(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5729700号
(P5729700)

(45)発行日　平成27年6月3日(2015.6.3)　(24)登録日　平成27年4月17日(2015.4.17)

(51)Int.Cl.		F I	
C08G 65/40	(2006.01)	C08G	65/40
C08L 101/00	(2006.01)	C08L	101/00
C08L 83/12	(2006.01)	C08L	83/12
C08L 71/10	(2006.01)	C08L	71/10

請求項の数 14　(全 42 頁)

(21)出願番号　特願2014-518608 (P2014-518608)
(86)(22)出願日　平成24年6月13日 (2012.6.13)
(65)公表番号　特表2014-518318 (P2014-518318A)
(43)公表日　平成26年7月28日 (2014.7.28)
(86)国際出願番号　PCT/US2012/042175
(87)国際公開番号　WO2013/003038
(87)国際公開日　平成25年1月3日 (2013.1.3)
審査請求日　平成26年2月20日 (2014.2.20)
(31)優先権主張番号　13/169,137
(32)優先日　平成23年6月27日 (2011.6.27)
(33)優先権主張国　米国 (US)

(73)特許権者　508171804
サビック　グローバル　テクノロジーズ　ベスローテン　フェンノートシャップ
オランダ国４６１２　ピーエックス・ベルゲン・オプ・ゾーム，プラスティクスラーン　１
(74)代理人　100105924
弁理士　森下　賢樹
(72)発明者　カリーロ、アルヴァロ
アメリカ合衆国、１２０５４、ニューヨーク州、デルマー、ウェイクフィールド　コート　１１

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサン組成物と方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

一価フェノールとヒドロキシアリール末端ポリシロキサンとの酸化共重合ステップを含む熱可塑性組成物の調製方法であって、

前記一価フェノールとヒドロキシアリール末端ポリシロキサンとの酸化重合ステップは、第１の温度で特徴付けられる一価フェノール添加期間と、前記添加期間に続く、前記第１の温度より高い第２の温度で特徴付けられる形成期間と、前記添加期間と形成期間との間の温度傾斜期間と、を含み、

前記温度傾斜期間は、平均速度０．０１～０．３５℃／ｍｉｎで温度を上昇させるステップを含むことを特徴とする方法。

【請求項２】

前記第１の温度は２０～６０℃であり、前記第２の温度は３０～７０℃である請求項１に記載の方法。

【請求項３】

前記酸化共重合は、反応時間１１０～３００分で行われ、

前記反応時間は、３０～２４０分の形成時間を含む請求項１または２に記載の方法。

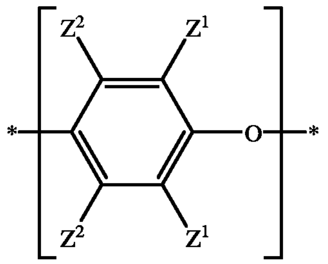
【請求項４】

前記熱可塑性組成物では、前記ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンの８０質量％超が前記ポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーに取り込まれている請求項１乃至請求項３のいずれかに記載の方法。

【請求項５】
前記熱可塑性組成物の質量平均分子量は３５，０００～１５０，０００原子質量単位である請求項１乃至請求項４のいずれかに記載の方法。
【請求項６】
前記熱可塑性組成物は、８超～３０質量％のシロキサン繰り返し単位と、７０～９２質量％未満のアリーレンエーテル繰り返し単位と、を含む請求項１乃至請求項５のいずれかに記載の方法。
【請求項７】
前記一価フェノールは２，６－ジメチルフェノールであり；
前記ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンは、２０～６０個のジメチルシロキサン単位を含むオイゲノールキャップ化ポリジメチルシロキサンであり；
前記酸化共重合は反応時間１７０～２２０分で行われ；
前記温度傾斜期間は、平均速度０．１～０．３℃／ｍｉｎで温度を上昇させるステップを含み、
前記ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンは、前記一価フェノールと前記ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンとの合計質量の１０～２８質量％を構成し；
前記熱可塑性組成物では、前記ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンの８５質量％超が前記ポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーに取り込まれており；
前記熱可塑性組成物は、１５～２５質量％のシロキサン繰り返し単位と、７５～８５質量％のアリーレンエーテル繰り返し単位と、を含み；
前記熱可塑性組成物の質量平均分子量は３５，０００～１５０，０００原子質量単位である請求項１に記載の方法。
【請求項８】
請求項１に記載の方法で調製され、
１５～２５質量％のシロキサン繰り返し単位と、７５～８５質量％のアリーレンエーテル繰り返し単位と、を含み、
前記熱可塑性組成物の質量平均分子量は３５，０００～１５０，０００原子質量単位であることを特徴とする熱可塑性組成物。
【請求項９】
前記一価フェノールは２，６－ジメチルフェノールであり；
前記ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンは、３５～６０個のジメチルシロキサン単位を含むオイゲノールキャップ化ポリジメチルシロキサンである請求項８に記載の熱可塑性組成物。
【請求項１０】
ポリ（アリーレンエーテル）と；
ポリ（アリーレンエーテル）ブロックと、平均で２０～８０個のシロキサン繰り返し単位を含むポリシロキサンブロックと、を含むポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーと、を含み、
前記ポリ（アリーレンエーテル）と前記ポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーとの合計質量に対して、１５～２５質量％のシロキサン繰り返し単位と、７５～８５質量％のアリーレンエーテル繰り返し単位と、を含み、
一価フェノールとヒドロキシアリール末端ポリシロキサンとを含むモノマー混合物を酸化共重合するステップを含むプロセスの生成物であり、
質量平均分子量が３５，０００～１５０，０００原子質量単位であることを特徴とする熱可塑性組成物。
【請求項１１】
分子量が１０，０００原子質量単位未満の分子を２０質量％未満含む請求項１０に記載の熱可塑性組成物。
【請求項１２】

前記ポリ（アリーレンエーテル）ブロックは、下式の構造

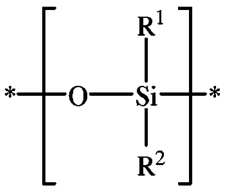
【化１】



（式中、各繰り返し単位に対し、Ｚ^{1}はそれぞれ独立に、ハロゲン、ヒドロカルビル基が第三級ヒドロカルビルではない未置換または置換C_{1}－C_{12}ヒドロカルビル、C_{1}－C_{12}ヒドロカルビルチオ、C_{1}－C_{12}ヒドロカルビルオキシ、あるいは少なくとも２つの炭素原子がハロゲン原子と酸素原子とを分離しているC_{2}－C_{12}ハロヒドロカルビルオキシであり；Ｚ^{2}はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル基が第三級ヒドロカルビルではない未置換または置換C_{1}－C_{12}ヒドロカルビル、C_{1}－C_{12}ヒドロカルビルチオ、C_{1}－C_{12}ヒドロカルビルオキシ、あるいは少なくとも２つの炭素原子がハロゲン原子と酸素原子とを分離しているC_{2}－C_{12}ハロヒドロカルビルオキシ）を有するアリーレンエーテル繰り返し単位を含み；

前記ポリシロキサンブロックは、下式の構造

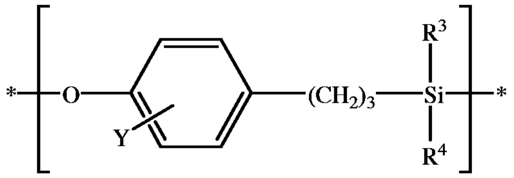
【化２】



（式中、Ｒ^{1}とＲ^{2}はそれぞれ独立に、水素、C_{1}－C_{12}ヒドロカルビルまたはC_{1}－C_{12}ハロヒドロカルビル）を有する繰り返し単位を含み；

前記ポリシロキサンブロックはさらに、下式の構造

【化３】

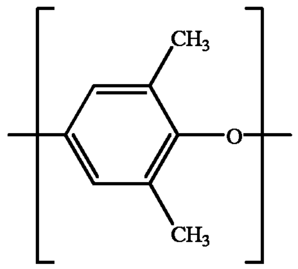


（式中、Ｙは、水素、C_{1}－C_{12}ヒドロカルビル、C_{1}－C_{12}ヒドロカルビルオキシまたはハロゲンであり、Ｒ^{3}とＲ^{4}はそれぞれ独立に、水素、C_{1}－C_{12}ヒドロカルビルまたはC_{1}－C_{12}ハロヒドロカルビル）を有する末端単位を含む請求項１０に記載の熱可塑性組成物。

【請求項１３】

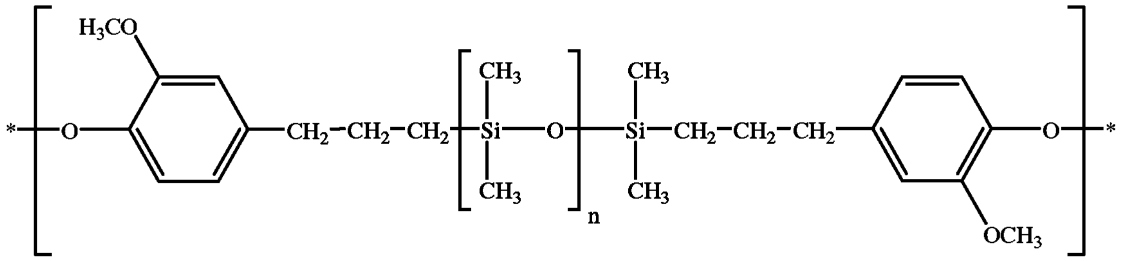
前記ポリ（アリーレンエーテル）ブロックは、下式の構造を有するアリーレンエーテル繰り返し単位を含み、

【化４】



前記ポリシロキサンブロックは、下式の構造

【化５】



（式中、ｎは３５～６０）を有する熱可塑性組成物であって、

数平均分子量が１０，０００～３０，０００原子質量単位である請求項１０に記載の熱可塑性組成物。

【請求項１４】

ポリスチレン、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリエステルおよびこれらの組み合わせから構成される群から選択された、５～９５質量％のポリマーと；

５～９５質量％の請求項９に記載の前記熱可塑性組成物と、を含むことを特徴とするポリマーブレンド。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【０００１】

ポリ（アリーレンエーテル）ブロックとポリシロキサンブロックとを含むブロックコポリマーは、種々の熱可塑性組成物および熱硬化性組成物の有用成分として既知の材料である。ポリシロキサンが含まれていることによって、難燃性添加剤として特に有用なものとなっている。また、これらのブロックコポリマーは、含まれていなければ、ポリスチレン、ポリ（アリーレンエーテル）、芳香族ポリエステル、芳香族ポリアミドおよび芳香族ポリイミドなどの芳香族ポリマーとの相溶性が悪いポリシロキサンブレンドを安定化する相溶化剤としても採用され得る。

【０００２】

ポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーのいくつかの既知の調製方法は、予備成形されたポリ（アリーレンエーテル）とポリシロキサン基とを互いに結合するステップを備える。例えば、Ｐｅｒｃｅｃらの米国特許第４，８７１，８１６号では、シリルヒドリド末端ポリシロキサンブロックが、ヒドロシリル化反応によってビニル末端ポリアリーレンポリエーテルブロックに結合している。従って、これらの既知の方法は、反応性末端官能基を有するポリ（アリーレンエーテル）ブロックを形成する第１のステップと、前記ポリ（アリーレンエーテル）反応性末端官能基と反応する末端基を少なくとも１つ有するポリシロキサンブロックを形成する第２のステップと、前記ポリ（アリーレンエーテル）とポリシロキサンブロックとを共有結合する第３のステップ、の少なくとも３つのステップを備える。

【０００３】

より少ない処理ステップでポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンコポリマーを調製できれば効率的であり、また経済的にも有利であり、この目的に対して、いくつかの試みがなされてきた。例えば、Ｂａｎａｃｈらは、米国特許第５，３５７，０２２号で、２，６－キシレノール（２，６－ジメチルフェノール）と末端フェノール基を有するシリコーンマクロマとの酸化カップリングを報告している。しかしながら、Ｂａｎａｃｈらの反応条件を再現しようとすると、該フェノール末端シリコーンマクロマの大部分はポリフェニレンエーテルブロックに共有結合せず、単離された生成物の固有粘度が全体として比較的低い（典型的には約０．２ｄＬ／ｇ）生成物が得られた。Ｂａｎａｃｈの反応生成物は、大部分がポリフェニレンエーテルホモポリマーから成る相と、大部分が未反応フェノール末端シリコーンマクロマから成る相との、別個で互いに相溶性が低い２つの相に分離する傾向があるため、難燃性添加剤あるいは相溶化剤としての利用は限られる。

【０００４】

Ｃａｒｒｉｌｌｏらは、米国特許出願公報第２００９／０３１８６３５号で、ポリシロキサン取り込み効率が９１～１００％と高いポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーの製造方法を報告している。しかしながら、Ｃａｒｒｉｌｌｏの実施例では、これらの高い効率は、ポリシロキサンが全モノマー投入量の５質量％の時だけ実現されている。ポリシロキサン投入量が全モノマー投入量の２０質量％に増えると、ポリシロキサン取り込み効率は２６～７２％に低下した。

【０００５】

従って、所望のブロックコポリマーへのポリシロキサンの取り込み、特にポリシロキサンの投入量が大きい場合の取り込みが改善された、ポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーの改善された合成方法が求められている。

【発明の概要】

【０００６】

一実施形態は、一価フェノールとヒドロキシアリール末端ポリシロキサンとの酸化共重合ステップを備えた熱可塑性組成物の調製方法であって、前記一価フェノールと前記ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンとの前記酸化重合ステップは、第１の温度で特徴付けられる一価フェノール添加期間と、前記添加期間に続く、前記第１の温度より高い第２の温度で特徴付けられる形成期間と、前記添加期間と前記形成期間との間の温度傾斜期間と、を備え、前記温度傾斜期間は、平均速度約０．０１～約０．３５℃／ｍｉｎで温度を上昇させるステップを含むことを特徴とする方法である。

【０００７】

別の実施形態は、上記の方法で調製された熱可塑性組成物である。

【０００８】

別の実施形態は、ポリ（アリーレンエーテル）と；ポリ（アリーレンエーテル）ブロックと、平均で約２０～約８０個のシロキサン繰り返し単位を含むポリシロキサンブロックと、を含むポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーと、を含む熱可塑性組成物であって、前記ポリ（アリーレンエーテル）と前記ポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーとの合計質量に対して、８超～約３０質量％のシロキサン繰り返し単位と、約７０～９２質量％未満のアリーレンエーテル繰り返し単位と、を含み、一価フェノールとヒドロキシアリール末端ポリシロキサンとを含むモノマー混合物を酸化共重合するステップを備えたプロセスの生成物であり、質量平均分子量が少なくとも３０，０００原子質量単位である、ことを特徴とする熱可塑性組成物である。

【０００９】

別の実施形態は、ポリ（アリーレンエーテル）と；ポリ（アリーレンエーテル）ブロックと、平均で約２０～約８０個のシロキサン繰り返し単位を含むポリシロキサンブロックと、を含むポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーと、を含む熱可塑性組成物であって、前記ポリ（アリーレンエーテル）と前記ポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーとの合計質量に対して、８超～約３０質量％のシロキサン繰り返し単位と、約７０～９２質量％未満のアリーレンエーテル繰り返し単位

位と、を含み、一価フェノールとヒドロキシアリール末端ポリシロキサンとを含むモノマー混合物を酸化共重合するステップを備えたプロセスの生成物であり、質量平均分子量が少なくとも３０，０００原子質量単位である、約５～約９５質量％の熱可塑性組成物と、ポリスチレン、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリエステルおよびこれらの組み合わせから構成される群から選択された、約５～約９５質量％のポリマーと、を含むポリマーブレンドである。

【００１０】

これらおよびその他の実施形態について以下詳細に説明する。

【図面の簡単な説明】

【００１１】

【図１】実施例３での反応生成物溶液（「ボディフィード」を表す「ＢＦ」）と単離生成物（「乾燥生成物」を表す「ＤＰ」）の数平均分子量（M_n）および質量平均分子量（M_w）と反応時間との関係を示すグラフである。「平衡」は、反応生成物溶液とキレート剤との平衡後のサンプルを指す。

【００１２】

【図２】実施例３での、^{1}Ｈ　ＮＭＲ分光法で求めた反応溶液成分量と反応時間との関係を示すグラフである。「ＰＰＥ」は、２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル繰り返し単位を、「２，６」は、２，６－ジメチルフェノールモノマーを、「全Ｓｉ」は、ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンとポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーの両方におけるジメチルシロキサン繰り返し単位を、「ＴＭＤＱ」は、３，３’－５，５’－テトラメチル－４，４’－ジフェノキノンを、それぞれ指す。

【００１３】

【図３】実施例３での、^{31}Ｐ　ＮＭＲ分光法で求めたヒドロキシアリール末端基を有する反応溶液成分の量と反応時間との関係を示すグラフである。「２，６－ＯＨ」は、２，６－ジメチルフェノールモノマーを、「ＰＰＥ－ＯＨ」は、３，５－ジメチル－４－ヒドロキシ－１－フェニル末端基を、「ＢｉｐＨ－ＯＨ」は、２，６－ジメチル－４－（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）－フェノール末端基を、「Ｅｕｇ－ＯＨ」は、オイゲノール誘導化（３－（３－メトキシ－４－ヒドロキシ）プロピル）末端基を、「ＤＢＡ－ＯＨ」は、３－メチル－４－ヒドロキシ－５－ジ－ｎ－ブチルアミノメチル－１－フェニル末端基（すなわち、マンニッヒ末端基）を、それぞれ指す。

【００１４】

【図４】実施例３での、２，６－ジメチルフェノール（「２，６－ＯＨ」）モノマーとオイゲノールキャップ化ポリシロキサン（「Ｅｕｇ－ＯＨ」）末端基の測定濃度（リン誘導体化後の^{31}Ｐ　ＮＭＲ分析による）および、これらの基が全く反応しないと仮定したときの反応溶液中の２，６－ジメチルフェノール（「２，６－ＯＨ　反応なし」）とオイゲノールキャップ化ポリシロキサン末端基（「Ｅｕｇ－ＯＨ　反応なし」）の計算上の濃度と、反応時間との関係を示すグラフである。

【００１５】

【図５】比較実施例１４および実施例１、２での、全ポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマー（ジブロックおよびトリブロック）量と反応時間との関係を示すグラフである。

【００１６】

【図６】比較実施例１４と実施例１、２での、二官能性ポリ（アリーレンエーテル）ホモポリマー量と反応時間との関係を示すグラフである。

【００１７】

【図７】比較実施例１４および実施例１、２での、単官能性ポリ（アリーレンエーテル）ホモポリマー量と反応時間との関係を示すグラフである。

【００１８】

【図８】実施例２のイソプロパノール沈殿熱可塑性組成物のゲル透過クロマトグラフィ（ＧＰＣ）分離による６つの画分それぞれでの、単官能性ポリ（アリーレンエーテル）ホモ

ポリマー（「ホモポリマー」）、二官能性ポリ（アリーレンエーテル）ホモポリマー（「二官能性」）およびポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマー（「コポリマー」）の相対量を示す棒グラフである。

【００１９】

【図９】実施例２のイソプロパノール沈殿熱可塑性組成物のＧＰＣ分離による６つの画分での、数平均分子量（「M_n」）、質量平均分子量（「M_w」）および多分散度（「Ｄ」＝M_w／M_n）を示すグラフである。

【００２０】

【図１０】実施例２のメタノール沈殿熱可塑性組成物のＧＰＣ分離による６つの画分での、数平均分子量（「M_n」）、質量平均分子量（「M_w」）および多分散度（「Ｄ」＝M_w／M_n）を示すグラフである。

【００２１】

【図１１】実施例２のイソプロパノール沈殿熱可塑性組成物のＧＰＣ分離による６つの画分での、取り込まれたポリシロキサン（すなわち、ポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマー内のポリシロキサン）の質量％を示すグラフである。

【００２２】

【図１２】実施例２のメタノール沈殿熱可塑性組成物のＧＰＣ分離による６つの画分での、全ポリシロキサン質量％を示すグラフである。

【００２３】

（発明の詳細な説明）

本発明者らは、一価フェノールとヒドロキシアリール末端ポリシロキサンとの酸化共重合によるポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーの形成において、ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンのポリ（アリーレンエーテル）ポリシロキサンブロックコポリマーへの取り込みは、いわゆる添加期間（一価フェノールを反応混合物に添加する期間）といわゆる形成期間（反応成分が平衡に達する期間）との間の反応温度上昇速度を低減することによって、実質的に効率が改善されることを見出した。本発明者の以前の研究（Ｃａｒｒｉｌｌｏらの米国特許出願公報第２００９／０３１８６３５Ａ１号（以後、「Ｃａｒｒｉｌｌｏ米国第２００９／０３１８６３５Ａ１号」）として公開）では、温度上昇速度は実験変数として同定されているが、その研究では、該変数がヒドロキシアリール末端ポリシロキサンの取り込み効率の改善に有効な結果であったことは示されていない。それとは反対に、該研究における実験からは、ヒドロキシアリール末端ポリシロキサン取り込みの効率が、添加期間と形成期間の間の温度上昇速度に対して反応しなかったか、あるいは、一ケースとしては、温度変化率の上昇に伴ってわずかしか上昇しなかった、ことが示唆される。特に、「傾斜勾配」を０．３７℃／ｍｉｎから１．１℃／ｍｉｎに、さらに２．２℃／ｍｉｎにそれぞれ変化させ、他のパラメータ（傾斜勾配に関連する傾斜時間を除いて）は一定に保持した時に、対応するシロキサン取り込み効率が９６％から９８％に、さらに１００％にそれぞれ変化する、ことを記したＣａｒｒｉｌｌｏ米国第２００９／０３１８６３５Ａ１号の１１ページ、表２、実施例４、３および５と；「傾斜勾配」をそれぞれ１．９℃／ｍｉｎまたは０．６３℃／ｍｉｎとし、他のプロセスパラメータ（傾斜勾配に関連する傾斜時間を除いて）を一定に保持した時に、対応するシロキサン取り込み効率がそれぞれ９４％と９４％である、ことを記した１１～１２ページ、表２、実施例６および７と、を参照のこと。対照的に、本研究では驚くべきことに、高濃度のヒドロキシアリール末端ポリシロキサンを用いた反応混合物において、平均の温度変化率を約０．０１～約０．３５℃／ｍｉｎに低減（すなわち、Ｃａｒｒｉｌｌｏ米国第２００９／０３１８６３５Ａ１号での試験より低い速度）させると、ヒドロキシアリール末端ポリシロキサン取り込み効率が向上することを示している。

【００２４】

従って、一実施形態は、一価フェノールとヒドロキシアリール末端ポリシロキサンとの酸化共重合ステップを含む熱可塑性組成物の調製方法であって、前記一価フェノールとヒドロキシアリール末端ポリシロキサンとの酸化重合ステップは、第１の温度で特徴付けら

れる一価フェノール添加期間と、前記添加期間に続く、前記第１の温度より高い第２の温度で特徴付けられる形成期間と、前記添加期間と形成期間との間の温度傾斜期間と、を含み（によって特徴付けられ）、前記温度傾斜期間は、平均速度約０．０１～約０．３５℃／ｍｉｎで温度を上昇させるステップを含む方法である。一部の実施形態では、該温度傾斜期間は、平均速度約０．１～約０．３℃／ｍｉｎで、具体的には約０．１５～約０．２５℃／ｍｉｎで温度を上昇させるステップを含む。平均の温度変化率が約０．０１℃／ｍｉｎ未満では、遅すぎて実用的ではなく、リアクタ装置利用が非効率になる。平均速度が約０．３５℃／ｍｉｎを上回ると、ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンのブロックコポリマーへの取り込み効率が低下し過ぎて望ましくない。一部の実施形態では、該温度傾斜期間中の温度上昇速度は一定である。他の実施形態では、該温度傾斜期間中の温度上昇速度は可変であり、温度上昇速度が不連続の実施形態を含む。平均の温度上昇速度は、添加相と形成相間の正味の温度上昇速度として算出される。

【００２５】

該方法は、一価フェノールとヒドロキシアリール末端ポリシロキサンとの酸化共重合ステップを備える。ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンは、温度傾斜期間開始前の任意の時間に、反応槽に添加できる。例えば、ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンは、一価フェノール添加期間開始前に反応槽に存在していてもよく、あるいは、一価フェノール添加期間中に反応槽に添加してもよく、あるいは、一価フェノール添加期間後であって温度傾斜期間前に添加してもよい。一部の実施形態では、該酸化共重合は、使用する全ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンの５０質量％未満、具体的には使用する全ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンの０～５０質量％未満、より具体的には使用する全ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンの０～約４５質量％、さらにより具体的には使用する全ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンの約５～約４０質量％の存在下で開始される。一部の実施形態では、該酸化共重合は、使用する全一価フェノールの５０質量％未満、具体的には使用する全一価フェノールの約１～５０質量％未満、より具体的には使用する全一価フェノールの約２～約２０質量％の存在下で開始される。こうした実施形態では、残りの一価フェノールは、温度傾斜期間前（すなわち、一価フェノール添加期間中）の第１の温度時に添加され得る。

【００２６】

該方法では、一価フェノールとヒドロキシアリール末端ポリシロキサンとの酸化重合ステップは、第１の温度で特徴付けられる一価フェノール添加期間と、添加期間に続く、前記第１の温度より高い第２の温度で特徴付けられる形成期間と、を備える。一部の実施形態では、該第１の温度は約２０～約６０℃であり、該第２の温度は約３０～約７０℃である。約２０～約６０℃の範囲内で、該第１の温度は約２５～約５５℃であり得、具体的には約３０～約５０℃であり得、より具体的には約３５～約４５℃であり得る。約３０～約７０℃の範囲内で、該第２の温度は約３５～約６５℃であり得、具体的には約４０～約６０℃であり得、より具体的には約４５～約５５℃であり得る。一部の実施形態では、該第２の温度は、該第１の温度より約５～約３０℃高く、具体的には約８～約２５℃高く、より具体的には約１０～約２０℃高い。

【００２７】

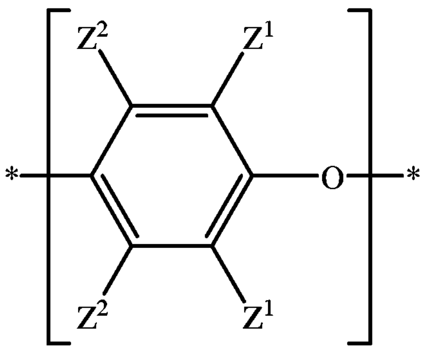
一部の実施形態では、該酸化共重合は、反応時間１１０分以上で、具体的には１１０～約３００分で、より具体的には約１４０～約２５０分で、さらにより具体的には約１７０～約２２０分で行われる。該反応時間は、酸素流の開始から終了までの経過時間である。簡略化のために、本明細書では「酸素」または「酸素流」が繰り返して記載されるが、空気を含む任意の酸素含有ガスを酸素源として使用し得ることは理解されるであろう。

【００２８】

該形成期間は、反応時間の一部であって、温度傾斜期間終了と酸素流終了間の経過時間である形成時間によって特徴付けられる。一部の実施形態では、該形成時間は約３０～約２４０分であり、具体的には約６０～約２１０分であり、より具体的には約９０～約１８０分である。

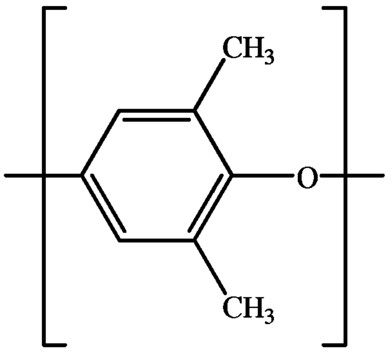
【００２９】
　一部の実施形態では、該ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンは、平均で約２０～約８０個の、具体的には約２５～約７０個の、より具体的には約３０～約６０個の、さらにより具体的には約３５～約５０個の、さらにより具体的には約４０～約５０個のシロキサン繰り返し単位を含む。該ポリシロキサンブロック中のシロキサン繰り返し単位の数は、本質的に共重合および単離条件によって影響されず、従って、ヒドロキシアリール末端ポリシロキサン出発原料中のシロキサン繰り返し単位の数に等しい。それがわからない場合、ヒドロキシアリール末端ポリシロキサン１分子当たりのシロキサン繰り返し単位の平均数は、シロキサン繰り返し単位に伴う信号強度をヒドロキシアリール末端基に伴うものと比較するＮＭＲ法によって決定できる。例えば、該ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンがオイゲノールキャップ化ポリジメチルシロキサンである場合、ジメチルシロキサン共鳴プロトンの積分とオイゲノールメトキシ基プロトンの積分とを比較するプロトン核磁気共鳴（^{1}Ｈ　ＮＭＲ）法で、シロキサン繰り返し単位の平均数を求めることができる。
【００３０】
　一部の実施形態では、該ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンは、一価フェノールとヒドロキシアリール末端ポリシロキサンとの合計質量の８超～約３０質量％を構成する。この範囲内で、ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンの質量％は少なくとも約１０質量％であり、具体的には少なくとも約１５質量％であり、より具体的には少なくとも約２０質量％であり、さらにより具体的には少なくとも約２２質量％であり、さらにより具体的には少なくとも約２５質量％である。またこの範囲内で、ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンの質量％は最高約２８質量％であり、具体的には最高約２６質量％であり、より具体的には最高約２４質量％であり、さらにより具体的には最高約２２質量％である。
【００３１】
　該方法の重要な利点は、特に、ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンが一価フェノールとヒドロキシアリール末端ポリシロキサンとの合計質量の８質量％超を構成する場合に、ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンのポリ（アリーレンエーテル）ポリシロキサンブロックコポリマーへの取り込み効率が上昇することである。例えば、一部の実施形態では、該熱可塑性組成物において、８０質量％超の、あるいは８５質量％超の、あるいは９０質量％超の、あるいは９５質量％超のヒドロキシアリール末端ポリシロキサンがポリ（アリーレンエーテル）ブロックコポリマーに取り込まれている。対照的に、８質量％超のヒドロキシアリール末端ポリシロキサンが投入されたＣａｒｒｉｌｌｏ米国第２００９／０３１８６３５Ａ１号の実施例では、取り込み効率は７２％以下であることが確認されている。ポリシロキサン取り込み効率の算出方法については、後述の実施例で説明する。
【００３２】
　該熱可塑性組成物は、ポリ（アリーレンエーテル）を含む。該ポリ（アリーレンエーテル）は、一価フェノール単独の重合生成物であり、該ブロックコポリマー合成時の副生成物である。該一価フェノールが単一の化合物（例えば２，６－ジメチルフェノール）から構成される場合、該ポリ（アリーレンエーテル）は、その単一の一価フェノールのホモ重合生成物である。該一価フェノールが２つ以上の別個の一価フェノール種（例えば、２，６－ジメチルフェノールと２，３，６－トリメチルフェノールとの混合物）を含む場合、該ポリ（アリーレンエーテル）は、この２つ以上の別個の一価フェノール種の共重合生成物である。
【００３３】
　熱可塑性組成物は、ポリ（アリーレンエーテル）に加えて、ポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーを含む。該ポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーは、ポリ（アリーレンエーテル）ブロックとポリシロキサンブロックとを含む。該ポリ（アリーレンエーテル）ブロックは、一価フェノール重合の残基である。一部の実施形態では、該ポリ（アリーレンエーテル）ブロックは、下式の構造を有するアリーレンエーテル繰り返し単位を含む：

【化１】



式中、各繰り返し単位に対し、Ｚ^{1}はそれぞれ独立に、ハロゲン、ヒドロカルビル基が第三級ヒドロカルビルではない未置換または置換C_1-C_{12}ヒドロカルビル、C_1-C_{12}ヒドロカルビルチオ、C_1-C_{12}ヒドロカルビルオキシ、あるいは少なくとも２つの炭素原子がハロゲン原子と酸素原子とを分離しているC_2-C_{12}ハロヒドロカルビルオキシであり、Ｚ^{2}はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル基が第三級ヒドロカルビルではない未置換または置換C_1-C_{12}ヒドロカルビル、C_1-C_{12}ヒドロカルビルチオ、C_1-C_{12}ヒドロカルビルオキシ、あるいは少なくとも２つの炭素原子がハロゲン原子と酸素原子とを分離しているC_2-C_{12}ハロヒドロカルビルオキシである。一部の実施形態では、該ポリ（アリーレンエーテル）ブロックは、２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル繰り返し単位、すなわち下式の構造を有する繰り返し単位：

【化２】

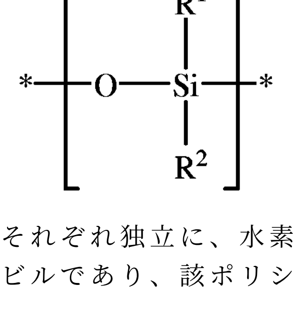


２，３，６－トリメチル－１，４－フェニレンエーテル繰り返し単位あるいはこれらの組み合わせを含む。

【００３４】

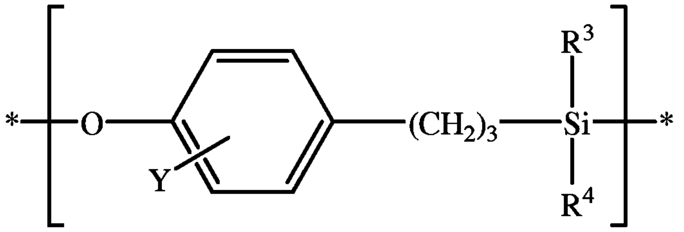
該ポリシロキサンブロックは、ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンの残基である。一部の実施形態では、該ポリシロキサンブロックは、下式の構造を有する繰り返し単位を含む：

【化３】



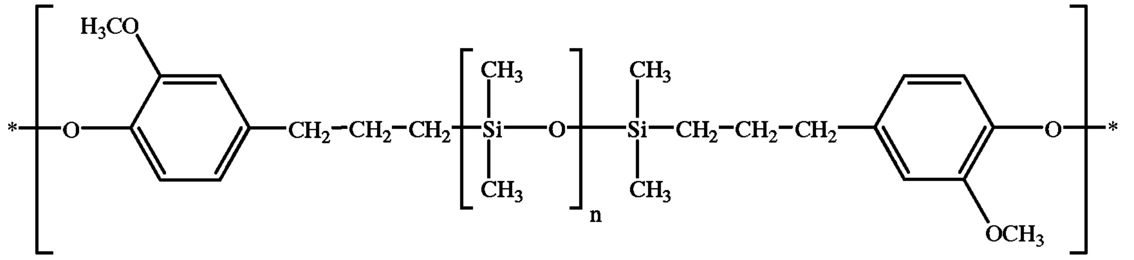
式中、Ｒ^{1}とＲ^{2}はそれぞれ独立に、水素、C_1-C_{12}ヒドロカルビルまたはC_1-C_{12}ハロヒドロカルビルであり、該ポリシロキサンブロックはさらに、下式の構造を有する末端単位を含む：

【化４】



式中、Ｙは、水素、C_1-C_{12}ヒドロカルビル、C_1-C_{12}ヒドロカルビルオキシまたはハロゲンであり、R^3とR^4はそれぞれ独立に、水素、C_1-C_{12}ヒドロカルビルまたはC_1-C_{12}ハロヒドロカルビルである。一部の実施形態では、該ポリシロキサン繰り返し単位はジメチルシロキサン（$-Si(CH_3)_2O-$）単位を含む。一部の実施形態では、該ポリシロキサンブロックは下式の構造を有する：

【化５】



式中、ｎは２０～６０である。

【００３５】

該ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンは、少なくとも１つのヒドロキシアリール末端基を含む。一部の実施形態では、該ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンは単一のヒドロキシアリール末端基を有し、この場合は、ポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンジブロックコポリマーが形成される。他の実施形態では、該ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンは２つのヒドロキシアリール末端基を有し、この場合は、ポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンジブロックコポリマーおよびまたはポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサン－ポリ（アリーレンエーテル）トリブロックコポリマーが形成される。また、該ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンは、３つ以上のヒドロキシアリール末端基を可能とし、対応する分枝鎖コポリマーの形成を可能とする分枝鎖構造を有し得る。

【００３６】

一部の実施形態では、該熱可塑性組成物の質量平均分子量は少なくとも３０，０００原子質量単位である。熱可塑性組成物の質量平均分子量は、例えば３０，０００～約１５０，０００原子質量単位であり得、具体的には約３５，０００～約１２０，０００原子質量単位であり得、より具体的には約４０，０００～約９０，０００原子質量単位であり得、さらにより具体的には約４５，０００～約７０，０００原子質量単位であり得る。

【００３７】

一部の実施形態では、該熱可塑性組成物は、ポリ（アリーレンエーテル）とポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーとの合計質量に対して、８超～約３０質量％のシロキサン繰り返し単位と、約７０～９２質量％未満のアリーレンエーテル繰り返し単位と、を含む。８超～約３０質量％の範囲内で、シロキサン繰り返し単位の質量％は約１０～約２７質量％であり得、具体的には約１２～約２４質量％であり得、より具体的には約１４～約２２質量％であり得、さらにより具体的には約１６～約２０質量％であり得る。約７０～約９２質量％未満の範囲内で、アリーレンエーテル繰り返し単位の質量％は約７４～約９０質量％であり得、具体的には約７７～約８８質量％であり得、よ

り具体的には約７８～約８６質量％であり得、さらにより具体的には約８０～約８４質量％であり得る。該シロキサン繰り返し単位はヒドロキシアリール末端ポリシロキサンから誘導され、該アリーレンエーテル繰り返し単位は一価フェノールから誘導されることは理解されるであろう。該熱可塑性組成物が、例えば、イソプロパノール中の沈殿によって精製されるなどの一部の実施形態では、該シロキサン繰り返し単位は本質的に、ポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーに取り込まれたヒドロキシアリール末端ポリシロキサンの残基から構成される。一部の実施形態では、該熱可塑性組成物は、１５～約２５質量％のシロキサン繰り返し単位と、約７５～８５質量％のアリーレンエーテル繰り返し単位と、を含む。１５～約２５質量％の範囲内で、シロキサン繰り返し単位の質量％は約１６～約２４質量％であり得、具体的には約１７～約２２質量％であり得、より具体的には約１８～約２０質量％であり得る。約７５～８５質量％の範囲内で、アリーレンエーテル繰り返し単位の質量％は約７６～約８４質量％であり得、具体的には約７８～約８３質量％であり得、より具体的には約８０～約８２質量％であり得る。

【００３８】

該方法の非常に特定的な実施形態では、該一価フェノールは２，６－ジメチルフェノールであり；該ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンは、約２０～約６０個のジメチルシロキサン単位を含むオイゲノールキャップ化ポリジメチルシロキサンであり；該酸化共重合は反応時間１７０～２２０分で行われ；該温度傾斜期間は、平均速度約０．１～約０．３℃／ｍｉｎで、具体的には約０．１５～約０．２５℃／ｍｉｎで温度を上昇させるステップを含み；該ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンは、一価フェノールとヒドロキシアリール末端ポリシロキサンとの合計質量の約１０～約２８質量％を、具体的には約１４～約２６質量％を、より具体的には約１８～約２４質量％を構成し；該熱可塑性組成物では、該ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンの８５質量％超がポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーに取り込まれており；該熱可塑性組成物は、ポリ（アリーレンエーテル）とポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーとの合計質量に対して、１５～約２５質量％の、具体的には約１６～約２４質量％の、より具体的には約１７～約２２質量％の、さらにより具体的には約１８～約２０質量％のシロキサン繰り返し単位と、約７５～８５質量％の、具体的には約７６～約８４質量％の、より具体的には約７８～約８３質量％の、さらにより具体的には約８０～約８２質量％のアリーレンエーテル繰り返し単位と、を含み；該熱可塑性組成物の質量平均分子量は３０，０００～１５０，０００原子質量単位である。

【００３９】

他の実施形態は、上記のいずれかの方法で調製された熱可塑性組成物を含む。

【００４０】

一部の実施形態では、該熱可塑性組成物は、ポリ（アリーレンエーテル）とポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーとの合計質量に対して、８超～約３０質量％のシロキサン繰り返し単位と、約７０～９２質量％未満のアリーレンエーテル繰り返し単位と、を含む。８超～約３０質量％の範囲内で、シロキサン繰り返し単位の質量％は約１０～約２７質量％であり得、具体的には約１２～約２４質量％であり得、より具体的には約１４～約２２質量％であり得、さらにより具体的には約１６～約２０質量％であり得る。約７０超～９２質量％未満の範囲内で、アリーレンエーテル繰り返し単位の質量％は約７４～約９０質量％であり得、具体的には約７６～約８８質量％であり得、より具体的には約７８～約８６質量％であり得、さらにより具体的には約８０～約８４質量％であり得る。一部の実施形態では、該熱可塑性組成物は、ポリ（アリーレンエーテル）とポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーとの合計質量に対して、１５～約２５質量％のシロキサン繰り返し単位と、約７５～８５質量％のアリーレンエーテル繰り返し単位と、を含む。１５～約２５質量％の範囲内で、シロキサン繰り返し単位の質量％は約１６～約２４質量％であり得、具体的には約１７～約２２質量％であり得、より具体的には約１８～約２０質量％であり得る。約７５～８５質量％の範囲内で、アリーレンエーテル繰り返し単位の質量％は約７６～約８４質量％であり得、具体的には

約７８～約８３質量％であり得、より具体的には約８０～約８２質量％であり得る。

【００４１】

一部の実施形態では、該ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンは、平均で約３５～約８０個の、具体的には約４０～約７０個の、より具体的には約４０～約６０個の、さらにより具体的には約４０～約５０個のシロキサン繰り返し単位を含む。

【００４２】

一部の実施形態では、該熱可塑性組成物の質量平均分子量は少なくとも３０，０００原子質量単位である。該質量平均分子量は３０，０００～約１５０，０００原子質量単位であり得、具体的には約３５，０００～約１２０，０００原子質量単位であり得、より具体的には約４０，０００～約９０，０００原子質量単位であり得、さらにより具体的には約４５，０００～約７０，０００原子質量単位であり得る。

【００４３】

上記の方法で調製された熱可塑性組成物の非常に特定的な実施形態では、該一価フェノールは２，６－ジメチルフェノールであり；該ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンは、３５～６０個のジメチルシロキサン単位を含むオイゲノールキャップ化ポリジメチルシロキサンであり；該熱可塑性組成物は、１５～約２５質量％の、具体的には約１６～約２４質量％の、より具体的には約１７～約２２質量％の、さらにより具体的には約１８～約２０質量％のシロキサン繰り返し単位と、約７５～８５質量％の、具体的には約７６～約８４質量％の、より具体的には約７８～約８３質量％の、さらにより具体的には約８０～約８２質量％のアリーレンエーテル繰り返し単位と、を含み；該熱可塑性組成物の質量平均分子量は３０，０００～１５０，０００原子質量単位である。

【００４４】

別の実施形態は熱可塑性組成物である。具体的には、該熱可塑性組成物は、ポリ（アリーレンエーテル）と；ポリ（アリーレンエーテル）ブロックと、平均で約２０～約８０個の、具体的には約２５～約７０個の、より具体的には約３０～約６０個の、さらにより具体的には約３５～約５０個の、さらにより具体的には約４０～約５０個のシロキサン繰り返し単位を含むポリシロキサンブロックと、を含むポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーと、を含み、該ポリ（アリーレンエーテル）と該ポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーとの合計質量に対して、８超～約３０質量％の、具体的には約１０～約２７質量％の、より具体的には約１２～約２４質量％の、さらにより具体的には約１４～約２２質量％の、さらにより具体的には約１６～約２０質量％のシロキサン繰り返し単位と、約７０～９２質量％未満の、具体的には約７４～約９０質量％の、より具体的には約７７～約８８質量％の、さらにより具体的には約７８～８６質量％の、さらにより具体的には約８４～約８０質量％のアリーレンエーテル繰り返し単位と、を含み、一価フェノールとヒドロキシアリール末端ポリシロキサンとを含むモノマー混合物を酸化共重合するステップを含むプロセスの生成物であり、質量平均分子量が少なくとも３０，０００原子質量単位であり、具体的には約３０，０００～約１５０，０００原子質量単位であり、より具体的には約３５，０００～約１２０，０００原子質量単位であり、さらにより具体的には約４０，０００～約９０，０００原子質量単位であり、さらにより具体的には約４５，０００～約７０，０００原子質量単位である。

【００４５】

一部の実施形態では、該熱可塑性組成物は、１５～約２５質量％のシロキサン繰り返し単位と、約７５～８５質量％のアリーレンエーテル繰り返し単位と、を含む。１５～約２５質量％の範囲内で、シロキサン繰り返し単位の質量％は約１６～約２４質量％であり得、具体的には約１７～約２２質量％であり得、より具体的には約１８～約２０質量％であり得る。約７５～８５質量％の範囲内で、アリーレンエーテル繰り返し単位の質量％は約７６～約８４質量％であり得、具体的には約７８～約８３質量％であり得、より具体的には約８０～約８２質量％であり得る。これらの繰り返し単位の量は、遊離ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンを実質的に除去するイソプロパノール沈殿後の熱可塑性組成物に特に当てはまる。該熱可塑性組成物は、１４質量％超のシロキサン単位を含まないＣａｒ

ｒｉｌｌｏ米国第２００９／０３１８６３５Ａ１号の熱可塑性組成物とは区別される。

【００４６】

一部の実施形態では、該熱可塑性組成物の質量平均分子量は約３５，０００～約１５０，０００原子質量単位である。

【００４７】

一部の実施形態では、該熱可塑性組成物の固有粘度は、２５℃のクロロホルム中で測定して少なくとも０．３である。一部の実施形態では、該固有粘度は０．３～約０．５であり、具体的には０．３１～約０．５であり、より具体的には約０．３５～約０．４７である。この段落で記載した実施形態のいずれにおいても、該熱可塑性組成物は、１５～約２５質量％のシロキサン繰り返し単位を選択的に含み得る。

【００４８】

一部の実施形態では、該熱可塑性組成物は、分子量が１０，０００原子質量単位未満の分子を２０質量％未満、具体的には１８質量％未満、より具体的には１６質量％未満、さらにより具体的には１４質量％未満含む。一部の実施形態では、分子量が１０，０００原子質量単位未満の分子は、平均で約１０～約１８質量％の、具体的には約１２～約１６質量％のシロキサン繰り返し単位を含む。一部の実施形態では、該熱可塑性組成物は、分子量が１００，０００原子質量単位超の分子を２６質量％未満、具体的には２４質量％未満、より具体的には２２質量％未満、さらにより具体的には２０質量％未満含む。一部の実施形態では、分子量が１００，０００原子質量単位超の分子は、平均で約１７～約２５質量％の、具体的には約１９～約２３質量％のシロキサン繰り返し単位を含む。この段落での限定は、該熱可塑性組成物がイソプロパノール沈殿で単離された場合に適用され得る。

【００４９】

該熱可塑性組成物の一部の実施形態では、該組成物は、分子量が１０，０００原子質量単位未満の分子を２０質量％未満、具体的には１８質量％未満、より具体的には１６質量％未満、さらにより具体的には１４質量％未満含み、分子量が１００，０００原子質量単位超の分子を２６質量％未満、具体的には２４質量％未満、より具体的には２２質量％未満、さらにより具体的には２０質量％未満含む。

【００５０】

該熱可塑性組成物の一部の実施形態では、分子量が１０，０００原子質量単位未満の分子は、平均で約１０～約１８質量％の、具体的には約１２～約１６質量％のシロキサン繰り返し単位を含み、分子量が１００，０００原子質量単位超の分子は、平均で約１７～約２５質量％のシロキサン繰り返し単位を含む。

【００５１】

該熱可塑性組成物の一部の実施形態では、該ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンは、３５～約６０個の、具体的には約４０～約５０個のシロキサン繰り返し単位を含む。該ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンがオイゲノールキャップ化ポリジメチルシロキサンである場合、ジメチルシロキサン共鳴プロトンの積分とオイゲノールメトキシ基プロトンの積分とを比較する^{1}Ｈ　ＮＭＲ法で、シロキサン繰り返し単位の平均数が求められる。該ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンは、少なくとも１つのヒドロキシアリール末端基を含む。一部の実施形態では、該ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンは単一のヒドロキシアリール末端基を有し、この場合は、ポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンジブロックコポリマーが形成される。他の実施形態では、該ヒドロキシアリール末端ポリシロキサは２つのヒドロキシアリール末端基を有し、この場合は、ポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンジブロックおよびまたはトリブロックコポリマーが形成される。また、該ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンは、３つ以上のヒドロキシアリール末端基を可能とする分枝鎖構造を有し得る。

【００５２】

該熱可塑性組成物の特定の実施形態では、該一価フェノールは２，６－ジメチルフェノールから構成され、熱可塑性組成物は、０．４質量％以下の、より具体的には０．１～０．４質量％の２，６－ジメチルフェノキシ尾端基を含む。該２，６－ジメチルフェノキシ

尾端基は、線状生成物分子の一端が３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル「頭部」で末端化され、他端が２，６－ジメチルフェノキシ「尾部」で末端化された頭－尾（ヒドロキシ一末端）構造を有するポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）ホモポリマーの特徴を示す。従って、該熱可塑性組成物では、こうした単官能性ホモポリマーの濃度は低減され、所望のポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーの濃度は上昇していることが、低濃度の２，６－ジメチルフェノキシ尾部末端基によって示されている。一部の実施形態では、該一価フェノールは２，６－ジメチルフェノールから構成され、該熱可塑性組成物は、０．１～２．０質量％の２，６－ジメチル－４－（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）－フェノキシ基を含む。

【００５３】

該熱可塑性組成物はさらに、それ自体が該一価フェノールの酸化生成物であるジフェノキノン由来の基を含み得る。例えば、該一価フェノールが２，６－ジメチルフェノールである場合、ジフェノキノンは、３，３’，５，５’－テトラメチル－４，４’－ジフェノキノンである。該反応の形成相の間、該ジフェノキノンは典型的には、頭－尾ポリ（アリーレンエーテル）の「尾部」末端に、対応するビフェニル基として取り込まれる。さらなる反応によって、該末端ビフェニル基は、ポリ（アリーレンエーテル）鎖の内部ビフェニル基になり得る。一部の実施形態では、該一価フェノールは２，６－ジメチルフェノールから構成され、該熱可塑性組成物は、０．１～２．０質量％の、具体的には１．１～２．０質量％の２，６－ジメチル－４－（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）－フェノキシ（「ビフェニル」）基を含む。該ビフェニル基は、二官能性（頭－頭またはヒドロキシ末端）構造中にのみ存在する。従って、該熱可塑性組成物では、こうした二官能性ホモポリマーの濃度は低減され、所望のポリ（アリーレンエーテル）ポリシロキサンブロックコポリマーの濃度は上昇していることが、低濃度のビフェニル基によって示されている。

【００５４】

該熱可塑性組成物は、揮発性および不揮発性の混入物質を最小化する単離法によって、溶液から単離され得る。一部の実施形態では、該熱可塑性組成物中の全揮発性物質の量は、後述の実施例に記載の方法に準拠して測定して、例えば１質量％以下であり、具体的には０．２～１質量％である。

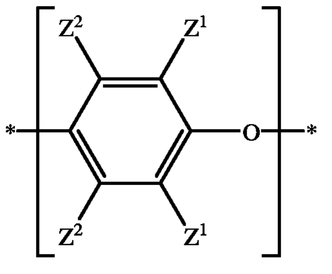
【００５５】

一部の実施形態では、該モノマー混合物は、金属（銅またはマンガンなど）を含む触媒の存在下で酸化共重合され、該熱可塑性組成物は、１００質量ｐｐｍ以下の、具体的には５～１００質量ｐｐｍの、より具体的には１０～５０質量ｐｐｍの、さらにより具体的には２０～５０質量ｐｐｍの金属を含む。

【００５６】

該熱可塑性組成物の一部の実施形態では、該ポリ（アリーレンエーテル）ブロックは、下式の構造

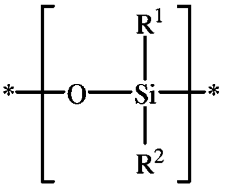
【化６】



（式中、各繰り返し単位に対し、Z^1はそれぞれ独立に、ハロゲン、ヒドロカルビル基が第三級ヒドロカルビルではない未置換または置換C_1-C_{12}ヒドロカルビル、C_1-C_{12}ヒドロカルビルチオ、C_1-C_{12}ヒドロカルビルオキシ、あるいは少なくとも２つの炭素原子がハロゲン原子と酸素原子とを分離しているC_2-C_{12}ハロヒドロカルビル

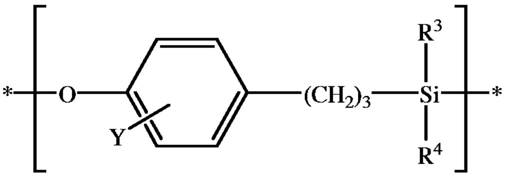
オキシであり；Ｚ^{2}はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル基が第三級ヒドロカルビルではない未置換または置換C_1-C_{12}ヒドロカルビル、C_1-C_{12}ヒドロカルビルチオ、C_1-C_{12}ヒドロカルビルオキシ、あるいは少なくとも２つの炭素原子がハロゲン原子と酸素原子とを分離しているC_2-C_{12}ハロヒドロカルビルオキシ）を有するアリーレンエーテル繰り返し単位を含み：該ポリシロキサンブロックは、下式の構造

【化７】



（式中、Ｒ^{1}とＲ^{2}はそれぞれ独立に、水素、C_1-C_{12}ヒドロカルビルまたはC_1-C_{12}ハロヒドロカルビル）を有する繰り返し単位を含み；該ポリシロキサンブロックはさらに、下式の構造

【化８】

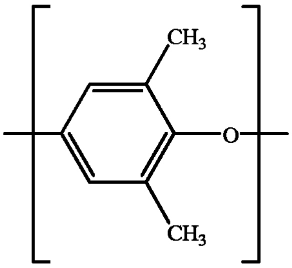


（式中、Ｙは、水素、C_1-C_{12}ヒドロカルビル、C_1-C_{12}ヒドロカルビルオキシまたはハロゲンであり、Ｒ^{3}とＲ^{4}はそれぞれ独立に、水素、C_1-C_{12}ヒドロカルビルまたはC_1-C_{12}ハロヒドロカルビル）を有する末端単位をさらに含む。

【００５７】

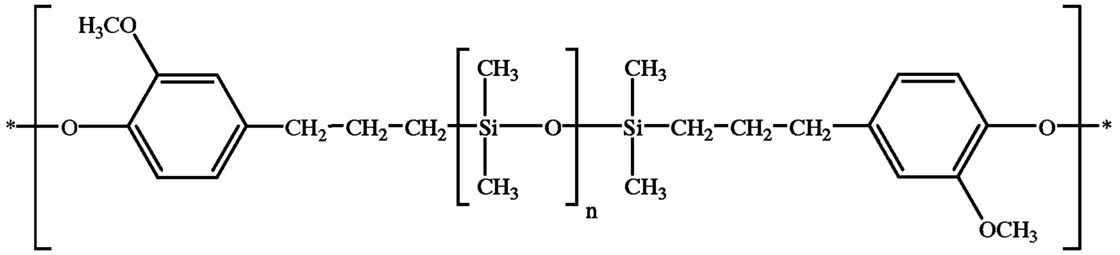
該熱可塑性組成物の一部の実施形態では、該ポリ（アリーレンエーテル）ブロックは、下式の構造を有するアリーレンエーテル繰り返し単位を含み、

【化９】



該ポリシロキサンブロックは下式の構造

【化１０】



（式中、ｎは２０～６０）を有し、該熱可塑性組成物の数平均分子量は１０，０００～３０，０００原子質量単位である。

【００５８】
　他の実施形態は、該熱可塑性組成物と他のポリマーとのブレンドを含む。こうした他のポリマーとしては、例えば、ポリスチレン（ホモポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン、スチレン系ブロックコポリマーおよび水素化スチレン系ブロックコポリマーを含む）、ポリアミド（例えば、ポリアミド－６およびポリアミド－６，６を含む）、ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンおよびオレフィンコポリマーを含む）、ポリエステル（例えば、ポリ（エチレンテレフタレート）およびポリ（ブチレンテレフタレート）を含む）、およびこれらの組み合わせなどが挙げられる。一実施形態は、ホモポリスチレン、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリエステルおよびこれらの組み合わせから構成される群から選択された、約５～約９５質量％のポリマーと、約５～約９５質量％の熱可塑性組成物と、を含むポリマーブレンドであって、該熱可塑性組成物は、ポリ（アリーレンエーテル）と；ポリ（アリーレンエーテル）ブロックと、平均で約２０～約８０個の、具体的には約２５～約７０個の、より具体的には約３０～約６０個の、さらにより具体的には約３５～約５０個の、さらにより具体的には約４０～約５０個のシロキサン繰り返し単位を含むポリシロキサンブロックと、を含むポリ（アリーレンエーテル）ポリシロキサンブロックコポリマーと、を含み；該ポリ（アリーレンエーテル）と該ポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーとの合計質量に対して、８超～約３０質量％の、具体的には約１０～約２７質量％の、より具体的には約１２～約２４質量％の、さらにより具体的には約１４～約２２質量％の、さらにより具体的には約１６～約２０質量％のシロキサン繰り返し単位と、約７０～９２質量％未満の、具体的には約７４～約９０質量％の、より具体的には約７７～約８８質量％の、さらにより具体的には約７８～８６質量％の、さらにより具体的には約８０～約８４質量％のアリーレンエーテル繰り返し単位と、を含み；一価フェノールとヒドロキシアリール末端ポリシロキサンとを含むモノマー混合物を酸化共重合するステップを含むプロセスの生成物であり；質量平均分子量が少なくとも３０，０００原子質量単位であり、具体的には３０，０００～約１５０，０００原子質量単位であり、より具体的には約３５，０００～約１２０，０００原子質量単位であり、さらにより具体的には約４０，０００～約９０，０００原子質量単位であり、さらにより具体的には約４５，０００～約７０，０００原子質量単位である、ポリマーブレンドである。

【００５９】
　本発明は少なくとも以下の実施形態を含む。

【００６０】
　実施形態１：一価フェノールとヒドロキシアリール末端ポリシロキサンとの酸化共重合ステップを含む熱可塑性組成物の調製方法であって、前記一価フェノールと前記ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンとの前記酸化重合ステップは、第１の温度で特徴付けられる一価フェノール添加期間と、前記添加期間に続く、前記第１の温度より高い第２の温度で特徴付けられる形成期間と、前記添加期間と前記形成期間との間の温度傾斜期間と、を備え、前記温度傾斜期間は、平均速度約０．０１～約０．３５℃／ｍｉｎで温度を上昇させるステップを含む方法。

【００６１】
　実施形態２：前記第１の温度は約２０～約６０℃であり、前記第２の温度は約３０～約７０℃である実施形態１に記載の方法。

【００６２】
　実施形態３：前記酸化共重合は、反応時間１１０分以上で行われる実施形態１または実施形態２に記載の方法。

【００６３】
　実施形態４：前記反応時間は、約３０～約２４０分の形成時間を含む実施形態１乃至実施形態３のいずれかに記載の方法。

【００６４】
　実施形態５：前記酸化共重合は、使用する全ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンの

５０質量％未満の存在下で開始される実施形態１乃至実施形態４のいずれかに記載の方法。

【００６５】

実施形態６：前記酸化共重合は、使用する全一価フェノールの５０質量％未満の存在下で開始される実施形態１乃至実施形態５のいずれかに記載の方法。

【００６６】

実施形態７：残りの一価フェノールは、前記温度傾斜期間前の前記第１の温度時に添加される実施形態６に記載の方法。

【００６７】

実施形態８：前記ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンは、平均で約２０～約８０個のシロキサン繰り返し単位を含む実施形態１乃至実施形態７のいずれかに記載の方法。

【００６８】

実施形態９：前記ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンは、前記一価フェノールと前記ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンとの合計質量の８超～約３０質量％を構成する実施形態１乃至実施形態８のいずれかに記載の方法。

【００６９】

実施形態１０：前記熱可塑性組成物では、前記ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンの８０質量％超が前記ポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーに取り込まれている実施形態１乃至実施形態９のいずれかに記載の方法。

【００７０】

実施形態１１：前記熱可塑性組成物の質量平均分子量は少なくとも３０，０００原子質量単位である実施形態１乃至実施形態１０のいずれかに記載の方法。

【００７１】

実施形態１２：前記熱可塑性組成物は、８超～約３０質量％のシロキサン繰り返し単位と、約７０～９２質量％未満のアリーレンエーテル繰り返し単位と、を含む実施形態１乃至実施形態１１のいずれかに記載の方法。

【００７２】

実施形態１３：前記熱可塑性組成物は、１５～約２５質量％のシロキサン繰り返し単位と、約７５～８５質量％のアリーレンエーテル繰り返し単位と、を含む実施形態１乃至実施形態１２のいずれかに記載の方法。

【００７３】

実施形態１４：前記一価フェノールは２，６－ジメチルフェノールであり；前記ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンは、約２０～約６０個のジメチルシロキサン単位を含むオイゲノールキャップ化ポリジメチルシロキサンであり；前記酸化共重合は反応時間１７０～２２０分で行われ；前記温度傾斜期間は、平均速度約０．１～約０．３℃／ｍｉｎで温度を上昇させるステップを含む、前記ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンは、前記一価フェノールと前記ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンとの合計質量の約１０～約２８質量％を構成し；前記熱可塑性組成物では、前記ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンの８５質量％超が前記ポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーに取り込まれており；前記熱可塑性組成物は、１５～約２５質量％のシロキサン繰り返し単位と、約７５～８５質量％のアリーレンエーテル繰り返し単位と、を含み；前記熱可塑性組成物の質量平均分子量は３０，０００～１５０，０００原子質量単位である実施形態１に記載の方法。

【００７４】

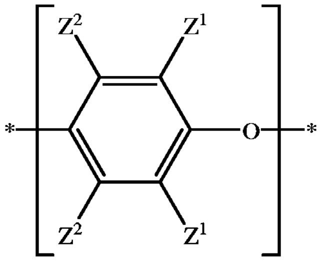
実施形態１５：実施形態１乃至実施形態１４のいずれかに記載の方法で調製された熱可塑性組成物。

【００７５】

実施形態１６：８超～約３０質量％のシロキサン繰り返し単位と、約７０～９２質量％未満のアリーレンエーテル繰り返し単位と、を含む実施形態１５に記載の熱可塑性組成物。

【００７６】
　実施形態１７：１５～約２５質量％のシロキサン繰り返し単位と、約７５～８５質量％のアリーレンエーテル繰り返し単位と、を含む実施形態１５または実施形態１６に記載の熱可塑性組成物。
【００７７】
　実施形態１８：前記ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンは、平均で約３５～約８０個のシロキサン繰り返し単位を含む実施形態１５乃至実施形態１７のいずれかに記載の熱可塑性組成物。
【００７８】
　実施形態１９：質量平均分子量が少なくとも３０，０００原始質量単位である実施形態１５乃至実施形態１８のいずれかに記載の熱可塑性組成物。
【００７９】
　実施形態２０：前記一価フェノールは２，６－ジメチルフェノールであり、前記ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンは、３５～６０個のジメチルシロキサン単位を含むオイゲノールキャップ化ポリジメチルシロキサンであり、１５～約２５質量％のシロキサン繰り返し単位と、約７５～８５質量％のアリーレンエーテル繰り返し単位と、を含み、質量平均分子量が３０，０００～１５０，０００原子質量単位である実施形態１５に記載の熱可塑性組成物。
【００８０】
　実施形態２１：ポリ（アリーレンエーテル）と；ポリ（アリーレンエーテル）ブロックと、平均で約２０～約８０個のシロキサン繰り返し単位を含むポリシロキサンブロックと、を含むポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーと、を含み、前記ポリ（アリーレンエーテル）と前記ポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーとの合計質量に対して、８超～約３０質量％のシロキサン繰り返し単位と、約７０～９２質量％未満のアリーレンエーテル繰り返し単位と、を含み、一価フェノールとヒドロキシアリール末端ポリシロキサンとを含むモノマー混合物を酸化共重合するステップを含むプロセスの生成物であり、質量平均分子量が少なくとも３０，０００原子質量単位である熱可塑性組成物。
【００８１】
　実施形態２２：１５～約２５質量％のシロキサン繰り返し単位と、約７５～８５質量％のアリーレンエーテル繰り返し単位と、を含む実施形態２１に記載の熱可塑性組成物。
【００８２】
　実施形態２３：質量平均分子量が約３５，０００～約１５０，０００原子質量単位である実施形態２１または実施形態２２に記載の熱可塑性組成物。
【００８３】
　実施形態２４：２５℃のクロロホルム中で測定した固有粘度が少なくとも０．３である実施形態２１乃至実施形態２３のいずれかに記載の熱可塑性組成物。
【００８４】
　実施形態２５：２５℃のクロロホルム中で測定した固有粘度が０．３～０．６ｄＬ／ｇである実施形態２１乃至実施形態２４のいずれかに記載の熱可塑性組成物。
【００８５】
　実施形態２６：分子量が１０，０００原子質量単位未満の分子を２０質量％未満含む実施形態２１乃至実施形態２５のいずれかに記載の熱可塑性組成物。
【００８６】
　実施形態２７：分子量が１０，０００原子質量単位未満の前記分子は、平均で約１０～約１８質量％のシロキサン繰り返し単位を含む実施形態２１乃至実施形態２６のいずれかに記載の熱可塑性組成物。
【００８７】
　実施形態２８：分子量が１００，０００原子質量単位超の分子を２６質量％未満含む実施形態２１乃至実施形態２７のいずれかに記載の熱可塑性組成物。

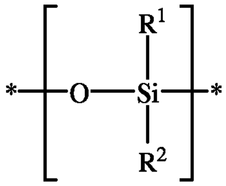
【００８８】
　実施形態２９：分子量が１００，０００原子質量単位超の前記分子は、平均で約１７～約２５質量％のシロキサン繰り返し単位を含む実施形態２１乃至実施形態２８のいずれかに記載の熱可塑性組成物。
【００８９】
　実施形態３０：分子量が１０，０００原子質量単位未満の分子を２０質量％未満含み、分子量が１００，０００原子質量単位超の分子を２６質量％未満含む実施形態２１乃至実施形態２９のいずれかに記載の熱可塑性組成物。
【００９０】
　実施形態３１：分子量が１０，０００原子質量単位未満の前記分子は、平均で約１０～約１８質量％のシロキサン繰り返し単位を含み、分子量が１００，０００原子質量単位超の前記分子は、平均で約１７～約２５質量％のシロキサン繰り返し単位を含む実施形態２１乃至実施形態３０のいずれかに記載の熱可塑性組成物。
【００９１】
　実施形態３２：前記ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンは、３５～約６０個のシロキサン繰り返し単位を含む実施形態２１乃至実施形態３１のいずれかに記載の熱可塑性組成物。
【００９２】
　実施形態３３：前記ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンは、約４０～約５０個のシロキサン繰り返し単位を含む実施形態２１乃至実施形態３２のいずれかに記載の熱可塑性組成物。
【００９３】
　実施形態３４：前記一価フェノールが２，６－ジメチルフェノールから構成される熱可塑性組成物であって、０．４質量％以下の２，６－ジメチルフェノキシ尾部末端基を含む実施形態２１乃至実施形態３３のいずれかに記載の熱可塑性組成物。
【００９４】
　実施形態３５：前記一価フェノールが２，６－ジメチルフェノールから構成される熱可塑性組成物であって、０．１～０．４質量％の２，６－ジメチルフェノキシ尾部末端基を含む実施形態２１乃至実施形態３４のいずれかに記載の熱可塑性組成物。
【００９５】
　実施形態３６：前記一価フェノールが２，６－ジメチルフェノールから構成される熱可塑性組成物であって、０．１～２．０質量％の２，６－ジメチル－４－（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）－フェノキシ基を含む実施形態２１乃至実施形態３５のいずれかに記載の熱可塑性組成物。
【００９６】
　実施形態３７：前記ポリ（アリーレンエーテル）ブロックは、下式の構造
【化１１】



（式中、各繰り返し単位に対し、Ｚ^{1}はそれぞれ独立に、ハロゲン、ヒドロカルビル基が第三級ヒドロカルビルではない未置換または置換$C_1－C_{12}$ヒドロカルビル、$C_1－C_{12}$ヒドロカルビルチオ、$C_1－C_{12}$ヒドロカルビルオキシ、あるいは少なくとも２つの炭素原子がハロゲン原子と酸素原子とを分離している$C_2－C_{12}$ハロヒドロカルビルオキシであり；Ｚ^{2}はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル基が第三級ヒド

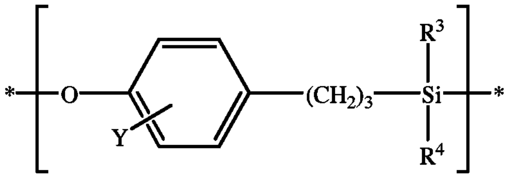
ロカルビルではない未置換または置換C_1-C_{12}ヒドロカルビル、C_1-C_{12}ヒドロカルビルチオ、C_1-C_{12}ヒドロカルビルオキシ、あるいは少なくとも２つの炭素原子がハロゲン原子と酸素原子とを分離しているC_2-C_{12}ハロヒドロカルビルオキシ）を有するアリーレンエーテル繰り返し単位を含み；前記ポリシロキサンブロックは、下式の構造

【化１２】



（式中、R^1とR^2はそれぞれ独立に、水素、C_1-C_{12}ヒドロカルビルまたはC_1-C_{12}ハロヒドロカルビル）を有する繰り返し単位を含み；前記ポリシロキサンブロックはさらに、下式の構造

【化１３】

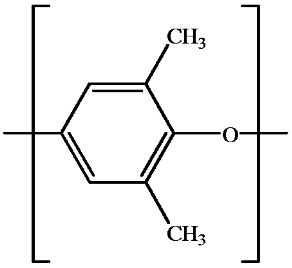


（式中、Ｙは、水素、C_1-C_{12}ヒドロカルビル、C_1-C_{12}ヒドロカルビルオキシまたはハロゲンであり、R^3とR^4はそれぞれ独立に、水素、C_1-C_{12}ヒドロカルビルまたはC_1-C_{12}ハロヒドロカルビル）を有する末端単位をさらに含む実施形態２１に記載の熱可塑性組成物。

【００９７】

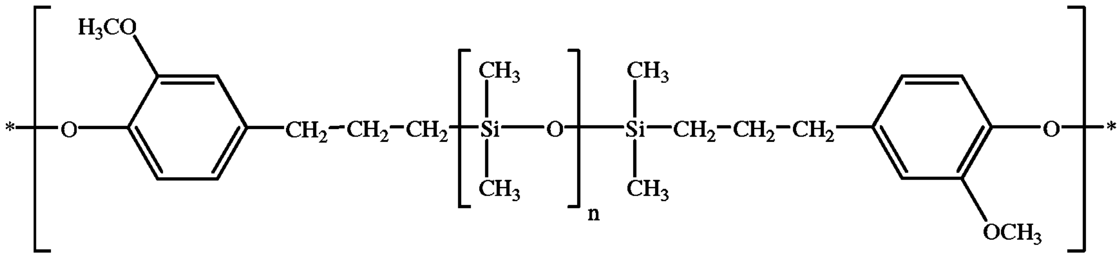
実施形態３８：前記ポリ（アリーレンエーテル）ブロックは、下式の構造を有するアリーレンエーテル繰り返し単位を含み、

【化１４】



前記ポリシロキサンブロックは、下式の構造

【化１５】



（式中、ｎは３５～６０）を有する熱可塑性組成物であって、数平均分子量が１０，００

０～３０，０００原子質量単位である実施形態２１に記載の熱可塑性組成物。
【００９８】
実施形態３９：ポリスチレン、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリエステルおよびこれらの組み合わせから構成される群から選択された、約５～約９５質量％のポリマーと；ポリ（アリーレンエーテル）と、ポリ（アリーレンエーテル）ブロックと、平均で約２０～約８０個のシロキサン繰り返し単位を含むポリシロキサンブロックと、を含むポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーと、を含む熱可塑性組成物であって、前記ポリ（アリーレンエーテル）と前記ポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーとの合計質量に対して、８超～約３０質量％のシロキサン繰り返し単位と、約７０～９２質量％未満のアリーレンエーテル繰り返し単位と、を含み、一価フェノールとヒドロキシアリール末端ポリシロキサンとを含むモノマー混合物を酸化共重合するステップを含むプロセスの生成物であり、質量平均分子量が少なくとも３０，０００原子質量単位である、約５～約９５質量％の熱可塑性組成物と、を含むポリマーブレンド。
【００９９】
以下の非限定的実施例によって、本発明をさらに例証する。
【実施例】
【０１００】
これらの実施例によって、生成物特性に与えるいくつかのプロセス変数の影響を例証する。１．８ＬのＲＣ１ラボリアクタで比較実施例１～１０を製造した。１９０Ｌのパイロットプラントリアクタで実施例１～４および比較実施例１１～１４を製造した。
【０１０１】
以下の原料を用いてポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーを合成した。２，６－ジメチルフェノールは、ＳＡＢＩＣ　Ｉｎｎｏｖａｔｉｖｅ　Ｐｌａｓｔｉｃｓ社から入手し、Ｎ，Ｎ－ジメチル－ｎ‐ブチルアミン（ＤＭＢＡ）、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－エチレンジアミン（ＤＢＥＤＡ）およびジ－ｎ－ブチルアミン（ＤＢＡ）は、Ｃｅｌａｎｅｓｅ社から入手し、酸化第一銅（Cu_2O）は、Ａｍｅｒｉｃａｎ　Ｃｈｅｍｅｔ社から入手し、相間移動剤は、Ｍａｓｏｎ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ社からＭＡＱＵＡＴ４４５０Ｔとして入手し、臭化水素酸（ＨＢｒ）は、Ｄｉａｚ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ社から入手し、トルエンは、Ａｓｈｌａｎｄ社から入手し、ニトリロ三酢酸三ナトリウム（ＮＴＡ）は、Ａｋｚｏ　Ｎｏｂｅｌ　Ｆｕｎｃｔｉｏｎａｌ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ社から入手し、オイゲノールキャップ化ポリシロキサン液は、Ｍｏｍｅｎｔｉｖｅ　Ｐｅｒｆｏｒｍａｎｃｅ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ社から入手した。
【０１０２】
ゲル透過クロマトグラフィを用い、以下の方法で数平均分子量と質量平均分子量を求めた。それぞれが狭小な分子量分布を有し、全体で１，０００～１，０００，０００ｇ／モルの分子量範囲に及ぶ１２のポリスチレン標準を用いて、ゲル透過クロマトグラフを較正した。カラムは、５μＬのＰＬゲルガードカラム（孔サイズ：１００Å）を備えたＰＬゲルカラム（孔ザイズ：１，０００Åおよび１００，０００Å）を用いた。クロマトグラフィは温度２５℃で行った。溶出液として、１００質量ｐｐｍのジ－ｎ－ブチルアミンを含むクロロホルムを用いた。溶出流量は１．５ｍＬ／ｍｉｎとした。検出器波長は２５４ｎｍとした。較正点によって３次多項式関数を適合させた。単離した熱可塑性組成物固体０．０１ｇを２０ｍＬのクロロホルムに溶解して実験サンプルを調製した。得られた溶液の５０μＬサンプルをクロマトグラフに注入した。数平均分子量（M_n）および質量平均分子量（M_w）の値は、ポリスチレン検量線を用いて測定信号から算出される。その後、式：$M(PPE)=0.3122\times M(PS)^{1.073}$（式中、Ｍ（ＰＰＥ）はポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）の分子量、Ｍ（ＰＳ）はポリスチレンの分子量）を用いて、ポリスチレンの分子量をポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）の分子量に変換する。
【０１０３】

プロセス変数を表２および表３に示す。表中、「トルエン源」は、トルエン溶媒が未使用品か、またはポリ（アリーレンエーテル）ホモポリマー合成から再利用されたものかを示し；「ＤＭＢＡ濃度（％）」は、トルエンの質量に対するジメチル－ｎ‐ブチルアミンの濃度（単位：質量％）であり；「固形分（％）」は、２，６－ジメチルフェノールとオイゲノールキャップ化ポリシロキサンとトルエンの合計質量に対する２，６－ジメチルフェノールとオイゲノールキャップ化ポリシロキサンとの合計質量（単位：質量％）であり；「ポリシロキサン鎖長」は、オイゲノールキャップ化ポリシロキサンのジメチルシロキサン（－Ｓｉ（ＣＨ$_{3}$）$_{2}$Ｏ－）単位の平均数であり；「ポリシロキサン投入（％）」は、オイゲノールキャップ化ポリシロキサンと２，６－ジメチルフェノールとの合計質量に対する、反応混合物中のオイゲノールキャップ化ポリシロキサンの質量％であり；「初期２，６－ジメチルフェノール（％）」は、２，６－ジメチルフェノールの合計質量に対する、重合開始時（反応槽への酸素導入時）に反応槽に存在する２，６－ジメチルフェノールの質量％であり；「Ｏ：２，６－ジメチルフェノールモル比」は、２，６－ジメチルフェノールの添加中に維持した、酸素原子（酸素分子として供給）と２，６－ジメチルフェノールとのモル比であり；「初期充填温度（℃）」は、初期充填モノマーを反応槽に添加し、酸素を反応混合物に最初に導入した時の反応混合物の温度であり；「添加温度（℃）」は、さらに２，６－ジメチルフェノールを添加中の反応温度であり；「形成温度（℃）」は、反応の形成相中の温度であり；「傾斜時間（ｍｉｎ）」は、温度を添加温度から形成温度に上昇させる間の時間であり；「傾斜勾配（℃／ｍｉｎ）」は、温度を添加温度から形成温度に上昇させる間の温度変化率であり；「反応時間（ｍｉｎ）」は、酸素導入時から酸素遮断時までの全反応時間である。すべての変数に対して、モノマー添加時間は、反応開始（すなわち、酸素流の開始）から４０～８０分に制御した。形成時間は、温度傾斜期間終了から反応終了まで（すなわち、酸素流の終了まで）の時間を測定したが、その値は３０～１１０ｍｉｎの間で変動した。

【０１０４】

得られた生成物の特性も表２および表３に示す。表２および表３の生成物特性に対して、「分子量＜１０Ｋ（％）（Mol. Wt. < 10K (%)）」は、ゲル透過クロマトグラフィで測定した分子量が１０，０００原子質量単位未満の単離生成物の質量％であり；「分子量＞１００Ｋ（％）（Mol. Wt. > 100K (%)）」は、ゲル透過クロマトグラフィで測定した分子量が１００，０００原子質量単位超の単離生成物の質量％であり；「反応終了時固有粘度（ｄＬ／ｇ）」は、イソプロパノール（ＩＰＡ）沈殿で単離された乾燥パウダーの、２５℃クロロホルム中ウベローデ粘度計で測定した固有粘度であり；「キレート化終了時固有粘度（ｄＬ／ｇ）」は、キレート化後有機相中の、イソプロパノール沈殿で単離後乾燥させた生成物の、２５℃クロロホルム中ウベローデ粘度計で測定した固有粘度であり；「反応終了時Ｍ$_{w}$（ＡＭＵ）」は、重合反応終了時の反応混合物中の、イソプロパノール沈殿で単離後乾燥させた生成物の、ゲル透過クロマトグラフィで測定した質量平均分子量（単位：原子質量単位）であり；「反応終了時Ｍ$_{n}$（ＡＭＵ）」は、重合反応終了時の反応混合物中の、イソプロパノール沈殿で単離後乾燥させた生成物の、ゲル透過クロマトグラフィで測定した数平均分子量（単位：原子質量単位）であり；「反応終了時Ｍ$_{w}$／Ｍ$_{n}$」は、重合反応終了時の反応混合物中の、イソプロパノール沈殿で単離後乾燥させた生成物の質量平均分子量と数平均分子量との比であり；「キレート化終了時Ｍ$_{w}$（ＡＭＵ）」は、キレート化後有機相中の、イソプロパノール沈殿で単離後乾燥させた生成物の、ゲル透過クロマトグラフィで測定した質量平均分子量（単位：原子質量単位）であり；「キレート化終了時Ｍ$_{n}$（ＡＭＵ）」は、キレート化後有機相中の、イソプロパノール沈殿で単離後乾燥させた生成物の、ゲル透過クロマトグラフィで測定した数平均分子量（単位：原子質量単位）であり；「キレート化終了時Ｍ$_{w}$／Ｍ$_{n}$」は、キレート化後有機相中の、イソプロパノール沈殿で単離後乾燥させた生成物の質量平均分子量と数平均分子量との比である。

【０１０５】

表２および表３において、「シロキサン質量（％）」は、単離生成物中の２，６－ジメ

チル－１，４－フェニレンエーテル単位とジメチルシロキサン単位との合計質量に対する、ジメチルシロキサン単位の質量％である。測定は、下記の「式Ｉ」の構造中のａプロトンとｂプロトンを用いた^{1}Ｈ　ＮＭＲ法で行い、下式により算出した：
【数１】

$$\text{生成物中のシロキサン質量（\%）} = \frac{X}{X+Y} \times 100$$

式中
【数２】

$$X = \frac{\text{０．６ｐｐｍでのピーク「ｂ」積分} \times \text{シロキサン液}M_n}{\text{シロキサン鎖当たりのプロトン}}$$

および
【数３】

$$Y = \frac{\text{６．４７ｐｐｍでのピーク「ａ」積分} \times \text{２，６－キシレノール}M_W}{2}$$

式中、Ｘ算出式中の「シロキサン液M_n」は、ヒドロキシアリール末端ポリシロキサン中のジメチルシロキサン単位の数平均分子量であり、Ｙ算出式中の「２，６－キシレノールM_w」は、２，６－ジメチルフェノールの分子量である。この計量を「シロキサン質量％」と呼ぶことは、単離された生成物の２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル単位とジメチルシロキサン単位以外の成分を無視している点で簡略化し過ぎだが、有用な計量である。
【０１０６】
　表２および表３において、「シロキサン取り込み効率（％）」は、反応混合物中の使用した全モノマー組成物中のジメチルシロキサン単位の質量％に対する、単離生成物中のジメチルシロキサン単位の質量％である（イソプロパノール沈殿によって、未反応の（取り込まれなかった）オイゲノールキャップ化ポリシロキサンは実質的に除去され、また、非常に低分子量のブロックコポリマーも少量除去され得る）。測定は、「式Ｉ」の構造中のａプロトンおよびｂプロトンを用いた^{1}Ｈ　ＮＭＲ法で行い、下式により算出した：
【数４】

$$\text{シロキサン取り込み効率（\%）} = \frac{\text{生成物中のシロキサン質量（\%）}}{\text{投入したシロキサン（\%）}} \times 100$$

式中、「生成物中のシロキサン質量％」算出式は上記のものであり、
【数５】

$$\text{投入したシロキサン（\%）} = \frac{\text{投入したシロキサンモノマー質量}}{\text{投入したシロキサンモノマー質量} + \text{投入した２，６モノマー質量}} \times 100$$

式中、「投入したシロキサンモノマー質量」は、反応混合物中の使用したヒドロキシアリール末端ポリシロキサンの質量であり、「投入した２，６モノマー質量」は、反応混合物中の使用した２，６－ジメチルフェノールの合計質量である。この計量を「シロキサン取り込み効率」を呼ぶことは、少量のモノマーとオリゴマーが単離プロセスで消失し得る可能性を無視している点で簡略化し過ぎである。例えば、ヒドロキシアリール末端ポリシロキサンがすべてポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーに取り

込まれ、一部のアリーレンエーテルオリゴマーが単離プロセスで消失したとすると、シロキサン取り込み効率が１００％を超えることが理論的に可能である。しかしながら、シロキサン取り込み効率は有用な計量である。

【０１０７】

表２および表３において、「尾部（％）」は、全２，６－ジメチルフェノール残基に対する、末端基構造中の２，６－ジメチルフェノールの％を指す。測定は、下記の「式（ＩＩ）」の構造中のｅプロトンと「式（Ｉ）」の構造中のａプロトンとを用いた[1]Ｈ　ＮＭＲ法で行い、下式により算出した：

【数６】

$$\text{尾部\%} = \frac{Z}{Z+Y} \times 100$$

式中、Ｙの算出式は上記のものである。また、

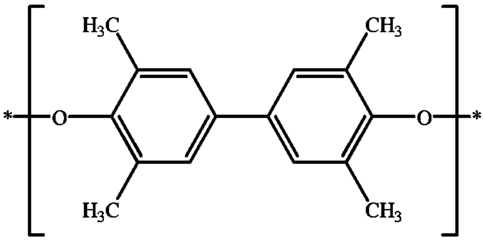
【数７】

$$Z = \frac{\text{７．０９ｐｐｍでのピーク「ｅ」積分} \times \text{２，６－キシレノール}M_W}{3}$$

【０１０８】

表２および表３において、「ビフェニル（％）」は、３，３’，５，５’－テトラメチル－４，４’－ビフェノール残基，すなわち、下式の構造を有する残基であり、

【化１６】



下記の「式（ＩＩ）」の構造中のｄでラベル化された「ビフェニル」プロトンと「式（Ｉ）」の構造中のａプロトンとを用いた[1]Ｈ　ＮＭＲ法で求め、下式により算出した：

【数８】

$$\text{ビフェニール\%} = \frac{W}{W+Y} \times 100$$

（式中、Ｙの算出式は上記のもの）

および

【数９】

$$W = \frac{\text{７．３５ｐｐｍでのピーク「ｄ」積分} \times \text{ビフェニール}M_W}{4}$$

（式中、「ビフェニルM_W」は、上記の３，３’，５，５’－テトラメチル－４，４’－ビフェノール残基の分子量）。

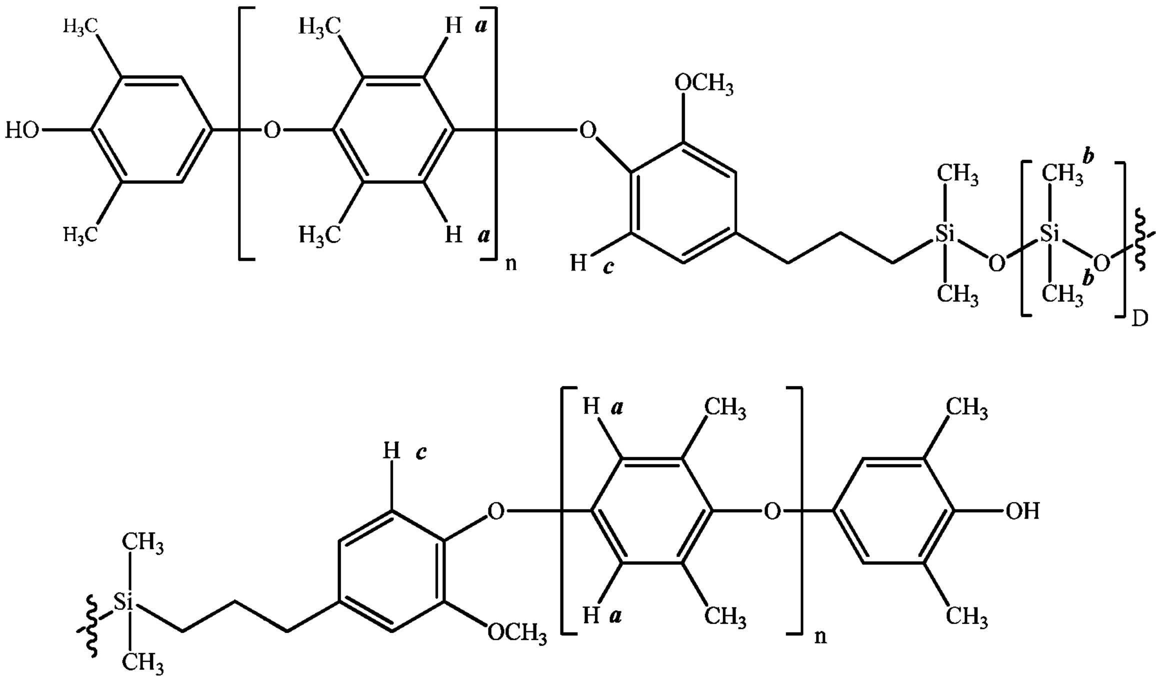
【０１０９】

「ＯＨ（ｐｐｍ）」は、単離されたサンプルの合計質量に対するすべての水酸基の質量ｐｐｍである。測定は、Ｋ．Ｐ．Ｃｈａｎらの「Ｆａｃｉｌｅ　Ｑｕａｎｔｉｔａｔｉｖｅ　Ａｎａｌｙｓｉｓ　ｏｆ　Ｈｙｄｒｏｘｙｌ　Ｅｎｄ　Ｇｒｏｕｐｓ　ｏｆ　Ｐｏｌ

ｙ（２，６－ｄｉｍｅｔｈｙｌ－１，４－ｐｈｅｎｙｌｅｎｅ　ｏｘｉｄｅ）ｓ　ｂｙ　^{31}Ｐ　ＮＭＲ　Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ」，Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，２７巻，６３７１－６３７５ページ（１９９４）に記載されているように、単離されたサンプルの水酸基のリン誘導体化後、^{31}Ｐ　ＮＭＲ法で行った。

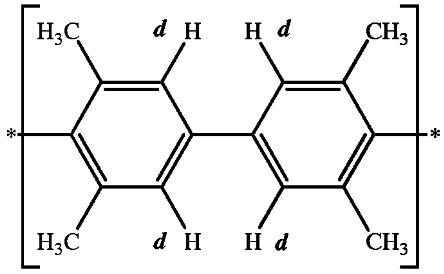
式（Ｉ）：

【化１７】



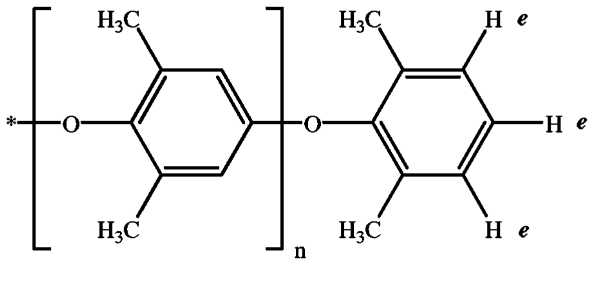
式（ＩＩ）：

【化１８】



式（ＩＩＩ）：

【化１９】



【０１１０】

比較実施例１～１０

１．８ＬのＲＣ１ラボリアクタで行ったこれらの実施例によって、熱可塑性組成物の特性に与えるいくつかのプロセス変数の影響について例証する。

【０１１１】

代表的な反応混合物の成分量を表１に示すが、ここでは、流量の単位である標準ｃｍ^{3}／ｍｉｎを「ｓｃｃｍ」で、撹拌速度の単位である回転数／ｍｉｎを「ｒｐｍ」で、また、量はすべて質量％で表している。

【表１】

	量	相対量
リアクタ中の初期トルエン	605 g	
リアクタ中の初期オイゲノールキャップ化シロキサン	変動	表２および表３参照
酸素流開始前に、リアクタに添加された２，６－ジメチルフェノールの５０質量％トルエン溶液	47 g	全２，６－ジメチルフェノールの７．９％
酸素流開始後に、リアクタに徐々に添加された２，６－ジメチルフェノールの５０質量％トルエン溶液	553 g	全２，６－ジメチルフェノールの９２．１％
酸素流開始前に、リアクタに添加されたＤＢＡ	3.00 g	全モノマーに対し１％
酸素流開始前に、リアクタに添加されたＤＭＢＡ	10.05 g	全トルエンに対し１％
リアクタ中の初期ジアミン混合物	0.474 g DBEDA	銅溶液に対し２１％
	0.0237 g Maquat	銅溶液に対し１．０５％
	０．８６９ｇ トルエン	銅溶液に対し３８．６％
リアクタ中の初期銅溶液	0.16 g Cu_2O	全モノマーに対し０．７５％
	２．０９ｇ 48%HBr（水溶液）	全銅溶液の９２．７％
すすぎトルエン（手で供給）	100 g	
モノマー添加速度	２０ｇ／ｍｉｎ	
窒素流	1200 sccm	
酸素流	700 sccm	
撹拌速度	1000 rpm	
ＮＴＡ／１００ｍＬ水	1.78 g	Ｃｕ１モル当たりＮＴＡ１．２モル

【０１１２】

表２に要約したプロセス変数を、以下のＲＣ１リアクタでの一般的な合成手順に重ね合わせた。浸漬管（その後酸素導入に使用）を用いてリアクタを窒素（N_2）パージした。該リアクタには、窒素含量を調節するための別の窒素導入口も設けられている。２，６－ジメチルフェノールの５０質量％トルエン溶液を添加ポットに入れ、添加漏斗のヘッドスペースを窒素パージした。エチレングリコール浴を用いて、添加ポットおよびその内容物の温度を５０℃に調節した。リアクタの窒素パージを継続しながら、リアクタを６０℃トルエンで洗浄した。リアクタの側面ポートから、初期トルエン、重合触媒およびオイゲノールキャップ化ポリジメチルシロキサンをリアクタに投入した。モノマー添加と酸素添加を開始し、温度を、表２の「添加温度（℃）」行に示す温度に維持した。２，６－ジメチルフェノールを完全に添加した後、表２の「形成温度（℃）」行に示す温度まで反応槽の温度を徐々に上げた。表２の「傾斜時間（ｍｉｎ）」行に示す時間をかけ、また同表の「

傾斜勾配（℃／ｍｉｎ）」行に示す速度でこの温度調節を行った。該温度調整相とその後の温度一定相の間、酸素流を必要に応じて調整（典型的には低減）して、ヘッドスペースの酸素濃度を１８％に維持した。所望の時点に到達するまで反応を継続させた。該時点は、他の実験で予め定められ、最大のシロキサン取り込みと目的の固有粘度とを確実なものとするように意図されるが、一般には２，６－ジメチルフェノールの完全な添加後８０～１６０分である。この時点に到達後、酸素流を停止した。その後、反応混合物とヘッドスペースを窒素パージした。全反応時間は、酸素流開始から終了までの経過時間である。反応混合物をガラス容器に移して、重合触媒をキレート化し分離した。該キレート化ステップでは、銅イオン１モル当たり、４０質量％水溶液のニトリロ三酢酸三ナトリウム１．２モルを用いた。反応混合物とキレート溶液との混合物を６０℃に維持し１時間撹拌した。その後、分液漏斗または液液遠心分離機を用いてこの混合物を相分離させて、捨てるべき重い画分（水系）と、ブロックコポリマー生成物を含む軽い画分（有機系）を得た。キレート溶液を用いることによって、単離されたパウダーの乾燥質量に対して、残存する触媒金属濃度が典型的には１～５０質量ｐｐｍの、具体的には１～２０質量ｐｐｍの生成物が得られる。ポリマー溶液とアルコールとの質量比が１：２～１：３となる量のメタノールまたはイソプロパノール沈殿で該生成物を単離・ろ過後、温度１１０℃、減圧化、窒素流で該濾液を一晩乾燥させた。最終パウダーの残存溶媒（例えばトルエン）濃度は、典型的には５０質量ｐｐｍ～１質量％である。生成物分析のために、比較実施例１を除いたすべてのサンプルをイソプロパノール沈殿させた。比較実施例１はメタノール沈殿させた。

【表２】

	比較実施例１	比較実施例２	比較実施例３	比較実施例４	比較実施例５	比較実施例６
反応条件						
トルエン源	未使用品	未使用品	未使用品	未使用品	未使用品	未使用品
ＤＭＢＡ濃度（%）	1	1	1	2	1	1
固形分（%）	23	23	23	23	23	23
ポリシロキサン鎖長	45	45	45	45	45	10
ポリシロキサン投入（%）	20	20	20	20	10	20
初期２，６－ＤＭＰ（%）	100	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9
酸素原子：２，６－ＤＭＰモル比	NA	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98
触媒（%）	0.75	0.75	0.75	1.5	0.75	0.75
初期充填温度（℃）	30	30	30	30	30	30
添加温度（℃）	30	30	30	30	30	30
形成温度（℃）	49	49	49	49	49	49
傾斜時間（ｍｉｎ）	10	10	10	10	10	10
傾斜勾配（℃／ｍｉｎ）	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
反応時間（ｍｉｎ）	80	120	200	200	200	200
最終生成物特性						
分子量＜１０Ｋモル（%）	--	--	--	--	--	--
分子量＞１００Ｋモル（%）	--	--	--	--	--	--
反応終了時固有粘度（ｄＬ／ｇ）	--	--	--	--	--	--
キレート化終了時固有粘度（ｄＬ／ｇ）	0.15	0.25	0.26	0.30	0.30	0.15
反応終了時M_w（ＡＭＵ）	--	--	--	--	--	--
反応終了時M_n（ＡＭＵ）	--	--	--	--	--	--
反応終了時M_w/M_n	--	--	--	--	--	--
キレート化終了時M_w（ＡＭＵ）	21000	23000	25000	32000	34000	7900
キレート化終了時M_n（ＡＭＵ）	9000	11000	11000	14000	14000	4600
キレート化終了時M_w/M_n	2.3	2.1	2.3	2.3	2.4	1.7
シロキサン質量%（%）	9	11	11.8	14	5.52	5.2
シロキサン取り込み効率（%）	45	55	59	70	55	26
尾部（%）	--	--	--	--	--	--
ビフェニル（%）	--	--	--	--	--	--
OH (ppm)	--	--	--	--	--	--

	比較実施例７	比較実施例８	比較実施例９	比較実施例１０
反応条件				
トルエン源	未使用品	再利用品	再利用品	再利用品
ＤＭＢＡ濃度（%）	1	1.17	1.17	1.17
固形分（%）	23	23	23	23
ポリシロキサン鎖長	30	45	45	45
ポリシロキサン投入（%）	20	5	5	5
初期２，６－ＤＭＰ（%）	7.9	7.9	7.9	7.9
酸素原子：２，６－ＤＭＰモル比	0.98	0.98	0.98	0.98
触媒（%）	0.75	0.75	0.75	0.75
初期充填温度（℃）	30	21	21	21
添加温度（℃）	30	38	38	38
形成温度（℃）	49	49	49	49
傾斜時間（ｍｉｎ）	10	10	30	5
傾斜勾配（℃／ｍｉｎ）	1.9	1.1	0.37	2.2
反応時間（ｍｉｎ）	200	180	180	180
最終生成物特性				
分子量＜１０Ｋモル（%）	--	21	13	11
分子量＞１００Ｋモル（%）	--	7	10	11
反応終了時固有粘度（ｄＬ／ｇ）	--	0.46	0.42	0.42
キレート化終了時固有粘度（ｄＬ／ｇ）	0.25	0.28	0.31	0.33
反応終了時M_w（ＡＭＵ）	--	64000	58000	61000
反応終了時M_n（ＡＭＵ）	--	24000	23000	23000
反応終了時M_w/M_n	--	2.7	2.5	2.7
キレート化終了時M_w（ＡＭＵ）	31000	37000	44000	44000
キレート化終了時M_n（ＡＭＵ）	15000	14000	17000	16000
キレート化終了時M_w/M_n	2.1	2.6	2.6	2.8
シロキサン質量%（%）	14.4	4.9	4.8	5
シロキサン取り込み効率（%）	72	98	96	100
尾部（%）	--	--	--	--
ビフェニル（%）	--	2.0	1.6	1.6
OH (ppm)	--	--	--	--

【０１１３】

実施例１～４、比較実施例１１～１４

１９０Ｌのパイロットプラント規模で行ったこれらの実施例によって、熱可塑性組成物の特性に与えるいくつかのプロセス変数の影響について例証する。プロセス変数および得られた生成物の特性を表３に示す。実施例１～４に対するシロキサン取り込み効率は、ポリシロキサン投入量２０質量％を基準に算出し、比較実施例１１～１４に対するそれは、ポリシロキサン投入量５質量％を基準に算出した。プロセス変数のタイプおよび得られた生成物特性のタイプは、上記のものである。

【０１１４】

該プロセス変数を、以下のパイロットプラント規模での一般的な合成手順に重ね合わせた。リアクタと２，６－ジメチルフェノール添加タンクを温かいトルエンですすいで確実に清浄にした。反応を窒素でパージして酸素濃度を１％未満とした。初期トルエン（未使用品または再利用品）をリアクタに入れ、５００ｒｐｍで撹拌した。該初期トルエンの温度を表３の「初期充填温度（℃）」に調整し、添加タンクから反応槽への初期充填２，６－ジメチルフェノールの添加の間、この温度に維持した。初期充填２，６－ジメチルフェノールの添加終了後、オイゲノールキャップ化ポリジメチルシロキサン、ジ－ｎ‐ブチルアミン、ジメチル－ｎ－ブチルアミン、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－エチレンジアミンおよび銅触媒を反応槽に投入した。酸素流およびモノマーのさらなる添加を開始し、酸素流を調節してヘッドスペース濃度を１７％未満に維持した。モノマーのさらなる添加の間、冷却水供給温度を調節して、表３の「添加温度（℃）」に示す温度に維持した。モノマーの添加終了後、モノマー添加ラインをトルエンでフラッシングし、反応温度を表３の「形成温度（℃）」に示す温度まで上げた。表３の「傾斜時間（ｍｉｎ）」に示す時間をかけ、また同表の「傾斜勾配（℃／ｍｉｎ）」に示す速度で、この温度調節を行った。所定の終点に到達するまで反応を継続させた。該所定の終点は、目的の固有粘度とシロキサンの最大取り込みが達成される時間であり、典型的には、２，６－ジメチルフェノールの添加終了後８０～１６０分である。この期間には、傾斜期間と形成期間とが含まれる。終点に到達後、酸素流を停止した。その後、反応混合物を６０℃に加熱し、キレート水溶液を含むキレート化タンクに移送した。得られた混合物を６０℃に保持し１時間撹拌した。軽い相（有機系）と重い相（水系）とをデカンテーションで分離し、重い相は捨てた。分析用に、軽い相の少量をサンプリングしてイソプロパノール沈殿させ、残りを沈殿タンクに移送して、貧溶媒と軽い相との質量比が３：１となる量のメタノール貧溶媒と混合した。沈殿物をろ過して湿潤ケーキとし、それを同じ貧溶媒で３度再スラリー化し、トルエン濃度が１質量％になるまで窒素下で乾燥させた。

【表３】

	実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	比較実施例１１
反応条件					
トルエン源	再利用品	再利用品	再利用品	再利用品	再利用品
ＤＭＢＡ濃度（%）	1	1	2	1	2.4
固形分（%）	23	23	23	23	23
ポリシロキサン鎖長	45	45	45	45	45
ポリシロキサン投入（%）	20	20	20	20	5
初期２，６－ＤＭＰ（%）	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9
酸素原子：２，６－ＤＭＰモル比	1	1	1	1	0.98
触媒（%）	0.75	0.75	0.75	0.75	0.9
初期充填温度（℃）	21	21	21	21	21
添加温度（℃）	39	39	39	39	38
形成温度（℃）	49	49	49	49	49
傾斜時間（ｍｉｎ）	50	50	50	50	30
傾斜勾配（℃／ｍｉｎ）	0.2	0.2	0.2	0.2	0.37
反応時間（ｍｉｎ）	200	200	200	200	200
最終生成物特性					
分子量＜１０Ｋモル（%）	--	--	--	--	13
分子量＞１００Ｋモル（%）	--	--	--	--	19
反応終了時固有粘度（ｄＬ／ｇ）	--	--	--	--	0.53
キレート化終了時固有粘度（ｄＬ／ｇ）	0.38	0.36	0.41	0.42	0.46
反応終了時M_w（ＡＭＵ）	--	--	--	--	72000
反応終了時M_n（ＡＭＵ）	--	--	--	--	27000
反応終了時M_w／M_n	--	--	--	--	2.7
キレート化終了時M_w（ＡＭＵ）	60000	55000	52000	61000	67000
キレート化終了時M_n（ＡＭＵ）	20000	19000	18000	16000	23000
キレート化終了時M_w／M_n	2.97	2.87	2.89	3.85	2.9
シロキサン質量%（%）－ＩＰＡ沈殿	17.7	18.2	18.5	19.3	4.9
シロキサン質量%（%）－ＭｅＯＨ沈殿	20.4	20.9	20.4	21.9	
シロキサン取り込み効率（%）	88.5	91.0	92.5	88.1	98
尾部（%）	0.25	0.21	0.25	0.17	--
ビフェニル（%）	1.23	1.19	1.18	1.15	1.16
外部マンニッヒ（%）	0.65	0.64	0.72	0.70	--
内部マンニッヒ（%）	0.00	0.00	0.13	0.15	--
OH (ppm)	--	1762	--	--	--

	比較実施例１２	比較実施例１３	比較実施例１４
反応条件			
トルエン源	再利用品	再利用品	再利用品
ＤＭＢＡ濃度（%）	1.2	1.2	2.4
固形分（%）	23	23	23
ポリシロキサン鎖長	45	45	45
ポリシロキサン投入（%）	5	5	5
初期２，６－ＤＭＰ（%）	7.9	7.9	7.9
酸素原子：２，６－ＤＭＰモル比	0.98	0.98	0.98
触媒（%）	0.75	0.75	0.75
初期充填温度（℃）	21	21	21
添加温度（℃）	38	38	38
形成温度（℃）	49	49	49
傾斜時間（ｍｉｎ）	30	30	30
傾斜勾配（℃／ｍｉｎ）	0.37	0.37	0.37
反応時間（ｍｉｎ）	200	200	200
最終生成物特性			
分子量＜１０Ｋモル（%）	11	13	12
分子量＞１００Ｋモル（%）	16	19	12
反応終了時固有粘度（ｄＬ／ｇ）	0.45	0.53	0.40
キレート化終了時固有粘度（ｄＬ／ｇ）	0.39	0.46	0.36
反応終了時M_w（ＡＭＵ）	64000	72000	58000
反応終了時M_n（ＡＭＵ）	23000	27000	24000
反応終了時M_w／M_n	2.8	2.7	2.4
キレート化終了時M_w（ＡＭＵ）	56000	67000	50000
キレート化終了時M_n（ＡＭＵ）	20000	23000	19000
キレート化終了時M_w／M_n	2.7	2.9	2.6
シロキサン質量%（%）－ＩＰＡ沈殿	4.78	4.9	4.77
シロキサン質量%（%）－ＭｅＯＨ沈殿	--	--	--
シロキサン取り込み効率（%）	96	98	95
尾部（%）	--	--	--
ビフェニル（%）	1.26	1.16	1.26
外部マンニッヒ（%）	--	--	--
内部マンニッヒ（%）	--	--	--
OH (ppm)	--	--	1532

【０１１５】

温度上昇平均速度（℃／ｍｉｎ）すなわち傾斜勾配は、ポリシロキサンのブロックコポリマーへの取り込み向上および熱可塑性組成物中の全体としてのポリシロキサン含量１５質量％の達成においては、これまで認識されていない要因である。Ｃａｒｒｉｌｌｏ米国第２００９／０３１８６３５Ａ１号の比較実施例１～４、６および７に対応する、表３に示す比較実施例１～４、６および７では、ポリシロキサンは、モノマー投入量の２０質量％である。しかしながら、これらの比較実施例のブロックコポリマーに実際に取り込まれたポリシロキサンの最大量は１４質量％（比較実施例４）であり、取り込み効率はわずか５９％であった。これらの各比較実施例での傾斜勾配は１．９℃／ｍｉｎであった。表３に示した本実施例１～４では、同じ量（２０質量％）のポリシロキサンを投入した。しかしながら、傾斜勾配を１．９℃／ｍｉｎから０．２℃／ｍｉｎに低減した。その結果、取り込み効率は、２６～７２％（それぞれ比較実施例６および７）から８７～９１％（それぞれ実施例１および３）に上昇した。さらに、取り込まれたポリシロキサンの最大量は、１４質量％（比較実施例４）から２０．４～２１．９質量％（実施例１、３および４）に増加した。重合化プロセスで達成されるポリシロキサン取り込み効率と取り込まれたポリシロキサンの最大量に、重合化の傾斜勾配が影響することは以前には示唆されていなかったため、これらの結果は予想外のものである。

【０１１６】

この結果の意外性は、同じく表２に示した比較実施例８～１０によってさらに強調される。
これらの比較実施例では、ポリシロキサン量はモノマー投入量の５質量％である。傾斜勾配は、０．３７℃／ｍｉｎ（比較実施例９）～２．２℃／ｍｉｎ（比較実施例１０）の範囲で変動させた。しかしながら、これらの比較実施例では、ポリシロキサン取り込みは、４．８～５．０質量％と比較的一定であった。こうした結果だけを取り上げると、傾斜勾配は、ポリシロキサン取り込み効率にはほとんどあるいはまったく影響しないことが示唆される。

【０１１７】

反応中の分子量形成とシロキサン取り込みとを調べるために、上記の結果に加えて、実施例３の反応中にさらにサンプリングした。図１は、トルエン溶液（ＢＦ）サンプルとメタノール沈殿乾燥パウダー（ＤＰ）サンプルのＧＰＣ測定による、熱可塑性組成物の分子量と反応時間との関係を示す。図２は、^{1}Ｈ　ＮＭＲ分光法で測定した反応溶液成分の濃度と反応時間との関係を示す（質量％は、反応混合物の合計質量に対するものである）。図２から、２，６－ジメチルフェノールモノマー（図中、「２，６Ｘ」で示す）は反応初期に生成されるが、その後は生成速度と同様の速度で消費されることが明らかである。図２の「ＰＰＥ」線は、２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル単位の濃度と反応時間との関係を示しており、ポリ（アリーレンエーテル）ホモポリマーとポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーの両方からの寄与を含む。「全Ｓｉ」線は、ジメチルシロキサン単位の濃度と反応時間との関係を示しており、オイゲノールキャップ化ジメチルシロキサン出発原料とポリ（アリーレンエーテル）－ポリジメチルシロキサンブロックコポリマーのポリジメチルシロキサンブロックの両方からの寄与を含む。反応開始時は全オイゲノールキャップ化ポリジメチルシロキサンが存在するために、「全Ｓｉ」線は最大値からスタートし、２，６－ジメチルフェノールの徐々の添加に伴う希釈により、０～６０分の間は低下する。副生成物である３，３’，５，５’－テトラメチル－１，４－ジフェノキノン（ＴＭＤＱ）は、反応初期から形成されるが、２，６－ジメチルフェノールがすべて消費されるとすぐに、ポリマー鎖への取り込み（平衡）が始まる。ＴＭＤＱ量は右側の縦軸（そのスケールは他の成分のものよりはるかに小さい）で示されることに留意のこと。

【０１１８】

図３は、実施例３における、ヒドロキシアリール末端基を有する反応溶液成分のリン－３１核磁気共鳴（^{31}Ｐ　ＮＭＲ）分析と反応時間との関係を示す。該ヒドロキシアリール基は、Ｋ．Ｐ．Ｃｈａｎらの「Ｆａｃｉｌｅ　Ｑｕａｎｔｉｔａｔｉｖｅ　Ａｎａｌｙ

ｓｉｓ　ｏｆ　Ｈｙｄｒｏｘｙｌ　Ｅｎｄ　Ｇｒｏｕｐｓ　ｏｆ　Ｐｏｌｙ（２，６－ｄｉｍｅｔｈｙｌ－１，４－ｐｈｅｎｙｌｅｎｅ）ｏｘｉｄｅｓ　ｂｙ　^{31}Ｐ　ＮＭＲ　Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ」，Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，２７巻，６３７１－６３７５ページ（１９９４）に記載されているように、リンで誘導化したものである。２，６－ジメチルフェノールモノマー濃度（図中「２，６－ＯＨ」）のパターンは、濃度が０分から約２０分までは上昇し（２，６－ジメチルフェノールが反応混合物に添加されているため）、約２０分から約４０分までは平坦であり、約４０分から約７０分までは低下する点で、図２の^{1}Ｈ　ＮＭＲによるパターンと一致している。ポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）頭部基（図中、「ＰＰＥ－ＯＨ」）の濃度は、約６０～７０分の発熱終了まで上昇し、その後、約７０分から約１００分まで低下し、１００分以降はほぼ一定である。ポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーの濃度は、ポリ（アリーレンエーテル）頭部基の低下およびオイゲノールキャップ化ポリジメチルシロキサンのオイゲノール末端基の低下で間接的に示されるように、発熱終了後形成され始める。また、ＴＭＤＱは、６０～１２０分の間のビフェノール曲線（「Ｂｉｐｈ－ＯＨ」）の上昇で示されるように、発熱終了後にポリマー鎖の末端位置に取り込まれ始め；６０～８０分の間の「ＤＢＡ－ＯＨ」曲線の上昇で示されるように、マンニッヒアミン－置換フェノール性末端基が形成され始める。末端ビスフェノール単位は、ビフェノール曲線（「Ｂｉｐｈ－ＯＨ」）の低下で示されるように、約１２０分以降は内部ビフェノキシ単位に変換される。

【０１１９】

図４は、実施例３での、反応溶液中の２，６－ジメチルフェノールとオイゲノールキャップ化ポリシロキサン末端基の測定濃度（リン誘導体化後の^{31}Ｐ　ＮＭＲ分析による）および、該フェノール性基が全く反応しないと仮定したときの反応溶液中の２，６－ジメチルフェノールの計算上の（理論上の）の濃度と、反応時間との関係を示すグラフである。図４から、すべての２，６－ジメチルフェノールの反応後、オイゲノールキャップ化ポリシロキサン（「Ｅｕｇ－ＯＨ」）だけがポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーに取り込まれ始めることがわかる。０分から約６０分までのオイゲノールキャップ化ポリシロキサン濃度の初期低下は、２，６－ジメチルフェノール溶液の反応混合物への添加に基づく希釈によるものであることに留意のこと。

【０１２０】

熱可塑性組成物の成分、すなわち、ポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンジブロックコポリマーおよびトリブロックコポリマー、二官能性ポリ（アリーレンエーテル）ホモポリマーおよび単官能性ポリ（アリーレンエーテル）ホモポリマーは、以下の仮定に基づく^{1}Ｈ　ＮＭＲデータから推定できる。第１に、該コポリマーはイソプロパノール（ＩＰＡ）沈殿で単離され、残存する（未反応の）オイゲノールキャップ化ポリシロキサンはすべて除去されること。この仮定は、オイゲノールキャップ化ポリシロキサンがイソプロパノールに良好に溶解するという事実に基づく。第２に、すべてのポリマー鎖が、オイゲノールキャップ化ポリシロキサン基、２，６－ジメチルフェノール尾部（式（ＩＩＩ））またはビフェニル基（式（ＩＩ））を有すること。第３に、いずれのポリマー鎖も、上記の基を２つ以上有し得ないこと。該第２と第３の仮定は、入って来るモノマー単位が成長中のポリ（アリーレンエーテル）鎖の末端（尾部）単位の未置換パラ配位をアタックし反応性キノンケタール中間物を形成するという、一般に容認されたポリ（アリーレンエーテル）重合機構に基づいている。言いかえれば、イソプロパノール中の沈殿で単離された熱可塑性組成物中には、「オイゲノールキャップ化ポリシロキサン基」が、ポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンジブロックコポリマーおよびポリシロキサン－ポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサントリブロックコポリマーの代わりとして存在し；「２，６－ジメチルフェノール尾部」が、頭－尾ポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）（すなわち、単官能性またはヒドロキシル－モノ末端２，６－ジメチルフェノールホモポリマー）の代わりに存在し；「ビフェニル基」が、１分子当たり単一のビフェニル基を含むポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）（すなわち、

二官能性またはヒドロキシ－二末端２，６－ジメチルフェノールホモポリマー）の代わりに存在する。第４に、サンプル中には重要な分岐は存在しないこと。この仮定は、分岐点の水素原子から予期されるであろう^{1}Ｈ　ＮＭＲピークが検出されないという事実に基づく。第５に、該分析は、オイゲノールキャップ化ポリシロキサンの多分散性によって影響を受けないこと。第６に、オイゲノールキャップ化ポリシロキサンのポリシロキサン部分は、１つの鎖当たり平均で２８２個の水素原子を有すること（すなわち、表３の「ポリシロキサン鎖長」では、ジメチルシロキサン繰り返し単位を公称４５個としているが、ポリシロキサン部分は実際には、１分子当たり平均で４７個の該繰り返し単位を含む）。

【０１２１】

上記の仮定および^{1}Ｈ　ＮＭＲデータに基づいて、熱可塑性組成物の主成分の量と反応時間との関係を求め、図５（ポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマー）、図６（二官能性ポリ（アリーレンエーテル）ホモポリマー）および図７（単官能性ポリ（アリーレンエーテル）ホモポリマー）に示した。データは、比較実施例１４に対応するポリシロキサン投入量５％で製造されたポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーと、実施例１および２に対応するポリシロキサン投入量２０％で製造された２つの異なるポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーと、に対するものである。図５から分かるように、２０％とより高いポリシロキサン投入量によって、より高濃度のポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーが得られる。図７から分かるように、単官能性ポリ（アリーレンエーテル）ホモポリマーの最終平衡濃度は、ポリシロキサン投入量に影響されない。

【０１２２】

分子量画分の関数としての実施例２組成物のキャラクタリゼーションとして、６つのゲル透過クロマトグラフィ注入からの画分（注入された全材料３６ｍｇ）を、ジルソン（Ｇｉｌｓｏｎ）フラクションコレクタを用いて収集した。運転時間１２分～２５分の間に溶出する溶離液を６０試験管に分割した（分割したものはその後再混合し、それぞれが全材料の１６．６７％（クロマトグラフの面積率から決定）を含む６つの画分とした）。５つの画分の少量（２００μＬ）をゲル透過クロマトグラフィで分析し、分別の効果を確認した。残りは^{1}Ｈ　ＮＭＲ分析に使用した。ＮＭＲ分析に使用した画分は、窒素流下、５０℃で蒸発・乾燥させた。重水素化クロロホルム（内部標準としてテトラメチルシランを含む）１ｍＬを添加し、サンプルを^{1}Ｈ　ＮＭＲ（５１２スキャン）で分析した。実施例２から、メタノール沈殿で分離したものとイソプロパノール沈殿で分離したものの２つのサンプルを分別した。画分それぞれの分子量および^{1}Ｈ　ＮＭＲデータを表４および表５にそれぞれ示す。「Ｄ」は、分子量分布の多分散度（すなわちM_w/M_n）である。図８は、実施例２のイソプロパノール沈殿熱可塑性組成物からの６つの画分それぞれでの、単官能性ポリ（アリーレンエーテル）ホモポリマー、二官能性ポリ（アリーレンエーテル）ホモポリマーおよびポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーの相対量を示す棒グラフである。図８から、最大分子量画分（画分１）では、ポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーの量が最も多いことがわかる。また、この画分（画分１）には、単官能性ポリ（アリーレンエーテル）ホモポリマーは本質的に含まれていない。画分の分子量の低減に伴って（すなわち、画分１から画分６への移行に伴って）、ポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーのモル％は低下し、単官能性および二官能性ポリ（アリーレンエーテル）ホモポリマーのモル％が上昇する。図９および図１０は、実施例２の熱可塑性組成物のイソプロパノール沈殿サンプル（図９）とメタノール沈殿サンプル（図１０）からの６つの画分での、数平均分子量（M_n）、質量平均分子量（M_w）および多分散度（M_w/M_n）を示すグラフである。図１１および図１２は、実施例２の熱可塑性組成物のイソプロパノール沈殿サンプル（図１１）とメタノール沈殿サンプル（図１２）のＧＰＣ分離による６つの画分でのシロキサン量を示すグラフである。これらの結果は、反応のその後の「形成」段階中のポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロックコポリマーの形成と一致している。また、これらの結果は、より高い分子量画分は、ポリ（アリーレンエーテル）－ポリシロキサンブロ

ックコポリマーの割合がより大きいことを示している。

【表４】

サンプル	M_n	M_w	D
最終乾燥パウダーＩＩから（ＩＰＡ　ｐｐｔ）			
-分画１（高M_W）	111800	197400	1.77
-分画２	84100	119000	1.41
-分画３	56000	76100	1.36
-分画４	38000	50200	1.32
-分画５	21600	29000	1.34
-分画６（低M_W）	6960	13000	1.87
最終乾燥パウダーＩＩＩから（ＭｅＯＨ　ｐｐｔ）			
-分画１（高M_W）	89500	178500	1.99
-分画２	77700	117000	1.51
-分画３	52000	73800	1.42
-分画４	35800	48700	1.36
-分画５	20900	29400	1.41
-分画６（低M_W）	6570	13300	2.02

【表５】

	質量（％）					
	% Si	% TMDQ	ビフェニール％	ＰＰＥ尾部（％）	外部マンニッヒ（％）	内部マンニッヒ（％）
最終乾燥パウダーから（ＩＰＡ　ｐｐｔ）						
- 分画１（高M_W）	21.44	0.1278	0.5500	0.0000	0.4354	0.1881
-分画２	19.84	0.0200	0.6132	0.2140	0.3467	0.1688
-分画３	18.64	0.0110	0.7050	0.2120	0.4119	0.1613
-分画４	17.79	0.0150	0.9185	0.2086	0.5261	0.2032
-分画５	16.81	0.0230	1.4924	0.2434	0.7345	0.1291
- 分画６（低M_W）	13.97	0.2802	2.9032	0.9930	1.9050	0.7165
最終乾燥パウダーから（ＭｅＯＨ　ｐｐｔ）						
- 分画１（高M_W）	22.23	0.1757	0.8163	0.0000	0.7144	0.6761
-分画２	20.36	0.0370	0.6320	0.1423	0.4525	0.2332
-分画３	19.20	0.0480	0.7040	0.1316	0.4834	0.2407
-分画４	18.71	0.0220	0.9921	0.2468	0.6049	0.3082
-分画５	19.83	0.0310	1.4468	0.2234	0.9622	0.1989
- 分画６（低M_W）	22.27	0.3964	2.5104	1.0345	2.2067	0.9675

	モル%		
最終乾燥パウダーから（ＩＰＡ　ｐｐｔ）			
- 分画１（高M_W）	ブロックコポリマー	二官能性ホモポリマー	単官能性ホモポリマー
- 分画２	75.8%	24.2%	0.0%
- 分画３	60.1%	23.6%	16.3%
- 分画４	56.2%	27.5%	16.3%
- 分画５	50.5%	34.2%	15.3%
- 分画６（低M_W）	39.0%	46.2%	14.8%
最終乾燥パウダーから（ＭｅＯＨ　ｐｐｔ）			
- 分画１（高M_W）	17.1%	49.8%	33.1%
- 分画２	--	--	--
- 分画３	--	--	--
- 分画４	--	--	--
- 分画５	--	--	--
- 分画６（低M_W）	--	--	--

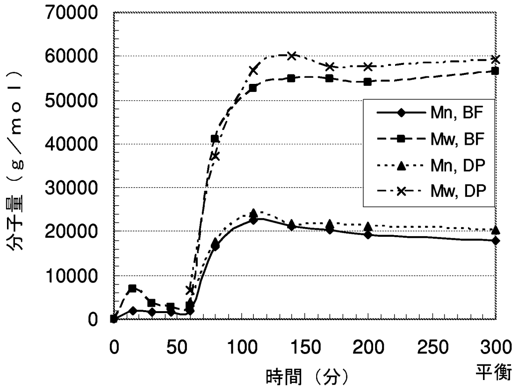
【０１２３】
本明細書では実施例を用いて最良の実施形態を含めて本発明を開示しており、当業者によって本発明をなし使用することを可能にしている。本発明の特許範囲は請求項によって定義され、当業者がもたらすその他の実施例も包含し得る。こうしたその他の実施例は、請求項の文字どおりの解釈と違わない構成要素を有する場合、あるいは請求項の文字どおりの解釈とごくわずかな違いしかない等価な構成要素を含む場合には、請求項の範囲内であると意図される。

【０１２４】
引用された特許、特許出願および他の参考文献はすべて、参照により本明細書に援用される。しかしながら、本出願中の用語が援用された参考文献の用語と矛盾するか対立する場合、本出願の用語が援用された参考文献の矛盾する用語に優先する。

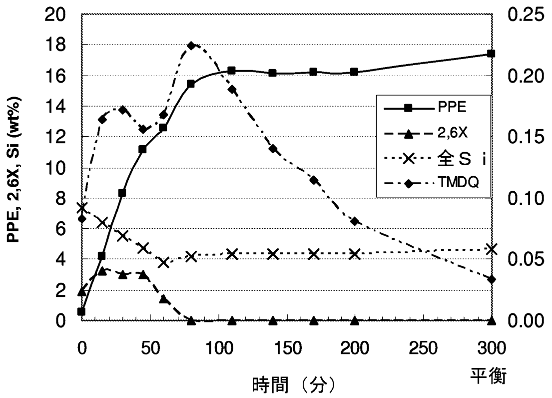
【０１２５】
本明細書で開示された範囲はすべて、終点を含むものであり、該終点は互いに独立に組み合わせできる。

【０１２６】
本発明の記述文脈（特に以下の請求項の文脈）における単数表現は、本明細書で別途明示がある場合または文脈上明らかに矛盾する場合を除き、単数および複数を含むものと解釈される。また、本明細書で用いられる、「第１の」「第２の」などの用語は、いかなる順序や量あるいは重要度を表すものではなく、ある成分と他の成分とを区別するために用いられるものである。量に関連して用いた「約」は、記載された数値を含むものであり、文脈上決定される意味（例えば、特定の量の測定に関連した誤差の程度を含む）を有するものである。

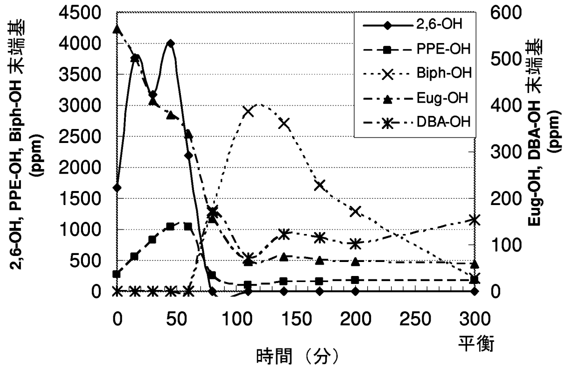
【図１】



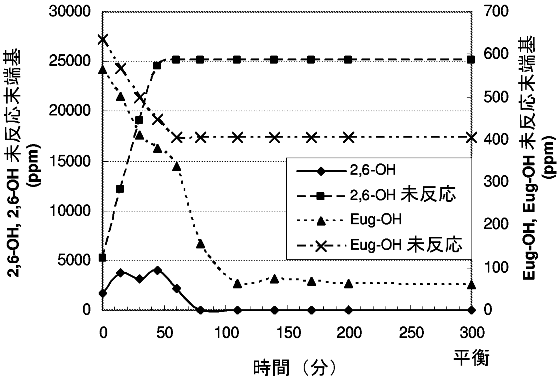
【図２】



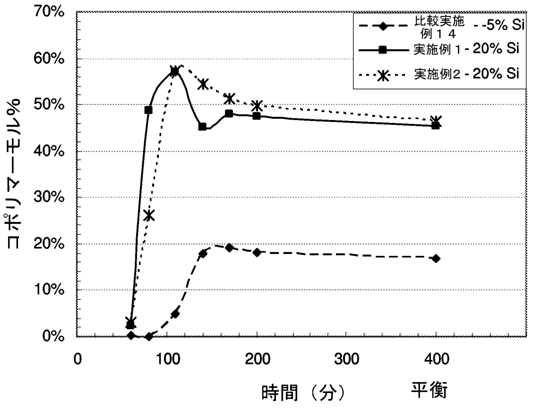
【図３】



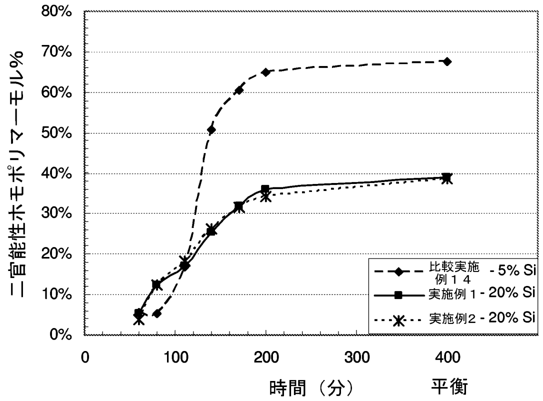
【図４】



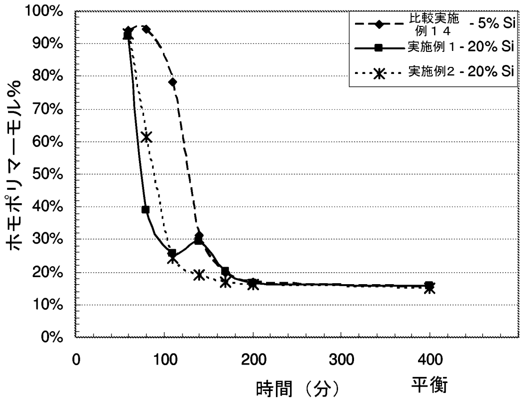
【図５】



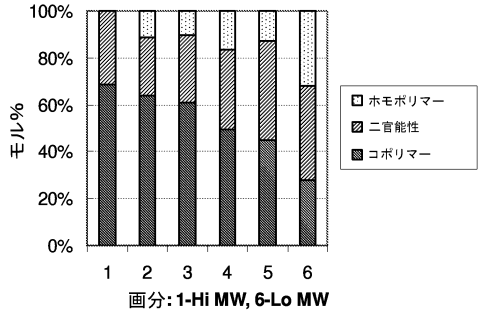
【図６】



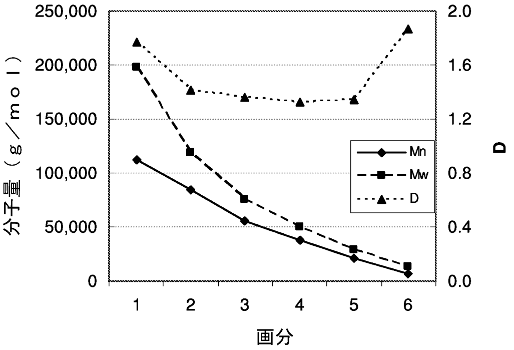
【図７】



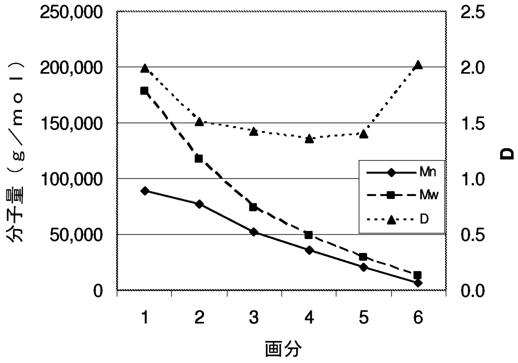
【図８】



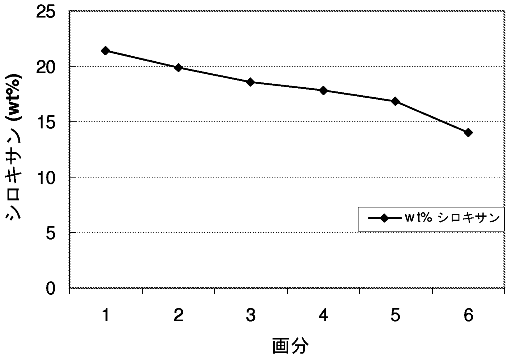
【図９】



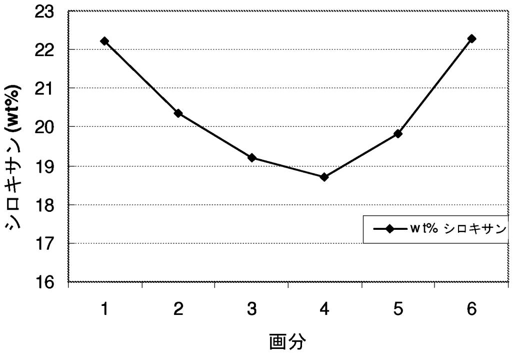
【図１０】



【図１１】



【図１２】



フロントページの続き

(72)発明者　グオ、ファ
中華人民共和国　北京　１０００００、ユニット－３０２、ビルディング　３２、ワンクアン　シンシン　ジアユアン

審査官　上前　明梨

(56)参考文献　米国特許出願公開第２０１１／０１５２４２０（ＵＳ，Ａ１）
特表２０１１－５２４４４０（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２４７２０１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｇ　６５／００－６７／０４
Ｃ０８Ｇ　７７／００－７７／６２