

(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2017-532411

(P2017-532411A)

(43) 公表日 平成29年11月2日 (2017.11.2)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|------------------------------|------------|-------------|
| C08G 77/14 (2006.01) | C08G 77/14 | 4J002 |
| C08G 77/38 (2006.01) | C08G 77/38 | 4J029 |
| C08G 64/18 (2006.01) | C08G 64/18 | 4J246 |
| C08G 64/30 (2006.01) | C08G 64/30 | |
| C08L 69/00 (2006.01) | C08L 69/00 | |
| 審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 32 頁) | | |

(21) 出願番号 特願2017-515225 (P2017-515225)
 (86) (22) 出願日 平成27年9月18日 (2015.9.18)
 (85) 翻訳文提出日 平成29年4月3日 (2017.4.3)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/050881
 (87) 国際公開番号 W02016/044695
 (87) 国際公開日 平成28年3月24日 (2016.3.24)
 (31) 優先権主張番号 62/052,058
 (32) 優先日 平成26年9月18日 (2014.9.18)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 508229301
 モメンティブ パフォーマンス マテリア
 ルズ インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国ニューヨーク州12188
 , ウォーターフォード, ハドソン・リバー
 ・ロード・260
 (74) 代理人 100087642
 弁理士 古谷 聡
 (74) 代理人 100082946
 弁理士 大西 昭広
 (74) 代理人 100121061
 弁理士 西山 清春
 (74) 代理人 100195693
 弁理士 細井 玲

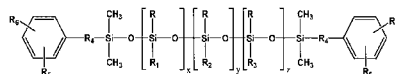
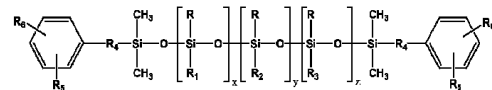
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリシロキサンコポリマーまたはターポリマーおよびそれらから作成されるポリマー

(57) 【要約】

ランダムなポリシロキサンコポリマーまたはターポリマー構造のブロック、例えば一般構造：

【化47】



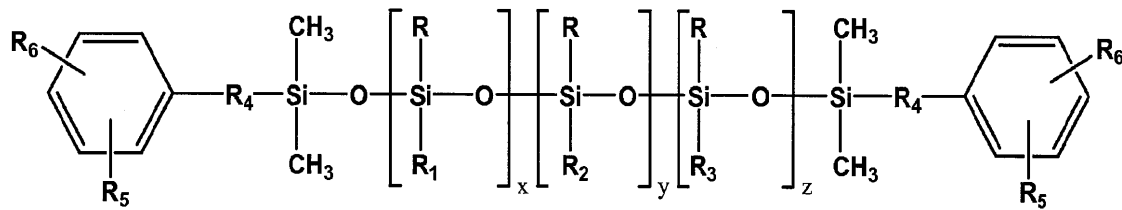
を有する置換されたフェニル末端ポリシロキサンコポリマーまたはターポリマーを有する熱可塑性樹脂ポリマー組成物が、従来のブレンド、添加剤、およびコポリマーと比較して、改善された難燃性、光学透明度、および良好な低温衝撃強度をもたらす。この置換されたフェニル末端ポリシロキサンは、種々のポリシロキサン - 熱可塑性樹脂ポリマーおよびポリマーブレンド、ならびにそのようなポリシロキサン - 熱可塑性樹脂ポリマーおよびブレンドを含む物品を作成するのに使用してよい。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の構造を含む、置換されたフェニル末端ポリシロキサンコポリマーまたはターポリマー：

【化 2 8】



10

(I)

式中、R、R₁、R₂およびR₃は独立して、1から20の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖の脂肪族基、6から16の炭素原子を含む置換または非置換のアリール基、3から16の炭素原子を含む脂環式基、3から16の炭素原子を含む異核芳香族基、3から16の炭素原子を有し、酸素、窒素または硫黄の少なくとも1つのヘテロ原子を含み、および/または少なくとも1つのエステル、ニトリルまたはハロ基を含むヒドロカルビル基であり、R₁、R₂、およびR₃は同じ基でなく；R₄は独立して1から10の炭素原子を有する2価の直鎖または分岐鎖アルキレン基、6から12の炭素原子を有するアラルキレン基、6から18の炭素原子を有する非置換または置換のアリーレン基、2から10の炭素原子を有し少なくとも1つの酸素のヘテロ原子または共有単結合を含むヒドロカルビレン基；R₅は独立して水素、ハロゲン、1から12の炭素原子を含む脂肪族基、6から12の炭素原子を含む芳香族基、1から12の炭素原子を含むアルコキシ基または6から12の炭素原子を含むアリールオキシ基；R₆は独立してヒドロシル基、アミン基、カルボン酸クロリド基またはスルホニルハライド基；xは1から300の整数；yは1から100の整数；zは0から50の整数である。

20

【請求項 2】

請求項 1 の置換されたフェニル末端ポリシロキサンコポリマーまたはターポリマーを含み：ポリカーボネートホモポリマー、ポリカーボネートコポリマー、ポリカーボネート-ポリエステル、ポリエステル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、およびこれらの組み合わせからなる群より選択された少なくとも1つのポリマーをさらに含む、組成物。

30

【請求項 3】

請求項 2 の組成物を含む物品であって、携帯電話のハウジング、冷凍食品サービス設備、ヘルメット、自動車のフロントガラス、オートバイの風防、自動車のサンルーフ、ダッシュボード、ヘッドライト、または電子機器のスクリーンの1つまたはより多くである、物品。

40

【請求項 4】

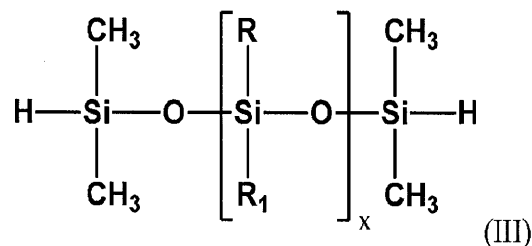
請求項 2 の組成物を：成形し、造形し、または形成して物品を作成することを含む、物品の作成方法。

【請求項 5】

置換されたフェニル末端ポリシロキサンコポリマーまたはターポリマーの調製方法であって：

(a) 環状シロキサンをジシロキサンヒドリドと、酸性および/または塩基性触媒の存在下に反応させ、構造式 (I I I) によって表される構造を有するヒドリド末端ポリシロキサンをもたらす；

【化 2 9】

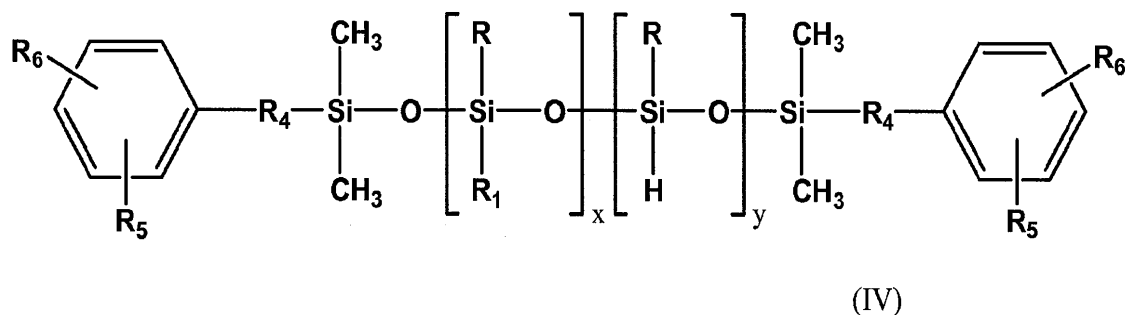


式中、R および R₁ は独立して 1 から 20 の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖の脂肪族基、6 から 16 の炭素原子を含む置換または非置換のアリール基、3 から 16 の炭素原子を含む脂環式基、3 から 16 の炭素原子を含む異核芳香族基、3 から 16 の炭素原子を有し、酸素、窒素または硫黄の少なくとも 1 つのヘテロ原子を含み、および / または少なくとも 1 つのエステル、ニトリルまたはハロ基を含むヒドロカルビル基であり；x は 1 から 300 の整数である工程；

(b) 工程 (a) のヒドリド末端ポリシロキサンを、炭素 - 炭素 2 重結合およびヒドロキシル基、アミン基、カルボン酸クロリド基、およびスルホニルハライド基からなる群より選択された少なくとも 1 つの官能基を有する置換されたフェニル化合物でヒドロシリル化して、置換されたフェニルアルキル末端ポリシロキサンを得る工程；

(c) 工程 (b) のフェニルアルキル末端ポリシロキサンをヒドリド置換されたポリシロキサンおよび / または環状シロキサンで平衡化して、少なくとも 1 つの Si - H (水素化ケイ素) 基を含み構造式 (IV) によって表される置換されたフェニルアルキル末端ポリシロキサンを作成し；

【化 3 0】

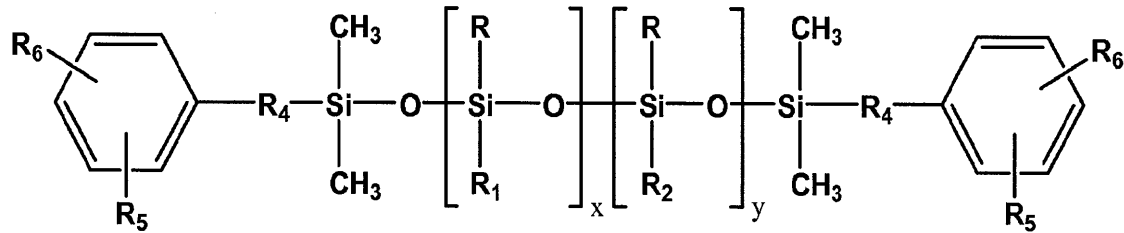


式中、R および R₁ は独立して 1 から 20 の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖の脂肪族基、6 から 16 の炭素原子を含む置換または非置換のアリール基、3 から 16 の炭素原子を含む脂環式基、3 から 16 の炭素原子を含む異核芳香族基、3 から 16 の炭素原子を有し、酸素、窒素または硫黄の少なくとも 1 つのヘテロ原子を含み、および / または少なくとも 1 つのエステル、ニトリルまたはハロ基を含むヒドロカルビル基であり；R₄ は独立して 1 から 10 の炭素原子を有する 2 価の直鎖または分岐鎖アルキレン基、6 から 12 の炭素原子を有するアラルキレン基、6 から 18 の炭素原子を有する非置換または置換のアリレン基、2 から 10 の炭素原子を有しエーテルを形成する酸素である少なくとも 1 つのヘテロ原子または共有単結合を含むヒドロカルビル基；R₅ は独立して水素、ハロゲン、1 から 12 の炭素原子を含む脂肪族基、6 から 12 の炭素原子を含む芳香族基、1 から 12 の炭素原子を含むアルコキシ基または 6 から 12 の炭素原子を含むアリールオキシ基；R₆ は独立してヒドロキシル基、アミン基、カルボン酸クロリド基またはスルホニルハライド基；x は 1 から 300 の整数；y は 1 から 100 の整数である工程；

(d) 少なくとも 1 つの Si - H (水素化ケイ素) 基を含む置換されたフェニルアルキル末端ポリシロキサンを、炭素 - 炭素 2 重結合を含有し、また 1 から 18 の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖の脂肪族基、6 から 14 の炭素原子を含む置換または非置換のアリール

基、3から14の炭素原子を含む脂環式基、3から14の炭素原子を含む異核芳香族基、3から14の炭素原子を含み、酸素、窒素または硫黄の少なくとも1つのヘテロ原子を含み、および/または少なくとも1つのエステル、ニトリルまたはハロ基を含むヒドロカルビル基を含有する化合物でヒドロシリル化して、構造式(V)を有する置換されたフェニルアルキル末端ポリシロキサンコポリマーを得て：

【化31】

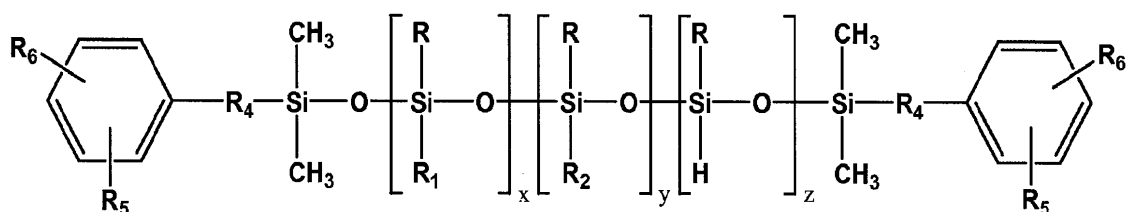


(V)

式中、RおよびR₁は独立して1から20の炭素原子を含む脂肪族基、6から16の炭素原子を含む置換または非置換のアリール基、3から16の炭素原子を含む脂環式基、3から16の炭素原子を含む異核芳香族基、3から16の炭素原子を有し、酸素、窒素または硫黄の少なくとも1つのヘテロ原子を含み、および/または少なくとも1つのエステル、ニトリルまたはハロ基を含むヒドロカルビル基であり；R₂は2から20の炭素原子を含む脂肪族基、8から16の炭素原子を含む置換または非置換のアリール基、5から16の炭素原子を含む脂環式基、5から16の炭素原子を含む異核芳香族基、5から16の炭素原子を有し、酸素、窒素または硫黄の少なくとも1つのヘテロ原子を含み、および/または少なくとも1つのエステル、ニトリルまたはハロ基を含むヒドロカルビル基である。R₁およびR₂は同じでなく；R₄は独立して1から10の炭素原子を有する2価の直鎖または分岐鎖アルキレン基、6から12の炭素原子を有するアラルキレン基、6から18の炭素原子を有する非置換または置換のアリーレン基、2から10の炭素原子を有し少なくとも1つの酸素のヘテロ原子または共有単結合を含むヒドロカルビレン基；R₅は独立して水素、ハロゲン、1から12の炭素原子を含む脂肪族基、6から12の炭素原子を含む芳香族基、1から12の炭素原子を含むアルコキシ基または6から12の炭素原子を含むアリールオキシ基；R₆は独立してヒドロキシル基、アミン基、カルボン酸クロリド基またはスルホニルハライド基；xは1から300；yは1から100である工程；

(e) 工程(d)の置換されたフェニルアルキル末端ポリシロキサンコポリマーを、ヒドリド置換されたポリシロキサンおよび/または環状シロキサンで平衡化して、少なくとも1つのSi-H(水素化ケイ素)基を含み構造式(VI)を有する置換されたフェニルアルキル末端ポリシロキサンターポリマーをもたらす：

【化32】

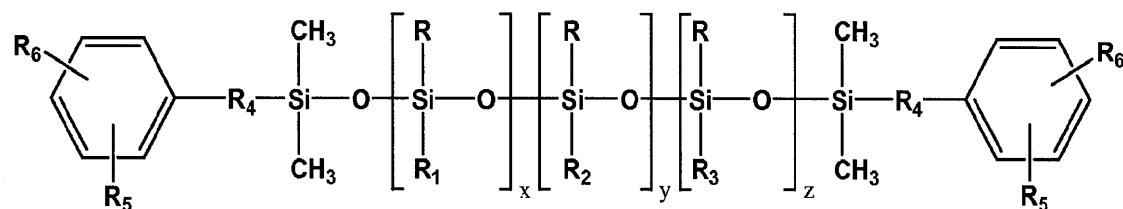


(VI)

式中、RおよびR₁は独立して1から20の炭素原子を含む脂肪族基、6から16の炭素原子を含む置換または非置換のアリール基、3から16の炭素原子を含む脂環式基、3から16の炭素原子を含む異核芳香族基、3から16の炭素原子を有し、酸素、窒素または

硫黄の少なくとも1つのヘテロ原子を含み、および/または少なくとも1つのエステル、ニトリルまたはハロ基を含むヒドロカルビル基であり； R_2 は2から20の炭素原子を含む脂肪族基、8から16の炭素原子を含む置換または非置換のアリール基、5から16の炭素原子を含む脂環式基、5から16の炭素原子を含む異核芳香族基、5から16の炭素原子を有し、酸素、窒素または硫黄の少なくとも1つのヘテロ原子を含み、および/または少なくとも1つのエステル、ニトリルまたはハロ基を含むヒドロカルビル基である。 R_1 および R_2 は同じでなく； R_4 は独立して1から10の炭素原子を有する2価の直鎖または分岐鎖アルキレン基、6から12の炭素原子を有するアラルキレン基、6から18の炭素原子を有する非置換または置換のアリーレン基、2から10の炭素原子を有し少なくとも1つの酸素のヘテロ原子または共有単結合を含むヒドロカルビレン基； R_5 は独立して水素、ハロゲン、1から12の炭素原子を含む脂肪族基、6から12の炭素原子を含む芳香族基、1から12の炭素原子を含むアルコキシ基または6から12の炭素原子を含むアリールオキシ基； R_6 は独立してヒドロキシル基、アミン基、カルボン酸クロリド基またはスルホニルハライド基； x は1から300； y は1から100そして z は1から50である工程；および

(f) 工程(e)の少なくとも1つのSi-H(水素化ケイ素)基を含む置換されたフェニルアルキル末端ポリシロキサンターポリマーを、炭素-炭素2重結合を含有し、また1から18の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖の脂肪族基、6から14の炭素原子を含む置換または非置換のアリール基、3から14の炭素原子を含む脂環式基、3から14の炭素原子を含む異核芳香族基、3から14の炭素原子を含み、酸素、窒素または硫黄の少なくとも1つのヘテロ原子を含み、および/または少なくとも1つのエステル、ニトリルまたはハロ基を含むヒドロカルビル基を含有する化合物でヒドロシリル化して、構造式(VII)を有する置換されたフェニルアルキル末端ポリシロキサンターポリマーを得て：



(VII)

式中、 R および R_1 は独立して1から20の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖の脂肪族基、6から16の炭素原子を含む置換または非置換のアリール基、3から16の炭素原子を含む脂環式基、3から16の炭素原子を含む異核芳香族基、3から16の炭素原子を有し、酸素、窒素および/または硫黄の少なくとも1つのヘテロ原子を含み、または少なくとも1つのエステル、ニトリルまたはハロ基を含むヒドロカルビル基； R_2 および R_3 は独立して2から20の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖の脂肪族基、8から16の炭素原子を含む置換または非置換のアリール基、5から16の炭素原子を含む脂環式基、5から16の炭素原子を含む異核芳香族基、5から16の炭素原子を有し、酸素、窒素または硫黄の少なくとも1つのヘテロ原子を含み、および/または少なくとも1つのエステル、ニトリルまたはハロ基を含むヒドロカルビル基であり、ここで R_1 、 R_2 および R_3 は同じでなく； R_4 は独立して1から10の炭素原子を有する2価の直鎖または分岐鎖アルキレン基、6から12の炭素原子を有するアラルキレン基、6から18の炭素原子を有する非置換または置換のアリーレン基、2から10の炭素原子を有し少なくとも1つの酸素のヘテロ原子または共有単結合を含むヒドロカルビレン基； R_5 は独立して水素、ハロゲン、1から12の炭素原子を含む脂肪族基、6から12の炭素原子を含む芳香族基、1から12の炭素原子を含むアルコキシ基または6から12の炭素原子を含むアリールオキシ基； R_6 は独立してヒドロキシル基、アミン基、カルボン酸クロリド基またはスルホニルハライ

ド基； x は 1 から 300； y は 1 から 100； z は 1 から 50 である工程を含む方法。

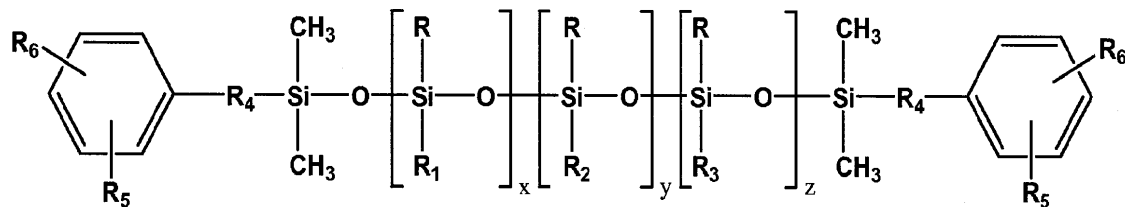
【請求項 6】

置換されたフェニル末端ポリシロキサンコポリマーまたはターポリマーを精製することをさらに含む、請求項 5 の方法。

【請求項 7】

以下の構造式によって表される構造単位を含む、ポリシロキサン - 熱可塑性ポリマー：

【化 3 4】



10

(I)

式中、 R 、 R_1 、 R_2 および R_3 は独立して、1 から 20 の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖の脂肪族基、6 から 16 の炭素原子を含む置換または非置換のアリール基、3 から 16 の炭素原子を含む脂環式基、3 から 16 の炭素原子を含む異核芳香族基、3 から 16 の炭素原子を有し、酸素、窒素または硫黄の少なくとも 1 つのヘテロ原子を含み、および / または少なくとも 1 つのエステル、ニトリルまたはハロ基を含むヒドロカルビル基であり、ここで R_1 、 R_2 、および R_3 は同じ基でなく； R_4 は独立して 1 から 10 の炭素原子を有する 2 価の直鎖または分岐鎖アルキレン基、6 から 12 の炭素原子を有するアラルキレン基、6 から 18 の炭素原子を有する非置換または置換のアリーレン基、2 から 10 の炭素原子を有し少なくとも 1 つの酸素のヘテロ原子または共有単結合を含むヒドロカルビル基； R_5 は独立して水素、ハロゲン、1 から 12 の炭素原子を含む脂肪族基、6 から 12 の炭素原子を含む芳香族基、1 から 12 の炭素原子を含むアルコキシ基または 6 から 12 の炭素原子を含むアリールオキシ基； R_6 は独立してヒドロキシル基、アミン基、カルボン酸クロリド基またはスルホニルハライド基； x は 1 から 300 の整数； y は 1 から 100 の整数； z は 0 から 50 の整数である。

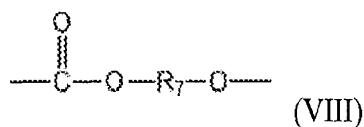
20

30

【請求項 8】

式 (V I I I) を有する構造単位をさらに含み：

【化 3 5】

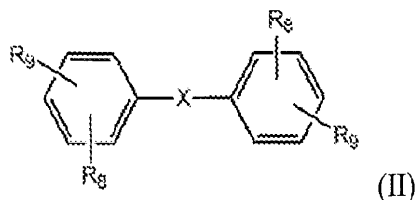


(VIII)

式中、各々の R_7 は独立して、1 から 60 の炭素原子を含む炭化水素基、2 価の炭化水素基、または構造式 (I I) の構造単位から誘導される基であり：

40

【化 3 6】



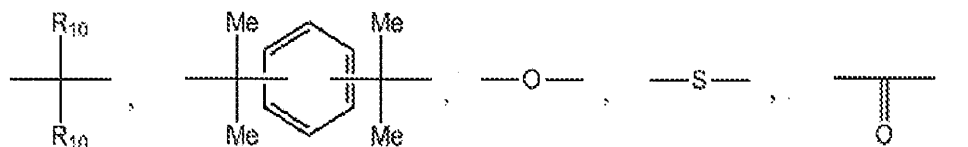
(II)

式中、 R_8 は独立して水素、ハロゲン、1 から 6 の炭素原子を有する脂肪族基、6 から 8

50

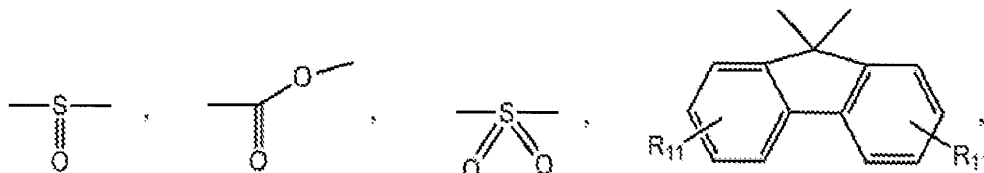
の炭素原子を有する芳香族基、1から6の炭素原子を有するアルコキシ基、またはアリーロキシ基；そしてR₉は独立してヒドロキシル基、アミン基、酸クロリド基、またはスルホニルハライド基；そしてXは以下からなる群より選択され：

【化37】



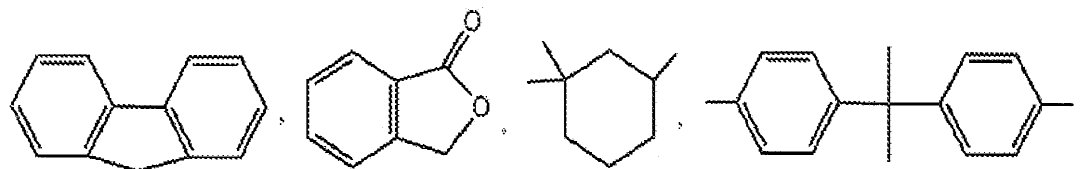
10

【化38】



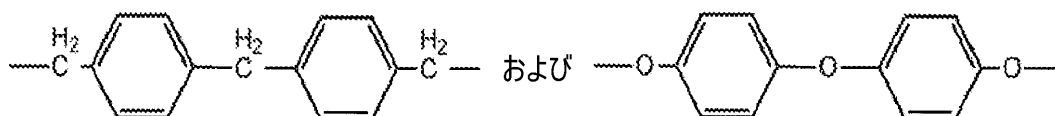
20

【化39】



30

【化40】



式中、R₁₀およびR₁₁は独立して水素、ハロゲン、1から18の炭素原子を有するアルキル基、3から14の炭素原子を有するアリール基、6から10の炭素原子を有するアリーロキシ基、7から20の炭素原子を有するアラルキル基、1から10の炭素原子を有するアルコキシ基、6から20の炭素原子を有するシクロアルキル基、6から20の炭素原子を有するシクロアルコキシ基、2から10の炭素原子を有するアルケニル基、アラルキルオキシ基、ニトロ基、アルデヒド基、シアノ基、またはカルボキシル基である、請求項7のポリシロキサン-熱可塑性樹脂ポリマー。

【請求項9】

R₃は独立して4から15の炭素原子のアルキル直鎖、置換または非置換の芳香族基、またはビニルカルバゾール、アリルフェニルエーテル、ビニルベンジルクロリド、アリルメタクリレート、ジフェニルエチレン、ビニルベンゾシクロブテン、アリルフェニルスルフィド、ビニルベンゾエート、クロロスチレンから誘導される基、R₉はヒドロキシル基、そしてR₁₀は1から6炭素原子のアルキル基である、請求項7のポリシロキサン-熱可塑性樹脂ポリマー。

40

【請求項10】

請求項7のポリシロキサン-熱可塑性樹脂ポリマー、およびポリカーボネートホモポリマー、ポリカーボネート-ポリエステル、ポリエステル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリカーボネートコポリマー、またはこれらの組み合わせの少なくとも1つを含む、組成物。

50

【請求項 1 1】

請求項 1 0 の組成物を含む物品であって、携帯電話のハウジング、冷凍食品サービス設備、ヘルメット、自動車のフロントガラス、オートバイの風防、自動車のサンルーフ、ダッシュボード、ヘッドライト、または電子機器のスクリーンの 1 つまたはより多くである、物品。

【請求項 1 2】

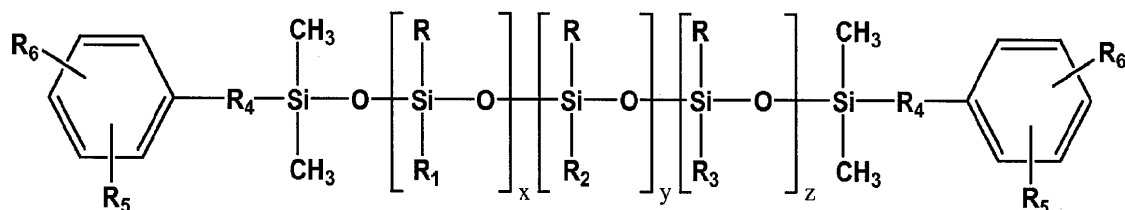
請求項 1 0 の組成物を：成形し、造形し、または形成して物品を作成することを含む、物品の作成方法。

【請求項 1 3】

ポリカーボネート - ポリシロキサンコポリマーの調製方法であって、式 (I) の置換されたフェニル末端ポリシロキサンコポリマーまたはターポリマー：

10

【化 4 1】



(I)

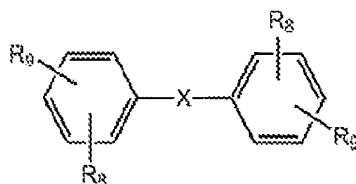
20

式中、R、R₁、R₂ および R₃ は独立して、1 から 20 の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖の脂肪族基、6 から 16 の炭素原子を含む置換または非置換のアリール基、3 から 16 の炭素原子を含む脂環式基、3 から 16 の炭素原子を含む異核芳香族基、3 から 16 の炭素原子を有し、酸素、窒素または硫黄の少なくとも 1 つのヘテロ原子を含み、および / または少なくとも 1 つのエステル、ニトリルまたはハロ基を含むヒドロカルビル基であり、ここで R₁、R₂、および R₃ は同じ基でなく；R₄ は独立して 1 から 10 の炭素原子を有する 2 価の直鎖または分岐鎖アルキレン基、6 から 12 の炭素原子を有するアラルキレン基、6 から 18 の炭素原子を有する非置換または置換のアリーレン基、2 から 10 の炭素原子を有し少なくとも 1 つの酸素のヘテロ原子または共有単結合を含むヒドロカルビル基；R₅ は独立して水素、ハロゲン、1 から 12 の炭素原子を含む脂肪族基、6 から 12 の炭素原子を含む芳香族基、1 から 12 の炭素原子を含むアルコキシ基または 6 から 12 の炭素原子を含むアリールオキシ基；R₆ は独立してヒドロキシル基、アミン基、カルボン酸クロリド基またはスルホニルハライド基；x は 1 から 300 の整数；y は 1 から 100 の整数；z は 0 から 50 の整数であるものを、

30

式 (I I) の化合物：

【化 4 2】

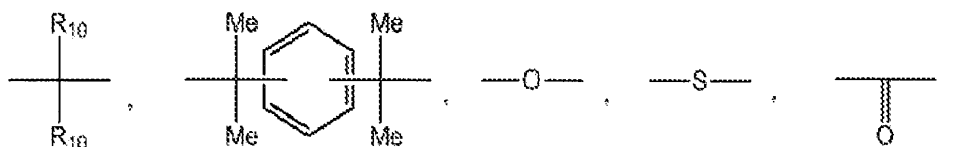


(II)

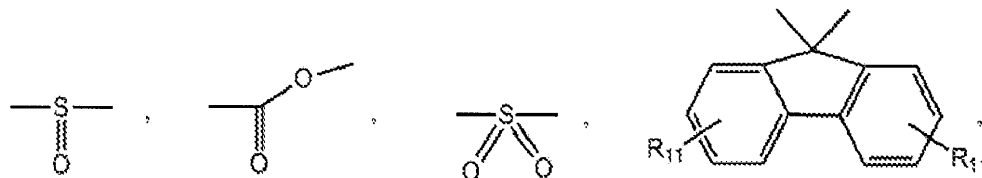
40

式中、R₈ は独立して水素、ハロゲン、1 から 6 の炭素原子を有する脂肪族基、6 から 8 の炭素原子を有する芳香族基、1 から 6 の炭素原子を有するアルコキシ基、またはアリールオキシ基；そして R₉ は独立してヒドロキシル基、アミノ基、カルボン酸クロリド基、またはスルホニルハライド基；そして X は以下からなる群より選択され：

【化 4 3】

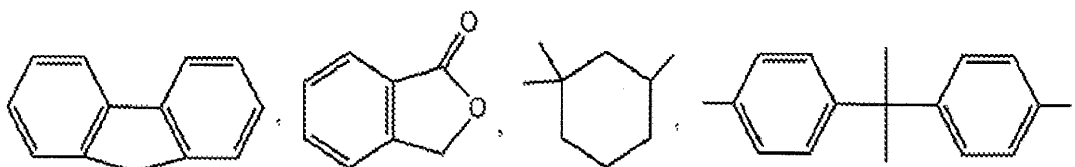


【化 4 4】



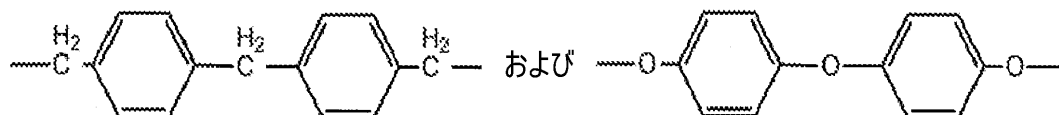
10

【化 4 5】



20

【化 4 6】



式中、 R_{10} 、 R_{11} は独立して水素、ハロゲン、1 から 18 の炭素原子を有するアルキル基、3 から 14 の炭素原子を有するアリール基、6 から 10 の炭素原子を有するアリールオキシ基、7 から 20 の炭素原子を有するアラルキル基、1 から 10 の炭素原子を有するアルコキシ基、6 から 20 の炭素原子を有するシクロアルキル基、6 から 20 の炭素原子を有するシクロアルコキシ基、2 から 10 の炭素原子を有するアルケニル基、アラルキルオキシ基、ニトロ基、アルデヒド基、シアノ基、またはカルボキシ基であるものと、少なくとも 1 つのカーボネート前駆体の存在下に重合させることを含む、方法。

30

【請求項 1 4】

カーボネート前駆体が、ホスゲン、ジホスゲン、トリホスゲン、およびジアリールカーボネート、ビス(メチルサリチル)カーボネート、またはこれらの組み合わせから選択される、請求項 1 3 の方法。

【請求項 1 5】

重合工程が、溶媒、および任意選択的に 1 つまたはより多くの触媒の存在下で行われる界面重合プロセスである、請求項 1 3 の方法。

40

【請求項 1 6】

重合工程が、溶媒と、苛性化合物と、任意選択的に 1 つまたはより多くの触媒の存在下に行われる界面重合プロセスであり、カーボネート前駆体が、ホスゲン、ジホスゲン、トリホスゲン、またはジアリールカーボネート、ビス(メチルサリチル)カーボネート、またはこれらの組み合わせから選択される、請求項 1 3 の方法。

【請求項 1 7】

重合工程が、相間移動触媒の存在下に 2 相系溶媒中で、ジヒドロキシ芳香族化合物をトリホスゲンと反応させてビスクロロホルメートを形成することを含み；そして置換された

50

フェニル末端ポリシロキサンコポリマーまたはターポリマーを添加することで、ポリシロキサン-熱可塑性樹脂ポリマーが形成される、請求項13の方法。

【請求項18】

ジヒドロキシ芳香族化合物の複数のビスクロロホルメートが管式反応器中で形成され、次いで触媒と共に界面重縮合反応器へと添加される、請求項17の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、置換されたフェニル末端ポリシロキサンコポリマーまたはターポリマー、およびそれらから作成される熱可塑性樹脂ポリマーに向けられている。

10

【背景技術】

【0002】

ポリカーボネート樹脂は周知の熱可塑性樹脂であり、耐衝撃性を必要とする種々の用途において、長い間用いられてきている。低温、一般には20より低い温度において、ポリカーボネートは脆弱になり、従ってその有用性はこの欠点によって制限される。米国特許第3,189,662号；第3,419,634号；第4,123,588号；第4,569,970号；第4,920,183号および第5,068,302号に開示のように、ポリカーボネートの低温耐衝撃性は、ポリカーボネート構造中にシリコンブロックを導入することで改良されるであろうことが知られている。

【0003】

20

しかしながら、添加剤、ブレンド、およびコポリマー技術を用いて、低温衝撃強度に対処しようとする従来の試みは、光学透明度を維持しながら低温衝撃強度を達成することについては、成功していない。

【0004】

それゆえ、高度の光学透明度を維持しながら低温衝撃強度の改善をもたらし、また従って在来のブレンド、添加剤、およびコポリマーの欠点を克服可能な、新規且つコスト効率の高い材料に対する必要性がある。

【発明の概要】

【0005】

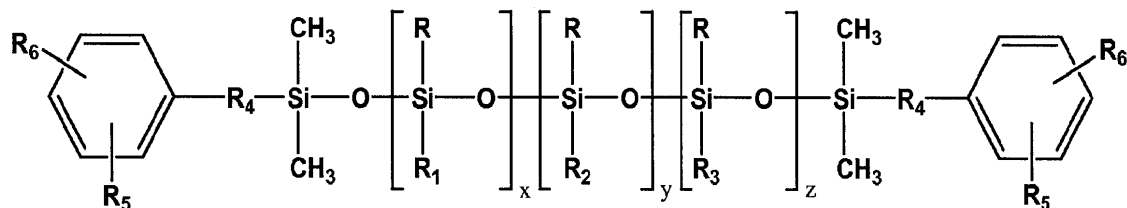
かくして、本発明による、ランダムなポリシロキサンコポリマーまたはターポリマー構造のブロックを有する熱可塑性樹脂ポリマー組成物が、在来のブレンド、添加剤、およびコポリマーと比較して、改善された難燃性、光学透明度、および良好な低温衝撃強度をもたらすことが見出された。また、本発明の組成物は、プラスチックの表面上におけるチャーの形成を低減させる（比較トラッキング指数（CTI）を用いて測定して）ことも見出された。

30

【0006】

実施形態において、置換されたフェニル末端ポリシロキサンコポリマーまたはターポリマーが提供され、式(I)の構造を有する：

【化1】



(I)

40

式中、R、R₁、R₂およびR₃は独立して、1から20の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖の脂肪族基、6から16の炭素原子を含む置換または非置換のアリール基、3から1

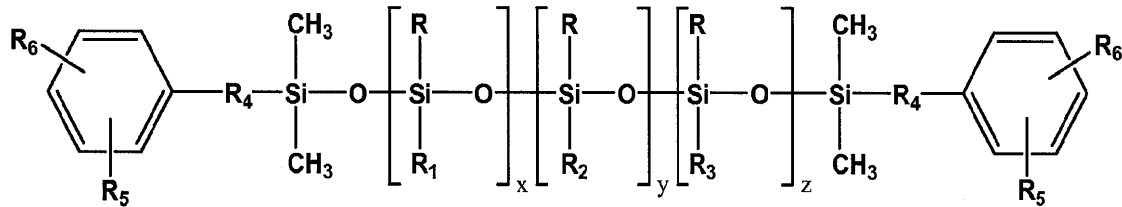
50

6の炭素原子を含む脂環式基、3から16の炭素原子を含む異核芳香族基、3から16の炭素原子を有し、酸素、窒素または硫黄の少なくとも1つのヘテロ原子を含み、および/または少なくとも1つのエステル、ニトリルまたはハロ基を含むヒドロカルビル基であり、ここで R_1 、 R_2 および R_3 は同じでなく； R_4 は独立して1から10の炭素原子を有する2価の直鎖または分岐鎖アルキレン基、6から12の炭素原子を有するアラルキレン基、6から18の炭素原子を有する非置換または置換のアリーレン基、2から10の炭素原子を有し少なくとも1つの酸素のヘテロ原子または共有単結合を含むヒドロカルビレン基； R_5 は独立して水素、ハロゲン、1から12の炭素原子を含む脂肪族基、6から12の炭素原子を含む芳香族基、1から12の炭素原子を含むアルコキシ基または6から12の炭素原子を含むアリーロキシ基； R_6 は独立してヒドロキシ基、アミン基、カルボン酸クロリド基またはスルホニルハライド基； x は1から300； y は1から100； z は0から50；より特定のには x は1から275； y は1から70； z は1から30；そしてさらにより特定のには x は1から250； y は1から40；そして z は1から20である。

【0007】

別の実施形態においては、以下の式(I)の構造を有する置換されたフェニル末端ポリシロキサンコポリマーまたはターポリマーから誘導された、ランダムなポリシロキサンコポリマーまたはターポリマーブロックを含む、ポリシロキサン-熱可塑性樹脂ポリマーが提供される：

【化2】



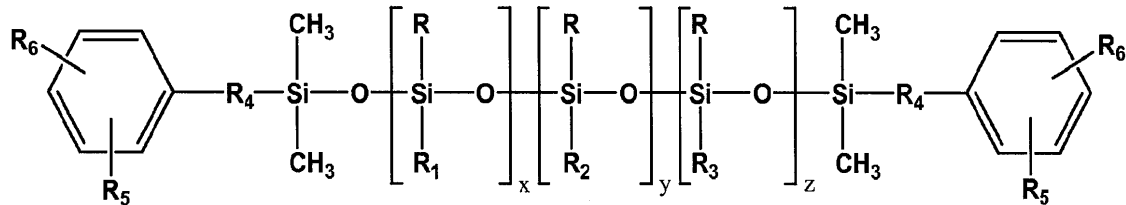
式中、 R 、 R_1 、 R_2 および R_3 は独立して、1から20の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖の脂肪族基、6から16の炭素原子を含む置換または非置換のアリール基、3から16の炭素原子を含む脂環式基、3から16の炭素原子を含む異核芳香族基、3から16の炭素原子を有し、酸素、窒素または硫黄の少なくとも1つのヘテロ原子を含み、および/または少なくとも1つのエステル、ニトリルまたはハロ基を含むヒドロカルビル基であり、ここで R_1 、 R_2 および R_3 は同じでなく； R_4 は独立して1から10の炭素原子を有する2価の直鎖または分岐鎖アルキレン基、6から12の炭素原子を有するアラルキレン基、6から18の炭素原子を有する非置換または置換のアリーレン基、2から10の炭素原子を有し少なくとも1つの酸素のヘテロ原子または共有単結合を含むヒドロカルビレン基； R_5 は独立して水素、ハロゲン、1から12の炭素原子を含む脂肪族基、6から12の炭素原子を含む芳香族基、1から12の炭素原子を含むアルコキシ基または6から12の炭素原子を含むアリーロキシ基； R_6 は独立してヒドロキシ基、アミン基、カルボン酸クロリド基またはスルホニルハライド基； x は1から300； y は1から100； z は0から50；より特定のには x は1から275； y は1から70； z は1から30；そしてさらにより特定のには x は1から250； y は1から40；そして z は1から20である。実施形態において、ランダムなポリシロキサンコポリマーまたはターポリマーのブロックは、 $-O-$ 、 $-NR-$ 、 $-C(=O)O-$ または $-S(=O)O-$ の連結基を介して、熱可塑性樹脂ポリマーに結合される。より特定のには、熱可塑性樹脂は、ポリカーボネートホモポリマー、ポリカーボネートコポリマー、ポリカーボネート-ポリエステル、ポリエステル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、およびポリエーテルイミド、またはこれらの組み合わせからなる群より選択されて、ポリシロキサン-熱可塑性樹脂ポリマーを形成する。さらにより特定のには、熱可

塑性樹脂はポリカーボネートポリマー、例えばポリカーボネートホモポリマーまたはポリカーボネートコポリマーである。

【0008】

さらに別の実施形態においては、ポリシロキサン - ポリカーボネートポリマーを調製する方法が提供され、これは構造式 (I) によって表される化合物から誘導される置換されたフェニル末端ポリシロキサンコポリマーまたはターポリマーを、活性化されたカルボニル化合物と重合することを含む：

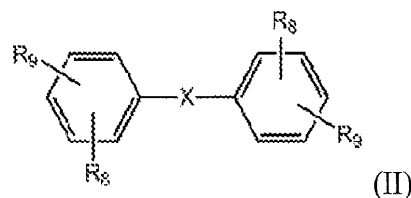
【化3】



(I)

式中、R、R₁、R₂ および R₃ は独立して、1 から 20 の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖の脂肪族基、6 から 16 の炭素原子を含む置換または非置換のアリール基、3 から 16 の炭素原子を含む脂環式基、3 から 16 の炭素原子を含む異核芳香族基、3 から 16 の炭素原子を有し、酸素、窒素または硫黄の少なくとも 1 つのヘテロ原子を含み、または少なくとも 1 つのエステル、ニトリルまたはハロ基を含むヒドロカルビル基であり、ここで R₁、R₂ および R₃ は同じでなく；R₄ は独立して 1 から 10 の炭素原子を有する 2 価の直鎖または分岐鎖アルキレン基、6 から 12 の炭素原子を有するアラルキレン基、6 から 18 の炭素原子を有する非置換または置換のアリーレン基、2 から 10 の炭素原子を有し少なくとも 1 つの酸素のヘテロ原子または共有単結合を含むヒドロカルビレン基；R₅ は独立して水素、ハロゲン、1 から 12 の炭素原子を含む脂肪族基、6 から 12 の炭素原子を含む芳香族基、1 から 12 の炭素原子を含むアルコキシ基または 6 から 12 の炭素原子を含むアリールオキシ基；R₆ は独立してヒドロキシル基、アミン基、カルボン酸クロリド基またはスルホニルハライド基；x は 1 から 300；y は 1 から 100；z は 0 から 50；より特定的には x は 1 から 275；y は 1 から 70；z は 1 から 30；そしてさらにより特定的には x は 1 から 250；y は 1 から 40；そして z は 1 から 20 である。この置換されたフェニル末端ポリシロキサンコポリマーまたはターポリマーは、構造式 (II) によって表される化合物の存在下に、限定するものではないが、ホスゲンまたはジフェニルカーボネートのような、活性化カルボニル化合物と重合される：

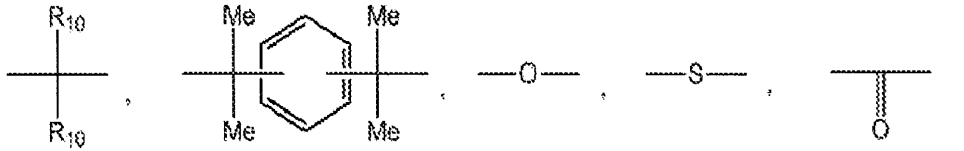
【化4】



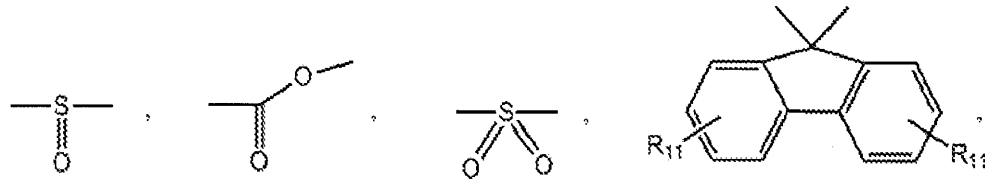
(II)

式中、R₈ は独立して水素、ハロゲン、1 から 6 の炭素原子を有する脂肪族基、6 から 8 の炭素原子を有する芳香族基、1 から 6 の炭素原子を有するアルコキシ基、またはアリールオキシ基；そして R₉ は独立してヒドロキシル基、アミン基、酸クロリド基、またはスルホニルハライド基；そして X は以下からなる群より選択され：

【化 5】

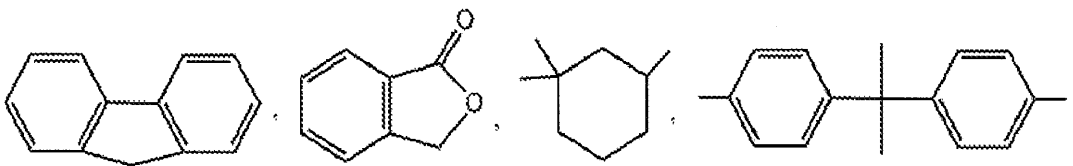


【化 6】



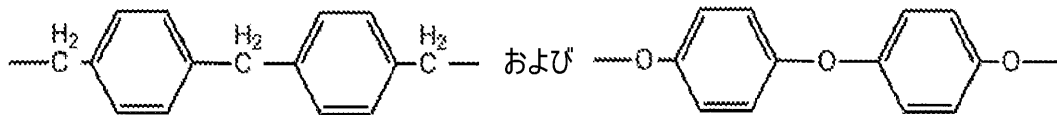
10

【化 7】



20

【化 8】



式中、 R_{10} 、 R_{11} は独立して水素、ハロゲン、1から18の炭素原子を有するアルキル基、3から14の炭素原子を有するアリール基、6から10の炭素原子を有するアリールオキシ基、7から20の炭素原子を有するアラルキル基、1から10の炭素原子を有するアルコキシ基、6から20の炭素原子を有するシクロアルキル基、6から20の炭素原子を有するシクロアルコキシ基、2から10の炭素原子を有するアルケニル基、アラルキルオキシ基、ニトロ基、アルデヒド基、シアノ基、またはカルボキシ基であり、ポリシロキサン-ポリカーボネートポリマーが提供される。

30

【発明を実施するための形態】

【0009】

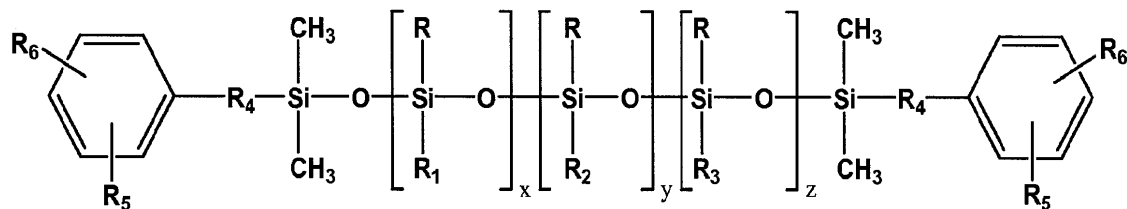
本発明は、置換されたフェニル末端-ポリシロキサンコポリマーまたはターポリマー、およびそれらから調製されるポリシロキサン-熱可塑性樹脂ポリマーに関する。これらのポリシロキサン-熱可塑性樹脂ポリマーは、改善された低温耐衝撃性、成形に際しての改善されたレオロジー特性、改善された光学透明度、化学的耐性、引っ掻き抵抗、改善された熱老化特性、および改善された電気絶縁性といった、有利な性質を示す。さらなる利点には、熱安定性、比較トラッキング指数、難燃挙動、屈折率値、接着性、高い熱変形率、低いガラス転移温度(T_g)、およびメルトフローインデックスに対する改善などが含まれる。

40

【0010】

本発明はここで、構造式(I)を有する置換されたフェニル末端ポリシロキサンコポリマーまたはターポリマーに向けられている：

【化 9】



(式 I)

10

式中、R、R₁、R₂ および R₃ は独立して、1 から 20 の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖の脂肪族基、6 から 16 の炭素原子を含む置換または非置換のアリール基、3 から 16 の炭素原子を含む脂環式基、3 から 16 の炭素原子を含む異核芳香族基、3 から 16 の炭素原子を有し、酸素、窒素または硫黄の少なくとも 1 つのヘテロ原子を含み、および / または少なくとも 1 つのエステル、ニトリルまたはハロ基を含むヒドロカルビル基であり、R₁、R₂ および R₃ は同じでなく；R₄ は独立して 1 から 10 の炭素原子を有する 2 価の直鎖または分岐鎖アルキレン基、6 から 12 の炭素原子を有するアラルキレン基、6 から 18 の炭素原子を有する非置換または置換のアリーレン基、2 から 10 の炭素原子を有し少なくとも 1 つの酸素のヘテロ原子または共有単結合を含むヒドロカルビレン基；R₅ は独立して水素、ハロゲン、1 から 12 の炭素原子を含む脂肪族基、6 から 12 の炭素原子を含む芳香族基、1 から 12 の炭素原子を含むアルコキシ基または 6 から 12 の炭素原子を含むアリールオキシ基；R₆ は独立してヒドロキシル基、アミン基、カルボン酸クロリド基またはスルホニルハライド基；x は 1 から 300 の整数；y は 1 から 100 の整数；z は 0 から 50 の整数；より特定的には x は 1 から 275 の整数；y は 1 から 70 の整数；z は 1 から 30 の整数；そしてさらにより特定的には x は 1 から 250 の整数；y は 1 から 40 の整数；そして z は 1 から 20 の整数である。

20

【0011】

1 つの実施形態において、置換されたフェニル末端ポリシロキサンコポリマーまたはターポリマーは熱可塑性樹脂に添加されて、この置換されたフェニル末端ポリシロキサンコポリマーまたはターポリマーを含むポリマーブレンドを形成する。熱可塑性樹脂の代表的で非限定的な例は、ポリカーボネートホモポリマー、ポリカーボネートコポリマー、ポリカーボネート - ポリエステル、ポリエステル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、およびポリエーテルイミド、またはこれらの組み合わせから選択されてよく、ポリシロキサン - 熱可塑性樹脂ポリマーブレンド（組成物）を形成する。

30

【0012】

式 (I) の置換されたフェニル末端ポリシロキサンコポリマーまたはターポリマーの実施形態において、R はメチルまたはフェニル、より特定的にはメチル；R₁ はメチルまたはフェニル、より特定的にはメチル；R₂ および R₃ は独立して、4 から 15 の炭素原子のアルキル直鎖、2, 2 - ジフェニルエチル、カルバゾール - 9 - イル - エチル、4 - フェニル - 3 - オキサ - ブチル、クロロメチルフェニルエチル、メタクリロキシプロピル、アクリロキシプロピル、2, 2 - ジフェニルエチル、ベンゾシクロブチルエチル、4 - フェニル - 3 - チア - ブチル、3 - ベンゾイルオキシプロピル、2 - ベンゾイルオキシエチルまたはクロロフェニルエチルからなる群より選択され、但し R₂ と R₃ は異なっており；R₄ はメチレン、エチレン、プロピレンまたはイソブチレン；R₅ は水素、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、クロロ、メチル、エチルまたはプロピル；R₆ はヒドロキシル、そして x、y および z は整数であって、ここで x は 1 から 300；y は 1 から 100；z は 0 から 50；より特定的には x は 5 から 100；y は 2 から 20、そして z は 2 から 30 である。

40

【0013】

50

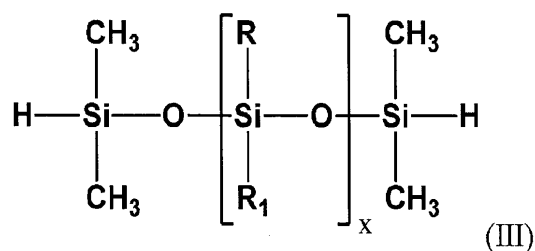
式 (I) の置換されたフェニル末端ポリシロキサンコポリマーまたはターポリマーの別の実施形態においては、R はメチル；R₁ はメチル；R₂ は 4 から 15 の炭素原子のアルキル直鎖、2, 2 - ジフェニルエチル、カルバゾール - 9 - イル - エチル、クロロメチルフェニルエチルまたはクロロフェニルエチル；R₃ は 4 - フェニル - 3 - オキサ - ブチル、4 - フェニル - 3 - オキサ - 2 - メチルブチル、3 - ベンゾイルオキシプロピル、2 - ベンゾイルオキシエチル；R₄ はメチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレンまたはイソブチレン；R₅ は水素、メトキシ、クロロまたはメチル；R₆ はヒドロキシ、そして x、y および z は整数であって、ここで x は 10 から 75；y は 2 から 20；z は 0 から 20、またはより特定のには z は 2 から 20 である。

【 0 0 1 4 】

10

別の実施形態においては、置換されたフェニル末端ポリシロキサンコポリマーまたはターポリマーを調製する方法が提供される。この方法は、環状オリゴマー、例えば環状シロキサンから、ヒドリド末端ポリシロキサンを準備することを含む。実施形態において、このヒドリド末端ポリシロキサンは、酸性および / または塩基性触媒の存在下にジシロキサンヒドリドを用いて、環状シロキサンを開環重合することを通じて得ることができる。このヒドリド末端ポリシロキサンは、式 (I I I) によって表される構造を有する：

【 化 1 0 】



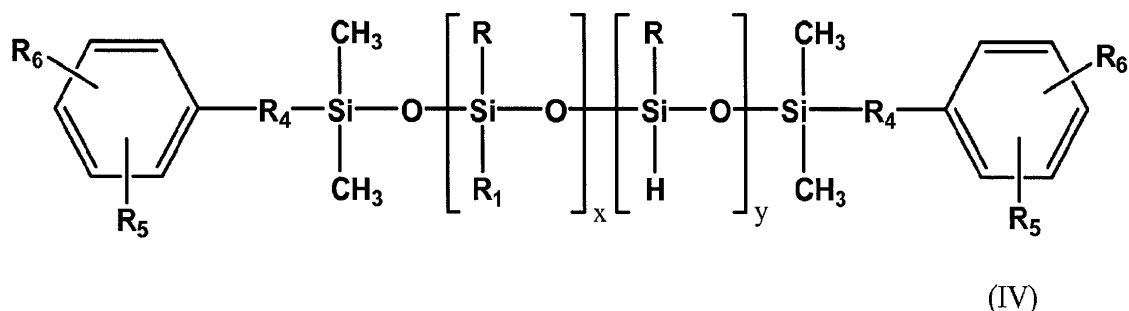
20

式中、R および R₁ は独立して 1 から 20 の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖の脂肪族基、6 から 16 の炭素原子を含む置換または非置換のアリール基、3 から 16 の炭素原子を含む脂環式基、3 から 16 の炭素原子を含む異核芳香族基、3 から 16 の炭素原子を有し、酸素、窒素または硫黄の少なくとも 1 つのヘテロ原子を含み、および / または少なくとも 1 つのエステル、ニトリルまたはハロ基を含むヒドロカルビル基であり；ここで x は 1 から 300 である。式 (I I I) のヒドリド末端ポリシロキサンは次いで、置換されたフェニル化合物でヒドロシリル化されるが、このものは炭素 - 炭素 2 重結合と、ヒドロキシル基、アミン基、カルボン酸クロリド基、およびスルホニルハライド基からなる群より選択される少なくとも 1 つの官能基を有し、置換されたフェニルアルキル末端ポリシロキサンを得る。この置換されたフェニルアルキル末端ポリシロキサンは次いで、ヒドリド置換ポリシロキサンおよび / または環状シロキサンと平衡化される。平衡化反応の反応生成物は、少なくとも 1 つの Si - H (水素化ケイ素) 基を含む置換されたフェニルアルキル末端ポリシロキサンであり、構造式 (I V) によって表される：

30

【 化 1 1 】

40



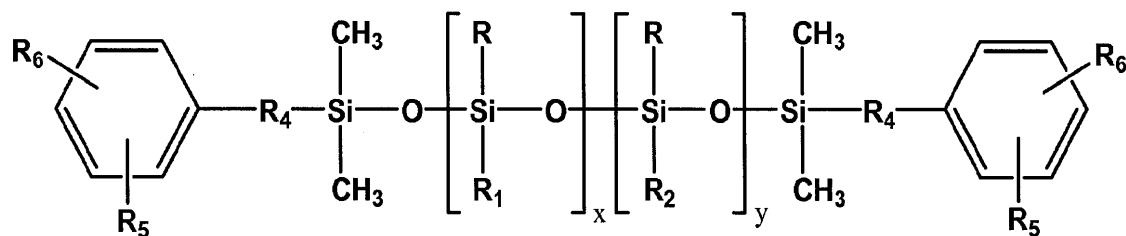
50

式中、R および R¹ は独立して、1 から 20 の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖の脂肪族基、6 から 16 の炭素原子を含む置換または非置換のアリール基、3 から 16 の炭素原子を含む脂環式基、3 から 16 の炭素原子を含む異核芳香族基、3 から 16 の炭素原子を有し、酸素、窒素または硫黄の少なくとも 1 つのヘテロ原子を含み、および / または少なくとも 1 つのエステル、ニトリルまたはハロ基を含むヒドロカルビル基であり；R₄ は独立して 1 から 10 の炭素原子を有する 2 価の直鎖または分岐鎖アルキレン基、6 から 12 の炭素原子を有するアラルキレン基、6 から 18 の炭素原子を有する非置換または置換のアリーレン基、2 から 10 の炭素原子を有しエーテルを形成する酸素である少なくとも 1 つのヘテロ原子または共有単結合を含むヒドロカルビレン基；R₅ は独立して水素、ハロゲン、1 から 12 の炭素原子を含む脂肪族基、6 から 12 の炭素原子を含む芳香族基、1 から 12 の炭素原子を含むアルコキシ基または 6 から 12 の炭素原子を含むアリールオキシ基；R₆ は独立してヒドロキシル基、アミン基、カルボン酸クロリド基またはスルホニルハライド基；x は 1 から 300；y は 1 から 100 である。少なくとも 1 つの Si-H (水素化ケイ素) 基を含む、この置換されたフェニルアルキル末端ポリシロキサンは次に、炭素-炭素 2 重結合を含む化合物でヒドロシリル化されるが、この化合物はまた、1 から 18 の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖の脂肪族基、6 から 14 の炭素原子を含む置換または非置換のアリール基、3 から 14 の炭素原子を含む脂環式基、3 から 14 の炭素原子を含む異核芳香族基、3 から 14 の炭素原子を含み、酸素、窒素または硫黄の少なくとも 1 つのヘテロ原子を含み、および / または少なくとも 1 つのエステル、ニトリルまたはハロ基を含むヒドロカルビル基を含有しており、式 (V) の構造の置換されたフェニルアルキル末端ポリシロキサンコポリマーが得られる：

10

20

【化 12】



(V)

30

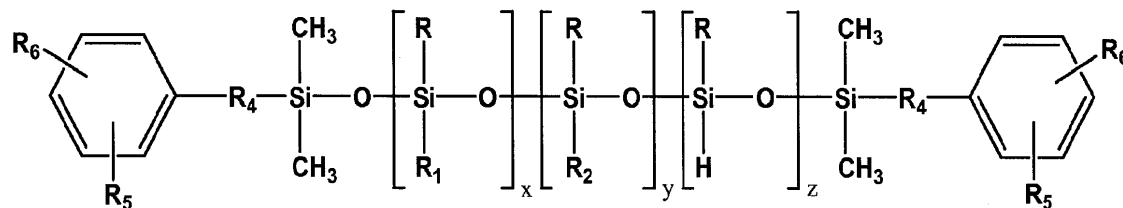
式中、R および R₁ は独立して 1 から 20 の炭素原子を含む脂肪族基、6 から 16 の炭素原子を含む置換または非置換のアリール基、3 から 16 の炭素原子を含む脂環式基、3 から 16 の炭素原子を含む異核芳香族基、3 から 16 の炭素原子を有し、酸素、窒素または硫黄の少なくとも 1 つのヘテロ原子を含み、および / または少なくとも 1 つのエステル、ニトリルまたはハロ基を含むヒドロカルビル基であり；R₂ は 2 から 20 の炭素原子を含む脂肪族基、8 から 16 の炭素原子を含む置換または非置換のアリール基、5 から 16 の炭素原子を含む脂環式基、5 から 16 の炭素原子を含む異核芳香族基、5 から 16 の炭素原子を有し、酸素、窒素または硫黄の少なくとも 1 つのヘテロ原子を含み、および / または少なくとも 1 つのエステル、ニトリルまたはハロ基を含むヒドロカルビル基である。R₁ および R₂ は同じでなく；R₄ は独立して 1 から 10 の炭素原子を有する 2 価の直鎖または分岐鎖アルキレン基、6 から 12 の炭素原子を有するアラルキレン基、6 から 18 の炭素原子を有する非置換または置換のアリーレン基、2 から 10 の炭素原子を有し少なくとも 1 つの酸素のヘテロ原子または共有単結合を含むヒドロカルビレン基；R₅ は独立して水素、ハロゲン、1 から 12 の炭素原子を含む脂肪族基、6 から 12 の炭素原子を含む芳香族基、1 から 12 の炭素原子を含むアルコキシ基または 6 から 12 の炭素原子を含むアリールオキシ基；R₆ は独立してヒドロキシル基、アミン基、カルボン酸クロリド基またはスルホニルハライド基；x は 1 から 300；y は 1 から 100、より特定的には x は 1 から 275 および y は 1 から 75；そしてさらにより特定的には x は 1 から 250；そ

40

50

して y は 1 から 40 である。式 (V) の置換されたフェニルアルキル末端ポリシロキサンコポリマーは次いで、ヒドリド置換ポリシロキサンおよび / または環状シロキサンと平衡化される。この平衡化反応の反応生成物は、少なくとも 1 つの $\text{Si}-\text{H}$ (水素化ケイ素) 基を含む、置換されたフェニルアルキル末端ポリシロキサントーポリマーであり、構造式 (VI) によって表される：

【化 13】



(VI)

式中、 R および R_1 は独立して 1 から 20 の炭素原子を含む脂肪族基、6 から 16 の炭素原子を含む置換または非置換のアリール基、3 から 16 の炭素原子を含む脂環式基、3 から 16 の炭素原子を含む異核芳香族基、3 から 16 の炭素原子を有し、酸素、窒素または硫黄の少なくとも 1 つのヘテロ原子を含み、および / または少なくとも 1 つのエステル、ニトリルまたはハロ基を含むヒドロカルビル基であり； R_2 は 2 から 20 の炭素原子を含む脂肪族基、8 から 16 の炭素原子を含む置換または非置換のアリール基、5 から 16 の炭素原子を含む脂環式基、5 から 16 の炭素原子を含む異核芳香族基、5 から 16 の炭素原子を有し、酸素、窒素または硫黄の少なくとも 1 つのヘテロ原子を含み、および / または少なくとも 1 つのエステル、ニトリルまたはハロ基を含むヒドロカルビル基である。 R_1 および R_2 は同じでなく； R_4 は独立して 1 から 10 の炭素原子を有する 2 価の直鎖または分岐鎖アルキレン基、6 から 12 の炭素原子を有するアラルキレン基、6 から 18 の炭素原子を有する非置換または置換のアリーレン基、2 から 10 の炭素原子を有し少なくとも 1 つの酸素のヘテロ原子または共有単結合を含むヒドロカルビレン基； R_5 は独立して水素、ハロゲン、1 から 12 の炭素原子を含む脂肪族基、6 から 12 の炭素原子を含む芳香族基、1 から 12 の炭素原子を含むアルコキシ基または 6 から 12 の炭素原子を含むアリールオキシ基； R_6 は独立してヒドロキシル基、アミン基、カルボン酸クロリド基またはスルホニルハライド基； x は 1 から 300； y は 1 から 100 そして z は 1 から 50 である。少なくとも 1 つの $\text{Si}-\text{H}$ (水素化ケイ素) 基を含み、構造式 (VI) によって表される、置換されたフェニルアルキル末端ポリシロキサントーポリマーは次いで、炭素 - 炭素 2 重結合を含む化合物でヒドロシリル化されるが、この化合物はまた、1 から 18 の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖の脂肪族基、6 から 14 の炭素原子を含む置換または非置換のアリール基、3 から 14 の炭素原子を含む脂環式基、3 から 14 の炭素原子を含む異核芳香族基、3 から 14 の炭素原子を含み、酸素、窒素または硫黄の少なくとも 1 つのヘテロ原子を含み、および / または少なくとも 1 つのエステル、ニトリルまたはハロ基を含むヒドロカルビル基を含有しており、構造式 (VII) の置換されたフェニルアルキル末端ポリシロキサントーポリマーが得られる：

Chemical structure of a polydimethylsiloxane (PDMS) block copolymer. The structure consists of a central PDMS chain with three repeating units: $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}_1]_x$, $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}_2]_y$, and $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}_3]_z$. The chain is terminated at both ends by a phenyl group (C₆H₅) linked via an R₄ group. The phenyl groups are labeled with R₅ and R₆.

(VII)

10

式中、R および R₁ は独立して 1 から 20 の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖の脂肪族基、6 から 16 の炭素原子を含む置換または非置換のアリール基、3 から 16 の炭素原子を含む脂環式基、3 から 16 の炭素原子を含む異核芳香族基、3 から 16 の炭素原子を有し、酸素、窒素および / または硫黄の少なくとも 1 つのヘテロ原子を含み、または少なくとも 1 つのエステル、ニトリルまたはハロ基を含むヒドロカルビル基 ; R₂ および R₃ は独立して 2 から 20 の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖の脂肪族基、8 から 16 の炭素原子を含む置換または非置換のアリール基、5 から 16 の炭素原子を含む脂環式基、5 から 16 の炭素原子を含む異核芳香族基、5 から 16 の炭素原子を有し、酸素、窒素または硫黄の少なくとも 1 つのヘテロ原子を含み、および / または少なくとも 1 つのエステル、ニトリルまたはハロ基を含むヒドロカルビル基であり、ここで R₁、R₂ および R₃ は同じでなく ; R₄ は独立して 1 から 10 の炭素原子を有する 2 価の直鎖または分岐鎖アルキレン基、6 から 12 の炭素原子を有するアラルキレン基、6 から 18 の炭素原子を有する非置換または置換のアリーレン基、2 から 10 の炭素原子を有し少なくとも 1 つの酸素のヘテロ原子または共有単結合を含むヒドロカルビレン基 ; R₅ は独立して水素、ハロゲン、1 から 12 の炭素原子を含む脂肪族基、6 から 12 の炭素原子を含む芳香族基、1 から 12 の炭素原子を含むアルコキシ基または 6 から 12 の炭素原子を含むアリールオキシ基 ; R₆ は独立してヒドロキシ基、アミン基、カルボン酸クロリド基またはスルホニルハライド基 ; x は 1 から 300 ; y は 1 から 100 ; z は 1 から 50 ; より特定のには x は 1 から 275 ; y は 1 から 70 ; z は 1 から 30 ; そしてさらにより特定のには x は 1 から 250 ; y は 1 から 40 ; そして z は 1 から 20 である。式 (V) の置換されたフェニルアルキル末端ポリシロキサンコポリマーまたは式 (V I I) の置換されたフェニルアルキル末端ポリシロキサンは任意選択的に、さらに精製して有機物質を除去してよい。この精製は減圧下に約 150 から約 300 の温度で行われ、置換されたフェニルアルキル末端ポリシロキサンコポリマーまたはターポリマーが得られる。

20

30

実施形態において、以下の構造式（Ⅰ）を有する置換されたフェニル末端ポリシロキサンコポリマーまたはターポリマーから誘導された、ランダムなポリシロキサンコポリマーまたはターポリマーのブロックを含む、シロキサン-熱可塑性樹脂ポリマーが提供される：

40

(I)

式中、 R 、 R_1 、 R_2 および R_3 は独立して、1 から 20 の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖の脂肪族基、6 から 16 の炭素原子を含む置換または非置換のアリール基、3 から 16 の炭素原子を含む脂環式基、3 から 16 の炭素原子を含む異核芳香族基、3 から 16 の炭素原子を有し、酸素、窒素または硫黄の少なくとも 1 つのヘテロ原子を含み、および / または少なくとも 1 つのエステル、ニトリルまたはハロ基を含むヒドロカルビル基であり、ここで R_1 、 R_2 および R_3 は同じでなく； R_4 は独立して 1 から 10 の炭素原子を有する 2 価の直鎖または分岐鎖アルキレン基、6 から 12 の炭素原子を有するアラルキレン基、6 から 18 の炭素原子を有する非置換または置換のアリーレン基、2 から 10 の炭素原子を有し少なくとも 1 つの酸素のヘテロ原子または共有単結合を含むヒドロカルビレン基； R_5 は独立して水素、ハロゲン、1 から 12 の炭素原子を含む脂肪族基、6 から 12 の炭素原子を含む芳香族基、1 から 12 の炭素原子を含むアルコキシ基または 6 から 12 の炭素原子を含むアリールオキシ基； R_6 は独立してヒドロキシル基、アミン基、カルボン酸クロリド基またはスルホニルハライド基； x は 1 から 300； y は 1 から 100； z は 0 から 50；より特定的には x は 1 から 275； y は 1 から 70； z は 1 から 30；そしてさらにより特定的には x は 1 から 250； y は 1 から 40；そして z は 1 から 20 である。

10

20

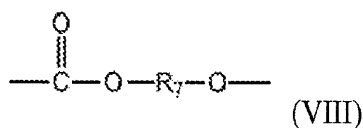
【0016】

別の実施形態においては、式 (I) の置換されたフェニル末端ポリシロキサンコポリマーまたはターポリマーは、ポリカーボネートホモポリマー、ポリカーボネートコポリマー、ポリカーボネート - ポリエステル、ポリエステル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、およびポリエーテルイミド、またはこれらの組み合わせと組み合わせよく、ポリシロキサン - 熱可塑性樹脂ポリマーまたはポリマーブレンドが形成される。

【0017】

さらに別の実施形態においては、ポリシロキサン - 熱可塑性樹脂ポリマーが提供され、ここで当該ポリマーは、式 (I) の置換されたフェニル末端ポリシロキサンコポリマーまたはターポリマーから誘導され、式 (VII) の構造ユニットを有する：

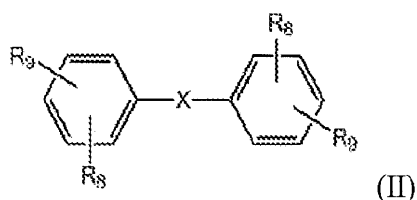
【化 16】



30

式中、各々の R_7 は独立して、1 から 60 の炭素原子を含む炭化水素基、2 価の炭化水素基、または構造式 (II) として示す構造単位から誘導される基：

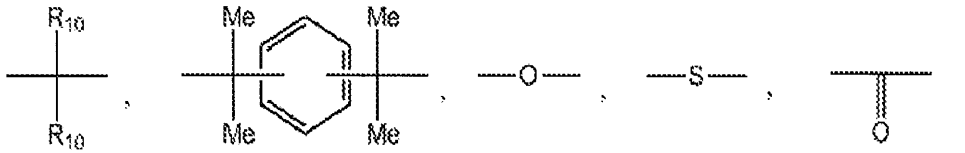
【化 17】



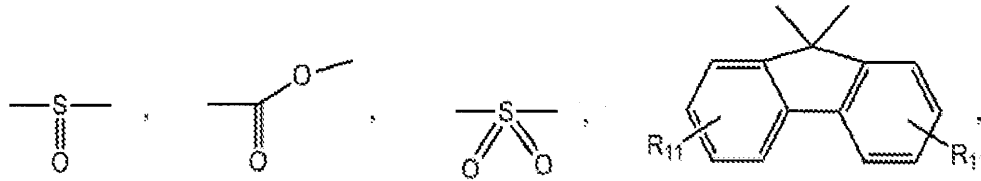
40

式中、 R_8 は独立して水素、ハロゲン、1 から 6 の炭素原子を有する脂肪族基、6 から 8 の炭素原子を有する芳香族基、1 から 6 の炭素原子を有するアルコキシ基、またはアリールオキシ基；そして R_9 は独立してヒドロキシル基、アミン基、酸クロリド基、またはスルホニルハライド基；そして X は以下からなる群より選択され：

【化 18】

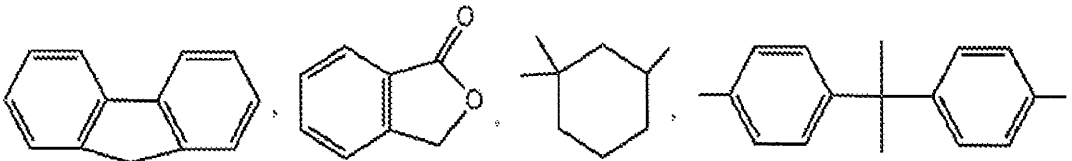


【化 19】



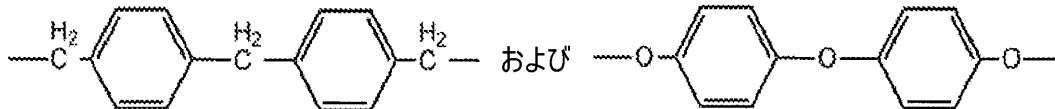
10

【化 20】



20

【化 21】



式中、 R_{10} および R_{11} は独立して水素、ハロゲン、1 から 18 の炭素原子を有するアルキル基、3 から 14 の炭素原子を有するアリール基、6 から 10 の炭素原子を有するアリールオキシ基、7 から 20 の炭素原子を有するアラルキル基、1 から 10 の炭素原子を有するアルコキシ基、6 から 20 の炭素原子を有するシクロアルキル基、6 から 20 の炭素原子を有するシクロアルコキシ基、2 から 10 の炭素原子を有するアルケニル基、アラルキルオキシ基、ニトロ基、アルデヒド基、シアノ基、またはカルボキシル基である。

30

【0018】

上記に開示したポリシロキサン - 熱可塑性樹脂ポリマーの実施形態において、代表的で非限定的な R_3 の例は、4 から 15 の炭素原子のアルキル直鎖、置換または非置換の芳香族基、および、ビニルカルバゾール、アリルフェニルエーテル、ビニルベンジルクロリド、アリルメタクリレート、ジフェニルエチレン、ビニルベンゾシクロブテン、アリルフェニルスルフィド、ビニルベンゾエート、クロロスチレンから得られる基である。

40

【0019】

上記に開示したポリシロキサン - 熱可塑性樹脂ポリマーの実施形態において、 R_9 はヒドロキシ基であり、 R_{10} は 1 から 6 の炭素原子のアルキル基である。

【0020】

本発明のポリシロキサン - 熱可塑性樹脂ポリマーは、ジヒドロキシ芳香族化合物を、式 (I) の置換されたフェニル末端ポリシロキサンコポリマーまたはターポリマーと、ホスゲンのようなカーボネート前駆体の存在下に重合させることによって調製してよい。1 つの実施形態において、ジヒドロキシ芳香族化合物はビスフェノール A であり、また式 (I) の置換されたフェニル末端ポリシロキサンコポリマーまたはターポリマーである。

【0021】

50

ここに開示された、ポリシロキサン - 熱可塑性樹脂ポリマーを調製するための方法の実施形態において、カーボネート前駆体は、ホスゲン、ジホスゲン、トリホスゲン、およびジアリールカーボネート、ビス(メチルサリチル)カーボネート、またはこれらの組み合わせから選択される。

【0022】

実施形態において、重合反応は、溶媒と、任意選択的に1つまたはより多くの触媒の存在下に行われる界面重合プロセスである。

【0023】

実施形態において、重合反応は、塩素化脂肪族有機液体、メチレンクロリド、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-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、1,2-ジクロロエチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、塩素含有芳香族溶媒、トルエン、種々のクロロトルエンおよびその他、脱イオン水のような水性溶媒などの溶媒と、そして任意選択的に1つまたはより多くの触媒の存在下に行われる界面重合プロセスである。

【0024】

実施形態において、重合反応は、溶媒と、苛性化合物と、任意選択的に1つまたはより多くの触媒の存在下に行われる界面重合プロセスであり、ここでカーボネート前駆体はホスゲン、ジホスゲン、トリホスゲン、およびジアリールカーボネート、ビス(メチルサリチル)カーボネート、またはこれらの組み合わせであり、界面重合反応に適切な触媒には、3級アミン触媒、トリアルキルアミンのような脂肪族アミン；式 $(X_3)_4L^+Y^-$ 、の触媒のような相間移動触媒が含まれ、ここで各々の X_3 は独立して1から25の炭素原子を含むアルキル基；Lは窒素またはリン原子；そしてYはハロゲン原子または1から8の炭素原子を含むアルコキシド基または6から18の炭素原子を含むアリーロキシド基である。これらの触媒の組み合わせもまた使用してよい。

【0025】

実施形態において、重合反応は相間移動触媒の存在下に2相系溶媒中で、ビスフェノールAをトリホスゲンと反応させることによって行われて、ビスクロロホルメートが形成され；そして置換されたフェニル末端ポリシロキサンコポリマーまたはターポリマーを添加することで、ポリシロキサン - 熱可塑性樹脂ポリマーが形成される。実施形態においては、ジヒドロキシフェニルアルキル末端ポリシロキサンコポリマーまたはターポリマーのクロロホルメートが管式反応器中で形成され、次いで触媒と共に、界面重合反応器へと添加される。

【0026】

本発明のポリシロキサン - 熱可塑性樹脂ポリマーを使用して、そして特に、本発明の置換されたフェニルアルキル末端ポリシロキサンコポリマーまたはターポリマーおよび/またはポリシロキサン - 熱可塑性樹脂ポリマーを含有するポリマーブレンド組成物(例えば、ポリカーボネートホモポリマーとの組み合わせ)を使用して、種々の製造物品を作成することができる。

【0027】

実施形態において、ポリマーブレンド組成物は、ポリシロキサン - 熱可塑性樹脂ポリマーと熱可塑性樹脂ポリマーの合計重量に基づいて、ポリシロキサン - 熱可塑性樹脂ポリマーを約0.01重量パーセントから約25重量パーセント、好ましくは約0.01重量パーセントから約10重量パーセント、そしてより好ましくは約0.01重量パーセントから約7重量パーセント含む。

【0028】

本発明のポリシロキサン - 熱可塑性樹脂ポリマーを含んでよい、非限定的で代表的な製品には、限定するものではないが、携帯電話のハウジング、冷凍食品サービス設備、ヘルメットなどの個人用安全用途、自動車のフロントガラスおよびオートバイの風防、自動車のサンルーフ、エアバッグが破片化せずに堅固に展開することを可能にするダッシュボードなどの他の自動車用途、および自動車のヘッドライトまたは電子機器のスクリーン用途

10

20

30

40

50

など、透明性、難燃性、および耐衝撃性が有益なものが含まれる。

【0029】

以下では具体的な実施形態を詳細に説明する。これらの実施形態は例示を意図したものであり、これらの実施形態に記載した材料、条件、またはプロセスパラメータに限定されるものではない。別様に記載しない限り、すべての部は固形分重量の百分率である。

【実施例】

【0030】

比較例 A

オイゲノールで末端封止されたポリシロキサン流体 ($E^uMD_{4.5}M^{Eu}$) の合成

1 L の反応用フラスコに、オクタメチルシクロテトラシロキサン (D_4 、500 グラム)、テトラメチルジシロキサン (M' 、40 グラム) およびイオン交換樹脂 (15 グラム) を仕込み、 N_2 下に撹拌して、反応が平衡に達するまで 50 に加熱した。この反応混合物を放冷し、次いで濾過した。

【0031】

次いで反応用フラスコに、上記からの反応生成物 ($M'D_{4.5}M'$ 、500 グラム) および白金触媒 (合計 0.2 重量パーセント) を仕込み、 N_2 下に撹拌し、80 に加熱した。オイゲノール (30 グラム) を添加漏斗に仕込み、反応温度を 100 に維持する速度で滴下した。添加に続いて、反応を 2 時間にわたり 120 に加熱した。反応混合物を放冷し、セライト (Celite) で処理し、濾過した。

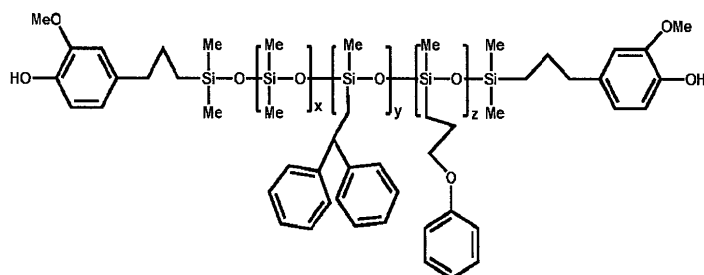
【0032】

実施例 1

(4 - ヒドロキシ - 3 - メトキシフェニル) プロピル - 末端ポリシロキサントーポリマーの合成、 $E^uMD_xD_yMe$, $DPE D_zMe$, $APE M^{Eu}$

平均化学式：

【化 2 2】



を有する (4 - ヒドロキシ - 3 - メトキシフェニル) プロピル - 末端ポリシロキサントーポリマーの合成を、段階的に行った。

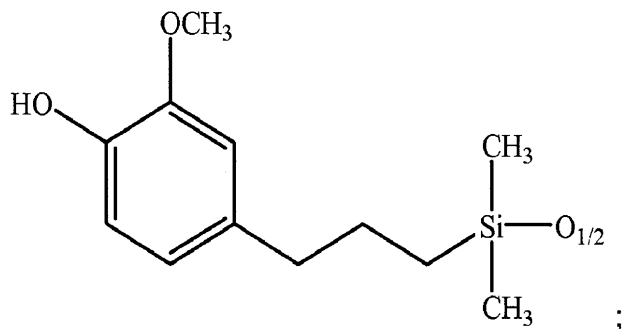
【0033】

フラッシングした丸底フラスコ中に、比較例 A の中間体に従って調製した式 $E^uMD_{4.5}M^{Eu}$ の流体 200 g と、60 グラムの 1, 3, 5, 7 - テトラメチルシクロテトラシロキサン (TMCTS) と、触媒として濃硫酸 H_2SO_4 を仕込んだ。反応混合物を 70 に加熱し、 N_2 下に 16 から 24 時間撹拌して、混合物を平衡化した。その後反応混合物を中和し、珪藻土 (CeliteTM) を介して濾過した。濾液の低沸点成分を、5 mbar の減圧下に濾液を 150 に加熱して除去し、平均構造が $E^uMD_{4.5}D_{2.0}H^{Me}M^{Eu}$ の無色で粘稠な液体を生成した。

【0034】

ここで使用し、また本明細書の他の部分で使用するところでは、 E^uM は構造

【化 2 3】



10

を有する単官能シロキサン単位を表し；

Dは構造 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ を有する2官能シロキサン単位を表し；そして

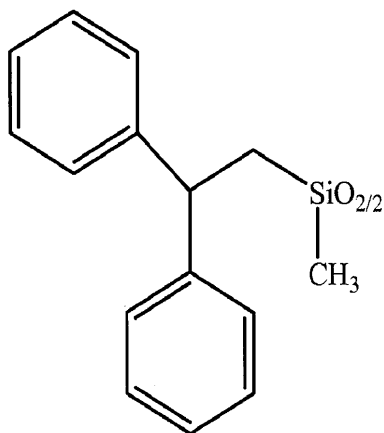
$\text{D}^{\text{H, Me}}$ は構造 $\text{CH}_3\text{SiHO}_{2/2}$ を有する2官能シロキサン単位を表す。

【0035】

これに続いて、250mlの丸底フラスコに90グラムの $\text{E}^{\text{uMD}}_{45\text{D}^{\text{H, Me}}_{\text{y}}}$ が仕込まれ、加熱された。化学量論量の、ジフェニルエチレンとアリルフェニルエーテルのモル比2：3の混合物が、0.07グラムのSpeier触媒 (H_2PtCl_6) と共に添加された。この反応混合物は10時間にわたり120 に維持された。その後、この反応混合物は冷却され、珪藻土を介して濾過された。残存物質は5mbarの減圧下に、150 の昇温で除去され、平均構造 $\text{E}^{\text{uMD}}_{45\text{D}^{\text{Me}}, \text{DPE}}_{8\text{D}_{12\text{Me}}, \text{APE}^{\text{Me}}_{\text{u}}}$ を有する、無色で非常に粘稠な液体が生成された。ここで使用し、また本明細書の他の部分で使用するところでは、 $\text{D}^{\text{Me}}, \text{DPE}$ は構造単位：

20

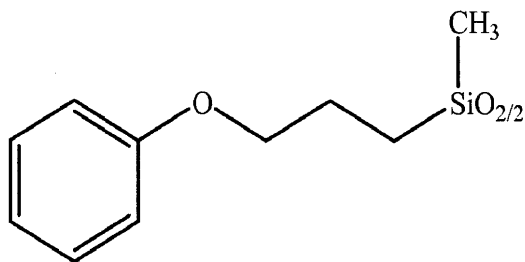
【化 2 4】



30

を表し、そして $\text{D}^{\text{Me}}, \text{APE}$ は構造単位：

【化 2 5】



40

を表す。

50

【 0 0 3 6 】

得られた材料の屈折率は、1.4832と測定された。表1は、実施例1および2から生成された材料についての、さらなる測定値を示す。

【表1】

表1：反応性ポリシロキサン の性質

| 反応 | R ₁ | R ₂ | R ₃ | D-単位 (x,y,z) | MW | PDI | T _d (°C) | T _g (°C) | RI |
|------|----------------|----------------|----------------|--------------------|--------|------|---------------------|---------------------|--------|
| 実施例1 | Me/Me | Me/DPE | Me/APE | x=45, y=8, z=12 | 14,299 | >2.0 | 472 | -57 | 1.4832 |
| 比較例A | Me/Me | - | - | x=45, y=0, z=0 | 5,700 | 1.32 | 448 | -118 | 1.421 |

Me：メチル；DPE：ジフェニルエチレン；APE：プロピレンフェニルエーテル

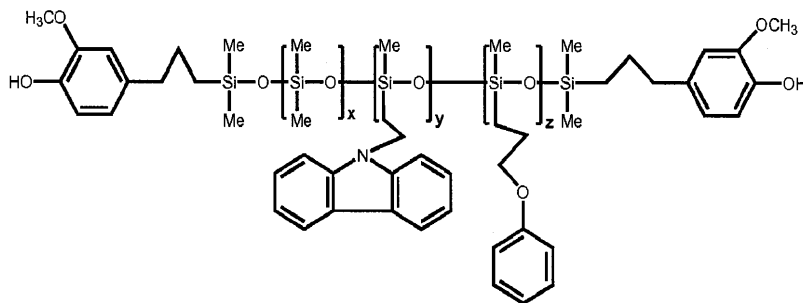
【 0 0 3 7 】

実施例2

(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)プロピル-末端ポリシロキサンターポリマーの合成、 $\text{E}^{\text{u}}\text{M D}_{45}\text{D}_9^{\text{Me}}, \text{E}^{\text{C}}\text{D}_{11}^{\text{Me}}, \text{A P E M}^{\text{E u}}$

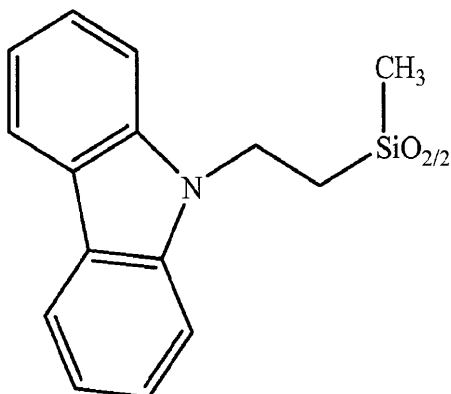
平均化学式：

【化26】



を有する(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)プロピレン-末端ポリシロキサンターポリマーであって、式中 $x = 45$ 、 $y = 9$ および $z = 11$ であるものの合成を行った。ここで使用するところでは、 $\text{D}^{\text{Me}}, \text{E}^{\text{C}}$ は構造単位：

【化27】



を表す。

【 0 0 3 8 】

250mlの丸底フラスコに、比較例Aの手順に従って調製した100グラムの $\text{E}^{\text{u}}\text{M D}_{45}\text{D}_{20}^{\text{H}}, \text{M}^{\text{e}}\text{M}^{\text{E u}}$ を仕込んで加熱し、化学量論量の、ビニルカルバゾールとアリルフェニルエーテルのモル比が9：11であるビニルカルバゾールとアリルフェニルエ

ーテルの混合物と、0.85グラムのSpeier触媒(H_2PtCl_6)と共に10時間にわたって120に維持した。その後、この反応混合物を冷却し、珪藻土介して濾過した。残存物質は減圧および昇温(150 / 5 mbar)の下に除去し、平均構造が $E_uMD_{4.5}D_{9Me, EC}D_{1.1Me, APE}ME_u$ の、無色で非常に粘稠な流体が生成された。

【0039】

実施例3

(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)プロピル-末端ポリシロキサンターポリマーの合成、 $E_uMD_{4.5}D_{1.0Me, EC}ME_u$

250 mlの丸底フラスコに、比較例Aの手順に従って調製した100グラムの $E_uMD_{4.5}D_{1.0H, Me}ME_u$ を仕込んで加熱し、化学量論量の、ビニルカルバゾールの混合物と、0.85グラムの白金触媒と共に10時間にわたって120に維持した。その後、この反応混合物を冷却し、珪藻土介して濾過した。残存物質は減圧および昇温下に除去した。

【0040】

実施例4

(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)プロピレン-末端ポリシロキサンターポリマーの合成、 $E_uMD_{4.5}D_{1.0Me, EC}D_{1.1Me, APE}ME_u$

ビニルカルバゾールとアリルフェニルエーテルのモル比が1:1であった点を除き、実施例2に従って化合物を調製した。

【0041】

比較例Aおよび実施例2から4で調製した化合物の性質を表2に示す。得られた材料の屈折率は、表2に示すように1.4893-1.5086と測定された。これらの技法は、本発明の実施形態に従って、他の置換フェニルアルキル末端ポリシロキサンコポリマーまたはターポリマーを合成するために使用された。

【表2】

表2：4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニルプロピル-末端ポリシロキサンの性質(異なる置換基)

| 反応 | R ₁ | R ₂ | R ₃ | D-単位 (x,y,z) | MW | PDI | T _d (°C) | T _g (°C) | RI |
|------|----------------|----------------|----------------|---------------------|--------|-------|---------------------|---------------------|--------|
| 比較例A | Me/Me | - | - | x=45, y=0, z=0 | 5,700 | 1.32 | 448 | -118 | 1.421 |
| 実施例2 | Me/Me | Me/EC | Me/APE | x=45, y=9, z=11 | 13,100 | > 2.0 | 530 | -125 | 1.5086 |
| 実施例3 | Me/Me | Me/EC | - | x=45, y=10, z=0 | 8692 | > 2.0 | 476 | -122 | 1.4986 |
| 実施例4 | Me/Me | Me/EC | Me/APE | x=45, y=10, z=10 | 12,823 | >2.0 | 503 | -120 | 1.5164 |

Me：メチル；EC：エチレンカルバゾール；APE：プロピレンフェニルエーテル

【0042】

実施例5

ポリカーボネート-ポリシロキサンコポリマーの合成

9.132グラムのビスフェノールA(BPA)、2.283グラムの表2による実施例1、2、3および5のシロキサン流体、および0.113グラムの相間移動触媒(PTAC：フェニルトリエチルアンモニウムクロリド)を、水およびジクロロメタン(DCM)をそれぞれ50 ml入れた4口の丸底フラスコに添加した。7.56グラムのトリホスゲンを窒素雰囲気下にガラスバイアルに秤量し、25 mlのDCMに溶解し、丸底フラスコに接続された添加漏斗に移した。25 mlの25-30重量パーセントNaOH溶液を、反応器に固定された第2の添加漏斗に移した。トリホスゲンおよびNaOH溶液の両者は、攪拌羽根を用いて300-400 rpmで激しく攪拌しながら、反応混合物へと同時

に添加した。NaOHの添加は慎重に行い、反応混合物のpHが5と6のpH値の間に維持されるようにした。添加の後、撹拌をさらに40から60分間継続した。

【0043】

その後、pHを10-11に上げるのに必要な量のNaOH溶液を添加した。反応混合物をさらに5-10分間撹拌した。0.2123グラムの4-クミルフェノール(pCP)および50.6ミリグラムのトリエチルアミン(TEA)を添加した。この混合物をさらに5から10分間撹拌し、NaOH水溶液を添加してpHを12に上げた。反応が停止し、分離漏斗を用いて有機相を水相から分離した。ポリマー(有機相)は1NのHClで洗浄し、3-4リットルのメタノール中に沈澱させた。最終生成物は真空オープン中で、 10^{-3} mmHgの圧力において60-70℃で一晩乾燥させた。

10

【表3】

表3：ポリシロキサン-ポリカーボネートポリマーの組成の詳細

| 試料 | MW _n | PDI | T _d (°C) | T _g (°C) |
|--|-----------------|------|---------------------|---------------------|
| ポリマーI： ポリカーボネート-ポリシロキサン(実施例2)ポリマー | 65743 | 2.33 | 633 | 148 |
| ポリマーII： ポリカーボネート-ポリシロキサン(実施例3)ポリマー | 100130 | 2.59 | 431 | 145 |
| ポリマーIII： ポリカーボネート-ポリシロキサン(実施例4)ポリマー | 56695 | 1.4 | 650 | 147 |
| ポリマーIV： ポリカーボネート-ポリシロキサン(比較例A)ポリマー | 64852 | 1.5 | 648 | 149 |

20

【0044】

実施例6

ポリカーボネート-ホモポリマーおよび合成されたポリカーボネート-ポリシロキサンポリマーのブレンド

25重量パーセントまでの作成したポリカーボネート-ポリシロキサンを、小型押出機としてHaake MiniLab II中で、約75重量パーセントのポリカーボネート-ホモポリマーと290℃で7分間にわたって熔融混合した。異なる幾何学形態の試験片、例えば引張試験片、ダンベル形、ディスク形などを、射出成形を用いて圧縮成形し、所望のプラスチック成形品を得た。

30

【0045】

ノッチ付きアイゾット試験：

この試験手順は、ISO 180/1Aの方法に基づいていた。試験結果は試験片の幅単位当たり吸収されたエネルギーとして報告され、アイゾットノッチエネルギー(KJ/m²)で表された。典型的には、最終的な試験結果は5つの試験片の試験結果の平均として計算される。

【表 4】

表 4：アイゾット試験結果

| ブレンドタイプ | −40℃でのアイゾット試験 |
|--------------------------------------|---------------|
| ブレンド 1： ポリマー I + ポリカーボネートホモポリマー | 11.9 |
| ブレンド 2： ポリマー I V + ポリカーボネートホモポリマー | 16 |
| ポリカーボネートホモポリマー | 12.9 |

10

【0046】

アイゾット試験の温度が室温より低下すると、本発明のポリカーボネート - ポリシロキサンコポリマーを取り込んだブレンドにより吸収されるエネルギーは、ポリカーボネートホモポリマーよりも有意に高い。

【0047】

光学特性試験：

成形（ブレンド組成物）物品のヘイズ値を光透過度によって、BYK - Gardner から市販の Haze - Guard Plus ヘイズメーター（色差計）を用いて、ASTM D 1003 - 00 の方法に従って測定した。この装置は最初に製造者の指示に従って校正し、続いて試料を事前校正した測定器の透過光ビーム上に置き、透過度、ヘイズ値、および黄色度指数（YI）を試験片の 3 つの異なる位置から記録し、平均した（表 5 参照）。

20

【表 5】

表 5：光学特性試験結果

| ブレンドタイプ | 透過度 | ヘイズ | YI |
|--------------------------------------|------|------|------|
| ブレンド 1： ポリマー I + ポリカーボネートホモポリマー | 74.3 | 22.7 | 19 |
| ブレンド 2： ポリマー I V + ポリカーボネートホモポリマー | 77 | 18.5 | 18.8 |
| ポリカーボネートホモポリマー | 87.6 | 11.7 | 1.31 |

30

上の表 5 に示すように、（ブレンド 2）のブレンドタイプは全体的に、ポリカーボネートホモポリマーと比較した場合に比肩しうる光学特性を有している。

40

【0048】

燃焼性試験：

1 つの実施形態において、熱可塑性組成物は、UL 94 垂直燃焼試験に合格する難燃性物品の製造において、特別の有用性がある。UL 94 垂直燃焼試験においては、コットンウールパッドの上方に配置され垂直に固定された試験片に対して接炎が行われる。燃焼性試験は、「プラスチック材料の燃焼性試験 UL 94」と題する Underwriter's Laboratory Bulletin 94 の手順に従って行った。この手順によれば、5 つの試験片について得られた試験結果に基づいて、表 6 に示された以下の関連する規準条件に従い、材料は HB、V0、UL 94 V1、V2、5VA および / または

50

5 V B に分類してよい。

【表 6】

表 6：燃焼性試験結果規準条件：

| 規格条件 | V-0 | V-1 | V-2 |
|---|-------|--------|--------|
| 個別の試験片 t 1 または t 2 の各々についての 接炎後燃焼時間 | ≤ 10秒 | ≤ 30秒 | ≤ 30秒 |
| すべての条件の組み合わせについての接炎後総燃焼時間 (5 個の試験片についての t 1 プラス t 2) | ≤ 50秒 | ≤ 250秒 | ≤ 250秒 |
| 2 回目の接炎後の各々の試験片についての接炎後燃焼 プラス赤熱時間 (t 2 + t 3) | ≤ 30秒 | ≤ 60秒 | ≤ 60秒 |
| いずれかの試験片が固定用クランプの位置まで接炎後 燃焼または赤熱するか | いいえ | いいえ | いいえ |
| 燃焼する粒子または落下によって Cotton のパッドが 発火するか | いいえ | いいえ | はい |

10

【表 7】

20

表 7：ポリカーボネートホモポリマーおよびポリカーボネートと
ポリカーボネート-ポリシロキサンポリマーブレンドについての燃焼性試験結果

| 試験片の公称厚み | 4 mm | | | | |
|--|----------------|---------------|----------------|---------------------------------|------|
| 規格 | UL 9 4 | | | | |
| ブレンド タイプ | 平均秒 (t1+t2) | 所見- 1 | 平均秒 (t2+t3) | 所見- 2 | グレード |
| ブレンド 1： ポリマー I + ポリカーボ ネートホモポリマー | 16.6 | 試験片 ドリップなし | 28.6 | 試験片 ドリップなし | V1 |
| ブレンド 2： ポリマー I V + ポリカーボ ネートホモポリマー | 8.6 | 試験片 ドリップなし | 14.3 | 試験片 ドリップなし | V0 |
| ポリカーボネート ホモポリマー | 16 | 試験片 ドリップなし | 21.3 | 試験片から粒子 がドリップして Cotton 発火 | V2 |

30

【 0 0 4 9 】

40

上記の表 7 に示すように、ブレンド (ブレンド 2) のブレンドタイプは全般に、ポリカーボネートホモポリマーよりも良好な難燃性を有している。着火後の消炎時間を考慮すると、本発明のトリオリゴマー系多官能シロキサン流体の (ブレンド 2) のブレンドタイプは、非常に改善された難燃性を示すものであった。さらに、本発明のコポリマーを用いて調製したブレンドはいずれも、粒子のドリップや Cotton の発火を示さなかった。

【 0 0 5 0 】

比較トラッキング指数：

1 つの実施形態において、熱可塑性組成物 (またはプラスチック物品) は、ASTM D 3 6 3 8, UL 7 4 6 A の試験に合格する絶縁性物品の製造において、特別の有用性がある。比較トラッキング指数 (CTI) は、試験片についてトラッキングを生ずる液滴数に対する印加電圧を示すものである。これは典型的には、絶縁材料の絶縁破壊 (トラッキ

50

ング)特性を測定するための技術で使用されている。トラッキングは、絶縁材料の表面上における絶縁破壊の尺度である。電圧の差が大きいと、炭素化されたトラックを形成することによって、材料表面を横切る導電性の漏れ経路が徐々に生成される。

【 0 0 5 1 】

C T I 試験手順は、A S T M D 3 6 3 8 試験法 (U L 7 4 6 A) に記載されたようにして行った。簡単に言えばこの試験手順は、0 . 1 重量パーセントの塩化アンモニウム溶液 5 0 滴を材料 (3 mm 厚のディスク) の表面に滴下し、続いて破壊が生じた最大電圧を求めることを含んでおり、その結果は表 8 に見ることができる。

【表 8】

表 8: ポリカーボネートホモポリマーおよびポリカーボネートとポリカーボネート-ポリシロキサンポリマーブレンドについての比較トラッキング指数の結果

| 試験片の公称厚み | 3 mm のディスク | | |
|---|---------------------------------|-----------------------|----------------|
| 規格 | A S T M D 3 6 3 8 , U L 7 4 6 A | | |
| ブレンドタイプ | 電圧 (V) | 24℃ (室温) での平均液滴数 | 所見 |
| ブレンド 1 : ポリマー I + ポリカーボ ネートホモポリマー | 250 | 50 | 試験片燃焼 |
| ブレンド 2 : ポリマー I V + ポリカーボ ネートホモポリマー | 250 | 53 | 試験片燃焼 |
| ポリカーボネート ホモポリマー | 250 | 93 | 試験片燃焼 および侵食 |

【 0 0 5 2 】

以上を開示した特徴およびその他の特徴および機能の変形例、あるいはそれらの代替例を、他の異なる系や用途に組み合わせてよいことが理解されよう。現在のところ予見または予期されていない代替例、修正例、変更例、または改良例は、当業者によって後に作成されてよいが、それらはまた特許請求の範囲によって包含される。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2015/050881

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G77/14 C08G77/38 C08G77/448 C08L83/10 C08G77/00 C08L83/06 ADD. 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) C08G 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 practicable, search terms used) EPO-Internal | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | EP 1 138 714 A2 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO [JP]) 4 October 2001 (2001-10-04) | 1,7-18 |
| Y | page 2, paragraph 7 - page 4, paragraph 8 page 6, paragraphs 27,35 examples 1,4 | 2-6 |
| Y | ----- EP 1 167 448 A2 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO [JP]) 2 January 2002 (2002-01-02) example 1; table 1 | 2-6 |
| X,P | ----- WO 2014/191845 A2 (MOMENTIVE PERFORMANCE MAT JP [JP]) 4 December 2014 (2014-12-04) page 2, paragraph 5 - page 5, paragraph 1 example 4; table 1 page 17, lines 1-5 claims 1,8,15,16 ----- | 1,5-18 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family 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 application or patent 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 "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 12 November 2015 | | Date of mailing of the international search report 19/11/2015 |
| Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer Denis, Cécile |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2015/050881

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|-----------------------------|
| EP 1138714 | A2 | 04-10-2001 | DE 60108992 D1 31-03-2005 |
| | | | DE 60108992 T2 13-04-2006 |
| | | | EP 1138714 A2 04-10-2001 |
| | | | JP 4525881 B2 18-08-2010 |
| | | | JP 2001342247 A 11-12-2001 |
| | | | TW 572933 B 21-01-2004 |
| | | | US 2001039313 A1 08-11-2001 |
| ----- | | | |
| EP 1167448 | A2 | 02-01-2002 | EP 1167448 A2 02-01-2002 |
| | | | US 2002026008 A1 28-02-2002 |
| ----- | | | |
| WO 2014191845 | A2 | 04-12-2014 | US 2015141586 A1 21-05-2015 |
| | | | WO 2014191845 A2 04-12-2014 |
| ----- | | | |

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 ミッタール, アヌジ
インド共和国バンガロール・560100, ホスル・ロード, エレクトロニック・シティ(ウエスト), サーベイ・ナンバー9

(72)発明者 アイヤー, ナラヤン, パドマナバ
インド共和国バンガロール・560100, ホスル・ロード, エレクトロニック・シティ(ウエスト), サーベイ・ナンバー9

(72)発明者 アラム, サミム
アメリカ合衆国ニューヨーク州10591, タリータウン, ルグラン・アベニュー・19, アパートメント・2

(72)発明者 ラマクリシナン, インドゥマシ
インド共和国バンガロール・560100, ホスル・ロード, エレクトロニック・シティ(ウエスト), サーベイ・ナンバー9

(72)発明者 ロジャス・ワール, ロイ, ユー
アメリカ合衆国ニュージャージー州07666, ティーネック, ノース・ストリート・516

F ターム(参考) 4J002 CF00X CG01X CG02W CG04X CH09X CM04X CN03X GC00 GN00 GQ00
4J029 AA09 AB01 AB02 AB07 AC02 AC03 AD01 AD07 AE01 AE04
BB13A FA07 HA01 HC03 JA091 JC031 JC091 JE222 JF031 KB05
KB13 KB16 KB25 KD02 KD09 KE11 KE15 KH04 KH06 LA04
LA14
4J246 AA03 AB01 BA020 BA02X BB020 BB021 BB022 BB02X CA010 CA01U
CA01X CA240 CA24X CA390 CA39M CA39X CA550 CA55E CA55M CA55X
CA560 CA56M CA56X CA800 CA80M CA80X FA271 FA291 FA321 FA322
FA341 FA471 FA472 FB041 FC162 FD01 FE02 FE07 FE26 FE32
FE33 GA01 GA20 GB02 HA56