

(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2017-520663

(P2017-520663A)

(43) 公表日 平成29年7月27日(2017.7.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 77/38 (2006.01)	CO8G 77/38	4J002
CO8L 83/04 (2006.01)	CO8L 83/04	4J029
CO8L 101/00 (2006.01)	CO8L 101/00	4J246
CO8G 64/08 (2006.01)	CO8G 64/08	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁)

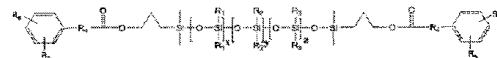
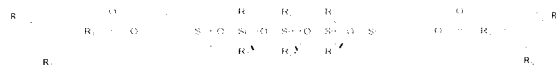
(21) 出願番号	特願2016-575783 (P2016-575783)	(71) 出願人	508229301 モメンティブ パフォーマンス マテリア ルズ インコーポレイテッド アメリカ合衆国ニューヨーク州12188 、ウォーターフォード、ハドソン・リバー ・ロード・260
(86) (22) 出願日	平成27年7月2日(2015.7.2)	(74) 代理人	100087642 弁理士 古谷 聡
(85) 翻訳文提出日	平成29年1月24日(2017.1.24)	(74) 代理人	100082946 弁理士 大西 昭広
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/038954	(74) 代理人	100121061 弁理士 西山 清春
(87) 国際公開番号	W02016/004286	(74) 代理人	100195693 弁理士 細井 玲
(87) 国際公開日	平成28年1月7日(2016.1.7)		
(31) 優先権主張番号	62/020, 551		
(32) 優先日	平成26年7月3日(2014.7.3)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エステル官能性ポリシロキサンおよびそれから作られるコポリマー

(57) 【要約】

【化38】



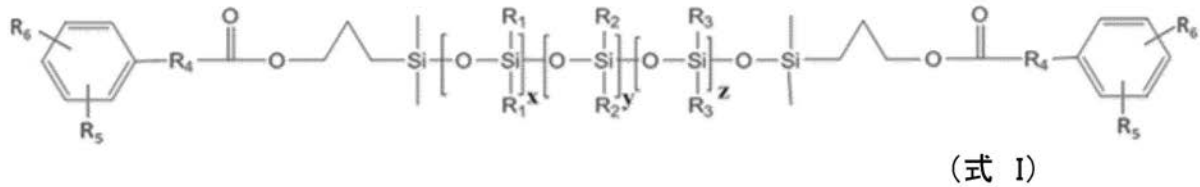
上記構造を有するポリシロキサンが記載される：式中、 R_1 、 R_2 、および R_3 は独立して炭化水素ラジカル、不飽和ラジカル、アルコキシラジカル、アリールラジカルまたはアルケニルオキシラジカルである。 R_4 は独立して直接結合または任意選択的に酸素および窒素で置換された炭化水素ラジカル、 R_5 は独立して水素、ハロゲン、1から6の炭素原子を有する脂肪族基、6から8の炭素原子を有する芳香族基、1から6の炭素原子を有するアルコキシ基、またはアリールオキシ基、 R_6 は独立してヒドロキシル基、アミン基、酸クロリド基、またはスルホニルハライド基である。 x は1から300； y は0から50；および z は0から50。このポリシロキサンは種々のコポリマーおよびポリマーブレンドを作製するのに使用される。ポリマーブレンドまたはコポリマーとして記載されたポリシロキサンを用いて種々の物品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I の構造を有するポリオルガノシロキサン：

【化 2 3】



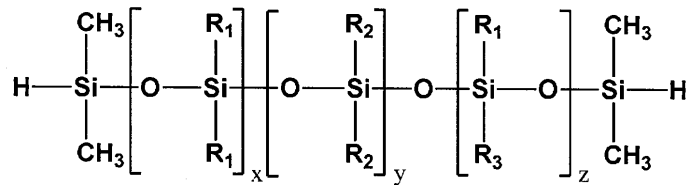
10

式中、 R_1 、 R_2 、および R_3 は独立して炭化水素ラジカル、不飽和ラジカル、アルコキシラジカル、アリールラジカルまたはアルケニルオキシラジカル； R_4 は独立して直接結合または任意選択的に酸素および窒素で置換された炭化水素ラジカル； R_5 は独立して水素、ハロゲン、1 から 6 の炭素原子を有する脂肪族基、6 から 8 の炭素原子を有する芳香族基、1 から 6 の炭素原子を有するアルコキシ基、またはアリールオキシ基；そして R_6 は独立してヒドロキシル基、アミン基、酸クロリド基、またはスルホニルハライド基であり；ここで x は 1 から 300； y は 0 から 50；および z は 0 から 50 である。

【請求項 2】

式 II；

【化 2 4】



20

30

式中、 R_1 、 R_2 および R_3 は独立して炭化水素ラジカル、不飽和ラジカル、アルコキシラジカル、アリールラジカルまたはアルケニルオキシラジカルであり；ここで x は 1 から 300； y は 0 から 50；および z は 0 から 50；によって表されるヒドリド末端シロキサンを

フェノール保護アリル - 4 - ((テトラヒドロ - 2 H - ピラン - 2 - イル) オキシ) ベンゾエート、アリル 2 - (4 - ((テトラヒドロ - 2 H - ピラン - 2 - イル) オキシ) フェニル) アセテート、アリル - 4 - ((テトラヒドロ - 2 H - ピラン - 2 - イル) オキシ) ベンゾエート誘導体、またはアリル 2 - (4 - ((テトラヒドロ - 2 H - ピラン - 2 - イル) オキシ) フェニル) アセテート誘導体と、フェノール保護シロキサンを生成するのに有効な温度において反応させ；

40

極性溶媒と鉱酸の混合物中でフェノール保護シロキサン化合物を脱保護してフェノール脱保護シロキサンを生成し；および

フェノール脱保護シロキサンを精製することを含む、請求項 1 のポリオルガノシロキサン化合物の調製方法。

【請求項 3】

請求項 1 のポリオルガノシロキサンと：ポリカーボネートホモポリマー、ポリカーボネートコポリマー、ポリカーボネート - ポリエステル、ポリエステル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、およびポリエーテルイミドからなる群より選択されるポリマーとを含む組成物。

【請求項 4】

50

請求項 3 の組成物を含む物品。

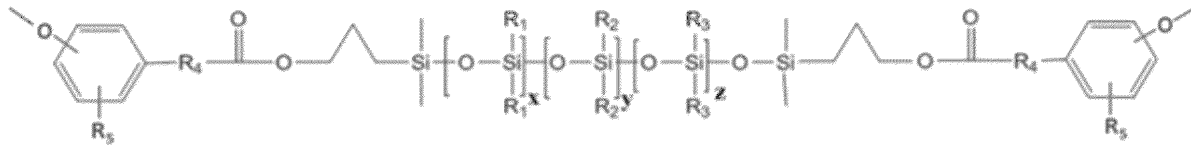
【請求項 5】

携帯電話のハウジング、冷凍食品厨房設備、ヘルメット、自動車のフロントガラス、オートバイの風防、自動車のサンルーフ、ダッシュボード、ヘッドライト、および電子機器のスクリーンからなる群より選択される物品である、請求項 4 の物品。

【請求項 6】

式 III の単位を有する少なくとも 1 つのポリオルガノシロキサンを含むコポリマー組成物。

【化 2 5】



(式 III)

式中、 R_1 、 R_2 、および R_3 は独立して炭化水素ラジカル、不飽和ラジカル、アルコキシラジカル、アリールラジカルまたはアルケニルオキシラジカル； R_4 は独立して直接結合または任意選択的に酸素および窒素で置換された炭化水素ラジカル； R_5 は独立して水素、ハロゲン、1 から 6 の炭素原子を有する脂肪族基、6 から 8 の炭素原子を有する芳香族基、1 から 6 の炭素原子を有するアルコキシ基、またはアリールオキシ基；ここで x は 1 から 300 の範囲にわたり； y は 0 から 50 の範囲にわたり；そして z は 0 から 50 の範囲にわたる。

【請求項 7】

式 IV の構造単位をさらに含み：

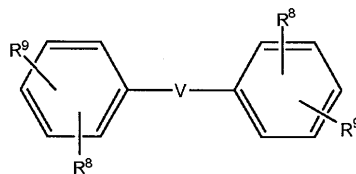
【化 2 6】



(式 IV)

式中、各々の R_7 は 1 から 60 の炭素原子を有する炭化水素ラジカル、2 価の炭化水素基、式 V の構造単位から誘導される基であり、

【化 2 7】



(式 V)

式中、 R_8 は独立して水素、ハロゲン、1 から 6 の炭素原子を有する脂肪族基、6 から 8 の炭素原子を有する芳香族基、1 から 6 の炭素原子を有するアルコキシ基、またはアリールオキシ基；および R_9 は独立してヒドロキシ基、アミン基、酸クロリド基、またはスルホニルハライド基；そして V は：

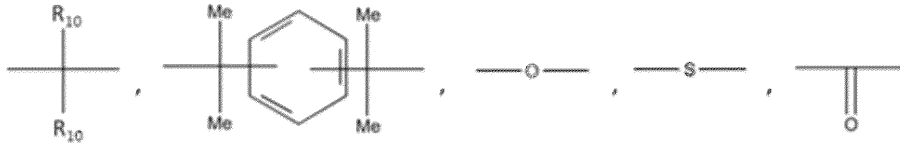
10

20

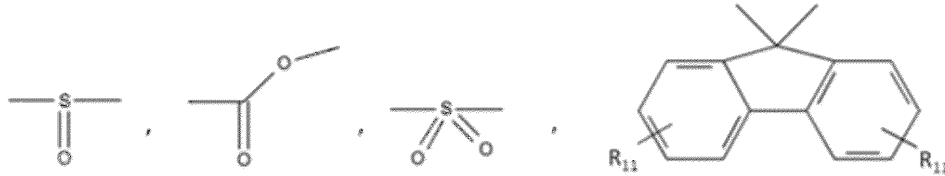
30

40

【化 2 8】

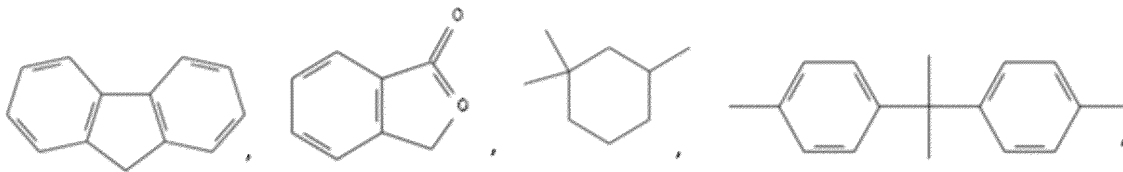


【化 2 9】



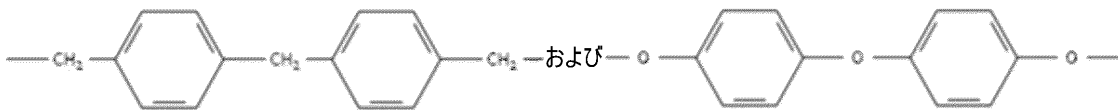
10

【化 3 0】



20

【化 3 1】



からなる群より選択される基であり、式中、 R_{10} 、 R_{11} は独立して水素、ハロゲン、1 から 18 の炭素原子を有するアルキル基、3 から 14 の炭素原子を有するアリール基、6 から 10 の炭素原子を有するアリールオキシ基、7 から 20 の炭素原子を有するアラルキル基、1 から 10 の炭素原子を有するアルコキシ基、6 から 20 の炭素原子を有するシクロアルキル基、6 から 20 の炭素原子を有するシクロアルコキシ基、2 から 10 の炭素原子を有するアルケニル基、アラルキルオキシ基、ニトロ基、アルデヒド基、シアノ基、またはカルボキシル基である、請求項 6 のコポリマー組成物。

30

【請求項 8】

ポリカーボネートホモポリマー、ポリカーボネートコポリマー、ポリカーボネート - ポリエステル、ポリエステル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、またはポリエーテルイミドをさらに含む、請求項 6 のコポリマー組成物。

40

【請求項 9】

請求項 6 のコポリマー組成物を含む物品。

【請求項 10】

R_9 がヒドロキシル基であり R_{10} が 1 から 6 の炭素原子を有するアルキル基である、請求項 7 のコポリマー組成物。

【請求項 11】

携帯電話のハウジング、冷凍食品厨房設備、ヘルメット、自動車のフロントガラス、オートバイの風防、自動車のサンルーフ、ダッシュボード、ヘッドライト、および電子機器のスクリーンからなる群より選択される物品である、請求項 9 の物品。

50

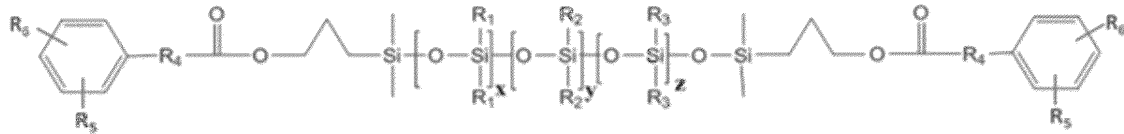
【請求項 1 2】

請求項 6 のコポリマー組成物を鑄造し、成形し、または形成することを含む、物品の作製方法。

【請求項 1 3】

ポリシロキサンの調製方法であって：

【化 3 2】



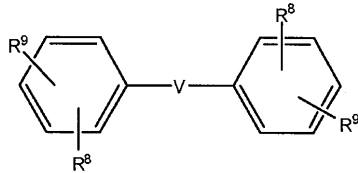
(式 I)

10

式中、 R_1 、 R_2 、および R_3 は独立して炭化水素ラジカル、不飽和ラジカル、アルコキシラジカル、アリールラジカルまたはアルケニルオキシラジカル； R_4 は独立して直接結合または任意選択的に酸素および窒素で置換された炭化水素ラジカル； R_5 は独立して水素、ハロゲン、1 から 6 の炭素原子を有する脂肪族基、6 から 8 の炭素原子を有する芳香族基、1 から 6 の炭素原子を有するアルコキシ基、またはアリールオキシ基；および R_6 は独立してヒドロキシル基、アミン基、酸クロリド基、またはスルホニルハライド基；ここで x は 1 から 300 の範囲にわたり； y は 0 から 50 の範囲にわたり；そして z は 0 から 50 の範囲にわたる、によって表される式 I のポリオルガノシロキサンを、式 V の化合物：

20

【化 3 3】

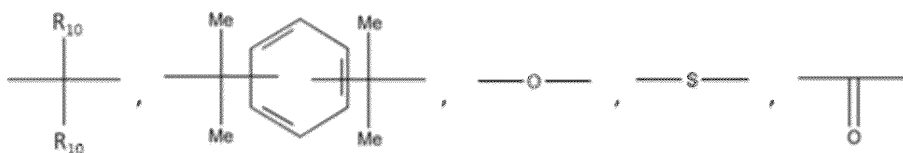


(式 V)

30

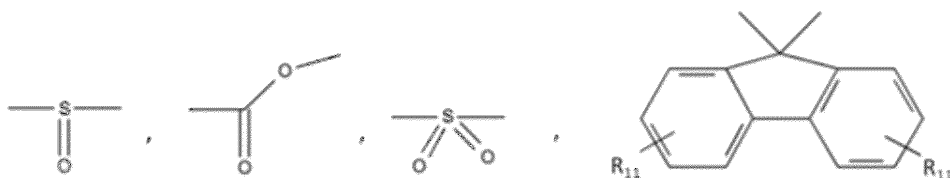
式中、 R_8 は独立して水素、ハロゲン、1 から 6 の炭素原子を有する脂肪族基、6 から 8 の炭素原子を有する芳香族基、1 から 6 の炭素原子を有するアルコキシ基、またはアリールオキシ基；および R_9 は独立してヒドロキシル基、アミン基、酸クロリド基、またはスルホニルハライド基；そして V は

【化 3 4】



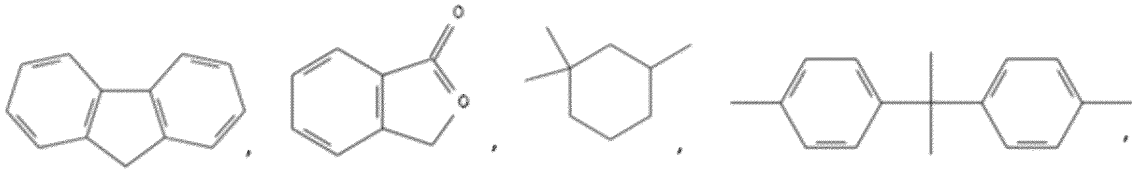
40

【化 3 5】

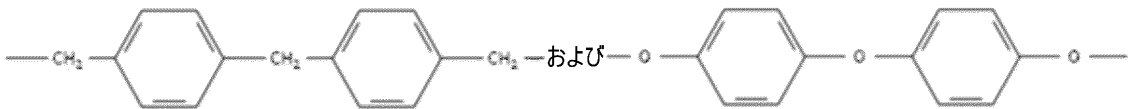


50

【化 3 6】



【化 3 7】



10

からなる群より選択され、式中、 R_{10} 、 R_{11} は独立して水素、ハロゲン、1から18の炭素原子を有するアルキル基、3から14の炭素原子を有するアリール基、6から10の炭素原子を有するアリールオキシ基、7から20の炭素原子を有するアラルキル基、1から10の炭素原子を有するアルコキシ基、6から20の炭素原子を有するシクロアルキル基、6から20の炭素原子を有するシクロアルコキシ基、2から10の炭素原子を有するアルケニル基、アラルキルオキシ基、ニトロ基、アルデヒド基、シアノ基、またはカルボキシル基であるものと、

20

カーボネート前駆体の存在下に重合させることを含む、方法。

【請求項 1 4】

R_9 がヒドロキシル基であり R_{10} が1から6の炭素原子を有するアルキル基である、請求項 1 3の方法。

【請求項 1 5】

カーボネート前駆体が、ホスゲン、ジホスゲン、ジアリールカーボネート、ビス(メチルサリチル)カーボネート、およびこれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項 1 3の方法。

【請求項 1 6】

重合が、溶媒および任意選択的に1またはより多くの触媒の存在下に実行される界面重合プロセスである、請求項 1 3の方法。

30

【請求項 1 7】

1またはより多くの触媒が：脂肪族アミン、トリアルキルアミン；および式(A₃)₄L + Bの相間移動触媒からなる群より選択され、ここで各々のAは独立してC₁~10のアルキル基；Lは窒素またはリン原子；そしてBはハロゲン原子、C₁~8のアルコキシ基、またはC₆~18のアリールオキシ基である、請求項 1 6の方法。

【請求項 1 8】

重合工程が界面重合プロセスであり、溶媒、苛性化剤、および任意選択的に1またはより多くの触媒の存在下で行われる、カーボネート前駆体が、ホスゲン、ジホスゲン、ジアリールカーボネート、ビス(メチルサリチル)カーボネート、またはこれらの組み合わせである、請求項 1 3の方法。

40

【請求項 1 9】

重合が、相間移動触媒の存在下に2相性溶媒中でビスフェノールAをホスゲンと反応させてビスクロロホルメートを形成することを含み；ここで方法がさらにポリオルガノシロキサンを添加することを含む、請求項 1 3の方法。

【請求項 2 0】

ポリオルガノシロキサンのビスクロロホルメートが管状反応器中で形成され、次いで触媒と共に相間ポリ縮合反応器に添加される、請求項 1 9の方法。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、エステル官能性ポリシロキサンおよびそれから作られるコポリマーを対象としている。

【背景技術】

【0002】

ポリカーボネート樹脂は周知の熱可塑性樹脂であり、長い間、衝撃に対する抵抗が必要とされる種々の用途に用いられてきた。低い温度、一般的には20より低い温度において、ポリカーボネートは脆弱になり、この欠点によってその有用性は制限される。知られているように、ポリカーボネートの低温衝撃強度は、カーボネート構造中にシリコンブロックを導入する（共重合によって）ことによって改善することができる。関連するコポリマーを開示するものとして、米国特許第3,189,662号；第3,419,634号；第4,123,588号；第4,569,970号；第4,920,183号、および第5,068,302号が挙げられる。

10

【0003】

関連するコポリマーが、米国特許第4,994,532号に開示された、溶融混合プロセスに従って調製されている。このプロセスは、芳香族ポリカーボネート樹脂を、少なくとも1つの官能性カルボン酸基を有するポリジオルガノシロキサンと溶融混合することを必要とする。

20

【0004】

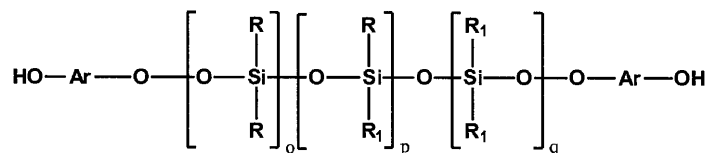
本明細書の文脈において関連する別のものは、米国特許第3,189,662号であり、これはポリカーボネートシロキサンモノマーの調製方法を開示し、ここではビスフェノール部分がポリジメチルシロキサンの両末端に結合されている。しかしながら、Si原子を反応性部分に結合している不安定なケイ素-酸素結合が存在することによって、重合の後にシロキサンモノマーの加水分解が起こりやすい。加水分解的に不安定なSi-O-C結合の存在は、コポリマーの耐候性の低下と機械的特性の低下につながる。上記したシリコンコポリマーは、ヒドロキシル基がフェニル基のパラ位に配置されているため、容易に修飾反応を起こすが、ポリマー鎖中のSi-O-Cリンクの存在のために、生成されたポリカーボネート樹脂は不安定であり、加水分解を受ける。こうした問題点は、Si-O-C結合を含むシロキサンモノマーを開発することによって解決されており、改良された耐加水分解性がもたらされている。ケイ素とアルキルの結合を有し、熱安定性と耐加水分解性が改良されたモノマーも開発されている。

30

【0005】

従来技術では、以下の一般構造を有する直鎖のヒドロキシアリアルオキシ末端シロキサンに至る、3つの一般的な経路が知られている：

【化1】



40

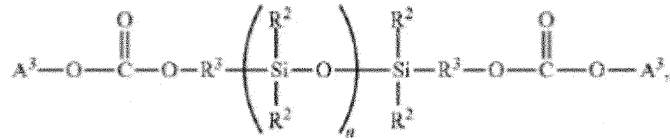
(A)米国特許第3,189,662号は、クロロ末端ポリシロキサンとビスフェノール系化合物の反応を記載し、副生物として塩酸が生ずることを排除している；(B)米国特許第4,732,949号は、ビスフェノール系化合物と、-ビスアクリロキシポリジオルガノシロキサンとの溶媒中での反応を記載しており、そして(C)米国特許第6,258,968号は、ビスフェノール系化合物、例えばヒドロキノンと、環状ジアルキルシロキサン、例えばオクタメチルシクロテトラシロキサンとの溶媒中での反応を記載しており、ここでは酸触媒が用いられ、反応混合物中からは蒸留によって水が除去される。

【0006】

50

ポリシロキサン - ポリカーボネートブロックコポリマーを調製するため、ヒドロキシアリールオキシ末端シロキサンの代替物として、カーボネート末端シロキサンもまた用いられている。例えば米国特許第 5,504,177 号は、ポリジオルガノシロキサン - ポリカーボネートブロックコポリマーを調製するための無溶媒溶融プロセスを記載しており、これは一般式：

【化 2】



10

の Si - O - C 結合を含まないカーボネート末端シロキサンを用いている。

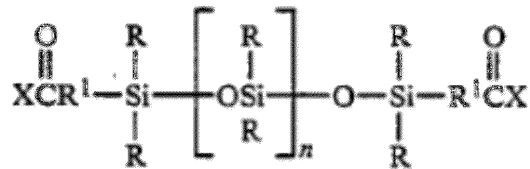
【0007】

しかしながらこの経路は、R³ 基のために高価な p - アリルフェノール系前駆体の使用と、白金触媒の使用を必要とするという不具合があり、これらはプロセスコストの追加を招く。

【0008】

米国特許第 4,895,965 号は、一般式：

【化 3】



20

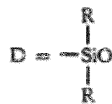
のカルボキシアリール末端オルガノシロキサン、例えば 1,1,3,3 - テトラメチル - 1,3 - ジシロキサンジアルピス (安息香酸) を作製する方法を記載しており、この化合物は、ポリカーボネート - ポリシロキサンおよびポリエステル - シロキサンコポリマーを作製するために用いられる。

30

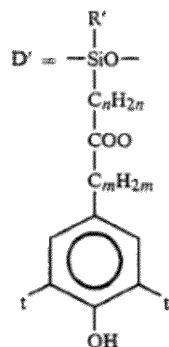
【0009】

米国特許第 4,879,378 号は、立体障害性フェノール部分を含むポリシロキサンを記載しており、これは一般式 MD_xD'_yM によって表され、式中、

【化 4】



【化 5】



40

50

である。

【0010】

立体障害性フェノール基はケイ素原子に対し、カルボニルオキシ含有リンクを介して結合している。この種の物質は、ポリマーに対する安定剤（スタビライザー）として用いられる。

【0011】

米国特許第5,292,850号は、ポリシロキサン構造を備えたポリマー性スタビライザーを開示しており、これは立体障害性フェノール基と、安定化すべきポリマー構造に対してみずから結合可能な反応性基とを含んでいる。これらのポリマー性スタビライザーは、添加剤が溶剤、脂肪、または石けんによって抽出されないことが要求される用途に特に適している。

10

【0012】

米国特許第8,426,532号は、ポリカーボネートグラフトコポリマーを形成する方法を記載している。アシル基を含むポリカーボネートポリマーまたはコポリマーが、グラフトコポリマーの主鎖を提供し、側鎖はこのコポリマーに対し、アシル基を介して結合している。

【0013】

しかしながら、従来技術に開示されたポリカーボネート-ポリシロキサンには、前駆体であるエステル官能性ポリオルガノシロキサンが、界面重合に適さない反応性末端基を有するという欠点がある。加えて、従来技術によるエステル官能性ポリシロキサンの製造は、高価な前駆体の使用を必要とする。

20

【0014】

したがって、界面共重合に適した末端反応性基を備えたエステル官能性ポリシロキサン前駆体を有する、コスト効率の良い新規なポリシロキサンコポリマー組成物およびポリシロキサンポリマーブレンドに対するニーズが存在している。改良された熱的安定性および加水分解安定性を備えた、エステル官能性ヒドロキシルアリアル末端シロキサン組成物に対するニーズが存在している。本発明は、エステル官能性ポリシロキサンを生成するための、コスト効率の良い方法を提供する。こうしたエステル官能性ポリシロキサンは、コポリマーまたはポリマーブレンド中で用いられた場合に、コポリマーまたはポリマーブレンドの低温耐衝撃性、難燃性、耐加水分解性、および耐熱劣化特性を向上させる。

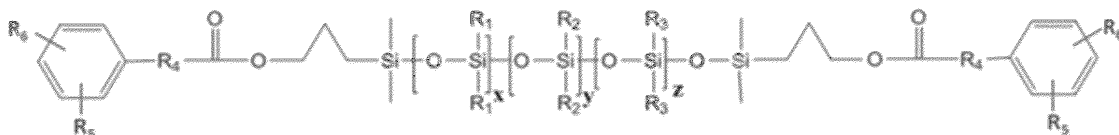
30

【発明の概要】

【0015】

本明細書に開示されるのは、式Iの構造を有するポリシロキサンである：

【化6】



(式 I)

40

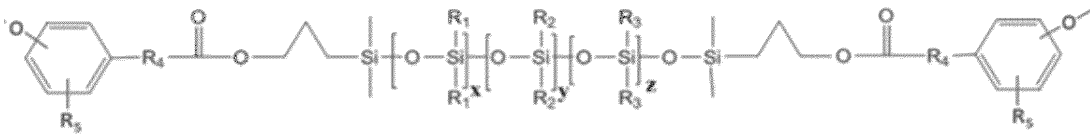
式中、 R_1 、 R_2 、および R_3 は独立して炭化水素ラジカル、不飽和ラジカル、アルコキシラジカル、アリアルラジカルまたはアルケニルオキシラジカルである。 R_4 は独立して直接結合または任意選択的に酸素および窒素で置換された炭化水素ラジカル、 R_5 は独立して水素、ハロゲン、1から6の炭素原子を有する脂肪族基、6から8の炭素原子を有する芳香族基、1から6の炭素原子を有するアルコキシ基、またはアリアルオキシ基、 R_6 は独立してヒドロキシル基、アミン基、酸クロリド基、またはスルホニルハライド基である。 x は1から300； y は0から50および z は0から50である。

【0016】

50

式 I I の単位を持つ少なくとも 1 つのポリオルガノシロキサンを有するコポリマー組成物が提供される：

【化 7】



(式 II)

10

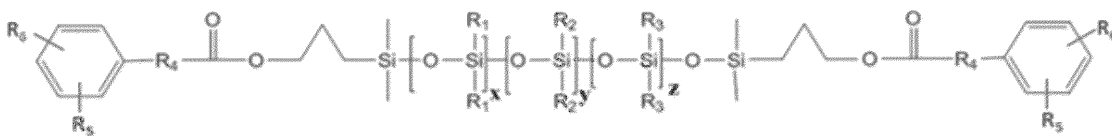
式中、 R_1 、 R_2 、および R_3 は独立して炭化水素ラジカル、不飽和ラジカル、アルコキシラジカル、アリールラジカルまたはアルケニルオキシラジカルであり； R_4 は独立して直接結合または任意選択的に酸素および窒素で置換された炭化水素ラジカル； R_5 は独立して水素、ハロゲン、1 から 6 の炭素原子を有する脂肪族基、6 から 8 の炭素原子を有する芳香族基、1 から 6 の炭素原子を有するアルコキシ基、またはアリールオキシ基；ここで x は 1 から 300 の範囲にわたり； y は 0 から 50 の範囲にわたり；そして z は 0 から 50 の範囲にわたる。

【0017】

本明細書に開示されるのは、ポリシロキサンコポリマーを調製するための方法であり、この方法は：

20

【化 8】

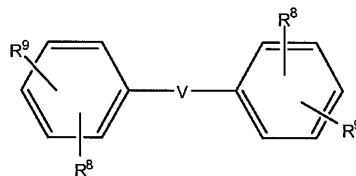


(式 I)

で表され、式中、 R_1 、 R_2 、および R_3 は独立して炭化水素ラジカル、不飽和ラジカル、アルコキシラジカル、アリールラジカルまたはアルケニルオキシラジカルであり； R_4 は独立して直接結合または任意選択的に酸素および窒素で置換された炭化水素ラジカル； R_5 は独立して水素、ハロゲン、1 から 6 の炭素原子を有する脂肪族基、6 から 8 の炭素原子を有する芳香族基、1 から 6 の炭素原子を有するアルコキシ基、またはアリールオキシ基；そして R_6 は独立してヒドロキシル基、アミン基、酸クロリド基、またはスルホニルハライド基であり；ここで x は 1 から 300 の範囲にわたり； y は 0 から 50 の範囲にわたり； z は 0 から 50 の範囲にわたる、式 I のポリオルガノシロキサンを：

30

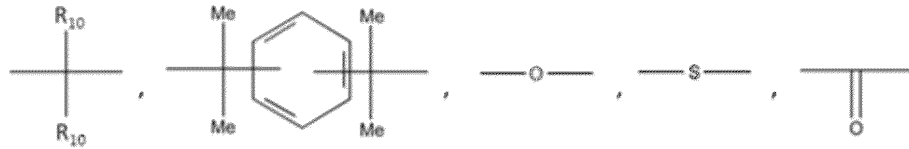
【化 9】



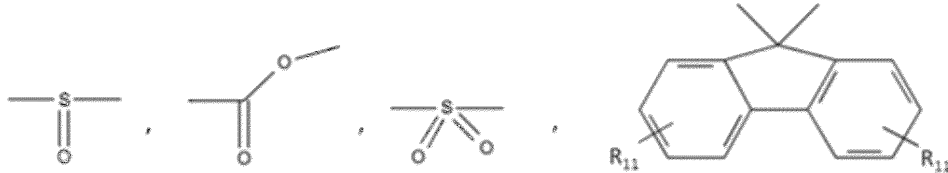
40

によって表され、式中、 R_8 は独立して水素、ハロゲン、1 から 6 の炭素原子を有する脂肪族基、6 から 8 の炭素原子を有する芳香族基、1 から 6 の炭素原子を有するアルコキシ基、またはアリールオキシ基であり；そして R_9 は独立してヒドロキシル基、アミン基、酸クロリド基、またはスルホニルハライド基であり；そして V は：

【化 1 0】

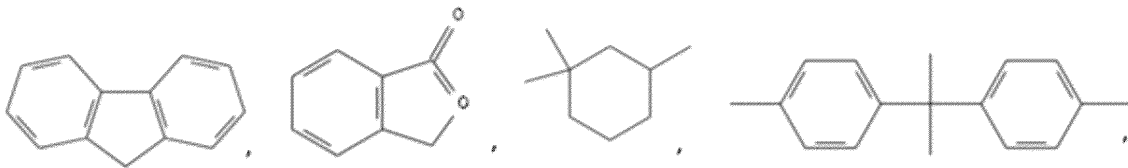


【化 1 1】



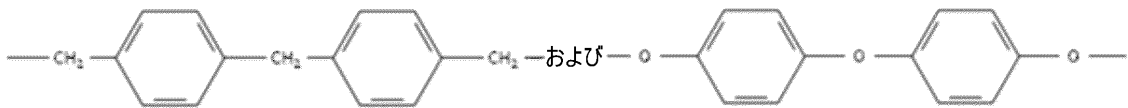
10

【化 1 2】



20

【化 1 3】



からなる群より選択され、式中、 R_{10} 、 R_{11} は独立して水素、ハロゲン、1 から 18 の炭素原子を有するアルキル基、3 から 14 の炭素原子を有するアリール基、6 から 10 の炭素原子を有するアリールオキシ基、7 から 20 の炭素原子を有するアラルキル基、1 から 10 の炭素原子を有するアルコキシ基、6 から 20 の炭素原子を有するシクロアルキル基、6 から 20 の炭素原子を有するシクロアルコキシ基、2 から 10 の炭素原子を有するアルケニル基、アラルキルオキシ基、ニトロ基、アルデヒド基、シアノ基、またはカルボキシル基である化合物と、カーボネート前駆体の存在下に重合させ、ポリシロキサンコポリマーをもたらすことを含む。

30

【発明を実施するための形態】

【0018】

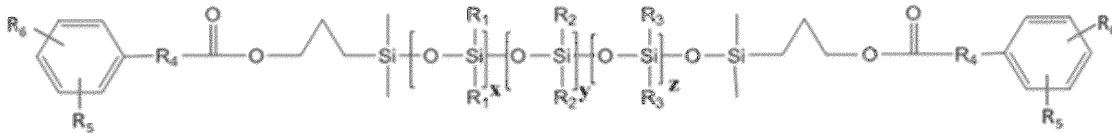
本明細書に開示されるのは、エステル官能性ポリシロキサン、およびそれで調製されるポリシロキサン - コポリマーおよびポリシロキサンポリマーブレンドである。これらのコポリマーおよびポリマーブレンドは有利な性質、例えば改良された低温特性、成形中の改良されたレオロジー特性、改良された耐薬品性および耐引っ掻き性、改良された電気絶縁性、改良された熱劣化性および耐加水分解性を示す。

40

【0019】

1 つの実施形態において、本発明は以下の構造を有するポリシロキサンを対象としており：

【化 1 4】



式中、 R_1 、 R_2 、および R_3 は独立して炭化水素ラジカル、不飽和ラジカル、アルコキシラジカル、アリールラジカルまたはアルケニルオキシラジカルである。 R_4 は独立して直接結合または任意選択的に酸素および窒素で置換された炭化水素ラジカル、 R_5 は独立して水素、ハロゲン、1 から 6 の炭素原子を有する脂肪族基、6 から 8 の炭素原子を有する芳香族基、1 から 6 の炭素原子を有するアルコキシ基、またはアリールオキシ基、 R_6 は独立してヒドロキシル基、アミン基、酸クロリド基、またはスルホニルハライド基である。 x は 1 から 300 ; y は 0 から 50 および z は 0 から 50 である。本明細書の開示はまた、上述のポリシロキサンを含むポリマーブレンドをも対象としている。

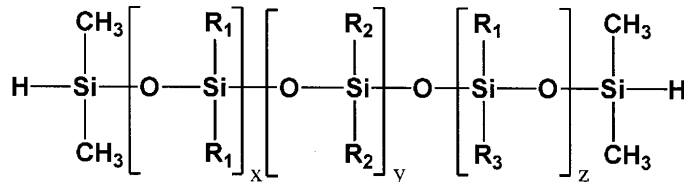
10

【0020】

上記に示した構造のポリシロキサン化合物を調製するための方法が記述される。この方法は、環状オリゴマー、例えば環状シロキサンから、ヒドリド末端シロキサンを得ることを含む。ヒドリド末端シロキサンは、酸性および/または塩基性触媒の存在下に、環状シロキサンをジシロキサンヒドリドと開環重合することを通じて得ることができる。このヒドリド末端シロキサンは式：

20

【化 1 5】



によって表され、式中、 R_1 、 R_2 および R_3 は独立して炭化水素ラジカル、不飽和ラジカル、アルコキシラジカル、アリールラジカルまたはアルケニルオキシラジカルであり；ここで x は 1 から 300 ; y は 0 から 50 ; および z は 0 から 50 であり、アリル - 4 - ((テトラヒドロ - 2 H - ピラン - 2 - イル) オキシ) ベンゾエートまたはアリル 2 - (4 - ((テトラヒドロ - 2 H - ピラン - 2 - イル) オキシ) フェニル) アセテート或いは類似の化合物およびそれらの誘導体と、有効温度として約 80 から 200 、好ましくは 100 から 150 、そしてより好ましくは 80 から 100 において反応されて、フェノール保護シロキサンを生成する。アリル - 4 - ((テトラヒドロ - 2 H - ピラン - 2 - イル) オキシ) ベンゾエートまたはアリル 2 - (4 - ((テトラヒドロ - 2 H - ピラン - 2 - イル) オキシ) フェニル) アセテートおよび類似化合物ないしそれらの誘導体は、「フェノール保護」されている。テトラヒドロピラニル (THP) エーテルが、フェノールの保護に用いられる基である。アリル - 4 - ヒドロキシベンゾエート、アリル - 4 - ヒドロキシフェニルアセテートまたは類似化合物およびそれらの誘導体に対するフェノール保護は、強塩基、グリニヤール試薬、ヒドリド、レドックス試薬、アルキル化剤およびアクリル化剤の存在下に、そして水素化触媒の存在下に、テトラヒドロピラニル (THP) エーテルを用いることで得られる。アリル - 4 - ((テトラヒドロ - 2 H - ピラン - 2 - イル) オキシ) ベンゾエートまたはアリル 2 - (4 - ((テトラヒドロ - 2 H - ピラン - 2 - イル) オキシ) フェニル) アセテートおよび類似化合物ならびにそれらの誘導体は、テトラヒドロピラニル化され、従って「フェノール保護」される。フェノール保護されたシロキサン化合物は、極性溶媒と鉱酸の混合物、例えば THF / HCl を用いることによって「脱保護」され、フェノールが脱保護されたシロキサンが得られる。フェノールの保護

30

40

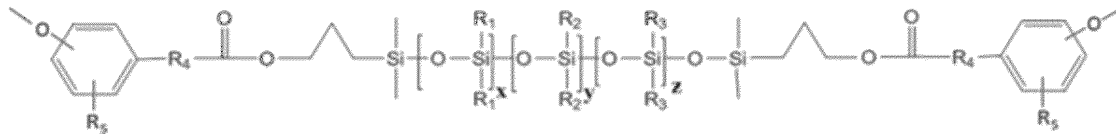
50

および脱保護のための種々の他の方法であって、現在見られないまたは予測されていない代替方法、修正、変形、またはそれらにおける改良が、当業者によって後に行われるであろうが、それらもまた本発明の特許請求の範囲に含まれている。脱保護されたシロキサンは精製されて、有機物が除去される。精製は減圧下に、約150から300の温度において行われ、純粋なポリシロキサン化合物が得られる。

【0021】

本発明はまた、式Iで参照するエステル官能性ポリシロキサンを含む単位を有するコポリマー組成物をも対象としている：

【化16】



(式 I)

式中、R₁、R₂、およびR₃は独立して炭化水素ラジカル、不飽和ラジカル、アルコキシラジカル、アリールラジカルまたはアルケニルオキシラジカルであり；R₄は独立して直接結合または任意選択的に酸素および窒素で置換された炭化水素ラジカル；R₅は独立して水素、ハロゲン、1から6の炭素原子を有する脂肪族基、6から8の炭素原子を有する芳香族基、1から6の炭素原子を有するアルコキシ基、またはアリールオキシ基であり；ここでxは1から300の範囲にわたり；yは0から50の範囲にわたり；そしてzは0から50の範囲にわたる。

【0022】

実施形態において、式Iはポリカーボネートホモポリマー、ポリカーボネートコポリマー、ポリカーボネート-ポリエステル、ポリエステル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、またはそれらの組み合わせと組み合わせられて、コポリマー組成物またはポリマーブレンドが形成される。

【0023】

実施形態において、本発明はまた、式Iのポリシロキサンまたは以下の式IIおよび式IIIの単位を含むコポリマーを含む組成物をも対象としている。

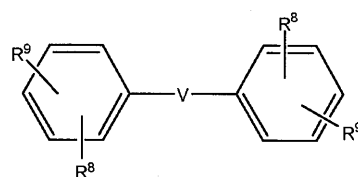
【化17】



(式 II)

式中、各々のR₇は1から60の炭素原子を有する炭化水素ラジカル、2価の炭化水素基、または構造単位；

【化18】

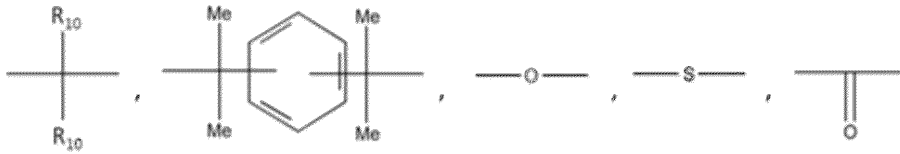


(式 III)

から誘導される基であり、式中、R₈は独立して水素、ハロゲン、1から6の炭素原子を

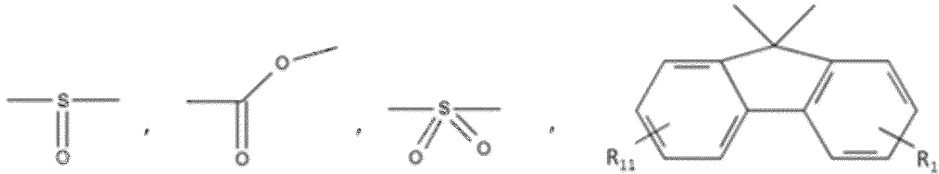
有する脂肪族基、6から8の炭素原子を有する芳香族基、1から6の炭素原子を有するアルコキシ基、またはアリールオキシ基；およびR₉は独立してヒドロキシ基、アミン基、酸クロリド基、またはスルホニルハライド基であり；そしてVは：

【化19】



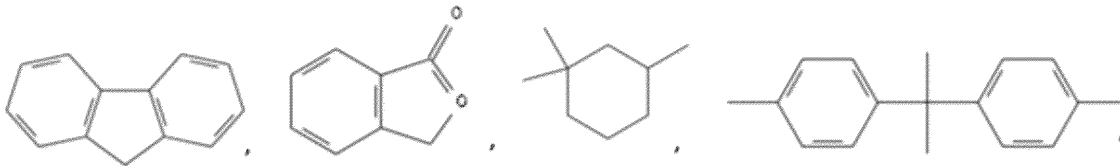
10

【化20】



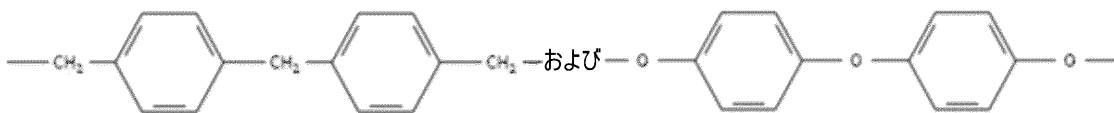
20

【化21】



30

【化22】



からなる群より選択され、式中、R₁₀およびR₁₁は独立して水素、ハロゲン、1から18の炭素原子を有するアルキル基、3から14の炭素原子を有するアリール基、6から10の炭素原子を有するアリールオキシ基、7から20の炭素原子を有するアラルキル基、1から10の炭素原子を有するアルコキシ基、6から20の炭素原子を有するシクロアルキル基、6から20の炭素原子を有するシクロアルコキシ基、2から10の炭素原子を有するアルケニル基、アラルキルオキシ基、ニトロ基、アルデヒド基、シアノ基、またはカルボキシル基である。

【0024】

上記に開示したコポリマーの実施形態において、R₉はヒドロキシ基であり、R₁₀は1から6の炭素原子のアルキル基である。

40

【0025】

本発明のコポリマーは、ジヒドロキシベンゼン化合物をビス官能化ポリオルガノシロキサン化合物と、カーボネート前駆体、例えばホスゲンの存在下に重合させることによって調製してよい。1つの実施形態において、ジヒドロキシベンゼン化合物はビスフェノールAであり、ビス官能化ポリオルガノシロキサン化合物は式Iのものである。

【0026】

本明細書に開示したコポリマーを重合するための方法の実施形態において、カーボネート前駆体は、ホスゲン、ジホスゲン、およびジアリールカーボネート、ビス(メチルサリチル)カーボネート、またはこれらの組み合わせからなる群より選択される。

50

【0027】

実施形態において、重合反応は、溶媒の存在下に、そして任意選択的に1またはより多くの触媒の存在下に行われる界面重合プロセスである。

【0028】

実施形態において、重合反応は界面重合プロセスであり、塩素化脂肪族有機液体、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、ジクロロプロパン、1,2-ジクロロエチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、塩素含有芳香族溶媒、トルエン、各種のクロロトルエンその他、脱イオン水のような水性溶媒などを含む溶媒の存在下に行われ、そして任意選択的に1またはより多くの触媒の存在下に行われる。

10

【0029】

実施形態において、重合反応は界面重合プロセスであり、溶媒、苛性化剤、および任意選択的に1またはより多くの触媒の存在下で行われる。カーボネート前駆体がホスゲン、ジホスゲン、およびジアリールカーボネート、ビス(メチルサリチル)カーボネート、またはこれらの組み合わせである場合、界面重合反応に適した触媒に含まれるものにはターシャリアミン触媒などの脂肪族アミン、トリアルキルアミン;式(A₃)₄L+Bの触媒のような相間移動触媒があり、ここで各々のAは独立してC₁~10のアルキル基;Lは窒素またはリン原子;そしてBはハロゲン原子またはC₁~8のアルコキシ基もしくはC₆~18のアリールオキシ基である。これらの触媒の組み合わせもまた有効である。

20

【0030】

本発明のコポリマーを用いて、そして特に本発明のコポリマーを含むポリマーブレンド組成物(例えば、ポリカーボネートホモポリマーとの組み合わせ)を用いて、種々の製品を作製することが可能である。例えばそうした製品に含まれるものとして、限定するものではないが、携帯電話のハウジング、冷凍食品厨房設備、ヘルメットなどの個人的安全用途、自動車およびオートバイのフロントガラス(風防)、自動車のサンルーフ、断片化することなくエアバッグを堅固に展開することを可能にするダッシュボードなどを含む他の自動車用途、そして自動車のヘッドライトや電子機器のスクリーン用途などがあり、これらでは透明性、難燃性、および耐衝撃性が有益である。

【0031】

具体的な実施例を詳細に説明する。これらの実施例は例示的であることを意図しており、これらの実施例に記載の材料、条件、または処理パラメータに限定されるものではない。特記しない限り、すべての部およびパーセントは固体重量である。

30

【実施例】

【0032】

実施例1

ヒドリド末端シロキサン流体^HMD₄₅M^Hの合成

オクタメチルシクロテトラシロキサン(D₄)(500g)とピュロライト(Purolite)CT275(2.298g)の混合物を、マグネチックスターラーと還流コンデンサーを備えた500mLの丸底フラスコに仕込み、窒素下に攪拌した。この攪拌混合物に対し、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン(HMMH)(19.68g)を室温で添加した。フラスコを加熱して約50℃に約1時間保持し、次いで約1時間かけて温度を約60℃まで上げた。次に温度を約2時間かけて70℃まで昇温し、次いで約4時間かけて約80℃に昇温した。反応の完了後、フラスコを30℃未満へと冷却し、セライト(Celite)(0.750g)で処理し、濾過した。130℃/5mbarで真空を適用することによって揮発性物質を除去し、480gの透明な無色の液体を得た。この液体は次の特徴を有していた:固形分含量は98%、粘度は15~20mPa·s、ヒドリド含量は11.68ccH₂/g(0.0521wt%)、分子量M_nは4648、そして多分散性指数(PDI)は1.6であった。

40

実施例2

フェノール(アリル-4-ヒドロキシ-ベンゾエート)末端シロキサン流体^AH^BMD₄

50

5 M^{A H B} の合成

【0033】

250 mL の丸底フラスコに、^HMD₄₅M^H (75 g、上記のようにして調製) とアルミナに担持された白金触媒 (0.350 g) を仕込み、窒素下に攪拌して 80 に昇温した。アリル - 4 - ((テトラヒドロテトラヒドロ - 2 H - ピラン - 2 - イル) オキシ) ベンゾエート (3, 4 - ジヒドロ - 2 H - ピラン保護フェノール) (9.622 g) を添加ポートに仕込み、約 100 未満の反応温度を維持するように滴下した。この添加に続いて、反応混合物は 1 時間かけて約 80 に昇温し、次いで約 2 時間かけて約 100 まで昇温した。ヒドロシリル化反応の完了は、プロトン NMR によって確認した。反応混合物は 30 未満へと放冷し、セライト (Celite) (0.5 g) で処理し、濾過した。フェノールの脱保護は、THF / HCl 混合物を用いて 30 において行った。得られた液体は次いで 200 / 5 mbar においてストリッピングして、透明な淡黄色の液体を得た。この液体は次の特徴を有していた：固形分含量は 98%、粘度は 130 ~ 150 mPa · s、分子量 Mn は 4653、そして PDI は 1.8 であった。

10

実施例 3

フェノール (アリル - 4 - ヒドロキシフェニルアセテート) 末端シロキサン流体 ^{A H P A} MD₄₅M^{A H P A} の合成

【0034】

実施例 1 と同じ反応条件を使用し、アリル 2 - (4 - ((テトラヒドロ - 2 H - ピラン - 2 - イル) オキシ) フェニル) アセテート ((3, 4 - ジヒドロ - 2 H - ピラン保護フェノールアリル - 4 - ヒドロキシフェニルアセテート) を、アリル - 4 - ((テトラヒドロ - 2 H - ピラン - 2 - イル) オキシ) ベンゾエート (3, 4 - ジヒドロ - 2 H - ピラン保護フェノール) の代わりに用いた。この液体は次の特徴を有していた：固形分含量は 98%、粘度は 127 ~ 140 mPa · s、分子量 Mn は 4703、そして PDI は 1.7 であった。

20

実施例 4

フェニル含有シロキサン流体 ^HMD_{61.87}D^{P h}_{25.99}M^H の合成

【0035】

メカニカルスターラー、温度計、および真空蒸留器を備えた 1 L の 3 口丸底フラスコに、352 g のシラノール末端メチルフェニルシロキサン流体 (YF3804) と、149 g のヒドロジェン末端メチルシロキサン流体 (M'D₁₈M') と、81.5 g のオクタメチルシクロテトラシロキサンを充填した。この混合物は 90 に加熱し、次いで縮合および転位反応のために線状窒化塩化リン (LPNC) 触媒を添加した。混合物は 90 mmHg まで真空化し、20 時間にわたって約 90 に保持した。次いでこの反応混合物に 15.3 g の炭酸水素ナトリウムを添加して、LPNC 触媒を中和した。この混合物を約 40 未満まで冷却し、セライト (Celite) で濾過した。各々の試料の屈折率を測定した。固形分含量は 98 パーセントであった。

30

実施例 5

フェノール (アリル - 4 - ヒドロキシ - ベンゾエート) 末端シロキサン流体 ^{A H B} MD_{61.87}D^{P h}_{25.99}M^{A H B} の合成

【0036】

250 mL の丸底フラスコに ^HMD_{61.87}D^{P h}_{25.99}M^H (50 g、上記のように調製) とアルミナに担持された白金触媒 (0.290 g) を仕込み、窒素下に攪拌して約 80 に昇温した。アリル - 4 - ((テトラヒドロ - 2 H - ピラン - 2 - イル) オキシ) ベンゾエート (3, 4 - ジヒドロ - 2 H - ピラン保護フェノール) (2.7 g) を添加ポートに仕込み、約 100 未満の反応温度を維持する速度で滴下した。この添加に続いて、反応混合物は 1 時間かけて約 80 に昇温し、次いで約 2 時間かけて約 100 まで昇温した。ヒドロシリル化反応の完了は、プロトン NMR によって確認した。反応混合物は 30 未満へと放冷し、セライト (Celite) (0.5 g) で処理し、濾過した。フェノールの脱保護は、THF / HCl 混合物を用いて 30 において行った。得ら

40

50

れた液体は次いで200 / 5 mbarにおいてストリッピングして、透明な淡黄色の液体を得た。この液体は次の特徴を有していた：固形分含量は98%、粘度は350 ~ 360 mPa・s、分子量Mnは4114、そしてPDIは2.2であった。

実施例6

フェノール(アリル-4-ヒドロキシ-ベンゾエート)末端シロキサン流体^{A H B}MD_xD^{v i n y l}M^{A H B}の合成

【0037】

250 mLの丸底フラスコに^{A H B}MD₁₀M^{A H B}(20 g、上記のように調製)、2, 4, 6, 8-テトラメチル-2, 4, 6, 8-テトラビニルシクロテトラシロキサン(4.45 g)(D4ビニル)、および濃硫酸触媒(0.022 mg)を仕込んだ。この反応混合物を約80 に昇温し、16時間にわたって窒素下で撹拌した。反応の完了後、固体の炭酸ナトリウムを添加することによって反応混合物を中和し、セライト(Celite)を通して濾過した。得られた液体は次いで190 / 5 mbarにおいてストリッピングして、透明な淡黄色の液体を得た。この液体の固形分含量は98%であった。

比較例1

フェノール(オイゲノール)末端シロキサン流体^{E U}MD₄₅M^{E U}の合成

【0038】

250 mLの丸底フラスコに、^HMD₄₅M^H(50 g、上記のように調製)と、アルミナに担持された白金触媒(0.290 g)を仕込み、窒素下に撹拌し、80 に昇温した。アリル-3-メトキシ-4-ヒドロキシベンゾエート(オイゲノール)(9.622 g)を添加ポートに仕込み、反応温度を約100 未満に維持する速度で滴下した。添加の後、1時間かけて反応混合物を約80 に昇温し、次いで約2時間かけて温度を約100 へと上げた。ヒドロシリル化反応の完了は、プロトンNMRによって確認した。反応混合物を放冷して30 未満とし、セライト(Celite)(0.5 g)で処理して濾過した。得られた液体は次いで200 / 5 mbarでストリッピングして、透明な淡黄色の液体を得た。この液体は次の特徴を有していた：固形分含量は98%、粘度は135 mPa・s、分子量Mnは5700、そしてPDIは2.05であった。

実施例7

ポリカーボネート-ポリシロキサンコポリマーの合成

【0039】

10.278 gのビスフェノールA、1.142 gのフェノール末端シロキサン流体、および0.113 gのベンゼントリエチルアンモニウムクロリド(BTAC)を、水とジクロロメタン(DCM)をそれぞれ50 mL含んでいる4口丸底フラスコに仕込んだ。7.42 gのトリホスゲンを窒素雰囲気下でガラスバイアルに秤量し、25 mLのDCM中に溶解して、注意深く添加ポートに移した。25 mLの25 ~ 30 wt% NaOH溶液を、反応器に固定した別の添加ポートに移した。トリホスゲンとNaOHは両方とも、激しく撹拌しながら(300 ~ 400 rpm)反応混合物に対して同時に添加した。NaOHの添加は、反応混合物のpHが5と6の間に保持されるように、注意深く行った。撹拌をさらに20分間継続した。NaOHの残量を添加して、pHを10 ~ 11に増大させた。この反応混合物をさらに5 ~ 10分間撹拌し、0.16 gの4-クミルフェノール(pCP)と54.4 mgのトリエチルアミン(TEA)を添加した。撹拌をさらに5 ~ 10分間続け、NaOH水溶液を添加することによってpHを12に上げた。反応を停止し、分液ポートを用いて有機相を水相から分離した。ポリマー(有機相)を1規定HClで洗浄し、大過剰のメタノールで沈澱させた。最終生成物をオープン中で、約60から約70で一晩乾燥させた。実施例および比較例の、異なるフェノール末端シロキサン流体を用いて、同様の手順を繰り返した。

表1：ポリカーボネート-ポリシロキサンコポリマーの組成の詳細

【表 1】

試料	Mn, 秒	Mw, 秒	PDI
コポリマー I : ポリカーボネート-シロキサン (実施例-2) コポリマー	40965	72377	1.7
コポリマー II : ポリカーボネート-シロキサン (実施例-3) コポリマー	37731	57731	1.5
コポリマー III : ポリカーボネート-シロキサン (実施例-5) コポリマー	27376	43612	1.5
コポリマー IV : ポリカーボネート-シロキサン (比較例1) コポリマー	42974	64852	1.5

10

【0040】

上記の表 1 に示されているように、実施例 2、3 および 5 のエステル官能性ポリシロキサンを用いて調製されたポリシロキサン-ポリカーボネートコポリマーは、比較例 1 (オイゲノール末端ポリシロキサン-ポリカーボネートコポリマー) に従って調製されたポリシロキサン-ポリカーボネートコポリマーのものと比較して、大体同等の数平均分子量 (Mn)、重量平均分子量 (Mw) および多分散性指数を示した。これは明らかに、エステル官能性ポリシロキサンおよび官能化されたエステル官能性ポリシロキサンの、トリホスゲン存在下におけるビスフェノール A との重合性が、標準的なオイゲノール末端ポリシロキサンのそれに非常に類似していることを示している。加えて、コスト効率の高いエステル官能性ポリシロキサン材料は、他のモノマーと共重合して、性能が顕著に改良された、対応するコポリマーを形成することになる。

20

【0041】

ポリカーボネートおよびポリカーボネート-ポリシロキサンプレンドの調製

5 wt % までの作製されたポリカーボネート-ポリシロキサンコポリマー (コポリマー I から IV) を、おおよそ 95 wt % のポリカーボネートと、305 で 7 分間にわたり、ハーケ社 (Haake) 製パッチミキサーで溶融混合した。組成の詳細を以下の表 2 に示す。溶融ストランドを集めて、可燃性試験用の試料調製に用いた。

表 2 :

【表 2】

30

ブレンド	ブレンド中のポリカーボネート-ポリシロキサンコポリマー	ブレンド中のポリカーボネート-ポリシロキサンコポリマー含量 (wt %)
ブレンド-1	コポリマー I	5
ブレンド-2	コポリマー II	5
ブレンド-3	コポリマー III	5
ポリカーボネートホモポリマー	—	—

40

【0042】

別の実施形態において、熱可塑性組成物は、約 40 から約 80 wt % のポリカーボネート樹脂 ; 5 wt % より多いポリカーボネート-ポリシロキサンコポリマーを含む。任意選択的に、この組成物は、約 2 から約 15 wt % の衝撃改良剤、2 から 15 wt % の有機リン含有難燃化剤を含み、これはフィラーを除いた組成物の合計組み合わせ重量に基づいて約 8 から 15 wt % である。これらの量は最適な難燃性を、雰囲気温度における良好なノッチ付きアイゾット衝撃強度 ; 低温における良好なノッチ付きアイゾット衝撃強度 ; および / または良好な熱変形温度と共に提供する。加えて、これらの量は UL 94 V 0 / V 1 試験条件に合致し、また本明細書に記載の最小ドリップ (溶け落ち) 時間のよ

50

うな他の規準に合致する組成物を提供する。各々の成分の相対的な量および成分それぞれの組成は、当業者に既知の方法によって定めて良い。

可燃性試験

【0043】

1つの実施形態において、この熱可塑性組成物はUL94垂直燃焼試験に合格する難燃性物品を製造するのに特に有用である。UL94垂直燃焼試験では、コットンウールパッドの上方で垂直に固定された試験片に対して接炎される。可燃性試験は、「プラスチック材料の可燃性試験UL94」と題するUnderwriter's Laboratory Bulletin 94の手順に従って行った。この手順によれば、材料は得られた試験結果に基づいて、HB、V0、UL94 V1、V2、5VAおよび/または5VBに分類してよい。5つの試験片について関連する規準は以下の通りである(表3)。

表3：可燃性試験結果規準条件

【表3】

規格条件	V-0	V-1	V-2
個別の試験片t1またはt2の各々についての接炎後燃焼時間	≤10秒	≤30秒	≤30秒
すべての条件の組み合わせについての接炎後総燃焼時間(5個の試験片についてのt1プラスt2)	≤50秒	≤250秒	≤250秒
2回目の接炎後の各々の試験片についての接炎後燃焼プラス赤熱時間(t2+t3)	≤30秒	≤60秒	≤60秒
いずれかの試験片が固定用クランプの位置まで接炎後燃焼または赤熱するか	いいえ	いいえ	いいえ
燃焼する粒子または落下によってコットンのパッドが発火するか	いいえ	いいえ	はい

表4：ポリカーボネートホモポリマーおよびポリカーボネート-ポリシロキサンプレンドを含むポリカーボネートについての可燃性試験結果

【表4】

試験片の公称厚み	4mm				
規格	UL94				
ブレンド	平均秒 (t1+t2)	所見-1	平均秒 (t2+t3)	所見-2	グレード
ブレンド1	7	試験片ドリップなし	9.3	試験片ドリップなし	V0
ブレンド2	28.6	試験片ドリップなし	49.3	試験片ドリップなし	V1
ブレンド3	16.3	試験片ドリップなし	27.3	試験片ドリップなし	V1
ポリカーボネート ホモポリマー	16	試験片ドリップなし	21.3	試験片から粒子が 滴下しコットン発火	V2

上記の表4に示されているように、ポリカーボネート-エステル官能性ポリシロキサンコポリマー(コポリマーI、IIおよびIII)のそれぞれを用いて調製されたブレンド組成物(ブレンド1、2および3)は全体的に、ポリカーボネートホモポリマーよりも良好な難燃性を有している。接炎後の平均消炎時間を考慮すると、本発明のポリカーボネー

ト - エステル官能性ポリシロキサコポリマー (コポリマー I) を含むブレンド組成物 (ブレンド 1) は、非常に改善された難燃性を示している。さらにまた、本発明のコポリマーを取り入れたブレンド組成物はいずれも、滴下粒子および Cotton の発火を示していない。

引張試験

【 0 0 4 4 】

垂鈴形状の試験片についての引張試験を、インストロン社 (Instron) の引張試験機を使用し、5 KN のロードセルを用いて実行した。垂鈴 (ドッグボーン) 形状の試験片のゲージ長は 0.97 インチ (24.6 ミリ) であり、クロスヘッド速度は 0.2 インチ (5.1 ミリ) / 分であった。データは、ブルーヒルライト (Bluehill Lite) ソフトウェアを用いて解析した。表 5 は引張試験から得られた結果を記述している。

表 5 : ブレンドの引張試験

【表 5】

ブレンドの型式	ヤング率 (psi)	降伏引張応力 (psi)	引張破断歪み (%)
ブレンド 1	136,032 ± 11,909	10,078 ± 1,159	167 ± 10.8
ポリカーボネートホモポリマー	129,977 ± 9,215	9,539 ± 1,493	± 7

典型的には、引張強度の測定値は、ポリカーボネートホモポリマーに対する本発明のポリカーボネート - ポリシロキサコポリマーの取り込み (ブレンド 1) が、添加に伴って他の性能を向上させるにも関わらず、何ら実質的な性能低下なしにポリカーボネート材料の性能を維持していることを表している。

低温衝撃強度試験

【 0 0 4 5 】

別の実施形態においては、上記の試験片をノッチ付きアイゾット試験を用いて評価した。この試験手順は、ISO 180 / 1 A 試験法に基づいていた。試験結果は試験片の単位幅当たりの吸収エネルギーによって報告され、アイゾットノッチエネルギー (KJ / m²) によって表し、表 6 に示した。典型的には、最終の試験結果は 5 つの試験片の平均として計算される。

表 6 : ブレンドのアイゾット試験

【表 6】

ブレンドの型式	23℃での アイゾット試験	0℃での アイゾット試験	-20℃での アイゾット試験	-40℃での アイゾット試験	-60℃での アイゾット試験
ブレンド 1	72.21	27.81	23.1	17.7	13.2
標準偏差	11.88	0.32	1.69	1.67	0.91
ポリカーボネート ホモポリマー	68.08	18.07	16.18	12.87	9.93
標準偏差	3.99	1.24	0.86	0.62	1.39

10

20

30

40

50

アイゾット試験の温度が室温以下に低下するにつれて、本発明のポリカーボネート - ポリシロキサンコポリマー含有ブレンドによる吸収エネルギーは、ポリカーボネートホモポリマーよりも非常に高くなる。

【 0 0 4 6 】

以上に開示した特徴および他の特徴の変形、ならびにそれらの作用または代替物を、他の異なる系や用途に組み込んでよいことが理解されよう。現在予見されないまたは予期しない種々の代替、修正、変形、またはそれらの改良が当業者によって後に行われてよいが、それらもまた特許請求の範囲に包含される。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2015/038954

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G77/448 C08G64/18 C08L69/00 ADD.		
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) C08G C08L		
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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 504 177 A (KING JR JOSEPH A [US] ET AL) 2 April 1996 (1996-04-02) cited in the application claims 1-18 -----	1-20
A	US 4 879 378 A (FOSTER GEORGE N [US] ET AL) 7 November 1989 (1989-11-07) cited in the application claims 1,9; example 1 -----	1-20
X,P	WO 2015/002427 A1 (LG CHEMICAL LTD [KR]) 8 January 2015 (2015-01-08) Experimental example; paragraphs [0132], [0074], [0054], [0042]; claim 6; example 2 -----	1,3-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family 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 application or patent 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 16 September 2015		Date of mailing of the international search report 23/09/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Dalet, Pierre

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2015/038954

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5504177	A	02-04-1996	CN 1133310 A 16-10-1996
			DE 69626710 D1 24-04-2003
			DE 69626710 T2 04-12-2003
			EP 0729997 A2 04-09-1996
			JP 3701071 B2 28-09-2005
			JP H08311206 A 26-11-1996
			US 5504177 A 02-04-1996

US 4879378	A	07-11-1989	AR 245944 A1 30-03-1994
			AU 620441 B2 20-02-1992
			AU 4136089 A 04-10-1990
			CA 1334315 C 07-02-1995
			EP 0393239 A2 24-10-1990
			JP H0583569 B2 26-11-1993
			JP H02261823 A 24-10-1990
			NO 893696 A 01-10-1990
			NZ 230673 A 23-12-1991
			US 4879378 A 07-11-1989

WO 2015002427	A1	08-01-2015	NONE

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 アイエル, ナラヤナ, パドマナバ
インド国バンガロール・560100, ホスール・ロード, エレクトロニック・シティ(ウエスト), サーベイ・ナンバー・9

(72)発明者 ラマクリシュナン, インドウマシ
インド国バンガロール・560100, ホスール・ロード, エレクトロニック・シティ(ウエスト), サーベイ・ナンバー・9

(72)発明者 ミッター, アヌイ
インド国バンガロール・560100, ホスール・ロード, エレクトロニック・シティ(ウエスト), サーベイ・ナンバー・9

(72)発明者 ロハス-ウォール, ロイ, ユー
アメリカ合衆国ニュージャージー州07666, ティーネック, ノース・ストリート・516

(72)発明者 アラム, サミム
アメリカ合衆国ニューヨーク州10591, タリータウン, レグランデ・アベニュー・19, アパートメント・2

F ターム(参考) 4J002 CF00X CG00X CG04X CH09X CM04X CN03X CP03W GN00 GQ00 GT00
4J029 AA09 AB04 AB07 AC02 AE01 AE04 AE18 BB13A BH04 HA01
HA02 HC01 HC05A HC05B JA091 JC031 JE222 JF041 KE09 KE11
KH04 KH06
4J246 AA03 AB01 BA020 BA02X BB020 BB021 BB022 BB02X CA010 CA01E
CA01U CA01X CA240 CA24X CA400 CA40X CA55 CA55E CA55M CA55X
CA640 CA64E CA64M CA64X FA222 FA291 FA321 FA382 FA471 FA472
FC162 FD01 FE02 FE07 FE26 GA01 GA04 GA11 GA20 GB02
GC12 GC46 HA56

【要約の続き】

を作製できる。