

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-514703**(P2006-514703A)**

(43) 公表日 平成18年5月11日(2006.5.11)

(51) Int. Cl.		F I			テーマコード (参考)
CO8J 3/20 (2006.01)		CO8J 3/20	CFDZ		4FO7O
CO8K 5/00 (2006.01)		CO8K 5/00			4J002
CO8L 67/02 (2006.01)		CO8L 67/02			
CO8L 69/00 (2006.01)		CO8L 69/00			

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2004-532855 (P2004-532855)	(71) 出願人	390041542
(86) (22) 出願日	平成15年8月4日 (2003.8.4)		ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
(85) 翻訳文提出日	平成17年4月22日 (2005.4.22)		GENERAL ELECTRIC CO
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/024355		MPANY
(87) 国際公開番号	W02004/020523		アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
(87) 国際公開日	平成16年3月11日 (2004.3.11)		クタデイ、リバーロード、1 番
(31) 優先権主張番号	60/406, 747	(74) 代理人	100093908
(32) 優先日	平成14年8月30日 (2002.8.30)		弁理士 松本 研一
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100105588
(31) 優先権主張番号	10/625, 355		弁理士 小倉 博
(32) 優先日	平成15年7月23日 (2003.7.23)	(74) 代理人	100106541
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 伊藤 信和
		(74) 代理人	100129779
			弁理士 黒川 俊久
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネート／ポリエステル共重合体ブレンド並びにその製法

(57) 【要約】

改善された物理的特性を優れたバランスで具備した透明なポリカーボネート／ポリエステル組成物、並びにポリカーボネート／ポリエステル溶融反応位置よりも下流で酸性安定剤を添加してかかる組成物を製造する一段式の溶融押出法を開示する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透明ポリエステル／ポリカーボネート組成物の製造方法であって、
第一の位置で、ポリカーボネート樹脂とポリエステル樹脂を有効量の触媒の存在下約 225 ～ 約 350 の温度で溶融状態で共に反応させる段階、
第一の位置よりも下流の位置で、溶融混合物に有効量の酸性安定剤を添加する段階、及び
安定剤と溶融流を混練して単一のガラス転移温度を有する共重合体ブレンドを得る段階を含んでなる方法。

【請求項 2】

前記触媒が、芳香族ジカルボン酸のアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩、脂肪族ジカルボン酸のアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩、ルイス酸、金属酸化物、これらの配位錯体、並びにこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記ポリエステルが、芳香族ジカルボン酸エステル又は芳香族ジカルボン酸を脂肪族ジオールと反応させることからなる群から独立に選択される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

前記ポリカーボネートが芳香族ポリカーボネートである、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

前記透明ポリエステル／ポリカーボネート組成物が、ポリエステル約 10 重量％～約 90 重量％とポリカーボネート約 90 重量％～約 10 重量％である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】

前記酸性安定剤が、リンオキソ酸、酸性有機ホスフェート、酸性有機ホスファイト、ジホスファイト、リン酸エステル、リン酸塩又はこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

前記安定剤が、組成物の全重量を基準として約 0 重量％～約 5 重量％の量で存在する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】

当該方法が二段階法であって、請求項 1 記載の反応段階で反応生成物を生成し、得られた反応生成物を固化してシングルパスを完了し、得られた固化生成物を次いで 2 回目のパスで処理して溶融状態にしてから請求項 1 記載の添加段階に付す、請求項 1 記載の方法。

【請求項 9】

透明ポリエステル／芳香族ポリカーボネート組成物の製造方法であって、
第一の位置で、ポリカーボネート樹脂とポリエステル樹脂を有効量の触媒の存在下約 225 ～ 約 350 の温度で溶融状態で共に反応させる段階、
第一の位置よりも下流の位置で溶融混合物に有効量の酸性安定剤を添加する段階、及び
安定剤と溶融流を混練して単一のガラス転移温度を有する共重合体ブレンドを得る段階を含んでなる方法。

【請求項 10】

前記触媒が、芳香族ジカルボン酸のアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩、脂肪族ジカルボン酸のアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩、ルイス酸、金属酸化物、これらの配位錯体、並びにこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】

前記触媒が約 300 ppm 未満の量で存在する、請求項 9 記載の方法。

【請求項 12】

前記ポリエステルが、ポリ（エチレンテレフタレート）、ポリ（1,4-ブチレンテレフタレート）、シクロヘキサジメタノール-テレフタル酸-エチレングリコール、ポリ（シクロヘキサジメタノールテレフタレート）又はポリ（アルキレンナフタレート）である、請求項 9 記載の方法。

10

20

30

40

50

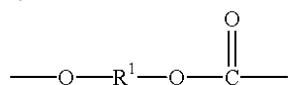
【請求項 13】

当該方法が二段階法であって、請求項 9 記載の反応段階で反応生成物を生成し、得られた反応生成物を固化してシングルパスを完了し、得られた固化生成物を次いで 2 回目のパスで処理して溶融状態にしてから請求項 9 記載の添加段階に付す、請求項 9 記載の方法。

【請求項 14】

前記ポリカーボネートが次式の繰り返し単位を含む、請求項 9 記載の方法。

【化 1】



10

式中、 R^1 は式 $\text{HO}-R^1-\text{OH}$ のジヒドロキシ芳香族化合物から誘導される二価芳香族基である。

【請求項 15】

前記透明ポリエステル/ポリカーボネート組成物が、ポリエステル約 10 重量% ~ 約 90 重量% とポリカーボネート 90 重量% ~ 10 重量% である、請求項 9 記載の方法。

【請求項 16】

前記酸性安定剤が、リンオキソ酸、酸性有機ホスフェート、酸性有機ホスファイト、ジホスファイト、リン酸エステル、リン酸塩、アリールホスホン酸、アリール酸リン酸金属塩、酸性ホスファイト金属塩又はこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 9 記載の方法。

20

【請求項 17】

前記触媒が、組成物の全重量を基準として約 5 ppm ~ 約 2000 ppm 重量% の量で存在する、請求項 9 記載の方法。

【請求項 18】

前記酸安定剤が、組成物の全重量を基準として約 0 重量% ~ 約 2 重量% の量で存在する、請求項 9 記載の方法。

【請求項 19】

請求項 9 記載の組成物を含んでなる物品。

【請求項 20】

透明ポリエステル/芳香族ポリカーボネート組成物の製造方法であって、
第一の位置で、ポリカーボネート樹脂とポリエステル樹脂を有効量の触媒の存在下約 225 ~ 約 350 の温度で溶融状態で共に溶融混合する段階、
第一の位置よりも下流の位置で、有効量の酸性安定剤を添加する段階、及び
安定剤と溶融流を混練して単一のガラス転移温度を有する共重合体ブレンドを得る段階を含んでなる方法。

30

【請求項 21】

前記ポリエステルが、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)、シクロヘキサジメタノール-テレフタル酸-エチレングリコール、ポリ(シクロヘキサジメタノールテレフタレート)又はポリ(アルキレンナフタレート)である、請求項 20 記載の方法。

40

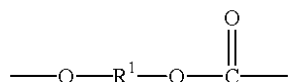
【請求項 22】

前記ポリエステルがポリ(エチレン-コ-シクロヘキシレンジメチレン)テレフタレートである、請求項 20 記載の方法。

【請求項 23】

前記ポリカーボネートが次式の繰り返し単位を含む、請求項 20 記載の方法。

【化 2】



式中、 R^1 は式 $\text{HO}-R^1-\text{OH}$ のジヒドロキシ芳香族化合物から誘導される二価芳香族

50

基である。

【請求項 24】

R¹ が誘導されるジヒドロキシ芳香族化合物がビスフェノール A である、請求項 25 記載の方法。

【請求項 25】

前記触媒が、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、酢酸ナトリウム、酢酸カルシウム、酢酸亜鉛、酢酸マグネシウム、酢酸マンガン、酢酸ランタン、ランタンアセチルアセトナト、安息香酸ナトリウム、テトラフェニルホウ酸ナトリウム、ジブチルスズオキシド、三酸化アンチモン、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、PBTイオノマー、チタンイソプロポキシド及び硫酸水素

10

テトラアンモニウム、並びにこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 20 記載の方法。

【請求項 26】

前記触媒が約 50 ppm ~ 2000 ppm 未満の量で存在する、請求項 20 記載の方法。

【請求項 27】

前記触媒が約 50 ppm ~ 1000 ppm 未満の量で存在する、請求項 20 記載の方法。

【請求項 28】

前記触媒が約 50 ppm ~ 300 ppm 未満の量で存在する、請求項 20 記載の方法。

20

【請求項 29】

前記透明ポリエステル/ポリカーボネート組成物が、ポリエステル約 10 重量% ~ 90 重量%とポリカーボネート 90 重量% ~ 10 重量%である、請求項 20 記載の方法。

【請求項 30】

前記透明ポリエステル/ポリカーボネート組成物が、ポリエステル約 25 重量% ~ 75 重量%とポリカーボネート 75 重量% ~ 25 重量%である、請求項 20 記載の方法。

【請求項 31】

前記透明ポリエステル/ポリカーボネート組成物が、ポリエステル約 25 重量%とポリカーボネート 75 重量%である、請求項 20 記載の方法。

【請求項 32】

前記酸性安定剤が、リンオキソ酸、酸性有機ホスフェート、酸性有機ホスファイト、ジホスファイト、リン酸エステル、リン酸塩、アリールホスホン酸、アリール酸リン酸金属塩又はこれらの混合物からなるリン化合物からなる群から選択される、請求項 20 記載の方法。

30

【請求項 33】

前記酸性安定剤がリン酸である、請求項 20 記載の方法。

【請求項 34】

前記安定剤が組成物の全重量を基準として約 0 重量% ~ 約 2 重量%の量で存在する、請求項 20 記載の方法。

【請求項 35】

前記安定剤が有効量で存在する、請求項 20 記載の方法。

40

【請求項 36】

当該方法が二段階法であって、請求項 20 記載の反応段階で反応生成物を生成し、得られた反応生成物を固化してシングルパスを完了し、得られた固化生成物を次いで 2 回目のパスで処理して溶融状態にしてから請求項 20 記載の添加段階に付す、請求項 20 記載の方法。

【請求項 37】

触媒の量が約 20 ppm ~ 約 50 ppm であり、ポリエステル/芳香族ポリカーボネート組成物が延性である、請求項 20 記載の方法。

【請求項 38】

50

触媒の量が約 100 ppm よりも多く、ポリエステル / 芳香族ポリカーボネート組成物が脆性である、請求項 20 記載の方法。

【請求項 39】

前記触媒が、ステアリン酸ナトリウム、酢酸カルシウム、酢酸亜鉛、酢酸マグネシウム及びこれらの混合物からなる群から独立に選択される、請求項 37 記載の方法。

【請求項 40】

前記触媒がステアリン酸ナトリウム、ジブチルスズオキシド、ステアリン酸亜鉛及びこれらの混合物である、請求項 38 記載の方法。

【請求項 41】

黄色度が約 20 未満である請求項 30 記載のポリエステル / 芳香族ポリカーボネート組成物。 10

【請求項 42】

約 250 nm ~ 約 300 nm 域の光の約 70 % 超を透過させる請求項 30 記載のポリエステル / 芳香族ポリカーボネート組成物。

【請求項 43】

ヘイズが約 30 未満である請求項 30 記載のポリエステル / 芳香族ポリカーボネート組成物。

【請求項 44】

請求項 30 記載の組成物を含んでなる物品。

【発明の詳細な説明】 20

【技術分野】

【0001】

本発明は、透明な熱可塑性樹脂組成物に関し、さらに具体的には、ポリエステル樹脂とポリカーボネート樹脂とのブレンドを含む透明組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリカーボネート (PC) とポリエステルとの透明なブレンドは、靱性及び耐薬品性のような重要な特性を有する。(脂肪族)ポリエステルとPCとの混和性によってブレンドに所要の透明性が与えられるが、この透明性の付与は、ポリ(シクロヘキサジメタノールシクロヘキサジカルボキシレート)(PCCD)のような脂肪族ポリエステル又はPC 30 T Gのようなグリコール化半脂肪族ポリエステルに限られている。国際公開第02/38675号は、PC、PCCD、及び耐衝撃性改良剤を含んでなる熱可塑性組成物を開示している。

【0003】

米国特許第4188314号、同第4125572号、同第4391954号、同第4786692号、同第4897453号、同第5478896号、同第4786692号及び同第5478896号は、芳香族ポリカーボネートとポリシクロヘキサジメタノールフタレートとのブレンドに関する。米国特許第4125572号は、PCとポリブチレンテレフタレート(PBT)と脂肪族/脂環式イソ/テレフタレート樹脂とのブレンドに関する。米国特許第5194523号及び同第5207967号には、アモルファスポリ 40 エステルPCTとビスフェノールAポリカーボネートとをブレンドして低温衝撃強さ及び加工性を改善したブレンドを得ることが記載されている。

【0004】

米国特許第4506442号には、PC/ポリエステルブレンド、及びPCとポリエステルとの間の長時間(混合時間を60分間までとする)の溶融反応によって該ブレンドを製造する触媒不用の方法が開示されている。米国特許第5055531号には、触媒、明確に述べると金属系触媒を約0.0005重量%~約0.5重量%の量で用いた反応性押出によるPC/ポリエステルブレンドが開示されており、反応に用いられている触媒を奪活するために2回目の押出段階が必要とされる。米国特許第6281299号には、透明 50 ポリエステル/ポリカーボネート組成物の製造方法が開示されており、ビスフェノールA

が重合してポリカーボネートとなった後にポリエステルを反応器に供給している。

【特許文献 1】国際公開第 0 2 / 3 8 6 7 5 号パンフレット

【特許文献 2】米国特許第 4 1 8 8 3 1 4 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 4 1 2 5 5 7 2 号明細書

【特許文献 4】米国特許第 4 3 9 1 9 5 4 号明細書

【特許文献 5】米国特許第 4 7 8 6 6 9 2 号明細書

【特許文献 6】米国特許第 4 8 9 7 4 5 3 号明細書

【特許文献 7】米国特許第 5 4 7 8 8 9 6 号明細書

【特許文献 8】米国特許第 4 7 8 6 6 9 2 号明細書

【特許文献 9】米国特許第 5 4 7 8 8 9 6 号明細書

10

【特許文献 10】米国特許第 4 1 2 5 5 7 2 号明細書

【特許文献 11】米国特許第 5 1 9 4 5 2 3 号明細書

【特許文献 12】米国特許第 5 2 0 7 9 6 7 号明細書

【特許文献 13】米国特許第 4 5 0 6 4 4 2 号明細書

【特許文献 14】米国特許第 5 0 5 5 5 3 1 号明細書

【特許文献 15】米国特許第 6 2 8 1 2 9 9 号明細書

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0005】

一実施形態では、製造された透明なポリカーボネート / ポリエステル樹脂組成物、及びこれらの組成物から形成される物品は、低温耐衝撃性、ポリカーボネートに比較して改善された耐薬品性、及び良好な溶融加工性を有する。

20

【0006】

一実施形態では、かかる成形用組成物は、透明なポリカーボネート / ポリエステルブレンドの製造のための一段反応性押出法で製造することができ、触媒奪活剤の下流供給によって、2 回目のパスを通す必要がなくなる。

【0007】

最小限の量の触媒を要求する一実施形態では、驚くべきことに、加水分解安定度及び溶融粘度安定性を含めた所望の特性及び改善された特性を有する透明なポリカーボネート / ポリエステルブレンドが生成される。

30

【0008】

これらの特徴、観点及び利点、並びに他の本発明の特徴、観点及び利点は、以下の詳細な説明を添付図面と共に参照するとさらに十分に理解されよう。図面では、類似の参照符号は図面全体を通して類似の部分を表わす。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明は、以下の本発明の好適実施形態の詳細な説明及び本書に含まれる実施例を参照することによりさらに容易に理解されよう。本明細書及び請求項では、幾つかの用語を参照するときには以下の意味を有するものと定義する。

【0010】

単数不定冠詞及び定冠詞を冠した単数形は、文脈で明らかに複数形を排除していない限り複数の参照対象を包含する。

40

【0011】

「適宜」という表現は、続いて記述される事象又は状況が生じても生じなくてもよく、該事象が生じた場合及び生じない場合を記述が包含することを意味する。

【0012】

本書で用いられる「ポリカーボネート」という用語は、1 種又は複数のジヒドロキシ芳香族化合物から誘導される構造単位を組み入れたポリカーボネートを指し、コポリカーボネート及びポリエステルカーボネートを包含する。

【0013】

50

透明ブレンドの成分は、芳香族ポリカーボネート及びポリエステル成分を含んでなる。

【 0 0 1 4 】

(ポリカーボネート成分)

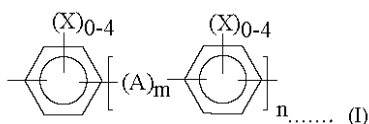
本発明のブレンドの成分は芳香族ポリカーボネートである。本発明での利用に適した芳香族ポリカーボネート樹脂、ポリカーボネート樹脂の製造方法、及び熱可塑性成形用コンパウンドにおけるポリカーボネート樹脂の用法は、当技術分野で周知である。一般的には、米国特許第 3 1 6 9 1 2 1 号、同第 4 4 8 7 8 9 6 号及び同第 5 4 1 1 9 9 9 号を参照されたい。これらの特許のそれぞれの開示内容を各々本明細書に援用する。

【 0 0 1 5 】

本発明において有用なポリカーボネートは、カーボネート結合を介して結合されている二価フェノールの二価残基 A r を含んでなり、好ましくは、一般式 I で表わされる。

【 0 0 1 6 】

【化 1】



【 0 0 1 7 】

式中、A は 1 個～約 20 個の炭素原子を含む二価炭化水素基又は 1 個～約 20 個の炭素原子を含む置換された二価炭化水素基であり、各々の X は、水素、ハロゲン、及び 1 個～約 8 個の炭素原子のアルキル基、6 個～約 18 個の炭素原子のアリール基、7 個～約 14 個の炭素原子のアリールアルキル基、1 個～約 8 個の炭素原子のアルコキシ基のような一価炭化水素基からなる群から独立に選択され、m は 0 又は 1 であり、n は 0～約 5 の整数であって、ヒドロキノン又はレゾルシノールのような単一芳香環であってもよいし、ビスフェノール又はビスフェノール A のような多数芳香環であってもよい。

【 0 0 1 8 】

芳香族ポリカーボネート樹脂は一般的には、二価フェノール、例えば 2, 2 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン (ビスフェノール A としても公知)、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 (2 - ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) メタン、2, 6 - ジヒドロキシナフタレン、ヒドロキノン、2, 4 - ジヒドロキシフェニルスルホン及び 4, 4' - ジヒドロキシ - 3, 3' - ジクロロフェニルエーテルを、カーボネート前駆体、例えば臭化カルボニル及び塩化カルボニル、二価フェノールのハロゲンホルメート、ビスハロホルメート、又は炭酸エステル、例えば炭酸ジフェニル、炭酸ジクロロフェニル、炭酸ジナフチル、炭酸フェニルトリル及び炭酸ジトリルと反応させることにより製造される。一実施形態では、ポリカーボネート樹脂は、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) エーテル、ビス (3, 5 - ジクロロ - 4 - ヒドロキシフェニル) エーテルのような二価フェノールエーテル；p, p' - ジヒドロキシジフェニル及び 3, 3' - ジクロロ - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニル；ビス (4 - ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) スルホンのようなジヒドロキシアリールスルホン、レゾルシノール、ヒドロキノンのようなジヒドロキシベンゼン、1, 4 - ジヒドロキシ - 2, 5 - ジクロロベンゼン、1, 4 - ジヒドロキシ - 3 - メチルベンゼンのようなハロ及びアルキル置換ジヒドロキシベンゼン；並びにビス (4 - ヒドロキシフェニル) スルフィド、ビス (4 - ヒドロキシ - フェニル) スルホシキド及びビス (3, 5 - ジブromo - 4 - ヒドロキシフェニル) スルホシキドのようなジヒドロキシジフェニルスルフィド及びスルホシキドからなる群から選択される少なくとも一つであり得る。さらに多様な二価フェノールが利用可能であり、米国特許第 2 9 9 9 8 3 5 号、同第 3 0 2 8 3 6 5 号及び同第 3 1 5 3 0 0 8 号に開示されている。これらの特許を全て本明細書に援用する。言うまでもなく、2 種以上の異なる二価フェノール、又は二価フェノールとグリコールとの組み合わせを用いることも可能である。

【 0 0 1 9 】

10

20

30

40

50

カーボネート前駆体は典型的には、ハロゲン化カルボニル、炭酸ジアリール又はビスハロホルメートである。ハロゲン化カルボニルとしては、例えば臭化カルボニル、塩化カルボニル及びこれらの混合物がある。ビスハロホルメートとしては、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン及びヒドロキノン等のビスクロホルメート、又はグリコール等のビスハロホルメートのような二価フェノールのビスハロホルメートがある。以上のカーボネート前駆体の全てが有用であるが、ホスゲンとしても知られる塩化カルボニル、及び炭酸ジフェニルが好ましい。

【0020】

ポリカーボネートは少量の多官能性化合物の構成単位を含んでいてもよい。有用な多官能性化合物の構成単位としては、例えばフロログルシン及び1, 2, 4, 5, - テトラヒドロキシベンゼンのような芳香族ポリオール；グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン及びペンタエリトリールのような脂肪族ポリオール；トリメリト酸、トリメシン酸及び3, 3, 5, 5 - テトラカルボキシジフェニルのような芳香族ポリ塩基酸；ブタンテトラカルボン酸のような脂肪族ポリ塩基酸；並びに酒石酸及びリンゴ酸のようなオキシポリカルボン酸がある。

10

【0021】

一実施形態では、芳香族ポリカーボネート樹脂は、線状芳香族ポリカーボネート樹脂、枝分れ芳香族ポリカーボネート樹脂及びポリ(エステル - カーボネート)樹脂から選択される1種又は複数の樹脂を含む。本発明の一実施形態では、線状芳香族ポリカーボネート樹脂として、例えばビスフェノールAポリカーボネート樹脂がある。

20

【0022】

適当な枝分れ芳香族ポリカーボネートは、例えば多官能性芳香族化合物、例えば、トリメリト酸無水物、トリメリト酸、トリメシン酸、トリヒドロキシフェニルエタン又は三塩化トリメリチルを、二価フェノール及びカーボネート前駆体と反応させて枝分れポリマーを形成することにより製造される。

【0023】

適当なポリ(エステル - カーボネート)共重合体は、例えば二官能性カルボン酸、テレフタル酸、2, 6 - ナフタル酸、又は二官能性カルボン酸の誘導体例えば酸塩化物を、二価フェノール及びカーボネート前駆体と反応させることにより製造される。

【0024】

好ましいポリカーボネートは、極限粘度数(塩化メチレン内25℃で測定)が約0.30デシリットル毎グラム~約1.00デシリットル毎グラムの好ましくは高分子量の芳香族カーボネートポリマーである。ポリカーボネートは枝分れであっても非枝分れであってもよく、一般的には、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量が約10000~約200000であり、好ましくは約20000~約100000である。ポリカーボネートは様々な既知の末端基を有してよいと考えられる。

30

【0025】

芳香族ポリカーボネートは、二価フェノールを熔融状態又は溶液状態でホスゲン、ハロホルメート又は炭酸エステルのようなカーボネート前駆体を反応させること等による任意の方法で製造することができる。米国特許第4123436号にはホスゲンとの反応が記載されており、同第3153008号にはエステル交換法が記載されている。

40

【0026】

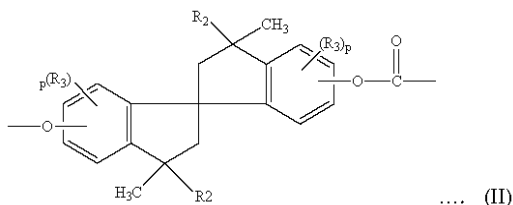
好ましいポリカーボネートは、低複屈折の樹脂を生ずる二価フェノール、例えばアリール側基又はカップ形アリール基を有する二価フェノールで製造され、かかる二価フェノールは例えば、フェニル - ジ(4 - ヒドロキシフェニル)エタン(アセトフェノンビスフェノール)、ジフェニル - ジ(4 - ヒドロキシフェニル)メタン(ベンゾフェノンビスフェノール)、2, 2 - ビス(3 - フェニル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス - (3, 5 - ジフェニル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス - (2 - フェニル - 3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(ヒドロキシフェニル)フッ素, 1, 1 - ビス(5 - フェニル - 4 - ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン

50

、 3, 3 - ジフェニル - 4, 4 - ジヒドロキシジフェニルエーテル、 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 4, 4 - ジフェニルブタン、 1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - フェニルエタン、 2, 2 - ビス (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - フェニルプロパン、 6, 6 - ジヒドロキシ - 3, 3, 3, 3 - テトラメチル - 1, 1 - スピロ (ビス) インダン (「 S B I 」 と呼ぶ)、又は式 II のスピロビインダンから誘導される二価フェノールである。

【 0 0 2 7 】

【 化 2 】



10

【 0 0 2 8 】

ポリカーボネートの製造に典型的に用いられる他の二価フェノールは米国特許第 2 9 9 9 8 3 5 号、同第 3 0 3 8 3 6 5 号、同第 3 3 3 4 1 5 4 号及び同第 4 1 3 1 5 7 5 号に開示されている。米国特許第 3 6 3 5 8 9 5 号及び同第 4 0 0 1 1 8 4 号に記載されているような枝分れポリカーボネートも有用である。ポリカーボネートブレンドとしては、線

20

【 0 0 2 9 】

本発明のポリカーボネート混合物の製造に用いるのに単独重合体ではなくカーボネート共重合体又はインターポリマーの方が望ましい場合には、 2 種以上の異なる二価フェノール、又は二価フェノールと、二量体酸、ドデカンジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸のような脂肪族ジカルボン酸との共重合体を用いることも可能である。最も好ましいのは脂肪族の C 5 ~ C 1 2 二酸共重合体である。S B I 及びその 5 - メチル類似体から誘導される単位が好ましく、S B I が最も好ましい。

【 0 0 3 0 】

さらにもう一つの実施形態では、ポリカーボネート樹脂は、ビスフェノール A 及びホスゲンから誘導される線状ポリカーボネート樹脂である。代替的な実施形態では、ポリカーボネート樹脂は、 2 種以上のポリカーボネート樹脂のブレンドである。

30

【 0 0 3 1 】

芳香族ポリカーボネートは、溶融状態で、溶液状態で、又は当技術分野で周知の界面重合法で製造し得る。例えば、芳香族ポリカーボネートは、ビスフェノール A を、ホスゲン、炭酸ジブチル又は炭酸ジフェニルと反応させることにより製造することができる。かかる芳香族ポリカーボネートはまた市販されている。一実施形態では、芳香族ポリカーボネート樹脂は、例えば L E X A N (商標) ビスフェノール A 型ポリカーボネート樹脂として G e n e r a l E l e c t r i c 社から市販されている。

【 0 0 3 2 】

(ポリエステル成分)

ポリエステル樹脂の製造方法及び熱可塑性成形用組成物でのポリエステル樹脂の用法は当技術分野で公知である。従来の重縮合手順が米国特許第 2 4 6 5 3 1 9 号、同第 5 3 6 7 0 1 1 号及び同第 5 4 1 1 9 9 9 号に一般的に記載されている。これらの特許のそれぞれの開示内容を各々本明細書に援用する。

40

【 0 0 3 3 】

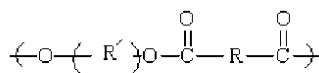
適当なポリエステル樹脂としては、 2 個 ~ 約 1 0 個の炭素原子を含む脂肪族ジオール若しくは脂環式ジオール、又はこれらの混合物と、少なくとも 1 種の芳香族ジカルボン酸とから誘導されるポリエステル樹脂のような結晶ポリエステル樹脂がある。好ましいポリエステルは、脂肪族ジオール及び芳香族ジカルボン酸から誘導され、構造式 (III) による

50

繰り返し単位を有する。

【 0 0 3 4 】

【 化 3 】



.....(III)

【 0 0 3 5 】

式中、

R は、2 個～約 1 0 個の炭素原子を含む脂肪族ジオール若しくは脂環式ジオール、又はこれらの混合物から誘導される脱ヒドロキシ化残基を含むアルキル基であり、

R は、芳香族ジカルボン酸から誘導される脱カルボキシ化残基を含むアリール基である。

【 0 0 3 6 】

脱カルボキシ化残基 R を誘導することのできる芳香族ジカルボン酸の例は、例えばイソフタル酸又はテレフタル酸、1, 2 - ジ (p - カルボキシフェニル) エタン、4, 4 - ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4 - ビス安息香酸及びこれらの混合物のような分子当たり単一の芳香環を含む酸、並びに例えば 1, 4 - 又は 1, 5 - ナフタレンジカルボン酸のような縮合環を含む酸である。好適実施形態では、残基 R のジカルボン酸前駆体は、テレフタル酸又は代替的にはテレフタル酸とイソフタル酸との混合物である。

【 0 0 3 7 】

一実施形態では、ポリエステル樹脂は、線状ポリエステル樹脂、枝分れポリエステル樹脂及び共重合体ポリエステル樹脂から選択される 1 種又は複数の樹脂を含んでなる。

【 0 0 3 8 】

適当な線状ポリエステル樹脂としては、例えばポリ (エチレンテレフタレート) (「 P E T 」) 、ポリ (ブチレンテレフタレート) (「 P B T 」) 、ポリ (プロピレンテレフタレート) (「 P P T 」) のようなポリ (アルキレンフタレート) 、例えばポリ (シクロヘキサジメタノールテレフタレート) (「 P C T 」) のようなポリ (シクロアルキレンフタレート) 、例えばポリ (ブチレン - 2, 6 - ナフタレート) (「 P B N 」) 及びポリ (エチレン - 2, 6 - ナフタレート) (「 P E N 」) のようなポリ (アルキレンナフタレート) 、例えばポリ (ブチレンジカルボキシレート) のようなポリ (アルキレンジカルボキシレート) がある。

【 0 0 3 9 】

適当な共重合体ポリエステル樹脂としては、例えばポリエステルアミド共重合体、シクロヘキサジメタノール - テレフタル酸 - イソフタル酸共重合体、及びシクロヘキサジメタノール - テレフタル酸 - エチレングリコール (「 P E T G 」) 共重合体がある。

【 0 0 4 0 】

もう一つの実施形態では、ポリエステル樹脂は、6 0 : 4 0 フェノール / テトラクロロエタン混合物内 2 5 ～ 3 0 で測定した極限粘度数が約 0 . 4 d l / g ～約 2 . 0 d l / g である。

【 0 0 4 1 】

(触媒成分)

ポリカーボネート / ポリエステルブレンドの分子量低下及び物理的特性の劣化と、溶融押出反応に用いられる触媒の量の増加との間には相関が見られることは注目されている。

【 0 0 4 2 】

一実施形態では、請求の発明は、約 5 0 p p m ～ 2 0 0 0 p p m のエステル交換触媒を用いる。一実施形態では、用いられる触媒の量は約 5 0 p p m ～約 1 0 0 0 p p m である。本発明のさらにもう一つの実施形態では、用いられる触媒の量は約 5 0 p p m ～約 3 0 0 p p m である。用いる場合には、触媒は、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化バリウム及び酸化亜鉛のようなアルカリ土類金属酸化物 ; アルカリ金属塩及びアルカリ土類

10

20

30

40

50

金属塩；スズ化合物又はチタン化合物のようなルイス触媒；ホスホニウム類似体、例えば水酸化又は酢酸テトラアルキルホスホニウムと同様に用いられる水酸化テトラアルキルアンモニウム等の含窒素化合物のように、従来技術で広く用いられている触媒の任意のものであってよい。各ルイス酸触媒及び各触媒は同時に用いることができる。

【0043】

アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物の例として、ナトリウム、カリウム、リチウム、セシウム等のようなアルカリ金属、及びカルシウム、マグネシウム、バリウム等のようなアルカリ土類金属の水酸化物、水素化物、アミド、炭酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩等のような無機化合物を挙げることができる。例としては、ステアリン酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、又はオレイン酸カリウムがある。

10

【0044】

本発明の一実施形態では、触媒は、加水分解安定度特性を改善するために、ホスホニウム塩又はアンモニウム塩の一方から選択される（但し金属イオン系でないもの）。本発明のもう一つの実施形態では、触媒は、ステアリン酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、酢酸ナトリウム及び酢酸テトラブチルホスホニウムの一つから選択される。

【0045】

本発明の一実施形態では、触媒は、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、酢酸ナトリウム、酢酸カルシウム、酢酸亜鉛、酢酸マグネシウム、酢酸マンガン、酢酸ランタン、ランタンアセチルアセトナト、安息香酸ナトリウム、テトラフェニルホウ酸ナトリウム、ジブチルスズオキシド、三酸化アンチモン、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、PBTイオノマー、チタンイソプロポキシド及び硫酸水素テトラアンモニウム、並びにこれらの混合物からなる群から独立に選択される。

20

【0046】

（安定剤）

本発明では触媒奪活剤のような安定剤を用いて、ポリマー間の重合反応を停止させる。さもないと、共重合が促進されてポリマーが劣化し、殆ど価値のないブレンドが生ずる。安定剤はまた、無秩序化防止剤としても公知である。

【0047】

ポリエステル樹脂及びポリカーボネート樹脂を含有する熱可塑性組成物では、安定剤又は奪活剤物質を用いることが好ましい。触媒奪活剤は、樹脂に存在し得るあらゆる触媒の活性を阻害する薬剤である。触媒奪活剤は米国特許第5441997号に詳細に記載されている。ポリエステルポリカーボネートブレンドの色形成及び透明度低下を回避するように正しい奪活剤を選択することが望ましい。本発明の一実施形態では、触媒奪活剤は、有機ホスファイト及び亜リン酸エステルのような含リン誘導体である。例としてはジホスファイトがあり、ジホスファイトは利用時にはホスホネートに転化し易い。また、メタリン酸；アリアルホスフィン酸及びアリアルホスホン酸がある。

30

【0048】

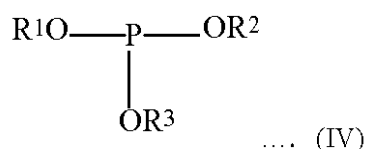
奪活剤は一般的には、液体形態、又はポリマー混合物への配合を容易にする低融点を有する固体形態で用いられる。尚、ホスファイト類のような幾つかの奪活剤はまた、ブレンドに付加的な望ましい特性、例えば耐火性を与えることを特記しておく。好ましい安定剤としては、有効量の酸性リン酸塩；少なくとも1個の酸性水素を有する酸、アルキル、アリアル若しくは混在ホスファイト；第IB族又は第IIB族の金属リン酸塩；リンオキソ酸、金属酸ピロリン酸、又はこれらの混合物がある。特定の化合物の安定剤としての利用適性及び安定剤としてどの程度の量を用いるべきかの決定は、ポリエステル樹脂成分とポリカーボネートとの混合物を製造して、溶融粘度、ガス発生、色安定性又は共重合体の形成に対する効果を決定することにより、容易に決定することができる。酸性リン酸塩としては、リン酸二水素ナトリウム、第一リン酸亜鉛、リン酸水素カリウム、及びリン酸二水素カルシウム等がある。ホスファイトは式IVのものであってよい。

40

50

【 0 0 4 9 】

【 化 4 】



【 0 0 5 0 】

式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、水素、アルキル及びアリアルからなる群から独立に選択されるが、但し R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも一つは水素とする。第 I B 族又は第 II B 族の金属のリン酸塩としては、リン酸亜鉛等がある。リンオキソ酸としては、亜リン酸、リン酸、ポリリン酸又は次亜リン酸がある。

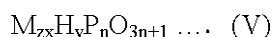
10

【 0 0 5 1 】

多酸ピロリン酸は式 V のものであってよい。

【 0 0 5 2 】

【 化 5 】



【 0 0 5 3 】

式中、M は金属であり、x は 1 ~ 12 の数であり、y は 1 ~ 12 の数であり、n は 2 ~ 10 の数であり、z は 1 ~ 5 の数であり、 $(xz) + y$ の和は、 $n + 2$ に等しい。好ましい M はアルカリ金属又はアルカリ土類金属である。

20

【 0 0 5 4 】

最も好ましい奪活剤は、リンのオキソ酸又は酸性有機リン化合物である。無機酸性リン化合物も奪活剤として用いることができるが、曇り又は透明度低下を招く可能性がある。最も好ましい奪活剤はリン酸、亜リン酸又はその部分的エステルである。

【 0 0 5 5 】

本発明の一実施形態では、奪活剤は、カルボン酸すなわちその分子が少なくとも 1 個のカルボキシ基を含む有機化合物で構成される。他の実施形態では、奪活剤はステアリン酸のような非芳香族酸、又はテレフタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸のような芳香族酸を含む。奪活剤はさらに、テトラヒドロフランテトラカルボン酸の無水物、又はトリメリット酸、ピロメリット酸及びナフタレンテトラカルボン酸のように少なくとも 3 個のカルボキシ基を含む芳香族酸の無水物のような無水物であってもよく、かかる無水物は好ましくは部分的に加水分解されている。

30

【 0 0 5 6 】

触媒を用いる本発明の一実施形態では、触媒の添加量に対してモル数で約 25% ~ 200% の量の触媒奪活剤を用いる。触媒を用いない第二の実施形態では、全樹脂組成物の 100 重量部当たり約 0.002 重量部までの量の触媒奪活剤を用いることができる。本発明の第三の実施形態では、約 50 ppm 未満の触媒奪活剤を用いる。典型的には、かかる安定剤は、0.001 重量% ~ 10 重量%、好ましくは 0.005 重量% ~ 2 重量% の量で用いられる。

40

【 0 0 5 7 】

尚、触媒奪活剤を用いることにより、共重合した混合物の Y I すなわち黄変色が抑えられることを特記しておく。このことは、触媒の利用の反対の効果であり、触媒の利用は Y I すなわち黄色度を高めるが、曇りレベルを低く抑えるプラスの効果を与える。

【 0 0 5 8 】

本出願者は、本発明に用いられる触媒の量及び触媒奪活剤の供給量を最小限にする / 最適化することにより、単一の転移温度 (T_g)、5% 以下の相関したヘイズ、向上した加水分解安定度、安定した溶融粘度、及び 10 未満の黄色度値を有する PC / ポリエステルブレンドを本出願者が得たことを見出した。

50

【 0 0 5 9 】

(任意添加剤成分)

本発明の組成物は、酸化防止剤、難燃剤、強化材、着色剤、離型剤、充填材、成核剤、紫外光及び熱安定剤、並びに潤滑剤等のように、前述の望ましい特性を妨げず且つ他の好ましい特性を強化する追加成分を含んでいてよい。

【 0 0 6 0 】

加えて、酸化防止剤、奪活剤、及びタルク、クレイ、雲母、重晶石、珪灰石のような無機物、並びに限定しないがベンゾトリアゾール等のUV安定剤を含めた他の安定剤、フレークトグラス若しくはミルドグラス等のような補助的強化充填材、難燃剤、顔料、又はこれらの混合物のような添加剤を本発明の組成物に添加してよい。

10

【 0 0 6 1 】

本発明のブレンドの組成範囲は、ポリカーボネート成分が約10重量%～90重量%、及びポリエステル成分が90重量%～約10重量%である。一実施形態では、組成物は、ポリカーボネート約25重量%～75重量%及びポリエステル成分75重量%～25重量%を含んでなる。第三の実施形態では、組成物はポリカーボネート約40重量%～60重量%及びポリエステル成分60重量%～40重量%を含んでなる。

【 0 0 6 2 】

(処理)

本発明のブレンドすなわちポリカーボネート、ポリエステル及び任意成分としての添加剤は、単一のTgによって特徴付けられる共重合体を生成するのに十分な時間量にわたって約225 ～ 350 の温度で押出することにより重合される。

20

【 0 0 6 3 】

本発明では、一軸又は二軸のいずれのスクリュウ押出機を用いることもできる。押出機は、多数の供給点を有して、押出機の下流側の位置で触媒奪活剤を添加し得るようなものとする。

【 0 0 6 4 】

一実施形態では、処理工程は、押出工程の開始時に上流供給点を介して触媒を加え、押出機工程の後方部分で下流供給点を介して酸性奪活剤を加える一段法である。触媒奪活剤は反応の完了後に下流で加えられるので、組成物の曇りに対する影響は殆ど又は全くない。

30

【 0 0 6 5 】

一実施形態では、押出工程の開始時に上流供給点を介して触媒を加える。次いで、着色した透明ブレンドを押出機に再び装填して、2回目のパスとして下流供給点を介してブレンドに酸性奪活剤を加える。触媒奪活剤は反応の完了後に下流で加えられるので、組成物の曇りに対する影響は殆ど又は全くない。滞留時間は約45分間～90分間までであり得る。

【 0 0 6 6 】

図面を参照して述べると、図1～図2は、従来技術及び本発明(図2)での連続式押出機設計の模式図である。押出機は、セグメント式モジュール(又はバレル)にねじ山付きロッドを連結することにより組み立てられる。本発明では、触媒奪活剤をバレル7とバレル8との間で下流供給する。

40

【 0 0 6 7 】

一実施形態では、滞留時間は約5秒間～10分間である。第二の実施形態では、15秒間～5分間である。第三の実施形態では、15秒間～3分間である。触媒を用いない実施形態では、滞留時間は範囲の上限側である。

【 0 0 6 8 】

(応用例)

本発明の組成物は、押出、熱形成、吹込み成形、圧縮成形及び射出成形を含めた熱可塑性材料を成形する公知の方法の任意のものによって有用な物品として形成することができる。一実施形態では、これらの組成物は、食品容器及びボウルのような家庭用品に成形す

50

ることができる。

【実施例】

【0069】

以下の実施例は本発明を説明するためのものであって、本発明の範囲を制限するものではない。実施例では、以下の特性を測定する。

【0070】

1) ガラス転移温度: Perkin-Elmer DSC-II 機器、又は当業者に公知のその他任意の機器を用いて測定。

【0071】

2) 消音性: これは主観的な試験であり、PC/ポリエステルブレンドから成形された部材例えばボウルを約4フィートの距離から木質面に落下させたときに発生される雑音を「硬い音」又は「柔らかい音」として記録する。成形部品から発生される「硬い」雑音と、該部品を形成するポリマー組成物の消音性との間には相関がある。

【0072】

3) 黄色度 (YI): Gardner 比色計モデル XL-835 で測定。

【0073】

4) % 透過率及びヘイズ: ASTM D1003 の試験方法に従って決定。

【0074】

5) 耐薬品性: 押出試験片 (厚み = 2.5 mm) を 1% 歪のジグに固定して、1 時間にわたって 85 の 1% の洗剤水溶液に浸漬した。次いで、サンプルを目視検査して評価した。

【0075】

6) 光学特性の長期保持: 促進老化試験の後にヘイズ及び YI を測定した。YI については ASTM D1925、ヘイズについては ASTM D1003 の試験方法で規定されている。

【0076】

7) 衝撃強さ: ノッチなしアイゾッド ASTM D256。

【0077】

8) メルトポリウムレート (MVR): ISO 規格 1133 によって 265、240 秒間、2.16 kg 及び 0.0825 インチオリフィスで測定。

【0078】

実施例 1 ~ 24

これらの実施例では、General Electric 社から Lexan (登録商標) ポリカーボネート樹脂 105 として販売されているポリカーボネート 75 重量% を、SK Chemicals から Skygreen S2008 の名称で販売されているグリコール改質型ポリエチレンテレフタレート PETG と共に、触媒量を様々に変えてブレンドした。WP 25 mm 同方向回転式二軸押出機で 250 でブレンドをコンパウンディングして、ペレットにした組成物を得た。H3PO4 を奪活剤として、触媒対奪活剤のモル比を 2:1 として用いた。得られたペレットを少なくとも 6 時間にわたって 100 で乾燥させた後に、約 280 の温度で運転されている 80 トン射出成形機で射出成形して ASTM / ISO 試験標本を得た。ブレンドから成形されたサンプルを % 透過率、% ヘイズ及び黄色度 (YI) のような光学特性について試験した。結果を表 1 に掲げる。

【0079】

10

20

30

40

【表 1】
表 1

実施例	触媒	量 (ppm)	%透過率 @2.5 mm	%ヘイズ @2.5 mm	YI @2.5 mm
1	ステアリン酸ナトリウム	25		23	-
2	ステアリン酸ナトリウム	50		3.3	5.1
3	ステアリン酸ナトリウム	100		4.3	6
4	ステアリン酸ナトリウム	200	77.2	5.5	13.0
5	ステアリン酸ナトリウム	400	77.2	5.8	15.0
6	ステアリン酸亜鉛	200	80.9	5.8	9.7
7	ステアリン酸亜鉛	400	73.4	6.3	16.8
8	ステアリン酸カルシウム	800	72.9	9.7	15.0
9	ステアリン酸マグネシウム	200	81.6	2.4	10.9
10	酢酸ナトリウム	37		13	-
11	酢酸ナトリウム	75		2.5	4.5
12	酢酸ナトリウム	150		2.8	6.2
13	酢酸カルシウム	200	84.5	9.8	6.6
14	酢酸カルシウム	400	84.8	22.5	6.3
15	酢酸マンガン	400	80.8	2.0	11.6
16	酢酸亜鉛	2000	80.9	7.1	14.3
17	酢酸テトラブチルホスホニウム	77		1.5	2.8
18	酢酸テトラブチルホスホニウム	191		2.3	3.2
19	ランタンアセチルアセトナト	200	80.0	4.9	12.6
20	安息香酸ナトリウム	200	83.9	19.9	8.7
21	安息香酸ナトリウム	400	81.7	37.5	11.7
22	テトラフェニルホウ酸ナトリウム	200	82.9	5.3	9.9
23	ジブチルスズオキシド	200	86.2	2.7	4.2
24	ジブチルスズオキシド	400	85.3	3.5	6.9

10

20

30

【 0 0 8 0 】

表 1 から、ナトリウム、亜鉛及びマグネシウムのステアリン酸塩、ナトリウム、カルシウム、マグネシウム、マンガンの酢酸塩、ランタンアセチルアセトナト、安息香酸ナトリウム、テトラフェニルホウ酸ナトリウム及びジブチルスズオキシドは、透明な P C / P E T G を製造するのに極く少量で十分であることが分かる。しかしながら、ブレンドを相溶性にするために、ステアリン酸カルシウム、酢酸亜鉛の例では相対的に多量の触媒が必要とされる。1 回目のパスでのブレンドの色は、未反応の触媒の存在のせいで淡黄色であると認められた。H 3 P O 4 を奪活剤として用いてブレンドを 2 回目のパスに通し、無色の P C / P E T G ブレンドを得た。ジブチルスズオキシドは極めて透明なブレンドを生成した。触媒量に応じてブレンドのヘイズは変わる。ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸マンガン、ジブチルスズオキシド、酢酸マンガンはヘイズが極めて低い値のブレンドを生成する。ここで報告する全て異なる触媒を用いて製造されたこれらのブレンドは透明であるが、僅かに黄色であった。黄色度は触媒によって異なる。ステアリン酸ナトリウム、ランタンアセチルアセトナト、酢酸マンガン、安息香酸ナトリウム及びテトラフェニルホウ酸ナトリウムは、黄色値が 1 2 を上回るような黄色のブレンドを生成する。これらのブレンドのうち、触媒のジブチルスズオキシドを含むブレンドは極く小さい Y I 値 (4 . 2) を有する。全ての実施例において、ブレンドは約 1 1 5 ~ 1 2 5 の範囲の単一のガラス転移温度を有する。

40

50

【 0 0 8 1 】

実施例 2 5 ~ 2 8

これらの実施例では、General Electric社からLexan（登録商標）ポリカーボネート樹脂 1 0 5 として販売されているポリカーボネート 7 5 重量 % を、SK ChemicalsからSkygreen S 2 0 0 8 の名称で販売されているグリコール改質型ポリエチレンテレフタレート PETG と共に、触媒量を様々に変えてブレンドした。触媒奪活剤として 5 0 ppm の量でリン酸を用いた。全ての実施例で、ブレンドは 1 3 0 という単一のガラス転移温度を有する。

【 0 0 8 2 】

実施例 2 5、2 7 及び 2 8 では、WP 9 2 mm 同方向回転式二軸押出機を、触媒奪活剤の下流供給（パレル 8 で加える）を可能にする図 2 に示すようなスクリュ設計で用いた。比較実施例 2 8 では、同じ同方向回転式二軸押出機を、触媒奪活剤の下流供給を可能にしない図 1 に示すような異なるスクリュ設計で用いた。さらに、比較実施例 1 0 は、奪活剤を 2 回目のパスで加える二段階法を必要とする。1 回目のパスで奪活剤を加える（本発明のような下流供給に対して上流供給）と、曇りのある又は不透明な最終生成物が得られる。各実施例の組成物から成形されたサンプルを試験した結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 3 】

【表 2】

表 2

実施例	触媒	押出 パス数	量 (ppm)	%ヘイズ @ 2.5 mm	MVR
25	ステアリン酸ナトリウム	1	45	< 5	15
26	ステアリン酸ナトリウム	2	90	< 5	-
27	酢酸ナトリウム	1	21	< 5	16
28	安息香酸ナトリウム	1	20	< 5	16

【 0 0 8 4 】

実施例 2 9 ~ 3 4

ブレンド手法及び PC / PETG ブレンド用触媒の堅牢性を検査するために、Eastman chemical company から購入したもう一つの PETG 供給源を本発明に含めた。この PETG グレードは、残留の触媒及び添加剤について上述の PETG（SK Chemicals）とは異なる。SK グレード PETG について記載したものと同一二段手順を用いてブレンドを製造した。様々な触媒を用いて Eastman PETG から得られたブレンドの特性を表 3 に示す。

【 0 0 8 5 】

【表 3】

表 3

実施例	触媒	量 (ppm)	Tg (°C)
29	ステアリン酸ナトリウム	200	125
30	ステアリン酸マグネシウム	800	119
31	酢酸マグネシウム	800	114
32	酢酸カルシウム	800	130
33	ジブチルスズオキシド	100	120
34	ジブチルスズオキシド	200	120

10

20

30

40

50

【 0 0 8 6 】

表 3 の結果は、P C / P E T G ブレンド形成における典型的なエステル交換触媒の相溶化効果が、用いられる P E T G グレードの種類に大きく依存することを示唆している。ジブチルスズオキシド及びステアリン酸ナトリウムは、E a s t m a n P E T G を P C とブレンドするためには S K グレードの場合と同様に少量で十分であるが、ステアリン酸マグネシウム、酢酸マグネシウム及びカルシウムは、P C を E a s t m a n P E T G とブレンドするためには S K グレードと比較して多量に必要とされる。

【 0 0 8 7 】

実施例 3 5 ~ 4 0

P C / P E T G ブレンド形成に一段押出法を用いた。異なるポリエステル (P E T G) 供給源での触媒の堅牢性を検査するために E a s t m a n グレード及び S K グレードを用いた結果を表 4 に報告する。P C、P E T G 及び触媒を押出機の上流で加えて、得られた光学的に透明な P C / P E T G ブレンドを、下流で H 3 P O 4 を加えることにより奪活した。

【 0 0 8 8 】

【表 4】

表 4

実施例	PETG種類	触媒	量 (ppm)	%透過率 @ 2.5mm	%ヘイズ @2.5 mm	YI @2.5 mm
35	SKグレード	ステアリン酸ナトリウム	200	86.4	3.0	6.4
36	SKグレード	酢酸カルシウム	200	87.7	11.3	4.6
37	SKグレード	ジブチルスズオキシド	200	86.5	6.0	5.6
38	Eastmanグレード	ステアリン酸ナトリウム	200	86.9	2.7	5.3
39	Eastmanグレード	酢酸カルシウム	800	86.2	40.2	4.7
40	Eastmanグレード	ジブチルスズオキシド	200	87.6	6.1	4.1

【 0 0 8 9 】

表 4 のデータは、透明で光を通す P C / P E T G ブレンドの形成に、一段法が二段押出と同程度に実効的であることを示唆する。

【 0 0 9 0 】

%透過率及び%ヘイズのような視覚的特性、並びに加熱撓み温度 (H D T)、曲げ強さや曲げ弾性率、及び引張り強さのような機械的特性を測定した。これらの特性を表 5 に報告する。引張り特性及び曲げ特性は、万能材料試験機 (U T M) を用いて測定した。

【 0 0 9 1 】

【表 5】

表5

実施例	透過率	HDT	曲げ特性			引張り特性			
			曲げ 弾性率	曲げ 応力	延性/脆性	TS@ 降伏点	TS@ 破断点	降伏歪	延び
	%	(⁰ C)	(Gpa)	(Mpa)		(Mpa)	(Mpa)	%	%
4	77.2	96.5	2.6	47.4	脆性				
5	77.2				脆性		21.2		1.4
6	80.9		2.5	102.8	延性	64.9	44.6	5.7	19.5
7	73.4		2.6	103.9	脆性		29.6		1.7
9	81.6	101.0	2.5	102.5	延性	66.3	47.2	5.8	35.4
8	72.9		2.5	102.2	延性	65.6	45.7	5.5	8.7
13	84.5	103.4	2.4	101.7	延性	66.3	47.3	6.0	39.6
14	84.8		2.4	100.5	延性	65.2	46.6	5.6	49.3
15	80.8	100.4	2.4	101.4	延性	66.0	49.2	6.1	54.3
16	80.9	97.7	2.5	62.5	脆性		41.2		2.0
19	80.0		2.5	102.6	延性	65.3	45.5	5.7	37.1
20	83.9		2.6	49.7	脆性		21.6		1.3
21	81.7				脆性		16.5		1.1
22	82.9		2.6	96.9	脆性		16.5		1.1
23	86.2	97.8	2.6	48.5	脆性		18.4		1.0
24	85.3				脆性				

10

20

【0092】

本発明で報告した異なる触媒を用いたブレンドは、類似した機械的特性を有する。視覚的特性は、用いられる触媒の種類及び量が異なれば異なる。表5に報告した触媒を含む全てのブレンドは75%を超える透明度を示す。ジブチルスズオキシド及び酢酸カルシウム触媒を用いて得られたブレンドは、85%を超える透明度を示す。曲げ特性、引張り特性及びHDTのような機械的特性も表5に報告されている。これら全ての触媒を含むブレンドについて曲げ弾性率は等価である。ステアリン酸ナトリウム、ジブチルスズオキシド、ステアリン酸亜鉛触媒を含むブレンドは、脆性のブレンドを生成する。酢酸カルシウム、酢酸亜鉛及び酢酸マグネシウムは延性のブレンドを生成する。これらのブレンドのHDTの値はまた、100に近い。酢酸カルシウムを含むPC/PETGブレンドは、-10及び-20でも延性である。

30

【0093】

典型的な実施形態として本発明を図示して説明したが、本発明の要旨から如何なる意味でも逸脱することなく様々な改変及び置換を施すことができるので、本発明は示した細部に限定されていないものとする。従って、特許請求の範囲は本発明の要旨に含まれるような全ての改変及び変形を網羅するものと理解されたい。

40

【図面の簡単な説明】

【0094】

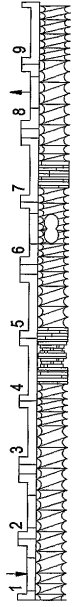
【図1】従来技術での押出法の模式図である。

【図2】触媒奪活剤の下流供給を可能にする本発明の押出法の模式図である。

【 図 1 】

FIG. 1

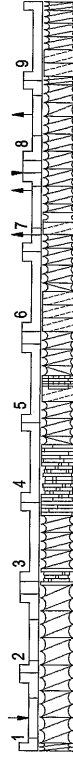
Upstream Feeding of Catalyst Quencher as in the Prior Art



【 図 2 】

FIG. 2

Illustrative Catalyst Quencher Down-stream Feeding Scheme in the Present Invention



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.

PCT/US 03/24355

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L69/00 C08K5/52		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08L C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 736 558 A (GEN ELECTRIC) 9 October 1996 (1996-10-09) claims; examples; table 1 page 5, line 27 - line 38 page 6, line 50 - page 7, line 3 page 7, line 10 - line 12	1-44
X	EP 0 774 491 A (GEN ELECTRIC) 21 May 1997 (1997-05-21) claims 2,5,7; examples; tables page 10, line 8 - line 12 page 9, line 20 - line 23	1-44
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 1 December 2003		Date of mailing of the international search report 09/12/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5518 Patentlaan 2 NL - 2250 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Lohner, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 03/24355

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0736558	A	09-10-1996	EP 0736558 A2	09-10-1996
			JP 9216941 A	19-08-1997
			JP 9216995 A	19-08-1997
EP 0774491	A	21-05-1997	EP 0774491 A2	21-05-1997
			JP 9216998 A	19-08-1997

フロントページの続き

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

(72)発明者 エリントン, ドナルド・ハワード

アメリカ合衆国、インディアナ州、エバンスビル、ブルックレスト・コート、627番

(72)発明者 デイビス, マイケル・ショーン

アメリカ合衆国、インディアナ州、マウント・バーノン、レイクビュー・ドライブ、29番

(72)発明者 フォレンベルク, ピーター・エイチ・, ティーエイチ・

アメリカ合衆国、インディアナ州、エバンスビル、マーレーン・ドライブ、401番

(72)発明者 シャイク, アッバス - アリ・グドゥブハイ

インド、バンガロール、ホワイトフィールド(ピーオー)、クンダラハリ・ゲート、バラギ・ガーデン、エーピーティー・101番

(72)発明者 カナン, ガネッシュ

インド、バンガロール、エアポート・ロード、ビクトリアン・ウィローズ、202番

(72)発明者 ジュイカール, ビシュバジート・チャンドラカント

インド、バンガロール、クन्दानハリ、エーイーシーエス・レイアウト、4・メイン、ナンバー1597番

(72)発明者 トタッド, ラジャシェカール・シダッパ

インド、バンガロール、5ティーエイチ・クロス・チンナッパンハリ、175番

(72)発明者 ホーグランド, ガブリー

オランダ、エヌエル - 4823・エイチピー・ブレダ、トザンド・34番

(72)発明者 ホニグフォート, ポール

アメリカ合衆国、メリーランド、ガイザーズバーグ、トラムス・ウェイ、9109番

(72)発明者 ジャヤカナン, マニカム

インド、ケララ、トリバンドラム、プーラミ・クヌクジー、ティーシー・13/743番

Fターム(参考) 4F070 AA47 AA50 AC42 AC55 AE03 FA03 FA17 FB06 FB07

4J002 CF05W CF06W CF07W CF08W CG01X EW066 FD010 FD036 GG01