

(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2004-536193

(P2004-536193A)

(43) 公表日 平成16年12月2日(2004.12.2)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
CO8G 64/24	CO8G 64/24	4J002
CO8K 5/42	CO8K 5/42	4J029
CO8L 69/00	CO8L 69/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2003-514052 (P2003-514052)	(71) 出願人	390041542
(86) (22) 出願日	平成14年6月26日 (2002. 6. 26)		ゼネラル・エレクトリック・カンパニー
(85) 翻訳文提出日	平成16年1月16日 (2004. 1. 16)		GENERAL ELECTRIC CO
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/020446		MPANY
(87) 国際公開番号	W02003/008501		アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
(87) 国際公開日	平成15年1月30日 (2003. 1. 30)		クタデイ、リバーロード、1番
(31) 優先権主張番号	09/908, 168	(74) 代理人	100093908
(32) 優先日	平成13年7月18日 (2001. 7. 18)		弁理士 松本 研一
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100105588
			弁理士 小倉 博
		(74) 代理人	100106541
			弁理士 伊藤 信和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明難燃性ポリカーボネート組成物

(57) 【要約】

【課題】臭素又は塩素をほとんど或いは全く含まない透明ポリカーボネート - ポリシロキサン組成物であって、UL 5VA試験プロトコルに規定されるような厳しい難燃性試験に合格し得る難燃性グレードの透明ポリカーボネート - ポリシロキサン組成物の提供。

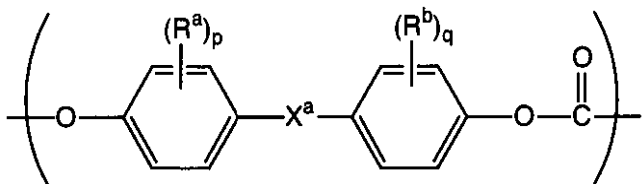
【解決手段】透明な難燃性枝分れポリカーボネート - ポリシロキサン組成物は、ポリカーボネート、短鎖ポリジオルガノシロキサン、枝分れ剤、及び臭素も塩素も含まない難燃剤を含み、短鎖ポリジオルガノシロキサンの量は約1重量%以下である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 次式の繰返し単位を有するポリカーボネートブロック、

【化 1】



10

(式中、 R^a 及び R^b は各々一価炭化水素基であって同一でも異なるものでもよく、 p 及び q は各々独立に 0 ~ 4 の整数であり、 X^a は以下の基のいずれかを表す。

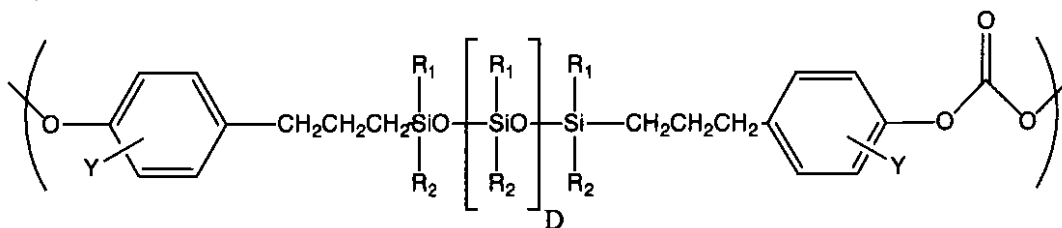
【化 2】



式中、 R^c 及び R^d は各々独立に水素原子又は一価線状もしくは環状炭化水素基であり、 R^e は二価炭化水素基である。) 20

b) 次式の繰返し又は反復ポリシロキサン単位、

【化 3】



(式中、 R_1 及び R_2 は各々独立にヒドロカルビルであり、 D は約 5 ~ 20 の整数である。) 30

c) ヒドロキシル、カルボキシル、カルボン酸無水物、カルボン酸塩化物及びこれらの混合物からなる群から選択される官能基を 3 個以上有する多官能性有機枝分れ剤、

d) 難燃剤

を含んでなり、ポリシロキサン単位が組成物全体の重量を基準にして約 1 重量%以下の量で存在する、透明な難燃性枝分れポリカーボネート-ポリシロキサンプロックコポリマー組成物。

【請求項 2】

前記ポリシロキサンが当該組成物全体の重量を基準にして約 0.25 ~ 0.75 重量%の量で存在する、請求項 1 記載の組成物。 40

【請求項 3】

前記ポリシロキサンが当該組成物全体の重量を基準にして約 0.25 ~ 0.50 重量%の量で存在する、請求項 2 記載の組成物。

【請求項 4】

前記繰返し又は反復ポリシロキサン単位の D 値が約 5 ~ 20 であり、当該組成物が約 4 mm 以上の厚さにおいて UV 94 5 V の難燃性評価を有する、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 5】

前記難燃剤が無機プロトン酸のアルカリ金属塩、無機プロトン酸のアルカリ土類金属塩、有機プレステッド酸のアルカリ金属塩、有機プレステッド酸のアルカリ土類金属塩からなる群から選択される材料を含む、請求項 1 記載の組成物。 50

【請求項 6】

前記難燃剤がペルフルオロブタンスルホン酸カリウムを含む、請求項 5 記載の組成物。

【請求項 7】

前記難燃剤が当該組成物全体の重量を基準にして約 0.05 ~ 0.2 重量% の量で存在する、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 8】

さらに熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、可塑剤、帯電防止剤、離型剤、追加の樹脂、発泡剤又はこれらの組合せの 1 種以上を含む、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 9】

前記多官能性有機化合物がトリメリト酸、無水トリメリト酸、トリメリト酸トリクロライド、トリス - p - ヒドロキシフェニルエタン、イサチンビスフェノール、トリスフェノール TC (1, 3, 5 - トリス ((p - ヒドロキシフェニル) イソプロピル) ベンゼン)、トリスフェノール PA (4 (4 (1, 1 - ビス (p - ヒドロキシフェニル) エチル) - , - ジメチルベンジル) フェノール)、トリメシン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 10】

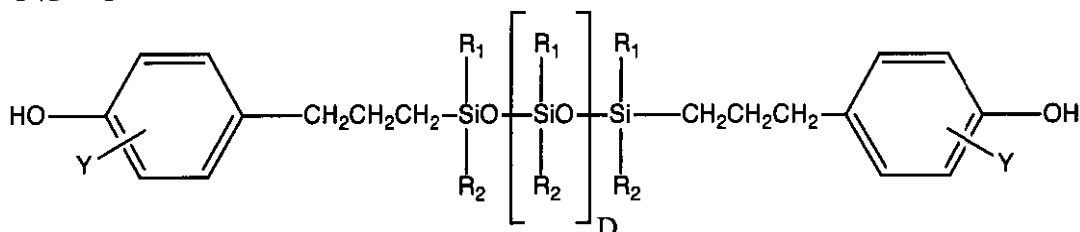
請求項 1 記載の組成物から製造される物品。

【請求項 11】

熱可塑性ランダム枝分れポリカーボネート - ポリシロキサンプロックコポリマー組成物の製造方法であって、

- a) 反応容器に、
- i) 二価フェノール、
- ii) 次式の繰返し又は反復ポリシロキサン単位、

【化 4】



(式中、 R_1 及び R_2 は各々独立に水素又はヒドロカルビルであり、 D は約 5 ~ 20 の整数であり、ポリシロキサン単位は枝分れポリカーボネート - ポリシロキサンプロックコポリマー組成物全体の重量を基準にして約 1 重量% 以下の量で存在する。)、

- iii) 水、
 - iv) ヒドロキシル、カルボキシル、カルボン酸無水物、カルボン酸塩化物及びこれらの混合物からなる群から選択される官能基を 3 個以上有する枝分れ剤としての多官能性有機化合物、
 - v) 触媒量の触媒
- を仕込み、有機相と水相とを有する不均質反応混合物を形成し、
- b) 二相間の接触を促すため反応混合物を攪拌し、
 - c) 反応混合物にカーボネート前駆体を加え、
 - d) 二価フェノールと枝分れ剤とポリシロキサンジオールを共重合することを含んでなる方法。

【請求項 12】

前記二価フェノールがビスフェノール A である、請求項 11 記載の方法。

【請求項 13】

前記触媒がトリエチルアミンである、請求項 11 記載の方法。

【請求項 14】

前記カーボネート前駆体がホスゲンである、請求項 11 記載の方法。

【請求項 15】

前記繰返し又は反復ポリシロキサン単位の D 値が約 5 ~ 15 である、請求項 11 記載の方法。

【請求項 16】

さらに、前記熱可塑性ランダム枝分れポリカーボネート - ポリシロキサンプロックコポリマー組成物に、無機プロトン酸のアルカリ金属塩、無機プロトン酸のアルカリ土類金属塩、有機ブレンステッド酸のアルカリ金属塩、有機ブレンステッド酸のアルカリ土類金属塩からなる群から選択される塩系難燃剤を配合することを含み、請求項 11 記載の方法。

【請求項 17】

さらに、前記熱可塑性ランダム枝分れポリカーボネート - ポリシロキサンプロックコポリマー組成物に、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、可塑剤、帯電防止剤、離型剤、追加の樹脂、発泡剤又はこれらの組合せの 1 種以上を配合することを含み、請求項 11 記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、難燃性ポリカーボネート組成物に関し、さらに具体的には透明な難燃性ポリカーボネート組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリカーボネートは、耐衝撃性に優れ、高い熱変形温度と透明性を有するので、成形品の製造に広く用いられている。安全上の配慮から所定レベルの難燃性が必要とされる電子装置のハウジングなどの用途のため、難燃性グレードのポリカーボネートが開発されている。これらの難燃性ポリカーボネートは通例含臭素又は含塩素難燃剤を用いて製造される。近年、含臭素又は含塩素難燃剤による環境汚染についての懸念から、臭素又は塩素をほとんど或いは全く含まない透明ポリカーボネートに対するニーズが生じている。さらに、成形品の大型化及びプラスチック含量の増大に伴って、Underwriter's Laboratory 5VA 試験プロトコルに規定されるような一段と厳しい難燃性試験に合格することのできる難燃性グレードに対するニーズも存在する。

20

【0003】

米国特許第 5449710 号及び同第 6184312 号に教示されているように、ポリカーボネートの難燃性を向上させるためにシロキサン添加剤が使用されているが、用途によっては性能に問題を生ずることがある。シロキサン添加剤は成形品の表面に移行してその性能に影響を及ぼすことがある。シロキサン添加剤は成形品から揮発し、周囲の電気部品の性能に影響を及ぼすことがある。別の実施形態として、米国特許第 3189662 号、同第 3419635 号、同第 4732949 号及び同第 5068302 号には、シロキサン添加剤に付随する問題を解決する各種のポリカーボネート/シロキサンプロック構造が開示されている。さらに別の教示として、米国特許第 6072011 号には、ジメチルシロキサン単位 45 ~ 55 個のブロック長をもつオイゲノール封鎖線状シロキサンを 4 ~ 8 重量%含有するポリカーボネート/シロキサンプロック構造が開示されている。この材料は優れた加水分解安定性、低温延性を呈し、厚さ 3mm で 5V 難燃性をもつが、透明ではない。

30

40

【特許文献 1】

米国特許第 5449710 号

【特許文献 2】

米国特許第 6184312 号

【特許文献 3】

米国特許第 3189662 号

【特許文献 4】

米国特許第 3419635 号

50

【特許文献 5】

米国特許第 4 7 3 2 9 4 9 号

【特許文献 6】

米国特許第 5 0 6 8 3 0 2 号

【特許文献 7】

米国特許第 6 0 7 2 0 1 1 号

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明者らは、短鎖オイゲノール封鎖シロキサンの量を劇的に下げることによって、さらに厳しい UL 5 V 評価を満足する透明な枝分れポリシロキサン - ポリカーボネートブロックコポリマーで、揮発性シロキサンも含臭素又は含塩素難燃剤も実質的に含まないものが得られるという予想外の知見を得た。

【0005】

本発明は、ジメチルシロキサン単位 5 ~ 15 個のブロック長をもつオイゲノール封鎖シロキサンを 1 重量%未満含有する透明な枝分れポリシロキサン - ポリカーボネートブロックコポリマー組成物であって、厚さ約 4 mm 以上で UL 94 5 V 評価を有する組成物に関する。

【0006】

本発明は、ジメチルシロキサン単位 5 ~ 15 個のブロック長をもつオイゲノール封鎖シロキサンを 1 重量%未満含有する枝分れポリシロキサン - ポリカーボネートブロックコポリマー組成物の製造方法にも関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本明細書中において、透明とは、ASTM D 1003 (その記載内容は援用によって本明細書の内容の一部をなす。)に従って厚さ 3.2 mm で測定して、約 85% 以上の透過率及び約 5 以下のヘイズを有することと定義される。

【0008】

ポリジオルガノシロキサン / ポリカーボネートブロックコポリマーは当技術分野で周知であり、例えば米国特許第 3 1 8 9 6 6 2 号、同第 3 4 1 9 6 3 4 号、同第 4 7 3 2 9 4 9 号及び同第 5 0 6 8 3 0 2 号 (これらの開示内容は援用によって本明細書の内容の一部をなす。)には、ポリカーボネートブロックとポリシロキサンブロックとを含む樹脂並びにポリカーボネート - ポリシロキサンブロックコポリマーの製造方法が開示されている。

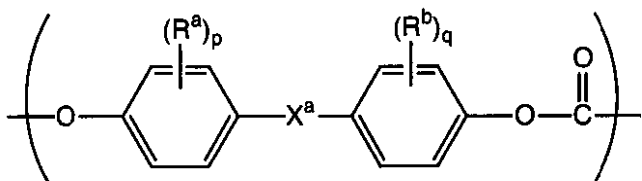
【0009】

ポリカーボネートブロック

本発明の組成物中のポリカーボネートブロックは次の式 I の繰返し単位を含む。

【0010】

【化 1】



(I)

【0011】

式中、R^a 及び R^b は各々一価炭化水素基であって同一でも異なるものでもよく、p 及び q は各々独立に 0 ~ 4 の整数であり、X^a は以下の式の基のいずれかである。

【0012】

【化 2】

10

20

30

40



【0013】

式中、 R^c 及び R^d は各々独立に水素原子又は一価線状もしくは環状炭化水素基であり、 R^e は二価炭化水素基である。

【0014】

ポリカーボネートブロックは、ビスフェノールのようなジヒドロキシ化合物と、ホスゲン、ハロホルメート、カーボネート又はカーボネートエステルのようなカーボネート前駆体とを一般に酸受容体及び分子量調節剤の存在下で反応させることによって製造することができる。ブロックコポリマーは、米国特許第3154008号に開示されているようなエステル交換反応など、当技術分野で公知の他のポリカーボネート製造方法で製造することもできる。

10

【0015】

有用な重合方法には、界面重合、熔融重合、再分配などがある。

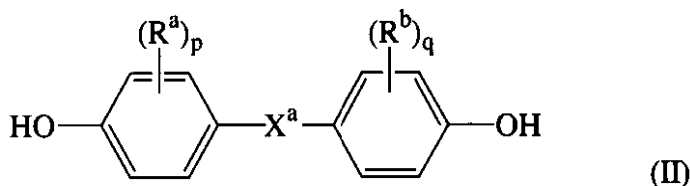
【0016】

本明細書中で用いる「ジヒドロキシ化合物」という用語には、例えば次の式IIのビスフェノール化合物が包含される。

20

【0017】

【化3】



【0018】

式中、 R^a 及び R^b は各々一価炭化水素基であって同一でも異なるものでもよく、 p 及び q は各々独立に0~4の整数であり、 X^a は以下の式の基のいずれかである。

30

【0019】

【化4】



【0020】

式中、 R^c 及び R^d は各々独立に水素原子又は一価線状もしくは環状炭化水素基であり、 R^e は二価炭化水素基である。

40

【0021】

適当なジヒドロキシ化合物の具体例を幾つか挙げると、米国特許第4217438号(その開示内容は援用によって本明細書の内容の一部をなす。)に化合物名又は式(一般式又は特定の式)で開示されているジヒドロキシ置換芳香族炭化水素がある。式(II)で表される種類のビスフェノール化合物の具体例の非包括的なりストには、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、「ビスフェノールA」又は「BPA」という。)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,

50

1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) n - ブタン、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 1 - メチルフェニル)プロパン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシ - t - ブチルフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパンのようなビス(ヒドロキシアリール)アルカン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、及び1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンのようなビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカンがある。

【0022】

ホモポリマーよりもカーボネートコポリマーを用いることが望まれる場合、2種以上の異なるジヒドロキシ化合物、或いはジヒドロキシ化合物とグリコール又はヒドロキシもしくは酸末端ポリエステル又は二塩基酸又はヒドロキシ酸とのコポリマーを使用することもできる。ポリアリーレート及びポリエステル - カーボネート樹脂又はそのブレンドも使用できる。

10

【0023】

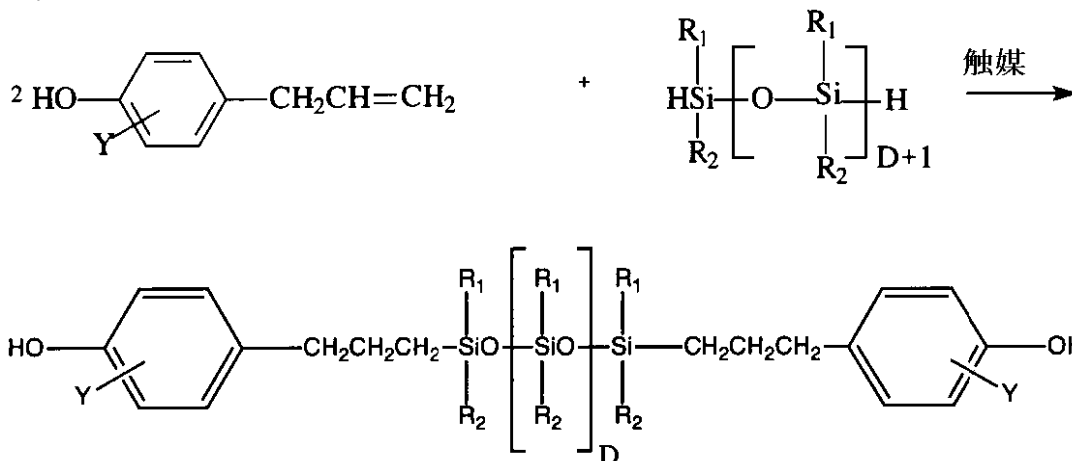
シロキサンプロック

本発明の枝分れコポリマーの製造に用いられるシロキサンプロックはビスフェノールシロキサンとして特徴付けられる。これらのビスフェノールシロキサンの製造は、以下の図式に従い、アルケニル置換基含有フェノールへのポリジオルガノシロキサンの付加反応によって行う。

【0024】

【化5】

20



30

【0025】

式中、 R_1 及び R_2 は各々独立にヒドロカルビルであり、 D は約5 ~ 20の整数である。一実施形態では、 R_1 はメチルであり、 R_2 はメチル又はフェニルであり、 D は約5 ~ 15である。

【0026】

ビスフェノールシロキサンの製造方法の骨子は、Vaughnの米国特許第3419635号(1968年12月)に記載されている。例えば、プロセスはVaughnの上記米国特許の実施例8に例示されており、触媒量のクロロ白金酸 - アルコール錯体の存在下、90 ~ 115 でアリルフェノールに水素末端ポリジメチルシロキサンを付加させることが記載されている。

40

【0027】

一実施形態では、ポリシロキサンプロックは、 R_1 及び R_2 がメチルで、 Y がフェノール置換基のオルト位に位置するメトキシであるビスフェノールポリシロキサンから製造される。これらは、好適には白金又は白金化合物を触媒とする反応において、水素末端ポリシロキサンを2モル当量のオイゲール(すなわち4 - アリル - 2 - メトキシフェノール)に付加させることによって容易に製造される。

【0028】

50

上記図式に示すアリルフェノール類も周知の化合物であり、その製造方法と併せて、T a r b e l l , C h e m i c a l R e v i e w s 27, 495 f f (1940) に記載されている。一実施形態では、アリルフェノールはオイゲール、すなわち4 - アリル - 2 - メトキシフェノールであるが、その理由はオイゲノールが合成物又は天然物として容易に入手でき、好適な反応性をもつビスフェノールポリシロキサンが得られるからである。

【0029】

ポリシロキサンプロック及び任意成分たる塩系難燃剤は、4 m m で U L 94 5 V 評価を達成するのに有効な量で存在する。一実施形態では、ポリシロキサンプロックは1重量%未満の量で存在する。第二の実施形態では、その量は樹脂全体の重量を基準にして約0 . 25 ~ 0 . 75 重量%である。さらに第三の実施形態では、その量は約0 . 5 重量%である。

10

【0030】

枝分れ剤

本発明の枝分れコポリマーは重合時に枝分れ剤を添加することによって製造される。枝分れ剤は当技術分野で周知であって、3個以上の官能基を有する多官能性有機化合物があり、該官能基としてはヒドロキシル、カルボキシル、無水カルボン酸、カルボン酸塩化物又はこれらの組合せが挙げられる。

【0031】

具体例には、トリメリト酸、無水トリメリト酸、トリメリト酸トリクロライド、トリス - p - ヒドロキシフェニルエタン (「T H P E」)、イサチンビスフェノール、トリスフェノール T C (1 , 3 , 5 - トリス ((p - ヒドロキシフェニル) イソプロピル) ベンゼン)、トリスフェノール P A (4 (4 (1 , 1 - ビス (p - ヒドロキシフェニル) エチル) , - ジメチルベンジル) フェノール)、トリメシ酸及びベンゾフェノンテトラカルボン酸がある。

20

【0032】

枝分れ剤は約0 . 05 ~ 2 . 0 重量%のレベルで添加し得る。

【0033】

任意成分としての難燃剤

本発明の組成物は、不揮発性シロキサン難燃剤、無機プロトン酸及び炭素原子数1以上の有機プレステッド酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩を始めとする塩系難燃剤を含んでいてもよい。一実施形態では、塩系難燃剤は、ジフェニルスルホン - 3 - スルホン酸カリウム (K S S)、ペルフルオロブタンズルホン酸カリウム (K P F B S) 及びこれらの1種以上を含む組合せからなる群から選択されるスルホン酸塩である。

30

【0034】

塩系難燃剤は、樹脂全体の重量を基準にして約0 . 01 ~ 1 . 0 重量%の量で使用し得る。一実施形態では、塩系難燃剤は K P F B S であり、K P F B S の量は樹脂全体の重量を基準にして約0 . 05 ~ 0 . 12 重量%である。第二の実施形態では、塩系難燃剤は K S S であり、その量は樹脂全体の重量を基準にして約0 . 35 重量%以下である。

【0035】

任意成分としての添加剤

本発明の組成物は、この種の樹脂組成物に通常配合される各種添加剤を含んでいてもよい。かかる添加剤には、例えば熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、可塑剤、帯電防止剤、離型剤、追加の樹脂、発泡剤などがある。

40

【0036】

かかる添加剤はプラスチックコンパウンディング技術で公知であり、例えば約0 . 01 ~ 0 . 1 重量部の熱安定剤、約0 . 01 ~ 0 . 2 重量部の酸化防止剤、約0 . 1 ~ 0 . 7 重量部の光安定剤、約0 . 5 ~ 3 重量部の可塑剤、約0 . 1 ~ 3 重量部の帯電防止剤、及び約0 . 1 ~ 1 重量部の離型剤が挙げられる。以上の添加剤量は樹脂組成物100重量部を基準にした量である。

【0037】

50

熱安定剤の具体例には、トリフェニルホスファイト、トリス - (2 , 6 - ジメチルフェニル) ホスファイト、トリス - (2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル) ホスファイト、トリス (混成モノ - 及びジ - ノニルフェニル) ホスファイト、ジメチルベンゼンホスホネート及びトリメチルホスフェートがある。酸化防止剤の具体例には、オクタデシル - 3 - (3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート及びペンタエリトリチル - テトラキス [3 - (3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] がある。光安定剤の具体例には、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 - 5 - t e r t - オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール及び2 - ヒドロキシ - 4 - n - オクトキシベンゾフェノンがある。可塑剤の具体例には、ジオクチル - 4 , 5 - エポキシ - ヘキサヒドロフタレート、トリス (オクトキシカルボニルエチル) イソシアヌレート、トリスチアリン及びエポキシ化大豆油がある。帯電防止剤の具体例には、グリセロールモノステアレート、ステアリルスルホン酸ナトリウム及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムがある。離型剤の具体例には、ペンタエリトリトールテトラステアレート、ステアリン酸ステアリル、蜜蝋、モンタンワックス及びパラフィンワックスがある。上述の添加剤の任意の組合せも使用できる。かかる添加剤は、組成物製造のための諸成分の混合の際の適当な段階で混合すればよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 8 】

製造

ビスフェノールポリシロキサン、ビスフェノールのようなジヒドロキシ化合物及び枝分れ剤からの本発明の枝分れポリカーボネート/シロキサンプロックコポリマーへの転化は、米国特許第 3 6 3 5 8 9 5 号及び同第 4 0 0 1 1 8 4 号 (これらの開示内容は援用によって本明細書の内容の一部をなす。) に記載されているような枝分れポリカーボネートの公知の製造方法で行うことができる。あらゆる種類のポリカーボネート末端基が本発明の技術的範囲に属すると思料される。

【 0 0 3 9 】

一実施形態では、透明難燃性ポリカーボネート組成物は次の手順で製造し得る。ポリシロキサンと芳香族又は脂肪族ジヒドロキシ化合物と有機溶剤と水と末端封鎖剤と第三アミンを反応容器に仕込む。反応混合物を激しく攪拌し、苛性アルカリ水溶液を添加して pH を約 8 ~ 11 に維持しながら、ホスゲンを溶液に吹き込む。

【 0 0 4 0 】

反応が完結したら、水層から有機層を分離し、希塩酸で洗浄し、次いで脱イオン水で洗浄する。溶剤を例えば水蒸気沈殿又は貧溶媒沈殿によって除去し、ポリマーを乾燥する。

【 0 0 4 1 】

本発明の組成物及び任意成分の添加剤は、あらゆる公知の混合法を用いてコンパウンディングし得る。一実施形態では、原料を別々の供給系から溶融混合装置 (押出機など) の供給部に直接添加する。溶融混合段階では、諸成分を通例単軸押出機又は二軸押出機で溶融混練し、ペレットとして押出す。

【 0 0 4 2 】

本発明の組成物は、その主要な特性である透明性、耐熱性、韌性、UV 安定性、難燃性が必要とされるあらゆる用途に使用できる。成形品は押出又は射出成形によって製造することができる。

【 実施例 】

【 0 0 4 3 】

本発明を以下の非限定的な実施例によってさらに例示する。すべての実施例において、特記しない限り、量はすべて樹脂全体の重量を基準とした重量 % である。

【 0 0 4 4 】

D 1 0 流体の製造

本例では、1分子当りの $M e_2 S i O$ 単位数が約 10 個の重合度を有するオイゲノール封鎖ポリメチルシロキサン流体 (以下、D 1 0 流体) を製造する。12 L のフラスコ中で、オクタメチルシクロテトラシロキサン (8 . 3 k g 、 2 8 . 0 モル) 、テトラメチルジシ

ロキサン(1.7kg、12.3モル)及びFiltrol 20(172g、1重量%、Harshaw/Filtrol Clay Products)を混合し、45で2時間加熱する。次いで、温度を100に上げ、混合物を5時間迅速に攪拌する。混合物を放冷し、次いでセライト濾過助剤のプラグに通して濾過する。粗生成物に、オイゲノール(3.9kg、23.6モル)とKarstedt白金触媒(3.0g、白金100ppm)の混合物を約40g/minの速度で添加する。赤外スペクトルにおけるシロキサン水素の消失によって反応の完結をモニターする。200、1.5 Torrで操作する薄膜降下式エバポレーターによって反応生成物から揮発分を除去する。単離したポリシロキサン材料は、シロキサン単位数約10個の重合度をもつ淡褐色オイルであり、それ以上精製せずに使用する。

10

【0045】

樹脂A(ポリシロキサン存在せず)

100L攪拌式反応容器に、ビスフェノールA(8969g、39.3モル)及び1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン(30g、0.10モル、以下「THPE」という。)を、塩化メチレン(40L)、水(23L)、トリエチルアミン(70ml)、グルコン酸ナトリウム(17g)及びp-クミルフェノール(376g、4.5モル%)と共に仕込む。次の段階で、50%苛性アルカリ溶液の制御された添加によってpHを約10.0~10.5に維持しながら、ホスゲン(4582g、46.3モル)を150g/minの速度で加える。

【0046】

反応が完結したら、得られたポリマー溶液をブライン層から分離し、23Lの塩化メチレンを追加して希釈し、希塩酸溶液で洗浄し、滴定可能な塩素レベルが3ppm未満になるまで水で洗浄する。ポリマーをスチーム沈殿により白色粒子として単離し、乾燥する。

20

【0047】

樹脂B(約1重量%のポリシロキサンが存在)

100L攪拌式反応容器に、ビスフェノールA(8969g、39.3モル)、D10流体(上で調製、88g、0.21モル)及びTHPE(30g、0.10モル)を、塩化メチレン(40L)、水(23L)、トリエチルアミン(70ml)、グルコン酸ナトリウム(17g)及びp-クミルフェノール(376g、4.5モル%)と共に仕込む。次の段階で、50%苛性アルカリ溶液の制御された添加によってpHを約10.0~10.5に維持しながら、ホスゲン(4582g、46.3モル)を150g/minの速度で加える。

30

【0048】

反応が完結したら、得られたポリマー溶液をブライン層から分離し、23Lの塩化メチレンを追加して希釈し、希塩酸溶液で洗浄し、滴定可能な塩素レベルが3ppm未満になるまで水洗する。水蒸気沈殿によってポリマーを白色粒子として単離し、乾燥する。

【0049】

樹脂C(約3重量%のポリシロキサンが存在)

100L攪拌式反応容器に、ビスフェノールA(8969g、39.3モル)、D10流体(上で調製、254g、0.63モル)及びTHPE(30g、0.10モル)を、塩化メチレン(40L)、水(23L)、トリエチルアミン(70ml)、グルコン酸ナトリウム(17g)及びp-クミルフェノール(376g、4.5モル%)と共に仕込む。次の段階で、50%苛性アルカリ溶液の制御された添加によってpHを約10.0~10.5に維持しながら、ホスゲン(4582g、46.3モル)を150g/minの速度で加える。

40

【0050】

反応が完結したら、得られたポリマー溶液をブライン層から分離し、23Lの塩化メチレンを追加して希釈し、希塩酸溶液で洗浄し、滴定可能な塩素レベルが3ppm未満になるまで水洗する。水蒸気沈殿によってポリマーを白色粒子として単離し、乾燥する。

【0051】

50

試験樹脂 D (約 5 重量%のポリシロキサンが存在)

100 L 攪拌式反応容器に、ビスフェノール A (8969 g、39.3 モル)、D10 流体 (上で調製、440 g、1.05 モル) 及び THPE (30 g、0.10 モル) を、塩化メチレン (40 L)、水 (23 L)、トリエチルアミン (70 ml)、グルコン酸ナトリウム (17 g) 及び p-クミルフェノール (376 g、4.5 モル%) と共に仕込む。次の段階で、50% 苛性アルカリ溶液の制御された添加によって pH を約 10.0 ~ 10.5 に維持しながら、ホスゲン (4582 g、46.3 モル) を 150 g/min の速度で加える。

【0052】

反応が完了したら、得られたポリマー溶液をブライン層から分離し、23 L の塩化メチレンを追加して希釈し、希塩酸溶液で洗浄し、滴定可能な塩素レベルが 3 ppm 未満になるまで水洗する。水蒸気沈殿によってポリマーを白色粒子として単離し、乾燥する。 10

【0053】

試験樹脂 E (約 0.5 重量%のポリシロキサンが存在)

100 L 攪拌式反応容器に、ビスフェノール A (8969 g、39.3 モル)、D10 流体 (上で調製、44 g、0.105 モル) 及び THPE (30 g、0.10 モル) を、塩化メチレン (40 L)、水 (23 L)、トリエチルアミン (70 ml)、グルコン酸ナトリウム (17 g) 及び p-クミルフェノール (376 g、4.5 モル%) と共に仕込む。次の段階で、50% 苛性アルカリ溶液の制御された添加によって pH を約 10.0 ~ 10.5 に維持しながら、ホスゲン (4582 g、46.3 モル) を 150 g/min の速度 20

【0054】

反応が完了したら、得られたポリマー溶液をブライン層から分離し、23 L の塩化メチレンを追加して希釈し、希塩酸溶液で洗浄し、滴定可能な塩素レベルが 3 ppm 未満になるまで水洗する。水蒸気沈殿によってポリマーを白色粒子として単離し、乾燥する。

【0055】

試験樹脂 F (線状コポリマー、枝分れなし)

100 L 攪拌式反応容器に、ビスフェノール A (8969 g、39.3 モル) と D10 流体 (上記で調製、44 g、0.105 モル) を、塩化メチレン (40 L)、水 (23 L)、トリエチルアミン (70 ml)、グルコン酸ナトリウム (17 g) 及び p-クミルフェノール (376 g、4.5 モル%) と共に仕込む。次の段階で、50% 苛性アルカリ溶液の制御された添加によって pH を約 10.0 ~ 10.5 に維持しながら、ホスゲン (4582 g、46.3 モル) を 150 g/min の速度で加える。 30

【0056】

反応が完了したら、得られたポリマー溶液をブライン層から分離し、23 L の塩化メチレンを追加して希釈し、希塩酸溶液で洗浄し、滴定可能な塩素レベルが 3 ppm 未満になるまで水洗する。水蒸気沈殿によってポリマーを白色粒子として単離し、乾燥する。

【0057】

実施例では、樹脂 100 部、ペルフルオロブタンスルホン酸カリウム (KPFBS) 0.08 部、環状オクタフェニルテトラシロキサン 0.05 部及びペンタエリトールテトラステアレート 0.35 部という処方では樹脂をコンパウンディングする。コンパウンディングとペレット化は二軸押出機を用いて行う。ペレット化した樹脂を 235 で 4 時間乾燥し、燃焼試験用の 12.7 mm x 1.27 mm x 4 mm 短冊状試験片に射出成形する。 40

【0058】

UL 試験

UL94 V0 の接炎では、高さ 20 mm の炎を各試料に 10 秒間 2 回にわたって接炎する。以下に述べる基準を満たす場合には、難燃性熱可塑性樹脂は UL94 V0 難燃性クラスに分類される。即ち、5 本 1 組の試料について、すべての試料が接炎後に燃焼し続けてもよい。5 本の試料に 10 回接炎した後の燃焼時間の合計が 50 秒以内でなければならず、個々の燃焼時間が 10 秒以内でなければならない。すべての試料について、燃焼粒子 50

を滴下したり、完全に燃え尽きたり、赤熱燃焼を含めた燃焼が30秒を超えるものがあるとはならない。UL94 V1難燃性クラスの分類では、燃焼時間が30秒以内でなければならない。かつ5本の試料に10回接炎したときの燃焼時間の合計が250秒以内でなければならない。赤熱燃焼が60秒を超えて続いてはならない。その他の基準は上記と同じである。上記のUL94 V1としての分類基準を満たすが、燃焼粒子の滴下が起こる場合、その物質はUL94 V2難燃性クラスに分類される。

【0059】

5Vの接炎では、青色炎心高さが40mmである高さ127mmの炎を5秒間、5回試料に接炎する。接炎と次の接炎とは5秒の間隔をあける。物質がUL94 5V難燃性クラスに分類されるのは、最後の接炎後、試料の燃焼時間又は赤熱燃焼時間が60秒を超えない場合である。燃焼粒子の滴下も非燃焼粒子の滴下も、完全な燃焼も起こってはならない。

10

【0060】

厚さ4mmの短冊状燃焼試験片でのUL-94試験の結果を実施例の処方と併せて次の表に示す。

【0061】

【表1】

試験樹脂	A	B	C	D	E	F	枝分れ (モル%)	シロキサン (wt%)	V-0	5V
実施例1	50	50	0	0	0	0	0.25	0.5	合格	合格
実施例2	0	0	0	0	100	0	0.25	0.5	合格	合格
比較例1	100	0	0	0	0	0	0.25	0	合格	不合格
比較例2	0	100	0	0	0	0	0.25	1	不合格	合格
比較例3	0	0	100	0	0	0	0.25	3	不合格	不合格
比較例4	0	0	0	100	0	0	0.25	5	不合格	不合格
比較例5	0	0	0	0	0	100	0	0.5	不合格	不合格

20

【0062】

実施例1及び実施例2から分かるように、ポリシロキサンレベルが約0.5重量%と比較的低い枝分れポリカーボネート-ポリシロキサンコポリマーは、ハロゲン化ポリカーボネート及び臭素及び/又は塩素含有難燃剤が存在しなくても、透明性を保持したまま優れた難燃性を与える。シロキサンを含まない又は高レベルのシロキサンを含む比較例は、UL5V試験及びULV0試験いずれも不合格であり、枝分れのない比較例はUL5V試験に不合格である。

30

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
30 January 2003 (30.01.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/008501 A1

- (51) International Patent Classification: **C08L 83/00**,
69/00, C08K 5/00, C08J 3/22, C08K 5/54
- (21) International Application Number: PCT/US02/20446
- (22) International Filing Date: 26 June 2002 (26.06.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
09/908,168 18 July 2001 (18.07.2001) US
- (71) Applicant: **GENERAL ELECTRIC COMPANY**
[US/US]; 1 River Road, Schenectady, NY 12345 (US).
- (72) Inventors: **MAHOOD, James, Alan**; 6500 Highfield Road, Evansville, IN 47712 (US). **ROSENQUIST, Niles, Richard**; 732 South Willow Road, Evansville, IN 47714 (US). **SINGH, Rajendra, Kashinath**; 5605 Calle Las Palmas, Evansville, IN 47712 (US).
- (74) Agents: **WINTER, Catherine, J.**, et al.; General Electric Company, 3135 Easton Turnpike W3C, Fairfield, CT 06431 (US).
- (81) Designated States (*national*): AF, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GI, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:**
— with international search report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*



WO 03/008501 A1

(54) Title: TRANSPARENT, FIRE-RESISTANT POLYCARBONATE COMPOSITIONS

(57) Abstract: A transparent, fire resistant branched polycarbonate-polysiloxane composition comprises polycarbonate, a short-chained polydiorganosiloxane, a branching agent, and flame retardants essentially free of bromine or chlorine, wherein the amount of short-chained polydiorganosiloxane is about 1 wt. % or less.

WO 03/008501

PCT/US02/20446

TRANSPARENT, FIRE-RESISTANT POLYCARBONATE COMPOSITIONS

FIELD OF THE INVENTION

This invention relates to fire resistant polycarbonate compositions and more particularly transparent, fire resistant polycarbonate compositions.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Polycarbonate is widely used in the manufacture of molded parts because of its excellent impact resistance, high heat distortion temperature, and transparency. Flame-retardant grades of polycarbonate have been developed for applications such as housings for electronic devices, where safety considerations require certain levels of flame-resistance. These flame-retardant polycarbonates are typically prepared using bromine- or chlorine-containing flame-retardants. Recently, concerns about environmental contamination from the bromine- or chlorine-containing flame-retardants has created a need for transparent polycarbonates that contain little or no bromine or chlorine. Moreover, as molded parts become larger and contain more plastic, there is a need for flame-retardant grades that can pass more stringent flame-retardant testing, such as that set out in the Underwriter's Laboratory 5VA test protocol.

Siloxane additives have been used to improve the flame retardancy of polycarbonate as taught by U.S. Patent Nos. 5,449,710 and 6,184,312, but may create certain performance issues in certain applications. Siloxane additives may migrate to the surface of molded parts and affect their performance. They may volatilize from the parts and affect the performance of nearby electrical components. In a different embodiment, U.S. Patent Nos. 3,189,662; 3,419,635; 4,732,949 and 5,068,302 disclose a variety of polycarbonate / siloxane copolymer structures that overcome the problems associated with siloxane additives. In yet another teaching, U.S. Patent No. 6,072,011

WO 03/008501

PCT/US02/20446

discloses a polycarbonate/siloxane copolymer based on 4-8 wt. % of a eugenol-capped linear siloxane with block lengths of 45-55 dimethylsiloxane units. This material provides excellent hydrolytic stability, low temperature ductility, and 5V flame-retardant performance at 3mm thickness, but the material is not transparent.

Applicants have surprisingly found that by dramatically lowering the amount of short-chained eugenol-capped siloxanes, one obtains a transparent branched polysiloxane-polycarbonate block copolymer that meets the more stringent UL 5V ratings, and which is essentially free of volatile siloxanes and bromine or chlorine-containing flame retardants.

BRIEF SUMMARY OF THE INVENTION

The invention relates to a transparent branched polysiloxane-polycarbonate block copolymer composition comprising less than 1 wt. % of an eugenol-capped siloxane having block lengths of 5 - 15 dimethyl siloxane units, wherein the polycarbonate composition has a UL94 5V rating at thickness greater than or equal to about 4 millimeters.

The invention also relates to a process for preparing a branched polysiloxane-polycarbonate block copolymer composition comprising less than 1 wt. % of an eugenol-capped siloxane having block lengths of 5 - 15 dimethyl siloxane units.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

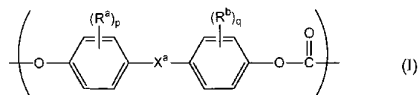
Transparent is herein defined as having a percent transmission of about 85 or greater and a haze value of about 5 or less when measured according to ASTM D1003, which is incorporated herein by reference, at a thickness of 3.2 mm.

WO 03/008501

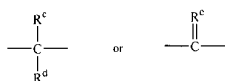
PCT/US02/20446

Polydiorganosiloxane / polycarbonate block copolymers are well-known in the art, see for example U.S. Patent Nos. 3,189,662; 3,419,634; 4,732,949; and 5,068,302 which are incorporated here by reference disclosing resins comprising polycarbonate and polysiloxane blocks and processes for preparing polycarbonate-polysiloxane block copolymers.

Polycarbonate Block. The polycarbonate blocks in the composition of the present invention comprise recurring units of formula I:



wherein R^a and R^b each represent a monovalent hydrocarbon group and may be the same or different; p and q are each independently integers from 0 to 4; and X^a represents one of the groups of formula:



wherein R^c and R^d each independently represent a hydrogen atom or a monovalent linear or cyclic hydrocarbon group and R^e is a divalent hydrocarbon group.

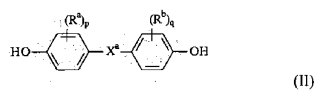
The polycarbonate blocks may be prepared by reacting a dihydroxy compound such as bisphenol with a carbonate precursor such as phosgene, a haloformate, a carbonate or a carbonate ester, generally in the presence of an acid acceptor and a molecular weight regulator. It is also possible that the block copolymer may be made by other methods known in the art for making polycarbonates such as transesterification as disclosed in U.S. Patent No. 3,154,008.

WO 03/008501

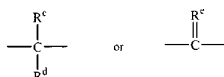
PCT/US02/20446

Useful polymerization methods include interfacial polymerization, melt polymerization, and redistribution.

As used herein, the term "dihydroxy compound" includes, for example, bisphenol compounds of formula II:



wherein R^a and R^b each represent a monovalent hydrocarbon group and may be the same or different; p and q are each independently integers from 0 to 4; and X^a represents one of the groups of formula:



wherein R^c and R^d each independently represent a hydrogen atom or a monovalent linear or cyclic hydrocarbon group and R^e is a divalent hydrocarbon group.

Some illustrative, non-limiting examples of suitable dihydroxy compounds include the dihydroxy-substituted aromatic hydrocarbons disclosed by name or formula (generic or specific) in U.S. Patent 4,217,438, which is incorporated herein by reference. A nonexclusive list of specific examples of the types of bisphenol compounds that may be represented by formula (II) includes: 1,1-bis(4-hydroxyphenyl) methane; 1,1-bis(4-hydroxyphenyl) ethane; 2,2-bis(4-hydroxyphenyl) propane (hereinafter "bisphenol A" or "BPA"); 2,2-bis(4-hydroxyphenyl) butane; 2,2-bis(4-hydroxyphenyl) octane; 1,1-bis(4-hydroxyphenyl) propane; 1,1-bis(4-hydroxyphenyl) n-butane; bis(4-hydroxyphenyl) phenylmethane; 2,2-bis(4-hydroxy-1-methylphenyl) propane; 1,1-bis(4-hydroxy-1-butylphenyl)

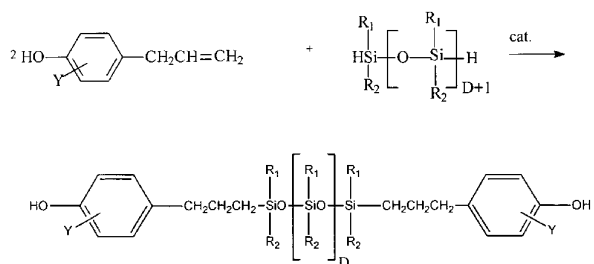
WO 03/008501

PCT/US02/20446

propane; bis(hydroxyaryl) alkanes such as 2,2-bis(4-hydroxyphenyl) propane; 1,1-bis(4-hydroxyphenyl) cyclopentane; and bis(hydroxyaryl) cycloalkanes such as 1,1-bis(4-hydroxyphenyl) cyclohexane.

It is also possible to employ two or more different dihydroxy compounds or copolymers of a dihydroxy compound with a glycol or with a hydroxy- or acid-terminated polyester or with a dibasic acid or hydroxy acid in the event a carbonate copolymer rather than a homopolymer is desired for use. Polyarylates and polyester-carbonate resins or their blends can also be employed.

Siloxane Block. The siloxane blocks for use in preparing the branched copolymer of the invention may be characterized as bisphenolsiloxanes. The preparation of these bisphenolsiloxanes is accomplished by the addition of a polydiorganosiloxane to a phenol containing an alkenyl substituent, according to the schematic formula:



wherein R1 and R2 are each independently hydrocarbyl and where D is an integer of from about 5 to about 20. In one embodiment, R1 is methyl and R2 is methyl or phenyl, and D is about 5-15.

WO 03/008501

PCT/US02/20446

The essential features of the process to prepare the bisphenolsiloxanes are described by Vaughn, U.S. Pat. No. 3,419,635 (December 1968). For instance, the process is exemplified in example 8 of this Vaughn patent which describes the addition of a hydrogen-terminated polydimethylsiloxane to an allylphenol in the presence of a catalytic amount of chloroplatinic acid-alcohol complex at 90-115.degree. C.

In one embodiment, the polysiloxane blocks are made from bisphenolpolysiloxanes where R1 and R2 are methyl, and where Y is methoxy located ortho to the phenolic substituent. These are readily prepared by addition of a hydrogen-terminated polysiloxane to two molar equivalents of eugenol (4-allyl-2-methoxyphenol) in a reaction advantageously catalyzed by platinum or its compounds.

The allylphenols in the schematic formula above are also well known compounds, described along with methods for their preparation, by Tarbell, Chemical Reviews 27, 495ff (1940). In one embodiment, the allylphenol is eugenol, 4-allyl-2-methoxyphenol, since it is readily available as a synthetic or as a natural product and affords a bisphenolpolysiloxane of favorable reactivity.

The polysiloxane blocks and optional salt based flame retardant(s) are present in quantities effective to achieve a UL94 5V rating at 4mm. In one embodiment, the polysiloxane blocks are present in an amount of less than 1 wt. %. In a second embodiment, the amount is about 0.25 to 0.75 wt. %, based on the total resin weight. In yet a third embodiment, the amount is about 0.5 wt. %.

Branching Agents. The branched copolymers of the present invention are prepared by adding a branching agent during polymerization. Branching agents are well-known in the art and may comprise polyfunctional organic compounds containing at least three functional groups which may be

WO 03/008501

PCT/US02/20446

hydroxyl, carboxyl, carboxylic anhydride, carboxylic acid chloride and mixtures thereof.

Specific examples include trimellitic acid, trimellitic anhydride, trimellitic trichloride, tris-p-hydroxy phenyl ethane ("THPE"), isatin-bis-phenol, tris-phenol TC (1,3,5-tris((p-hydroxyphenyl)isopropyl)benzene), tris-phenol PA (4(4(1,1-bis(p-hydroxyphenyl)-ethyl) alpha,alpha-dimethyl benzyl)phenol, trimesic acid and benzophenone tetracarboxylic acid.

The branching agents may be added at a level of about 0.05-2.0 weight percent.

Optional flame retardants. The composition of the present invention may further comprise non-volatile siloxane flame retardants salt based flame retardants including alkali metal or alkaline earth metal salts of inorganic protonic acids as well as organic Brønsted acids comprising at least one carbon atom. In one embodiment, the salt based flame retardants are sulphonates selected from the group consisting of potassium diphenylsulfonyl-3-sulphonate (KSS), potassium-perfluorobutane-sulphonate (KPFBS) and combinations comprising at least one of the foregoing.

Salt based flame retardants may be used in amounts of about 0.01 wt% to about 1.0 wt% based on the total resin weight. In one embodiment, the salt based flame retardant is KPFBS with the amount of KPFBS being about 0.05 wt% to about 0.12 wt% based on the total resin weight. In a second embodiment wherein the salt based flame retardant is KSS, the amounts are about 0.35 wt% or less based on the total resin weight.

Optional Additives The composition of the present invention may include various additives ordinarily incorporated in resin compositions of this type. Such additives are, for example, heat stabilizers; antioxidants; light

WO 03/008501

PCT/US02/20446

stabilizers; plasticizers; antistatic agents; mold releasing agents; additional resins; blowing agents; and the like.

Such additives are known to the art of plastics compounding, and may include, for example, about 0.01 to about 0.1 part by weight of a heat stabilizer; about 0.01 to about 0.2 part by weight of an antioxidant; about 0.1 to about 0.7 part by weight of a light stabilizer; about 0.5 to about 3 parts by weight of a plasticizer; about 0.1 to about 3 parts by weight of an antistatic agent; and about 0.1 to about 1 part by weight of a mold releasing agent. The above amounts of the additives are based on 100 parts by weight of the resin composition.

Examples of heat stabilizers include triphenyl phosphite, tris-(2,6-dimethylphenyl)phosphite, tris-(2,4-di-*t*-butyl-phenyl) phosphite, tris-(mixed mono- and di-nonylphenyl)phosphite, dimethylbenzene phosphonate and trimethyl phosphate. Examples of antioxidants include octadecyl-3-(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate, and pentaerythrityl-tetrakis[3-(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate]. Examples of light stabilizers include 2-(2-hydroxy-5-methylphenyl)benzotriazole, 2-(2-hydroxy-5-*t*-octylphenyl)-benzotriazole and 2-hydroxy-4-*n*-octoxy benzophenone. Examples of plasticizers include dioctyl-4,5-epoxy-hexahydrophthalate, tris-(octoxycarbonylethyl) isocyanurate, tristearin and epoxidized soybean oil. Examples of the antistatic agent include glycerol monostearate, sodium stearyl sulfonate, and sodium dodecylbenzenesulfonate. Examples of mold releasing agents include pentaerythritoltristearate, stearyl stearate, beeswax, montan wax and paraffin wax. Combinations of any of the foregoing additives may be used. Such additives may be mixed at a suitable time during the mixing of the components for forming the composition.

Preparation. The conversion of the bisphenolpolysiloxane, the dihydroxy compound such as bisphenol, and branching agents into the

WO 03/008501

PCT/US02/20446

branched polycarbonate / siloxane block copolymers of the invention may be conducted by known processes for making branched polycarbonates, as described in U.S. Patent Nos. 3,635,895 and 4,001,184 which are incorporated by reference. All types of polycarbonate end groups are contemplated as being within the scope of the present invention.

In one embodiment, the transparent, fire resistant polycarbonate composition may be synthesized by charging a polymerization vessel with the polysiloxane, aromatic or aliphatic dihydroxy compound, organic solvent, water, endcapping agent, and a tertiary amine. The reaction mixture is stirred vigorously, and phosgene is bubbled through the solution while the pH is maintained between about 8 and 11 by addition of aqueous caustic solution.

When the reaction is complete, the organic layer is separated from the aqueous layer, washed with dilute hydrochloric acid and then washed with deionized water. The solvent is removed, for example by steam precipitation or anti-solvent precipitation, and the polymer is dried.

The composition of the present invention and optional additives may be compounded using any known mixing method. In one embodiment, the raw materials are added directly into the feed section of a melt mixing device (such as an extruder) via separate feed systems. In the melt mixing step, the ingredients are typically melt kneaded in a single screw or twin screw extruder, and extruded as pellets.

The compositions of the present invention may be used for any applications wherein their key properties of transparency, heat resistance, toughness, UV stability, and flame retardancy are required. The moldings may be produced by extrusion or injection molding.

WO 03/008501

PCT/US02/20446

EXAMPLES The invention is further illustrated by the following non-limiting Examples. In all examples, all amounts are weight percent based on the total resin weight unless otherwise indicated.

Preparation of D10 fluid. In this example, eugenol-capped polymethylsiloxane fluid with a degree of polymerization of about 10 Me₂SiO units per molecule (hereinafter "D10 fluid") is prepared. Octamethylcyclotetrasiloxane (8.3 kg, 28.0 moles), tetramethyldisiloxane (1.7 kg, 12.3 moles) and Filtrol 20 (172g, 1% by weight from Harshaw / Filtrol Clay Products) are combined in a 12 L flask and heated to 45°C for 2 hrs. The temperature is then raised to 100 °C and the mixture is rapidly agitated for 5 hrs. The mixture is allowed to cool and then filtered through a plug of Celite filtering aid. To the crude product, a mixture of eugenol (3.9 kg, 23.6 moles) and Karstedt's platinum catalyst (3.0 g, 100 ppm Pt) is added at a rate of about 40g / min. Reaction completion is monitored by the disappearance of the siloxane hydrogen in the infrared spectrum. The reaction product is stripped of volatiles by a falling thin film evaporator operating at 200 °C and 1.5 torr. The isolated polysiloxane material is a light brown oil with a degree of polymerization of about 10 siloxane units, to be used without further purification.

Resin A (No polysiloxane present).

Bisphenol A (8969g, 39.3mol) and 1,1,1-tris(4-hydroxyphenyl)ethane (30g, 0.10mol, hereafter THPE) are charged to a 100L agitated reactor, along with methylene chloride (40L), water (23L), triethylamine (70ml), sodium gluconate (17g), and p-cumylphenol (376g, 4.5mole%). In the next step, phosgene (4582g, 46.3mol) is added at 150g/min rate while the pH is held at 10.0-10.5 via controlled addition of a 50% caustic solution.

WO 03/008501

PCT/US02/20446

When the reaction is complete, the resulting polymer solution is separated from the brine layer, diluted with an additional 23L methylene chloride, washed with dilute HCl solution, and then washed with water until the level of titratable chloride is less than 3ppm. The polymer is isolated as white granules by steam precipitation and dried.

Resin B (about 1 wt. % polysiloxane present).

Bisphenol A (8969g, 39.3mol), D10 fluid (as prepared above, 88g, 0.21 mole) and THPE (30g, 0.10mol) are charged to a 100L agitated reactor, along with methylene chloride (40L), water (23L), triethylamine (70ml), sodium gluconate (17g), and p-cumylphenol (376g, 4.5mole%). In the next step, phosgene (4582g, 46.3mol) is added at 150g/min rate while the pH is held at 10.0-10.5 via controlled addition of a 50% caustic solution.

When the reaction is complete, the resulting polymer solution is separated from the brine layer, diluted with an additional 23L methylene chloride, washed with dilute HCl solution, and then washed with water until the level of titratable chloride is less than 3ppm. The polymer is isolated as white granules by steam precipitation and dried.

Resin C (about 3 wt. % polysiloxane present).

Bisphenol A (8969g, 39.3mol), D10 fluid (as prepared above, 254g, 0.63 mole) and THPE (30g, 0.10mol) are charged to a 100L agitated reactor, along with methylene chloride (40L), water (23L), triethylamine (70ml), sodium gluconate (17g), and p-cumylphenol (376g, 4.5mole%). In the next step, phosgene (4582g, 46.3mol) is added at 150g/min rate while the pH is held at 10.0-10.5 via controlled addition of a 50% caustic solution.

When the reaction is complete, the resulting polymer solution is separated from the brine layer, diluted with an additional 23L methylene

WO 03/008501

PCT/US02/20446

chloride, washed with dilute HCl solution, and then washed with water until the level of titratable chloride is less than 3ppm. The polymer is isolated as white granules by steam precipitation and dried.

Test Resin D (about 5 wt. % polysiloxane present).

Bisphenol A (8969g, 39.3mol), D10 fluid (as prepared above, 440g, 1.05 mole) and THPE (30g, 0.10mol) are charged to a 100L agitated reactor, along with methylene chloride (40L), water (23L), triethylamine (70ml), sodium gluconate (17g), and p-cumylphenol (376g, 4.5mole%). In the next step, phosgene (4582g, 46.3mol) is added at 150g/min rate while the pH is held at 10.0-10.5 via controlled addition of a 50% caustic solution.

When the reaction is complete, the resulting polymer solution is separated from the brine layer, diluted with an additional 23L methylene chloride, washed with dilute HCl solution, and then washed with water until the level of titratable chloride is less than 3ppm. The polymer is isolated as white granules by steam precipitation and dried.

Test Resin E (about 0.5 wt. % polysiloxane present).

Bisphenol A (8969g, 39.3mol), D10 fluid (as prepared above, 44g, 0.105 mole) and THPE (30g, 0.10mol) are charged to a 100L agitated reactor, along with methylene chloride (40L), water (23L), triethylamine (70ml), sodium gluconate (17g), and p-cumylphenol (376g, 4.5mole%). In the next step, phosgene (4582g, 46.3mol) is added at 150g/min rate while the pH is held at 10.0-10.5 via controlled addition of a 50% caustic solution.

When the reaction is complete, the resulting polymer solution is separated from the brine layer, diluted with an additional 23L methylene chloride, washed with dilute HCl solution, and then washed with water until

WO 03/008501

PCT/US02/20446

the level of titratable chloride is less than 3ppm. The polymer is isolated as white granules by steam precipitation and dried.

Test Resin F (linear copolymer - No branching).

Bisphenol A (8969g, 39.3mol) and D10 fluid (as prepared above, 44g, 0.105 mole) are charged to a 100L agitated reactor, along with methylene chloride (40L), water (23L), triethylamine (70ml), sodium gluconate (17g), and p-cumylphenol (376g, 4.5mole%). In the next step, phosgene (4582g, 46.3mol) is added at 150g/min rate while the pH is held at 10.0-10.5 via controlled addition of a 50% caustic solution.

When the reaction is complete, the resulting polymer solution is separated from the brine layer, diluted with an additional 23L methylene chloride, washed with dilute HCl solution, and then washed with water until the level of titratable chloride is less than 3ppm. The polymer is isolated as white granules by steam precipitation and dried.

In the examples, the resins are compounded into formulations of: 100 parts resin, 0.08 part potassium perfluorobutanesulfonate (KPFBS), 0.05 part cyclic octaphenyltetrasiloxane, and 0.35 part pentaerythritol tetrastearate. Compounding and pelletization are done using twin-screw extruders. Pelletized resin is dried at 235°C for four hours, then injection molded into 12.7 mm x 1.27 mm x 4 mm bars for flame testing.

UL Tests. In the UL 94 V0 flame application, a flame 20mm high is applied for 10 seconds two times to each sample. A flameproofed thermoplastic is classified in fire class UL 94 V0 if the following criteria are met: for a set of 5 samples, all samples can continue burning after application of a flame. The sum of the combustion times after 10 flame applications to 5 samples must not be longer than 50 seconds, and no individual combustion time can exceed 10 seconds. None of the samples must drip flaming particles,

WO 03/008501

PCT/US02/20446

burn completely or burn with glowing combustion for longer than 30 seconds. For classification in fire class UL 94 V1, the combustion times must not be longer than 30 seconds and the sum of the combustion times for 10 flame applications to 5 samples must not be longer than 250 seconds. Glowing combustion must never last longer than 60 seconds. The other criteria are identical to those mentioned above. A substance is classified in fire class UL 94 V2 when the above criteria for classification as UL 94 V1 are fulfilled and dripping of flaming particles occurs.

In the 5V flame application, a flame 127 mm high with an inner blue cone 40 mm high is applied to the sample 5 times for 5 seconds. Two successive flame applications are separated in each case by intervals of 5 seconds. A substance is classified in fire class UL 94 5V if the combustion time or glowing combustion time of the samples does not exceed 60 seconds after the final flame application. Neither dripping of flaming or nonflaming particles nor complete combustion must occur.

The results of the UL-94 tests on 4mm thick flame bars and the formulations in the Examples are as follows:

Test Resin	A	B	C	D	E	F	mol%	wt%	V-0	5V
							branching	siloxane		
Example 1	50	50	0	0	0	0	0.25	0.5	Pass	Pass
Example 2	0	0	0	0	100	0	0.25	0.5	Pass	Pass
Comparative Example 1	100	0	0	0	0	0	0.25	0	Pass	Fail
Comparative Example 2	0	100	0	0	0	0	0.25	1	Fail	Pass
Comparative Example 3	0	0	100	0	0	0	0.25	3	Fail	Fail
Comparative Example 4	0	0	0	100	0	0	0.25	5	Fail	Fail
Comparative Example 5	0	0	0	0	0	100	0	0.5	Fail	Fail

As can be seen in Examples 1 and 2, branched polycarbonate-polysiloxane copolymers with a relatively low level of polysiloxanes of about 0.5 wt. %, provide excellent fire retardance while maintaining transparency, even in the absence of halogenated polycarbonates and bromine and/or chlorine containing fire retardants. Comparative examples with no siloxane or

WO 03/008501

PCT/US02/20446

high levels of siloxane fail either the UL 5V test or the UL V0 test, and a comparative example without branching fails the UL 5V test.

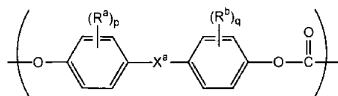
WO 03/008501

PCT/US02/20446

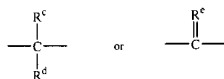
WHAT IS CLAIMED IS:

1. A transparent, fire resistant, branched polycarbonate-polysiloxane block copolymer composition comprising:

a) polycarbonate blocks having recurring units of the formula:

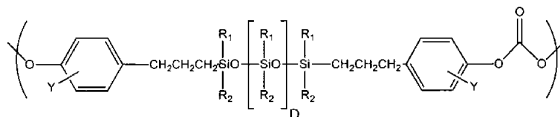


wherein R^a and R^b each represent a monovalent hydrocarbon group and may be the same or different; p and q are each independently integers from 0 to 4; and X^a represents one of the groups of formula:



wherein R^c and R^d each independently represent a hydrogen atom or a monovalent linear or cyclic hydrocarbon group and R^e is a divalent hydrocarbon group;

b) a repeating or recurring polysiloxane unit of the formula:



WO 03/008501

PCT/US02/20446

wherein R1 and R2 are each independently hydrocarbyl and where D is an integer of from about 5 to about 20;

- c) a polyfunctional organic branching agent containing at least three functional groups selected from the group consisting of hydroxyl, carboxyl, carboxylic anhydride, carboxylic acid chloride, and mixtures thereof;
- d) flame retardant additives;

wherein said polysiloxane unit is present in an amount of about 1 wt. % or less, based on the total weight of said composition.

2. The composition of Claim 1 wherein the polysiloxane is present in amounts of about 0.25 to about 0.75 weight percent based on the total weight of the composition.

3. The composition of Claim 2 wherein the polysiloxane is present in amounts of about 0.25 to about 0.50 weight percent based on the total weight of the composition.

4. The composition of Claim 1 wherein said repeating or recurring polysiloxane unit has a value D of about 5 to 20, and said composition has a UL94 5V rating for fire resistance at thickness greater than or equal to about 4 millimeters.

5. The composition of Claim 1 wherein the flame retardant includes materials selected from the group consisting of alkali metal salts of inorganic protonic acids, alkaline earth metal salts of inorganic protonic acids, alkali metal salts of organic Brønsted acids, alkaline earth metal salts of organic Brønsted acids.

6. The composition of Claim 5 wherein the flame retardant includes potassium-perfluorobutane-sulphonate.

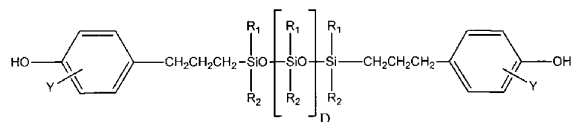
WO 03/008501

PCT/US02/20446

7. The composition of Claim 1 wherein the flame retardant is present in amounts of about 0.05 wt% to about 0.2 wt% based on the total weight of the composition.
8. The composition of Claim 1 further comprising at least one of: a heat stabilizer, antioxidant, light stabilizer, plasticizer, antistatic agent, mold releasing agent, additional resin, blowing agent or combinations thereof.
9. The composition of Claim 1 wherein said a polyfunctional organic compound is selected from the group consisting of: trimellitic acid, trimellitic anhydride, trimellitic trichloride, tris-p-hydroxy phenyl ethane, isatin-bis-phenol, tris-phenol TC (1,3,5-tris((p-hydroxyphenyl)isopropyl)benzene), tris-phenol PA (4(4(1,1-bis(p-hydroxyphenyl)-ethyl) alpha,alpha-dimethyl benzyl)phenol, trimesic acid and benzophenone tetracarboxylic acid, and mixtures thereof.
10. An article prepared from composition of claim 1.
11. A process for preparing a thermoplastic randomly branched polycarbonate-polysiloxane block copolymer composition, said process comprising:

a) charging to a reactor:

- i. a dihydric phenol;
- ii. a repeating or recurring polysiloxane unit of the formula:



WO 03/008501

PCT/US02/20446

- wherein R1 and R2 are each independently hydrogen, or hydrocarbyl and where D is an integer of from about 5 to about 20, and wherein said polysiloxane unit is present in an amount of about 1 wt. % or less, based on the total weight of said branched polycarbonate-polysiloxane block copolymer composition;
- iii. water;
 - iv. a polyfunctional organic compound as a branching agent containing at least three functional groups selected from the group consisting of hydroxyl, carboxyl, carboxylic anhydride, carboxylic acid chloride, and mixtures thereof;
 - v. a catalytic proportion of a catalyst;
- to form a heterogeneous reaction mixture having an organic phase and an aqueous phase;
- b) agitating the reaction mixture to enhance the contact between the phases;
 - c) adding to the reaction mixture a carbonate precursor; and
 - d) copolymerizing the dihydric phenol, the branching agent, and the polysiloxane diol.
12. The process of claim 11 wherein the dihydric phenol is bisphenol-A.
13. The process of claim 11 wherein the catalyst is triethylamine.
14. The process of claim 11 wherein said carbonate precursor is phosgene.

WO 03/008501

PCT/US02/20446

15. The process of claim 11 wherein said repeating or recurring polysiloxane unit has a value D of about 5 to 15.

16. The process of Claim 11 further comprising the step of:
compounding into said thermoplastic randomly branched polycarbonate-polysiloxane block copolymer composition a salt based flame retardant selected from the group consisting of alkali metal salts of inorganic protonic acids, alkaline earth metal salts of inorganic protonic acids, alkali metal salts of organic Brønsted acids, alkaline earth metal salts of organic Brønsted acids.

17. The process of Claim 11 further comprising the step of:
compounding into said thermoplastic randomly branched polycarbonate-polysiloxane block copolymer composition at least one of: a heat stabilizer, antioxidant, light stabilizer, plasticizer, antistatic agent, mold releasing agent, additional resin, blowing agent or thereof.

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US 02/20446
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L83/00 C08L69/00 C08K5/00 C08J3/22 C08K5/54		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08L C08K C08J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category ¹	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 625 547 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO) 23 November 1994 (1994-11-23) cited in the application page 2, line 24 -page 9, line 56 page 10, line 30 -page 11, line 45; claims 1-5, 7-12; examples 11, 12; tables 3, 4 ---	1-17
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 11, 29 November 1996 (1996-11-29) & JP 08 176427 A (IDEMITSU PETROCHEM CO LTD; SHIN ETSU CHEM CO LTD), 9 July 1996 (1996-07-09) abstract --- -/--	1-17
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of box C.	<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents:		
<p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubt on priority, date(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>**I* 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</p> <p>**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</p> <p>**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.</p> <p>*B* document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 9 September 2002		Date of mailing of the international search report 18/09/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2000, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Kiebooms, R

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/20446
C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6 072 011 A (HOOVER JAMES FRANKLIN) 6 June 2000 (2000-06-06) cited in the application the whole document ---	1-17
Y	EP 0 933 387 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 4 August 1999 (1999-08-04) the whole document ---	1-17
Y	US 3 775 267 A (YAHALOM J) 27 November 1973 (1973-11-27) the whole document -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/US 02/20446

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0625547	A	23-11-1994	JP 3185905 B2 11-07-2001
			JP 6329894 A 29-11-1994
			JP 2746519 B2 06-05-1998
			JP 6336547 A 06-12-1994
			BR 9401992 A 07-03-1995
			DE 69413877 D1 19-11-1998
			DE 69413877 T2 18-03-1999
			EP 0625547 A1 23-11-1994
			US 5449710 A 12-09-1995
			JP 08176427
US 6072011	A	06-06-2000	DE 69224937 D1 07-05-1998
			DE 69224937 T2 22-10-1998
			EP 0522751 A2 13-01-1993
			JP 5247195 A 24-09-1993
			JP 7091375 B 04-10-1995
EP 0933387	A	04-08-1999	JP 11217390 A 10-08-1999
			EP 0933387 A1 04-08-1999
			US 6133394 A 17-10-2000
US 3775267	A	27-11-1973	NONE

フロントページの続き

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

(72) 発明者 マフード, ジェームズ・アラン
アメリカ合衆国、4 7 7 1 2、インディアナ州、エバンスビル、ハイフィールド・ロード、6 5 0
0 番

(72) 発明者 ローゼンキスト, ナイルズ・リチャード
アメリカ合衆国、4 7 7 1 4、インディアナ州、エバンスビル、サウス・ウィロウ・ロード、7 3
2 番

(72) 発明者 シン, ラジェンドラ・カシナス
アメリカ合衆国、4 7 7 1 2、インディアナ州、エバンスビル、カルレ・ラス・パルマス、5 6 0
3 番

F ターム(参考) 4J002 CG021 EV256 FD136

4J029 AA09 AB01 AB04 AC03 AE01 BB13A BH04 FC33 FC35 FC36

HA01 HC01 JC031 JC373 JD08