

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-126494

(P2005-126494A)

(43) 公開日 平成17年5月19日(2005.5.19)

| | | |
|---------------------------|---------------|-------------|
| (51) Int.Cl. ⁷ | F I | テーマコード (参考) |
| C O 8 G 64/06 | C O 8 G 64/06 | 4 D O 6 4 |
| C O 8 G 64/30 | C O 8 G 64/30 | 4 J O O 2 |
| C O 8 L 69/00 | C O 8 L 69/00 | 4 J O 2 9 |
| // B O 1 D 35/02 | B O 1 D 35/02 | L |

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 21 頁)

| | | | |
|-----------|------------------------------|----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2003-361110 (P2003-361110) | (71) 出願人 | 000005968 |
| (22) 出願日 | 平成15年10月21日 (2003.10.21) | | 三菱化学株式会社 |
| | | | 東京都港区芝五丁目33番8号 |
| | | (74) 代理人 | 100103997 |
| | | | 弁理士 長谷川 暁司 |
| | | (72) 発明者 | 宮本 正昭 |
| | | | 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 |
| | | | 三菱化学株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 田山 貴郎 |
| | | | 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 |
| | | | 三菱化学株式会社内 |
| | | Fターム(参考) | 4D064 AA27 BP02 |
| | | 最終頁に続く | |

(54) 【発明の名称】 芳香族ポリカーボネート

(57) 【要約】

【課題】 成形特性を維持しながら、異物含量が少なく、色相にも優れた、芳香族ポリカーボネートを提供すること。

【解決手段】 エステル交換法により得られる粘度平均分子量16,000以上の芳香族ポリカーボネートであって、下記式(1)で表される構造単位1モルに対する下記式(2)~(5)で表される分岐構造単位の合計モル数の比が0.3を越え0.8mol%であり、フィッシュアイ数が1,500個以下の範囲であることを特徴とする芳香族ポリカーボネート、芳香族ポリカーボネート組成物およびその製造法

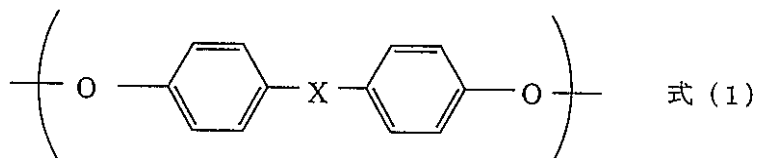
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エステル交換法により得られる粘度平均分子量 16,000 以上の芳香族ポリカーボネートであって、下記式 (1) で表される構造単位 1 モルに対する分岐構造単位の合計モル数の比が 0.3 mol % を越え 0.8 mol % 以下であり、フィッシュアイ数が 1,500 個以下の範囲であることを特徴とする芳香族ポリカーボネート。

【化 1】



10

式 (1)

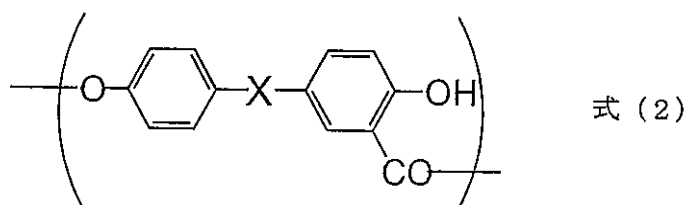
(上記式 (1) において、X は、単結合、炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基、炭素数 2 ~ 8 のアルキリデン基、炭素数 5 ~ 15 のシクロアルキレン基、炭素数 5 ~ 15 のシクロアルキリデン基又は、-O-、-S-、-CO-、-SO-、-SO₂- で示される 2 価の基からなる群から選ばれるものである。)

【請求項 2】

20

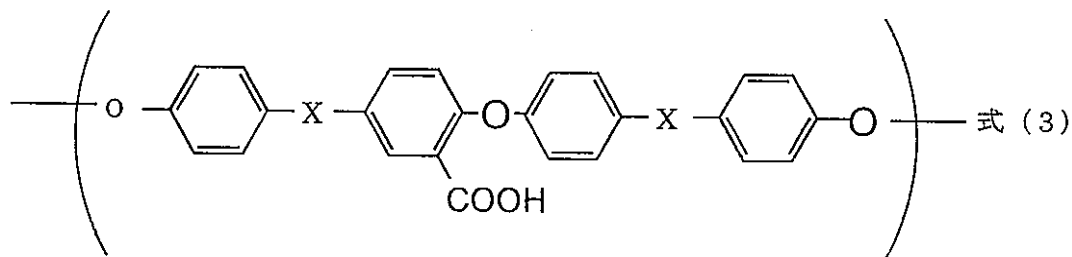
上記分岐構造単位が一般式 (2) ~ (5) で表されることを特徴とする請求項 1 記載の芳香族ポリカーボネート。

【化 2】



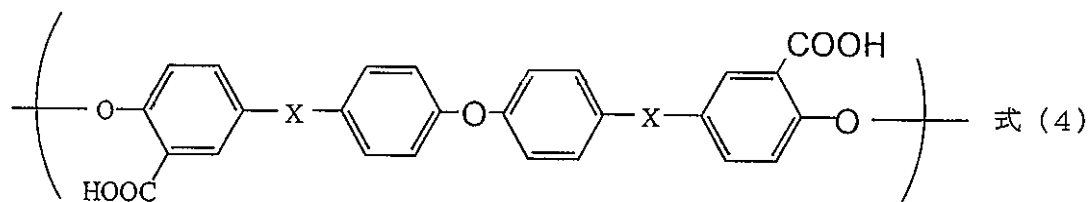
30

【化 3】

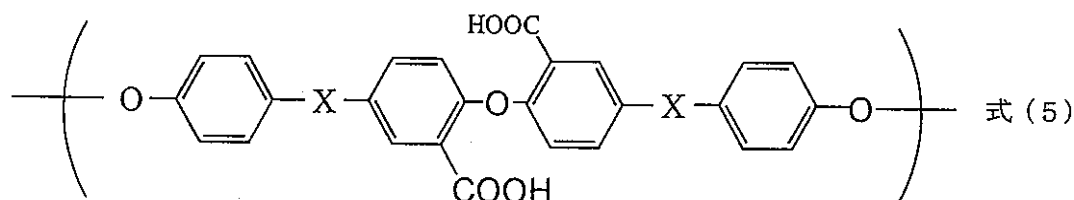


40

【化 4】



【化 5】



(上記式(2)から(5)とも、Xは、単結合、炭素数1～8のアルキレン基、炭素数2～8のアルキリデン基、炭素数5～15のシクロアルキレン基、炭素数5～15のシクロアルキリデン基又は、-O-、-S-、-CO-、-SO-、-SO₂-で示される2価の基からなる群から選ばれるものである。)

【請求項3】

請求項1乃至2記載の芳香族ポリカーボネートに添加剤を添加することを特徴とする芳香族ポリカーボネート組成物。

【請求項4】

請求項1乃至2記載の芳香族ポリカーボネートが熔融状態にある間に、添加剤を添加し混練した後、ポリマーフィルターで濾過する際、該ポリマーフィルターのフィルターエレメントがフィルター用支持板を有することを特徴とする請求項3記載の芳香族ポリカーボネート組成物の製造方法。

【請求項5】

フィルター用支持板が、円板状平板部材に、径方向に延びる切れ目または長穴を、周方向に多数刻設されるとともに、該切れ目または長穴の環状列を、円板状平板部材の径方向に同心状に複数列配設し、各切れ目または長穴間部分を、円板状平板部材の周方向に互いに位置をオフセットした上下パンチで曲げ加工され、円板状平板部材の板面に対し実質的に90度捻じって該板面から上下方向に垂直に立ち上がる立片部に成形されていることを特徴とする請求項4記載の芳香族ポリカーボネート組成物の製造方法。

【請求項6】

フィルター用支持板が、上下パンチによる曲げ加工に際し、円板状平板部材の板面を上下押さえ部材で保持されていることを特徴とする請求項4乃至5記載の芳香族ポリカーボネート組成物の製造方法。

【請求項7】

フィルター用支持板が、上下パンチと押さえ部材を互いに相対変位可能に支持されていることを特徴とする請求項4乃至6記載の芳香族ポリカーボネート組成物の製造方法。

【請求項8】

フィルター用支持板が、切れ目または長穴の長手方向両端部に、長手方向中央部における切れ目または長穴の幅よりも大径の孔を形成されていることを特徴とする請求項4乃至7記載の芳香族ポリカーボネート組成物の製造方法。

【請求項9】

フィルター用支持板が、切れ目または長穴の長手方向両端部に、長手方向中央部における切れ目または長穴の幅よりも大径の孔を形成されていることを特徴とする請求項4乃至8記載の芳香族ポリカーボネート組成物の製造方法。

【請求項10】

フィルター用支持板が、円板状平板部材がステンレスからなることを特徴とする請求項1乃至6記載の芳香族ポリカーボネート組成物の製造方法。

【請求項11】

芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを触媒の存在下に、エステル交換反応させた後、得られることを特徴とする請求項4乃至10に記載の芳香族ポリカーボネート組成物の製造方法。

10

20

30

40

50

【請求項 12】

エステル交換反応を連続的に行うことを特徴とする請求項 4 乃至 11 に記載の芳香族ポリカーボネート組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、品質の優れた芳香族ポリカーボネート、芳香族ポリカーボネート組成物およびその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、成形特性が改良され、異物含量が少なく、色相にも優れる芳香族ポリカーボネート、芳香族ポリカーボネート組成物およびその製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

芳香族ポリカーボネートの製造方法としては、ビスフェノールなどの芳香族ジヒドロキシ化合物とホスゲンとを直接反応させる方法（界面法）、あるいはビスフェノールなどの芳香族ジヒドロキシ化合物とジフェニルカーボネートなどの炭酸ジエステルとを熔融状態でエステル交換反応させる方法（エステル交換法、あるいは熔融法）が知られている。このような方法によって得られる芳香族ポリカーボネートのうち一般に直鎖状芳香族ポリカーボネートは熔融弾性、熔融強度などの成形特性に改良の余地があり、このような成形特性を改良する方法として多官能基性有機化合物を共重合させて PC を分岐化させる方法が提案されている。本来、分岐を導入しようとする場合、その熔融流動性（MVR）や、流動特性（MVR - Ratio）及び機械物性を適切な範囲に収めるべく分岐化剤量が決定されるべきであるが、流動特性と分岐化剤量の関係が分子量まで含めるとかなり複雑な関係となってしまうため、分岐化剤を一定量導入した製品の特性を測定しながら、適切な範囲を決定しているのが現状だった。また、このような分岐状 PC を界面法で従来使用されている分岐化剤を用いて、上記熔融法にて製造した場合は得られる分岐状芳香族ポリカーボネートは、分岐化剤が高温で分解等を起こして、目標とする成形特性が得られず、また色相も悪化するという問題点が生じていた。

20

【0003】

さらに、分岐化された芳香族ポリカーボネートは、分子量分布が広く、さらに分子量も高いので、必然的にゲルが発生し易く、透明な成形体が外観不良として問題になっている。一般的に言って、このような芳香族ポリカーボネートは、分子量分布が広く、さらに分子量も高い方がブローなどの押出成形性としては良好になる傾向だが、その反面、ゲルの発生が起りやすくなる。

30

【0004】

そこで、上記ポリカーボネートの異物は、主に反応時、または反応装置および反応後の高粘度物質の流路で発生するので、高粘度物質をペレット化する直前にポリマーフィルターを用いることにより、異物の除去がなされている。

しかしながら、被濾過液の温度、粘度、ポリマーフィルターの保留粒子径、処理量によっては、ポリマーフィルター内で着色、架橋、ゲル発生等の滞留劣化をひきおこし、製品品質に多大な影響を生じさせていた。

40

【0005】

更に、ゲルはその形状が変化する特性を持つため、フィルターの保留粒子径以上の大きさのゲルであってもフィルターを通過する場合があります、極めて深刻な問題である。

この問題を解決するために、特定構造の濾過容器を使用したり、特定の保留粒子径のフィルターを用い、特定の差圧や特定のフィルターの単位面積当たりの樹脂量を設定する方法が提案されている。

【0006】

しかしながら、このような二つ相重なる大きな問題に対して、従来公知の技術では、上記ポリカーボネートを製造しても、製品として満足できるものではなく、早期に根本的な解決方法が求められていた。

50

【特許文献1】特公昭44-17149号公報
【特許文献2】特公昭47-23918号公報
【特許文献3】特公昭60-11733号公報
【特許文献4】特開平4-89824号公報
【特許文献5】特開平6-136112号公報
【特許文献6】特公平7-37517号公報
【特許文献7】特開平7-116285号公報
【特許文献8】特開平9-122408号公報
【特許文献9】特開平9-150018号公報
【特許文献10】特開2000-219737号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、品質の優れたポリカーボネートの製造方法を提供することにある。更に詳しくは、成形特性が改良され、異物含量が少なく、色相にも優れるポリカーボネート組成物を、生産効率よく製造しうるポリカーボネート、ポリカーボネート組成物およびその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者等は、成形特性が改良され、異物含量が少なく、色相にも優れるポリカーボネートを、生産効率よく製造しうるポリカーボネート組成物の製造方法を提供すべく鋭意検討したところ、主鎖中に特定の構造単位を特定量含有する芳香族ポリカーボネートは、成形特性が改良され、さらに特定のフィルター用支持板を有するフィルターエレメントを使用すれば、異物含量が少なく、色相にも優れるポリカーボネート組成物を、生産効率よく製造しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

【0009】

すなわち、本発明の要旨は、エステル交換法により得られる粘度平均分子量16,000以上の芳香族ポリカーボネートであって、下記式(1)で表される構造単位1モルに対する分岐構造単位の合計モル数の比が0.3mol%を越え0.8mol%以下であり、フィッシュアイ数が1,500個以下の範囲であることを特徴とする芳香族ポリカーボネートに存する。

30

【0010】

本発明の別の要旨は、上記芳香族ポリカーボネートに添加剤を添加することを特徴とする芳香族ポリカーボネート樹脂組成物に存する。

また、本発明の別の要旨は、上記芳香族ポリカーボネートが熔融状態にある間に、添加剤を添加し混練した後、ポリマーフィルターで濾過する際、該ポリマーフィルターのフィルターエレメントがフィルター用支持板を有することを特徴とする上記芳香族ポリカーボネート組成物の製造方法に存する。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、芳香族ポリカーボネートは、成形特性を維持しながら、異物含量が少なく、さらに良好な色相を有するので、押出による加工及び射出成形、特に高融体強度及び押出物の優れた形状保持特性を有する材料を必要とするブロー成形による水ボトルの用途、異型押し出しやツインウオールシートまたはマルチウオールシートに好適である成型品を提供することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明について具体的に説明する。

本発明のポリカーボネートは、ポリエステルカーボネートやポリアリレートを実質的に含まれていても良く、原料として、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート化合物、カ

50

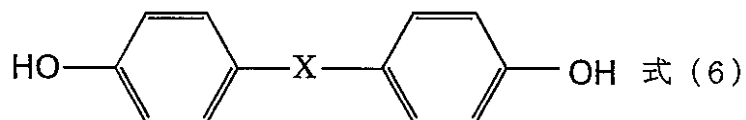
ーボネート化合物としては、炭酸ジエステルを用い、エステル交換触媒の存在下、エステル交換反応（溶融重縮合反応）により得ることができる。

【0013】

本発明で用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物は、通常、下記式（6）で表される。

【0014】

【化6】



10

【0015】

（上記式（6）において、Xは、単結合、炭素数1～8のアルキレン基、炭素数2～8のアルキリデン基、炭素数5～15のシクロアルキレン基、炭素数5～15のシクロアルキリデン基又は、-O-、-S-、-CO-、-SO-、-SO₂-で示される2価の基からなる群から選ばれるものである。）

上記式（6）で表される芳香族ジヒドロキシ化合物としては、例えば、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3-t-ブチルフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3,5-ジブromoフェニル）プロパン、4,4'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ヘプタン、1,1'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン等のビスフェノール；4,4'-ジヒドロキシビフェニル、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシビフェニル等のビフェノール；ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルフィド、ビス（4-ヒドロキシフェニル）エーテル、ビス（4-ヒドロキシフェニル）ケトン等が例示されるが、特に好ましくは、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（以下ビスフェノールAと略す）があげられる。これらのジヒドロキシアリアル化合物は単独、でも2種以上の混合物でもよい。

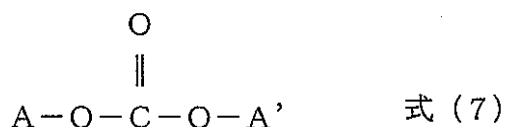
20

【0016】

また、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを反応させる溶融重合法では、用いられる炭酸ジエステルとしては、通常、下記式（7）で表される。

【0017】

【化7】



30

【0018】

（式（7）中、A及びA'は、炭素数1～18の脂肪族基あるいは置換脂肪族基、又は芳香族基あるいは置換芳香族基であり、A及びA'は同一であっても異なってもよい。）

上記式（7）で表される炭酸ジエステルは、例えば、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネートに代表される置換ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート及びジ-t-ブチルカーボネート等が例示されるが、特に好ましくはジフェニルカーボネート及び置換ジフェニルカーボネートが挙げられる。これらの炭酸ジエステルは、単独、或いは2種以上の混合物でもよい。

40

【0019】

また、上記の炭酸ジエステルの一部を、その50モル%以下、好ましくは30モル%以

50

下の量のジカルボン酸又はそのエステルで置換しても良い。

このようなジカルボン酸又はそのエステルとしては、テレフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸ジフェニル、イソフタル酸ジフェニル等が用いられる。このような場合には、ポリエステルカーボネートが得られる。

【0020】

本発明で芳香族ポリカーボネートを製造するには、通常、芳香族ジヒドロキシ化合物としてビスフェノールAが用いられ、炭酸ジエステルとしてジフェニルカーボネートが用いられるが、ジフェニルカーボネートはビスフェノールA 1モルに対して、1.01~1.30モル、好ましくは1.02~1.20の量で用いられることが好ましい。モル比が1.001より小さくなると、製造された芳香族ポリカーボネートの末端OH基が増加して、ポリマーの熱安定性が悪化し、また、モル比が1.300より大きくなると、同一条件下ではエステル交換反応の速度が低下し、所望とする分子量の芳香族ポリカーボネート樹脂の製造が困難となるばかりか、製造された芳香族ポリカーボネート中の残存炭酸ジエステル量が増加し、この残存炭酸ジエステルが成形時、または成形品の臭気の原因となり好ましくない。

10

エステル交換触媒

本発明で、エステル交換触媒としては、アルカリ金属化合物及び/又はアルカリ土類金属化合物が使用され、補助的に、塩基性ホウ素化合物、塩基性リン化合物、塩基性アンモニウム化合物、アミン系化合物等の塩基性化合物を併用することも可能であるが、アルカリ金属化合物及び/又はアルカリ土類金属化合物が単独で使用されることが特に好ましい。

20

【0021】

アルカリ金属化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素セシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸セシウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、酢酸セシウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸セシウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素セシウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、フェニル化ホウ素カリウム、フェニル化ホウ素リチウム、フェニル化ホウ素セシウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、安息香酸セシウム、リン酸水素2ナトリウム、リン酸水素2カリウム、リン酸水素2リチウム、リン酸水素2セシウム、フェニルリン酸2ナトリウム、フェニルリン酸2カリウム、フェニルリン酸2リチウム、フェニルリン酸2セシウム、ナトリウム、カリウム、リチウム、セシウムのアルコレート、フェノレート、ビスフェノールAの2ナトリウム塩、2カリウム塩、2リチウム塩、2セシウム塩等が挙げられる。

30

【0022】

また、アルカリ土類金属化合物としては、例えば、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、酢酸カルシウム、酢酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸ストロンチウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸ストロンチウム等が挙げられる。

40

【0023】

塩基性ホウ素化合物の具体例としては、テトラメチルホウ素、テトラエチルホウ素、テトラプロピルホウ素、テトラブチルホウ素、トリメチルエチルホウ素、トリメチルベンジルホウ素、トリメチルフェニルホウ素、トリエチルメチルホウ素、トリエチルベンジルホウ素、トリエチルフェニルホウ素、トリブチルベンジルホウ素、トリブチルフェニルホウ素、テトラフェニルホウ素、ベンジルトリフェニルホウ素、メチルトリフェニルホウ素、ブチルトリフェニルホウ素等のナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、カルシウム塩、バリウム塩、マグネシウム塩、あるいはストロンチウム塩等が挙げられる。

【0024】

50

塩基性リン化合物としては、例えば、トリエチルホスフィン、トリ - n - プロピルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリ - n - ブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、あるいは四級ホスホニウム塩等が挙げられる。

塩基性アンモニウム化合物としては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、テトラフェニルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド、ブチルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。

10

【0025】

アミン系化合物としては、例えば、4 - アミノピリジン、2 - アミノピリジン、N, N - ジメチル - 4 - アミノピリジン、4 - ジエチルアミノピリジン、2 - ヒドロキシピリジン、2 - メトキシピリジン、4 - メトキシピリジン、2 - ジメチルアミノイミダゾール、2 - メトキシイミダゾール、イミダゾール、2 - メルカプトイミダゾール、2 - メチルイミダゾール、アミノキノリン等が挙げられる。

【0026】

本願の成形特性や色相に優れた芳香族ポリカーボネートを得るためには、エステル交換触媒の量は、アルカリ金属化合物及び/又はアルカリ土類金属化合物を用いる場合、ビスフェノール A 1 モルに対して、金属量として 1 . 1 ~ 5 μ モルの範囲内で用いられ、好ましくは 1 . 2 ~ 4 . 5 μ モルの範囲内であり、さらに好ましくは 1 . 3 ~ 4 μ モルの範囲内であり、特に好ましくは 1 . 3 ~ 3 . 8 μ モルの範囲内である。上記下限量より少なければ、所望の分子量のポリカーボネートを製造するのに必要な重合活性と成形特性をもたらす分岐成分量が得られず、この量より多い場合は、ポリマー色相が悪化し、分岐成分が多すぎて流動性が低下やゲルの発生が多くなり、目標とする成形特性の優れた芳香族ポリカーボネートが製造できない。

20

【0027】

エステル交換反応は、一般的には二段階以上の多段工程で実施される。具体的には、第一段目の反応は 140 ~ 260 の温度で 0 . 1 ~ 10 時間、好ましくは 0 . 5 ~ 3 時間反応させる。次第に反応系の圧力を下げながら反応温度を高め、最終的には 200 Pa 以下の減圧下、240 ~ 320 の温度で重縮合反応を行う。ここで、最終重合槽は横型であることが好ましく、横型最終重合槽の反応温度は 280 以上 300 以下の範囲であることが好ましく、さらに、好ましくは、281 以上 ~ 299 以下の範囲である。

30

【0028】

また、最終横型重合槽の滞留時間は 50 ~ 140 分の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは、60 ~ 130 分の範囲である。反応の形式は、バッチ式、連続式、あるいはバッチ式と連続式の組み合わせのいずれの方法でもよいが、連続式の方が特に好ましい。

40

芳香族ポリカーボネート

本発明の芳香族ポリカーボネートは、粘度平均分子量 16,000 以上であることが必要であり、好ましくは、20,000 以上であり、さらに好ましくは、21,000 以上である。粘度平均分子量が 16,000 未満のものは、耐衝撃性等の機械的強度が低下するので好ましくない。

【0029】

また、芳香族ポリカーボネートの末端 OH 基量は、製品の熱安定性、耐加水分解性、色相等に大きな影響を及ぼし、実用的な物性を維持するためには、芳香族ポリカーボネート

50

の重量に対して、 $100 \sim 1,500$ ppmの範囲内であることが必要であり、好ましくは、 $150 \sim 1,200$ ppmの範囲内であり、さらに好ましくは、 $200 \sim 1,000$ ppmの範囲内である。末端OH量が 100 ppm未満であると、重合速度が低下し、製造された芳香族ポリカーボネートの色相が悪化する。さらに、芳香族ポリカーボネート中の炭酸ジエステル化合物量が増加し、この残存炭酸ジエステルが成形時、または成形品の臭気の原因となり好ましくない。末端OH量が $1,500$ ppm以上を越えると、製造された芳香族ポリカーボネートの熱安定性が低下し、色相が悪化するので好ましくない。

【0030】

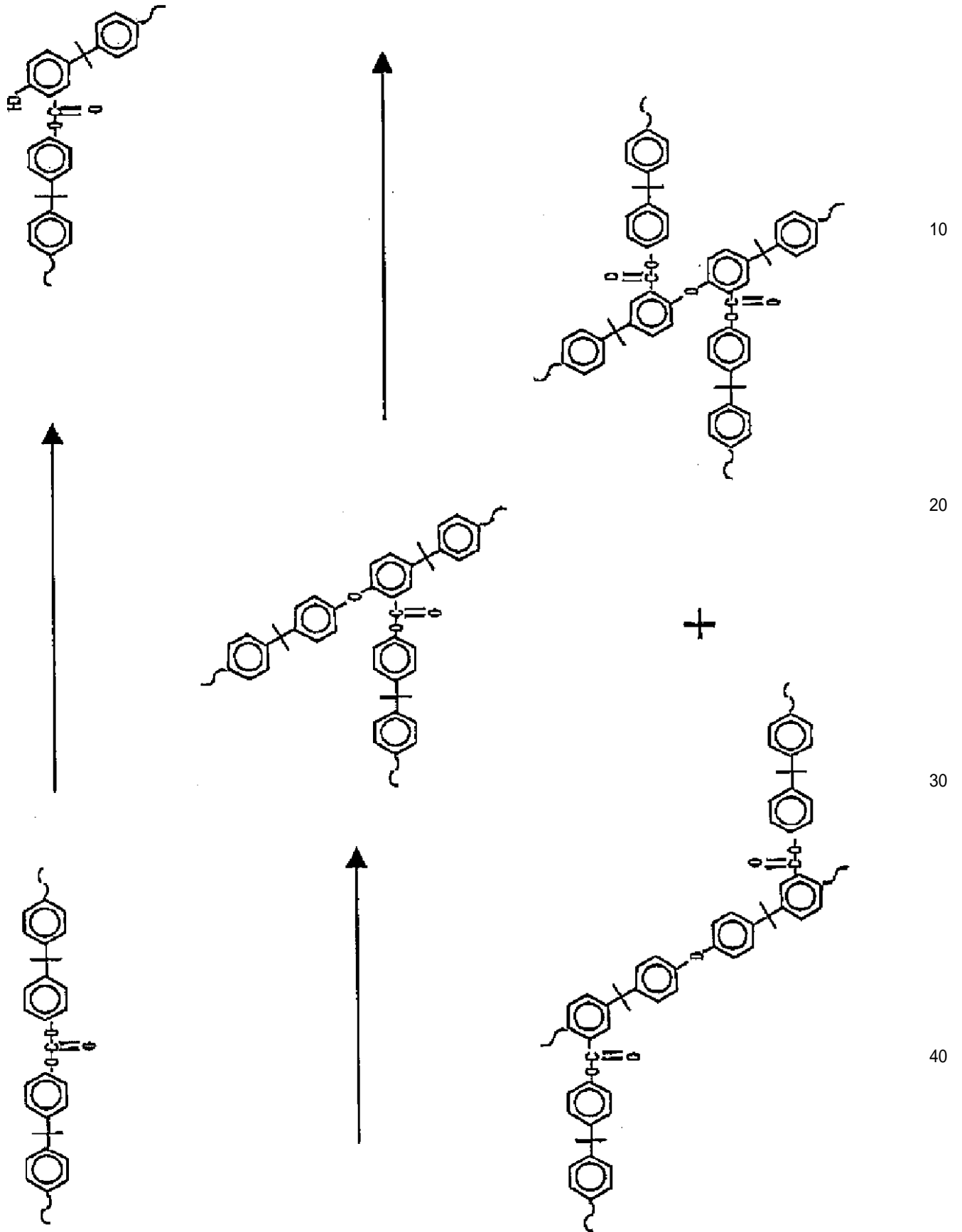
本発明の芳香族ポリカーボネートは、エステル交換法により得られる粘度平均分子量 $16,000$ 以上の芳香族ポリカーボネートであって、さらに上記式(1)で表される構造単位1モルに対する分岐構造単位の合計モル数の比(mol%)が $0.3 \sim 0.8$ mol%の範囲内であることを特徴の一つとしている。上記式(2)、(3)の構造単位は、式(1)を用いたポリカーボネートのエステル交換法(熔融法)の製造方法において、重合反応系中で転位反応を併発することにより生成することが従来より知られている(例えばEncyclopedia of Polymer Science and Technology, vol.10, p.723(1969)。一方、さらに特定の反応条件で熔融法によりポリカーボネートを製造した場合に式(4)及び/又は式(5)の構造単位が生ずることが見出された。式(4)、(5)の構造単位の生成過程は必ずしも明確ではないが、以下のような経路を経て生成しているものと推定している。

10

【0031】

20

【化 8】



【 0 0 3 2 】

さらに、本発明の芳香族ポリカーボネートは、フィッシュアイ数が1,500個以下の範囲であることが必要である。フィッシュアイ数は、光学式異物検査装置によって容易に

測定される。

これらの関係を満足すれば、溶融張力が高く、目標とする成形特性が良好で、さらに異物含量が少なく、色相の良い芳香族ポリカーボネートが得られる。上記式(1)で表される構造単位1モルに対する分岐構造単位の合計モル数の比の好ましい範囲としては0.3を越え0.75mol%以下であり、更に好ましくは0.3mol%を越え0.7mol%の範囲内である。また、上記フィッシュアイ数の好ましい範囲としては、1,000個以下であり、更に好ましくは800個以下、特に好ましくは600個以下の範囲内である。上記式(1)で表される構造単位1モルに対する分岐構造単位の合計モル数の比が上記範囲より小さいと、溶融張力が得られず、目標とする成形特性が良好で、さらに色相の良い芳香族ポリカーボネートが製造できず、また、上記範囲より大きいと、溶融張力が大きすぎて、流動性が劣り、目標とする成形特性の優れた芳香族ポリカーボネートが製造できな

10

【0033】

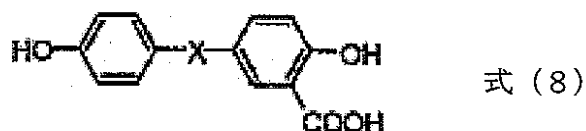
式(1)で表される構造単位1モルに対する上記式(4)で表される分岐構造単位のモル数の比(mol%)としては好ましくは0.0001以上0.15mol%であり、更に好ましくは0.002~0.12mol%である。また、式(1)で表される構造単位1モルに対する上記式(5)で表される分岐構造単位のモル数の比としては好ましくは0.0001以上0.15mol%であり、更に好ましくは0.002~0.12mol%である。

また、上記式(1)で表される構造単位1モルに対する上記式(2)~(5)で表される分岐構造単位の合計モル数の比は、製造された芳香族ポリカーボネートをアルカリ加水分解後、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)等により各々の異種構造単位の量を、容易に求められるが、上記式(2)~(5)で表される構造単位は、該アルカリ加水分解後の、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)等では、それぞれ下記式(8)~(11)の化合物として検知される。

20

【0034】

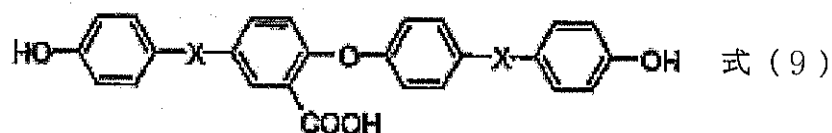
【化9】



30

【0035】

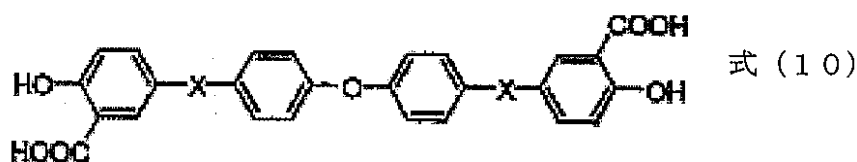
【化10】



40

【0036】

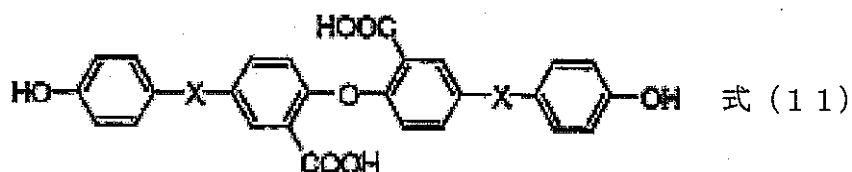
【化11】



【0037】

50

【化 1 2】



【0038】

(式(8)～(11)中、Xは、単結合、炭素数1～8のアルキレン基、炭素数2～8のアルキリデン基、炭素数5～15のシクロアルキレン基、炭素数5～15のシクロアルキリデン基又は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ で示される2価の基からなる群から選ばれるものである。)

また、本発明の芳香族ポリカーボネートは、キャピラリーレオメーター(東洋精機(株)製)を用いて、250 で、押出速度 = 10 mm/min、引取速度 = 20 mm/minで測定した溶融張力が30～150 mNの範囲であることが好ましく、さらに好ましくは、溶融張力が40～130 mNの範囲である。溶融張力が上記範囲より小さいと、樹脂が形態を維持できず、目標とする成形特性の優れた芳香族ポリカーボネートが製造できない。また、上記範囲より大きいと、溶融張力が大きすぎて、流動性が劣り、目標とする成形特性の優れた芳香族ポリカーボネートが製造できない。

【0039】

本発明のエステル交換法で製造された芳香族ポリカーボネート中には、通常、原料モノマー、触媒、エステル交換反応で副生する芳香族モノヒドロキシ化合物、ポリカーボネートオリゴマー等の低分子量化合物が残存している。なかでも、原料モノマーと芳香族モノヒドロキシ化合物は残留量が多く、耐熱老化性、耐加水分解性等の物性に悪影響を与え好ましくない。このような見地から、本発明の芳香族ポリカーボネートでは、芳香族ジヒドロキシ化合物の残存量は300重量ppm以下であることが好ましく、また、芳香族モノヒドロキシ化合物は300重量ppm以下であることが好ましい。さらに原料モノマーのうち炭酸ジエステル化合物は溶融成形時あるいはブロー成形による中空容器に臭気残り、特に食品用途に使用する場合に、この臭気が問題となるので、ポリカーボネート中の炭酸ジエステル化合物残存量は好ましくは200重量ppm以下、さらに好ましくは100重量ppm以下、最も好ましくは60重量ppmになるよう除去する必要がある。

【0040】

エステル交換法ポリカーボネート中の原料モノマーと芳香族モノヒドロキシ化合物の残存量を減少させる方法は特に制限はなく、例えば、重合後、ベント式の押出機により連続的に脱揮することにより、エステル交換法ポリカーボネート中の残存炭酸ジエステル化合物等を除去する方法、得られたペレットを減圧下で加熱処理する等の方法が可能である。

本発明では、上記のようにして得られる反応生成物である芳香族ポリカーボネートを冷却することなく重縮合反応後、溶融状態で添加剤を添加して混練する。

【0041】

本発明で用いられる添加剤としては、具体的には、酸性化合物又はその前駆体、リン化合物、フェノール系安定剤、着色剤などが挙げられる。

上記のような添加剤は、単独で用いられても、複数で用いられてもよい。添加剤が複数で用いられるときは、これらは別々に添加されてもあるいは同時に添加されてもよく、また添加する順序は限定されない。

【0042】

添加する酸性化合物又はその前駆体には特に制限はなく、重縮合反応に使用する塩基性エステル交換触媒を中和する効果のあるものであれば、いずれも使用できる。具体的には、塩酸、硝酸、ホウ酸、硫酸、亜硫酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ポリリン酸、アジピン酸、アスコルビン酸、アスパラギン酸、アゼライン酸、アデノシンリン酸、安息香

10

20

30

40

50

酸、ギ酸、吉草酸、クエン酸、グリコール酸、グルタミン酸、グルタル酸、ケイ皮酸、コハク酸、酢酸、酒石酸、シュウ酸、p - トルエンスルフィン酸、p - トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ニコチン酸、ピクリン酸、ピコリン酸、フタル酸、テレフタル酸、プロピオン酸、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルホン酸、マロン酸、マレイン酸等のブレステッド酸及びそのエステル類が挙げられる。これらは、単独で使用しても、また、2 種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの酸性化合物又はその前駆体のうち、スルホン酸化合物又はそのエステル化合物、例えば、p - トルエンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸メチル、p - トルエンスルホン酸ブチル等が特に好ましい。

【0043】

これらの酸性化合物又はその前駆体の添加量は、重縮合反応に使用した塩基性エステル交換触媒の中和量に対して、0.1 ~ 50 倍モル、好ましくは0.5 ~ 40 倍モルの範囲で添加する。酸性化合物又はその前駆体を添加する時期としては、エステル交換反応が終了して得られる芳香族ポリカーボネートが溶融状態にある間に、直接、添加して混練する。酸性化合物又はその前駆体の添加方法には、特別な制限はなく、酸性化合物又はその前駆体の性状や所望の条件に応じて、直接添加する方法、適当な溶媒に溶解して添加する方法、ペレットやフレーク状のマスターバッチを使用する方法等のいずれの方法でもよい。

【0044】

また、リン化合物としては、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、リン酸エステルおよび亜リン酸エステルを用いることができる。このようなリン酸エステルとしては、具体的に、たとえば、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、ジステアрилペンタエリスリチルジホスフェート、トリス(2-クロロエチル)ホスフェート、トリス(2,3-ジクロロプロピル)ホスフェートなどのトリアルキルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェートなどのトリシクロアルキルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリス(ノニルフェニル)ホスフェート、2-エチルフェニルジフェニルホスフェートなどのトリアリールホスフェートなどが挙げられる。

【0045】

また、亜リン酸エステルとしては、たとえば、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリス(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリノニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジステアрилホスファイト、トリス(2-クロロエチル)ホスファイト、トリス(2,3-ジクロロプロピル)ホスファイトなどのトリアルキルホスファイト、トリシクロヘキシルホスファイトなどのトリシクロアルキルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリス(エチルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ヒドロキシフェニル)ホスファイトなどのトリアリールホスファイト、フェニルジデシルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、フェニルイソオクチルホスファイト、2-エチルヘキシルジフェニルホスファイトなどのアリールアルキルホスファイトなどが挙げられる。

【0046】

さらに亜リン酸エステルとして、ジステアрилペンタエリスリチルジホスファイト、ビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリチルジホスファイトなどが挙げられる。これらは、単独であるいは組み合わせで用いられる。これらのうち、リン化合物として、上記一般式で表される亜リン酸エステルが好ましく、さらに芳香族亜リン酸エステルが好ましく、特にトリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイトが好ましく用いられる。本発明では、添加剤として、リン化合物が用いるときは、該リン化合物は、ポリカーボネートに対して、通常10 ~ 1000 ppm、好ましくは50 ~ 500 ppm の量で用いられる。

【0047】

また、フェノール系安定剤としては、具体的に、n-オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-t-ブチルフェニル)プロピオネート、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ブタン、ジステアリル(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-t-ブチル)ベンジルマロネート、4-ヒドロキシメチル-2,6-ジ-t-ブチルフェノール等が挙げられる。これらは単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。

本発明では、添加剤としてフェノール系安定剤が用いられるときには、フェノール系安定剤は、ポリカーボネートに対して、通常10~1000ppm、好ましくは50~500ppmの量で用いられる。

【0048】

また、本発明の芳香族ポリカーボネートは、成形品の着色の目的で、着色剤を添加することが出来る。着色剤としては特に制限はないが、フタロシアニンブルー、アンスラキノン系染料から選ばれた1種以上の染料・顔料系着色剤が、分岐化ポリカーボネート中の残存炭酸ジエステルによる臭気を改善する効果および成形品の加水分解性、初期ヘーズ等が良好であるので好ましい。フタロシアニンブルーのなかでは、Pigment Blue 15:3(C.I. Generic Name)が好ましく、アントラキノン系染料のなかでは、ブルーまたはバイオレット染料が好ましく、特に、Solvent Blue 90、Solvent Blue 97、Solvent Violet 36、Solvent Violet 13(それぞれC.I. Generic Name)が好ましい。これらのうちでPigment Blue 15:3(C.I. Generic Name)が最も好ましい。着色剤の配合量は、成形品が所望の色相に着色されれば特に制限は無いが、臭気改良の見地からは100重量ppm以下が好ましく、0.1以上40重量ppm以下がさらに好ましく、5以上30重量ppm以下が最も好ましい。着色剤の配合量が100重量ppmを越えても臭気の低減効果は小さい。エステル交換法ポリカーボネートへの着色剤の配合方法及び時期は、添加剤の配合方法及び時期に準ずる。

【0049】

本発明では、芳香族ポリカーボネート組成物を製造するに際して、本発明の目的を損なわない範囲で、通常の耐熱安定剤、紫外線吸収剤、離型剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、滑剤、防曇剤、天然油、合成油、ワックス、有機系充填剤、無機系充填剤などの他の添加剤を添加してもよい。このような他の添加剤は、上記のような添加剤とともに溶融状態にある芳香族ポリカーボネートに添加することが好ましい。

【0050】

また紫外線吸収剤としては、一般的な紫外線吸収剤でよく、特に限定されないが、たとえば、サリチル酸系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤などが挙げられる。サリチル酸系紫外線吸収剤としては、具体的には、フェニルサリシレート、p-t-ブチルフェニルサリシレートが挙げられる。

【0051】

ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノントリヒドレート、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、4-ドデシロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸などが挙げられる。

【0052】

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチル-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチル-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチル-フェニル)-5-クロロベンゾトリア

10

20

30

40

50

ゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチル-フェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3'',4'',5'',6'')-テトラヒドロフタルイミドメチル]-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]などが挙げられる。

【0053】

シアノアクリレート系紫外線吸収剤としては、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレートなどが挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上混合して用いてもよい。これらの紫外線吸収剤は、[A]ポリカーボネート100重量部に対して、通常0.001~5重量部、好ましくは0.005~1.0重量部、さらに好ましくは0.01~0.5重量部の量で用いることができる。

10

【0054】

さらに、離型剤としては、一般的な離型剤でよく、特に限定されない。たとえば、炭化水素系離型剤としては、天然、合成パラフィン類、ポリエチレンワックス類、フルオロカーボン類などが挙げられる。脂肪酸系離型剤としては、ステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸などの高級脂肪酸、オキシ脂肪酸類などが挙げられる。

脂肪酸アミド系離型剤としては、ステアリン酸アミド、エチレンビスステアロアミドなどの脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド類などが挙げられる。アルコール系離型剤としては、ステアリルアルコール、セチルアルコールなどの脂肪族アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリグリセロール類などが挙げられる。

20

【0055】

脂肪酸エステル系離型剤としては、ブチルステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレートなどの脂肪族酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル、脂肪酸ポリグリコールエステル類などが挙げられる。シリコン系離型剤としては、シリコンオイル類などが挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上混合して用いてもよい。

【0056】

これらの離型剤は、ポリカーボネート100重量部に対して、通常、0.001~5重量部、好ましくは0.005~1重量部、さらに好ましくは0.01~0.5重量部の量で用いることができる。

30

本発明の芳香族ポリカーボネートを冷却することなく重縮合反応後、熔融状態で添加剤を添加して混練する押出機は、単軸でも二軸でもよい。また、二軸押出機としては、噛み合い型二軸押出機で、回転方向は同方向回転でも異方向回転でもよい。脱揮の目的には、酸性化合物添加部の後にベント部を有するものが好ましい。ベント数に制限は無いが、通常は2段から10段の多段ベントが用いられる。

【0057】

本発明では、上記のように、芳香族ポリカーボネートに添加剤を添加して混練した後、ポリマーフィルターで濾過することが好ましい。本発明で用いられるポリマーフィルターは、絶対濾過精度が好ましくは0.5 μ m~80 μ mであり、さらに好ましくは、絶対濾過精度が5 μ m~50 μ mである。このような絶対濾過精度のポリマーフィルターを用いると、濾過滞留時間が長くなって芳香族ポリカーボネート組成物が熱劣化してしまうようなことがなく、またフィルターも長い寿命で使用できるため好ましい。上記のように濾過することにより、外観不良の原因となる大きさの異物が除去された芳香族ポリカーボネート組成物を得ることができる。

40

【0058】

さらに、本発明では、上記のようにしてポリマーフィルターで濾過する際、該ポリマーフィルターのフィルターエレメントがフィルター用支持板を有することが必要である。

本発明のフィルター用支持板は、円板状平板部材に、径方向に延びる切れ目または長穴

50

を、周方向に多数刻設するとともに、該切れ目または長穴の環状列を、円板状平板部材の径方向に同心状に複数列配設し、各切れ目または長穴間部分を、円板状平板部材の周方向に互いに位置をオフセットした上下パンチで曲げ加工することにより、円板状平板部材の板面に対し実質的に90度捻じって該板面から上下方向に垂直に立ち上がる立片部に成形したものであることを特徴とする。

【0059】

上記フィルター用支持板は、上下パンチによる曲げ加工に際し、上記円板状平板部材の板面を上下押さえ部材で保持しておくことが好ましい。この場合、上下パンチと上下押さえ部材を互いに相対変位可能に支持することが好ましい。たとえば、上下の押さえ部材をばね等により弾性支持し、それらの押さえ部材に対し上下パンチを加工方向に相対変位できるようにする。

10

【0060】

また、前記切れ目または長穴の刻設に際しては、それらの長手方向両端部に、長手方向中央部における切れ目または長穴の幅よりも大径の孔を形成しておくことが好ましい。

上記円板状平板部材の材質としては、樹脂の着色の点からステンレス製であることが好ましい。

上述した本発明のフィルター用支持板は、所定の位置関係に配置された上下パンチを用いて曲げ加工することにより、極めて容易に精度よく所望の立片部が形成される。形成された立片部は、円板状平板部材の板面から上下方向に垂直に立ち上がり、周方向に多数配列されるとともに、該立片部の環状列が径方向に複数同心状に配置されることになる。各立片部は円板状平板部材に対し90度捻られており、この方向は、複数のフィルターエレメントを積層する際の積層方向と同じ方向であるから、立片部は積層フィルターエレメント締め上げ力に対し極めて高い抗力（強度）を発揮し、使用中にもとくにこの方向に極めて高い強度を発揮するとともに、この方向に要求される耐圧性に対しても高い値を示す。

20

【0061】

また、上記立片部は切れ目または長穴間部分が90度捻じられて形成されたものであるから、立片部形成後には、元の円板状平板部材の切れ目または長穴間部分には面積の大きな貫通穴が形成されることになる。濾過対象流体は、この貫通穴を通して自由に出入りできることになり、極めて圧力損失の低い、かつ、デッドスペースが生じない優れたミキシング効果が得られる状態が実現される。しかも、各立片部は円板状平板部材の径方向に延びているから、とくに径方向流れに対しては大きな抵抗にはならず、この面からも一層の低圧力損失性能が確保される。

30

【0062】

本発明のフィルター用支持板を用いれば、低圧力損失の効果を発揮し、樹脂が滞留することなく、ゲルの発生が容易に抑えられ、かつゲルの除去が効率的に行われる。

【実施例】

【0063】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

以下の実施例及び比較例で、使用されたビスフェノールA及び得られた芳香族ポリカーボネートの分析は、以下の測定法を用いて行った。

40

(1) 粘度平均分子量 (M_v)

ウベローデ粘度計を用いて、芳香族ポリカーボネート（試料）の塩化メチレン中20の極限粘度 [] を測定し、以下の式より求めた。

【0064】

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

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

(式中、 η_{sp} はポリカーボネート樹脂の塩化メチレン溶液について20で測定した比粘度であり、Cはこの塩化メチレン溶液の濃度である。塩化メチレン溶液としては、ポリカーボネート樹脂の濃度0.6 g/dlのものをを用いる。)

50

(2) 分岐化度 (mol %)

分岐化度は、上記式(1)で表される構造単位1モルに対する上記式(2)~(5)で表される分岐構造単位の合計モル数の比(mol %)で表される。具体的には、各々の構造単位の含有量は下記のようにして、求められる。

【0065】

芳香族ポリカーボネート(試料)1gを、塩化メチレン100mlに溶解した後、28%ナトリウムメトキシドメタノール溶液18ml及びメタノール80mlを加え、さらに純水25mlを添加した後、室温で2時間攪拌して完全に加水分解した。その後、1規定塩酸を加えて中和し、塩化メチレン層を分離して加水分解物を得た。

加水分解物0.05gをアセトニトリル10mlに溶解し、逆相の高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を使用し測定を行った。逆相液体クロマトグラフィーは、溶離液としてアセトニトリルと10mM酢酸アンモニウム水溶液とからなる混合溶媒を用い、アセトニトリル/10mM酢酸アンモニウム水溶液比率を20/80からスタートし80/20までグラジュエントする条件下、カラム温度40℃で測定を行い、検出は波長280nmのUV検出器((株)島津製作所製、SPD-6A)を用いた。

10

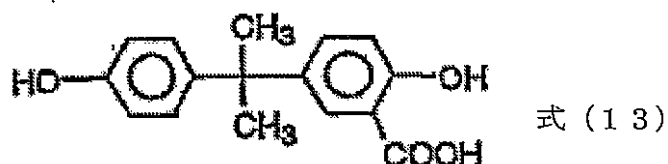
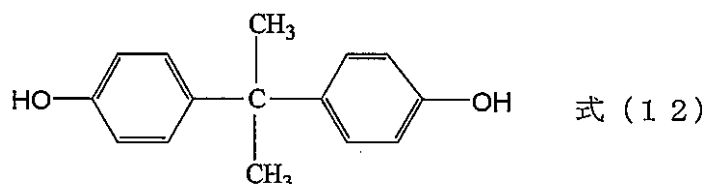
【0066】

前記式(1)~(5)で表される構造単位は、下記式(12)~(16)の化合物として検知されるので、Agilent(株)製LC-MS(Agilent-1100)及び日本電子製NMR(AL-400)を用いて同定した。また、各構造単位の含有量は、各化合物の標準物質を用いて濃度とピーク面積の検量線を作成し、各々の含有量を定量した。

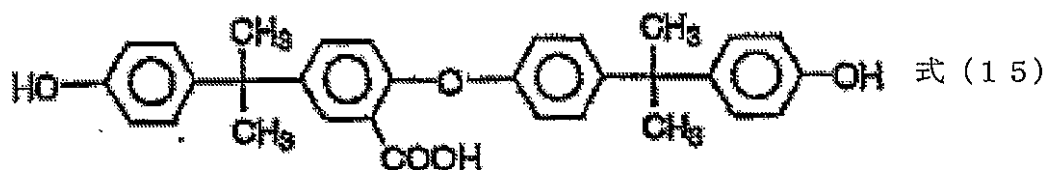
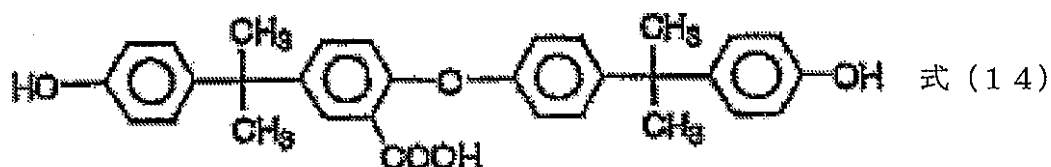
20

【0067】

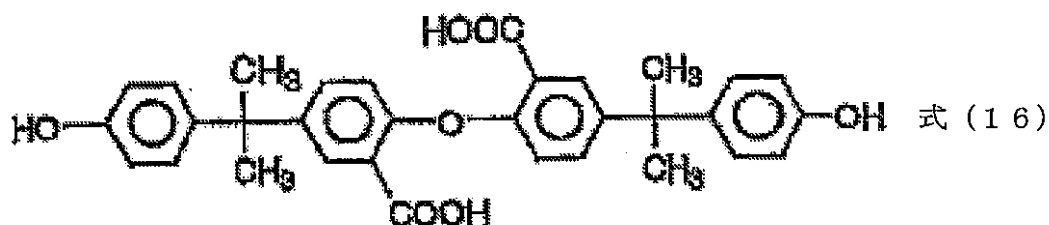
【化 1 3】



10



20



30

【0068】

(3) 色相 (YI)

130 で、5時間乾燥した芳香族ポリカーボネート組成物から射出成形機を用い以下の条件で成形品を得た。

360 で射出した100mm×100mm×3mm厚のプレスシートについて、カラーテスター(スガ試験機株式会社製SC-1-CH)で、色の絶対値である三刺激値XYZを測定し、次の関係式により黄色度の指標であるYI値を計算した。

【0069】

40

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

このYI値が大きいほど着色していることを示す。

(4) 溶融張力 (mN)

キャピラリーレオメーター(東洋精機(株)製)を用いて、130 で、5時間乾燥した芳香族ポリカーボネート組成物について、250 で、押出速度=10mm/min、引取速度=20mm/minで測定した。

(5) ブロー成形性

130 で、5時間乾燥した芳香族ポリカーボネート組成物について、押出機により250 で溶融した樹脂を金型に供給した後、18Lのボトルをブロー成形し、成形性を確認した。

50

(6) フィッシュアイ数

芳香族ポリカーボネート組成物を130 で、5時間乾燥した後、(株)いすゞ化工製単軸30mm押出機を用いて、厚さ70 μ mのフィルムを製膜した。

【0070】

光学式異物検査装置GX40K((株)ダイインスツルメンツ製)を用いて、幅80mm×長さ1.7m×厚さ70 μ mのフィルムのフィッシュアイ数を測定した。

フィッシュアイのサイズを、50~500 μ mの範囲として、800mVの光量を用い、吸収された100~300mVの光量の範囲におけるフィッシュアイ数をA、300mV以上の光量の範囲の数をBとして、次式より算出した。

$$(\text{フィッシュアイ数}) = (A) - (B)$$

10

ここで、Aは、全異物数、Bは、黒異物を表す。上記式は、全ての異物からヤケ等の黒異物を除いたものを示している。

測定は2回行い、その平均値とした。

(7) ボトル外観評価

(5)で成形した18Lのボトルの全面にわたって、外観を評価した。

[実施例1]

ジフェニルカーボネートとビスフェノールAとを、窒素ガス雰囲気下、一定のモル比(DPC/BPA=1.040)に混合調製した熔融液を、201.7kg/時の流量で、原料導入管を介して、220、 1.33×10^4 Paに制御した容量200Lの第1縦型攪拌重合槽内に連続供給し、平均滞留時間が60分になるように、槽底部のポリマー排出ラインに設けられたバルブ開度を制御しつつ、液面レベルを一定に保った。また、上記混合物の供給を開始すると同時に、触媒として、炭酸セシウム水溶液をビスフェノールA 1モルに対し、0.6 μ モル(金属量として、ビスフェノールA 1モルに対し、1.2 μ モル)の割合で連続供給した。

20

【0071】

槽底より排出された重合液は、引き続き、第2、第3の縦型攪拌重合槽(容量200L)及び第4の横型重合槽(容量250L)に逐次連続供給され、第4重合槽底部のポリマー排出口から抜き出された。次に、熔融状態のままで、このポリマーを2軸押出機に送入し、p-トルエンスルホン酸ブチル(触媒として使用した炭酸セシウムに対して4倍モル量)および着色剤としてフタロシアニンブルー(芳香族ポリカーボネートに対して、10ppm)を連続して混練し、ポリマーフィルターおよびダイを通してストランド状として、カッターで切断してペレットを得た。第2~第4重合槽での反応条件は、それぞれ第2重合槽(240、 2.00×10^3 Pa、75rpm)、第3重合槽(270、66.7Pa、75rpm)、第4重合槽(282、67Pa、5rpm)で、反応の進行とともに高温、高真空、低攪拌速度に条件設定した。また、反応の間は、第2~第4重合槽の平均滞留時間が60分となるように液面レベルの制御を行い、また、同時に副生するフェノールの留去も行った。

30

上記ポリマーフィルターは、該フィルター用支持板を有しており、ステンレス製の該フィルター用支持板が、円板状平板部材に、径方向に延びる切れ目または長穴を、周方向に多数刻設されるとともに、該切れ目または長穴の環状列を、円板状平板部材の径方向に同心状に複数列配設し、各切れ目または長穴間部分を、円板状平板部材の周方向に互いに位置をオフセットした上下パンチで曲げ加工され、円板状平板部材の板面に対し実質的に90度捻じって該板面から上下方向に垂直に立ち上がる立片部に成形されているものである。

40

【0072】

粘度平均分子量24,200のポリカーボネート樹脂組成物が得られ、分岐化度、色相(YI)、熔融張力の測定、ブロー成形性、フィッシュアイ数及びボトル外観を実施した。結果を表-1に示す。

[実施例2~4、比較例5]

実施例1において、表-1に記載の条件で製造した以外は実施例1と同様の方法で重合を行い、芳香族ポリカーボネートを製造した。結果を表-1に示した。

50

[比較例 1 ~ 4]

実施例 1 において、上記ポリマーフィルターのフィルターエレメントが実施例 1 記載のフィルター用支持板を有しないものを使用し、表 - 1 に記載の条件で製造した以外は実施例 1 と同様の方法で重合を行い、芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を製造した。結果を表 - 1 に示した。

【 0 0 7 3 】

【 表 1 】

表 - 1

| 触媒 | 種類 | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 |
|-------------|------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | 濃度 ($\mu\text{mol/BPA-mol}$) | Cs2CO3 | Cs2CO3 | Cs2CO3 | Cs2CO3 | Cs2CO3 | Cs2CO3 | Cs2CO3 | Cs2CO3 | Cs2CO3 |
| | 7%加金濃度 ($\mu\text{mol/BPA-mol}$) | 0.6 | 0.7 | 1.5 | 2.3 | 0.6 | 0.7 | 1.5 | 0.4 | 2.8 |
| | 温度 $^{\circ}\text{C}$ | 1.2 | 1.4 | 3 | 4.6 | 1.2 | 1.4 | 3 | 0.8 | 5.6 |
| 第1型型撈拌重合槽 | 圧力 Pa | 220 | 220 | 220 | 1.33 $\times 10^4$ | 220 | 220 | 220 | 220 | 220 |
| | 滞留時間 min | 1.33 $\times 10^4$ | 1.33 $\times 10^4$ | 1.33 $\times 10^4$ | 1.33 $\times 10^4$ | 1.33 $\times 10^4$ | 1.33 $\times 10^4$ | 1.33 $\times 10^4$ | 1.33 $\times 10^4$ | 1.33 $\times 10^4$ |
| 第2型型撈拌重合槽 | 温度 $^{\circ}\text{C}$ | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| | 圧力 Pa | 240 | 240 | 240 | 240 | 240 | 240 | 240 | 240 | 240 |
| | 滞留時間 min | 2.00 $\times 10^3$ | 2.00 $\times 10^3$ | 2.00 $\times 10^3$ | 2.00 $\times 10^3$ | 2.00 $\times 10^3$ | 2.00 $\times 10^3$ | 2.00 $\times 10^3$ | 2.00 $\times 10^3$ | 2.00 $\times 10^3$ |
| 第3型型撈拌重合槽 | 温度 $^{\circ}\text{C}$ | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| | 圧力 Pa | 270 | 270 | 270 | 270 | 270 | 270 | 270 | 270 | 270 |
| | 滞留時間 min | 67 | 67 | 67 | 67 | 67 | 67 | 67 | 67 | 67 |
| 第4型型撈拌重合槽 | 温度 $^{\circ}\text{C}$ | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| | 圧力 Pa | 282 | 281 | 281 | 285 | 282 | 281 | 281 | 303 | 282 |
| | 滞留時間 min | 67 | 67 | 67 | 67 | 67 | 67 | 67 | 67 | 67 |
| | 圧力 Pa | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| Mv | 分岐化度(mol%) | 24,200 | 25,100 | 25,900 | 27,000 | 24,200 | 25,100 | 25,900 | 24,500 | 26,200 |
| | 式(2)構造単位(mol%) | 0.261 | 0.298 | 0.368 | 0.400 | 0.261 | 0.298 | 0.368 | 0.167 | 0.486 |
| | 式(3)構造単位(mol%) | 0.058 | 0.074 | 0.102 | 0.128 | 0.058 | 0.074 | 0.102 | 0.028 | 0.162 |
| | 式(4)構造単位(mol%) | 0.016 | 0.028 | 0.045 | 0.072 | 0.016 | 0.028 | 0.045 | 0.003 | 0.160 |
| | 式(5)構造単位(mol%) | 0.016 | 0.028 | 0.045 | 0.072 | 0.016 | 0.028 | 0.045 | 0.003 | 0.160 |
| | 分岐構造単位合計(mol%) | 0.351 | 0.429 | 0.560 | 0.672 | 0.351 | 0.429 | 0.560 | 0.202 | 0.968 |
| 色相 | YI | 1.18 | 1.24 | 1.31 | 1.42 | 1.18 | 1.24 | 1.31 | 2.65 | 3.12 |
| 溶解張力 | mN | 68 | 80 | 111 | 130 | 68 | 80 | 111 | 27 | 156 |
| フロー成形性 | | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 不良(成形できず) | 不良 |
| フィジキュアイ数(個) | | 370 | 630 | 860 | 1,420 | 1,950 | 2,440 | 4,100 | (測定不可能) | 1,790 |
| ボトル外観 | | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 不良 | 不良 | 不良 | (測定不可能) | 不良 |

10

20

30

40

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 CG011 CG021 DH026 EF036 EF056 EF066 EF096 EJ067 EV196 EV236
EW047 EW057 EW067 FD037 FD050 FD090 FD160 GG01
4J029 AA10 AB01 AB04 AD01 AD03 AD10 AE01 AE03 BB10A BB12A
BB12B BB13A BF14A BF23 BH02 CE03 DB07 DB11 DB13 HA01
HB04A HC04A HC05A JA121 JA261 JB171 JB201 JC061 JC091 JC261
JC451 JC571 JC631 JC731 JF021 JF031 JF041 JF051 JF141 JF151
JF161 KC01 KD02 KD07 KE02 KE07 KE15 LA06 LA09

【要約の続き】