

(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2005-146254

(P2005-146254A)

(43) 公開日 平成17年6月9日(2005.6.9)

(51) Int.Cl.⁷

F 1

テーマコード(参考)

C08G 64/06

C08G 64/06

4 J 002

C08G 63/64

C08G 63/64

4 J 029

C08G 64/30

C08G 64/30

C08K 5/00

C08K 5/00

C08L 69/00

C08L 69/00

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号

特願2004-199850 (P2004-199850)

(22) 出願日

平成16年7月6日 (2004.7.6)

(31) 優先権主張番号

特願2003-361116 (P2003-361116)

(32) 優先日

平成15年10月21日 (2003.10.21)

(33) 優先権主張国

日本国 (JP)

(71) 出願人 000005968

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 晓司

(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) 4J002 CG011 CG021 CG041 FD096

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】芳香族ポリカーボネート、その製造法、芳香族ポリカーボネート組成物、それを用いた中空容器、及びそれを用いた押出成型品

(57) 【要約】

【課題】

成形特性を維持しながら、色相に優れた、芳香族ポリカーボネートを提供すること。

【解決手段】

塩化メチレン溶媒中、20 ℃における極限粘度 [] が 0.3 以上 1.0 dL/g 以下のエステル交換法により得られる芳香族ポリカーボネートであって、分岐パラメーター $G = [] / [] \text{lin}$ [ここで、[] lin は光散乱法による重量平均分子量が同一の直鎖状ポリカーボネートの極限粘度である。] が 0.15 以上 0.85 以内であり、一般式 (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、それを用いた中空容器、及びそれを用いた押出成型品。

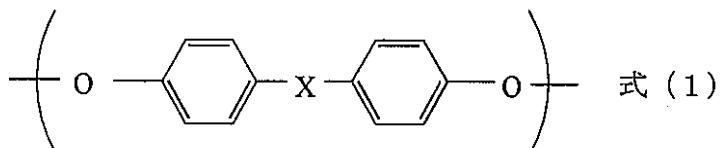
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

塩化メチレン溶媒中, 20 における極限粘度 [] が 0.3 以上 1.0 d1 / g 以内のエステル交換法により得られる芳香族ポリカーボネートであって、分岐パラメータ $G = [] / []_{lin}$ [ここで、 [] $_{lin}$ は光散乱法による重量平均分子量が同一の直鎖状ポリカーボネートの極限粘度である。] が 0.15 以上 0.85 以内であり、一般式 (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 % 以下であることを特徴とする芳香族ポリカーボネート。

【化 1】



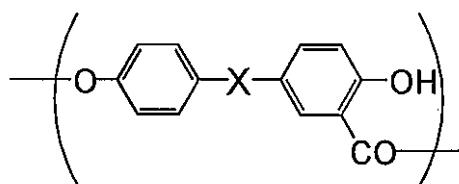
(上記式 (1) において、 X は、 単結合、 炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基、 炭素数 2 ~ 8 のアルキリデン基、 炭素数 5 ~ 15 のシクロアルキレン基、 炭素数 5 ~ 15 のシクロアルキリデン基又は、 -O- , -S- , -CO- , -SO- , -SO₂- で示される 2 値の基からなる群から選ばれるものである。)

【請求項 2】

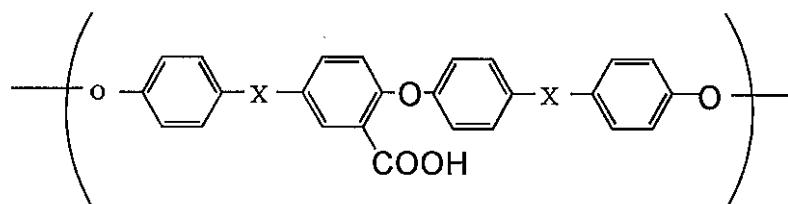
上記分岐構造単位が一般式 (2) ~ (5) で表されることを特徴とする請求項 1 記載の芳香族ポリカーボネート。

20

【化2】

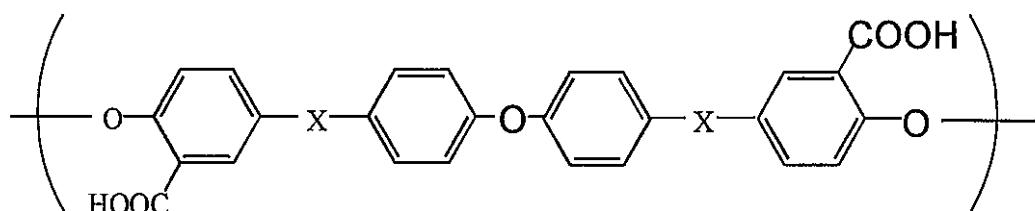


式(2)



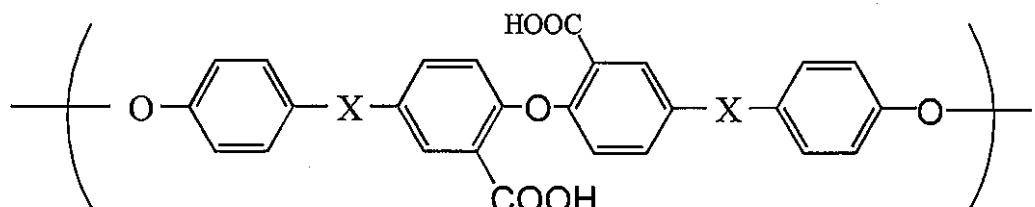
式(3)

10



式(4)

20



式(5)

30

(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】

式(1)で表される構造単位1モルに対する式(4)で表される分岐構造単位の合計モル数の比が0.0001以上0.15mol%以下である請求項1乃至2のいずれかに記載の芳香族ポリカーボネート。

【請求項4】

式(1)で表される構造単位1モルに対する式(5)で表される分岐構造単位の合計モル数の比が0.0001以上0.15mol%以下である請求項1乃至3のいずれかに記載の芳香族ポリカーボネート。

【請求項5】

前記芳香族ポリカーボネート重量平均分子量が20,000以上100,000以下の範囲であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の芳香族ポリカーボネート。

【請求項6】

上記分岐単位が、芳香族ポリカーボネートの製造反応工程における芳香族ポリカーボネートの転位反応に由来するものである請求項1乃至5に記載の芳香族ポリカーボネート。

【請求項7】

請求項1乃至6のいずれかに記載の芳香族ポリカーボネートの製造方法において、炭酸

40

50

ジエステルと芳香族ジヒドロキシ化合物とを反応させて、芳香族ポリカーボネートを製造するに際し、芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、金属量として、1.1以上5μ以下の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使用することを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造方法。

【請求項8】

少なくとも2以上の重合槽により重合する工程を含む芳香族ポリカーボネートの製造方法であって、最終重合槽が横型であり、最終重合槽での反応温度が280以上300以下の範囲であることを特徴とする請求項7に記載の芳香族ポリカーボネートの製造方法。

【請求項9】

請求項1乃至6に記載の芳香族ポリカーボネート及び染料を含有する芳香族ポリカーボネート組成物において、染料が、フタロシアニンブルー系染料又はアンスラキノン系染料から選ばれた1種以上の化合物であり、該染料の含有量が0.01重量ppm以上100重量ppm以下である芳香族ポリカーボネート組成物。

【請求項10】

請求項1乃至6のいずれかに記載の芳香族ポリカーボネートをプロー成型して得られる中空容器。

【請求項11】

請求項9に記載の芳香族ポリカーボネート組成物をプロー成型して得られる中空容器。

【請求項12】

中空容器が乳製品ボトル、清涼飲料水ボトル、又は水ボトルである請求項10又は11に記載の中空容器。

【請求項13】

請求項1乃至6のいずれか1項に記載の芳香族ポリカーボネートを含有する組成物を押し出し成形して成る成形品。

【請求項14】

押し出し成形品がシートである事を特徴とする請求項13記載の押し出し成形品。

【請求項15】

押し出し成形品が異型押し出しにより成形されたものであることを特徴とする請求項13記載の押し出し成形品。

【請求項16】

押し出し成形品がツインウォールシートまたはマルチウォールシートである事を特徴とする請求項13記載の押し出し成形品。

【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及びその製造方法、ポリカーボネート組成物、それを用いた中空容器に関するもの、及びその組成物を押出成形してなる成形品である。更に詳しくは、成形特性が改良され、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プ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ォールシートまたはマルチウォールシートに好適である成形品に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ポリカーボネート(以下、PCと記す)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溶融状態でエステル交換反応させる方法(エステル交換法、あるいは溶融法)が知られている。このような方法によって得られるPCのうち一般に直鎖状PCは溶融弾性、溶融強度などの成形特性に改良の余地があり、この様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

10

20

30

40

50

を導入しようとする場合、その溶融流動性 (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溶融法にて製造した場合は得られる分岐状 PC 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。

【0003】

このように、従来公知の技術では、上記芳香族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。

10

【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】特公平7-116285号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、品質の優れた芳香族ポリカーボネート及びその製造方法、ポリカーボネート組成物、それを用いた中空容器に関するもの、及びその組成物を押出成形してなる成形品である。更に詳しくは、成形特性が改良され、さらに優れた色相を有するので、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ォールシートに好適である成形品を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者等は、成形特性を維持しながら、色調の良い、芳香族ポリカーボネートを提供すべく鋭意検討したところ、特定範囲の極限粘度および分岐パラメータ、さらには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、さらに優れた色相を有するものとなることを見出し、本発明を完成するに至った。

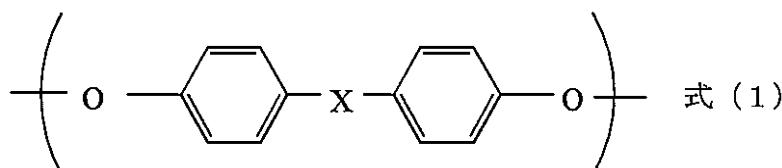
30

すなわち、本発明の要旨は、塩化メチレン溶媒中、20において極限粘度 [] が 0.3 以上 1.0 d1/g 以内のエステル交換法により得られる芳香族ポリカーボネートであって、分岐パラメータ $G = [] / [] \text{lin}$ [ここで、[] lin は光散乱法による重量平均分子量が同一の直鎖状ポリカーボネートの極限粘度である。] が 0.15 以上 0.85 以内であり、一般式 (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 % 以下であることを特徴とする芳香族ポリカーボネートに存する。

40

【0006】

【化3】



【0007】

(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

50

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。)

さらに、本発明の別の要旨は、炭酸ジエステルと芳香族ジヒドロキシ化合物とを反応させて、芳香族ポリカーボネートを製造するに際し、芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、金属量として、1.1以上5μ以下の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使用することを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造方法に存する。

【0008】

本発明の別の要旨は、上記の芳香族ポリカーボネートと炭酸ジエステル化合物を含有する芳香族ポリカーボネート組成物において、炭酸ジエステル化合物の含有量が200重量ppm以下である芳香族ポリカーボネート組成物に存する。

本発明の別の要旨は、上記の芳香族ポリカーボネートと染料を含有する芳香族ポリカーボネート組成物において、染料が、フタロシアニンブルー系染料又はアンスラキノン系染料から選ばれた1種以上の化合物であり、該染料の含有量が0.01重量ppm以上100重量ppm以下である芳香族ポリカーボネート組成物に存する。

【0009】

また、本発明の別の要旨は、上記の芳香族ポリカーボネートまたは芳香族ポリカーボネート組成物をブロー成型して得られる中空容器に存する。

さらに、本発明の別の要旨は、上記の芳香族ポリカーボネートまたは芳香族ポリカーボネート組成物を押し出し成形して成る成形品に存する。

【発明の効果】

【0010】

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、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ォールシートまたはマルチウォールシートに好適である成形品を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明について具体的に説明する。

芳香族ポリカーボネートの製造方法

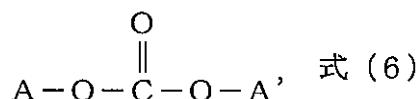
本発明の芳香族ポリカーボネートは、ポリエステルカーボネートやポリアリレートを実質的に含まれていても良く、原料として芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを用い、エステル交換触媒の存在下、エステル交換反応（溶融重縮合反応）させることにより得ることができる。

炭酸ジエステル

本発明で使用される炭酸ジエステルは下記の一般式(6)で表される。

【0012】

【化4】



【0013】

(式(6)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いてもよい。)

上記一般式(7)で表される炭酸ジエステルは、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-t-ブチルカーボネート等の炭酸ジアルキル化合物、ジフェニルカーボネート、及びジトリルカーボネート等の置換ジフェニルカーボネート等が例示され

10

20

30

40

50

るが、好ましくはジフェニルカーボネート、置換ジフェニルカーボネートであり、特にジフェニルカーボネートが好ましい。これらの炭酸ジエステルは単独、あるいは2種以上を混合してもよい。

また、上記のような炭酸ジエステルと共に、好ましくは50モル%以下、さらに好ましくは40モル%以下の量でジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステルを使用しても良い。このようなジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステルとしては、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。このようなジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステルを炭酸ジエステルと併用した場合には、ポリエステルカーボネートが得られる。

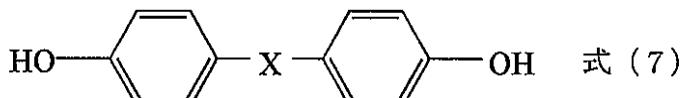
芳香族ジヒドロキシ化合物

10

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(7)で表される。

【0014】

【化5】



【0015】

(式(7)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-，-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(8)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物としては、例えば、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(「ビスフェノールA」ともいう)、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、ビスフェノールAが挙げられる。これらの芳香族ジヒドロキシ化合物は、単独でも2種以上の混合物でもよい。

【0016】

30

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1.01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1.30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。

【0017】

40

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ことが特に好ましい。

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

50

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。

【0018】

10

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。

【0019】

20

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。

【0020】

30

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、トリエチルベンジ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、トリエチルフェニ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。

【0021】

40

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。

【0022】

50

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、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1.1~5μモルの範囲内で用いられ、好ましくは1.2~5μモルの範囲内であり、さらに好ましくは1.3~4μモルの範囲内であり、特に好ましくは1.3~3.8μ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、分岐成分量が多すぎて流動性が低下し、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。

【0023】

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、好ましくは180～240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200Pa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。

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。

【0024】

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、塩化メチレン溶媒中、20における極限粘度[η]が0.3以上1.0d1/g以内であり、好ましくは、0.35以上0.9d1/g以内であり、さらに好ましくは、0.4以上0.8d1/g以内である。極限粘度[η]が0.30d1/g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く、1.0d1/gを越えるものは、流動性が低下し、成形が困難であるので好ましくない。

【0025】

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せるためには、芳香族ポリカーボネートの重量に対して、100～1,500ppmの範囲内であることが必要であり、好ましくは、150～1,200ppmの範囲内であり、さらに好ましくは、200～1,000ppmの範囲内である。末端OH量が100ppm以下であると、重合直後のポリカーボネート中の炭酸ジエステル化合物量が多く、脱揮により炭酸ジエステル化合物量を200重量ppm以下まで下げるのが困難であり好ましくない。

【0026】

本発明の芳香族ポリカーボネートは、塩化メチレン溶媒中、20における極限粘度[η]が0.3以上1.0d1/g以内のエステル交換法により得られる芳香族ポリカーボネートであって、さらに分岐パラメーターG=[η]/[M]_n（ここで、[η]は光散乱法による重量平均分子量が同一の直鎖状ポリカーボネートの極限粘度である。）が0.15以上0.85以内の範囲内であることが必要であることを特徴の一つとしている。分岐パラメーターGが0.85を超える分岐状ポリカーボネートでは、プロー成形などの押出成形特性が不十分となり、0.15未満では溶融張力が大きすぎて、流動性が低下する傾向がある。

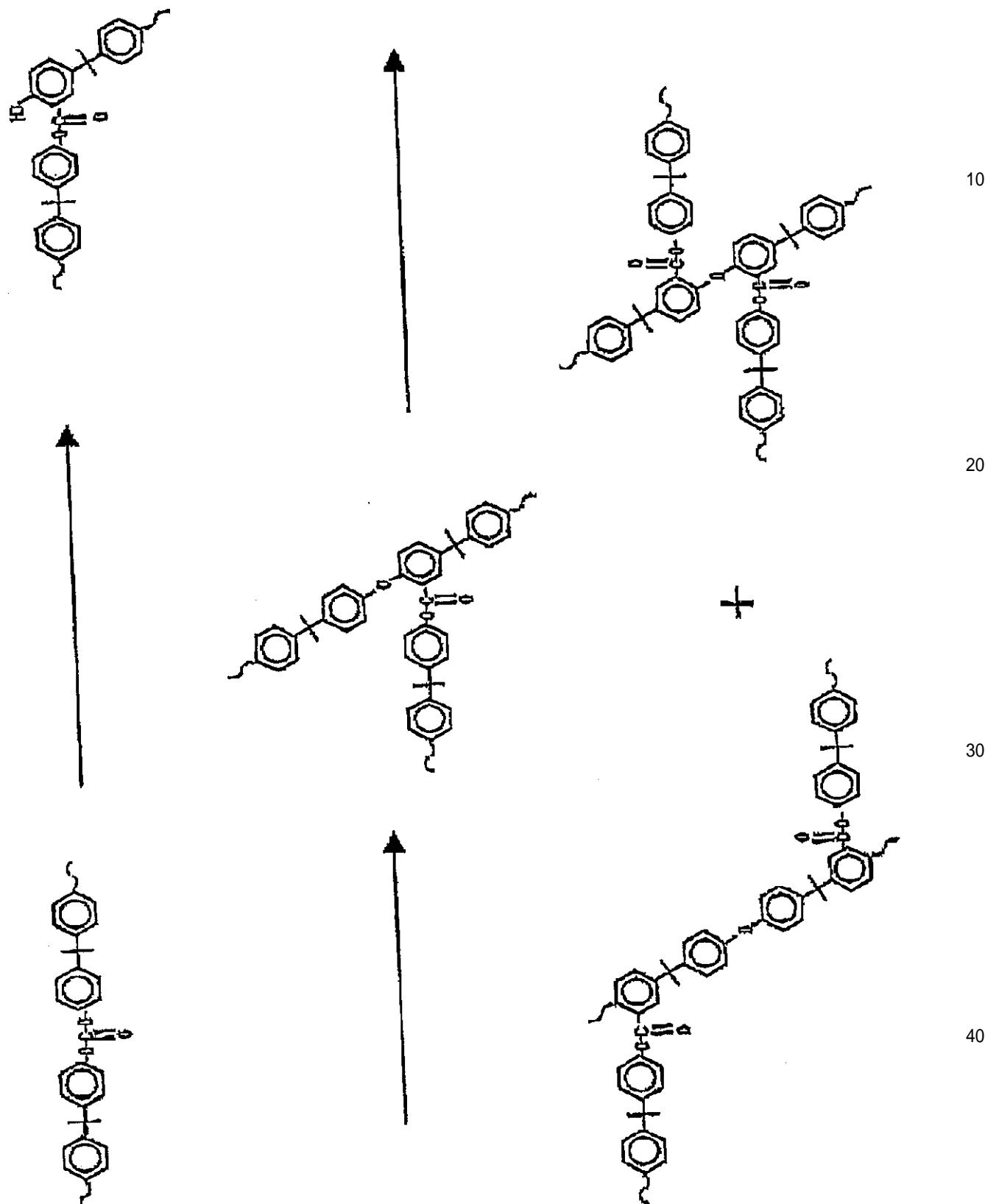
【0027】

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0.3mol%を越え0.8mol%の範囲内であることも必要である。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(溶融法)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溶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。

【0028】

【化6】



【0029】

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、さらに色相の良い芳香族ポリカーボネートが得られる。

前記分岐パラメーター G の好ましい範囲としては、0.2 以上 0.8 以内であり、更に好ましくは 0.25 以上 0.75 以内の範囲内である。

【0030】

また、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 0.75 mol% 以下であり、更に好ましくは 0.3 mol% を越え 0.7 mol% の範囲内である。分岐パラメーター G と上記式(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との関係が上記範囲を満たしていないと、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ない。

【0031】

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 0.15 mol% であり、更に好ましくは 0.002 ~ 0.12 mol% 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 0.15 mol% であり、更に好ましくは 0.002 ~ 0.12 mol% である。

本発明の分岐パラメーター G は芳香族ポリカーボネートの極限粘度 [] (塩化メチレン溶媒中、20 における極限粘度) 及びそれと同じ重量平均分子量の直鎖状ポリカーボネートの極限粘度 [] Lin (塩化メチレン溶媒中、20 における極限粘度) の比、即ち $G = [] / [] Lin$ で定義される。なお重量平均分子量は光散乱法で測定したものである。[] Lin は、芳香族ジヒドロキシ化合物がビスフェノール A の場合には Schultz の粘度式 $[] Lin = 1.11 \times 10^{-4} M_w^{0.82}$ から算出し、ビスフェノール A 以外の芳香族ジヒドロキシ化合物の場合には直鎖芳香族ポリカーボネートの極限粘度と重量平均分子量の経験的な関係より算出した。

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) 、ゲルパーキエイ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。

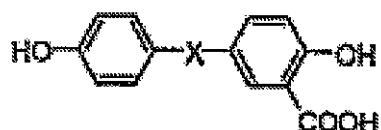
【0032】

10

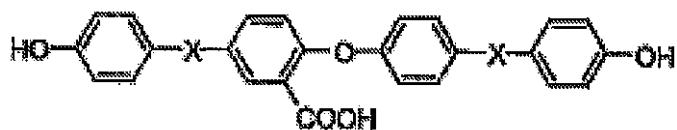
20

30

【化7】

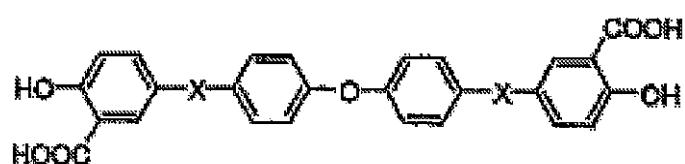


式(8)

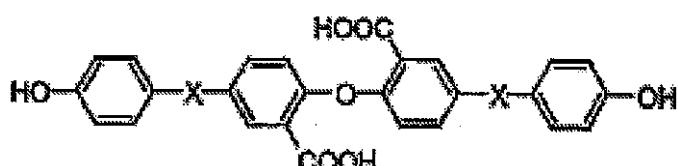


式(9)

10



式(10)



式(11)

20

【0033】

式(11) (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-、-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。)

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=10mm/min、引取速度=20mm/minで測定した溶融張力が30～150mN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40～130mN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。

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。この様な見地から、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プロー成形による中空容器に臭気が残り、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。

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

30

40

50

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。これらの方法の内、ベント式の押出機により連続的に脱揮する場合には、樹脂中に残留している塩基性エステル交換触媒を、あらかじめ酸性化合物又はその前駆体を添加し、失活させておくことにより、脱揮中の副反応を抑え、効率よく原料モノマーである芳香族ジヒドロ化合物と炭酸ジエステル化合物及び芳香族モノヒドロキシ化合物を除去することができる。

【0034】

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ン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て使用してもよい。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。

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、重縮合反応後であれば、いつでもよく、添加方法にも特別な制限はなく、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。

【0035】

炭酸ジエステル化合物等低分子量体の脱揮に用いられる押出機は、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。また、該押出機では、必要に応じて、安定剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色剤等の添加剤を添加し、樹脂と混練することもできる。

【0036】

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。

【0037】

本発明に関わる芳香族ポリカーボネートには、必要に応じて、安定剤、紫外線吸収剤、離型剤などから選ばれた少なくとも1種の添加剤を配合することができる。そのような添加剤としては、特に制限は無く、通常ポリカーボネートに使用されているものが使用できる。

安定剤としては、例えば、ヒンダードフェノール化合物、リン化合物、イオウ化合物、エポキシ化合物、ヒンダードアミン化合物等が挙げられる。これらの中で、ヒンダードフェノール化合物及びリン化合物から選ばれた少なくとも1種の酸化防止剤が好ましく用いられる。

【0038】

ヒンダードフェノール化合物の具体的例には、n-オクタデシル-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、1,6-ヘキサンジオール-ビス[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]、ペンタエリスリチル-テトラキス[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]、3,9-ビス[1,1-ジメチル-2-{-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフォスフォネート-ジエチルエステル、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、2,2-チオ-ジエチレンビス[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]、トリス-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナマイド)等が挙げられる。これらの中で、n-オクタデシル-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、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3',5'-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、3,9-ビス[1,1-ジメチル-2-{-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカンが好ましい。

【0039】

リン化合物は、3価のリン化合物で有ることが好ましく、特に亜リン酸エステル中の少なくとも1つのエステルがフェノール及び/又は炭素数1~25のアルキル基を少なくとも1つ有するフェノールでエステル化された亜リン酸エステル、又はテトラキス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレン-ジホスホナイトから選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。亜リン酸エステルの具体例としては、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-t-ブチルフェニル-ジトリデシル)ホスファイト、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ジトリデシルホスファイト-5-t-ブチルフェニル)ブタン、トリスノニルフェニルホスファイト、ジノニルフェニルペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、ビス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジ(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フッ化ホスファイト、2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ビス(2,4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、モノノニルフェノール及びジノニルフェノールからなる亜リン酸エステル、さらに前記式(3)に示したヒンダードフェノールを有する亜リン酸エステル等を挙げることができる。

【0040】

本発明においては、リン化合物として、テトラキス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレン-ジホスホナイト、又はトリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)オクチルホスファイトが好ましい。

10

20

30

40

50

安定剤の配合量は、芳香族ポリカーボネート 100 重量部に対して 1 重量部以下であり、好ましくは 0.4 重量部以下である。1 重量部を超えると耐加水分解性が悪化する等の問題がある。また、安定剤を併用して使用する場合の配合比率は任意に決定することができ、また、いずれを使用するか、又は併用するかは、ポリカーボネートの用途等によって適宜決定される。例えば、リン化合物は、一般にポリカーボネートを成形する際の高温下における滞留安定性、及び成形品の使用時の耐熱安定性に効果が高く、フェノール化合物は、一般に耐熱老化性等のポリカーボネートを成形品とした後の使用時の耐熱安定性に効果が高い。また、リン化合物とフェノール化合物を併用することによって、着色性の改良効果が高まる。

【0041】

10

紫外線吸収剤としては、酸化チタン、酸化セリウム、酸化亜鉛等の無機紫外線吸収剤の他、ベンゾトリアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、トリアジン化合物等の有機紫外線吸収剤が挙げられる。本発明では、これらのうち有機紫外線吸収剤が好ましく、特にベンゾトリアゾール化合物、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-[(ヘキシル)オキシ]-フェノール、2-[4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン-2-イル]-5-(オクチロキシ)フェノール、2,2'-(1,4-フェニレン)ビス[4H-3,1-ベンゾキサジン-4-オン]、[(4-メトキシフェニル)-メチレン]-プロパンジオイックアシッド-ジメチルエステルから選ばれた少なくとも 1 種であることが好ましい。

【0042】

20

ベンゾトリアゾール化合物の具体例としては、2-ビス(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-t-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ-t-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3-t-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-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-(3,5-ジ-t-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(, -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-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-(2N-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]、[メチル-3-[3-t-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート-ポリエチレングリコール]縮合物等を挙げることができる。

30

【0043】

40

これらの中で、特に好ましいものは、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-ビス(, -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-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-(2N-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-[(ヘキシル)オキシ]-フェノール、2-[4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン-2-イル]-5-(オクチロキシ)フェノールである。

【0044】

紫外線吸収剤の配合量は、ポリカーボネート 100 重量部に対して 10 重量部以下であり、好ましくは 1 重量部以下である。10 重量部を超えると射出成形時の金型汚染等の問題がある。該紫外線吸収剤は 1 種でも使用可能であるが、複数併用して使用することもできる。

離型剤としては、脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸エステル、数平均分子量 200 ~ 15000 の脂肪族炭化水素化合物、ポリシロキサン系シリコーンオイルから選ばれた少なくとも 1 種の化合物である。これらの中で、脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸エステルから選ばれた少なくとも 1 種が好ましく用いられる。

【0045】

50

脂肪族カルボン酸としては、飽和又は不飽和の脂肪族モノカルボン酸、ジカルボン酸又はトリカルボン酸を挙げることができる。ここで脂肪族カルボン酸は、脂環式カルボン酸も包含する。このうち好ましい脂肪族カルボン酸は、炭素数6～36のモノ又はジカルボン酸であり、炭素数6～36の脂肪族飽和モノカルボン酸がさらに好ましい。このような脂肪族カルボン酸の具体例としては、パルミチン酸、ステアリン酸、吉草酸、カブロン酸、カブリン酸、ラウリン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、メリシン酸、テトラリアコンタン酸、モンタン酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸等を挙げることができる。

【0046】

脂肪族カルボン酸エステルを構成する脂肪族カルボン酸成分としては、前記脂肪族カルボン酸と同じものが使用できる。一方、脂肪族カルボン酸エステルを構成するアルコール成分としては、飽和又は不飽和の1価アルコール、飽和又は不飽和の多価アルコール等を挙げることができる。これらのアルコールは、フッ素原子、アリール基等の置換基を有していてもよい。これらのアルコールのうち、炭素数40以下の1価又は多価の飽和アルコールが好ましく、さらに炭素数40以下の脂肪族飽和1価アルコール又は多価アルコールが好ましい。ここで脂肪族アルコールは、脂環式アルコールも包含する。これらのアルコールの具体例としては、オクタノール、デカノール、ドデカノール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、2,2-ジヒドロキシペルフルオロプロパン、ネオペンチレングリコール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール等を挙げができる。これらの脂肪族カルボン酸エステルは、不純物として脂肪族カルボン酸及び/又はアルコールを含有していてもよく、複数の化合物の混合物であってもよい。脂肪族カルボン酸エステルの具体例としては、蜜ロウ(ミリシルパルミテートを主成分とする混合物)、ステアリン酸ステアリル、ベヘン酸ベヘニル、ベヘン酸オクチルドデシル、グリセリンモノパルミテート、グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、グリセリントリステアレート、ペンタエリスリトールモノパルミテート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレートを挙げができる。

【0047】

該離型剤の配合量は、ポリカーボネート100重量部に対して5重量部以下であり、好ましくは1重量部以下である。5重量部を超えると耐加水分解性の低下、射出成形時の金型汚染等の問題がある。該離型剤は1種でも使用可能であるが、複数併用して使用することもできる。

本発明に関わる着色剤及び安定剤、紫外線吸収剤、離型剤等の添加剤の添加時期、添加方法については特に制限は無く、例えば添加時期としては、1)重合反応の途中、2)重合反応終了時又は3)重合に使用した触媒を触媒失活剤で失活後、ペレット化する前、さらにはポリカーボネート等の混練途中等のポリカーボネートが溶融した状態で添加することができるが、ペレット又は粉末等の固体状態のポリカーボネートとブレンド後、押出機等で混練するも可能である。しかし、1)重合反応の途中、2)重合反応終了時又は3)重合に使用した触媒を触媒失活剤で失活後、ペレット化する前のいずれかに添加することが、これら添加剤の分解を抑制し、着色抑制の観点から好ましい。

【0048】

添加方法としては、着色剤及び安定剤、紫外線吸収剤、離型剤等の添加剤を直接ポリカーボネートに混合又は混練することもできるが、適当な溶媒で溶解し、又は少量のポリカーボネート又は他の樹脂等で作成した高濃度のマスター・バッチとして添加することもできる。また、これらの化合物を併用して使用する場合は、これらを別々にポリカーボネートに添加しても、同時に添加してもよい。

本発明は、上記のポリカーボネートに、さらに、本発明の目的を損なわない範囲で、他の熱可塑性樹脂、難燃剤、耐衝撃性改良剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチプロッキン剤、滑剤、防曇剤、天然油、合成油、ワックス、有機系充填剤、無機系充填剤等の添加

10

20

30

40

50

剤を添加した、所望の物性を有するポリカーボネート樹脂組成物をも対象とする。

【0049】

中空容器

本発明のブロー成形して得られる中空容器は、ダイレクトブローの他、インジェクションブロー、インジェクションストレッチブロー等の通常公知のブロー成形方法を適用することによって中空容器を成形することができる。例えば、ダイレクトブロー成形に於いては、シリンダー設定温度240～270の単軸又は二軸押出機に、ポリカーボネートペレットを供給し、スクリュー剪断下で溶融・混練し、ノズルを通してチューブ状の溶融パリソンを押し出し、その後所定の形状を有し、70～110に設定した金型内に挟み込み、空気又は不活性ガスをブローすることにより食品容器が成形される。さらに乳製品ボトル、清涼飲料水ボトル、又は水ボトルの場合には、特開平6-122140号公報等に開示されている二軸延伸ブロー成形でも成形でき、ポリカーボネートのガスバリヤー性を改良するためにポリエチレンテレフタレートや、ポリアミドとの多層ブロー成形でも成形できる。

本発明のブロー成形して得られる中空容器の大きさは特に制限はないが、肉厚は、中空容器の強度及び形状保持の観点から、0.1～7mmが好ましく、更に好ましくは0.2～5mmであり、最も好ましくは0.3～3mmである。本発明のブロー成形して得られる中空容器は、多種多様の用途に使用出来るが、好ましくは乳製品ボトル、清涼飲料水ボトル、水ボトルである。

【0050】

押出成形

本発明の押出成形用ポリカーボネートは、ポリッシングロールを備えた通常のシート成形、波板やパイプ成形、ツインウォール等の異形押し出し等公知の押出成形方法を適用することによって成形品を成形することができるが、この中で異形押し出しに特に好適に使用できる。例えば、シリンダー設定温度240～290の単軸又は二軸押出機に、ポリカーボネートペレットを供給し、スクリュー剪断下で溶融・混練し、ダイヘッドを通して一定形状で溶融樹脂を押し出し、その後所定の形状を有し、20～110に温度設定されたフォーマー、サイジングダイまたはポリッシングロール等で冷却し、形状固定することにより成形される。

【0051】

本発明の押し出し成形用ポリカーボネートは、ツインウォール、さらに多層のマルチウォールに好ましく使用され、さらに同じ樹脂もしくは他材料との共押し出しにより、例えば0.01～1mm程度の厚みの表面層有するシート、ツインウォールシートも成形可能で、さらにポリカーボネートのガスバリヤー性を改良するためにポリエチレンテレフタレートや、ポリアミドとの多層押し出し成形にも使用できる。

【0052】

本発明の押し出し成形品の大きさは特に制限はないが、押し出し成形品の肉厚は、強度及び形状保持の観点から、0.1～7mmが好ましく、更に好ましくは0.2～5mmであり、最も好ましくは0.3～3mmである。成形品がツインウォールシート、マルチウォールシートである場合には、製品厚みは2～50mmであることが一般的である。

【実施例】

【0053】

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。

(1) 極限粘度[]

極限粘度[]は、ウベローデ粘度計を用いて、塩化メチレンの粘度 η_{sp}/c 。および芳香族ポリカーボネート(試料)の塩化メチレン溶液粘度 η_{sp}/c を20で、種々のポリカーボネート濃度 c の範囲にわたって測定した。極限粘度は下記式により求めた。

10

20

30

40

50

によって求めたものである。

【0054】

$$[\quad] = \lim_{c \rightarrow 0} [\{ (\quad / \quad _0) - 1 \} / c]$$

【0055】

(2) 重量平均分子量 (M_w)

重量平均分子量は光散乱法により測定、 $[\quad]_{\text{Lin}}$ は、芳香族ジヒドロキシ化合物がビスフェノールAの場合にはSchultzの粘度式 $[\quad]_{\text{Lin}} = 1.11 \times 10^{-4} M_w^{0.82}$ から算出し、ビスフェノールA以外の芳香族ジヒドロキシ化合物の場合には直鎖状ポリカーボネートの極限粘度と重量平均分子量の経験的な関係を用いて算出した。

10

(3) 分岐パラメーター (G)

分岐パラメーターGは該分岐状ポリカーボネートの極限粘度 $[\quad]$ （塩化メチレン溶媒中、20℃における極限粘度）及びそれと同じ重量平均分子量の直鎖状ポリカーボネートの極限粘度 $[\quad]_{\text{Lin}}$ （塩化メチレン溶媒中、20℃における極限粘度）の比、即ち $G = [\quad] / [\quad]_{\text{Lin}}$ で算出した。

(4) 分岐化度 (mol %)

分岐化度は、上記式(2)で表される構造単位1モルに対する上記式(3)～(6)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。

【0056】

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。

20

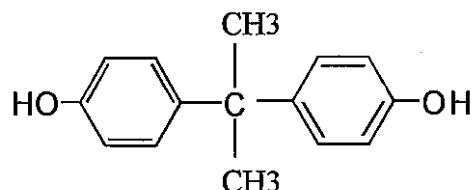
30

【0057】

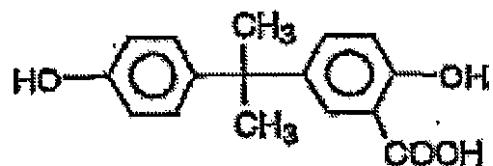
前記式(1)～(5)で表される構造単位は、下記式(13)～(17)の化合物として検知されるので、Agilent（株）製LC-MS（Agilent-1100）及び日本電子製NMR（AL-400）を用いて同定した。また、各構造単位の含有量は、各化合物の標準物質を用いて濃度とピーク面積の検量線を作成し、各々の含有量を定量した。

【0058】

【化8】

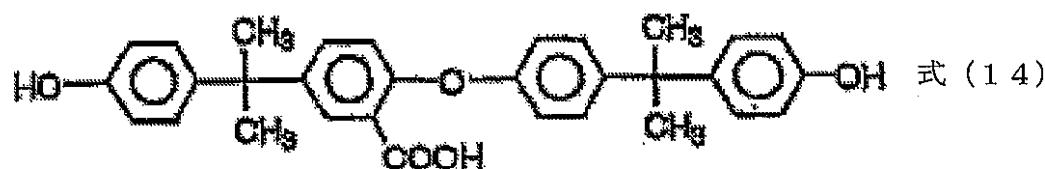


式(12)



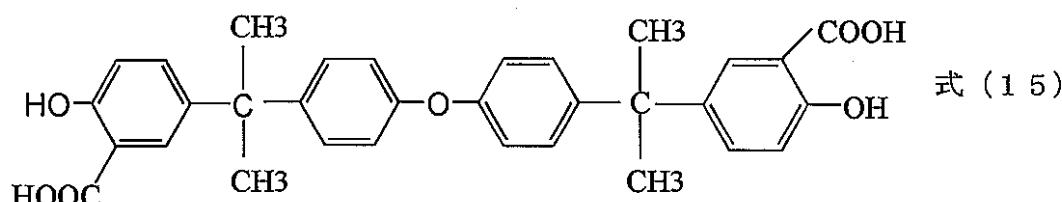
式(13)

10

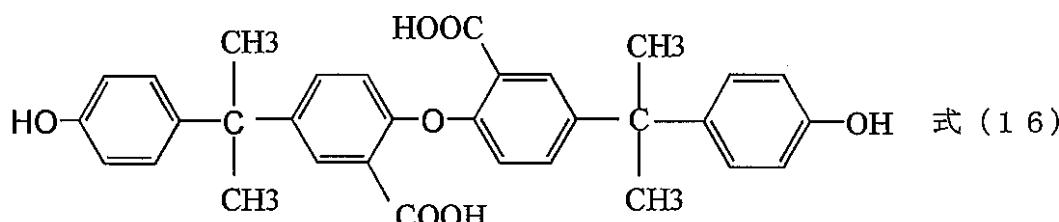


式(14)

20



式(15)



式(16)

30

【0059】

(5) 色相(YI)

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

【0060】

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。

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

このYI値が大きいほど着色していることを示す。

(5) 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時間乾燥した試料について、250で、押出速度=10mm/min、引取速度=20mm/minで測定した。

【0061】

40

50

(7) プロー成形性

130 で、5時間乾燥した試料について、押出機により250 で溶融した樹脂を金型に供給した後、18 L のボトルをプロー成形し、成形性を確認した。

(8) パイプ成形性試験

50 mm 単軸押し出し機を用いて、バレル温度 255 ~ 270 、スクリュー回転数：41 rpm でポリカーボネートを押し出し、ダイヘッド部の外径 4.1 mm 、内径 3.8 mm 、の条件で円筒形に異形押し出しを行った際、パイプ引き取り速度を変えて、パイプが安定して成形できる引き取り速度範囲を調べた。

(9) ツインウォールシート成形

単軸押し出し機を用いて、バレル温度 250 ~ 265 で製品厚み 6 mm のツインウォールを成形し、成形品を手で折り曲げ、クラック発生の有無を確認した。 10

【0062】

[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 = 1.045) に混合調製した溶融液を、88.7 kg / 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 100 L の第 1 穫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、0.7 μ モル (金属量として、ビスフェノール A 1 モルに対し、1.4 μ モル) の割合で連続供給した。 20

【0063】

槽底より排出された重合液は、引き続き、第 2 、第 3 の竪型攪拌重合槽 (容量 100 L) 及び第 4 の横型重合槽 (容量 150 L) に逐次連続供給され、第 4 重合槽底部のポリマー出口から抜き出された。次に、溶融状態のままで、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) を連続して混練し、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 、 75 rpm) 、第 3 重合槽 (270 、 67 Pa 、 75 rpm) 、第 4 重合槽 (285 、 67 Pa 、 5 rpm) 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除去も行った。 30

極限粘度 [] 0.48 のポリカーボネートが得られ、重量平均分子量、分岐パラメータ、分岐化度、色相 (YI) および溶融張力の測定、プロー成形性、パイプ成形性試験及びツインウォールシート成形を実施した。結果を表 - 1 に示す。

【0064】

[実施例2 ~ 3、比較例1 ~ 2]

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。

【0065】

【表1】

触媒	種類 濃度(μmol/BPA-mol)	実施例1			実施例2			実施例3			比較例1			比較例2		
		Cs2CO3	Cs2CO3	Cs2CO3	Cs2CO3	Cs2CO3	Cs2CO3									
第1堅型攪拌重合槽	アルカリ金属濃度(μmol/BPA-mol)	0.7	0.7	0.7	1.4	1.4	1.4	2.8	2.8	2.8	0.4	0.4	0.4	2.8	2.8	
温度 °C		220	220	220	220	220	220	220	220	220	0.8	0.8	0.8	5.6	5.6	
圧力 Pa		1.33 × 10 ⁴	60	60	60	60	60									
滞留時間 min		60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	
第2堅型攪拌重合槽	温度 °C	240	240	240	240	240	240	240	240	240	60	60	60	60	60	
圧力 Pa		2.00 × 10 ³	60	60	60	60	60									
滞留時間 min		60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	
第3堅型攪拌重合槽	温度 °C	270	270	270	270	270	270	270	270	270	60	60	60	60	60	
圧力 Pa		67	67	67	67	67	67	67	67	67	60	60	60	60	60	
滞留時間 min		60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	
第4横型攪拌重合槽	温度 °C	285	285	285	285	285	285	285	285	285	60	60	60	60	60	
圧力 Pa		67	67	67	67	67	67	67	67	67	60	60	60	60	60	
滞留時間 min		60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	
極限粘度	[η] (dL/g)	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	60	60	60	60	60	
重量平均分子量	M _w	73,000	73,000	73,000	73,000	73,000	73,000	73,000	73,000	73,000	60	60	60	60	60	
分岐ノーマータイ	G	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	60	60	60	60	60	
分岐化度(mol%)	(2)構造単位(mol%)	0.284	0.336	0.408	0.408	0.408	0.408	0.408	0.408	0.408	60	60	60	60	60	
	(3)構造単位(mol%)	0.084	0.102	0.144	0.144	0.144	0.144	0.144	0.144	0.144	60	60	60	60	60	
	(4)構造単位(mol%)	0.016	0.056	0.106	0.106	0.106	0.106	0.106	0.106	0.106	60	60	60	60	60	
	(5)構造単位(mol%)	0.016	0.056	0.106	0.106	0.106	0.106	0.106	0.106	0.106	60	60	60	60	60	
	分歧構造単位合計(mol%)	0.400	0.550	0.764	0.764	0.764	0.764	0.764	0.764	0.764	60	60	60	60	60	
色相	Y1	1.12	1.19	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	60	60	60	60	60	
溶融張力	mN	77	102	125	125	125	125	125	125	125	60	60	60	60	60	
フロー成形性		良好	60	60	60	60	60									
パイプ成形性試験	成形可能引き取り速度(m/min)	1.8~2.0	1.7~2.1	1.8~2.0	1.8~2.0	1.8~2.0	1.8~2.0	1.8~2.0	1.8~2.0	1.8~2.0	60	60	60	60	60	
ツインウォールシート曲げ試験	クラック無し	60	60	60	60	60										

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J029 AA08 AA09 AB01 AB04 AC02 AD01 AE01 BB10A BB12A BB13A
BB18 BE03 BF13 BF21 BF24 BH02 DB07 DB11 DB13 EB08
HA01 HC03 HC04A HC05A JF021 JF031 JF041 JF121 JF131 JF141
KB05 KD01 KE02 LA00