

(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2017-524051

(P2017-524051A)

(43) 公表日 平成29年8月24日 (2017. 8. 24)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>CO 8 G</b> 64/04	<b>(2006. 01)</b>	CO 8 G	64/04	4 J 0 0 2
CO 8 L 69/00	(2006. 01)	CO 8 L	69/00	4 J 0 2 9
CO 8 K 5/00	(2006. 01)	CO 8 K	5/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願2017-505528 (P2017-505528)	(71) 出願人	515266223
(86) (22) 出願日	平成27年7月31日 (2015. 7. 31)		コベストロ、ドイチュラント、アクチエン
(85) 翻訳文提出日	平成29年3月31日 (2017. 3. 31)		ゲゼルシャフト
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/067632		COVESTRO DEUTSCHLAN
(87) 国際公開番号	W02016/016418		D AG
(87) 国際公開日	平成28年2月4日 (2016. 2. 4)		ドイツ連邦共和国 5 1 3 7 3 レーバークー
(31) 優先権主張番号	14179575. 7		ゼン、カイザー・ビルヘルム アレー、 6
(32) 優先日	平成26年8月1日 (2014. 8. 1)		O
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100091982
			弁理士 永井 浩之
		(74) 代理人	100091487
			弁理士 中村 行孝
		(74) 代理人	100082991
			弁理士 佐藤 泰和
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 分岐構造および環状オリゴマーならびに改善したレオロジー特性を有するコポリカーボネート組成物

## (57) 【要約】

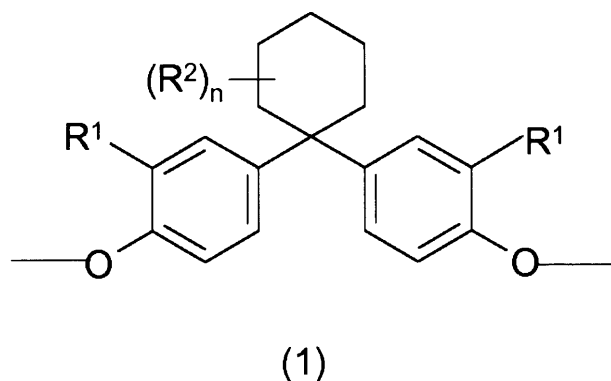
本発明は、分岐構造および環状オリゴマーおよび改善した流動特性を有するコポリカーボネート組成物、ブレンドおよび成形品を製造するためのそれらの使用ならびにそれによって得られた成形品に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

A) 5 重量% ~ 99 重量% の、式 ( 1 ) の 1 種以上のモノマー単位を含有するコポリカーボネート

## 【化 1】



10

[ 式中、

$R^1$  は、水素または  $C_1 \sim C_4$  アルキル、

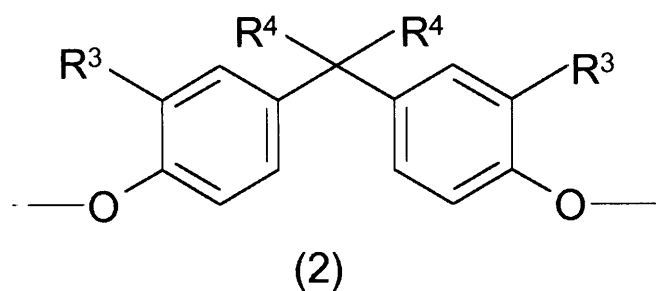
$R^2$  は、 $C_1 \sim C_4$  アルキル、および

$n$  は、0、1、2 または 3 である ]、

20

B) 95 重量% ~ 1 重量% の、一般式 ( 2 ) の 1 種以上のモノマー単位を含有する ( コ ) ポリカーボネート :

## 【化 2】



30

[ 式中、

$R^3$  は、H、直鎖状または分岐鎖状  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル、および

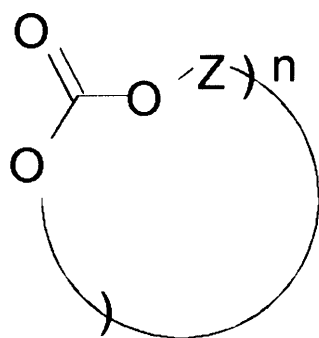
$R^4$  は、直鎖状または分岐鎖状  $C_1 \sim C_{10}$  アルキルである ]

を含んでなるコポリカーボネート組成物であって、

成分 B) が、式 ( 1 ) のモノマー単位を一切有さず ;

成分 B が、成分 B の総重量に対して総量 0 . 90 重量% 未満の、一般式 ( I ) の少なくとも 1 種の環状オリゴマーを含有し、

## 【化 3】



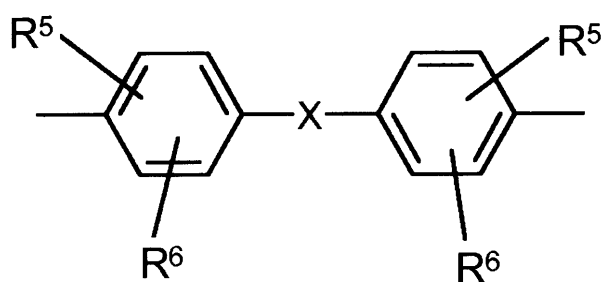
(I)

10

[ 式中、

 $n$  は、2 ~ 6 の整数であり、および $Z$  は、式 ( I a ) のラジカルである

## 【化 4】



(Ia)

20

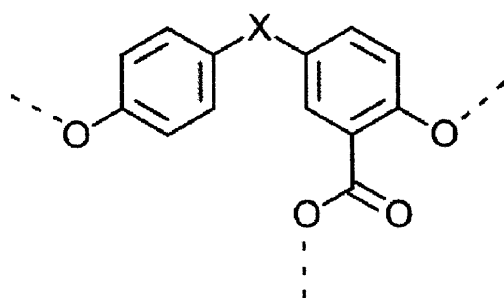
[ 式中、

 $R^5$  および  $R^6$  は、それぞれ独立して H、または  $C_1 \sim C_8$  アルキル、および $X$  は、単結合、 $C_1 \sim C_6$  アルキルによって置換されてもよい、 $C_1 \sim C_6$  アルキレン、 $C_2 \sim C_5$  アルキリデン、または  $C_5 \sim C_6$  シクロアルキリデンである ] ]

かつ、成分 B が、一般式 ( I I ) ~ ( V ) の 1 種以上の構造を含有し、

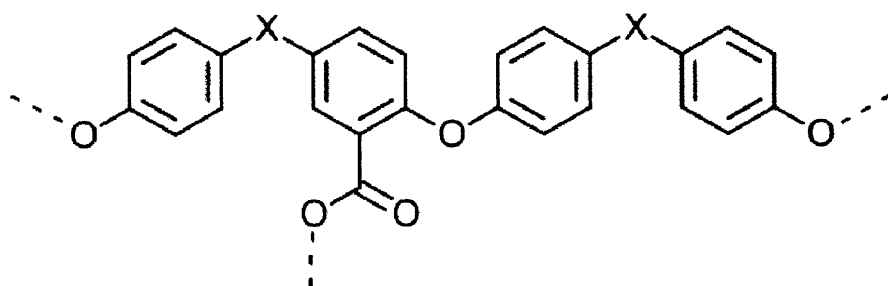
30

【化 5】



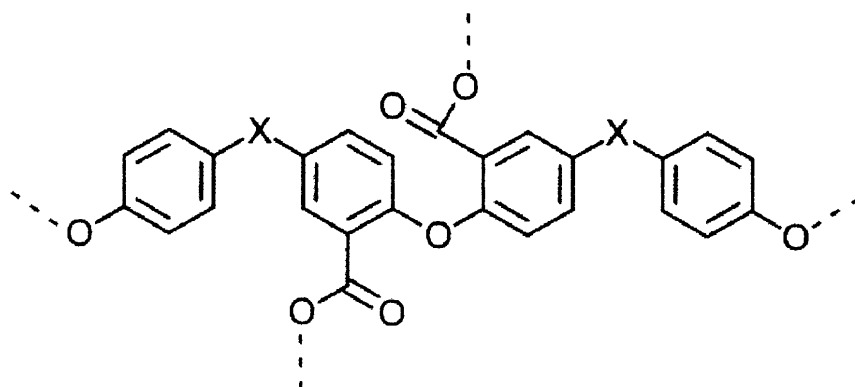
(II)

10



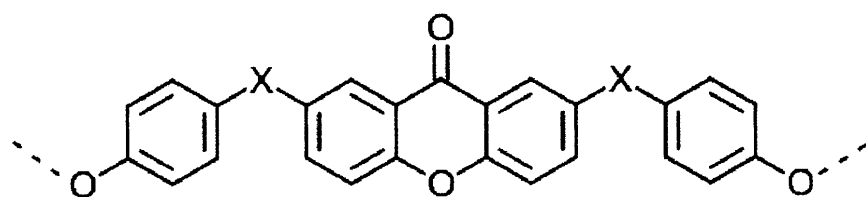
(III)

20



(IV)

30



(V)

40

[ 式中、  
フェニル環は、独立して、 $C_1 \sim C_8$  アルキルまたはハロゲンで—または二置換されても  
よく、かつ

50

Xは、式(I a)のラジカルとしてすでに定義されている]、  
 該構造(I)の量が、沈殿およびそれに続く定量的HPLCによって決定され、かつ、成分B中の式(II)~(V)の構造の存在が、コポリカーボネート組成物の完全加水分解後に定量的HPLCによって決定される、コポリカーボネート組成物。

【請求項2】

成分B中の前記構造単位(II)~(V)が、コポリカーボネート組成物の完全加水分解後のHPLCによって決定された、50ppm~1500ppmの量で存在している、請求項1に記載のコポリカーボネート組成物。

【請求項3】

成分B中の式(I)の環状オリゴマーの総量に対して、一般式(I)の1種以上の環状オリゴマーが、0.20重量%~0.80重量%の総量で成分B中に存在しかつ当該式(I)の環状オリゴマーが最も一般的には $n=3$ である、請求項1または2に記載のコポリカーボネート組成物。

10

【請求項4】

Xが、単結合またはイソプロピリデンであり、 $R^5$ および $R^6$ が、それぞれ独立してHまたは $C_1 \sim C_4$ アルキルである、請求項1~3のいずれか一項に記載のコポリカーボネート組成物。

【請求項5】

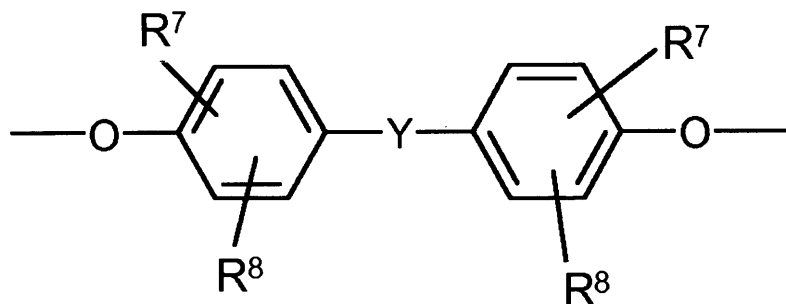
前記コポリカーボネート中の式(1)のモノマー単位の割合が、(そこに存在しているジフェノールモノマー単位の総量に対して)0.1~88mol%である、請求項1~4のいずれか一項に記載のコポリカーボネート組成物。

20

【請求項6】

成分Aおよび成分Bの少なくとも1つが式(4)のモノマー単位を追加的に含有する、請求項1~6のいずれか一項に記載のコポリカーボネート組成物。

【化6】



30

(4)

[式中、

$R^7$ および $R^8$ は、それぞれ独立して、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、ClもしくはBr等のハロゲン、またはそれぞれ置換されていてもよいアリールもしくはアラルキルであって、かつ、

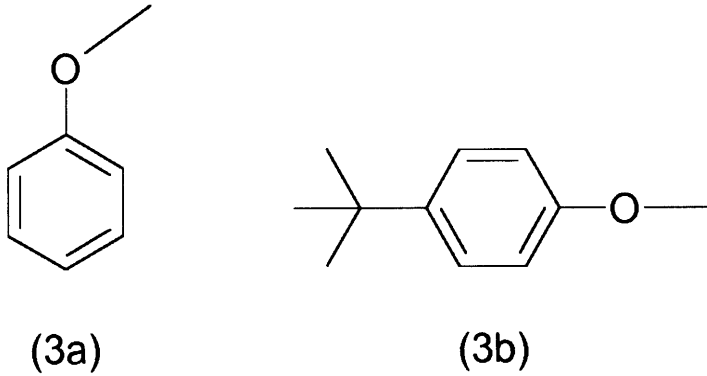
40

Yは、単結合、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $C_1 \sim C_6$ アルキレンまたは $C_2 \sim C_5$ アルキレン、あるいは $C_6 \sim C_{12}$ アリーレンであって、これらはヘテロ原子を含有するさらなる芳香族環に縮合されてもよい]

【請求項7】

成分Aおよび/または成分Bが、末端基として式(3a)および/または(3b)の構造単位を含有する、請求項1~6のいずれか一項に記載のコポリカーボネート組成物。

## 【化 7】



10

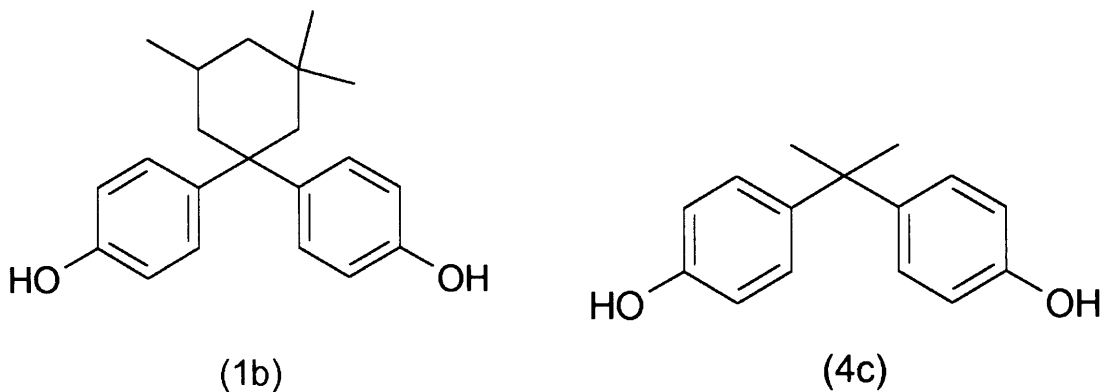
## 【請求項 8】

$R^1$  が水素であり、かつ  $R^2$  がメチルであり、かつ  $n$  が 3 である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のコポリカーボネート組成物。

## 【請求項 9】

成分 A が、一般式 (1b) および (4b) の化合物に由来するモノマー単位を含有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のコポリカーボネート組成物。

## 【化 8】



20

## 【請求項 10】

$R^3$  が H であり、 $R^4$  が直鎖状または分岐鎖状  $C_1 \sim C_6$  アルキルである、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のコポリカーボネート組成物。

## 【請求項 11】

0 重量% ~ 5 重量% の有機添加剤が組成物中に存在している、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載のコポリカーボネート組成物。

## 【請求項 12】

熱安定剤、離型剤および UV 吸収剤の種類からなる群からの少なくとも 1 種の添加剤が存在している、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載のコポリカーボネート組成物。

## 【請求項 13】

化合物、ブレンド、ベゼル、反射鏡、ウィンカー、レンズ、スクリーンカバー/ディスプレイカバーおよび LED 用途等の成形品、押出物、フィルム、フィルム積層体または共押出層の製造のための請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載のコポリカーボネート組成物の使用。

40

## 【請求項 14】

請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載のコポリカーボネート組成物から得ることができる化合物、ブレンド、成形品、押出物、フィルムもしくはフィルム積層体、または請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載のコポリカーボネート組成物から得ることができる共押出層を含んでなる成形品、押出物もしくはフィルム。

## 【発明の詳細な説明】

50

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、改善した流動特性を有する、分岐構造および環状オリゴマーを有するコポリカーボネート組成物、ならびにブレンド(blends)、成形品の生産のためのそれらの使用、およびそれらから得られる成形品を提供する。

## 【0002】

コポリカーボネートは、工業用熱可塑性物質の群の一部を形成している。それらは、電気および電子部門において、照明用の住宅資材として、および、例外的に熱特性および機械的特性が必要とされる用途（例えば、ヘッドライヤー、自動車部門における用途、プラスチックカバー、ヘッドライトレンズまたは導光要素、同様に、ランプカバーまたはランプベゼル）において、多様な用途で見出されている。これらコポリカーボネートは、さらなる熱可塑性ポリマーのためのブレンディングパートナーとして用いることができる。

10

## 【0003】

これら組成物の場合、実質的に常に、高いビカット(Vicat)温度（熱変形耐性）およびガラス転移温度等の、良好な熱特性および機械的特性が、絶対的条件である。しかし、高いガラス転移温度および熱変形耐性は、同時により高い熔融粘度につながり、言い換えると、例えば射出成形による処理可能性に対する悪影響を有する。

## 【0004】

(コ)ポリカーボネート組成物または(コ)PCブレンドの流動性は、低分子量の化合物の添加によって増大することができる。しかし、この種の物質は、可塑剤として同時に作用するため、ポリマーマトリックスの熱変形耐性およびガラス転移温度を低下させる。これもまた、材料の使用温度範囲を低減させるため望ましくない。

20

## 【0005】

EP 2 333 012には、ビスフェノールAおよび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(ビスフェノールTMC)に基づくコポリカーボネートを含んでなる組成物が開示されている。

## 【0006】

DE 102004020673には、改善された流動性を有する、エーテル結合またはチオエーテル結合を有するビスフェノール類に基づくコポリカーボネートが記載されている。

## 【0007】

30

DE 3918406には、エラストマーまたは他の熱可塑性物と特定のポリカーボネートに基づく光データ記憶手段用のブレンド、および光学用途、具体的にはコンパクトディスク等の光データ記憶手段におけるそれらの使用が開示されている。

## 【0008】

EP 0 953 605には、大量（例えば、0.5%～4%）の環状オリゴカーボネートが添加され、285 で、直鎖状BPAポリカーボネートのマトリックス内で2軸押出機によって均質化されたことを特徴とする、改善された流量特性を有する直鎖状ポリカーボネート組成物が記載されている。この場合、流動性は、増大する環状オリゴカーボネートの量に伴い増大する。しかし、同時にガラス転移温度、それに従った熱変形耐性において明らかな低下がある。この不利な点は、次いで、より多くの量の高額なコビスフェノールの使用によって埋め合わせしなければならない。

40

## 【0009】

工業用途においては、加工作業において十分な熔融安定性を達成するために、高い熔融剛性に対する要件が頻出する。これを達成するためには、複雑な方法で、分岐構造をポリマー骨格内へ組み込む必要がある。これは、不可避的により高い熔融粘度につながり、(Donald G. LeGrande, John T. Bendler: "Handbook of Polycarbonate Science and Technology", Marcel Dekker, Inc. 2000; Ludwig Bottenbruch: "Polycarbonates, Polyacetals, Polyesters, Cellulose Esters", Hanser Verlag, 1996を参照のこと)より高い加工温度および/またはより高い剪断速度が必要となり、ポリカーボネートの熱損傷につながるため、加工作業において不利な点につながる。

50

## 【 0 0 1 0 】

従って、取り組んだ課題は、芳香族ポリカーボネート組成物を含んでなり、かつ同一の熱変形耐性を持った改善された流動性を有する組成物を発見することであった。

## 【 0 0 1 1 】

しかし、当業者は、配合工程において生産される(コ)ポリカーボネート組成物またはPCブレンドの流動性が、所与のノ規定された熱変形耐性でどのように改善することができるか、先行技術から示唆を見出すことができない。より具体的には、全体的な混合物の流動性に対する、ブレンド成分の影響、特に、少なくとも1種のブレンディングパートナーにおいて特定の量および特定の割合の分岐状またはインコレクト(incorrect)構造で存在する、具体的なオリゴマー構造の影響、に関する示唆がない。

10

## 【 0 0 1 2 】

驚くべきことに、さらなる(コ)ポリカーボネート(成分B)を有する、特定(高い $T_g$ )のコポリカーボネート(成分A;  $T_g$ : ガラス転移温度)からなる組成物は、特定のオリゴマー構造および特定の分岐構造が、成分B中または両成分中に少量で存在しているときは常に、改善された流動性を有することが見出された。同時に、熱変形耐性(ビカッ温度)は、実質的に変化しないまま維持される。

## 【 0 0 1 3 】

これは、驚くべきことに、非常に大きな混合比であるブレンドパートナーとの混合物に当てはまる。

## 【 0 0 1 4 】

記載された特性の新規の組合せは、射出成形ノ押出成分の機械的性能および熱性能について重要な基準(criterion)となる。本発明によるコポリカーボネート組成物から生産された射出成形品または押出品は、熱特性において一切の劣化なく、有意に改善された流動特性を有する。

20

## 【 0 0 1 5 】

本願明細書におけるコポリカーボネート組成物またはブレンドは、少なくとも1種のコポリカーボネート、および少なくとも1種のさらなるコポリカーボネートまたは所望により添加剤(成分C)と一緒に提供されてもよいポリカーボネートを意味すると理解される。

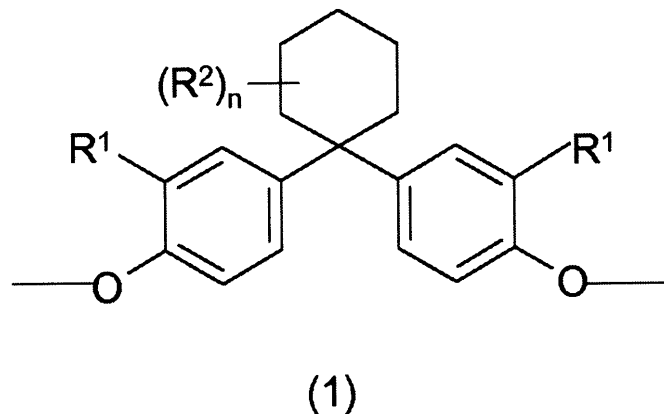
## 【 0 0 1 6 】

従って、本発明は、以下を含んでなるコポリカーボネート組成物を提供する。即ち、成分として、

30

A) 5重量% ~ 99重量%の式(1)の1種以上のモノマー単位を含有するコポリカーボネート

## 【 化 1 】



40

[ 式中、

$R^1$  は、水素または  $C_1 \sim C_4$  アルキル、好ましくは水素、

50

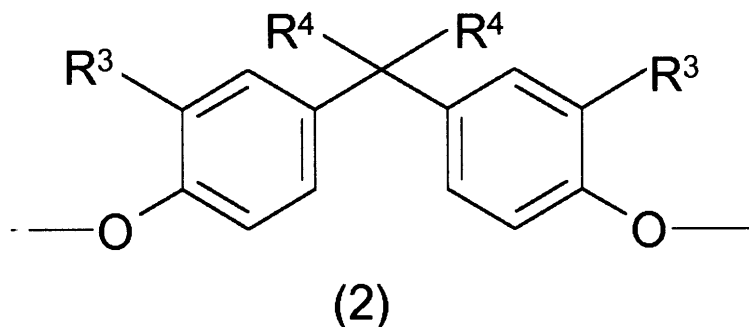


$R^2$  は、 $C_1 \sim C_4$  アルキル、好ましくはメチル、  
 $n$  は、0、1、2 または 3、好ましくは 3 である。] ;

成分として、

B) 95 重量% ~ 1 重量% の一般式 (2) の 1 種以上のモノマー単位を含有する (コ) ポリカーボネート :

【化 2】



10

[ 式中、

$R^3$  は、H、直鎖状または分岐鎖状  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル、好ましくは直鎖状または分岐鎖状  $C_1 \sim C_6$  アルキル、より好ましくは直鎖状または分岐鎖状  $C_1 \sim C_4$  アルキル、最も好ましくは H または  $C_1$  アルキル (メチル) であり ; かつ、

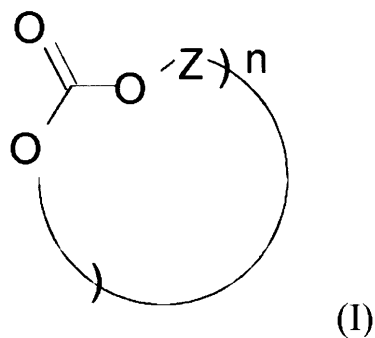
20

$R^4$  は、直鎖状または分岐鎖状  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル、好ましくは直鎖状または分岐鎖状  $C_1 \sim C_6$  アルキル、より好ましくは直鎖状または分岐鎖状  $C_1 \sim C_4$  アルキル、最も好ましくは  $C_1$  アルキル (メチル) である。]

かつ、当該成分 B) のコポリカーボネートが、式 (1) のモノマー単位を一切有さず、かつ組成物中の成分 A および B の重量% の合計が、100 重量% であり ;

当該成分 B が、成分 B の重量に対して総量 0.90 重量% 未満の、一般式 (I) の少なくとも 1 種の環状オリゴマーを含有することを特徴とし、

【化 3】



30

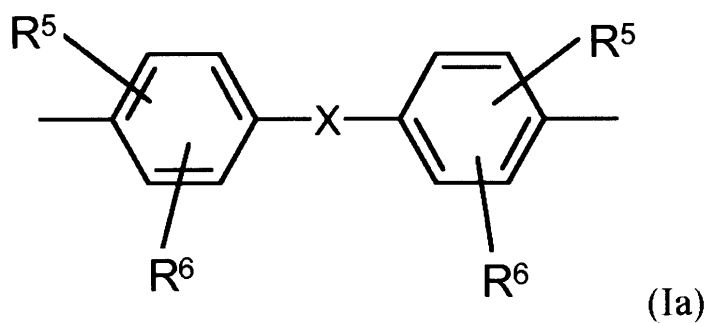
[ 式中、

40

$n$  は、2 ~ 6 の整数、および

$Z$  は、式 (I a) のラジカルである

【化 4】



10

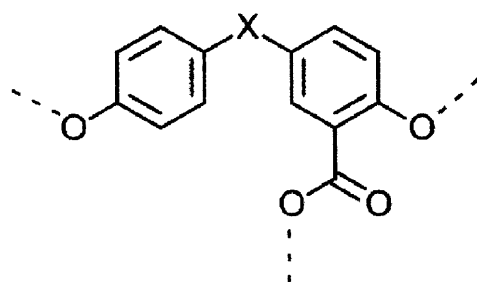
[ 式中、

R<sup>5</sup> および R<sup>6</sup> は、それぞれ独立して H、C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> アルキル、好ましくは H または C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル、より好ましくは水素またはメチルであり；かつ、

X は、単結合、C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> アルキルによって置換されてもよい、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキレン、C<sub>2</sub> ~ C<sub>5</sub> アルキリデン、または C<sub>5</sub> ~ C<sub>6</sub> シクロアルキリデン、好ましくはメチルまたはエチル、好ましくは単結合またはイソプロピリデンを表す ] ]

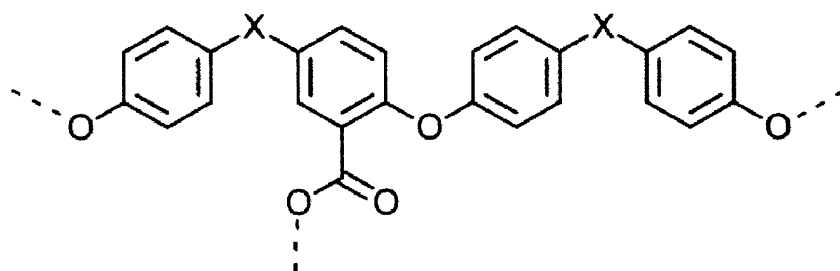
かつ、当該成分 B は、一般式 ( I I ) ~ ( V ) の 1 種以上の構造を含有し、

【化 5】



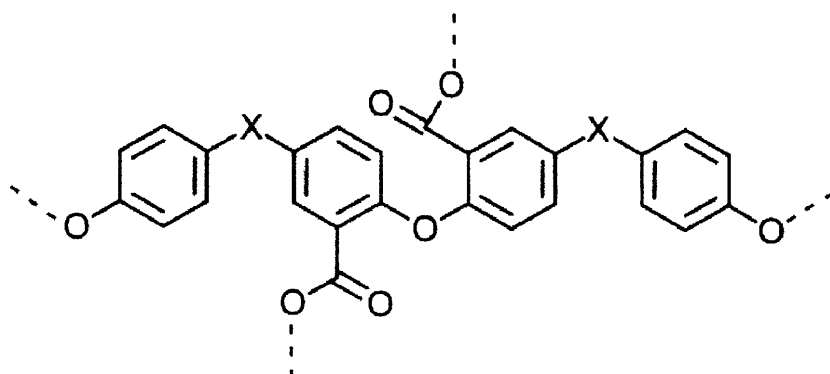
(II)

10



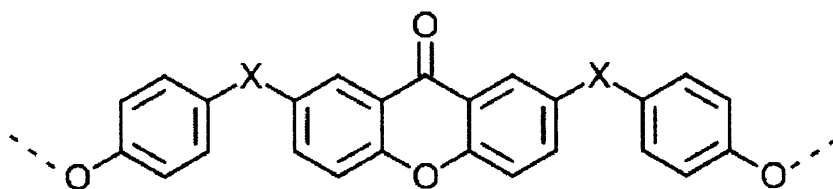
(III)

20



(IV)

30



(V)

40

[ 式中、  
 フェニル環は、独立して、 $C_1 \sim C_8$  アルキル、塩素または臭素等のハロゲン、好ましくは  $C_1 \sim C_4$  アルキル、特にメチルで、一または二置換されてもよく、かつ  
 X は、単結合、 $C_1 \sim C_8$  アルキルによって置換されてもよい、 $C_1 \sim C_6$  アルキレン、 $C_2 \sim C_5$  アルキリデン、または  $C_5 \sim C_6$  シクロアルキリデン、好ましくはメチルまたはエチル、好ましくは単結合またはイソプロピリデンを表す ]、

50

ここで当該構造 ( I ) の量が、沈殿およびそれに続く定量的 H P L C によって決定することができ、かつ、成分 B 中の式 ( I I ) ~ ( V ) の構造の存在が、コポリカーボネート組成物の完全加水分解後に H P L C によって決定される。

【 0 0 1 7 】

定義

本発明の文脈における  $C_1 \sim C_4$  アルキルは、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチルであり、さらに、 $C_1 \sim C_6$  アルキルは、例えば、*n*-ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、ネオペンチル、1-エチルプロピル、シクロヘキシル、シクロペンチル、*n*-ヘキシル、1,1-ジメチルプロピル、1,2-ジメチルプロピル、1,2-ジメチルプロピル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、1,1-ジメチルブチル、1,2-ジメチルブチル、1,3-ジメチルブチル、2,2-ジメチルブチル、2,3-ジメチルブチル、3,3-ジメチルブチル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、1,1,2-トリメチルプロピル、1,2,2-トリメチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1-エチル-2-メチルプロピルまたは1-エチル-2-メチルプロピルであり、さらに、 $C_1 \sim C_{10}$  アルキルは、例えば、*n*-ヘプチルおよび*n*-オクチル、ピナシル、アダマンチル、異性体メチル類、*n*-ノニル、*n*-デシルであり、さらに、 $C_1 \sim C_{34}$  アルキルは、例えば、*n*-ドデシル、*n*-トリデシル、*n*-テトラデシル、*n*-ヘキサデシルまたは*n*-オクタデシルである。対応のアルキル基、例えば、アラルキル基 / アルキルアリール基、アルキルフェニル基またはアルキルカルボニル基、にも同一のことが当てはまる。対応するヒドロキシアルキル基またはアラルキル基 / アルキルアリール基におけるアルキレン基は、例えば、上記のアルキル基に対応するアルキレン基である。

10

20

【 0 0 1 8 】

アリールは、6 ~ 34 個の骨格炭素原子を有する炭素環式の芳香族基である。アラルキル基とも言われている、アリールアルキル基の芳香族部分に対しても、およびより複雑な基 (例えば、アリールカルボニル基) のアリール構成要素に対しても、同一のことが当てはまる。

【 0 0 1 9 】

$C_6 \sim C_{34}$  アリールの例は、フェニル、*o*-、*p*-、*m*-トリル、ナフチル、フェナントレニル、アントラセニルまたはフルオレニルである。

【 0 0 2 0 】

アリールアルキル / アルキルは、それぞれの場合において独立して、直鎖状、環状、分岐鎖状または非分岐鎖状の上記で定義されたアルキル基であり、上記で定義されたアリール基によって単独置換、複数置換または多置換されてもよい。

30

【 0 0 2 1 】

上記の列挙は、例として理解すべきであり、制限するものではないと理解されるべきである。

【 0 0 2 2 】

本発明において、他の記載がない限り、*ppb* および *ppm* は、重量による部数を意味すると理解される。

【 0 0 2 3 】

40

オリゴマーおよび分岐構造

一般式 ( I ) の環状オリゴマーの量は、次のように決定することができる。塩化メチレン中にポリカーボネート組成物の試料を融解する。アセトンを添加することによって、ポリマーの主要な配分が沈殿する。未溶解留分を濾過して取り除き、濾液を乾燥させて濃縮する。乾燥残渣を T H F で溶解し、オリゴマーを U V 検出を伴う H P L C ( 高圧液体クロマトグラフィー ) によって決定する。

【 0 0 2 4 】

一般式 ( I ) の環状オリゴマーは、( 成分 B の総重量に対して、ならびに沈殿およびそれに続く定量的 H P L C によって決定されて ) 0 . 9 0 重量 % 未満、好ましくは 0 . 2 重量 % ~ 0 . 8 5 重量 % 、より好ましくは 0 . 2 重量 % ~ 0 . 8 0 重量 % 、最も好ましくは

50

0.3重量%～0.75重量%の総量で成分B中に存在する。

【0025】

好ましくは、最も一般的に発生する環サイズは、 $n = 3$  および / または  $n = 4$ 、より好ましくは  $n = 3$  を有するものである。

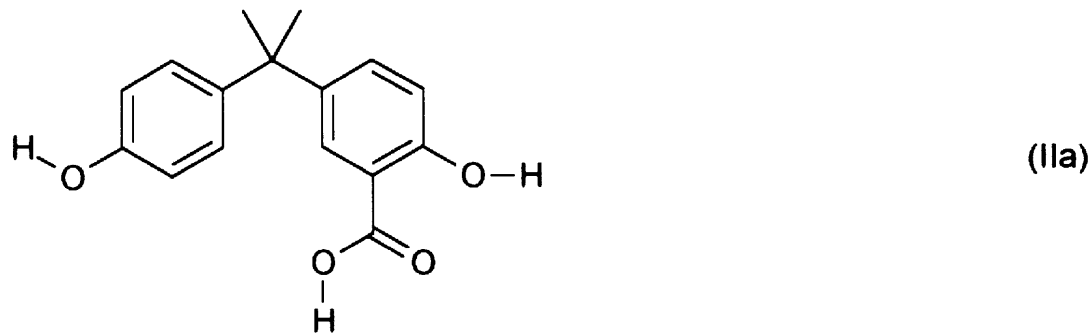
【0026】

好ましくは、構造ユニット (I I) ～ (V) の量は、成分Bに対して、合計して 50 ppm ～ 1500 ppm、より好ましくは 75 ppm ～ 1400 ppm、最も好ましくは 80 ppm ～ 1300 ppm になり、コポリカーボネート組成物の完全加水分解後に HPLC によって決定される。

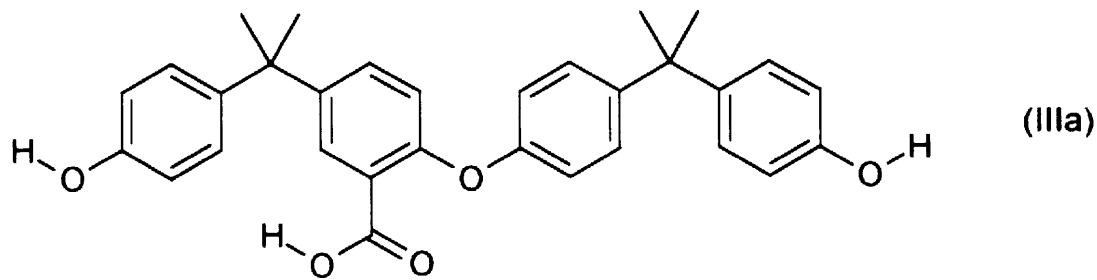
【0027】

上記で定義された構造 (I I) ～ (V) は、異なった、量および互いに相対する比で発生する。それらの量は、ポリカーボネート組成物の完全加水分解によって決定することができる。分析目的のための分解の場合、それぞれ特有の構造を示す、式 (I I a) ～ (V a) の低分子量分解生成物は、例えば、ビスフェノールAに対してはジフェノールの形態で形成される (即ち、X はイソプロピリデン、量は HPLC によって決定される)。

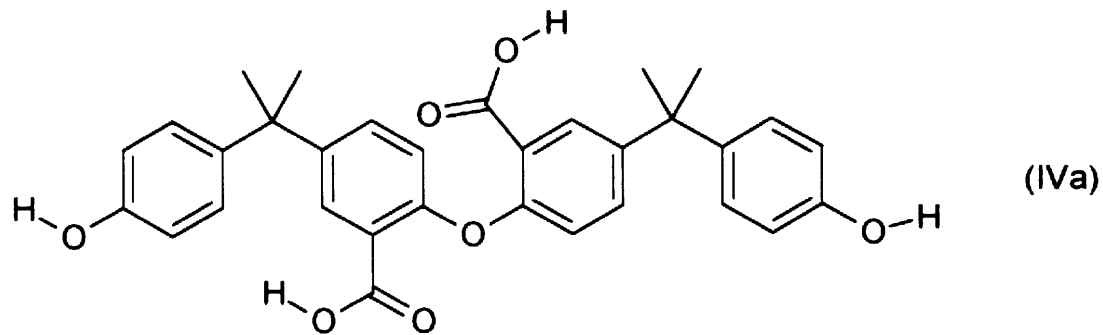
## 【化 6】



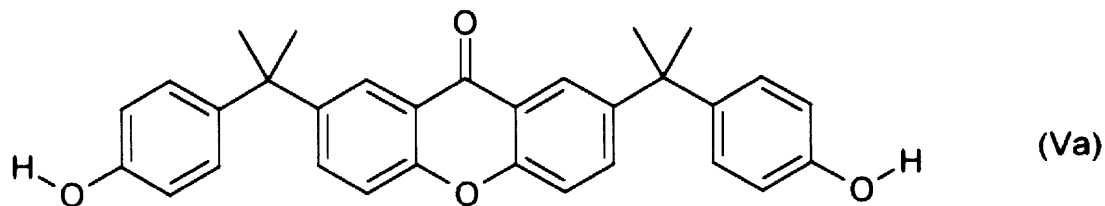
10



20



30



## 【 0 0 2 8 】

従って、インコレクト構造 (incorrect structures) (II) ~ (V) は、次のように決定することができる。還流下でポリカーボネート組成物の試料をナトリウムメトキシドと加水分解する。加水分解溶液を酸性化し、乾燥させて濃縮する。乾燥残渣をアセトニトリルで溶解し、UV 検出を伴った HPLC によってフェノール系化合物 (IIa) ~ (Va) を決定する。

40

## 【 0 0 2 9 】

典型的には、放出された式 (II) または (IIa) の化合物の量は、成分 B に対して、50 ~ 800 ppm、好ましくは 60 ~ 750 ppm、より好ましくは 70 ~ 700 ppm、最も好ましくは 75 ~ 650 ppm である。

## 【 0 0 3 0 】

典型的には、放出された式 (III) または (IIIa) の化合物の量は、成分 B に対

50

して、0 (< 5 ppmの検出限度未満) ~ 120 ppm、好ましくは5 ~ 100 ppm、より好ましくは5 ~ 95 ppm、最も好ましくは8 ~ 90 ppmである。

【0031】

典型的には、放出された式(IV)または(IVa)の化合物の量は、成分Bに対して、0 (< 5 ppmの検出限度未満) ~ 85 ppm、好ましくは0 ~ 75 ppm、より好ましくは5 ~ 70 ppm最も好ましくは5 ~ 65 ppmである。

【0032】

典型的には、放出された式(V)または(Va)の化合物の量は、成分Bに対して、0 (< 5 ppmの検出限度未満) ~ 300 ppm、好ましくは5 ~ 290 ppm、より好ましくは5 ~ 285 ppm、最も好ましくは10 ~ 280 ppmである。

10

【0033】

成分Aは、同様に、一般式(I)の1種以上の環状オリゴマーを含んでもよい。

【0034】

成分Aは、一般式(II) ~ (V)の1種以上の構造も含んでもよい。

【0035】

成分A

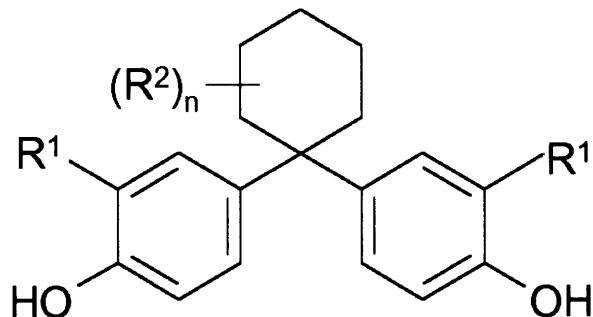
本発明のコポリカーボネート組成物は、(成分AおよびBの重量部の合計に対して)5% ~ 99重量%、好ましくは10% ~ 95重量%、より好ましくは15% ~ 90%の成分Aを含有する。

【0036】

20

式(1)のモノマー単位は、一般式(1a)の1種以上の対応するジフェノール類によって導入される。

【化7】



30

(1a)

[ 式中、

R<sup>1</sup> は、水素またはC<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル、好ましくは水素であり、

R<sup>2</sup> は、水素またはC<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル、好ましくはメチルであり、かつ

n は、0、1、2または3、好ましくは3である。]

40

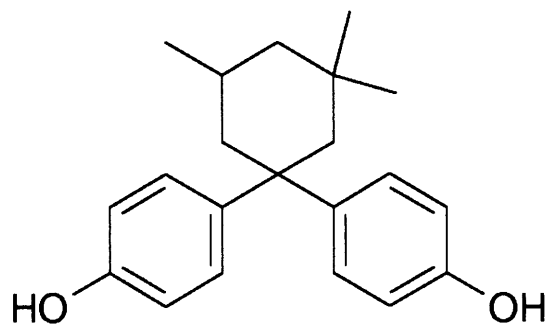
【0037】

本発明により使用される式(1a)のジフェノール類、およびホモポリカーボネート中におけるそれらの使用は、ある程度、文献において公知である(DE 3918406)。

【0038】

特に好ましいのは、式(1b)を有する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(ビスフェノールTMC)である。

## 【化 8】



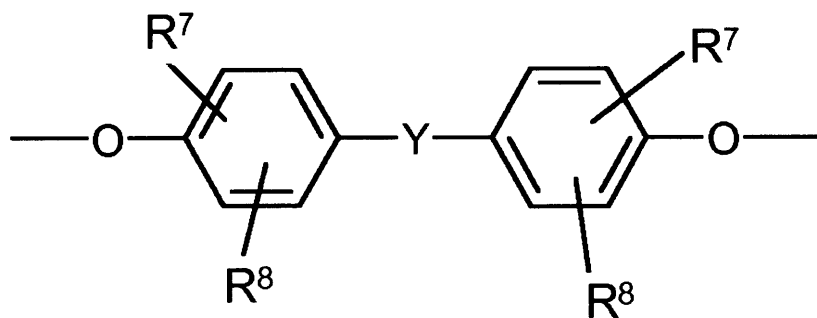
(1b)

10

## 【 0 0 3 9 】

成分 A 中に、式 ( 1 ) の 1 種以上のモノマー単位だけでなく、式 ( 4 ) の 1 種以上のモノマー単位が存在していてもよい。

## 【化 9】



(4)

20

[ 式中、

$R^7$  および  $R^8$  は、それぞれ独立して、H、 $C_1 \sim C_{18}$  アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$  アルコキシ、Cl もしくは Br 等のハロゲン、またはそれぞれの場合において、置換されていてもよい (optionally substituted) アリールもしくはアラルキル、好ましくは H または  $C_1 \sim C_{12}$  アルキル、より好ましくは H または  $C_1 \sim C_8$  アルキル、および最も好ましくは H またはメチルであって、かつ

30

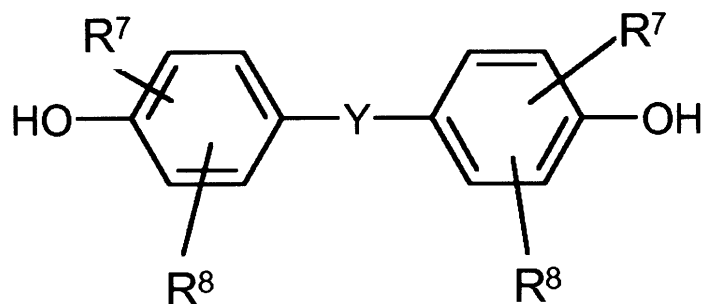
Y は、単結合、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $C_1 \sim C_6$  アルキレンまたは  $C_2 \sim C_5$  アルキレン、または  $C_6 \sim C_{12}$  アリーレンであって、これらは複素原子を含有するさらなる芳香族環に縮合されてもよい。]

## 【 0 0 4 0 】

一般式 ( 4 ) のモノマー単位は、一般式 ( 4 a ) の 1 種以上の対応するジフェノール類を介して導入される。



【化 1 0】





10

(4a);

ここで、 $R^7$ 、 $R^8$  および  $Y$  は、それぞれ式 (4) と関連して既に定義されている。

【 0 0 4 1 】

式(1a)のジフェノール類に加えて用いることができる式(4a)のジフェノール類の例として、ハイドロキノン、レゾルシノール、ジヒドロキシビフェニル、ビス(ヒドロキシフェニル)アルカン、ビス(ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス-(ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(ヒドロキシフェニル)スルホキsid、  
 - ビス(ヒドロキシフェニル)-ジイソプロピルベンゼン、およびそれらの環アルキル化合物および環八口ゲン化合物、同様に、  
 - ビス(ヒドロキシフェニル)ポリシロキサンの挙げられる。

20

【 0 0 4 2 】

式(4a)の好ましいジフェノール類は、例えば、4,4'-ジヒドロキシビフェニル(DOD)、4,4'-ジヒドロキシビフェニルエーテル(DODエーテル)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、2,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1,1-ビス[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン、1,3-ビス[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン(ビスフェノールM)、2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2,4-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、2,2-ビス(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンおよび2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパンである。

30

【 0 0 4 3 】

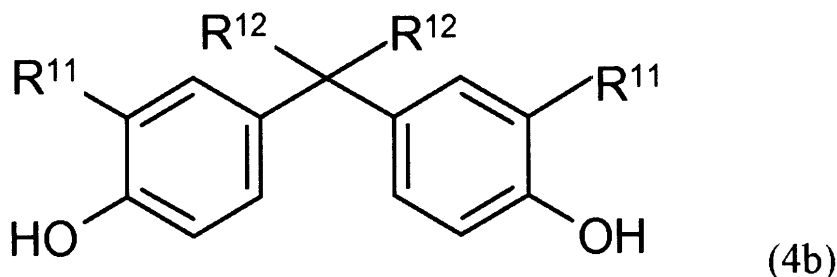
特に好ましいジフェノール類は、例えば、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル(DOD)、4,4'-ジヒドロキシビフェニルエーテル(DODEーテル)、1,3-ビス[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン(ビスフェノールM)、2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2,2-ビス(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンおよび2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパンである。

40

【 0 0 4 4 】

非常に好ましいのは、一般式 ( 4 b ) の化合物である。

【化 1 1】



10

〔式中、

R<sup>11</sup> は、H、直鎖状または分岐鎖状 C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> アルキル、好ましくは直鎖状または分岐鎖状 C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキル、より好ましくは直鎖状または分岐鎖状 C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル、最も好ましくは H または C<sub>1</sub> アルキル（メチル）であり、かつ

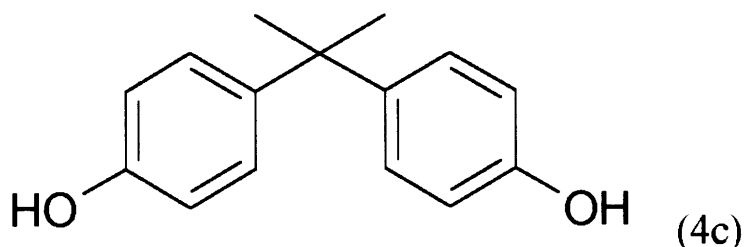
R<sup>12</sup> は、直鎖状または分岐鎖状 C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> アルキル、好ましくは直鎖状または分岐鎖状 C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキル、より好ましくは直鎖状または分岐鎖状 C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル、最も好ましくは C<sub>1</sub> アルキル（メチル）である。〕

【0045】

非常に好ましいのは、ジフェノール（4c）である。

【化 1 2】

20



【0046】

一般式（4a）のジフェノール類は、単独または互いの混合物において用いることができる。ジフェノール類は文献から公知であり、または文献から公知の方法によって調製することができる（例えば、H. J. Buysch et al., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, New York 1991, 5th ed., vol. 19, p. 348を参照のこと）。

30

【0047】

コポリカーボネート中の式（1）のモノマー単位の割合は、（使用されたジフェノール類の合計に対して）好ましくは 0.1 ~ 88 モル％、より好ましくは 1 ~ 86 モル％、より一層好ましくは 5 ~ 84 モル％、特に 10 ~ 82 モル％である。

【0048】

成分 A のコポリカーボネートの好ましいジフェノキシド単位は、上記の式（1a）および（4a）、特に好ましくはビスフェノール（1b）および（4c）の組合せ、の一般構造を有するモノマーに由来する。

40

【0049】

コポリカーボネート組成物のコポリカーボネート成分は、ブロックおよびランダムコポリカーボネートの形態をとってもよい。特に好ましくは、ランダムコポリカーボネートである。

【0050】

コポリカーボネート中のジフェノキシドモノマー単位の頻度の割合は、使用されたジフェノール類のモル比から計算される。

【0051】

成分 B

本発明のコポリカーボネート組成物は、（成分 A、B および C の合計重量部に対して）

50

95重量%～1重量%、好ましくは90重量%～5重量%、より好ましくは85重量%～10重量%の成分Bを含有する。

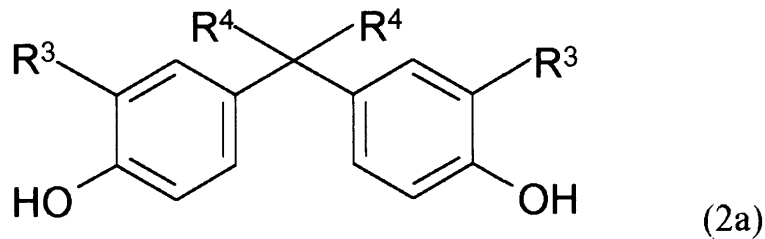
【0052】

成分Bは、ポリカーボネートまたはコポリカーボネートである。本発明における(コ)ポリカーボネートは、ホモポリカーボネートおよびコポリカーボネートの両方である。

【0053】

一般式(2)のモノマー単位は、一般式(2a)の1種以上の対応するジフェノール類によって導入される。

【化13】



10

[式中、

R<sup>3</sup>は、H、直鎖状または分岐鎖状C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルキル、好ましくは直鎖状または分岐鎖状C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル、より好ましくは直鎖状または分岐鎖状C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル、最も好ましくはHまたはC<sub>1</sub>アルキル(メチル)であり、かつ

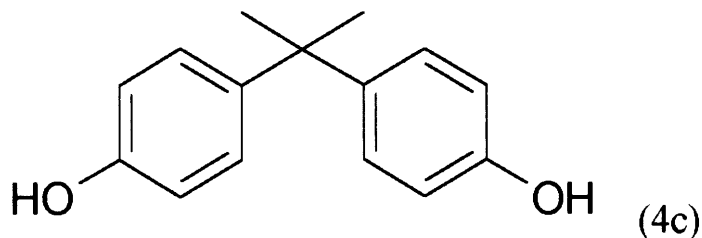
20

R<sup>4</sup>は、直鎖状または分岐鎖状C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルキル、好ましくは直鎖状または分岐鎖状C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル、より好ましくは直鎖状または分岐鎖状C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル、最も好ましくはHまたはC<sub>1</sub>アルキル(メチル)を表す。]

【0054】

ここで非常に好ましいのは、ジフェノール(4c)である。

【化14】



30

【0055】

一般式(2)の1種以上のモノマー単位だけでなく、成分Aについて既に記載された式(4)の1種以上のモノマー単位が存在していてもよい。

【0056】

好ましい態様において、コポリカーボネート組成物は、(成分AおよびBの合計重量に対して)95重量%～10重量%、好ましくは90重量%～20重量%、より好ましくは80重量%～49重量%の成分Bを含有する。

40

【0057】

より好ましくは、成分Bは、もっぱらビスフェノール(4c)に基づく。

【0058】

成分AおよびBの特定の比を与えられた、本発明のコポリカーボネート組成物は、より低い融解粘度を有し、そのため射出成形で得られたコポリカーボネート組成物の改善した加工特性を有する。

【0059】

これは、成分Bが50重量%以上の濃度で存在し、かつ成分Bが、好ましくは式(3b)の、アルキル基を含有する連鎖停止剤を含有する組成物において特に当てはまる。

50

## 【0060】

## 調製工程

(コ) ポリエステルカーボネートを含む、本発明の組成物において成分AおよびBとして好ましく使用される(コ)ポリカーボネートの好ましい調製方法は、界面法およびメルトエステル交換反応法であり、成分AおよびBの少なくとも1つをメルトエステル交換反応法によって調製することが好ましい。

## 【0061】

好ましい態様において、成分Aは、メルトエステル交換反応法によって調製される。成分Bは、好ましくは界面法によって調製される。

## 【0062】

界面法によって比較的高い分子量の(コ)ポリカーボネートを得るためには、ジフェノール類のアルカリ金属塩を、二相混合物中でホスゲンと反応させる。分子量は、連鎖停止剤として作用するモノフェノール(例えば、フェノール、tert-ブチルフェノールまたはクミルフェノール、より好ましくはフェノール、tert-ブチルフェノール)の量を介して調節することができる。これら反応は、実質的に直鎖状ポリマーのみを生じさせる。これは、末端基分析によって決定することができる。分岐形成剤と呼ばれるものを調節して使用することを通じて、一般的に、水酸化化合物、分岐鎖状ポリカーボネートも得られる。

## 【0063】

三官能性化合物、例えばイサチンビスクレゾール(IBC)またはフロログルシノール、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタ-2-エン; 4,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン; 1,3,5-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン; 1,1,1-トリ(4-ヒドロキシフェニル)エタン(THPE); トリ(4-ヒドロキシフェニル)-フェニルメタン; 2,2-ビス[4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシル]プロパン; 2,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル-イソプロピル)フェノール; 2,6-ビス(2-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-4-メチルフェノール; 2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(2,4-ジヒドロキシフェニル)プロパン; ヘキサ(4-(4-ヒドロキシフェニルイソプロピル)フェニル)オルトテレフタレート; テトラ(4-ヒドロキシフェニル)メタン; テトラ(4-(4-ヒドロキシフェニルイソプロピル)フェノキシ)メタン; , , , -トリ(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン; 2,4-ジヒドロキシ安息香酸; トリメシン酸; 塩化シアヌル; 3,3-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-オキソ-2,3-ジヒドロインドール; 1,4-ビス(4',4''-ジヒドロキシトリフェニル)メチル)ベンゼン、特に; 1,1,1-トリ(4-ヒドロキシフェニル)エタン(THPE)およびビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-オキソ-2,3-ジヒドロインドールの分岐形成剤は、少量、使用されたジフェノール類のモルに対して、好ましくは0.05~5モル%、より好ましくは0.1~3モル%、最も好ましくは0.1~2モル%で使用してもよい。イサチンビスクレゾール、同様に、1,1,1-トリ(4-ヒドロキシフェニル)エタン(THPE)およびビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-オキソ-2,3-ジヒドロインドールを分岐形成剤として用いることが好ましい。

## 【0064】

これら分岐形成剤の使用は、分岐鎖状構造を生じさせる。もたらされた長鎖分岐は、通常、直鎖状型と比べて構造粘性を呈し(manifested)、それが得られたポリカーボネートのレオロジー特性につながる。

## 【0065】

使用される連鎖停止剤の量は、それぞれの場合に使用されるジフェノール類のモルに対して、0.5モル%~10モル%、より好ましくは1モル%~8モル%、特に好ましくは2モル%~6モル%である。連鎖停止剤は、ホスゲン化の前、間または後に、好ましくは塩化メチレンおよびクロロベンゼン溶媒混合液(強度8%~15重量%)中の溶液として、添加することができる。

## 【0066】

メルトエステル交換反応法によって高分子量の(コ)ポリカーボネートを得るためには、アルカリ金属塩またはアンモニウム化合物またはホスホニウム化合物等の触媒の存在下

10

20

30

40

50

で、ジフェノール類をメルト(melt)中で炭酸ジエステル、通常炭酸ジフェニルと反応させる。

【0067】

メルトエステル交換反応法は、例えば、Encyclopedia of Polymer Science, vol. 10 (1969), Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964)、同様にDE-C 10 31 512に記載されている。

【0068】

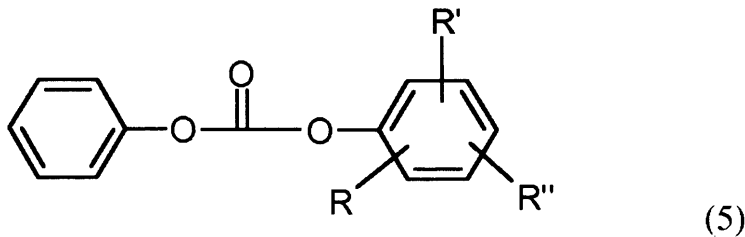
メルトエステル交換反応法において、式(2a)および場合により(1a)のジフェノール類は、好適な触媒および場合によりさらなるメルト中の添加剤を用いて、炭酸ジエステル類とエステル交換される。

10

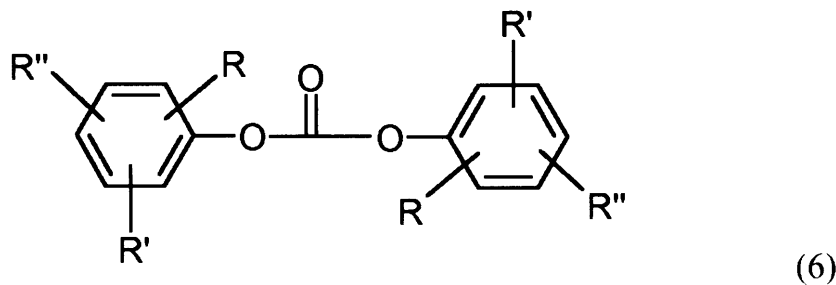
【0069】

本発明における炭酸ジエステル類は、式(5)および(6)のものであり、

【化15】



20



30

ここで、

R、R'およびR''は、それぞれ独立してH、場合により分岐鎖状C<sub>1</sub>~C<sub>3,4</sub>アルキル/シクロアルキル、C<sub>7</sub>~C<sub>3,4</sub>アルカリール(alkaryl)またはC<sub>6</sub>~C<sub>3,4</sub>アリールであり、

例えば、炭酸ジフェニル、炭酸ブチルフェニルフェニル、炭酸ジ(ブチルフェニル)、炭酸イソブチルフェニルフェニル、炭酸ジ(イソブチルフェニル)、炭酸tert-ブチルフェニルフェニル、炭酸ジ(tert-ブチルフェニル)、炭酸n-ペンチルフェニルフェニル、炭酸ジ(n-ペンチルフェニル)、炭酸n-ヘキシルフェニルフェニル、炭酸ジ(n-ヘキシルフェニル)、炭酸シクロヘキシルフェニルフェニル、炭酸ジ(シクロヘキシルフェニル)、炭酸フェニルフェノールフェニル、炭酸ジ(フェニルフェノール)、炭酸イソオクチルフェニルフェニル、炭酸ジ(イソオクチルフェニル)、炭酸n-ノニルフェニルフェニル、炭酸ジ(n-ノニルフェニル)、炭酸クミルフェニルフェニル、炭酸ジ(クミルフェニル)、炭酸ナフチルフェニルフェニル、炭酸ジ(ナフチルフェニル)、炭酸ジ-tert-ブチルフェニルフェニル、炭酸ジ(ジ-tert-ブチルフェニル)、炭酸ジクミルフェニルフェニル、炭酸ジ(ジクミルフェニル)、炭酸4-フェノキシフェニルフェニル、炭酸ジ(4-フェノキシフェニル)、炭酸3-ペンタデシルフェニルフェニル、炭酸ジ-(3-ペンタデシルフェニル)、炭酸トリチルフェニルフェニル、炭酸ジ(トリチルフェニル)、

40

好ましくは、炭酸ジフェニル、炭酸tert-ブチルフェニルフェニル、炭酸ジ-(tert-ブチル

50

フェニル)、炭酸フェニルフェノールフェニル、炭酸ジ(フェニルフェノール)、炭酸クミルフェニルフェニル、炭酸ジ(クミルフェニル)、より好ましくは炭酸ジフェニルである。

【 0 0 7 0 】

同様に、言及された炭酸ジエステル類の混合物を使用することも可能である。

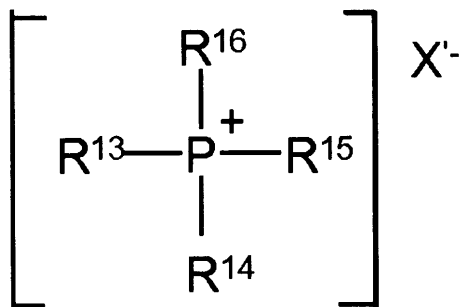
【 0 0 7 1 】

炭酸エステルの割合は、１種以上のジフェノール類に対して、１００～１３０モル％、好ましくは１０３～１２０モル％、より好ましくは１０３～１０９モル％である。

【 0 0 7 2 】

引用した文献において記載されているメルトエステル交換反応法において使用される触媒は、塩基性触媒、例えば、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の水酸化物および酸化物だけでなく、以下オニウム塩と言われる、アンモニウム塩またはホスホニウム塩である。ここで、好ましくはオニウム塩、より好ましくはホスホニウム塩が使用される。本発明におけるホスホニウム塩は、下記一般式(７)のものである。

【化１６】



(7)

【ここで、

$\text{R}^{13} \sim \text{R}^{16}$  は、同一または異なる  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  アルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$  アリール、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{10}$  アラルキルまたは  $\text{C}_5 \sim \text{C}_6$  シクロアルキル、好ましくはメチルまたは  $\text{C}_6 \sim \text{C}_{14}$  アリールであってもよく、より好ましくはメチルまたはフェニルであってもよく、かつ  $\text{X}'^{-}$  は、水酸化物、硫酸塩、硫酸水素塩、硫酸炭酸塩、炭酸塩、ハリド等のアニオン、好ましくは塩化物、または式  $\text{OR}^{17}$  のアルコキシド、ここで  $\text{R}^{17}$  は、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{14}$  アリールまたは  $\text{C}_7 \sim \text{C}_{12}$  アラルキル、好ましくはフェニルであってもよい。]

【 0 0 7 3 】

好ましい触媒は、塩化テトラフェニルホスホニウム、水酸化テトラフェニルホスホニウム、テトラフェニルホスホニウムフェノキシド、より好ましくは、テトラフェニルホスホニウムフェノキシドである。

【 0 0 7 4 】

触媒は、好ましくは、ジフェノール１モルに対して、 $10^{-8} \sim 10^{-3}$  モルの量で、より好ましくは  $10^{-7} \sim 10^{-4}$  モルの量で用いられる。

【 0 0 7 5 】

重合速度を増大するために、さらなる触媒を単独でまたは場合によりオニウム塩に添加して用いてもよい。これらは、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の塩が挙げられ、例えば、リチウム、ナトリウムおよびカルシウムの水酸化物、アルコキシドおよびアリールオキシド、好ましくは、ナトリウムの水酸化物、アルコキシド塩またはアリールオキシド塩である。最も好ましいのは、水酸化ナトリウムおよびナトリウムフェノキシドである。それぞれの場合においてナトリウムとして計算される、共触媒の量は、１～２００ppb、好ましくは５～１５０ppb、最も好ましくは１０～１２５ppbであってもよい。

【 0 0 7 6 】

計量添加の過程で有害である過剰な濃度を回避するために、触媒は溶液中に添加される。溶媒は、システムおよび工程に固有な化合物、例えば、ジフェノール、炭酸ジエステル

またはモノヒドロキシアリールの化合物である。特に好ましくは、モノヒドロキシアリール化合物であり、それは、特に触媒下で、ジフェノール類および炭酸ジエステル類が、若干上昇した温度においてでさえ、直ちに变化および分解することが当業者にとって公知であるからである。これは、ポリカーボネートの品質に影響する。ポリカーボネート調製のための、産業的に重要なエステル交換法において、好ましい化合物は、フェノールである。フェノールは、単に、好ましく用いられるテトラフェニルホスホニウムフェノキシド触媒が、調製されると、フェノールと共に共結晶として分離されるため、明らかな選択肢である。

【0077】

エステル交換法による、本発明の組成物に存在する(コ)ポリカーボネートの調製方法は、回分式またはさもなければ連続的に設定することができる。場合によりさらなる化合物と、式(2a)および場合により式(1a)のジフェノール類および炭酸ジエステル類が、融解された形態で存在した後、反応は、触媒の存在下で開始される。変換(conservation)または分子量は、所望する最終状態が得られるまで排除されるモノヒドロキシアリールを除去することによって、好適な装置および機器中で、上昇する温度および下降する圧力とともに増大する。ジフェノール対炭酸ジエステルの比の選択、および炭酸ジエステルおよび任意の添加化合物(例えば、より高い沸点のモノヒドロキシアリール化合物)の蒸気を経由した損失率(当該損失率は、ポリカーボネート調製の方法およびプラントの選択を通じて発生する)は、末端基を、その特性および濃度の観点から決定するものである。

【0078】

工程が実行される様式、プラントおよび方法に関して、制限または制約はない。

【0079】

その上、ジフェノールと炭酸ジエステル、同様に、添加された任意の他の反応物との間のメルトエステル交換反応を実行するために用いられる温度、圧力および触媒に関しても特定の制限および制約はない。選択された温度、圧力および触媒が、排除されたモノヒドロキシアリール化合物の見合った素早い除去を伴うメルトエステル交換を可能とすることを条件として、任意の条件が可能である。

【0080】

全体の工程にわたる温度は、15 bar(絶対圧)~0.01 mbar(絶対圧)にて、概して180~330 °Cである。

【0081】

製品品質について有利なため、通常、連続方法が選択される。

【0082】

好ましくは、ポリカーボネートを調製する連続方法は、1種以上のジフェノール類が、形成されたモノヒドロキシアリール化合物を除去していない、予備縮合前に触媒を用いて炭酸ジエステルおよび同様に添加された任意の他の反応物を有していくつかの反応蒸発段階において存在し、それから段階的に上昇する温度および段階的に下降する圧力を辿り、分子量が増加することを特徴とする。

【0083】

個別の反応蒸発器段階に対して好適な機器、装置および反応器は、選択された温度および圧力で必要な滞留時間を提供する、工程順序、熱交換器、フラッシュ装置、分離器、カラム、蒸発器、攪拌容器および反応器または他の購入可能な装置に従う。選択された機器は、必要な熱の入力を可能とし、かつ持続的に増大する溶融粘度に耐えることができるように構築されていなければならない。

【0084】

全ての機器は、ポンプ、配管およびバルブによって互いに接続されている。不必要な延長された滞留時間を回避するために、全ての機器間の配管は、当然、可能な限り短くなければならない、導管の曲率は可能な限り低く保つべきである。同時に、外的、即ち、化学プラントの組立品に対する技術的、境界条件および要件、を観察すべきである。

【0085】

好ましい連続工程による方法の実行のために、共反応物を一緒に溶融することができ、またはさもなければ、固体ジフェノールを炭酸ジエステル中に溶解することができ、または固体炭酸ジエステルをジフェノールのメルト中に溶解することができ、あるいは2つの材料を、好ましくはそれらの調製から直接、融解された形態に組み合わせることができる。原料の個別のメルトの滞留時間、特にジフェノールの滞留時間、は可能な限り短くなるように調節される。対照的に、メルト混合物は、個別の原料と比較した原料混合物の低下した融点を理由に、品質を損なうことなく、対応する低い温度でより長い期間留まることができる。

#### 【0086】

その後、好ましくはフェノール中に溶解した、触媒を混入し、メルトを反応温度まで加熱する。2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンおよび炭酸ジフェニルからポリカーボネートを調製する産業的に重要な工程の開始において、温度は180~220、好ましくは190~210、最も好ましくは190である。15~90分、好ましくは30~60分の滞留時間の過程にわたって、反応平衡は、形成されたヒドロキシアリアル化合物を差し引くことなく構築される。反応は、大気圧、また技術的理由で上昇した圧力、でも行うことができる。産業的プラントにおける好ましい圧力は、2~15 bar(絶対圧)である。

10

#### 【0087】

100~400 mbar、好ましくは150~300 mbarに設定された圧力で、メルト混合物は、第一真空チャンバ内に展開され、次いで、好適な機器中で同一の圧力で、加熱し直ちに流入温度に戻される。膨張作業において、形成されたヒドロキシアリアル化合物を、依然として存在しているモノマーと一緒に蒸発させる。場合によりポンプ式循環が備わった塔底貯蓄槽内での5~30分の滞留時間後、同一圧力および同一温度で、反応混合物は、50~200 mbar、好ましくは80~150 mbarの圧力の、第二真空チャンバ内へ展開され、次いで、同一圧力で、好適な装置中で、190~250、好ましくは210~240、より好ましくは210~230の温度に直ちに加熱される。ここでも、形成されたヒドロキシアリアル化合物は、依然として存在しているモノマーと一緒に蒸発する。場合によりポンプ式循環が備わったタンク底部中での5~30分の滞留時間後、同一圧力および同一温度で、反応混合物は、30~150 mbar、好ましくは50~120 mbarの圧力の、第三真空チャンバ内へ展開され、次いで同一圧力で、好適な装置内で、220~280、好ましくは240~270、より好ましくは240~260の温度に直ちに加熱される。ここでも、ヒドロキシアリアル化合物は、依然として存在しているモノマーと一緒に蒸発する。場合によりポンプ式循環が備わった塔底貯蓄槽内での5~20分の滞留時間後、同一圧力および同一温度で、反応混合物は、5~100 mbar、好ましくは15~100 mbar、より好ましくは20~80 mbarの圧力の、さらなる真空チャンバ内へ展開され、次いで、同一圧力で、好適な装置中で、250~300、好ましくは260~290、より好ましくは260~280の温度に直ちに加熱される。ここでも、形成されたヒドロキシアリアル化合物は、依然として存在しているモノマーと一緒に蒸発する。

20

30

#### 【0088】

これらの段階数は、例示目的としてここでは4つであり、2~6つの間で変動してもよい。匹敵する結果を得るために、段階数が変更された場合、温度および圧力は適切に調節されるべきである。これら段階で達成したオリゴマーカーボネートの相対粘度は、1.04~1.20の間、好ましくは1.05~1.15の間、より好ましくは1.06~1.10の間である。

40

#### 【0089】

最終フラッシュ/蒸発段階と同一圧力および同一温度で、場合によりポンプ式循環が備わった塔底貯蓄槽内での滞留時間5~20分の後、このように得られたオリゴカーボネートは、ディスク反応器またはケージ反応器へ運ばれ、30~90分、好ましくは30~60分の滞留時間で、250~310、好ましくは250~290、より好ましくは2

50



50 ~ 280 で、1 ~ 15 mbar、好ましくは2 ~ 10 mbarの圧力で、さらなる縮合を受ける。製品は、1.12 ~ 1.28、好ましくは1.13 ~ 1.26、より好ましくは1.13 ~ 1.24の相対粘度を達成する。

【0090】

この反応器から出るメルトを、さらなるディスク反応器またはケージ反応器中で、所望する最終粘度または最終分子量に到達させる。温度は、270 ~ 330、好ましくは280 ~ 320、より好ましくは280 ~ 310であり、かつ圧力は、0.01 ~ 3 mbar、好ましくは0.2 ~ 2 mbarであり、滞留時間は60 ~ 180分、好ましくは75 ~ 150分である。相対粘度は、想定された用途に必要なレベルに設定され、1.18 ~ 1.40、好ましくは1.18 ~ 1.36、より好ましくは1.18 ~ 1.34である。

10

【0091】

2つのケージ反応器またはディスク反応器の機能は、1つのケージ反応器またはディスク反応器に一体化することもできる。

【0092】

全ての工程段階からの蒸気は、直接導き出され、回収され、処理される。この工程は、回収された物質の高い純度を得るために、一般的に蒸留によって達成される。これは、例えば、ドイツ特許出願番号10 100 404によって達成される。超高純度な形態で排除されたモノヒドロキシアリアル化合物の回収および分離は、経済的および環境的観点から明らかな目標である。モノヒドロキシアリアル化合物は、ジフェノールまたは炭酸ジエステルの調製に直接用いることができる。

20

【0093】

ディスク反応器またはケージ反応器は、長い滞留時間で、低減した圧力下で、非常に大きな、持続的に更新する表面を提供することを特徴とする。ディスク反応器またはケージ反応器は、製品の溶融粘度に従った幾何学的形状を有する。好適な例は、DE 44 47 422 C 2およびEP A 1 253 163において記載されている反応器、またはWO A 99/28 370において記載されている双軸反応器である。

【0094】

非常に低い分子量のオリゴカーボネートを含むオリゴカーボネートおよび完成したポリカーボネートは、一般的に、ギアポンプ、多種多様な設計のスクリュウまたは特定の設計の容積型ポンプによって運ばれる。

30

【0095】

界面法と同じように、分岐形成剤として多官能性化合物を用いることが可能である。

【0096】

D I N 5 1 5 6 2により決定された、本発明の組成物に存在しているポリカーボネートまたはコポリカーボネートの相対溶液粘度は、好ましくは1.15 ~ 1.35である。

【0097】

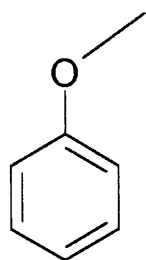
本発明の組成物に存在しているポリカーボネートまたはコポリカーボネートの重量平均分子量は、好ましくは15000 ~ 40000g/モル、より好ましくは17000 ~ 36000g/モル、最も好ましくは17000 ~ 34000g/モルであり、ポリカーボネートキャリアレーションに対するGPCによって決定される。

40

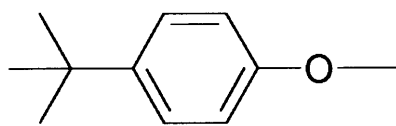
【0098】

特に好ましいのは、成分Bまたは成分Aおよび成分Bが、少なくとも部分的に、末端基として、式(3a)の構造単位および/または式(3b)の構造単位を含有するコポリカーボネート組成物である。

## 【化 17】



(3a)



(3b)

10

## 【0099】

## 成分 C

本発明は、さらに、成分 A および B、ならびに場合により成分 C として、慣例的な量の、充填剤、カーボンブラック、UV 安定剤、IR 安定剤、熱安定剤、帯電防止剤および顔料、着色剤等のこれら熱可塑性物に慣例的な添加剤の群から好ましく選択される、少なくとも 1 種の添加剤を含んでなる組成物を提供する。場合により、スルホン塩 (sulfonic salt)、PTFE ポリマーまたは PTFE コポリマー、臭素化オリゴカーボネート、またはオリゴリン酸塩およびホスファゼン (例えば、亜リン酸アルキルおよび亜リン酸アリール、リン酸アルキルおよびリン酸アリール、アルキルホスフィンおよびアリールホスフィン、低分子量カルボン酸エステル、ハロゲン化合物、塩、チョーク、タルク、ケイ酸塩、窒化ホウ素、熱伝導性または導電性のカーボンブラックまたは黒鉛、石英/石英粉末、ガラス繊維および炭素繊維、顔料または線熱膨張係数 (CLTE) の減少のための他の添加剤、およびそれらの混合物) 等の、外部的な、離型剤、流動剤 (flow agent) および / または難燃剤を添加することによって、離型特性、流量特性および / または難燃性を改善することも可能である。この種の化合物は、例えば、WO 99/55772, p. 15-25において、および "Plastics Additives", R. Gaechter and H. Mueller, Hanser Publishers 1983において記載されている。

20

30

## 【0100】

組成物は、概して、(組成物全体に対して) 0% ~ 5.0 重量%、好ましくは 0% ~ 2.50 重量%、より好ましくは 0% ~ 1.60 重量%、より一層好ましくは 0.03% ~ 1.50 重量%、非常に好ましくは 0.02% ~ 1.0 重量%の添加剤を含有する。

## 【0101】

組成物において、無機添加剤が存在している場合、有機添加剤および無機添加剤の合計は、(組成物全体に対して) 最大 30 重量%であってもよい。

## 【0102】

本発明による組成物に添加されてもよい任意の離型剤は、好ましくは、テトラステアリン酸ペンタエリスリトール、モノステアリン酸グリセロール、および長鎖脂肪酸 (例えば、ステアリン酸ステアリルおよびステアリン酸プロパンジオール)、およびそれらの混合物からなる群から選択される。離型剤は、成分 A、B および C の総重量に対して、好ましくは 0.05 重量% ~ 2.00 重量%の量、好ましくは 0.1 重量% ~ 1.0 重量%の量、より好ましくは 0.15 重量% ~ 0.60 重量%の量、最も好ましくは 0.20 重量% ~ 0.50 重量%の量で用いられる。

40

## 【0103】

好適な添加剤は、例えば、"Additives for Plastics Handbook, John Murphy, Elsevier, Oxford 1999"において、"Plastics Additives Handbook, Hans Zweifel, Hanser, Munich 2001"において記載されている。

## 【0104】

50

好適な酸化防止剤／熱安定剤は、例えば：アルキル化モノフェノール、アルキルチオメチルフェノール、ヒドロキノンおよびアルキル化ヒドロキノン、トコフェロール、水酸化チオジフェニルエステル、アルキリデンスフェノール、O-、N-およびS-ベンジル化合物、ヒドロキシベンジル化マロネート、芳香族ヒドロキシベンジル化合物、トリアジン化合物、アシルアミノフェノール、  
 -(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸のエステル、  
 -(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロピオン酸のエステル、  
 -(3,5-ジシクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸のエステル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルアセトン酸のエステル、  
 -(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸のアミド、好適なチオ共力剤、二次酸化防止剤、亜リン酸塩、ホスフィナイト (phosphonite)、ベンゾフラノン (benzofuranone) およびインドリノンである。

10

#### 【0105】

好適な熱安定剤は、好ましくは、亜リン酸トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル) (Irgafos 168)、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)[1,1-ピフェニル]-4,4'-ジイルビスホスフィナイト、リン酸トリイソオクチル(TOF)、プロピオン酸オクタデシル3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) (Irganox 1076)、ジホスホン酸ビス(2,4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトール (Doverphos S-9228)、ジホスホン酸ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトール(ADK STAB PEP-36)およびトリフェニルホスフィン(TPP)である。それらは単独または混合物で用いられる(例えば、Irganox B900またはDoverphos S-9228とIrganox B900あるいはIrganox 1076またはトリフェニルホスフィン(TPP)とリン酸トリイソオクチル(TOF))。熱安定剤は、成分A、BおよびCの総重量に対して、0.005重量%~2.00重量%の量で、好ましくは0.01重量%~1.0重量%の量で、より好ましくは0.015重量%~0.60重量%の量で、最も好ましくは0.02重量%~0.50重量%の量で用いられる。

20

#### 【0106】

重金属および微量のアルカリの中性化のための好適な錯化剤は、o/m-リン酸、完全または部分的にエステル化されたリン酸塩または亜リン酸塩である。

#### 【0107】

好適な光安定剤(UV吸収剤)は、2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシベンゾフェノン、置換および未置換の安息香酸のエステル、アクリレート、  
 立体障害のアミン、オキサミドおよび2-(ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリアジンまたは置換されたヒドロキシアロコキシフェニル、1,3,5-トリアゾール、好ましくは、置換されたベンゾトリアゾール、例えば2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3",4",5",6"-テトラヒドロフタルイミドエチル)-5'-メチルフェニル]-ベンゾトリアゾール および2,2'-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]である。

30

40

#### 【0108】

さらなる好適なUV安定剤は、ベンゾトリアゾール(例えば、BASFからのTinuvins)、トリアジン(BASFからのTinuvin 1600)、ベンゾフェノン(BASFからのUvinuls)、シアノアクリレート(BASFからのUvinuls)、桂皮エステルおよびオキサリニド(oxalanilide)およびこれらUV安定剤の混合物を含んでなる群から選択される。

#### 【0109】

UV安定剤は、成形組成物に対して、0.01重量%~2.0重量%の量で、全体の組成物に対して、好ましくは0.05重量%~1.00重量%の量で、より好ましくは0.08重量%~0.5重量%の量で、最も好ましくは0.1重量%~0.4重量%の量で用

50

いられる。

【0110】

ガンマ線による損傷に対抗するために、ポリプロピレングリコールを、単独または、例えば、安定化剤としてスルホンまたはスルホンアミドとの組み合わせで用いることができる。

【0111】

これらおよび他の安定化剤を、個別にまたは組み合わせで用いることができ、言及された形態において、ポリマーに添加することができる。

【0112】

好適な難燃添加剤は、リン酸エステル、即ち、リン酸トリフェニル、ニリン酸レゾルシノール、臭素化リン酸エステル、臭素化オリゴカーボネートおよび臭素化ポリカーボネート等の臭素化化合物、好ましくはフッ素化有機スルホン酸の塩である。

10

【0113】

好適な衝撃改質剤はグラフトした(grafted-on)スチレン-アクリロニトリルまたはメチルメタクリル酸を有するブタジエンゴム、グラフトした無水マレイン酸を有するエチレン-プロピレングム、グラフトしたメチルメタクリル酸またはスチレン-アクリロニトリルを有するエチルアクリレートゴムおよびエチルアクリレートゴム、グラフトしたメチルメタクリル酸またはスチレン-アクリロニトリルを有する相互貫入のシロキサンおよびアクリル酸のネットワークである。

【0114】

また、有機染料または有機顔料または無機顔料、カーボンブラック、IR吸収剤等の着色料を、個別に、または混合物中に、さもなければ安定化剤、ガラス繊維、(中空)ガラス玉、無機充填剤(例えば、二酸化チタンまたは硫酸バリウム)と組合せて添加することが可能である。

20

【0115】

特に好ましい態様において、本発明の組成物は、成分A、BおよびCの総量に対して、好ましくは、0.2重量%から2.0重量%の総量の、熱安定剤、離型剤およびUV吸収剤からなる群から選択される、少なくとも1種の添加剤を含んでなる。特に好ましいのは熱安定剤である。

【0116】

本発明のコポリカーボネート組成物は、280 ~ 360 の温度で、標準的機械(例えば、多軸押出機)において、配合によって、場合により添加剤および他の混合物と併せて生産される。

30

【0117】

本発明の(コ)ポリカーボネートおよびコポリカーボネート組成物は、例えば、任意の所望する成形体を形成するために押出機または射出成形機、あるいはフィルムまたはシートまたはボトルの成形等の標準的機械において慣例的方法で加工することができる。

【0118】

場合により他の熱可塑性物および/または慣習的添加剤とブレンドされた、本発明のコポリカーボネート組成物は、任意の所望する成形体/成形押出物を形成するために用いることができ、既に公知のポリカーボネート、ポリエステルカーボネートおよびポリエステルが使用されているどんな場面でも用いることができる。即ち、

40

1. 建物、乗り物および航空機の多くの分野で必要とされていることが公知である安全ガラスおよびヘルメットシールド用の安全ガラス。

2. フィルムおよびフィルム積層体の生産。

3. 自動車用ヘッドライト、ベゼル、ウィンカー、反射鏡。

4. 照明用の、ガラス繊維を含有する透明プラスチックとして。硫酸バリウム、二酸化チタンおよび/または酸化ジルコニウムを有する透明プラスチック、または高反射の不透明な組成物およびそれらから生産された部品として。

5. 精密射出成形品(例えば、レンズ、コリメータ、レンズホルダー、導光要素およびL

50

E D用途)の生産のため。

6. 導電体およびプラグハウジングおよびプラグコネクタ用の電気絶縁体として。

7. 電化製品用ハウジング。

8. 保護眼鏡、接眼レンズ。

9. 医療用途、医療機器用、例えば、酸素供給器、透析装置(中空糸型透析器)、3方タップ、ホース連結管、血液フィルタ、注射システム、吸入器、アンプル。

10. シートおよびフィルム等の押し出された成形体。

11. LED用途(ソケット、反射体、放熱板)。

12. 化合物の原料として、あるいはブレンドイングパートナーまたはブレンド組成物中の成分およびそれらから生産された部品として。

10

#### 【0119】

この用途は同様に、本発明のコポリカーボネート組成物から作成された、化合物、ブレンド、成形体、押出物、フィルムおよびフィルム積層体、同様に、本発明のコポリカーボネート組成物から作成された共押出層を含んでなる、成形品、押出物およびフィルムを提供する。

#### 【0120】

下記に続く実施例は、本発明を制限することなく、例証することを意図している。

#### 【実施例】

#### 【0121】

##### 実施例

20

##### 使用した原料：

PC1は、フェノールが連鎖停止剤である、ビスフェノールAを基材とした、10分あたり12.5 cm<sup>3</sup> (300 / 1.2 kg)の融成物体積流量(MVR)、および含有量1.39重量%の式(I)の環状オリゴマーを有し、分岐鎖状構造およびインコレクト構造の検出可能な部分を有さない、ポリカーボネートである。

PC2は、フェノールが連鎖停止剤である、ビスフェノールAを基材とした、10分あたり12.5 cm<sup>3</sup> (300 / 1.2 kg)のMVR、および、環サイズn=3の割合が0.25重量%およびn=4が0.19重量%である、総含有量0.67重量%の式(I)の環状オリゴマーを有し、

追加的に、式(II)~(V)の分岐鎖状構造およびインコレクト構造が存在している、ポリカーボネートである。分岐鎖状構造およびインコレクト構造(II)~(V)それぞれの個別量は、(II)521 ppm、(III)73 ppm、(IV)46 ppmおよび(V)203 ppmである。式(II)~(IV)の区分は、ここで分岐要素として作用する。

30

従って、PC1は、分岐鎖状構造およびインコレクト構造を有さないポリカーボネートである一方、これらはPC2において顕著な程度で存在している。

COPCは、フェノールが連鎖停止剤である、ビスフェノールAおよびビスフェノールTMを基剤とした、10分あたり17 cm<sup>3</sup> (330 / 2.16 kg)のMVRを有する市販のコポリカーボネートである(Bayer MaterialScience AGのApec 1745)。

#### 【0122】

40

ポリカーボネートPC2を、下記のとおりメルト方法で調製した。

貯蔵槽から、ジフェニルカーボネート4425 kg/時(20658モル/時)およびビスフェノールA4175 kg/時(18287モル/時)からなるメルト混合物8600 kg/時に、4.5 kg/時のフェノール中に溶解したテトラフェニルホスホニウムフェノキシドと65.5%テトラフェニルホスホニウムフェノキシド(0.786モル/時; 即ち0.0043モル%)のフェノール付加物0.52 kgを添加して、190 に加熱された熱交換器へポンプで通し、190 および12 barで滞留(dwell)カラムに導き通した。平均滞留時間は、50分であった。次いで、200 mbarでメルトを展開バルブへ通し、分離器内へ導いた。下方へ流れるメルトを、同様に200 mbarで、下降している流下フィルム蒸発器内で加熱し190 に戻し、リザーバー内に回収した。2

50

0 分の滞留時間後、メルトを、同一構成の、次の 3 つの段階へポンプで送った。第 2 / 第 3 / 第 4 段階の条件は、1 0 0 m b a r / 7 4 m b a r / 4 0 m b a r ; 2 2 0 / 2 2 5 / 2 7 3 および 2 0 分 / 1 0 分 / 1 0 分であった。形成されたオリゴマーは、1 . 0 8 の相対粘度を有していた。全ての蒸気は、低下した圧力で、圧力調整器を通してカラム内へ導かれ、凝縮物として導き出された。その後、オリゴマーを、2 8 0 および 3 . 0 m b a r で、4 5 分の滞留時間で、下流ディスク反応器内で濃縮し、より高い分子量の製品を得た。相対粘度は 1 . 1 9 5 であった。蒸気を凝縮した。ギアポンプで、さらなるケージ反応器へ導かれるメルト流から、1 5 0 k g / 時のメルトの副流を、分け出し、フェノール中の式 6 の消光剤 5 % 溶液 1 5 0 g / 時と混合し、長さ対直径比が 2 0 の静的ミキサーへ導き通し、メルト主流に戻した。流れ合流の直後に、さらなる静的ミキサーによって、メルト流全体の範囲内に、添加された消光剤を均一に分配した。このように処理されたメルトは、2 9 0 、0 . 7 m b a r で、1 2 0 分の平均滞留時間で、さらなるディスク反応器内で続けて加工条件を受け、放出され、ペレット化された。蒸気を、真空システム内およびそれ以降で凝縮した。

10

#### 【 0 1 2 3 】

ポリカーボネート P C 1 を、下記のとおり界面法で調製した。

ポンプの上流である、ポンプされた循環反応器内に、T - ピースを経由して、1 5 重量 % のビスフェノール A ( B P A ) および 1 モルの B P A に対して 2 . 1 モルの水酸化ナトリウムを含有するアルカリ性ビスフェノール A 溶液を 2 4 0 0 0 k g / 時で、同様にさらなる T - ピースを経由して、5 0 重量 % の塩化メチレンおよび 5 0 重量 % のモノクロロベンゼンからなる溶液に 2 0 4 0 0 k g / 時で溶解し、ホスゲンを 1 8 4 8 k g / 時計量添加した。アルカリ性を維持するために、3 2 % 水酸化ナトリウム溶液を 3 6 0 k g / 時計量添加し、反応混合物を熱交換器および未撹拌滞留容器を通してポンプへ導き戻し、上記流れを計量添加した。流量計測によって、循環にポンプで送られた量は、2 6 0 m <sup>3</sup> / 時であると決定された。温度は 3 6 であつた。滞留容器からの、B P A およびホスゲンの計測地点の上流である、流入原料と同じ大きさであつた、エマルションの一部を、さらなるポンプに供給し、管型反応器へポンプで通した。この流れに、5 3 6 k g の溶液混合物中に溶解した、水酸化ナトリウム溶液 ( 3 2 重量 % ) 1 0 5 0 k g / 時および p - tert - ブチルフェノール 1 3 4 k g / 時を添加した。1 0 分の滞留時間後、溶液混合物 ( 塩化メチレン 5 0 部およびモノクロロベンゼン 5 0 部 ) 中 4 . 8 % 溶液の形態の 1 8 k g / 時の N - エチルピペリジンを計量添加し、エマルションを、さらなるポンプによってさらなる管型反応器へポンプで通した。さらなる 1 0 分の滞留時間後、エマルションを、分離容器で分離し、ポリカーボネート溶液を、公知の方法 ( 例えば、遠心分離技術による ) によって、電解質を除くために洗浄した。ポリカーボネート溶液を、濃縮システムで濃縮し、通気した押出機内で残留溶媒を除いた。

20

30

#### 【 0 1 2 4 】

コポリカーボネート C o P C は、P C 1 と同様に界面法で調製した。B P M P 対 B P A 比は、1 7 0 のピカット B 温度が得られるように選択された。

#### 【 0 1 2 5 】

原料 P C 1 および P C 2 および C o P C ( Apec 1745 ) に基づく実施例 1 ~ 6 のコポリカーボネート組成物を、表 1 および 2 に示された処方において、3 0 0 で、双軸押出機内で混合した。配合によってこのように得られたポリマー組成物は、ペレット化され、物理的ポリマー特性化に利用可能となった。

40

#### 【 0 1 2 6 】

本発明の成形組成物の特性化 ( 試験方法 ) :

環状オリゴマー含有量の決定 : 試料を塩化メチレンに溶解した。アセトンの添加によって、ポリマーの主要割合が沈殿した。未溶解部分を濾過して取り除き、濾液を乾燥させて濃縮した。乾燥残渣を T H F に溶解し、オリゴマーを U V 検出を用いて H P L C によって決定した。

#### 【 0 1 2 7 】

50

インコレクト構造（ⅠⅠ～Ⅴ）の決定：試料を、還流下でメトキシドナトリウムと加水分解した。加水分解溶液を酸性化し、乾燥させて濃縮した。乾燥残渣を、アセトニトリルで溶解し、フェノール系化合物（ⅠⅠa～Ⅴa）をUV検出を用いてHPLCによって決定した。

【0128】

本発明の成形組成物の特性化（試験方法）：融成物体積流量（MVR）を、RoellのZwick 4106機器で、ISO 1133にしたがって決定した（330 の試験温度、質量2.16 kgにて）。

【0129】

熱変形耐性の基準としてピカット軟化温度VST/B50またはB120を、Coesfeld MaterialtestのCoesfeld Eco 2920機器で、50 Nのラム負荷および加熱率50 /時または120 /時で、80 x 10 x 4 mmの寸法の試験試料に対して、ISO 306にしたがって、決定した。

【0130】

【表1】

表1：コポリカーボネート組成物

実験		1	2	3	4	5	6
CoPC	%	75	50	25	75	50	25
PC 1	%	25	50	75	—	—	—
PC 2	%	—	—	—	25	50	75

実験1～3は、分岐鎖状構造およびインコレクト構造の割合を一切有さず、本発明の実施例4～6に対する比較例である。

【0131】

【表2】

表2：コポリカーボネート組成物のレオロジー特性および熱特性

実験	1	2	3	4	5	6
MVR / 330° C / 2.16 kg / 7分	20.6	26.2	34.0	21.2	29.4	41.1
ピカット VSTB120 [° C]	162.6	157.7	152.6	163.0	157.0	151.4
ピカット VSTB50 [° C]	161.5	156.7	151.5	161.5	155.2	150.0

本発明の実施例4～6は、顕著に高いMVR値を有し、およそ同等のピカット温度を有し、通常は粘度の増大につながるような顕著な割合の分岐鎖状構造およびインコレクト構造が存在しているにもかかわらず、メルトの改善された流動性を示した。

【0132】

【表 3】

表 3：剪断速度および温度の関数としてのコポリカーボネート組成物の [Pa. s] で表した熔融粘度

実験	1	2	3	4	5	6
<b>熔融粘度 300° C</b>						
Eta 50	935	708	550	912	636	429
Eta 100	886	681	541	858	603	417
Eta 200	835	636	518	800	556	392
Eta 500	660	537	450	629	465	340
Eta 1000	482	413	361	460	360	279
Eta 1500	383	334	301	367	295	238
Eta 5000	173	155	144	167	142	122
<b>熔融粘度 320° C</b>						
Eta 50	522	413	297	506	352	241
Eta 100	517	404	295	498	341	235
Eta 200	495	390	287	469	322	220
Eta 500	430	349	266	404	283	197
Eta 1000	342	288	234	323	240	174
Eta 1500	285	246	206	270	208	155
Eta 5000	137	125	113	132	111	91
<b>熔融粘度 340° C</b>						
Eta 50	279	213	174	289	195	137
Eta 100	272	212	172	275	192	136
Eta 200	267	207	169	273	187	131
Eta 500	246	193	163	246	172	124
Eta 1000	216	175	151	213	155	113
Eta 1500	191	159	139	187	140	106
Eta 5000	105	94	88	104	85	70

本発明の実施例 4～6 は、通常は粘度の増大につながるような顕著な割合の分岐鎖状構造およびインコレクト構造が存在しているにもかかわらず、剪断範囲全体および異なる温度の両方にわたって、顕著に低い値の熔融粘度を示した。

【0133】

従って、表 2 および 3 で得られた結果は、同等のピカット温度で、環状オリゴマー（比較例においては、環の含有量は依然として高かった）ならびに分岐鎖状構造およびインコレクト構造を有する化合物における改善された流動性の本発明の効果を証明する。これは



、従来の見解によると反対の効果が予想されるため、驚くべきことであった。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/067632

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08L69/00  
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)

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, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 2 333 012 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 15 June 2011 (2011-06-15) examples 1-5; table 1 paragraph [0049] -----	1-14
Y	EP 0 953 605 A2 (TEIJIN LTD [JP]) 3 November 1999 (1999-11-03) cited in the application table 1 -----	1-14
A	WO 2008/002721 A1 (GEN ELECTRIC [US]; DOMINGO DAVID [ES]; FERNANDEZ IGNACIO VIC [ES]; GAR) 3 January 2008 (2008-01-03) the whole document -----	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 October 2015

Date of mailing of the international search report

09/10/2015

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

Scheunemann, Sven

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/067632

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2333012	A1	15-06-2011	AU 2010241359 A1	30-06-2011
			BR P11005080 A2	01-09-2015
			CN 102093687 A	15-06-2011
			EP 2333012 A1	15-06-2011
			EP 2336246 A1	22-06-2011
			JP 2011137153 A	14-07-2011
			KR 20110067005 A	20-06-2011
			RU 2010150651 A	20-06-2012
			SG 172561 A1	28-07-2011
			TW 201139514 A	16-11-2011
			US 2011144283 A1	16-06-2011
-----				
EP 0953605	A2	03-11-1999	DE 69920102 D1	21-10-2004
			DE 69920102 T2	13-10-2005
			EP 0953605 A2	03-11-1999
			ES 2227973 T3	01-04-2005
			TW 424240 B	01-03-2001
			US 6103856 A	15-08-2000
-----				
WO 2008002721	A1	03-01-2008	CN 101479315 A	08-07-2009
			EP 2032625 A1	11-03-2009
			TW 200808866 A	16-02-2008
			US 2007299241 A1	27-12-2007
			WO 2008002721 A1	03-01-2008
-----				

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/067632

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08L69/00  
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
C08L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 2 333 012 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 15. Juni 2011 (2011-06-15) Beispiele 1-5; Tabelle 1 Absatz [0049]	1-14
Y	EP 0 953 605 A2 (TEIJIN LTD [JP]) 3. November 1999 (1999-11-03) in der Anmeldung erwähnt Tabelle 1	1-14
A	WO 2008/002721 A1 (GEN ELECTRIC [US]; DOMINGO DAVID [ES]; FERNANDEZ IGNACIO VIC [ES]; GAR) 3. Januar 2008 (2008-01-03) das ganze Dokument	1-14

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen
 ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

## \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Oktober 2015

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09/10/2015

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Scheunemann, Sven

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/067632

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2333012	A1	15-06-2011	AU 2010241359 A1 30-06-2011
			BR P11005080 A2 01-09-2015
			CN 102093687 A 15-06-2011
			EP 2333012 A1 15-06-2011
			EP 2336246 A1 22-06-2011
			JP 2011137153 A 14-07-2011
			KR 20110067005 A 20-06-2011
			RU 2010150651 A 20-06-2012
			SG 172561 A1 28-07-2011
			TW 201139514 A 16-11-2011
			US 2011144283 A1 16-06-2011
-----			
EP 0953605	A2	03-11-1999	DE 69920102 D1 21-10-2004
			DE 69920102 T2 13-10-2005
			EP 0953605 A2 03-11-1999
			ES 2227973 T3 01-04-2005
			TW 424240 B 01-03-2001
			US 6103856 A 15-08-2000
-----			
WO 2008002721	A1	03-01-2008	CN 101479315 A 08-07-2009
			EP 2032625 A1 11-03-2009
			TW 200808866 A 16-02-2008
			US 2007299241 A1 27-12-2007
			WO 2008002721 A1 03-01-2008
-----			

## 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

(74)代理人 100105153

弁理士 朝倉 悟

(74)代理人 100126099

弁理士 反町 洋

(74)代理人 100120617

弁理士 浅野 真理

(74)代理人 100188651

弁理士 遠藤 広介

(72)発明者 ロルフ、ペーアマン

ドイツ連邦共和国クレーフエルト、シャイブラーシュトラッセ、9 3

(72)発明者 ヘルムート、ベルナー、ホイアー

ドイツ連邦共和国レーバークーゼン、ハインリヒ - ブリュニング - シュトラッセ、1 5 3

(72)発明者 アンケ、ボウマンズ

ドイツ連邦共和国ゴッホ、クレーパー、シュトラッセ、3 5 2

F ターム(参考) 4J002 CG011 CG021 DA030 FD010 FD058 FD067 FD070 FD090 FD130 FD166

FD170 GB00 GF00 GN00 GP00 GP01 GQ00 GS02

4J029 AA10 AB02 AC02 AE03 AE04 BB12C BD01 BE05A BE05B BF14A

BF14B BH02 DB07 DB13 HA01 HC01 HC05A HC05B HE04 JB142

JB192 JC342 JC352 JE172 KE05 KE11