



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1009624A5

NUMERO DE DEPOT : 09500628

Classif. Internat. : C08G C08L

Date de délivrance le : 03 Juin 1997

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 14 Juillet 1995 à 10H50 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : GENERAL ELECTRIC COMPANY
One River Road, SCHENECTADY, NEW YORK(ETATS-UNIS D'AMERIQUE)

représenté(e)(s) par : DE PALMENAER Roger, BUREAU VANDER HAEGHEN - K.O.B. S.A., Rue Colonel Bourg 108A,- B 1030 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : MELANGES DE POLYMERES SEQUENCES DE SILICONE-POLYCARBONATE ET DE POLYCARBONATES A VOILE OU TROUBLE REDUIT ET LEUR PROCEDE DE FABRICATION.

INVENTEUR(S) : Phelps Peter David, Gordon Road 142, Schenectady, New York (US); Boden Eugène Pauling, Saint Stephens Lane 25, Scotia, New York (US); Davis Gary Charles, Felicia Court 5, Albany, New York (US); Joyce Danielle Ruth, Foxwood Drive South 2812, Clifton Park, New York (US); Hoover James Franklin, East Copperline Road 10600, Evansville, Indiana (US)

PRIORITE(S) 21.07.94 US USA 278208

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 03 Juin 1997
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L.
Directeur.

Mélanges de polymères séquencés de silicone-polycarbonate
et de polycarbonates à voile ou trouble réduit et leur
procédé de fabrication

5 Arrière-plan de l'invention

La présente invention concerne des copolymères
séquencés de silicone-polycarbonate et des mélanges de
ceux-ci avec des polycarbonates possédant un voile ou
trouble réduit, ainsi qu'un procédé de fabrication de ces
10 produits. De manière plus particulière, on forme à l'ori-
gine des oligomères de polycarbonate possédant au moins
un groupe haloformiate terminal dans des conditions réac-
tionnelles interfaciales et on fait ensuite réagir les
produits ainsi obtenus avec un polydiorganosiloxane pos-
15 sédant des radicaux hydroxyaryle terminaux.

Les copolymères séquencés de silicone-polycar-
bonate sont reconnus pour posséder un caractère ignifuge
ou une résistance à l'inflammation ainsi qu'une ductilité
à basse température. Ces copolymères séquencés peuvent
20 être fabriqués en introduisant du phosgène dans des con-
ditions réactionnelles interfaciales dans un mélange d'un
phénol dihydroxylé, comme le bisphénol A (BPA), et un
polydiorganosiloxane à terminaison hydroxyarylique. La
polymérisation des réactifs peut être facilitée par
25 l'utilisation d'un catalyseur à amine tertiaire. Bien que
le copolymère séquencé de silicone-polycarbonate ainsi
obtenu s'est révélé posséder un caractère ignifuge
amélioré en comparaison du polycarbonate, la clarté ou
limpidité du copolymère de silicone-polycarbonate s'en
30 trouve fréquemment affectée de manière préjudiciable.

L'expérience a montré que si l'on introduisait
du phosgène dans un mélange de phénol dihydroxylé et de
polydiorganosiloxane coiffé de phénol dans des conditions
réactionnelles interfaciales, diverses réactions se pro-
35 duisaient parce que le phénol dihydroxylé et le polydior-

ganosiloxane coiffé de phénol s'oligomérisent à des vitesses différentes. Le résultat en est que plusieurs produits à base de polycarbonate peuvent être formés, y compris un copolymère riche en siloxane et un polycarbonate sensiblement dépourvu de silicone. Ceci peut entraîner la formation d'un copolymère séquencé de silicone-polycarbonate qui peut être extrêmement voilé ou trouble, ou pratiquement opaque.

Il serait par conséquent souhaitable de pouvoir fabriquer un copolymère séquencé de silicone-polycarbonate possédant un voile ou trouble sensiblement réduit et un facteur de transmission sensiblement amélioré. Il serait également souhaitable de pouvoir disposer d'un procédé perfectionné de fabrication d'un tel copolymère séquencé de silicone-polycarbonate amélioré.

Comme on l'utilise en corrélation avec la description du copolymère séquencé de silicone-polycarbonate fabriqué conformément à la présente invention, le terme "voile" (qui sera utilisé comme synonyme de trouble dans la suite du présent mémoire) signifie que le pourcentage de lumière transmise qui passe à travers l'échantillon dévie du faisceau incident par diffusion ou diffraction vers l'avant (ASTM D 1003-61).

Comme on l'utilise dans la suite du présent mémoire et des revendications qui le terminent en corrélation avec la description du copolymère séquencé de silicone-polycarbonate de l'invention, le terme "facteur de transmission" désigne le rapport de la lumière transmise à la lumière incidente selon la méthode E 308 (ASTM D 1003 61).

Résumé de l'invention

La présente invention est fondée sur la découverte que des copolymères séquencés de silicone-polycarbonate possédant un facteur de transmission amélioré et un voile réduit pouvaient être fabriqués en introduisant

à l'origine du phosgène dans des conditions réactionnelles interfaciales dans un mélange de phénols dihydroxylés possédant une proportion efficace d'un catalyseur de transfert de phases et un pH d'environ 8 à environ 12. On
5 poursuit la phosgénation pour réaliser une accumulation suffisante dans le polycarbonate à terminaison chloroformiate, cette phosgénation étant suivie de l'introduction du polydiorganosiloxane possédant des radicaux hydroxy-aryle terminaux.

10 On a également découvert que l'on pouvait fabriquer des mélanges de polycarbonates et des copolymères séquencés de silicone-polycarbonate mise en oeuvre du procédé conforme à la présente invention, qui possédaient un voile réduit et un facteur de transmission
15 amélioré.

Description de l'invention

La présente invention a donc plus spécialement pour objet un copolymère séquencé de silicone-polycarbonate possédant un pourcentage de voile d'environ 10 et
20 d'environ 0,5% à 10% en poids de polydiorganosiloxane chimiquement combiné possédant un calibre de séquence moyen d'environ 10 à environ 100 unités diorganosiloxy chimiquement combinées.

Selon une autre de ses caractéristiques, la
25 présente invention a pour objet un mélange possédant un pourcentage de voile inférieur à environ 30% en poids constitué (A), de polycarbonate et (B), d'un copolymère séquencé de silicone-polycarbonate possédant d'environ 0,5% à environ 80% en poids d'un polydiorganosiloxane
30 possédant une longueur de séquence moyenne d'environ 10 à environ 100 unités diorganosiloxy combinées, où le copolymère séquencé de silicone-polycarbonate est présent dans le mélange de polycarbonates en une proportion suffisante à donner, en poids, d'environ 0,5% à environ 10%
35 et, de préférence, environ 5% de polydiorganosiloxane,

sur base du poids de (A) et de (B).

Selon une autre de ses caractéristiques, la présente invention a pour objet un procédé de fabrication d'un copolymère séquencé de silicone-polycarbonate qui
5 peut être mélangé à du polycarbonate pour donner un mélange de polycarbonates possédant une valeur de voile inférieure à environ 30, où le copolymère séquencé de silicone-polycarbonate comporte d'environ 0,5% à environ 80% en poids de polydiorganosiloxane chimiquement combiné
10 avec une longueur de séquence moyenne d'environ 10 à environ 100 unités diorganosiloxy chimiquement combinées, lequel procédé est caractérisé en ce que l'on

(A) ajoute du phosgène à du bisphénol dans des conditions réactionnelles interfaciales et à un pH compris
15 entre environ 10 et environ 12, en présence d'une quantité d'un catalyseur de transfert de phases, qui est efficace pour catalyser la réaction entre le phosgène et le bisphénol jusqu'à ce qu'environ 1 à environ 99% molaires de phosgène aient été additionnés, sur base des moles
20 totaux de radicaux hydroxyle disponibles du bisphénol,

(B) abaisse le pH du mélange de (A) jusqu'à une valeur qui varie d'environ 8,0 à environ 9,0 et, tout en maintenant cette plage de pH, poursuit l'addition de phosgène au mélange jusqu'à ce que soient présents au
25 moins une quantité suffisante et jusqu'à environ 5% molaires, de phosgène, convenant à engendrer suffisamment de radicaux chloroformiate terminaux capables de réagir avec des radicaux hydroxyle de bisphénol disponibles et n'importe quels radicaux hydroxyaryle présents en position terminale du polydiorganosiloxane subséquent
30 ajouté au mélange pour satisfaire les exigences relatives au pourcentage pondéral de polydiorganosiloxane souhaité dans le copolymère séquencé de silicone-polycarbonate résultant,

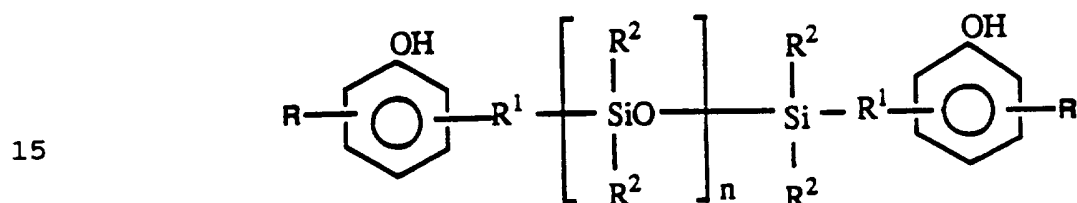
35 (C) introduit dans le mélange de (B), le pourcen-

tage pondéral prédéterminé de l'hydroxyarylpolydiorganosiloxane,

(D) élève le pH du mélange résultant de (C) jusqu'à une valeur qui varie d'environ 10 à environ 12, et

5 (E) élimine tout excès de radicaux chloroformiate dans le mélange (D).

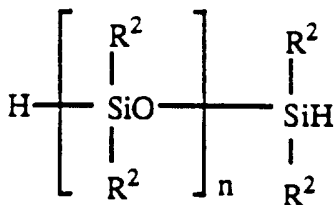
Certains des polydiorganosiloxanes à terminaison hydroxyarylique, que l'on peut utiliser pour la mise en oeuvre de la présente invention, sont des phénol-
10 siloxanes qui répondent à la formule suivante :



dans laquelle R est choisi parmi l'hydrogène et des radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les halogènes, les radicaux alcoxy en $\text{C}_{(1-8)}$, alkyle en $\text{C}_{(1-8)}$ et aryle en $\text{C}_{(6-13)}$, R^1 représente un radical aliphatique bivalent en $\text{C}_{(2-8)}$, R^2 est choisi parmi des radicaux organiques monovalents en $\text{C}_{(1-13)}$, identiques ou différents, et n
25 représente un nombre entier dont la valeur varie de 1 à 1000 inclusivement et possède une valeur moyenne de 10 à environ 100 inclusivement. De préférence, n a une valeur qui varie de 25 à 75, tandis que l'on préfère tout spécialement une valeur qui fluctue de 40 à 60.

30 Le polydiorganosiloxane à terminaison hydroxyarylique peut être préparé en procédant à une addition catalysée au platine entre un hydrure de siloxane de la formule :

5

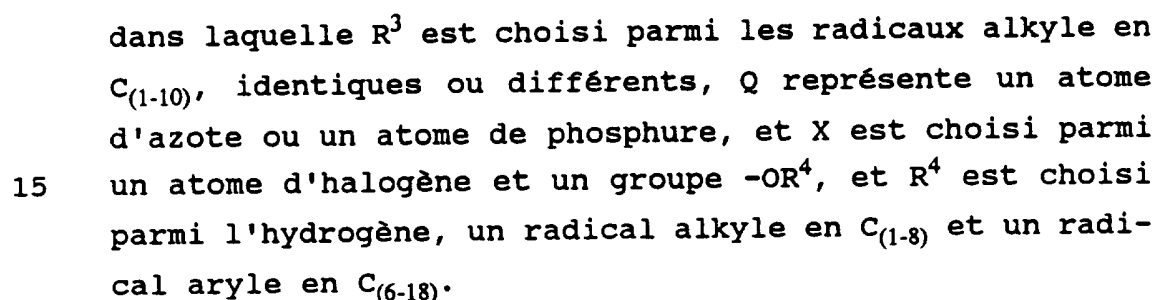


et un phénol monohydroxylé aliphatiquement insaturé. Un
procédé similaire est décrit dans la demande de brevet
des Etats-Unis d'Amérique copendante, numéro de série
10 08/046 444, déposée le 16 avril 1993, qui est incorporée
au présent mémoire à titre de référence, où R^2 et n pos-
sèdent les valeurs qui leur ont été précédemment attri-
buées.

15 Certains des radicaux définis par R dans la
formule susmentionnée sont des radicaux dérivés des halo-
gènes, comme le brome et le chlore; des radicaux alkyle,
comme les groupes méthyle, éthyle et propyle; des radi-
caux alcoxy, comme les groupes méthoxy, éthoxy et pro-
20 poxy; des radicaux aryle, comme les groupes phényle,
chlorophényle et tolyle. Les radicaux que désigne R^1
sont, par exemple, les groupes diméthylène, triméthylène
et tétraméthylène. R^2 désigne des radicaux comme, par
exemple, les groupes alkyle en $\text{C}_{(1-8)}$, des groupes halo-
25 alkyle, comme trifluoropropyle et des groupes cyano-
alkyle; des radicaux aryle, comme phényle, chlorophényle
et tolyle. R^2 représente, de préférence, le radical
méthyle, ou un mélange de radicaux méthyle et trifluoro-
propyle, ou un mélange de radicaux méthyle et phényle.

30 Certains des phénols monohydroxylés aliphati-
quement insaturés, que l'on peut utiliser pour fabriquer
les polydiorganosiloxanes à terminaison hydroxyarylique,
sont, par exemple, ceux qui suivent : eugénol, 2-allyl-
phénol, 4-allyl-2-méthylphénol, 4-allyl-2-phénylphénol,
35 4-allyl-2-bromophénol, 4-allyl-2-t-butoxyphénol, 4-phé-

5 Parmi les catalyseurs de transfert de phases que l'on préfère et que l'on peut utiliser pour la mise en oeuvre de la présente invention, on peut citer ceux qui répondent à la formule :



25

$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NX}$
 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{PX}$
 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5]_4\text{NX}$
 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6]_4\text{NX}$
 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4]_4\text{NX}$
 $\text{CH}_3[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2]_3\text{NX}$
 $\text{CH}_3[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_3\text{NX}$

Une proportion efficace d'un CTP varie de 0,1% à 10% en poids et, de préférence, de 0,5% à 2% en poids, sur base du poids du bisphénol dans le mélange de phosphogénéation.

Plusieurs des bisphénols que l'on peut phos-
géner par mise en oeuvre de la présente invention sont,
par exemple, ceux qui suivent :

- 5 résorcinol
- 4-bromorésorcinol
- hydroquinone
- 4,4'-dihydroxybiphényle
- 1,6-dihydroxynaphtalène
- 10 2,6-dihydroxynaphtalène
- bis(4-hydroxyphényl)méthane
- bis(4-hydroxyphényl)diphénylméthane
- bis(4-hydroxyphényl)-1-naphtylméthane
- 1,1-bis(4-hydroxyphényl)éthane
- 15 1,2-bis(4-hydroxyphényl)éthane
- 1,1-bis(4-hydroxyphényl)-1-phényléthane
- 2,2-bis(4-hydroxyphényl)propane ("bisphénol A")
- 2-(4-hydroxyphényl)-2-(3-hydroxyphényl)propane
- 2,2-bis(4-hydroxyphényl)butane
- 20 1,1-bis(4-hydroxyphényl)isobutane
- 1,1-bis(4-hydroxyphényl)cyclohexane
- 1,1-bis(4-hydroxyphényl)cyclododécane
- trans-2,3-bis(4-hydroxyphényl)-2-butène
- 2,2-bis(4-hydroxyphényl)adamantane
- 25 α, α' -bis(4-hydroxyphényl)toluène
- bis(4-hydroxyphényl)acétonitrile
- 2,2-bis(3-méthyl-4-hydroxyphényl)propane
- 2,2-bis(3-éthyl-4-hydroxyphényl)propane
- 2,2-bis(3-n-propyl-4-hydroxyphényl)propane
- 30 2,2-bis(3-isopropyl-4-hydroxyphényl)propane
- 2,2-bis(3-sec-butyl-4-hydroxyphényl)propane
- 2,2-bis(3-t-butyl-4-hydroxyphényl)propane
- 2,2-bis(3-cyclohexyl-4-hydroxyphényl)propane
- 2,2-bis(3-allyl-4-hydroxyphényl)propane
- 35 2,2-bis(3-méthoxy-4-hydroxyphényl)propane

- 2,2-bis(4-hydroxyphényl)hexafluoropropane
 1,1-dichloro-2,2-bis(4-hydroxyphényl)éthylène
 1,1-dibromo-2,2-bis(4-hydroxyphényl)éthylène
 1,1-dichloro-2,2-bis(5-phénoxy-4-hydroxyphényl)éthylène
 5 4,4'-dihydroxybenzophénone
 3,3-bis(4-hydroxyphényl)-2-butanone
 1,6-bis(4-hydroxyphényl)-1,6-hexanedione
 éther bis(4-hydroxyphénylique) d'éthylèneglycol
 éther bis(4-hydroxyphénylique)
 10 sulfure de bis(4-hydroxyphényle)
 sulfoxyde de bis(4-hydroxyphényle)
 bis(4-hydroxyphényl)sulfone
 9,9-bis(4-hydroxyphényl)fluorène
 2,7-dihydroxypyrène
 15 6,6'-dihydroxy-3,3,3',3'-tétraméthylspiro(bis)indane
 ("spirobiindane bisphénol")
 3,3-bis(4-hydroxyphényl)phtalide
 2,6-dihydroxydibenzo-p-dioxinne
 2,6-dihydroxythianthrène
 20 2,7-dihydroxyphénoxathiyne
 2,7-dihydroxy-9,10-diméthylphénazine
 3,6-dihydroxydibenzofuranne
 3,6-dihydroxydibenzothiophène
 2,7-dihydroxycarbazole

25

Parmi les polycarbonates que l'on peut mélanger
 au copolymère séquencé de silicone-polycarbonate, on
 compte ceux formés par la phosgénation du bisphénol,
 comme on l'a précédemment décrite et, de préférence, le
 bisphénol A (BPA). Le BPA-polycarbonate possède, de
 30 préférence, une viscosité intrinsèque (VI) de 0,35 à
 1,8 dl/g à 25°C dans le chloroforme. Des procédés sup-
 plémentaires que l'on peut mettre en oeuvre pour fabri-
 quer des polycarbonates intéressants pour le mélange au
 35 copolymère séquencé de silicone-polycarbonate, compren-

nent le polycarbonate fabriqué par interéchange d'esters dans des conditions de polymérisation se déroulant à l'état fondu.

Lors de la mise en oeuvre d'une forme de réalisation de l'invention, on peut fabriquer le polymère séquencé de silicone-polycarbonate en mélangeant à l'origine le bisphénol à un solvant organique et une proportion efficace de catalyseur de transfert de phases. on peut utiliser une proportion suffisante d'hydroxyde de métal alcalin pour élever le pH du mélange réactionnel à base de bisphénol, avant de procéder à la phosgénation, jusqu'à une valeur d'environ 10,5. Ceci peut entraîner la dissolution d'une certaine partie du bisphénol dans la phase aqueuse.

Des solvants organiques convenables que l'on peut utiliser sont, par exemple, des hydrocarbures aliphatiques chlorés, comme le chlorure de méthylène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le dichloréthane, le trichloréthane, le tétrachloréthane, le dichloropropane et le 1,2-dichloréthylène; des hydrocarbures aromatiques substitués, tels que le chlorobenzène, le o-dichlorobenzène et divers chlorotoluènes. On préfère les hydrocarbures aliphatiques chlorés et, tout spécialement, le chlorure de méthylène.

On peut recourir à une addition d'une solution aqueuse d'un hydroxyde de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux pour maintenir le pH du mélange de phosgénation à proximité du point de réglage du pH, qui peut fluctuer entre environ 10 et environ 12. Certains des hydroxydes de métaux alcalins ou de métaux alcalino-terreux, que l'on peut utiliser sont, par exemple, l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium et l'hydroxyde de calcium. On préfère les hydroxydes de sodium et de potassium et, tout spécialement, l'hydroxyde de sodium.

Au cours du déroulement de l'introduction du

phosgène à un pH compris entre environ 10 et environ 12 et en fonction de la vitesse d'addition du phosgène, on peut abaisser le pH pour permettre l'introduction du polydiorganosiloxane à terminaison hydroxyarylique. Le pH
5 peut être régulé en recyclant le mélange réactionnel après le passage par une électrode de pH, qui régule la vitesse d'addition de l'hydroxyde de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux aqueux. Après l'addition de l'excès voulu de phosgène, on peut introduire le polydi-
10 organosiloxane à terminaison hydroxyarylique. Le pH du mélange peut ensuite être élevé jusqu'à environ 10 à environ 12.

Certaines des méthodes que l'on peut utiliser pour éliminer tout excès de radicaux chloroformiate du
15 mélange réactionnel après l'addition du polydiorgano-siloxane à terminaison hydroxyarylique et l'élévation du pH sont, par exemple, l'addition d'une quantité calculée d'une amine tertiaire, comme la triéthylamine, ou l'addition d'une quantité calculée d'un bisphénol.

20 On peut fabriquer le copolymère séquencé de silicone-polycarbonate de diverses manières, aux fins desquelles on utilise des réacteurs semi-continus ou continus. De tels réacteurs sont, par exemple, des réacteurs à réservoirs agités, qui peuvent être alimentés en
25 régime semi-continu ou continu. Des réacteurs supplémentaires que l'on peut aussi employer sont constitués par des colonnes agitées et des réacteurs continus à boucle de recyclage.

Le rapport volumique de la phase aqueuse à la
30 phase organique au cours et à l'achèvement de la réaction de phosgénation peut varier d'environ 0,2 à 1:1. Les températures réactionnelles peuvent se situer dans la plage qui fluctue d'environ 15 à 50°C. Lorsque l'on utilise du chlorure de méthylène, la réaction peut être effectuée au
35 reflux, dont la température peut varier de 35 à 42°C. On

peut entreprendre la réaction à la pression atmosphérique, bien que l'on puisse aussi, si cela se révèle souhaitable, utiliser des pressions inférieures ou supérieures à la pression atmosphérique.

5 Au cours de la phosgénation, on agite le mélange, comme en utilisant un agitateur ou tout autre équipement classique. La vitesse de phosgénation peut varier de 0,02 à 0,2 mole de phosgène, par mole de bisphénol et par minute.

10 Des phénols de coiffage terminal que l'on peut utiliser pour la mise en oeuvre de la présente invention sont des composés aromatiques monohydroxylés, comme le phénol, le p-butylphénol, le p-cumylphénol, l'octylphénol et le nonylphénol.

15 Afin d'éviter une précipitation prématurée du sel de métal alcalin, comme le chlorure de sodium, dans des circonstances particulières, on peut ajouter, en même temps que ou avant l'addition du catalyseur de transfert de phase, suffisamment d'eau selon les besoins pour empê-
20 cher une accumulation de la concentration en sel supérieure à 25% en poids dans la phase aqueuse.

 La récupération du copolymère séquencé de silicone-polycarbonate peut être réalisée par n'importe quel moyen classique, comme en faisant appel à l'utilisa-
25 tion d'un antisolvant, ou à une précipitation à la valeur d'eau.

 Afin de mieux faire comprendre la mise en oeuvre pratique de l'invention aux spécialistes de la technique, on donne ci-dessous l'exemple qui suit, uniquement
30 à titre illustratif et nullement à des fins limitatives. Toutes les parties y sont indiquées en poids, sauf spécification contraire.

EXEMPLE

 On a ajouté du phosgène à un mélange de 2,28 kg
35 de bisphénol A, 72,2 g (0,34 mole) de cumylphénol, 40 ml

d'une solution aqueuse à 40% (0,061 mole) de $(C_4H_9)_4N^+HO^-$, 10 l de CH_2Cl_2 et 3,5 l d'eau. On a mécaniquement agité le mélange réactionnel, cependant qu'une pompe recyclait le mélange réactionnel au-delà d'une électrode de pH pour le renvoyer dans le récipient de réaction. On a ajouté du phosgène à raison d'environ 40 g/min, cependant qu'un condenseur à eau refroidie contenait le CH_2Cl_2 au reflux. On a maintenu le pH à 10,5-11 en régulant l'addition de NaOH à 50% en poids. Après avoir ajouté 75% du phosgène (0,815 kg), on a réduit le point de réglage du pH à 8,0 pendant le reste de la phosgénation. On a ajouté un total de 1,087 kg de phosgène (1,05 équivalent de bisphénols) au mélange réactionnel. On a ensuite ajouté 683 g d'un polydiméthylsiloxane terminé par de l'eugénol possédant un calibre moyen de séquence d'environ 50 unités polydiméthylsiloxo. On a ensuite élevé le pH du mélange à 10,5-11. Après 5 minutes, on a ajouté 5 ml (0,036 mole) de triéthylamine pour consumer les chloroformiates et achever la polymérisation. On a séparé la phase organique de la phase aqueuse en utilisant une centrifugeuse liquide/liquide. Sur base de la méthode de préparation, on a obtenu un copolymère séquencé de silicone-polycarbonate possédant environ 20% en poids de polydiméthylsiloxane. On a répété le même mode opératoire, à l'exception que l'on a fabriqué des copolymères séquencés de silicone-polycarbonate comportant environ 1% en poids et environ 5% en poids de polydiméthylsiloxane, résultant de l'utilisation du polydiméthylsiloxane terminé par de l'eugénol avec un calibre moyen d'environ 50 unités diméthylsiloxo. La méthode utilisée pour fabriquer les copolymères séquencés de silicone-polycarbonate est appelée dans la suite du présent mémoire "méthode CTP".

On a également préparé des copolymères séquencés de silicone-polycarbonate comportant 1% en poids, 5%

en poids et 20% en poids de polydiméthylsiloxane en utilisant un polydiméthylsiloxane terminé par de l'eugénol, possédant une longueur moyenne d'environ 50 unités diméthylsiloxo, en utilisant de la triéthylamine à titre de catalyseur de condensation au lieu du $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{HO}^-$. Un procédé typique, appelé dans la suite du présent mémoire "méthode à l' Et_3N ", est le suivant :

On a ajouté 583 g (0,14 mole) de polydiméthylsiloxane terminé par de l'eugénol, possédant un calibre de séquence moyen d'environ 50 unités polydiméthylsiloxo, dissous dans 2 l de CH_2Cl_2 , à un mélange de 9,07 kg de bisphénol A, 75 g (0,797 mole) de phénol, 15,0 g (0,0688 mole) de gluconate de sodium, 80,3 g (0,794 mole) de triéthylamine dans 35 l de CH_2Cl_2 et 30 l d'eau. On a ajouté 4,99 kg (50,4 moles) de phosgène, en l'espace de 30 minutes, au mélange ainsi obtenu, tout en l'agitant vigoureusement et en le recyclant. On a maintenu le pH de la phase aqueuse entre 10 et 11 par l'addition d'une solution aqueuse à 50% d'hydroxyde de sodium. Après avoir débarrassé le mélange réactionnel de l'excès de phosgène par purge à l'azote, on a ajouté 30 l de CH_2Cl_2 et on a séparé la phase organique de la phase aqueuse en utilisant une centrifugeuse liquide/liquide. On a travaillé la solution par lavage avec une solution aqueuse à 1% de HCl et séparation de la phase à l'aide d'une centrifugeuse liquide/liquide. On a ensuite lavé la solution à deux reprises avec de l'eau et on l'a de nouveau soumise à séparation à l'aide de la centrifugeuse liquide/liquide. On a répété la séquence des lavages à l'acide et à l'eau selon les besoins pour ramener les taux en chlorure et en triéthylamine résiduels à des valeurs inférieures à 5 ppm. On a isolé une fine poudre blanche par précipitation à la vapeur d'eau à partir de la solution de CH_2Cl_2 et on a séché cette poudre à 120°C dans un lit d'azote fluidisé. On a ainsi obtenu 9,1 kg (rendement de 85%;

Mn = 19,4 kg) d'un copolymère séquencé de silicone-polycarbonate possédant environ 5% en poids de polydiméthylsiloxane.

On a préparé des mélanges de polycarbonate Lexan[®], fabriqués par la société GE Plastics Co. et 5-25 parties respectivement de copolymère séquencé de silicone-polycarbonate fabriqué par les méthodes CTP et à l'Et₃N. Ces copolymères séquencés de silicone-polycarbonate possédaient chacun suffisamment de séquences de polydiméthylsiloxane d'environ 50 unités diméthylsiloxyle pour produire des copolymères possédant environ 20% en poids de polydiméthylsiloxane chimiquement combiné. On a conjointement extrudé les mélanges à environ 280°C et on les a moulés à 290°C pour fabriquer des plaques ou panneaux de 1,52 mm et des barres d'essai de 3,81 mm. On a mesuré les plaques quant au facteur de transmission et au voile en utilisant un colorimètre Gardner XL-835. On a mesuré les barres d'essai quant à leur résistance au choc Izod sur barreau entaillé. On a obtenu les résultats qui suivent :

TABLEAU 1

Mélanges de polycarbonate et de silicone-polycarbonate

25	Méthode	% en poids de siloxane	Facteur de trans- mission (%)	Voile (%)	Résilience Izod (-60°C)
	Et ₃ N ou CTP	0,0	90,2	1,8	cassant
	Et ₃ N	5,0	46,1	88,2	12,0
	CTP	5,0	75,0	27,8	13,9
30	Et ₃ N	1,0	67,2	49,0	NA
	CTP	1,0	84,1	7,4	NA

Les résultats qui précèdent montrent que des mélanges de polycarbonate et de copolymère séquencé de silicone-polycarbonate fabriqués par la méthode CTP possédaient un facteur de transmission supérieur et un voile réduit en comparaison du polycarbonate mélangé à un copolymère séquencé de silicone-polycarbonate fabriqué par la méthode à l' Et_3N .

TABLEAU 2

Copolymères de silicone-polycarbonate comportant de 0 à 5% en poids de siloxane

Méthode	% en poids de siloxane	Facteur de transmission (%)	Voile (%)	Résilience Izod (-60°C)
15 Et_3N ou CTP	0,0	91,2	3,4	cassant
Et_3N	5,0	51,1	63,1	12,5
CTP	5,0	86,5	6,9	13,6
CTP	1,0	89,0	5,2	NA

Les résultats présentés dans le tableau 2 illustrent également l'amélioration notable du facteur de transmission et de la réduction du voile que l'on peut obtenir avec le copolymère séquencé de silicone-polycarbonate préparé par la méthode CTP en comparaison de la méthode à l' Et_3N .

Bien que l'exemple ci-dessus concerne seulement quelques-uns des très nombreux paramètres que l'on peut utiliser pour la mise en oeuvre de la méthode précitée et qui peuvent être présents dans les copolymères et les mélanges de la présente invention, il faut bien comprendre que la présente invention concerne une bien plus grande variété de copolymères séquencés de silicone-

polycarbonate et de méthodes pour les fabriquer. Des paramètres opératoires supplémentaires et des copolymères séquencés de silicone-polycarbonate sont présentés dans la description qui précède le présent exemple.

REVENDICATIONS

1.- Procédé de fabrication d'un copolymère séquencé de silicone-polycarbonate qui peut être mélangé à du polycarbonate pour
5 donner un mélange de polycarbonates possédant une valeur de voile inférieure à environ 30, où le copolymère séquencé de silicone-polycarbonate comporte d'environ 0,5% à environ 80% en poids de polydiorganosiloxane chimiquement combiné avec une longueur de séquence moyenne d'environ 10 à environ 100 unités diorganosiloxy chimiquement
10 combinées, lequel procédé est caractérisé en ce que l'on

(A) ajoute du phosgène à du bisphénol dans des conditions réactionnelles interfaciales et à un pH compris entre environ 10 et environ 12, en présence d'une quantité d'un catalyseur de transfert de phases, qui est efficace pour catalyser la réaction entre le phosgène et le bisphénol jusqu'à
15 ce qu'environ 1 à environ 99% molaires de phosgène aient été additionnés, sur base des moles totaux de radicaux hydroxyle disponibles du bisphénol,

(B) abaisse le pH du mélange de (A) jusqu'à une valeur qui varie d'environ 8,0 à environ 9,0 et, tout en maintenant cette plage de pH, poursuit l'addition de phosgène au mélange jusqu'à ce que soient présents au moins
20 une quantité suffisante et jusqu'à environ 5% molaires, de phosgène, convenant à engendrer suffisamment de radicaux chloroformiate terminaux capables de réagir avec des radicaux hydroxyle de bisphénol disponibles et n'importe quels radicaux hydroxyaryle présents en position terminale du polydiorganosiloxane subséquentement ajouté au mélange pour satisfaire les
25 exigences relatives au pourcentage pondéral de polydiorganosiloxane souhaité dans le copolymère séquence de silicone-polycarbonate résultant,

(C) introduit dans le mélange de (B), le pourcentage pondéral prédéterminé de l'hydroxyarylpolydiorganosiloxane, sans ajout additionnel de phosgène,

30 (D) élève le pH du mélange résultant de (C) jusqu'à une valeur qui varie d'environ 10 à environ 12, et

(E) élimine tout excès de radicaux chloroformiate dans le mélange (D).

2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur de transfert de phases est un sel de méthyltributylammonium.

3.- Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les chloroformiates en excès sont éliminés par l'addition de triéthylamine.

5 4.- Procédé suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'hydroxyarylpolydiorganosiloxane est un polydiméthylsiloxane terminé par de l'eugénol.

5.- Procédé suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le polydiméthylsiloxane possède environ 40 à environ 60 unités
10 diméthylsiloxo.

6.- Procédé suivant l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le bisphénol est le bisphénol A.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 5877
BE 9500628

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	EP-A-0 374 508 (GEN ELECTRIC) 27 Juin 1990 * revendications 1-21 * * page 3, ligne 15 - page 5, ligne 39 * ---	1-3,7-9	C08G77/448 C08G64/18 C08L69/00
X	EP-A-0 434 848 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO) 3 Juillet 1991 * revendication 1 * * page 5, ligne 22 - ligne 26 * * page 5, ligne 41 - ligne 45 * * page 7, ligne 15 - ligne 50 * ---	1-3,7	
X	EP-A-0 522 751 (GEN ELECTRIC) 13 Janvier 1993 * revendication 1 * ---	1-4	
X	EP-A-0 524 731 (GEN ELECTRIC) 27 Janvier 1993 * revendications 1,8 * ---	1,5	
X	US-A-4 600 632 (PAUL WINFRIED ET AL) 15 Juillet 1986 * revendication 1 * * colonne 4, ligne 31 - colonne 5, ligne 17 * ---	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
A	EP-A-0 595 141 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO) 4 Mai 1994 * revendications 1,2 * * page 3, ligne 5 - ligne 9 * * page 5, ligne 33 - ligne 38 * -----	1	C08G C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 Novembre 1996		Depijper, R	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 5877
BE 9500628

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

22-11-1996

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0374508	27-06-90	JP-A- 2219820	03-09-90
		JP-B- 6062777	17-08-94
EP-A-0434848	03-07-91	DE-D- 69022567	26-10-95
		DE-T- 69022567	22-02-96
		ES-T- 2080147	01-02-96
		WO-A- 9100885	24-01-91
		US-A- 5502134	26-03-96
EP-A-0522751	13-01-93	JP-A- 5247195	24-09-93
		JP-B- 7091375	04-10-95
EP-A-0524731	27-01-93	JP-A- 5186675	27-07-93
		JP-B- 8032820	29-03-96
US-A-4600632	15-07-86	DE-A- 3414116	24-10-85
		EP-A- 0162245	27-11-85
		JP-A- 60233126	19-11-85
EP-A-0595141	04-05-94	JP-A- 6192412	12-07-94
		JP-A- 6279668	04-10-94
		BR-A- 9304358	10-05-94
		US-A- 5451632	19-09-95