

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3592843号
(P3592843)

(45) 発行日 平成16年11月24日(2004.11.24)

(24) 登録日 平成16年9月3日(2004.9.3)

(51) Int. Cl.⁷ F I
 C O 8 L 69/00 C O 8 L 69/00
 C O 8 K 5/04 C O 8 K 5/04
 //(C O 8 L 69/00 C O 8 L 69/00
 C O 8 L 71:02) C O 8 L 71:02

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-181981	(73) 特許権者 594137579
(22) 出願日 平成8年7月11日(1996.7.11)	三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社
(65) 公開番号 特開平10-25411	東京都中央区京橋一丁目1番1号
(43) 公開日 平成10年1月27日(1998.1.27)	(74) 代理人 100068065
審査請求日 平成14年11月13日(2002.11.13)	弁理士 長谷川 一
	(74) 代理人 100077436
	弁理士 松田 寿美子
	(74) 代理人 100077078
	弁理士 近藤 久美
	(74) 代理人 100082186
	弁理士 南野 雅明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネート樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

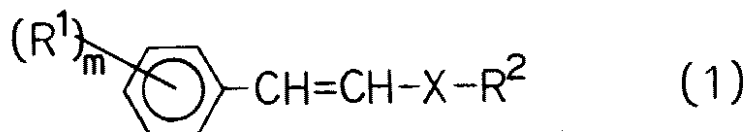
【請求項1】

ポリカーボネート樹脂100重量部に、シンナミル系化合物0.01~5重量部、及びポリアルキレングリコール、ポリアルキレングリコールのエーテルまたはポリアルキレングリコールのエステル0.01~5重量部を配合してなるポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項2】

シンナミル系化合物が、下記一般式(1)で示される化合物であることを特徴とする請求項1に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【化1】



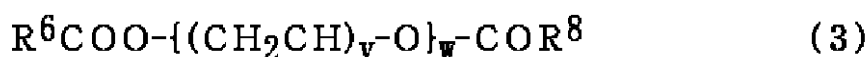
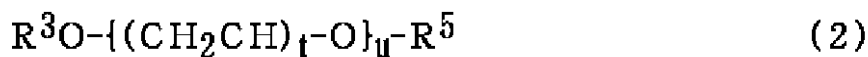
(式中、R¹ は、C1~10のアルキル基、アルコキシ基、-OH基、-CH₂OH基またはハロゲン基であり、Xは、-CO-、-COO-、-CH₂-O-、-CH₂-CO-、-CH₂-O-COO-であり、R² は、H、C1~30のアルキル基、シクロアル

キル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アシル基またはアリールアシル基であり、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基およびアリールアシル基の核には置換基として、C 1 ~ 1 0 のアルキル基、アルコキシ基、- O H 基、- C H ₂ O H 基またはハロゲン基を有することができ、m は、0 ~ 5 の整数である。)

【請求項 3】

ポリアルキレングリコール、ポリアルキレングリコールのエーテルまたはポリアルキレングリコールのエステルが、下記一般式 (2) または (3) で示される化合物であることを特徴とする請求項 1 から 2 のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【化 2】



(式中、R³、R⁵、R⁶ 及び R⁸ は、それぞれ、H、C 1 ~ 3 0 のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基またはアリールアルケニル基であり、アリール基、アリールアルキル基及びアリールアルケニル基の核には置換基として、C 1 ~ 1 0 のアルキル基またはハロゲン基を有することができ、R⁴ 及び R⁷ は、それぞれ、H、または C 1 ~ 4 のアルキル基であり、u 及び w は、それぞれ、1 以上の整数であり、t 及び v は、それぞれ、1 ~ 1 0 の整数である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シンナミル系化合物、及びポリアルキレングリコール類化合物が配合されたポリカーボネート樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリカーボネート樹脂は、優れた機械的強度、耐衝撃強度、耐熱性、透明性を有し安全性も高いことから医療用製品として広く用いられている。

これら医療用製品は、その使用に際し通常完全滅菌が行われる。具体的には高圧蒸気滅菌法、エチレンオキシドガス (E O G) 滅菌法、ガンマ線や電子線等の電離放射線の照射による滅菌法等である。このうち、高圧蒸気滅菌法は、エネルギーコストが高く、さらに滅菌処理後に乾燥工程が必要である。又、E O G 滅菌では E O G 自身が毒性を有する事や廃棄処理に関連する環境問題等を有する。従って、最近では比較的安価で、低温・乾式で処理可能な電離放射線 (ガンマ線が一般的である) 照射滅菌法がよく使用されるようになってきている。

しかしながら、ポリカーボネート樹脂は、滅菌の際に電離放射線を照射されると、黄色く変色してしまい、特に医療用途に於いての、製品価値を損なうという欠点を有している。

【0003】

このような欠点を解決する方法として、例えば、特開平 2 - 5 5 0 6 2 号公報では、ハロゲン含有ポリカーボネート樹脂を配合する方法が、特開平 5 - 1 7 9 1 2 7 号公報では核臭素化フタル酸誘導体を配合する方法が、それぞれ述べられているが、組成物中にハロゲンを含有する為に金属腐蝕が発生し易く、成形機等に特別な材質の金属を使用する必要があった。

【0004】

10

20

30

40

50

また、イオウ化合物を使用する方法として、特開平1-229052号公報ではチオアルコール類を配合する方法が、特開平2-115260号公報ではチオエーテル類を配合する方法が、特開平2-49058号、特開平4-36343号、特開平6-166807号各公報ではメルカプト基を有する化合物を配合する方法が、特開平5-209120号公報ではポリアルキレンオキシド及びスルホン酸エステル置換基を持つ芳香族化合物を併用する方法が、さらに、特開平6-93192号公報、特開平6-248170号各公報ではスルフィド基を有する化合物を配合する方法が述べられているが、いずれにおいても黄変抑止効果が不十分であったり、使用時に悪臭が発生し、成形加工時の環境を悪化させるといった問題点が存在する。

【0005】

10

さらに、特開昭61-215651号公報ではホウ素化合物を配合する方法が、特開昭62-135556号公報ではポリエーテルポリオール又はそのアルキルエーテルを配合する方法が、特開平2-232258号公報ではベンジルアルコール誘導体を配合する方法が、特開平2-1322147号公報では、イタコン酸、ベンズアルデヒドジメチルアセタール、ベンズアルデヒドプロピレングリコールアセタール等を配合する方法が、それぞれ述べられているが、黄変抑止効果が不十分であったり、十分な効果が得られるだけ添加量を増やすと他の物性に悪影響を及ぼす等の問題点があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、物性劣化が少なく電離放射線照射滅菌の際の黄変が非常に小さいポリカーボネート樹脂組成物を提供することにある。

20

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上述の問題を解決するためになされたものであり、その要旨は、ポリカーボネート樹脂100重量部に、シンナミル系化合物0.01~5重量部、及びポリアルキレングリコール、ポリアルキレングリコールのエーテルまたはポリアルキレングリコールのエステル0.01~5重量部を配合してなるポリカーボネート樹脂組成物に存する。

【0008】

以下、本発明につき詳細に説明する。

本発明におけるポリカーボネート樹脂は、芳香族ジヒドロキシ化合物又はこれと少量のポリヒドロキシ化合物をホスゲン又は炭酸のジエステルと反応させることによって得られる分岐していてもよい熱可塑性芳香族ポリカーボネートの重合体又は共重合体である。

30

【0009】

芳香族ジヒドロキシ化合物の一例は、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)、2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン(=テトラブromoビスフェノールA)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(3-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-bromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン等で例示されるビス(ヒドロキシアリアル)アルカン類；1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン等で例示される、ビス(ヒドロキシアリアル)シクロアルカン類；4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルエーテル等で例示されるジヒドロキシジアリアルエーテル類；4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒ

40

50

ドロキシ - 3 , 3 ' - ジメチルジフェニルスルフィド等で例示されるジヒドロキシジアリールスルフィド類 ; 4 , 4 ' - ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4 , 4 ' - ジヒドロキシ - 3 , 3 ' - ジメチルジフェニルスルホキシド等で例示されるジヒドロキシジアリールスルホキシド類 ; 4 , 4 ' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、4 , 4 ' - ジヒドロキシ - 3 , 3 ' - ジメチルジフェニルスルホン等で例示されるジヒドロキシジアリールスルホン類 ; ハイドロキノン、レゾルシン、4 , 4 ' - ジヒドロキシジフェニル等があげられる。これらの芳香族ジヒドロキシ化合物は単独で或いは二種以上混合して使用しても良い。これらの中で、特に 2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンが好適に用いられている。

【 0 0 1 0 】

又、分岐した芳香族ポリカーボネート樹脂を得るには、フロログリシン、2 , 6 - ジメチル - 2 , 4 , 6 - トリ (4 - ヒドロキシフェニル) - 3 - ヘプテン、4 , 6 - ジメチル - 2 , 4 , 6 - トリ (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - ヘプテン、1 , 3 , 5 - トリ (2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾール、1 , 1 , 1 - トリ (4 - ヒドロキシフェニル) エタン、2 , 6 - ビス (2 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル) - 4 - メチルフェノール、
,
,
,
' , ' - トリ (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリイソプロピルベンゼン等で例示されるポリヒドロキシ化合物、あるいは 3 , 3 - ビス (4 - ヒドロキシアリール) オキシインドール (= イサチンビスフェノール)、5 - クロロイサチンビスフェノール、5 , 7 - ジクロロイサチンビスフェノール、5 - ブロムイサチンビスフェノールなどを用いればよい。

【 0 0 1 1 】

ホスゲン法ポリカーボネートの場合、末端停止剤又は分子量調節剤を使用しても良い。末端停止剤又は分子量調節剤としては、一価のフェノール性水酸基を有する化合物があげられ、通常フェノール、p - t - ブチルフェノール、トリプロモフェノール等の他に、長鎖アルキルフェノール、脂肪族カルボン酸クロライド、脂肪族カルボン酸、ヒドロキシ安息香酸アルキルエステル、アルキルエーテルフェノール等が例示される。本発明で用いられるポリカーボネート樹脂においては、一種類でも、又二種類以上を混合して使用しても良い。

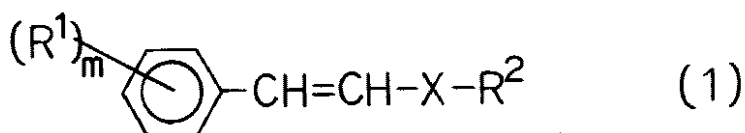
【 0 0 1 2 】

本発明におけるポリカーボネート樹脂の分子量は、溶媒としてメチレンクロライドを用い、温度 2 5 で測定された溶液粘度より換算した粘度平均分子量で、1 0 , 0 0 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0 であり、好ましくは 1 5 , 0 0 0 ~ 5 0 , 0 0 0 である。

本発明におけるシンナミル系化合物は、下記一般式 (1) で示される化合物である。

【 0 0 1 3 】

【 化 3 】



【 0 0 1 4 】

式中、R¹ は、C 1 ~ 1 0 のアルキル基、アルコキシ基、- O H 基、- C H₂ O H 基またはハロゲン基であり、X は、- C O - 、- C O O - 、- C H₂ - O - 、- C H₂ - C O - 、- C H₂ - O - C O O - であり、R² は、H、C 1 ~ 3 0 のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アシル基またはアリールアシル基であり、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基およびアリールアシル基の核には置換基として、C 1 ~ 1 0 のアルキル基、アルコキ

シ基、-OH基、-CH₂OH基またはハロゲン基を有することができ、mは、0～5の整数である。

シンナミル系化合物は、1種類で、あるいは2種以上を混合して使用しても良い。

【0015】

一般式(1)で示される化合物の具体例としては、シンナミルアルコール、シンナムアルデヒド、メトキシシンナムアルデヒド、シンナミルメチルエーテル、シンナミルエチルエーテル、シンナミルアリルエーテル、シンナミルフェニルエーテル、シンナミルベンジルエーテル、シンナミルメチルケトン、シンナミルエチルケトン、シンナミルアリルケトン、シンナミルフェニルケトン、シンナミルベンジルケトン、酢酸シンナミルエステル、プロピオン酸シンナミルエステル、酪酸シンナミルエステル、安息香酸シンナミルエステル、ケイ皮酸メチルエステル、メチルケイ皮酸メチルエステル、ケイ皮酸エチルエステル、ケイ皮酸ビニルエステル、ケイ皮酸アリルエステル、ケイ皮酸フェニルエステル、ケイ皮酸ベンジルエステル、ケイ皮酸シンナミルエステル、炭酸シンナミルメチル、炭酸シンナミルフェニル等が挙げられる。

10

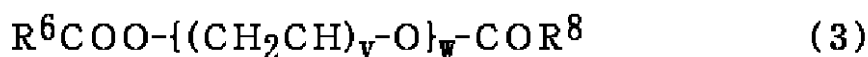
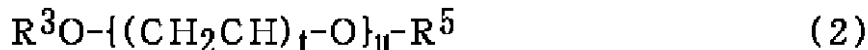
【0016】

本発明におけるシンナミル系化合物の配合量は、ポリカーボネート樹脂100重量部に対して、0.01～5重量部である。配合量が0.01重量部未満では、電離放射線照射による黄変度の改良効果が不十分となりやすく、5重量部を超えると機械物性が低下しやすい。シンナミル系化合物の配合量は、黄変度の改良効果と機械物性とのバランスの点から、ポリカーボネート樹脂100重量部に対して、好ましくは0.05～3重量部である。本発明におけるポリアルキレングリコール、ポリアルキレングリコールのエーテルまたはポリアルキレングリコールのエステルは、下記一般式(2)または(3)で示される化合物である。

20

【0017】

【化4】



30

【0018】

式中、R³、R⁵、R⁶及びR⁸は、それぞれ、H、C1～30のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基またはアリールアルケニル基であり、アリール基、アリールアルキル基及びアリールアルケニル基の核には置換基として、C1～10のアルキル基またはハロゲン基を有することができ、R⁴及びR⁷は、それぞれ、H、またはC1～4のアルキル基であり、u及びwは、それぞれ、1以上の整数であり、好ましくは1～3000の整数であり、より好ましくは1～500の整数であり、t及びvは、それぞれ、1～10の整数であり、好ましくは1～7の整数であり、より好ましくは1～5の整数である。

40

該ポリアルキレングリコール、ポリアルキレングリコールのエーテルまたはポリアルキレングリコールのエステル等のポリアルキレングリコール類化合物は、1種類で、あるいは2種類以上を混合して使用しても良い。

【0019】

一般式(2)で示される化合物の具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールドデシルエーテル、ポリエチレングリコールベンジルエーテル、ポリエチレン

50

グリコールジベンジルエーテル、ポリエチレングリコール - 4 - ノニルフェニルエーテル、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコールメチルエーテル、ポリプロピレングリコールジメチルエーテル、ポリプロピレングリコールドデシルエーテル、ポリプロピレングリコールベンジルエーテル、ポリプロピレングリコールジベンジルエーテル、ポリプロピレングリコール - 4 - ノニルフェニルエーテル、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。

【 0 0 2 0 】

一般式 (3) で示される化合物の具体例としては、ポリエチレングリコールジ酢酸エステル、ポリエチレングリコール酢酸プロピオン酸エステル、ポリエチレングリコールジ酪酸エステル、ポリエチレングリコールジステアリン酸エステル、ポリエチレングリコールジ安息香酸エステル、ポリエチレングリコールジ - 2, 6 - ジメチル安息香酸エステル、ポリエチレングリコールジ - p - t e r t - ブチル安息香酸エステル、ポリエチレングリコールジカプリル酸エステル、ポリプロピレングリコールジ酢酸エステル、ポリプロピレングリコール酢酸プロピオン酸エステル、ポリプロピレングリコールジ酪酸エステル、ポリプロピレングリコールジステアリン酸エステル、ポリプロピレングリコールジ安息香酸エステル、ポリプロピレングリコールジ - 2, 6 - ジメチル安息香酸エステル、ポリプロピレングリコールジ - p - t e r t - ブチル安息香酸エステル、ポリプロピレングリコールジカプリル酸エステル等が挙げられる。

10

【 0 0 2 1 】

本発明におけるポリアルキレングリコール、ポリアルキレングリコールのエーテルまたはポリアルキレングリコールのエステル等のポリアルキレングリコール類化合物の配合量は、ポリカーボネート樹脂 1 0 0 重量部に対して、0 . 0 1 ~ 5 重量部である。配合量が 0 . 0 1 重量部未満では、目的とする電離放射線照射による黄変度の改良効果が不十分となりやすく、5 重量部を超えると機械物性が低下しやすい。ポリアルキレングリコール類化合物の配合量は、黄変度の改良効果と機械物性とのバランスの点から、ポリカーボネート樹脂 1 0 0 重量部に対して、好ましくは 0 . 0 5 ~ 3 重量部である。

20

【 0 0 2 2 】

シンナミル系化合物とポリアルキレングリコール類化合物との混合比は、特に制限はないが、好ましくは重量比で 1 0 / 9 0 ~ 9 0 / 1 0 である。

上述したように、ポリカーボネート樹脂に、シンナミル系化合物及びポリアルキレングリコール類化合物を、それぞれ特定量配合することにより、物性が低下することなく、黄変度の少ないポリカーボネート樹脂組成物が得られる。

30

【 0 0 2 3 】

本発明において、ポリカーボネート樹脂に、シンナミル系化合物及びポリアルキレングリコール類化合物を配合する方法としては、最終成形品を成形する直前までの任意の段階で、当業者に周知の種々の方法によって行うことができる。例えば、タンブラー、ヘンシェルミキサー等で混合する方法や、フィーダーにより定量的に押出機ホッパーに供給して混合する方法等がある。

【 0 0 2 4 】

本発明の組成物には更にその目的に応じ、所望の特性を付与する他の添加剤を添加しても良い。例えば、ハロゲン化合物、リン化合物、スルホン酸金属塩等の難燃剤、アンチモン化合物、ジルコニウム化合物等の難燃助剤、ポリテトラフルオロエチレン、珪素化合物等の着火時の滴下防止剤、エラストマー等の耐衝撃改良剤、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、可塑剤、離型剤、滑剤、相溶化剤、発泡剤、ガラス繊維、ガラスビーズ、ガラスフレーク、炭素繊維、繊維状マグネシウム、チタン酸カリウムウイスカー、セラミックウイスカー、マイカ、タルク等の補強剤、充填剤、染顔料等を、一種又は二種以上添加含有させる事も可能である。

40

【 0 0 2 5 】

本発明の組成物は、射出成形、ブロー成形等、慣用の成形方法に従って、所望の成形品とすることができる。本発明の耐電離放射線性ポリカーボネート樹脂組成物を適用すること

50

が望まれている医療用成形品としては、具体的には、人工透析器、人工肺、麻酔用吸入装置、静脈用コネクタ及び付属品、血液遠心分離ボウル、外科用具、手術室用具、酸素を血液に供給するチューブ、チューブの接続具、心臓プローブ並びに注射器、外科用具、手術室器具、静脈注射液等を入れる容器等が挙げられる。

【0026】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0027】

各実施例にて使用した原材料は下記の通りである。

ポリカーボネート樹脂：ユーピロン S - 2000 (三菱エンジニアリングプラスチック株式会社製。粘度平均分子量25,000。)

ポリアルキレングリコール類化合物：

PEG1000；ポリエチレングリコール(分子量1000)

PPG2000；ポリプロピレングリコール(分子量2000)

PPGST30；ポリプロピレングリコールジステアリン酸エステル(分子量3000)

【0028】

〔実施例1～4、比較例1～3〕

ポリカーボネート樹脂100重量部と、表-1に記載のシンナミル系化合物及びポリアルキレングリコール、ポリアルキレングリコールのエーテルまたはポリアルキレングリコールのエステルを、表-1に記載の比率で、タンブラーにて混合し、各々40mm軸ベント式押出機を用いて、バレル温度270で押出してペレットを得た。

このペレットを熱風乾燥器中で、120にて5時間以上乾燥した後、樹脂温度270、金型温度80にて50mm×3mm厚みの試験片を射出成形した。

この成形片を用い、コバルト60線を25キログレイ(kGy)照射し、照射前後の黄色度を、JIS K7103に従って、スガ試験機(株)製の色差計SM-3-CHにて測定し、黄変度(YI)を求めた。結果を表-1に示す。

【0029】

【表1】

10

20

表-1

	シンナミル系化合物 / ポリアルキレ ングリコール類化合物	添加量 (重量部)	$\Delta Y I$
実施例 1	シンナミルアルコール/PPGST30	0.25/0.25	8.0
実施例 2	酢酸シンナミルエステル/PPG2000	0.5 /0.5	8.7
実施例 3	シンナミルメチルケトン/PEG1000	0.75/0.75	9.7
実施例 4	ケイ皮酸ベンジルエステル/PPG2000	1.0 /0.5	9.5
比較例 1	なし	-	18.1
比較例 2	酢酸シンナミルエステル/ -	0.5/ -	10.5
比較例 3	- / PPG2000	- / 1.0	12.7

10

20

【0030】

【発明の効果】

本発明の組成物は、物性の劣化が少なく殺菌のために照射される電離放射線による色調の
変化が少ない。従って、電離放射線照射滅菌が行われる医療用製品、医療用装置、医療用
装置の部材等の用途に有用である。

30

フロントページの続き

(72)発明者 宮 新也

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 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

(72)発明者 金山 聡

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 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

審査官 森川 聡

(56)参考文献 米国特許第5021478(US,A)

米国特許第3954839(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08L 69/00