



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2017년03월10일  
 (11) 등록번호 10-1714834  
 (24) 등록일자 2017년03월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C08G 64/04 (2006.01) C08G 64/16 (2006.01)  
 C08G 64/30 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2014-0052796  
 (22) 출원일자 2014년04월30일  
 심사청구일자 2015년05월12일  
 (65) 공개번호 10-2015-0125856  
 (43) 공개일자 2015년11월10일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020060133987 A\*  
 KR1020130035515 A\*  
 JP2002114842 A  
 KR1019920003711 B1  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 롯데첨단소재(주)  
 전라남도 여수시 여수산단로 334-27 (평여동)  
 (72) 발명자  
 허종찬  
 경기도 의왕시 고산로 56 (고천동, 삼성SDI(주))  
 권오성  
 경기도 의왕시 고산로 56 (고천동, 삼성SDI(주))  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 특허법인아주

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 김동원

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

**(57) 요약**

본 발명의 폴리카보네이트 수지는 화학식 1로 표시되는 반복단위; 화학식 2로 표시되는 반복단위; 및 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 포함하며, 디아릴 카보네이트의 함량이 10 내지 600 ppm인 것을 특징으로 한다. 상기 폴리카보네이트 수지는 투과도가 우수하고, 겔 형성이 저감될 수 있다.

(72) 발명자

**이종원**

경기도 의왕시 고산로 56 (고천동, 삼성SDI(주))

**지준호**

경기도 의왕시 고산로 56 (고천동, 삼성SDI(주))

**최우석**

경기도 의왕시 고산로 56 (고천동, 삼성SDI(주))

명세서

청구범위

청구항 1

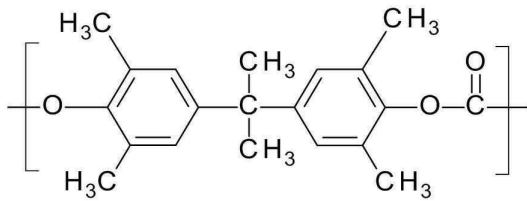
하기 화학식 1로 표시되는 반복단위;

하기 화학식 2로 표시되는 반복단위; 및

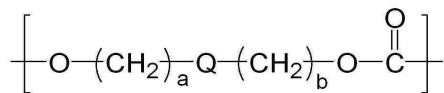
하기 화학식 3a로 표시되는 반복단위를 포함하며,

디아릴 카보네이트의 함량이 10 내지 600 ppm인 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 수지:

[화학식 1]

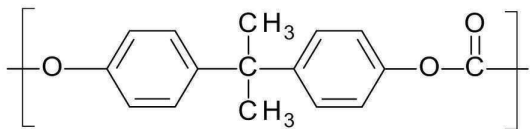


[화학식 2]



상기 화학식 2에서, Q는 탄소수 5 내지 10의 환형 알킬렌기이며, a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다;

[화학식 3a]



청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위의 함량은 1 내지 40 몰%이고, 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위의 함량은 1 내지 30 몰%이며, 상기 화학식 3a로 표시되는 반복단위의 함량은 40 내지 98 몰%인 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 수지.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 폴리카보네이트 수지는 하기 식 1에 따른 겔 함량이 0.02 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 수지:

[식 1]

$$\text{겔(gel) 함량(중량\%)} = [W_1/W_0] \times 100$$

상기 식 1에서, W<sub>0</sub>는 폴리카보네이트 수지 시료 10 g을 260℃에서 용융하여 30분 동안 유지한 후, 상온으로 냉

각하여 제조한 시편의 무게(10 g)이고,  $W_1$ 는 상기 시편을 디클로로메탄 용매 500 mL에 용해시킨 후, 필터 페이퍼(filter paper)에 용액을 부어 걸러진 물질을 80°C 진공오븐에 넣고, 10 torr 이하의 진공도 하에서 5시간 동안 진공 건조한 후의 걸러진 물질(겔)의 무게이다.

**청구항 5**

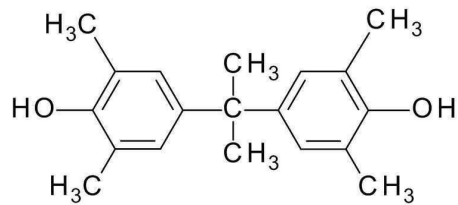
제1항에 있어서, 상기 폴리카보네이트 수지는 ASTM D1003에 의거하여 측정된 2.5 mm 두께 시편의 투과도가 90% 이상인 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 수지.

**청구항 6**

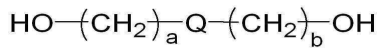
하기 화학식 4로 표시되는 디올, 하기 화학식 5로 표시되는 디올 및 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판을 포함하는 디올 혼합물을 디아릴 카보네이트와 반응시키는 단계를 포함하며,

제조된 폴리카보네이트 수지의 디아릴 카보네이트의 함량이 10 내지 600 ppm인 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 수지의 제조방법:

[화학식 4]



[화학식 5]



상기 화학식 5에서, Q는 탄소수 5 내지 10의 환형 알킬렌기이며, a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 상기 화학식 4로 표시되는 디올의 함량은 1 내지 40 몰%이고, 상기 화학식 5로 표시되는 디올의 함량은 1 내지 30 몰%이며, 상기 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판의 함량은 40 내지 98 몰%인 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 수지의 제조방법.

**청구항 8**

제6항에 있어서, 상기 화학식 4로 표시되는 디올(M1)과 상기 화학식 5로 표시되는 디올(M2)의 몰비(M1 : M2)는 2.5 : 1 내지 1 : 1인 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 수지의 제조방법.

**청구항 9**

제6항에 있어서, 상기 디올 혼합물 및 상기 디아릴 카보네이트의 몰비(디올 혼합물 : 디아릴 카보네이트)는 0.7 : 1 내지 1 : 1인 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 수지의 제조방법.

**청구항 10**

제6항에 있어서, 상기 반응은 150 내지 330℃의 온도 조건 및 100 torr 이하의 압력 조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 수지의 제조방법.

**청구항 11**

제1항, 제2항, 제4항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 폴리카보네이트 수지로부터 형성되는 것을 특징으로 하는 성형품.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 상기 성형품은 안경 렌즈인 것을 특징으로 하는 성형품.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 폴리카보네이트 수지, 그 제조방법 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 투과도가 우수하고, 겔 형성이 저감될 수 있는 폴리카보네이트 수지, 그 제조방법 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 폴리카보네이트 수지는 열변형 온도가 135℃ 이상인 대표적인 열가소성 수지로서, 내충격성 등과 같은 기계적 특성이 우수하고, 자기소화성, 치수안정성, 내열성 및 투명성이 우수하여 전기/전자 제품 외장재, 사무기기, 자동차 부품, 및 광학 재료로서, 광디스크 기판, 각종 렌즈, 프리즘, 광섬유 등에 폭넓게 이용되고 있다.

[0003] 특히, 상기 폴리카보네이트 수지가 광학 재료로 사용되기 위해서는 투과도는 높고 자외선(UV)에 의한 색변화가 작아야 한다. 또한, 용융 중합법으로 제조된 폴리카보네이트 수지는 제조 과정에서 높은 온도에 의해 프리이스 전위(Fries rearrangement)가 발생하여 분지 구조를 형성할 수 있다. 이러한 분지 구조가 심해지면 높은 온도에서도 잘 용융되지 않은 겔(gel)이 생성될 수 있다. 폴리카보네이트 수지 내 겔이 존재하면 성형가공 시 겔이 미용융된 상태로 광학 재료 등의 성형품에 포함되어 불량률의 원인이 될 수 있으며, 상품으로서의 가치가 없어질 수 있다.

[0004] 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 종래에는 폴리카보네이트 수지에 자외선(UV) 안정제를 투입하거나, 복굴절을 낮추기 위해 공중합 기술이 개발되어 왔으나, 여전히 투과도 등의 광학 특성 저하 및 겔 형성에 따른 성형품의 외관 특성, 수율 등의 저하를 해결하기 어렵다.

[0005] 따라서, 투과도가 우수하고, 겔 형성을 억제하여 성형품의 외관 특성 및 수율을 향상시킬 수 있는 폴리카보네이트 수지의 개발이 필요한 실정이다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0006] 본 발명의 목적은 투과도가 우수하고, 겔 형성이 저감된 폴리카보네이트 수지 및 그 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

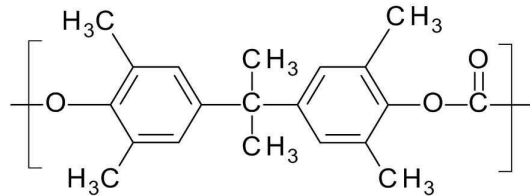
[0007] 본 발명의 다른 목적은 상기 폴리카보네이트 수지를 포함하는 성형품을 제공하기 위한 것이다.

[0008] 본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

**과제의 해결 수단**

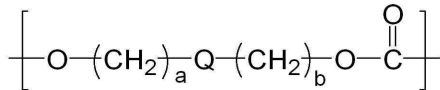
[0009] 본 발명의 하나의 관점은 폴리카보네이트 수지에 관한 것이다. 상기 폴리카보네이트 수지는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위; 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위; 및 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 포함하며, 디아릴 카보네이트의 함량이 10 내지 600 ppm인 것을 특징으로 한다.

[0010] [화학식 1]



[0011]

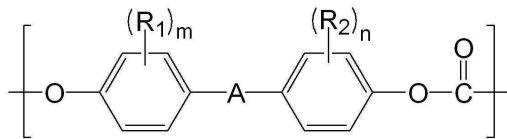
[0012] [화학식 2]



[0013]

[0014] 상기 화학식 2에서, Q는 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 10의 환형 알킬렌기이며, a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

[0015] [화학식 3]



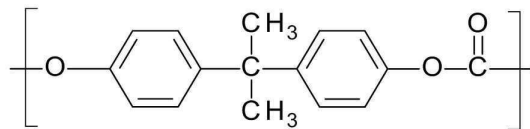
[0016]

[0017] 상기 화학식 3에서, A는 단일 결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 탄화수소기, O 또는 S 함유 탄소수 1 내지 30의 탄화수소기, 할로젠산 에스테르기, 탄산 에스테르기, CO, S, 또는 SO<sub>2</sub>이고, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며, m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위와 동일한 경우는 제외된다.

[0018] 구체예에서, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위의 함량은 1 내지 40 몰%이고, 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위의 함량은 1 내지 30 몰%이며, 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위의 함량은 40 내지 98 몰%일 수 있다.

[0019] 구체예에서, 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위는 하기 화학식 3a로 표시되는 반복단위일 수 있다.

[0020] [화학식 3a]



[0021]

[0022] 구체예에서, 상기 폴리카보네이트 수지는 하기 식 1에 따른 겔 함량이 0.02 중량% 이하일 수 있다.

[0023] [식 1]

[0024] 겔(gel) 함량(중량%) =  $[W_1/W_0] \times 100$

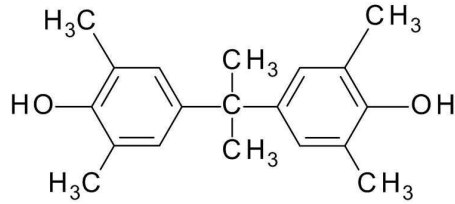
[0025] 상기 식 1에서, W<sub>0</sub>는 폴리카보네이트 수지 시료 10g을 260℃에서 용융하여 30분 동안 유지한 후, 상온으로 냉각하여 제조한 시편의 무게(10g)이고, W<sub>1</sub>는 상기 시편을 디클로로메탄 용매 500 mL에 용해시킨 후, 필터 페이퍼

(filter paper)에 용액을 부어 걸러진 물질을 80℃ 진공오븐에 넣고, 10 torr 이하의 진공도 하에서 5시간 동안 진공 건조한 후의 걸러진 물질(겔)의 무게이다.

[0026] 구체예에서, 상기 폴리카보네이트 수지는 ASTM D1003에 의거하여 측정된 2.5 mm 두께 시편의 투과도가 90% 이상일 수 있다.

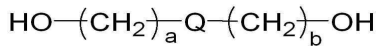
[0027] 본 발명의 다른 관점은 상기 폴리카보네이트 수지의 제조방법에 관한 것이다. 상기 제조방법은 하기 화학식 4로 표시되는 디올, 하기 화학식 5로 표시되는 디올 및 하기 화학식 6으로 표시되는 디올을 포함하는 디올 혼합물을 디아릴 카보네이트와 반응시키는 단계를 포함하며, 제조된 폴리카보네이트 수지의 디아릴 카보네이트의 함량이 10 내지 600 ppm인 것을 특징으로 한다.

[0028] [화학식 4]



[0029]

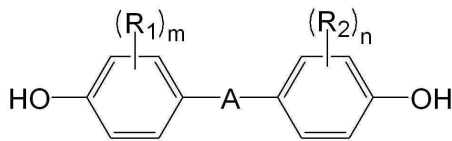
[0030] [화학식 5]



[0031]

[0032] 상기 화학식 5에서, Q는 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 10의 환형 알킬렌기이며, a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

[0033] [화학식 6]



[0034]

[0035] 상기 화학식 6에서, A는 단일 결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 탄화수소기, O 또는 S 함유 탄소수 1 내지 30의 탄화수소기, 할로젠산 에스테르기, 탄산 에스테르기, CO, S, 또는 SO<sub>2</sub>이고, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며, m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며, 상기 화학식 4로 표시되는 디올과 동일한 경우는 제외된다.

[0036] 구체예에서, 상기 화학식 4로 표시되는 디올의 함량은 1 내지 40 몰%이고, 상기 화학식 5로 표시되는 디올의 함량은 1 내지 30 몰%이며, 상기 화학식 6으로 표시되는 디올의 함량은 40 내지 98 몰%일 수 있다.

[0037] 구체예에서, 상기 화학식 4로 표시되는 디올(M1)과 상기 화학식 5로 표시되는 디올(M2)의 몰비(M1 : M2)는 2.5 : 1 내지 1 : 1일 수 있다.

[0038] 구체예에서, 상기 디올 혼합물 및 상기 디아릴 카보네이트의 몰비(디올 혼합물 : 디아릴 카보네이트)는 0.7 : 1 내지 1 : 1일 수 있다.

[0039] 구체예에서, 상기 반응은 150 내지 330℃의 온도 조건 및 100 torr 이하의 압력 조건에서 수행될 수 있다.

[0040] 본 발명의 또 다른 관점은 상기 폴리카보네이트 수지로부터 형성된 성형품에 관한 것이다.

[0041] 구체예에서, 상기 성형품은 안경 렌즈일 수 있다.

**발명의 효과**

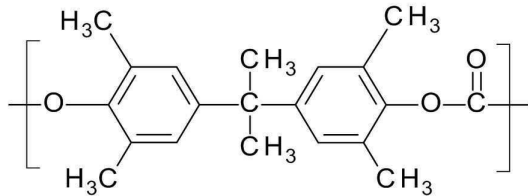
[0042] 본 발명은 투과도가 우수하고, 겔 형성이 저감된 폴리카보네이트 수지 및 그 제조방법과 상기 폴리카보네이트 수지를 포함하는 성형품을 제공하는 발명의 효과를 갖는다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0043] 이하, 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

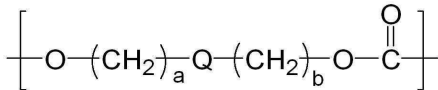
[0044] 본 발명에 따른 폴리카보네이트 수지는 주쇄에 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위; 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위; 및 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 포함하는 3원 이상의 공중합체이며, 디아릴 카보네이트의 함량이 10 내지 600 ppm인 용융중합 폴리카보네이트 수지인 것을 특징으로 한다.

[0045] [화학식 1]



[0046]

[0047] [화학식 2]

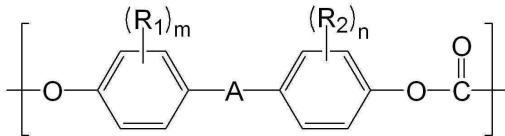


[0048]

[0049] 상기 화학식 2에서, Q는 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 10의 환형 알킬렌기이며, a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

[0050] 본 발명의 명세서에서, "치환"이라는 용어는 수소 원자가 할로젠기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기, 탄소수 6 내지 10의 아릴기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 이들의 조합 등의 치환기로 치환되었음을 의미한다.

[0051] [화학식 3]



[0052]

[0053] 상기 화학식 3에서, A는 단일 결합, 치환 또는 비치환된 C1-C30(탄소수 1 내지 30), 예를 들면 C1-C10의 탄화수소기, 0 또는 S 함유 C1-C30(탄소수 1 내지 30), 예를 들면 C1-C10의 탄화수소기, 할로젠산 에스테르기, 탄산 에스테르기, CO, S, 또는 SO<sub>2</sub>이고, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6, 예를 들면 탄소수 1 내지 3의 알킬기이며, m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다. 단, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위와 동일한 경우는 제외된다.

[0054] 구체예에서, 상기 A는 단일 결합, 치환 또는 비치환된 C1-C30의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C5의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C5의 알킬리덴기, 치환 또는 비치환된 C5-C6의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C5-C6의 시클로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C5-C10의 시클로알킬리덴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알콕실렌기, 할로젠산 에스테르기, 탄산 에스테르기, CO, S, 또는 SO<sub>2</sub>이고, 상기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1-C30의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기일 수 있다.

[0055] 더욱 구체적으로, 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위는 하기 화학식 3a로 표시되는 반복단위일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.



[0056] [화학식 3a]

[0057]

[0058]

[0059]

[0060]

[0061]

[0062]

[0063]

[0064]

[0065]

[0066]

[0067]

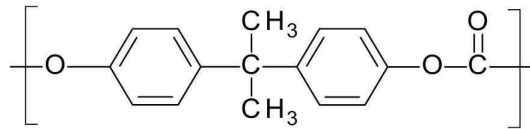
[0068]

[0069]

[0070]

[0071]

[0072]



구체예에서, 상기 폴리카보네이트 수지 중, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위의 함량은 1 내지 40 몰%, 예를 들면 5 내지 30 몰%일 수 있고, 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위의 함량은 1 내지 30 몰%, 예를 들면 5 내지 20 몰%일 수 있으며, 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위의 함량은 40 내지 98 몰%, 예를 들면 50 내지 90 몰%일 수 있다. 상기 범위에서 투과도가 우수하고, 고온에서도 겔 형성이 저감된 폴리카보네이트 수지를 얻을 수 있다.

또한, 상기 폴리카보네이트 수지는 수지에 포함되는 디아릴 카보네이트의 함량이 10 내지 600 ppm, 예를 들면 50 내지 500 ppm인 폴리카보네이트 수지일 수 있다. 상기 범위에서 폴리카보네이트 수지(성형품)의 투명도가 높을 수 있고, 안경 렌즈 등의 광학 재료에 적용될 수 있다.

구체예에서, 상기 폴리카보네이트 수지는 GPC(gel permeation chromatography)로 측정된 중량평균분자량(Mw)이 10,000 내지 50,000 g/mol, 예를 들면 14,000 내지 36,000 g/mol, 구체적으로 16,000 내지 32,000 g/mol일 수 있다. 상기 범위에서 폴리카보네이트 수지가 광학 재료 등에 적합한 기계적 물성을 가질 수 있다.

또한, 상기 폴리카보네이트 수지는 하기 식 1에 따른 겔 함량이 0.02 중량% 이하, 예를 들면 0.001 내지 0.01 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 폴리카보네이트 수지의 성형가공 시, 높은 수율로 광학 재료 등의 성형품을 제조할 수 있다.

[식 1]

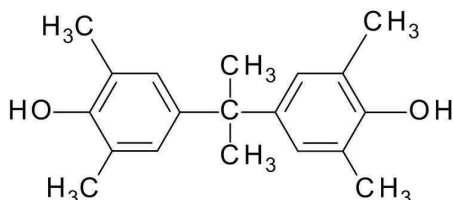
$$\text{겔(gel) 함량(중량\%)} = [W_1/W_0] \times 100$$

상기 식 1에서,  $W_0$ 는 폴리카보네이트 수지 시료 10 g을 260℃에서 용융하여 30분 동안 유지한 후, 상온으로 냉각하여 제조한 시편의 무게(10 g)이고,  $W_1$ 는 상기 시편을 디클로로메탄 용매 500 mL에 용해시킨 후, 필터 페이퍼(filter paper)에 용액을 부어 걸러진 물질을 80℃ 진공오븐에 넣고, 10 torr 이하의 진공도에서 5시간 동안 진공 건조한 후의 걸러진 물질(겔)의 무게이다.

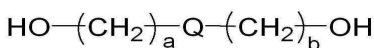
또한, 상기 폴리카보네이트 수지는 ASTM D1003에 의거하여 측정된 2.5 mm 두께 시편의 투과도가 90% 이상, 예를 들면 90 내지 95%, 구체적으로 90.2 내지 92.0%로 우수하여, 안경 렌즈 등의 광학 재료에 적용될 수 있다.

본 발명의 폴리카보네이트 수지는 하기 화학식 4로 표시되는 디올(3,3',5,5'-tetramethyl bisphenol A: TMBPA), 하기 화학식 5로 표시되는 디올 및 하기 화학식 6으로 표시되는 디올을 포함하는 디올 혼합물을 디아릴 카보네이트와 반응시켜 제조할 수 있다.

[화학식 4]



[화학식 5]

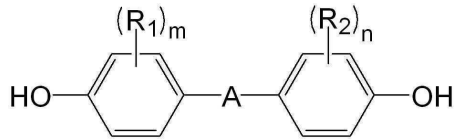


상기 화학식 5에서, Q, a 및 b는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같다.

상기 화학식 5로 표시되는 디올의 비한정적인 예로는 1,2-시클로헥탄디올, 1,3-시클로헥탄디올, 1,2-시클로헥산

디올, 1,3-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디올, 1,2-시클로헥산디메탄올, 1,3-시클로헥산디메탄올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 1,2-시클로헥탄디올, 1,3-시클로헥탄디올, 1,4-시클로헥탄디올, 1,2-시클로옥탄디올, 1,3-시클로옥탄디올, 1,4-시클로옥탄디올 등이 있다. 이중 바람직하게는 1,4-시클로헥산디메탄올(1,4-cyclohexanedimethanol: CHDM)이다.

[0073] [화학식 6]



[0074]

[0075] 상기 화학식 6에서, A는 단일 결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 탄화수소기, O 또는 S 함유 탄소수 1 내지 30의 탄화수소기, 할로젠산 에스테르기, 탄산 에스테르기, CO, S, 또는 SO<sub>2</sub>이고, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며, m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며, 상기 화학식 4로 표시되는 디올과 동일한 경우는 제외된다.

[0076] 상기 화학식 6으로 표시되는 디올의 비한정적인 예로는, 4,4'-비페놀, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,4-비스(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산, 2,2-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-클로로-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판 등을 예시할 수 있다. 바람직하게는 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산 등을 사용할 수 있고, 더욱 바람직하게는 "비스페놀 A"라고 불리는 2,2-비스-(4-히드록시페닐)프로판을 사용할 수 있다.

[0077] 구체예에서, 전체 디올 혼합물 중, 상기 화학식 4로 표시되는 디올의 함량은 1 내지 40 몰%, 예를 들면 5 내지 30 몰%일 수 있고, 상기 화학식 5로 표시되는 디올의 함량은 1 내지 30 몰%, 예를 들면 5 내지 20 몰%일 수 있으며, 상기 화학식 6으로 표시되는 디올의 함량은 40 내지 98 몰%, 예를 들면 50 내지 90 몰%일 수 있다. 상기 범위에서 투과도가 우수하고, 고온에서도 겔 형성이 저감된 폴리카보네이트 수지를 얻을 수 있다.

[0078] 구체예에서, 상기 화학식 4로 표시되는 디올(M1)과 상기 화학식 5로 표시되는 디올(M2)의 몰비(M1 : M2)는 2.5 : 1 내지 1 : 1일 수 있으며, 구체적으로 2 : 1 내지 1.1 : 1.0일 수 있다. 상기 범위에서 투과도 및 겔 형성 저감 특성의 물성 밸런스가 더욱 우수할 수 있다.

[0079] 본 발명에 사용되는 디아릴 카보네이트로는 디페닐 카보네이트, 디토릴 카보네이트, 비스(클로로페닐) 카보네이트, m-크레실 카보네이트, 디나프틸 카보네이트, 비스(디페닐) 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디부틸 카보네이트, 디시클로헥실 카보네이트 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이들은 단독 또는 2종 이상 사용될 수 있으며, 예를 들면 디페닐 카보네이트가 사용될 수 있다.

[0080] 상기 디올 혼합물과 상기 디아릴 카보네이트의 몰비(디올 혼합물 : 디아릴 카보네이트)는 0.7 : 1 내지 1 : 1, 예를 들면 0.7 : 1 내지 0.9 : 1일 수 있다. 상기 범위에서 우수한 기계적 강도를 갖는 폴리카보네이트 수지를 얻을 수 있다.

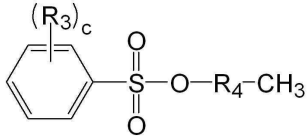
[0081] 구체예에서, 상기 디올 혼합물 및 디아릴 카보네이트의 반응(에스테르 교환 반응)은 용융 중합법에 의한 것일 수 있으며, 150 내지 300℃, 예를 들면 160 내지 280℃, 구체적으로 190 내지 260℃의 온도에서 100 torr 이하, 예를 들면 75 torr 이하, 구체적으로 30 torr 이하, 더욱 구체적으로 1 torr 이하의 감압 조건에서, 적어도 10분 이상, 예를 들면 15분 내지 24시간, 구체적으로 15분 내지 12시간 동안 수행할 수 있다. 상기 범위에서 진행되는 것이 반응속도 및 부반응 감소에 있어 바람직하며, 겔 형성을 저감시킬 수 있다.

[0082] 상기 반응은 촉매 존재 하에 수행될 수 있다. 상기 촉매로는 통상의 에스테르 교환 반응에 사용되는 촉매가 사용될 수 있으며, 예를 들면, 알칼리 금속 촉매, 알칼리 토금속 촉매 등이 사용될 수 있다. 상기 알칼리 금속 촉매의 예로는 LiOH, NaOH, KOH 등이 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 촉매의 함량은 상기 디올 혼합물 1 몰당 1×10<sup>-8</sup> 내지 1×10<sup>-3</sup> 몰, 예를 들면 1×10<sup>-7</sup> 내지 1×10<sup>-4</sup> 몰의 범위에서 사용될 수 있다. 상기 범위에서 충분한 반응성을 얻을 수 있고, 부반응에 의한 부산물 생성이 최소화되어 열안정성 및 색조안정성이 개선되는 효과가 나타날 수 있다.

[0083] 본 발명의 폴리카보네이트 수지는 필요에 따라, 하기 화학식 7로 표시되는 술폰산 에스테르 화합물을 더욱 포함

할 수 있다. 즉, 상기 제조방법에 따라 제조된 폴리카보네이트 수지에 하기 화학식 7로 표시되는 술폰산 에스테르 화합물을 투입하여 촉매의 잔류 활성을 제거할 수 있다.

[0084] [화학식 7]



[0085] [0086] 상기 화학식 7에서, R<sub>3</sub>는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고, R<sub>4</sub>는 치환 또는 비치환된 탄소수 11 내지 20의 알킬렌기이며, c는 0 내지 5의 정수이다.

[0087] 상기 화학식 7로 표시되는 술폰산 에스테르 화합물의 예로는 도데실 p-톨루엔 술폰산 에스테르, 옥타데실 p-톨루엔 술폰산 에스테르, 도데실(도데실벤젠) 술폰산 에스테르, 옥타데실(도데실벤젠) 술폰산 에스테르 등을 예시할 수 있다.

[0088] 상기 술폰산 에스테르 화합물 사용 시, 그 투입량은 상기 폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여 0.0001 내지 0.001 중량부, 예를 들면 0.0003 내지 0.0008 중량부일 수 있다. 상기 범위에서 열안정성이나 내가수분해성이 우수할 수 있다.

[0089] 상기 술폰산 에스테르 화합물을 폴리카보네이트 수지에 포함시키기 위한 방법으로서, 일 구체예에서는 반응이 완료된 폴리카보네이트 수지가 들어있는 반응기에 상기 술폰산 에스테르 화합물을 그대로 투입하여 in-situ 반응으로 제조할 수 있다. 다른 구체예에서는 상기 에스테르 교환 반응에 의해 생성된 폴리카보네이트 수지와 술폰산 에스테르 화합물을 압출 단계에서 혼합할 수 있다. 반응 후 생성된 폴리카보네이트 수지를 압출기로 이송한 후, 압출기에 상기 술폰산 에스테르 화합물을 투입하여 압출함으로써 펠렛 형태로 제조할 수도 있다.

[0090] 또한, 본 발명의 폴리카보네이트 수지는 상기 술폰산 에스테르 화합물 외에도 필요에 따라, 통상의 첨가제를 더욱 투입하여 압출할 수 있다. 상기 첨가제로는 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스페이트 등의 난연제, 옥타데실 3-(3,5-디-tert-4-히드록시페닐)프로피오네이트 등의 산화방지제, 향균제, 이형제, 열안정제, 광안정제, 상용화제, 염료, 무기물 첨가제, 충전제, 가스제, 충격보강제, 혼화제, 활제, 정전기방지제, 안료, 내후제, 자외선 차단제 등이 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합되어 사용될 수 있다.

[0091] 본 발명에 따른 폴리카보네이트 수지는 투과도 등 광학 특성이 우수하고, 고온에서도 겔 형성이 저감될 수 있으므로 다양한 성형품에 적용될 수 있다. 예를 들면, 안경 렌즈 등 각종 렌즈, 광학 필름, 광디스크 기판, 프리즘, 광섬유 등의 광학 재료, 전기/전자 제품 외장재, 사무기기, 자동차 부품 소재 등으로 사용될 수 있고, 특히, 안경 렌즈 제조에 매우 적합하다. 상기 제품 제조 시, 성형 방법은 통상의 방법을 적용할 수 있으며, 예를 들면, 압출 성형, 사출 성형, 진공 성형, 캐스팅 성형, 블로우 성형, 캘린더 성형 등의 방법이 적용될 수 있다. 이들은 본 발명이 속하는 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 잘 알려져 있다.

[0092] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 하나, 이러한 실시예들은 단지 설명의 목적을 위한 것으로, 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0093] 실시예

[0094] 실시예 1-5 및 비교예 1-3

[0095] 하기 표 1의 조성에 따라, 3,3',5,5'-테트라메틸 비스페놀 A(TMBPA), 1,4-시클로헥산디메탄올(CHDM) 및 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판(BPA)의 디올 혼합물 100 몰부에 대하여, 디페닐 카보네이트 102.8 몰부, KOH 150 ppb(디페닐 카보네이트 1 몰 대비)를 반응기에 차례로 첨가한 후, 질소를 사용하여 반응기 내의 산소를 제거하였다. 반응기의 온도를 160℃로 올리고, 190℃까지 다시 승온시켜 6시간 동안 반응시켰다. 6시간 후 반응기의 온도를 210℃로 다시 승온시키고, 100 torr의 압력 하에서 1시간 동안 유지하였다. 다음으로, 반응기의 온도를

260℃로 승온시키고 20 torr의 압력 하에서 1시간 유지한 후, 압력을 0.5 torr로 낮춰 1시간 동안 유지하여 용융 상태의 폴리카보네이트 수지를 제조하였다. 다음으로, 상기 제조된 폴리카보네이트 수지를 L/D=36, φ=32인 이축 압출기에서 270℃의 온도에서 압출하고, 펠렛타이저를 이용하여 펠렛 형태의 폴리카보네이트 수지를 제조하였다.

표 1

[0096]

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

[0097] 물성 평가 방법

[0098] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 펠렛 형태의 폴리카보네이트 수지를 사출기(장치명: DHC 120WD, 제조사: (주)동신유압)를 이용하여 성형온도 270 내지 290℃ 및 금형온도 70℃의 조건에서 각각 평가 방법에 적합한 시편을 얻었다. 하기 방법으로 펠렛 및 시편의 물성을 측정된 후 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[0099] (1) 투과도(단위: %): ASTM D1003 평가 방법에 의거하여 Nippon Denshoku사의 Haze meter NDH 2000 장비를 이용하여 2.5mm 두께의 시편으로 투과도(%)를 측정하였다. 투과도(전광선 투과율(전 투과광(TT))), (%)는 확산 투과광(DF)과 평행 투과광(PT)의 합계 광량으로부터 계산하였다.

[0100] (2) 겔 함량(단위: 중량%): 하기 식 1에 따라, 폴리카보네이트 수지의 겔 함량을 측정하였다.

[0101] [식 1]

[0102] 
$$\text{겔(gel) 함량(\%)} = [W_1/W_0] \times 100$$

[0103] 상기 식 1에서, W<sub>0</sub>는 폴리카보네이트 수지 시료 10 g을 260℃에서 용융하여 30분 동안 유지한 후, 상온으로 냉각하여 제조한 시편의 무게(10 g)이고, W<sub>1</sub>는 상기 시편을 디클로로메탄 용매 500 mL에 용해시킨 후, 필터 페이퍼(filter paper)에 용액을 부어 걸러진 물질을 80℃ 진공오븐에 넣고, 10 torr 이하의 진공도 하에서 5시간 동안 진공 건조한 후의 걸러진 물질(겔)의 무게이다.

[0104] (3) 실버 스트릭(silver streak) 평가: 상기 펠렛을 290℃의 성형온도에서 사출 성형하여, 10cm × 10cm × 3mm 시편 5장을 제작한 후, 시편 표면의 실버 스트릭(silver streak)을 각각 측정하여, 하기 표 2의 기준으로 크기(size)별로 점수화하고, 각 시편의 실버 스트릭의 점수를 합한 다음 평균화하여 평가하였다. 실버 스트릭 평가는 사출품 또는 필름의 외관 품질을 나타내며, 실버 스트릭 점수가 높을 수록 외관 품질이 떨어지는 것이다.

표 2

[0105]

실버 스트릭의 크기(cm)	0	0.5~1.0	1.1~1.5	1.6~2.0	2.1~3.0	3.1 이상
점수	0	1	2	3	4	5

[0106] (4) 안경 렌즈 수율(%): 형체결력 150톤, 사출압력 1700 kgf/cm<sup>2</sup>, 스크루 직경 35mm인 사출기에서 안경 렌즈 금형으로 300℃의 성형온도에서 안경 렌즈를 100개 사출 성형하여, 하기 식 2에 따라 사출 성형된 안경 렌즈의 수율을 측정하였다.

[0107] [식 2]

[0108] 
$$\text{안경 렌즈 수율(\%)} = (100\text{개} - (\text{불량 개수})) / 100 \times 100$$

[0109] 상기 식 2에서, 불량 개수는 사출된 안경 렌즈를 형광등 빛 아래에서 육안으로 검사하여, 이물 및/또는 미용용

물이 렌즈 내부에 있는 안경 렌즈의 개수이다.

표 3

[0110]

	실시예					비교예		
	1	2	3	4	5	1	2	3
투과도(%)	90.2	90.2	90.6	90.5	91.3	89.9	91.0	89.7
겔 함량(중량%)	0.003	0.002	0.002	0.001	0.001	0.05	0.08	0.002
실버 스트릭 평가 (점수)	2	1	1	0	0	40	38	0
안경 렌즈 수율(%)	89	91	92	94	95	82	80	93

[0111]

상기 표 3의 결과로부터, 본 발명의 폴리카보네이트 수지(실시예 1-5)는 투과도가 우수하고 겔 형성이 저감되어, 안경 렌즈 등의 광학 제품 성형 시, 외관 품질(실버 스트릭 평가) 및 수율이 우수함을 수 있다.

[0112]

반면, 비교예 1 내지 3의 수지는 실시예에 비해 투과도가 저하되거나, 겔 발생에 따른 외관 품질 및 수율이 저하됨을 알 수 있다.

[0113]

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