

## 捌、聲明事項

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為：\_\_\_\_\_

☐ 本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. \_\_\_\_\_
2. \_\_\_\_\_
3. \_\_\_\_\_

☒ V 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. 日本；2002/04/22；2002-119514
2. 日本；2002/11/20；2002-337099
3. \_\_\_\_\_
4. \_\_\_\_\_
5. \_\_\_\_\_
6. \_\_\_\_\_
7. \_\_\_\_\_
8. \_\_\_\_\_
9. \_\_\_\_\_
10. \_\_\_\_\_

☐ 主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. \_\_\_\_\_
2. \_\_\_\_\_
3. \_\_\_\_\_

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. \_\_\_\_\_
2. \_\_\_\_\_
3. \_\_\_\_\_

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. \_\_\_\_\_
2. \_\_\_\_\_
3. \_\_\_\_\_

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

## 玖、發明說明

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於品質優異的分枝化芳香族聚碳酸酯及其製造方法者。更詳細言之，係關於由於高荷重下的流動性得到改良且具有良好的色相，故適用於經由擠製 (extrusion) 之加工及射出成形，尤其是必須具有高熔融物強度及擠製物的優異形狀保持特性的材料之經由吹氣成型的中空部分及大型板材，與經由外形擠製的片材之用途，的分枝化芳香族聚碳酸酯及其製造方法。

### 【先前技術】

作為聚碳酸酯 (以下，記為 PC) 的製造方法，習知者為：使雙酚等的芳香族二羥基化合物與光氣直接反應的方法 (界面法)，或使雙酚等的芳香族二羥基化合物與二苯基碳酸酯等之碳酸二酯在熔融狀態下進行酯交換反應的方法 (酯交換法或熔融法)。藉由這樣的方法製得的 PC 之中通常直鏈狀 PC，其熔融彈性、熔融強度等的成形特性方面尚有改良的餘地，作為用以改良這樣的成形特性之方法，曾有以多官能基性有機化合物使之共聚合而使 PC 分枝化的方法被提出 (參照例如特許文獻 1~3)。

將這樣的 PC 以界面法用習用的分枝化劑經由上述熔融法進行製造的情況所得到的分枝狀 PC，其分枝化劑於高溫會發生分解，而無法得到所要的目標之熔融特性，且會發生色相變差的問題，而無法作成爲製品。因而，高荷重下的流動性得到改良且具有良好的色相，而適用於經由擠製

所爲之加工及射出成形，尤其是必須爲具有高熔融物強度及擠製物的優異形狀保持特性的材料之經由吹氣成型的中空部分及大型板材，與經由外形擠製所成的片材之用途上之分枝化芳香族聚碳酸酯受到殷切的期望。

[特許文獻 1]

特公昭 44-17149 號公報

[特許文獻 2]

特公昭 47-23918 號公報

[特許文獻 3]

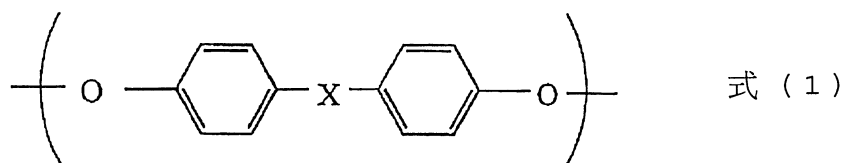
特公昭 60-11733 號公報

本發明之目的在於提供品質優異的分枝化芳香族聚碳酸酯及其製造方法者，更詳細言之，係在於提供高荷重下的流動性得到改良且具有良好的色相，而適用於經由擠製所爲之加工及射出成形，尤其是必須爲具有高熔融物強度及擠製物的優異形狀保持特性的材料之經由吹氣成型的中空部分及大型板材，與經由外形擠製所成的片材之用途上之的分枝化芳香族聚碳酸酯，以及用以有效率地製造此種分枝化芳香族聚碳酸酯的方法。

## 【發明內容】

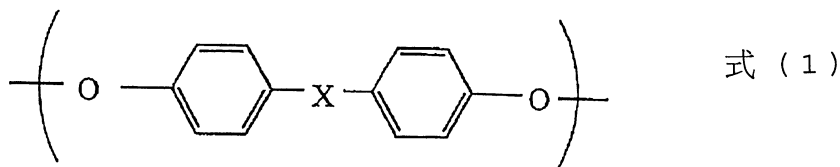
本發明者等就企求提供於維持熔融特性下之色調良好的分枝化芳香族聚碳酸酯而加以刻意檢討之下，發現：分子量分布於特定的範圍中且在主鏈中含有特定量之特定的構造單位之分枝化芳香族聚碳酸酯，其熔融特性優異且色調良好，本發明於焉得以完成。

亦即，本發明之要旨為一種芳香族聚碳酸酯，其係藉由酯交換法所得到之黏度平均分子量 16,000 以上者；其特徵在於，用膠透層析法所測定之聚苯乙烯換算的重量平均分子量 ( $M_w$ ) 與數量平均分子量 ( $M_n$ ) 的比 ( $M_w/M_n$ ) 為 2.8~4.5 的範圍內，對以通式 (1) 所表示之構造單位 1 莫耳的分枝構造單位的合計莫耳數的比為 0.3~0.95 莫耳%；



(式 (1) 中，X 為單鍵、碳數 1~8 的伸烷基、碳數 2~8 的次烷基 (alkylidene group)、碳數 5~15 的伸環烷基、碳數 5~15 的次環烷基，或選自以 -O-、-S-、-CO-、-SO-、-SO<sub>2</sub>- 所表示之 2 價的基所構成的群中者)。

本發明之另一要旨為一種芳香族聚碳酸酯，其係藉由酯交換法所得到之黏度平均分子量 16,000 以上者；其特徵在於，以下述式 (2) 所算出之黏度平均分子量 ( $M_v$ ) 與由分子總末端數所算出之數量平均分子量 ( $M_n'$ ) 的比 ( $M_v/M_n'$ ) 為 1.8~3.5 的範圍，對以通式 (1) 所表示之構造單位 1 莫耳的分枝構造單位的合計莫耳數的比為 0.3~0.95 莫耳%；



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

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

(式(2)中， $\eta_{sp}$  為對聚碳酸酯樹脂的二氯甲烷溶液於 20℃ 下測定的比黏度， $c$  為此二氯甲烷溶液的濃度。作為二氯甲烷溶液，係使用聚碳酸酯樹脂的濃度 0.6 g/dl 者)。

本發明之又一要旨為一種芳香族聚碳酸酯之製造方法，其係用以製造上述之芳香族聚碳酸酯者；其特徵在於，係於使碳酸二酯與芳香族二羥基化合物進行反應之時，對芳香族二羥基化合物 1 莫耳，使用以金屬量計為 1.1~6  $\mu$  莫耳以下的鹼金屬化合物及/或鹼土金屬化合物。

本發明之又一要旨為一種芳香族聚碳酸酯組成物，其係含有上述之芳香族聚碳酸酯及碳酸二酯化合物者；其碳酸二酯化合物的含有量為 200 重量 ppm 以下。

本發明之另一要旨為一種芳香族聚碳酸酯組成物，其係含有上述之芳香族聚碳酸酯及染料者；其染料係選自酞菁系染料或蒽醌系染料中之至少 1 種以上的化合物，該染料的含有量為 0.01~100 重量 ppm。

又，本發明之又一要旨為一種中空容器，其係用上述之芳香族聚碳酸酯進行吹氣成型而製得。

### 【實施方式】

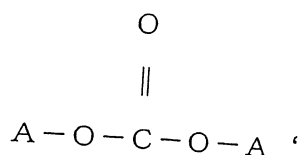
以下，就本發明具體地加以說明。

分枝化芳香族聚碳酸酯之製造方法：

本發明之分枝化芳香族聚碳酸酯，可實質上含有聚酯碳酸酯與聚烯丙酯，可使用作為原料之芳香族二羥基化合物與碳酸二酯，在酯交換觸媒的存在下，進行熔融聚縮合而製得。

碳酸二酯：

本發明中所使用之碳酸二酯，可用下述通式(9)所表示。



式(9)

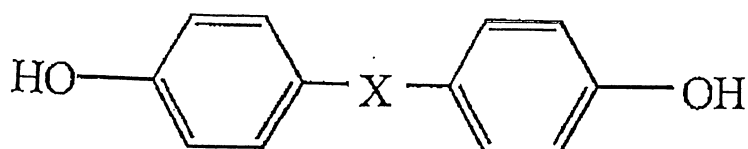
(式(9)中，A及A'為碳數1~18的脂肪族基或經取代脂肪族基、或者芳香族基或經取代芳香族基，A及A'可為相同亦可為不同。)

以上述通式(9)所表示之碳酸二酯，可例示例如：二甲基碳酸酯、二乙基碳酸酯、二第三丁基碳酸酯等之碳酸二烷基化合物，二苯基碳酸酯、及二甲苯基碳酸酯等之經取代二苯基碳酸酯，尤以二苯基碳酸酯為佳。此等之碳酸二酯可為單獨或2種以上之混合。

又，與上述般的碳酸二酯亦可併用二碳酸或二碳酸酯，以50莫耳%以下為佳、而以30莫耳%以下的量更佳。作為這樣的二碳酸或二碳酸酯，可使用對苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸二苯基酯、間苯二甲酸二苯基酯等。於將這樣的二碳酸或二碳酸酯與碳酸二酯併用之情況可得到聚酯碳酸酯。

芳香族二羥基化合物：

本發明中所使用之芳香族二羥基化合物，通常可由下述的通式(10)表示。



式(10)

(式(10)中，X為單鍵、碳數1~8的伸烷基、碳數2~8的次烷基、碳數5~15的伸環烷基、碳數5~15的次環烷基，或選自以-O-、-S-、-CO-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-所表示之2價的基所構成的群中者。)

作為以通式(10)所表示之芳香族二羥基化合物，可例示如：2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷(亦稱為「雙酚A」)、雙(4-羥基苯基)亞碲、雙(4-羥基苯基)硫醚、雙(4-羥基苯基)醚、雙(4-羥基苯基)酮等，尤以雙酚A為特佳。此等芳香族二羥基化合物可為單獨者，亦可為2種以上的混合物。

本發明中，欲製造芳香族聚碳酸酯，通常，作為芳香族二羥基化合物係使用雙酚A，作為碳酸二酯係使用二苯基碳酸酯，二苯基碳酸酯之使用量以對雙酚A1莫耳宜為1.01~1.30莫耳，而以1.02~1.20莫耳為佳。莫耳比若小於1.001，則所製造之芳香族聚碳酸酯的末端OH基會增加，致聚合物的熱安定性變差，又，若莫耳比若大於1.30，則在相同條件下之酯交換反應的速度會降低，不僅所要的分子量之芳香族聚碳酸酯樹脂的製造會有困難，或所製造的芳香族聚碳酸酯中的殘存碳酸二酯量會增加，此殘存碳酸二酯會造成成形時或成形品的臭味的原因，故非良好。

酯交換觸媒：

本發明中，作為酯交換觸媒，可使用鹼金屬化合物及或

鹼土金屬化合物，雖亦可輔助地併用鹼性硼化合物、鹼性磷化合物、鹼性鉍化合物、胺系化合物等之鹼性化合物，惟，以單獨使用鹼金屬化合物及或鹼土金屬化合物為特佳。

作為鹼金屬化合物，可列舉例如：氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰、氫氧化銻、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀、碳酸氫鋰、碳酸氫銻、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸鋰、碳酸銻、醋酸鈉、醋酸鉀、醋酸鋰、醋酸銻、硬脂酸鈉、硬脂酸鉀、硬脂酸鋰、硬脂酸銻、氫硼化鈉、氫硼化鉀、氫硼化鋰、氫硼化銻、苯基氟化鈉、苯基氟化鉀、苯基氟化鋰、苯基氟化銻、苯甲酸鈉、苯甲酸鉀、苯甲酸鋰、苯甲酸銻、磷酸氫二鈉、磷酸氫二鉀、磷酸氫二鋰、磷酸氫二銻、苯基磷酸二鈉、苯基磷酸二鉀、苯基磷酸二鋰、苯基磷酸二銻、鈉、鉀、鋰、銻的醇鹽、苯酚鹽、雙酚 A 的二鈉鹽、二鉀鹽、二鋰鹽、二銻鹽等。

又，作為鹼土金屬化合物，可列舉例如：氫氧化鈣、氫氧化鋇、氫氧化鎂、氫氧化鋇、碳酸氫鈣、碳酸氫鋇、碳酸氫鎂、碳酸氫鋇、碳酸鈣、碳酸鋇、碳酸鎂、碳酸鋇、醋酸鈣、醋酸鋇、醋酸鎂、醋酸鋇、硬脂酸鈣、硬脂酸鋇、硬脂酸鎂、硬脂酸鋇等。

作為鹼性硼化合物的具體例，可舉出：四甲基硼、四乙基硼、四丙基硼、四丁基硼、三甲基乙基硼、三甲基苄基硼、三甲基苯基硼、三乙基甲基硼、三乙基苄基硼、三乙基苯基硼、三丁基苄基硼、三丁基苯基硼、四苯基硼、苄基三苯基硼、甲基三苯基硼、丁基三苯基硼等的鈉鹽、鉀

鹽、鋰鹽、鈣鹽、鋇鹽、鎂鹽、或銲鹽等。

作為鹼性磷化合物，可列舉例如：三乙基磷、三正丙基磷、三異丙基磷、三正丁基磷、三苯基磷、三丁基磷或四級磷鹽等。

作為鹼性銨化合物，可列舉例如：氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、氫氧化四丙基銨、氫氧化四丁基銨、氫氧化三甲基乙基銨、氫氧化三甲基苄基銨、氫氧化三甲基苯基銨、氫氧化三乙基甲基銨、氫氧化三乙基苄基銨、氫氧化三乙基苯基銨、氫氧化三丁基苄基銨、氫氧化三丁基苯基銨、氫氧化四苯基銨、氫氧化苄基三苯基銨、氫氧化甲基三苯基銨、氫氧化丁基三苯基銨等。

作為胺系化合物，可列舉例如：4-氨基吡啶、2-氨基吡啶、N-二甲基-4-氨基吡啶、4-二乙基氨基吡啶、2-羥基吡啶、2-甲氧基吡啶、4-甲氧基吡啶、2-二甲基氨基咪唑、2-甲氧基咪唑、咪唑、2-氫硫基咪唑、2-甲基咪唑、氨基喹啉等。

為了製得苯申請案之熔融特性與色相優異之分枝化芳香族聚碳酸酯，酯交換觸媒的量，於使用鹼金屬化合物及或鹼土金屬化合物的情況，對雙酚 A 1 莫耳，宜為以金屬量計，以使用 1.1~6  $\mu$  莫耳以下的範圍內，而以 1.2~5  $\mu$  莫耳的範圍內為佳，以 1.3~4  $\mu$  莫耳的範圍內更佳，尤以 1.3~3.8  $\mu$  莫耳的範圍內為特佳。若較上述下限量更少，則無法得到所欲製造所要的分子量的聚碳酸酯之必須的用以賦予聚合活性與熔融特性的分枝成分量，若較此量多的

情況，聚合物的色相會變差，分枝成份量過多致流動性降低，而無法製得所需目標之熔融特性優異的分枝化芳香族聚碳酸酯。且會由於膠體之產生導致雜物量之增大。

酯交換反應，通常係以二階段以上的多段步驟來進行。具體而言，第一階段的反應宜在  $140\sim 260^{\circ}\text{C}$ ，而以  $180\sim 240^{\circ}\text{C}$  的溫度下，進行  $0.1\sim 10$  小時，而以  $0.5\sim 3$  小時之反應。於逐漸將反應系的壓力降低之下，提高反應溫度，最後，於減壓成  $200\text{Pa}$  以下，在  $240\sim 320^{\circ}\text{C}$  的溫度下進行聚縮合反應。此處，最終聚合槽以橫型者為佳，橫型最終聚合槽的反應溫度以  $280\sim 300^{\circ}\text{C}$  的範圍為佳，而以  $282\sim 300^{\circ}\text{C}$  的範圍更佳。

又，於最終橫型聚合槽的駐留時間以  $50\sim 140$  分的範圍為佳，而以  $60\sim 130$  分的範圍更佳。反應的形式，批次式、連續式、或批次式與連續式的組合之任一的方法皆可，尤以連續式為特佳。

分枝化芳香族聚碳酸酯：

本發明之分枝化芳香族聚碳酸酯，黏度平均分子量必須為  $16,000$  以上，而以  $20,000$  以上為佳，尤以  $24,000$  以上為更佳。黏度平均分子量未達  $16,000$  者，由於耐衝擊性等之強度會降低，故非良好。

又，分枝化芳香族聚碳酸酯的末端  $\text{OH}$  基量，對製品的熱安定性、耐水解性、色相等有大的影響，為維持實用的物性，對分枝化芳香族聚碳酸酯的重量必須為  $100\sim 1500\text{ppm}$  的範圍，而以  $150\sim 1200\text{ppm}$  的範圍為佳，尤以

200~1000ppm 的範圍更佳。末端 OH 基量若為 100ppm 以下，則於剛聚合後的聚碳酸酯中的碳酸二酯化合物量較多，經由脫氣欲將碳酸二酯化合物量降到 200 重量 ppm 以下會有困難，故非良好。

本發明之分枝化芳香族聚碳酸酯，為藉由酯交換法製得之黏度平均分子量 16,000 以上的芳香族聚碳酸酯，其特徵之一為，用膠透層析法所測定之聚苯乙烯換算的重量平均分子量 ( $M_w$ ) 與數量平均分子量 ( $M_n$ ) 的比 ( $M_w/M_n$ ) 為 2.8~4.5 的範圍內。此值，顯示分枝化芳香族聚碳酸酯的分子量分布比較寬廣而為良好者。

又，有關分子量分布，作為 ( $M_w/M_n$ ) 以外的指標，亦用由下述式 (2) 所算出之黏度平均分子量 ( $M_v$ ) 與由分子總末端數所算出之數量平均分子量 ( $M_{n'}$ ) 的比 ( $M_v/M_{n'}$ )，( $M_w/M_n$ ) 為 2.8~4.5 的範圍者，係與 ( $M_v/M_{n'}$ ) 為 1.8~3.5 的範圍內者相對應。

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

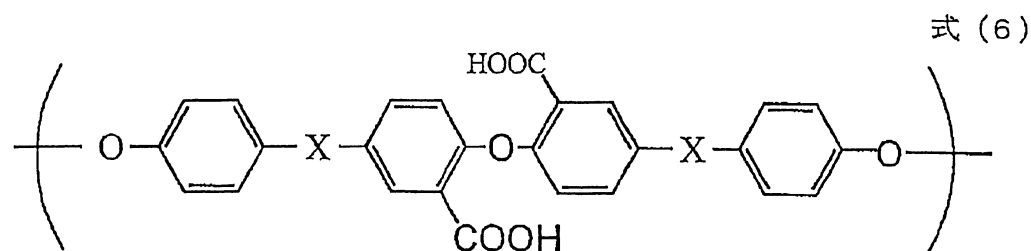
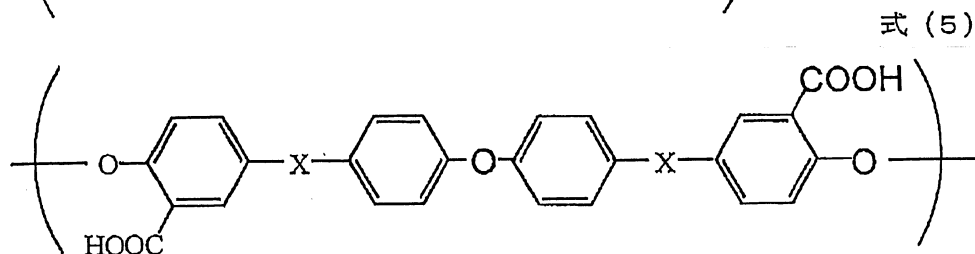
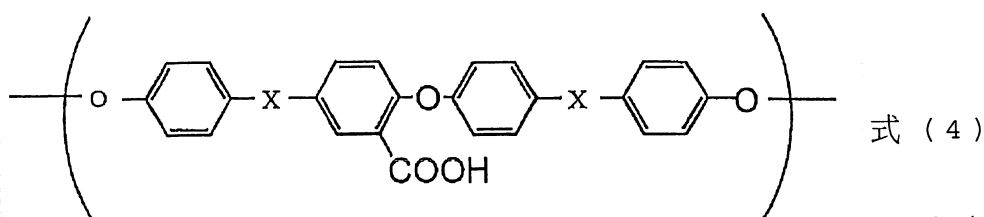
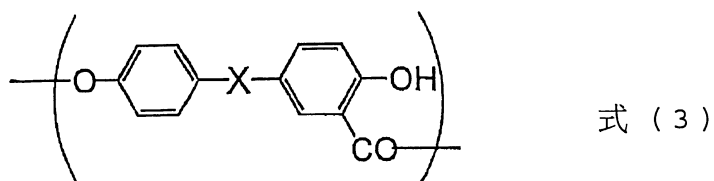
$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} \times (M_v)^{0.83}$$

(式 (2) 中， $\eta_{sp}$  為對聚碳酸酯樹脂的二氯甲烷溶液於 20℃ 下測定的比黏度， $C$  為此二氯甲烷溶液的濃度。作為二氯甲烷溶液，係使用聚碳酸酯樹脂的濃度 0.6g/dl 者。)

再者，對以上述式 (1) 所表示之構造單位 1 莫耳之分枝構造單位的合計莫耳數的比 (莫耳%) 必須為 0.3~0.95 的範圍。若滿足此等的關係，可得到熔融張力較高、吹氣成型良好、且熱安定性及色調良好者。 $M_w/M_n$  及  $M_v/M_{n'}$ ，

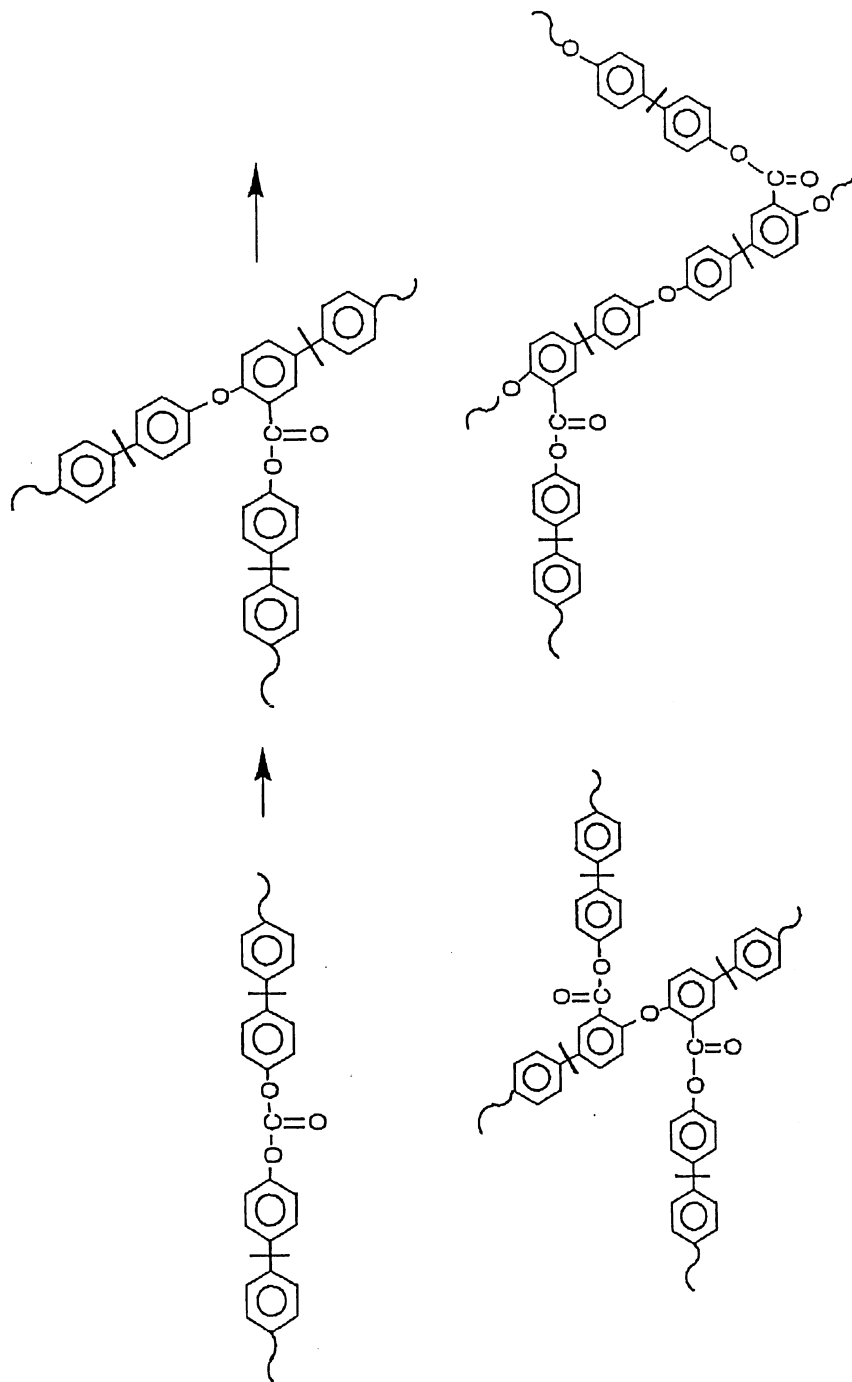
乃至於與分枝化度間的關係若較上述範圍小，則無法得到熔融張力，而無法製得作為目標之熔融特性優異的分枝化芳香族聚碳酸酯，又，若較上述範圍大，則熔融張力會過大，流動性差，亦有無法製得作為目標之熔融特性優異的分枝化芳香族聚碳酸酯的傾向。

作為分枝構造單位，代表性地係以下述式(3)~(6)所表示之構造。



(式(3)~(6)中，X為單鍵、碳數1~8的伸烷基、碳數2~8的次烷基、碳數5~15的伸環烷基、碳數5~15的次環烷基，或選自以-O-、-S-、-CO-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-所表示之2價的基所構成的群中者。)

上述式(3)、(4)的構造單位，於使用式(1)的聚碳酸酯的熔融法(酯交換法)之製造方法中，經由在聚合反應系中副生之移位(dislocation)反應而生成是所習知者(例如：Encyclopedia of Polymer Science and Technology, vol. 10, p. 723(1969))。另一方面，在特定的反應條件下藉由熔融法來製造聚碳酸酯的情況，可發現會產生式(5)及/或式(6)的構造單位。式(5)、(6)的構造單位的生成過程雖尚未解明，惟，據推測係經由下述般的途徑而生成。又，式(5)、(6)的構造單位，雖較式(3)、(4)的構造單位在量的方面較少，惟，在作為目標之熔融特性優異的分枝化芳香族聚碳酸酯之製造中，為重要的要素。



較佳的  $M_w/M_n$  的範圍為 2.8~4.0，更佳者為 2.8~3.8 的範圍。又， $M_v/M_n'$  通常為 1.8~3.5，而以 1.85~3.40

的範圍內為佳，尤以 1.90~3.30 的範圍內更佳。再者，對以上述式(1)所表示之構造單位 1 莫耳之以通式(3)~(6)所表示之分枝構造單位的合計莫耳數的比之較佳的範圍宜為 0.30~0.90 莫耳%以下，尤以 0.30~0.85 莫耳%的範圍更佳。

又，本發明之分枝化芳香族聚碳酸酯，於下述式(7)中以  $\alpha$  所表示的值以 0.03~0.3 為佳。

$$\alpha = p^2 \rho / [1 - p^2 (1 - \rho)] \quad \text{式(7)}$$

(惟，式(7)中， $\alpha$  表示分子終端為分枝單位的機率， $p$  表示生成  $n$  個連鎖的機率， $\rho$  表示分枝單位數)。

上述式(7)，係所習知之記述於 P.J.費羅利的膠體化理論中之關係式(例如，參照丸善股份有限公司高分子化學(下)p.325)。

上述式(7)中所表示之  $\alpha$  的值，以 0.05~0.2 的範圍為佳，而以 0.055~0.15 更佳，尤以 0.06~0.12 的範圍為特佳。

$\alpha$  若在此範圍內，可得到熔融特性得以改良且色相亦得以提高之分枝化芳香族聚碳酸酯。

此處， $\alpha$  若超過 0.3，如 P.J.費羅利的膠體化理論中所述般會發生膠體化是所習知者。若發生膠體化，會在片材或瓶罐等之成形表面多量地析出成魚眼(fish eye)，流動性變差，成形性降低。又， $\alpha$  若未達 0.03。則無法得到所須目的之熔融特性，而無法進行片材與瓶罐等之擠製成形。

作為對以式(1)所表示之構造單位 1 莫耳之以上述式(5)所表示之分枝構造單位的莫耳數的比(莫耳%)，以 0.0002~0.15 莫耳%為佳，而以 0.0003~0.12 莫耳%更佳。又，對以式(1)所表示之構造單位 1 莫耳之以上述式(6)所表示之分枝構造單位的莫耳數的比(莫耳%)，以 0.0002~0.15 莫耳%為佳，而以 0.0003~0.12 莫耳%更佳。

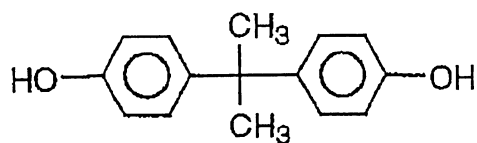
本發明之芳香族聚碳酸酯，其依據 JIS K 7210 之以下述式(8)所表示之流動速率比(MVR-R)以 15~45 的範圍為佳，而以 MVR-R 為 18~40 的範圍更佳。MVR-R 若較上述範圍小，則無法得到熔融張力，無法製得所須目標之熔融特性優異的分枝化芳香族聚碳酸酯。又，若較上述範圍大，則熔融張力會過大，流動性變差，亦無法製得所須目標之熔融特性優異的分枝化芳香族聚碳酸酯。

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

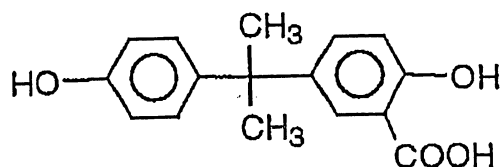
又，本發明之分枝化芳香族聚碳酸酯，其以毛細管流變測定計(東洋精機(股)製)在 250℃ 以下，擠製速度 = 10 mm/min，牽引速度 = 20 mm/min 下測定之熔融張力以 60~160 mN 的範圍為佳，尤以 MVR-R 為 80~150 mN 的範圍更佳。熔融張力若較上述範圍小，則無法維持樹脂的形態，而無法製得吹氣成型性優異的分枝化芳香族聚碳酸酯。又，若較上述範圍大，則熔融張力會過大，流動性差，無法製得所須目標之熔融特性優異的分枝化芳香族聚碳酸酯。

又，對以上述式(1)所表示之構造單位 1 莫耳之以上述

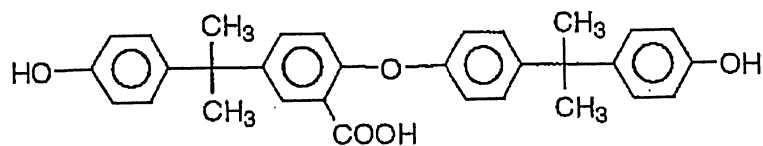
式(3)~(6)所表示之分枝構造單位的合計莫耳數的比，雖可經由使製得之芳香族聚碳酸酯進行鹼水解後以高速液體色層分析(HPLC)、凝膠滲透色層分析(GPC)等，容易地求出各不同構造單位的量，惟，以上述式(1)、(3)~(6)所表示之構造單位，例如，於使用雙酚A作為芳香族二羥基化合物的情況，由於以該鹼水解後之高速液體色層分析(HPLC)，可分別以下述式(9)~(13)的化合物而偵測出，故可由各化合物的標準物質之吸光係數來定量。具體而言，係使用各化合物的標準物質，作成濃度與波峰面積的檢量線，對各個含有量進行定量。



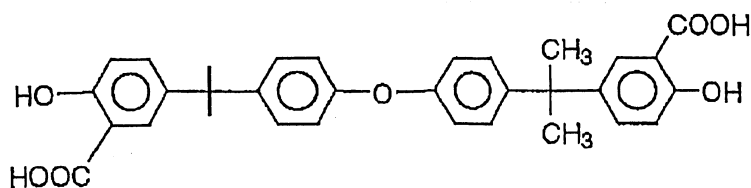
式(9)



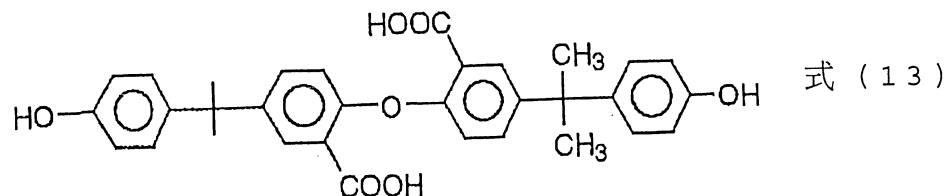
式(10)



式(11)



式(12)



此外，作為簡便的定量方法，可用雙酚 A 的吸光係數來算出各構造單位的含有量。式 (10) ~ (13) 的化合物的吸光係數與雙酚 A 的吸光係數之關係為：例如，於式 (10) 為雙酚 A 的吸光係數的 2.2 倍，於式 (11) 為 1.5 倍，於式 (12)、(13) 為 1.7 倍。

於以酯交換法所製造之芳香族聚碳酸酯中，通常會殘存原料單體、觸媒、酯交換反應所副生的芳香族單羥基化合物、聚碳酸酯寡聚物等之低分子量化合物。其中尤以原料單體與芳香族單羥基化合物之殘留量較多，對耐熱老化性、耐水解性等之物性有不良的影響故不佳。由這樣的觀點考量，於本發明之分枝化芳香族聚碳酸酯中，芳香族二羥基化合物的殘存量以 300 重量 ppm 以下為佳，芳香族單羥基化合物以 300 重量 ppm 以下為佳。再者，於原料單體之中之碳酸二酯化合物，經由熔融成形時或吹氣成型會於中空容器中殘留臭味，尤其是使用於食品用途的情況，由於此臭味會有問題，故聚碳酸酯中的碳酸二酯化合物殘存量以必須除去成為 200 重量 ppm 以下為佳，而以 100 重量 ppm 以下更佳，尤以 60 重量 ppm 以下為最佳。

用以使酯交換法聚碳酸酯中的原料單體與芳香族單羥基化合物的殘存量減少的方法並無特別限制，可為例如：於聚合後藉由通氣式擠製機進行連續脫氣，而將酯交換法聚碳酸酯中的殘存碳酸二酯化合物等去除的方法；將得到之

粒狀物在減壓下進行加熱處理等的方法。此等方法之中，於藉由通氣式擠製機進行連續脫氣的情況，可對殘留於樹脂中的鹼性酯交換觸媒事先添加酸性化合物或其前驅體，使其去活性，藉此來抑制脫氣中的副反應，有效率地將原料單體之芳香族二羥基化合物與碳酸二酯化合物及芳香族單羥基化合物除去。

所添加之酸性化合物或其前驅體，並無特別限制，只要是對聚縮合反應中所使用之鹼性酯交換觸媒有中和效果者皆可使用。具體而言，可舉出：鹽酸、硝酸、硼酸、硫酸、亞硫酸、磷酸、亞磷酸、次亞磷酸、多磷酸、己二酸、抗壞血酸、天門冬氨酸、壬二酸、腺苷磷酸，苯甲酸、蟻酸、戊酸、檸檬酸、乙醇酸、麩胺酸、戊二酸、桂皮酸、琥珀酸、醋酸、酒石酸、草酸、對甲苯亞磺酸、對甲苯磺酸、萘磺酸、菸鹼酸、苦味酸、甲基吡啶、鄰苯二甲酸、對苯二甲酸、丙酸、苯亞磺酸、苯磺酸、丙二酸、順式丁烯二酸等之布連斯第三德酸及其酯類。此等，可單獨使用，亦可至少 2 種組合使用。此等之酸性化合物或其前驅體中，尤以磺酸化合物或其酯化合物，例如，對甲苯磺酸、對甲苯磺酸甲酯、對甲苯磺酸丁酯為特佳。

此等的酸性化合物或其前驅體的添加量，對聚縮合反應中所使用之鹼性酯交換觸媒的中和量宜添加 0.1~50 倍莫耳，而以 0.5~30 倍莫耳的範圍為佳。作為添加酸性化合物或其前驅體的時機，只要是在聚縮合反應之後，任何時機皆可，添加方法亦無特別限制，對應於酸性化合物或其

前驅體的性狀與所要的條件，可用直接添加的方法、溶解到適當的溶劑中而添加的方法、使用顆粒狀或片狀的母體混合物 (master batch) 的方法等之任一的方法。

碳酸二酯化合物等低分子量體的脫氣所用的擠製機，可為單軸者，亦可為二軸者。又，作為二軸擠製機，於咬合型二軸機，其旋轉方向可為相同方向，亦可為不同方向。欲達到脫氣的目的，以在酸性化合物添加部之後設有通氣部為佳。通氣裝置數並無限制，通常係使用由 2 段至 10 段的多段通氣裝置。又，於該擠製機中，必要時，亦可添加入安定劑、紫外線吸收劑、脫模劑、著色劑等之添加劑，亦可與樹脂進行混練。

本發明之分枝化芳香族聚碳酸酯，為了對成形品著色，可添加著色劑。作為著色劑，並無特別限制，以選自酞菁藍、蒽醌系染料中之 1 種以上的染料・顏料系著色劑，於分枝化芳香族聚碳酸酯中由於殘存碳酸二酯所致的臭味之改善效果及成形品的水解性、初期混濁度 (haze) 等皆良好，故為較佳。酞菁藍之中，以顏料藍色 15:3 (C.I. 通用名稱) 為佳，蒽醌系染料中，以藍或紫色染料為佳，尤以溶劑藍 90、溶劑藍 97、溶劑紫 36、溶劑紫 13 (分別為 C.I. 通用名稱) 為佳。此等之中，尤以顏料藍 15:3 (C.I. 通用名稱) 為最佳。著色劑的配合量，只要是可將成形品著色成所要的色相皆可，並無特別限制，惟，就臭味改良的觀點考量，以 100 重量 ppm 以下為佳，而以 0.1~40 重量 ppm 更佳，尤以 5~30 重量 ppm 為最佳。著色劑的配合量

若超過 100 重量 ppm 則臭味的減低效果小，對酯交換法聚碳酸酯之著色劑的配合方法及時機，須以添加劑的配合方法及時機為依據。

分枝化芳香族聚碳酸酯組成物：本發明之分枝化芳香族聚碳酸酯，必要時，可對其配合以選自安定劑、紫外線吸收劑、脫模劑等中之至少 1 種的添加劑。作為這樣的添加劑，並無特別限制，可使用通常使用於聚碳酸酯中者。

作為安定劑，可列舉例如：受阻酚化合物、磷化合物、硫化合物、環氧化合物、受阻胺化合物等。此等之中，以使用選自受阻酚化合物及磷化合物中之至少 1 種的氧化防止劑為佳。

受阻酚的具體例，可舉出：正十八碳基-3-(3',5'-二第三丁基-4'-羥基苯基)丙酸酯、1,6-己二醇雙[3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、季戊四醇四[3-(3',5'-二第三丁基-4'-羥基苯基)丙酸酯]、3,9-雙[1,1-二甲基-2{ $\beta$ -(3-第三丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙醯氧基}乙基]-2,4,8,10-四氧雜螺[5,5]十一烷、三乙二醇雙[3-(3-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]3,5-二第三丁基-4-羥基苄基磷酸酯二乙酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二第三丁基-4-羥基苄基)苯、2,2-硫撐二乙烯雙[3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、三-(3,5-二第三丁基-4-羥基苄基)-異氰酸酯、N,N'-六伸甲基雙(3,5-二第三丁基-4-羥基-羥醯胺)等。此等之中，尤以正十八碳基-3-(3',5'-二第三丁基

-4'-羥基苯基)丙酸酯、1,6-己二醇雙[3-(3',5'-二第三丁基-4'-羥基苯基)丙酸酯]、3,9-雙[1,1-二甲基-2{ $\beta$ -(3-第三丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙醯氧基}乙基]-2,4,8,10-四氧雜螺[5,5]十一烷爲佳。

磷化合物，以3價的磷化合物爲佳，尤以選自亞磷酸酯中之至少1個酯爲由苯酚及/或具有至少1個碳數1~25的烷基的苯酚所酯化的亞磷酸酯或四(2,4-二第三丁基苯基)-4,4'-聯苯-二亞磷酸酯中之至少1種爲佳。作爲亞磷酸酯的具體例，可舉出：4,4-次丁基-雙(3-甲基-6-第三丁基苯基-雙十三烷基亞磷酸酯-5-第三丁基苯基)丁烷、三壬基苯基亞磷酸酯、二壬基苯基季戊四醇二亞磷酸酯、三(2,4-第三丁基苯基)亞磷酸酯、雙(2,4-第三丁基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、二(2,6-二第三丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、2,2'-乙叉-雙(4,6-二第三丁基苯基)氟化亞磷酸酯、2,2'-甲撐-雙(4,6-二第三丁基苯基)辛基亞磷酸酯、雙(2,4-二枯烯基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、由單壬基酚及二壬基酚所構成之亞磷酸酯，以及具有前述式(3)所示之受阻酚之亞磷酸酯等。

於本發明中，作爲磷化合物，以四(2,4-二第三丁基苯基)-4,4'-聯苯-二亞磷酸酯、或三(2,4-二第三丁基苯基)亞磷酸酯、2,2'-甲撐-雙(4,6-二第三丁基苯基)辛基亞磷酸酯爲佳。

安定劑的配合量，對分枝化芳香族聚碳酸酯100重量份宜爲1重量份以下，而以0.4重量份以下爲佳。若超過1

重量份，則會有耐水解性變差的問題。又，於並用安定劑使用之情況的配合比例可任意地決定，使用或並用那一種，可依聚碳酸酯的用途等做適當的決定。例如，磷化合物，通常對於將聚碳酸酯成形之時的高溫下之駐留安定性、及成形品之使用時的耐熱安定性有高的效果，苯酚化合物，通常對耐熱老化性等之將聚碳酸酯作成爲成形品後之使用時的耐熱安定性有高的效果。又，藉由並用磷化合物與苯酚化合物，可提高著色性的改良效果。

作爲紫外線吸收劑，可舉出：二氧化鈦、二氧化鋇、氧化鋅等之無機紫外線吸收劑之外，尚可舉出：苯并三唑化合物、二苯甲酮化合物、三嗪化合物等之有機紫外線吸收劑。本發明中，此等中以有機紫外線吸收劑爲佳，尤以選自苯并三唑化合物、2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-醯)-5-[(己基)氧基]-酚、2-[4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪-2-醯]-5-(辛氧基)酚、2,2'-(1,4-苯撐)雙[4H-3,1-苯并噁嗪-4-酮]、[(4-甲氧基苯基)-甲撐]-丙烷二醇酸-二甲基酯之中的至少1種爲佳。

作爲苯并三唑化合物的具體例，可舉出：2-雙(5-甲基-2-羥基苯基)苯并三唑、2-(3,5-二第三丁基-2-羥基苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二第三丁基-2'-羥基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3-第三丁基-5-甲基-2-羥基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羥基-5'-第三辛基苯基)苯并三唑、2-(3,5-二第三戊基-2-羥基苯基)苯并三唑、2-[2-羥基-3,5-雙( $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基苄基)苯基]-2H-苯并三唑、

2,2'-甲撐[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-(2N-苯并三唑-2-醯)酚]、{甲基-3-[3-第三丁基-5-(2H-苯并三唑-2-醯)-4-羥基苯基]丙酸酯聚乙二醇}縮合物等。

此等之中，尤其較佳者為：2-(2'-羥基-5'-第三辛基苯基)苯并三唑、2-[2-羥基-3,5-雙( $\alpha$ , $\alpha$ -二甲基苄基)苯基]-2H-苯并三唑、2,2'-甲撐[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-(2N-苯并三唑-2-醯)酚]、2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-醯)-5-[(己基)氧基]-酚、2-[4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪-2-醯]-5-(辛氧基)酚。

紫外線吸收劑的配合量，對聚碳酸酯 100 重量份宜為 10 重量份以下，而以 1 重量份以下為佳。若超過 10 重量份，則會有射出成形時之模具污染的問題。該紫外線吸收劑可 1 種單獨使用，亦可複數併用。

作為脫模劑，可為選自脂肪族羧酸、脂肪族羧酸酯、數量平均分子量 200~15000 的脂肪族烴類、聚矽氧烷系矽酮油之中的至少 1 種的化合物。此等之中，尤以使用選自脂肪族羧酸、脂肪族羧酸酯中之至少 1 種為佳。

作為脂肪族羧酸，可舉出：飽和或不飽和的脂肪族單羧酸、二羧酸或三羧酸。此處，脂肪族羧酸，為碳數 6~36 的單羧酸或二羧酸，而以碳數 6~36 的脂肪族飽和單羧酸更佳。作為這樣的脂肪族羧酸的具體例，可舉出：棕櫚酸、硬脂酸、戊酸、己酸、癸酸、牛磺酸、花生酸、二十二烷酸、巴西棕櫚酸、蠟酸、蜂花酸、四十烷酸、褐煤酸、戊

二酸、己二酸、壬二酸等。

作為用以構成脂肪族羧酸酯之脂肪族羧酸成分，可使用與前述脂肪族羧酸之相同者。另一方面，作為用以構成脂肪族羧酸酯之醇成分，可舉出飽和或不飽和的 1 元醇、飽和或不飽和的多元醇等。此等的醇類，亦可具有氟原子、烯丙基等的取代基。此等的醇中，以碳數 30 以下的 1 元或多元的飽和醇為佳，而以碳數 30 以下的脂肪族飽和 1 元醇或多元醇為佳。此處之脂肪族醇，係包含脂環型醇。作為此等醇的醇之具體例，可舉出：辛醇、癸醇、月桂醇、硬脂醇、二十二烷醇、乙二醇、二乙二醇、甘油、季戊四醇、2,2-二羥基全氟丙醇、異戊二醇、二三甲醇丙烷、二季戊四醇等。此等之脂肪族羧酸酯，亦可含有作為其雜質之脂肪族羧酸及 / 或醇，亦可為複數的化合物。作為脂肪族羧酸酯的具體例，可舉出：蜜蠟（以棕櫚酸蜂花酯作為主成份之混合物）、硬脂酸硬脂酯、二十二酸二十二烷基酯、二十二酸辛基月桂基酯、甘油單棕櫚酸酯、甘油單硬脂酸酯、甘油二硬脂酸酯、甘油三硬脂酸酯、季戊四醇單棕櫚酸酯、季戊四醇單硬脂酸酯、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。

該脫模劑的配合量，對聚碳酸酯 100 重量份宜為 5 重量份以下，而以 1 重量份以下為佳。若超過 5 重量份，會有耐水解性降低、射出成形時的模具污染等的問題。該脫模劑可單獨 1 種使用，亦可複數併用。

關於本發明相關之著色劑及安定劑、紫外線吸收劑、脫

模劑等之添加劑等之添加時機並無特別限制，例如，作為添加時機，可在①聚合反應之途中；②聚合反應終了時、或③於將聚合中所使用之觸媒用觸媒去活性劑去除活性後於顆粒化之前，並於聚碳酸酯等之混練途中等之聚碳酸酯為熔融狀態下進行添加；惟，亦可在與顆粒狀或粉末等的固體狀態之聚碳酸酯混合之後，以擠製機等進行混練。然而，以在①聚合反應之途中；②聚合反應終了時、或③於將聚合中所使用之觸媒用觸媒去活性劑去除活性後於顆粒化之前的任一階段進行添加，就抑制此等添加劑的分解與抑制著色的觀點考量，是較佳者。

作為添加方法，可將著色劑及安定劑、紫外線吸收劑、脫模劑等之添加劑直接與聚碳酸酯混合或混練，亦可溶解到適當的溶劑中再行添加，或以少量的聚碳酸酯或其他的樹脂等所作成的高濃度的膠料母體而進行添加。於併用此等化合物而使用的情況，可將此等分別添加到聚碳酸酯中，亦可同時地添加。

本發明亦以下述者作為本發明之對象，其為：對上述聚碳酸酯，更進一步在不損及本發明之目的的範圍內，添加入其他的熱可塑性樹脂、防火劑、耐衝擊性改良劑、帶電防止劑、滑劑 (slip agent)、抗黏著劑、潤滑劑、防霧劑、天然油脂、合成油脂、蠟、有機系填充劑、無機系填充劑等的添加劑，藉此作成之具有所要的物性之聚碳酸酯。

本發明之經由吹氣成型所得之中空容器，可藉由使用直接吹氣成型、及其他之射出吹氣成型、射出延伸吹氣成型

等之通常公知的吹氣成型方法，等之通常公知的吹氣成型方法來進行中空容器之成形。例如，於直接吹氣成型中，將聚碳酸酯顆粒供給到料筒(cylinder)設定溫度為 $240\sim 270^{\circ}\text{C}$ 的單軸或二軸擠製機中，於螺旋擠製切斷下進行熔融・混練，通過嘴口擠製成長管狀的熔融之熔漿，然後使其夾在具有設定的形狀，並設定於 $20\sim 110^{\circ}\text{C}$ 的模具內，藉由以空氣或惰性氣體之吹氣以成形為食品容器。再者，於乳製品瓶、清涼飲料水瓶、或水瓶的情況，亦可使用揭示於特開平6-122145號公報等中之二軸延伸吹氣成型來進行成形，為了改良聚碳酸酯的氣體障蔽性，亦可與聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚醯胺進行多層吹氣成型。

本發明之吹氣成型所得之中空容器的大小，並無特別限制，其厚度，就中空容器的強度及形狀維持的觀點考量，以 $0.1\sim 7\text{mm}$ 為佳，而以 $0.2\sim 5\text{mm}$ 更佳，尤以 $0.3\sim 3\text{mm}$ 為最佳。

本發明之經由吹氣成型所得之中空容器，可使用於各式各樣的用途中，尤適於乳製品瓶、清涼飲料水瓶、水瓶的用途。

#### (實施例)

以下，就本發明藉由實施例加以說明，惟，本發明並非限定於此等實施例中。

於下述之實施例與比較例中，所使用之雙酚A及得到之芳香族聚碳酸酯的分析，係使用下述的測定法進行。

(1) 黏度平均分子量 ( $M_v$ )

用烏貝洛德黏度計測定芳香族聚碳酸酯(試料)於二氯甲烷中  $20^{\circ}\text{C}$  的極限黏度  $[\eta]$ ，由下式求出：

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

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

(式(2)中， $\eta_{sp}$  為對聚碳酸酯樹脂的二氯甲烷溶液於  $20^{\circ}\text{C}$  下測定的比黏度， $c$  為此二氯甲烷溶液的濃度。作為二氯甲烷溶液，係使用聚碳酸酯樹脂的濃度  $0.6\text{g/dl}$  者。)

(2) 由分子總末端數所算出之數量平均分子量 ( $M_n'$ )

將樣品  $0.02\text{g}$  溶解到  $0.4\text{ml}$  的重氯仿中，於  $30^{\circ}\text{C}$  下用  $^1\text{H-NMR}$  (日本電子公司製 JNM-A1400) 測定末端氫氧基量 ( $\mu\text{eq/g}$ ) 及末端苯基數 ( $\mu\text{eq/g}$ )。將兩者加起來求出分子總末端數，再依下式算出數量平均分子量 ( $M_n'$ )。

末端氫氧基量 ( $\mu\text{eq/g}$ ) + 末端苯基數 ( $\mu\text{eq/g}$ ) = 分子總末端數 ( $\mu\text{eq/g}$ )

$$M_n' = 2 \times 10^6 / (\text{分子總末端數})$$

## (3) 分枝化度 (莫耳%)

係用對以上述式(1)所表示之構造單位 1 莫耳之以通式(3)~(6)所表示之分枝構造單位的合計莫耳數的比(莫耳%)來表示。具體而言，各個構造單位的含有量係如下述般求出，依據上述的測定來算出對以上述式(9)所表示之構造單位 1 莫耳之以通式(10)~(13)所分別表示之構造單位的莫耳數的比(莫耳%)。

將芳香族聚碳酸酯(試料)  $1\text{g}$  溶解於二氯甲烷  $100\text{ml}$  中

後，加入甲氧基鈉甲醇溶液 18ml 及甲醇 80ml，再添加純水 25ml 後，於室溫下攪拌 2 小時，使其完全地水解。然後，加入 1 當量濃度的鹽酸進行中和，使二氯甲烷層分離得到水解物。

將水解物 0.05g 溶解到乙腈 10ml 中，使用反相的高速液體色層分析 (HPLC) 進行測定。逆相液體色層分析，作為洗提液係使用由乙腈與 10mM 醋酸銨水溶液所構成的混合溶劑，在將乙腈 / 10mM 醋酸銨水溶液比例作成由 20 / 80 到 80 / 20 的梯度之條件下，於管柱溫度 40℃ 下進行測定，檢測係使用波長 280nm 的 UV 檢測器 (島津製作所 (股) 製，SPD-6A) 進行。

以前述式 (1)、(3)~(6) 所表示之構造單位，由於係作為下述式 (9)~(13) 的化合物而檢測，故用 Agilent (股) 製之 LC-MS (Agilent-1100) 及日本電子公司製 NMR (AL-400) 進行鑑定。又，各構造單位的含有量，係用各化合物的標準物質作成濃度與波峰面積的檢量線，對各成分的含有量進行定量。

(4) 重量平均分子量 ( $M_w$ )、數量平均分子量 ( $M_n$ ) 及  $M_w/M_n$

分析裝置係用 HLC-8020 (東曹 (股) 製)，管柱係分別連接上填充著 TSK 5000HLX、400HLX、3000HLX 及 2000HLX (皆為東曹 (股) 製) 作為填充劑的 4 支管柱 (直徑 7.8mm  $\phi$ ，長 300mm)。作為洗提液，係用四氫呋喃，檢量線係使用奎姆科 (股) 製的標準聚苯乙烯 (分子量：761， $(M_w/M_n \leq 1.14)$ )、2,000 ( $M_w/M_n \leq 1.20$ )、4,000 ( $M_w/M_n$

$\leq 1.06$ )、 $9,000 (M_w/M_n \leq 1.04)$ 、 $17,500 (M_w/M_n \leq 1.03)$ 、 $50,000 (M_w/M_n \leq 1.03)$ 、 $233,000 (M_w/M_n \leq 1.05)$ 、 $600,000 (M_w/M_n \leq 1.05)$ 及  $900,000 (M_w/M_n \leq 1.05)$ 來作成。

測定係經由以折射率偵測得到之圖表，以聚苯乙烯換算來求出  $M_w$  及  $M_n$ ，算出  $M_w/M_n$ 。

#### (5) MVR-R

依據 JIS K 7210，用塔卡拉工業(股)製熔融指數測定器(Melt-Indexer)，在  $130^\circ\text{C}$  下，對經 5 小時乾燥之芳香族聚碳酸酯(試料)，於  $280^\circ\text{C}$ 、荷重  $21.6\text{kg}$  下測定得到單位時間的熔融流動體積  $MVR(21.6)$ ，並同樣地於  $280^\circ\text{C}$ 、荷重  $2.16\text{kg}$  下測定得到單位時間的熔融流動體積  $MVR(2.16)$ ，用其等以下式求出。

$$MVR-R = MVR(21.6) / MVR(2.16) \quad \text{式(7)}$$

#### (6) 色相(YI)

將在  $130^\circ\text{C}$  下，經 5 小時乾燥之芳香族聚碳酸酯(試料)，用射出成形機以下述的條件製得成形品。

就於  $360^\circ\text{C}$  下射出之  $100\text{mm} \times 100\text{mm} \times 3\text{mm}$  厚的壓成板，用顏色測試機(斯嘉試驗機(股)製之 SC-1-CH)，測定顏色的絕對值之三刺激值 XYZ，由下述的關係式計算出作為黃色度指標之 YI 值。

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

此 YI 值愈大表示其著色愈顯著。

## (7) 熔融張力 (mN)

用毛細管流變測定計 (東洋精機 (股) 製) 取於  $130^{\circ}\text{C}$  之下經 5 小時乾燥之試料在  $250^{\circ}\text{C}$  以下, 擠製速度  $=10\text{mm/min}$ , 牽引速度  $=20\text{mm/min}$  下進行測定。

## (8) 碳酸二酯化合物的定量

管柱係使用 Waters 公司製之  $\mu$ -Bondersphere, 使用乙腈/醋酸水溶液作為溶劑, 用具備有 UV 檢測器之高速液體色層分析儀進行測定。

## (9) 末端 OH 基的定量

用四氯化鈦/醋酸法 (記載於 Makromol. Chem. 88 215 (1965) 的方法) 進行比色定量。測定值, 測定值係對於聚碳酸酯的重量之末端 OH 基的重量以 ppm 單位來表示。

## (10) 耐水解性 (混濁 (haze))

將在  $130^{\circ}\text{C}$  下, 經 5 小時乾燥之芳香族聚碳酸酯的顆粒 (試料), 經由料筒設定溫度為  $280^{\circ}\text{C}$  的射出成形機成形為 3mm 厚的試驗片, 在  $120^{\circ}\text{C}$  的水蒸汽中保持 50 小時。用濁度計 NDH2000 (日本電色工業 (股) 製), 對此試驗片的處理前及處理後的混濁度進行測定。

## (11) 吹氣成型

對在  $130^{\circ}\text{C}$  下經 5 小時乾燥之試料, 用日本製鋼所 (股) 製之 B-30, 在旋轉筒 (barrel) 溫度為  $240\sim 270^{\circ}\text{C}$ 、模具溫度為  $70^{\circ}\text{C}$  下, 進行 5 加侖瓶的吹氣成型, 於進行成形性的評價之同時, 將剛成形後的成形品的口靠近鼻子嗅其味道, 對未感覺到味道的試驗片判定為 ○, 僅稍微感覺到味

道的試驗片爲 $\Delta$ 、感覺到有味道的試驗片爲 $\times$ 。並將成形品在室溫下充分冷卻後以水填充，使其自1.8m高處落到鐵板上，就有無裂縫加以確認。

(實施例 1)

使二苯基碳酸酯與雙酚 A，在氮氣環境下，將混合調製成一定的莫耳比(DPC/BPA=1.040)的熔融液，以88.7kg/小時的流量，透過原料導入管，連續供給到控制成220℃、 $1.33 \times 10^4$ Pa的容量爲100L之第1直立型攪拌聚合槽內，以使平均駐留時間爲60分鐘之方式來控制設置於槽底部的聚合物排出管線處之閥的打開度，並使液面高度維持爲固定。又，於與上述混合物之開始供給之同時，以作爲觸媒之對雙酚 A 1 莫耳之碳酸鉀水溶液爲0.6 $\mu$ 莫耳(以金屬量計，對雙酚 A 1 莫耳爲1.2 $\mu$ 莫耳)的比例進行連續供給。

將自槽底所排出的聚合液繼續逐次供給到第2、第3的直立型攪拌聚合槽(容量100L)及第4橫型聚合槽(容量150L)，而自第4聚合槽底部的聚合物排出口排出。然後，在熔融狀態下，將此聚合物送入2軸擠製機中，並連續送入對甲苯磺酸丁酯(對作爲觸媒使用之碳酸鉀爲4倍莫耳量)進行混練，通過模具作成爲股線狀以切刀裁斷得到顆粒。於第2~第4聚合槽的反應條件，分別爲第2聚合槽(240℃、 $2.00 \times 10^3$ Pa，75rpm)，第3聚合槽(270℃、66.7Pa，75rpm)，第4聚合槽(285℃、67Pa，5rpm)，於反應的進行之同時將條件設定爲高溫、高真空、低攪拌

速度之條件。又，於反應之間，係控制為在第 2~第 4 聚合槽的平均駐留時間成為 60 分鐘的方式來控制液面的高度，並同時將副生的苯酚蒸餾去除。

得到黏度平均分子量 24,500 的聚碳酸酯，對其  $M_w/M_n$ 、 $M_v/M_n'$ 、分枝化度、色相 (YI)、熔融張力、吹氣成型性進行測定。結果示如表 - 1。

(實施例 2~3，比較例 1~3)

於實施例 1 中，除了係以表 - 1 中所記述的條件製造之外，其餘係以與實施例 1 同樣的方法進行聚合，製造成芳香族聚碳酸酯。結果示如表 - 1。

表-1 (其①)

| 觸媒                                   | 種類<br>濃度 (μ莫耳/BPA-莫耳)<br>鹼金屬濃度 (μ莫耳/BPA-莫耳) | 實施例 1     |       | 實施例 2     |       | 實施例 3     |       | 實施例 4     |       | 實施例 5     |       |
|--------------------------------------|---------------------------------------------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|
|                                      |                                             | Cs2CO3    |       | Cs2CO3    |       | Cs2CO3    |       | Cs2CO3    |       | NaOH      |       |
| 第 1 直立型攪拌聚合槽                         | 溫度 °C                                       | 0.6       |       | 0.7       |       | 1.5       |       | 2.5       |       | 1.5       |       |
|                                      | 壓力 Pa                                       | 1.2       |       | 1.4       |       | 3         |       | 5         |       | 1.5       |       |
|                                      | 駐留時間 分                                      | 220       |       | 220       |       | 220       |       | 220       |       | 220       |       |
|                                      |                                             | 1.33 x104 |       | 1.33 x104 |       | 1.33 x104 |       | 1.33 x104 |       | 1.33 x104 |       |
| 第 2 直立型攪拌聚合槽                         | 溫度 °C                                       | 60        |       | 60        |       | 60        |       | 60        |       | 60        |       |
|                                      | 壓力 Pa                                       | 240       |       | 240       |       | 240       |       | 240       |       | 240       |       |
|                                      | 駐留時間 分                                      | 2.00 x103 |       | 2.00 x103 |       | 2.00 x103 |       | 2.00 x103 |       | 2.00 x103 |       |
|                                      |                                             | 60        |       | 60        |       | 60        |       | 60        |       | 60        |       |
| 第 3 直立型攪拌聚合槽                         | 溫度 °C                                       | 270       |       | 270       |       | 270       |       | 270       |       | 270       |       |
|                                      | 壓力 Pa                                       | 66.7      |       | 66.7      |       | 66.7      |       | 66.7      |       | 66.7      |       |
|                                      | 駐留時間 分                                      | 60        |       | 60        |       | 60        |       | 60        |       | 60        |       |
|                                      |                                             |           |       |           |       |           |       |           |       |           |       |
| 第 4 直立型攪拌聚合槽                         | 溫度 °C                                       | 285       |       | 285       |       | 285       |       | 285       |       | 285       |       |
|                                      | 壓力 Pa                                       | 66.7      |       | 66.7      |       | 66.7      |       | 66.7      |       | 66.7      |       |
|                                      | 駐留時間 分                                      | 60        |       | 60        |       | 60        |       | 60        |       | 60        |       |
|                                      |                                             |           |       |           |       |           |       |           |       |           |       |
| Mw/Mn                                |                                             | 2.9       |       | 3         |       | 3.3       |       | 3.55      |       | 2.9       |       |
| Mv                                   |                                             | 24,500    |       | 22,500    |       | 26,500    |       | 28,500    |       | 24,300    |       |
| Mn'                                  |                                             | 11,950    |       | 11,920    |       | 12,500    |       | 12,950    |       | 12,150    |       |
| Mv/Mn'                               |                                             | 2.05      |       | 2.06      |       | 2.12      |       | 2.2       |       | 2.03      |       |
| P                                    |                                             | 0.979     |       | 0.979     |       | 0.980     |       | 0.980     |       | 0.979     |       |
| 分枝化度：ρ<br>(x10 <sup>-2</sup> ) (莫耳%) | 測定法                                         | (A)       | (B)   | (A)       | (B)   | (A)       | (B)   | (A)       | (B)   | (A)       | (B)   |
|                                      | 式 (2) 構造單位 (x10 <sup>-2</sup> )             | 0.264     | 0.120 | 0.275     | 0.125 | 0.374     | 0.170 | 0.440     | 0.200 | 0.260     | 0.118 |
|                                      | 式 (3) 構造單位 (x10 <sup>-2</sup> )             | 0.060     | 0.040 | 0.068     | 0.045 | 0.105     | 0.070 | 0.135     | 0.090 | 0.057     | 0.038 |
|                                      | 式 (4) 構造單位 (x10 <sup>-2</sup> )             | 0.017     | 0.010 | 0.020     | 0.012 | 0.051     | 0.030 | 0.085     | 0.050 | 0.017     | 0.010 |
|                                      | 式 (5) 構造單位 (x10 <sup>-2</sup> )             | 0.017     | 0.010 | 0.020     | 0.012 | 0.051     | 0.030 | 0.085     | 0.050 | 0.017     | 0.010 |
|                                      | 分枝構造單位合計 (x10 <sup>-2</sup> )               | 0.358     | 0.180 | 0.383     | 0.194 | 0.539     | 0.300 | 0.745     | 0.390 | 0.351     | 0.176 |
| α                                    |                                             | 0.0754    |       | 0.0801    |       | 0.114     |       | 0.156     |       | 0.0751    |       |
| MVR-R                                | (g/min) (g/min)                             | 17        |       | 18        |       | 24.5      |       | 29.5      |       | 16.7      |       |
| 色相                                   | YI                                          | 1.2       |       | 1.15      |       | 1.35      |       | 1.51      |       | 1.25      |       |
| 熔融張力                                 | mN                                          | 71        |       | 62        |       | 115       |       | 130       |       | 70        |       |
| 吹氣成型性                                |                                             | 良好        |       | 良好        |       | 良好        |       | 良好        |       | 良好        |       |

※測定法 (A)：用式 (2) ~ (5) 的各化合物之莫耳吸光係數進行測定； 測定法 (B)：用 BPA 的莫耳吸光係數進行測定 (簡便法)

表-1 (其②)

| 觸媒                                         | 種類<br>濃度 ( $\mu$ 莫耳/BPA-莫耳)<br>驗金屬濃度 ( $\mu$ 莫耳/BPA-莫耳) | 實施例 6                  |       | 比較例 1                  |       | 比較例 2                  |       | 比較例 3                  |       | 比較例 4                  |       |
|--------------------------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------|-------|------------------------|-------|------------------------|-------|------------------------|-------|------------------------|-------|
|                                            |                                                         | K2CO3<br>0.6<br>1.2    |       | Cs2CO3<br>0.4<br>0.8   |       | Cs2CO3<br>0.3<br>0.6   |       | Cs2CO3<br>3.5<br>7     |       | Cs2CO3<br>3<br>6       |       |
| 第 1 直立型攪拌聚合槽                               | 溫度 $^{\circ}\text{C}$<br>壓力 Pa<br>駐留時間 分                | 220<br>1.33 x104<br>60 |       | 220<br>1.33 x104<br>60 |       | 220<br>1.33 x104<br>60 |       | 220<br>1.33 x104<br>60 |       | 220<br>1.33 x104<br>60 |       |
| 第 2 直立型攪拌聚合槽                               | 溫度 $^{\circ}\text{C}$<br>壓力 Pa<br>駐留時間 分                | 240<br>2.00 x103<br>60 |       | 240<br>2.00 x103<br>60 |       | 240<br>2.00 x103<br>60 |       | 240<br>2.00 x103<br>60 |       | 240<br>2.00 x103<br>60 |       |
| 第 3 直立型攪拌聚合槽                               | 溫度 $^{\circ}\text{C}$<br>壓力 Pa<br>駐留時間 分                | 270<br>66.7<br>60      |       | 270<br>66.7<br>60      |       | 270<br>66.7<br>60      |       | 270<br>66.7<br>60      |       | 270<br>66.7<br>60      |       |
| 第 4 橫型攪拌聚合槽                                | 溫度 $^{\circ}\text{C}$<br>壓力 Pa<br>駐留時間 分                | 285<br>66.7<br>60      |       | 305<br>67.0<br>60      |       | 305<br>50.0<br>160     |       | 285<br>400.0<br>60     |       | 275<br>66.7<br>60      |       |
| Mw/Mn                                      |                                                         | 2.9                    |       | 2.7                    |       | 2.5                    |       | 4.75                   |       | 4.6                    |       |
| Mv                                         |                                                         | 24,600                 |       | 24,400                 |       | 22,000                 |       | 24,700                 |       | 22,000                 |       |
| Mn'                                        |                                                         | 12,000                 |       | 14,350                 |       | 12,900                 |       | 14,100                 |       | 12,430                 |       |
| Mv/Mn'                                     |                                                         | 2.05                   |       | 1.7                    |       | 1.55                   |       | 3.75                   |       | 3.6                    |       |
| p                                          |                                                         | 0.979                  |       | 0.982                  |       | 0.980                  |       | 0.982                  |       | 0.980                  |       |
| 分枝化度： $\rho$<br>( $\times 10^{-2}$ ) (莫耳%) | 測定法                                                     | (A)                    | (B)   | (A)                    | (B)   | (A)                    | (B)   | (A)                    | (B)   | (A)                    | (B)   |
|                                            | 式 (2) 構造單位 ( $\times 10^{-2}$ )                         | 0.268                  | 0.122 | 0.095                  | 0.043 | 0.088                  | 0.040 | 0.550                  | 0.250 | 0.440                  | 0.200 |
|                                            | 式 (3) 構造單位 ( $\times 10^{-2}$ )                         | 0.060                  | 0.040 | 0.009                  | 0.006 | 0.008                  | 0.005 | 0.180                  | 0.120 | 0.135                  | 0.090 |
|                                            | 式 (4) 構造單位 ( $\times 10^{-2}$ )                         | 0.019                  | 0.011 | 0.003                  | 0.002 | 0.002                  | 0.001 | 0.306                  | 0.180 | 0.272                  | 0.160 |
|                                            | 式 (5) 構造單位 ( $\times 10^{-2}$ )                         | 0.019                  | 0.011 | 0.003                  | 0.002 | 0.002                  | 0.001 | 0.306                  | 0.180 | 0.272                  | 0.160 |
|                                            | 分枝構造單位合計 ( $\times 10^{-2}$ )                           | 0.366                  | 0.184 | 0.110                  | 0.053 | 0.099                  | 0.047 | 1.342                  | 0.730 | 1.119                  | 0.610 |
| $\alpha$                                   |                                                         | 0.0772                 |       | 0.0295                 |       | 0.0238                 |       | 0.2660                 |       | 0.2098                 |       |
| MVR-R                                      | (g/min) (g/min)                                         | 17.2                   |       | 12.2                   |       | 11.1                   |       | 48                     |       | 46                     |       |
| 色相                                         | YI                                                      | 1.25                   |       | 2.71                   |       | 2.5                    |       | 4.5                    |       | 3.9                    |       |
| 熔融張力                                       | mN                                                      | 73                     |       | 28                     |       | 21                     |       | 171                    |       | 155                    |       |
| 吹氣成型性                                      |                                                         | 良好                     |       | 不良                     |       | 不良                     |       | 不良                     |       | 不良                     |       |

※測定法 (A)：用式 (2) ~ (5) 的各化合物之莫耳吸光係數進行測定； 測定法 (B)：用 BPA 的莫耳吸光係數進行測定 (簡便法)

(實施例 7~11)

以表-2所記載的條件進行聚合，再將對甲苯磺酸丁酯添加後，再添加著色劑及作為磷系安定劑之三(2,4-二第三丁基苯基)亞磷酸酯(旭電化製之阿迭卡斯達卜2112)0.01重量%到2軸擠製機之外，以與實施例1同樣的方法進行製造，製得芳香族聚碳酸酯。結果示如表-2。

表-2 (其①)

|                                      |                               | 實施例 7                           |       | 實施例 8                           |       |
|--------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|
| 觸媒                                   | 種類                            | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |       | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |       |
|                                      | 濃度 (μ 莫耳/BPA-莫耳)              | 0.8                             |       | 0.8                             |       |
|                                      | 鹼金屬濃度 (μ 莫耳/BPA-莫耳)           | 1.6                             |       | 1.6                             |       |
| DPC/BPA 莫耳比                          |                               | 1.040                           |       | 1.040                           |       |
| 第 1 直立型攪拌聚合槽                         | 溫度 °C                         | 220                             |       | 220                             |       |
|                                      | 壓力 Pa                         | 1.33 ×10 <sup>4</sup>           |       | 1.33 ×10 <sup>5</sup>           |       |
|                                      | 駐留時間 分                        | 60                              |       | 60                              |       |
| 第 2 直立型攪拌聚合槽                         | 溫度 °C                         | 240                             |       | 240                             |       |
|                                      | 壓力 Pa                         | 2.00 ×10 <sup>3</sup>           |       | 2.00 ×10 <sup>4</sup>           |       |
|                                      | 駐留時間 分                        | 60                              |       | 60                              |       |
| 第 3 直立型攪拌聚合槽                         | 溫度 °C                         | 270                             |       | 270                             |       |
|                                      | 壓力 Pa                         | 66.7                            |       | 66.7                            |       |
|                                      | 駐留時間 分                        | 60                              |       | 60                              |       |
| 第 4 橫型攪拌聚合槽                          | 溫度 °C                         | 285                             |       | 285                             |       |
|                                      | 壓力 Pa                         | 66.7                            |       | 66.7                            |       |
|                                      | 駐留時間 分                        | 60                              |       | 60                              |       |
| Mw/Mn                                |                               | 3.1                             |       | 3.1                             |       |
| Mv                                   |                               | 25,500                          |       | 25,500                          |       |
| Mn'                                  |                               | 12,260                          |       | 12,260                          |       |
| Mv/Mn'                               |                               | 2.08                            |       | 2.08                            |       |
| P                                    |                               | 0.979                           |       | 0.979                           |       |
| 分枝化度：ρ<br>(×10 <sup>-2</sup> ) (莫耳%) | 測定法                           | (A)                             | (B)   | (A)                             | (B)   |
|                                      | 式(2)構造單位 (×10 <sup>-2</sup> ) | 0.290                           | 0.132 | 0.290                           | 0.132 |
|                                      | 式(3)構造單位 (×10 <sup>-2</sup> ) | 0.082                           | 0.055 | 0.082                           | 0.055 |
|                                      | 式(4)構造單位 (×10 <sup>-2</sup> ) | 0.025                           | 0.015 | 0.025                           | 0.015 |
|                                      | 式(5)構造單位 (×10 <sup>-2</sup> ) | 0.025                           | 0.015 | 0.025                           | 0.015 |
|                                      | 分枝構造單位合計 (×10 <sup>-2</sup> ) | 0.422                           | 0.216 | 0.422                           | 0.216 |
| α                                    |                               | 0.0898                          |       | 0.0898                          |       |
| MVR-R                                |                               | (g/min) / (g/min)               |       | 21                              |       |
| DPC 殘存量                              |                               | 重量 ppm                          |       | 40                              |       |
| 末端 OH 量                              |                               | 重量 ppm                          |       | 900                             |       |
| 著色劑                                  | 重量 ppm                        |                                 |       |                                 |       |
|                                      | 酞菁藍                           | 0                               |       | 0                               |       |
|                                      | 蒽醌染料                          | 0                               |       | 5                               |       |
|                                      | 群青                            | 0                               |       | 0                               |       |
| 色相                                   |                               | YI                              |       | 1.25                            |       |
| HEZE                                 | 水解試驗前 (%)                     | 1                               |       | 1                               |       |
|                                      | 水解試驗後 (%)                     | 3                               |       | 3                               |       |
| 熔融張力                                 |                               | mN                              |       | 80                              |       |
| 吹氣成型性                                |                               | 良好                              |       | 良好                              |       |
| 瓶罐落下試驗                               |                               | ○                               |       | ○                               |       |
| 味道                                   |                               | ○                               |       | ○                               |       |

※測定法 (A)：用式(2)~(5)的各化合物之莫耳吸光係數進行測定  
測定法 (B)：用 BPA 的莫耳吸光係數進行測定 (簡便法)

酞菁藍：CROMOPHTAL Blue 4GNP (汽巴特用化學品(股)製)  
蒽醌系染料：MACROLEX VIOLET 3R (BAYER 製)  
群青：No.3000 (第一化成工業(股)製)的矽酮處理品

表-2 (其②)

|                                            |                                                         | 實施例 9                                         |       | 實施例 10                                        |       |
|--------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------|-----------------------------------------------|-------|
| 觸媒                                         | 種類<br>濃度 ( $\mu$ 莫耳/BPA-莫耳)<br>鹼金屬濃度 ( $\mu$ 莫耳/BPA-莫耳) | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>0.8<br>1.6 |       | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>0.8<br>1.6 |       |
| DPC/BPA 莫耳比                                |                                                         | 1.050                                         |       | 1.050                                         |       |
| 第 1 直立型攪拌聚合槽                               | 溫度 °C<br>壓力 Pa<br>駐留時間 分                                | 220<br>1.33 ×10 <sup>5</sup><br>60            |       | 220<br>1.33 ×10 <sup>5</sup><br>60            |       |
| 第 2 直立型攪拌聚合槽                               | 溫度 °C<br>壓力 Pa<br>駐留時間 分                                | 240<br>2.00 ×10 <sup>4</sup><br>60            |       | 240<br>2.00 ×10 <sup>4</sup><br>60            |       |
| 第 3 直立型攪拌聚合槽                               | 溫度 °C<br>壓力 Pa<br>駐留時間 分                                | 270<br>66.7<br>60                             |       | 270<br>66.7<br>60                             |       |
| 第 4 橫型攪拌聚合槽                                | 溫度 °C<br>壓力 Pa<br>駐留時間 分                                | 285<br>66.7<br>60                             |       | 285<br>66.7<br>60                             |       |
| Mw/Mn                                      |                                                         | 3.1                                           |       | 3.1                                           |       |
| Mv                                         |                                                         | 25,500                                        |       | 25,500                                        |       |
| Mn'                                        |                                                         | 12,260                                        |       | 12,260                                        |       |
| Mv/Mn'                                     |                                                         | 2.08                                          |       | 2.08                                          |       |
| p                                          |                                                         | 0.979                                         |       | 0.979                                         |       |
| 分枝化度： $\rho$<br>( $\times 10^{-2}$ ) (莫耳%) | 測定法                                                     | (A)                                           | (B)   | (A)                                           | (B)   |
|                                            | 式(2)構造單位( $\times 10^{-2}$ )                            | 0.290                                         | 0.132 | 0.290                                         | 0.132 |
|                                            | 式(3)構造單位( $\times 10^{-2}$ )                            | 0.082                                         | 0.055 | 0.082                                         | 0.055 |
|                                            | 式(4)構造單位( $\times 10^{-2}$ )                            | 0.025                                         | 0.015 | 0.025                                         | 0.015 |
|                                            | 式(5)構造單位( $\times 10^{-2}$ )                            | 0.025                                         | 0.015 | 0.025                                         | 0.015 |
|                                            | 分枝構造單位合計( $\times 10^{-2}$ )                            | 0.422                                         | 0.216 | 0.422                                         | 0.216 |
| $\alpha$                                   |                                                         | 0.0898                                        |       | 0.0898                                        |       |
| MVR-R                                      | (g/min)/(g/min)                                         | 21                                            |       | 21                                            |       |
| DPC 殘存量                                    | 重量 ppm                                                  | 100                                           |       | 100                                           |       |
| 末端 OH 量                                    | 重量 ppm                                                  | 500                                           |       | 500                                           |       |
| 著色劑<br>酞菁藍<br>蒽醌染料<br>群青                   | 重量 ppm                                                  |                                               |       |                                               |       |
|                                            |                                                         | 20                                            |       | 0                                             |       |
|                                            |                                                         | 0                                             |       | 0                                             |       |
|                                            |                                                         | 0                                             |       | 200                                           |       |
| 色相                                         | YI                                                      | -30.9                                         |       | -29.8                                         |       |
| HEZE                                       | 水解試驗前 (%)                                               | 1                                             |       | 6                                             |       |
|                                            | 水解試驗後 (%)                                               | 3                                             |       | 27                                            |       |
| 熔融張力                                       | mN                                                      | 80                                            |       | 80                                            |       |
| 吹氣成型性                                      |                                                         | 良好                                            |       | 良好                                            |       |
| 瓶罐落下試驗                                     |                                                         | ○                                             |       | ○                                             |       |
| 味道                                         |                                                         | ○                                             |       | x                                             |       |

※測定法(A)：用式(2)~(5)的各化合物之莫耳吸光係數進行測定  
測定法(B)：用 BPA 的莫耳吸光係數進行測定(簡便法)

酞菁藍：CROMOPHTAL Blue 4GNP (汽巴特用化學品(股)製)  
蒽醌系染料：MACROLEX VIOLET 3R (BAYER 製)  
群青：No.3000 (第一化成工業(股)製)的矽酮處理品

表-2(其(3))

|                                      |                               |                                 |       |
|--------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------|
|                                      |                               | 實施例 11                          |       |
| 觸媒                                   | 種類                            | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |       |
|                                      | 濃度 (μ 莫耳/BPA-莫耳)              | 2                               |       |
|                                      | 鹼金屬濃度 (μ 莫耳/BPA-莫耳)           | 4                               |       |
| DPC/BPA 莫耳比                          |                               | 1.030                           |       |
| 第 1 直立型攪拌聚合槽                         | 溫度 °C                         | 220                             |       |
|                                      | 壓力 Pa                         | 1.33 ×10 <sup>5</sup>           |       |
|                                      | 駐留時間 分                        | 60                              |       |
| 第 2 直立型攪拌聚合槽                         | 溫度 °C                         | 240                             |       |
|                                      | 壓力 Pa                         | 2.00 ×10 <sup>4</sup>           |       |
|                                      | 駐留時間 分                        | 60                              |       |
| 第 3 直立型攪拌聚合槽                         | 溫度 °C                         | 270                             |       |
|                                      | 壓力 Pa                         | 66.7                            |       |
|                                      | 駐留時間 分                        | 60                              |       |
| 第 4 橫型攪拌聚合槽                          | 溫度 °C                         | 285                             |       |
|                                      | 壓力 Pa                         | 150.0                           |       |
|                                      | 駐留時間 分                        | 60                              |       |
| Mw/Mn                                |                               | 3.4                             |       |
| Mv                                   |                               | 23,400                          |       |
| Mn'                                  |                               | 10,880                          |       |
| Mv/Mn'                               |                               | 2.15                            |       |
| p                                    |                               | 0.977                           |       |
| 分枝化度：ρ<br>(×10 <sup>-2</sup> ) (莫耳%) | 測定法                           | (A)                             | (B)   |
|                                      | 式(2)構造單位 (×10 <sup>-2</sup> ) | 0.480                           | 0.185 |
|                                      | 式(3)構造單位 (×10 <sup>-2</sup> ) | 0.117                           | 0.078 |
|                                      | 式(4)構造單位 (×10 <sup>-2</sup> ) | 0.063                           | 0.037 |
|                                      | 式(5)構造單位 (×10 <sup>-2</sup> ) | 0.063                           | 0.037 |
|                                      | 分枝構造單位合計 (×10 <sup>-2</sup> ) | 0.651                           | 0.338 |
| α                                    |                               | 0.1186                          |       |
| MVR-R                                | (g/min) / (g/min)             | 29.3                            |       |
| DPC 殘存量                              | 重量 ppm                        | 500                             |       |
| 末端 OH 量                              | 重量 ppm                        | 300                             |       |
| 著色劑<br>酞菁藍<br>蒽醌染料<br>群青             | 重量 ppm                        |                                 |       |
|                                      |                               | 20                              |       |
|                                      |                               | 0                               |       |
|                                      |                               | 0                               |       |
| 色相                                   | YI                            | 1.47                            |       |
| HEZE                                 | 水解試驗前 (%)                     | 1                               |       |
|                                      | 水解試驗後 (%)                     | -                               |       |
| 熔融張力                                 | mN                            | 93                              |       |
| 吹氣成形性                                |                               | 良好                              |       |
| 瓶罐落下試驗                               |                               | X                               |       |
| 味道                                   |                               | X                               |       |

上述係就本發明詳細地並參照特定的實施形態作了說明，惟，在不脫出本發明的精深與範圍下之各種變更與修正係屬可能的，此點對業者而言是至為明白的。

本申請案，係依據 2002 年 4 月 22 日提出之日本特許申請案（特願 2002-119514）、2002 年 11 月 20 日提出之日本特許申請案（特願 2002-337099）者，其內容於此作為參照。

（產業上之可利用性）

依據本發明之芳香族聚碳酸酯，由於高荷重下的流動性得到改良且具有良好的色相，故適用於經由擠製之加工及射出成形，尤其是必須具有高熔融物強度及擠製物的優異形狀保持特性的材料之經由吹氣成型的中空部分及大型板材，與經由外形擠製的片材之用途。

## 肆、中文發明摘要

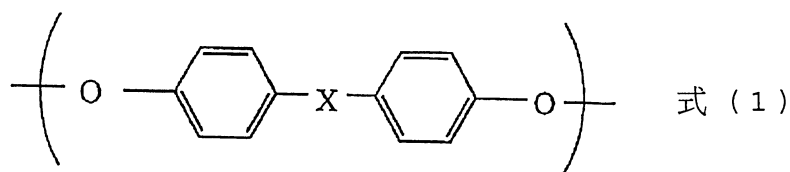
本發明之目的在於提供色相優異且熔融強度等之熔融特性優異的分枝化芳香族聚碳酸酯。

本發明為一種分枝化芳香族聚碳酸酯，其係藉由酯交換法製得之黏度平均分子量 16,000 以上的芳香族聚碳酸酯，以膠透層析法測定之聚苯乙烯換算的重量平均分子量 ( $M_w$ ) 與數量平均分子量 ( $M_n$ ) 的比 ( $M_w/M_n$ ) 為 2.8~4.5 的範圍，對於具有原料的芳香族二羥基化合物骨架之構造單位 1 莫耳之在熔融聚合反應的過程中經由移位 (dislocation) 反應所生成的構造單位之合計莫耳數的比為 0.3~0.95 莫耳。

## 伍、英文發明摘要

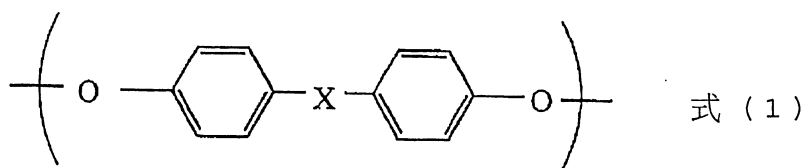
## 拾、申請專利範圍

1. 一種芳香族聚碳酸酯，其係藉由酯交換法所得到之黏度平均分子量 16,000 以上者；其特徵在於，用膠透層析法所測定之聚苯乙烯換算的重量平均分子量 ( $M_w$ ) 與數量平均分子量 ( $M_n$ ) 的比 ( $M_w/M_n$ ) 為 2.8~4.5 的範圍內，對以通式 (1) 所表示之構造單位 1 莫耳的分枝構造單位的合計莫耳數的比為 0.3~0.95 莫耳%；



(式 (1) 中，X 為單鍵、碳數 1~8 的伸烷基、碳數 2~8 的次烷基、碳數 5~15 的伸環烷基、碳數 5~15 的次環烷基，或選自以 -O-、-S-、-CO-、-SO-、-SO<sub>2</sub>- 所表示之 2 價的基所構成的群中者)。

2. 一種芳香族聚碳酸酯，其係藉由酯交換法所得到之黏度平均分子量 16,000 以上者；其特徵在於，以下述式 (2) 所算出之黏度平均分子量 ( $M_v$ ) 與由分子總末端數所算出之數量平均分子量 ( $M_n'$ ) 的比 ( $M_v/M_n'$ ) 為 1.8~3.5 的範圍，對以通式 (1) 所表示之構造單位 1 莫耳的分枝構造單位的合計莫耳數的比為 0.3~0.95 莫耳%；

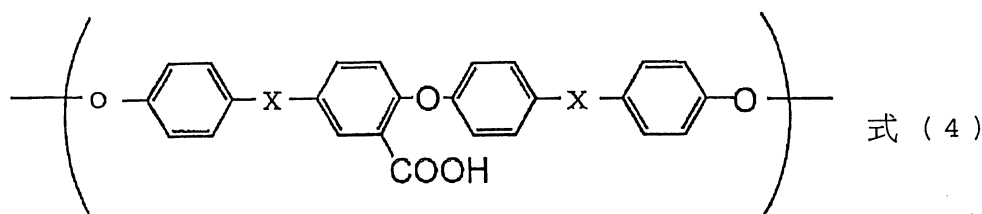
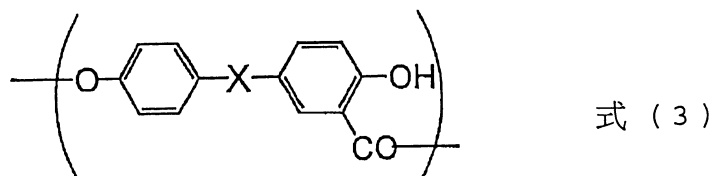


$$\eta_{sp}/C = [\eta] \times (1 + 0.28 \eta_{sp}) \quad \text{式 (2)}$$

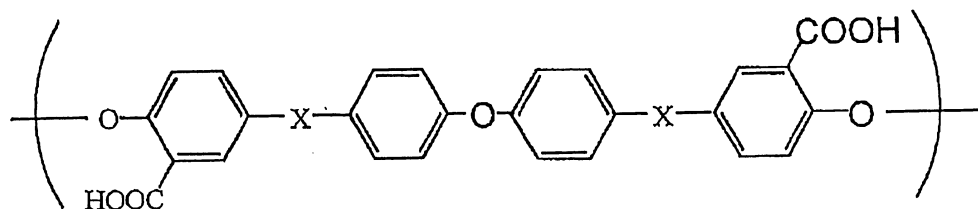
$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} \times (Mv)^{0.83}$$

(式(2)中， $\eta_{sp}$  為對聚碳酸酯樹脂的二氯甲烷溶液於 20℃ 下測定的比黏度， $c$  為此二氯甲烷溶液的濃度。作為二氯甲烷溶液，係使用聚碳酸酯樹脂的濃度 0.6 g/dl 者)。

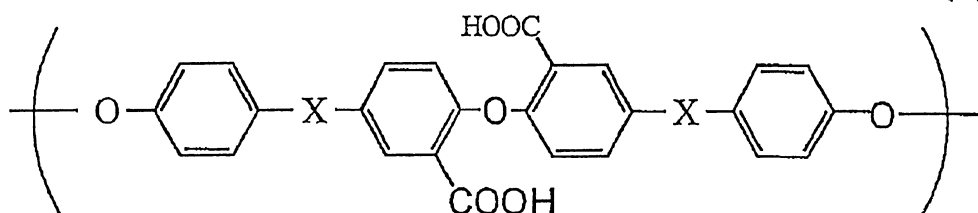
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之芳香族聚碳酸酯，其中，上述分枝構造單位為以通式(3)~(6)所表示者；



式(5)



式(6)



(式(3)~(6)中， $X$  為單鍵、碳數 1~8 的伸烷基、碳數 2~8 的次烷基、碳數 5~15 的伸環烷基、碳數 5~15 的次環烷基，或選自以  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$  所表示之 2 價的基所構成的群中者)。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之芳香族聚碳酸酯，其於

下述式(7)中以 $\alpha$ 所表示的值爲0.03~0.3的範圍；

$$\alpha = p^2 \rho / [1 - p^2 (1 - \rho)] \quad \text{式(7)}$$

(惟，式(7)中， $\alpha$ 表示分子終端爲分枝單位的機率， $p$ 表示生成 $n$ 個連鎖的機率， $\rho$ 表示分枝單位數)。

5.如申請專利範圍第4項之芳香族聚碳酸酯，其中，前述以 $\alpha$ 所表示的值爲0.05~0.2。

6.如申請專利範圍第4項之芳香族聚碳酸酯，其中，前述以 $\alpha$ 所表示的值爲0.06~0.15。

7.如申請專利範圍第1或2項之芳香族聚碳酸酯，其係黏度平均分子量爲24,000以上者。

8.如申請專利範圍第1或2項之芳香族聚碳酸酯，其依據JIS K 7210之以下述式(8)

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

所表示之流動速率比(MVR-R)爲15~45的範圍。

9.如申請專利範圍第3項之芳香族聚碳酸酯，其對以式(1)所表示之構造單位1莫耳之以式(5)所表示之分枝構造單位的莫耳數之比爲0.0001~0.15莫耳%。

10.如申請專利範圍第3項之芳香族聚碳酸酯，其對以式(1)所表示之構造單位1莫耳之以式(6)所表示之分枝構造單位的莫耳數之比爲0.0001~0.15莫耳%。

11.一種芳香族聚碳酸酯之製造方法，其係用以製造申請專利範圍第1或2項之芳香族聚碳酸酯者；其特徵在於，係於使碳酸二酯與芳香族二羥基化合物進行反應之時，對芳香族二羥基化合物1莫耳，使用以金屬量計爲

1.1~6  $\mu$  莫耳以下的鹼金屬化合物及/或鹼土金屬化合物。

12. 如申請專利範圍第 11 項之芳香族聚碳酸酯之製造方法，其中，上述鹼金屬化合物及/或鹼土金屬化合物的金屬量，係使用對芳香族二羥基化合物 1 莫耳為 1.3~3.8  $\mu$  莫耳以下。

13. 如申請專利範圍第 11 項之芳香族聚碳酸酯之製造方法，其係包含使用至少 2 個以上的聚合槽進行聚合之步驟之用以製造分枝化芳香族聚碳酸酯者；其特徵在於，最終聚合槽為橫型者，於最終聚合槽的反應溫度為 280~300  $^{\circ}\text{C}$  的範圍。

14. 一種芳香族聚碳酸酯組成物，其係含有申請專利範圍第 1 或 2 項之芳香族聚碳酸酯及碳酸二酯化合物者；其特徵在於，碳酸二酯化合物的含有量為 200 重量 ppm 以下。

15. 一種芳香族聚碳酸酯組成物，其係含有申請專利範圍第 1 或 2 項之芳香族聚碳酸酯及染料者；其特徵在於，染料係選自酞菁系染料或蒽醌系染料中之至少 1 種以上的化合物，該染料的含有量為 0.01~100 重量 ppm。

16. 一種中空容器，其特徵在於，係用申請專利範圍第 1 或 2 項之芳香族聚碳酸酯進行吹氣成型而製得。

17. 一種中空容器，其特徵在於，係用申請專利範圍第 14 項之芳香族聚碳酸酯組成物進行吹氣成型而製得。

18. 一種中空容器，其特徵在於，係用申請專利範圍第 15 項之芳香族聚碳酸酯組成物進行吹氣成型而製得。

19. 如申請專利範圍第 16 項之中空容器，該中空容器為

# I274063

乳製品瓶、清涼飲料水瓶、或水瓶。

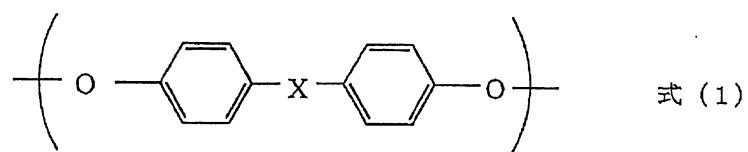
拾壹、圖式

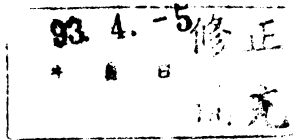
陸、(一)、本案指定代表圖爲：第\_\_\_\_圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：





## 發明專利說明書 I274063

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 92109310 ※IPC 分類： C08G 64/50 (2006.01)

※ 申請日期： 92.04.22

## 壹、發明名稱

(中文) 芳香族聚碳酸酯，其製造方法，聚碳酸酯組成物，及使用其等之中空容器

(英文) Aromatic polycarbonate, production method thereof, polycarbonate composition,  
and hollow container using the same

## 貳、發明人(共 3 人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)

姓名：(中文) 宮本正昭

(英文)

住居所地址：(中文) 日本國福岡縣北九州市八幡西區黑崎城石 1 番 1 號 三菱化學株式會社內

(英文)

國籍：(中文) 日本 (英文) Japanese

## 參、申請人(共 2 人)

申請人 1 (如發明人超過一人，請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱：(中文) 三菱化學股份有限公司

(英文) Mitsubishi Chemical Corporation (三菱化学株式会社)

住居所或營業所地址：(中文) 日本國東京都港區芝五丁目 33 番 8 號

(英文) 33-8, Shiba 5-chome, Minato-ku, Tokyo 108-0014  
Japan

國籍：(中文) 日本 (英文) Japan

代表人：(中文) 富澤龍一

(英文) Ryuichi TOMIZAWA (富澤龍一)

發明人 2姓名：(中文) 田山貴郎  
(英文)住居所地址：(中文) 同 1  
(英文)

國籍：(中文) 日本 (英文) Japanese

發明人 3姓名：(中文) 中野博  
(英文) 中野博住居所地址：(中文) 日本國神奈川縣平塚市東八幡五丁目 6 番 2 號 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社 技術センター内  
(英文)

國籍：(中文) 日本 (英文) Japanese

發明人 4姓名：(中文)  
(英文)住居所地址：(中文)  
(英文)

國籍：(中文) (英文)

申請人 2姓名或名稱：(中文) 三菱工程塑膠股份有限公司  
(英文) 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社住居所或營業所地址：(中文) 日本國東京都中央區京橋一丁目 1 番 1 號  
(英文)

國籍：(中文) 日本 (英文) Japan

代表人：(中文) 小野英彰  
(英文)