

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3857985号
(P3857985)

(45) 発行日 平成18年12月13日(2006.12.13)

(24) 登録日 平成18年9月22日(2006.9.22)

(51) Int.C1.

F 1

CO8L 69/00 (2006.01)

CO8L 69/00

請求項の数 20 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-548035 (P2002-548035)
 (86) (22) 出願日 平成13年10月12日 (2001.10.12)
 (65) 公表番号 特表2004-515596 (P2004-515596A)
 (43) 公表日 平成16年5月27日 (2004.5.27)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2001/031923
 (87) 國際公開番号 WO2002/046307
 (87) 國際公開日 平成14年6月13日 (2002.6.13)
 審査請求日 平成16年10月12日 (2004.10.12)
 (31) 優先権主張番号 60/254,397
 (32) 優先日 平成12年12月8日 (2000.12.8)
 (33) 優先権主張国 米国(US)
 (31) 優先権主張番号 60/254,359
 (32) 優先日 平成12年12月8日 (2000.12.8)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 390041542
 ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
 GENERAL ELECTRIC CO
 MPANY
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
 クタディ、リバーロード、1番
 (74) 代理人 100093908
 弁理士 松本 研一
 (74) 代理人 100105588
 弁理士 小倉 博
 (74) 代理人 100106541
 弁理士 伊藤 信和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリカーボネートブレンド及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) ビスフェノールAポリカーボネート重合体、
 (b) メンタンビスフェノールポリカーボネート重合体、及び
 (c) ビスフェノールAの残基と1種以上のメンタンビスフェノールの残基とを含むポ
 リカーボネート共重合体からなる相溶化剤
 を含有する相溶性ポリカーボネートブレンド。

【請求項2】

前記相溶化剤中のメンタンビスフェノール残基が、4-[1-[3-(4-ヒドロキシ
 フェニル)-4-メチルシクロヘキシル]-1-メチルエチル]フェノール(以下、BPT
 T1という。)及び4,4'-[1-メチル-4-(1-メチルエチル)-1,3-シク
 ロヘキサンジイル]ビスフェノール(以下、BPT2という。)の残基を含む、請求項1
 記載のブレンド。

【請求項3】

BPT1及びBPT2が70/30~10/90の範囲内のBPT1/BPT2比で存
 在する、請求項1記載のブレンド。

【請求項4】

BPT1/BPT2比が1/1未満である、請求項1記載のブレンド。

【請求項5】

前記相溶化剤が20~75モル%のビスフェノールA残基と80~25モル%のメンタ
 20

ンビスフェノール残基とを含む、請求項 1 記載のブレンド。

【請求項 6】

前記相溶化剤が 35 ~ 50 モル% のビスフェノール A 残基を含む、請求項 3 記載のブレンド。

【請求項 7】

当該ブレンドが 20 ~ 50 重量% の相溶化剤を含有する、請求項 1 記載のブレンド。

【請求項 8】

相溶性ポリカーボネートブレンドの製造方法であって、

(a) ビスフェノール A ポリカーボネート重合体と、メンタンビスフェノールポリカーボネート重合体と相溶化剤を配合し、10

(b) 配合材料を混合して均質なブレンドを形成する

工程を含んでなり、該相溶化剤がビスフェノール A の残基と 1 種以上のメンタンビスフェノールの残基とを含むポリカーボネート共重合体からなる、方法。

【請求項 9】

前記メンタンビスフェノール残基が、4 - [1 - [3 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 4 - メチルシクロヘキシル] - 1 - メチルエチル] フェノール (以下 BPT 1 という) 及び 4 , 4 - [1 - メチル - 4 - (1 - メチルエチル) - 1 , 3 - シクロヘキサンジイル] ビスフェノール (以下 BPT 2 という) を含む、請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

BPT 1 及び BPT 2 残基が相溶化剤中に 70 / 30 ~ 10 / 90 の範囲内の BPT 1 / BPT 2 比で存在する、請求項 9 記載の方法。20

【請求項 11】

BPT 1 / BPT 2 比が 1 / 1 以下である、請求項 9 記載の方法。

【請求項 12】

前記相溶化剤が 20 ~ 75 モル% のビスフェノール A 残基と 80 ~ 20 モル% のメンタンビスフェノールとを含む、請求項 9 記載の方法。

【請求項 13】

前記相溶化剤が 35 ~ 50 モル% のビスフェノール A 残基を含む、請求項 12 記載の方法。30

【請求項 14】

前記メンタンビスフェノールポリカーボネート重合体が BPT 2 と BPT 1 の 70 / 30 共重合体である、請求項 9 記載の方法。

【請求項 15】

当該ブレンドが 20 ~ 50 重量% の相溶化剤を含有する、請求項 7 記載のブレンド。

【請求項 16】

ビスフェノール A ポリカーボネート重合体とメンタンビスフェノールポリカーボネート重合体とのブレンド用の相溶化剤であって、ビスフェノール A の残基と 1 種以上のメンタンビスフェノールの残基とを含むポリカーボネート共重合体からなる相溶化剤。

【請求項 17】

当該相溶化剤中のメンタンビスフェノール残基が、4 - [1 - [3 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 4 - メチルシクロヘキシル] - 1 - メチルエチル] フェノール (以下、BPT 1 という。) 及び 4 , 4 - [1 - メチル - 4 - (1 - メチルエチル) - 1 , 3 - シクロヘキサンジイル] ビスフェノール (以下、BPT 2 という。) の残基を含み、BPT 1 及び BPT 2 が 70 / 30 ~ 10 / 90 の範囲内の BPT 1 / BPT 2 比で存在する、請求項 16 記載の相溶化剤。40

【請求項 18】

BPT 1 / BPT 2 比が 1 / 1 以下である、請求項 16 記載の相溶化剤。

【請求項 19】

当該相溶化剤がビスフェノール A 残基 20 ~ 75 モル% と BPT 1 及び BPT 2 残基の合計 80 ~ 25 モル% とを含む、請求項 16 記載の相溶化剤。50

【請求項 20】

当該相溶化剤が35～50モル%のビスフェノールA残基を含む、請求項16記載の相溶化剤。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の技術的背景】**

本願は、相溶化ポリカーボネートブレンド及びその製造方法に関する。

【0002】

ポリカーボネートは、光学的透明性、高い延性その他の有益な性質で特徴付けられる一群の周知の高耐衝撃性熱可塑性樹脂である。ポリカーボネートはその透明性ゆえにレンズや窓ガラスとして多用される。このタイプの市販樹脂の大部分はビスフェノールA (BPA) ポリカーボネートである。これは2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンから誘導されるもので、通常約150のガラス転移温度を有する。

10

【0003】

BPAの延性を保持しつつ、一段と高いガラス転移温度を有し、加熱時の耐軟化性が向上したポリカーボネートを製造することへの関心が高まっている。ガラス転移温度の向上したポリカーボネートは、例えば自動車及び航空機産業で極めて望ましい。具体的には、小型化の一途を辿り発熱性光源との距離が次第に短くなりつつある自動車ヘッドランプレンズの製造に使用できるであろう。

【0004】

20

高耐熱性ポリカーボネートを得るため現在の手法は、BPAを共重合体のガラス転移温度(Tg)を高める単量体と重合するというものである。こうした改良は他のポリマー特性を犠牲にして達成されるのが通常である。例えば、Bayer社はビスフェノール1系の共重合体群の商業化に至っているが、これらは延性の低下を代償として高いTgを得ている。BPAホモポリマーのTgが150で23におけるノッチ付きアイソッド衝撃強さが14～16 ft-lb/inであるに対して、Bayer社のAPECDP9-9340樹脂はTgが177で23におけるノッチ付きアイソッド衝撃強さが6 ft-lb/inである。

【0005】

米国特許第5480959号には、実質的に純粋なビスフェノール類、特に4-[1-[3-(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルシクロヘキシル]-1-メチルエチル]フェノール(以下、BPT1という。)及び4,4-[1-メチル-4-(1-メチルエチル)-1,3-シクロヘキサンジイル]ビスフェノール(以下、BPT2という。)が開示されている。これらの材料を用いてホモポリカーボネートを製造すると、BPT1を用いた場合には約198、BPT2を用いた場合には約249程度の向上したガラス転移温度をもつものが得られる。しかし、残念なことに、これらの材料はBPAの韌性をもたない。

30

【0006】

BPT1とBPAの(35:65モル%)共重合体はガラス転移温度171及び23でのノッチ付きアイソッド衝撃強さ約3.8 ft-lb/inをもつと報告されている。しかし、特定の性質を得るために共重合体を製造するのは得策とはいえない。各製品種別ごとに別々の生産工程を実施する必要があるからである。そのためコストが上昇する。そこで、ある範囲の特徴的な性質をもつ製品を生産するための好ましい方策は、限られた数の原料ポリマーを用意し、ブレンドして所望の特性をもつ混合物を得ることである。BPAの場合、一見可能な選択肢としてBPAをBPT1又はBPT2と混合して高いTg値を有するブレンドを得ることが考えられる。しかし、BPAはBPT1又はBPT2と混和性でないため、この方法はうまくいかなかった。

40

【0007】

ガラス転移温度を高めるためのポリカーボネートの熱特性の改質方法で、ポリマーの衝撃特性をさほど劣化させずに、限られた数の原料ポリマーのブレンドを用いて実施のできる

50

方法があれば望ましい。

【0008】

【発明の概要】

今回、BPAとBPT1やBPT2のようなメンタンビスフェノールとの共重合体を相溶化剤として用いると、BPAとメンタンビスフェノールポリカーボネート（例えばポリ-BPT1又はポリ-BPT2もしくはこれらの共重合体）との均質ブレンドを製造することができるという知見を得た。そこで、本発明は、（a）ビスフェノールAポリカーボネートとメンタンビスフェノールポリカーボネートとBPA/メンタンビスフェノール共重合体相溶化剤とを配合し、（b）配合材料を混合してブレンドを形成する工程を含んでなる相溶性ポリカーボネートブレンドの製造方法を提供する。相溶化剤は1種以上のメンタンビスフェノールを含有し得る。一実施形態では、BPT1及びBPT2は相溶化剤中に70/30～10/90の範囲内のBPT1/BPT2比、好ましくは1/1以下、例えば30/70程度のBPT1/BPT2比で使用される。ビスフェノールAポリカーボネートとメンタンビスフェノールポリカーボネートの相対量及び特性を調節することによって、ブレンドのガラス転移温度及び韌性を選択することができる。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明は、ビスフェノールAポリカーボネート重合体とメンタンビスフェノールポリカーボネート重合体とのブレンドの製造に適した相溶化剤組成物、かかる重合体と相溶化剤が配合されたポリカーボネートブレンド、並びにかかるブレンドの製造方法を提供する。

【0010】

本願明細書及び特許請求の範囲で用いる「ビスフェノールAポリカーボネート重合体」という用語は、ビスフェノールAの単独重合体（ホモポリマー）、並びにビスフェノールAポリカーボネート重合体の特性を改質するために選択された改質用コモノマーとビスフェノールAとの共重合体（コポリマー）をいう。かかるコモノマーには、ポリカーボネート製造用の公知の二価フェノールコモノマーがあり、具体的には図1に示す一般式のポリカーボネートの合成に用いることのできるフェノール類があるが、これらに限定されない。式中、R₁₅は各々独立にH及びC₁～C₃アルキルからなる群から選択され、R₁₆及びR₁₇は各々独立にC₁～C₆アルキル又はアリールである。一般にこれらのコモノマーの量は20重量%未満に限定される。

【0011】

「メンタンビスフェノールポリカーボネート重合体」という用語は、メンタンビスフェノールの単独重合体又は共重合体をいう。メンタンビスフェノールは、一般式：フェノール-（メチル-イソプロピル-シクロヘキサン）-フェノールで表わされる。メンタンビスフェノールの例は米国特許第5480959号に記載されている。BPT1及びBPT2は、本発明の組成物及び方法においてメンタンビスフェノールポリカーボネート重合体に組み込むことのできるメンタンビスフェノールの具体例である。

【0012】

本発明の相溶化剤は、BPAと1種以上のメンタンビスフェノールとの共重合体である。一実施形態では、相溶化剤はBPA、BPT1及びBPT2の共重合残基を、70/30～10/90の範囲内のBPT1/BPT2比、好ましくは1/1以下（例えば30/70程度）のBPT1/BPT2比で含む。（なお、BPT1とBPT2は異性体であり、その分子量は同一である。そのためBPT1/BPT2比は、モル比としても重量比としても同じである。）。相溶化剤中のBPAの量は20モル%以上（例えば20～75%）であり、好ましくは35～50モル%である。

【0013】

本発明の方法では、BPAポリカーボネート重合体、メンタンビスフェノールポリカーボネート重合体及び相溶化剤を一緒にし、混合してブレンドを形成する。この方法は、例えば押出機内のような昇温下で実施するのがよい。本発明のブレンドにおいて、各成分の相対量は所望の最終的Tg及び韌性値が得られるように選択される。相溶化剤は一般に20

10

20

30

40

50

~ 50 モル%の量で存在する。相溶化剤の量が多いと、Tg が高まり、韌性が低下する傾向がある。BPA ポリカーボネート重合体は一般に 25 ~ 50 モル%の量で存在する。BPA ポリカーボネート重合体の量が多いと、Tg が下がり、韌性が高まる傾向がある。メンタンビスフェノールポリカーボネート重合体は一般に 25 ~ 50 モル%の量で存在する。メンタンビスフェノールポリカーボネート重合体の量が多いと、Tg は高まり、韌性が低下する傾向がある。

【0014】

以下の非限定的な実施例を参照して本発明をさらに説明する。

【0015】

比較例

10

ビスフェノール A ポリカーボネート（単独重合体）とメンタンビスフェノールポリカーボネート（BPT2 / BPT1 比 70 / 30）を 1 : 2、1 : 1 及び 2 : 1 の比で塩化メチレンに溶解して 10 % 塩化メチレン溶液とした。透明な溶液を用いてフィルムを流延し、フィルムを空气中で一晩乾燥した。3 種類のフィルムの DSC 分析で 153 と 223 に 2 つの Tg 値が認められ、フィルムが不均質であることを示していた。

【0016】

実施例 1

ビスフェノール A (29.4 g、0.13 モル) 及び BPT1 / BPT2 の 30 / 70 ブレンド (41.6 g、0.13 モル) を 2 L 搅拌反応器に、塩化メチレン (500 L)、水 (300 L)、トリエチルアミン (0.5 ml) 及び p-クミルフェノール (1.61 g) と共に仕込んだ。50 % 苛性アルカリ溶液を制御しながら添加して pH を 10.0 ~ 10.50 に保持しながら、ホスゲン (30 g、0.3 モル) を 2 g / 分の速度で添加した。得られた重合体溶液をブライン層から分離し、希塩酸溶液で洗浄し、次いで滴定可能な塩化物レベルが 3 ppm 未満となるまで水洗した。重合体溶液をゆっくりと熱水に加え、沈殿した樹脂を 115 で 6 時間乾燥した。得られた樹脂を本発明の相溶化剤 (50 % BPA / 50 % メンタンビスフェノール) として使用した。

20

【0017】

実施例 2

実施例 1 の相溶化剤を配合した点以外は、比較例の実験を繰り返した。相溶化剤 / BPA ポリカーボネート / メンタンビスフェノールポリカーボネートの比が重量比で 2 : 1 : 2、1 : 2 : 1、1 : 1 : 1 及び 1 : 1 : 2 である塩化メチレン中の 3 種類の混合物を作成した。フィルムの Tg 値を DSC で測定した。各々単一の Tg 値が得られた。その値は、3 種類のブレンドについてそれぞれ 185、161、196 及び 206 であった。1 : 1 BPA / メンタンビスフェノールブレンドは 2 つの Tg 値 (155 と 210) を示し、2 : 9 : 9 相溶化剤 / BPA / メンタンビスフェノールブレンドも同様であった (Tg = 155、209)。161 という値は個々の成分の Tg から予測される値よりも約 15 低いが、再現性があった。

30

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明のポリカーボネートの製造に有用な種類のフェノールの構造を示す。

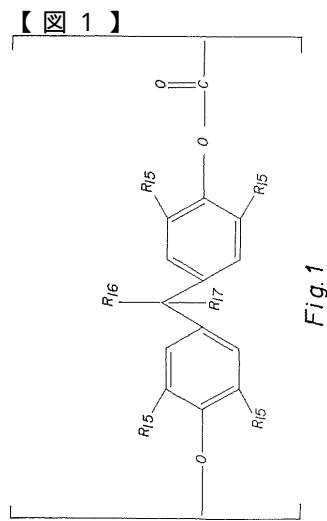


Fig. 1

フロントページの続き

(31) 優先権主張番号 60/254,357
(32) 優先日 平成12年12月8日(2000.12.8)
(33) 優先権主張国 米国(US)
(31) 優先権主張番号 09/681,379
(32) 優先日 平成13年3月27日(2001.3.27)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(72) 発明者 マフード, ジェームズ・アラン
アメリカ合衆国、47712、インディアナ州、エバンスビル、ハイフィールド・ロード、650
0番

審査官 吉澤 英一

(56) 参考文献 特開平09-068817(JP, A)
特表2004-527591(JP, A)
特開平07-053430(JP, A)
特開昭53-092864(JP, A)

(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00-101/16