

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4620657号
(P4620657)

(45) 発行日 平成23年1月26日(2011.1.26)

(24) 登録日 平成22年11月5日(2010.11.5)

(51) Int. Cl. F I
CO8G 64/18 (2006.01) CO8G 64/18
CO8G 64/24 (2006.01) CO8G 64/24
CO8G 77/448 (2006.01) CO8G 77/448

請求項の数 9 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2006-503783 (P2006-503783)	(73) 特許権者	508171804
(86) (22) 出願日	平成16年2月23日(2004.2.23)		サビック・イノベティブ・プラスチック
(65) 公表番号	特表2006-518803 (P2006-518803A)		ス・アイピー・ベスローテン・フェンノー
(43) 公表日	平成18年8月17日(2006.8.17)		トシャップ
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/005215		オランダ国4612 ビーエックス・ベル
(87) 国際公開番号	W02004/076512		ゲン・オブ・ゾーム, プラスティックスラー
(87) 国際公開日	平成16年9月10日(2004.9.10)		ン 1
審査請求日	平成19年2月20日(2007.2.20)	(74) 代理人	100064908
(31) 優先権主張番号	60/448, 815		弁理士 志賀 正武
(32) 優先日	平成15年2月21日(2003.2.21)	(74) 代理人	100089037
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 渡邊 隆
(31) 優先権主張番号	60/454, 030	(74) 代理人	100108453
(32) 優先日	平成15年3月11日(2003.3.11)		弁理士 村山 靖彦
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100110364
			弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明耐熱性ポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体、そのポリカーボネートとの透明ブレンド及び製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

0.5 ~ 80 重量% のヒドロキシアリアル末端ポリジオルガノシロキサンを含有し、前記ヒドロキシアリアル末端ポリジオルガノシロキサンが10 ~ 100 のジオルガノシロキシ単位を有するポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体の製造方法であって、

(A) pH を 6 ~ 7 の範囲に維持しながら、1 種以上の芳香族ジヒドロキシ化合物の第 1 部分をホスゲン、相間移動触媒、水性溶剤及び有機溶剤と界面反応条件下で混合することにより芳香族ビスクロロホルメート混合物を製造し、

(B) 工程 (A) で得られる混合物にヒドロキシアリアル末端ポリジオルガノシロキサンの一部又は全部を添加し、ここでヒドロキシアリアル末端ポリジオルガノシロキサンの総量は最終的に得られるポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体における所望のポリジオルガノシロキサン必要量(重量%)を満足するのに十分な量であり、

(C) 工程 (B) で進行する混合物の pH を工程 (B) の前、途中又は後に 10 ~ 14 の範囲の値に調節し、

(D) 次いで 1 種以上の芳香族ジヒドロキシ化合物の全量の残りの複数部分の 1 つ以上、水性溶剤及び有機溶剤を添加し、

(E) ヒドロキシアリアル末端ポリジオルガノシロキサン及び/又は芳香族ジヒドロキシ化合物の添加を、1 種以上の芳香族ジヒドロキシ化合物の全量を添加し終わるまで、かつヒドロキシアリアル末端ポリジオルガノシロキサンのすべてを添加し終わるまで、繰り返し、

(F) 残留クロロホルメートの残量が50 ppm以下になるまで反応を行い、
 (G) 次いで工程(F)で得られる混合物に連鎖停止剤、共ホスゲン化触媒及びこれらの組合せからなる群から選択される助剤を添加し、
 (H) pHを9～12の範囲に維持しながら、工程(G)で得られる混合物にポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体を形成する反応を完了させるのに十分な量のホスゲンを添加する
 工程を含んでなる方法。

【請求項2】

ポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体の製造方法であって、
 a) pHを6～7に維持するのに十分な量の塩基を添加しながら、芳香族ジヒドロキシ化合物、水、有機溶剤及びホスゲンを含有する混合物を相間移動触媒の存在下かつ共ホスゲン化触媒の不在下で反応させて、芳香族ビスクロロホルメート混合物を形成し、
 b) 前記芳香族ビスクロロホルメート混合物にヒドロキシアリール末端ポリジオルガノシロキサンを添加し、その添加前もしくは添加後に塩基の添加によりpHを10～14の範囲に調節し、
 c) 第2の量のジヒドロキシ化合物を添加し、
 d) クロロホルメートレベルを50 ppm未満に下げるのには十分であるが重合体の実質的な加水分解を生じるには不十分な時間、重合反応を進行させ、
 e) 連鎖停止剤及び三級アミンを添加し、
 f) ホスゲンを添加して反応を完了させ、pHを9～11に調節する
 工程を含む方法。

【請求項3】

相間移動触媒の存在下かつ共ホスゲン化触媒の不在下、pH6～7で芳香族ジヒドロキシ化合物、水、有機溶剤及びホスゲンを一緒に反応させてビスクロロホルメートを形成することにより芳香族ビスクロロホルメート混合物を製造し、次いで前記芳香族ビスクロロホルメート混合物をヒドロキシアリール末端ポリジオルガノシロキサンと反応させる工程を含む、ポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体の製造方法。

【請求項4】

さらに、芳香族ビスクロロホルメート混合物に十分量の窒素を散布して過剰ホスゲンを除去する工程を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

上記相間移動触媒がホスゲンと1種以上の芳香族ジヒドロキシ化合物との反応を促進するのに有効な量で存在し、1種以上の芳香族ジヒドロキシ化合物から得られるヒドロキシ基の総モル数に基づいて105～150モル%のホスゲンを添加し終わるまで上記反応を実施して、芳香族ビスクロロホルメート混合物を生成させる、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

請求項1～5のいずれか一項に記載の方法によって製造されたポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体であって、10～60のジオルガノシロキシ単位を有するヒドロキシアリール末端ポリジオルガノシロキサンに由来する単量体単位と、芳香族ビスクロロホルメートに由来する単量体単位であって芳香族ジヒドロキシ化合物単位6以上の平均鎖長を有する単量体単位とを含有し、ヘイズ値が10未満である、ポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体。

【請求項7】

請求項1～5のいずれか一項に記載の方法によって製造されたポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体であって、ビスフェノールA準単位とポリジオルガノシロキサン準単位とを含んでなり、ポリジオルガノシロキサン準単位の0.5モル%未満が別のポリジオルガノシロキサン準単位に直接カップリングしている、ポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体。

【請求項8】

10

20

30

40

50

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項の方法によって製造されたポリカーボネート - ポリシロキサン共重合体を別の重合体と混合して得られるブレンド。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項の方法によって製造されたポリカーボネート - ポリシロキサン共重合体又は請求項 8 記載のブレンドから形成された成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この出願は、良好な透明性と良好な耐熱性を有するポリカーボネート - ポリシロキサン共重合体及びポリカーボネート - ポリシロキサン共重合体 / ポリカーボネートブレンド並びにその製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

ポリカーボネートは、強度と透明性両方を必要とする多くの用途（例えば眼鏡レンズ、窓ガラスなど）に用いられている 1 群のプラスチック材料である。最も広範に生産されているポリカーボネートは、ビスフェノール A (BPA) を重合することにより形成されるホモポリマーである。残念ながら、自動車照明レンズや光学的ディスプレイに用いるフィルムなどの一部の用途では、BPA ホモポリマーのガラス転移温度 (T_g) = 150 が低すぎて、部品が代表的な使用条件で軟化したり溶融したりするのを防止できない。業界で周知のように、BPA ポリカーボネートの耐熱性は、メンタンビスフェノール (BH 20
 PM) のような高耐熱性モノマーを BPA ポリカーボネート重合体鎖に組み入れることにより向上させることができる。BH PM、例えば 4, 4 - [1 - メチル - 4 - (1 -
 メチル - エチル) - 1, 3 - シクロヘキサジイル] - ビスフェノール (1, 3 - ビス -
 ヒドロキシフェニルメンタン、以下 1, 3 - BH PM と略称) 及び 2, 8 - ジ - (4 - ヒ
 ドロキシフェニル) メンタン (以下 2, 8 - BH PM と略称) と BPA との共重合体が G
 E (Schmidhauser) の米国特許第 5480959 号 (特許文献 1) に記載
 されている。残念ながら、これらの材料は T_g は高いものの、室温でも延性衝撃が低い (韌
 性に劣る) 欠点をもつ。したがって、 T_g が 150 より高く、良好な衝撃特性を有する
 透明ポリカーボネート - ポリシロキサン共重合体は、開発が望まれている材料である。

20

【0003】

30

ビスフェノール A (BPA) 及びシロキサンモノマーのポリカーボネート - ポリシロ
 キサン - コポリカーボネートは、BPA ホモポリカーボネートと比較して、特に低温で、
 優れた耐衝撃性を有することが知られている。このような材料はヘルメットや自動車部品
 のような物品、そして耐衝撃性を必要とする他の多くの用途に商業的に使用されている。
 また、BPA / シロキサン共重合体は、BPA ポリカーボネートと比較して難燃性が向上
 しており、このような性能を必要とする用途に、ハロゲン含有難燃性製品に代わって有効
 に使用されている。

【0004】

残念なことに、BPA / シロキサン共重合体は商業的規模での生産が難しいとされてい
 る。BPA ホモポリカーボネートは透明性を必要とする用途（例えば眼鏡レンズや光ディ
 スク）に使用できるが、透明（即ち高透過率及び低ヘイズ）BPA / シロキサン共重合体
 を製造するのは難しいとされている。また、透明コポリカーボネートの形成が困難なこと
 から、製品間の製造切り換えが難しい。透明 BPA ホモポリカーボネートの製造と非透明
 BPA / シロキサン共重合体の製造を繰り返し切り換える場合、「規格外」の製品が多量
 に生成するからである。

40

【0005】

透明 BPA / シロキサン共重合体を製造する従来の試みが、P hel ps らの米国特許
 第 5530083 号 (特許文献 2) に記載されている。特許文献 2 には、界面反応条件下
 、約 10 ~ 約 12 の範囲の pH で有効量の相間移動触媒の存在下、ビスフェノールにホス
 ゲンを添加する工程を含むプロセス (「フェルプス法」) が開示されている。(ビスフェ
 50

ノールの利用可能なヒドロキシル基の総モル数に基づいて) 約 1 ~ 約 99 モル% のホスゲンを添加し終わったら、pH を約 8 ~ 約 9 の範囲の値まで下げる (pH は対数目盛であるので、pH が 10 から 9 になると酸濃度が 10 倍減少する)。上記 pH 範囲を維持しながらホスゲン添加を続ける。即ち、利用可能なピフェノールヒドロキシル基と、また得られるシロキサン - ポリカーボネートブロック共重合体における所望のポリジオルガノシロキサン必要量 (重量%) を満足させるために混合物に後で添加されるポリジオルガノシロキサンの末端位置に存在するヒドロキシアルキル基と反応しうる十分なクロロホルメート末端基を発生するのに適切な十分量かつ 5 モル% 以下の過剰量のホスゲンが存在することになるまで、ホスゲン添加を続ける。次に、所定の重量% のヒドロキシアルキルポリジオルガノシロキサンを添加し、得られる混合物の pH を約 10 ~ 約 12 の値に上げる。最後に、(例えばトリエチルアミン及びノ又は連鎖停止剤を添加することにより) 過剰クロロホルメート基を除去する。

10

【0006】

フェルプス法ではよりランダムな共重合体を得られた。近隣のシロキサンオリゴマーと反応し該オリゴマーとカーボネートを形成する、ホスゲンが全く、短鎖 BPA オリゴマーがほとんど存在しないからである。従来の方法では、BPA がホスゲン及びシロキサンと同時に存在しており、そのため BPA とシロキサンとの反応性の差から 2 つの別個のブロック共重合体が形成された。このように行われる反応は、ヒドロキシアルキルポリジオルガノシロキサンと BPA との反応性の差をうまく回避すると考えられた。これらの反応混合物は単一の均質な有機相により特徴付けられる。フェルプス法は、よりランダムな分布のシロキサンを生成し、透明性の向上した生成物となった。これらの材料は、押出後に、ホモポリマーとして或いは BPA ホモポリカーボネートとのブレンドとして特徴付けられる。5 重量% の最終シロキサン濃度に製造した共重合体はヘイズ 6.9 となり、一方この方法で製造され、ポリカーボネートとブレンドされて 5 重量% シロキサン組成物を生成するシロキサン共重合体はヘイズ 27.8 であった。これは、共重合体及びブレンド両方についてヘイズ値が 60 より大きい既存の工業的プロセスに対して格段の改良であるが、透明な実用的な生成物を製造するためにさらなる研究が必要であった。

20

【0007】

低ヘイズ、高衝撃性、耐熱性の生成物を製造できれば望ましい。自動車の照明レンズや光学的ディスプレイに用いるフィルムのような用途には、BPA ホモポリマーのガラス転移温度 ($T_g = 150$) は適切でないからである。当業界で周知のように、BPA ポリカーボネートの耐熱性は、メンタンビスフェノール (BHPM) のような高耐熱性単量体を BPA ポリカーボネート重合体鎖に組み入れることにより向上させることができる。BHPM、例えば 4,4 - [1 - メチル - 4 - (1 - メチル - エチル) - 1,3 - シクロヘキサジール] - ビスフェノール (1,3 - ビス - ヒドロキシフェニルメンタン、以下 1,3 - BHPM と略称) 及び 2,8 - ジ - (4 - ヒドロキシフェニル) メンタン (以下、2,8 - BHPM と略称) と BPA との共重合体が GE (Schmidhauser) の米国特許第 5480959 号 (特許文献 1) に記載されている。これらの材料は、室温でも延性衝撃が低い欠点をもつ。したがって、 T_g が 150 より高く、良好な衝撃特性を有する透明ポリカーボネート共重合体を得られれば理想的である。

30

40

【特許文献 1】 米国特許第 5480959 号明細書**【特許文献 2】** 米国特許第 5530083 号明細書**【発明の開示】****【課題を解決するための手段】****【0008】**

本発明は、高度に透明な共重合体を製造するには、ビスクロロホルメートをフェルプス法で採用された pH 値よりはるかに低い pH (例えば 3 ~ 8) で生成しなければならないという知見に少なくとも部分的に基づいている。理論に拘束されるものではないが、本発明者らは、フェルプス法は、ヒドロキシアルキル末端ポリジオルガノシロキサンとの反応に利用できるビスクロロホルメート基を比較的小過剰にしか生成せず (即ちおそらくは 4

50

倍未満)、この量は真に透明な共重合体を生成するのに十分でなかったと考える。(ポリジオルガノシロキサンのみに基づいて計算した)クロロホルメート末端基モル%対フェノール系末端基モル%について4倍以上のモル過剰量が必要であると考えられ、10倍、30倍及び50倍が他の代表的な値である。本発明者らは、フェルプス法でのようにクロロホルメート生成のためにpHを下げる前にpH10~12での実質的なオリゴマー形成を許すことなく、ビスクロロホルメートをより低いpH(例えば3~8)で製造すると、比較的短鎖のオリゴマーが生成し、より高い相対濃度のビスクロロホルメートが生成し、このため透明ポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体の製造が可能になる、と考える。本発明者らは、さらに、ビスクロロホルメートとヒドロキシアリアル末端ポリジオルガノシロキサンとの反応時間は、通例、透明性を向上させるには比較的長く保つ必要がある、好ましくは10~20分とする必要があることを見いだした。

10

【0009】

本発明の1観点では、芳香族ビスクロロホルメート混合物を製造する方法が提供される。この方法は、pHを約3~約8の範囲、好ましくは約6~約7の範囲に維持しながら、1種以上の芳香族ジヒドロキシ化合物、ホスゲン、相間移動触媒、水性溶剤及び有機溶剤を、界面反応法でポリカーボネートを形成する代表的な反応条件下で混合する工程を含む。

【0010】

この方法では、望ましくない不純物として以外は、トリアリルアミンなどの共ホスゲン化触媒を回避する。pHは、代表的にはNaOH水溶液の添加により調節する。相間移動触媒は、1種以上の芳香族ジヒドロキシ化合物から得られるヒドロキシ基の総モル数に基づいて約105~約150モル%のホスゲンを添加し終わるまで、ホスゲンと芳香族ジヒドロキシ化合物との反応を促進するのに有効な量で存在しなければならない。

20

【0011】

本発明の別の観点では、ポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体の製造方法が提供される。ポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体は、約0.5~約80重量%のヒドロキ

シアリアル末端ポリジオルガノシロキサンを含有する。この方法は、

【0012】

(A)pHを約3~約8の範囲に維持しながら、1種以上の芳香族ジヒドロキシ化合物の第1部分をホスゲン、相間移動触媒、水性溶剤及び有機溶剤と界面反応条件下で混合することによりビスクロロホルメート反応混合物を製造し、

30

【0013】

(B)工程(A)で得られる混合物にヒドロキシアリアル末端ポリジオルガノシロキサンの一部又は全部を添加し、ここでヒドロキシアリアル末端ポリジオルガノシロキサンの総量は最終的に得られるポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体における所望のポリジオルガノシロキサン必要量(重量%)を満足するのに十分な量であり、

【0014】

(C)工程(B)で進行する混合物のpHを工程(B)の前、途中又は後に約10~約14の範囲の値に調節し、

40

【0015】

(D)次いで1種以上の芳香族ジヒドロキシ化合物の全量の残りの複数部分の1つ以上、水性溶剤及び有機溶剤を添加し、

【0016】

(E)所望に応じて、ヒドロキシアリアル末端ポリジオルガノシロキサン及び/又は芳香族ジヒドロキシ化合物の添加を、1種以上の芳香族ジヒドロキシ化合物の全量を添加し終わるまで、かつヒドロキシアリアル末端ポリジオルガノシロキサンのすべてを添加し終わるまで、繰り返し、

【0017】

(F)残留クロロホルメートの残量が50ppm以下になるまで反応を行い、

50

【0018】

(G)次いで工程(F)で得られる混合物に連鎖停止剤、共ホスゲン化触媒及びこれらの組合せからなる群から選択される助剤を添加し、

【0019】

(H)pHを約9～約12の範囲に維持しながら、工程(G)で得られる混合物に十分量のホスゲンを添加してポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体を形成する反応を完了させる工程を含む。

【0020】

本発明の他の観点では、上記方法で製造した共重合体並びに該共重合体と他の重合体、例えばBPAホモポリカーボネートとのブレンドが提供される。

10

【0021】

本発明の他の観点では、ビスフェノールA準単位とポリジオルガノシロキサン準単位とを含み、ポリジオルガノシロキサン準単位の0.5モル%未満が別のポリジオルガノシロキサン準単位に直接カップリングされた、ポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体が提供される。かかる共重合体と他の樹脂とのブレンドも包含される。

【0022】

本発明の他の観点では、ポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体及びそのブレンドを含有する成形品が提供される。

【0023】

本発明の他の観点では、ポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体の製造方法が提供される。本方法は、

20

【0024】

a)pHを3～8に維持するのに十分な量の塩基を添加しながら、芳香族ジヒドロキシ化合物、水、有機溶剤及びホスゲンを含有する混合物を相間移動触媒の存在下かつ共ホスゲン化触媒の不在下で反応させて、ビスクロロホルメートオリゴマー混合物を形成し、

【0025】

b)ビスクロロホルメートオリゴマー混合物にヒドロキシアリアル末端ポリジオルガノシロキサンを添加し、その添加前もしくは添加後に塩基の添加によりpHを10～14の範囲に調節し、

【0026】

c)第2の量のジヒドロキシ化合物を添加し、

30

【0027】

d)クロロホルメートレベルを50ppm未満に下げるのには十分であるが重合体の実質的な加水分解を生じるには不十分な時間、重合反応を進行させ、

【0028】

e)連鎖停止剤及び三級アミンを添加し、

【0029】

f)ホスゲンを添加して反応を完了させ、pHを9～11に調節する工程を含む。

本発明のさらに他の観点では、相間移動触媒の存在下、pH3～8で芳香族ジヒドロキシ化合物から形成したクロロホルメートオリゴマーの適当量をヒドロキシアリアル末端ポリジオルガノシロキサンの適当量と反応させることにより、透明ポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体を製造する方法が提供される。この方法では、クロロホルメート基モル%対ポリジオルガノシロキサンからのフェノール系末端基モル%の比が好ましくは4倍以上、さらに好ましくは10倍以上である。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

真に透明なポリカーボネート-シロキサン共重合体を、5重量%シロキサン共重合体として製造する試みや、シロキサン共重合体とポリカーボネートホモポリマーとのブレンドとして製造して約15重量%以下のシロキサンを含有するブレンドを得る試みが多数なされている。従前の方法の潜在的変数に注目して種々の実験が行われた。残念ながら、これ

50

らの方法によって透明性を実現しようとする試みはすべて失敗した。

【0031】

ここで説明する新規な方法では、ビスクロロホルメートオリゴマーを、相間移動触媒（PTC）の存在下、pH約3～約8、好ましくは6～7にて形成する（最適なpHは装置及び共重合体そのものに依存し、透明性を確保するための最適条件は試行錯誤により決定できる）。本発明を何らかの理論により限定するつもりはないが、本発明のプロセスにより、シロキサンが反応するビスクロロホルメート種が格段に高い濃度で得られると推測される。オリゴマーを比較的低いpHで製造することにより、クロロホルメート末端基の濃度が、従来法に代表的な小過剰量に対して、オイゲノールシロキサン末端基より30倍過剰より大きく増加すると考えられる。さらに、追加の反応時間が本プロセスに有利であると

10

【0032】

本発明に関連して用いる用語「ヘイズ」（曇り度）は、半透明性のレベルを表示するので、試験片を通過する際に前方散乱により入射光束から逸れる透過光の割合（％）を意味する（ASTM D1003-61）。以下で用いる「透明性」は低ヘイズとして定義され、低ヘイズはヘイズ値10％以下を意味する。

【0033】

本発明に関連して用いる用語「透過率」は、ASTM D1003-61の方法E308による、透過光対入射光の比を意味する。

20

【0034】

本発明に関連して用いる用語「透明」は、低ヘイズ、高透過率の材料を示す。

【0035】

本発明に関連して用いる用語「ガラス転移温度」（T_gと略称）は、分子移動度の増加の結果として、硬化樹脂の特性が粘稠なもしくはゴム状態と硬質な比較的脆い状態との間で有意な変化を起こす近似温度を意味する。T_gの測定値は、試験方法によって変動する。

【0036】

本発明に関連して用いる用語「BPI」は、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノールと定義される。「ポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体」は、カーボネート構造単位とシリコーン構造単位両方を含有するコポリカーボネートを示す。「重量%Si」（重量%シロキサン）は、所定のポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体における、ポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体の総重量に対するジオルガノシロキシ単位の重量を示す。これは、使用したシロキサンの重量（グラム）に芳香族ジヒドロキシ化合物中のジオルガノシロキシ単位の重量分率を掛け、その積をポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体の製造に用いたすべての芳香族ジヒドロキシ化合物の総重量（グラム）で割ることにより求められる。

30

【0037】

本発明のポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体を製造する新規な方法の1実施態様を以下に説明する。反応器に芳香族ジヒドロキシ化合物（例えばBPA）の一部、水及び有機溶剤（例えば塩素化脂肪族有機液体、具体的には塩化メチレン）を仕込み、これを相間移動触媒（例えばメチルトリブチルアンモニウム塩）の存在下、pH3～8、好ましくはpH6～7でホスゲン化して、ビスクロロホルメートオリゴマーを形成した。この段階で、製造時には少量が不純物として存在してもよいが、トリアルキルアミンなどの助触媒を添加しないことが重要であることを確かめた。この混合物にヒドロキシアリール末端ポリジオルガノシロキサン（例えばオイゲノール封鎖シロキサン、2-アリルフェノール封鎖シロキサン、イソプロペニルフェノール封鎖シロキサン又は4-ヒドロキシスチレン封鎖シロキサン）を添加し、これをpH10～14、好ましくはpH10.5で5～60分、好ましくは10～30分の期間反応させた。pHを上げる前にポリジオルガノシロキサンを添加するのがやや好ましいが、pHは比較的急速に（約1～2分で）達成すべきで

40

50

ある。ポリジオルガノシロキサンの添加中もしくは添加後にpHを上げることも可能である。次に残りのBPAを添加し、クロロホルメートの消失をホスゲン試験紙によりモニターした。残存するクロロホルメートが50ppm未満、好ましくは1ppm未満になったら、連鎖停止剤及び共ホスゲン化触媒（例えばトリアルキルアミン）を添加し、pH9~12、好ましくはpH9.5~11.5、さらに好ましくはpH10~11で反応混合物のホスゲン化を完了させる。反応時間は使用する装置、ホスゲンの添加速度などに依存する。反応をあまりに長時間、クロロホルメートがすべて消失する点まで、進行させると、重合体の加水分解が始まる。加水分解は、分子量の減少をもたらすので、このような事態は回避すべきである。加水分解なしで最高の分子量増成にふさわしい時間は、分子量に対して時間を変えるだけで、試行錯誤で求めればよい。次に得られた樹脂を精製した。例えば、樹脂を遠心分離してブライン相を除去した後、2回の酸洗浄、4回の水洗浄そして最後の水ストリップを行った。次に塩素を含有しない樹脂をスチーム沈殿し、乾燥した。

【0038】

全シロキサン含量5重量%の共重合体の押出の結果、ヘイズは4.1のように低かった。それより高いシロキサン含量（重量%）のコポリカーボネートとBPAポリカーボネートとのブレンドはさらに良好な透明性となり、ヘイズがフェルプスらの特許文献2に報告された27.8%に対して2%程度であった。さらに高いシロキサン含量、特に80重量%以下のシロキサン含量のコポリカーボネートのブレンドも良好な透明性を示した。このことは、現在不可能な透明生成物の処方をも可能にし、同時にポリカーボネートホモポリマーの形成とポリカーボネート-ポリジオルガノシロキサン共重合体の形成との間にプラントで製造される「規格外フラッシュ」材料を減らすので、特に重要である。

【0039】

また、芳香族ジヒドロキシ化合物の全部又は一部に高耐熱性単量体（重合時に、等価な分子量のBPAより高いTgを有する重合体を生成する芳香族ジヒドロキシ化合物を意味する）を導入することにより、上記と同じ手順を用いて良好な耐熱性を有する衝撃性の向上した透明材料を製造することができることを見いだした。上記方法で形成したBHPMとポリジオルガノシロキサンとの共重合体は、Tgが200を超えとなり得、共重合体として完全に透明にすることができ、BHPMホモポリマーと透明ブレンドを形成することができる。他の重合体を用いてこれらの共重合体との透明ブレンドを形成することが予想される。この方法の全般的説明は次の通りである。反応器に全高耐熱性単量体の一部を仕込み、これを相間移動触媒の存在下pH3~8、好ましくはpH6~7でホスゲン化し、ビスクロロホルメートオリゴマーを形成する。これにオイゲノール封鎖シロキサンを添加し、混合物をpH10.5にて10~30分の期間反応させる。高耐熱性単量体の残りの部分を次に添加し、クロロホルメートの消失をホスゲン試験紙によりモニターした。すべてのクロロホルメートが完全に消失したところで、連鎖停止剤及びTEAを添加し、反応混合物のホスゲン化を代表的にはpH10~11で完了させる。こうして得られる樹脂を、遠心分離してブライン相を除去した後、2回の酸洗浄、4回の水洗浄そして最後の水ストリップによって、精製する。次に塩素を含有しない樹脂をスチーム沈殿し、乾燥する。

【0040】

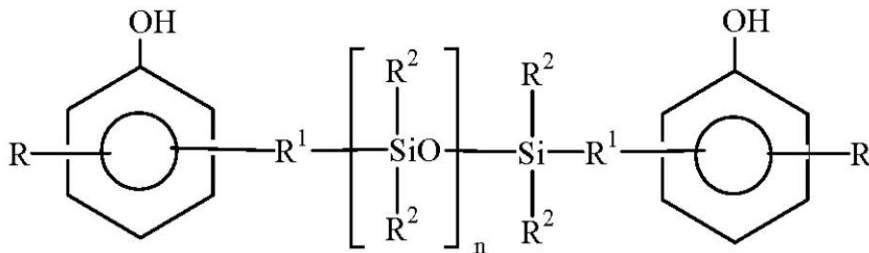
ヒドロキシアリアル末端ポリジオルガノシロキサンは、米国特許第5530083号に記載の方法で製造すればよい。ヒドロキシアリアル末端ポリジオルガノシロキサンを製造するのに使用できる脂肪族不飽和一価フェノールの具体例には、2-メトキシ-4-アルキルフェノール（オイゲノールともいう）、2-アリルフェノール、2-アルキルフェノール、4-アリル-2-メチルフェノール、4-アリル-2-フェニルフェノール、4-アリル-2-プロモフェノール、4-アリル-2-t-ブトキシフェノール、4-フェニル-2-フェニルフェノール、2-メチル-4-プロパルギルフェノール、2-アリル-4,6-ジメチルフェノール、2-アリル-4-プロモ-6-メチルフェノール、2-アリル-6-メトキシ-4-メチルフェノール及び2-アリル-4,6-ジメチルフェノールがあるが、これらに限らない。

【 0 0 4 1 】

本発明で用いるヒドロキシアリール末端ポリジオルガノシロキサンの具体例には、次式に包含されるフェノール - シロキサン化合物があるが、これらに限定されない。

【 0 0 4 2 】

【 化 1 】



10

【 0 0 4 3 】

式中の各 R は同じでも異なってもよく、水素、ハロゲン、 $C_1 - C_8$ アルコキシ、 $C_1 - C_8$ アルキル及び $C_6 - C_{13}$ アリールからなる群から選択され、 R^1 は $C_2 - C_8$ 二価脂肪族基であり、 R^2 は同じでも異なってもよく、 $C_1 - C_{13}$ 一価有機基から選択され、 n は 1 以上、好ましくは 6 以上、さらに好ましくは 10 以上、さらに一段と好ましくは 25 以上、特に好ましくは 40 以上の整数である。 n が 1000 以下、好ましくは 100 以下、さらに好ましくは 75 以下、特に好ましくは 60 以下の整数であることも望ましい。1 実施態様では、 n は 50 以下である。別の実施態様では、 n は 30 ~ 60 の整数である。ここで、ジオルガノシロキシ単位は、上記式の $- [R^2 - SiO - R^2] -$ 部分として定義される。ヒドロキシアリール末端ポリジオルガノシロキサンとしては、 R^2 がメチルであり、 R が水素もしくはメトキシで、フェノール置換基に対してオルト位に位置し、 R^1 がプロピルで、フェノール置換基に対してオルトもしくはパラ位に位置するものが好ましい。

20

【 0 0 4 4 】

代表的な連鎖停止剤、例えば *p*-クミルフェノールを使用することができる。連鎖停止剤の例には、フェノール、*p*-tert-ブチルフェノール、*p*-クミルフェノール、カルディノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール及び当業界で周知の他の末端封鎖剤並びにこれらの組合せがあるが、これらに限らない。

30

【 0 0 4 5 】

使用できる適当な有機溶剤は、例えば塩素化脂肪族炭化水素、具体的には塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、ジクロロプロパン及び 1, 2 - ジクロロエチレン、置換芳香族炭化水素、具体的にはクロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン及び種々のクロロトルエンである。塩素化脂肪族炭化水素、特に塩化メチレンが好適である。

【 0 0 4 6 】

ホスゲン化混合物の pH を pH 設定点付近に維持するのに、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属水酸化物水溶液の添加を用いることができる。使用できるアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属水酸化物の具体例には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化カルシウムがあるが、これらに限らない。水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムが好ましく、水酸化ナトリウムが特に好ましい。反応混合物を pH 電極に再循環させ、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属水酸化物水溶液の添加速度を調節することにより pH を調節することができる。

40

【 0 0 4 7 】

ヒドロキシアリール末端ポリジオルガノシロキサンの添加後に反応混合物から過剰クロロホルメート基をなくし、pH を上昇させるのに使用できる方法の例としては、計算量の三級アミン、例えばトリエチルアミンを添加する方法や、測定量のビスフェノールを添加する方法があるが、これらに限らない。

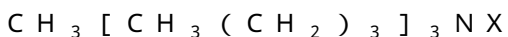
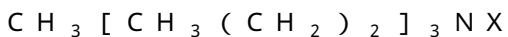
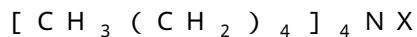
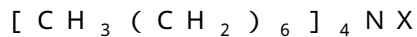
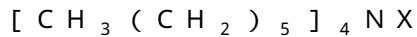
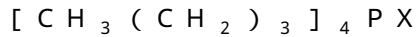
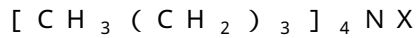
【 0 0 4 8 】

50

本発明の実施にあたって使用できる好適な相間移動触媒の例には、次式の化合物があるがこれらに限らない。



式中の R^3 は同じでも異なってもよく、 $C_1 - C_{10}$ アルキル基から選択され、 Q は窒素又はリンであり、 X はハロゲン又は $-OR^4$ 基であり、 R^4 は水素、 $C_1 - C_8$ アルキル基又は $C_6 - C_{18}$ アリール基である。本発明の実施にあたって使用できる好適な相間移動触媒の例には、下記のものがあるがこれらに限らない。



式中の X は Cl^- 、 Br^- 又は $-OR^4$ から選択され、 R^4 は水素、 $C_1 - C_8$ アルキル基又は $C_6 - C_{18}$ アリール基である。相間移動触媒の有効量は、ホスゲン化混合物中の芳香族ジヒドロキシ化合物に対して 0.1 ~ 4 モル%、好ましくは 0.25 ~ 2 モル%である。

【0049】

相間移動触媒としてはメチルトリブチルアンモニウムクロリド塩 (MTBA) が好ましい。

【0050】

芳香族ジヒドロキシ化合物の例としては、メンタンビスフェノール類 (BHPM)、例えば 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 (1,3 - ビス - ヒドロキシフェニルメンタン、略称 1,3 - BHPM) 及び 2,8 - ジ - (4 - ヒドロキシフェニル)メンタン (略称 2,8 - BHPM) ; ビス (ヒドロキシアリール) アルカン類、例えばビス (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)プロパン (別名ビスフェノール A)、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、ビス (4 - ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2,2 - ビス (4 - ヒドロキシ - 1 - メチルフェニル)プロパン、1,1 - ビス (4 - ヒドロキシ - t - ブチルフェニル)プロパン、及び 2,2 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - プロモフェニル)プロパン; ビス (ヒドロキシアリール) シクロアルカン類、例えば 1,1 - (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) - 3,3,5 - トリメチルシクロヘキサン (略称 BPI) 及び 1,1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン; ジヒドロキシアリールエーテル類、例えば 4,4 - ジヒドロキシジフェニルエーテル及び 4,4 - ジヒドロキシ - 3,3 - ジメチルフェニルエーテル; ジヒドロキシジアリールスルフィド類、例えば 4,4 - ジヒドロキシジフェニルスルフィド及び 4,4 - ジヒドロキシ - 3,3 - ジメチルジフェニルスルフィド; ジヒドロキシジアリールスルホキソド類、例えば 4,4 - ジヒドロキシジフェニルスルホキソド及び 4,4 - ジヒドロキシ - 3,3 - ジメチルジフェニルスルホキソド; ジヒドロキシジアリールスルホン類、例えば 4,4 - ジヒドロキシジフェニルスルホン及び 4,4 - ジヒドロキシ - 3,3 - ジメチルジフェニルスルホン、SBI (6,6 - ジヒドロキシ - 3,3,3,3 - テトラメチルスピロ (ビス) インダン) (「スピロピインダンビスフェノール」)、CD - 1 (3 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1,1,3 - トリメチル - インダン - 5 - オール)、フロレノンビスフェノール、TMBA、及びシクロドデカノンビスフェノールがあるが、これらに限らない。本発明の 1 実施態様では、芳香族ジヒドロキシ化合物としてビスフェノール A (BPA) を使用する。本発明の別の実施態様では、芳香族ジヒドロキシ化合物としてメンタンビスフェノール化合物を使用する。本発明の他の実施態様では、芳香族ジヒドロ

10

20

30

40

50

キシ化合物として 2, 8 - BHPM を使用する。本発明の他の実施態様では、芳香族ジドロキシ化合物として 1, 3 - BHPM を使用する。

【0051】

メンタンビスフェノール化合物は一般式：

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

で表される。メンタンビスフェノール化合物の多数の例が米国特許第 5480959 号に記載されている。

【0052】

ポリカーボネート - ポリシロキサン共重合体は、多種多様な半バッチ式反応器又は連続流反応器で製造することができる。このような反応器は、例えば攪拌槽反応器で、これは半バッチ式でも連続流式でもよい。使用できる別の反応器として、攪拌カラム及び再循環ループ連続反応器がある。

10

【0053】

ホスゲン化反応中及びその終点での水性相対有機相の体積比は、約 0.2 : 1 ~ 1 : 1 の範囲とすることができる。反応温度は約 15 ~ 50 の範囲とすることができる。塩化メチレンを使用する場合、反応を還流条件で行ってもよく、それは 35 ~ 42 とすることができる。反応は大気圧で行うことができるが、所望に応じて減圧又は加圧を使用してもよい。

【0054】

ホスゲン化中、例えばスターラーその他の通常の装置を用いて、混合物を攪拌するのが好ましい。ホスゲン化速度は、他の反応条件に応じて変えることができる。

20

【0055】

特定の例では、塩化ナトリウムのようなアルカリ金属塩の早期沈殿を回避するために、十分量の水性溶剤、例えば脱イオン化水を添加して、塩濃度が水性相の 25 重量%を超えて上昇するのを防止することができる。

【0056】

ポリカーボネート - ポリシロキサン共重合体の回収は、通例の手段、例えば反溶剤の使用、スチーム沈殿又はゲル粉碎法などにより実現できる。好ましくは、樹脂を遠心分離してブライン相を除去した後、複数回の酸洗浄及び複数回の水洗浄、そして最後の水ストリップを行う。さらに好ましくは、樹脂を遠心分離してブライン相を除去した後、2回の酸洗浄及び4回の水洗浄、そして最後の水ストリップを行う。この後塩素を含有しない樹脂をスチーム沈殿し、乾燥するのが好ましい。

30

【0057】

本発明に関連して使用する Mw は、(特記しない限り)ポリカーボネート又はポリスチレン標準を用いて測定した重量平均分子量を示す。Mn は数平均分子量を示し、MWD は分子量分布を示し、分散は多分散性を示す。黄色度は ASTM D 1925 に準拠して測定した。

【0058】

ブレンドは、当業界で周知の混合技術により製造することができる。一般に、ブレンドの異なる成分を機械的に(ブレンダー又は高速ミキサー)乾式混合し、押出機に送り、そこで異なる樹脂を熔融し、こうしてブレンドの異なる相を分散させる。

40

【0059】

ポリカーボネート - ポリシロキサン共重合体とブレンドすることのできるポリカーボネートには、前述したようなビスフェノール化合物、好ましくはビスフェノール A (BPA) をホスゲン化することにより形成したものがある。ポリカーボネート - ポリシロキサン共重合体とブレンドするのに有用なポリカーボネートを形成するのに使用できる別の方法として、熔融重合条件下でエステル交換により形成したポリカーボネートがある。限定するわけではないが、例えば、ポリカーボネート - ポリシロキサン共重合体は、ポリカーボネート、BHPM ホモポリマー、コポリカーボネート、コポリエステルカーボネート、ポリエステルなどの他の重合体とブレンドすることができ、これらの具体例には、以下のも

50

の、ビスフェノールAポリカーボネート、BCCポリカーボネート、BPZ(1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、別称「シクロヘキサノンビスフェノール」)ポリカーボネート、BPAとBPIのコポリカーボネート、BPA-ドデカン二酸コポリエステルカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、SBI(6,6-ジヒドロキシ-3,3,3,3-テトラメチルスピロ(ビス)インダン、略称「スピロビインダンビスフェノール」)、CD-1(3-(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,3-トリメチル-インダン-5-オール)、TM BPA(2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、略称「テトラメチルBPA」)、1,3-BHPM及び2,8-BHPMがあるが、これらに限らない。ポリカーボネートを他の重合体とブレンドすることも可能である。

10

【0060】

本発明の用途

上述した方法で得られるポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体又はポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体のブレンドを用いて、成形品や光学的物品を形成することができる。共重合体又はそのブレンドは、ボトルのような中空製品を作製する押出吹込成形もしくは射出延伸吹込成形のような吹込成形法に使用することができる。また、異形材、充実シート、多層シート及び波形板を作製する押出法に使用することもできる。本発明のポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体は、特に低温での良好な耐衝撃性を必要とし、かつハロゲン含有化合物を利用せずに良好な難燃性能を必要とする、プラスチックの商業的用途に特に適当である。本材料は、良好な耐候性及び耐薬品性に依拠する商業的用途にも極めて望ましい。ポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体は、高流動性樹脂(溶融樹脂が粘稠でないことを意味する)を必要とする用途にも特に適当である。高流動性樹脂は、薄い金型への充填を必要とするプラスチック部品の射出成形に重要であり、またサイクル時間が特に重要な用途に重要である。ポリカーボネート共重合体と比較してポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体の強度特性が増大していれば、BPAポリカーボネートホモポリマーと同じ強度を維持しながら、同じ用途に、より低い分子量(したがってより高い流動性)の樹脂を使用できる。

20

【0061】

吹込成形及び押出物品は、種々の重量割合のポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体又はポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体のブレンドを用いて製造することができる。例えば、約0.1~99.9重量%のポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体又はポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体のブレンドを含有する吹込成形又は押出物品を製造することができ、約10~75重量%のポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体又はポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体のブレンドを含有する吹込成形又は押出物品を製造することもでき、約20~60重量%のポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体又はポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体のブレンドを含有する吹込成形又は押出物品を製造することもできる。なお、吹込成形又は押出物品を製造するのに、ポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体又はポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体のブレンドを別の範囲の重量割合で使用してもよい。

30

【0062】

所望の光学的物品を得るには、射出成形、圧縮成形、押出法又は溶液流延法により、実質的に単相のコポリカーボネートを成形するか、或いは実質的に単相のコポリカーボネートとポリカーボネート、コポリカーボネート、コポリエステルカーボネート又はポリエステルとのブレンドを成形すればよい。射出成形が物品の成形法として好ましい。

40

【0063】

最終樹脂中の任意成分

本発明は当業界で知られた多数の変更を加えても使用できることが明らかである。本発明では、最終樹脂はさらに下記の添加剤、即ち当業界で一般的に記述されている熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、離型剤、難燃剤、着色剤、顔料、染料、帯電防止剤、滑剤、防曇剤、天然オイル、合成オイル、ワックス、有機充填剤及び無機充填剤のいずれかもし

50

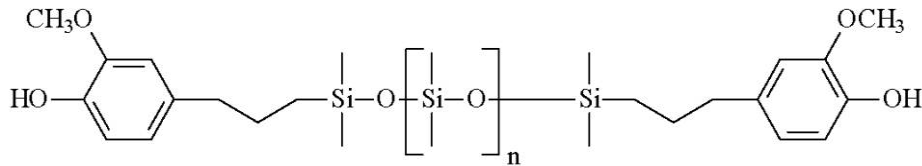
くはすべてを含んでも含まなくてもよい。

【0064】

本発明の1実施態様は、BPA及び約1～約10%のヒドロキシアリール末端ポリジオルガノシロキサン、特に下記構造：

【0065】

【化2】



10

【0066】

のオイゲノール封鎖ポリジオルガノシロキサンをを用いて製造した、ポリカーボネート - ポリシロキサン共重合体である。ここで樹脂のMwは約18000～28000である。以下の表中の用語「D-50」は、nが平均値で48であること、即ちジオルガノシロキサンの全含量が平均で約50であることを意味する。nの数はNMR法により求めることができる。別の実施態様では、透明樹脂が5%のシロキサンで、Mw約21000～25000を有する。

【0067】

本明細書の前半部分で、透明であるという点で従来製造されていたポリカーボネート - ポリシロキサン共重合体に対して改良されているポリカーボネート - ポリシロキサン共重合体を製造する反応プロセスを説明した。この透明性が実用的に有用であるためには、透明性を溶融加工中も保持することが重要である。

20

【0068】

このポリカーボネート - ポリシロキサンは標準的な溶融加工中はその透明性を保持するが、苛酷な条件（通常の推奨条件を超えるが、成形作業者が時に採用することのある温度及び滞留時間）下で、それから製造した成形品がヘイズ（劣った透明性）を呈することが認められた。

【0069】

本明細書の以下の部分で、このヘイズ発生を抑制する1群の添加安定剤及び酸安定剤の添加によりヘイズ発生を抑制する方法を説明する。透明ポリカーボネート - ポリシロキサンにおけるヘイズ発生を抑制することのできる有用な酸添加安定剤化合物の例には、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、ホウ酸、塩酸、臭化水素酸、硫酸、亜硫酸、ベンゼンスルフィン酸、トルエンスルフィン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、スルホン化ポリスチレン及び共重合体があるが、これらに限らない。

30

【0070】

これらの酸は単独でも組み合わせても使用できる。さらに、上述した多官能性酸の部分中和酸塩も本発明に有用である。熱又は湿気又はこれらの組合せに露呈されると酸を発生する添加剤も本発明に使用してヘイズ発生を抑制することができると考えられる。

40

【0071】

これらの酸化合物のうち、亜リン酸及びリン酸を用いるのが好適であることを確かめた。これら2種の酸は、PC-シロキサンの物性やPC-シロキサンの分子量に有意な影響を与えずにヘイズ発生を抑制する。これらの安定剤をPC-シロキサンに添加し、それから透明PC-シロキサン生成物及び部品を作製することができる。H₃PO₄及びHP₃PO₃をポリカーボネート樹脂に導入することは既知であるが、本発明者らは、苛酷な成形条件（必要より高い温度及び長い時間の成形）下でのヘイズ発生を防止するために、これら添加剤を透明ポリカーボネート - ポリシロキサン共重合体に使用することを知らなかった。

【0072】

50

米国特許第5608027号は、 H_3PO_3 又は H_3PO_4 +亜リン酸エステルとの組合せを広い範囲のPC樹脂組成物(ブレンド及び共重合体)への色安定剤として開示しており、発明の説明ではPCシロキサンに(具体的にはオイゲノールシロキサンプロックを有する樹脂にさえ)言及しており、実施例76はこのようなPCシロキサンとPCホモポリマー及び安定剤混合物とのブレンドであるが、PC-シロキサン組成物は不透明樹脂で、記載されている効果は色の改良である。米国特許第5608027号には、主としてポリカーボネート樹脂の同様の安定剤での安定化に関する多数の先行特許が引用されている。

【0073】

本発明者らは、PCシロキサン共重合体に酸を極めて低いppmレベル(代表的には50ppm未満で十分であり、通常10ppm以下、好ましくは2.5ppm以下)で添加することで、苛酷な成形条件下でのヘイズに対する安定性が増加することを見いだした。代表的には酸を粉末状樹脂に添加し、その後押出・ペレット化する。ペレットを試験片に成形し、試験片のヘイズ(%)を測定する。

【実施例】

【0074】

以下に実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は実施例により限定されるものではない。

【0075】

以下の実施例において、BCFオリゴマーの分子量Mwは下記の手順で測定した。

1. 100mlボトルに、25mlの塩化メチレン、5mlの2N HCl及び10~15mlのクロロホルム形成工程完了後に採取した反応器溶液を添加する。

2. ボトルを30秒間振盪し、pHを調べ、pHが2未満であることを確認し、そうでなければ、 $pH < 2$ となるまで酸の追加とpH再検査を行う。

3. サンプルを静置分離し、下部メチレン相約2mlを新しいボトルに移す。新しいボトルに内部標準としてトルエンを含有する塩化メチレン50mlを加える(塩化メチレン4000mlに対しトルエン1ml)。

4. ボトルを15秒間振盪し、0.25 μ mテフロン(登録商標)フィルターで濾過し、分析用Waters GPCパイアルに入れる。

5. Styragel HR3及びStyragel HR4カラムを備えるWaters GPCを用いて、流量1ml/分でオリゴマーのMwを測定する。

6. Mwをポリカーボネート標準に対して計算する。

【0076】

BPAオイゲノールシロキサン-コポリカーボネート

【0077】

実施例1: BPA/D-50オイゲノールシロキサン-コポリカーボネート(BCF-PTC法、予め形成したBCFを使用)

【0078】

30Lホスゲン化容器に、0.33MのBPA-ビスクロロホルム($n = \text{約} 6$)溶液(2L、660mmol)、塩化メチレン(5L)、蒸留水(7L)及びMTBA(75重量%水溶液20g)及びD-50オイゲノールシロキサン(90g、22mmol)を仕込んだ。50重量%NaOHでpHを10.5に調節し、反応混合物を10分間攪拌した。BPA(1254g、5500mmol)を添加し、クロロホルムがなくなるまで反応混合物を攪拌した。次にp-クミルフェノール(85g、401mmol、5.5モル%)及びトリエチルアミン(15mL、1.5モル%)を添加した。ホスゲン(681g、6879mmol)をpH10.5で添加した。塩化メチレン(4L)を添加した。重合体溶液をブラインから分離し、1N HClで2回、蒸留水で3回洗った。重合体溶液をヘンシェルブレンダーで反溶剤(メタノール)沈殿させ、減圧下110 $^{\circ}$ Cで一夜乾燥した。重合体を 1H -NMRで分析したところ、オイゲノールシロキサンが完全に組み込まれていることが分かった。重合体の15重量%塩化メチレン溶液は、重合体の圧縮成形フィルムと同様に透明であった。Tgは148 $^{\circ}$ Cで、Mwは35800(ポリスチレン

標準)であった。

【0079】

実施例2：BPA/D-50オイゲノールシロキサン-コポリカーボネート(5%D-50共重合体)

【0080】

150L攪拌反応器に15Lの塩化メチレン、15Lの脱イオン化水、1585g(6.94モル)のBPA及び100mlのMTBAを仕込んだ。混合物を40~140g/分の速度でホスゲン化し、1050gのホスゲンを供給し終わるまで、続けた。(供給量はマスフローメータに接続した積算計で測定した。)目標のホスゲン化速度は140g/分であったが、反応器内での激しい発泡のためこの速度から外れざるを得なかった。水酸化ナトリウム(50重量%)を連続的に添加することによりpHを6~7に保持した。ホスゲンの添加が完了したら、反応器に窒素を噴射して過剰ホスゲンを除去した。反応器からサンプルを取り、ホスゲン試験紙を用いてホスゲンを検出し、クロロホルメートについて分析した。クロロホルメート濃度は0.24モル/Lであった。次に450g(0.11モル)のオイゲノール封鎖シロキサンを1Lの塩化メチレンに溶解した溶液を反応器に約1分かけて添加した。次にシロキサン添加管を追加の1Lの塩化メチレンですすぎ、こうしてシロキサン単量体の全量を確実に反応器に移した。次にpHを10.5~11.5に上げ、シロキサンをビスクロロホルメートBPAオリゴマーと10分間反応させた。この時点で、第2の反応サンプルを取り、クロロホルメートの存在を検査した。次に反応器に6350g(27モル)のBPA、20Lの塩化メチレン及び20Lの脱イオン化水を仕込んだ。反応混合物を攪拌し、残留クロロホルメートのすべてが消失するまで攪拌を続けた。次に283g(1.33モル)のp-クミルフェノール(PCP)及び75mlのトリエチルアミン(TEA)を反応器に加えた。次にpH10.5~11.5で反応混合物を終点までホスゲン化した(3225g)。所望量のホスゲンを加え終わったら、反応サンプルを取り、クロロホルメート及びフェノール基について分析した。次に反応混合物を遠心分離供給タンクに移し、一連の7回の遠心分離で精製して、樹脂をブラインから分離した。次に樹脂をHCl酸洗い液で2回、脱イオン化水で4回洗浄した。精製した樹脂溶液を次にスチーム沈殿し、乾燥した。乾燥した粉末をTEA、塩化物イオン及び分子量について分析したところ、TEA=0.35ppm、塩化物イオン=0ppm、Mw=25599、Mn=10052、MWD=2.54であった。次に粉末を熱プレスしたところ、透明フィルムを形成することを確かめた。乾燥粉末の15重量%溶液も透明であることを確かめた。

【0081】

実施例3：BPA/D-50オイゲノールシロキサン-コポリカーボネート(7%D-50共重合体)

【0082】

150L攪拌反応器に15Lの塩化メチレン、15Lの脱イオン化水、5000g(21.9モル)のBPA及び100mlのMTBAを仕込んだ。混合物を40~140g/分の速度でホスゲン化し、3360gのホスゲンを供給し終わるまで、続けた。(供給量はマスフローメータに接続した積算計で測定した。)目標のホスゲン化速度は140g/分であったが、反応器内での激しい発泡のためこの速度から外れざるを得なかった。水酸化ナトリウム(50重量%)を連続的に添加することによりpHを6~7に保持した。ホスゲンの添加が完了したら、反応器に窒素を噴射して過剰ホスゲンを除去した。反応器からサンプルを取り、ホスゲン試験紙を用いてホスゲンを検出し、クロロホルメートについて分析した。クロロホルメート濃度は0.39モル/Lであった。次に906g(0.23モル)のオイゲノール封鎖シロキサンを1Lの塩化メチレンに溶解した溶液を反応器に約1分かけて添加した。次にシロキサン添加管を追加の1Lの塩化メチレンですすぎ、こうしてシロキサン単量体の全量を確実に反応器に移した。次にpHを10.5~11.5に上げ、シロキサンをビスクロロホルメートBPAオリゴマーと10分間反応させた。この時点で、第2の反応サンプルを取り、クロロホルメートの存在を検査した。次に反応器

10

20

30

40

50

に5000g(21.9モル)のBPA、20Lの塩化メチレン及び20Lの脱イオン化水を仕込んだ。反応混合物を攪拌し、残留クロロホルメートのすべてが消失するまで攪拌を続けた。次に265g(1.25モル)のp-クミルフェノール(PCP)及び95mlのトリエチルアミン(TEA)を反応器に加えた。次にpH10.5~11.5で反応混合物を終点までホスゲン化した(2660g)。所望量のホスゲンを加え終わったら、反応サンプルを取り、クロロホルメート及びフェノール基について分析した。次に反応混合物を遠心分離供給タンクに移し、一連の7回の遠心分離で精製して、樹脂をブラインから分離した。次に樹脂をHCl酸洗い液で2回、脱イオン化水で4回洗浄した。精製した樹脂溶液を次にスチーム沈殿し、乾燥した。乾燥した粉末をTEA、塩化物イオン及び分子量について分析したところ、TEA=0ppm、塩化物イオン=0ppm、Mw=30832、Mn=12077、MWD=2.55であった。次に粉末を熱プレスしたところ、透明フィルムを形成することを確かめた。乾燥粉末の15重量%溶液も透明であることを確かめた。

10

【0083】

実施例4：BPA/D-50オイゲノールシロキサン-コポリカーボネート(10%D-50共重合体)

【0084】

150L攪拌反応器に15Lの塩化メチレン、15Lの脱イオン化水、5000g(21.9モル)のBPA及び100mlのMTBAを仕込んだ。混合物を40~140g/分の速度でホスゲン化し、3360gのホスゲンを供給し終わるまで、続けた。(供給量はマスフローメータに接続した積算計で測定した。)目標のホスゲン化速度は140g/分であったが、反応器内での激しい発泡のためこの速度から外れざるを得なかった。水酸化ナトリウム(50重量%)を連続的に添加することによりpHを6~7に保持した。ホスゲンの添加が完了したら、反応器に窒素を噴射して過剰ホスゲンを除去した。反応器からサンプルを取り、ホスゲン試験紙を用いてホスゲンを検出し、クロロホルメートについて分析した。クロロホルメート濃度は0.18モル/Lであった。次に1240g(0.31モル)のオイゲノール封鎖シロキサンを1Lの塩化メチレンに溶解した溶液を反応器に約1分かけて添加した。次にシロキサン添加管を追加の1Lの塩化メチレンですすぎ、こうしてシロキサン単量体の全量を確実に反応器に移した。次にpHを10.5~11.5に上げ、シロキサンをビスクロロホルメートBPAオリゴマーと10分間反応させた。この時点で、第2の反応サンプルを取り、クロロホルメートの存在を検査した。次に反応器に5000g(21.9モル)のBPA、20Lの塩化メチレン及び20Lの脱イオン化水を仕込んだ。反応混合物を攪拌し、残留クロロホルメートのすべてが消失するまで攪拌を続けた。次に265g(1.25モル)のp-クミルフェノール(PCP)及び95mlのトリエチルアミン(TEA)を反応器に加えた。次にpH10.5~11.5で反応混合物を終点までホスゲン化した(2660g)。所望量のホスゲンを加え終わったら、反応サンプルを取り、クロロホルメート及びフェノール基について分析した。次に反応混合物を遠心分離供給タンクに移し、一連の7回の遠心分離で精製して、樹脂をブラインから分離した。次に樹脂をHCl酸洗い液で2回、脱イオン化水で4回洗浄した。精製した樹脂溶液を次にスチーム沈殿し、乾燥した。乾燥した粉末をTEA、塩化物イオン及び分子量について分析したところ、TEA=0.26ppm、塩化物イオン=0.62ppm、Mw=31430、Mn=12154、MWD=2.59であった。次に粉末を熱プレスしたところ、透明フィルムを形成することを確かめた。乾燥粉末の15重量%溶液も透明であることを確かめた。

20

30

40

【0085】

実施例5：BPA/D-50オイゲノールシロキサン-コポリカーボネート(15%D-50共重合体)

【0086】

150L攪拌反応器に15Lの塩化メチレン、15Lの脱イオン化水、5000g(21.9モル)のBPA及び100mlのMTBAを仕込んだ。混合物を40~140g/

50

分の速度でホスゲン化し、3360gのホスゲンを供給し終わるまで、続けた。(供給量はマスフローメータに接続した積算計で測定した。)目標のホスゲン化速度は140g/分であったが、反応器内での激しい発泡のためこの速度から外れざるを得なかった。水酸化ナトリウム(50重量%)を連続的に添加することによりpHを6~7に保持した。ホスゲンの添加が完了したら、反応器に窒素を噴射して過剰ホスゲンを除去した。反応器からサンプルを取り、ホスゲン試験紙を用いてホスゲンを検出し、クロロホルメートについて分析した。クロロホルメート濃度は0.27mol/Lであった。次に1965g(0.49mol)のオイゲノール封鎖シロキサンを1Lの塩化メチレンに溶解した溶液を反応器に約1分かけて添加した。次にシロキサン添加管を追加の1Lの塩化メチレンですすぎ、こうしてシロキサン単量体の全量を確実に反応器に移した。次にpHを10.5~11.5に上げ、シロキサンをビスクロロホルメートBPAオリゴマーと10分間反応させた。この時点で、第2の反応サンプルを取り、クロロホルメートの存在を検査した。次に反応器に5000g(21.9mol)のBPA、20Lの塩化メチレン及び20Lの脱イオン化水を仕込んだ。反応混合物を攪拌し、残留クロロホルメートのすべてが消失するまで攪拌を続けた。次に265g(1.25mol)のp-クミルフェノール(PCP)及び95mlのトリエチルアミン(TEA)を反応器に加えた。次にpH10.5~11.5で反応混合物を終点までホスゲン化した(2660g)。所望量のホスゲンを加え終わったら、反応サンプルを取り、クロロホルメート及びフェノール基について分析した。次に反応混合物を遠心分離供給タンクに移し、一連の7回の遠心分離で精製して、樹脂をブラインから分離した。次に樹脂をHCl酸洗い液で2回、脱イオン化水で4回洗浄した。精製した樹脂溶液を次にスチーム沈殿し、乾燥した。乾燥した粉末をTEA、塩化物イオン及び分子量について分析したところ、TEA=0.0ppm、塩化物イオン=0.0ppm、Mw=34194、Mn=13509、MWD=2.53であった。次に粉末を熱プレスしたところ、透明フィルムを形成することを確かめた。乾燥粉末の15重量%溶液も透明であることを確かめた。

【0087】

実施例2に記載したのと同様の手順で、D-50オイゲノールシロキサン-コポリカーボネートの3つのサンプルを製造した。手順を変更して、高分子量(Mw=25504)、中分子量(Mw=21374)及び低分子量(Mw=17854)の樹脂を生成した。次にこれらのサンプルを押出法により標準添加剤とブレンドした。また中分子量樹脂を、p-クミルフェノール末端封鎖剤を用いる界面ポリカーボネート法で製造したBPAホモポリマーとブレンドした(50phrのホモポリマー:50phrのBPAポリシロキサン-オイゲノールシロキサン)。上記樹脂それぞれに下記の添加剤を配合した。

【0088】

0.3phrのTINUVIN234(2-ベンゾトリアゾール-2-イル-4,6-ビス(1-メチル-1-フェニル-エチル)フェノール)
 0.3phrのPETS(ペンタエリスリトールテトラステアレート)離型剤
 0.3のKSS(ジフェニルスルホンスルホン酸カリウム)
 0.09のIRGAPHOS168(トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスフェート)

【0089】

表1に上記配合物の透過率及びヘイズの測定結果を示す。

【0090】

10

20

30

40

【表 1】

表 1. ポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体樹脂及びブレンドの比較

測定物性	単位	5%D-50 高分子量	5%D-50 中分子量	5%D-50 低分子量	5%D-50/PC ブレンド	従来技術* 5%D-50/PC ブレンド
Mn	-	9793	8463	6598	10,405	—
Mw	-	25504	21374	17854	25,298	—
多分散度 (Mw/Mn)	-	2.60	2.53	2.71	2.43	10,405
Tg	°C	148.4	144.2	140.6		—
黄色度	-	8.7	8.1	7.6		—
透過率	%	86.9	87.1	87.5	—	75.0
ヘイズ	%	4.2	6.5	10.4	1.6	27.8

*米国特許第5530083号記載の方法で製造したシリコン-ポリカーボネートとポリカーボネートとのブレンド

【0091】

高耐熱性ポリカーボネート - ポリシロキサンブレンド

【0092】

実施例 6 : BPI / BPA / D - 50 オイゲノールシロキサン - ターポリカーボネート (BCF - PTC法)

【0093】

500 mL の Morton フラスコに、BPA (1.43 g、6.3 mmol)、ビスフェノール I (BPI) (2.36 g、7.6 mmol)、塩化メチレン (70 mL)、蒸留水 (70 mL) 及び MTBA (75 重量% 水溶液 0.2 g) を仕込んだ。25 重量% NaOH で pH を 7 に調節した。NaOH 溶液を添加することで pH を 7 に維持しながら、ホスゲン (2.13 g、21 mmol、50 モル% 過剰) を 0.5 g / 分で添加した。pH を 11.5 に上げ、D - 50 オイゲノールシロキサン (0.9 g、0.22 mmol) を添加し、反応混合物を 20 分間攪拌し、その後 BPA (5.75 g、25.2 mmol) 及び BPI (9.54 g、30.8 mmol) を添加した。クロロホルメートが消失した後、pH を 10.5 に保ちながら、p - クミルフェノール (0.85 g、4.0 mmol、5.5 モル%) 及び トリエチルアミン (150 µL、1.5 モル%) を追加のホスゲン (6.82 g、68 mmol) とともに加えた。塩化メチレン (50 mL) を加えた。重合体溶液をブラインから分離し、1 N HCl で 1 回、蒸留水で 2 回洗浄した。重合体溶液をブレンダー内で沸騰水 (750 mL) から沈殿させ、水 (500 mL) で洗い、減圧下 110 °C で一夜乾燥した。重合体を ¹H - NMR で分析したところ、オイゲノールシロキサンが完全に組み込まれていることが分かった。重合体の 15 重量% 塩化メチレン溶液は、重合体の圧縮成形フィルムと同様に透明であった。Tg は 188 °C で、Mw は 36700 (ポリスチレン標準) であった。

【0094】

10

20

30

40

50

実施例 7 : B P A / B H P M コポリカーボネート (0 1 - M X - 2 0 8)

【 0 0 9 5 】

150 L 攪拌反応器に56 Lの塩化メチレン、38 Lの脱イオン化水、12000 gのBHPM及び77 mlのTEAを仕込んだ。次に連鎖停止剤として314 gのp-クミルフェノールを添加した。混合物をpH10~11で130 g/分の速度でホスゲン化し、5226 gのホスゲンを供給し終わるまで、続けた。(供給量はマスフローメータに接続した積算計で測定した。) 所望量のホスゲンを加え終わったら、反応サンプルを取り、フェノール基について分析した。バッチが完了したことを確認した後、反応混合物を遠心分離供給タンクに移し、一連の7回の遠心分離で精製した。遠心分離器は樹脂をブラインから分離する構成であった。次に樹脂をHCl酸洗い液で2回、脱イオン化水で4回洗浄した。精製した樹脂溶液を次にスチーム沈殿し、乾燥した。次に粉末を熱プレスしたところ、透明フィルムを形成することを確かめた。乾燥粉末の15重量%溶液も透明であることを確かめた。

10

【 0 0 9 6 】

実施例 8 : B P A / B H P M D - 5 0 オイゲノールシロキサン - コポリカーボネート (5 % D - 5 0 共重合体 0 1 - M X - 2 1 0)

【 0 0 9 7 】

150 L 攪拌反応器に15 Lの塩化メチレン、15 Lの脱イオン化水、2500 gのBHPM及び75 mlのMTBAを仕込んだ。混合物を40~140 g/分の速度でホスゲン化し、1200 gのホスゲンを供給し終わるまで、続けた。(供給量はマスフローメータに接続した積算計で測定した。) 目標のホスゲン化速度は140 g/分であったが、反応器内での激しい発泡のためこの速度から外れざるを得なかった。水酸化ナトリウム(50重量%)を連続的に添加することによりpHを6~7に保持した。ホスゲンの添加が完了したら、反応器に窒素を噴射して過剰ホスゲンを除去した。反応器からサンプルを取り、ホスゲン試験紙を用いてホスゲンを検出し、クロロホルメートについて分析した。次に271 g(0.067モル)のオイゲノール封鎖シロキサンを1 Lの塩化メチレンに溶解した溶液を反応器に約1分かけて添加した。シロキサン単量体を反応器に移し終わったら、シロキサン添加管を追加の1 Lの塩化メチレンですすぎ、こうしてシロキサン単量体の全量を確実に反応器に移した。次にpHを10.5~11.5に上げ、シロキサンをビスクロロホルメートBPAオリゴマーと20分間反応させた。この時点で、第2の反応サンプルを取り、クロロホルメートの存在を検査した。次に反応器に2500 gのBHPM、20 Lの塩化メチレン及び20 Lの脱イオン化水を仕込んだ。反応混合物を攪拌し、残留クロロホルメートのすべてが消失するまで攪拌を続けた。次に78.5 g(0.38モル)のp-クミルフェノール(PCP)及び32 mlのトリエチルアミン(TEA)を反応器に加えた。次にpH10.5~11.5で反応混合物を終点までホスゲン化した(1200 g)。所望量のホスゲンを加え終わったら、反応サンプルを取り、フェノール基について分析した。バッチが完了していることを確認した後、反応混合物を遠心分離供給タンクに移し、一連の7回の遠心分離で精製した。遠心分離器は、樹脂をブラインから分離する構成であった。次に樹脂をHCl酸洗い液で2回、脱イオン化水で4回洗浄した。精製した樹脂溶液を次にスチーム沈殿し、乾燥した。次に粉末を熱プレスしたところ、透明フィルムを形成することを確かめた。乾燥粉末の15重量%溶液も透明であることを確かめた。

20

30

40

【 0 0 9 8 】

苛酷な成形時の透明性の低下を防止するよう、 H_3PO_3 又は H_3PO_4 で安定化した透明ポリカーボネート - ポリシロキサン共重合体

【 0 0 9 9 】

下記のデータは、リン酸塩安定剤をオイゲノールシロキサン - コポリカーボネートに添加した場合の試験結果である。安定剤を粉末状樹脂に添加し、次いで押出・ペレット化した。その後、通常の射出成形法で試験片を成形した。

【 0 1 0 0 】

50

図1の表は、解決しようとする課題を示す。5つの異なる代表的なロットのPCシロキサン共重合体を620°Fの比較的高い成形温度で成形した。約36秒毎に成形品を取出す速度で成形機を連続運転する標準の成形サイクルで、この材料についてヘイズレベルは正常である。これに対して、成形サイクルを中断し、樹脂を成形機のバレルに5分又は10分保持した場合（5分又は10分の滞留）、滞留後に最初に取出された成形品のヘイズレベルは許容範囲を超えて高い。

【0101】

図1から分かるように、すべてのロットの樹脂が苛酷な成形時にヘイズを示すが、明らかに反応プロセス及び/又は不純物レベルのばらつきで、ロット毎にかなりのばらつきが見られる。また、ロットDの2つの異なる成形品からの2つのヘイズ測定値から分かるように、個々のロットについてもヘイズ発生にいくらかのばらつきがある。これは、射出成形機に通常見られる温度ばらつきのためであろう。

10

【0102】

図2に、押出ペレット化の前にPC-シロキサン樹脂に添加されるいくつかの異なるリン系酸安定剤の効果についてのデータを示す。リン系安定剤を均等なモルレベルで試験した。データは、極めて低いppmレベルの酸の添加でヘイズを劇的に改良できることを示している。最高では、各酸がその最適レベルで試験した場合にヘイズ発生を完全に抑制することが確認された。

【0103】

図2のデータの残りは、サンプルを他のタイプの苛酷な試験条件に供することにより酸添加剤の悪影響を特定しようとする目的で得たものである。流動性データである、メルトインデックス測定装置にて300で滞留時間18分及び6分でのメルトボリュームレートの比較、あるいは300、30分の流動性プロファイルはいずれも、酸が存在するために樹脂が劣化したり不安定になったりする徴候を何ら示さなかった。実際、一部のデータは、酸を含有するサンプルについて安定性が一層良好なことを示している。オートクレーブデータ（125試験条件）も、比較例1と比較してヘイズ発生や分子量低下に関して、ほとんどの例で、酸の存在からの悪影響がないことを示している。

20

【0104】

図3に、図2で試験した酸の一つ、即ち亜リン酸 H_3PO_3 の効果についての、異なるロットのPCシロキサン樹脂、即ち図1のロットEにおけるデータを示す。ロットEは、苛酷な成形時の最低ヘイズ発生に関しての試験結果の良好なロットの一つであった。図3の試験結果は、ヘイズ低減の利点がこのバッチの試験でも再現されていること、このバッチについて、他のタイプの苛酷な試験、即ちオートクレーブ試験及び18分対6分滞留時間メルトボリュームレート試験で何ら有意な悪影響が見られないことを示している。

30

【0105】

図4に、酸安定化の利点が、実際に、全般的に有効であることを示すデータを示す。即ち、ランダムに選んだ5つの異なるロットのPCシロキサンすべてが、酸添加により苛酷な成形時にヘイズの向上を示した。本発明のヘイズ発生を抑制する酸安定剤添加剤を、ヘイズ安定性問題をもたないPC-シロキサン樹脂についても試験した。熔融安定性、ヘイズ及び分子量の劣化は検出されなかった。このデータは、表3にも示されており、酸安定剤添加剤がPC-シロキサン性能に有害でないとの知見をさらに支持する。

40

【0106】

以下の文は、本出願の優先権主張の基礎とした米国仮特許出願第60/448815号（2003年2月21日出願）からの再現である。

【0107】

別の実施態様の熱可塑性組成物は、約0%～約55%の第1光透過率及び約45～約104の第1ヘイズを有する第1ポリカーボネート/ポリ（ジオルガノシロキサン）共重合体と、約55%～約100%の第2光透過率及び約0～約45の第2ヘイズを有する第2ポリカーボネート/ポリ（ジオルガノシロキサン）共重合体とを含有し、第1ヘイズと第2ヘイズが等しくない組成物である。

50

【 0 1 0 8 】

他の実施態様の熱可塑性組成物は、約 0 % ~ 約 5 5 % の第 1 光透過率及び約 4 5 ~ 約 1 0 4 の第 1 ヘイズを有する第 1 ポリカーボネート/ポリ(ジオルガノシロキサン)共重合体と、約 5 5 % ~ 約 1 0 0 % の第 2 光透過率及び約 0 ~ 約 4 5 の第 2 ヘイズを有する第 2 ポリカーボネート/ポリ(ジオルガノシロキサン)共重合体とを含有し、第 1 光透過率と第 2 光透過率が等しくない組成物である。

【 0 1 0 9 】

半透明性は、光透過率が約 2 5 ~ 約 9 5 %、ヘイズが約 1 0 4 未満であることとして定義される。ここで言及する光透過率及びヘイズ値はすべて A S T M D 1 0 0 3 に準拠して厚さ 4 . 0 mm で測定する。(なお、仮出願の 4 0 mm は誤りで、実際の測定は 3 . 2 mm で行った。)

【 0 1 1 0 】

第 2 ポリカーボネート/ポリ(ジオルガノシロキサン)共重合体は、光透過率が約 5 5 % 以上、好ましくは約 6 0 % 以上、さらに好ましくは約 7 0 % 以上である。第 2 共重合体のヘイズは約 4 5 以下、好ましくは約 2 5 以下、さらに好ましくは約 1 0 以下である。

【 0 1 1 1 】

第 2 ポリカーボネート/ポリ(ジオルガノシロキサン)共重合体を製造するには、好適な実施態様では、相間移動触媒の存在下 pH 約 5 ~ 約 8 で芳香族ジヒドロキシ化合物をホスゲン化して、ビスクロロホルメートオリゴマーを形成する。これにヒドロキシアリール末端ポリ(ジオルガノシロキサン)を添加し、これを pH 約 9 ~ 約 1 2 で、ビスクロロホルメートオリゴマーとヒドロキシアリール末端ポリ(ジオルガノシロキサン)との反応を行うのに十分な期間、代表的には約 1 0 ~ 約 4 5 分の期間反応させる。ヒドロキシアリール基に対して大モル過剰のクロロホルメート基が存在するのが好ましい。次に残りの芳香族ジヒドロキシ化合物を添加し、通常ホスゲン試験紙を用いて、クロロホルメートの消失をモニターする。クロロホルメートのほぼすべてが反応し終わったら、末端封鎖剤及び所望に応じてトリアルキルアミンを添加し、pH 9 ~ 1 2 で反応混合物を終点までホスゲン化する。

実施例

【 0 1 1 2 】

表 1 に記載の材料を用いて以下の実施例を形成した。

【 0 1 1 3 】

【表 2】

表 1-P

成分	説明
PC/PDMS 1	共重合体の全重量を基準にして20重量%のシロキサンを含有する、光透過率<25及びヘイズ104の第1のポリカーボネート/ポリジメチルシロキサン共重合体
PC/PDMS 2	共重合体の全重量を基準にして5重量%のシロキサンを含有する、光透過率84及びヘイズ2の第2のポリカーボネート/ポリジメチルシロキサン共重合体
PC	界面法で製造した絶対重量平均分子量約30,500 g/molのビスフェノールAポリカーボネート、GE Plastics社製

【 0 1 1 4 】

組成物はほかに下記の添加剤：0.15重量%の離型剤としてペンタエリスリトールテトラステアレート [FaciからPETSGとして市販(エステル化>90%)]、0.1重量%の亜リン酸安定剤としてトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニルホスファイト) [CibaからIRGAFOS(登録商標)168として市販]、0.1重量%のヒンダードフェノール安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート [CibaからIRGANOX(登録商標)1076として市販]を含有する。難燃性組成物はさらに、Albermarleから商品名NcendXP-30(ビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)、即ちBPADP)にて市販されている難燃剤、及びGeneral Electric Plastics EuropeからT-SANにて得られる、50重量%のポリスチレンアクリロニトリルと50重量%のポリ(テトラフルオロエチレン)からなる封入ポリ(テトラフルオロエチレン)ドリップ防止剤を含有する。

【0115】

PC/PDMS2を製造するには、攪拌反応器中で15Lの塩化メチレン、15Lの脱イオン化水、1585g(6.94モル)のビスフェノールA及び100mlのメチルトリブチルアンモニウムクロリドを混合した。混合物を約40~約140g/分の速度でホスゲン化し、マスフローメータに接続した積算計で測定して1050gのホスゲンを供給し終わるまで、続けた。50重量%水酸化ナトリウム水溶液を連続的に添加することによりpHを6~7に保持した。ホスゲンの添加が完了したら、反応器に窒素を噴射して過剰ホスゲンを除去した。サンプルを、ホスゲン試験紙でホスゲンについて検査し、クロロホルムについて分析した。クロロホルム濃度は0.24モル/Lであった。次に450g(0.11モル)のオイゲノール封鎖シロキサンを1Lの塩化メチレンに溶解し、反応器に約1分かけて添加した。次にシロキサン添加管を追加の1Lの塩化メチレンですすぎ、こうしてシロキサンの全量を確実に反応器に移した。次にpHを10.5~11.5に上げ、シロキサンをビスクロロホルムオリゴマーと10分間反応させた。この時点で、またサンプルを取り、クロロホルムの存在を検査した。次に反応器に6350g(27モル)のビスフェノールA、20Lの塩化メチレン及び20Lの脱イオン化水を仕込んだ。反応混合物を攪拌し、残留クロロホルムのすべてが消失するまで攪拌を続けた。次に283g(1.33モル)のp-クミルフェノール(PCP)及び75mlのトリエチルアミンを反応器に加えた。次にpH10.5~11.5で反応混合物を終点までホスゲン化した(3225gのホスゲン)。所望量のホスゲンを加え終わったら、サンプルを取り、クロロホルム及びフェノール基について分析した。次に反応混合物を遠心分離供給タンクに移し、一連の7回の遠心分離で精製して、樹脂をブラインから分離した。次に樹脂をHCl洗液で2回、脱イオン化水で4回洗浄した。樹脂溶液を次にスチーム沈殿し、乾燥した。

【0116】

実施例の組成を表2-Pに示す。表2-P中の量はすべて組成物の全重量に基づく重量%で示す。すべてのサンプルをWerner & Pfleiderer同方向回転二軸押出機(25mmスクルー)で混練し、次いでISO294に準拠してENGEL射出成形機で成形した。

【0117】

実施例を下記の特性について試験した。ヘイズ及び透過率：ASTM D1003に準拠して、厚さ4mmのディスクでGardner Haze Guard Dualを用いて測定。ピカットB120：ISO306に準拠して測定。アイゾットノッチ付衝撃強さ：ISO180-1Aに準拠して、厚さ4mmの試験片で種々の温度で測定。それ以下では材料が脆い衝撃挙動を呈する温度を推定する。難燃剤を含有する組成物は、UL94に準拠してV0については1.2mmで、5VBについては2.0mmで試験した。熱可塑性組成物の衝撃挙動は、通常、温度の関数として試験した場合、非線形挙動を示す。これは、破壊モードが延性モードから脆性モードに変わること起因する。実施例では、アイゾットノッチ付衝撃強さを室温(23)から-40まで10間隔で試験する。サ

10

20

30

40

50

サンプルが延性変形を示す最低温度を延性 - 脆性転移温度 (D / B 温度) と表示する。

【 0 1 1 8 】

結果を表 3 - P に示す。ノッチ付アイゾット衝撃 (N I)、ビカット B 1 2 0 及び D / B 温度の温度は で表示する。ノッチ付アイゾット衝撃の値はキロジュール / 平方メートル (kJ/m^2) で表示する。アスタリスク (*) を付けた実施例は比較例である。

【 0 1 1 9 】

【表 3】

表 2-P

例	PC/PDMS 2	PC/PDMS 1	PC	添加剤	シロキサン総量
1*	-	-	99.65	0.35	0
2*	-	6.23	93.42	0.35	1.2
3*	-	12.46	87.19	0.35	2.5
4*	-	18.68	80.97	0.35	3.7
5*	-	24.91	74.74	0.35	5.0
6*	99.65	-	-	0.35	5.0
7	74.74	6.23	18.68	0.35	5.0
8	49.83	12.46	37.37	0.35	5.0
9	24.92	18.68	56.05	0.35	5.0

【 0 1 2 0 】

【表 4】

表 3-P

例	透過率	ヘイズ	ビカット	NI 23	NI 10	NI 0	NI -10	NI -20	NI -30	NI -40	D/B
1*	91	1	149.3	75	17	14	12	12	11	10	<23
2*	40	98	148.9	81	72	72	52	25	19	15	<-10
3*	32	104	148.2	79	74	72	69	67	60	29	<-30
4*	25	104	147.9	74	75	74	70	67	62	58	<-40
5*	23	104	147.4	73	70	68	65	64	60	56	<-40
6*	84	2	141.6	55	54	50	45	39	20	17	<-20
7	60	28	142.5	67	65	61	60	59	51	34	<-30
8	36	94	144.4	71	71	67	65	62	57	52	<-40
9	29	103	146.3	73	71	67	66	63	60	56	<-40

【 0 1 2 1 】

表 2 及び表 3 から明らかなように、 6 . 2 3 重量 % の P C - P D M S 1 を透明ポリカーボネート樹脂に添加すると (サンプル 2 及び 1) 、透過率が 9 1 % から 4 0 % に大きく落ち、ヘイズが 1 から 9 8 に増加する。注目すべきことに、同じ量の P C - P D M S 1 を P

C - P D M S 2 に添加する場合（サンプル 6 及び 7）、透明性の低下が著しく少ない。透過率は 84% から 60% に低下し、ヘイズが 2 から 28 に増加する。サンプル 6 ~ 9 から、P C - P D M S 1 及び 2 を混合することにより、全組成物シロキサン含量を一定に保ちながら、透過率を 84% から 23% まで、またヘイズを 2 から 104 まで変えられることが分かる。したがって、低温衝撃などの物性を維持しながら、様々な半透明性を得ることができる。

【 0 1 2 2 】

表 4 に示す組成を用いて実施例 10 ~ 17 を形成した。これらの実施例を前述したのと同じ方法で試験し、結果を表 5 に示す。

【 0 1 2 3 】

【表 5】

表 3-P (続き)

例	PC/PDMS 2	PC/PDMS 1	PC	BPADP	TSAN	添加剤	シロキサン総量
10	89.65	-	-	10	0	0.35	4.5
11	67.24	5.60	16.81	10	0	0.35	4.5
12	44.83	11.21	33.62	10	0	0.35	4.5
13	22.41	16.81	50.43	10	0	0.35	4.5
14	-	22.41	67.24	10	0	0.35	4.5
15	89.45	-	-	10	0.2	0.35	4.5
16	44.73	11.18	33.54	10	0.2	0.35	4.5
17		22.36	67.09	10	0.2	0.35	4.5

【 0 1 2 4 】

【表 6】

表 4-P

例	透過率	ヘイズ	ピカット	NI 23	NI 10	NI 0	NI-10	NI-20	NI-30	NI-40	D/B	UL94評価 1.2 mm	UL94 5VB 2 mm
10	84.9	1.4	110.5	6.7	6.3	6.5	6.4	6.6	6.6	6.6	>23	V2	不合格
11	66.4	18.5	111.1	8.9	7.2	7.1	7.8	7.2	7.5	7.6	>23	V2	不合格
12	41.5	77.2	111.5	10.0	9.8	10.1	9.8	9.8	9.7	9.4	>23	V0	不合格
13	30.8	102.0	113.8	62.1	53.1	40.0	13.9	12.8	12.3	12.0	0.0	V0	不合格
14	23.9	104.0	114.1	72.1	65.5	57.5	46.0	15.8	14.5	13.1	-10.0	V0	不合格
15	70.7	38.8	108.7	6.4	6.0	6.1	5.2	6.2	6.1	6.4	>23	V0	不合格
16	38.8	88.5	111.2	15.9	10.3	9.6	9.9	9.8	9.6	9.4	23.0	V0	合格
17	24.3	104.0	112.7	64.4	55.8	45.6	13.8	13.1	12.3	12.1	0.0	V0	合格

【 0 1 2 5 】

サンプル 10 ~ 14 は、難燃剤を入れた以外はサンプル 6 ~ 9 と同様の一連のブレンドである。サンプル 15 ~ 17 はさらにドリップ防止剤を含有する。この場合も、半透明性の顕著なばらつきが観察される。特にドリップ防止剤を含有する組成物では、第 1 及び第 2 P C / P D M S 共重合体を混合することにより、半透明性、衝撃強さ及び可燃性のバランスの優れた組成物が得られることが、これらのサンプルから明らかである。

表 6 に示す組成を用いて実施例 18 及び 19 を形成した。これらの実施例を前述したのと同じ方法で試験し、結果を表 7 に示す。

【 0 1 2 6 】

10

20

30

40

【表 7】
表 6-P

例	PC/PDMS 2	PC/PDMS 1	PC	BPADP	TSAN	添加剤	シロキサン 総量
18	67.09	22.36	-	10	0.2	0.35	7.8
19	74.74	24.91	-	0	0	0.35	8.7

【 0 1 2 7 】

【表 8】

表 6-P

10

例	透過率	ヘイズ	ピカット	NI 23	NI 10	NI 0	NI -10	NI -20	NI -30	NI -40	D/B	UL94評価 1.2mm	UL94 5VB 2mm
18	35.5	92.2	108.5	26.9	25.3	23.7	14.7	11.8	11.3	11.0	<0	V0	合格
19	32.1	97.4	140.9	62.3	59.1	55.8	53.4	52.1	50.6	47.6	<.40	-	-

【 0 1 2 8 】

サンプル 18 とサンプル 17 の比較、そしてサンプル 19 とサンプル 8 との比較から、
第 1 及び第 2 PC / PDMS 共重合体を混合することにより、一定なシロキサン含量にて
透過率及びヘイズを変えることができるだけでなく、同様なレベルの透過率及びヘイズを
維持しながらシロキサンの総量を増加することもできることが実証される。

20

【図面の簡単な説明】

【 0 1 2 9 】

【図 1】標準及び苛酷な成形条件で成形したポリカーボネート - ポリシロキサン試験片の
ヘイズ測定値を示す表である。

【図 2】標準及び苛酷な成形条件で成形した、組成に亜リン酸安定剤を含有するポリカー
ボネート - ポリシロキサン試験片のヘイズ測定値を示す表である。

【図 3】図 2 と同様のデータを示す表である。

30

【図 4】図 2 及び図 3 と同様の多数のロットのデータを示す表である。

【 図 1 】

Figure 1. ヘイズ発生、5種類の異なる製造ロットのPCシロキサン共重合体

	A	B	C	D	E
ロット	6	6	5.1	4.9	4.8
%シロキサン	22814	23028	22843	22371	22674
MW					
ヘイズ, 620 F, 標準	2.3	2.8	1.5	1.4	1.4
ヘイズ, 620 F, 5 min 滞留	14	24.9	2.4	3.1	4.1
ヘイズ, 620 F, 10 min 滞留	36	68.3	4.3	11.6, 3.0	13.5

【 図 2 】

Figure 2: 過酷な成形時にPCシロキサン共重合体のヘイズ発生量に対する各種リン酸の効果 (リン酸はすべて等モルレベルで評価).

	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
PCシロキサン, ロット A	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
H3P03, 100 x 希釈		0.9 ppm	2.25 ppm				
H3P04, 100 x 希釈				1.08 ppm	2.74 ppm		
MZP(リン酸一亜鉛)						3.24 ppm	8.1 ppm
620 F, 標準サイクル, %ヘイズ	4.4	2.3	1.8	1.6	1.3	1.4	1.5
620 F, 10分滞留, %ヘイズ	76.1	23.3	1.9	1.1	1.4	1.4	3.9
MVR, 18分滞留	11.17	9.21	8.74	8.46	8.50	8.38	7.91
MVR, 6分滞留	10.26	9.01	8.47	8.01	7.95	8.08	7.72
300 C, 粘度, P	5516.0	5990.0	6168.0	6316.0	6425.0	6404.0	6626.0
%変化率, 30分, 300 C	-14.0	-13.0	-12.0	-13.0	-12.0	-10.0	-8.5
%ヘイズ, オートクレーブ, 24 時間	8.3	6.1	5.1	4.2	4.5	5.6	5.4
48 時間	12.4	9.9	8.5	7	8.2	10.3	12.8
72 時間	13.4	11.6	10.1	8.7	11.7	13.4	15.5
120 時間	16.5	14.8	16.1	16.3	22.1	25.9	20.6
144 時間	18.9	20.3	22	22.2	29.3	34.1	21.9
168 時間	24.6	22.6	23.7	23.8	31.7	36.7	40.6
192 時間	25.9	23.5	25.2	23.4	31.2	36.4	42.2
216 時間	28.6	26.1	28.5	26.7	36.3	40.6	48.2
240 時間	30.1	27.6	30.8	29.1	38.8	43.9	53.5

MW, 240 時間

(初期MW, 比較例1, 22308)

20717

20925

20759

20863

20500

20717

20717

20500

20717

20717

20717

20717

20717

20717

20717

【 図 3 】

Figure 3. 別のロットのPCシロキサン樹脂での H3PO3の再試験:
過酷な成形時に比較的低いヘイズを示すロットの樹脂に対する H3PO3の効果を検討

	比較例2	実施例7	実施例8	比較例3
ロットE	100%	100%	100%	100%
H3PO3	0.00	0.9 ppm	2.25 ppm	0.0
ブチルトシレート	0.00			0.0
MVR, 18分滞留	10.16	9.43	9.06	9.56
MVR, 6分滞留	8.94	8.97	8.85	9.00
620 F, 標準サイクル	1.4	1.2	1.0	1.2
620 F, 5分滞留	2.1	1.0	1.0	3.3
620 F, 10分滞留	7.0	1.0	0.6	12.9
620 F, 標準サイクル	1.3	1	1	1.2
24時間	2.1	1.8	2	2.1
48時間	2.6	2.6	2.8	3.1
72時間	2.6	4.2	3.6	4.5
96時間	3.5	4.4	7.3	8
120時間	3.9	4.8	8.1	7.8
144時間	3.9	5.4	8.4	9.5
168時間	4.9	6.3	9	12.4
192時間				
216時間				
240時間				

【 4 】

Figure 4: 安定化効果の普遍性を実証するための、9種類の異なるロットのPCシロキサン増剤におけるH3PO3の試験

	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例
ロット F	100%	100%	100%	100%														
ロット G			100%	100%														
ロット H					100%	100%												
ロット I							100%	100%										
ロット J									100%	100%								
H3PO3	0.00	0.9 ppm	2.25 ppm	0.00	0.9 ppm	2.25 ppm	0.00	0.9 ppm	2.25 ppm	0.00	0.9 ppm	2.25 ppm	0.00	0.9 ppm	2.25 ppm	0.00	0.9 ppm	2.25 ppm
% シロキサン	4.7%			5.2%			4.9%			5.0%			4.9%			4.9%		
MV	18,563			20,445			20,877			25,062			23,427					
%ヘイズ、620 F、標準サイクル	2.1, 2.2	1.8, 1.9	1.5, 2	2.2	2	2.4	2.2	1.9	1.6	1.6	1.3	1.1	1.4	1.5	1.4			
%ヘイズ、620 F、5分滞留	2.4, 5.1	2.5, 2.8	1.9, 2.6	3.2	2.4	2.5	3.2	2.1	1.7	1.9	1.4	1.2	1.7	2.1	1.6			
%ヘイズ、620 F、10分滞留	26.6, 28.1, 7.2, 10.8	3.3, 7.3	10.7	3	2.6	14.1	2.8	1.8	3.4	1.7	1.3	4.7	2.7	1.8				

ロット F は別々の実験で2回試験した。

フロントページの続き

- (72)発明者 デルダール, ジェイムズ・ルイス
アメリカ合衆国、47620、インディアナ州、マウント・ヴァーノン、レインツリー・ドライブ、1622番
- (72)発明者 ローゼンクイスト, ナイルズ・リチャード
アメリカ合衆国、インディアナ州、エバンスヴィル、サウス・ウィロー・ロード、732番
- (72)発明者 デイビス, ギャリー・チャールズ
アメリカ合衆国、12205、ニューヨーク州、アルバニー、フェリシア・コート、5番
- (72)発明者 ピクストン, マシュー・ロバート
アメリカ合衆国、47620、インディアナ州、マウント・ヴァーノン、ウエスト・リッジ・ドライブ、2311番
- (72)発明者 ネルソン, マーク・エリック
アメリカ合衆国、47620、インディアナ州、マウント・ヴァーノン、イースト・サード・ストリート、310番
- (72)発明者 スー, チャオヒュイ
中華人民共和国、チーリン、ミン・シュイ・ロード・チャンチュン、シーアイエイシー・ビルディング・18・エイピーアール・3-502 (番地なし)

審査官 繁田 えい子

- (56)参考文献 特表2002-527590(JP, A)
特開平08-169947(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 64/00