

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7586817号
(P7586817)

(45)発行日 令和6年11月19日(2024.11.19)

(24)登録日 令和6年11月11日(2024.11.11)

(51)国際特許分類

C 08 L	69/00 (2006.01)	F I	C 08 L	69/00
C 08 K	3/34 (2006.01)		C 08 K	3/34
C 08 K	5/5399(2006.01)		C 08 K	5/5399
C 08 L	51/04 (2006.01)		C 08 L	51/04
C 08 L	83/10 (2006.01)		C 08 L	83/10

請求項の数 16 (全35頁)

(21)出願番号 特願2021-529736(P2021-529736)
 (86)(22)出願日 令和1年11月4日(2019.11.4)
 (65)公表番号 特表2022-510884(P2022-510884
 A)
 (43)公表日 令和4年1月28日(2022.1.28)
 (86)国際出願番号 PCT/EP2019/080067
 (87)国際公開番号 WO2020/108922
 (87)国際公開日 令和2年6月4日(2020.6.4)
 審査請求日 令和4年11月2日(2022.11.2)
 (31)優先権主張番号 18209203.1
 (32)優先日 平成30年11月29日(2018.11.29)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 欧州特許庁(EP)

(73)特許権者 515266223
 コベストロ、ドイチュラント、アクチエ
 ンゲゼルシャフト
 COVESTRO DEUTSCHLA
 ND AG
 ドイツ連邦共和国 51373 レーバーク
 ーゼン、カイザー - ビルヘルム アレー
 、60
 (74)代理人 110000796
 弁理士法人三枝国際特許事務所
 エッケル トーマス
 (72)発明者 ドイツ国 41540 ドルマーゲン ブ
 ファウエンシュトラーセ 51
 (72)発明者 マイヤー アレクサンダー
 ドイツ国 40489 デュッセルドルフ
 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ホスファゼン及びシリコーン／アクリレート耐衝撃性改質剤を含有するSiCoPCプレンド

(57)【特許請求の範囲】**【請求項1】**

以下の成分：

- A) 42重量%～80重量%の芳香族ポリカーボネート及び芳香族ポリエステルカーボネートからなる群より選択される少なくとも1種のポリマーと、
- B) 2重量%～38重量%の少なくとも1つのポリシロキサン-ポリカーボネートブロック共縮合物と、
- C) 1重量%～15重量%の少なくとも1つのゴム変性グラフトポリマーであって、
 C.1) 前記グラフトポリマーCに対して5重量%～95重量%の少なくとも1つのビニルモノマーから構成されるシェル、及び、
 C.2) 前記グラフトポリマーCに対して95重量%～5重量%のシリコーン-アクリレート複合ゴムから構成されるグラフト基材、
 を含む、ゴム変性グラフトポリマーと、
- D) 2重量%～10重量%の少なくとも1つのホスファゼンと、
- E) 0重量%～10重量%の少なくとも1つの添加剤と、
 を含有する又はこれらのみからなる、熱可塑性成形コンパウンドを製造するための組成物。

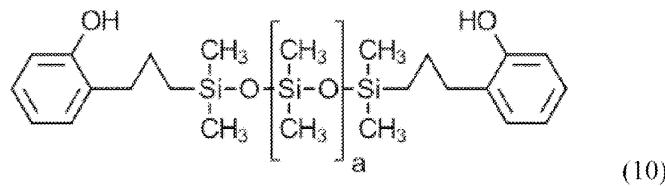
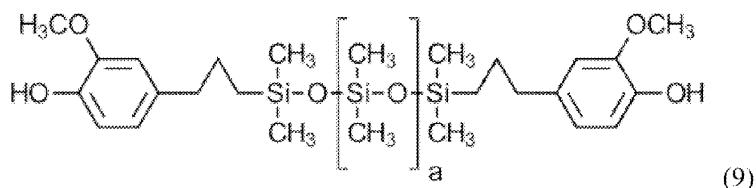
【請求項2】

前記グラフト基材C.2は、20重量%～80重量%のシリコーンゴム及び80重量%～20重量%のポリアルキル(メタ)アクリレートゴムを含有することを特徴とする、請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】

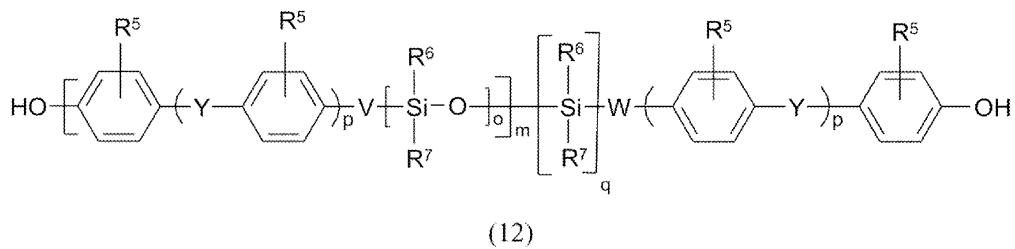
前記成分 B は、以下の構造 9、構造 10、及び構造 12：

【化 1】



(式中、式(9)及び式(10)におけるaは、それぞれの場合に¹H-NMR分光法によって決定される、10~400の平均数を表す)。

【化 2】



(式中、

R⁵は、水素又はC₁~C₄アルキルを表し、

R⁶及びR⁷は、互いに独立して、C₁~C₄アルキルを表し、

Yは、単結合、-CO-、-O-、C₁~C₅-アルキレン、C₂~C₅-アルキリデン、又はC₁~C₄-アルキルによって一置換若しくは多置換されていてもよいC₅~C₆-シクロアルキリデン基を表し、

Vは、酸素、C₁~C₆アルキレン、又はC₂~C₅-アルキリデンを表し、

Wは、単結合、S、C₁~C₆-アルキレン又はC₂~C₅-アルキリデンを表し、ここで、qが1を表す場合にWは単結合ではなく、

p及びqはそれぞれ、互いに独立して0又は1を表し、

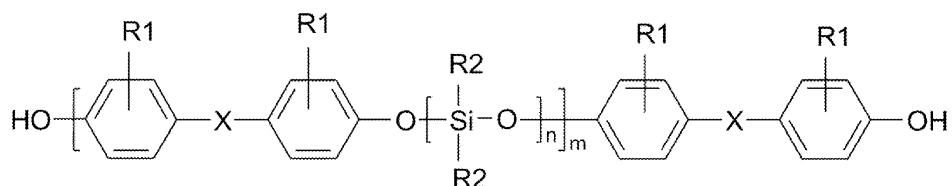
oは、それぞれの場合に¹H-NMR分光法によって決定される、10~400の繰返単位の平均数を表し、かつ、

mは、それぞれの場合に¹H-NMR分光法によって決定される、1~6の繰返単位の平均数を表す)の少なくとも1つから誘導されるシロキサンプロックを含むことを特徴とする、請求項1又は2に記載の組成物。

【請求項 4】

前記成分 B は、以下の構造：

【化 3】



(式中、

R₁は、水素、C₁、Br、C₁～C₄-アルキルを表し、R₂は、独立して、アリール又はアルキルを表し、

Xは、単結合、C₁～C₅-アルキレン、C₂～C₅-アルキリデン、C₅～C₁₂-シクロアルキリデン、-O-、-SO-、-CO-、-S-、-SO₂-を表し、

nは、¹H-NMR分光法によって決定される、10から150の間の数であり、mは、¹H-NMR分光法によって決定される、1～10の数である)から誘導されるシロキサンブロックを含むことを特徴とする、請求項1又は2に記載の組成物。

【請求項5】

前記成分Bは、2重量%～20重量%の割合のシロキサンブロックを含むことを特徴とする、請求項1～4のいずれか一項に記載の組成物。

10

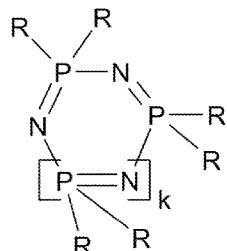
【請求項6】

成分C.1としてメチルメタクリレートが使用されることを特徴とする、請求項1～5のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項7】

成分Dは、式(15b)：

【化4】



(15b),

20

(式中、

kは、1又は1～10の整数を表し、

ここで、三量体の含有量(k=1)は、成分Cに対して60mol%～98mol%であり、かつ、

Rは、それぞれの場合同一又は異なり、アミン基、それぞれの場合に任意にハロゲン化されたC₁～C₈-アルキル、C₁～C₈-アルコキシ、それぞれの場合に任意にアルキル置換された、及び/又はハロゲン置換されたC₅～C₆-シクロアルキル、それぞれの場合に任意にアルキル置換された、及び/又はハロゲン置換された、及び/又はヒドロキシリ置換されたC₆～C₂₀-アリールオキシ、それぞれの場合に任意にアルキル置換された、及び/又はハロゲン置換されたC₇～C₁₂-アラルキル、又はハロゲン基、又はOH基を表す)の環状ホスファゼンであることを特徴とする、請求項1～6のいずれか一項に記載の組成物。

30

【請求項8】

成分Dは、R=フェノキシである環状ホスファゼンであることを特徴とする、請求項7に記載の組成物。

【請求項9】

それぞれの場合に成分Dに対して、65mol%～85mol%の三量体の割合(k=1)、10mol%～20mol%の四量体の割合(k=2)、5mol%～15mol%のより高次のオリゴマーのホスファゼンの割合(k=3、4、5、6及び7)、及び0mol%～1mol%のk=8のホスファゼンオリゴマーの割合を有することを特徴とする、請求項7又は8に記載の組成物。

40

【請求項10】

前記成分Eは、タルクを含有することを特徴とする、請求項1～9のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項11】

50重量%～70重量%の前記成分Aと、

50

15重量%～35重量%の前記成分Bと、
 5重量%～11重量%の前記成分Cと、
 4重量%～8重量%の前記成分Dと、
 0.2重量%～5重量%の前記成分Eと、
 を含有する、請求項1～10のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項12】

成分A、成分B、成分C、成分D、及び成分Eのみからなる、請求項1～11のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項13】

成形コンパウンドの製造のための、請求項1～12のいずれか一項に記載の組成物の使用。10

【請求項14】

請求項1～12のいずれか一項に記載の組成物から製造された成形コンパウンド。

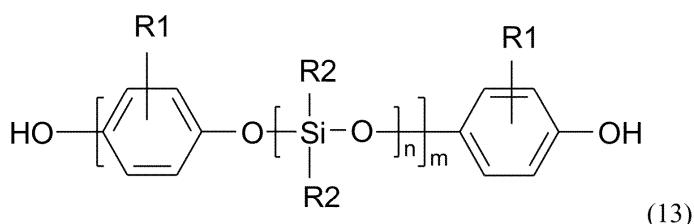
【請求項15】

請求項1～12のいずれか一項に記載の組成物、又は請求項14に記載の成形コンパウンドから得ることができる成形品。

【請求項16】

前記成分Bは、以下の構造：

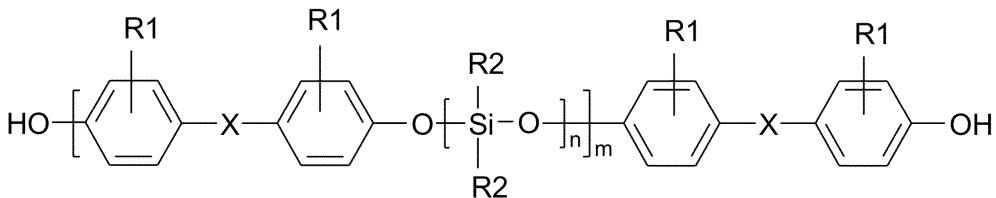
【化5】



20

及び

【化6】



30

(式中、

R1は、水素、C1、Br、C1～C4-アルキルを表し、

R2は、独立して、アリール又はアルキルを表し、

Xは、単結合、C1～C5-アルキレン、C2～C5-アルキリデン、C5～C12-シクロアルキリデン、-O-、-SO-、-CO-、-S-、-SO2-を表し、

nは、¹H-NMR分光法によって決定される、10から150の間の数であり、

mは、¹H-NMR分光法によって決定される、1.5～5の数である)から誘導されるシロキサンブロックを含むことを特徴とする、請求項1に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱可塑性成形コンパウンドを製造するためのポリカーボネート及びポリシリコン-ポリカーボネートブロック共縮合物（以下、SiCoPC又はシリコン含有ブロック共縮合物とも呼ばれる）を基礎とする組成物、成形コンパウンド自体、成形品を製

40

50

造するための上記組成物又は上記成形コンパウンドの使用、並びに成形品自体に関する。

【背景技術】

【0002】

他の熱可塑性プラスチックとのブレンドを含むポリカーボネート組成物は長い間知られている。この組成物中の成分及びそれらの割合を変えることにより、該組成物のコンパウンドィングによって得られる成形コンパウンド及び該成形コンパウンドから製造される成形品の熱的特性、レオロジー特性、及び機械的特性を広範囲にわたる特定の要求に適合させることが可能となる。

【0003】

さらに、多数の特許出願では、これらはゴム変性グラフトポリマーを使用することにより、韌性特性に関して改善され得ることが述べられている。リン含有難燃剤の使用により非常に良好な難燃性が達成され得ることも知られている。

10

【0004】

しかしながら、例えばリン酸エステル等の幾つかの難燃剤は、韌性を低下させ、可塑化作用を有するため、これらを使用することにより耐熱性も損なわれる。したがって、代替的にホスファゼンが難燃剤として使用され得る。ホスファゼンはリン酸エステルよりも費用効果が低く、溶融流動性を低下させるものの、良好な耐熱性とともに一般的に同様に許容可能な韌性特性の達成を可能にする。

【0005】

ポリシロキサン - ポリカーボネートブロック共縮合物は、一部の例では、例えば低温衝撃強度 / 低温ノッチ衝撃強度、耐薬品性及び野外耐候性並びに劣化特質及び耐燃性等の重要な特性に関して、従来のポリカーボネート（例えば、ビスフェノール A ベースのホモポリカーボネート）に対して利点を示すことが知られている。

20

【0006】

これらのポリシロキサン - ポリカーボネートブロック共縮合物は、単独で又はホモポリカーボネートと一緒に、耐衝撃性改質剤及び難燃剤と組み合わせても使用することができる。

【0007】

特許文献 1 は、ポリカーボネート、ポリカーボネート - シロキサンコポリマー、耐衝撃性改質剤、及び難燃剤を含有する難燃化された熱可塑性組成物を開示している。耐衝撃性改質剤は、好ましくは、ブチルアクリレートベースのゴムを基礎とし、ビスフェノール A ジホスフェート (B D P) が難燃剤として挙げられている。この組成物は、良好な難燃性とともに衝撃強度及び流動性等の良好な物理的特性を特徴とする。

30

【0008】

特許文献 2 は、ポリカーボネート - シロキサンコポリマー、無機充填剤、及びリン酸エステルベースの難燃剤を含有するポリカーボネート組成物を開示している。この組成物は、薄肉での良好な難燃性及び良好な機械的特性を特徴とする。

【0009】

特許文献 3 は、ポリカーボネート、ポリカーボネート - シロキサンコポリマー、耐衝撃性改質剤、及びホスファゼンを含有する難燃化組成物を開示している。記載される耐衝撃性改質剤には、例えば、M B S、A B S、シリコーン / アクリレートベースの改質剤、A S A 及び A E S が含まれる。難燃剤としてホスファゼンを使用すると、良好な耐熱性とともに良好な韌性及び難燃性が達成される。

40

【0010】

特許文献 4 は、ポリカーボネート、ポリカーボネート - シロキサンコポリマー、補強剤、リン系難燃剤、及び任意に耐衝撃性改質剤を含有する難燃性ポリマー組成物を開示している。適切な難燃剤は、リン酸エステル及びホスファゼンである。この組成物は、良好な剛性及び韌性とともに良好な加工性、外観、及び薄肉での難燃性を特徴とする。

【0011】

特許文献 5 は、少なくとも 1 つのポリカーボネート、少なくとも 1 つの耐衝撃性改質剤

50

、少なくとも 1 つの無機充填剤、及び少なくとも 1 つの難燃剤を含有する熱可塑性組成物を開示している。この組成物は、材料に剛性、韌性、流動性、難燃性、及び耐熱性に関する高い要求が課される物品に使用され得る。

【 0 0 1 2 】

特許文献 6 は、ポリカーボネート、ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサンコポリマー、及びホスファゼンを含有する透明な熱可塑性成形コンパウンドを開示している。この成形コンパウンドは、ドリップ防止剤を含有せず、良好な韌性、流動性、及び難燃性を特徴とする。

【 0 0 1 3 】

特許文献 7 は、ポリカーボネートと、シリコーンゴム、シリコーン - アクリレートゴム及びアクリレートゴムから選択されるグラフト基材を有するゴム変性グラフトポリマーと、ホスファゼンとを含有する組成物を開示している。この組成物は、良好な耐熱性、難燃性、ノッチ衝撃強度、及び耐薬品性を実現する。

【 0 0 1 4 】

しかしながら、一部の用途では、開示された成形コンパウンド及び該成形コンパウンドから製造された成形品は、機械的特性、加水分解安定性、及び耐薬品性のバランスの点でまだ十分ではない。

【 0 0 1 5 】

さらに、ポリシロキサン - ポリカーボネートブロック共縮合物もグラフトポリマーも成形品の表面品質に悪影響を与える可能性がある。さらに、ポリシロキサン - ポリカーボネートブロック共縮合物は、例えばビスフェノール A ベースのホモポリカーボネートよりも製造に費用がかかる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 1 6 】

【文献】米国特許出願公開第 2007 / 0149722 号

【文献】欧州特許第 1713863 号

【文献】米国特許出願公開第 2013 / 0317143 号

【文献】国際公開第 2015 / 065611 号

【文献】国際公開第 2015 / 022676 号

【文献】特開 2015 - 034191 号

【文献】国際公開第 2014 / 086800 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 7 】

したがって、上述の特性に関して改善された全体的なプロファイルを提供する熱可塑性成形コンパウンドを製造するための難燃化組成物を製造することが望まれている。成形コンパウンドは、良好な表面特性を有する成形品に加工可能であることが好ましい。

【 0 0 1 8 】

特に、成形品は、低温での良好なノッチ衝撃強度、良好な多軸韌性、すなわち、貫通試験における多軸韌性、高い剛性（引張弾性率）、加水分解により誘発される分子量低下及び薬品の影響に対する安定性、並びに好ましくは重大な表面欠陥のない高光沢を示すことが望まれている。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 9 】

目下、驚くべきことに、以下の成分：

A) 42 重量 % ~ 80 重量 %、好ましくは 45 重量 % ~ 75 重量 %、特に好ましくは 50 重量 % ~ 70 重量 % の芳香族ポリカーボネート及び芳香族ポリエステルカーボネートからなる群より選択される少なくとも 1 種のポリマーと、

B) 2 重量 % ~ 38 重量 %、好ましくは 5 重量 % ~ 35 重量 %、特に好ましくは 15 重量

10

20

30

40

50

%～35重量%の少なくとも1つのポリシロキサン-ポリカーボネートブロック共縮合物と、

C) 1重量%～15重量%、好ましくは4重量%～12重量%、特に好ましくは5重量%～11重量%の少なくとも1つのゴム変性グラフトポリマーであって、

C. 1) 上記グラフトポリマーCに対して5重量%～95重量%、好ましくは7重量%～50重量%、特に好ましくは10重量%～30重量%の少なくとも1つのビニルモノマーのシェル、及び、

C. 2) 上記グラフトポリマーCに対して95重量%～5重量%、好ましくは93重量%～50重量%、特に好ましくは90重量%～70重量%のシリコーン-アクリレート複合ゴムのグラフト基材、

を含む、ゴム変性グラフトポリマーと、

D) 2重量%～10重量%、好ましくは3重量%～8重量%、特に好ましくは4重量%～8重量%の少なくとも1つのホスファゼンと、

E) 0重量%～10重量%、好ましくは0.1重量%～7重量%、特に好ましくは0.2重量%～5重量%の少なくとも1つの添加剤と、

を含有する又はこれらのみからなる、熱可塑性成形コンパウンドを製造するための組成物によって、有利な特性が示されることが見出された。

【0020】

好ましい実施の形態では、上記組成物は、少なくとも90重量%、より好ましくは少なくとも95重量%、特に好ましくは100重量%が成分A、成分B、成分C、成分D、及び成分Eのみからなる。

【0021】

成分A

本発明の文脈におけるポリカーボネートには、ホモポリカーボネートだけでなく、コポリカーボネート及び/又はポリエステルカーボネートも含まれ、ポリカーボネートは、既知のように線状又は分岐状であり得る。本発明によれば、ポリカーボネートの混合物を使用することも可能である。

【0022】

芳香族ポリカーボネート及びポリエステルカーボネートの重量平均分子量 M_w は、GP C(ビスフェノールAベースのポリカーボネートを標準として使用する塩化メチレン中のゲル浸透クロマトグラフィー)によって測定される、15000g/mol～40000g/molの範囲、好ましくは20000g/mol～35000g/molの範囲、より好ましくは23000g/mol～33000g/molの範囲である。

【0023】

本発明により使用されるポリカーボネート中のカーボネート基の最大80mol%、好ましくは20mol%～50mol%の部分を、芳香族ジカルボン酸エステル基によって置き換えることができる。炭酸からの酸基と芳香族ジカルボン酸からの酸基との両方を分子鎖へと組み込むこの種のポリカーボネートは、芳香族ポリエステルカーボネートと呼称される。本発明の文脈において、芳香族ポリエステルカーボネートは、熱可塑性芳香族ポリカーボネートという総称によって包含される。

【0024】

ポリカーボネートは、既知のように、ジフェノール、炭酸誘導体、任意に連鎖停止剤、及び任意に分岐剤から製造され、ポリエステルカーボネートは、炭酸誘導体の一部を芳香族ジカルボン酸又はジカルボン酸の誘導体によって、芳香族ポリカーボネート中のカーボネート構造単位が芳香族ジカルボン酸エステル構造単位によって置き換えられるべき程度に応じた度合いで置き換えることによって製造される。

【0025】

ポリカーボネートの製造に適したジヒドロキシアリール化合物は、式(1)：



(式中、Zは、6個～30個の炭素原子を有し、1つ以上の芳香族環を含み得て、置換さ

10

20

30

40

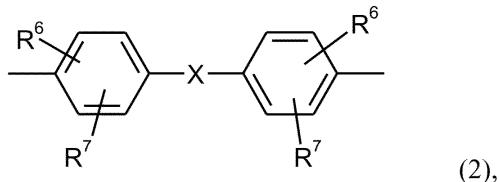
50

れでいてもよく、かつ架橋要素として脂肪族基又は環状脂肪族基又はアルキルアリール又はヘテロ原子を有し得る芳香族基である)の化合物である。

【0026】

式(1)中のZが式(2)：

【化1】



(式中、

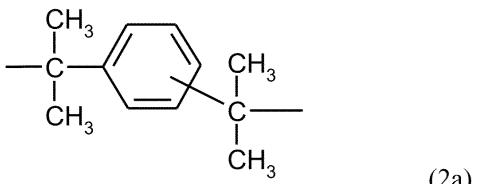
R⁶及びR⁷は、互いに独立して、H、C₁～C₁₈-アルキル、C₁～C₁₈-アルコキシ、C₁若しくはBr等のハロゲン、又はそれぞれの場合に任意に置換されたアリール若しくはアラルキル、好ましくはH又はC₁～C₁₂-アルキル、特に好ましくはH又はC₁～C₈-アルキル、非常に特に好ましくはH又はメチルを表し、かつ、

Xは、単結合、-SO₂-、-CO-、-O-、-S-、C₁～C₆-アルキレン、C₂～C₅-アルキリデン、又はC₁～C₆-アルキル、好ましくはメチル若しくはエチルによって置換されていてもよいC₅～C₆-シクロアルキリデンを表し、或いはヘテロ原子を含む更なる芳香族環に任意に縮合されていてもよいC₆～C₁₂-アリーレンを表す)の基である場合が好ましい。

【0027】

Xが単結合、C₁～C₅-アルキレン、C₂～C₅-アルキリデン、C₅～C₆-シクロアルキリデン、-O-、-SO-、-CO-、-S-、-SO₂-、又は式(2a)：

【化2】



(2a).

の基を表す場合が好ましい。

【0028】

ジヒドロキシアリール化合物(ジフェノール)の例は、ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシジフェニル、ビス(ヒドロキシフェニル)アルカン、ビス(ヒドロキシフェニル)シクロアルカン、ビス(ヒドロキシフェニル)アリール、ビス(ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(ヒドロキシフェニル)スルホキシド、1,1'-ビス(ヒドロキシフェニル)ジイソプロピルベンゼン、並びにこれらの環アルキル化化合物及び環ハロゲン化化合物である。

【0029】

本発明による使用のためのポリカーボネートを製造するのに適したジフェノールは、例えば、ヒドロキノン、レゾルシノール、ジヒドロキシジフェニル、ビス(ヒドロキシフェニル)アルカン、ビス(ヒドロキシフェニル)シクロアルカン、ビス(ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(ヒドロキシフェニル)スルホキシド、1,1'-ビス(ヒドロキシフェニル)ジイソプロピルベンゼン、並びにこれらのアルキル化化合物、環アルキル化化合物、及び環ハロゲン化化合物である。

【0030】

10

20

30

40

50

好ましいジフェノールは、4, 4' -ジヒドロキシジフェニル、2, 2 -ビス(4 -ヒドロキシフェニル) - 1 - フェニルプロパン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) 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、2, 4 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - メチルブタン、1, 3 - ビス[2 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - プロピル] ベンゼン(ビスフェノールM)、2, 2 - ビス(3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、ビス(3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) メタン、2, 2 - ビス(3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、ビス(3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) スルホン、2, 4 - ビス(3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - メチルブタン、1, 3 - ビス[2 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - プロピル] ベンゼン、及び1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン(ビスフェノールTMC)である。
10

【0031】

特に好ましいジフェノールは、4, 4' -ジヒドロキシジフェニル、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) 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、2, 2 - ビス(3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、及び1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン(ビスフェノールTMC)である。

【0032】

最も好ましいのは、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) プロパン(ビスフェノールA)である。
20

【0033】

これらの適切なジフェノール及び他の適切なジフェノールは、例として、米国特許第2999835号、米国特許第3148172号、米国特許第2991273号、米国特許第3271367号、米国特許第4982014号、及び米国特許第2999846号、獨国特許出願公開第1570703号、獨国特許出願公開第2063050号、獨国特許出願公開第2036052号、獨国特許出願公開第2211956号、及び獨国特許出願公開第3832396号、仏国公開特許第1561518号、モノグラフ「H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964, p. 28ff and p. 102ff」及び「D.G. Legrand, J.T. Bendler, Handbook of Polycarbonate Science and Technology, Marcel Dekker New York 2000, p. 72ff」に記載されている。
30

【0034】

ホモポリカーボネートの場合には、1つだけのジフェノールが使用され、コポリカーボネートの場合には、2つ以上のジフェノールが使用される。使用されるジフェノールは、合成に添加されるあらゆる他の化学物質及び助剤と同様に、それら自体の合成、取り扱い、及び貯蔵に由来する汚染物質で汚染されていてもよい。しかしながら、可能な限り高純度の原材料を使用することが望ましい。

【0035】

分子量調節に必要とされる単官能性連鎖停止剤、例えばフェノール又はアルキルフェノール、特にフェノール、p - t e r t - ブチルフェノール、イソオクチルフェノール、クミルフェノール、それらのクロロ炭酸エステル若しくはモノカルボン酸のアシル塩化物、又はこれらの連鎖停止剤の混合物は、ビスフェノキシド(複数の場合もある)と一緒に反応に供給されるか、或いはホスゲン若しくはクロロ炭酸末端基が反応混合物中に依然として存在するならば、又はアシル塩化物及びクロロ炭酸エステルが連鎖停止剤である場合には得られるポリマーの十分なフェノール末端基が利用可能である限りは、合成の任意の所望の時点で添加される。しかしながら、連鎖停止剤(複数の場合もある)が、ホスゲン化の後にホスゲンがもはや存在しないが触媒がまだ添加されていない位置若しくは時点で添加される場合、又は触媒の前に若しくは触媒と一緒に若しくは触媒と並行して添加される場合が好ましい。
40
50

【0036】

使用される分岐剤又は分岐剤混合物は、合成に同様に添加されるが、典型的には連鎖停止剤の前に添加される。典型的に使用される化合物は、トリスフェノール、クアテルフェノール (quaterphenols)、又はトリカルボン酸若しくはテトラカルボン酸のアシル塩化物、或いはポリフェノールの混合物若しくはアシル塩化物の混合物である。

【0037】

分岐剤として有用な3つ以上のフェノール性水酸基を有する化合物の幾つかは、例えば、フロログルシノール、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)ヘプト-2-エン、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、1,3,5-トリス(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、トリス(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)シクロヘキシリ]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、テトラ(4-ヒドロキシフェニル)メタンである。

10

【0038】

他の三官能性化合物は、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、トリメシン酸、シアヌル酸クロリド、及び3,3-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-オキソ-2,3-ジヒドロインドールである。

【0039】

好みしい分岐剤は、3,3-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-オキソ-2,3-ジヒドロインドール及び1,1,1-トリ(4-ヒドロキシフェニル)エタンである。

20

【0040】

使用される任意の分岐剤の量は、同様にそれぞれの場合に使用されるジフェノールのモル数に対して0.05mol%~2mol%である。

【0041】

分岐剤は、ジフェノール及び連鎖停止剤と一緒にアルカリ性水相中に初充填しても、又ホスゲン化の前に有機溶剤中に溶解させて添加してもよい。

【0042】

ポリカーボネートを製造するこれらの全ての措置は、当業者によく知られている。

30

【0043】

ポリエステルカーボネートを製造するのに適した芳香族ジカルボン酸は、例えば、オルトフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、tert-ブチルイソフタル酸、3,3'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ベンゾフェノンジカルボン酸、3,4'-ベンゾフェノンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、トリメチル-3-フェニルインダン-4,5'-ジカルボン酸である。

【0044】

芳香族ジカルボン酸の中で、テレフタル酸及び/又はイソフタル酸を使用することが特に好みしい。

40

【0045】

ジカルボン酸の誘導体には、ハロゲン化ジカルボニル及びジアルキルジカルボキシレート、特に、ジカルボニルクロリド及びジメチルジカルボキシレートが含まれる。

【0046】

カーボネート基は、本質的に化学量論的にも定量的にも芳香族ジカルボン酸エステル基によって置き換えられるため、反応物同士のモル比は最終的なポリエステルカーボネートにも反映される。芳香族ジカルボン酸エステル基は、ランダムに又はブロック状に組み込まれ得る。

【0047】

本発明により使用されるポリエステルカーボネートを含むポリカーボネートの好みしい

50

製造様式は、既知の界面法及び既知の溶融エステル交換法である（例えば、国際公開第2004/063249号、国際公開第2001/05866号、国際公開第2000/105867号、米国特許第5,340,905号、米国特許第5,097,002号、米国特許第5,717,057号を参照）。

【0048】

前者の場合、使用される酸誘導体は、好ましくはホスゲン及び任意にジカルボニル二塩化物であり、後者の場合、好ましくはジフェニルカーボネート及び任意にジカルボン酸ジエステルである。ポリカーボネート製造又はポリエステルカーボネート製造のための触媒、溶剤、後処理、反応条件等は、両方の場合において十分よく記載され、知られている。

【0049】

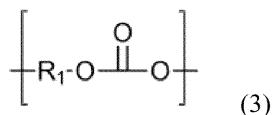
成分Aとして最も好ましく使用されるのは、ビスフェノールAベースの芳香族ポリカーボネートである。

【0050】

成分B

ポリシロキサン・ポリカーボネートブロック共縮合物は、以下の構造単位：

【化3】

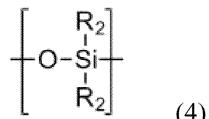


10

20

（式中、R₁は、二価の置換又は非置換の芳香族基、二価の線状又は環状の脂肪族基である、或いは構造単位（3）は、R₁が二価の置換若しくは非置換の芳香族基である又はR₁が二価の線状若しくは環状の脂肪族基であり、以下に挙げられる式（5）の使用されるジフェノールの重量%での合計に対して、芳香族のR₁基の割合が60重量%～100重量%であり、脂肪族基の割合が0重量%～40重量%である単位の混合物である）及び構造単位（4）：

【化4】



30

（式中、R₂は、それぞれ独立して、線状若しくは分岐状の脂肪族基、好ましくはC₁～C₁₂アルキル、特に好ましくはC₁～C₄アルキル、特にメチル、又は置換若しくは非置換の芳香族基、好ましくはフェニルである）を含むブロック共縮合物である。

【0051】

非常に特に好ましい構造単位（4）は、ジメチルシロキサン単位、又はジフェニルシロキサン単位、メチル/フェニルシロキサン単位、又はジメチルシロキサン単位及びジフェニルシロキサン単位の混合物である。

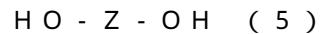
40

【0052】

成分Bは、好ましくは2重量%～20重量%、好ましくは3重量%～10重量%の式（4）の構造単位を含み、これは以下ではシロキサンブロックとも呼ばれる。

【0053】

構造単位（3）において、R₁は、好ましくは、式（5）：



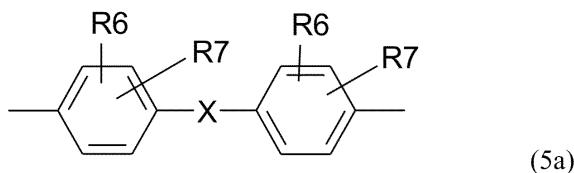
（式中、Zは、1つ以上の芳香族環を含み得て、置換されていてもよく、かつ架橋要素として脂肪族基又はアルキルアリール又はヘテロ原子を有し得る、6個～30個の炭素原子を有する芳香族基である）に相当するジヒドロキシアリール化合物から誘導される。

【0054】

50

式(5)中のZが式(5a)：

【化5】



(式中、

R6及びR7は、互いに独立して、H、C₁～C₁₈-アルキル、C₁～C₁₈-アルコキシ、C₁若しくはBr等のハロゲン、又はそれぞれの場合に任意に置換されたアリール若しくはアラルキルを表し、好ましくは互いに独立してH又はC₁～C₁₂-アルキル、特に好ましくはH又はC₁～C₈-アルキルを表し、非常に特に好ましくは互いに独立してH又はメチルを表し、かつ、

Xは、-CO-、-O-、-S-、C₁～C₆-アルキレン、C₂～C₅-アルキリデン、C₆～C₁₀-シクロアルキリデン、又はヘテロ原子を含む更なる芳香族環に任意に縮合されていてもよいC₆～C₁₂-アリーレンを表す)の基である場合が好ましい。

【0055】

XがC₁～C₅-アルキレン、C₂～C₅-アルキリデン、C₆～C₉-シクロヘキシリデン、-O-、-SO-、-CO-、-S-、-SO₂-、特に好ましくはイソプロピリデン、3,3,5-トリメチルシクロヘキシリデン又は酸素、特にイソプロピリデンを表す場合が好ましい。

【0056】

本発明によるSiCoPCの製造に適した式(5)のジフェノールの例には、ヒドロキノン、レゾルシノール、ビス(ヒドロキシフェニル)アルカン、ビス(ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(ヒドロキシフェニル)スルホキシド、'，'-ビス(ヒドロキシフェニル)ジイソプロピルベンゼン、並びに更にはこれらのアルキル化化合物、環アルキル化化合物、及び環ハロゲン化化合物が含まれる。

【0057】

より好ましい式(5)のジフェノールは、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルプロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)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、2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、1,3-ビス[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン(ビスフェノールM)、2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2,4-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、1,3-ビス[2-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、及び1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンである。

【0058】

特に好ましい式(5)のジフェノールは、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(BPA)、ヒドロキノン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、及び2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンである。

【0059】

これらの適切なジフェノール及び更なる適切なジフェノールは市販されており、例えば

10

20

30

40

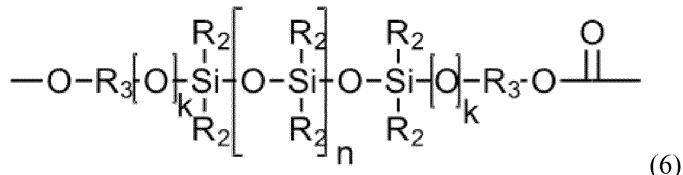
50

「H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964, p. 28 ff; p. 102 ff」及び「D. G. Legrand, J. T. Bendler, Handbook of Polycarbonate Science and Technology, Marcel Dekker New York 2000, p. 72 ff.」に記載されている。

【 0 0 6 0 】

一 実施の形態では、シロキサンプロックは、以下の構造（6）：

【化 6】



10

(式中、

R₂は、上記定義の通りであり、

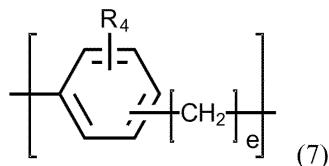
nは、それぞれの場合に¹H-NMR分光法によって決定される、10~400、好ましくは10~100、特に好ましくは15~50の平均数を表し、

k は、0 又は 1 を表す) を有し得る。

【 0 0 6 1 】

R₃は、それぞれ独立して、以下の構造要素(7)：

【化7】



20

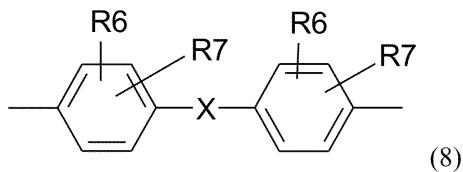
(式中、

R_4 は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン及び / 又は $C_1 \sim C_{10}$ 、好ましくは $C_1 \sim C_4$ の線状又は分岐状の、非置換又は一置換ないし四置換されたアルキル基又はアルコキシ基であり、ここで、これらのアルキル基及びアルコキシ基は、好ましくは非置換であり、 R_4 は、特に好ましくは水素であり、

30

e は、0 又は 2 ~ 12、好ましくは 2 ~ 6 の自然数であり、 e が 0 である場合に k は 1 である) 又は式(8) :

【化 8】



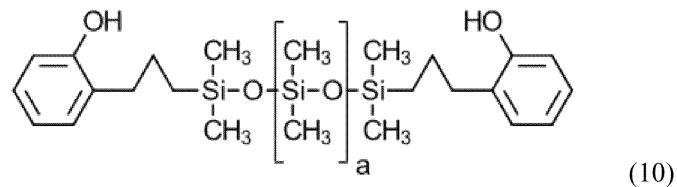
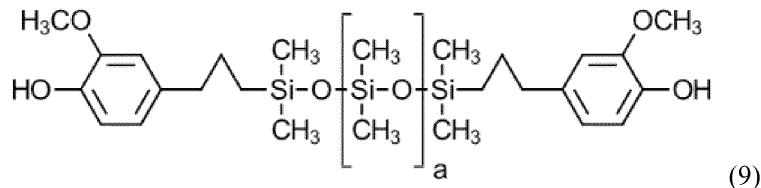
40

(式中、R₆、R₇及びXは、式(5a)について上記で定義した通りである)の構造要素を含む。

【 0 0 6 2 】

例として、かつ好ましくは、シロキサンプロックは、構造：

【化 9】



(式中、式(9)及び式(10)におけるaは、それぞれの場合に¹H-NMR分光法によって決定される、10~400、好ましくは10~100、特に好ましくは15~50の平均数を表す)を含み得る。

【0063】

本明細書に示される全てのシロキサンブロック及び成分B全体の¹H-NMR分光法は、重水素化塩素化溶剤、好ましくは重水素化クロロホルム又は重水素化ジクロロメタン中で実施され得る。適切な信号をそれぞれの場合に積分して比較する。

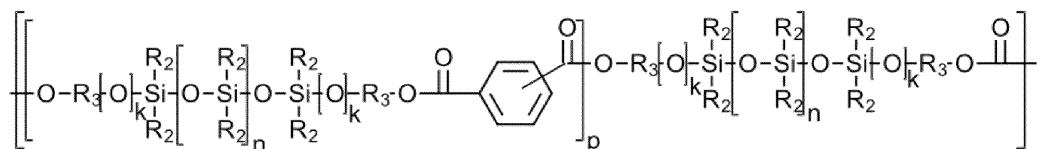
【0064】

例えは、構造9及び構造10では、0 ppmから0.5 ppmの間の化学シフトのSiCH₃プロトンの積分と、約2.6 ppmの化学シフトでの隣接CH₂の積分とを使用することによって、aが決定される。

【0065】

更なる実施の形態では、上述のシロキサンブロックを、テレフタル酸又はイソフタル酸を介して1回以上連結させて、以下の例示的な構造要素：

【化10】



(11)

(式中、

pは、0又は1を表し、

R₂、R₃、n及びkは、構造要素(6)について上記で定義した通りである)を得ることができる。

【0066】

ポリカーボネートとの反応又は式(5)若しくは式(5a)から誘導されたジフェノールとともにホスゲン若しくはジアリールカーボネートとの反応のための対応するシロキサンブロックは、それぞれ末端フェノール性OH基を有する。すなわち、

10

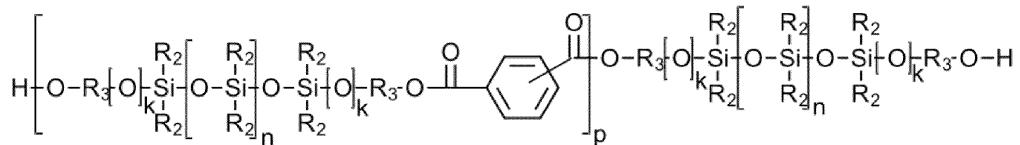
20

30

40

50

【化11】



(11a)

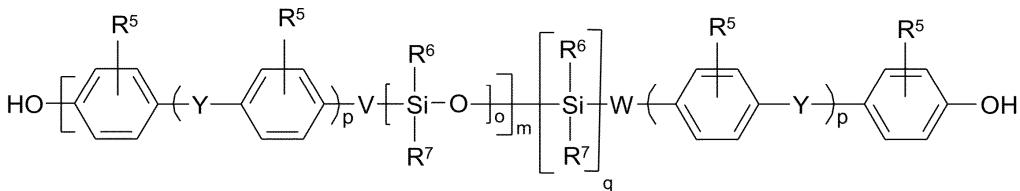
(式中、 R_2 、 R_3 、 n 、 k 及び p は、構造要素(11)について上記で定義した通りである)。

10

【0067】

シロキサンブロックが式(12)：

【化12】



(12)

20

のヒドロキシアリール末端の(ポリ)シロキサンである場合が特に好ましい。

【0068】

一般式(12)において、 R^5 は、水素、又は $C_1 \sim C_4$ -アルキル、 $C_1 \sim C_4$ -アルコキシ、好ましくは、水素、又はメチル、メチルオキシ、特に好ましくは水素を表す。

【0069】

R^6 及び R^7 は、互いに独立して、アリール、好ましくはフェニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、好ましくはメチル、特にメチルを表す。

【0070】

Y は、単結合、-CO-、-O-、 $C_1 \sim C_5$ -アルキレン、 $C_2 \sim C_5$ -アルキリデン、又は $C_1 \sim C_4$ -アルキルによって一置換若しくは多置換されていてもよい $C_5 \sim C_6$ -シクロアルキリデン基、好ましくは、単結合、-O-、イソプロピリデン、又は $C_1 \sim C_4$ -アルキルによって一置換若しくは多置換されていてもよい $C_5 \sim C_6$ -シクロアルキリデン基、特にイソプロピリデンを表す。

30

【0071】

V は、酸素、 $C_1 \sim C_6$ アルキレン、又は $C_2 \sim C_5$ -アルキリデン、好ましくは、単結合、酸素、 C_3 アルキレン、特に、酸素又はイソプロピリデンを表す。

【0072】

W は、単結合、S、 $C_1 \sim C_6$ -アルキレン又は $C_2 \sim C_5$ -アルキリデン、好ましくは単結合、 C_3 アルキレン又はイソプロピリデンを表し、ここで、 q が1を表す場合に W は単結合ではない。

40

【0073】

p 及び q はそれぞれ、互いに独立して0又は1を表す。

【0074】

\circ は、それぞれの場合に 1H -NMR分光法によって決定される、10~400、好ましくは10~100、特に好ましくは15~50の繰返単位の平均数を表す。

【0075】

\circ は、例えば、ブロックの2つの末端シロキサン単位、つまり $O-Si(CH_3)_2$ の積分(約0.2 ppmの化学シフト)に対する中央の $Si-CH_3$ プロトンの積分(約0.1 ppmの化学シフト)を使用して決定される。

50

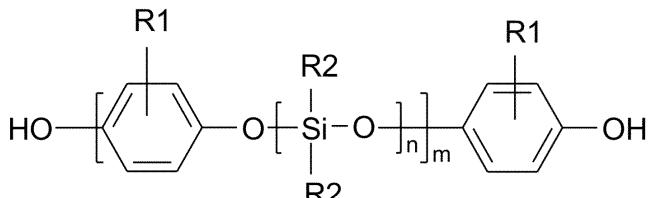
【0076】

m は、それぞれの場合に¹H-NMR分光法によって決定される、1~10、好ましくは1~6、特に好ましくは1.5~5の繰返単位の平均数を表す。

【0077】

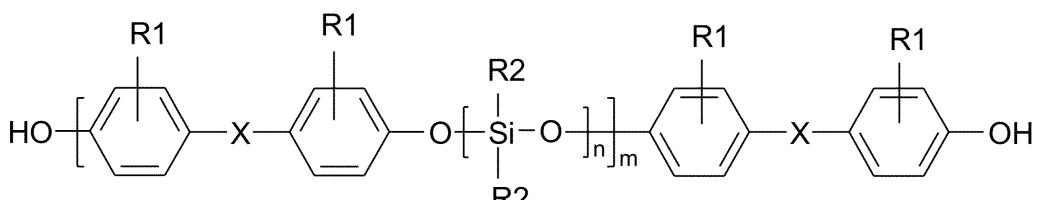
非常に特に好ましいのは、式(13)及び式(14)：

【化13】



(13)

10



(14)

20

(式中、

R1は、水素、C1、Br、C1~C4-アルキル、好ましくは水素又はメチル、特に好ましくは水素を表し、

R2は、互いに独立して、アリール又はアルキル、好ましくはメチルを表し、

Xは、単結合、-SO₂-、-CO-、-O-、-S-、C1~C6-アルキレン、C2~C5-アルキリデン、又はヘテロ原子を含む更なる芳香族環に任意に縮合されていてよいC6~C12-アリーレンを表し、

Xは、好ましくは、単結合、C1~C5-アルキレン、C2~C5-アルキリデン、C5~C12-シクロアルキリデン、-O-、-SO-、-CO-、-S-、-SO₂-、特に好ましくは単結合、イソプロピリデン、C5~C12シクロアルキリデン又は酸素、非常に特に好ましくはイソプロピリデンを表し、

nは、それぞれの場合に¹H-NMR分光法によって決定される、10~400、好ましくは10~100、特に好ましくは10~50の平均数を表し、かつ、

mは、それぞれの場合に¹H-NMR分光法によって決定される、1~10、好ましくは1~6、特に好ましくは1.5~5の平均数を表す)のシロキサンである。

【0078】

構造11、構造13、及び構造14におけるnの決定は、oについて上記した方法に従って行われる。

30

【0079】

mの決定には、末端のフェニル基、例えば、末端のビスフェノールA由来の単位でのプロトンの積分、及び中央のフェニル基、例えば、中央のビスフェノールA由来の単位でのプロトンの積分が使用される。

【0080】

特に良好な熱安定性及び色安定性を示すため、式14のシロキサンが最も好ましい。

【0081】

シロキサン成分、すなわちシロキサンブロックの重量平均分子量M_wは、ゲル浸透クロマトグラフィーによってBPA(ビスフェノールA)ポリカーボネート標準を使用して測

40

50

定される、好ましくは 3000 g/mol ~ 20000 g/mol、特に好ましくは 3500 g/mol ~ 15000 g/mol である。

【0082】

式(12)～式(14)のシロキサンの製造は、例えば、独国特許出願公開第3334782号及び独国特許出願公開第19710081号に記載されている。

【0083】

式(12)、式(13)、又は式(14)のシロキサン成分は、それぞれの場合に成分 A) 及び成分 B) に対して、0.5重量%～50重量%、好ましくは 1重量%～40重量%、特に好ましくは 2重量%～20重量%、非常に特に好ましくは 2.5重量%～10重量%の量で使用される。

10

【0084】

シロキサンブロックの製造は原則として知られており、これらは、例えば、米国特許出願公開第20130267665号に記載される方法によって製造され得る。

【0085】

ポリシロキサン - ポリカーボネートブロック共縮合物は、通常、ホスゲンを用いた界面法によってモノマーから工業的に製造される。ジフェノールカーボネートを使用する溶融エステル交換法によるこれらのポリシロキサン - ポリカーボネートブロック共縮合物の製造も知られている。

【0086】

界面法によるポリシロキサン - ポリカーボネートブロック共縮合物の製造は文献から知られており、例えば、米国特許出願公開第3189662号、米国特許出願公開第3419634号、独国特許出願公開第334782号、及び欧州特許第0122535号に記載されている。

20

【0087】

ビスフェノール、ジアリールカーボネート、シラノール末端のポリシロキサン、及び触媒からの溶融エステル交換法によるポリシロキサン - ポリカーボネートブロック共縮合物の製造は、米国特許第5227449号に記載されている。

【0088】

ポリシロキサン - ポリカーボネートブロック共縮合物を製造する反応性押出法も記載されている。これは、例えば、米国特許第5414054号及び米国特許第5821321号において公開されている。

30

【0089】

本発明によるポリシロキサン - ポリカーボネートブロック共縮合物は、好ましくは溶融エステル交換法において、より好ましくは反応性押出法において製造される。反応性押出法は、好ましくは、押出機又は高粘度反応器において溶融物中で以下の成分：

- a) 式(3)の少なくとも 1 つのポリマー含有構造単位、好ましくは芳香族ポリカーボネート、
- b) 好ましくは式 9、式 10、式 11a、式 12、式 13、式 14 のいずれかによる少なくとも 1 つのヒドロキシリアルアリール末端の(ポリ)シロキサンを、
- c) 任意に、例えば触媒等の少なくとも 1 つの添加剤を使用して、
混合及び反応させることを含む。

40

【0090】

押出機又は溶融反応器は、一軸スクリュー型反応器、二軸スクリュー型反応器、又は多軸スクリュー型反応器、例えば、遊星ローラー押出機又はリング押出機であり得る。大容量ニーダー反応器も関係し得る。

【0091】

上記方法は、単一の装置、例えば二軸スクリュー型押出機でも、又は 2 段階で、すなわち反応器の組み合わせにおいても実施され得る。反応器の組み合わせは、好ましくは、二軸スクリュー押出機等の予備反応器及び高粘度反応器のみからなる。

【0092】

50

上記方法は、好ましくは、280 ~ 400、好ましくは290 ~ 380、より好ましくは300 ~ 350の温度、及び0.001 mbar ~ 50 mbar、好ましくは0.005 mbar ~ 40 mbar、特に好ましくは0.02 mbar ~ 30 mbar、非常に特に好ましくは0.03 mbar ~ 5 mbarの圧力にて、好ましくは触媒の存在下で実施される。

【0093】

成分C

成分Cは、ゴム変性グラフトポリマーを含む。これらのグラフトポリマーは、
C.1 成分Cに対して5重量% ~ 95重量%、好ましくは7重量% ~ 50重量%、特に
好ましくは10重量% ~ 30重量%の少なくとも1つのビニルモノマーを、

C.2 成分Cに対して95重量% ~ 5重量%、好ましくは93重量% ~ 50重量%、特に好ましくは90重量% ~ 70重量%のシリコーン・アクリレート複合ゴムを基礎とする
1つ以上のゴム状グラフト基材上に、

含む。

【0094】

ポリマー鎖の形成にビニルモノマーが使用され、これらはグラフト基材C.2に化学的に結合される。

【0095】

グラフト基材は、10未満、好ましくは0未満、特に好ましくは-20未満のガラス転移温度を有する。

【0096】

ガラス転移温度は、規格DIN EN 61006による動的示差熱量測定(DSC)によって10K/分の昇温速度で測定され、T_gは中点温度として定義される(接線法)。

【0097】

グラフト基材C.2は一般に、0.05 μm ~ 10 μm、好ましくは0.1 μm ~ 5 μm、特に好ましくは0.2 μm ~ 1 μmの中央値粒子サイズ(d₅₀)を有する。

【0098】

中央値粒子サイズd₅₀は、それぞれの場合に、粒子の50重量%がそれを上回り、粒子の50重量%がそれを下回る直径である。中央値粒子サイズd₅₀は、超遠心分離によって測定され得る(W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. and Z. Polymere [polymers] 250 (1972), 782-1796)。

【0099】

モノマーC.1は、好ましくは、
C.1.1 C.1に対して50重量部 ~ 99重量部、好ましくは60重量部 ~ 80重量部、特に70重量部 ~ 80重量部のビニル芳香族化合物及び/又は環置換されたビニル芳香族化合物(例えば、スチレン、-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン)及び/又は(C₁ ~ C₈) - アルキルメタクリレート、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレートと、

C.1.2 C.1に対して1重量部 ~ 50重量部、好ましくは20重量部 ~ 40重量部、特に20重量部 ~ 30重量部のシアノ化ビニル(不飽和ニトリル、例えばアクリロニトリル及びメタクリロニトリル)及び/又は(C₁ ~ C₈) - アルキル(メタ)アクリレート、例えばメチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、及び/又は不飽和カルボン酸の誘導体(例えば、無水物及びイミド)、例えば無水マレイン酸及びN-フェニルマレイミドと、
の混合物である。

【0100】

好ましいモノマーC.1.1は、モノマーのスチレン、-メチルスチレン及びメチルメタクリレートのうちの少なくとも1つから選択され、好ましいモノマーC.1.2は、モノマーのアクリロニトリル、無水マレイン酸及びメチルメタクリレートのうちの少なくとも1つから選択される。特に好ましいモノマーは、C.1.1のスチレン及びC.1.

10

20

30

40

50

2 のアクリロニトリル又は C . 1 . 1 = C . 1 . 2 のメチルメタクリレートである。

【 0 1 0 1 】

グラフトコポリマー C は、フリーラジカル重合によって、例えば、乳化重合、懸濁重合、溶液重合又は塊状重合によって、好ましくは乳化重合又は塊状重合によって、特に乳化重合によって製造される。

【 0 1 0 2 】

グラフト基材 C . 2 のゲル含有量は、トルエン中の不溶性含分として測定されて、それ C . 2 に対して、少なくとも 30 重量%、好ましくは少なくとも 40 重量%、特に少なくとも 60 重量% である。

【 0 1 0 3 】

グラフト基材 C . 2 のゲル含有量は、適切な溶剤中で 25 にて、これらの溶剤中での不溶性含分として測定される (M. Hoffmann, H. Kroemer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977)。

【 0 1 0 4 】

よく知られているように、グラフトモノマーは、グラフト反応においてグラフト基材上に必ずしも完全にグラフトされるとは限らないので、グラフトポリマー C は、本発明によればグラフトモノマーのグラフト基材の存在下での(共)重合によって得られ、後処理中に一緒に得られる生成物も含むと理解されるべきである。したがって、これらの生成物は、グラフトモノマーの遊離(コ)ポリマー、すなわち、ゴムに化学的に結合されていない(コ)ポリマーも含み得る。

【 0 1 0 5 】

シリコーン - アクリレート複合ゴム又は異なるシリコーン - アクリレート複合ゴムの混合物がグラフト基材 C . 2 として使用される。これらのシリコーン - アクリレート複合ゴムは、好ましくは、5 重量% ~ 95 重量%、好ましくは 20 重量% ~ 80 重量%、特に好ましくは 25 重量% ~ 50 重量% のシリコーンゴム含分 C . 2 . 1 及び 95 重量% ~ 5 重量%、好ましくは 80 重量% ~ 20 重量%、特に好ましくは 75 重量% ~ 50 重量% のポリアルキル(メタ)アクリレートゴム含分 C . 2 . 2 を含有するグラフト活性部位を有する複合ゴムであり、挙げられた 2 つのゴム成分は互いに浸透し合って複合ゴムとなっているため本質的に分離不可能である。

【 0 1 0 6 】

シリコーンゴム及びポリアルキル(メタ)アクリレートゴムの特に好ましい割合により、良好な機械的特性、構成部品の良好な表面、及び加水分解による分子量低下及び薬品の影響に対する良好な耐性の特に有利な組み合わせがもたらされる。

【 0 1 0 7 】

シリコーン - アクリレート複合ゴムは知られており、例えば、米国特許第 5,807,914 号、欧州特許第 430134 号、及び米国特許第 4888388 号に記載されている。

【 0 1 0 8 】

C . 2 のシリコーン - アクリレート複合ゴムの適切なシリコーンゴム成分 C . 2 . 1 は、グラフト活性部位を有するシリコーンゴムであり、その製造方法は、例えば、米国特許第 2891920 号、米国特許第 3294725 号、独国特許出願公開第 3631540 号、欧州特許第 249964 号、欧州特許第 430134 号、及び米国特許第 4888388 号に記載されている。

【 0 1 0 9 】

C . 2 . 1 によるシリコーンゴムは、好ましくは、シロキサンモノマー単位、架橋剤又は分岐剤 (IV)、及び任意にグラフト剤 (V) を使用する乳化重合によって製造される。

【 0 1 1 0 】

好ましく使用されるシロキサンモノマー単位の例には、ジメチルシロキサン、又は少なくとも 3 員環、好ましくは 3 員環 ~ 6 員環の環状オルガノシロキサン、例えば、好ましくは、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメ

10

20

30

40

50

チルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサン、テトラメチルテトラフェニルシクロテトラシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサンが含まれる。

【0111】

有機シロキサンモノマーは、単独で又は2つ以上のモノマーを含む混合物の形で使用され得る。

【0112】

好ましくは使用される架橋剤又は分岐剤(IV)は、3つ又は4つ、特に好ましくは4つの官能性を有するシランベースの架橋剤である。好ましい例には、トリメトキシメチルシラン、トリエトキシフェニルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、及びテトラブロキシシランが含まれる。架橋剤は、単独で又は2つ以上の混合物で使用され得る。特に好ましいのは、テトラエトキシシランである。

10

【0113】

グラフト剤(V)の例には、-メタクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、-メタクリロイルオキシプロピルメトキシジメチルシラン、-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、-メタクリロイルオキシプロピルエトキシジエチルシラン、-メタクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、又はこれらの混合物が含まれる。

20

【0114】

シリコーンゴムの総重量に対して0重量%~20重量%のグラフト剤を使用することが好ましい。

【0115】

シリコーンゴムは、例えば、米国特許第2891920号及び米国特許第3294725号に記載される乳化重合によって製造され得る。

【0116】

シリコーン-アクリレート複合ゴムの適切なポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分C.2.2は、アルキルメタクリレート及び/又はアルキルアクリレート、架橋剤(VI)、及びグラフト剤(VII)から製造され得る。好ましいアルキルメタクリレート及び/又はアルキルアクリレートの例には、C₁~C₈-アルキルエステル、例えば、メチルエステル、エチルエステル、n-ブチルエステル、t-ブチルエステル、n-プロピルエステル、n-ヘキシリエステル、n-オクチルエステル、n-ラウリルエステル、及び2-エチルヘキシリエステル、ハロアルキルエステル、好ましくはクロロエチルアクリレート等のハロC₁~C₈-アルキルエステル、及びこれらのモノマーの混合物が含まれる。特に好ましくは、n-ブチルアクリレートである。

30

【0117】

シリコーン-アクリレートゴムのポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分に使用可能な架橋剤(VI)には、2つ以上の重合可能な二重結合を有するモノマーが含まれる。架橋モノマーの好ましい例は、3個~8個の炭素原子を有する不飽和モノカルボン酸と3個~12個の炭素原子を有する不飽和一価アルコール又は2個~4個のOH基及び2個~20個の炭素原子を有する飽和ポリオールとのエステル、例えば、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、及び1,4-ブチレングリコールジメタクリレートである。架橋剤は、単独で又は少なくとも2つの架橋剤の混合物で使用され得る。

40

【0118】

好ましいグラフト剤(VII)の例には、アリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、又はそれらの混合物が含まれる。架橋剤(VI)として、アリルメタクリレートも使用され得る。グラフト剤は、単独で又は少なくとも2つのグラフト剤の混合物で使用され得る。

50

【0119】

架橋剤(VI)及びグラフト剤(VII)の量は、シリコーン-アクリレートゴムのポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分の総重量に対して0.1重量%~20重量%である。

【0120】

シリコーン-アクリレート複合ゴムは、最初にC.2.1のシリコーンゴムを水性ラテックスの形で製造することによって製造される。次いで、このラテックスに、使用されるアルキルメタクリレート及び/又はアルキルアクリレート、架橋剤(VI)、及びグラフト剤(VII)を添加して、重合を行う。

【0121】

挙げられるシリコーン-アクリレート複合グラフトゴムは、モノマーC.1をゴム基材C.2にグラフトすることによって製造される。

【0122】

これは、例えば、欧州特許第249964号、欧州特許第430134号、及び米国特許第4888388号に記載される重合方法を使用して実施され得る。

【0123】

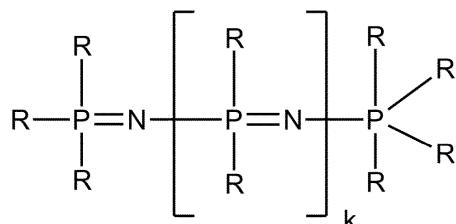
成分Cとして挙げられるシリコーン-アクリレート複合グラフトゴムは市販されている。例としては、三菱レイヨン株式会社のMetablen(商標)SX005、Metablen(商標)S-2001、及びMetablen(商標)S-2030が含まれる。

【0124】

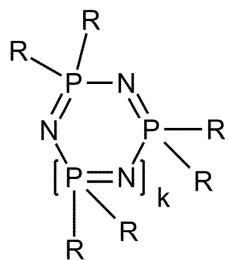
成分D

成分Dとして、ホスファゼン又は種々のホスファゼンの混合物が使用される。ホスファゼンは、式(15a)及び式(15b)：

【化14】



(15a),



(15b),

(式中、

Rは、それぞれの場合に同一又は異なり、

アミン基、

それぞれの場合に任意にハロゲン化された、好ましくはフッ素ハロゲン化された、より好ましくはモノハロゲン化されたC₁~C₈-アルキル、好ましくはメチル、エチル、ブロピル若しくはブチル、

C₁~C₈-アルコキシ、好ましくはメトキシ、エトキシ、プロポキシ若しくはブトキシ、

それぞれの場合に任意にアルキル置換された、好ましくはC₁~C₄-アルキル置換された、及び/又はハロゲン置換された、好ましくは塩素置換及び/又は臭素置換されたC

10

20

30

40

50

5 ~ C₆ - シクロアルキル、

それぞれの場合に任意にアルキル置換された、好ましくはC₁ ~ C₄ - アルキル置換された、及び / 又はハロゲン置換された、好ましくは塩素置換、臭素置換、及び / 又はヒドロキシル置換されたC₆ ~ C₂₀ - アリールオキシ、好ましくはフェノキシ、ナフチルオキシ、

それぞれの場合に任意にアルキル置換された、好ましくはC₁ ~ C₄ - アルキル置換された、及び / 又はハロゲン置換された、好ましくは塩素置換及び / 又は臭素置換されたC₇ ~ C₁₂ - アラルキル、好ましくはフェニル - C₁ ~ C₄ - アルキル、又は、

ハロゲン基、好ましくは塩素若しくはフッ素、又は、

O H 基、

を表し、

k は、0 又は1 ~ 15 の数、好ましくは1 ~ 10 の数である) の化合物である。

【0125】

例えは反応が不完全な出発物質から、式(15a)又は式(15b)のホスファゼンがリンでハロゲン置換されている場合に、リンでハロゲン置換されたこのホスファゼンの割合は、好ましくは1000 ppm未満、より好ましくは500 ppm未満である。

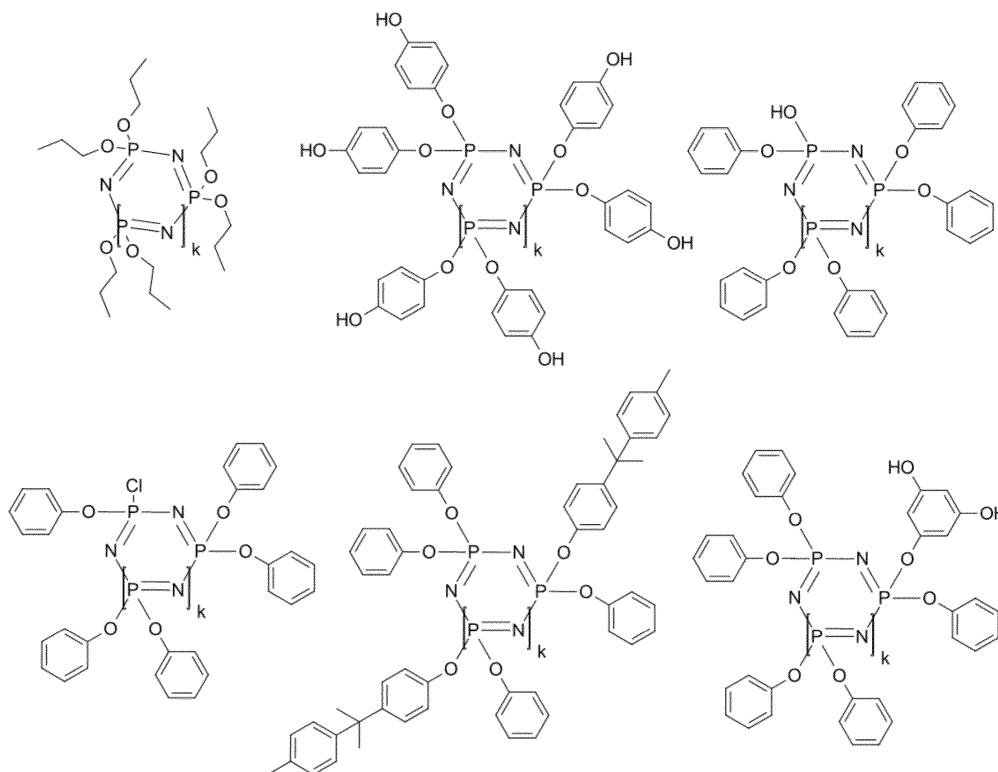
【0126】

更に好ましい実施の形態では、同一のRを有するホスファゼンのみが使用される。

【0127】

式(15b)の環状ホスファゼンが好ましく、プロポキシホスファゼン、フェノキシホスファゼン、メチルフェノキシホスファゼン、アミノホスファゼン及びフルオロアルキルホスファゼン、並びに更に以下の構造：

【化15】



を有するホスファゼンがより好ましい。

【0128】

前掲の化合物では、k = 1、2 又は3 である。

【0129】

60 mol % ~ 98 mol %、より好ましくは65 mol % ~ 85 mol %のk = 1 であるオリゴマー(C1)の割合を有する、式(16)：

10

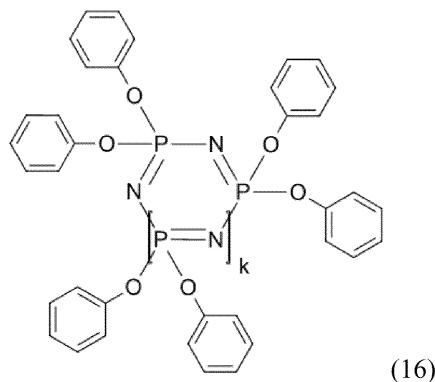
20

30

40

50

【化16】



10

による環状フェノキシホスファゼン（全てのR = フェノキシ）が非常に特に好ましい。

【0130】

成分Cは、成分Cに対して、65mol%～85mol%の三量体の割合（k=1）、10mol%～20mol%の四量体の割合（k=2）、5mol%～20mol%のより高次のオリゴマーのホスファゼンの割合（k=3、4、5、6及び7）、及び0mol%～2mol%のk=8のホスファゼンオリゴマーの割合を有するフェノキシホスファゼンであることが好ましい。

【0131】

ホスファゼン及びその製造は、例えば、欧州特許出願公開第728811号、獨国特許出願公開第1961668号、及び国際公開第97/40092号に記載されている。

20

【0132】

コンパウンド後であっても³¹P NMRによって、それぞれのブレンド試料中のホスファゼンのオリゴマーの組成を検出及び定量化することができる（化学シフト；三量体のδ：6.5 ppm～10.0 ppm；四量体のδ：-10 ppm～-13.5 ppm；より高次のオリゴマーのδ：-16.5 ppm～-25.0 ppm）。

【0133】

成分E

30

上記組成物は、成分Eとして、好ましくは、ドリップ防止剤、難燃性相乗剤、潤滑剤及び離型剤（例えば、ペンタエリスリトールテトラステアレート）、核形成剤、帯電防止剤、導電性添加剤、安定剤（例えば、加水分解安定剤、熱劣化安定剤、及びUV安定剤、並びに更にはエステル交換防止剤及び酸/塩基クエンチャー）、流動促進剤、相溶化剤、成分Cとは異なる更なる耐衝撃性改質剤（コア-シェル構造を有する又は有しない）、更なるポリマー成分（例えば、機能的なブレンド相手）、充填剤及び補強剤（例えば、タルク、ガラス纖維、炭素纖維）並びに染料及び顔料（例えば、二酸化チタン又は酸化鉄）からなる群より選択される1種以上の更なる添加剤を含み得る。

【0134】

使用可能なドリップ防止剤には、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）又はPTFE含有組成物、例えば、スチレン含有又はメチルメタクリレート含有のポリマー又はコポリマーを含む、粉末の形態の又は、例えば成分Bとの凝固混合物の形態のPTFEのマスターバッチが含まれる。

40

【0135】

好ましい実施の形態では、上記組成物は、潤滑剤及び離型剤、安定剤、流動促進剤、ドリップ防止剤、発煙防止剤、並びに染料及び顔料からなる群より選択される少なくとも1種のポリマー添加剤を含有する。

【0136】

好ましい実施の形態では、上記組成物は、離型剤としてペンタエリスリトールテトラステアレートを含有する。

【0137】

50

好ましい実施の形態では、上記組成物は、安定剤として、立体障害フェノール、有機亜リン酸エステル、硫黄ベースの補助安定剤、並びに有機ブレンステッド酸及び無機ブレンステッド酸からなる群より選択される少なくとも1種の代表物を含有する。

【0138】

特に好ましい実施の形態では、上記組成物は、安定剤として、オクタデシル3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートとトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトとの組み合わせを含有する。

【0139】

成分E)が、それぞれの場合に成分A)~成分E)の合計に対して、0.05重量%~2.0重量%のドリップ防止剤、0.05重量%~2.0重量%の離型剤、及び0.05重量%~2.0重量%の安定剤を含有する場合が好ましい。

10

【0140】

成形コンパウンド及び成形品の製造

本発明による組成物を使用して、熱可塑性成形コンパウンドを製造することができる。

【0141】

本発明による熱可塑性成形コンパウンドは、例えば、組成物のそれぞれの成分を混合し、これらの成分を、好ましくは200~320、特に好ましくは240~300の温度で、例えば内部混練機、押出機、及び二軸スクリュー型システム等の慣用の装置中で既知のようにして溶融コンパウンドィング及び溶融押出することによって製造され得る。

20

【0142】

本出願の文脈では、上記方法は一般的に、コンパウンドィングと呼称される。

【0143】

したがって、「成形コンパウンド」という用語は、組成物の成分を溶融コンパウンドィング及び溶融押出した場合に得られる生成物を意味すると理解されるべきである。

【0144】

組成物の個々の成分の混合は、既知のようにして、連続的に又は同時に、約20(室温)又はより高い温度で実施され得る。すなわち、例えば成分の一部を、押出機の主供給口を介して添加することができ、残りの成分を引き続き付属の押出機を介してコンパウンドィング過程に供給することができる。

30

【0145】

本発明はまた、本発明による成形コンパウンドを製造する方法、及び成形品を製造するための成形コンパウンドの使用を提供する。

【0146】

本発明による成形コンパウンドを使用して、あらゆる種類の成形品を製造することができる。成形品は、例えば、射出成形法、押出法、及びプロー成形法によって製造され得る。更なる加工の形態は、事前に製造されたシート又はフィルムからの深絞りによる成形品の製造である。本発明による成形コンパウンドは、押出法、プロー成形法、及び深絞り法による加工のために特に適している。

【0147】

組成物の成分を、射出成形機又は押出装置へと直接的に計量供給して、成形品へと加工することもできる。

40

【0148】

本発明による組成物及び成形コンパウンドから製造可能なそのような成形品の例は、例えば、ジュースプレス、コーヒーマシン、ミキサー等の家電用品、モニター、フラットスクリーン、ノートブック、プリンター、コピー機等の事務機器、シート、配管、電気設備ダクト、窓、ドア、及びその他の建築分野用の異形材(内装及び屋外用途)並びに更にはスイッチ、プラグ及びソケット等の電気部品及び電子部品、及び商用車、特に自動車分野のための部材のための、あらゆる種類のフィルム、異形材、ハウジング部材である。本発明による組成物及び成形コンパウンドは、以下の成形品又は成形体を製造するにも適している:船舶、航空機、バス及び他のモータービーグル、モータービーグル用の車体部品

50

、小型変圧器を含む電気機器のハウジング、情報の処理及び送信用の機器のためのハウジング、医療機器のためのハウジング及び外装、マッサージ機器及びそのハウジング、子供用のおもちゃの乗り物、シート状の壁面要素、安全機器のためのハウジング、断熱輸送コンテナ、衛生設備及び浴室設備のための成形部材、換気口用の保護グリル、並びに園芸機器用のハウジング。

【発明を実施するための形態】

【0149】

本発明の更なる実施形態1～実施形態23を、以下に記載する。

【0150】

1. 以下の成分：

A) 42重量%～80重量%の芳香族ポリカーボネート及び芳香族ポリエステルカーボネートからなる群より選択される少なくとも1種のポリマーと、

B) 2重量%～38重量%の少なくとも1つのポリシロキサン-ポリカーボネートブロック共縮合物と、

C) 1重量%～15重量%の少なくとも1つのゴム変性グラフトポリマーであって、

C. 1) グラフトポリマーCに対して5重量%～95重量%の少なくとも1つのビニルモノマーから構成されるシェル、及び、

C. 2) グラフトポリマーCに対して95重量%～5重量%のシリコーン-アクリレート複合ゴムから構成されるグラフト基材、

を含む、ゴム変性グラフトポリマーと、

D) 2重量%～10重量%の少なくとも1つのホスファゼンと、

E) 0重量%～10重量%の少なくとも1つの添加剤と、

を含有する又はこれらのみからなる、熱可塑性成形コンパウンドを製造するための組成物。

【0151】

2. グラフト基材C. 2は、20重量%～80重量%のシリコーンゴム及び80重量%～20重量%のポリアルキル(メタ)アクリレートゴムを含有することを特徴とする、実施形態1による組成物。

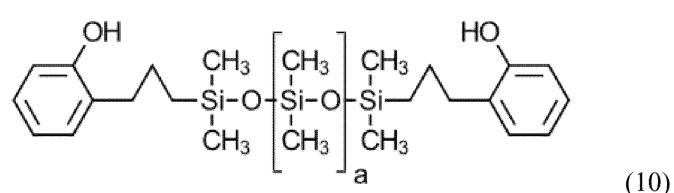
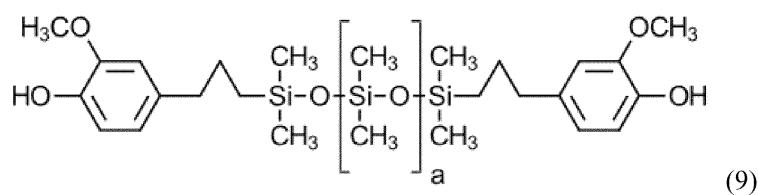
【0152】

3. グラフト基材C. 2は、25重量%～50重量%のシリコーンゴム及び75重量%～50重量%のポリアルキル(メタ)アクリレートゴムを含有することを特徴とする、実施形態2による組成物。

【0153】

4. 成分Bは、以下の構造9、構造10、及び構造12：

【化17】



(式中、式(9)及び式(10)におけるaは、それぞれの場合に¹H-NMR分光法によって決定される、10～400、好ましくは10～100、特に好ましくは15～50の平均数を表す)、

10

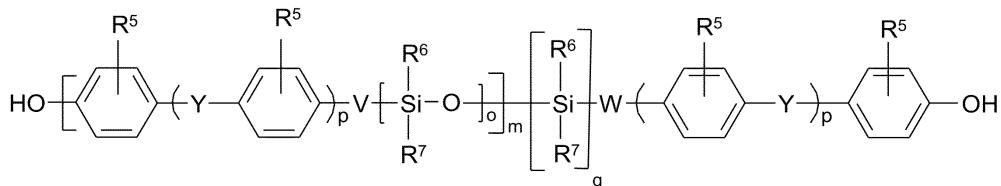
20

30

40

50

【化18】



(12)

(式中、

10

 R^5 は、水素又はC₁～C₄アルキル、好ましくは水素又はメチルを表し、 R^6 及び R^7 は、互いに独立して、C₁～C₄アルキル、好ましくはメチルを表し、Yは、単結合、-CO-、-O-、C₁～C₅-アルキレン、C₂～C₅-アルキリデン、又はC₁～C₄-アルキルによって一置換若しくは多置換されていてもよいC₅～C₆-シクロアルキリデン基、好ましくは単結合、-O-、イソプロピリデン、又はC₁～C₄-アルキルによって一置換若しくは多置換されていてもよいC₅～C₆-シクロアルキリデン基を表し、Vは、酸素、C₁～C₆アルキレン、又はC₂～C₅-アルキリデン、好ましくは単結合、酸素、又はC₃アルキレン、特に酸素又はイソプロピリデンを表し、Wは、単結合、S、C₁～C₆-アルキレン又はC₂～C₅-アルキリデン、好ましくは単結合、C₃アルキレン又はイソプロピリデンを表し、ここで、qが1を表す場合にWは単結合ではなく、

p及びqはそれぞれ、互いに独立して0又は1を表し、

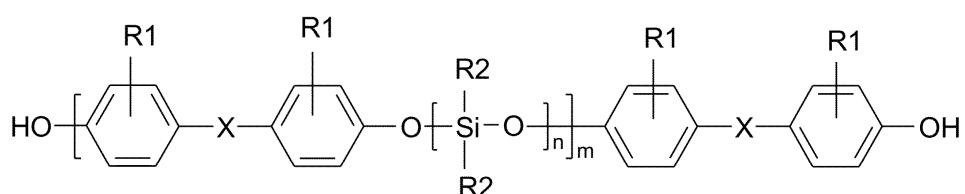
oは、それぞれの場合に¹H-NMR分光法によって決定される、10～400、好ましくは10～100の繰返単位の平均数を表し、かつ、mは、それぞれの場合に¹H-NMR分光法によって決定される、1～6、好ましくは2～5の繰返単位の平均数を表す)の少なくとも1つから誘導されるシロキサンブロックを含むことを特徴とする、前述の実施形態のいずれかによる組成物。

【0154】

5. 成分Bは、以下の構造：

30

【化19】



(14)

(式中、

40

 R^1 は、水素、C₁～C₄-アルキル、好ましくは水素又はメチルを表し、 R^2 は、独立して、アリール又はアルキル、好ましくはメチルを表し、Xは、単結合、C₁～C₅-アルキレン、C₂～C₅-アルキリデン、C₅～C₁₂-シクロアルキリデン、-O-、-SO-、-CO-、-S-、-SO₂-、好ましくは単結合、イソプロピリデン、C₅～C₁₂シクロアルキリデン又は酸素、非常に特に好ましくはイソプロピリデンを表し、nは、¹H-NMR分光法によって決定される、10から150の間の数であり、mは、¹H-NMR分光法によって決定される、1～10の数である)から誘導されるシロキサンブロックを含むことを特徴とする、実施形態1又は2による組成物。

【0155】

50

6. Xは、イソプロピリデンを表す、実施形態5による組成物。

【0156】

7. 成分Bは、2重量%～20重量%の割合のシロキサンブロックを含むことを特徴とする、前述の実施形態のいずれかによる組成物。

【0157】

8. 成分Bは、3重量%～10重量%の割合のシロキサンブロックを含むことを特徴とする、前述の実施形態のいずれかによる組成物。

【0158】

9. 成分B中のシロキサン成分の分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィーによってBPA(ビスフェノールA)ポリカーボネート標準を使用して測定される、 3000 g/mol ～ 20000 g/mol であることを特徴とする、前述の実施形態のいずれかによる組成物。 10

【0159】

10. 成分B中のシロキサン成分の分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィーによってBPA(ビスフェノールA)ポリカーボネート標準を使用して測定される、 3500 g/mol ～ 15000 g/mol であることを特徴とする、前述の実施形態のいずれかによる組成物。

【0160】

11. 成分C.1としてメチルメタクリレートが使用されることを特徴とする、前述の実施形態のいずれかによる組成物。 20

【0161】

12. 成分Aは、塩化メチレン中でのゲル浸透クロマトグラフィーによってビスフェノールAベースのポリカーボネートを標準として使用して測定される、 2300 g/mol ～ 33000 g/mol の重量平均分子量 M_w を有することを特徴とする、前述の実施形態のいずれかによる組成物。

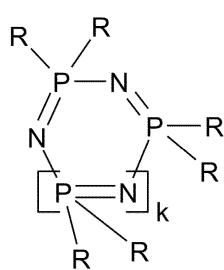
【0162】

13. 成分Aとして、ビスフェノールAベースの芳香族ポリカーボネートを使用することを特徴とする、前述の実施形態のいずれかによる組成物。

【0163】

14. 成分Dは、式(15b)：

【化20】



(15b),

(式中、

kは、1又は1～10の整数を表し、

ここで、三量体の含有量(k=1)は、成分Cに対して60mol%～98mol%であり、かつ、

Rは、それぞれの場合に同一又は異なり、アミン基、それぞれの場合に任意にハロゲン化された、好ましくはフッ素ハロゲン化されたC₁～C₈-アルキル、好ましくはメチル、エチル、プロピル若しくはブチル、C₁～C₈-アルコキシ、好ましくはメトキシ、エトキシ、プロポキシ若しくはブトキシ、それぞれの場合に任意にアルキル置換された、好ましくはC₁～C₄-アルキル置換された、及び/又はハロゲン置換された、好ましくは塩素置換及び/又は臭素置換されたC₅～C₆-シクロアルキル、それぞれの場合に任意に

10

20

30

40

50

アルキル置換された、好ましくはC₁～C₄-アルキル置換された、及び／又はハロゲン置換された、好ましくは塩素置換、臭素置換、及び／又はヒドロキシル置換されたC₆～C₂₀-アリールオキシ、好ましくはフェノキシ、ナフチルオキシ、それぞれの場合に任意にアルキル置換された、好ましくはC₁～C₄-アルキル置換された、及び／又はハロゲン置換された、好ましくは塩素置換及び／又は臭素置換されたC₇～C₁₂-アラルキル、好ましくはフェニル-C₁～C₄-アルキル、又はハロゲン基、好ましくは塩素、又はOH基を表す)の環状ホスファゼンであることを特徴とする、前述の実施形態のいずれかによる組成物。

【0164】

15. 成分Dは、R=フェノキシである環状ホスファゼンであることを特徴とする、実施形態15による組成物。 10

【0165】

16. それぞれの場合に成分Dに対して、65mol%～85mol%の三量体の割合(k=1)、10mol%～20mol%の四量体の割合(k=2)、5mol%～15mol%より高次のオリゴマーのホスファゼンの割合(k=3、4、5、6及び7)、及び0mol%～1mol%のk=8のホスファゼンオリゴマーの割合を有することを特徴とする、実施形態14及び15のいずれかによる組成物。

【0166】

17. 成分Eは、タルクを含有することを特徴とする、前述の実施形態のいずれかによる組成物。 20

【0167】

18.
45重量%～75重量%の成分Aと、
5重量%～35重量%の成分Bと、
4重量%～12重量%の成分Cと、
3重量%～9重量%の成分Dと、
0.1重量%～8重量%の成分Eと、
を含有する、前述の実施形態のいずれかによる組成物。

【0168】

19.
50重量%～70重量%の成分Aと、
15重量%～35重量%の成分Bと、
5重量%～11重量%の成分Cと、
4重量%～8重量%の成分Dと、
0.2重量%～5重量%の成分Eと、
を含有する、前述の実施形態のいずれかによる組成物。

【0169】

20. 成分A、成分B、成分C、成分D、及び成分Eのみからなる、前述の実施形態のいずれかによる組成物。

【0170】

21. 成形品の製造のための、前述の実施形態1～20のいずれかによる組成物の使用。 40

【0171】

22. 前述の実施形態1～20のいずれかによる組成物から製造された成形コンパウンド。

【0172】

23. 前述の実施形態1～20のいずれかによる組成物、又は実施形態22による成形コンパウンドから得ることができる成形品。

【実施例】

【0173】

成分A：

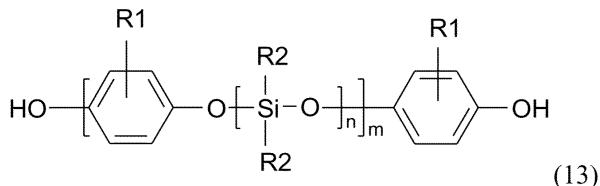
50

26500 g / mol の重量平均分子量 M_w (塩化メチレン中での GPC によってビスフェノール A ベースのポリカーボネートを標準として使用して測定) を有するビスフェノール A ベースの線状ポリカーボネート

成分 B :

約 4 の MVR (300 、 1.2 kg で測定 ; ISO 1133) 及び約 5 重量 % のシロキサンブロック含有量を有する、ビスフェノール A 及び構造 (13) :

【化 21】



(式中、 $n = 30$ 及び $m = 3 \sim 4$ 、 $\text{R } 1 = \text{H}$ 、 $\text{R } 2 = \text{メチル}$) のシロキサンブロックから構成されるポリシロキサン - ポリカーボネートブロック共縮合物

成分 C - 1

グラフト基材としての 86 重量 % のシリコーン - アクリレート複合ゴム上の 14 重量 % のメチルメタクリレートから構成されるグラフトポリマーであって、シリコーン - アクリレート複合ゴムが 36 重量 % のシリコーンゴム及び 64 重量 % のポリアルキル (メタ) アクリレートゴムを含有し、2 つの挙げられるゴム成分は互いに浸透し合って複合ゴムとなっているため本質的に分離不可能である、グラフトポリマー

成分 C - 2

グラフト基材としての 83 重量 % のシリコーン - アクリレート複合ゴム上の 17 重量 % のメチルメタクリレートから構成されるグラフトポリマーであって、シリコーン - アクリレート複合ゴムが 11 重量 % のシリコーンゴム及び 89 重量 % のポリアルキル (メタ) アクリレートゴムを含有し、2 つの挙げられるゴム成分は互いに浸透し合って複合ゴムとなっているため本質的に分離不可能である、グラフトポリマー

成分 C - 3

グラフト基材としての 89 重量 % のシリコーン - アクリレート複合ゴム上の 11 重量 % のメチルメタクリレートの反応により生成されるグラフトポリマーであって、シリコーン - アクリレート複合ゴムが 92 重量 % のシリコーンゴム及び 8 重量 % のポリアルキル (メタ) アクリレートゴムを含有し、2 つの挙げられるゴム成分は互いに浸透し合って複合ゴムとなっているため本質的に分離不可能である、グラフトポリマー

成分 C - 4

15 重量 % のメチルメタクリレートのシェルが 85 重量 % のポリブタジエン - スチレンゴム基材上にグラフトされている MBS 型のグラフトポリマー (EXL 2650A, Dow Chemical 社)

成分 D :

70 mol % の $k = 1$ のオリゴマーの割合、 18 mol % の $k = 2$ のオリゴマーの割合、及び 12 mol % の $k > 3$ のオリゴマーの割合を有する式 (16) :

10

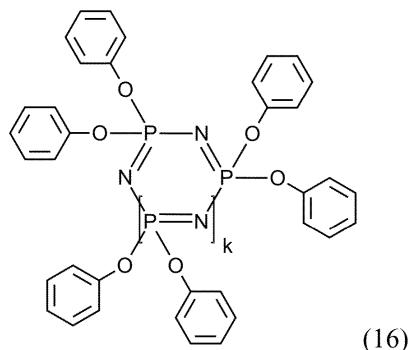
20

30

40

50

【化22】



10

のフェノキシホスファゼン

成分E-1：

99%のタルク含有量、0.4%の酸化鉄含有量、0.4%の酸化アルミニウム含有量、6.0%の強熱減量、9.55のpH (EN ISO 787-9:1995による)、0.65 μmのD50 (沈降分析)、13.5 m²/gのBET表面積を有する圧縮タルク (タイプ: HTP ultra 5c、製造業者: Imifabi社)

成分E-2：

Cycloolac INP449: SANコポリマーマトリックス中に含まれる50重量%のPTFEから構成されるSabic社製のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)調製物

20

成分E-3：

Irganox B 900 (80%のIrgafos (商標) 168 (トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト) 及び20%のIrganox (商標) 1076 (2,6-ジ-tert-ブチル-4-(オクタデカンオキシカルボニルエチル)フェノール) の混合物) (BASF社 (ルートヴィヒスハーフェン、ドイツ))

成分E-4：

ペンタエリスリトールテトラステアレート(離型剤)

成分E-5：

Black Pearls (商標) 800 (Cabot Corp.社、ベルギー)：カーボンブラック顔料

30

【0174】

本発明による成形コンパウンドの製造及び試験

上記成分を、Werner & Pfleiderer社製のZSK-25二軸スクリュー押出機において260の溶融温度で混合した。Arburg社の270E射出成形機において260の溶融温度及び80の金型温度で成形品を製造した。

【0175】

耐加水分解性の尺度として使用されるのは、造粒物を95及び100%の相対湿度で7日間貯蔵する間の260でのMVR (ISO 1133、2012年版に従う、5kgの負荷の適用) のパーセンテージ変化である。

【0176】

弾性率は、ISO 527 (1996年版) に従って室温で測定される。

【0177】

IZODノッチ衝撃強度を、ISO 180/U (2013年版) に従って80mm × 10mm × 4mmの寸法を有する試験バーで-20にて測定した。

【0178】

多軸応力下での材料の延性の尺度として、ISO 6603-2 (2002年版) による貫通試験における最大力が使用される。これは、60mm × 60mm × 2mmの寸法を有する試験片で23にて実施される。

【0179】

難燃性は、UL94Vに従って127mm × 12.7mm × 1.5mmの寸法のストリ

40

50

ップで評価される。

【0180】

耐薬品性の尺度として、室温での菜種油中での応力亀裂（E S C）抵抗性を使用した。溶融温度 260 度で射出成形された 80 mm × 10 mm × 4 mm の寸法の試験片を、張付け型（clamping template）により 2.4 % の外繊維ひずみに供し、液体中に完全に浸漬させて、環境応力亀裂によって誘発される破壊破損に必要とされる時間を測定する。この試験方法は ISO 22088 (2006 年版) を基礎としている。

【0181】

表面品質を評価するために、60 mm × 40 mm × 2 mm の寸法を有するシート試料を 290 度の射出成形温度で製造し、その後に目視検査する。射出成形品の光沢のある均質な表面は「\$」で示され、小さなマークがある場合は「*」で示される。シートが艶消しである場合に、これは相応して注記される。

【0182】

表 1 ~ 表 3 の全ての成形コンパウンドは、1.5 mm で少なくとも V1 の UL 94 V 評点を達成する。

【0183】

【表 1】

表 1 : 成形コンパウンド及びその特性

成分 (重量部)	(比較) 1	2	3	4	(比較) 5
A	83.2	73.2	63.2	53.2	43.2
B		10.0	20.0	30.0	40.0
C-1	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
D	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
E-2	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
E-3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
E-4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
E-5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
特性					
-20°C での IZOD ノッチ衝撃強度 (kJ/m²)	47.9	46.3	50.2	52.4	52.4
加水分解の差 (Delta hydrolysis)	64%	63%	61%	52%	78%
応力亀裂 (E S C) 抵抗性 (破損までの時：分)	12:25	14:20	15:35	24:05	38:35
弾性率 (N/mm²)	2028	1995	1998	1980	1970
最大貫通力 (N)	4548	4519	4505	4440	4391
表面評価 M P L / 外観 \$... 光沢 ; *... 小さなマーク ; 艶消し	\$	\$	\$	\$	\$

【0184】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2 : 成形コンパウンド及びその特性

成分 (重量部)	(比較) 6	7	8	9	(比較) 10
A	80.2	70.2	60.2	50.2	40.2
B		10.0	20.0	30.0	40.0
C-1	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
D	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
E-1	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
E-2	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
E-3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
E-4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
E-5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
特性					
-20°CでのIZODノッチ衝撃強度 (kJ/m ²)	22.8 (脆い)	41.6 (強靭)	50.6 (強靭)	52.7 (強靭)	56.0 (強靭)
加水分解の差	42%	42%	43%	38%	45%
応力亀裂(ESC)抵抗性 (破損までの時:分)	17:30	21:01	40:16	57:55	71:55
弾性率(N/mm ²)	2314	2267	2247	2212	2180
最大貫通力(N)	4364	4371	4292	4356	3881
表面評価MPL/外観 \$...光沢; *...小さなマーク; 艶消し	\$	\$	\$/*	\$/*	\$/*

【0185】

10

20

30

40

50

【表 3】

表 3 : 成形コンパウンド及びその特性

成分 (重量部)	3	11	4	12
A	63.2	63.2	53.2	53.2
B	20.0	20.0	30.0	30.0
C-1	9.0		9.0	
C-2		9.0		
C-3				9.0
D	6.5	6.5	6.5	6.5
E-2	0.8	0.8	0.8	0.8
E-3	0.1	0.1	0.1	0.1
E-4	0.4	0.4	0.4	0.4
E-5	0.5	0.5	0.5	0.5
特性				
-20°CでのIZODノッチ衝撃強度 (kJ/m²)	50.2	48.6	52.4	46.6
加水分解の差	61%	>200%	52%	195%
応力亀裂 (E S C) 抵抗性 (破損までの時：分)	15:35	13:15	24:05	16:00
弾性率 (N/mm²)	1998	1977	1980	1964
最大貫通力 (N)	4505	4501	4440	4213
表面評価M P L／外観 \$...光沢；*...小さなマーク	\$	やや艶消し	\$	艶消し

n. m. : 高すぎて測定不可能

10

20

30

【0186】

40

50

【表 4】

表 4 : 成形材料及びその特性

成分 (重量部)	13	14	15	16
A	67.2	67.2	51.2	51.2
B	20.0	20.0	30.0	30.0
C-1	5.0		11.0	
C-4		5.0		11.0
D	6.0	6.0	6.0	6.0
E-2	0.8	0.8	0.8	0.8
E-3	0.1	0.1	0.1	0.1
E-4	0.9	0.9	0.9	0.9
特性				
-20°CでのIZODノッチ衝撃強度 (kJ/m²)	52	54	50	48
加水分解の差	46	48	44	59
応力亀裂 (E S C) 抵抗性 (破損までの時:分)	16:20	14:00	20:35	14:30
弾性率 (N/mm²)	2176	2192	1904	1983
最大貫通力 (N)	4725	4714	4273	4322
表面評価MPL／外観 \$...光沢; *...小さなマーク	\$	\$	\$/*	\$

【0187】

表1～表4からの例により、本発明による組成物及び成形品が、良好な低温ノッチ衝撃強度、貫通試験における高い最大力（すなわち、良好な多軸韌性）、高い剛性、加水分解により誘発される分子量低下に対する良好な安定性（低いMVRの増加）及び高い耐薬品性の良好なバランスを示すことが分かる。

【0188】

成分Bを含まないと（比較1）、ノッチ衝撃強度及び耐薬品性はより不良となる。

【0189】

成分Bの割合が過度に高いと、表面品質が幾らか低下する場合があり（表2）、貫通試験における韌性及び剛性と同様に、耐加水分解性が低下する。

【0190】

韌性及び耐薬品性の点での成分Bの使用の利点が最も顕著であって、剛性及び貫通試験における韌性がまだ大幅に低下していない20重量%及び30重量%の成分Bを含む実施例の組成物が特に有利である。

【0191】

成分C-1の使用も同様に好ましい。このグラフトポリマーは、特に良好な耐薬品性、低温での良好なノッチ衝撃強度及び熱により誘発される分子量低下に対する高い安定性、並びに良好な成形品表面をもたらす（表3）。

【0192】

表4のデータは、最終的に、本発明によるグラフトポリマーが、MBSグラフトポリマーと比較して、全体的に有利な特性プロファイルの達成を可能にすることを示している。特に、本発明によるグラフトポリマーの使用によって、MBSよりも加水分解安定性及び耐薬品性が改善される一方で、調査された他の特性は同様のレベルである。

フロントページの続き

ハイインリヒ - ヴァルブルーレ - ヴェーク 42

審査官 藤代 亮

- (56)参考文献 特開2017-088738 (JP, A)
 特表2015-537096 (JP, A)
 特開2015-108120 (JP, A)
 特開2015-137308 (JP, A)
 特開2014-058607 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

- C08L 69/00
C08K 3/34
C08K 5/5399
C08L 51/04
C08L 83/10