



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104204033 B

(45)授权公告日 2016.08.17

(21)申请号 201380017045.3

(22)申请日 2013.03.29

(30)优先权数据

2012-083133 2012.03.30 JP

2012-211478 2012.09.25 JP

2012-233039 2012.10.22 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.09.26

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/059663 2013.03.29

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/147220 JA 2013.10.03

(73)专利权人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 柴田浩喜 西原凉平 山本正规

熊泽胜久 兵头成俊 鹤原谦二

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

公司 11127

代理人 庞东成 褚瑶杨

(51)Int.Cl.

C08G 64/30(2006.01)

C08L 69/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 1109894 A,1995.10.11,

CN 101585914 A,2009.11.25,

CN 1127265 A,1996.07.24,

JP 特开平5-148354 A,1993.06.15,

JP 平3-149221 A,1991.06.25,

JP 特开平5-125173 A,1993.05.21,

CN 1286710 A,2001.03.07,

CN 101541856 A,2009.09.23,

US 2003/0023024 A1,2003.01.30,

CN 101932448 A,2010.12.29,

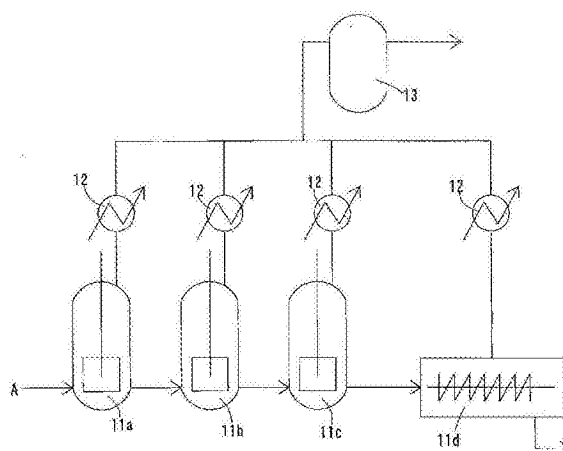
审查员 吴莹莹

(54)发明名称

聚碳酸酯树脂的制造方法和聚碳酸酯树脂组合物

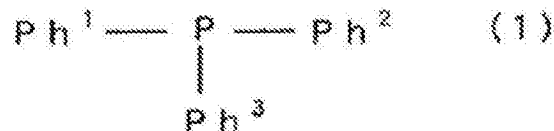
(57)摘要

本发明提供一种具有色调良好、且透明性、耐热性、机械强度和耐冲击性等也优异的特性的聚碳酸酯树脂的制造以及含有该聚碳酸酯树脂的聚碳酸酯树脂组合物。本发明涉及一种聚碳酸酯树脂的制造方法,其为在酯交换催化剂的存在下使碳酸二酯和二羟基化合物进行缩聚反应的聚碳酸酯树脂的制造方法,该制造方法的特征在于,上述酯交换催化剂包含通式(1)和/或(2)表示的磷化合物、和选自由长式元素周期表第1族元素(不包括氢)的化合物、长式元素周期表第2族元素的化合物、碱性硼化合物、碱性磷化合物和含氮碱性化合物组成的组中的至少一种碱性化合物。



1. 一种聚碳酸酯树脂的制造方法, 其为在酯交换催化剂的存在下使碳酸二酯和二羟基化合物进行缩聚反应的聚碳酸酯树脂的制造方法,

其中, 所述酯交换催化剂包含下述通式(1)表示的磷化合物、和选自由长式元素周期表第1族除氢之外的元素的化合物、长式元素周期表第2族元素的化合物、碱性硼化合物、碱性磷化合物和含氮碱性化合物组成的组中的至少一种碱性化合物, 所述碱性磷化合物选自三乙基磷、三正丙基磷、三异丙基磷、三丁基磷、由这些化合物衍生的季磷盐或由三苯基磷衍生的季磷盐, 所述通式(1)表示的磷化合物与碱性化合物的摩尔比例为1000:1~10:1,



式(1)中, Ph^1 、 Ph^2 和 Ph^3 各自独立地表示具有或不具有取代基的芳香环; 作为该取代基, 其表示碳原子数为1~30的烷基、碳原子数为1~30的烷氧基、碳原子数为6~30的环烷基、或者芳香环。

2. 如权利要求1所述的聚碳酸酯树脂的制造方法, 其中, 所述碱性化合物为选自由长式元素周期表第1族除氢之外的元素的化合物和长式元素周期表第2族元素的化合物组成的组中的至少一种。

3. 如权利要求1所述的聚碳酸酯树脂的制造方法, 其中, 所述通式(1)表示的磷化合物相对于二羟基化合物1摩尔为0.1 μmol 以上1000 μmol 以下。

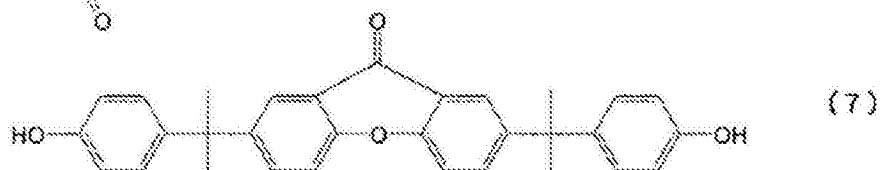
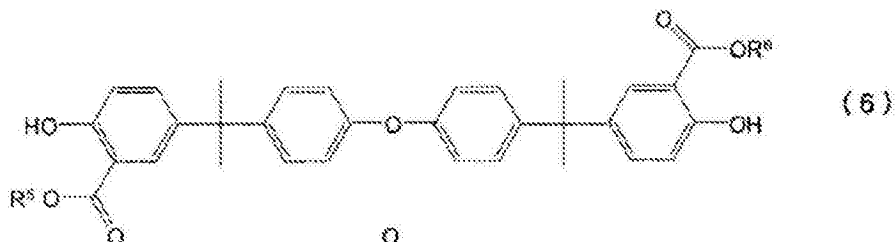
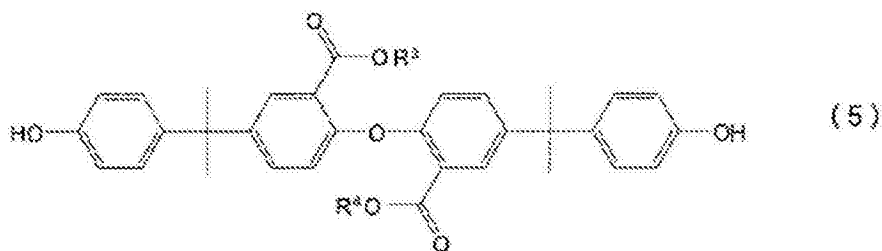
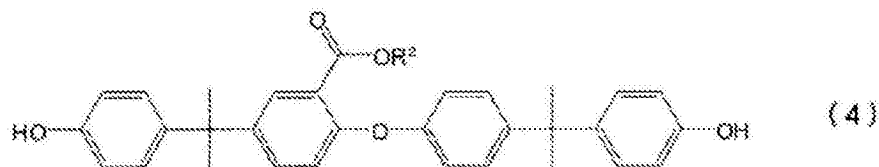
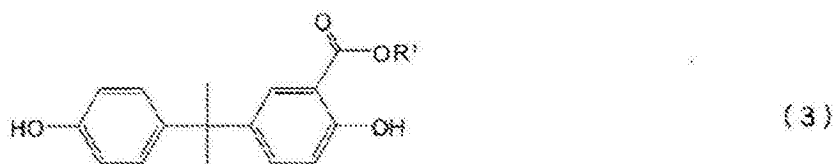
4. 如权利要求1所述的聚碳酸酯树脂的制造方法, 其中, 所述式(1)的 Ph^1 、 Ph^2 和 Ph^3 各自独立地为全部具有取代基的芳香环。

5. 一种聚碳酸酯树脂组合物, 其在通过权利要求1~4的任一项所述的聚碳酸酯树脂的制造方法所制造的聚碳酸酯树脂中含有:

所述(1)表示的磷化合物;

所述碱性化合物,

将聚碳酸酯树脂水解后所测定的下述通式(3)~(7)表示的化合物的总量相对于聚碳酸酯树脂整体为100ppm以上750ppm以下,



$R^1 \sim R^6$ 各自独立地表示氢原子或甲基。

6. 一种聚碳酸酯树脂组合物, 其在权利要求5所述的聚碳酸酯树脂组合物中添加紫外线吸收剂而成。

7. 一种聚碳酸酯树脂组合物, 其在权利要求5所述的聚碳酸酯树脂中添加阻燃剂而成。

8. 如权利要求6或7所述的聚碳酸酯树脂组合物, 其中, 所述碱性化合物为选自由具有长式元素周期表第1族除氢之外的元素的化合物和具有第2族的元素的化合物组成的组中的至少一种。

9. 如权利要求6或7所述的聚碳酸酯树脂组合物, 其中, 所述通式(1)表示的磷化合物的含量相对于聚碳酸酯树脂组合物整体为1ppm以上100ppm以下。

10. 如权利要求6或7所述的聚碳酸酯树脂组合物, 其中, 所述通式(1)表示的磷化合物为选自由三苯基膦、三(对甲基苯基)膦、三(对甲氧基苯基)膦和三(对叔丁基苯基)膦组成的组中的至少一种化合物。

11. 如权利要求8所述的聚碳酸酯树脂组合物, 其中, 所述具有长式元素周期表第1族除氢之外的元素的化合物和具有第2族的元素的化合物为选自由该元素的碳酸盐和该元素的醋酸盐组成的组中的至少一种化合物。

12. 如权利要求8所述的聚碳酸酯树脂组合物, 其中, 所述具有长式元素周期表第1族除氢之外的元素的化合物和具有第2族的元素的化合物的含量相对于聚碳酸酯树脂组合物整

体为0.01ppm以上1ppm以下。

13.如权利要求6所述的聚碳酸酯树脂组合物,其中,所述紫外线吸收剂的含量相对于聚碳酸酯树脂组合物整体为0.01ppm以上10000ppm以下。

14.如权利要求6或13所述的聚碳酸酯树脂组合物,其中,所述紫外线吸收剂为选自由苯并三唑系、羟基二苯甲酮系、三嗪系和丙二酸酯系的紫外线吸收剂组成的组中的至少一种。

15.如权利要求7所述的聚碳酸酯树脂组合物,其中,所述阻燃剂的含量相对于聚碳酸酯树脂组合物整体为0.001ppm以上25重量%以下。

16.如权利要求7或15所述的聚碳酸酯树脂组合物,其中,所述阻燃剂为选自由磺酸金属盐系阻燃剂、含卤素化合物系阻燃剂、含磷化合物系阻燃剂和含硅化合物系阻燃剂组成的组中的至少一种。

17.如权利要求6或7所述的聚碳酸酯树脂组合物,其中,所述聚碳酸酯树脂的末端羟基浓度为200ppm以上1200ppm以下。

聚碳酸酯树脂的制造方法和聚碳酸酯树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及聚碳酸酯树脂的制造方法以及含有所得到的聚碳酸酯树脂的聚碳酸酯树脂组合物。特别涉及色调良好的聚碳酸酯树脂组合物及其制造方法。

背景技术

[0002] 聚碳酸酯树脂的透明性、耐热性、机械强度、耐冲击性等极高,具有许多优异的特性,在广泛的领域中被大量使用。

[0003] 具体来说,可以举出各种机械部件、各种电绝缘性材料、汽车部件、光盘等信息设备材料、安全帽等安全防护材料等极多方面的用途。

[0004] 作为这样的聚碳酸酯树脂的制造方法,已知有使二羟基化合物和碳酸二酯进行缩聚反应的熔融法;使二羟基化合物和碳酰氯在溶剂与碱性水溶液的相界面进行反应的界面法等。

[0005] 在熔融法中使用酯交换催化剂作为缩聚催化剂。具体来说,作为催化剂已知有碱性水溶液(参见专利文献1)、三芳基磷(参见专利文献2)等。

[0006] 此外,为了提高聚碳酸酯树脂的特性,已知有添加而使其含有其它成分的方法。例如,作为具备熔融流动性、以及良好的光学特性和良好的水解性的聚碳酸酯树脂的组合物,有文献公开了一种含有特定的磷和脂肪族羧酸酯的组合物(参见专利文献3)。

[0007] 另外,聚碳酸酯树脂若长时间在暴露于紫外线或可见光的场所使用,则色调、透明性、机械强度会恶化,因此在室外或照明装置的附近的使用存在限制。为了解决这样的问题,广泛已知的方法有将二苯甲酮系紫外线吸收剂、苯并三唑系紫外线吸收剂、苯并噁嗪系紫外线吸收剂等添加到聚碳酸酯树脂中的方法(例如参见非专利文献1)。

[0008] 另一方面,对于聚碳酸酯树脂而言,近年来成型加工品的薄壁化、小型化、轻量化进展,要求进一步提高成型材料的性能,特别是要求薄壁且具有良好的阻燃性。

[0009] 专利文献4中公开了一种聚碳酸酯树脂组合物,其在利用熔融法得到的聚碳酸酯树脂中混配了特定量的阻燃剂。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:日本特开2005-146050号公报

[0013] 专利文献2:日本特开2009-108139号公报

[0014] 专利文献3:日本特开2011-80059号公报

[0015] 专利文献4:日本特开2003-049061号公报

[0016] 非专利文献

[0017] 非专利文献1:ポリカーボネート樹脂ハンドブック(聚碳酸酯树脂手册)(1992年8月28日日刊工业新闻社发行本间精一编)

发明内容

[0018] 发明要解决的课题

[0019] 在上述的聚碳酸酯树脂的制造方法、尤其是熔融法中,会产生微量的副反应,生成副产物。根据种类的不同,该副产物有时会成为长时间在暴露于紫外线或可见光的场所使用时色调、透明性、机械强度恶化的原因,有时会产生问题。

[0020] 此外,在添加阻燃剂的情况下,若暴露于湿热下则透明性有时会降低。

[0021] 这样,在利用现有已知的技术对聚碳酸酯树脂进行改性时,从色调、透明性、阻燃性、耐湿热性等观点出发,其性能有时尚不充分,要求进一步的改良。

[0022] 本发明的目的在于提供一种聚碳酸酯树脂、含有该聚碳酸酯树脂的组合物及其制造方法,可抑制长时间在暴露于紫外线或可见光的场所使用时的色调、透明性、机械强度的恶化,色调良好、且阻燃性和耐湿热性得到了改良。

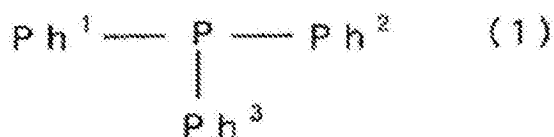
[0023] 用于解决课题的方案

[0024] 本发明人为了解决上述课题而进行了反复深入的研究,结果发现,在聚碳酸酯树脂中含有特定的磷化合物、具有特定的金属元素的化合物、紫外线吸收剂、阻燃剂等的聚碳酸酯树脂组合物具有优异的色调、阻燃性和耐湿热性,由此解决了上述课题。

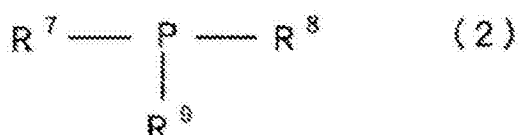
[0025] 即,本发明具有下述要点。

[0026] [1]一种聚碳酸酯树脂的制造方法,其为在酯交换催化剂的存在下使碳酸二酯和二羟基化合物进行缩聚反应的聚碳酸酯树脂的制造方法,

[0027] 其中,所述酯交换催化剂包含下述通式(1)和/或(2)表示的磷化合物、和选自由长式元素周期表第1族元素(不包括氢)的化合物、长式元素周期表第2族元素的化合物、碱性硼化合物、碱性磷化合物和含氮碱性化合物组成的组中的至少一种碱性化合物。



[0028]



[0029] (式(1)中,Ph¹、Ph²和Ph³各自独立地表示具有或不具有取代基的芳香环。作为该取代基,表示碳原子数为1~30的烷基、碳原子数为1~30的烷氧基、碳原子数为6~30的环烷基、或者芳香环。式(2)中,R⁷、R⁸和R⁹各自独立地表示碳原子数为4~30的烷基或环烷基。另外,R⁷、R⁸和R⁹中的一个或两个为碳原子数为4~30的烷基或环烷基的情况下,剩余的两个或一个可以与上述Ph¹相同。)

[0030] [2]如上述[1]所述的聚碳酸酯树脂的制造方法,其中,所述碱性化合物为选自由长式元素周期表第1族元素(不包括氢)的化合物和长式元素周期表第2族元素的化合物组成的组中的至少一种。

[0031] [3]如上述[1]或[2]所述的聚碳酸酯树脂的制造方法,其中,所述通式(1)和/或(2)表示的磷化合物与碱性化合物的摩尔比例为10000:1~0.1:1。

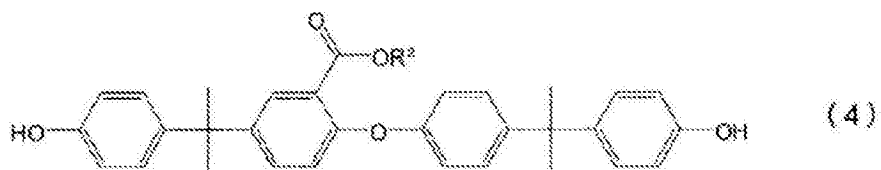
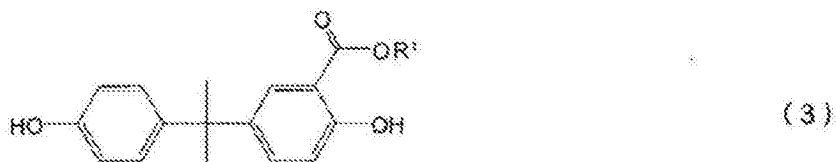
[0032] [4]如上述[1]~[3]的任一项所述的聚碳酸酯树脂的制造方法,其中,所述通式

(1)和/或(2)表示的磷化合物相对于二羟基化合物1摩尔为0.1 μ mol以上1000 μ mol以下。

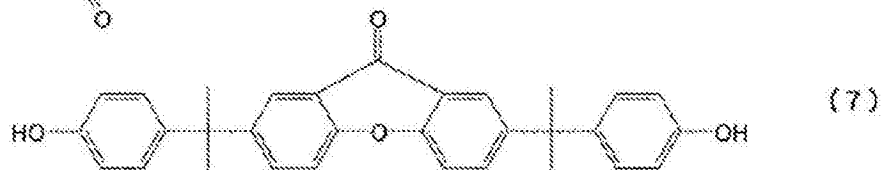
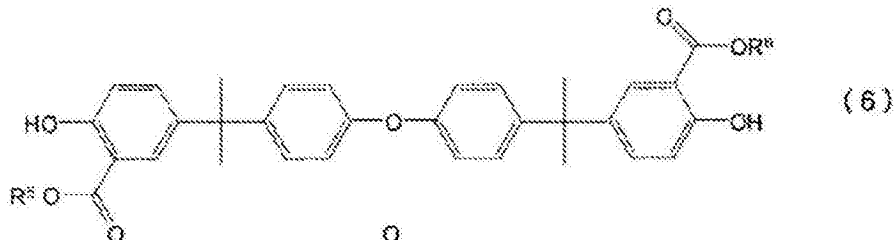
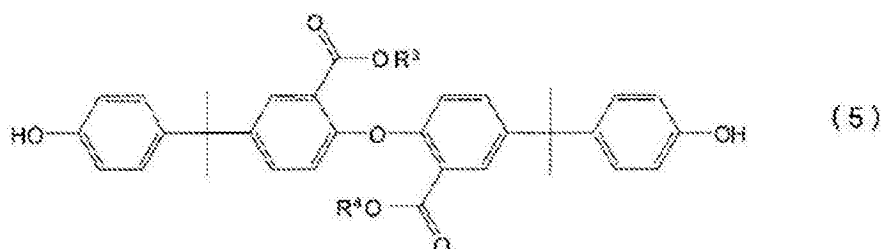
[0033] [5]如上述[1]~[4]的任一项所述的聚碳酸酯树脂的制造方法,其中,所述式(1)的Ph¹、Ph²和Ph³各自独立地为全部具有取代基的芳香环。

[0034] [6]一种聚碳酸酯树脂,其为通过上述[1]~[5]的任一项所述的聚碳酸酯树脂的制造方法所制造的聚碳酸酯树脂,

[0035] 将聚碳酸酯树脂水解后所测定的下述通式(3)~(7)的总量相对于聚碳酸酯树脂整体为100ppm以上750ppm以下。



[0036]



[0037] (R¹~R⁶各自独立地表示氢原子或甲基。)

[0038] [7]一种聚碳酸酯树脂组合物,其在上述[6]所述的聚碳酸酯树脂中含有:

[0039] 所述(1)和/或(2)表示的磷化合物;

[0040] 选自由长式元素周期表第1族元素(不包括氢)的化合物、长式元素周期表第2族元素的化合物、碱性硼化合物、碱性磷化合物和含氮碱性化合物组成的组中的至少一种碱性化合物;和

[0041] 紫外线吸收剂而成。

[0042] [8]一种聚碳酸酯树脂组合物,其在上述[6]所述的聚碳酸酯树脂中含有:

[0043] 所述(1)和/或(2)表示的磷化合物;

[0044] 选自由长式元素周期表第1族元素(不包括氢)的化合物、长式元素周期表第2族元

素的化合物、碱性硼化合物、碱性磷化合物和含氮碱性化合物组成的组中的至少一种碱性化合物；和

[0045] 阻燃剂而成。

[0046] [9]如上述[7]或[8]所述的聚碳酸酯树脂组合物，其中，所述碱性化合物为选自由长式元素周期表第1族元素(不包括氢)的化合物以及长式元素周期表第2族元素的化合物组成的组中的至少一种。

[0047] [10]如上述[7]～[9]的任一项所述的聚碳酸酯树脂组合物，其中，所述通式(1)和/或(2)表示的磷化合物的含量相对于聚碳酸酯树脂组合物整体为1ppm以上100ppm以下。

[0048] [11]如上述[7]～[10]的任一项所述的聚碳酸酯树脂组合物，其中，所述通式(1)表示的磷化合物为选自由三苯基膦、三(对甲基苯基)膦、三(对甲氧基苯基)膦和三(对叔丁基苯基)膦组成的组中的至少一种化合物。

[0049] [12]如上述[7]～[11]的任一项所述的聚碳酸酯树脂组合物，其中，具有所述金属元素的化合物为选自由该金属的碳酸盐和该金属的醋酸盐组成的组中的至少一种化合物。

[0050] [13]如上述[7]～[12]的任一项所述的聚碳酸酯树脂组合物，其中，具有所述金属元素的化合物的含量相对于聚碳酸酯树脂组合物整体为0.01ppm以上1ppm以下。

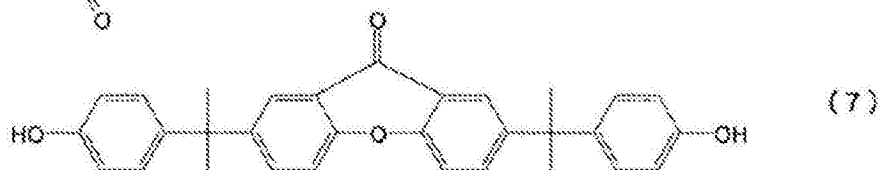
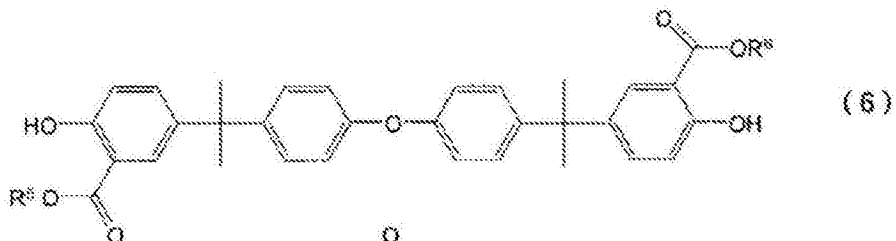
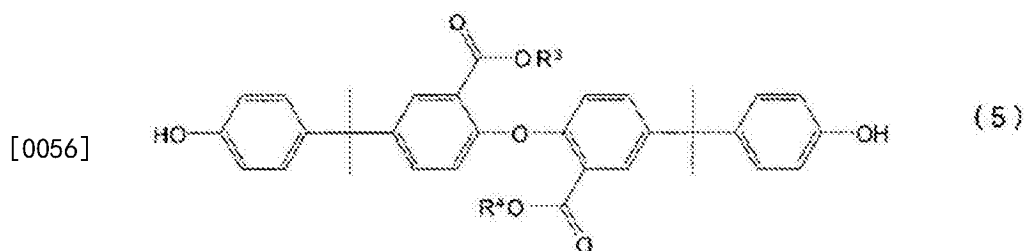
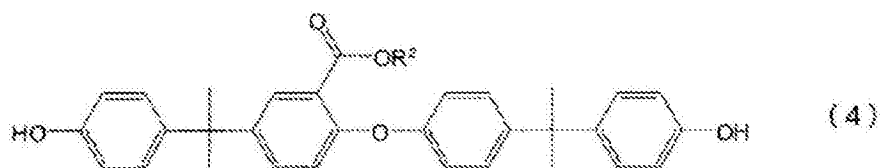
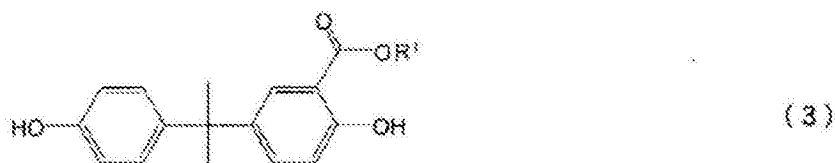
[0051] [14]如上述[7]和[9]～[13]的任一项所述的聚碳酸酯树脂组合物，其中，所述紫外线吸收剂的含量相对于聚碳酸酯树脂组合物整体为0.01ppm以上10000ppm以下。

[0052] [15]如上述[7]和[9]～[14]的任一项所述的聚碳酸酯树脂组合物，其中，所述紫外线吸收剂为选自由苯并三唑系、羟基二苯甲酮系、三嗪系和丙二酸酯系的紫外线吸收剂组成的组中的至少一种。

[0053] [16]如上述[8]～[13]的任一项所述的聚碳酸酯树脂组合物，其中，所述阻燃剂的含量相对于聚碳酸酯树脂组合物整体为0.001ppm以上25重量%以下。

[0054] [17]如上述[8]～[13]和[16]的任一项所述的聚碳酸酯树脂组合物，其中，所述阻燃剂为选自由磺酸金属盐系阻燃剂、含卤素化合物系阻燃剂、含磷化合物系阻燃剂和含硅化合物系阻燃剂组成的组中的至少一种。

[0055] [18]如上述[7]～[17]的任一项所述的聚碳酸酯树脂组合物，其中，水解后所测定的下述通式(3)～(7)表示的化合物的总量相对于聚碳酸酯树脂整体为100ppm以上750ppm以下，



[0057] ($R^1 \sim R^6$ 各自独立地表示氢原子或甲基。)

[0058] [19]如上述[7]～[18]的任一项所述的聚碳酸酯树脂组合物,其中,所述聚碳酸酯树脂的末端羟基浓度为200ppm以上1200ppm以下。

[0059] 发明的效果

[0060] 本发明使用特定的磷化合物和特定的碱性化合物作为酯交换催化剂,从而能够抑制副反应,能够使所得到的聚碳酸酯树脂的色调良好,能够得到透明性优异的聚碳酸酯树脂。此外,包含本发明的聚碳酸酯树脂的聚碳酸酯树脂组合物即使长时间在暴露于紫外线或可见光的场所使用时,也可抑制色调、透明性、机械强度的恶化,并且阻燃性和耐湿热性得到改良。

附图说明

[0061] 图1是示出缩聚反应装置的示例的缩聚反应流程图。

[0062] 图2是具有2台立式搅拌反应器和2台卧式搅拌反应器的连续制造装置的示例。

具体实施方式

[0063] 下面对本发明的实施方式进行详细说明。需要说明的是,本发明并不限于以下的实施方式,实施时可以在其要点的范围内进行各种变形。

[0064] 需要说明的是,本说明书中在记为“~”的情况下,采用的是包含其前后的数值或物理量的表达形式。

[0065] 在本发明的聚碳酸酯树脂及其制造方法中,将碳酸二酯和二羟基化合物作为原料,在酯交换催化剂的存在下进行缩聚反应来制造聚碳酸酯树脂。

[0066] 下面,对缩聚反应中使用的原料、酯交换催化剂等各成分进行详细说明。

[0067] (碳酸二酯)

[0068] 作为聚碳酸酯树脂的原料之一的碳酸二酯,可以举出例如碳酸二苯酯(下文中有时称为“DPC”)、碳酸二甲苯酯等带取代基的碳酸二苯酯;碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二叔丁酯等碳酸二烷基酯。这些碳酸二酯可以单独使用,或者可以混合两种以上来使用。

[0069] 此外,碳酸二酯可以优选其50摩尔%以下、进一步优选30摩尔%以下的量被二羧酸或二羧酸酯置换。

[0070] 作为代表性的二羧酸或二羧酸酯,可以举出对苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸二苯酯、间苯二甲酸二苯酯等。在被这样的二羧酸或二羧酸酯置换时,得到的是聚酯碳酸酯。

[0071] 相对于上述二羟基化合物,可以过量地使用碳酸二酯(包括上述置换后的二羧酸或二羧酸酯,以下相同)。即,相对于二羟基化合物,以1.01~1.30倍量(摩尔比)、优选为1.02~1.20倍量(摩尔比)使用碳酸二酯。若摩尔比过小,则所得到的聚碳酸酯树脂的末端羟基增多,聚碳酸酯树脂的热稳定性趋于变差。并且,若摩尔比过大,则酯交换的反应速度降低,有时难以生成具有所期望的分子量的聚碳酸酯树脂,并且聚碳酸酯树脂中的碳酸二酯的残存量增多,有时会导致在成型加工时或制成成型品时产生异味。进而所得到的聚碳酸酯树脂的末端羟基减少,长时间在暴露于紫外线或可见光的场所使用聚碳酸酯树脂时,色调、透明性、机械强度恶化的抑制有可能不足。

[0072] (二羟基化合物)

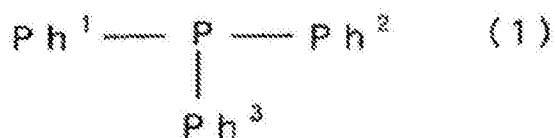
[0073] 作为聚碳酸酯树脂的另一原料的二羟基化合物是分子内具有两个羟基的化合物,本发明中,在二羟基化合物中,优选使用分子内具有一个以上芳香环且两个羟基分别与芳香环结合而成的芳香族二羟基化合物。

[0074] 作为芳香族二羟基化合物的具体例,可以举出例如双(4-羟基二苯基)甲烷、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-叔丁基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二溴苯基)丙烷、4,4-双(4-羟基苯基)庚烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷等双酚类;4,4'-二羟基联苯、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二羟基联苯等联苯酚类;双(4-羟基苯基)砜、双(4-羟基苯基)硫醚、双(4-羟基苯基)醚、双(4-羟基苯基)酮等。这些之中,优选2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(即双酚A(下文中有时称为“BPA”))。这些芳香族二羟基化合物可以单独使用,或者可以混合两种以上来使用。

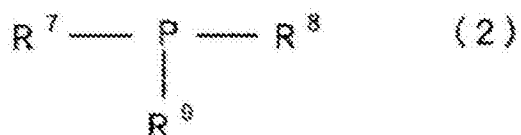
[0075] (酯交换催化剂)

[0076] 作为酯交换催化剂,可以举出将磷化合物和碱性化合物组合使用的催化剂。

[0077] 作为磷化合物,可以举出下述通式(1)或(2)表示的磷化合物。



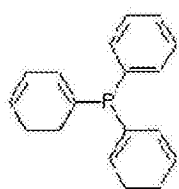
[0078]



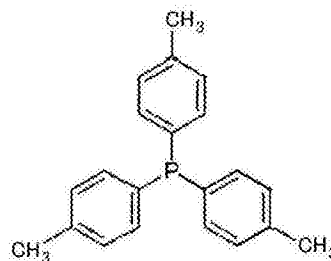
[0079] 式(1)中, Ph¹、Ph²和Ph³各自独立地表示具有或不具有取代基的芳香环。

[0080] 作为取代基, 可以举出碳原子数为1~30的烷基、碳原子数为1~30的烷氧基、碳原子数为6~30的环烷基、或者芳香环。

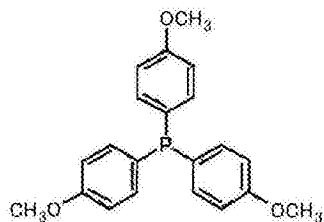
[0081] 作为通式(1)所示的磷化合物的具体例, 可以举出下述的式(8)~(12')所示的化合物。



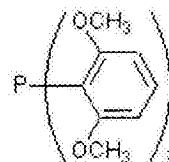
(8)



(9)

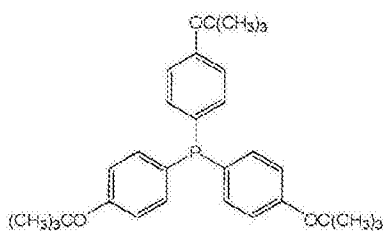


(10)

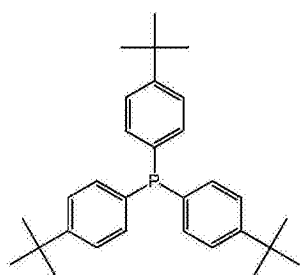


(11)

[0082]



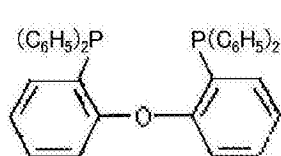
(12)



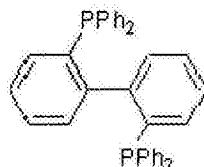
(12')

[0083] 此外,作为式(1)表示的磷化合物的例子,也可以为 Ph^1 、 Ph^2 和 Ph^3 满足上述条件且藉由取代基具有两个磷原子的二聚物的化合物。作为这样的化合物的例子,可以举出下述的式(13)~(16)所示的化合物。

[0084] 作为上述通式(1)表示的磷化合物,特别优选式(8)、(9)、(13)。

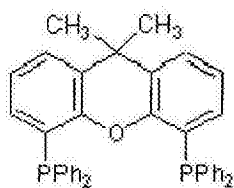


(13)

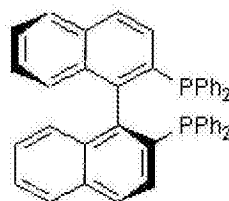


(14)

[0085]



(15)

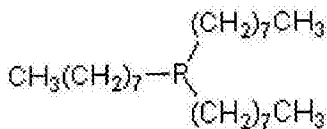


(16)

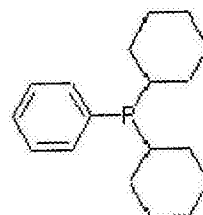
[0086] 上述式(2)中, R^7 、 R^8 和 R^9 各自独立地表示碳原子数为4~30的烷基或环烷基。

[0087] R^7 、 R^8 和 R^9 中的一个或两个为碳原子数为4~30的烷基或环烷基的情况下,剩余可以为上述 Ph^1 。即,可以举出 R^7 、 R^8 、 Ph^1 的组合; R^7 、 Ph^1 、 Ph^2 的组合。

[0088] 作为通式(2)所示的磷化合物的例子,可以举出下述的式(17)~(21)所示的化合物。

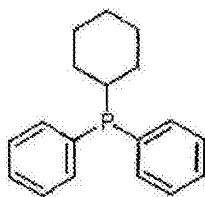


(17)

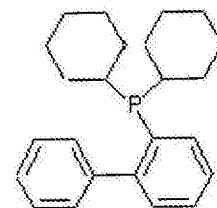


(18)

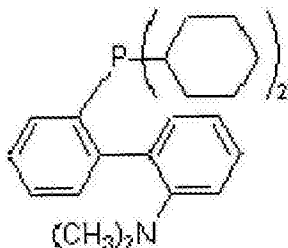
[0089]



(19)



(20)



(21)

[0090] 此外,作为式(2),也可以为 R^7 、 R^8 和 R^9 满足上述条件且藉由取代基具有两个磷原子

的二聚物的化合物。作为这样的化合物的例子,可以举出下述的式(22)~(23)所示的化合物。



[0092] 这些之中,作为上述通式(2)表示的化合物,特别优选为三丁基膦。

[0093] 上述通式(1)或(2)表示的磷化合物可以单独使用,或者可以混合两种以上来使用。

[0094] 其中,作为酯交换催化剂中的优选的磷化合物,可以举出三苯基膦、三(对甲基苯基)膦、三(对甲氧基苯基)膦和三(对叔丁基苯基)膦等。

[0095] 作为酯交换催化剂中的上述碱性化合物,可以举出选自长式元素周期表第1族元素(不包括氢)(下文中有时称为“第1族元素(不包括氢)”)的化合物、长式元素周期表第2族元素的化合物、碱性硼化合物、碱性磷化合物和含氮碱性化合物组成的组中的至少一种碱性化合物。其中,优选为选自第1族元素(不包括氢)的化合物和第2族元素的化合物组成的组中的至少一种。

[0096] 作为第1族元素(不包括氢)的化合物,可以举出第1族元素(不包括氢)的氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢化合物等无机化合物;第1族元素(不包括氢)与醇类、苯酚类、有机羧酸类的盐等有机化合物等。此处,作为第1族元素(不包括氢),可以举出例如锂、钠、钾、铷、铯。在这些第1族元素(不包括氢)的化合物中,优选铯化合物,特别优选碳酸铯、碳酸氢铯、氢氧化铯。

[0097] 作为第2族元素的化合物,可以举出例如铍、镁、钙、锶、钡等的氢氧化物、碳酸盐等无机化合物;它们与醇类、苯酚类、有机羧酸类的盐等。在这些第2族元素的化合物中,优选镁化合物。

[0098] 作为碱性硼化合物,可以举出硼化合物的钠盐、钾盐、锂盐、钙盐、镁盐、钡盐、锶盐等。此处,作为硼化合物,可以举出例如四甲基硼、四乙基硼、四丙基硼、四丁基硼、三甲基乙基硼、三甲基苄基硼、三甲基苯基硼、三乙基甲基硼、三乙基苄基硼、三乙基苯基硼、三丁基苄基硼、三丁基苯基硼、四苯基硼、苄基三苯基硼、甲基三苯基硼、丁基三苯基硼等。

[0099] 作为碱性磷化合物,可以举出例如三乙基膦、三正丙基膦、三异丙基膦、三正丁基膦、三苯基膦、三丁基膦等3价磷化合物、或者由这些化合物衍生的季磷盐等。

[0100] 作为含氮碱性化合物,可以举出碱性铵化合物、胺系化合物等。

[0101] 作为碱性铵化合物,可以举出例如四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、三甲基乙基氢氧化铵、三甲基苄基氢氧化铵、三甲基苯基氢氧化铵、三乙基甲基氢氧化铵、三乙基苄基氢氧化铵、三乙基苯基氢氧化铵、三丁基苄基氢氧化铵、三丁基苯基氢氧化铵、四苯基氢氧化铵、苄基三苯基氢氧化铵、甲基三苯基氢氧化铵、丁基三苯基氢氧化铵等。

[0102] 作为胺系化合物,可以举出例如4-氨基吡啶、2-氨基吡啶、N,N-二甲基-4-氨基吡啶、4-二乙基氨基吡啶、2-羟基吡啶、2-甲氧基吡啶、4-甲氧基吡啶、2-二甲氨基咪唑、2-甲氧基咪唑、咪唑、2-巯基咪唑、2-甲基咪唑、氨基喹啉等。

[0103] 上述式(1)和/或(2)表示的磷化合物与碱性化合物的使用比例以磷化合物:碱性化合物(摩尔比例)计优选为10000:1~0.1:1、更优选为5000:1~1:1。进一步优选为2000:1~2:1、最优选为1000:1~10:1。若不在上述范围内,则有时会产生副产物增多的问题。

[0104] 此外,上述磷化合物的用量相对于上述二羟基化合物1摩尔优选为0.1 μmol 以上、更优选为1 μmol 以上、进一步优选为10 μmol 以上。若少于0.1 μmol ,则聚合活性降低,为了达到特定分子量必须增长停留时间,有时色调恶化。另一方面,上述磷化合物的用量的上限优选为1000 μmol 、更优选为500 μmol 。若多于1000 μmol ,则有时会产生副产物增加的问题。

[0105] 上述酯交换催化剂有时预先制成水溶液使用。对催化剂水溶液的浓度没有特别限定,根据催化剂相对于水的溶解度而调整为任意浓度。此外,也可以代替水而选择苯酚、丙酮、醇、甲苯等其它溶剂。

[0106] 关于酯交换催化剂的溶解中使用的水的性状,只要所含有的杂质的种类以及浓度一定则没有特别限定,通常优选使用蒸馏水、去离子水等。

[0107] (聚碳酸酯树脂的制造方法)

[0108] 接下来,对聚碳酸酯树脂的制造方法进行说明。

[0109] 聚碳酸酯树脂通过下述方式进行制造:将作为原料的二羟基化合物和碳酸二酯化合物混合,使该原料混合物在熔融状态下,于上述酯交换催化剂的存在下,在缩聚反应装置内进行反应,从而制造聚碳酸酯树脂(熔融缩聚法)。该反应工序可以使用分批式、连续式、它们的组合等。

[0110] 缩聚反应后,经过在使反应停止后将聚合反应液中的未反应原料、反应副产物脱挥除去的工序;添加热稳定剂、防粘剂等的工序;根据需要形成特定粒径的颗粒的工序;等等,从而制造出聚碳酸酯树脂。

[0111] 缩聚反应的工序通常以2阶段以上、优选3~7段的多段方式连续地进行。作为具体的反应条件,其为温度:150 $^{\circ}\text{C}$ ~320 $^{\circ}\text{C}$ 、压力:常压~0.01Torr(1.3Pa)、平均停留时间:5分钟~150分钟、优选为5分钟~300分钟;优选为温度:180 $^{\circ}\text{C}$ ~310 $^{\circ}\text{C}$ 、压力:20Torr~0.05Torr(2.7kPa~6.7Pa)、平均停留时间:60分钟~150分钟。

[0112] 对于多段方式而言,在缩聚反应装置中,为了更有效地将随着反应进行而副生成的单羟基化合物(例如苯酚)除去至体系外,在上述反应条件内,阶段性地设定成更高温度、更高真空。需要说明的是,为了防止所得到的聚碳酸酯树脂的色调等品质降低,优选尽可能地设定低温、短停留时间。

[0113] 以多段方式进行缩聚反应的工序时,通常设置包括立式反应器的2台以上的反应器,尽可能地使缩聚反应进行,增大聚碳酸酯树脂的粘均分子量。通常设置3台~6台、优选设置4台~5台。

[0114] 作为具体例,在图1中示出3台立式反应器11a~11c和1台卧式反应器11d。

[0115] 向最初的立式反应器11a供给原料混合物A的熔融物,在上述酯交换催化剂的存在下开始缩聚反应。接下来,熔融物依次被送至立式反应器11b、立式反应器11c以及卧式反应器11d,进行缩聚反应。此时,虽副生成苯酚,但其在热交换器中被液化,并被送至苯酚罐13。苯酚罐13中的苯酚被适宜处理后作为二羟基化合物、碳酸二酯化合物等的原料再利用。

[0116] 作为一系列缩聚反应装置组的最后的反应器,使用卧式反应器11d。这是因为,随着缩聚反应进行,熔融物的粘度上升,在最后的反应器中成为高粘度,但可使搅拌更加容

易。

[0117] 在上述缩聚反应的工序中得到的聚碳酸酯树脂在脱挥后被冷却。

[0118] 作为立式和卧式的反应器,使用例如搅拌槽型反应器、薄膜反应器、离心式薄膜蒸发反应器、表面更新型双轴混炼反应器、双轴卧式搅拌反应器、湿壁式反应器、在自由下落的同时进行聚合的多孔板型反应器、一边沿着丝网(ワイヤー)下落一边进行聚合的带丝网的多孔板型反应器等。其中,作为反应器,优选搅拌槽型反应装置、双轴卧式搅拌反应装置。

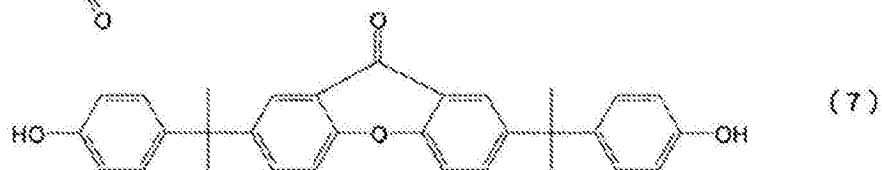
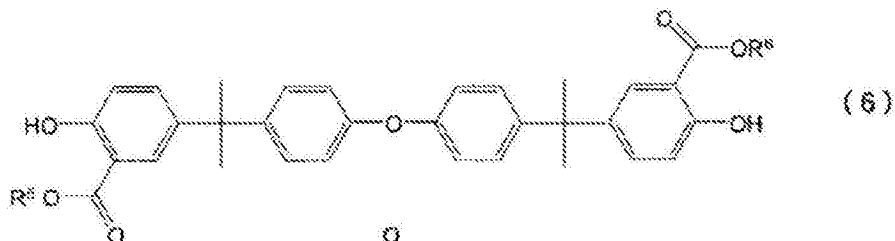
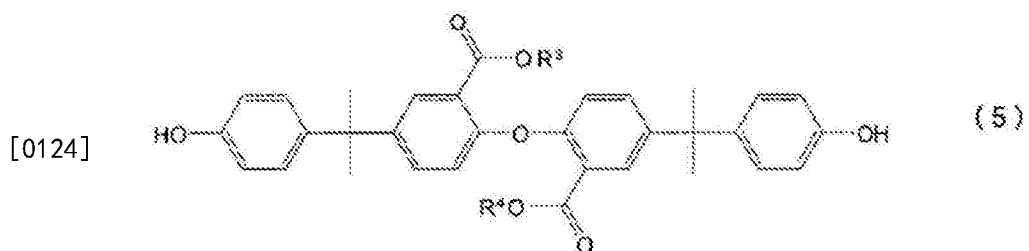
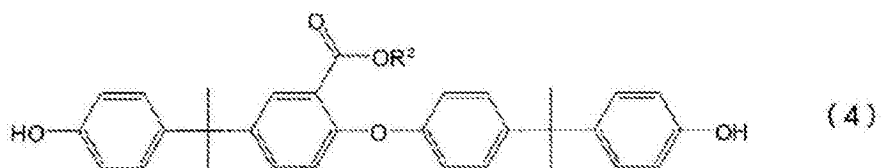
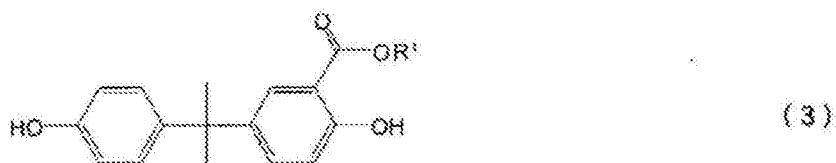
[0119] 作为立式反应器的搅拌桨的形式,可以举出例如涡轮桨、叶轮桨、法德(Pfaudler)桨、锚桨、泛能式(full zone)桨(Shinko pantec社制造)、SANMELER桨(三菱重工业社制造)、Maxblend桨(住友重机械工业社制造)、螺带桨、扭转栅桨(ねじり格子翼)(日立制作所社制造)等。其中,作为搅拌桨,优选Maxblend桨(住友重机械工业社制造)、螺带桨。

[0120] 此处,卧式反应器是指搅拌桨的旋转轴为卧式(水平方向)的反应器。

[0121] 作为卧式反应器的搅拌桨,可以举出例如圆板型、叶片型等单轴型的搅拌桨;或HVR、SCR、N-SCR(三菱重工业社制造)、Bivolac(住友重机械工业社制造);或者眼镜形桨、栅桨(日立制作所社制造)等双轴型的搅拌桨。其中,优选使用眼镜形桨、栅桨(日立制作所社制造)等双轴型的搅拌桨。

[0122] (聚碳酸酯树脂的物性)

[0123] 通过上述方法制造的聚碳酸酯树脂在水解时生成下述通式(3)~(7)所示的副产物,这些副产物含有在树脂中。



[0125] 需要说明的是, $R^1 \sim R^6$ 各自独立地表示氢原子或甲基。

[0126] 对于这些副产物,在将上述聚碳酸酯树脂水解后进行定量分析,从而可以测定含量。

[0127] 这些副产物的含量的总量相对于上述聚碳酸酯树脂整体优选为750ppm以下、更优选为500ppm以下。若多于750ppm,则有时会产生色调的恶化。另一方面,该总量的下限优选为0ppm,但现实中很困难,从产品色调的方面出发,只要为100ppm左右即允许。

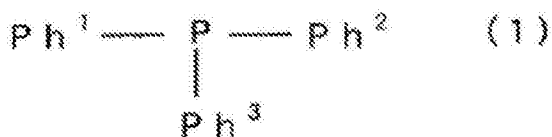
[0128] 本发明的聚碳酸酯树脂的粘均分子量优选为25,000以下、更优选为24,000以下、进一步优选为23,000以下。此外,粘均分子量优选为15,000以上、更优选为18,000以上。若粘均分子量大于25,000,则粘度变得过高,有可能发生成型不良。此外,粘均分子量小于15,000时,机械强度有可能会降低。

[0129] 此外,聚碳酸酯树脂的末端羟基浓度优选为15000ppm以下、更优选为1200ppm以下、进一步优选为800ppm以下、最优选为600ppm以下。此外,优选为200ppm以上、更优选为300ppm以上。末端羟基量无论过多还是过少,长时间在暴露于紫外线或可见光的场所使用时的色调、透明性、机械强度的恶化抑制均有可能不充分。

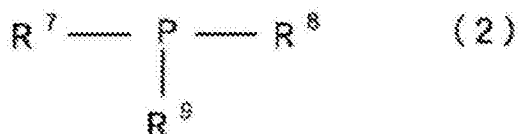
[0130] <聚碳酸酯树脂组合物>

[0131] 本发明的聚碳酸酯树脂组合物在上述聚碳酸酯树脂中含有下述通式(1)表示的磷化合物和/或下述通式(2)表示的磷化合物;选自由长式元素周期表第1族元素(不包括氢)

的化合物、第2族元素的化合物、碱性硼化合物、碱性磷化合物和含氮碱性化合物组成的组中的至少一种碱性化合物；及紫外线吸收剂和/或阻燃剂。



[0132]



[0133] (式(1)中, Ph^1 、 Ph^2 和 Ph^3 各自独立地表示具有或不具有取代基的芳香环。该取代基表示碳原子数为1~30的烷基、碳原子数为1~30的烷氧基、碳原子数为6~碳原子数为30的环烷基、或者芳香环。

[0134] 此外,式(2)中, R^7 、 R^8 和 R^9 各自独立地表示碳原子数为4~30的烷基或环烷基。

[0135] 另外, Ph^1 、 Ph^2 和 Ph^3 中的一个或两个为具有或不具有取代基的芳香环的情况下,剩余可以与上述 R^7 相同。

[0136] 此外, R^7 、 R^8 和 R^9 中的一个或两个为碳原子数为4~30的烷基或环烷基的情况下,剩余可以与上述 Ph^1 相同。)

[0137] 下面,对构成聚碳酸酯树脂组合物的各成分进行说明。

[0138] (聚碳酸酯树脂)

[0139] 作为本发明的聚碳酸酯树脂,可以使用通过使二羟基化合物和碳酸二酯缩聚的熔融法、或使二羟基化合物和碳酰氯在溶剂与碱性水溶液的相界面进行反应的界面法得到的各种聚碳酸酯树脂。尤其是,本发明优选适用于前者的使碳酸二酯和二羟基化合物在酯交换催化剂的存在下缩聚得到的聚碳酸酯树脂。

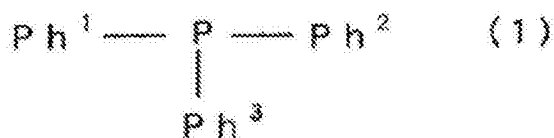
[0140] 作为上述聚碳酸酯树脂的原料的二羟基化合物为分子内具有两个羟基的化合物,本发明中,在二羟基化合物中,优选使用分子内具有一个以上芳香环且两个羟基分别与芳香环结合而成的芳香族二羟基化合物。

[0141] 作为这样的芳香族二羟基化合物的具体例,(二羟基化合物)如上所述可以单独使用,或者可以混合两种以上来使用。

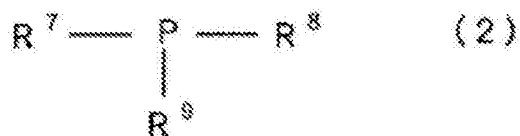
[0142] 作为上述聚碳酸酯树脂的另一原料的碳酸二酯,可以举出例如碳酸二苯酯(下文有时称为“DPC”)、碳酸二甲苯酯等带取代基的碳酸二苯酯;碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二叔丁酯等碳酸二烷基酯。这些碳酸二酯可以单独使用,或者可以混合两种以上来使用。

[0143] (通式(1)和/或(2)表示的磷化合物)

[0144] 作为磷化合物,可以举出以下的式(1)和/或(2)表示的化合物。



[0145]



[0146] 式(1)中的 Ph^1 、 Ph^2 和 Ph^3 、以及式(2)中的 R^7 、 R^8 和 R^9 均与上述定义相同。

[0147] 作为通式(1)所示的磷化合物的例子,可以举出上述的式(8)~(12')所示的化合物。

[0148] 此外,作为式(1), Ph^1 、 Ph^2 和 Ph^3 也可以为满足上述条件且藉由取代基具有两个磷原子的二聚物的化合物。作为这样的化合物的例子,可以举出上述的式(13)~(16)所示的化合物。

[0149] 需要说明的是,式(14)~(16)中,Ph表示满足上述条件的 Ph^1 、 Ph^2 和 Ph^3 中的任意之一。

[0150] 这些之中,上述通式(1)表示的化合物优选为选自由三苯基膦、三(对甲基苯基)膦、三(对甲氧基苯基)膦和三(对叔丁基苯基)膦组成的组中的至少一种化合物。

[0151] 式(2)中的 R^7 、 R^8 和 R^9 均与上述定义相同。

[0152] R^7 、 R^8 和 R^9 中的一个或两个为碳原子数为4~30的烷基或环烷基的情况下,剩余可以与上述 Ph^1 和/或 Ph^2 相同。即,可以为 R^7 、 R^8 、 Ph^1 的组合、或 R^7 、 Ph^1 、 Ph^2 的组合。

[0153] 作为通式(2)所示的磷化合物的例子,可以举出三丁基膦、三己基膦、三辛基膦、上述式(17)~(21)所示的化合物等。

[0154] 此外,作为式(2), R^7 、 R^8 、和 R^9 也可以为满足上述条件且藉由取代基具有两个磷原子的二聚物的化合物。作为这样的化合物的例子,可以举出上述式(22)~(23)所示的化合物。

[0155] 这些之中,通式(2)表示的化合物特别优选为三丁基膦。

[0156] 本发明的聚碳酸酯树脂组合物中的通式(1)表示的化合物和/或通式(2)表示的磷化合物的含量相对于聚碳酸酯树脂组合物为1ppm(重量ppm、以下相同。)以上100ppm以下、优选为10ppm以上80ppm以下、进一步优选为20ppm以上60ppm以下。该磷化合物的含量小于1ppm时,长时间在暴露于紫外线或可见光的场所使用时的色调、透明性、机械强度的恶化抑制有时不充分。若超过100ppm,则有可能在成型时渗出而发生外观不良、或者大量产生分解气体。

[0157] (碱性化合物)

[0158] 作为碱性化合物,其为选自由第1族元素(不包括氢)的化合物、第2族元素的化合物、碱性硼化合物、碱性磷化合物和含氮碱性化合物组成的组中的至少一种碱性化合物,优选为选自由第1族元素(不包括氢)的化合物和第2族元素的化合物组成的组中的至少一种化合物。

[0159] 作为第1族元素(不包括氢)的化合物,可以举出第1族元素(不包括氢)的氢氧化

物、碳酸盐、碳酸氢化合物等无机化合物；第1族元素(不包括氢)与醇类、苯酚类、有机羧酸类的盐等有机化合物等。

[0160] 其中,第1族元素(不包括氢)的化合物优选为选自由第1族元素(不包括氢)的碳酸盐和第1族元素(不包括氢)的醋酸盐组成的组中的至少一种化合物。

[0161] 作为第1族元素(不包括氢),可以举出例如锂、钠、钾、铷、铯。此外,在具有这些金属元素的化合物中,优选为铯化合物,特别优选为碳酸铯、碳酸氢铯、氢氧化铯。

[0162] 此外,作为第2族元素,可以举出例如铍、镁、钙、锶、钡等。作为具有这些金属元素的化合物,可以举出例如铍、镁、钙、锶、钡等的氢氧化物、碳酸盐等无机化合物;它们与醇类、苯酚类、有机羧酸类的盐等。其中,具有上述金属元素的化合物优选为选自由该金属元素的碳酸盐和该金属元素的醋酸盐组成的组中的至少一种化合物。

[0163] 选自由上述第1族元素(不包括氢)的化合物和第2族元素的化合物组成的组中的至少一种的含量相对于聚碳酸酯树脂组合物为0.01ppm以上1ppm以下、优选为0.05ppm以上1ppm以下、进一步优选为0.1ppm以上0.5ppm以下。该化合物的含量小于0.01ppm时,色调有时恶化。若超过1ppm,则长时间在暴露于紫外线或可见光的场所使用时的色调、透明性、机械强度的恶化抑制有可能不充分。

[0164] (紫外线吸收剂)

[0165] 作为紫外线吸收剂,只要是具有紫外线吸收能力的化合物则没有特别限定,可以举出具有紫外线吸收能力的有机化合物和无机化合物。其中,有机化合物容易确保与聚碳酸酯树脂的亲合性,容易均匀分散,因而是优选的。

[0166] 对具有紫外线吸收能力的有机化合物的分子量没有特别限定,通常为200以上、优选为250以上。此外,通常为600以下、优选为450以下、更优选为400以下。若分子量过小,则长时间使用时有可能引起耐紫外线性能的降低。若分子量过大,则长时间使用时有可能引起树脂组合物的透明性降低。

[0167] 作为优选的紫外线吸收剂,可以举出苯并三唑系化合物、羟基二苯甲酮系化合物、三嗪系化合物、苯甲酸酯系化合物、水杨酸苯酯系化合物、氰基丙烯酸酯系化合物、丙二酸酯系化合物、草酰苯胺系化合物等。其中,优选使用苯并三唑系化合物、三嗪系化合物、羟基二苯甲酮系化合物、丙二酸酯系化合物。它们可以单独使用,也可以使用两种以上。

[0168] 作为苯并三唑系化合物的更具体的例子,可以举出2-(2'-羟基-3'-甲基-5'-己基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-己基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二叔丁基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-甲基-5'-叔辛基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-叔十二烷基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-甲基-5'-叔十二烷基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-叔丁基苯基)苯并三唑、(2-(2'-羟基-5'-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑-甲基-3-(3-(2H-苯并三唑-2-基)-5-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯等。

[0169] 作为羟基二苯甲酮系化合物,可以举出2,2'-二羟基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮、2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮等。

[0170] 作为丙二酸酯系化合物,可以举出2-(1-芳基次烷基)丙二酸酯类、四乙基-2,2'-(1,4-亚苯基-二亚乙基)-双丙二酸酯等。

[0171] 作为三嗪系化合物,可以举出2-[4-[(2-羟基-3-十二烷氧基丙基)氧基]-2-羟基苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(2,4-二甲基苯基)-6-(2-羟基-4-异

辛氧基苯基)-均三嗪、2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-[(己基)氧基]-苯酚(Ciba-Geigy社制造、Tinuvin1577FF)等。

[0172] 作为氰基丙烯酸酯系化合物,可以举出2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸乙酯、2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸-2'-乙基己酯等。

[0173] 作为草酰苯胺系化合物,可以举出2-乙基-2'-乙氧基-草酰苯胺(科莱恩(日本)社制造、SanduvorVSU)等。

[0174] 作为紫外线吸收剂,优选使用2-(2'-羟基-3'-甲基-5'-己基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-己基苯基)苯并三唑、(2-(2'-羟基-5'-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑)等。

[0175] 紫外线吸收剂的含量相对于聚碳酸酯树脂组合物为0.01ppm以上10000ppm以下、优选为0.01ppm以上5000ppm以下、进一步优选为0.01ppm以上3000ppm以下。若紫外线吸收剂的含量过少,则有可能无法发挥出色调的改良效果。若过多,则有可能在成型时渗出而发生外观不良、或者大量产生分解气体。

[0176] (阻燃剂)

[0177] 本发明的聚碳酸酯树脂组合物在制成添加有阻燃剂的聚碳酸酯树脂组合物的情况下,可发挥出更显著的阻燃性的效果。

[0178] 作为所使用的阻燃剂,可以举出例如选自由磺酸金属盐系阻燃剂、含卤素化合物系阻燃剂、含磷化合物系阻燃剂和含硅化合物系阻燃剂组成的组中的至少一种。这些之中,优选磺酸金属盐系阻燃剂。

[0179] 作为磺酸金属盐系阻燃剂,可以举出脂肪族磺酸金属盐、芳香族磺酸金属盐等。作为这些金属盐的金属,可以举出钠、锂、钾、铷、铯等长式元素周期表第1族金属;铍、镁等镁类;钙、锶、钡等长式元素周期表第2族金属等。

[0180] 磺酸金属盐系阻燃剂可以使用1种或将2种以上混合使用。作为磺酸金属盐,可以举出芳香族磺酸金属盐、全氟链烷烃-磺酸金属盐等。

[0181] 本发明中使用的阻燃剂的混配量通常相对于聚碳酸酯树脂组合物为0.001ppm以上、优选为0.002ppm以上。若阻燃剂的混配量过少,则阻燃效果降低。若阻燃剂的混配量过多,则耐湿热性降低,而且色调有可能恶化。因此,阻燃剂的混配量通常相对于聚碳酸酯树脂组合物整体优选为0.001ppm以上25重量%以下。

[0182] 需要说明的是,阻燃剂的混配量根据所使用的阻燃剂的种类而有很大的变化。

[0183] 磺酸金属盐系阻燃剂相对于上述聚碳酸酯树脂组合物优选添加0.001ppm(重量ppm、以下相同。)~0.1重量%、更优选添加0.002ppm~0.05重量%、进一步优选添加0.004ppm~0.01重量%。

[0184] 作为芳香族磺酸金属盐的具体例,可以举出例如二苯砒-3-磺酸钠、二苯砒-3-磺酸钾、4,4'-二溴二苯基-砒-3-磺酸钠、4,4'-二溴二苯基-砒-3-磺酸钾、4-氯-4'-硝基二苯砒-3-磺酸钙、二苯砒-3,3'-二磺酸二钠、二苯砒-3,3'-二磺酸二钾等。

[0185] 作为全氟链烷烃-磺酸金属盐的具体例,可以举出全氟丁烷-磺酸钠、全氟丁烷-磺酸钾、全氟甲基丁烷-磺酸钠、全氟甲基丁烷-磺酸钾、全氟辛烷-磺酸钠、全氟辛烷-磺酸钾、全氟丁烷-磺酸的四乙基铵盐等。

[0186] 作为含卤素化合物系阻燃剂的具体例,可以举出例如四溴双酚A、三溴苯酚、溴化

芳香族三嗪、四溴双酚A环氧低聚物、四溴双酚A环氧聚合物、十溴二苯醚、三溴烯丙基醚、四溴双酚A碳酸酯低聚物、乙撑双四溴邻苯二甲酰亚胺、十溴二苯基乙烷、溴化聚苯乙烯、六溴环十二烷等。

[0187] 含卤素化合物系阻燃剂相对于上述聚碳酸酯树脂组合物优选添加5重量%~25重量%、更优选添加10重量%~22重量%。

[0188] 作为含磷化合物系阻燃剂,可以举出红磷、包覆红磷、多磷酸盐系化合物、磷酸酯系化合物、膦系化合物等。这些之中,作为磷酸酯化合物的具体例,可以举出例如磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三辛酯、磷酸三丁氧基乙基酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酚酯、磷酸甲苯二苯酯、磷酸辛基二苯基酯、磷酸二异丙基苯基酯、磷酸三(氯乙基)酯、磷酸三(二氯丙基)酯、磷酸三(氯丙基)酯、磷酸双(2,3-二溴丙基)-2,3-二氯丙基酯、磷酸三(2,3-二溴丙基)酯、磷酸双(氯丙基)单辛基酯、双酚A双磷酸酯、对苯二酚双磷酸酯、间苯二酚双磷酸酯、三氧基苯三磷酸酯等。

[0189] 含磷化合物系阻燃剂相对于上述聚碳酸酯树脂组合物优选添加3重量%~25重量%、更优选添加5重量%~15重量%、最优选添加10重量%~12重量%。

[0190] 作为含硅化合物系阻燃剂,可以举出例如有机硅清漆、与硅原子键合的取代基由芳香族烃基与碳原子数为2以上的脂肪族烃基构成的有机硅树脂、主链是支化结构且所含有的有机官能团中具有芳香族基团的有机硅化合物、在二氧化硅粉末的表面负载了具有或不具有官能团的聚二有机硅氧烷聚合物的有机硅粉末、有机聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物等。

[0191] 含硅化合物系阻燃剂相对于上述聚碳酸酯树脂组合物优选添加3重量%~25重量%、更优选添加5重量%~15重量%、最优选添加10重量%~12重量%。

[0192] 本发明的聚碳酸酯树脂组合物在水解时生成上述通式(3)~(7)所示的化合物,这些副产物含有在树脂组合物中。

[0193] 对于这些化合物,在将上述聚碳酸酯树脂水解后进行分析,从而可以测定含量。这些化合物的含量的总量相对于聚碳酸酯树脂整体优选为750ppm以下、更优选为500ppm以下。若多于750ppm,则长时间在暴露于紫外线或可见光的场所使用时的色调、透明性、机械强度的恶化抑制有时不充分。另一方面,该总量的下限优选为0ppm,但现实中很困难,因而从产品色调的方面出发,只要为100ppm左右即允许。

[0194] 本发明的聚碳酸酯树脂组合物中含有的聚碳酸酯树脂的粘均分子量优选为25,000以下、更优选为24,000以下。此外,粘均分子量优选为15,000以上、更优选为18,000以上。若粘均分子量大于25,000,则粘度变得过高,有可能发生成型不良。此外,粘均分子量小于15,000时,机械强度有可能会降低。

[0195] 本发明的聚碳酸酯树脂组合物中含有的聚碳酸酯树脂的末端羟基浓度优选为1200ppm以下、更优选为800ppm以下、最优选为600ppm以下。此外,优选为200ppm以上、更优选为300ppm以上。末端羟基量无论过多还是过少,长时间在暴露于紫外线或可见光的场所使用时的色调、透明性、机械强度的恶化抑制均有可能不充分。

[0196] 本发明的聚碳酸酯树脂组合物可以利用例如转鼓混合机、V型混合机、诺塔混合器(NAUTA MIXER)、班伯里混炼机、碾轮、挤出机等混合机将上述聚碳酸酯树脂(包含通式(1)表示的化合物和/或通式(2)表示的磷化合物、和选自第1族元素(不包括氢)的化合物、第2族元素的化合物、碱性硼化合物、碱性磷化合物和含氮碱性化合物组成的组中的至少一种

碱性化合物。)和紫外线吸收剂和/或阻燃剂混合来进行制造。此外,在不损害本发明的目的范围内还可以在聚碳酸酯树脂组合物中含有通常使用的成核剂、冲击改良剂、发泡剂、染料/颜料等。

[0197] 需要说明的是,在聚碳酸酯树脂组合物不含有通式(1)表示的化合物和/或通式(2)表示的磷化合物、选自由第1族元素(不包括氢)的化合物、第2族元素的化合物、碱性硼化合物、碱性磷化合物和含氮碱性化合物组成的组中的至少一种碱性化合物的情况下,或者即便含有、所述成分的含量也少的情况下,可以适宜追加这些化合物,利用上述混合机与紫外线吸收剂和/或阻燃剂一同混合,从而可以制造本发明的聚碳酸酯树脂组合物。

[0198] 实施例

[0199] 下面,通过实施例对本发明进行更详细的说明,但并不解释成限于此。

[0200] 下面归纳记载了各评价方法。

[0201] (1)粘均分子量(M_v)

[0202] 制备聚碳酸酯树脂的二氯甲烷溶液(浓度(C)为0.6g/dl),使用乌氏粘度计测定该溶液在温度20℃的增比粘度(η_{sp}),通过下式计算出粘均分子量(M_v)。

$$[0203] \quad \eta_{sp}/C = [\eta](1 + 0.28\eta_{sp})$$

$$[0204] \quad [\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M_v^{0.83}$$

[0205] (2)色调(板YI)

[0206] 使用注射成型机(日本制钢所社制造、J100SS-2),在机筒温度280℃、模具温度90℃的条件下,注射成型出厚3mm、长60mm、宽60mm的板。对于该板,利用色度分析仪(SUGA TEST INSTRUMENTS社制造、SC-1-CH)测定作为颜色的绝对值的三刺激值,通过下述关系式计算出作为黄色度的指标的YI值。该YI值越大则表示越着色成黄色。

$$[0207] \quad YI = (100/Y) \times (1.28X - 1.06Z)$$

[0208] (3)色调(颗粒YI)

[0209] 聚碳酸酯树脂颗粒的色调是根据ASTM D1925对聚碳酸酯树脂颗粒的反射光中的YI值(黄色指数值)进行测定并评价的。装置使用了柯尼卡美能达社制造的分光测色计(CM-5)。测定条件选择了测定直径30mm、SCE。将培养皿测定用校正玻璃(CM-A212)嵌入测定部,从其上方盖上零位校正盒(CM-A124)进行零位校正,接着使用内置的白色校正板进行白色校正。使用白色校正板(CM-A210)进行测定,确认到 L^* 为 99.40 ± 0.05 、 a^* 为 0.03 ± 0.01 、 b^* 为 -0.43 ± 0.01 、YI为 -0.58 ± 0.01 。颗粒的色调测定是将颗粒填塞在内径为30mm、高度为50mm的圆柱玻璃容器中至40mm左右的深度而进行测定。从玻璃容器中取出颗粒,再次进行测定,重复该操作2次,使用共计3次的测定值的平均值。YI值越小则树脂的黄色感越少,意味着色调越优异。

[0210] (4)聚碳酸酯树脂中含有的上述通式(3)、(4)、(5)、(6)和(7)表示的化合物的含量的测定

[0211] 将聚碳酸酯树脂0.5g溶解于二氯甲烷5ml中后,加入甲醇45ml和25重量%氢氧化钠水溶液5ml,在70℃搅拌30分钟进行水解(二氯甲烷溶液)。其后,向该二氯甲烷溶液中加入6当量的盐酸,使溶液的pH为2左右,用纯水调整为100ml。

[0212] 接下来,将调整后的二氯甲烷溶液20μl注入液相色谱仪,测定上述通式(3)、(4)、(5)、(6)和(7)表示的化合物的含量(单位:ppm)。

[0213] 液相色谱仪和测定条件如下。

[0214] 液相色谱仪:岛津制作所社制造的LC-10AD、

[0215] 柱:YMC PACK ODS-AM M-307-3、

[0216] 4.6mmID×75mmL、

[0217] 检测器:UV280nm、

[0218] 洗脱液:(A)0.05容量%三氟乙酸水溶液以及(B)甲醇、

[0219] 梯度条件:0分钟(B为40容量%)、25分钟(B为95容量%)、

[0220] 上述通式(3)、(4)、(5)、(6)和(7)表示的化合物的含量是基于由双酚A制作的校正曲线通过各峰面积算出的。

[0221] (5)末端羟基浓度

[0222] 将聚碳酸酯树脂0.1g溶解于二氯甲烷10ml,向其中加入乙酸(和光纯药工业社制造、试剂特级)的5容量%二氯甲烷溶液5ml和四氯化钛(和光纯药工业社制造、试剂特级)的2.5容量%二氯甲烷溶液10ml,使其显色,使用分光光度计(岛津制作所社制造、“UV160型”)测定546nm波长处的吸光度。另外使用树脂制造时所使用的二元苯酚的二氯甲烷溶液求出吸光系数,对样品中的末端羟基浓度进行定量。

[0223] (6)聚碳酸酯树脂组合物中的磷化合物的含量

[0224] 将聚碳酸酯树脂组合物1g溶解于二氯甲烷10ml中,利用气相色谱仪分析该溶液,求出磷化合物的含量。

[0225] 气相色谱仪和测定条件如下。

[0226] 气相色谱仪:AGILENT社制造的HP6890、

[0227] 柱:J&W社制造的DB-1、30m×0.25mm×0.25μm、

[0228] 检测器:FPD、

[0229] 柱流量:1.5mL/min。

[0230] (7)聚碳酸酯树脂组合物中的紫外线吸收剂的含量

[0231] 将聚碳酸酯树脂组合物0.2g溶解于二氯甲烷1ml中,利用NMR(日本分光社制造、AL400)测定该溶液的¹H-NMR光谱(溶剂:氘代氯仿),由来自紫外线吸收剂的信号强度求出聚碳酸酯树脂组合物中的紫外线吸收剂的含量。

[0232] (8)耐候试验后的板YI

[0233] 使用注射成型机(日本制钢所社制造、J100SS-2),在机筒温度280℃、模具温度90℃的条件下,将聚碳酸酯树脂组合物注射成型出厚3mm、长60mm、宽60mm的板。对于该板,利用atlas社制造的氙天候老化仪(xenon weather o meter)(Ci4000)进行加速暴露试验(黑板温度70℃、相对湿度50%、120分钟循环18分钟喷雾),与上述(2)同样地进行测定,通过计算求出试验后的板YI值。

[0234] (9)聚碳酸酯树脂组合物中的阻燃剂的含量

[0235] 将聚碳酸酯树脂组合物0.2g溶解于二氯甲烷1ml中,利用NMR(日本分光社制造、AL400)测定该溶液的¹H-NMR光谱(溶剂:氘代氯仿),由来自阻燃剂的信号强度求出聚碳酸酯树脂组合物中的阻燃剂的含量。

[0236] (10)耐湿热试验后的板YI

[0237] 将聚碳酸酯树脂组合物颗粒于120℃在通风干燥机中干燥4小时后,利用注射成型

机(株式会社日本制钢所制造J50E2)在模具温度90℃的条件下注射成型出厚3mm、长60mm、宽60mm的聚碳酸酯树脂成型体。成型条件为机筒温度280℃、成型周期37秒、螺杆转速90rpm。在将该聚碳酸酯树脂成型体悬挂于气相部的状态下,使用高压釜实施耐湿热试验(在120℃、饱和蒸气压下处理100小时)。对于处理后的板,与上述(2)同样地进行测定,通过计算求出板YI值。

[0238] (11)聚碳酸酯树脂组合物的阻燃性试验(V-2判定)

[0239] 将聚碳酸酯树脂组合物颗粒于120℃在通风干燥机中干燥4小时后,利用注射成型机(日本制钢所社制造、J50E2)在模具温度90℃的条件下根据UL标准注射成型出厚3.6mm的聚碳酸酯树脂燃烧试验片。成型条件为机筒温度280℃、成型周期37秒、螺杆转速90rpm。对于该燃烧试验片进行UL标准94的20mm垂直燃烧试验,将V-2合格的情况记为“○”,将V-2不合格的情况记为“×”。结果示于表1。

[0240] 实施例中所使用的化合物的简写符号如下。

[0241] • BPA:双酚A(三菱化学社制造)

[0242] • DPC:碳酸二苯酯(三菱化学社制造)

[0243] • TPP:三苯基膦

[0244] (实施例1-1~1-11以及比较例1-1~1-5)

[0245] [实施例1-1]

[0246] 如图2所示,通过具有2台立式搅拌反应器和2台卧式搅拌反应器的连续制造装置,在以下条件下制造聚碳酸酯树脂。

[0247] 首先,如表1-1所示,将各反应器预先设定为符合反应条件的反应液温度以及器内压力。接下来,另外通过原料制备工序在氮气气氛下将BPA和DPC以一定的摩尔比(BPA/DPC=1.025)混合,加热至155℃,得到原料混合熔融液。

[0248] 【表1-1】

	温度	压力	平均停留时间
	℃	kPa	分钟
[0249] 第1立式搅拌反应器	220	13	48
第2立式搅拌反应器	260	4	40
第3卧式搅拌反应器	270	0.4	39
第4卧式搅拌反应器	280	0.07	70

[0250] 接下来,将该原料混合熔融液通过加热至155℃的原料导入管连续供给至控制为上述反应液温度以及器内压力的±5%的范围内的第1立式搅拌反应器6a内。流量按照理论生成聚合物量为75kg/小时的方式进行设定。

[0251] 按照第1立式搅拌反应器6a的平均停留时间为48分钟的方式,控制在器底部的聚合物排出管线所设置的阀(未图示)的开度,同时将液面水平保持一定。此外,与上述原料混合熔融液的供给开始同时地,从催化剂供给口1d向第1立式搅拌反应器6a内连续供给作为催化剂的三苯基膦和碳酸铯的苯酚水溶液(苯酚与水的比例以容积比计为90/10),其中,相对于二羟基化合物1mol,以三苯基膦为200μmol、碳酸铯为0.2μmol的比例连续供给。

[0252] 从第1立式搅拌反应器6a的器底排出的聚合反应液接下来逐次被连续供给至第2立式搅拌反应器6b、第3卧式搅拌反应器6c、第4卧式搅拌反应器6d。在聚合反应的期间,控

制各反应器的液面水平以达到表-1所示的平均停留时间。

[0253] 从第4卧式搅拌反应器6d被排出的熔融聚碳酸酯树脂被齿轮泵4c输送至双螺杆挤出机15a。该双螺杆挤出机(日本制钢所社制造、双螺杆挤出机TEX30α;L/D=42)具有3个排气口,利用真空泵由排气口进行脱挥。

[0254] 在双螺杆挤出机15a的排出侧的齿轮泵4d和聚合物过滤器15b之后,安装用于将树脂线料化的模具。

[0255] 将所排出的树脂以线料的形态水冷、固化后,利用旋转式切割器颗粒化。从线料化至颗粒化的工序在洁净室内实施。接下来,颗粒通过气力输送被送至产品加料斗16d。

[0256] 需要说明的是,表1-2中归纳示出了实施例1-1~1-11以及比较例1-1的结果。

[0257] 此外,比较例1-2~1-5的结果归纳示于表1-3中。

[0258] [实施例1-2]

[0259] 使催化剂为三苯基膦和乙酸钙的苯酚水溶液(苯酚与水的比例以容积比计为90/90),使供给量为相对于二羟基化合物1mol、三苯基膦为200μmol、乙酸钙为1μmol的比例,除此以外与实施例1-1同样地进行。

[0260] [实施例1-3]

[0261] 向附带反应器搅拌机、反应器加热装置、反应器压力调整装置的内容量为150ml的玻璃制反应器中投入BPA116.71g(约0.51mol)和DPC116.09(约0.54mol),添加作为催化剂的三苯基膦和碳酸铯的苯酚水溶液,其中,相对于二羟基化合物1mol,达到三苯基膦为100μmol、碳酸铯为0.15μmol的比例,制备混合物。

[0262] 接下来,将玻璃制反应器内减压至约100Pa(0.75Torr),接着用氮气恢复至大气压,反复进行3次操作,对反应器的内部进行氮气置换。氮气置换后,使反应器的外部温度为220℃,慢慢地升高反应器的内温,使混合物溶解。其后,以100rpm旋转搅拌机。另外,将通过在反应器内部进行的BPA和DPC的低聚物化反应而副生成的苯酚蒸馏除去,同时用40分钟将反应器内的压力以绝对压力计从101.3kPa(760Torr)减压至13.3kPa(100Torr)。

[0263] 接着,将反应器内的压力保持为13.3kPa,一边进一步将苯酚蒸馏除去,一边进行80分钟酯交换反应。从减压开始时起经时地计测蒸馏除去的苯酚量。

[0264] 其后,将反应器外部温度升温至250℃,同时用40分钟将反应器内压力以绝对压力计从13.3kPa(100Torr)减压至399Pa(3Torr),将馏出的苯酚除去到体系外。其后,将反应器外部温度升温至280℃,将反应器内的绝对压力减压至30Pa(约0.2Torr),进行缩聚反应。在反应器的搅拌机达到预先设定特定搅拌动力时,终止缩聚反应。

[0265] 接下来,利用氮使反应器内以绝对压力计恢复至101.3kPa,之后以表压计升压至0.2MPa,从反应器的槽底将聚碳酸酯树脂以线料状排出,得到线料状的聚碳酸酯树脂。其后,使用旋转式切割器进行颗粒化。

[0266] [实施例1-4]

[0267] 除了使催化剂的添加量为相对于二羟基化合物1mol、三苯基膦为200μmol、碳酸铯为0.2μmol的比例以外,与实施例1-3同样地进行。

[0268] [实施例1-5]

[0269] 除了使催化剂的添加量为相对于二羟基化合物1mol、三苯基膦为10μmol、碳酸铯为0.1μmol的比例以外,与实施例1-3同样地进行。

[0270] [实施例1-6]

[0271] 使催化剂为三苯基膦和乙酸钙的苯酚水溶液,使添加量为相对于二羟基化合物1mol、三苯基膦为100 μ mol、乙酸钙为0.5 μ mol的比例,除此以外与实施例1-3同样地进行。

[0272] [实施例1-7]

[0273] 使催化剂为三苯基膦和乙酸钙的苯酚水溶液,使添加量为相对于二羟基化合物1mol、三苯基膦为200 μ mol、乙酸钙为0.5 μ mol的比例,除此以外与实施例1-3同样地进行。

[0274] [实施例1-8]

[0275] 使催化剂为三苯基膦和乙酸钙的苯酚水溶液,使添加量为相对于二羟基化合物1mol、三苯基膦为10 μ mol、乙酸钙为0.5 μ mol的比例,除此以外与实施例1-3同样地进行。

[0276] [实施例1-9]

[0277] 使催化剂为三苯基膦和碳酸钾的苯酚水溶液,使添加量为相对于二羟基化合物1mol、三苯基膦为100 μ mol、碳酸钾为0.1 μ mol的比例,除此以外与实施例1-3同样地进行。

[0278] [实施例1-10]

[0279] 使催化剂为三(4-甲氧基苯基)膦和碳酸钾的苯酚水溶液,使添加量为相对于二羟基化合物1mol、三(4-甲氧基苯基)膦为100 μ mol、碳酸钾为0.1 μ mol的比例,除此以外与实施例1-3同样地进行。

[0280] [实施例1-11]

[0281] 使催化剂为三(4-甲氧基苯基)膦和乙酸钾的苯酚水溶液,使添加量为相对于二羟基化合物1mol、三(4-甲氧基苯基)膦为100 μ mol、乙酸钾为0.2 μ mol的比例,除此以外与实施例1-3同样地进行。

[0282] [比较例1-1]

[0283] 使催化剂仅为碳酸铯的水溶液,使供给量为相对于二羟基化合物1mol、碳酸铯为0.6 μ mol的比例,除此以外与实施例1-1同样地进行。

[0284] [比较例1-2]

[0285] 使催化剂仅为碳酸铯的水溶液,使添加量相对于二羟基化合物1mol为0.5 μ mol的比例,除此以外与实施例1-3同样地进行。

[0286] [比较例1-3]

[0287] 使催化剂仅为碳酸钠的水溶液,使添加量相对于二羟基化合物1mol为0.5 μ mol的比例,除此以外与实施例1-3同样地进行。

[0288] [比较例1-4]

[0289] 使催化剂仅为乙酸钙的苯酚水溶液,使添加量相对于二羟基化合物1mol为2.0 μ mol的比例,除此以外与实施例1-3同样地进行。

[0290] [比较例1-5]

[0291] 使催化剂仅为三苯基膦,使添加量相对于二羟基化合物1mol为10 μ mol的比例,除此以外与实施例1-3同样地进行。

[0292]

【表 1-2】

		实施例		比较例	实施例								
		1-1	1-2	1-1	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	1-11
催化剂 μmol (相对于芳香族二羟基化合物)	磷化合物	三苯基膦 200	三苯基膦 200	—	三苯基膦 100	三苯基膦 200	三苯基膦 10	三苯基膦 100	三苯基膦 200	三苯基膦 10	三苯基膦 100	三(4-甲氧基苯基)膦 100	三(4-甲氧基苯基)膦 100
	碱性化合物	碳酸铯 0.2	乙酸钙 1	碳酸铯 0.6	碳酸铯 0.15	碳酸铯 0.2	碳酸铯 0.1	乙酸钙 0.5	乙酸钙 0.5	乙酸钙 0.5	碳酸钾 0.1	碳酸钾 0.1	乙酸钾 0.2
磷化合物/碱性化合物		1000/1	200/1	—	667/1	1000/1	100/1	200/1	400/1	20/1	1000/1	1000/1	500/1
从减压开始60分钟时的苯酚馏出量 ml		—	—		56	68	46	56	62	64	50	38	40
粘均分子量 Mv		22,300	18,400	22,700	20,200	19,500	21,100	19,600	20,800	19,900	21,100	19,200	20,800
末端羟基浓度 ppm		391	716	734	1142	660	625	790	724	652	965	1110	802
聚合时间 分钟		197	197	197	167	130	133	150	144	133	174	193	192
通式(3)、(4)、(5)、(6)、(7)的总量ppm		713	415	1521	278	356	662	353	467	676	401	358	379
色调(板YI)		1.34	-	1.62	—	—	—	—	—	—		—	—
色调(颗粒YI)		1.55	1.17	2.19	4.07	4.12	5.03	3.29	3.64	3.81	4.52	4.68	4.71
耐候性(ΔYI)					—	—	—	—	—	—		—	—

[0293]

【表1-3】

[0294]

		比较例			
		1-2	1-3	1-4	1-5
催化剂 μmol (相对于芳香族 二羟基化合物)	磷化合物	-	-	-	三苯基膦 10
	碱性化合物	碳酸铯 0.5	碳酸钠 0.5	乙酸钙 2	—
磷化合物/碱性化合物		—	—	—	—
从减压开始60分钟时的 苯酚馏出量 ml		56	57	48	15
粘均分子量 Mv		20,800	21,500	20,000	21,200
末端羟基浓度 ppm		441	517	664	891
聚合时间 分钟		165	150	225	147
通式(3)、(4)、(5)、(6)、(7) 的总量ppm		903	1359	672	415
色调(板YI)		—	—	—	—
色调(颗粒YI)		6.45	8.82	4.20	6.57
耐候性(ΔYI)		—	—	—	—

[0295] (实施例2-1~2-7、比较例2-1和2-2)

[0296] [实施例2-1]

[0297] 向2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(BPA)181.8kg和碳酸二苯酯(DPC)157.7kg中添加作为催化剂的三苯基膦,使其相对于每1mol二羟基化合物为50 μmol ,进一步添加碳酸铯水溶液,使碳酸铯相对于每1mol二羟基化合物为2.0 μmol ,制备混合物。接下来,将该混合物投入具备搅拌机、热介质夹套、真空泵和回流冷凝器的内容量为400L(升)的第1反应器中。

[0298] 接下来,将第1反应器内减压至1.33kPa(10Torr),接着用氮气恢复至大气压,反复进行10次操作,对第1反应器的内部进行氮气置换。氮气置换后,向热介质夹套中通入温度为230℃的热介质,慢慢地升高第1反应器的内温,使混合物溶解。其后,将该熔融混合物输送至第2反应器。需要说明的是,作为第2反应器,使用了具备搅拌机、热介质夹套、真空泵以及回流冷凝管的内容量为400L的反应器。对于器内,以60rpm旋转搅拌机,控制热介质夹套内的温度,将第2反应器的内温保持为220℃。接下来,将通过在第2反应器的内部进行的BPA和DPC的低聚物化反应而副生成的苯酚蒸馏除去,同时将第1反应器内的压力以绝对压力计从101.3kPa(760Torr)减压至13.3kPa(100Torr)。

[0299] 接下来,以30rpm搅拌第2反应器,利用热介质夹套升高内温,将第2反应器内以绝对压力计从101.3kPa减压至13.3kPa。其后,继续升温,将内压以绝对压力计从13.3kPa减压至399Pa(3Torr),将馏出的苯酚除去到体系外。另外,继续升温,在第2反应器内的绝对压力达到70Pa(约0.5Torr)后,保持70Pa,进行缩聚反应。此时,根据搅拌动力将搅拌转速设为10rpm,将第2反应器内的最终内部温度设为285℃。在第2反应器的搅拌机达到预先设定的特定搅拌动力时,终止缩聚反应。

[0300] 将所得到的聚碳酸酯树脂从第2反应器的器底阀以线料状排出,潜入水浴中使其冷却后,利用切割器切断成颗粒状。

[0301] 向该聚碳酸酯树脂颗粒中添加对甲苯磺酸丁酯2ppm和紫外线吸收剂(2-(2'-羟基-5'-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑、Shipro Kasei Kaisha,Ltd.制造、商品名“Seesorb709”)3000ppm,利用日本制钢所社制造的双螺杆挤出机(TEX-35a)进行熔融混炼,从单螺杆挤出机的出口以线料状挤出,用水冷却固化后,利用旋转式切割器切断而颗粒化,得到聚碳酸酯树脂组合物颗粒。

[0302] 对该聚碳酸酯树脂组合物进行了评价的结果与实施例2-2~2-7、比较例2-1和2-2的结果一并示于表2-1中。

[0303] [实施例2-2~2-7]

[0304] 实施例2-1中,使供给至第1反应器的作为催化剂的磷化合物以及具有金属元素的化合物的种类和量如表2-1所示,除此以外与实施例2-1同样地,在第1反应器以及第2反应器中进行2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(BPA)和碳酸二苯酯(DPC)的缩聚反应。

[0305] 将所得到的聚碳酸酯树脂从第2反应器的器底阀以线料状排出,潜入水浴中使其冷却后,利用切割器切断成颗粒状。

[0306] 向该聚碳酸酯树脂颗粒中添加对甲苯磺酸丁酯2ppm和紫外线吸收剂(2-(2'-羟基-5'-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑、Shipro Kasei Kaisha,Ltd.制造、商品名“Seesorb709”)2600ppm~5000ppm,与实施例2-1同样地在熔融混炼后进行颗粒化,得到聚碳酸酯树脂组合物颗粒。

[0307] [比较例2-1]

[0308] 实施例2-1中,不使用供给至第1反应器的作为催化剂的磷化合物(三苯基膦),除此以外与实施例2-1同样地进行缩聚反应,得到聚碳酸酯树脂颗粒和聚碳酸酯树脂组合物颗粒。

[0309] [比较例2-2]

[0310] 实施例5中,不向所得到的聚碳酸酯树脂颗粒中添加紫外线吸收剂,除此以外与实施例5同样地得到聚碳酸酯树脂组合物颗粒。

[0311] 【表2-1】

[0312]

	实 施 例							比 较 例	
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-1	2-2
(1)聚合用催化剂									
催化剂(磷化合物)	三苯基磷	三(4-甲氧基苯基)磷	三(4-叔丁基苯基)磷	三(4-叔丁基苯基)磷	三(4-叔丁基苯基)磷	三(4-叔丁基苯基)磷	三(4-叔丁基苯基)磷	-	三(4-叔丁基苯基)磷
催化剂(磷化合物)量 ($\mu\text{mol}/\text{BPA } 1\text{mol}$)	50	50	50	50	100	100	100	-	100
催化剂(碱性化合物)	碳酸铯	碳酸铯	碳酸铯	碳酸钾	碳酸钾	碳酸钾	碳酸钾	碳酸铯	碳酸钾
催化剂(碱性化合物)量 ($\mu\text{mol}/\text{BPA } 1\text{mol}$)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4	1	0.4
(2)聚碳酸酯树脂组化合物的 物性等									
粘均分子量	20,600	20,400	20,300	20,700	21,000	21,000	21,000	20,400	21,000
末端羟基浓度(ppm)	570	590	450	480	420	420	1091	520	420
通式(3)的化合物量(ppm)	380	320	280	270	360	360	260	890	360
通式(4)的化合物量(ppm)	85	68	54	49	56	56	43	275	56
通式(5)和通式(6)的化合物 物总量(ppm)	68	54	44	38	48	48	32	232	48
通式(7)的化合物量(ppm)	32	24	16	14	19	19	12	57	19
通式(3)、(4)、(5)、(6)、(7)的 化合物总量(ppm)	565	466	394	371	483	483	347	1454	483
聚碳酸酯树脂组合物中的 磷化合物量(ppm)	4	10	68	65	135	137	129	-	135
聚碳酸酯树脂组合物中的 紫外线吸收剂	Seesorb 709	Seesorb 709	Seesorb 709	Seesorb 709	Seesorb 709	Seesorb 709	Seesorb 709	Seesorb 709	-
聚碳酸酯树脂组合物中的 紫外线吸收剂量(ppm)	2700	2600	2700	2700	2700	5000	2700	2700	-

[0313]

板YI(-)	1.8	1.8	1.9	1.7	1.9	1.9	1.6	2.0	1.7
成型时的气体产生	几乎没有	几乎没有	几乎没有	几乎没有	几乎没有	气体产生量大	几乎没有	几乎没有	几乎没有
耐候试验后的板YI	4.6	4.2	3.9	4.1	4.5	3.8	5.8	6.2	12

[0314] (实施例3-1~3-6、比较例3-1和3-2)

[0315] [实施例3-1]

[0316] 向2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(BPA)181.8kg和碳酸二苯酯(DPC)157.7kg中添加作为催化剂的三苯基膦,使其相对于每1mol二羟基化合物为50 μ mol,进一步添加碳酸铯水溶液,使碳酸铯相对于每1mol二羟基化合物为0.2 μ mol,制备混合物。接下来,将该混合物投入具备搅拌机、热介质夹套、真空泵和回流冷凝器的容量为400L的第1反应器中。

[0317] 接下来,将第1反应器内减压至1.33kPa(10Torr),接着用氮气恢复至大气压,反复进行10次操作,对第1反应器的内部进行氮气置换。氮气置换后,向热介质夹套中通入温度为230℃的热介质,慢慢地升高第1反应器的内温,使混合物溶解。其后,将该熔融混合物输送至第2反应器。需要说明的是,作为第2反应器,使用了具备搅拌机、热介质夹套、真空泵以及回流冷凝管的容量为400L的反应器。对于器内,以60rpm旋转搅拌机,控制热介质夹套内的温度,将第2反应器的内温保持为220℃。接下来,将通过在第2反应器的内部进行的BPA和DPC的低聚物化反应而副生成的苯酚蒸馏除去,同时将第1反应器内的压力以绝对压力计从101.3kPa(760Torr)减压至13.3kPa(100Torr)。

[0318] 接下来,以30rpm搅拌第2反应器,利用热介质夹套升高内温,将第2反应器内以绝对压力计从101.3kPa减压至13.3kPa。其后,继续升温,将内压以绝对压力计从13.3kPa减压至399Pa(3Torr),将馏出的苯酚除去到体系外。另外,继续升温,在第2反应器内的绝对压力达到70Pa(约0.5Torr)后,保持70Pa,进行缩聚反应。此时,根据搅拌动力将搅拌转速设为10rpm,将第2反应器内的最终内部温度设为285℃。在第2反应器的搅拌机达到预先设定的特定搅拌动力时,终止缩聚反应。

[0319] 将所得到的聚碳酸酯树脂从第2反应器的器底阀以线料状排出,潜入水浴中使其冷却后,利用切割器切断成颗粒状。

[0320] 向该聚碳酸酯树脂颗粒中添加对甲苯磺酸丁酯2ppm和阻燃剂(二苯砷-3-磺酸钾、Arichem社制造、商品名“KSS-FR”)60ppm,利用日本制钢所社制造的双螺杆挤出机(TEX-35 α)进行熔融混炼,从单螺杆挤出机的出口以线料状挤出,用水冷却固化后,利用旋转式切割器切断而颗粒化,得到聚碳酸酯树脂组合物颗粒。

[0321] 对该聚碳酸酯树脂组合物进行了评价的结果与实施例3-2~3-6、比较例3-1和3-2的结果一并示于表3-1中。

[0322] [实施例3-2~3-6]

[0323] 实施例3-1中,使供给至第1反应器的作为催化剂的磷化合物以及具有金属元素的化合物的种类和量如表3-1所示,除此以外与实施例3-1同样地,在第1反应器、第2反应器中进行2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(BPA)和碳酸二苯酯(DPC)的缩聚反应。

[0324] 将所得到的聚碳酸酯树脂从第2反应器的器底阀以线料状排出,潜入水浴中使其冷却后,利用切割器切断成颗粒状。

[0325] 向该聚碳酸酯树脂颗粒中添加对甲苯磺酸丁酯2ppm和阻燃剂(二苯砷-3-磺酸钾、Arichem社制造、商品名“KSS-FR”)60ppm~120ppm,与实施例3-1同样地在熔融混炼后进行颗粒化,得到聚碳酸酯树脂组合物颗粒。

[0326] [比较例3-1]

[0327] 实施例3-1中,不使用供给至第1反应器的作为催化剂的磷化合物(三苯基膦),使用碳酸铯相对于二羟基化合物1mol为0.5 μ mol的上述碳酸铯水溶液,除此以外与实施例3-1同样地进行缩聚反应,得到聚碳酸酯树脂颗粒和聚碳酸酯树脂组合物颗粒。

[0328] [比较例3-2]

[0329] 实施例3-5中,不向所得到的聚碳酸酯树脂颗粒中添加阻燃剂,除此以外与实施例3-5同样地得到聚碳酸酯树脂组合物颗粒。

[0330] 【表3-1】

[0331]

	实 施 例						比 较 例	
	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-1	3-2
(1)聚合用催化剂								
催化剂(磷化合物)	三苯基膦三(对甲氧基苯基)膦	三(对叔丁基苯基)膦	三(对叔丁基苯基)膦	三(对叔丁基苯基)膦	三(对叔丁基苯基)膦	三(对叔丁基苯基)膦	-	三(对叔丁基苯基)膦
催化剂(磷化合物)量 (μmol /BPA 1mol)	50	50	50	50	100	100	-	100
催化剂(碱性化合物)	碳酸铯	碳酸铯	碳酸铯	碳酸钾	碳酸钾	碳酸钾	碳酸铯	碳酸钾
催化剂(碱性化合物)量 (μmol /BPA 1mol)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.4	0.5	0.4
(2)聚碳酸酯树脂组合物 的物性等								
粘均分子量	20,600	20,400	20,300	20,700	21,000	21,000	20,400	21,000
末端羟基浓度(ppm)	570	590	450	480	420	420	520	420
通式(3)的化合物量 (ppm)	380	320	280	270	360	360	890	360
通式(4)的化合物量 (ppm)	85	68	54	49	56	56	275	56
通式(5)和通式(6)的化合物 总量(ppm)	68	54	44	38	48	48	232	48
通式(7)的化合物量 (ppm)	32	24	16	14	19	19	57	19
通式(3)、(4)、(5)、(6)、(7) 的化合物总量(ppm)	565	466	394	371	483	483	1454	483
聚碳酸酯树脂组合物中 的磷化合物量(ppm)	5	11	72	64	130	132	-	137

[0332]

聚碳酸酯树脂组合物中 的阻燃剂	KSS-FR	KSS-FR	KSS-FR	KSS-FR	KSS-FR	KSS-FR	KSS-FR	-
聚碳酸酯树脂组合物中 的阻燃量(ppm)	60	60	80	100	120	60	-	-
板YI(-)	1.6	1.6	1.7	1.7	1.7	1.9	1.7	1.7
耐湿热试验后的板YI(-)	13.2	12.5	17.6	19.5	25.5	20.5	4.5	4.5
阻燃性试验V-2判定	○	○	○	○	○	○	×	×

[0333] 工业实用性

[0334] 本发明的聚碳酸酯树脂组合物具有色调良好、透明性、耐热性、机械强度和耐冲击

性等也优异的特性,能够用于各种机械部件、各种电绝缘性材料、汽车部件、光盘等信息设备材料、安全帽等安全防护材料等各种用途中。

[0335] 需要说明的是,将2012年3月30日提交的日本专利申请2012-083133号、2012年9月25日提交的日本专利申请2012-211478号和2012年10月22日提交的日本专利申请2012-233039号的说明书、权利要求书、附图和摘要的全部内容引用至此,作为本发明的说明书的公开内容记入本申请。

[0336] **【符号说明】**

[0337] A 原料混合物

[0338] 1a 原料(碳酸二酯)供给口

[0339] 1b、1c 原料(二羟基化合物)供给口

[0340] 1d 催化剂供给口

[0341] 2a 原料混合槽

[0342] 3a 锚型搅拌桨

[0343] 4a 原料供给泵

[0344] 4b、4c、4d 齿轮泵

[0345] 5a 原料过滤器

[0346] 6a 第1立式反应器

[0347] 6b 第2立式反应器

[0348] 6c 第3卧式反应器

[0349] 6d 第4卧式反应器

[0350] 7a、7b Maxblend浆

[0351] 7c 混合浆

[0352] 7d 双轴眼镜型搅拌桨

[0353] 8a、8b 内部热交换器

[0354] 9a、9b 回流冷凝器

[0355] 10a、10b 回流管

[0356] 11a、11b、11c、11d 馏出管

[0357] 12a、12b、12c、12d 冷凝器

[0358] 13a、13b、13c、13d 减压装置

[0359] 14a 馏出液回收罐

[0360] 15a 双螺杆挤出机

[0361] 15b 聚合物过滤器

[0362] 16a 线料冷却槽

[0363] 16b 线料切割器

[0364] 16c 空气输送鼓风机

[0365] 16d 产品加料斗

[0366] 16e 计量器

[0367] 16f 产品袋(纸袋、柔性集装袋等)

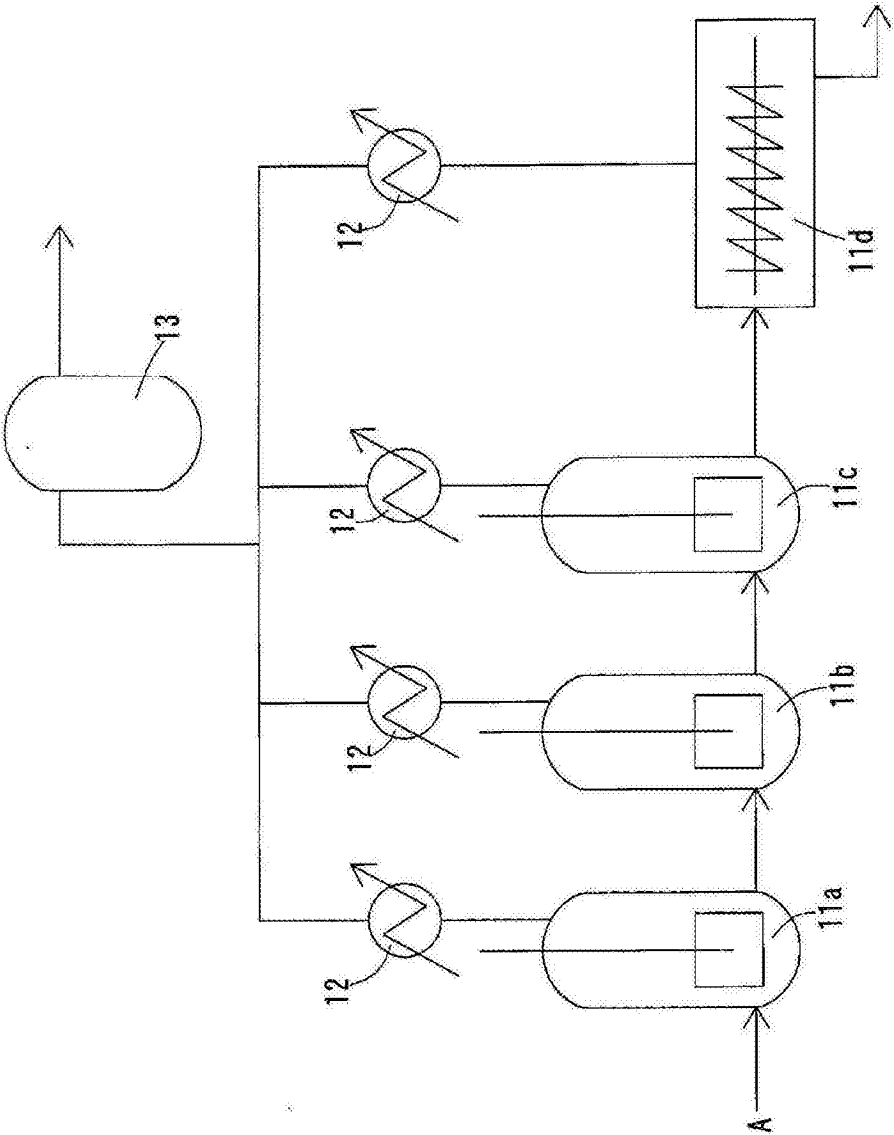


图1

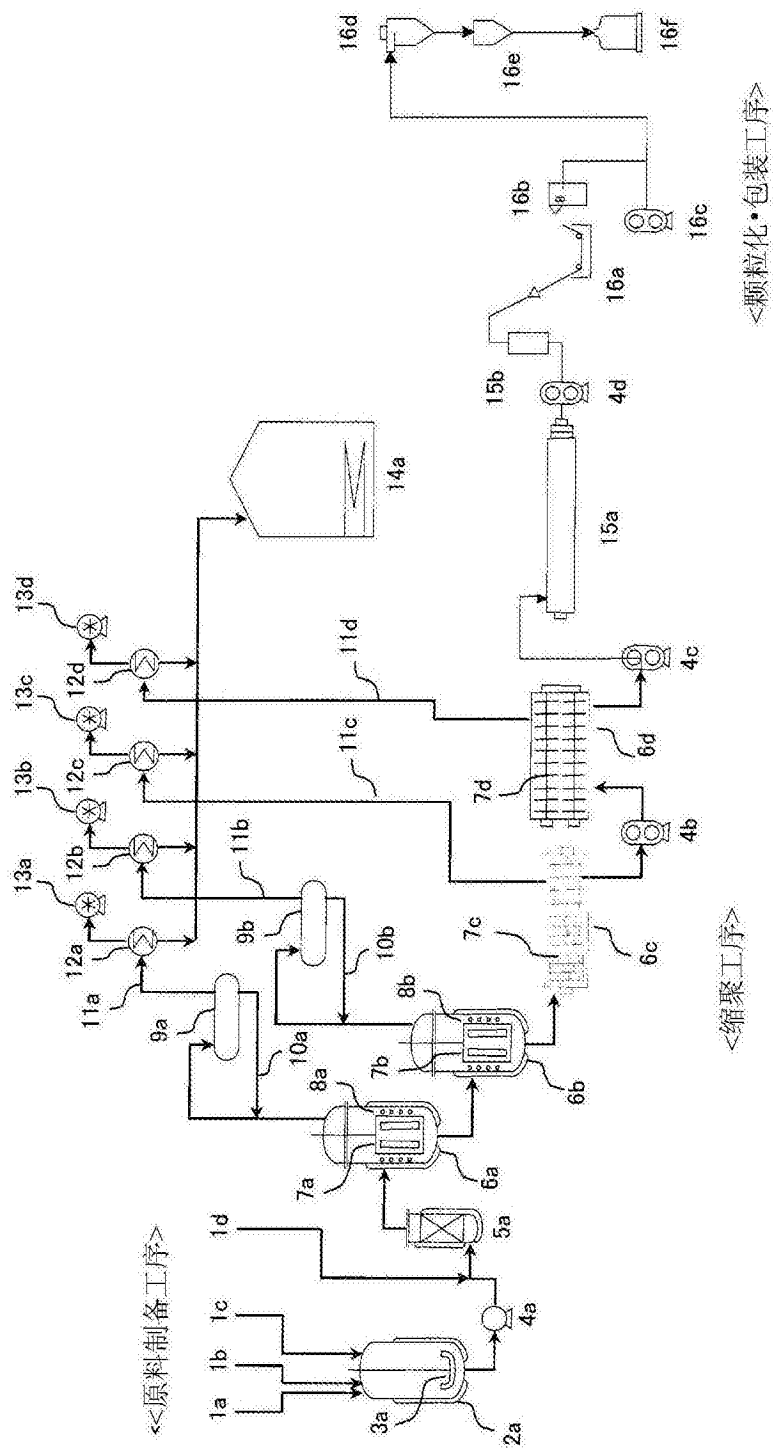


图2