



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101585914 B

(45) 授权公告日 2011. 12. 14

(21) 申请号 200910139397. 1

B65D 85/72 (2006. 01)

(22) 申请日 2003. 04. 10

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

119514/2002 2002. 04. 22 JP

337099/2002 2002. 11. 20 JP

JP 特开 2000-159880 A, 2000. 06. 13, 说明书实施例.

CN 1265120 A, 2000. 08. 30, 说明书第 3 页第 3 段 - 第 10 页第 1 段.

(62) 分案原申请数据

03801235. 9 2003. 04. 10

CN 1185453 A, 1998. 06. 24, 权利要求 1-25.

EP 0435124 A2, 1990. 12. 17, 权利要求

(73) 专利权人 三菱化学株式会社

地址 日本东京

专利权人 三菱工程塑胶株式会社

1-20.

EP 1083193 A1, 2000. 02. 25, 说明书第 9 页

第 24-38 行.

(72) 发明人 宫本正昭 田山贵郎 中野博

审查员 孙婧

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 丁香兰

(51) Int. Cl.

C08G 64/04 (2006. 01)

C08G 64/30 (2006. 01)

C08L 69/00 (2006. 01)

B65D 1/02 (2006. 01)

权利要求书 3 页 说明书 21 页

(54) 发明名称

芳香族聚碳酸酯、其制造方法、聚碳酸酯组合物及由该组合物得到的中空容器

(57) 摘要

本发明的目的是提供色调优异且熔体强度等熔融特性优异的一种支化芳香族聚碳酸酯。具体地说,本发明的芳香族聚碳酸酯是通过酯交换法得到的粘度平均分子量大于等于 16000 的芳香族聚碳酸酯,其特征在于:通过凝胶渗透色谱法测定并由聚苯乙烯换算的重均分子量 (M_w) 与数均分子量 (M_n) 之比 (M_w/M_n) 为 2.8 ~ 4.5;而且,相对于 1 摩尔具有原料芳香族二羟基化合物骨架的结构单元,由熔融聚合反应过程中的重排反应形成的结构单元的总摩尔数的比例为大于 0.3mol% 且小于等于 0.95mol%。

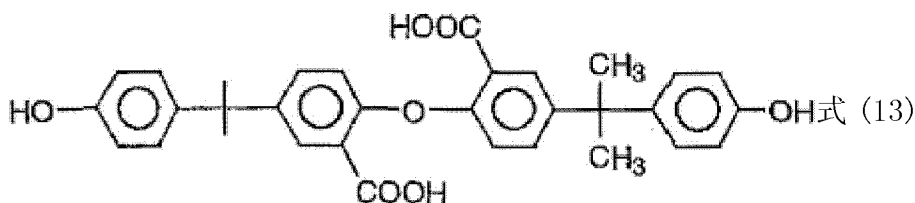
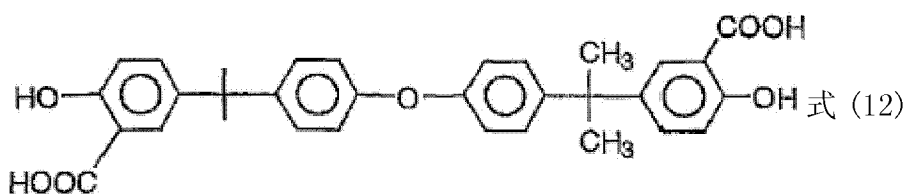
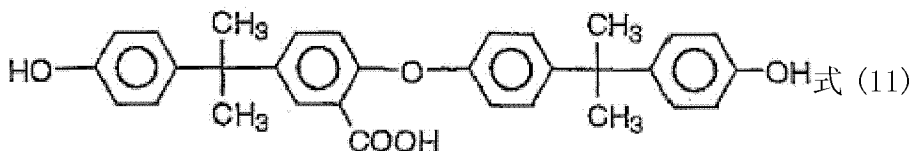
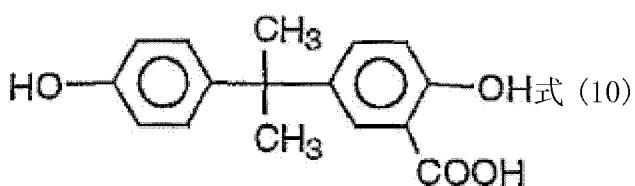
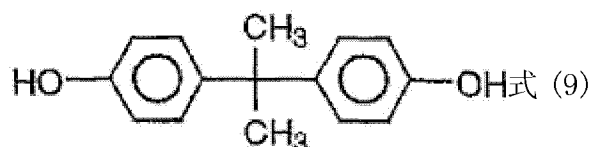
1. 通过酯交换法得到的粘度平均分子量大于等于 16000 的一种支化芳香族聚碳酸酯, 其特征为: 通过凝胶渗透色谱法测定并由标准聚苯乙烯换算的重均分子量 M_w 和数均分子量 M_n 的比即 M_w/M_n 为 2.8 ~ 4.5, 且通过下述测定方法测定的以下述通式 (10) ~ 通式 (13) 表示的化合物相对于以下述通式 (9) 表示的化合物的合计的比例为大于 0.3mol% 且小于等于 0.95mol%, 并且通过式 (2) 算出的粘度平均分子量 M_v 与从分子总末端数算出的数均分子量 M_n' 之比即 M_v/M_n' 为 1.8 ~ 3.5;

测定方法:

取 1g 芳香族聚碳酸酯, 将其溶解在 100ml 二氯甲烷中, 然后在其中加入 18ml 28% 的甲醇钠甲醇溶液和 80ml 甲醇, 再加入 25ml 纯水后, 于室温搅拌 2 小时, 使该聚碳酸酯水解, 其后, 在该混合物中加入 1 当量盐酸进行中和, 分离二氯甲烷层, 得到水解产物,

取 0.05g 水解产物溶解在 10ml 乙腈中, 用反相高效色谱 HPLC, 并用各化合物的标准物质对下述通式 (9) ~ 通式 (13) 进行定量, 计算出通式 (10) ~ 通式 (13) 表示的结构单元的摩尔数各自相对于 1 摩尔通式 (9) 表示的化合物的比,

所述通式 (9) ~ (13) 分别为:



所述的式 (2) 是:

$$\eta_{sp}/C = [\eta] \times (1 + 0.28 \eta_{sp}) \quad \text{式 (2)}$$

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

式 (2) 中, η_{sp} 是在 20℃ 测定聚碳酸酯树脂的二氯甲烷溶液得到的比粘度, C 是该二氯甲烷溶液的浓度, 所述二氯甲烷溶液的聚碳酸酯树脂浓度为 0.6g/dl。

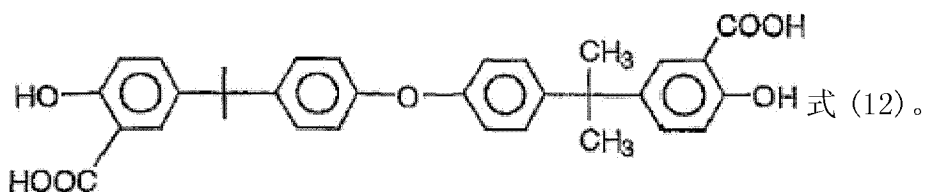
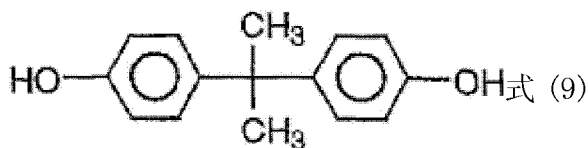
2. 如权利要求 1 所述的支化芳香族聚碳酸酯,其特征为,所述芳香族聚碳酸酯的粘度平均分子量大于等于 24000。

3. 如权利要求 1 所述的支化芳香族聚碳酸酯,其特征为,所述的芳香族聚碳酸酯的流速比即 MVR-R 为 15 ~ 45,所述的流速比是由式 (8) 表示并且依据 JIS K 7210 测定的:

$$\text{MVR-R} = \text{MVR}(21.6) / \text{MVR}(2.16) \quad \text{式 (8)}。$$

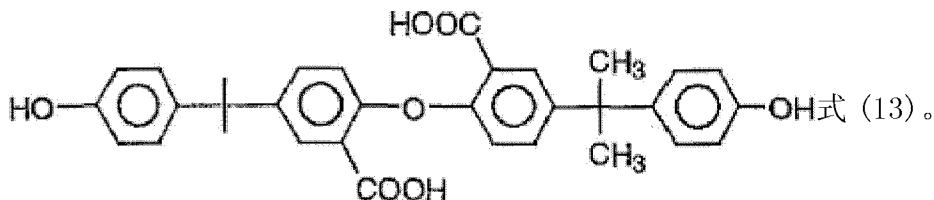
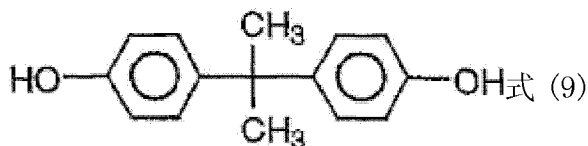
4. 如权利要求 1 所述的支化芳香族聚碳酸酯,其特征为,相对于 1 摩尔由通式 (9) 表示的结构单元,由通式 (12) 表示的支化结构单元的摩尔数的比例为 0.0001 ~ 0.15mol%,所述比例是根据上述权利要求 1 中记载的测定方法得到的。

5. 如权利要求 1 所述的支化芳香族聚碳酸酯,其中,根据上述权利要求 1 中记载的测定方法得到的以下述通式 (12) 表示的化合物相对于以下述通式 (9) 表示的化合物的比例为 0.0002 ~ 0.15mol%,



6. 如权利要求 1 所述的支化芳香族聚碳酸酯,其特征为,相对于 1 摩尔由通式 (9) 表示的结构单元,由通式 (13) 表示的支化结构单元的摩尔数的比例为 0.0001 ~ 0.15mol%,所述比例是根据上述权利要求 1 中记载的测定方法得到的。

7. 如权利要求 1 所述的支化芳香族聚碳酸酯,其中,根据上述权利要求 1 中记载的测定方法得到的以下述通式 (13) 表示的化合物相对于以下述通式 (9) 表示的化合物的比例为 0.0002 ~ 0.15mol%,



8. 通过使一种或一种以上的碳酸二酯和一种或一种以上的芳香族二羟基化合物反应来制造如权利要求 1 ~ 7 任意一项所述的支化芳香族聚碳酸酯的方法,其特征为:制造所述芳香族聚碳酸酯时,相对于 1 摩尔所述芳香族二羟基化合物,使用金属量为 1.1 ~ 6 微摩尔的至少一种碱金属化合物和 / 或至少一种碱土金属化合物。

9. 如权利要求 8 所述的制造支化芳香族聚碳酸酯的方法,其特征为,相对于 1 摩尔所述芳香族二羟基化合物,使用金属量为 1.3 ~ 3.8 微摩尔的碱金属化合物和 / 或碱土金属化

合物。

10. 如权利要求 8 所述的制造支化芳香族聚碳酸酯的方法,其特征为,该方法包括在至少 2 个聚合槽中进行聚合的步骤,而且最终聚合槽为卧式,所述最终聚合槽中的反应温度为 $280 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 。

11. 一种芳香族聚碳酸酯组合物,所述组合物含有如权利要求 1~7 任意一项所述的支化芳香族聚碳酸酯和碳酸二酯化合物,其中所述的碳酸二酯化合物的含量按重量计小于等于 200ppm。

12. 一种芳香族聚碳酸酯组合物,所述组合物含有如权利要求 1~7 任意一项所述的支化芳香族聚碳酸酯和染料,其中所述的染料是选自酞菁蓝类染料或蒽醌类染料中的一种或一种以上的化合物,所述染料的含量按重量计为 $0.01\text{ppm} \sim 100\text{ppm}$ 。

13. 一种中空容器,该中空容器是如权利要求 1~7 任意一项所述的支化芳香族聚碳酸酯经吹塑成型而得到的。

14. 一种中空容器,该中空容器是如权利要求 11 所述的芳香族聚碳酸酯组合物经吹塑成型而得到的。

15. 一种中空容器,该中空容器是如权利要求 12 所述的芳香族聚碳酸酯组合物经吹塑成型而得到的。

16. 如权利要求 13 所述的中空容器,所述中空容器是用于盛放乳制品、清凉饮料或水的瓶子。

17. 如权利要求 14 所述的中空容器,所述中空容器是用于盛放乳制品、清凉饮料或水的瓶子。

18. 如权利要求 15 所述的中空容器,所述中空容器是用于盛放乳制品、清凉饮料或水的瓶子。

芳香族聚碳酸酯、其制造方法、聚碳酸酯组合物及由该组合物得到的中空容器

[0001] 本申请是分案申请,其原申请的国际申请号为 PCT/JP03/04570,中国国家申请号为 03801235.9,申请日为 2003 年 4 月 10 日,发明名称为“芳香族聚碳酸酯、其制造方法、聚碳酸酯组合物及由该组合物得到的中空容器”。

技术领域

[0002] 本发明涉及品质优异的支化芳香族聚碳酸酯及其制造方法。具体地说,本发明涉及具有改良的高负荷下流动性和良好色调的支化芳香族聚碳酸酯及其制造方法,具有所述性能的支化芳香族聚碳酸酯适合用于通过挤出成型和注射成型来进行的加工,特别适用于例如通过吹塑形成的中空模制品、大型板材和由型材挤塑形成的片材等应用领域,所述中空模制品需要其原料具有高熔体强度并需要由所述原料得到的挤出型材具有优异的外形保持性。

背景技术

[0003] 作为聚碳酸酯(以下记做 PC)的制造方法,已知有使双酚等芳香族二羟基化合物和光气直接反应的方法(界面法)或使双酚等芳香族二羟基化合物和二苯基碳酸酯等碳酸二酯在熔融状态发生酯交换反应的方法(酯交换法或熔融法)。通过这样的方法得到的 PC 中,直链 PC 在例如熔体弹性或熔体强度等成型特性方面尚有改良余地,作为改良成型特性的方法,已经提出了多项技术,其中包括使多官能团有机化合物共聚合以形成支化 PC 的方法(例如专利文献 1~3)。

[0004] 使用以往用于界面法的支链化剂且利用所述熔融法制造支化 PC 时,得到的支化 PC 因为支链化剂在高温发生分解等问题,因而不但得不到所需的熔融特性而且色泽会变差。这种支化 PC 还没有成为商品。所以希望 能得到具有改良的高负荷下流动性和良好色调的支化芳香族聚碳酸酯,具有所述性能的支化芳香族聚碳酸酯将因此适用于通过挤出成型和注射成型来进行的加工,特别适用于例如通过吹塑形成的中空模制品、大型板材和由型材挤塑形成的片材等应用领域,所述中空模制品需要其原料具有高熔体强度并需要由所述原料得到的挤出型材具有优异的外形保持性。

[0005] 专利文献 1:特公昭 44-17149 号公报

[0006] 专利文献 2:特公昭 47-23918 号公报

[0007] 专利文献 3:特公昭 60-11733 号公报

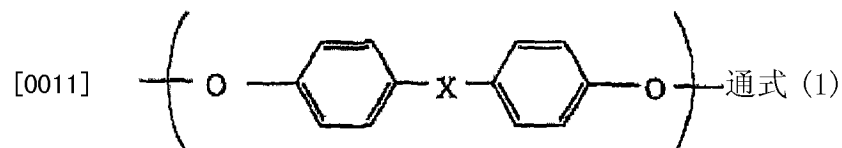
发明内容

[0008] 本发明提供了品质优异的支化芳香族聚碳酸酯及其制造方法。具体地说,提供了具有改良的高负荷下流动性和良好色调的支化芳香族聚碳酸酯,具有所述性能的支化芳香族聚碳酸酯适合用于通过挤出成型和注射成型来进行的加工,特别适用于例如通过吹塑形成的中空模制品、大型板材和由型材挤塑形成的片材等应用领域,所述中空模制品需要其原

料具有高熔体强度并需要由所述原料得到的挤出型材具有优异的外形保持性。本发明还提供了所述支化芳香族聚碳酸酯的高效制造方法

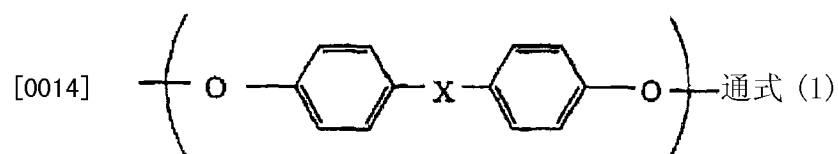
[0009] 为了提供可保持完好的熔融特性并具有良好的色调的支化芳香族聚碳酸酯,本发明人作了深入研究,结果发现分子量分布处于特定的范围内且主链中具有特定量的特定结构单元的支化芳香族聚碳酸酯具有优异的熔融特性和良好的色调,由此本发明得以完成。

[0010] 即本发明的要点在于通过酯交换法得到的粘度平均分子量大于等于 16000 的芳香族聚碳酸酯,其特征在于:通过凝胶渗透色谱法测定并由标准聚苯乙烯换算的重均分子量 (M_w) 与数均分子量 (M_n) 之比 (M_w/M_n) 为 2.8 ~ 4.5;支化结构单元的总摩尔数相对于 1 摩尔由通式 (1) 表示的结构单元的比例为大于 0.3mol% 且小于等于 0.95mol%:



[0012] (通式 (1) 中, X 是选自单键、具有 1 ~ 8 个碳原子的亚烷基 ($-C-R-C-$)、具有 2 ~ 8 个碳原子的烷叉基 ($R_2C <$)、具有 5 ~ 15 个碳原子的环亚烷基、具有 5 ~ 15 个碳原子的环烷叉基以及由 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 和 $-SO_2-$ 所示的 2 价基团中的构件)。

[0013] 本发明另一个要点是通过酯交换法得到的粘度平均分子量大于等于 16000 的芳香族聚碳酸酯;其特征为通过下式 (2) 算出的粘度平均分子量 (M_v) 与从分子总末端数算出的数均分子量 (M_n') 之比 (M_v/M_n') 为 1.8 ~ 3.5;其支化结构单元的总摩尔数相对于 1 摩尔由通式 (1) 表示的结构单元的比例为大于 0.3mol% 且小于等于 0.95mol%。



$$[\eta]_{sp}/C = [\eta] \times (1 + 0.28 \eta_{sp}) \quad \text{式 (2)}$$

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

[0017] (式 (2) 中, η_{sp} 是在 20℃ 测定聚碳酸酯树脂的二氯甲烷溶液得到的比粘度, C 是该二氯甲烷溶液的浓度。所述二氯甲烷溶液的聚碳酸酯树脂浓度为 0.6g/dl)。

[0018] 本发明另一个要点在于通过使一种或一种以上的碳酸二酯与一种或一种以上的芳香族二羟基化合物反应以制造上述芳香族聚碳酸酯的方法,其特征为,制造所述芳香族聚碳酸酯时,相对于 1 摩尔所述芳香族二羟基化合物,使用金属量为 1.1 ~ 6 微摩尔的至少一种碱金属化合物和 / 或至少一种碱土金属化合物。

[0019] 本发明另一个要点在于含有上述芳香族聚碳酸酯和碳酸二酯化合物的芳香族聚碳酸酯组合物,其中,所述碳酸二酯化合物的含量按重量计小于等于 200ppm。

[0020] 本发明另一个要点在于含有上述芳香族聚碳酸酯和染料的芳香族聚碳酸酯组合物,其中,所述染料是选自酞菁蓝类染料和蒽醌类染料的一种或一种以上的化合物,而且该染料的含量按重量计为 0.01ppm ~ 100ppm。

[0021] 另外,本发明另一个要点在于通过吹塑上述芳香族聚碳酸酯或芳香族聚碳酸酯组合物得到的中空容器。

具体实施方式

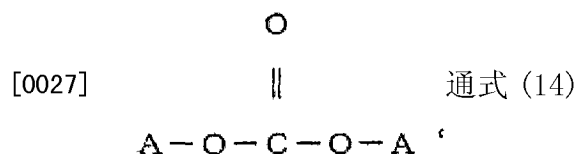
[0022] 下面对本发明进行具体说明。

[0023] 支化芳香族聚碳酸酯的制造方法：

[0024] 本发明的支化芳香族聚碳酸酯可实质性地含有聚酯碳酸酯或聚芳酯，所述的支化芳香族聚碳酸酯可在有酯交换催化剂存在的条件下，由作为原料的芳香族二羟基化合物和碳酸二酯进行熔融缩聚反应而得到。

[0025] 碳酸二酯：

[0026] 本发明使用的碳酸二酯如下述通式 (14) 所示。



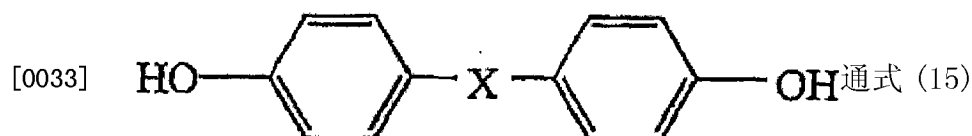
[0028] (通式 (14) 中, A 和 A' 是具有 1 ~ 18 个碳原子的脂肪族基或取代的脂肪族基, 或者芳基或取代的芳基, 而且 A 和 A' 可以相同也可以不同。)

[0029] 所述通式 (14) 表示的碳酸二酯的例子包括例如：碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二叔丁酯等碳酸二烷基酯化合物；碳酸二苯酯和取代的二苯碳酸酯如碳酸二(甲苯)酯等。优选碳酸二苯酯和取代的二苯碳酸酯。特别优选碳酸二苯酯。这些碳酸二酯可以单独使用或者使用其中两种或多种的混合。

[0030] 另外, 可将二羧酸或二羧酸酯与上述的一种或一种以上的碳酸二酯一起使用, 优选所述二羧酸或二羧酸酯的用量为小于等于 50 摩尔%, 更优选小于等于 30 摩尔%。作为所述二羧酸或二羧酸酯可以使用对苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸二苯酯和间苯二甲酸二苯酯等。当将所述的二羧酸或二羧酸酯与一种或一种以上的碳酸二酯合用时, 得到了聚酯碳酸酯。

[0031] 芳香族二羟基化合物：

[0032] 本发明所用的芳香族二羟基化合物通常如下述通式 (15) 所示。



[0034] (通式 (15) 中, X 是选自单键、具有 1 ~ 8 个碳原子的亚烷基、具有 2 ~ 8 个碳原子的烷叉基、具有 5 ~ 15 个碳原子的环亚烷基、具有 5 ~ 15 个碳原子的环烷叉基以及由 -O-、-S-、-CO-、-SO- 和 -SO₂- 所示的 2 价基团中的构件)。

[0035] 作为通式 (15) 所示的芳香族二羟基化合物的例子, 可以举出例如：2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(也称‘双酚 A’)、双(4-羟基苯基)砵、双(4-羟基苯基)硫醚、双(4-羟基苯基)醚和双(4-羟基苯基)酮等, 特别优选双酚 A。这些芳香族二羟基化合物可以单独使用或多种混合使用。

[0036] 本发明中制造芳香族聚碳酸酯时, 通常使用双酚 A 作为所述芳香族二羟基化合物, 使用碳酸二苯酯作为所述碳酸二酯。优选每 1 摩尔双酚 A 使用 1.01 ~ 1.30 摩尔的碳酸二苯酯, 更优选 1.02 ~ 1.20 摩尔。其摩尔比小于 1.001 时, 制得的芳香族聚碳酸酯的端羟基的量增大, 并因此损害聚合物的热稳定性, 所以不符合要求, 另外, 其摩尔比大于 1.30 时, 相同条件下进行的酯交换反应的速度降低, 不仅难以制造具有所需分子量的芳香族聚

碳酸酯树脂,而且制得的芳香族聚碳酸酯中残留的碳酸二酯的量增多,该残留的碳酸二酯是成型时或模制品散发臭气的原因,所以所述用量不符合要求。

[0037] 酯交换催化剂:

[0038] 本发明中,作为酯交换催化剂,可以使用至少一种碱金属化合物和/或至少一种碱土金属化合物。尽管也可以使用碱性硼化物、碱性磷化物、碱性铵化物或胺化合物等碱性化合物作为助剂,但特别优选单独使用至少一种碱金属化合物和/或至少一种碱土金属化合物。

[0039] 作为所述碱金属化合物,可以举出:氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化铯、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢锂、碳酸氢铯、碳酸钠、碳酸钾、碳酸锂、碳酸铯、醋酸钠、醋酸钾、醋酸锂、醋酸铯、硬脂酸钠、硬脂酸钾、硬脂酸锂、硬脂酸铯、氢硼化钠、氢硼化钾、氢硼化锂、氢硼化铯、苯基硼酸钠、苯基硼酸钾、苯基硼酸锂、苯基硼酸铯、苯甲酸钠、苯甲酸钾、苯甲酸锂、苯甲酸铯、磷酸氢二钠、磷酸氢二钾、磷酸氢二锂、磷酸氢二铯、苯基磷酸二钠、苯基磷酸二钾、苯基磷酸二锂、苯基磷酸二铯、钠的、钾的、锂的和铯的醇化物或酚盐以及双酚 A 的二钠盐、二钾盐、二锂盐和二铯盐等。

[0040] 另外,作为所述碱土金属化合物,可以举出例如:氢氧化钙、氢氧化钡、氢氧化镁、氢氧化锶、碳酸氢钙、碳酸氢钡、碳酸氢镁、碳酸氢锶、碳酸钙、碳酸钡、碳酸镁、碳酸锶、醋酸钙、醋酸钡、醋酸镁、醋酸锶、硬脂酸钙、硬脂酸钡、硬脂酸镁和硬脂酸锶等。

[0041] 作为碱性硼化物的具体例子,可以举出例如以下化合物的钠盐、钾盐、锂盐、钙盐、钡盐、镁盐或锶盐等: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、甲基三苯基硼和丁基三苯基硼等。

[0042] 作为碱性磷化物,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、三丁基膦或季膦盐等。

[0043] 作为碱性铵化物,可以举出例如氢氧化四甲铵、氢氧化四乙铵、氢氧化四丙铵、氢氧化四丁铵、氢氧化三甲基乙铵、氢氧化三甲基苄铵、氢氧化三甲基苯铵、氢氧化三乙基甲铵、氢氧化三乙基苄铵、氢氧化三乙基苯铵、氢氧化三丁基苄铵、氢氧化三丁基苯铵、氢氧化四苯铵、氢氧化苄基三苯铵、氢氧化甲基三苯铵和氢氧化丁基三苯铵等。

[0044] 作为所述的胺化合物,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-甲基咪唑和氨基喹啉等。

[0045] 为了得到本发明的熔融特性和色调优异的支持芳香族聚碳酸酯,将至少一种碱金属化合物和/或至少一种碱土金属化合物用作酯交换催化剂,其用量范围如下:每 1 摩尔的双酚 A 使用金属量为 1.1 ~ 6 微摩尔的酯交换催化剂,优选该用量在 1.2 ~ 5 微摩尔的范围,更优选在 1.3 ~ 4 微摩尔的范围,特别优选在 1.3 ~ 3.8 微摩尔的范围。如果该催化剂的用量比所述下限少,则达不到制造具有理想的分子量和支化组分量的聚碳酸酯所需的聚合活性,所述的支化组分量带来熔融特性。如果该催化剂的用量比所述上限多时,所得聚合物将因支化组分的量过大而导致色调变差,流动性降低。换句话说,不能制得熔融特性优异的目标支持芳香族聚碳酸酯。另外,凝胶化也会导致杂质粒子的量增加。

[0046] 所述的酯交换反应一般通过两个或两个以上的步骤来实施。具体地说,第一阶段

的反应在 140 ~ 260℃ 的温度范围内反应 0.1 小时 ~ 10 小时, 优选该温度范围是 180 ~ 240℃, 优选该反应时间是 0.5 小时 ~ 3 小时。然后逐渐降低反应体系的压力并同时升高反应温度。最后, 在 200Pa 或低于 200Pa 的减压条件下, 在 240 ~ 320℃ 的温度范围内进行缩聚反应。优选此处所用的最终聚合器为卧式聚合器, 优选最终卧式聚合器内的反应温度为 280 ~ 300℃, 更优选 282 ~ 300℃。

[0047] 另外, 优选最终卧式聚合器内的停留时间为 50 分钟 ~ 140 分钟, 更优选该停留时间为 60 分钟 ~ 130 分钟。反应形式可以采用间歇法、连续法或间歇法和连续法组合中的任意一种方法, 但特别优选连续法。

[0048] 支化芳香族聚碳酸酯:

[0049] 本发明的支化芳香族聚碳酸酯的粘度平均分子量应当大于等于 16000, 优选大于等于 20000, 更优选大于等于 24000。粘度平均分子量不足 16000 的支化芳香族聚碳酸酯是不符合要求的, 因为其抗冲击性等机械强度太低。

[0050] 另外, 支化芳香族聚碳酸酯的末端 OH 基团的量对制品的热稳定性、耐水解性、色调等性能具有相当大的影响。为了保持实用性能, 相对于所述支化芳香族聚碳酸酯的重量, 所述末端 OH 基团的量应当在 100 ~ 1500ppm 的范围内, 优选在 150 ~ 1200ppm 的范围内, 更优选在 200 ~ 1000ppm 的范围内。末端 OH 的量小于 100ppm 时, 是不符合要求的, 因为聚合刚结束时的聚碳酸酯中含有大量的碳酸二酯化合物, 并且难以通过挥发使按重量计的所述碳酸二酯化合物的量下降到 200ppm 或 200ppm 以下。

[0051] 本发明的支化芳香族聚碳酸酯是通过酯交换方法得到的粘度平均分子量大于等于 16000 的芳香族聚碳酸酯。所述芳香族聚碳酸酯的特征之一是通过凝胶渗透色谱法测定的标准聚苯乙烯换算的重均分子量 (M_w) 与数均分子量 (M_n) 之比 (M_w/M_n) 在 2.8 ~ 4.5 的范围内。该值表示所述的支化芳香族聚碳酸酯的分子量分布较宽为好。

[0052] 另外, 作为 (M_w/M_n) 以外的分子量分布指标, 还可使用通过下式 (2) 算出的粘度平均分子量 (M_v) 与由分子总末端数算出的数均分子量 (M_n') 之比 (M_v/M_n'), (M_w/M_n) 的值在 2.8 ~ 4.5 的范围内基本相当于 (M_v/M_n') 的值在 1.8 ~ 3.5 的范围内。

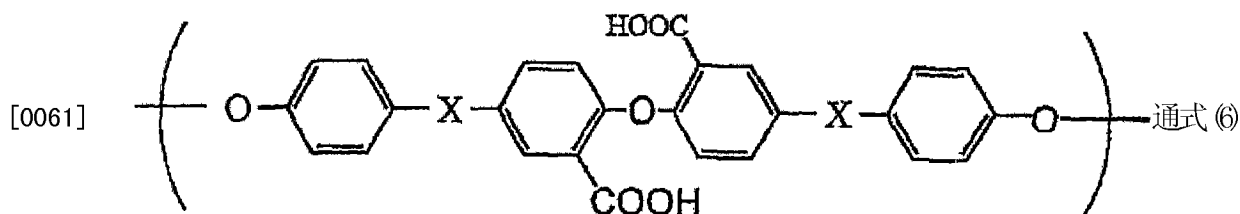
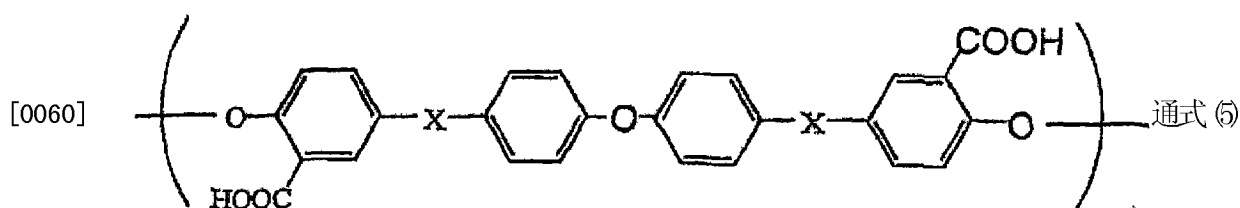
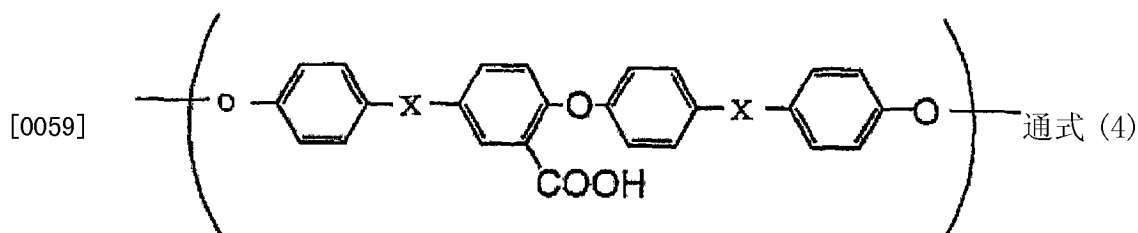
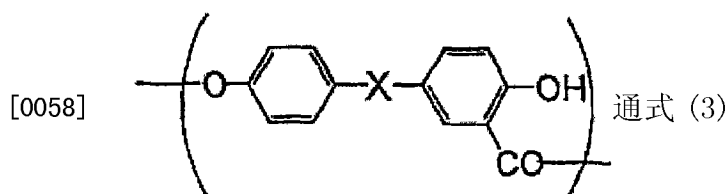
$$[\eta]_{sp}/C = [\eta] \times (1 + 0.28 \eta_{sp}) \quad \text{式 (2)}$$

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

[0055] (式 (2) 中, η_{sp} 是在 20℃ 测定聚碳酸酯树脂的二氯甲烷溶液得到的比粘度, C 是该二氯甲烷溶液的浓度。所用的二氯甲烷溶液的聚碳酸酯树脂浓度为 0.6g/dl)。

[0056] 另外, 相对于 1 摩尔由所述通式 (1) 所示的结构单元, 支化结构单元的总摩尔数的比例 (mol%) 应当为 0.3mol% ~ 0.95mol%, 但不包括 0.3mol%。满足这样的关系的话, 可以得到熔融张力高、吹塑适用性良好并且热稳定性和色调优良的制品。 M_w/M_n 和 M_v/M_n' 的值以及支化度低于上述范围的下限时, 得不到熔融张力, 不能制得熔融特性优异的目标支化芳香族聚碳酸酯, 另外, 所述的数值比上述范围的上限高时, 熔融张力过大, 流动性变差, 有可能无法制得熔融特性优异的目标支化芳香族聚碳酸酯。

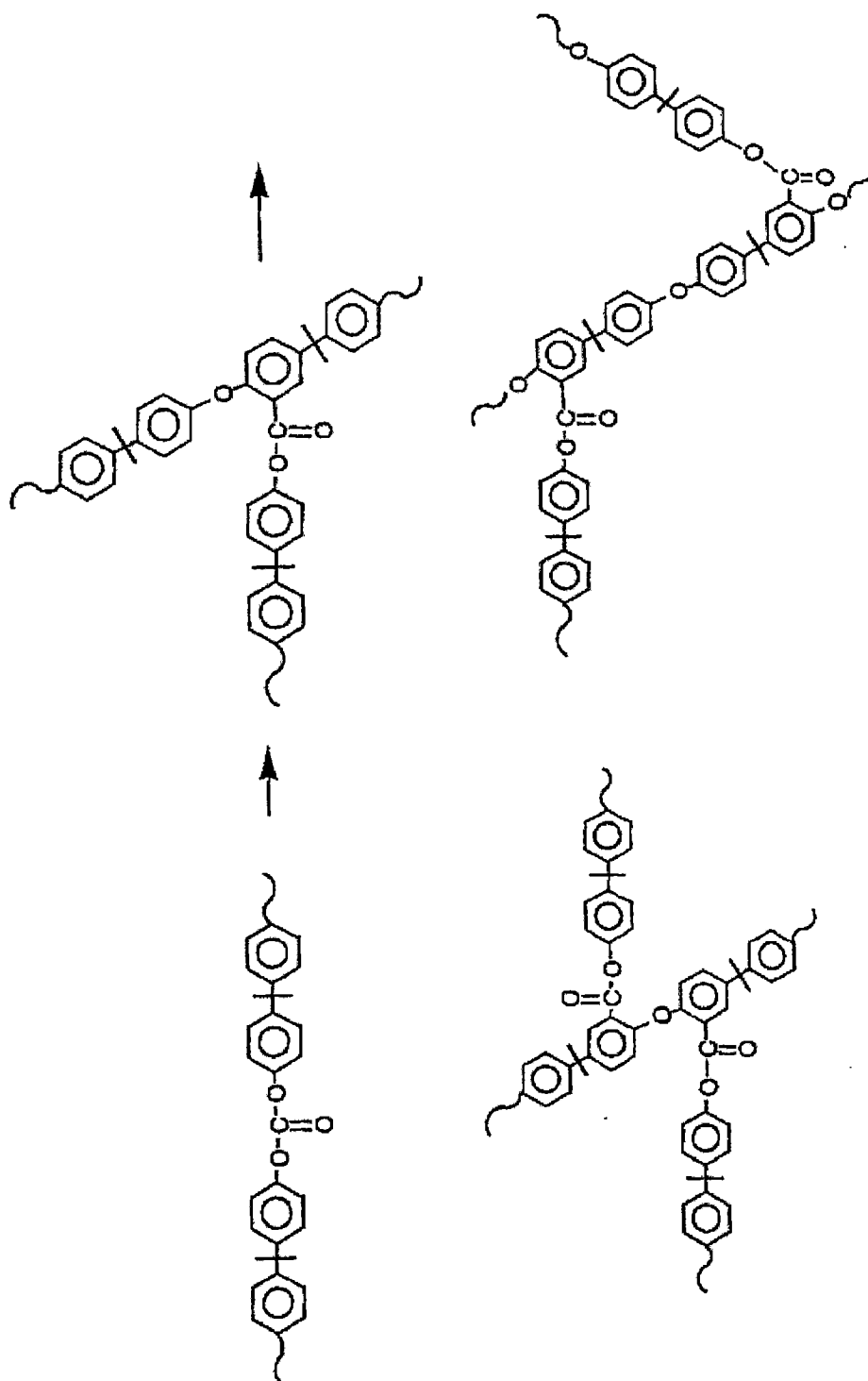
[0057] 作为所述支化结构单元, 典型结构如以下通式 (3) ~ (6) 所示。



[0062] (式 (3) ~ (6) 中, X 为选自单键、具有 1 ~ 8 个碳原子的亚烷基、具有 2 ~ 8 个碳原子的烷叉基、具有 5 ~ 15 个碳原子的环亚烷基、具有 5 ~ 15 个碳原子的环烷叉基以及由 -O-、-S-、-CO-、-SO- 和 -SO₂- 所示的 2 价基团中的构件)。

[0063] 目前已知在用熔融法(酯交换法)制造由通式 (1) 表示的聚碳酸酯的方法中,所述式 (3) 和式 (4) 结构单元是由聚合反应体系中的重排反应而生成(例如 Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 第 10 卷, 第 723 页 (1969))。另外还发现在其他特定的反应条件下用熔融法制造聚碳酸酯时,生成了式 (5) 和 / 或式 (6) 结构单元。尽管式 (5) 或式 (6) 结构单元的形成机理还不十分明确,但据推测是经过如下路线生成的。另外,式 (5) 和式 (6) 结构单元的量虽比式 (3) 和式 (4) 结构单元少,但式 (5) 和式 (6) 结构单元是制造熔融特性优异的支持芳香族聚碳酸酯的重要因素。

[0064]



[0065] 所述 M_w/M_n 的值优选在 2.8 ~ 4.0 的范围内,更优选在 2.8 ~ 3.8 的范围内。同时,所述 M_v/M_n 的值通常为 1.8 ~ 3.5,优选为 1.85 ~ 3.40,更优选为 1.90 ~ 3.30。并且,相对于 1 摩尔由所述通式 (1) 表示的结构单元,由式 (3) ~ (6) 所示的支化结构单元的总摩尔数的比例优选在大于 0.30mol% 且小于等于 0.90mol% 的范围,更优选在大于 0.30mol% 且小于等于 0.85mol% 的范围。

[0066] 另外,本发明的支化芳香族聚碳酸酯优选是如下所述的支化聚合物:其中由下述式 (7) 中的 α 表示的值为 0.03 ~ 0.3。

[0067] $\alpha = p^2 \rho / [1 - p^2 (1 - \rho)]$ 式 (7)

[0068] (式(7)中, α 表示分子末端是支化单元的几率; p 表示生成 n 个链的几率; ρ 表示支化单元的个数)。

[0069] 所述式(7)即通常所说的由 P. J. Flory 凝胶化理论描述的关系式(参见例如丸善株式会社出版的《高分子化学》(下), 第 325 页)

[0070] 优选所述式(7)表示的 α 的值在 0.05 ~ 0.2 的范围内, 更优选在 0.055 ~ 0.15 的范围内, 特别优选在 0.06 ~ 0.12 的范围内。

[0071] α 的值在所述范围时, 可以得到具有良好的熔融特性和优良的色调的支化芳香族聚碳酸酯。

[0072] 如 P. J. Flory 的凝胶化理论所述, 已知如果 α 超过 0.3, 则发生凝胶化。如果所述聚碳酸酯发生凝胶化, 则由其得到的例如片材或瓶等成型制品的表面将出现大量白点, 而且该聚碳酸酯的流动性会变差, 成型性会降低。另外, α 不足 0.03 时, 不能得到所需的熔融特性, 也不可能通过挤出成型得到片材或瓶等成型制品。

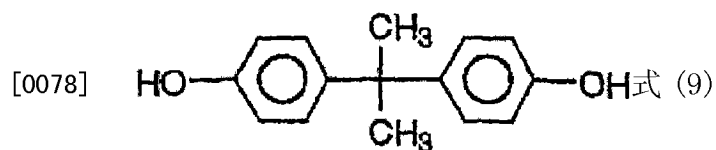
[0073] 相对于 1 摩尔式(1)所示的结构单元, 所述式(5)所示的支化结构单元的摩尔数的比例(mol%) 优选为 0.0002 ~ 0.15mol%, 更优选为 0.0003 ~ 0.12mol%。同时, 相对于 1 摩尔式(1)所示的结构单元, 所述式(6)所示的支化结构单元的摩尔数的比例(mol%) 优选为 0.0002 ~ 0.15mol%, 更优选为 0.0003 ~ 0.12mol%。

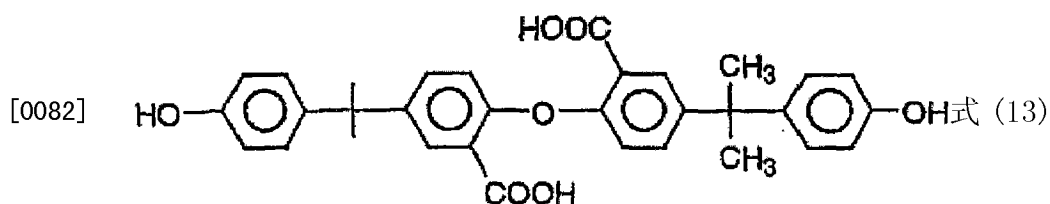
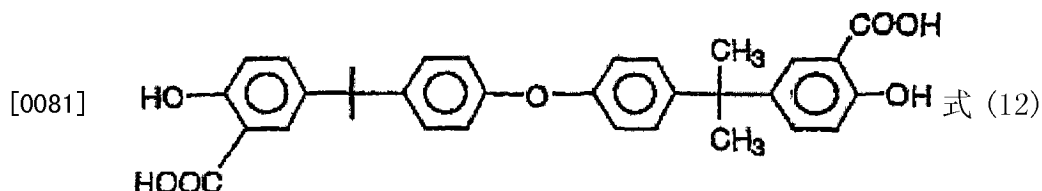
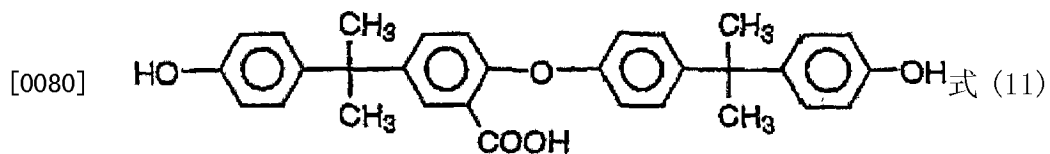
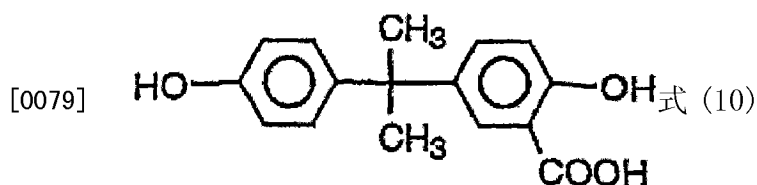
[0074] 本发明的支化芳香族聚碳酸酯的流速比(MVR-R) 优选在 15 ~ 45 的范围内, 该流速比由以下式(8)表示并且是依据 JIS K 7210 测定的。更优选所述 MVR-R 的范围是 18 ~ 40。MVR-R 值比上述范围小则得不到熔融张力, 不能制造熔融特性优异的目标支化芳香族聚碳酸酯。另外, 该值比上述范围大则熔融张力过大, 流动性差, 不能制造熔融特性优异的目标支化芳香族聚碳酸酯。

[0075]
$$\text{MVR-R} = \text{MVR}(21.6) / \text{MVR}(2.16) \quad \text{式(8)}$$

[0076] 另外, 当用毛细管流变仪(东洋精机(株)制)在 250℃、挤出速度 = 10mm/min、引出速度 = 20mm/min 的条件下进行测定时, 本发明的支化芳香族聚碳酸酯的熔融张力优选在 60 ~ 160mN 的范围内。更优选所述聚碳酸酯的 MVR-R 的值在 80 ~ 150 的范围内。该树脂的熔融张力比所述范围小则不能维持树脂形态, 即不能制得吹塑成型性优异的支化芳香族聚碳酸酯。另外, 该熔融张力比所述范围大则熔融张力过大, 流动性差, 不能制得熔融特性优异的目标支化芳香族聚碳酸酯。

[0077] 另外, 将制得的芳香族聚碳酸酯碱解后, 通过高效液相色谱(HPLC)、凝胶渗透色谱(GPC)等进行分析, 可由测得的各种结构单元的量方便地求得式(3) ~ (6) 支化结构单元的总摩尔数相对于 1 摩尔式(1) 结构单元的比例。但是, 如果将例如双酚 A 用作芳香族二羟基化合物, 则对所制得的芳香族聚碳酸酯进行碱解后的高效液相色谱等分析时, 可将式(1)、(3) ~ (6) 所示的结构单元分别当作下述的式(9) ~ (13) 化合物进行检测。所以可以通过各化合物的标准物质的消光系数来求得所述结构单元的量。具体地说, 可通过使用各化合物的标准物质来描绘出涉及浓度和峰面积的校准曲线, 从而求得各单元的含量。





[0083] 还有更为简单的一种定量方法,即可以用双酚 A 的消光系数算出各结构单元的含量。式 (10) ~ (13) 的化合物的消光系数和双酚 A 的消光系数之间的关系如下。例如,式 (10) 的消光系数是双酚 A 消光系数的 2.2 倍,式 (11) 是 1.5 倍,式 (12) 或 (13) 是 1.7 倍。

[0084] 酯交换法制造的芳香族聚碳酸酯中,通常残留了原料单体、催化剂、作为酯交换反应产生的副产物的芳香族单羟基化合物和聚碳酸酯低聚物等低分子量化合物。其中,原料单体和芳香族单羟基化合物的残留量较多,并且对例如耐热老化性、耐水解性等性质有不良影响,因而不是受欢迎的。基于此点,本发明的支化芳香族聚碳酸酯中残留的芳香族二羟基化合物的量按重量计优选小于等于 300ppm,残留的芳香族单羟基化合物的量按重量计优选小于等于 300ppm。并且原料单体中碳酸二酯化合物在熔融成型时会散发臭味或使吹塑成型的中空容器带有臭味,特别是将容器用于食品用途时,这种臭味将带来问题,所以有必要除去所述的碳酸二酯化合物,这些化合物在所述聚碳酸酯中的残留量按重量计优选小于等于 200ppm,更优选小于等于 100ppm,最优选小于等于 60ppm。

[0085] 减少酯交换法得到的聚碳酸酯中的原料单体和芳香族单羟基化合物的残留量的方法没有特别的限制,例如,其方法可以是在聚合后通过排气式挤出机连续地挥发以便除去酯交换法的聚碳酸酯中残留的碳酸二酯化合物等杂质,或者将得到的颗粒置于真空下进行热处理。这些方法中,使用排气式挤出机连续脱除挥发物时,可通过预先添加酸性化合物或其前体,使树脂中残留的碱性酯交换催化剂失活,从而抑制挥发过程中的副反应,有效地除去作为原料单体的芳香族二羟基化合物和碳酸二酯化合物及芳香族单羟基化合物。

[0086] 添加的所述酸性化合物或其前体没有特别的限制,只要具有中和缩聚反应中使用的碱性酯交换催化剂的效果,可以使用任意的酸性化合物或其前体。具体的说,可以使用布朗斯台德酸,例如盐酸、硝酸、硼酸、硫酸、亚硫酸、磷酸、亚磷酸、次磷酸、多磷酸、己二酸、抗坏血酸、天冬氨酸、壬二酸、腺苷磷酸、苯甲酸、甲酸、戊酸、柠檬酸、乙醇酸、谷氨酸、戊二酸、肉桂酸、琥珀酸、醋酸、酒石酸、乙二酸、对甲基苯亚磺酸、对甲基苯磺酸、萘磺酸、烟酸、苦味

酸、吡啶甲酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、丙酸、苯亚磺酸、苯磺酸、丙二酸和马来酸以及这些酸的酯。这些化合物可以单独使用,也可以将其中两种或多种组合使用。这些酸性化合物或其前体中,优选磺酸化合物或其酯化物,例如对甲基苯磺酸、对甲基苯磺酸甲酯或对甲基苯磺酸丁酯等。

[0087] 这些酸性化合物或其前体的添加量按摩尔计是缩聚反应中使用且有待中和的碱性酯交换催化剂的量的 0.1 ~ 50 倍,优选前者是后者的 0.5 ~ 30 倍。可以在缩聚反应后的任何理想的时间添加酸性化合物或其前体,添加方法也没有特别限制。根据酸性化合物或其前体的性质或所需条件,可以是直接添加的方法、用适当溶剂形成溶液来进行添加的方法、使用颗粒状或片状母料的方法。

[0088] 碳酸二酯化合物等低分子化合物的挥发中使用的挤出机可以是单螺杆的也可以是双螺杆的挤出机。另外,所述双螺杆挤出机是齿轮咬合型双螺杆挤出机,其旋转方向可以相同也可以不同。为了达到除去挥发物的目的,优选在酸性化合物添加部后具有排气口。排气口数没有限制,通常使用具有 2 ~ 10 个排气口的多口式挤出机。另外,根据需要可以在该挤出机中添加稳定剂、紫外吸收剂、脱模剂、着色剂等添加剂并与树脂捏和。

[0089] 为了制得有色的模制品,可在本发明的支化聚碳酸酯中添加着色剂。作为着色剂没有特别的限制,优选使用包含选自酞菁蓝染料和蒽醌类染料中的一种或一种以上的染料/颜料的着色剂,因为这些染料在消除支化聚碳酸酯中残留的碳酸二酯的臭味等方面具有令人满意的效果,并且在模制品的耐水解性和早期烟雾等方面表现良好。酞菁蓝染料中,优选颜料蓝 15:3(C. I. 通用名)。蒽醌类染料中,优选蓝色或紫色染料,特别优选溶剂蓝(solvent blue)90、溶剂蓝 97、溶剂紫(solvent violet)36、溶剂紫 13(均是 C. I. 通用名)。其中最优选颜料蓝 15:3(C. I. 通用名)。只要模制品能以所需的色调上色,则对所述着色剂的添加量没有特别的限制。从消除臭味的观点出发,其用量按重量计优选小于等于 100ppm,更优选 0.1 ~ 40ppm,最优选 5 ~ 30ppm。当着色剂的添加量按重量计超过 100ppm 时,消除臭味的效果较差。向酯交换法的聚碳酸酯中加入着色剂的方法和时机可与添加剂的加入方法和时机相同。

[0090] 支化聚碳酸酯组合物:根据需要,可以在本发明的支化聚碳酸酯中添加选自稳定剂、紫外吸收剂、脱模剂等中的至少一种添加剂。所述添加剂没有特别的限制,可以使用聚碳酸酯中通常使用的添加剂。

[0091] 作为所述稳定剂,可以是例如:受阻酚化合物、磷化物、硫化物、环氧化合物、受阻胺化合物等。其中优选使用从受阻酚化合物和磷化物中选出的至少一种抗氧化剂。

[0092] 所述受阻酚化合物的具体例子包括:3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八烷基酯、1,6-己二醇双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯、3,9-双[1,1-二甲基-2-{ β -(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基}乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、三乙二醇双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]、3,5-二叔丁基-4-羟基苯基磷酸二乙酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯、2,2-硫代二亚乙基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)异氰脲酸酯和 N,N'-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰胺)等。其中优选 3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八烷基酯、1,6-己二醇双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、3,9-双[1,

1-二甲基-2- $\{\beta$ -(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基}乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷。

[0093] 所述磷化物优选三价磷化物,特别优选一种或一种以上的亚磷酸酯和四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-二亚苯基二亚膦酸酯中的至少一种化合物,所述的亚磷酸酯中至少一种是由苯酚和/或至少具有一个含1~25个碳原子的烷基的苯酚酯化的亚磷酸酯。作为所述亚磷酸酯的具体例子,可以举出4,4'-丁叉基-双(3-甲基-6-叔丁基苯基双十三烷基)亚磷酸酯、1,1,3-三(2-甲基-4-(亚磷酸双十三烷基酯)-5-叔丁基苯基)丁烷、亚磷酸三壬基苯酯、二亚磷酸二壬基苯酯季戊四醇酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、二亚磷酸双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇酯、二亚磷酸双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇酯、2,2'-乙叉基双(4,6-二叔丁基苯基)氟亚磷酸酯、亚磷酸2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)辛酯、二亚磷酸双(2,4-二苯基异丙基苯基)季戊四醇酯、单壬基苯酚或二壬基苯酚形成的亚磷酸酯以及具有式(3)所示的受阻酚的亚磷酸酯等。

[0094] 本发明中的磷化物优选四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-二亚苯基二亚膦酸酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯以及亚磷酸2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)辛酯。

[0095] 相对于100重量份的支化聚碳酸酯,所述稳定剂的添加量为小于等于1重量份,优选小于等于0.4重量份。其用量超过1重量份有耐水解性变差等问题。另外,合用稳定剂时的添加比例可以任意决定,同时,是单独使用一种稳定剂还是合用稳定剂可由该聚碳酸酯的设计用途等决定。例如,磷化物一般在改善聚碳酸酯成型时的高温下的滞留稳定性和成品使用时的耐热稳定性方面极为有效,酚化物一般在改善例如耐热老化性等使用由聚碳酸酯制成的模制品后时的热稳定性方面效果显著。另外,合用磷化物和酚化物可以提高改善着色性的效果。

[0096] 作为所述紫外吸收剂,可以举出氧化钛、氧化铈、氧化锌等无机紫外吸收剂,还有苯并三唑类化合物、二苯甲酮类化合物、三嗪类化合物等有机紫外吸收剂。本发明中优选的是其中的有机紫外吸收剂,特别优选的是选自以下化合物中的至少一种物质:苯并三唑类化合物、2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-(己氧基)苯酚、2-[4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-5-(辛氧基)苯酚、2,2'-(1,4-亚苯基)双[4H-3,1-苯并三嗪-4-酮]和[(4-甲氧基苯基)亚甲基]丙二酸二甲酯。

[0097] 作为所述苯并三唑类化合物的具体例子可以举出:2-双(5-甲基-2-羟基苯基)苯并三唑、2-(3,5-二叔丁基-2-羟基苯基)苯并三唑、2-(3,5-二叔丁基-2-羟基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)苯并三唑、2-(3,5-二叔戊基-2-羟基苯基)苯并三唑、2-[2-羟基-3,5-双(α , α -二甲基苄基)苯基]-2H-苯并三唑、2,2'-亚甲基双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-(2H-苯并三唑-2-基)苯酚]、3-[3-叔丁基-5-(2H-苯并三唑-2-基)-4-羟基苯基]丙酸甲酯-聚乙二醇缩合物等。

[0098] 其中,特别优选的是2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)苯并三唑、2-[2-羟基-3,5-双(α , α -二甲基苄基)苯基]-2H-苯并三唑、2,2'-亚甲基双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-(2H-苯并三唑-2-基)苯酚]、2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-(己氧基)苯酚和2-[(4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪-2-基)-5-(辛氧基)苯酚]。

[0099] 相对于100重量份的聚碳酸酯,所述紫外吸收剂的添加量小于等于10重量份,优

选小于等于 1 重量份。其用量超过 10 重量份则存在例如注射成型时模具结垢等问题。所述紫外吸收剂可以单独使用一种,也可以合用其中的两种或两种以上。

[0100] 作为所述脱模剂,可以包含选自以下物质中的至少一种化合物:脂肪酸、脂肪酸酯、数均分子量为 200 ~ 15000 的脂肪烃类化合物以及聚硅氧烷类硅油。其中优选使用从脂肪酸和脂肪酸酯中选出的至少一种化合物。

[0101] 作为所述脂肪酸,其包括饱和或不饱和的脂肪族一元羧酸、二元羧酸或三元羧酸。所述脂肪酸包括脂环族羧酸。其中优选的脂肪酸是具有 6 ~ 36 个碳原子的脂肪族一元羧酸或二元羧酸,更优选的脂肪酸是具有 6 ~ 36 个碳原子的脂肪族饱和一元羧酸。所述脂肪族羧酸的具体例子可以举出:棕榈酸、硬脂酸、戊酸、己酸、癸酸、月桂酸、花生酸、二十二烷酸、二十四烷酸、二十六烷酸、三十烷酸、二十八烷酸、戊二酸、己二酸和壬二酸等。

[0102] 作为构成所述脂肪酸酯的脂肪族羧酸成分,可以使用与以上列举的脂肪酸相同的脂肪酸。另外,作为构成所述脂肪酸酯的醇成分,可以举出饱和或不饱和的一元醇、饱和或不饱和的多元醇等。这些醇可以具有取代基如氟原子和芳基等。这些醇中,优选具有小于等于 30 个碳原子的一元或多元醇,更优选具有小于等于 30 个碳原子的脂肪族一元或多元饱和醇。所述的脂肪醇包括脂环醇。这些醇的具体例子包括:辛醇、癸醇、十二烷醇、十八烷醇、二十二烷醇、乙二醇、二乙二醇、甘油、季戊四醇、2,2-二羟基全氟丙醇、新戊二醇、二(三羟甲基)丙烷和二季戊四醇等。所述的脂肪酸酯可以含有杂质脂肪酸和/或醇,也可以是两种或两种以上化合物的混合物。作为所述脂肪酸酯的具体例子有蜂蜡(以蜂花基棕榈酸酯为主成分的混合物)、硬脂基硬脂酸酯、二十二烷酸二十二烷酯、二十二烷酸辛基十二烷酯、甘油单棕榈酸酯、甘油单硬脂酸酯、甘油二硬脂酸酯、甘油三硬脂酸酯、季戊四醇单棕榈酸酯、季戊四醇单硬脂酸酯、季戊四醇二硬脂酸酯、季戊四醇三硬脂酸酯、季戊四醇四硬脂酸酯等。

[0103] 相对于 100 重量份的聚碳酸酯,所述脱模剂的添加量小于等于 5 重量份,优选小于等于 1 重量份。其用量超过 5 重量份则存在例如耐水解性降低、注射成型时模具结垢等问题。所述脱模剂可以单独使用一种,也可以合用其中两种或两种以上。

[0104] 对于本发明相关的着色剂和包括稳定剂、紫外吸收剂和脱模剂等的添加剂的添加时机和添加方法没有特别的限制,例如,作为添加时机,可以在①聚合反应中、②聚合反应结束时或③聚合所用的催化剂被催化灭活剂灭活后且在造粒之前。此外,所述的添加剂成分也可在所述聚碳酸酯处于熔融状态时例如聚碳酸酯与其他成分捏和时添加。也可以将所述添加剂成分与颗粒或粉末等形式的固体聚碳酸酯共混后,利用挤出机等捏和该混合物。但是,从抑制这些添加剂的分解、抑制着色的观点出发,优选在以下所列举的任一时机下添加所述添加剂:①聚合反应过程中;②聚合反应结束时;以及③聚合所用的催化剂被催化灭活剂灭活后且在造粒之前。

[0105] 作为添加方法,可以直接将所述着色剂、包括稳定剂、紫外吸收剂和脱模剂等的添加剂与所述聚碳酸酯混合或捏和,所添加的添加剂成分可以是以适当的溶剂制成的溶液形式或以少量的聚碳酸酯或其他树脂等制成的高浓度的母料形式。另外,这些化合物合用时,可以分别添加或同时添加到所述聚碳酸酯中。

[0106] 本发明还包括了具有所需性质的聚碳酸酯树脂组合物,所述的组合物可以通过在

所述聚碳酸酯中添加一种或一种以上的其他热塑性树脂和添加剂而得到,所述添加的用量以不损害本发明的目的为前提,所述的其他添加剂有例如阻燃剂、耐冲击性改良剂、防静电剂、滑爽剂、防结块剂、润滑剂、防雾剂、天然油、合成油、蜡、有机类填充剂和无机类填充剂。

[0107] 本发明吹塑成型得到的中空容器可以通过直接吹塑成型或使用公知的吹塑成型技术如注射吹塑、注坯拉伸吹塑等方法制成中空容器。例如,在直接吹塑成型中,向料筒温度设定为 240 ~ 270℃ 的单螺杆或双螺杆挤出机中投入聚碳酸酯颗粒,将其在螺杆剪切下熔融 / 捏合,并将其通过喷嘴挤出以形成管状熔融型坯。然后将该型坯置于具有预定形状且温度设定在 20 ~ 110℃ 的模具中,通过在该型坯中吹入空气或惰性气体来形成食品容器。另外,需制成乳制品瓶、清凉饮料瓶或水瓶时,也可以利用例如特开平 6-122145 号公报等描述的双螺杆拉伸吹塑成型法来制瓶。为了改良聚碳酸酯的气密性,可以利用聚对苯二甲酸乙二酯或聚酰胺等进行多层吹塑成型。

[0108] 本发明由吹塑成型得到的中空容器的大小没有特别的限制,但是从中空容器的强度和外形保持性的观点出发,所述中空容器的壁厚优选为 0.1 ~ 7mm,更优选为 0.2 ~ 5mm,最优选为 0.3 ~ 3mm。

[0109] 本发明由吹塑成型得到的中空容器可以在各种应用领域中使用。但是,该中空容器优选用作盛放乳制品、清凉饮料或水的瓶子。

[0110] 实施例

[0111] 下面通过实施例说明本发明,但本发明不局限于这些实施例。

[0112] 以下的实施例和比较例中使用的双酚 A 和得到的芳香族聚碳酸酯通过如下测定法进行分析。

[0113] (1) 粘度平均分子量 (M_v)

[0114] 用乌氏粘度计测定芳香族聚碳酸酯 (样品) 20℃ 时在二氯甲烷中的特性粘度 $[\eta]$, 通过下式 (2) 计算分子量。

$$[\eta]_{sp}/C = [\eta] \times (1 + 0.28 \eta_{sp}) \quad \text{式 (2)}$$

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

[0117] (式 (2) 中, η_{sp} 是在 20℃ 时测得的聚碳酸酯树脂的二氯甲烷溶液的比粘度, C 是该二氯甲烷溶液的浓度。所述二氯甲烷溶液的聚碳酸酯树脂浓度为 0.6g/dl)。

[0118] (2) 由分子总末端数算出的数均分子量 (M_n')

[0119] 取样品 0.02g, 溶解在 0.4ml 氘代氯仿中, 在 30℃, 用 1H-NMR 仪 (日本电子社制 JNM-A1400) 测定端羟基量 ($\mu \text{eq/g}$) 和端苯基数 ($\mu \text{eq/g}$)。通过将该两者相加, 求出分子总末端数, 进一步采用以下方程算出数均分子量 (M_n')。

$$\text{端羟基量 } (\mu \text{eq/g}) + \text{端苯基数 } (\mu \text{eq/g}) = \text{分子总末端数 } (\mu \text{eq/g})$$

$$M_n' = 2 \times 10^6 / \text{分子总末端数}$$

[0122] (3) 支化度 (mol%)

[0123] 所述的支化度是以式 (3) ~ 式 (6) 支化结构单元的总摩尔数相对于 1 摩尔式 (1) 结构单元的比例 (mol%) 来表示的。具体地说, 各结构单元的含量由以下方式测得, 并根据该测定结果, 分别算出式 (10) ~ 式 (13) 结构单元的摩尔数相对于 1 摩尔式 (9) 结构单元的比例 (mol%)。

[0124] 取 1g 芳香族聚碳酸酯 (样品), 将其溶解在 100ml 二氯甲烷中, 然后在其中加入

18ml 28%的甲醇钠甲醇溶液和 80ml 甲醇,再加入 25ml 纯水后,于室温搅拌 2 小时,以使该聚碳酸酯完全水解。其后,在该混合物中加入 1 当量盐酸进行中和。分离二氯甲烷层,得到水解产物。

[0125] 取 0.05g 水解产物溶解在 10ml 乙腈中,用反相高效色谱 (HPLC) 测定该溶液。该反相色谱使用由乙腈和 10mM 乙酸铵水溶液组成的混合溶剂作为流动相。在乙腈/10mM 乙酸铵水溶液的比例按照从 20/80 至 80/20 的梯度变化的条件下,采用 40℃ 的柱温来分析所得的水解产物溶液,使用检测波长为 280nm UV 的 (紫外线) 检测器 ((株) 岛津制作所制、SPD-6A) 进行检测。

[0126] 将所述式 (1) 和 (3) ~ (6) 表示的结构单元当作所述式 (9) ~ (13) 化合物进行检测,所以使用 Agilent (株) 制造的 LC-MS 仪 (Agilent-1100) 和日本电子制造的 NMR 仪 (AL-400) 进行鉴别。另外,在测定各结构单元的含量时,用各化合物的标准物质来描绘出涉及浓度和峰面积的校准曲线,从而求得各单元的含量。

[0127] (4) 重均分子量 (Mw)、数均分子量 (Mn) 和 Mw/Mn

[0128] 使用 HLC-8020 (东ソー (株) 制) 作为分析装置,使用串联的填充剂分别为 TSK 5000HLX、4000HLX、3000HLX 和 2000HLX (都是东ソー (株) 制) 的 4 根柱子 (直径:7.8mm Φ ; 长度:300mm) 作为色谱柱。洗脱液使用四氢呋喃,使用 (株) ケムコ 制造的标准聚苯乙烯 [分子量:761 (Mw/Mn $\leq$ 1.14)、2000 (Mw/Mn $\leq$ 1.20)、4000 (Mw/Mn $\leq$ 1.06)、9000 (Mw/Mn $\leq$ 1.04)、175000 (Mw/Mn $\leq$ 1.03)、50000 (Mw/Mn $\leq$ 1.03)、233000 (Mw/Mn $\leq$ 1.05)、600000 (Mw/Mn $\leq$ 1.05) 和 900000 (Mw/Mn $\leq$ 1.05)] 制作校准曲线。

[0129] 以聚苯乙烯换算的 Mw 和 Mn 的值是通过由折射率检测得到的图表确定的,由此算出 Mw/Mn。

[0130] (5) MVR-R

[0131] 根据 JIS K 7210,采用 タカラ 工业 (株) 制造的熔体指数测定仪,对在 130℃ 干燥 5 小时的芳香族聚碳酸酯 (样品) 进行检测。于 280℃ 施加 21.6kg 的负荷,测定每单位时间的熔体流动体积 MVR (21.6),同样于 280℃ 施加 2.16kg 的负荷,测定每单位时间的熔体流动体积 MVR (2.16),然后通过下式计算 MVR-R 的值。

[0132]
$$\text{MVR-R} = \text{MVR} (21.6) / \text{MVR} (2.16) \quad \text{式 (8)}$$

[0133] (6) 色调 (YI)

[0134] 使用于 130℃ 干燥 5 小时的芳香族聚碳酸酯 (样品) 作为原料,用注射成型机按下述条件制得模制品。

[0135] 对在 360℃ 由注射得到的尺寸为 100mm $\times$ 100mm $\times$ 3mm (厚) 的压制板材,用颜色测试机 (スガ试验机株式会社制,SC-1-CH) 测定作为颜色绝对值的三刺激值 XYZ,通过下述关系式计算 YI 值即黄色度的指标。

[0136]
$$\text{YI} = (100/Y) \times (1.28 \times X - 1.06 \times Z)$$

[0137] 所述 YI 值越大,则该模制品着色越多。

[0138] (7) 熔融张力 (mN)

[0139] 用毛细管流变仪 (东洋精机 (株) 制),对已在 130℃ 干燥 5 小时的样品,在 250℃、挤出速度 = 10mm/min 且引出速度 = 20mm/min 的条件下进行测定。

[0140] (8) 碳酸二酯化合物的定量分析

[0141] 采用以乙腈 / 醋酸水溶液为溶剂的高效液相色谱进行测定, 该高效液相色谱配有 UV 检测器和使用 Waters 社制造的 μ -Bondersphere 的色谱柱。

[0142] (9) 末端 OH 的定量分析

[0143] 通过四氯化钛 / 醋酸法 (Macromol. Chem. 88, 215 (1965) 描述的方法) 进行比色测定。用 ppm 单位表示相对于聚碳酸酯重量的末端 OH 的重量的测定值。

[0144] (10) 耐水解性 (雾度)

[0145] 将 130℃ 干燥 5 小时的聚碳酸酯颗粒 (样品) 通过料筒设定温度为 280℃ 的注射成型机制成 3mm 厚的试验片, 将其置于 120℃ 的水蒸气中保持 50 小时。用浊度计 NDH2000 (日本电色工业 (株) 制) 测定所述试验片处理前和处理后的雾度。

[0146] (11) 吹塑成型

[0147] 将已在 130℃ 干燥 5 小时的样品用日本制钢所 (株) 制造的 B-30 在料筒温度为 240 ~ 270℃、模具温度为 70℃ 的条件下进行吹塑成型, 从而制得 5 加仑型的瓶子。由此, 评价其可成型性。进行成型性评价的同时, 将鼻子靠近刚成型的模制品的开口处闻其气味, 没有臭味的试验片记做○、稍有臭味的试验片记做△、有臭味的试验片记做×。另外, 将模制品在室温充分冷却后, 在其中装满水, 使其从 1.8m 高处落到铁板上, 观察有无破裂。

[0148] 实施例 1

[0149] 将碳酸二苯酯 (DPC) 和双酚 A (BPA) 在氮气氛下以预定的摩尔比 (DPC/BPA = 1.040) 混合配制成熔融液, 将该熔融液以 88.7 千克 / 小时的流速, 通过原料导入管, 连续供给到保持在 220℃ 和 1.33×10^4 Pa 并且容量为 100L 的第一立式搅拌聚合槽内, 通过控制设置在槽底的聚合物排出管道处的阀门的开度, 从而将平均滞留时间定为 60 分钟, 同时保持液面水平不变。另外, 供给上述混合物的同时, 以对应 1 摩尔双酚 A 使用 0.6 微摩尔催化剂 (对应每摩尔双酚 A 的金属量为 1.2 微摩尔) 的比例连续供给催化剂碳酸铯水溶液。

[0150] 将从聚合槽底部排出的聚合液依次连续引入第二、第三立式搅拌聚合槽 (容量为 100L) 和第四卧式聚合槽 (容量为 150L), 并从第四聚合槽底部的聚合物排出口排出。然后, 将熔化状态下的聚合物直接送入双螺杆挤出机, 并与对甲基苯磺酸丁酯 (其用量是用作催化剂的碳酸铯的 4 倍摩尔量) 连续捏和, 使其通过口模形成线状材料, 然后用切割机切断得到颗粒。第二~第四聚合槽的反应条件分别为: 第 2 聚合槽 (240℃、 2.00×10^3 Pa 以及 75rpm)、第三聚合槽 (270℃、66.7Pa 以及 75rpm) 和第四聚合槽 (285℃、67Pa 以及 5rpm)。调节反应条件, 以使得随反应的进行温度和真空度逐渐上升而搅拌速度逐渐下降。另外, 反应期间, 控制液面水平, 以使第二~第四聚合槽的平均滞留时间为 60 分钟, 同时蒸除产生的副产物苯酚。

[0151] 得到粘度平均分子量 24500 的聚碳酸酯, 测定该聚碳酸酯的 M_w/M_n 、 M_v/M_n' 、支化度、色调 (YI)、熔融张力和吹塑成型性。结果如表 -1 所示。

[0152] 实施例 2 ~ 3 和比较例 1 ~ 3

[0153] 按表 -1 所述的条件, 利用与实施例 1 同样的方法进行聚合, 制造芳香族聚碳酸酯。结果如表 -1 所示。

[0154]

表-1(1)

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
种类	Cs ₂ CO ₃	Cs ₂ CO ₃	Cs ₂ CO ₃	Cs ₂ CO ₃	NaOH
浓度(μmol/BPA-mol)	0.6	0.7	1.5	2.5	1.5
碱金属浓度(μmol/BPA-mol)	1.2	1.4	3	5	1.5
第一立式搅拌聚合槽	220 1.33×10 ⁴ 60	220 1.33×10 ⁴ 60	220 1.33×10 ⁴ 60	220 1.33×10 ⁴ 60	220 1.33×10 ⁴ 60
第二立式搅拌聚合槽	240 2.00×10 ³ 60	240 2.00×10 ³ 60	240 2.00×10 ³ 60	240 2.00×10 ³ 60	240 2.00×10 ³ 60
第三立式搅拌聚合槽	270 66.7 60	270 66.7 60	270 66.7 60	270 66.7 60	270 66.7 60
第四卧式搅拌聚合槽	285 66.7 60	285 66.7 60	285 66.7 60	285 66.7 60	285 66.7 75
Mw/Mn	2.9	3	3.3	3.55	2.9
Mv	24500	22500	26500	28500	24300
Mn'	11950	11920	12500	12950	12150
Mv/Mn'	2.05	2.06	2.12	2.2	2.03
P	0.979	0.979	0.980	0.980	0.979
测定方法	(A) (B)	(A) (B)	(A) (B)	(A) (B)	(A) (B)
支化度: ρ (×10 ⁻²)(mol%)	式(3)结构单元(×10 ⁻³)	0.264	0.120	0.374	0.170
	式(4)结构单元(×10 ⁻³)	0.060	0.040	0.105	0.070
	式(5)结构单元(×10 ⁻³)	0.017	0.010	0.020	0.030
	式(6)结构单元(×10 ⁻³)	0.017	0.010	0.020	0.030
	支化结构单元总和(×10 ⁻²)	0.358	0.180	0.539	0.300
α	0.0754	0.0801	0.114	0.156	0.0751
MVR-R	(克/分钟)/(克/分钟)	17	18	24.5	16.7
色调	YI	1.2	1.15	1.35	1.25
熔融张力	mN	71	62	115	70
吹塑成型性		良好	良好	良好	良好

* 测定方法(A): 根据式(3)~式(6)化合物的摩尔消光系数测得。测试方法(B): 根据 BPA 的摩尔消光系数测得(简便方法)。

[0155]

表-1(2)

	实施例 6	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
种类	K ₂ CO ₃	Cs ₂ CO ₃	Cs ₂ CO ₃	Cs ₂ CO ₃	Cs ₂ CO ₃
浓度(μmol/BPA-mol)	0.6	0.4	0.3	3.5	3
碱金属浓度(μmol/BPA-mol)	1.2	0.8	0.6	7	6
第一立式搅拌聚合槽					
温度(℃)	220	220	220	220	220
压力(帕)	1.33×10 ⁴	1.33×10 ⁴	1.33×10 ⁴	1.33×10 ⁴	1.33×10 ⁴
滞留时间(分钟)	60	60	60	60	60
第二立式搅拌聚合槽					
温度(℃)	240	240	240	240	240
压力(帕)	2.00×10 ³	2.00×10 ³	2.00×10 ³	2.00×10 ³	2.00×10 ³
滞留时间(分钟)	60	60	60	60	60
第三立式搅拌聚合槽					
温度(℃)	270	270	270	270	270
压力(帕)	66.7	66.7	66.7	66.7	66.7
滞留时间(分钟)	60	60	60	60	60
第四卧式搅拌聚合槽					
温度(℃)	285	305	305	285	275
压力(帕)	66.7	67.0	50.0	400.0	66.7
滞留时间(分钟)	60	60	160	60	60
Mw/Mn	2.9	2.7	2.5	4.75	4.6
Mv	24600	24400	22000	24700	22000
Mn'	12000	14350	12900	14100	12430
Mv/Mn'	2.05	1.7	1.55	3.75	3.6
P	0.979	0.982	0.980	0.982	0.980
测定方法	(A) (B)	(A) (B)	(A) (B)	(A) (B)	(A) (B)
式(3)结构单元(×10 ⁻³)	0.268	0.095	0.043	0.550	0.440
式(4)结构单元(×10 ⁻³)	0.060	0.009	0.006	0.180	0.135
式(5)结构单元(×10 ⁻³)	0.019	0.003	0.002	0.306	0.272
式(6)结构单元(×10 ⁻³)	0.019	0.003	0.002	0.306	0.272
支化结构单元总和(×10 ⁻³)	0.366	0.110	0.053	1.342	1.119
α	0.0772	0.0295	0.0238	0.2660	0.2098
MVR-R	17.2	12.2	11.1	48	46
色调	1.25	2.71	2.5	4.5	3.9
熔融张力	73	28	21	171	155
吹塑成型性	良好	低劣	低劣	低劣	低劣

★ 测定方法(A): 根据式(3)~式(6)化合物的摩尔消光系数测得。测定方法(B): 根据 BPA 的摩尔消光系数测得(简便方法)。

[0156] 实施例 7 ~ 11

[0157] 按表 -2 所述的条件进行聚合,并在向双螺杆挤出机中添加对甲基苯磺酸丁酯后,再向该双螺杆压制机中添加着色剂和 0.01 重量%的磷类稳定剂三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯(旭电化制Adeka Stab 2112),其他与实施例 1 的方法相同,由此制造芳香族聚碳

酸酯。结果如表 -2 所示。

[0158] 表 -2(1)

[0159]

		实施例 7		实施例 8	
催化剂	种类 浓度($\mu\text{mol}/\text{BPA-mol}$) 碱金属浓度($\mu\text{mol}/\text{BPA-mol}$)	Cs_2CO_3 0.8 1.6		Cs_2CO_3 0.8 1.6	
DPC/BPA 摩尔比		1.040		1.040	
第一立式搅拌聚合槽	温度($^{\circ}\text{C}$) 压力(帕) 滞留时间(分钟)	220 1.33×10^4 60		220 1.33×10^5 60	
第二立式搅拌聚合槽	温度($^{\circ}\text{C}$) 压力(帕) 滞留时间(分钟)	240 2.00×10^3 60		240 2.00×10^4 60	
第三立式搅拌聚合槽	温度($^{\circ}\text{C}$) 压力(帕) 滞留时间(分钟)	270 66.7 60		270 66.7 60	
第四卧式搅拌聚合槽	温度($^{\circ}\text{C}$) 压力(帕) 滞留时间(分钟)	285 66.7 60		285 66.7 60	
Mw/Mn		3.1		3.1	
Mv		25500		25500	
Mn'		12260		12260	
Mv/Mn'		2.08		2.08	
P		0.979		0.979	
支化度: $\rho (\times 10^{-2}) (\text{mol}\%)$	测定方法	(A)	(B)	(A)	(B)
	式(3)结构单元($\times 10^{-2}$)	0.290	0.132	0.290	0.132
	式(4)结构单元($\times 10^{-2}$)	0.082	0.055	0.082	0.055
	式(5)结构单元($\times 10^{-2}$)	0.025	0.015	0.025	0.015
	式(6)结构单元($\times 10^{-2}$)	0.025	0.015	0.025	0.015
	支化结构单元总和($\times 10^{-2}$)	0.422	0.216	0.422	0.216
α		0.0898		0.0898	
MVR-R	(克/分钟)/(克/分钟)	21		21	
DPC 残留量	ppm(按重量计)	40		40	
末端 OH 量	ppm(按重量计)	900		900	
着色剂	ppm(按重量计)				
酞菁蓝		0		0	
蒽醌类染料		0		5	
群青		0		0	
色调	YI	1.25		-2.9	
雾度	水解测试前(%)	1		1	
	水解测试后(%)	3		3	
熔融张力	mN	80		80	
吹塑成型性		良好		良好	
瓶子下落测试		○		○	
臭味		○		○	

[0160] *测定方法 (A):根据式 (3) ~ 式 (6) 化合物的摩尔消光系数测得。

[0161] 测试方法 (B):根据 BPA 的摩尔消光系数测得 (简便方法)。

[0162] 酞菁蓝: CROMOPHTAL Blue 4GNP (Ciba Specialty Chemicals Co. 制造)

[0163] 蒽醌类染料: MACROLEX VIOLET 3R (拜耳制造)

[0164] 群青: No. 3000 (第一化成工业 (株) 制造) 硅酮处理品

[0165] 表 -2(2)

[0166]

		实施例 9		实施例 10	
催化剂	种类	Cs_2CO_3		Cs_2CO_3	
	浓度($\mu\text{mol}/\text{BPA-mol}$)	0.8		0.8	
	碱金属浓度($\mu\text{mol}/\text{BPA-mol}$)	1.6		1.6	
DPC/BPA 摩尔比		1.050		1.050	
第一立式搅拌聚合槽	温度($^{\circ}\text{C}$)	220		220	
	压力(帕)	1.33×10^5		1.33×10^5	
	滞留时间(分钟)	60		60	
第二立式搅拌聚合槽	温度($^{\circ}\text{C}$)	240		240	
	压力(帕)	2.00×10^4		2.00×10^4	
	滞留时间(分钟)	60		60	
第三立式搅拌聚合槽	温度($^{\circ}\text{C}$)	270		270	
	压力(帕)	66.7		66.7	
	滞留时间(分钟)	60		60	
第四卧式搅拌聚合槽	温度($^{\circ}\text{C}$)	285		285	
	压力(帕)	66.7		66.7	
	滞留时间(分钟)	60		60	
Mw/Mn		3.1		3.1	
Mv		25500		25500	
Mn'		12260		12260	
Mv/Mn'		2.08		2.08	
P		0.979		0.979	
支化度: $\rho (\times 10^{-2}) (\text{mol}\%)$	测定方法	(A)	(B)	(A)	(B)
	式(3)结构单元($\times 10^{-2}$)	0.290	0.132	0.290	0.132
	式(4)结构单元($\times 10^{-2}$)	0.082	0.055	0.082	0.055
	式(5)结构单元($\times 10^{-2}$)	0.025	0.015	0.025	0.015
	式(6)结构单元($\times 10^{-2}$)	0.025	0.015	0.025	0.015
	支化结构单元总和($\times 10^{-2}$)	0.422	0.216	0.422	0.216
α		0.0898		0.0898	
MVR-R		(克/分钟)/(克/分钟)		21	
DPC 残留量		ppm(按重量计)		100	
末端 OH 量		ppm(按重量计)		500	
着色剂	ppm(按重量计)				
	酞菁蓝	20		0	
	蒽醌类染料	0		0	
	群青	0		200	
色调		YI		-30.9	
雾度	水解测试前(%)	1		6	
	水解测试后(%)	3		27	
熔融张力		mN		80	
吹塑成型性		良好		良好	
瓶子下落测试		○		○	
臭味		○		×	

[0167] *测定方法(A):根据式(3)~式(6)化合物的摩尔消光系数测得。

[0168] 测试方法(B):根据BPA的摩尔消光系数测得(简便方法)。

[0169] 酞菁蓝: CROMOPHTAL Blue 4GNP (Ciba Specialty Chemicals Co. 制造)

[0170] 蒽醌类染料: MACROLEX VIOLET 3R (拜耳制造)

[0171] 群青: No. 3000 (第一化成工业(株)制造) 硅酮处理品

[0172] 表-2(3)

[0173]

		实施例 11	
催化剂	种类 浓度($\mu\text{mol}/\text{BPA-mol}$) 碱金属浓度($\mu\text{mol}/\text{BPA-mol}$)	Cs_2CO_3 2 4	
DPC/BPA 摩尔比		1.030	
第一立式搅拌聚合槽	温度($^{\circ}\text{C}$) 压力(帕) 滞留时间(分钟)	220 1.33×10^5 60	
第二立式搅拌聚合槽	温度($^{\circ}\text{C}$) 压力(帕) 滞留时间(分钟)	240 2.00×10^4 60	
第三立式搅拌聚合槽	温度($^{\circ}\text{C}$) 压力(帕) 滞留时间(分钟)	270 66.7 60	
第四卧式搅拌聚合槽	温度($^{\circ}\text{C}$) 压力(帕) 滞留时间(分钟)	285 150.0 60	
Mw/Mn		3.4	
Mv		23400	
Mn'		10880	
Mv/Mn'		2.15	
P		0.977	
支化度: $\rho (\times 10^{-2}) (\text{mol}\%)$	测定方法	(A)	(B)
	式(3)结构单元($\times 10^{-2}$)	0.408	0.185
	式(4)结构单元($\times 10^{-2}$)	0.117	0.078
	式(5)结构单元($\times 10^{-2}$)	0.063	0.037
	式(6)结构单元($\times 10^{-2}$)	0.063	0.037
	支化结构单元总和($\times 10^{-2}$)	0.651	0.338
α		0.1186	
MVR-R	(克/分钟)/(克/分钟)	29.3	
DPC 残留量	ppm(按重量计)	500	
末端 OH 量	ppm(按重量计)	300	
着色剂	ppm(按重量计)		
酞菁蓝		20	
蒽醌类染料		0	
群青		0	
色调	YI	1.47	
雾度	水解测试前(%)	1	
	水解测试后(%)	-	
熔融张力	mN	93	
吹塑成型性		良好	
瓶子下落测试		×	
臭味		×	

[0174] *测定方法 (A):根据式 (3) ~ 式 (6) 化合物的摩尔消光系数测得。

[0175] 测试方法 (B):根据 BPA 的摩尔消光系数测得 (简便方法)。

[0176] 酞菁蓝: CROMOPHTAL Blue 4GNP (Ciba Specialty Chemicals Co. 制造)

[0177] 蒽醌类染料: MACROLEX VIOLET 3R (拜耳制造)

[0178] 群青: No. 3000 (第一化成工业 (株) 制造) 硅酮处理品

[0179] 虽然已经参照具体实施方式对本发明进行了详细的说明,但对熟悉本领域的专业人员显而易见的是,在不违背本发明的宗旨和范围的前提下,可以对本发明进行各种改变或修正。

[0180] 本申请基于 2002 年 4 月 22 日提交的日本专利申请 (特愿 2002-119514) 和 2002 年 11 月 20 日提交的日本专利申请 (特愿 2002-337099),其内容引入本文作为参考了。

[0181] 本发明的芳香族聚碳酸酯具有改良高负荷下的流动性和良好的色调,因而适合用于通过挤出成型和注射成型来进行的加工,特别适用于例如通过吹塑形成的中空模制品、大型板材和由型材挤塑形成的片材等应用领域,其中,所述中空模制品需要其原料具有高熔体强度并需要由所述原料得到的挤出型材具有优异的外形保持性。