

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-519917

(P2006-519917A)

(43) 公表日 平成18年8月31日(2006.8.31)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 69/00 (2006.01)	CO8L 69/00	4J002
CO8K 5/49 (2006.01)	CO8K 5/49	
CO8K 5/3435 (2006.01)	CO8K 5/3435	
CO8K 5/3492 (2006.01)	CO8K 5/3492	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 38 頁)

(21) 出願番号 特願2006-509037 (P2006-509037) (86) (22) 出願日 平成16年3月3日 (2004.3.3) (85) 翻訳文提出日 平成17年9月2日 (2005.9.2) (86) 国際出願番号 PCT/US2004/006481 (87) 国際公開番号 W02004/078838 (87) 国際公開日 平成16年9月16日 (2004.9.16) (31) 優先権主張番号 10/639, 712 (32) 優先日 平成15年3月5日 (2003.3.5) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 594055158 イーストマン ケミカル カンパニー アメリカ合衆国 37662 テネシー州 キングスポート ウイルコックス ドラ イブ サウス 200 (74) 代理人 100099759 弁理士 青木 篤 (74) 代理人 100077517 弁理士 石田 敬 (74) 代理人 100087413 弁理士 古賀 哲次 (74) 代理人 100105706 弁理士 竹内 浩二 (74) 代理人 100082898 弁理士 西山 雅也 <div style="text-align: right;">最終頁に続く</div>
---	---

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネート組成物

(57) 【要約】

本発明では、(A)式HO-Y-OHのジヒドロキシ芳香族化合物又はジヒドロキシ脂肪族化合物から誘導される複数の繰返し単位を含む少なくとも一種のポリカーボネート、及び(B)一種以上の酸性のリン含有化合物と一種以上のヒンダードアミン光安定剤との反応から調製される少なくとも一種の塩を含むポリカーボネート組成物を提供する。このポリカーボネート組成物は、改善された加水分解安定度を示す。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 少なくとも一種のポリカーボネート、及び

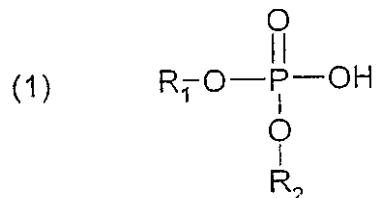
(B) 一種以上の酸性のリン含有化合物と一種以上のヒンダードアミン光安定剤との反応によって調製される少なくとも一種の塩を含んでなるポリマー組成物。

【請求項 2】

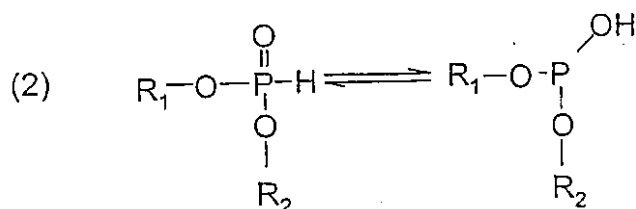
前記酸性のリン含有化合物が下式：

【化 1】

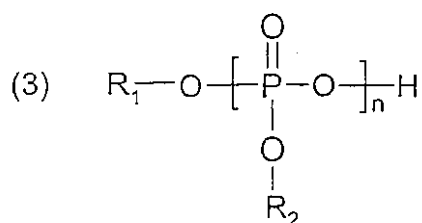
10



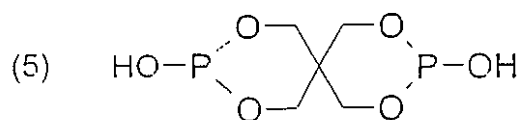
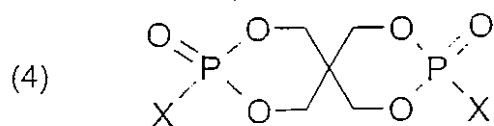
20



30



40



R_1 及び R_2 は、独立して、水素、 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル、置換 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル、 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル、置換 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル、ヘテロアリール、及びアリールであり、

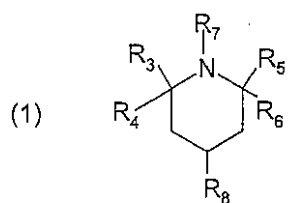
n は、2 ～ 500 であり、及び

X は、水素及びヒドロキシから選ばれる、

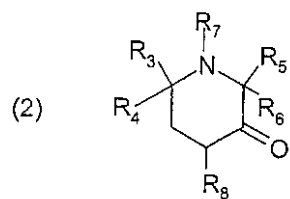
を有する化合物から選ばれ、

そして、前記ヒンダードアミン光安定剤が下式：

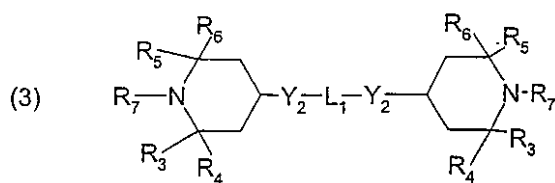
【化 2】



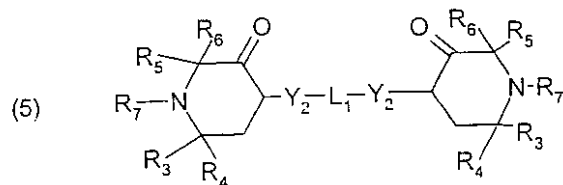
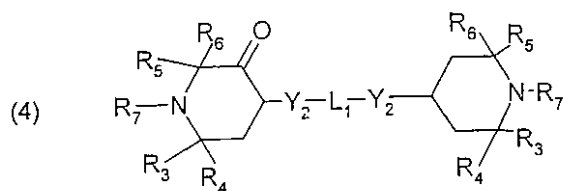
10



20

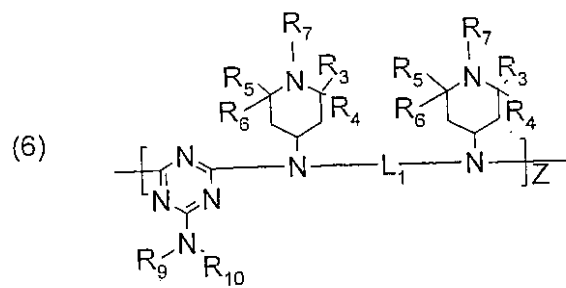


30

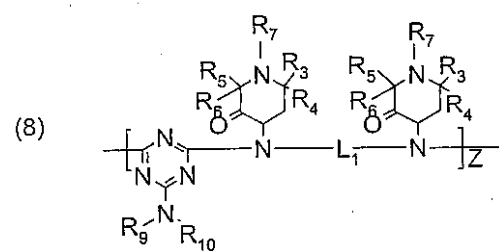
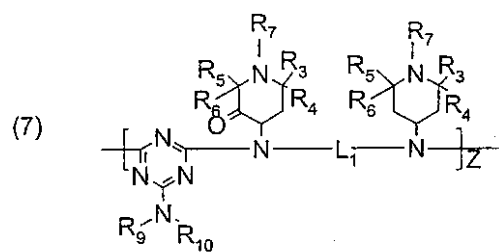


40

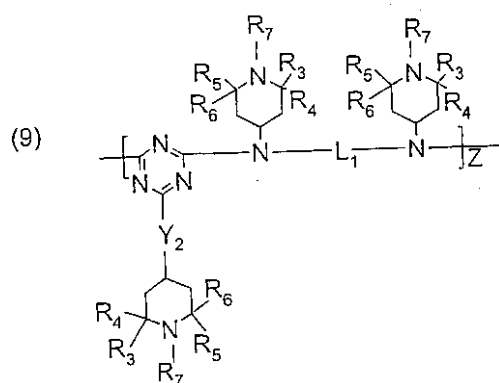
【化 3】



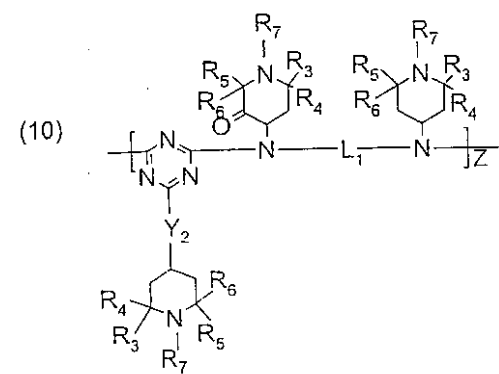
10



20

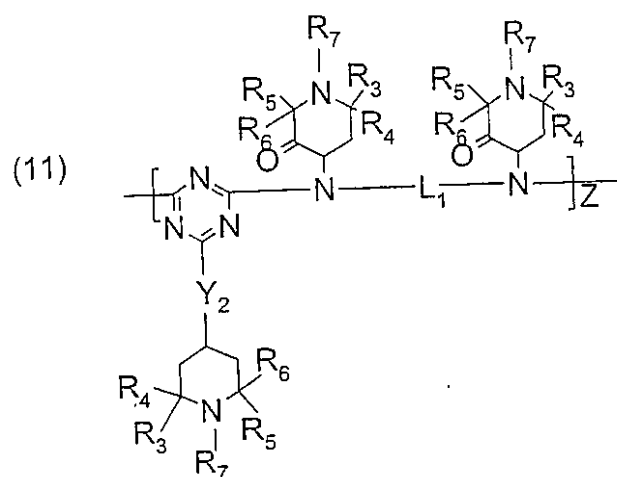


30

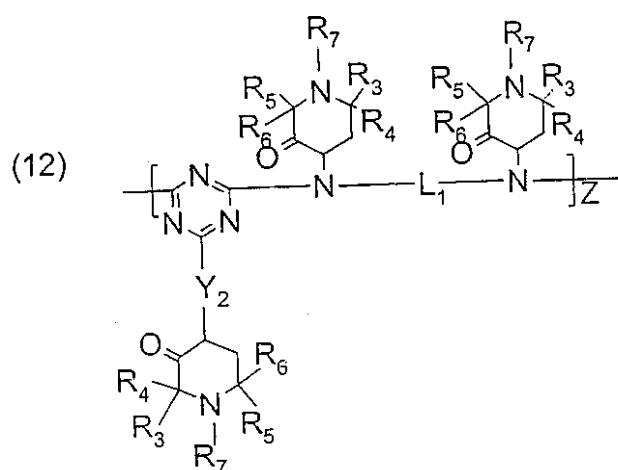


40

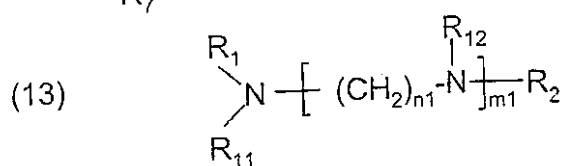
【化 4】



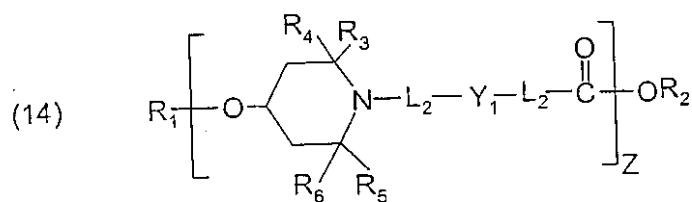
10



20



30



40

式中、

R_1 及び R_2 は、独立して、水素、 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル、置換 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル、 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル、置換 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル、ヘテロアリール、及びアリールから選ばれ、

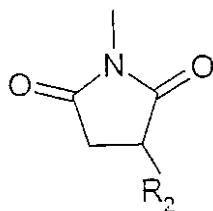
50

R_3 、 R_4 、 R_5 、及び R_6 は、独立して、水素、 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル、置換 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル、 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル、置換 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル、ヘテロアリール、及びアリールから選ばれ、

R_7 は、水素、 $-OR_6$ 、 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル、置換 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル、 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル、置換 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキルから選ばれ、

R_8 は、水素、 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル、置換 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル、 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル、置換 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル、ヘテロアリール、アリール、 $-Y_1-R_1$ 又は下式を有するスクシンイミド基から選ばれ、

【化5】



10

R_9 及び R_{10} は、独立して、水素、 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル、置換 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル、 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル、及び置換 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキルから選ばれ、 R_9 と R_{10} とは集合して、それらが結合している窒素原子と環を形成する二価の基、例えばモルフォリノ、ピペリジノなどを表してもよく、

20

L_1 は、 $C_2 \sim C_{22}$ のアルキレン、 $-(CH_2CH_2-Y_1)_{1-3}-CH_2CH_2-$ 、 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキレン、アリーレン、又は $-CO-L_2-OC-$ から選ばれる二価の結合基であり、

L_2 は、 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキレン、アリーレン、 $-(CH_2CH_2-Y_1)_{1-3}-CH_2CH_2-$ 及び $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキレンから選ばれ、

Y_1 は、 $-OC(O)-$ 、 $-NHC(O)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R_1)-$ から選ばれ

Y_2 は、 $-O-$ 又は $-N(R_1)-$ から選ばれ、

30

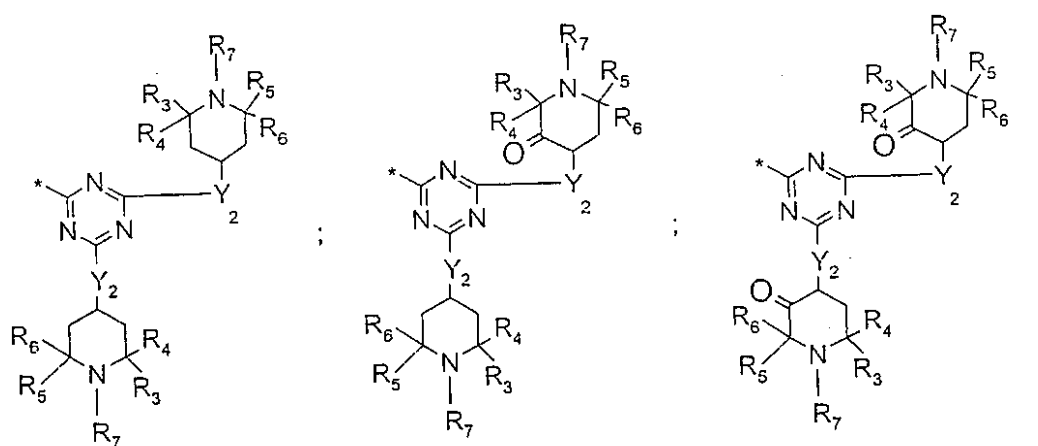
Z は、約20まで、好ましくは約6までの正の整数であり、

m_1 は、0～約10から選ばれ、

n_1 は、2～約12から選ばれる正の整数であり、

R_{11} 及び R_{12} は、独立して、水素、 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル、置換 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル、 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル、置換 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル、ヘテロアリール、アリール、及び基Aから選ばれ、ここで、基Aは、以下の構造から選ばれ、

【化 6】



10

基Aの構造：*は、結合の位置を示す。

式中、 R_{11} 及び R_{12} の少なくとも一つは、基 A であり、そして、H A L S における塩基性窒素原子の数に対する酸性のリン含有化合物におけるリン原子の数の比は、約 0.25 ~ 約 2、好ましくは約 0.5 ~ 約 1.1 である、
を有する化合物から選ばれる、請求項 1 に記載のポリマー化合物。

20

【請求項 3】

(A) 少なくとも一種のポリカーボネート、及び

(B) ポリカーボネート組成物の全重量に対して約 0.01 ~ 約 0.25 重量%の、亜リン酸、リン酸及びポリリン酸から選ばれる一種以上の酸性のリン含有化合物と請求項 2 に記載の一種以上のヒンダートアミン光安定剤との反応によって調製される少なくとも一種の塩、
を含んでなるポリマー組成物。

30

【請求項 4】

前記成分 (B) が、ポリカーボネート組成物の全重量に対して約 0.05 ~ 約 0.15 重量%の少なくとも一種の前記塩を含み、当該式中の R_7 が水素又はアルキルであって、かつ当該塩を形成するヒンダートアミン光安定剤化合物における塩基性窒素原子の数に対する酸性のリン含有化合物におけるリン原子の数の比が、約 0.25 ~ 約 1.1 である、請求項 3 に記載のポリマー組成物。

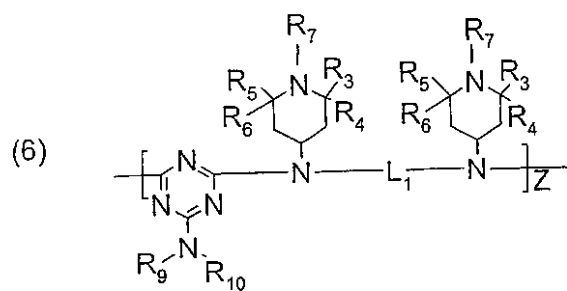
【請求項 5】

(A) 少なくとも一種のポリカーボネート、及び

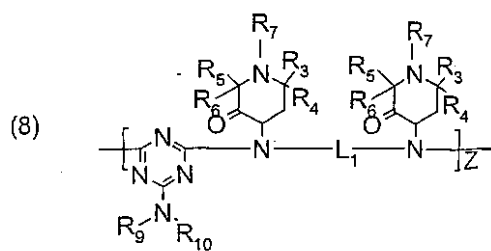
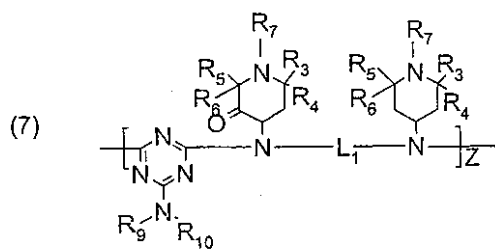
(B) ポリカーボネート組成物の全重量に対して約 0.01 ~ 約 0.25 重量%の、亜リン酸と下式を有するヒンダートアミン光安定剤との反応によって調製される少なくとも一種の塩、
を含んでなるポリマー組成物。

40

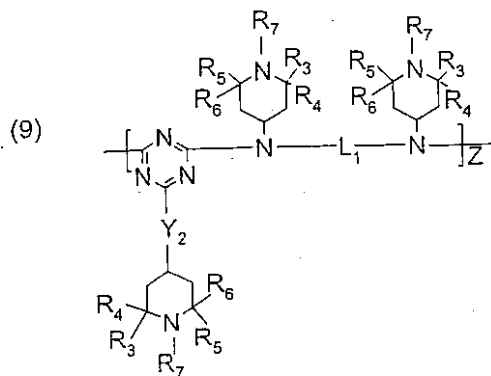
【化 7】



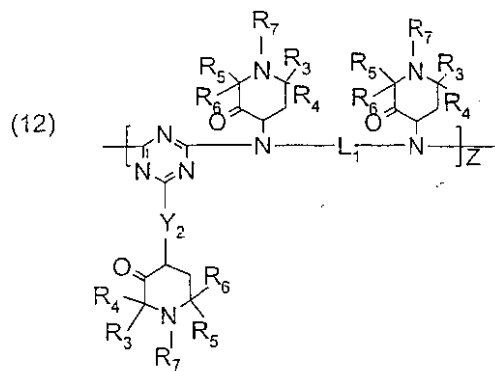
10



20

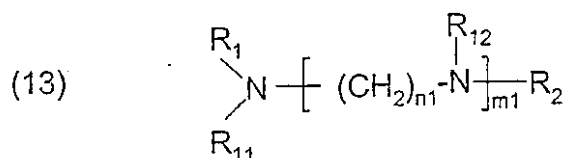


30

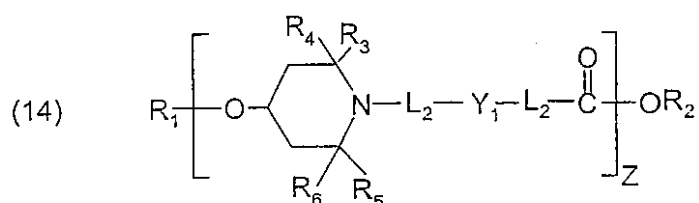


40

【化 8】



10



20

式中、

R_1 及び R_2 は、独立して、水素、 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル、置換 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル、 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル、置換 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル、ヘテロアリール、及びアリールから選ばれ、

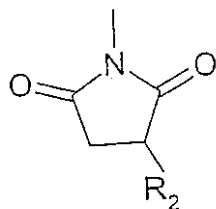
R_3 、 R_4 、 R_5 、及び R_6 は、独立して、水素、 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル、置換 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル、 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル、置換 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル、ヘテロアリール、及びアリールから選ばれ、

R_7 は、水素、 $-OR_6$ 、 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル、置換 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル、 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル、置換 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキルから選ばれ、

R_8 は、水素、 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル、置換 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル、 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル、置換 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル、ヘテロアリール、アリール、 $-Y_1-R_1$ 又は下式を有するスクシンイミド基から選ばれ、

30

【化 9】



40

R_9 及び R_{10} は、独立して、水素、 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル、置換 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル、 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル、及び置換 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキルから選ばれ、 R_9 と R_{10} とは集合して、それらが結合している窒素原子と環を形成する二価の基、例えばモルフォリノ、ピペリジノなどを表してもよく、

L_1 は、 $C_2 \sim C_{22}$ のアルキレン、 $-(CH_2CH_2-Y_1)_{1-3}-CH_2CH_2-$ 、 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキレン、アリーレン、又は $-CO-L_2-OC-$ から選ばれる二価の結合基であり、

50

L_2 は、 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキレン、アリーレン、 $-(CH_2CH_2-Y_1)_{1-3}-CH_2CH_2-$ 及び $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキレンから選ばれ、

Y_1 は、 $-OC(O)-$ 、 $-NHC(O)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R_1)-$ から選ばれ

Y_2 は、 $-O-$ 又は $-N(R_1)-$ から選ばれ、

Z は、約 20 まで、好ましくは約 6 までの正の整数であり、

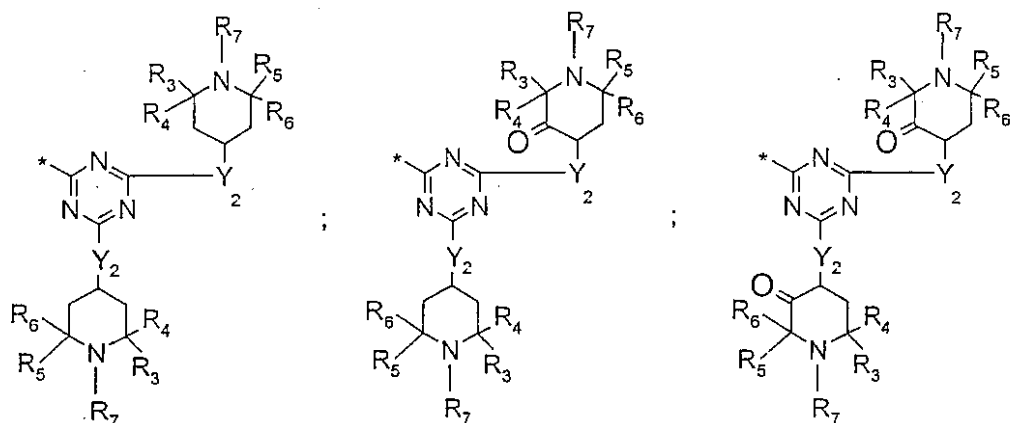
m_1 は、0 ~ 約 10 から選ばれ、

n_1 は、2 ~ 約 12 から選ばれる正の整数であり、

R_{11} 及び R_{12} は、独立して、水素、 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル、置換 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル、 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル、置換 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル、ヘテロアリール、アリール、及び基 A から選ばれ、ここで、基 A は、以下の構造から選ばれ、

10

【化 10】



20

基 A の構造：* は、結合の位置を示す。

式中、 R_{11} 及び R_{12} の少なくとも一つは、基 A であり、そして、HALS における塩基性窒素原子の数に対する酸性のリン含有化合物におけるリン原子の数の比は、約 0.25 ~ 約 2、好ましくは約 0.5 ~ 約 1.1 である。

30

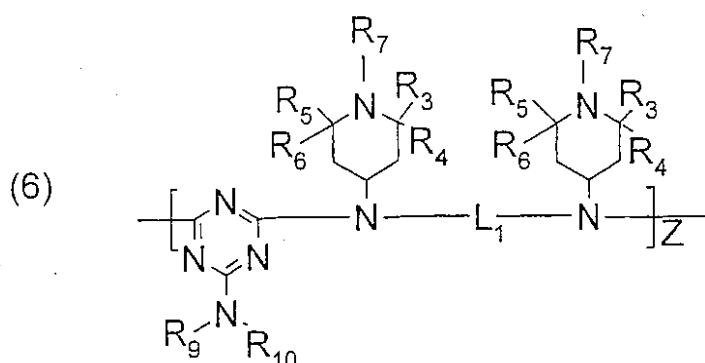
【請求項 6】

(A) 少なくとも一種のポリカーボネート、及び

(B) ポリカーボネート組成物の全重量に対して約 0.01 ~ 約 0.25 重量% の、亜リン酸と下式を有するヒンダートアミン光安定剤との反応によって調製される少なくとも一種の塩、

を含んでなるポリマー組成物。

【化 1 1】



10

式中、

R_1 は、独立して、水素、 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル、置換 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル、 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル、置換 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル、ヘテロアリール、及びアリールから選ばれ、

R_3 、 R_4 、 R_5 、及び R_6 は、独立して、水素、 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル、置換 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル、 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル、置換 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル、ヘテロアリール、及びアリールから選ばれ、

20

R_7 は、水素又は $C_1 \sim C_{22}$ のアルキルから選ばれ、

R_9 及び R_{10} は、独立して、水素、 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル、置換 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル、 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル、及び置換 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキルから選ばれ、 R_9 と R_{10} の少なくとも一つは、水素以外の置換基であり、 R_9 と R_{10} とは集合して、それらが結合している窒素原子と環を形成する二価の基を表してもよく、

L_1 は、 $C_2 \sim C_{22}$ のアルキレン、 $-(CH_2CH_2-Y_1)_{1-3}-CH_2CH_2-$ 、 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキレン、アリーレン、又は $-CO-L_2-OC-$ から選ばれる二価の結合基であり、

30

L_2 は、 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキレン、アリーレン、 $-(CH_2CH_2-Y_1)_{1-3}-CH_2CH_2-$ 及び $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキレンから選ばれ、

Y_1 は、 $-OC(O)-$ 、 $-NHC(O)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R_1)-$ から選ばれ、そして

Z は、約6までの正の整数である。

【請求項7】

成分(B)が、ポリカーボネート組成物の全重量に対して約0.05～約0.15重量%の前記塩を含み、前記式中の $R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = R_7$ がメチルであり、 L_1 がヘキサメチレンであり、そして $(R_9)(R_{10})N-$ が集合してモルフォリノ基を表し、かつ当該塩を形成するヒンダードアミン光安定剤における塩基性窒素原子の数に対する亜膦酸におけるリン原子の数の比が約0.25～約1.1である、請求項6に記載のポリマー組成物。

40

【請求項8】

成分(B)が、ポリカーボネート組成物の全重量に対して約0.05～約0.15重量%の少なくとも一種の前記塩を含み、かつ当該塩を形成するヒンダードアミン光安定剤における塩基性窒素原子の数に対する亜膦酸におけるリン原子の数の比が約0.25～約0.6である、請求項7に記載のポリマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、(A)少なくとも一種のポリカーボネート、及び(B)少なくとも一種の好

50

適なリン含有酸と少なくとも一種の好適なヒンダードアミン光安定剤とからなる一種以上の塩を含むポリマー組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

加水分解安定度は、ポリマーに通常見られる物性である。したがって、より大きな加水分解安定度を有し、そして加工装置に対してより有害の少ないポリマー組成物の提供方法を見出すことが望ましい。

【0003】

米国特許第4,619,956号明細書には、2,2,6,6-テトラアルキルピペリジンヒンダードアミン光安定剤(HALS)及び/又はその付加塩と、熱硬化性アクリル及びアルキッド塗膜を安定化させるために使われるトリアジン紫外線吸収剤とを組み合わせることが開示されている。米国特許第5,714,530号明細書には、非ポリマー2,2,6,6-テトラアルキルピペリジンHALS塩及び/又はその酸性付加塩と、あるポリマー組成物の安定化に使われるトリアジン紫外線吸収剤とを組み合わせることが開示されている。米国特許第6,051,164号明細書には、約50~約5000ppmの少なくとも一種のオルソヒドロキシルトリス-アリアルトリアジン吸光剤と、約500ppm~約1.25%の少なくとも一種のオリゴマーHALS、ポリマーHALS又は少なくとも約500の分子量を有する高分子量HALSとを含むポリマー安定系(ここで、トリアジン吸光剤に対するHALSの重量比は、約3:1~20:1である)を使用することが開示されている。

10

20

【0004】

ポリカーボネート及びポリカーボネート-ポリエステルブレンドについての加水分解安定度に係るリン含有添加剤の有害作用は、米国特許第4,456,717号、同第5,354,791号、同第5,744,526号、同第6,103,796号、同第4,393,158号、及び同第6,107,375号明細書に開示されている。リン含有化合物とオキセタン基を有するシロキサンとを用いて安定化されたポリカーボネートでは、その加水分解安定度が改良されることが、米国特許第4,456,717号明細書に開示されている。また、リン含有化合物と分子当たり少なくとも1個のペンダント環状イミノエーテル基を有するオリゴマー又はポリマーとを用いて安定化されたポリカーボネートでは、その加水分解安定度が改良されることが、米国特許第6,107,375号明細書に開示されている。リン含有化合物とエポキシ化合物とで安定化されたポリカーボネートの場合にも、加水分解安定度が改善されることが、米国特許第4,393,158号明細書に開示されている。リン含有化合物とエポキシ官能基を有するポリエステルとで安定化されたポリカーボネート-ポリエステルブレンドでも、加水分解安定度が改善されることが、米国特許第5,354,791号明細書に開示されている。リン含有化合物とヘキサメチレンテトラミンとを用いて安定化されたポリカーボネートの場合にも、その加水分解安定度が改善されることが、米国特許第5,744,526号明細書に開示されている。特に、米国特許第5,744,526号明細書には、加水分解に対する亜リン酸塩の安定化を図るためにアミンを添加すると、結果としてポリカーボネート組成物の加水分解安定度が改善されることが教示されている。

30

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明では、酸性のリン含有化合物とヒンダードアミン光安定剤(HALS)とをポリカーボネートに配合することによって、その加水分解安定度が予期し得ない程度に改善したポリカーボネート組成物を提供することを目的とする。

【0006】

本発明者らは、ポリカーボネート中にある種の塩が存在すると、結果として、改善された加水分解安定度を示し、加工装置に対する有害性も低減し得ることを見出した。本発明に有用な塩は、ある種の好適な無機酸、例えば亜リン酸と、ある種の好適なヒンダードア

50

ミン光安定剤（HALS）との反応生成物である。

【課題を解決するための手段】

【0007】

よって、本発明によれば、

（A）少なくとも一種のポリカーボネート、及び

（B）一種以上の酸性のリン含有化合物と一種以上のヒンダートアミン光安定剤との反応によって調製される少なくとも一種の塩を含むポリマー組成物が提供される。

【0008】

本発明のその他の実施態様によれば、

10

（A）少なくとも一種のポリカーボネート、及び

（B）当該ポリカーボネートの全重量に対して約10重量%以下、好ましくは約5～10重量%の、一種以上の酸性のリン含有化合物と一種以上のヒンダードアミン光安定剤との反応によって調製される少なくとも一種の塩を含むポリマー濃縮物が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明では、

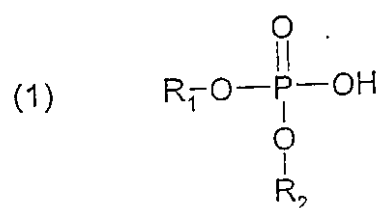
（A）少なくとも一種のポリカーボネート、及び

（B）一種以上の酸性のリン含有化合物と一種以上のヒンダートアミン光安定剤との反応によって調製される塩を含むポリマー組成物が提供され、
ここで、当該リン含有化合物は、下式を有する化合物から選定される。

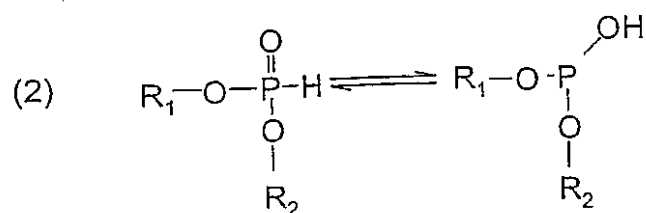
20

【0010】

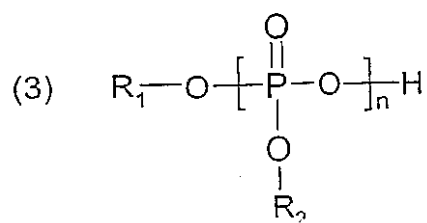
【化 1】



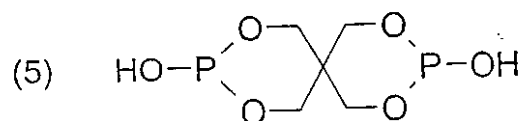
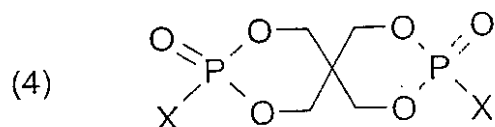
10



20



30



40

【0011】

式中、

R_1 及び R_2 は、独立して、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{22}$ のアルキル、置換 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{22}$ のアルキル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ のシクロアルキル、置換 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ のシクロアルキル、ヘテロアリール、及びアリールであり、

n は、2 ～ 500 であり、そして

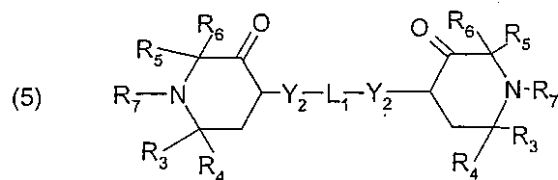
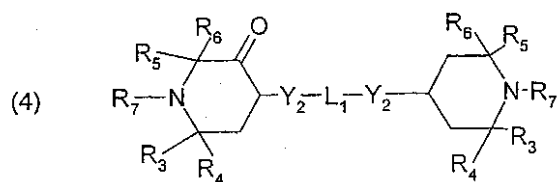
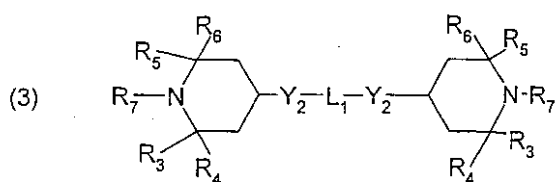
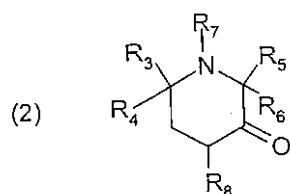
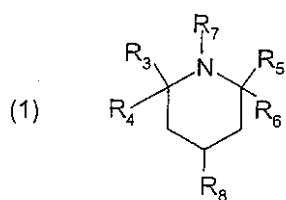
X は、水素及びヒドロキシから選ばれる。

【0012】

そして、当該ヒンダードアミン光安定剤 (HALS) は、下式を有する化合物から選定される。

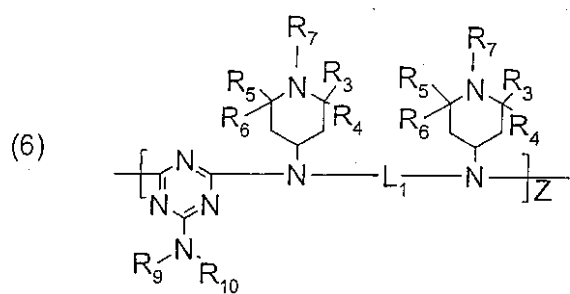
50

【化 2】

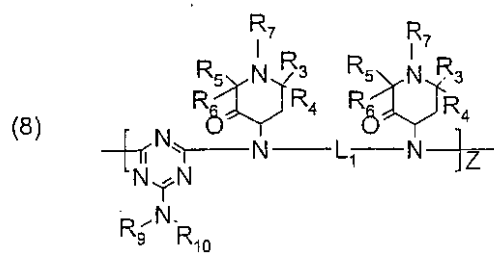
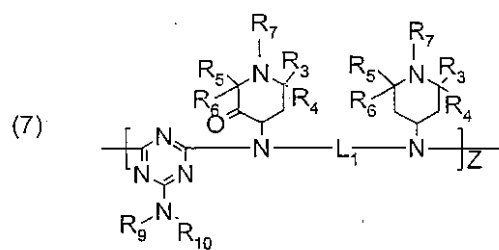


【 0 0 1 3 】

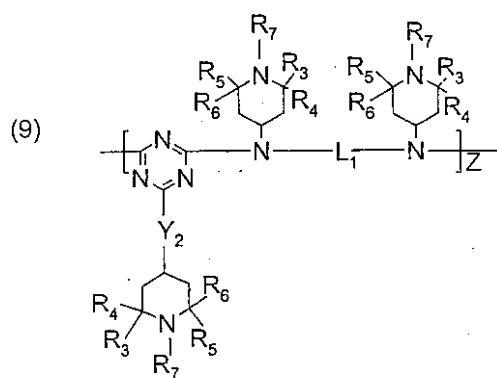
【化 3】



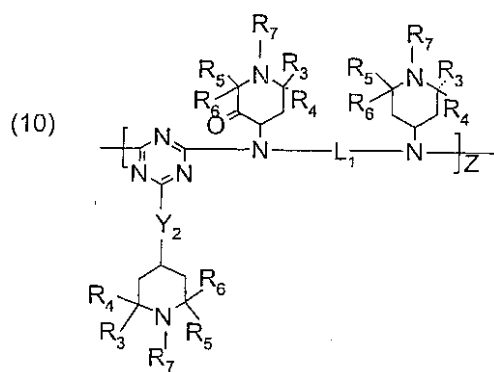
10



20



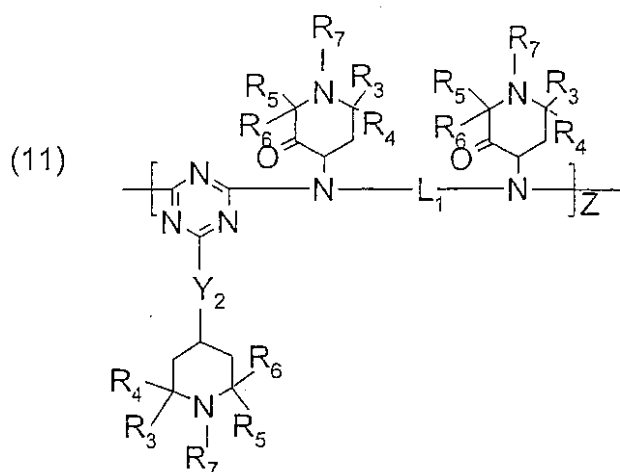
30



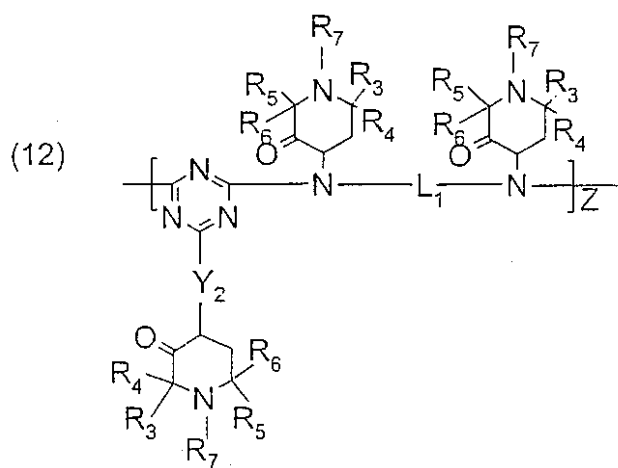
40

【 0 0 1 4 】

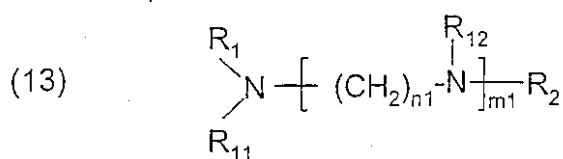
【化 4】



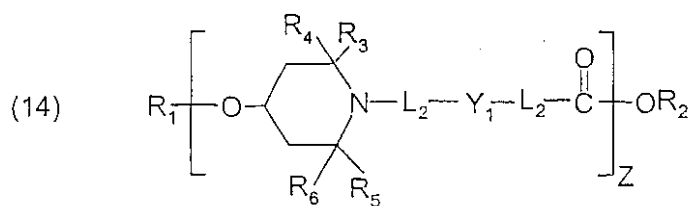
10



20



30



40

【 0 0 1 5 】

式中、

R₃、R₄、R₅、及びR₆は、独立して、水素、C₁～C₂₂のアルキル、置換C₁～C₂₂のアルキル、C₃～C₈のシクロアルキル、置換C₃～C₈のシクロアルキル、ヘテロアリール

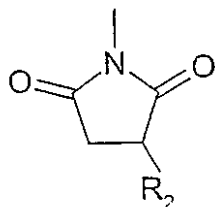
50

、及びアリールであり、

R_7 は、水素、 $-OR_6$ 、 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル、置換 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル、 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル、置換 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキルから選ばれ、

R_8 は、水素、 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル、置換 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル、 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル、置換 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル、ヘテロアリール、アリール、 $-Y_1-R_1$ 又は下式を有するスクシンイミド基から選ばれる。

【化5】



10

R_9 及び R_{10} は、独立して、水素、 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル、置換 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル、 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル、及び置換 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキルから選ばれ、 R_9 と R_{10} とは集合して、それらが結合している窒素原子と環を形成する二価の基、例えばモルフォリノ、ピペリジノなどを表してもよい。

20

【0016】

L_1 は、 $C_2 \sim C_{22}$ のアルキレン、 $-(CH_2CH_2-Y_1)_{1-3}-CH_2CH_2-$ 、 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキレン、アリーレン、又は $-CO-L_2-OC-$ から選ばれる二価の結合基であり、

L_2 は、 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキレン、アリーレン、 $-(CH_2CH_2-Y_1)_{1-3}-CH_2CH_2-$ 及び $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキレンから選ばれ、

Y_1 は、 $-OC(O)-$ 、 $-NHC(O)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R_1)-$ から選ばれ

Y_2 は、 $-O-$ 又は $-N(R_1)-$ から選ばれ、

Z は、約20まで、好ましくは約6までの正の整数であり、

30

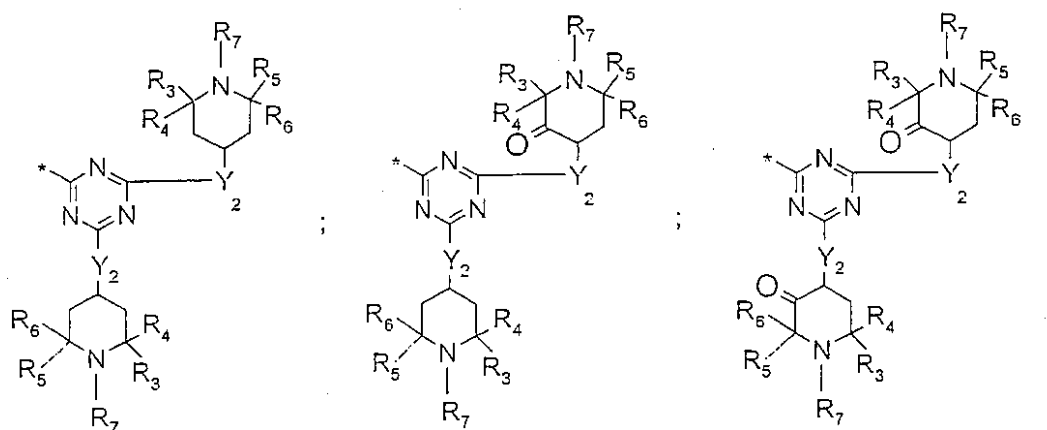
m_1 は、0～約10から選ばれ、

n_1 は、2～約12から選ばれる正の整数である。

【0017】

R_{11} 及び R_{12} は、独立して、水素、 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル、置換 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル、 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル、置換 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル、ヘテロアリール、アリール、及び基Aから選ばれ、ここで、基Aは、以下の構造から選ばれる。

【化 6】



10

基Aの構造：*は、結合の位置を示す。

式中、 R_{11} 及び R_{12} の少なくとも一つは、基 A であり、そして、当該 H A L S における塩基性窒素原子の数に対する酸性のリン含有化合物におけるリン原子の数の比は、約 0 . 2 5 ~ 約 2、好ましくは約 0 . 5 ~ 約 1 . 1 である。

20

【0018】

用語「 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル」は、1 個 ~ 1 2 個の炭素を有する飽和炭化水素基を示し、それは、直鎖又は分枝鎖であってよい。かかる $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル基には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソプロピル、イソブチル、t - ブチル、ネオペンチル、2 - エチルヘプチル、2 - エチルヘキシルなどが挙げられる。用語「置換 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル」は、ヒドロキシ、ハロゲン、シアノ、アリール、ヘテロアリール、 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル、置換 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ のアルコキシ、 $C_2 \sim C_6$ のアルカノイルオキシなどから選ばれる 1 個以上の置換基で置換されてもよい上記したような $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル基を示す。

30

【0019】

用語「 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル」は、3 個 ~ 8 個の炭素原子を含有する脂環式炭化水素基を示すために使用されている。用語「置換 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル」は、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル、 $C_1 \sim C_6$ のアルコキシ、ヒドロキシ、ハロゲンなどから選ばれる少なくとも 1 個の基を含有する上記したような $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル基を示すために使用されている。

【0020】

用語「アリール」は、共有芳香環構造に 6 個、1 0 個又は 1 4 個の炭素原子を含有する芳香族基、及び $C_1 \sim C_6$ のアルキル； $C_1 \sim C_6$ のアルコキシ；フェニル、及び $C_1 \sim C_6$ のアルキル； $C_1 \sim C_6$ のアルコキシ；ハロゲンなどで置換されたフェニル； $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル；ハロゲン；ヒドロキシ；シアノ、トリフルオロメチルなどから選ばれる 1 個以上の基で置換されたこれらの基を示すために使用されている。典型的なアリール基には、フェニル、ナフチル、フェニルナフチル、アントリル（アントラセニル）などが含まれる。用語「ヘテロアリール」は、2 個 ~ 約 1 0 個の炭素原子と結合して、硫黄、酸素、窒素又はこれらの組み合わせから選ばれる少なくとも 1 個のヘテロ原子を含有する共役環式基、並びに当該アリール基に可能な置換基として上記した基で置換されたこれらのヘテロアリール基を記載するために使用されている。典型的なヘテロアリール基には、2 - 及び 3 - フリル、2 - 及び 3 - チエニル、2 - 及び 3 - ピロリル、2 - 、3 - 及び 4 - ピリジル、ベンゾチオフェン - 2 - イル、ベンゾチアゾール - 2 - イル、ベンゾオキサゾール -

40

50

2 - イル、ベンズイミダゾール 2 - イル、1, 3, 4 - オキサジアゾール - 2 - イル、1, 3, 4 - チアジアゾール - 2 - イル、1, 2, 4 - チアジアゾール - 5 - イル、イソチアゾール - 5 - イル、イミダゾール - 2 - イル、キノリルなどが含まれる。

【0021】

用語「 $C_1 \sim C_6$ のアルコキシ」及び「 $C_2 \sim C_6$ のアルカノイルオキシ」は、それぞれ、基 - O - $C_1 \sim C_6$ のアルキル及び - OCO $C_1 \sim C_6$ のアルキルを表すために使用され、ここで、「 $C_1 \sim C_6$ のアルキル」は、直鎖又は分枝鎖であってよく、更に、ハロゲン、メトキシ、エトキシ、フェニル、ヒドロキシ、アセチルオキシ及びプロピオニルオキシから選ばれる一つ以上の基で置換されてもよい、1 ~ 6 個の炭素原子を有する飽和炭化水素を示す。用語「ハロゲン」は、フッ素、塩素、臭素、及び沃素を示すために使用されている。しかしながら、塩素及び臭素が好ましい。

10

【0022】

用語「 $C_2 \sim C_{22}$ のアルキレン」は、2 ~ 22 個の炭素を有し、直鎖又は分枝鎖であってよく、また、ヒドロキシ、ハロゲン、 $C_1 \sim C_6$ のアルコキシ、 $C_2 \sim C_6$ のアルカノイルオキシ及びアリールから選ばれる一つ以上の基で置換されてもよい、二価の炭化水素基を示すために使用されている。用語「 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキレン」は、3 ~ 8 個の炭素原子を有する二価の脂環式基を示すために使用されており、これらは、選択的に、一個以上の $C_1 \sim C_6$ のアルキル基で置換されていてもよい。用語「アリーレン」は、1, 2 - 、1, 3 - 、及び1, 4 - フェニレン基を示すために使用されており、これらは、選択的に、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル、 $C_1 \sim C_6$ のアルコキシ及びハロゲンで置換されていてもよい。

20

【0023】

本発明によって提供される新規な組成物の成分 (B) からなる塩は、適当な方法で、酸性のリン含有化合物とヒンダードアミン光安定剤とを一緒にすることによって調製されてよい。好適な方法は、当該酸性のリン含有酸と当該ヒンダードアミン光安定剤とを接触させることを含むいずれの手段であってもよい。例えば、酸性のリン含有化合物とヒンダードアミン光安定剤が適当な溶媒中に溶解されて、該溶液が混合され、続いて反応生成物が沈降されてもよく、また、溶媒無しで、当該酸性のリン含有酸とヒンダードアミン光安定剤とが混合されてもよい。

【0024】

ヒンダードアミン光安定剤における塩基性窒素原子に対する酸性のリン含有化合物におけるリン原子の数の比は、約 0.05 ~ 約 2 の範囲であってよく、好ましくは、約 0.25 ~ 約 1.1 である。大過剰な未反応のリン含有酸性化合物が含まれる組成物では、濃縮物の製造時に、加工装置を腐食するに至り、またポリマーの加水分解安定度に有害な作用をもたらすことになる。

30

【0025】

本発明の新規な組成物の成分 (B) を構成する単独塩又は複数塩は、典型的に、当該組成物の全量、即ち、成分 (A) のポリカーボネート、当該塩及び、例えば安定剤及び顔料及び着色剤のような任意の付加的成分の全量に対して約 0.01 ~ 約 0.25 重量% の濃度で存在する。この範囲内にある塩 (B) の濃度は、一般に、ポリカーボネートの加水分解安定度を改善するために有効である。当該塩の濃度は、約 0.05 ~ 0.15 重量% (同じ基準で) であることが好ましい。

40

【0026】

ポリカーボネートは、通常、金属触媒を用いて作られることはないが、それは可能である。当該ポリカーボネートには、金属触媒が 10 ~ 200 ppmw の量で残留して含まれることがある。より典型的には、約 20 ~ 100 ppmw の濃度で金属触媒は残留する。金属触媒残留物の付加源は、当該ポリカーボネートとブレンドされるポリマーに一因がある。例えば、ポリエステルには、10 ~ 200 ppmw の金属触媒残留物が含まれている。金属加工装置の腐食は、ポリカーボネート成分 (A) における付加的な金属汚染源である。例えば、304 及び 316 ステンレス鋼には、マンガン、クロム及びニッケル含まれている。本発明による成分 (B) の塩では、当該ポリカーボネートが金属触媒を用いて調

50

製される場合であっても、あるいは金属汚染物が含まれる場合であっても、あるいは金属触媒残留物を含むポリマーとブレンドされる場合であっても、かかるポリカーボネートに対して改善された加水分解安定度並びに改善された着色がもたらされるように、当該ポリカーボネート組成物に用いることが可能である。

【 0 0 2 7 】

酸性のリン含有化合物は、好ましくは、亜リン酸、リン酸及びポリリン酸であり、最も好ましくは、亜リン酸である。

【 0 0 2 8 】

好適なヒンダードアミン光安定剤 (HALS) の具体例には、C y a s o r b U V - 3 3 4 6 (Cytec industries, CAS# 90751-07-8)、C y a s o r b U V - 3 5 2 9 (Cytec industries, CAS# 193098-40-7)、C y a s o r b U V - 3 6 4 1 (Cytec industries, CAS# 106917-30-0)、C y a s o r b U V - 3 5 8 1 (Cytec industries, CAS# 79720-19-7)、C y a s o r b U V - 3 8 5 3 (Cytec industries, CAS# 167078-06-0)、C y a s o r b U V - 3 8 5 3 S (Cytec industries, CAS# 24860-22-8)、T i n u v i n 6 2 2 (Ciba Specialty Chemicals, CAS# 65447-77-0)、T i n u v i n 7 7 0 (Ciba Specialty Chemicals, CAS# 52829-07-9)、T i n u v i n 1 4 4 (Ciba Specialty Chemicals, CAS# 63843-89-0)、T i n u v i n 1 2 3 (Ciba Specialty Chemicals, CAS# 129757-67-1)、C h i m a s s o r b 9 4 4 (Ciba Specialty Chemicals, CAS# 71878-19-8)、C h i m a s s o r b 1 1 9 (Ciba Specialty Chemicals, CAS# 106990-43-6)、C h i m a s s o r b 2 0 2 0 (Ciba Specialty Chemicals, CAS# 192268-64-7)、L o w i l l i t e 7 6 (Great Lakes Chemical社, CAS# 41556-26-7)、L o w i l l i t e 6 2 (Great Lakes Chemical社, CAS# 65447-77-0)、L o w i l l i t e 9 4 (Great Lakes Chemical社, CAS# 71878-19-8)、U v a s i l 2 9 9 L M (Great Lakes Chemical社, CAS# 182635-99-0)、及びU v a s i l 2 9 9 H M (Great Lakes Chemical社, CAS# 182635-99-0)、D a s t i b 1 0 8 2 (Vocht a.s., CAS# 131290-28-3)、U v i n u l 4 0 4 9 H (BASF社, CAS# 109423-00-9)、U v i n u l 4 0 5 0 H (BASF社, CAS# 124172-53-8)、U v i n u l 5 0 5 0 H (BASF社, CAS# 199237-39-3)、M a r k L A 5 7 (Asahi Denka 社, CAS# 64022-61-3)、M a r k L A 5 2 (Asahi Denka 社, CAS# 91788-83-9)、M a r k L A 6 2 (Asahi Denka 社, CAS# 107119-91-5)、M a r k L A 6 7 (Asahi Denka 社, CAS# 100631-43-4)、M a r k L A 6 3 (Asahi Denka 社, CAS# 115055-30-6)、M a r k L A 6 8 (Asahi Denka 社, CAS# 100631-44-5)、H o s t a v i n N 2 0 (Clariant社, CAS# 95078-42-5)、H o s t a v i n N 2 4 (Clariant社, CAS# 85099-51-1)、H o s t a v i n N 3 0 (Clariant社, CAS# 78276-66-1)、D i a c e t a m - 5 (GTPZAB Gigena Truda, USSR, CAS# 76505-58-3)、U v a s o r b - H A 8 8 (3V Sigma, CAS# 136504-96-6)、G o o d r i t e U V - 3 0 3 4 (BF Goodrich Chemical社, CAS# 71029-16-8)、G o o d r i t e U V - 3 1 5 0 (BF Goodrich Chemical社, CAS# 96204-36-3)、G o o d r i t e U V - 3 1 5 9 (BF Goodrich Chemical社, CAS# 130277-45-1)、S a n d u v o r 3 0 5 0 (Clariant社, CAS# 85099-51-0)、S a n d u v o r P R - 3 1 (Clariant社, CAS# 147783-69-5)、U V C h e c k A M 8 0 6 (Ferro 社, CAS# 154636-12-1)、S u m i s o r b T M - 0 6 1 (Sumitomo Chemical 社, CAS# 84214-94-8)、S u m i s o r b L S - 0 6 0 (Sumitomo Chemical 社, CAS# 99473-08-2)、U v a s i l 2 9 9 L M (Great Lakes Chemical 社, CAS# 164648-93-5)、U v a s i l 2 9 9 H M (Great Lakes Chemical 社, CAS# 164648-93-5)、N y l o s t a b S - E E D (Clariant社, CAS# 42774-15-2)が含まれるが、これらに限定されない。更なる好ましいヒンダードアミン光安定剤は、プラスチック添加剤ハンドブック第5版 (Plastic Additives Handbook 5th Edition) (Hanser Gardner Publications 社、米国、オハイオ州、シンシナティ、2001年)に掲載されている。

【 0 0 2 9 】

具体例及びその同効物において、C h i m a s s o r b 9 4 4 (Ciba Specialty Chem 50

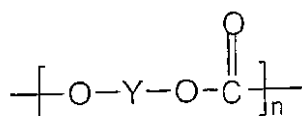
icals, CAS# 71878-19-8)、C y a s o r b U V - 3 5 2 9 (Cytec industries, CAS# 193098-40-7)、C h i m a s s o r b 1 1 9 (Ciba Specialty Chemicals, CAS# 10699 0-43-6) 及び T i n u v i n 7 7 0 (Ciba Specialty Chemicals, CAS# 52829-07-9) を更にここに記載するが、これらは、好ましいヒンダードアミン光安定剤の特定具体例である。好ましいヒンダードアミン光安定剤のグループには、前記式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)及び(12) (式中、基 R_7 は、水素又はアルキルである。)を有するものが含まれる。その最も好ましいものは、C y a s o r b U V - 3 5 2 9 (Cytec industries, CAS# 193098-40-7) のような分子量が約 1 0 0 0 より大きい高分子量 H A L S である。最も好ましい H A L S は、前記したその式中、 $R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = R_7 =$ メチル、 $(R_9)(R_{10})N -$ が集合したモルフォリノを表し、 L_1 が $C_1 \sim C_6$ のアルキレンであり、そして Z が 1 ~ 6 である場合の式(6)に相当する。

10

【0030】

本明細書で用いられる用語「ポリカーボネート」には、下記式の繰り返し単位又は残基を含むそれらのポリカーボネートが含まれる。

【化7】



20

当該式中の Y は、式 $\text{HO}-Y-\text{OH}$ からなるジヒドロキシ芳香族化合物もしくはジヒドロキシ脂肪族化合物から誘導された二価の芳香族基もしくは脂肪族基である。典型的なジヒドロキシ芳香族化合物は、ビスフェノール A としても知られている 2,2 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)メタン、2,2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル)プロパン、4,4 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ヘブタン、2,2 - (3,5,3',5' - テトラクロロ - 4,4' - ジヒドロ - フェニル)プロパン、2,2 - (3,5,3',5' - テトラプロモ - 4,4' - ジヒドロキシフェノール)プロパン、3,3' - ジクロロ - 3,3' - ジクロロ - 4,4' - ジヒドロキシジフェニル)メタン、2,2' - ジヒドロキシフェニルスルホン、及び 2,2' - ジヒドロキシフェニルスルフィドである。最も好ましくは、 $\text{HO}-Y-\text{OH}$ が 2,2 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル)プロピルであり、その場合には、当該ポリカーボネートは、「ビスフェノール A ポリカーボネート」である。ジヒドロキシ脂肪族化合物の具体例には、1,4 - シクロヘキサンジメタノール、1,2 - プロパンジオール、1,3 - プロパンジオール、1,4 - ブタンジオール、2,2 - ジメチル - 1,3 - プロパンジオール、1,6 - ヘキサンジオール、2,6 - デカヒドロナフタレンジメタノール、1,2 - シクロヘキサンジオール、1,4 - シクロヘキサンジオール、1,2 - シクロヘキサンジメタノール、1,3 - シクロヘキサンジメタノール、イソソルビッド、4,4' - イソプロピリデンジシクロヘキサノール、2,2,4,4 - テトラメチルシクロブタン - 1,2 - ジオール、2,8 - ビス - (ヒドロキシメチル) - トリシクロ - [5.2.1.0] - デカン (式中、 Z は 3,4,又は 5 を表す。) 、及び炭素鎖に 1 個以上の酸素を含有するジオール、例えばジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールなどが含まれる。一般に、これらのジオールは、2 ~ 18 個の、好ましくは 2 ~ 8 個の炭素原子を有する。脂環式ジオールは、そのシスもしくはトランスの形態で、あるいは両形態の混合物として用いられてよい。また、分枝したポリカーボネートも、本発明では有用である。

30

40

【0031】

50

本発明の上記した実施態様の成分(A)を含むポリカーボネートは、ジヒドロキシ芳香族化合物を、例えばホスゲン、ハロホルメートもしくはカーボネートエステルのようなカーボネート先駆体、分子量調節剤、酸受容体及び触媒と反応させる周知な方法によって調製されてよい。ポリカーボネートの調製方法は、当該分野では知られており、例えば、米国特許第4,452,933号明細書に記載されている。当該明細書は、これを援用したことによって本明細書中に含める。

【0032】

好適なポリカーボネート先駆体の具体例には、カルボニルブロミド、カルボニルクロリド、及びそれらの混合物；ジフェニルカーボネート、ジ(ハロフェニル)-カーボネート、例えばジ(トリクロロフェニル)カーボネート、ジ(トリプロモフェニル)カーボネートなど；ジ(アルキルフェニル)カーボネート、例えばジ(トリル)カーボネート；ジ(ナフタリル)カーボネート；ジ(クロロナフチル)カーボネート、又はこれらの混合物；及び二価フェノールのビス-ハロホルメートが含まれる。

10

【0033】

好適な分子量調節剤には、フェノール、シクロヘキサノール、メタノール、アルキル化フェノール、例えばオクチルフェノール、パラ-t-ブチルフェノールなど、が含まれる。その好ましい分子量調節剤は、フェノール又はアルキル化フェノールである。

【0034】

酸受容体は、有機もしくは無機酸のいずれの受容体であってもよい。好適な有機酸受容体は、第三アミンであり、ピリジン、トリエチルアミン、ジメチルアニリン、トリブチルアミンなどのような物質が含まれる。無機酸の受容体は、水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、又はアルカリもしくはアルカリ土類金属のリン酸塩であってもよい。

20

【0035】

使用できる触媒は、典型的に、当該モノマーの重合をホスゲンで促進させるものである。好適な触媒には、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、N,N-ジメチルアニリンのような第三アミン、例えばテトラエチルアンモニウムブロミド、セチルトリエチルアンモニウムブロミド、テトラ-n-ヘプチルアンモニウムヨージド、テトラ-n-プロピルアンモニウムブロミド、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヨージド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリドのような第四アンモニウム化合物、及び例えばn-ブチルトリフェニルホスフォニウムブロミド及びメチルトリフェニルホスフォニウムブロミドのような第四ホスフォニウム化合物が含まれる。

30

【0036】

また、成分(A)のポリカーボネートは、米国特許第3,169,121号、同第3,207,814号、同第4,194,038号、同第4,156,069号、同第4,430,484号、同第4,465,820号、及び同第4,981,898号明細書に記載されるもののようなコポリエステルカーボネートであってもよい。これらの全ては、ここに参照したことにより本明細書に含める。

【0037】

本発明に有用なコポリエステルカーボネートは、商業的に入手可能である。それらは、典型的に、少なくとも一種のジヒドロキシ芳香族化合物と、ホスゲン及び少なくとも一種のジカルボン酸クロリド、特にイソフタロイルクロリド、テトラフタロイルクロリド、又は両者の混合物とを反応させることによって得られる。

40

【0038】

本発明では、改善された加水分解安定度を示すポリカーボネートが提供される。好適なヒンダードアミン光安定剤[成分(B)]と酸性のリン含有化合物との塩は、これに、加水分解安定度を与えるのに有用である。

【0039】

本発明のその他の実施態様には、
(A) 少なくとも一種のポリカーボネート、及び

50

(B) ポリカーボネートの全重量に対して約 10 重量%まで、好ましくは約 5 ~ 10 重量%の、一種以上の酸性のリン含有化合物と一種以上のヒンダードアミン光安定剤との反応によって調製される少なくとも一種の塩、を含むポリマー濃縮物がある。

【0040】

また、本発明の組成物には、更に、(C) 水、(D) 有機着色剤、無機着色剤及び/又は白色顔料、例えば TiO_2 、 ZnO 及びバライト、のような着色剤及び顔料、(E) 耐衝撃性改良剤、可塑剤、ハロゲン化難燃剤、充填剤、非ハロゲン化難燃剤、相乗剤、加工助剤、ホスフィット安定剤、ホスフォニット安定剤及び当業者に知られるその他の安定剤、及び(F) 再生ポリマーからなる群より選ばれる一種以上の化合物が含まれてもよい。

10

【0041】

用語「ホスフィット安定剤」及び「ホスフォニット安定剤」とは、当業者に知られ、そして プラスチック添加剤ハンドブック第5版 (Hanser Gardner Publications 社、米国、オハイオ州、シンシナティ、2001年) の109 ~ 112 頁に挙げられる構造によって表される第二酸化防止剤を指す。その全体を参照することによって、これを本明細書に含める。いくつかの通常のホスフィット安定剤は、次のとおりである。Ultranox 626 (GE Specialty Chemicals, CAS# 26741-53-7)、Irgafos 168 (Ciba Specialty Chemicals, CAS# 31570-04-4)、Weston 619 (GE Specialty Chemicals, CAS# 3806-34-6) 及び Doverphos S-9228 (Dover Chemicals, CAS# 154862-43-8)。

20

【0042】

用語「ハロゲン化難燃剤」は、一種以上の次のフッ素、塩素、臭素、及び沃素を含むことができ、ポリマー組成物の易燃性を低下させるように作用する化合物として定義される。臭素化ポリカーボネート、臭素化ポリスチレンなどのような臭素を含む化合物が、一層好ましい。

【0043】

本明細書で規定されるような、リン含有酸とヒンダードアミン光安定剤との塩は、市販のある種のホスフィット、亜リン酸、リン酸、及びポリリン酸の加水分解生成物に比して、加工装置に対する腐食量を低減させ、それによってポリマー組成物の色を改善し、また加工装置の寿命を改善する。

30

【0044】

本発明によって提供される組成物は、厚手シート、押出シート用のキャップ層、押出フィルム用のキャップ層、熱成形可能なシート製品、射出成型製品、薄層フィルム、厚層フィルム、薄層フィルムを用いて作られた製品、厚層フィルムを用いて作られた製品、厚手シートを用いて作られた製品、多層フィルム、二重壁シート、三重壁シートなどの特性を改善するために有効である。

【実施例】

【0045】

本発明について、更に、好ましい実施態様からなる以下の実施例によって説明するが、これらの実施例は、単に説明の目的のためにのみ含まれ、他に格別な指示がない限り、本発明の技術的範囲を限定する意図がないことが理解されよう。他に指示がない限り、全ての重量%は、ポリマー組成物の全重量に基づいており、全ての分子量は、重量平均分子量である。また、全てのパーセントは、他に指示がない限り、重量による。R基、Y基、Z基、m群又はn群が本明細書中に定義されている場合には、当該特定の基又は群に係る定義は、他に特定が無い限り、それが多種多様な式又はタイプの化合物に用いられるか否かに拘わらず、当該記載の全てを通じて同じものとして維持されている。

40

【0046】

実験条件

実施例では、次の手順に従った。ポリカーボネート - ポリエステルブレンドの加水分解安定度に係る添加剤の効果を評価するために、サンプルを20ミルフィルムから切断し、

50

次いで、少量の水を入れた密封したジャーの蒸気空間に当該フィルムを吊り下げることによって70 及び100%の相対湿度に曝し、そして70 にセットした強制通風炉内に置いた。その後、少量のサンプルを周期的に取り出して、当該ポリエステルとポリカーボネート成分に係る分子量分布を、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)を用いて決定した。ポリカーボネート留分のGPC法は、最初に当該ブレンドをテトラヒドロフランに浸漬して、選択的に当該ポリカーボネートを抽出することから行った。このポリカーボネート留分を分析するために用いたGPC設備は、Perkin-Elmer LC-250のポンプ、Perkin-Elmer LC-600の試料採取器、及び265nmで操作するPerkin-Elmer LC-235フォトダイオードアレーの紫外線検出器からなっていた。使用したカラムは、Polymer Laboratories製のPlgel 5-micron gurd、Mixed-C、及びOligoporeであった。この分子量分布は、検量用の単分散ポリスチレン標準及び文献で利用可能なポリスチレン及びポリカーボネート用のMark-Houwink定数を用いて、コンピューターで算出した。ポリエステル留分に用いた溶媒は、ポリカーボネート用にも良好な溶媒である、70/30v/vのヘキサフルオロイソプロパノール/塩化メチレン混合物であった。使用したGPC設備は、Perkin-Elmer LC-250のポンプ、Perkin-Elmer LSS-200の試料採取器、及び285nmで操作するPerkin-Elmer LC-95 UV/VISの検出器からなっていた。285nmでのテレフタレート系コポリエステルの吸収係数は、ポリカーボネートに係る係数よりも相当大きく、そのため、当該方法では、選択的にポリエステルを検出する。使用したカラムは、Polymer Laboratories製のPlgel 5-micron gurd及びMixed-Cであった。この分子量分布は、検量用の単分散ポリスチレン標準及び当該溶媒中で測定されるポリスチレン用のMark-Houwink定数を用いて、コンピューターで算出した。それぞれのポリエステル用の共通検量定数を選定して、光の散乱測定によって特徴付けられる一連のサンプルに係る正確な分子量の値を得た。

【0047】

当該ポリマーフィルムの色を、バージニア州、レストンにあるHunter Associates Laboratory社製造になるHunter Lab超スキャン比色計を用いて、慣用の方法で測定した。この装置は、Hunter Lab共通ソフトウェア(バージョン3.8)を用いて操作した。当該装置の検量と操作は、Hunter Labユーザーマニュアルに従い、そして多くは共通ソフトウェアに管理させた。比色計における結果を再現するために、その指示書にしたがって装置を作動させ、次の試験パラメータ：D65光源(デイルイト、6,500°K色温度)、反射率モード、巨大面視覚、正反射閉込、CIE 10°観測装置を使用し、出力にはCIE L*, a*, b*を用いる。正のb*値における増加は黄色度を示し、他方、b*の数値における減少は、黄色度の減退を示す。色測定と実行は、より詳細に、Anni Berger-Schunn著の「Practical Color Measurement(実用色測定)」、ニューヨーク州、Wiley、39~56頁及び91~98頁(1994年)で論じられている。20ミルのフィルムの場合、好ましくはb*値は+0.75未満であり、より好ましくは約+0.25~約-0.25である。

【0048】

実施例1~5

これらの実施例は、ポリカーボネート-ポリエステルブレンドの加水分解安定度に係る市販のホスフィット安定剤についての有害作用を説明する。当該ポリエステル、ポリエステルAは、約0.74の固有粘度を有し、約100ppmwのチタン金属を含有する、74モル%のテレフタル酸残分、26モル%のイソフタル酸残分及び100モル%の1,4-シクロヘキサジメタノール残分からなるポリエステルであり、そして、当該ポリカーボネート、ポリカーボネートAは、Makrolon 2608としてBayerによって供給されるビスフェノールAポリカーボネートである。次の市販のホスフィットを使用した。Ultranox 626(GE Specialty Chemicals, CAS# 26741-53-7、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ィット)、Ultranox 6

4 1 (GE Specialty Chemicals, CAS# 26741-53-7、2,4,6 - トリ - t - ブチルフェニル - 2 - ブチル - 2 - エチル - 1,3 - プロパンジオールホスフィット)、Weston 6 1 9 (GE Specialty Chemicals, CAS# 3806-34-6、ジステアリルペンタエリスリトールジスルフィット) 及び Doverphos S - 9 2 2 8 (Dover Chemicals, CAS# 15486 2-43-8、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ィット)。当該ジスルフィット安定剤は、19 mm APV の二軸スクリュウ押出機を用いて、250、200 rpm 下、約5ポンド/時間の速度でポリエステルAと共に予備混練して、5%のホスフィット安定剤を含有する濃縮物を得た。ポリエステルAとポリカーボネートAのブレンドを、それぞれが0.5重量%の表1に報告するような種々のホスフィット安定剤と共に、3:1の重量比のポリエステルAとポリカーボネートAとを熔融混合することによって調製した。このブレンドを、1インチのKillion 単軸スクリュウ押出機を用いて、275、70 rpm 下で押出し、20ミルのキャストフィルムを作製した。続いて、当該フィルムを、70、100%の相対湿度下で3週間まで調湿し、前記したGPCによって、ポリエステルA及びポリカーボネートA成分の分子量を決定した。結果を表1に示す。表1に示されるように、ホスフィット安定剤を添加すると、当該ブレンドの色が改善される(即ち、低下した b^* によって表されるように黄色が減退)が、このホスフィットは、ポリエステルA及びポリカーボネートA成分の両者に係る分子量における著しい低下によって示されるように、当該ブレンドの加水分解安定度に有害である。

10

【0049】

【表 1】

表 1

実施例	ホスフィット	20 ミル CIE b *	加水分解安定度 70℃ 100%相対湿度				
			暴露 (週間)	ポリエステルA Mw	ポリエステルA ΔMw (%)	ポリカーボネートA Mw	ポリカーボネートA ΔMw (%)
1	安定剤 無し	9.6	0	23297	0.0	13582	0.0
			1	23595	1.3	12446	-8.4
			2	23408	0.5	14007	3.1
			3	23528	1.0	13391	-1.4
2	Weston 619	-0.1	0	23123	0.0	20723	0.0
			1	21337	-7.7	14339	-30.8
			2	20532	-11.2	12239	-40.9
			3	20317	-12.1	9919	-52.1
3	Ultrinox 626	0.5	0	22559	0.0	21684	0.0
			1	20813	-7.7	14663	-32.4
			2	20452	-9.3	12888	-40.6
			3	20129	-10.8	11102	-48.8
4	Doverphos 9228	0.4	0	22339	0.0	20935	0.0
			1	20937	-6.3	14860	-29.0
			2	20112	-10.0	13385	-36.1
			3	20641	-7.6	11561	-44.8
5	Ultrinox 641	0.6	0	22651	0.0	20128	0.0
			1	21367	-5.7	12889	-36.0
			2	20461	-9.7	11244	-44.1
			3	20574	-9.2	9722	-51.7

Weston 619 は、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイトである。

Ultrinox 626 は、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスフィットである。

Doverphos 9228 は、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ィットである。

Ultrinox 641 は、2,4,6-トリ-tert-ブチルフェニル-2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールホスフィットである。

【0050】

実施例 6 ~ 19 ヒンダードアミン光安定剤 (HALS) の亜リン酸塩

これらの実施例では、亜リン酸を含有するブレンドと比較して、HALSの亜リン酸塩を含有するポリカーボネート-ポリエステルブレンドに係る改善した加水分解安定度について説明する。当該ポリエステル、ポリエステルBは、約0.7の固有粘度を有する、100モル%のテレフタル酸残分、62モル%のシクロヘキサジメタノール残分及び38モル%のエチレングリコール残分からなり、そして、当該ポリカーボネート、ポリカーボネートBは、約0.25wt%の紫外線吸収化合物と青色トナー着色剤を含有すると思われるビスフェノールAポリカーボネート(商品名Makrolon 1804 (Bayer 社

10

20

30

40

50

))である。70:30の重量比のポリエステルBとポリカーボネートBのブレンド(70:30重量比のブレンド)を、表2に記載される0.03重量%と0.06重量%の亜リン酸と亜リン酸塩と共に溶融混合した。当該亜リン酸塩を、WP30mmの二軸スクリュウ押出機を用いて、250、250rpm下、40ポンド/時間の速度でポリエステルBと混練して、5%の亜リン酸塩を含有する濃縮物を得た。続いて、ポリエステルBとポリカーボネートBのブレンドを、1インチのKillion単軸スクリュウ押出機を用いて、275、70rpm下で押出し、20ミルのキャストフィルムを作製した。

実施例6 安定剤無し(比較例)

ブレンドを、いずれの安定剤をも添加せずに前記のように調整した。

【0051】

実施例7 亜リン酸(比較例)

亜リン酸濃縮物を、ポリエステルBのペレットと45重量%の亜リン酸水溶液とを混合し、次いで真空下に乾燥して、2.5%の亜リン酸を含有する濃縮物を得た。前記のようにして、0.03重量%及び0.06重量%の亜リン酸を含有するブレンドを調製した。

【0052】

実施例8~10 CYASORB UV-3529の亜リン酸塩

亜リン酸と、一般に、前記で規定した式(6)(式中、 $R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = R_7 =$ メチルで、 L_1 はヘキサメチレンであり、そして $(R_9)(R_{10})N-$ は環化してモルフォリノ基を表す)のアミン化合物に一致すると思われる高分子のヒンダードアミン光安定剤(HALS)であるCyasorb UV-3529(Cytec Industries社により供給)とを、表2に従って大きな乳鉢と乳棒に添加した。当該固体を微粉体に磨り潰して塩とし、これを真空オープン中に、僅かに乾燥室素を導入しつつ、70下に、一晚置いた。この固体を、放置して室温まで冷却し、再度、乳鉢と乳棒を用いて微粉体に磨り潰した。前記のようにして、それぞれ0.03重量%及び0.06重量%の亜リン酸塩を含有するブレンドを調製した。

【0053】

【表2】

表2

実施例	亜リン酸 (g)	Cyasorb 3529 (g)
8	32.76	200
9	65.45	200
10	98.18	200

【0054】

実施例11~14 CHIMASSORB 119の亜リン酸塩

亜リン酸とChimassorb 119とを、表3に従って大きな乳鉢と乳棒に添加した。Chimassorb 119は、一般に、前記で規定した式(13)(式中、 $R_1 = R_2 =$ 水素で、 R_{11} および R_{12} は、それぞれが前記した構造の第一の基A(当該式中、 $R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = R_7 =$ メチルで、 Y_2 が $-N(C_4H_9-n)-$ である)で、 $n1$ は1で、 $m1$ は3である)のアミン化合物に一致すると思われるヒンダードアミン光安定剤である。当該固体を微粉体に磨り潰して、これを真空オープン中に、僅かに乾燥室素を導入しつつ、70下に、一晚置いた。この固体を、放置して室温まで冷却し、再度、乳鉢と乳棒を用いて微粉体に磨り潰した。前記のようにして、それぞれ0.03重量%及び0.06重量%の亜リン酸塩を含有するブレンドを調製した。

【0055】

【表 3】

表 3

実施例	亜リン酸 (g)	Chimassorb 119 (g)
11	37.19	200
12	74.38	200
13	111.57	200
14	148.76	200

10

【0056】

実施例 15 ~ 17 TINUVIN 770 の亜リン酸塩

機械的攪拌機、熱伝対、加熱マントル及び添加漏斗を備えた、清浄な乾燥した 5 L の三つ口丸底フラスコに、表 4 に記載される Tinuvin 770 と 1.5 L のイソプロピルアルコールとを添加した。(Tinuvin 770 は、一般に、前記で規定した式 (3) (式中、 $R_3 = R_4 = R_5 = R_6$ はメチルで、 R_7 は水素、 Y_2 は $-OCO-$ であり、そして L_1 はオクタメチレンである) のアミン化合物に一致すると思われるヒンダードアミン光安定剤である。) 当該混合物を 30 に加熱し、均一溶液が得られるまで攪拌した。清浄な乾燥した 2 L ビーカーに、表 4 に示される亜リン酸と 1 L のイソプロピルアルコールとを添加した。当該混合物を、均一溶液が得られるまで攪拌した。この亜リン酸溶液を、添加漏斗に加え、そして約 50 mL / 分の速度で、前記攪拌した反応容器に送入した。亜リン酸溶液が加えられるにつれて、固体が生成した。約 30 で、1 時間攪拌を続け、亜リン酸溶液の添加を完了した。反応混合物を、放置して室温に冷却して、更に、1.5 L の高速で攪拌するヘプタンを容れた二個の 4 L ビーカー (機械的攪拌機装備) のそれぞれに当該物質の半分を添加することによって、生成物を沈殿させた。固体物質を吸引濾過により収集し、500 mL のヘプタンで洗浄し、その後、濾紙上で一晚乾燥させた。固体ケーキを、バラバラに碎き、これを 12 インチ × 7 インチ × 2 インチのアルミニウム製のパンに置き、真空オープン中で、僅かに乾燥窒素ガスを導入しつつ、70、約 15 mmHg 下に、二日間乾燥させた。前記のようにして、それぞれ 0.03 重量% 及び 0.06 重量% の亜リン酸塩を含有するブレンドを調製した。

20

30

【0057】

【表 4】

表 4

実施例	亜リン酸 g (モル)	Tinuvin 770 g (モル)	収率 (理論%)
15	450 (0.94)	76.71 (0.94)	90
16	425 (0.88)	106.68 (1.32)	97
17	400 (0.83)	143.20 (1.75)	97

40

【0058】

実施例 18 CYASORB UV - 3346 の亜リン酸塩

機械的攪拌機及び添加漏斗を備えた、清浄な乾燥した 5 L の三つ口丸底フラスコに、200 g の Cyasorb UV - 3346 (HALS、Cytec Industries 社により供給)

50

と1kgのトルエンとを添加した。C y a s o r b U V - 3 3 4 6 は、一般に、前記で規定した式(6)(式中、 $R_3 = R_4 = R_5 = R_6$ はメチルで、 R_7 は水素、 L_1 はヘキサメチレンで、そして $(R_9)(R_{11})N$ -は環化してモルフォリノ基を表す。)のアミン化合物に一致すると思われるポリマーのヒンダードアミン光安定剤である。当該混合物を、均一溶液が得られるまで攪拌した。清浄な乾燥した1Lビーカーに、30.69gの亜リン酸と200gのイソプロピルアルコールを添加した。当該混合物を、均一溶液が得られるまで攪拌した。この亜リン酸溶液を、添加漏斗に加え、そして約13mL/分の速度で、前記攪拌した反応容器に送入した。沈殿の生成が開始した。約30分間攪拌を続け、亜リン酸溶液の添加を完了した。当該反応混合物に、ヘプタン(1kg)を滴下速度で加えて、生成物を沈殿させた。固体物質を吸引濾過により収集し、100mLのヘプタンで二度洗浄し、その後、濾紙上で一晚乾燥させた。固体ケーキを、バラバラに砕き、これを12インチ×7インチ×2インチのアルミニウム製のパンに置き、真空オーブン中で、僅かに乾燥室素を導入しつつ、70、約15mmHg下に、24時間乾燥して、230.05gの物質(100%の理論収率)を得た。前記のようにして、それぞれ0.03重量%及び0.06重量%の亜リン酸塩を含有するブレンドを調製した。

10

【0059】

実施例19 C Y A S O R B U V - 3 3 4 6 の亜リン酸塩

機械的攪拌機及び添加漏斗を備えた、清浄な乾燥した5Lの三つ口丸底フラスコに、200gのC y a s o r b U V - 3 3 4 6 (これは実施例18において前記したものである)と1kgのトルエンとを添加した。当該混合物を、均一溶液が得られるまで攪拌した。清浄な乾燥した1Lビーカーに、61.37gの亜リン酸と400gのイソプロピルアルコールを添加した。当該混合物を、均一溶液が得られるまで攪拌した。この亜リン酸溶液を、添加漏斗に加え、そして約10mL/分の速度で、前記攪拌した反応容器に送入した。沈殿の生成が開始した。約30分間攪拌を続け、亜リン酸溶液の添加を完了した。当該反応混合物に、ヘプタン(1kg)を滴下速度で加えて、生成物を沈殿させた。固体物質を吸引濾過により収集し、100mLのヘプタンで二度洗浄し、その後、濾紙上で一晚乾燥させた。固体ケーキを、バラバラに砕き、これを12インチ×7インチ×2インチのアルミニウム製のパンに置き、真空オーブン中で、僅かに乾燥室素を導入しつつ、70、約15mmHg下に、24時間乾燥して、259.09gの物質(100%の理論収率)を得た。前記のようにして、それぞれ0.03重量%及び0.06重量%の亜リン酸塩を含有するブレンドを調製した。

20

30

【0060】

実施例6~19に記載したブレンドを、前記した方法に従って、70、100%の相対湿度下での、6週間までの加水分解安定度に関して評価した。0.03重量%及び0.06重量%の亜リン酸塩を含有するブレンドの結果は、表5及び表6にそれぞれ示されている。これらの表に見られるように、H A L Sの亜リン酸又は亜リン酸塩を添加すると、亜リン酸含有化合物添加無しのブレンド(実施例6)に比して、ポリカーボネート-ポリエステルブレンドの色が劇的に改善する(即ち、より低い b^* によって示されているように、黄色度が一層低くなる)。実施例7では、市販のホスフィット安定剤を含有する実施例2~5で先に示される結果と同様に、ブレンドの各成分についての加水分解安定度に関して、亜リン酸は有害作用をもたらすことを例証するのに役立っている。しかしながら、当該ブレンドの各成分についての加水分解安定度は、亜リン酸のみを含有するブレンド(実施例7)に比して、H A L Sの亜リン酸塩を含有するブレンド(実施例8~19)の場合では著しく改善されている。

40

【0061】

【表 5】

表 5 0.03 重量%の亜リン酸塩を含有するブレンドの加水分解安定度

実施例	CIE b*	ポリエステルB				ポリカーボネートB			
		最初の Mw	ΔMw (%) 2 週間	ΔMw (%) 4 週間	ΔMw (%) 6 週間	最初の Mw	ΔMw (%) 2 週間	ΔMw (%) 4 週間	ΔMw (%) 6 週間
6	0.9	29111	-0.6	-0.6	-1.9	22415	-5.5	-9.2	-10.5
7	-0.1	28379	-3.0	-6.9	-11.4	21990	-14.3	-34.6	-37.3
8	0.2	30055	0.7	-0.3	-1.7	21453	0.9	-9.0	-12.2
9	-0.1	29695	1.8	0.7	-1.6	20979	0.8	-9.3	-10.2
10	-0.1	29492	1.2	0.4	-1.9	22741	-10.6	-16.8	-18.9
11	0.5	30208	-1.1	-1.2	-2.1	22626	-4.8	-15.0	-13.3
12	0.3	29089	2.3	1.8	0.1	22191	-6.7	-17.9	-17.5
13	0.2	29321	-0.2	-1.5	-3.1	22220	-4.8	-19.2	-23.0
14	0.0	29067	0.2	-2.1	-4.9	22145	-10.7	-20.1	-23.6
15	0.1	29486	0.5	-0.4	0.0	22370	-11.1	-20.7	-20.0
16	0.0	29376	1.0	0.8	-0.1	22220	-11.9	-19.4	-20.8
17	-0.1	29746	-1.3	-1.0	-2.5	21808	-14.3	-16.6	-30.7
18	0.1	30093	0.6	-1.0	-2.0	22463	-7.5	-14.4	-17.9
19	0.1	29609	1.3	0.7	-2.3	23009	-12.2	-15.0	-17.4

10

20

【0062】

【表 6】

表 6 0.06 重量%の亜リン酸塩を含有するブレンドの加水分解安定度

実施例	CIE b*	ポリエステルB				ポリカーボネートB			
		最初の Mw	ΔMw (%) 2 週間	ΔMw (%) 4 週間	ΔMw (%) 6 週間	最初の Mw	ΔMw (%) 2 週間	ΔMw (%) 4 週間	ΔMw (%) 6 週間
6	0.9	29111	-0.6	-0.6	-1.9	22415	-5.5	-9.2	-10.5
7	-0.2	28477	-12.7	-19.1	-24.7	21518	-27.8	-53.1	-55.4
8	-0.2	29538	1.4	0.2	-0.6	21717	-6.8	-15.0	-15.3
9	-0.2	30029	0.6	-1.6	-3.0	22270	-4.5	-17.1	-16.2
10	-0.1	29518	1.5	0.8	-2.5	23287	-13.8	-21.7	-22.2
11	0.1	29884	0.7	-1.2	-3.0	22665	-13.6	-17.2	-19.3
12	0.0	29535	-0.2	-1.0	-2.9	21764	-3.5	-19.2	-19.1
13	-0.1	29351	-0.8	-2.7	-4.9	21614	-9.6	-16.2	-24.8
14	-0.1	29288	-1.9	-4.8	-9.9	22072	-16.6	-27.1	-31.0
15	0.0	29465	0.4	-0.2	-0.4	23459	-21.4	-27.8	-31.3
16	-0.1	29269	0.9	0.6	-1.2	21965	-12.1	-23.8	-29.8
17	-0.1	29189	0.8	1.2	-2.1	22114	-24.4	-30.6	-33.7
18	0.1	29962	-0.4	0.2	-2.6	22278	-4.1	-12.0	-15.5
19	-0.1	29864	0.3	-1.3	-2.3	22057	-4.5	-9.7	-18.4

30

40

【0063】

50

実施例 20 ~ 22 機械的方法及び有機的方法によって調製された亜リン酸塩

これらの実施例では、亜リン酸塩の異なる調製方法を説明する。機械的攪拌機及び添加漏斗を備えた、清浄な乾燥した 5 L の三口丸底フラスコに、100 g の C y a s o r b U V - 3 5 2 9 (これは実施例 8 ~ 10 で記載している)と 575 g のトルエンとを添加した。当該混合物を、均一溶液が得られるまで攪拌した。清浄な乾燥した 2 L ビーカーに、28.05 g (0.34 モル)の亜リン酸と 575 g のイソプロピルアルコールを添加した。当該混合物を、均一溶液が得られるまで攪拌した。この亜リン酸溶液を、添加漏斗に加え、そして攪拌した反応容器に 2 時間かけて送入(滴状添加)した。約 30 分間攪拌を続け、亜リン酸溶液の添加を完了した。高速で攪拌する 2475 g のヘプタンを容れた二個の 4 L ビーカー (機械的攪拌機を装備)のそれぞれに、当該反応混合物の半分を添加することによって、反応生成物を沈殿させた。固体物質を吸引濾過により収集し、500 mL のヘプタンで洗浄し、その後、濾紙上で一晚乾燥させた。固体ケーキを、バラバラに砕き、これを 12 インチ x 7 インチ x 2 インチのアルミニウム製のパンに置き、真空オーブン中で、僅かに乾燥窒素ガスを導入しつつ、70 、約 150 トール下に、24 時間乾燥させて、135.07 g の物質 (100 % を越える理論収率、僅かな湿潤溶媒あり)を得た。

10

【0064】

ポリエステル B とポリカーボネート B とのブレンド (重量で 70 : 30 のブレンド比)を、0.1 重量 % の、有機的方法によって調製された亜リン酸塩 (実施例 20)、実施例 9 に記載した機械的方法によって調製された亜リン酸塩 (実施例 21) 及び比較用の W e s t o n 6 1 9 (実施例 22)と共に溶解混合した。当該両亜リン酸塩及び W e s t o n 6 1 9 を、30 mm W P の二軸スクリュウ押出機を用いて、250 、250 r p m 下、40 ポンド / 時間の速度でポリエステル B と混練して、5 % のそれぞれの添加剤を含有する濃縮物を得た。これらのブレンドを、1 インチの Killion 単軸スクリュウ押出機を用いて、275 、70 r p m 下で押出し、20 ミルのキャストフィルムを作製した。これらのブレンドを、前記した方法により、70 及び 100 % の相対湿度下での 6 週間までの加水分解安定度に関して評価した。その結果を表 7 に示す。この結果によれば、市販のホスフィット安定剤の W e s t o n 6 1 9 (実施例 22)に比して、有機的方法 (実施例 20) 又は機械的方法 (実施例 21) によって調製された亜リン酸塩を含有するブレンドの場合には、改善された加水分解安定度が有意に示されている。

20

30

【0065】

【表 7】

表 7

実施例	ポリエステル A				ポリカーボネート A			
	最初の Mw	Δ Mw (%) 2 週間	Δ Mw (%) 4 週間	Δ Mw (%) 6 週間	最初の Mw	Δ Mw (%) 2 週間	Δ Mw (%) 4 週間	Δ Mw (%) 6 週間
20	27105	-1.7	-3.1	7.3	23287	-8.4	-21.6	-25.5
21	26159	1.1	-0.8	7.9	22538	-8.1	-18.2	-24.0
22	25957	-6.4	-9.1	-8.5	22308	-25.7	-40.3	-49.0

40

【0066】

本発明について、特に、その好ましい実施態様を参照して詳細に述べてきたが、その変形及び変更も、本発明の技術的範囲に属するものであることは言うまでもない。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
CORRECTED VERSIONInternational Application No.
PCT/US2004/006481

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08K5/52 C08L69/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08K C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPQ-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 661 342 A (KANEGAFUCHI CHEMICAL IND) 5 July 1995 (1995-07-05) page 5, lines 5-35; examples 4,10 page 6, lines 43-48	1
A	GB 1 466 154 A (TEIJIN LTD) 2 March 1977 (1977-03-02) page 3; claim 1	1-8
A	US 5 744 554 A (HOFFMANN KURT ET AL) 28 April 1998 (1998-04-28) claim 1 column 20, lines 54,55 columns 21,22 column 23, lines 45-50	1-8
----- -/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 May 2004		Date of mailing of the international search report 16. 07. 2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Dury, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
CORRECTED VERSIONInternational Application No
PCT/US2004/006481

G.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO-02/053633 A (THIERRY JEAN-FRANCOIS ; NYLSTAR S A (FR); CHARBONNEAUX THIERRY (IT)) 11 July 2002 (2002-07-11) claims 3,4; table 1 page 2, lines 14-21,33-35 -----	1-8
A	US 5 606 007 A (KISHIMURA KOTAROU ET AL) 25 February 1997 (1997-02-25) -----	1-8

CORRECTED VERSION

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2004/006481**Box II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this International application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

CORRECTED VERSION

International Application No. PCT/US2004/006481

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box II.2

Claims Nos.: -

Following the formulation used, the claims cover any polymer compositions comprising e.g. polycarbonate as a minor component. Support within the meaning of Article 6 PCT and/or disclosure within the meaning of Article 5 PCT is to be found, however, for only polycarbonate compositions, i.e. comprising polycarbonate as a major component. In the present case, the claims so lack support, and the application so lacks disclosure, that a meaningful search over the whole of the claimed scope is impossible. Consequently, the search has been carried out for those parts of the claims which appear to be supported and disclosed, namely those parts relating to polycarbonate compositions (claims 1-8), opt. as blend with polyester.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure. If the application proceeds into the regional phase before the EPO, the applicant is reminded that a search may be carried out during examination before the EPO (see EPO Guideline C-VI, 8.5), should the problems which led to the Article 17(2) declaration be overcome.

CORRECTED VERSION

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US2004/006481

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0661342	A	05-07-1995	JP 3243359 B2	07-01-2002
			JP 7196843 A	01-08-1995
			CA 2139158 A1	29-06-1995
			DE 69432398 D1	08-05-2003
			DE 69432398 T2	27-11-2003
			EP 0661342 A1	05-07-1995
			US 5684071 A	04-11-1997
			JP 3115195 B2	04-12-2000
			JP 7233311 A	05-09-1995

GB 1466154	A	02-03-1977	NONE	

US 5744554	A	28-04-1998	AT 185366 T	15-10-1999
			AU 2613495 A	21-12-1995
			BR 9507780 A	19-08-1997
			CA 2188671 A1	07-12-1995
			DE 69512655 D1	11-11-1999
			DE 69512655 T2	18-05-2000
			WO 9533003 A1	07-12-1995
			EP 0760829 A1	12-03-1997
			ES 2138209 T3	01-01-2000
			JP 10503791 T	07-04-1998
			JP 3398797 B2	21-04-2003

WO 02053633	A	11-07-2002	FR 2818985 A1	05-07-2002
			BR 0116754 A	25-02-2004
			CA 2432957 A1	11-07-2002
			CN 1484670 T	24-03-2004
			EP 1358258 A2	05-11-2003
			WO 02053633 A2	11-07-2002
			US 2004068089 A1	08-04-2004

US 5606007	A	25-02-1997	BR 9006542 A	01-10-1991
			CN 1053246 A ,B	24-07-1991
			CN 1161346 A ,B	08-10-1997
			DE 69030364 D1	07-05-1997
			DE 69030364 T2	09-10-1997
			EP 0435124 A2	03-07-1991
			ES 2100157 T3	16-06-1997
			HK 1005595 A1	15-01-1999
			JP 4175368 A	23-06-1992
			JP 6092529 B	16-11-1994
			KR 9410015 B1	20-10-1994

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ペアソン, ジェイソン クレイ

アメリカ合衆国, テネシー 3 7 6 6 3, キングスポート, ピッケンス コート 1 1 6

(72)発明者 マクウィリアムズ, ダグラス スティーブンス

アメリカ合衆国, テネシー 3 7 6 6 4, キングスポート, グランドビュー コート 2 9 1

(72)発明者 アイリック, ゲザー ジュニア

アメリカ合衆国, テネシー 3 7 6 1 5, グレイ, サウス パトリック ドライブ 1 1 3

(72)発明者 ウィーバー, マックス アレン

アメリカ合衆国, テネシー 3 7 6 6 4, キングスポート, ヒル ロード 1 2 5

F ターム(参考) 4J002 CG011 CG021 CG031 CM022 EU076 EU086 EU186 EW046 EW066 EW126

FD032 FD036 FD090 GF00 GG02