



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년03월18일
 (11) 등록번호 10-1959599
 (24) 등록일자 2019년03월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 64/30 (2006.01) *C08L 69/00* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7026674
 (22) 출원일자(국제) 2013년03월29일
 심사청구일자 2017년10월31일
 (85) 번역문제출일자 2014년09월24일
 (65) 공개번호 10-2014-0137388
 (43) 공개일자 2014년12월02일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2013/059663
 (87) 국제공개번호 WO 2013/147220
 국제공개일자 2013년10월03일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2012-083133 2012년03월30일 일본(JP)
 (뒷면에 계속)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2000159879 A
 (뒷면에 계속)

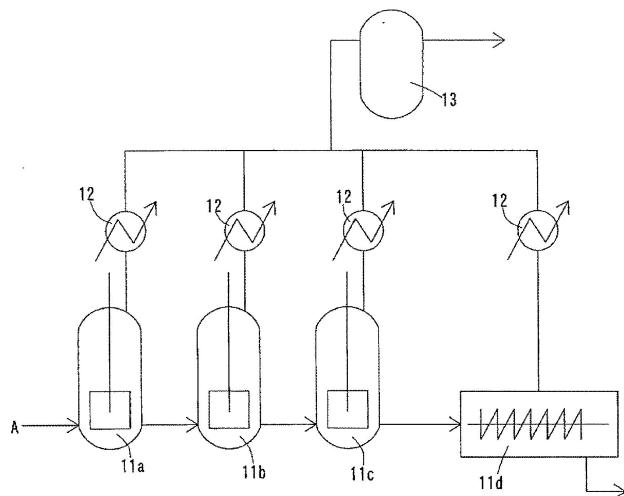
전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 김동원

- (54) 발명의 명칭
- 폴리카보네이트 수지의 제조 방법 및 폴리카보네이트 수지 조성물**

(57) 요 약

색조가 양호한, 투명성, 내열성, 기계적 강도 및 내충격성 등도 우수한 특성을 갖는 폴리카보네이트 수지의 제조, 및 그 폴리카보네이트 수지를 함유하는 폴리카보네이트 수지 조성물을 제공한다. 탄산디에스테르와 디하이드록시 화합물을 에스테르 교환 촉매의 존재하에 중축합 반응하는 폴리카보네이트 수지의 제조 방법으로서, 상기 에스테르 교환 촉매가 일반식 (1) 및/또는 (2)로 나타내는 인화합물과, 장주기형 주기표 제 1 족 원소(수소는 제외한다)의 화합물, 장주기형 주기표 제 2 족 원소의 화합물, 염기성 봉소 화합물, 염기성 인화합물 및 함질소 염기성 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 염기성 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 수지의 제조 방법.

대 표 도

(72) 발명자 야마모토 마사노리 일본 후쿠오카케 기타큐슈시 야하타니시쿠 구로사 키시로이시 1방 1고 미쓰비시 가가꾸 가부시키가이 샤 나이	(56) 선행기술조사문현 JP2001338436 A JP2006045548 A JP2012031370 A JP2002363398 A JP평성05117383 A
구마자와 가츠히사 일본 후쿠오카케 기타큐슈시 야하타니시쿠 구로사 키시로이시 1방 1고 미쓰비시 가가꾸 가부시키가이 샤 나이	(30) 우선권주장 JP-P-2012-211478 2012년09월25일 일본(JP) JP-P-2012-233039 2012년10월22일 일본(JP)
효우도우 나루토시 일본 후쿠오카케 기타큐슈시 야하타니시쿠 구로사 키시로이시 1방 1고 미쓰비시 가가꾸 가부시키가이 샤 나이	
츠루하라 겐지 일본 후쿠오카케 기타큐슈시 야하타니시쿠 구로사 키시로이시 1방 1고 미쓰비시 가가꾸 가부시키가이 샤 나이	

명세서

청구범위

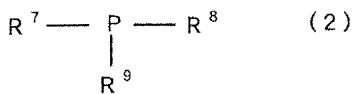
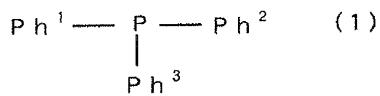
청구항 1

탄산디에스테르와 디하이드록시 화합물을 에스테르 교환 촉매의 존재하에 중축합 반응하는 폴리카보네이트 수지의 제조 방법으로서,

상기 에스테르 교환 촉매가 하기 일반식 (1) 및/또는 (2)로 나타내는 인 화합물과,

장주기형 주기표 제 1 족 원소 (수소는 제외한다)의 화합물, 장주기형 주기표 제 2 족 원소의 화합물, 염기성 봉소 화합물, 염기성 인 화합물 및 함질소 염기성 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 염기성 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 수지의 제조 방법.

[화학식 1]



(식 (1)에 있어서, Ph^1 , Ph^2 , 및 Ph^3 은 각각 독립적으로 치환기를 가져도 되는 방향 고리를 나타낸다. 그 치환기로서는, 탄소수 1 ~ 30의 알킬기, 탄소수 1 ~ 30의 알콕시기, 탄소수 6 ~ 30의 시클로알킬기, 또는 방향 고리를 나타낸다. 식 (2)에 있어서, R^7 , R^8 , 및 R^9 는 각각 독립적으로 탄소수 4 ~ 30의 알킬기 혹은 시클로알킬기를 나타내거나, 또는, R^7 , R^8 , 및 R^9 중 1개 혹은 2개가 탄소수 4 ~ 30의 알킬기 혹은 시클로알킬기의 경우, 나머지 2개 혹은 1개는 각각 독립적으로 치환기를 가져도 되는 방향 고리를 나타낸다. 그 치환기로서는, 탄소수 1 ~ 30의 알킬기, 탄소수 1 ~ 30의 알콕시기, 탄소수 6 ~ 30의 시클로알킬기, 또는 방향 고리를 나타낸다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 염기성 화합물이 장주기형 주기표 제 1 족 원소 (수소는 제외한다)의 화합물, 및 장주기형 주기표 제 2 족 원소의 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 폴리카보네이트 수지의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 일반식 (1) 및/또는 (2)로 나타내는 인 화합물과 염기성 화합물의 몰비율이 10000 : 1 ~ 0.1 : 1인 폴리카보네이트 수지의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 일반식 (1) 및/또는 (2)로 나타내는 인 화합물이, 디하이드록시 화합물 1몰에 대해, 0.1 μ 몰 이상 1000 μ 몰 이하인 폴리카보네이트 수지의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

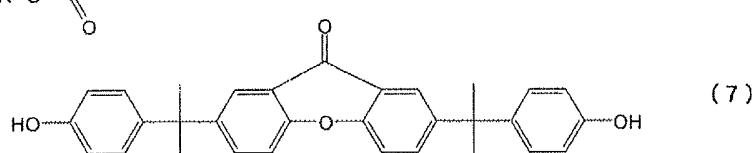
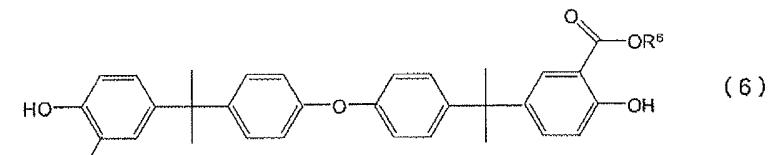
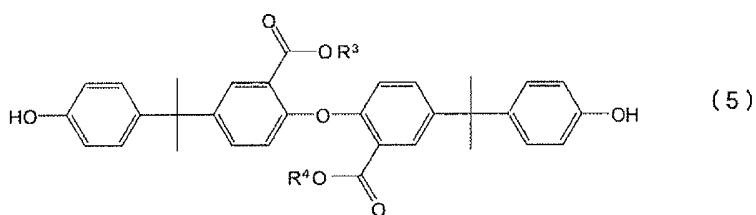
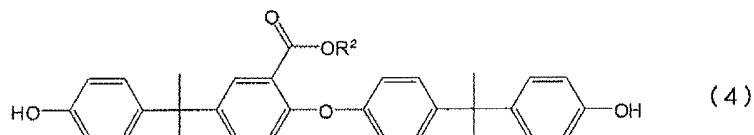
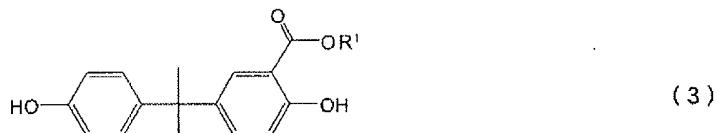
상기 식 (1)의 Ph^1 , Ph^2 , 및 Ph^3 이 각각 독립적으로 모두 치환기를 갖는 방향 고리인 폴리카보네이트 수지의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 기재된 폴리카보네이트 수지의 제조 방법에 의해 제조된 폴리카보네이트 수지로서,

폴리카보네이트 수지를 가수 분해한 후에 측정된, 하기 일반식 (3) ~ (7)의 총량이, 폴리카보네이트 수지 전체에 대해, 100 ppm 이상 750 ppm 이하인 폴리카보네이트 수지.

[화학식 2]



($\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.)

청구항 7

제 6 항에 기재된 폴리카보네이트 수지에 상기 (1) 및/또는 (2)로 나타내는 인화합물과,

장주기형 주기표 제 1 족 원소 (수소는 제외한다)의 화합물, 장주기형 주기표 제 2 족 원소의 화합물, 염기성 봉소 화합물, 염기성 인화합물 및 함질소 염기성 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 염기성 화합물과, 자외선 흡수제를,

함유하여 이루어지는 폴리카보네이트 수지 조성물.

청구항 8

제 6 항에 기재된 폴리카보네이트 수지에 상기 (1) 및/또는 (2)로 나타내는 인화합물과,

장주기형 주기표 제 1 족 원소 (수소는 제외한다)의 화합물, 장주기형 주기표 제 2 족 원소의 화합물, 염기성 봉소 화합물, 염기성 인화합물 및 함질소 염기성 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 염기성

화합물과, 난연제를,

함유하여 이루어지는 폴리카보네이트 수지 조성물.

청구항 9

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 염기성 화합물이 장주기형 주기표 제 1 족 금속 원소 (수소는 제외한다)를 갖는 화합물, 및 제 2 족의 금속 원소를 갖는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인 폴리카보네이트 수지 조성물.

청구항 10

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 일반식 (1) 및/또는 (2)로 나타내는 인 화합물의 함유량이, 폴리카보네이트 수지 조성물 전체에 대해, 1 ppm 이상 100 ppm 이하인 폴리카보네이트 수지 조성물.

청구항 11

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 일반식 (1)로 나타내는 인 화합물이 트리페닐포스핀, 트리스(p-메틸페닐)포스핀, 트리스(p-메톡시페닐)포스핀 및 트리스(p-터셔리-부틸페닐)포스핀으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물인 폴리카보네이트 수지 조성물.

청구항 12

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 장주기형 주기표 제 1 족 원소 (수소는 제외한다)는 제 1 족 금속 원소이고, 상기 장주기형 주기표 제 2 족 원소는 제 2 족 금속 원소로서,

상기 금속 원소를 갖는 화합물이 당해 금속의 탄산염 및 당해 금속의 아세트산염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물인 폴리카보네이트 수지 조성물.

청구항 13

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 장주기형 주기표 제 1 족 원소 (수소는 제외한다)는 제 1 족 금속 원소이고, 상기 장주기형 주기표 제 2 족 원소는 제 2 족 금속 원소로서,

상기 금속 원소를 갖는 화합물의 함유량이 폴리카보네이트 수지 조성물 전체에 대해 0.01 ppm 이상 1 ppm 이하인 폴리카보네이트 수지 조성물.

청구항 14

제 7 항에 있어서,

상기 자외선 흡수제의 함유량이 폴리카보네이트 수지 조성물 전체에 대해 0.01 ppm 이상 10000 ppm 이하인 폴리카보네이트 수지 조성물.

청구항 15

제 7 항에 있어서,

상기 자외선 흡수제가 벤조트리아졸계, 하이드록시벤조페논계, 트리아진계 및 말론산에스테르계의 자외선 흡수제로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인 폴리카보네이트 수지 조성물.

청구항 16

제 8 항에 있어서,

상기 난연제의 함유량이, 폴리카보네이트 수지 조성물 전체에 대해, 0.001 ppm 이상 25 중량% 이하인 폴리카보네이트 수지 조성물.

청구항 17

제 8 항에 있어서,

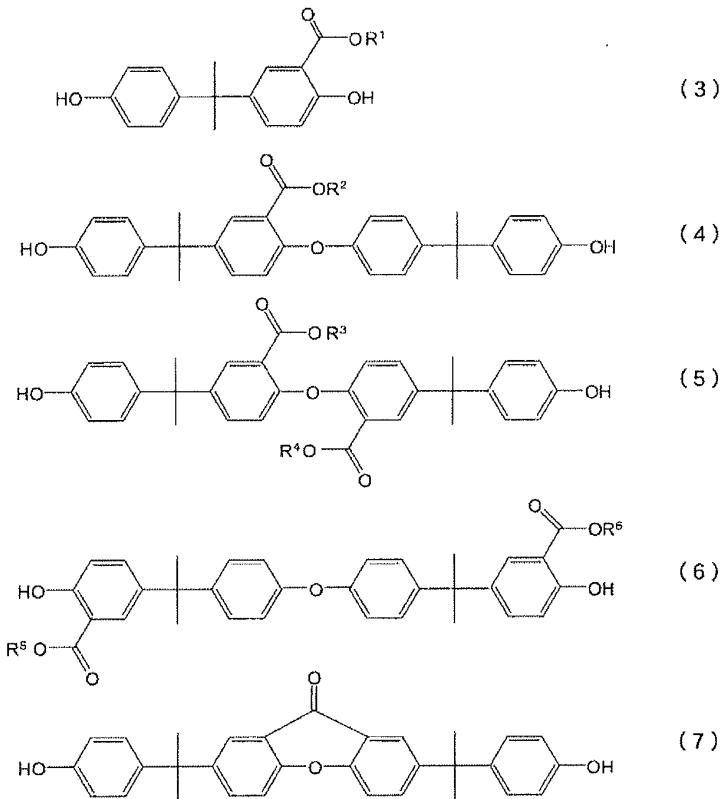
상기 난연제가 술폰산 금속염계 난연제, 할로겐 함유 화합물계 난연제, 인 함유 화합물계 난연제 및 규소 함유 화합물계 난연제로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인 폴리카보네이트 수지 조성물.

청구항 18

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

가수 분해한 후에 측정되는, 하기 일반식 (3) ~ (7)로 나타내는 화합물의 총량이, 폴리카보네이트 수지 전체에 대해, 100 ppm 이상 750 ppm 이하인 폴리카보네이트 수지 조성물.

[화학식 3]



(R¹ ~ R⁶은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.)

청구항 19

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 폴리카보네이트 수지의 말단 수산기 농도가 200 ppm 이상 1200 ppm 이하인 폴리카보네이트 수지 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리카보네이트 수지의 제조 방법, 및 얻어진 폴리카보네이트 수지를 함유하는 폴리카보네이트 수지 조성물에 관한 것이다. 특별하게는, 색조가 양호한 폴리카보네이트 수지 조성물, 및 그 제조 방법에 관한

것이다.

배경기술

- [0002] 폴리카보네이트 수지는 투명성, 내열성, 기계적 강도, 내충격성 등이 매우 높고, 우수한 특성을 많이 가지며, 폭넓은 분야에서 다량으로 사용되고 있다. 구체적으로는, 각종 기계 부품, 각종 전기 절연성 재료, 자동차 부품, 광 디스크 등의 정보 기기 재료, 헬멧 등의 안전 방호 재료 등, 매우 다방면의 용도를 들 수 있다.
- [0003] 이와 같은 폴리카보네이트 수지의 제조 방법으로서, 디하이드록시 화합물과 탄산디에스테르를 중축합 반응시키는 용융법, 디하이드록시 화합물과 염화카르보닐을 용제와 알칼리 수용액의 상계면에서 반응시키는 계면법 등이 알려져 있다.
- [0004] 용융법에 있어서는, 중축합 촉매로서 에스테르 교환 촉매가 사용된다. 구체적으로는, 촉매로서 알칼리 수용액 (특허문현 1 참조), 트리아릴포스핀 (특허문현 2 참조) 등이 알려져 있다.
- [0005] 또, 폴리카보네이트 수지의 특성을 더욱 높이기 위해서, 다른 성분을 첨가하여, 함유시키는 방법이 알려져 있다. 예를 들어, 용융 유동성과 함께, 양호한 광학 특성 및 양호한 가수 분해성을 구비한 폴리카보네이트 수지의 조성물로서 특정의 포스핀과 지방족 카르복실산에스테르를 함유하는 조성물이 개시되어 있다 (특허문현 3 참조).
- [0006] 또한, 폴리카보네이트 수지는, 장시간 자외선이나 가시광에 노출되는 장소에서 사용하면, 색상이나 투명성, 기계적 강도가 악화되기 때문에, 옥외나 조명 장치의 근방에서의 사용에 제한이 있다. 이와 같은 문제를 해결하기 위해서, 벤조페논계 자외선 흡수제, 벤조트리아졸계 자외선 흡수제, 벤조옥사진계 자외선 흡수제 등을 폴리카보네이트 수지에 첨가하는 방법이 널리 알려져 있다 (예를 들어, 비특허문현 1 참조).
- [0007] 한편, 폴리카보네이트 수지는, 최근, 성형 가공품의 박육화, 소형화, 경량화가 진전되어, 성형 소재의 더 나은 성능 향상이 요구되고 있고, 특히 얇고 양호한 난연성이 요구되고 있다.
- [0008] 특허문현 4에는, 용융법으로 얻어지는 폴리카보네이트 수지에 특정량의 난연제를 배합한 폴리카보네이트 수지 조성물이 개시되어 있다.

선행기술문현

특허문현

- [0009] (특허문현 0001) 일본 공개특허공보 2005-146050호
 (특허문현 0002) 일본 공개특허공보 2009-108139호
 (특허문현 0003) 일본 공개특허공보 2011-80059호
 (특허문현 0004) 일본 공개특허공보 2003-049061호

비특허문현

- [0010] (비특허문현 0001) 폴리카보네이트 수지 핸드북 (1992년 8월 28일 일간 공업 신문사 발행 혼마 세이이치 편저)

발명의 내용

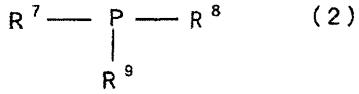
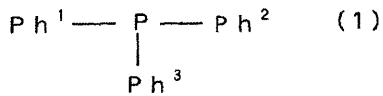
해결하려는 과제

- [0011] 상기의 폴리카보네이트 수지의 제조 방법, 그 중에서도 용융법에 있어서는, 미량이면서 부반응이 생겨 부생성물이 생성된다. 이 부생성물은, 종류에 따라서는, 장시간 자외선이나 가시광에 노출되는 장소에서 사용했을 때의 색상이나 투명성, 기계적 강도 악화의 원인이 되는 경우가 있어, 문제가 생기는 경우가 있었다.
- [0012] 또, 난연제를 첨가한 경우에, 습열하에 노출되면 투명성이 저하되는 경우가 있었다.

- [0013] 이와 같이, 종래 알려진 기술에 의한 폴리카보네이트 수지의 개질에서는, 색조, 투명성, 난연성, 내습열성 등의 관점에 있어서, 그 성능이 여전히 충분하지 않은 경우가 있어, 추가적인 개량이 요구되고 있다.
- [0014] 본 발명은, 장시간 자외선이나 가시광에 노출되는 장소에서 사용했을 때의, 색상이나 투명성, 기계적 강도의 악화가 억제되고, 색조가 양호하고, 또한 난연성과 내습열성이 개량된 폴리카보네이트 수지, 그 폴리카보네이트 수지를 함유하는 조성물 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 폴리카보네이트 수지에, 특정의 포스핀 화합물, 특정의 금속 원소를 갖는 화합물, 자외선 흡수제, 난연제 등을 함유하는 폴리카보네이트 수지 조성물이 우수한 색조, 난연성 및 내습열성을 갖는 것을 알아내어, 상기 과제를 해결하기에 이르렀다.
- [0016] 즉, 본 발명은 이하의 요지를 갖는 것이다.
- [0017] [1] 탄산디에스테르와 디하이드록시 화합물을 에스테르 교환 촉매의 존재하에 중축합 반응하는 폴리카보네이트 수지의 제조 방법으로서,
- [0018] 상기 에스테르 교환 촉매가 하기 일반식 (1) 및/또는 (2)로 나타내는 인 화합물과,
- [0019] 장주기형 주기표 제 1 족 원소 (수소는 제외한다)의 화합물, 장주기형 주기표 제 2 족 원소의 화합물, 염기성 붕소 화합물, 염기성 인 화합물 및 함질소 염기성 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 염기성 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 수지의 제조 방법.
- [0020] [화학식 1]



[0021]

- [0022] (식 (1)에 있어서, Ph^1 , Ph^2 , 및 Ph^3 은 각각 독립적으로 치환기를 가져도 되는 방향 고리를 나타낸다. 그 치환기로서는, 탄소수 1 ~ 30의 알킬기, 탄소수 1 ~ 30의 알콕시기, 탄소수 6 ~ 30의 시클로알킬기, 또는 방향 고리를 나타낸다. 식 (2)에 있어서, R^7 , R^8 , 및 R^9 는 각각 독립적으로 탄소수 4 ~ 30의 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다. 또한, R^7 , R^8 , 및 R^9 중 1개 또는 2개가 탄소수 4 ~ 30의 알킬기 또는 시클로알킬기의 경우, 나머지 2개 또는 1개는 상기 Ph^1 과 동일해도 된다.)

[0023]

- [2] 상기 염기성 화합물이 장주기형 주기표 제 1 족 원소 (수소는 제외한다)의 화합물, 및 장주기형 주기표 제 2 족 원소의 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 상기 [1]에 기재된 폴리카보네이트 수지의 제조 방법.

[0024]

- [3] 상기 일반식 (1) 및/또는 (2)로 나타내는 인 화합물과 염기성 화합물의 물비율이 10000 : 1 ~ 0.1 : 1인 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 폴리카보네이트 수지의 제조 방법.

[0025]

- [4] 상기 일반식 (1) 및/또는 (2)로 나타내는 인 화합물이, 디하이드록시 화합물 1몰에 대해, 0.1 μ 몰 이상 1000 μ 몰 이하인 상기 [1] 내지 [3] 중 어느 한 항에 기재된 폴리카보네이트 수지의 제조 방법.

[0026]

- [5] 상기 식 (1)의 Ph^1 , Ph^2 , 및 Ph^3 이 각각 독립적으로 모두 치환기를 갖는 방향 고리인 상기 [1] 내지 [4] 중 어느 한 항에 기재된 폴리카보네이트 수지의 제조 방법.

[0027]

- [6] 상기 [1] 내지 [5] 중 어느 한 항에 기재된 폴리카보네이트 수지의 제조 방법에 의해 제조된 폴리카보네이트 수지로서,

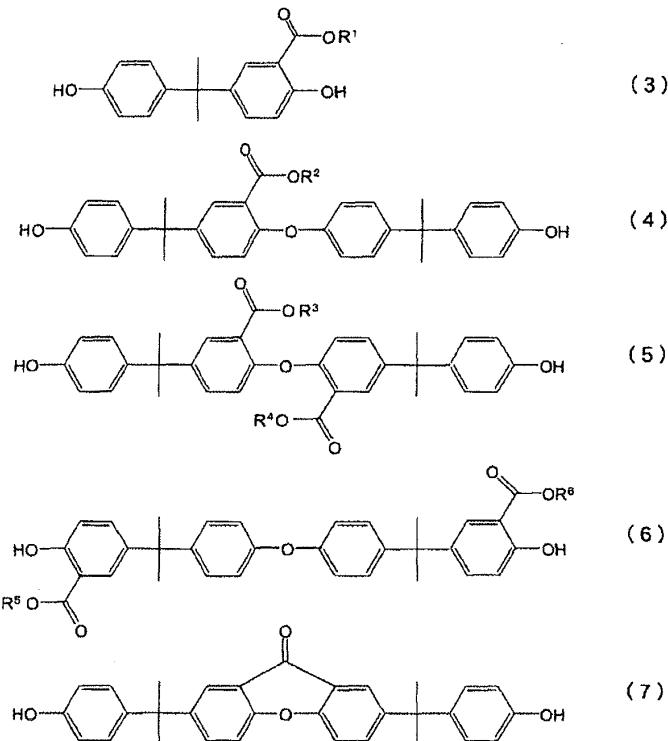
[0028]

- 폴리카보네이트 수지를 가수 분해한 후에 측정된, 하기 일반식 (3) ~ (7)의 총량이, 폴리카보네이트 수지 전

체에 대해, 100 ppm 이상 750 ppm 이하인 폴리카보네이트 수지.

[0029]

[화학식 2]



[0030]

(R¹ ~ R⁶은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.)

[0031]

[7] 상기 [6] 에 기재된 폴리카보네이트 수지에 상기 (1) 및/또는 (2)로 나타내는 인화합물과,

[0032]

장주기형 주기표 제 1 족 원소 (수소는 제외한다)의 화합물, 장주기형 주기표 제 2 족 원소의 화합물, 염기성 봉소 화합물, 염기성 인화합물 및 함질소 염기성 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 염기성 화합물과, 자외선 흡수제를,

[0033]

함유하여 이루어지는 폴리카보네이트 수지 조성물.

[0034]

[8] 상기 [6]에 기재된 폴리카보네이트 수지에 상기 (1) 및/또는 (2)로 나타내는 인화합물과,

[0035]

장주기형 주기표 제 1 족 원소 (수소는 제외한다)의 화합물, 장주기형 주기표 제 2 족 원소의 화합물, 염기성 봉소 화합물, 염기성 인화합물 및 함질소 염기성 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 염기성 화합물과, 난연제를,

[0036]

함유하여 이루어지는 폴리카보네이트 수지 조성물.

[0037]

[9] 상기 염기성 화합물이 장주기형 주기표 제 1 족 원소 (수소는 제외한다)의 화합물, 및 장주기형 주기표 제 2 족 원소의 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인 상기 [7] 또는 [8]에 기재된 폴리카보네이트 수지 조성물.

[0038]

[10] 상기 일반식 (1) 및/또는 (2)로 나타내는 인화합물의 함유량이, 폴리카보네이트 수지 조성물 전체에 대해, 1 ppm 이상 100 ppm 이하인 상기 [7] 내지 [9] 중 어느 한 항에 기재된 폴리카보네이트 수지 조성물.

[0039]

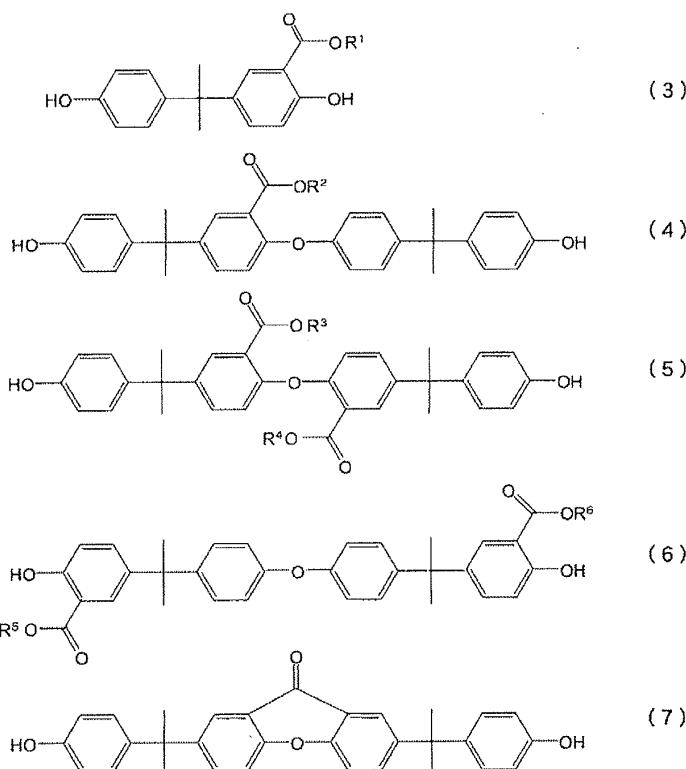
[11] 상기 일반식 (1)로 나타내는 인화합물이 트리페닐포스핀, 트리스(p-메틸페닐)포스핀, 트리스(p-메톡시페닐)포스핀 및 트리스(p-터셔리-부틸페닐)포스핀으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물인 상기 [7] 내지 [10] 중 어느 한 항에 기재된 폴리카보네이트 수지 조성물.

[0040]

[12] 상기 금속 원소를 갖는 화합물이 당해 금속의 탄산염 및 당해 금속의 아세트산염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물인 상기 [7] 내지 [11] 중 어느 한 항에 기재된 폴리카보네이트 수지 조성물.

- [0042] [13] 상기 금속 원소를 갖는 화합물의 함유량이 폴리카보네이트 수지 조성물 전체에 대해 0.01 ppm 이상 1 ppm 이하인 상기 [7] 내지 [12] 중 어느 한 항에 기재된 폴리카보네이트 수지 조성물.
- [0043] [14] 상기 자외선 흡수제의 함유량이 폴리카보네이트 수지 조성물 전체에 대해 0.01 ppm 이상 10000 ppm 이하인 상기 [7], 및 [9] 내지 [13] 중 어느 한 항에 기재된 폴리카보네이트 수지 조성물.
- [0044] [15] 상기 자외선 흡수제가 벤조트리아졸계, 하이드록시벤조페논계, 트리아진계 및 말론산에스테르계의 자외선 흡수제로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인 상기 [7], 및 [9] 내지 [14] 중 어느 한 항에 기재된 폴리카보네이트 수지 조성물.
- [0045] [16] 상기 난연제의 함유량이, 폴리카보네이트 수지 조성물 전체에 대해, 0.001 ppm 이상 25 중량% 이하인 상기 [8] 내지 [13] 중 어느 한 항에 기재된 폴리카보네이트 수지 조성물.
- [0046] [17] 상기 난연제가 술폰산 금속염계 난연제, 할로겐 함유 화합물계 난연제, 인 함유 화합물계 난연제 및 규소 함유 화합물계 난연제로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인 상기 [8] 내지 [13], 및 [16] 중 어느 한 항에 기재된 폴리카보네이트 수지 조성물.
- [0047] [18] 가수 분해한 후에 측정되는, 하기 일반식 (3) ~ (7)로 나타내는 화합물의 총량이, 폴리카보네이트 수지 전체에 대해, 100 ppm 이상 750 ppm 이하인 상기 [7] 내지 [17] 중 어느 한 항에 기재된 폴리카보네이트 수지 조성물.

[0048] [화학식 3]



[0049]

[0050] ($R^1 \sim R^6$ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.)

[0051] [19] 상기 폴리카보네이트 수지의 말단 수산기 농도가 200 ppm 이상 1200 ppm 이하인 상기 [7] 내지 [18] 중 어느 한 항에 기재된 폴리카보네이트 수지 조성물.

발명의 효과

[0052] 본 발명은, 에스테르 교환 촉매로서, 특정의 인 화합물과 특정의 염기성 화합물을 사용함으로써, 부반응을 억제 할 수 있고, 얻어지는 폴리카보네이트 수지의 색조를 양호하게 하는 것이 가능해져, 투명성이 우수한 폴리카보네이트 수지를 얻을 수 있다. 또, 본 발명의 폴리카보네이트 수지를 함유하는 폴리카보네이트 수지 조성물

은, 장시간의 자외선이나 가시광에 노출되는 장소에서 사용했을 때에 있어서도, 색상이나 투명성, 기계적 강도의 악화가 억제되고, 또한 난연성과 내습열성이 개량된 것이 된다.

도면의 간단한 설명

[0053] 도 1 은 중축합 반응 장치의 예를 나타내는 중축합 반응 공정도이다.

도 2 는 수형 교반 반응기 2 기 및 횡형 교반 반응기 2 기를 갖는 연속 제조 장치의 예이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0054] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해 상세하게 설명한다. 또한, 본 발명은 이하의 실시형태로 한정되는 것이 아니고, 그 요지의 범위 내에서 여러 가지로 변형하여 실시할 수 있다.

[0055] 또한, 본 명세서에 있어서 「~」로 기재되어 있는 경우, 그 전후의 수치 또는 물리량을 포함하는 표현으로서 사용하는 것으로 한다.

[0056] 본 발명의 폴리카보네이트 수지, 및 그 제조 방법에 있어서는, 탄산디에스테르와 디하이드록시 화합물을 원료로 하여, 에스테르 교환 촉매의 존재하에서 중축합 반응하여 폴리카보네이트 수지를 제조한다.

[0057] 이하에 있어서는, 중축합 반응에 사용하는 원료, 에스테르 교환 촉매 등의 각 성분에 대해 상세하게 설명한다.

[0058] (탄산디에스테르)

[0059] 폴리카보네이트 수지의 일방의 원료인 탄산디에스테르로서는, 예를 들어, 디페닐카보네이트 (이하, 「DPC」라고 칭하는 경우가 있다.), 디톨릴카보네이트 등의 치환 디페닐카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디-t-부틸카보네이트 등의 디알킬카보네이트를 들 수 있다. 이들의 탄산디에스테르는 단독으로, 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0060] 또, 탄산디에스테르는 바람직하게는 그 50 몰% 이하, 더욱 바람직하게는 30 몰% 이하의 양을 디카르복실산 또는 디카르복실산에스테르로 치환해도 된다.

[0061] 대표적인 디카르복실산 또는 디카르복실산에스테르로서는, 테레프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산디페닐, 이소프탈산디페닐 등을 들 수 있다. 이와 같은 디카르복실산 또는 디카르복실산에스테르로 치환한 경우에는, 폴리에스테르카보네이트가 얻어진다.

[0062] 탄산디에스테르 (상기의 치환한 디카르복실산 또는 디카르복실산에스테르를 포함한다. 이하 동일하다.)는 상기 디하이드록시 화합물에 대해 과잉으로 사용된다. 즉, 탄산디에스테르는, 디하이드록시 화합물에 대해, 1.01 ~ 1.30 배량 (몰비), 바람직하게는 1.02 ~ 1.20 배량 (몰비)으로 사용된다. 몰비가 너무 작으면, 얻어지는 폴리카보네이트 수지의 말단 수산기가 많아져, 폴리카보네이트 수지의 열안정성이 악화되는 경향이 된다.

또, 몰비가 너무 크면, 에스테르 교환의 반응 속도가 저하되어, 원하는 분자량을 갖는 폴리카보네이트 수지의 생산이 곤란해지거나, 폴리카보네이트 수지 중의 탄산디에스테르의 잔존량이 많아져, 성형 가공시나 성형품으로 했을 때의 악취의 원인이 되는 경우가 있다. 또한 얻어지는 폴리카보네이트 수지의 말단 수산기가 적어져, 폴리카보네이트 수지를 장시간 자외선이나 가시광에 노출되는 장소에서 사용했을 때, 색상이나 투명성, 기계적 강도의 악화 억제가 불충분해질 우려가 있다.

[0063] (디하이드록시 화합물)

[0064] 폴리카보네이트 수지의 또 일방의 원료인 디하이드록시 화합물은 분자 내에 2 개의 수산기를 갖는 화합물이며, 본 발명에 있어서는, 디하이드록시 화합물 중에서도, 분자 내에 1 개 이상의 방향 고리를 가지며, 2 개의 수산기가 각각 방향 고리에 결합된 방향족 디하이드록시 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0065] 방향족 디하이드록시 화합물의 구체예로서는, 예를 들어, 비스(4-하이드록시디페닐)메탄, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3-t-부틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디브로모페닐)프로판, 4,4-비스(4-하이드록시페닐)헵탄, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)시클로헥산 등의 비스페놀류 ; 4,4'-디하이드록시비페닐, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-디하이드록시비페닐 등의 비페놀류 ; 비스(4-하이드록시페닐)술폰, 비스(4-하이드록시페닐)술파이드, 비스(4-하이드록시페닐)에테르, 비스(4-하이드록시페닐)케톤 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판 (즉, 비스페놀 A (이하, 「BPA」라고 칭하는 경우가 있다.) 이 바람

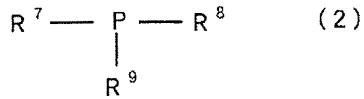
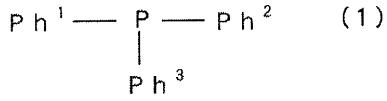
직하다. 이들의 방향족 디하이드록시 화합물은 단독으로 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0066] (에스테르 교환 촉매)

[0067] 에스테르 교환 촉매로서는, 인 화합물과 염기성 화합물을 조합하여 사용하는 촉매를 들 수 있다.

[0068] 인 화합물로서는, 하기 일반식 (1) 또는 (2)로 나타내는 인 화합물을 들 수 있다.

[0069] [화학식 4]



[0070]

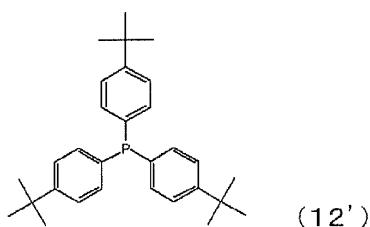
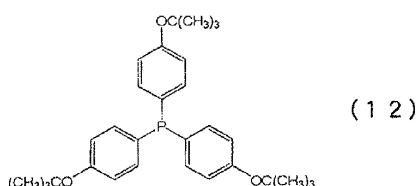
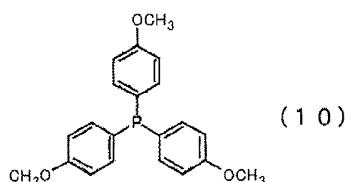
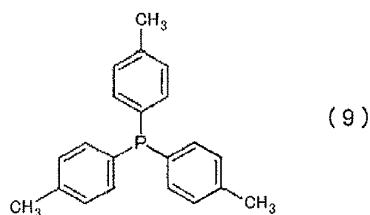
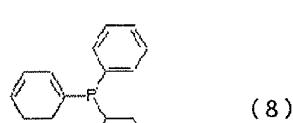
[0071] 식 (1)에 있어서, Ph^1 , Ph^2 , 및 Ph^3 은 각각 독립적으로 치환기를 가져도 되는 방향 고리를 나타낸다.

[0072] 치환기로서는, 탄소수 1 ~ 30의 알킬기, 탄소수 1 ~ 30의 알콕시기, 탄소수 6 ~ 30의 시클로알킬기, 또는 방향 고리를 들 수 있다.

[0073] 일반식 (1)로 나타내는 인 화합물의 구체적인 예로서는, 하기의 식 (8) ~ (12')에 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0074]

[화학식 5]



[0075]

[0076]

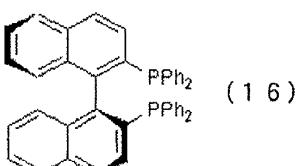
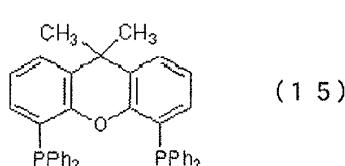
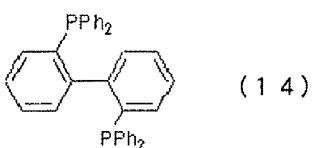
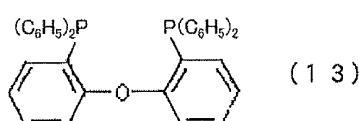
또, 식 (1)로 나타내는 인 화합물의 예로서는, Ph^1 , Ph^2 , 및 Ph^3 이 상기의 요건을 만족시키고, 또한, 치환기를 개재하여 인 원자를 2개 갖는 2량체의 화합물이어도 된다. 이와 같은 화합물의 예로서는, 하기의 식 (13) ~ (16)에 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0077]

상기 일반식 (1)로 나타내는 인 화합물로서는, 식 (8), (9), (13)이 특히 바람직하다.

[0078]

[화학식 6]



[0079]

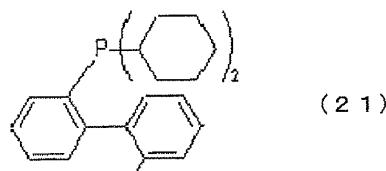
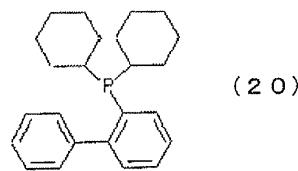
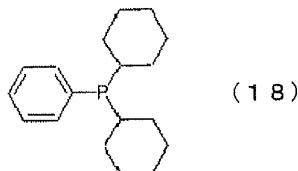
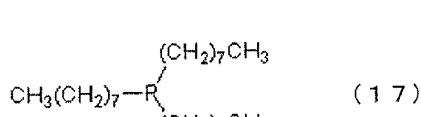
[0080]

상기 식 (2)에 있어서, R^7 , R^8 , 및 R^9 는 각각 독립적으로 탄소수 4 ~ 30의 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다.

[0081] R^7 , R^8 , 및 R^9 중 1 개 또는 2 개가 탄소수 4 ~ 30 의 알킬기 또는 시클로알킬기의 경우, 나머지는 상기 Ph^1 이어도 된다. 즉, R^7 , R^8 , Ph^1 의 조합이나, R^7 , Ph^1 , Ph^2 의 조합을 들 수 있다.

[0082] 일반식 (2) 로 나타내는 인 화합물의 예로서는, 하기의 식 (17) ~ (21) 에 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0083] [화학식 7]

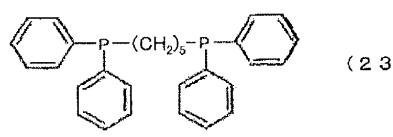
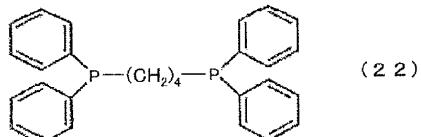


[0084]

[0085] 또, 식 (2) 로서는, R^7 , R^8 , 및 R^9 는 상기의 요건을 만족시키고, 또한, 치환기를 개재하여 인 원자를 2 개 갖는 2 량체의 화합물이어도 된다. 이와 같은 화합물의 예로서는, 하기의 식 (22) ~ (23) 에 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0086]

[화학식 8]



[0087]

[0088] 이들 중에서도, 상기 일반식 (2) 로 나타내는 화합물로서는, 트리부틸포스핀인 것이 특히 바람직하다.

[0089]

상기 일반식 (1) 또는 (2) 로 나타내는 인 화합물은 단독으로 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0090]

그 중에서도, 에스테르 교환 촉매 중의 바람직한 인 화합물로서는, 트리페닐포스핀, 트리스(p-메틸페닐)포스핀, 트리스(p-메톡시페닐)포스핀 및 트리스(p-터셔리-부틸페닐)포스핀 등을 들 수 있다.

[0091]

에스테르 교환 촉매에 있어서의 상기 염기성 화합물로서는, 장주기형 주기표 제 1 족 원소 (수소를 제외한다) (이하 「제 1 족 원소 (수소를 제외한다)」 라고 칭하는 경우가 있다.) 의 화합물, 장주기형 주기표 제 2 족 원소의 화합물, 염기성 봉소 화합물, 염기성 인 화합물 및 함질소 염기성 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 염기성 화합물을 들 수 있다. 그 중에서도, 제 1 족 원소 (수소는 제외한다) 의 화합물, 및 제 2 족 원소의 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이 바람직하다.

[0092]

제 1 족 원소 (수소를 제외한다) 의 화합물로서는, 제 1 족 원소 (수소를 제외한다) 의 수산화물, 탄산염, 탄산수소 화합물 등의 무기 화합물 ; 제 1 족 원소 (수소를 제외한다) 의 알코올류, 페놀류, 유기 카르복실산류와의 염 등의 유기 화합물 등을 들 수 있다. 여기서, 제 1 족 원소 (수소를 제외한다) 로서는, 예를 들어, 리

튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘을 들 수 있다. 이들의 제 1 족 원소 (수소를 제외한다) 의 화합물 중에서도, 세슘 화합물이 바람직하고, 특히, 탄산세슘, 탄산수소세슘, 수산화세슘이 바람직하다.

[0093] 제 2 족 원소의 화합물로서는, 예를 들어, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨 등의 수산화물, 탄산염 등의 무기 화합물 ; 이들의 알코올류, 페놀류, 유기 카르복실산류와의 염 등을 들 수 있다. 이들의 제 2 족 원소의 화합물 중에서도, 마그네슘 화합물이 바람직하다.

[0094] 염기성 봉소 화합물로서는, 봉소 화합물의 나트륨염, 칼륨염, 리튬염, 칼슘염, 마그네슘염, 바륨염, 스트론튬염 등을 들 수 있다. 여기서, 봉소 화합물로서는, 예를 들어, 테트라메틸봉소, 테트라에틸봉소, 테트라프로필봉소, 테트라부틸봉소, 트리메틸에틸봉소, 트리메틸페닐봉소, 트리에틸메틸봉소, 트리에틸벤질봉소, 트리에틸페닐봉소, 트리부틸벤질봉소, 테트라페닐봉소, 벤질트리페닐봉소, 메틸트리페닐봉소, 부틸트리페닐봉소 등을 들 수 있다.

[0095] 염기성 인 화합물로서는, 예를 들어, 트리에틸포스핀, 트리-n-프로필포스핀, 트리이소프로필포스핀, 트리-n-부틸포스핀, 트리페닐포스핀, 트리부틸포스핀 등의 3 가의 인 화합물, 또는 이들의 화합물로부터 유도되는 4 급 포스포늄염 등을 들 수 있다.

[0096] 함질소 염기성 화합물로서는, 염기성 암모늄 화합물이나 아민계 화합물 등을 들 수 있다.

[0097] 염기성 암모늄 화합물로서는, 예를 들어, 테트라메틸암모늄하이드록사이드, 테트라에틸암모늄하이드록사이드, 테트라프로필암모늄하이드록사이드, 테트라부틸암모늄하이드록사이드, 트리메틸에틸암모늄하이드록사이드, 트리메틸벤질암모늄하이드록사이드, 트리에틸페닐암모늄하이드록사이드, 트리에틸메틸암모늄하이드록사이드, 트리에틸벤질암모늄하이드록사이드, 트리에틸페닐암모늄하이드록사이드, 트리부틸벤질암모늄하이드록사이드, 트리부틸페닐암모늄하이드록사이드, 테트라페닐암모늄하이드록사이드, 벤질트리페닐암모늄하이드록사이드, 메틸트리페닐암모늄하이드록사이드, 부틸트리페닐암모늄하이드록사이드 등을 들 수 있다.

[0098] 아민계 화합물로서는, 예를 들어, 4-아미노파리딘, 2-아미노파리딘, N,N-디메틸-4-아미노파리딘, 4-디에틸아미노파리딘, 2-하이드록시파리딘, 2-메톡시파리딘, 4-메톡시파리딘, 2-디메틸아미노이미다졸, 2-메톡시이미다졸, 이미다졸, 2-메르캅토이미다졸, 2-메틸이미다졸, 아미노퀴놀린 등을 들 수 있다.

[0099] 상기 식 (1) 및/또는 (2) 로 나타내는 인 화합물과 염기성 화합물의 사용 비율은, 인 화합물 : 염기성 화합물 (몰비율) 로, 10000 : 1 ~ 0.1 : 1 이 바람직하고, 5000 : 1 ~ 1 : 1 이 보다 바람직하다. 더욱 바람직하게는 2000 : 1 ~ 2 : 1, 가장 바람직하게는, 1000 : 1 ~ 10 : 1 이다. 상기 범위를 일탈하면, 부생물이 많아진다는 문제를 일으키는 경우가 있다.

[0100] 또, 상기 인 화합물의 사용량은, 상기 디하이드록시 화합물 1 몰에 대해, 0.1 μ 몰 이상이 바람직하고, 1 μ 몰 이상이 보다 바람직하고, 10 μ 몰 이상이 더욱 바람직하다. 0.1 μ 몰보다 적으면 중합 활성이 저하되고, 소정의 분자량으로 하려면, 체류 시간을 길게 하지 않으면 안되어, 색조가 악화되는 경우가 있다. 한편, 상기 인 화합물의 사용량의 상한은 1000 μ 몰이 바람직하고, 500 μ 몰이 보다 바람직하다. 1000 μ 몰보다 많으면 부생물이 증가한다는 문제를 일으키는 경우가 있다.

[0101] 상기 에스테르 교환 촉매는 미리 수용액으로서 사용되는 경우가 있다. 촉매 수용액의 농도는 특별히 한정되지 않고, 촉매의 물에 대한 용해도에 따라 임의의 농도로 조정된다. 또, 물 대신에 페놀, 아세톤, 알코올, 톨루엔 등의 다른 용매를 선택할 수도 있다.

[0102] 에스테르 교환 촉매의 용해에 사용하는 물의 성상은 함유되는 불순물의 종류 그리고 농도가 일정하면 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로, 중류수나 탈이온수 등이 바람직하게 사용된다.

[0103] (폴리카보네이트 수지의 제조 방법)

[0104] 다음으로, 폴리카보네이트 수지의 제조 방법에 대해 설명한다.

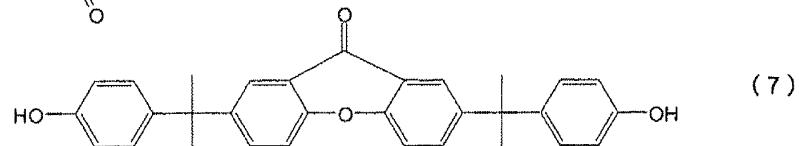
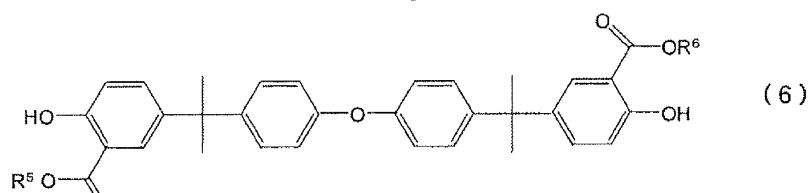
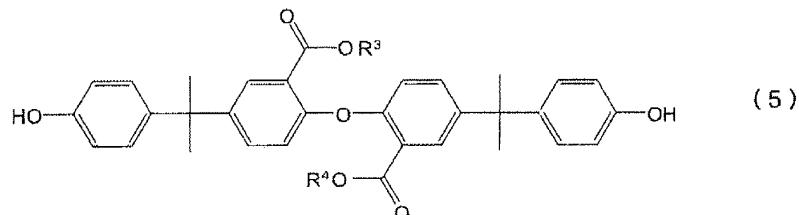
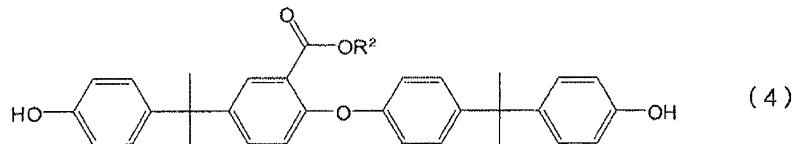
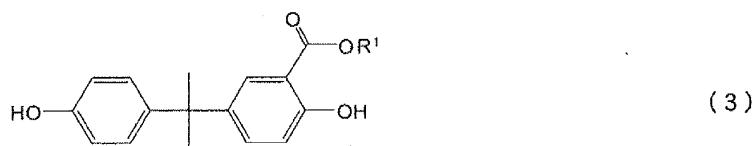
[0105] 폴리카보네이트 수지는, 원료인 디하이드록시 화합물 및 탄산디에스테르 화합물을 혼합하고, 이 원료 혼합물을 용융 상태로, 상기 에스테르 교환 촉매의 존재하, 중축합 반응 장치 내에서 반응시킴으로써 실시된다 (용융 중 축합법). 이 반응 공정은 배치식, 연속식, 이들의 조합 등을 사용할 수 있다.

[0106] 중축합 반응한 후, 반응을 정지시키고, 그 후, 중합 반응액 중의 미반응 원료나 반응 부생물을 탈휘 제거하는 공정, 열안정제, 이형제 등을 첨가하는 공정, 필요에 따라 소정의 입경의 펠릿을 형성하는 공정 등을 거쳐, 폴리카보네이트 수지가 제조된다.

- [0107] 중축합 반응의 공정은, 통상적으로, 2 단계 이상, 바람직하게는 3 ~ 7 단의 다단 방식으로 연속적으로 실시된다. 구체적인 반응 조건으로서는, 온도 : 150 ~ 320 °C, 압력 : 상압 ~ 0.01 Torr (1.3 Pa), 평균 체류 시간 : 5 ~ 150 분이며, 바람직하게는, 5 ~ 300 분, 바람직하게는, 온도 : 180 ~ 310 °C, 압력 : 20 ~ 0.05 Torr (2.7 kPa ~ 6.7 Pa), 평균 체류 시간 : 60 ~ 150 분이다.
- [0108] 다단 방식에 있어서는, 중축합 반응 장치에 있어서, 반응의 진행과 함께 부생되는 모노하이드록시 화합물 (예를 들어, 페놀) 을 보다 효과적으로 계 외로 제거하기 위해서, 상기의 반응 조건 내에서, 단계적으로 보다 고온, 보다 고전공으로 설정한다. 또한, 얻어지는 폴리카보네이트 수지의 색상 등의 품질 저하를 방지하기 위해서는, 가능한 한 저온, 단체류 시간의 설정이 바람직하다.
- [0109] 중축합 반응의 공정을 다단 방식으로 실시하는 경우에는, 통상적으로, 수형반응기를 포함하는 복수기의 반응기를 설치하고, 가능한 한 중축합 반응을 진행시켜, 폴리카보네이트 수지의 점도 평균 분자량을 증대시킨다. 통상적으로, 3 ~ 6 기, 바람직하게는 4 ~ 5 기가 설치된다.
- [0110] 구체예로서 도 1에 있어서는, 3 기의 수형 반응기 (11a ~ 11c) 와, 1 기의 횡형 반응기 (11d) 가 도시되어 있다.
- [0111] 최초의 수형 반응기 (11a) 에 원료 혼합물 A 의 용융물이 공급되고, 상기 에스테르 교환 촉매의 존재하에서, 중축합 반응이 개시된다. 이어서, 수형 반응기 (11b), 수형 반응기 (11c), 및 횡형 반응기 (11d) 에, 용융물이 순차 이송되어, 중축합 반응을 진행시킨다. 이 때, 페놀이 부생되지만, 이것은 열교환기에서 액화되어 페놀 탱크 (13) 에 이송된다. 페놀 탱크 (13) 중의 페놀은 적절히 처리되어 디하이드록시 화합물이나 탄산디에스테르 화합물 등의 원료로서 재이용된다.
- [0112] 일련의 중축합 반응 장치군의 최후의 반응기로서, 횡형 반응기 (11d) 가 사용된다. 이것은, 중축합 반응이 진행됨에 따라, 용융물의 점도가 상승하고, 최후의 반응기에 있어서는, 고점도로 되어 있지만, 교반을 보다 용이하게 하기 위함이다.
- [0113] 상기 중축합 반응의 공정에서 얻어진 폴리카보네이트 수지는, 탈휘 후, 냉각된다.
- [0114] 수형 및 횡형의 반응기로서는, 예를 들어, 교반조형 반응기, 박막 반응기, 원심식 박막 증발 반응기, 표면 간접형 2 축 혼련 반응기, 2 축 횡형 교반 반응기, 누벽식 반응기, 자유 낙하시키면서 중합하는 다공판형 반응기, 와이어를 따라 낙하시키면서 중합하는 와이어가 부착된 다공판형 반응기 등이 사용된다. 그 중에서도, 반응기로서는, 교반조형 반응 장치, 2 축 횡형 교반 반응 장치가 바람직하다.
- [0115] 수형 반응기의 교반 날개의 형식으로서는, 예를 들어, 터빈 날개, 패들 날개, 파우더러 날개, 앵커 날개, 풀존 날개 (신코 웨텍사 제조), 산메라 날개 (미츠비시 중공업사 제조), 막스 블렌드 날개 (스미토모 중기계 공업사 제조), 헤리컬 리본 날개, 비틀림 격자 날개 (히타치 제작소사 제조) 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 교반 날개로서는, 막스 블렌드 날개 (스미토모 중기계 공업사 제조), 헤리컬 리본 날개가 바람직하다.
- [0116] 여기서, 횡형 반응기란, 교반 날개의 회전축이 횡형 (수평 방향) 인 것을 말한다.
- [0117] 횡형 반응기의 교반 날개로서는, 예를 들어, 원판형, 패들형 등의 1 축 타입의 교반 날개나 HVR, SCR, N-SCR (미츠비시 중공업사 제조), 바이보락 (스미토모 중기계 공업사 제조), 안경 날개, 격자 날개 (히타치 제작소사 제조) 등의 2 축 타입의 교반 날개를 들 수 있다. 그 중에서도, 안경 날개, 격자 날개 (히타치 제작소사 제조) 등의 2 축 타입의 교반 날개가 바람직하게 사용된다.
- [0118] (폴리카보네이트 수지의 물성)
- [0119] 상기의 방법에 의해 제조된 폴리카보네이트 수지는, 가수 분해하면, 하기의 일반식 (3) ~ (7)에 나타내는 바와 같은 부생성물을 생성하고, 이들의 부생성물은 수지 중에 함유된다.

[0120]

[화학식 9]



[0121]

[0122] 또한, $R^1 \sim R^6$ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

[0123] 이들의 부생성물은, 상기의 폴리카보네이트 수지를 가수 분해한 후에 정량 분석함으로써, 함유량을 측정할 수 있다.

[0124] 이들의 부생성물의 함유량의 총량은, 상기 폴리카보네이트 수지 전체에 대해, 750 ppm 이하가 바람직하고, 500 ppm 이하가 보다 바람직하다. 750 ppm 보다 많으면 색조의 악화를 일으키는 경우가 있다. 한편, 이 총량의 하한은 0 ppm 인 것이 바람직하지만, 현실적으로는 곤란하고, 제품 색조의 관점에서는, 100 ppm 정도이면 허용된다.

[0125] 본 발명의 폴리카보네이트 수지의 점도 평균 분자량은 25,000 이하가 바람직하고, 24,000 이하가 보다 바람직하고, 23,000 이하가 더욱 바람직하다. 또, 점도 평균 분자량은 15,000 이상이 바람직하고, 18,000 이상이 보다 바람직하다. 점도 평균 분자량이 25,000 보다 크면 점도가 너무 높아져 성형 불량이 될 우려가 있다. 또, 점도 평균 분자량이 15,000 미만에서는 기계적 강도가 저하될 우려가 있다.

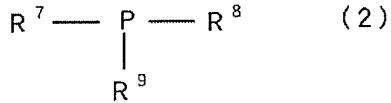
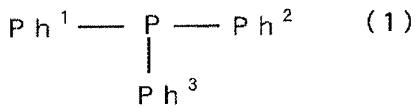
[0126] 또, 폴리카보네이트 수지의 말단 수산기 농도는 15000 ppm 이하가 바람직하고, 1200 ppm 이하가 보다 바람직하고, 800 ppm 이하가 더욱 바람직하고, 600 ppm 이하가 가장 바람직하다. 또, 200 ppm 이상이 바람직하고, 300 ppm 이상이 보다 바람직하다. 말단 수산기량이 너무 많거나 너무 적어도, 장시간 자외선이나 가시광에 노출되는 장소에서 사용했을 때의, 색상이나 투명성, 기계적 강도의 악화 억제가 불충분해질 우려가 있다.

[0127]

<폴리카보네이트 수지 조성물>

[0128] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물은, 상기 폴리카보네이트 수지에, 하기 일반식 (1)로 나타내는 인화합물 및/또는 하기 일반식 (2)로 나타내는 인화합물과, 장주기형 주기표 제 1 족 원소(수소를 제외한다)의 화합물, 제 2 족 원소의 화합물, 염기성 봉소 화합물, 염기성 인화합물 및 함질소 염기성 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 염기성 화합물과, 자외선 흡수제 및/또는 난연제를 함유하는 것이다.

[0129] [화학식 10]



[0130]

[0131] (식 (1)에 있어서, Ph^1 , Ph^2 , 및 Ph^3 은 각각 독립적으로 치환기를 가져도 되는 방향 고리를 나타낸다. 그 치환기는 탄소수 1 ~ 30의 알킬기, 탄소수 1 ~ 30의 알콕시기, 탄소수 6 ~ 탄소수 30의 시클로알킬기, 또는 방향 고리를 나타낸다.

[0132] 또, 식 (2)에 있어서, R^7 , R^8 , 및 R^9 는 각각 독립적으로 탄소수 4 ~ 30의 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다.

[0133] 또한, Ph^1 , Ph^2 , 및 Ph^3 중 1개 또는 2개가 치환기를 가져도 되는 방향 고리의 경우, 나머지는 상기 R^7 과 동일해도 된다.

[0134] 더하여, R^7 , R^8 , 및 R^9 중 1개 또는 2개가 탄소수 4 ~ 30의 알킬기 또는 시클로알킬기의 경우, 나머지는 상기 Ph^1 과 동일해도 된다.)

[0135] 이하, 폴리카보네이트 수지 조성물을 구성하는 각 성분에 대해 설명한다.

[0136] (폴리카보네이트 수지)

[0137] 본 발명의 폴리카보네이트 수지로서는, 디하이드록시 화합물과 탄산디에스테르를 중축합시키는 용융법이나 디하이드록시 화합물과 염화카르보닐을 용제와 알칼리 수용액의 상계면에서 반응시키는 계면법으로 얻어지는 여러 가지의 폴리카보네이트 수지를 사용할 수 있다. 특히, 본 발명은 전자의 탄산디에스테르와 디하이드록시 화합물을 에스테르 교환 촉매의 존재하에서 중축합하여 얻어지는 폴리카보네이트 수지에 바람직하게 적용된다.

[0138] 상기 폴리카보네이트 수지의 원료인 디하이드록시 화합물로서는, 분자 내에 2개의 수산기를 갖는 화합물이며, 본 발명에 있어서는, 디하이드록시 화합물 중에서도, 분자 내에 1개 이상의 방향 고리를 가지며, 2개의 수산기가 각각 방향 고리에 결합된 방향족 디하이드록시 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0139] 이와 같은 방향족 디하이드록시 화합물의 구체예로서는, (디하이드록시 화합물)로서 상기한 바와 같으며, 단독으로, 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

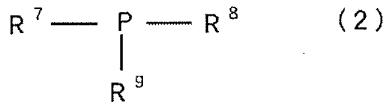
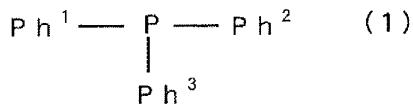
[0140] 상기 폴리카보네이트 수지의 다른 일방의 원료인 탄산디에스테르로서는, 예를 들어, 디페닐카보네이트 (이하, 「DPC」라고 칭하는 경우가 있다.), 디톨릴카보네이트 등의 치환 디페닐카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디-t-부틸카보네이트 등의 디알킬카보네이트를 들 수 있다. 이들의 탄산디에스테르는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0141] (일반식 (1) 및/또는 (2)로 나타내는 인 화합물)

[0142] 인 화합물로서는, 이하의 식 (1) 및/또는 (2)로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0143]

[화학식 11]



[0144]

[0145] 식 (1)에 있어서의 Ph^1 , Ph^2 , 및 Ph^3 , 그리고 식 (2)에 있어서의 R^7 , R^8 , 및 R^9 는 모두 상기한 정의와 동일하다.

[0146]

일반식 (1)로 나타내는 인화합물의 예로서는, 상기의 식 (8) ~ (12')에 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0147]

또, 식 (1)로서는, Ph^1 , Ph^2 , 및 Ph^3 은 상기의 요건을 만족시키고, 또한, 치환기를 개재하여 인원자를 2개 갖는 2량체의 화합물이어도 된다. 이와 같은 화합물의 예로서는, 상기의 식 (13) ~ (16)에 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0148]

또한, 식 (14) ~ (16)에 있어서, Ph는 상기의 요건을 만족시키는 Ph^1 , Ph^2 , 및 Ph^3 중 어느 것을 나타낸다.

[0149]

이들 중에서도, 상기 일반식 (1)로 나타내는 화합물이 트리페닐포스핀, 트리스(p-메틸페닐)포스핀, 트리스(p-메톡시페닐)포스핀 및 트리스(p-터셔리-부틸페닐)포스핀으로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 일종의 화합물인 것이 바람직하다.

[0150]

식 (2)에 있어서의 R^7 , R^8 , 및 R^9 는 모두 상기한 정의와 동일하다.

[0151]

R^7 , R^8 , 및 R^9 중 1개 또는 2개가 탄소수 4 ~ 30의 알킬기 또는 시클로알킬기의 경우, 나머지는 상기 Ph^1 및 /또는 Ph^2 와 동일해도 된다. 즉, R^7 , R^8 , Ph^1 의 조합이나, R^7 , Ph^1 , Ph^2 의 조합이어도 된다.

[0152]

일반식 (2)로 나타내는 인화합물의 예로서는, 트리부틸포스핀, 트리헥실포스핀, 트리옥틸포스핀, 상기 식 (17) ~ (21)에 나타내는 화합물 등을 들 수 있다.

[0153]

또, 식 (2)로서는, R^7 , R^8 , 및 R^9 는 상기의 요건을 만족시키고, 또한, 치환기를 개재하여 인원자를 2개 갖는 2량체의 화합물이어도 된다. 이와 같은 화합물의 예로서는, 상기 식 (22) ~ (23)에 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0154]

이들 중에서도, 일반식 (2)로 나타내는 화합물이 트리부틸포스핀인 것이 특히 바람직하다.

[0155]

본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물 중에 있어서의, 일반식 (1)로 나타내는 화합물 및/또는 일반식 (2)로 나타내는 인화합물의 함유량은 폴리카보네이트 수지 조성물에 대해 1 ppm (중량 ppm, 이하 동일.) 이상 100 ppm 이하, 바람직하게는 10 ppm 이상 80 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 20 ppm 이상 60 ppm 이하이다. 당해 인화합물의 함유량이 1 ppm 미만에서는, 장시간 자외선이나 가시광에 노출되는 장소에서 사용했을 때의, 색상이나 투명성, 기계적 강도의 약화 억제가 불충분해지는 경우가 있다. 100 ppm을 초과하면 성형시에 블리드 아웃되어 외관 불량이 발생하거나 분해 가스가 다량으로 발생할 우려가 있다.

[0156]

(염기성 화합물)

[0157]

염기성 화합물로서는, 제1족 원소(수소를 제외한다)의 화합물, 제2족 원소의 화합물, 염기성 봉소화합물, 염기성 인화합물 및 함질소 염기성 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 염기성 화합물이며, 제1족 원소(수소를 제외한다)의 화합물 및 제2족 원소의 화합물로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종의 화합물이 바람직하다.

[0158]

제1족 원소(수소를 제외한다)의 화합물로서는, 제1족 원소(수소를 제외한다)의 수산화물, 탄산염, 탄산수소 화합물 등의 무기화합물; 제1족 원소(수소를 제외한다)의 알코올류, 페놀류, 유기 카르복실산류와

의 염 등의 유기 화합물 등을 들 수 있다.

[0159] 그 중에서도, 제 1 족 원소 (수소를 제외한다) 의 화합물이 제 1 족 원소 (수소를 제외한다) 의 탄산염 및 제 1 족 원소 (수소를 제외한다) 의 아세트산염으로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 일종의 화합물인 것이 바람직하다.

[0160] 제 1 족 원소 (수소를 제외한다)로서는, 예를 들어, 리튬, 나트륨, 칼륨, 류비듐, 세슘을 들 수 있다. 또, 이들의 금속 원소를 갖는 화합물 중에서도, 세슘 화합물이 바람직하고, 특히, 탄산세슘, 탄산수소세슘, 수산화세슘이 바람직하다.

[0161] 또, 제 2 족 원소로서는, 예를 들어, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨 등을 들 수 있다. 이들의 금속 원소를 갖는 화합물로서는, 예를 들어, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨 등의 수산화물, 탄산염 등의 무기 화합물 ; 이들의 알코올류, 페놀류, 유기 카르복실산류와의 염 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 상기 금속 원소를 갖는 화합물이 당해 금속 원소의 탄산염 및 당해 금속 원소의 아세트산염으로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 일종의 화합물인 것이 바람직하다.

[0162] 상기 제 1 족 원소 (수소를 제외한다) 의 화합물 및 제 2 족 원소의 화합물로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1 종의 함유량은 폴리카보네이트 수지 조성물에 대해 0.01 ppm 이상 1 ppm 이하이며, 바람직하게는 0.05 ppm 이상 1 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 0.1 ppm 이상 0.5 ppm 이하이다. 당해 화합물의 함유량이 0.01 ppm 미만에서는 색상이 악화될 우려가 있다. 1 ppm 을 초과하면 장시간 자외선이나 가시광에 노출되는 장소에서 사용했을 때의, 색상이나 투명성, 기계적 강도의 악화 억제가 불충분해질 우려가 있다.

[0163] (자외선 흡수제)

[0164] 자외선 흡수제로서는, 자외선 흡수능을 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않고, 자외선 흡수능을 갖는 유기 화합물 및 무기 화합물을 들 수 있다. 그 중에서도 유기 화합물은 폴리카보네이트 수지와의 친화성을 확보하기 쉬워, 균일하게 분산되기 쉽기 때문에 바람직하다.

[0165] 자외선 흡수능을 갖는 유기 화합물의 분자량은 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 200 이상, 바람직하게는 250 이상이다. 또, 통상적으로 600 이하, 바람직하게는 450 이하, 보다 바람직하게는 400 이하이다. 분자량이 과도하게 작으면 장기간 사용에서의 내자외선 성능의 저하를 일으킬 가능성이 있다. 분자량이 과도하게 크면 장기간 사용에서의 수지 조성물의 투명성 저하를 일으킬 가능성이 있다.

[0166] 바람직한 자외선 흡수제로서는, 벤조트리아졸계 화합물, 하이드록시벤조페논계 화합물, 트리아진계 화합물, 벤조에이트계 화합물, 살리실산페닐에스테르계 화합물, 시아노아크릴레이트계 화합물, 말론산에스테르계 화합물, 옥살산아닐리드계 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 벤조트리아졸계 화합물, 트리아진계 화합물, 하이드록시벤조페논계 화합물, 말론산에스테르계 화합물이 바람직하게 사용된다. 이들은 단독으로 사용하거나, 2 종 이상으로 사용해도 된다.

[0167] 벤조트리아졸계 화합물의 보다 구체적인 예로서는, 2-(2'-하이드록시-3'-메틸-5'-헥실페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-3'-t-부틸-5'-헥실페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-3',5'-디-t-부틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-3'-메틸-5'-t-옥틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-t-도데실페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-3'-메틸-5'-t-도데실페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-t-옥틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 메틸-3-(3-(2H-벤조트리아졸-2-일)-5-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트 등을 들 수 있다.

[0168] 하이드록시벤조페논계 화합물로서는, 2,2'-디하이드록시벤조페논, 2,2',4,4'-테트라하이드록시벤조페논, 2-하이드록시-4-옥톡시벤조페논 등을 들 수 있다.

[0169] 말론산에스테르계 화합물로서는, 2-(1-아릴알킬리텐)말론산에스테르류, 테트라에틸-2,2'-(1,4-페닐렌-디메틸리텐)-비스말로네이트 등을 들 수 있다.

[0170] 트리아진계 화합물로서는, 2- [4- [(2-하이드록시-3-도데실옥시프로필)옥시] -2-하이드록시페닐] -4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(2,4-디메틸페닐)-6-(2-하이드록시-4-이소옥틸옥시페닐)-s-트리아진, 2-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-5- [(헥실)옥시] -페놀 (치바가이기사 제조, Tinuvin1577FF) 등을 들 수 있다.

[0171] 시아노아크릴레이트계 화합물로서는, 에틸-2-시아노-3,3-디페닐아크릴레이트, 2'-에틸헥실-2-시아노-3,3-디페닐

아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0172] 옥살산아닐리드계 화합물로서는, 2-에틸-2'-에톡시-옥살아닐리드 (클라리언트 재팬사 제조, SanduvorVSU) 등을 들 수 있다.

[0173] 자외선 흡수제로서는, 2-(2'-하이드록시-3'-메틸-5'-헥실페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-3'-t-부틸-5'-헥실페닐)벤조트리아졸, (2-(2'-하이드록시-5'-tert-옥틸페닐)-2H-벤조트리아졸 등이 바람직하게 사용된다.

[0174] 자외선 흡수제의 함유량은 폴리카보네이트 수지 조성물에 대해 0.01 ppm 이상 10000 ppm 이하이며, 바람직하게는 0.01 ppm 이상 5000 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 0.01 ppm 이상 3000 ppm 이하이다. 자외선 흡수제의 함유량이 너무 적으면 색조의 개량 효과를 발휘할 수 없는 가능성이 있다. 너무 많으면 성형시에 블리드 아웃되어 외관 불량이 발생하거나 분해 가스가 다량으로 발생할 우려가 있다.

[0175] (난연제)

[0176] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물은, 난연제를 첨가한 폴리카보네이트 수지 조성물로 한 경우에, 한층 더 현저한 난연성의 효과를 발휘한다.

[0177] 사용하는 난연제로서는, 예를 들어, 술폰산 금속염계 난연제, 할로겐 함유 화합물계 난연제, 인 함유 화합물계 난연제 및 규소 함유 화합물계 난연제로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 들 수 있다. 이들 중에서도, 술폰산 금속염계 난연제가 바람직하다.

[0178] 술폰산 금속염계 난연제로서는, 지방족 술폰산 금속염, 방향족 술폰산 금속염 등을 들 수 있다. 이들 금속염의 금속으로서는, 나트륨, 리튬, 칼륨, 루비듐, 세슘 등의 장주기형 주기표 제 1 족 금속 ; 베릴륨, 마그네슘 등의 마그네슘류 ; 칼슘, 스트론튬, 바륨 등의 장주기형 주기표 제 2 족 금속 등을 들 수 있다.

[0179] 술폰산 금속염계 난연제는 1 종 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 술폰산 금속염으로서는, 방향족 술폰술폰산 금속염, 퍼플루오로알칸-술폰산 금속염 등을 들 수 있다.

[0180] 본 발명에서 사용하는 난연제의 배합량은, 통상적으로, 폴리카보네이트 수지 조성물에 대해, 0.001 ppm 이상이며, 바람직하게는, 0.002 ppm 이상이다. 난연제의 배합량이 과도하게 적으면 난연 효과가 저하된다. 난연제의 배합량이 과도하게 많으면 내습열성이 저하되고, 또 색조가 악화될 우려가 있다. 그 때문에, 난연제의 배합량은, 통상적으로, 폴리카보네이트 수지 조성물 전체에 대해, 0.001 ppm 이상 25 중량% 이하인 것이 바람직하다.

[0181] 또한, 난연제의 배합량은 사용하는 난연제의 종류에 따라 크게 변경되는 것이다.

[0182] 술폰산 금속염계 난연제는, 상기 폴리카보네이트 수지 조성물에 대해, 바람직하게는 0.001 ppm (중량 ppm, 이하 동일.) ~ 0.1 중량%, 보다 바람직하게는 0.002 ppm ~ 0.05 중량%, 더욱 바람직하게는 0.004 ppm ~ 0.01 중량% 첨가된다.

[0183] 방향족 술폰술폰산 금속염의 구체예로서는, 예를 들어, 디페닐술폰-3-술폰산나트륨, 디페닐술폰-3-술폰산칼륨, 4,4'-디브로모디페닐-술폰-3-술폰산나트륨, 4,4'-디브로모디페닐-술폰-3-술폰산칼륨, 4-클로로-4'-니트로디페닐-술폰-3-술폰산칼슘, 디페닐술폰-3,3'-디술폰산디나트륨, 디페닐술폰-3,3'-디술폰산디칼륨 등을 들 수 있다.

[0184] 퍼플루오로알칸-술폰산 금속염의 구체예로서는, 퍼플루오로부탄-술폰산나트륨, 퍼플루오로부탄-술폰산칼륨, 퍼플루오로메틸부탄-술폰산나트륨, 퍼플루오로메틸부탄-술폰산칼륨, 퍼플루오로옥탄-술폰산나트륨, 퍼플루오로옥탄-술폰산칼륨, 퍼플루오로부탄-술폰산의 테트라에틸암모늄염 등을 들 수 있다.

[0185] 할로겐 함유 화합물계 난연제의 구체예로서는, 예를 들어, 테트라브로모비스페놀 A, 트리브로모페놀, 브롬화 방향족 트리아진, 테트라브로모비스페놀 A 에폭시올리고머, 테트라브로모비스페놀 A 에폭시폴리머, 데카브로모디페닐옥사이드, 트리브로모알릴에테르, 테트라브로모비스페놀 A 카보네이트올리고머, 에틸렌비스테트라브로모프탈이미드, 데카브로모디페닐에탄, 브롬화폴리스티렌, 헥사브로모시클로도데칸 등을 들 수 있다.

[0186] 할로겐 함유 화합물계 난연제는, 상기 폴리카보네이트 수지 조성물에 대해, 바람직하게는 5 중량% ~ 25 중량%, 보다 바람직하게는 10 ~ 22 중량% 첨가된다.

[0187] 인 함유 화합물계 난연제로서는, 적린, 피복된 적린, 폴리인산염계 화합물, 인산에스테르계 화합물, 포스파젠계 화합물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 인산에스테르 화합물의 구체예로서는, 예를 들어, 트리메틸포스페이트, 트리에틸포스페이트, 트리부틸포스페이트, 트리옥тиلف포스페이트, 트리부톡시에틸포스페이트, 트리페닐포스

페이트, 트리크레질포스페이트, 크레질디페닐포스페이트, 옥틸디페닐포스페이트, 디이소프로필페닐포스페이트, 트리스(클로로에틸)포스페이트, 트리스(디클로로프로필)포스페이트, 트리스(클로로프로필)포스페이트, 비스(2,3-디브로모프로필)-2,3-디클로로프로필포스페이트, 트리스(2,3-디브로모프로필)포스페이트, 비스(클로로프로필)모노옥틸포스페이트, 비스페놀 A 비스포스페이트, 하이드로퀴논비스포스페이트, 레조르신비스포스페이트, 트리옥시벤젠트리포스페이트 등을 들 수 있다.

- [0188] 인 함유 화합물계 난연제는, 상기 폴리카보네이트 수지 조성물에 대해, 바람직하게는 3 ~ 25 중량%, 보다 바람직하게는 5 ~ 15 중량%, 가장 바람직하게는 10 ~ 12 중량% 첨가된다.
- [0189] 규소 함유 화합물계 난연제로서는, 예를 들어, 실리콘바니시, 규소 원자와 결합하는 치환기가 방향족 탄화수소기와 탄소수 2 이상의 지방족 탄화수소기로 이루어지는 실리콘 수지, 주사슬이 분기 구조이고, 또한 함유하는 유기 관능기 중에 방향족기를 가지는 실리콘 화합물, 실리카 분말의 표면에 관능기를 가지고 있어도 되는 폴리디오르가노실록산 중합체를 담지시킨 실리콘 분말, 오르가노폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0190] 규소 함유 화합물계 난연제는, 상기 폴리카보네이트 수지 조성물에 대해, 바람직하게는 3 ~ 25 중량%, 보다 바람직하게는 5 ~ 15 중량%, 가장 바람직하게는 10 ~ 12 중량% 첨가된다.
- [0191] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물은, 가수 분해하면, 상기 일반식 (3) ~ (7)에 나타내는 바와 같은 화합물을 생성하고, 이들의 부생성물을 수지 조성물 중에 함유하게 된다.
- [0192] 이들의 화합물은, 상기의 폴리카보네이트 수지를 가수 분해한 후에 분석함으로써, 함유량을 측정할 수 있다. 이들 화합물의 함유량의 총량은, 폴리카보네이트 수지 전체에 대해, 750 ppm 이하가 바람직하고, 500 ppm 이하가 보다 바람직하다. 750 ppm 보다 많으면 장시간 자외선이나 가시광에 노출되는 장소에서 사용했을 때의, 색상이나 투명성, 기계적 강도의 악화 억제가 불충분해지는 경우가 있다. 한편, 이 총량의 하한은 0 ppm 인 것이 바람직하지만, 현실적으로는 곤란하므로, 제품 색조의 관점에서, 100 ppm 정도이면 된다.
- [0193] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물 중에 함유되는 폴리카보네이트 수지의 점도 평균 문자량은 25,000 이하가 바람직하고, 24,000 이하가 보다 바람직하다. 또, 점도 평균 문자량은 15,000 이상이 바람직하고, 18,000 이상이 보다 바람직하다. 점도 평균 문자량이 25,000 보다 크면 점도가 너무 높아져 성형 불량이 될 우려가 있다. 또 점도 평균 문자량이 15,000 미만에서는 기계적 강도가 저하될 우려가 있다.
- [0194] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물 중에 함유되는 폴리카보네이트 수지의 말단 수산기 농도는 1200 ppm 이하가 바람직하고, 800 ppm 이하가 보다 바람직하고, 600 ppm 이하가 가장 바람직하다. 또, 200 ppm 이상이 바람직하고 300 ppm 이상이 보다 바람직하다. 말단 수산기량이 너무 많거나 너무 적어도 장시간 자외선이나 가시광에 노출되는 장소에서 사용했을 때의, 색상이나 투명성, 기계적 강도의 악화 억제가 불충분해질 우려가 있다.
- [0195] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물은 상기 폴리카보네이트 수지 (일반식 (1)로 나타내는 화합물 및/또는 일반식 (2)로 나타내는 인 화합물과, 제 1 족 원소 (수소를 제외한다)의 화합물, 제 2 족 원소의 화합물, 염기성 봉소 화합물, 염기성 인 화합물 및 함질소 염기성 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 염기성 화합물을 함유한다.) 와, 자외선 흡수제 및/또는 난연제를, 예를 들어, 텁블러, V 형 블렌더, 나우터 믹서, 밴버리 믹서, 혼련 롤, 압출기 등의 혼합기에 의해 혼합하여 제조할 수 있다. 또한, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서, 폴리카보네이트 수지 조성물에, 통상적으로 사용되는 핵제, 충격 개량제, 발포제, 염 안료 등이 함유되어도 지장없다.
- [0196] 또한, 폴리카보네이트 수지 조성물이 일반식 (1)로 나타내는 화합물 및/또는 일반식 (2)로 나타내는 인 화합물이나, 제 1 족 원소 (수소를 제외한다)의 화합물, 제 2 족 원소의 화합물, 염기성 봉소 화합물, 염기성 인 화합물 및 함질소 염기성 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 염기성 화합물을 함유하지 않는 경우, 혹은 함유하고 있어도 이러한 성분의 함유량이 적은 경우에는, 이들의 화합물을 적절히 추가하여, 자외선 흡수제 및/또는 난연제와 함께 상기 혼합기에 의해 혼합함으로써, 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물을 제조할 수 있다.
- [0197] 실시예
- [0198] 이하, 본 발명의 실시예에 의해 한층 더 상세하게 설명하지만, 이들로 한정하여 해석되는 것은 아니다.

[0199] 각 평가 방법에 대해, 이하에 정리하여 기재한다.

[0200] (1) 점도 평균 분자량 (M_v)

[0201] 폴리카보네이트 수지의 염화메틸렌 용액 (농도 (C) 는 0.6 g/dL) 을 조제하고, 우베로데 점도계를 사용하여, 이 용액의 온도 20 °C 에 있어서의 비점도 (η_{sp}) 를 측정하고, 하기의 식에 의해 점도 평균 분자량 (M_v) 을 산출했다.

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

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

[0202]

(2) 색상 (플레이트 YI)

[0204] 사출 성형기 (닛폰 제강소사 제조, J100SS-2) 를 사용하여, 배럴 온도 280 °C, 금형 온도 90 °C 의 조건하에서, 두께 3 mm, 세로 60 mm, 가로 60 mm 의 플레이트를 사출 성형했다. 그 플레이트에 대해, 컬러 테스터 (스가 시험기사 제조, SC-1-CH) 로, 색의 절대치인 3 차원 XYZ 를 측정하고, 다음의 관계식에 의해, 황색도의 지표인 YI 값은 계산했다. 이 YI 값이 정(正)으로 클수록, 황색으로 착색되어 있는 것을 나타낸다.

[0205] [수학식 1]

$$YI = (100/Y) \times (1.28X - 1.06Z)$$

[0206]

(3) 색상 (펠릿 YI)

[0208] 폴리카보네이트 수지 펠릿의 색상은, ASTM D1925 에 준거하여, 폴리카보네이트 수지 펠릿의 반사광에 있어서의 YI 값 (옐로우 인덱스값) 을 측정하여 평가했다. 장치는 코니카 미놀타사 제조의 분광 측색계 (CM-5) 를 사용했다. 측정 조건은 측정 직경 30 mm, SCE 를 선택했다. 샬레 측정용 교정 유리 (CM-A212) 를 측정부에 끼워넣고, 그 위로부터 제로 교정 박스 (CM-A124) 를 씌워 제로 교정을 실시하고, 계속해서, 내장의 백색 교정판을 사용하여 백색 교정을 실시했다. 백색 교정판 (CM-A210) 을 사용하여 측정을 실시하고, L* 가 99.40 ± 0.05, a* 가 0.03 ± 0.01, b* 가 -0.43 ± 0.01, YI 가 -0.58 ± 0.01 이 되는 것을 확인했다. 펠릿의 색상 측정은 내경 30 mm, 높이 50 mm 의 원주 유리 용기에 펠릿을 40 mm 정도의 깊이까지 채워 측정을 실시했다. 유리 용기로부터 펠릿을 꺼내고 나서, 재차 측정을 실시하는 조작을 2 회 반복하고, 합계 3 회의 측정값의 평균값을 사용했다. YI 값이 작을수록 수지의 황색미가 적고, 색조가 우수한 것을 의미한다.

[0209]

(4) 폴리카보네이트 수지에 함유되는 상기 일반식 (3), (4), (5), (6) 및 (7) 로 나타내는 화합물의 함유량의 측정

[0210]

폴리카보네이트 수지 0.5 g 을 염화메틸렌 5 mL 에 용해한 후, 메탄올 45 mL 및 25 중량% 수산화나트륨 수용액 5 mL 를 첨가하고, 70 °C 에서 30 분간 교반하여 가수 분해했다 (염화메틸렌 용액). 그 후, 이 염화메틸렌 용액에 6 N 의 염산을 첨가하여, 용액의 pH 를 2 정도로 하고, 순수로 100 mL 가 되도록 조정했다.

[0211]

다음으로, 조정한 염화메틸렌 용액 20 μL 를 액체 크로마토그래피에 주입하고, 상기 일반식 (3), (4), (5), (6) 및 (7) 로 나타내는 화합물의 함유량을 측정했다 (단위 : ppm).

[0212]

액체 크로마토그래피 및 측정 조건은 이하와 같다.

[0213]

액체 크로마토그래피 : 시마즈 제작소사 제조의 LC-10AD,

[0214]

칼럼 : YMC PACK ODS-AM M-307-3,

[0215]

4.6 mmID × 75 mmL,

[0216]

검출기 : UV 280 nm,

[0217]

용리액 : (A) 0.05 용량% 트리플루오로아세트산 수용액, 및 (B) 메탄올,

[0218]

그래디언트 조건 : 0 분 (B 가 40 용량%), 25 분 (B 가 95 용량%),

[0219]

상기 일반식 (3), (4), (5), (6) 및 (7) 로 나타내는 화합물의 함유량은, 비스페놀 A 에 의해 작성한 검량선에

기초하여, 각각의 피크 면적으로부터 산출했다.

[0220] (5) 말단 수산기 농도

폴리카보네이트 수지 0.1 g 을 염화메틸렌 10 mL 에 용해하고, 이것에 아세트산 (와코 준야쿠 공업사 제조, 시약 특급) 의 5 용량% 염화메틸렌 용액 5 mL 와, 4 염화티탄 (와코 준야쿠 공업사 제조, 시약 특급) 의 2.5 용량% 염화메틸렌 용액 10 mL 를 첨가하여 발색시키고, 분광 광도계 (시마즈 제작소사 제조, 「UV160 형」) 를 사용하여, 546 nm 의 파장에서의 흡광도를 측정했다. 별도로, 수지 제조시에 사용한 2 가 폐놀의 염화메틸렌 용액을 사용하여 흡광 계수를 구하고, 샘플 중의 말단 수산기 농도를 정량했다.

[0222] (6) 폴리카보네이트 수지 조성물 중의 인화합물의 함유량

폴리카보네이트 수지 조성물 1 g 을 염화메틸렌 10 mL 에 용해하고, 이 용액을 가스 크로마토그래피로 분석하여, 인화합물의 함유량을 구했다.

[0224] 가스 크로마토그래피 및 측정 조건은 이하와 같다.

[0225] 가스 크로마토그래피 : AGILENT 사 제조의 HP6890,

[0226] 칼럼 : J&W 사 제조의 DB-1, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm,

[0227] 검출기 : FPD,

[0228] 칼럼 유량 : 1.5 mL/min.

[0229] (7) 폴리카보네이트 수지 조성물 중의 자외선 흡수제의 함유량

폴리카보네이트 수지 조성물 0.2 g 을 염화메틸렌 1 mL 에 용해하고, 이 용액의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 (용매 : 중클로로포름) 을, NMR (닛폰 분광사 제조, AL400) 을 사용하여 측정하고, 자외선 흡수제 유래의 시그널 강도로부터, 폴리카보네이트 수지 조성물 중의 자외선 흡수제의 함유량을 구했다.

[0231] (8) 내후시험 후의 플레이트 YI

사출 성형기 (닛폰 제강소사 제조, J100SS-2) 를 사용하여, 배럴 온도 280 °C, 금형 온도 90 °C 의 조건하에서, 폴리카보네이트 수지 조성물을 두께 3 mm, 세로 60 mm, 가로 60 mm 의 플레이트에 사출 성형했다. 그 플레이트에 대해, 아트拉斯사 제조의 크세논 웨더오미터 (Ci4000) 를 사용하여 측진 노출 시험 (블랙 패널 온도 70 °C, 상대습도 50 %, 120 분 사이를 18 분간 분무) 을 실시하고, 시험 후의 플레이트 YI 값을 상기 (2) 와 동일하게 측정하여, 계산에 의해 구했다.

[0233] (9) 폴리카보네이트 수지 조성물 중의 난연제의 함유량

폴리카보네이트 수지 조성물 0.2 g 을 염화메틸렌 1 mL 에 용해하고, 이 용액의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 (용매 : 중클로로포름) 을 NMR (닛폰 분광사 제조, AL400) 을 사용하여 측정하고, 난연제 유래의 시그널 강도로부터 폴리카보네이트 수지 조성물 중의 난연제의 함유량을 구했다.

[0235] (10) 내습열 시험 후의 플레이트 YI

폴리카보네이트 수지 조성물 펠릿을 120 °C, 4 시간 통풍 건조기로 건조시킨 후, 사출 성형기 (주식회사 닛폰 제강소 제조 J50E2) 를 사용하여, 금형 온도 90 °C 의 조건하에서, 두께 3 mm, 세로 60 mm, 가로 60 mm 의 폴리카보네이트 수지 성형체를 사출 성형했다. 성형 조건은 배럴 온도 280 °C, 성형 사이클 37 초, 스크루 회전 수 90 rpm 으로 했다. 이 폴리카보네이트 수지 성형체를 기상부에 매단 상태로, 오토클레이브를 사용하여, 내습열 시험 (120 °C, 포화 증기압하에서 100 시간 처리) 을 실시했다. 처리 후의 플레이트에 대해, 플레이트 YI 값을 상기 (2) 와 동일하게 측정하여, 계산에 의해 구했다.

[0237] (11) 폴리카보네이트 수지 조성물의 난연성 시험 (V-2 판정)

폴리카보네이트 수지 조성물 펠릿을 120 °C 에서, 4 시간 통풍 건조기로 건조시킨 후, 사출 성형기 (닛폰 제강소사 제조, J50E2) 를 사용하여, 금형 온도 90 °C 의 조건하에서, UL 규격에 따라, 두께 3.6 mm 의 폴리카보네이트 수지 연소 시험편을 사출 성형했다. 성형 조건은 배럴 온도 280 °C, 성형 사이클 37 초, 스크루 회전 수 90 rpm 으로 했다. 이 연소 시험편에 대해, UL 규격 94 의 20 mm 수직 연소 시험을 실시하여, V-2 에 합격인 것을 「O」, V-2 불합격인 것을 「X」 로 했다. 결과는 표 1 에 나타냈다.

[0239] 실시예에서 사용한 화합물의 약호는 다음과 같다.

[0240] · BPA : 비스페놀 A (미츠비시 화학사 제조)

[0241] · DPC : 디페닐카보네이트 (미츠비시 화학사 제조)

[0242] · TPP : 트리페닐포스핀

[0243] (실시예 1-1 ~ 1-11, 및 비교예 1-1 ~ 1-5)

[0244] [실시예 1-1]

[0245] 도 2에 나타내는 바와 같이, 수형 교반 반응기 2기 및 횡형 교반 반응기 2기를 갖는 연속 제조 장치에 의해, 이하의 조건으로 폴리카보네이트 수지를 제조했다.

[0246] 먼저, 각 반응기를 표 1-1과 같이, 미리 반응 조건에 따른 반응액 온도, 및 기 내 압력으로 설정했다. 다음으로 별도, 원료 조제 공정에서 질소 가스 분위기하, BPA 와 DPC 를 일정한 몰비 ($BPA/DPC = 1.025$)로 혼합하고, 155°C 로 가열하여, 원료 혼합 용융액을 얻었다.

[0247] [표 1-1]

	온도	압력	평균 체류 시간
	$^{\circ}\text{C}$	KPa	분
제 1 수형 교반 반응기	220	13	48
제 2 수형 교반 반응기	260	4	40
제 3 횡형 교반 반응기	270	0.4	39
제 4 횡형 교반 반응기	280	0.07	70

[0248]

[0249] 계속해서, 이 원료 혼합 용융액을, 155°C 로 가열한 원료 도입관을 통하여, 전술한 반응액 온도, 및 기 내 압력의 $\pm 5\%$ 의 범위 내로 제어한 제 1 수형 교반 반응기 (6a) 내에 연속 공급했다. 유량은 이론 생성 폴리머량이 75 kg/hr 이 되도록 설정했다.

[0250] 제 1 수형 교반 반응기 (6a)의 평균 체류 시간이 48분이 되도록, 기저부의 폴리머 배출 라인에 형성한 밸브 (도시 생략)의 개도를 제어하면서, 액면 레벨을 일정하게 유지했다. 또, 상기 원료 혼합 용융액의 공급 개시와 동시에, 제 1 수형 교반 반응기 (6a) 내에 촉매 공급구 (1d)로부터 촉매로서 트리페닐포스핀과 탄산세슘의 폐놀 수용액 (폐놀과 물의 비율은 용적비로 90/10) 을, 디하이드록시 화합물 1 mol에 대해, 트리페닐포스핀 200 μmol , 탄산세슘 0.2 μmol 의 비율로 연속 공급했다.

[0251] 제 1 수형 교반 반응기 (6a)의 기저로부터 배출된 중합 반응액은, 계속해서, 제 2 수형 교반 반응기 (6b), 제 3 횡형 교반 반응기 (6c), 제 4 횡형 교반 반응기 (6d)에, 순서대로, 연속 공급되었다. 중합 반응 동안에, 표-1에 나타낸 평균 체류 시간이 되도록 각 반응기의 액면 레벨을 제어했다.

[0252] 제 4 횡형 교반 반응기 (6d)로부터 추출된 용융 폴리카보네이트 수지는 기어 펌프 (4c)에 의해 2축 압출기 (15a)에 이송되었다. 그 2축 압출기 (낫폰 제강소사 제조, 2축 압출기 TEX30a : L/D = 42)는 3개의 벤트구를 가지며, 진공 펌프를 사용하여 벤트구로부터 탈휘를 실시했다.

[0253] 2축 압출기 (15a)의 배출측의 기어 펌프 (4d)와 폴리머 필터 (15b)의 뒤에, 수지를 스트랜드화하기 위한 다이를 장착했다.

[0254] 배출되는 수지는, 스트랜드의 형태로 수냉, 고화시킨 후, 회전식 커터로 펠릿화했다. 스트랜드화로부터 펠릿화까지의 공정은 클린룸 내에서 실시되었다. 계속해서, 펠릿은 기력 이송에 의해, 제품 호퍼 (16d)로 이송되었다.

[0255] 또한, 표 1-2에는, 실시예 1-1 ~ 1-11, 및 비교예 1-1의 결과를 정리하여 나타냈다.

[0256] 또, 비교예 1-2 ~ 1-5의 결과는 표 1-3에 정리하여 나타냈다.

[0257] [실시예 1-2]

[0258] 촉매를, 트리페닐포스핀과 아세트산칼슘의 폐놀 수용액 (폐놀과 물의 비율은 용적비로 90/90)으로 하고, 공급량을 디하이드록시 화합물 1 mol에 대해, 트리페닐포스핀 200 μmol , 아세트산칼슘 1 μmol 의 비율로 한 것 이외에는 실시예 1-1과 동일하게 실시했다.

[0259] [실시예 1-3]

반응기 교반기, 반응기 가열 장치, 반응기 압력 조정 장치를 부대한 내용량 150 ml 의 유리제 반응기에, BPA 116.71 g (약 0.51 mol), 및 DPC 116.09 (약 0.54 mol) 를 투입하고, 촉매로서 트리페닐포스핀 및 탄산세슘의 폐놀 수용액을, 디하이드록시 화합물 1 mol 에 대해, 트리페닐포스핀 100 μmol , 탄산세슘 0.15 μmol 의 비율이 되도록 첨가하여 혼합물을 조제했다.

다음으로, 유리제 반응기 내를 약 100 Pa (0.75 Torr) 로 감압하고, 계속해서, 질소로 대기압으로 복압하는 조작을 3 회 반복하여, 반응기의 내부를 질소 치환했다. 질소 치환 후, 반응기의 외부 온도를 220 °C 로 하고, 반응기의 내온을 서서히 승온시켜, 혼합물을 용해시켰다. 그 후, 100 rpm 으로 교반기를 회전시켰다.

또한, 반응기의 내부에서 실시되는 BPA 와 DPC 의 올리고머화 반응에 의해 부생되는 폐놀을 중류 제거하면서, 40 분간에 걸쳐 반응기 내의 압력을, 절대압으로 101.3 kPa (760 Torr) 로부터 13.3 kPa (100 Torr) 까지 감압했다.

계속해서, 반응기 내의 압력을 13.3 kPa 로 유지하고, 폐놀을 다시 중류 제거시키면서, 80 분간, 에스테르 교환 반응을 실시했다. 중류 제거시킨 폐놀량을 감압 개시시부터 시간 경과적으로 계측했다.

그 후, 반응기 외부 온도를 250 °C 로 승온함과 함께, 40 분간에 걸쳐 반응기 내 압력을 절대압으로 13.3 kPa (100 Torr) 로부터 399 Pa (3 Torr) 까지 감압하여, 유출되는 폐놀을 계 외로 제거했다. 그 후, 반응기 외부 온도를 280 °C 로 승온, 반응기 내의 절대압을 30 Pa (약 0.2 Torr) 까지 감압하여, 중축합 반응을 실시했다. 반응기의 교반기가 미리 정한 소정의 교반 동력이 되었을 때에, 중축합 반응을 종료했다.

이어서, 반응기 내를, 질소에 의해 절대압으로 101.3 kPa 로 복압 후, 게이지압으로 0.2 MPa 까지 승압하고, 반응기의 하부로부터 폴리카보네이트 수지를 스트랜드상으로 뽑아내어, 스트랜드상의 폴리카보네이트 수지를 얻었다. 그 후, 회전식 커터를 사용하여 펠릿화했다.

[0265] [실시예 1-4]

촉매의 첨가량을 디하이드록시 화합물 1 mol 에 대해, 트리페닐포스핀 200 μmol , 탄산세슘 0.2 μmol 의 비율로 한 것 이외에는 실시예 1-3 과 동일하게 실시했다.

[0266] [실시예 1-5]

촉매의 첨가량을 디하이드록시 화합물 1 mol 에 대해, 트리페닐포스핀 10 μmol , 탄산세슘 0.1 μmol 의 비율로 한 것 이외에는 실시예 1-3 과 동일하게 실시했다.

[0267] [실시예 1-6]

촉매를, 트리페닐포스핀과 아세트산칼슘의 폐놀 수용액으로 하고, 첨가량을 디하이드록시 화합물 1 mol 에 대해, 트리페닐포스핀 100 μmol , 아세트산칼슘 0.5 μmol 의 비율로 한 것 이외에는 실시예 1-3 과 동일하게 실시했다.

[0268] [실시예 1-7]

촉매를, 트리페닐포스핀과 아세트산칼슘의 폐놀 수용액으로 하고, 첨가량을 디하이드록시 화합물 1 mol 에 대해, 트리페닐포스핀 200 μmol , 아세트산칼슘 0.5 μmol 의 비율로 한 것 이외에는 실시예 1-3 과 동일하게 실시했다.

[0269] [실시예 1-8]

촉매를, 트리페닐포스핀과 아세트산칼슘의 폐놀 수용액으로 하고, 첨가량을 디하이드록시 화합물 1 mol 에 대해, 트리페닐포스핀 10 μmol , 아세트산칼슘 0.5 μmol 의 비율로 한 것 이외에는 실시예 1-3 과 동일하게 실시했다.

[0270] [실시예 1-9]

촉매를, 트리페닐포스핀과 탄산칼륨의 폐놀 수용액으로 하고, 첨가량을 디하이드록시 화합물 1 mol 에 대해, 트리페닐포스핀 100 μmol , 탄산칼륨 0.1 μmol 의 비율로 한 것 이외에는 실시예 1-3 과 동일하게 실시했다.

[0271] [실시예 1-10]

촉매를, 트리스(4-메톡시페닐)포스핀과 탄산칼륨의 폐놀 수용액으로 하고, 첨가량을 디하이드록시 화합물 1 mol

에 대해, 트리스(4-메톡시페닐)포스핀 100 μmol , 탄산칼륨 0.1 μmol 의 비율로 한 것 이외에는 실시예 1-3 과 동일하게 실시했다.

[0279] [실시예 1-1]

촉매를, 트리스(4-메톡시페닐)포스핀과 아세트산칼륨의 페놀 수용액으로 하고, 첨가량을 디하이드록시 화합물 1 mol 에 대해, 트리스(4-메톡시페닐)포스핀 100 μmol , 아세트산칼륨 0.2 μmol 의 비율로 한 것 이외에는 실시예 1-3 과 동일하게 실시했다.

[0281] [비교예 1-1]

촉매를, 탄산세슘의 수용액만으로 하고, 공급량을 디하이드록시 화합물 1 mol 에 대해, 탄산세슘 0.6 μmol 의 비율로 한 것 이외에는 실시예 1-1 과 동일하게 실시했다.

[0283] [비교예 1-2]

촉매를, 탄산세슘의 수용액만으로 하고, 첨가량을 디하이드록시 화합물 1 mol 에 대해, 0.5 μmol 의 비율로 한 것 이외에는 실시예 1-3 과 동일하게 실시했다.

[0285] [비교예 1-3]

촉매를, 탄산나트륨의 수용액만으로 하고, 첨가량을 디하이드록시 화합물 1 mol 에 대해, 0.5 μmol 의 비율로 한 것 이외에는 실시예 1-3 과 동일하게 실시했다.

[0287] [비교예 1-4]

촉매를, 아세트산칼슘의 페놀 수용액만으로 하고, 첨가량을 디하이드록시 화합물 1 mol 에 대해, 2.0 μmol 의 비율로 한 것 이외에는 실시예 1-3 과 동일하게 실시했다.

[0289] [비교예 1-5]

촉매를, 트리페닐포스핀만으로 하고, 첨가량을 디하이드록시 화합물 1 mol 에 대해, 10 μmol 의 비율로 한 것 이외에는 실시예 1-3 과 동일하게 실시했다.

[0291]

[豆 1-2]

[0292]

[0293]

[표 1-3]

		비교예			
		1~2	1~3	1~4	1~5
총매 μmol (방향족 하이드록시 화합물에 대하여)	인화합물	-	-	-	트리페닐포스핀 10
	염기성 화합물	탄산세슘 0.5	탄산나트륨 0.5	아세트산칼슘 2	-
인화합물/염기성 화합물		-	-	-	-
감압 개시부터 60 min에서의 폐놀 종류 제거량 ml	56	57	48	15	
점도 평균 분자량 M v	20,800	21,500	20,000	21,200	
말단 수산기 농도 ppm	441	517	664	891	
종합 시간 min	165	150	225	147	
일반식 (3), (4), (5), (6), (7) 의 합계량 ppm	903	1359	672	415	
색상 (플레이트 YI)	-	-	-	-	
색상 (펠릿 YI)	6.45	8.82	4.20	6.57	
내후성 (Δ YI)	-	-	-	-	

[0294]

[0295]

(실시예 2-1 ~ 2-7, 비교예 2-1 및 2-2)

[0296]

[실시예 2-1]

[0297]

2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판 (BPA) 181.8 kg 및 디페닐카보네이트 (DPC) 157.7 kg에, 촉매로서 트리페닐포스핀을 디하이드록시 화합물 1 mol 당 50 μmol 이 되도록 첨가하고, 추가로 탄산세슘 수용액을, 탄산세슘이 디하이드록시 화합물 1 mol 당 2.0 μmol 이 되도록 첨가하여, 혼합물을 조제했다. 다음으로, 그 혼합물을, 교반기, 열매 재킷, 진공 펌프 및 환류 냉각기를 구비한 내용량 400 l (리터)의 제 1 반응기에 투입했다.

[0298]

다음으로, 제 1 반응기 내를 1.33 kPa (10 Torr)로 감압하고, 계속해서, 질소로 대기압으로 복압하는 조작을 10 회 반복하여, 제 1 반응기의 내부를 질소 치환했다. 질소 치환 후, 열매 재킷에 온도 230 °C의 열매를 통해서, 제 1 반응기의 내온을 서서히 승온시켜, 혼합물을 용해시켰다. 그 후, 이 용융 혼합물을 제 2 반응기에 이송했다. 또한, 제 2 반응기로서는, 교반기, 열매 재킷, 진공 펌프 그리고 환류 냉각관을 구비한 내용량 400 l의 반응기를 사용했다. 기 내는 60 rpm으로 교반기를 회전시키고, 열매 재킷 내의 온도를 컨트롤하여, 제 2 반응기의 내온을 220 °C로 유지했다. 이어서, 제 2 반응기의 내부에서 실시되는 BPA 와 DPC의 올리고머화 반응에 의해 부생되는 폐놀을 종류 제거하면서, 제 1 반응기 내의 압력을 절대압으로 101.3 kPa (760 Torr)로부터 13.3 kPa (100 Torr) 까지 감압했다.

[0299]

다음으로, 제 2 반응기를 30 rpm으로 교반하여, 열매 재킷으로 내온을 승온하고, 제 2 반응기 내를 절대압으로 101.3 kPa로부터 13.3 kPa 까지 감압했다. 그 후, 승온을 계속하여, 내압을 절대압으로 13.3 kPa로부터 399 Pa (3 Torr) 까지 감압하고, 유출되는 폐놀을 계외로 제거했다. 또한, 승온을 계속하여, 제 2 반응기 내의 절대압이 70 Pa (약 0.5 Torr)에 도달한 후, 70 Pa를 유지하고, 중축합 반응을 실시했다. 그 때, 교반 동력에 따라 교반 회전수를 10 rpm으로 하고, 제 2 반응기 내의 최종적인 내부 온도는 285 °C로 했다. 제 2 반응기의 교반기가 미리 정해져 있던 소정의 교반 동력이 되었을 때에, 중축합 반응을 종료했다.

[0300]

얻어진 폴리카보네이트 수지를 제 2 반응기의 기저 벨브로부터 스트랜드상으로 뽑아내고, 수욕을 빠져나가게 하여 냉각시킨 후, 커터에 의해 펠릿상으로 절단했다.

[0301]

이 폴리카보네이트 수지 펠릿에 p-톨루엔솔폰산부틸 2 ppm 및 자외선 흡수제 (2-(2'-하이드록시-5'-tert-옥틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 시프로 화성사 제조, 상품명 「시소브 709」)를 3000 ppm 첨가하여, 넛폰 제강소사 제조의 2 축 압출기 (TEX-35 a)로, 용융 혼련하여, 단축 압출기의 출구로부터 스트랜드상으로 압출하고, 물로 냉각 고화시킨 후, 회전식 커터로 절단하여 펠릿화하고, 폴리카보네이트 수지 조성물 펠릿을 얻었다.

[0302]

이 폴리카보네이트 수지 조성물을 평가한 결과는 실시예 2-2 ~ 2-7, 비교예 2-1 및 2-2의 결과와 아울러 표

2-1 에 나타냈다.

[0303] [실시예 2-2 ~ 2-7]

[0304] 실시예 2-1 에 있어서, 제 1 반응기에 공급하는 촉매로서의 인 화합물, 및 금속 원소를 갖는 화합물의 종류와 양을 표 2-1 에 나타낸 것으로 한 것 이외에는, 실시예 2-1 과 동일하게, 제 1 반응기, 및 제 2 반응기로 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판 (BPA) 와 디페닐카보네이트 (DPC) 의 중축합 반응을 실시했다.

[0305] 얻어진 폴리카보네이트 수지를 제 2 반응기의 기저 밸브로부터 스트랜드상으로 뽑아내고, 수욕을 빠져나가게 하여 냉각시킨 후, 커터에 의해 펠릿상으로 절단했다.

[0306] 이 폴리카보네이트 수지 펠릿에 p-톨루엔솔폰산부틸 2 ppm 및 자외선 흡수제 (2-(2'-하이드록시-5'-tert-옥틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 시프로 화성사 제조, 상품명 「시소브 709」) 를 2600 ~ 5000 ppm 첨가하고, 실시예 2-1 과 동일하게 용융 혼련 후 펠릿화하여, 폴리카보네이트 수지 조성물 펠릿을 얻었다.

[비교예 2-1]

[0308] 실시예 2-1 에 있어서, 제 1 반응기에 공급하는 촉매로서의 인 화합물 (트리페닐포스핀) 을 사용하지 않은 것 이외에는, 실시예 2-1 과 동일하게 축중합 반응을 실시하여, 폴리카보네이트 수지 펠릿 및 폴리카보네이트 수지 조성물 펠릿을 얻었다.

[비교예 2-2]

[0310] 실시예 5 에 있어서, 얻어진 폴리카보네이트 수지 펠릿에 자외선 흡수제를 첨가하지 않은 것 이외에는, 실시예 5 와 동일하게 하여 폴리카보네이트 수지 조성물 펠릿을 얻었다.

[표 2-1]

	실시예							비교예	
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-1	2-2
(1) 종합용 촉매									
촉매 (인 화합물)	트리페닐 포스핀	트리스(4-메톡시페닐)포스핀	트리스(4-디서리-부틸페닐)포스핀	트리스(4-디서리-부틸페닐)포스핀	트리스(4-디서리-부틸페닐)포스핀	트리스(4-디서리-부틸페닐)포스핀	-	트리스(4-디서리-부틸페닐)포스핀	
촉매 (인 화합물) 량 ($\mu\text{mol/BPA1mol}$)	50	50	50	50	100	100	100	-	100
촉매 (염기성 화합물)	탄산세슘	탄산세슘	탄산세슘	탄산칼륨	탄산칼륨	탄산칼륨	탄산칼륨	탄산세슘	탄산칼륨
촉매 (염기성 화합물) 량 ($\mu\text{mol/BPA1mol}$)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4	1	0.4
(2) 폴리카보네이트 수지 조성물의 물성 등									
점도 평균 분자량	20,000	20,400	20,300	20,700	21,000	21,000	21,000	20,400	21,000
말단 수신기 농도 (ppm)	510	590	450	480	420	420	1021	520	420
일반식 (3) 의 화합물량 (ppm)	380	320	280	270	360	360	260	860	360
일반식 (4) 의 화합물량 (ppm)	65	68	54	49	58	58	43	275	56
일반식 (5) 및 일반식 (6) 의 화합물 합계량 (ppm)	63	54	44	38	48	48	32	232	48
일반식 (7) 의 화합물량 (ppm)	32	24	18	14	19	19	12	57	19
일반식 (3), (4), (5), (6), (7) 의 화합물 합계량 (ppm)	565	488	394	371	483	483	347	1454	483
폴리카보네이트 수지 조성물 중의 인 화합물량 (ppm)	4	10	68	65	135	137	129	-	135
폴리카보네이트 수지 조성을 중의 자외선 흡수제	시소부709	시소부709	시소부709	시소부709	시소부709	시소부709	시소부709	시소부709	-
폴리카보네이트 수지 조성을 중의 자외선 흡수제량 (ppm)	2700	2800	2700	2700	2700	5000	2700	2700	-
플레이트 YI (-)	1.8	1.8	1.9	1.7	1.9	1.9	1.8	2.0	1.7
성형시의 가스 발생	거의없음	거의없음	거의없음	거의없음	거의없음	가스발생량 많음	거의없음	거의없음	거의없음
내후 시험 후의 플레이트 YI	4.6	4.2	3.9	4.1	4.5	3.8	5.8	6.2	4.2

[0312]

[0313] (실시예 3-1 ~ 3-6, 비교예 3-1 및 3-2)

[0314] [실시예 3-1]

- [0315] 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판 (BPA) 181.8 kg 및 디페닐카보네이트 (DPC) 157.7 kg 에, 촉매로서 트리페닐 포스핀을 디하이드록시 화합물 1 mol 당 50 μmol 이 되도록 첨가하고, 추가로 탄산세슘 수용액을 탄산세슘이 디하이드록시 화합물 1 mol 당 0.2 μmol 이 되도록 첨가하여, 혼합물을 조제했다. 다음으로 그 혼합물을, 교반기, 열매 재킷, 진공 펌프 및 환류 냉각기를 구비한 내용량 400 l 의 제 1 반응기에 투입했다.
- [0316] 다음으로, 제 1 반응기 내를 1.33 kPa (10 Torr) 로 감압하고, 계속해서, 질소로 대기압으로 복압하는 조작을 10 회 반복하여, 제 1 반응기의 내부를 질소 치환했다. 질소 치환 후, 열매 재킷에 온도 230 °C 의 열매를 통해서 제 1 반응기의 내온을 서서히 승온시켜, 혼합물을 용해시켰다. 그 후, 이 용융 혼합물을 제 2 반응기에 이송했다. 또한, 제 2 반응기로서는, 교반기, 열매 재킷, 진공 펌프 그리고 환류 냉각관을 구비한 내용량 400 l 의 반응기를 사용했다. 기 내는 60 rpm 으로 교반기를 회전시켜, 열매 재킷 내의 온도를 컨트롤하여, 제 2 반응기의 내온을 220 °C 로 유지했다. 이어서, 제 2 반응기의 내부에서 실시되는 BPA 와 DPC 의 올리고머화 반응에 의해 부생되는 폐물을 종류 제거하면서, 제 1 반응기 내의 압력을 절대압으로 101.3 kPa (760 Torr) 로부터 13.3 kPa (100 Torr) 까지 감압했다.
- [0317] 다음으로, 제 2 반응기를 30 rpm 으로 교반하여, 열매 재킷으로 내온을 승온하고, 제 2 반응기 내를 절대압으로 101.3 kPa 로부터 13.3 kPa 까지 감압했다. 그 후, 승온을 계속하여, 내압을 절대압으로 13.3 kPa 로부터 399 Pa (3 Torr) 까지 감압하고, 유출되는 폐물을 계외로 제거했다. 또한, 승온을 계속하여, 제 2 반응기 내의 절대압이 70 Pa (약 0.5 Torr) 에 도달한 후, 70 Pa 를 유지하고, 중축합 반응을 실시했다. 그 때, 교반 동력에 따라 교반 회전수를 10 rpm 으로 하고, 제 2 반응기 내의 최종적인 내부 온도는 285 °C 로 했다. 제 2 반응기의 교반기가 미리 정해져 있던 소정의 교반 동력이 되었을 때에, 중축합 반응을 종료했다.
- [0318] 얻어진 폴리카보네이트 수지를 제 2 반응기의 기저 벨브로부터 스트랜드상으로 뽑아내고, 수욕을 빠져나가게 하여 냉각시킨 후, 커터에 의해 펠릿상으로 절단했다.
- [0319] 이 폴리카보네이트 수지 펠릿에 p-톨루엔솔폰산부틸 2 ppm 및 난연제 (디페닐솔폰-3-솔폰산칼륨, Arichem 사 제조, 상품명 「KSS-FR」) 를 60 ppm 첨가하고, 낫폰 제강소사 제조의 2 축 압출기 (TEX-35 a) 로, 용융 혼련하여, 단축 압출기의 출구로부터 스트랜드상으로 압출하고, 물로 냉각 고화시킨 후, 회전식 커터로 절단하여 펠릿화하고, 폴리카보네이트 수지 조성물 펠릿을 얻었다.
- [0320] 이 폴리카보네이트 수지 조성물을 평가한 결과는 실시예 3-2 ~ 3-6, 비교예 3-1 및 3-2 의 결과와 아울러 표 3-1 에 나타냈다.
- [0321] 표 1 에 나타냈다.
- [0322] [실시예 3-2 ~ 3-6]
- [0323] 실시예 3-1 에 있어서, 제 1 반응기에 공급하는 촉매로서의 인 화합물 및 금속 원소를 함유하는 화합물의 종류와 양을 표 3-1 에 나타낸 것으로 한 것 이외에는, 실시예 3-1 과 동일하게 제 1 반응기, 제 2 반응기로 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판 (BPA) 및 디페닐카보네이트 (DPC) 의 중축합 반응을 실시했다.
- [0324] 얻어진 폴리카보네이트 수지를 제 2 반응기의 기저 벨브로부터 스트랜드상으로 뽑아내고, 수욕을 빠져나가게 하여 냉각시킨 후, 커터에 의해 펠릿상으로 절단했다.
- [0325] 이 폴리카보네이트 수지의 펠릿에 p-톨루엔솔폰산부틸 2 ppm 및 난연제 (디페닐솔폰-3-솔폰산칼륨, Arichem 사 제조, 상품명 「KSS-FR」) 를 60 ppm ~ 120 ppm 첨가하고, 실시예 3-1 과 동일하게 용융 혼련 후 펠릿화하여, 폴리카보네이트 수지 조성물 펠릿을 얻었다.
- [0326] [비교예 3-1]
- [0327] 실시예 3-1 에 있어서, 제 1 반응기에 공급하는 촉매로서의 인 화합물 (트리페닐포스핀) 을 사용하지 않고, 상기 탄산세슘 수용액을 탄산세슘이 디하이드록시 화합물 1 mol 당 0.5 μmol 사용한 것 이외에는, 실시예 3-1 과 동일하게 축중합 반응을 실시하여, 폴리카보네이트 수지 펠릿 및 폴리카보네이트 수지 조성물 펠릿을 얻었다.
- [0328] [비교예 3-2]
- [0329] 실시예 3-5 에 있어서, 얻어진 폴리카보네이트 수지 펠릿에 난연제를 첨가하지 않은 것 이외에는, 실시예 3-5 와 동일하게 하여 폴리카보네이트 수지 조성물 펠릿을 얻었다.

[0330]

[표 3-1]

	실시예						비교예	
	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-1	3-2
(1) 중합용 촉매								
촉매 (인화합물)	트리페닐 포스핀	트리스(ρ-메톡시페닐)포스핀	트리스(ρ-티셔리-부틸페닐)포스핀	트리스(ρ-티셔리-부틸페닐)포스핀	트리스(ρ-티셔리-부틸페닐)포스핀	트리스(ρ-티셔리-부틸페닐)포스핀	-	트리스(ρ-티셔리-부틸페닐)포스핀
촉매 (인화합물) 량 ($\mu\text{mol/BPA/mol}$)	50	50	50	50	100	100	-	100
촉매 (염기성 화합물)	탄산세슘	탄산세슘	탄산세슘	탄산칼륨	탄산칼륨	탄산칼륨	탄산세슘	탄산칼륨
촉매 (염기성 화합물) 량 ($\mu\text{mol/BPA/mol}$)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.4	0.5	0.4
(2) 폴리카보네이트 수지 조성물의 물성 등								
점도 평균 분자량	20,600	20,400	20,300	20,700	21,000	21,000	20,400	21,000
말단 수산기 농도 (ppm)	570	590	450	480	420	420	520	420
일반식 (3)의 화합물량 (ppm)	380	320	280	270	360	360	890	360
일반식 (4)의 화합물량 (ppm)	85	88	54	49	56	56	275	56
일반식 (5) 및 일반식 (6)의 화합물 합계량 (ppm)	68	54	44	38	48	48	232	48
일반식 (7)의 화합물량 (ppm)	32	24	16	14	19	19	57	19
일반식 (3), (4), (5), (6), (7)의 화합물 합계량 (ppm)	565	466	394	371	483	483	1454	483
폴리카보네이트 수지 조성을 위한 인화합물량 (ppm)	5	11	72	64	130	132	-	137
폴리카보네이트 수지 조성을 위한 난연제	KSS-FR	KSS-FR	KSS-FR	KSS-FR	KSS-FR	KSS-FR	-	-
폴리카보네이트 수지 조성을 위한 난연제량 (ppm)	60	60	60	80	100	120	60	-
플레이트 YI (-)	1.6	1.6	1.6	1.7	1.7	1.7	1.9	1.7
내습열 시험 후의 플레이트 YI (-)	13.2	12.5	11.2	11.6	19.5	25.5	20.5	4.5
난연성 시험 V-2 판정	0	0	0	0	0	0	0	x

[0331]

[0332] 산업상 이용가능성

[0333]

본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물은 색상이 양호하고, 투명성, 내열성, 기계적 강도 및 내충격성 등도 우수한 특성을 가지며, 각종 기계 부품, 각종 전기 절연성 재료, 자동차 부품, 광 디스크 등의 정보 기기 재료, 헬멧 등의 안전 방호 재료 등의 각종 용도에 이용할 수 있다.

[0334]

또한, 2012년 3월 30일에 출원된 일본 특허 출원 2012-083133호, 2012년 9월 25일에 출원된 일본 특허 출원 2012-211478호 및 2012년 10월 22일에 출원된 일본 특허 출원 2012-233039호의 명세서, 특히 청구의 범위, 도면 및 요약서의 전체 내용을 여기에 인용하고, 본 발명의 명세서의 개시로서 받아들이는 것이다.

부호의 설명

[0335]

A : 원료 혼합물

1a : 원료 (탄산디에스테르) 공급구

1b, 1c : 원료 (디하이드록시 화합물) 공급구

1d : 촉매 공급구

2a : 원료 혼합조

3a : 앵커형 교반 날개

4a : 원료 공급 펌프

4b, 4c, 4d : 기어 펌프

5a : 원료 필터

6a : 제 1 수형 반응기

6b : 제 2 수형 반응기

6c : 제 3 횡형 반응기

6d : 제 4 횡형 반응기

7a, 7b : 막스 블렌드 날개

7c : 하이브리드 날개

7d : 2 층 안경형 교반 날개

8a, 8b : 내부 열교환기

9a, 9b : 환류 냉각기

10a, 10b : 환류관

11a, 11b, 11c, 11d : 유출관

12a, 12b, 12c, 12d : 응축기

13a, 13b, 13c, 13d : 감압 장치

14a : 유출액 회수 탱크

15a : 2 층 압출기

15b : 폴리머 필터

16a : 스트랜드 냉각조

16b : 스트랜드 커터

16c : 공송 블로워

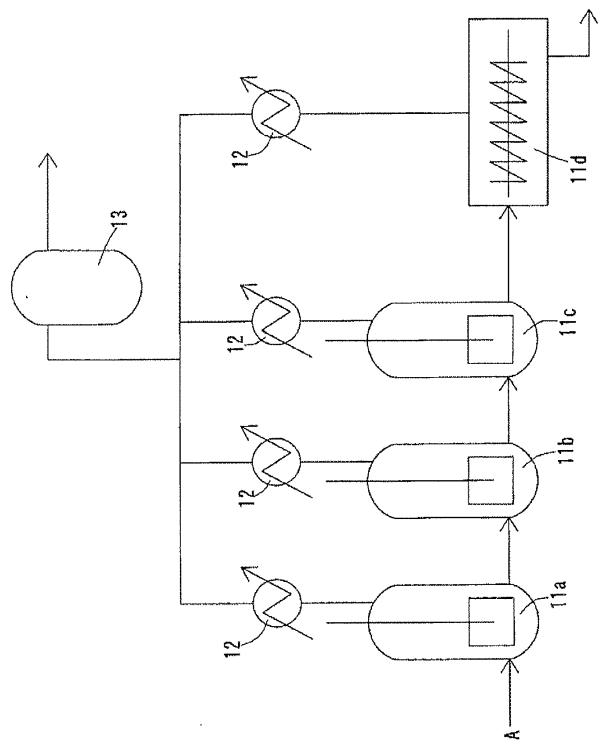
16d : 제품 호퍼

16e : 계량기

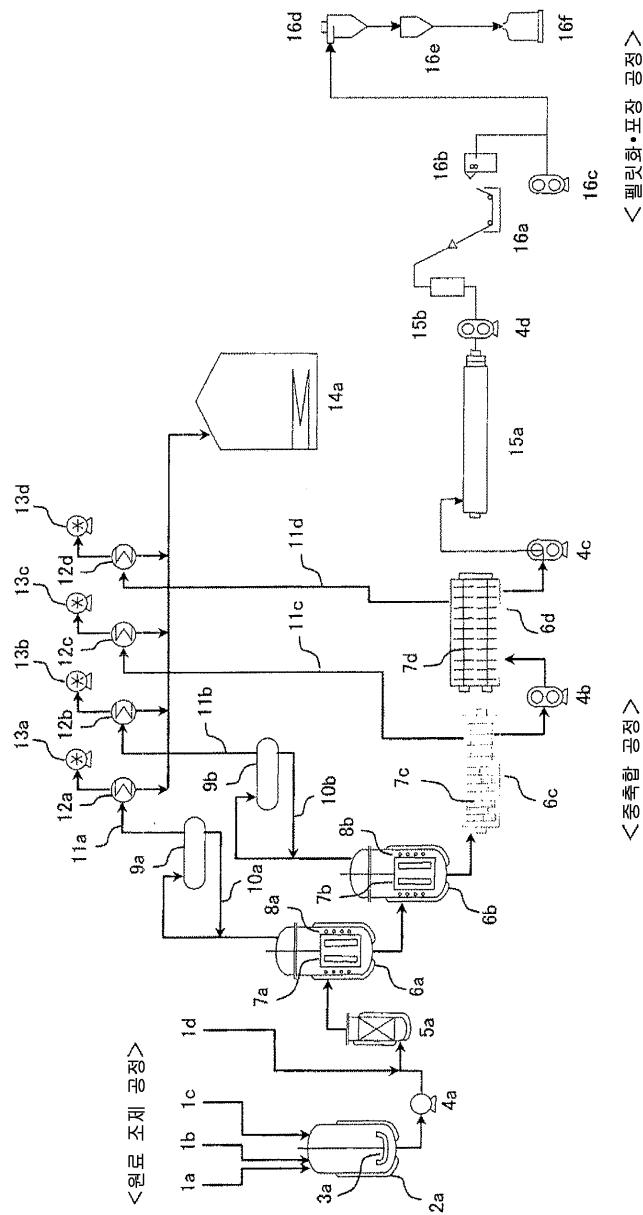
16f : 제품봉투 (종이봉투, 플렉시블 콘테이너 등)

도면

도면1



도면2



<종축합 공정>

<밸브화·포장 공정>