ; X는 C_1-C_6 알킬렌, 사이클로알킬렌, 단일 결합, -O-,-S-,-SO-,-SO_2- ,-CO- 또는



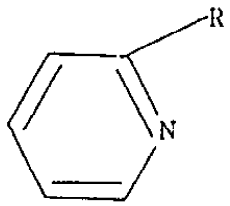
이다.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 폴리할로비스페놀 폴리카보네이트가 테트라할로비스페놀 A폴리카보네이트이고, 폴리할로비스페놀이 테트라할로비스페놀 A이며, 활성화된 피리딘이 하기 일반식(Ⅱ) 또는 (Ⅲ)을 갖는 방법 :



(Ⅱ)

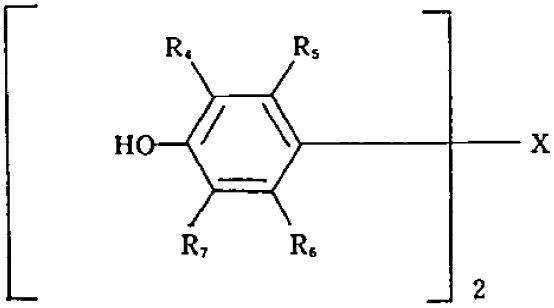


(Ⅲ)

상기식에서, R_1 및 R_2는 알킬 그룹 또는 중합체 쇄이거나, R_1 및 R_2는 서로 브릿지되어 사이클로알킬렌 그룹을 형성할 수 있고, R은 알킬, 사이클로알킬 또는 중합체 쇄이다.

청구항 4

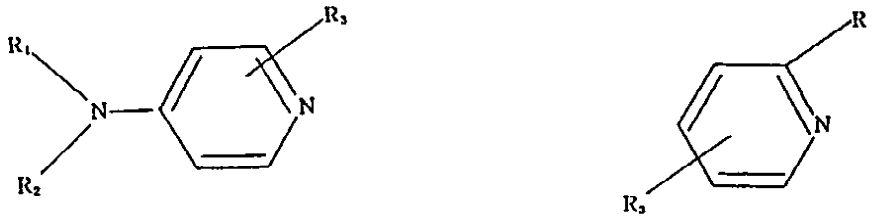
제 1 항에 있어서, 폴리할로비스페놀이 하기의 일반식을 갖는 방법 :



상기식에서, R_4은 염소 또는 불소이고 ; R_5, R_6 및 R_7는 R_4가 브롬일 경우, 독립적으로 수소 또는 브롬이거나, R_4가 염소일 경우, 독립적으로 수소 또는 염소이며 ; X는 이소프로필리덴 라디칼이다.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 활성화된 피리딘이 하기 일반식을 갖는 방법 :



상기식에서 R_1, R_2 및 R은 제 3 항에서 정의한 바와 같고 ; R_3는 알킬 그룹이다.

청구항 6

제 1 항 내지 3 항, 4 항, 5 항중 어느 한 항에 있어서, 단계(A)에서 페놀성 종결제를 가하여 분자량을 조절하는 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 3 항, 4 항, 5 항중 어느 한 항에 있어서, 피리딘 촉매를 함유하는 혼합물을 반응이 완결될 때까지 포스겐화시키는 추가의 단계를 포함하는 방법.