

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3635113号

(P3635113)

(45) 発行日 平成17年4月6日(2005.4.6)

(24) 登録日 平成17年1月7日(2005.1.7)

(51) Int. Cl.⁷

F I

B 2 9 C 47/06

B 2 9 C 47/06

B 3 2 B 27/18

B 3 2 B 27/18

A

B 3 2 B 27/36

B 3 2 B 27/36

1 0 2

// B 2 9 K 69:00

B 2 9 K 69:00

請求項の数 4 (全 11 頁)

| | | | |
|--------------|------------------------|-----------|----------------------|
| (21) 出願番号 | 特願平6-273063 | (73) 特許権者 | 591063187 |
| (22) 出願日 | 平成6年10月13日(1994.10.13) | | バイエル アクチェンゲゼルシャフト |
| (65) 公開番号 | 特開平7-178789 | | ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン (|
| (43) 公開日 | 平成7年7月18日(1995.7.18) | | 番地なし) |
| 審査請求日 | 平成13年7月13日(2001.7.13) | | D-51368 Leverkusen, |
| (31) 優先権主張番号 | P4335440.8 | | Germany |
| (32) 優先日 | 平成5年10月18日(1993.10.18) | (74) 代理人 | 100060782 |
| (33) 優先権主張国 | ドイツ(DE) | | 弁理士 小田島 平吉 |
| | | (72) 発明者 | シュテフエン・キューリング |
| | | | ドイツ40670メーアブツシュ・ゴヒヤ |
| | | | ーベーク5 |
| | | (72) 発明者 | ハルトムート・レバー |
| | | | ドイツ47802クレーフェルト・ベンゲ |
| | | | ルプファト12ツエー |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層プラスチックシートの製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

2, 2 ビス (4 ヒドロキシフェニル) プロパンから製造された Si 非含有分枝ポリカーボネートからなる芯層、及び 2, 2 ビス (4 ヒドロキシフェニル) プロパンから製造された Si 非含有分枝ポリカーボネートからなり 1 重量% ~ 15 重量% の UV 吸収剤を含む少なくとも 1 層の外側の層から成る多層プラスチックシートの同時押しによる製造法であって、分枝ポリカーボネートの Mw が 27, 000 ~ 29, 500 であることを特徴とする多層プラスチックシートの製造法。

【請求項2】

ポリカーボネートの Mw が 28, 000 ~ 29, 000 であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

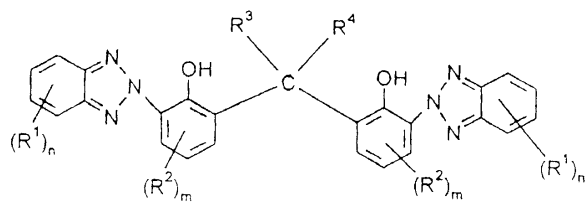
【請求項3】

同時押し出しを少なくとも 8 時間連続的に行うことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項4】

使用される UV 吸収剤が下記式 (I) 又は式 (II) で示されるものである請求項 1 記載の方法。

【化5】

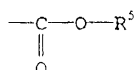


(I)

式中、 R_1 及び R_2 は同一又は異なる基であり、水素、ハロゲン、 $C_1 - C_{10}$ のアルキル、 $C_5 - C_{10}$ のシクロアルキル、 $C_7 - C_{13}$ のアラルキル、 $C_6 - C_{14}$ のアリール、 OR_5 又は

10

【化6】



式中、 R_5 はH又は $C_1 - C_4$ のアルキルである、
を意味し、

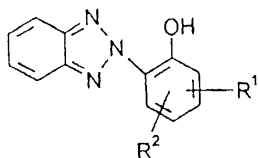
R_3 及び R_4 は同一又は異なる基であり、水素、 $C_1 - C_4$ のアルキル、 $C_5 - C_6$ のシクロアルキル、ベンジル、又は $C_6 - C_{14}$ のアリール、を意味し、

20

m は1、2又は3であり、そして

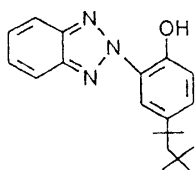
n は1、2、3又は4である、

【化7】



(II)

【化8】

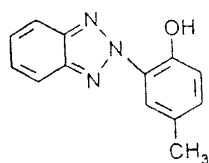


(II a)

30

又は

【化9】



(II b)

40

式中、 R_1 及び R_2 は同一又は異なる基であり、 $C_1 - C_{15}$ のアルキル又はアラルキル基を意味する。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンのSi-非含有分枝ポリカーボネートの同時押し出しによる、芯層及び1重量%~15重量%、好ましくは1重量

50

% ~ 8 重量%のUV吸収剤を含む少なくとも1層の外層から成る多層プラスチックシートの製造法に関してあり、分枝ポリカーボネートの M_w が27,000 ~ 29,500、好ましくは28,000 ~ 29,000であることを特徴とする。

【0002】

M_w の特性化はそれぞれ1.27 ~ 1.295及び1.28 ~ 1.29の相対粘度(CH_2Cl_2 中の0.5%溶液につき25 で測定)に相当する。

【0003】

M_w は相対粘度を介してのみでなく光散乱による分子量の決定によっても測定することができる。

【0004】

EP-OS 0 247 480は分枝ポリカーボネートの M_w が好ましくは20,000 ~ 40,000である問題の種類の問題のプラスチックシートにつき記載している。

【0005】

例えば32,000の M_w に相当する1.32の r_{el} (CH_2Cl_2 中の0.5%溶液につき25 で測定)を有する分枝ポリカーボネートが用いられている。

【0006】

さらにその後EP-OS 0 247 480に関する追試手続き(examination proceedings)において、 M_w が30,000であり、 r_{el} が1.31の分枝ポリカーボネートの多層プラスチックシートが例として提出された(通知日、1992年8月19日)。

【0007】

US-PS 5,108,835も多層プラスチックシートにつき記載している。しかしこの場合は芯層のみが分枝ポリカーボネートを含む(US-PS 5,108,835の実施例II.2.3、欄11を参照)。この場合も用いられる分枝ポリカーボネートは M_w が30,000であり、 r_{el} が1.31である(US-PS 5,108,835の実施例I.2、欄10)。

【0008】

EP-320 632も分枝ポリカーボネートの多層プラスチックシートにつき記載している(例えばEP-320 632の4頁の表を参照)。

【0009】

しかし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に関して一般的に10,000 ~ 200,000の分子量が挙げられているのみである(EP-320 632の6頁、42/43行)。例として用いられたポリカーボネートの r_{el} は1.31である。

【0010】

DE-OS 3 414 116及びUS-PS 4,600,632は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から製造されたUV-安定化ポリカーボネート成型品につき記載している。

【0011】

US-PS 5,137,949はUV-安定化層が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を含む多層プラスチックシートにつき記載している。

【0012】

EP-416 404は特殊なジフェノールのUV-安定化分枝ポリカーボネートにつき記載している(EPの7頁、14 ~ 21行及びEPの11頁、最終章)。

【0013】

問題の種類の問題のポリカーボネートはシート及び多層シートの製造に用いることができると言及されている(13頁、17行)。

【0014】

ここで平均分子量 M_w が<30,000を越えるとUV吸収剤の蒸発が減少し、従って分枝ポリカーボネートのある分子量範囲を保つことにより、多層シートの長期間の同時押し

10

20

30

40

50

出しの場合でもUV吸収剤の蒸発が無視し得るものとなり、得られるシートの好ましい機械的性質に影響を及ぼさないことが見いだされた。これは特許請求の分子量範囲を選択することにより達成される。

【0015】

これは2つの図により例示される。

【0016】

考慮しなければならない他の因子は、分枝ポリカーボネートの低すぎる分子量、すなわち < 25,000 の分子量はシートのある種の用途の場合に熔融安定性を過剰に低下させることである。

【0017】

本発明の目的に適したSi-非含有ポリカーボネートはビスフェノールA、カーボネート供与体、分枝剤及び連鎖停止剤から既知の方法で得ることができるポリマーであり、ジフェニルカーボネートを用いて熔融状態で、又はホスゲンを用いた界面法により製造するのが好ましい(例えばDE-OS 1 570 533及びUS-CIP-Re 27 682を参照)。

【0018】

適した分枝剤は3又は4つ、あるいは4つ以上の官能基を含むもの、特に3つ又は3つより多数のフェノール性ヒドロキシル基を含むものであり、それらは通常用いられるビスフェノールAに基づいて0.05モル%~2モル%の量で使用される。用いることができる分枝剤のいくつかはフロログルシノール、4,6-ジメチル-2,3,6-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-2-ヘプテン、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、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)-オルトテレフタル酸エステル、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、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、',',"-トリス-(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、及びより好ましくは3,3-ビス-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-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、及び3,3-ビス-(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である。

【0019】

他の可能な分枝剤は2,4-ジヒドロキシ安息香酸、トリメシン酸及びシアヌール酸クロリドである。

【0020】

適した連鎖停止剤はモノフェノール、例えばフェノール自身、p-tert.-ブチルフェノール、p-tert.-オクチルフェノール、p-ノニルフェノール、p-クロロフェノール及びp-クレゾールである。

【0021】

界面法の場合、本発明に従う27,000~29,500の分子量範囲を得るために必要な連鎖停止剤の量は通常用いられるビスフェノールAのモル量に基づいて2~4モル%である。製造にエステル交換法が用いられる場合、必要な連鎖停止剤の量は、用いられる蒸留カラムに依存してビスフェノールAに対して過剰の炭酸ジエステル、例えばジフェニルカーボネートを用いて測定される(典型的に100モルのビスフェノールAに対して102~108モルのジフェニルカーボネート)。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 2 】

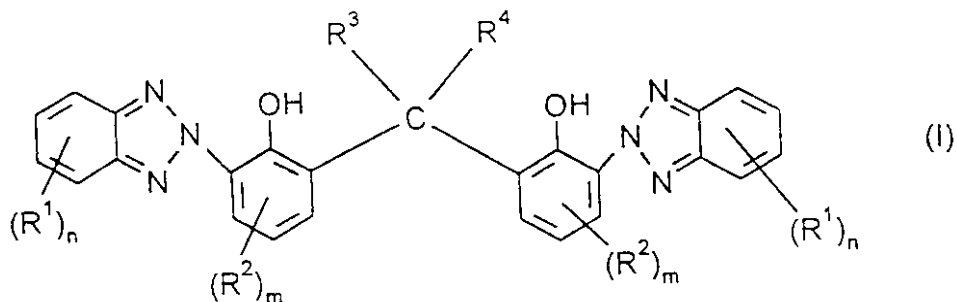
ジフェニルカーボネート又はホスゲン以外のカーボネート供与体は他の炭酸ジエステル、例えばジメチルカーボネート及びジエチルカーボネートである。

【 0 0 2 3 】

適したUV吸収剤は、特に式(I)：

【 0 0 2 4 】

【化1】



10

【 0 0 2 5 】

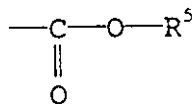
[式中

R^1 及び R^2 は同一又は異なることができ、H、ハロゲン、 C_{1-10} アルキル、 C_{5-10} シクロアルキル、 C_{7-13} アラルキル、 C_{6-14} アリール、 $-O-R^5$ 又は

20

【 0 0 2 6 】

【化2】



【 0 0 2 7 】

を示し、ここで R^5 はH又は C_{1-4} アルキルであり、

R^3 及び R^4 も同一又は異なることができ、H、 C_{1-4} アルキル、 C_{5-6} シクロアルキル、ペンジル又は C_{6-14} アリールを示し、

30

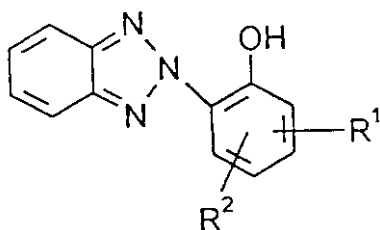
$m = 1, 2$ 又は 3 であり、

$n = 1, 2, 3$ 又は 4 である]

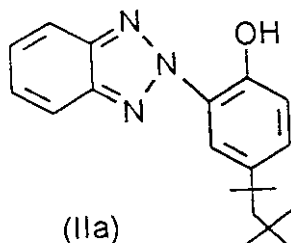
及び(II)：

【 0 0 2 8 】

【化3】

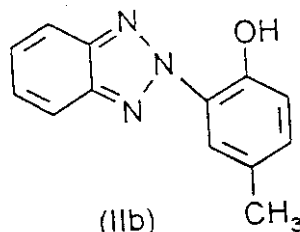


(II)



(IIa)

または



(IIb)

10

【0029】

2- (2'-ヒドロキシ-4'-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-4'-
メチルフェニル) -ベンゾトリアゾール

20

【式中

R¹及びR²は同一又は異なることができC₁₋₁₅アルキル基又はアラルキル基、例えばtert. オクチル又はメチルを示す]
に相当するUV吸収剤である。

【0030】

UV吸収剤は、ポリカーボネート顆粒をUV吸収剤と混合し、得られた混合物を押し出すか、又は例えばCH₂Cl₂中のポリカーボネートの溶液を例えばアセトン中のUV吸収剤の溶液と混合し、続いて溶媒を既知の方法で蒸発させることにより、既知の方法で分枝ポリカーボネート中に挿入される。

30

【0031】

多層プラスチックシートは充実シート及び特に2層(double-walled)シートの両方であることができ、プラスチックシートの片側又は両側にさえUV吸収剤を含む層を備えていることができる。

【0032】

本発明のプラスチックシートの特定の芯層ももちろん基本的量、例えば芯層の重量に基づいて0.1重量%~0.5重量%のUV安定剤を含むことができる。

【0033】

プラスチックシートの厚さは0.5mm~16mmの厚さの芯層及びUV吸収剤を含む少なくとも1層の10µm~50µmの外層に由来する。

40

【0034】

同時押し出しはそのまま、文献から既知である(例えばEP-110 221及びEP-110 238を参照)。

【0035】

本発明の場合、以下の方法を用いるのが好ましい:

芯層を製造するための押し出し機及び各外層のための別の押し出し機を同時押し出しアダプターに連結する。アダプターは外層を形成する熔融物が芯層の熔融物に薄層として適用され、そこに接着するように設計されている。続いてかくして製造された多層熔融ストランドを、その後閉じられるダイにおいて所望の形とする(シート又は多層シート)。続い

50

て熔融物をカレンダーリング(シート)又は真空キャリブレーション(多層シート)により制御された条件下で既知の方法により冷却し、続いて長さを切断する。場合によりキャリブレーション又はカレンダーリング段階に後に応力を除去するための状態調節炉が続くこともできる。

【0036】

従って本発明の方法は、特定の反応パラメーター、さらに特定すると分枝ポリカーボネートの特定の分子量の選択により、低分子量の揮発し易いUV吸収剤の使用が望ましい場合にUV吸収剤を含まない外層を追加する必要性を取り除くという点で有利である。

【0037】

本発明の方法は不連続的にも、及びとりわけ少なくとも5時間、好ましくは少なくとも8時間連続的にも行うことができる。 10

【0038】

多層シートの機械的強度を決定するための測定法は、多層シートに適應させた針入度試験(penetration test)である。この試験ではデバイダーの間の中心に置かれた直径が5mmで重さが36kgの落下マンドレルが多層シートに針入し、針入までの力、エネルギー消費及び変形を測定する。表面積が0.8mmで適した機械的性質を有する10mmの多層シートの場合に<2Jのエネルギー消費、約0.4kNの破壊力及び9mmの変形が測定される。エネルギー消費値が<2Jの場合、多層シートの機械的強度は適当でない。

【0039】

さらに本発明の方法により得ることができる多層プラスチックシートは沈着物、蒸発マーク(evaporation marks)又は風解汚染(efflorescence stains)のない優れた表面を有する。 20

【0040】

本発明に従って用いられる分枝ポリカーボネート中に、UV吸収剤の他に典型的添加剤、例えば他の安定剤、流れ助剤、離型剤、防炎加工剤、微粒子鉱物などを通常の量で挿入することができる。

【0041】

問題の添加剤は従来の装置でポリカーボネートに加えるのが好ましい。

【0042】

本発明の方法により製造される多層プラスチックシートは特に建築における透明板ガラス及び構造要素として、ならびに園芸部門で用いられる。 30

【0043】

【実施例】

実施例1

分子量 M_w が28,200($r_{el} = 1.282$)の分枝(0.3モル%の3,3-ビス-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-2-オキソ-2,3-ジヒドロインドール)ポリカーボネートを用いて多層シートを押し出す。

【0044】

厚さが40 μ mの同分枝ポリカーボネートのUV吸収剤-含有ポリカーボネート層を同時押し出しにより適用する。用いたUV吸収剤は $R^1 = R^3 = R^4 = H$ であり、 $R^2 = tert$ -オクチルである式(I)に相当する。UV吸収剤は厚さが40 μ mの外層の重量に基づいて7重量%の量で用いる。 40

【0045】

用いた機械はスクリュウの直径が70mmのベント式Reifenhauser押し出し機であった。同時押し出しはStorck押し出し機(スクリュウ30mm)を用いて行った。ダイの幅は350mmであり、押し出されたシートのデバイダー高は10mmであり、上部ベルト(upper belt)の厚さは0.2mmであった。押し出しパラメーターは以下の通りであった：

回転速度：36分/1

電流消費：約 70 A

スクリー圧：104 パール

押し出し量：61 kg / 時

引き取り速度：1.4 m / 分

真空キャリブレーション：-0.2 パール

かくして確定された押し出し条件下で UV - 安定化多層シートを 8 時間押し出した。多層シートの表面はいわゆる“プレートアウト”効果の兆候がほとんどなく、優れている。続いて機械を止め、キャリブレーターを開け、形成された皮膜を集めた。合計 30 mg の UV 吸収剤が単離された。

【0046】

10

比較実施例 1

用いた分枝ポリカーボネートの平均分子量 M_w が 31,000 ($\eta = 1.310$) である以外は実施例 1 と同様の条件下で多層シートを押し出した。しかし 8 時間の押し出し時間の後、160 mg の UV 吸収剤が単離され、シートの表面上にいくつかの白いマークが見えた。

【0047】

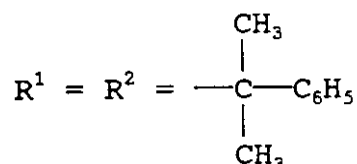
実施例 2

方法は、用いた UV 吸収剤が式 (I) の代わりに式 (II) に相当し、式中

【0048】

【化 4】

20



【0049】

(Tinuvin 234 (商標))

である以外は実施例 1 と同様であった。8 時間の押し出し時間の後、280 mg の UV 吸収剤が単離された。

30

【0050】

比較実施例 2

用いた分枝ポリカーボネートの平均分子量 M_w が 31,000 ($\eta = 1.310$) である以外は実施例 2 と同様の条件下で多層シートを押し出した。しかしこの場合、8 時間の押し出し時間の後、1400 mg の Tinuvin 234 が単離された。

【0051】

実施例 3

方法は、分枝ポリカーボネートの分子量 M_w が 29,100 ($\eta = 1.291$) である以外は実施例 1 に記載した通りであった。8 時間の押し出し時間の後に 50 mg の UV 吸収剤が単離された。

40

【0052】

実施例 4

方法は、分枝ポリカーボネートの分子量 M_w が 29,100 ($\eta = 1.291$) である以外は実施例 2 に記載した通りであった。8 時間の押し出し時間の後に 320 mg の UV 吸収剤が単離された。

【0053】

比較実施例 3

方法は、分枝ポリカーボネートの分子量 M_w が 32,100 ($\eta = 1.321$) である以外は実施例 1 に記載した通りであった。8 時間の押し出し時間の後に 160 mg の UV 吸収剤が単離された。

50

【0054】

比較実施例4

用いた分枝ポリカーボネートの平均分子量 M_w が32,100 ($\eta_{rel} = 1.321$)である以外は実施例2と同様の条件下で多層シートを押し出した。しかしこの場合、8時間の押し出し時間の後に1700mgのUV吸収剤(Tinuvin234)が単離された。

【0055】

【表1】

表1:

粘度の関数としてのUV吸収剤の蒸発

10

| η_{rel} | UV吸収剤 | 8時間の押し出し後の蒸発量 | 針入時の破壊エネルギー |
|--------------|------------|---------------|-------------|
| 1.282 | Stab. LA31 | 30mg | 2.11 |
| 1.310 | Stab. LA31 | 160mg | 2.18 |
| 1.282 | Tin. 234 | 280mg | 2.15 |
| 1.310 | Tin. 234 | 1400mg | 2.16 |
| 1.291 | Stab. LA31 | 50mg | 2.13 |
| 1.291 | Tin234 | 320mg | 2.13 |
| 1.321 | Stab. LA31 | 190mg | 2.20 |
| 1.321 | Tin. 234 | 1700mg | 2.21 |

20

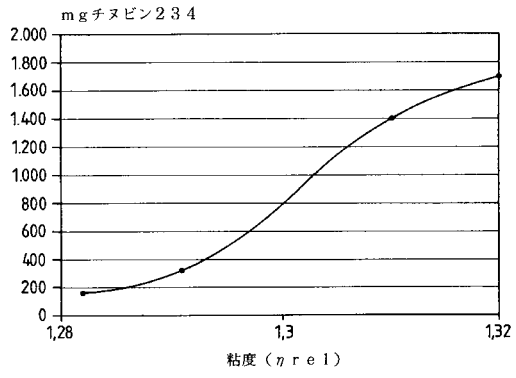
30

【図面の簡単な説明】

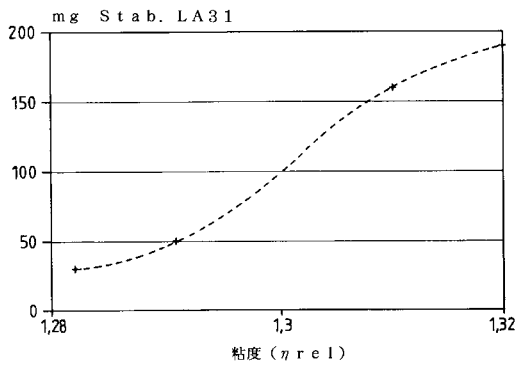
【図1】図1は分枝ポリカーボネートの相対粘度(η_{rel})と8時間押し出し後のUV吸収剤(チヌビン234)の蒸発量の関係を示す図である。

【図2】図2は分枝ポリカーボネートの相対粘度(η_{rel})と8時間押し出し後のUV吸収剤(Stab. LA31)の蒸発量の関係を示す図である。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (72)発明者 ジークフリート・アンデルス
ドイツ5 1 1 4 7ケルン・フンペルデインクシュトラーセ3
- (72)発明者 ユルゲン・キルシュ
ドイツ5 1 3 7 5レーフェルクーゼン・フェルクリンガーシュトラーセ2 0
- (72)発明者 ベルナー・フェルヘーフエン
ベルギー・カルムトホウト2 9 2 0・エピセアドレーフ3

審査官 井上 能宏

- (56)参考文献 特開昭6 3 - 0 1 0 6 5 3 (J P , A)
特開平0 6 - 0 6 4 1 1 4 (J P , A)
特開平0 5 - 1 0 0 6 8 3 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B名)
B29C 47/00~47/96
B32B 27/00~27/42