

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5379424号  
(P5379424)

(45) 発行日 平成25年12月25日(2013.12.25)

(24) 登録日 平成25年10月4日(2013.10.4)

(51) Int. Cl.	F 1	
CO8L 69/00 (2006.01)	CO8L 69/00	
CO8G 81/00 (2006.01)	CO8G 81/00	
CO8L 83/10 (2006.01)	CO8L 83/10	
F16C 33/20 (2006.01)	F16C 33/20	A

請求項の数 4 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2008-204621 (P2008-204621)	(73) 特許権者	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22) 出願日	平成20年8月7日(2008.8.7)	(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
(65) 公開番号	特開2010-37495 (P2010-37495A)	(74) 代理人	100081765 弁理士 東平 正道
(43) 公開日	平成22年2月18日(2010.2.18)	(72) 発明者	石川 康弘 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光興産株式会社内
審査請求日	平成23年5月10日(2011.5.10)	(72) 発明者	田村 栄治 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光興産株式会社内
		審査官	▲吉▼澤 英一

最終頁に続く

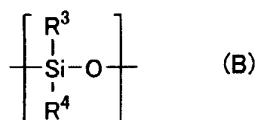
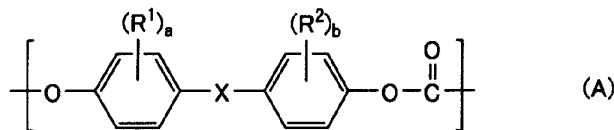
(54) 【発明の名称】 摺動用ポリカーボネート系樹脂組成物、および同樹脂組成物を用いた成形品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(A)で表される構成単位及び一般式(B)で表される構成単位を有し、一般式(B)で表される構成単位を含むポリオルガノシロキサブロック部分の含有量が1~30質量%であり、かつ、該一般式(B)の構成単位の平均繰り返し単位数が200~700であるポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体100質量部に対し、酸化防止剤0.01~1質量部を含有してなることを特徴とする摺動用ポリカーボネート系樹脂組成物。

【化1】



[式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に炭素数1~6のアルキル基又はアルコキシ基、Xは単結合、炭素数1~8のアルキレン基、炭素数2~8のアルキリデン基、炭素数5~1

5のシクロアルキレン基、炭素数5～15のシクロアルキリデン基、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-O-又は-CO-、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいアルキル基もしくはアリール基を示し、a及びbは0～4の整数を示す。]

【請求項2】

ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の粘度平均分子量が13000～50000である請求項1に記載の摺動用ポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項3】

ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体100質量部に対し、さらに芳香族ポリカーボネート2～98質量部を含む、請求項1又は2に記載の摺動用ポリカーボネート系樹脂組成物。

10

【請求項4】

請求項1～3のいずれかに記載の摺動用ポリカーボネート系樹脂組成物からなる成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は耐摩耗性や特に摺動性の改善された摺動用ポリカーボネート系樹脂組成物に関する、さらに詳しくは、特定の構造を有するポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体を含む摺動用樹脂組成物、該樹脂組成物を用いた耐摩耗性、摺動性の優れた成形品に関する。

20

【背景技術】

【0002】

ビスフェノールA等から製造されるポリカーボネート樹脂は耐熱性、機械特性に優れることから電気・電子分野、自動車分野等で各種部品の材料として使用されている。しかしながら使用される場所によっては摺動性が要求されることがあり、ビスフェノールAからなるポリカーボネート樹脂を単独で用いた場合は摺動性に劣るため、摺動性改良材の添加が試みられている。例えばPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）との樹脂組成物（特許文献1参照）、シリコンオイルとの樹脂組成物（特許文献2参照）、ポリオレフィンワックス等との樹脂組成物（特許文献3参照）、ポリフェニレン樹脂との樹脂組成物（特許文献4参照）、が摺動用ポリカーボネート樹脂組成物として知られている。

30

これら樹脂組成物においては、摺動性材料の少量の添加では摺動性の改善効果が不十分であり、添加量を増加させるとポリカーボネート樹脂本来の特性である引っ張り特性などの機械特性が低下したり、長期の使用に対しては摩耗や脱落により摺動性が低下するという問題が生じるようになる。

【0003】

一方、ポリカーボネート-ポリジメチルシロキサン共重合体（PC-PDMS）は耐衝撃性や難燃性に優れたポリカーボネートとして知られている（特許文献5参照）。

しかし、PC-PDMSそのものの摺動性についての報告例は少なく、その摺動性は満足できるものではなかった（特許文献6～9参照）。そのため、実際には摺動性向上材としてPTFEを配合して樹脂組成物とする必要があった（特許文献10参照）。

40

最近では、水酸基を有するアクリル変性ポリオルガノシロキサンとジオール化合物と炭酸誘導体を縮合重合したポリカーボネート樹脂が摺動性が改善され電子写真感光体に適していることが報告されている。製造されたアクリル変性ポリオルガノシロキサン共重合ポリカーボネートは分子量のみの記載であり、共重合量、シロキサン鎖長については情報がない（特許文献11参照）。

末端をポリオルガノシロキサンで変性した共重合体が耐候試験後の摺動性に優れること（特許文献12参照）、動摩擦係数を下げる効果があることが報告されている（特許文献13参照）。

即ち、ポリカーボネート樹脂においては、前述の摺動性の改良の必要があった。

50

## 【 0 0 0 4 】

【特許文献 1】特開平 7 - 2 2 8 7 6 3 号公報

【特許文献 2】特公昭 3 6 - 7 6 4 1 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 5 - 3 2 0 3 6 7 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 7 - 2 3 0 9 4 号公報

【特許文献 5】特許第 2 6 6 3 2 1 0 号公報

【特許文献 6】特開平 5 - 2 0 2 1 8 1 号公報

【特許文献 7】特開平 5 - 2 0 2 1 8 2 号公報

【特許文献 8】特開平 5 - 2 0 0 7 6 1 号公報

【特許文献 9】特開平 5 - 2 0 0 8 2 7 号公報

【特許文献 10】特開平 4 - 2 2 5 0 6 1 号公報

【特許文献 11】特開 2 0 0 6 - 1 6 5 6 6 号公報

【特許文献 12】特開 2 0 0 2 - 2 8 4 8 7 1 号公報

【特許文献 13】特開 2 0 0 8 - 1 0 2 1 9 6

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 5 】

本発明は、上記従来技術の問題点を解決するためになされたものであって、耐摩耗性や特に摺動性の改善された特定の構造を有するポリカーボネート系摺動用樹脂組成物、該樹脂組成物を用いた耐摩耗性、摺動性の優れた成形品を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

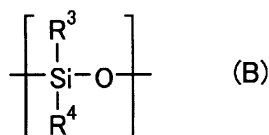
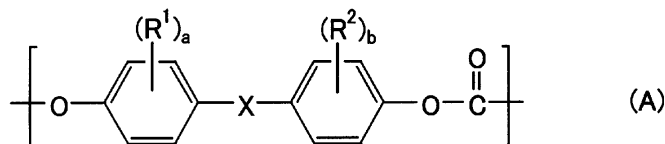
## 【 0 0 0 6 】

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有するポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体に対して特定量の酸化防止剤を配合することによって、その目的を達成し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

[ 1 ] 一般式 ( A ) で表される構成単位及び一般式 ( B ) で表される構成単位を有し、一般式 ( B ) で表される構成単位を含むポリオルガノシロキサンプロック部分の含有量が 1 ~ 3 0 質量%であり、かつ、該一般式 ( B ) の構成単位の平均繰り返し単位数が 1 1 0 ~ 1 0 0 0 であるポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体 1 0 0 質量部に対し、酸化防止剤 0 . 0 1 ~ 1 質量部を含有してなることを特徴とする摺動用ポリカーボネート系樹脂組成物、

【化 1】



[ 式中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又はアルコキシ基、 $\text{X}$  は単結合、炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基、炭素数 2 ~ 8 のアルキリデン基、炭素数 5 ~ 1 5 のシクロアルキレン基、炭素数 5 ~ 1 5 のシクロアルキリデン基、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、

10

20

30

40

50

-SO<sub>2</sub>-、-O-又は-CO-、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいアルキル基もしくはアリール基を示し、a及びbは0～4の整数を示す。]

[2] ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の粘度平均分子量が13000～50000である上記[1]の摺動用ポリカーボネート系樹脂組成物、

[3] ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体100質量部に対し、さらに芳香族ポリカーボネート2～98質量部を含む、上記[1]又は[2]の摺動用ポリカーボネート系樹脂組成物、及び

[4] 上記[1]～[3]いずれかの摺動用ポリカーボネート系樹脂組成物からなる成形品、

を提供するものである。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、摺動性に優れ、耐摩耗性の改善された摺動用ポリカーボネート系樹脂組成物及び該組成物を用いた上記特性を有する成形品を提供することができる。

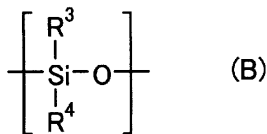
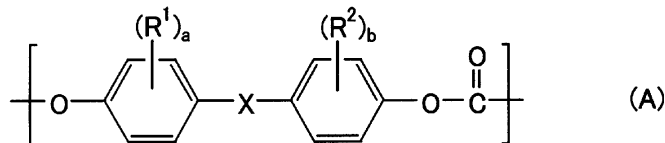
【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明の摺動用ポリカーボネート系樹脂組成物は、一般式(A)で表される構成単位及び一般式(B)で表される構成単位を有し、一般式(B)で表される構成単位を含むポリオルガノシロキサンプロック部分の含有量が1～30質量%、好ましくは1～20質量%であり、かつ、該一般式(B)の構成単位の平均繰返し単位数が110～1000、好ましくは、160～1000、より好ましくは200～700であるポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体100質量部に対し、酸化防止剤0.01～1質量部、好ましくは0.01～0.5質量部含有してなる組成物にすることにより摺動性及び耐摩耗性を改善することができる。

【0009】

【化2】



【0010】

[式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基又はアルコキシ基、Xは単結合、炭素数1～8のアルキレン基、炭素数2～8のアルキリデン基、炭素数5～15のシクロアルキレン基、炭素数5～15のシクロアルキリデン基、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-O-又は-CO-、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいアルキル基もしくはアリール基を示し、a及びbは0～4の整数を示す。]

尚、一般式(B)で表される構成単位を含むポリオルガノシロキサンプロック部分の含有量が1質量%未満になると摺動性が十分ではなく、30質量%を超えると耐熱性の低下が大きくなる。

【0011】

10

20

30

40

50

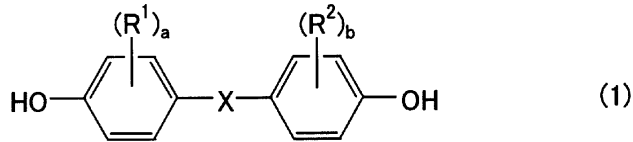
[ ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体 ]

以下ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体（以下、ポリカーボネート樹脂と称することがある。）について説明する。

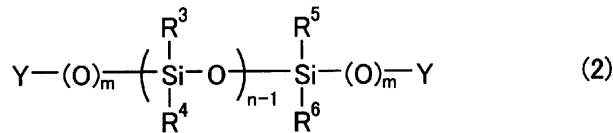
本発明において用いられるポリカーボネート系樹脂は、下記の一般式（１）で表される二価フェノールと一般式（２）で表されるポリオルガノシロキサン

【 0 0 1 2 】

【 化 3 】



10



【 0 0 1 3 】

（一般式（１）中、X、R<sup>1</sup>～R<sup>2</sup>及びa及びbは一般式（A）と同様であり、nはオルガノシロキサン構成単位の平均繰返し単位数で110～1000の整数を示す。一般式（２）中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は各々独立に水素原子、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいアルキル基もしくはアリール基を示し、Yはハロゲン、-R<sup>7</sup>OH、-R<sup>7</sup>COOH、-R<sup>7</sup>NH<sub>2</sub>又は-SHを示し、R<sup>7</sup>は直鎖、分岐鎖もしくは環状アルキリデン基、アリール置換アルキリデン基、アリール基を表し、mは0又は1を表す。）と、ホスゲン、炭酸エステル、或いはクロロホーメートとを共重合させて得られるものであり、一般式（B）で表される構成単位を含むポリオルガノシロキサンプロック部分の割合が1～30質量%であるポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体である。

20

【 0 0 1 4 】

また、本発明の摺動用ポリカーボネート系樹脂組成物に於いて、ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体の原料に用いる一般式（１）で表される二価フェノールとしては様々なものがあるが、特に、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン〔通称：ビスフェノールA〕が好適である。ビスフェノールA以外のビスフェノールとしては、例えば、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン；1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン；2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ブタン；2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）オクタン；2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フェニルメタン；2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン；ビス（4-ヒドロキシフェニル）ナフチルメタン；1,1-ビス（4-ヒドロキシ-t-ブチルフェニル）プロパン；2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3-プロモフェニル）プロパン；2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3,5-テトラメチルフェニル）プロパン；2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル）プロパン；2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3,5-テトラクロロフェニル）プロパン；2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3,5-テトラプロモフェニル）プロパン等のビス（ヒドロキシアリーール）アルカン類、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロペンタン；1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン；1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン；2,2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ノルボルネン；等のビス（ヒドロキシアリーール）シクロアルカン類、4,4'-ジヒドロキシフェニルエーテル；4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルフェニルエーテル等のジヒドロキシアリーールエーテル類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド；4,4'-ジヒドロキシ-3,3'

30

40

50

- ジメチルジフェニルスルフィド等のジヒドロキシジアリールスルフィド類、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホキシド; 4, 4' - ジヒドロキシ - 3, 3' - ジメチルジフェニルスルホキシド等のジヒドロキシジアリールスルホキシド類、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン; 4, 4' - ジヒドロキシ - 3, 3' - ジメチルジフェニルスルホン等のジヒドロキシジアリールスルホン類、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルなどのジヒドロキシジフェニル類、9, 9 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)フルオレン; 9, 9 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル)フルオレンなどのジヒドロキシジアリールフルオレン類、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、1, 3 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)アダマンタン; 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)アダマンタン; 1, 3 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 5, 7 - ジメチルアダマンタンなどのジヒドロキシジアリールアダマンタン類、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、4, 4' - [1, 3 - フェニレンビス(1 - メチルエチリデン)]ビスフェノール、10, 10 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 9 - アントロン、1, 5 - ビス(4 - ヒドロキシフェニルチオ) - 2, 3 - ジオキサペンタエンなどが挙げられる。これらの二価フェノールは、それぞれ単独で用いてもよいし、二種以上を混合して用いてもよい。

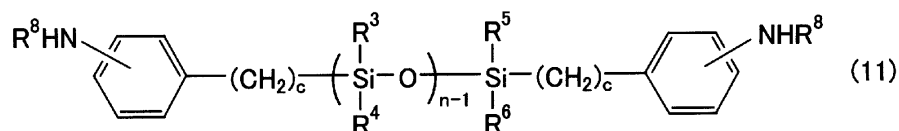
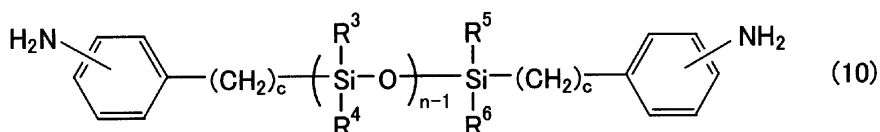
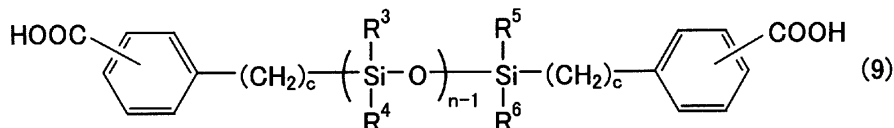
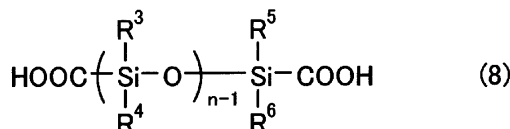
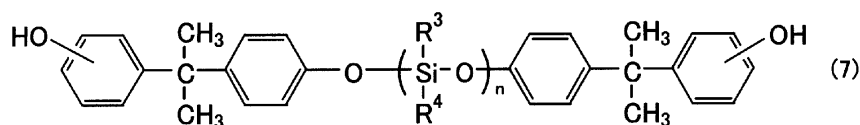
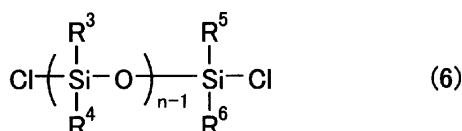
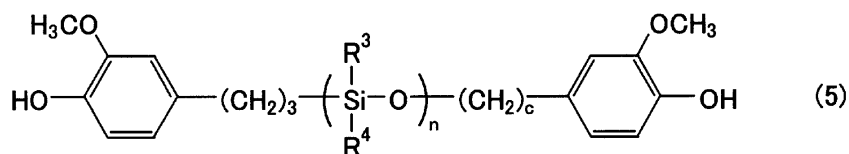
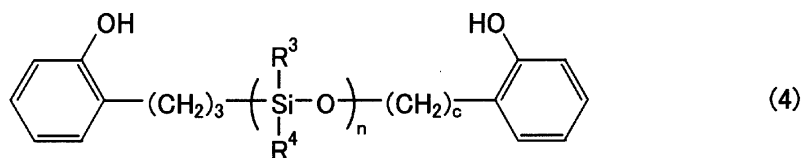
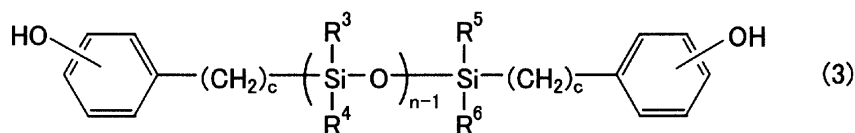
10

【0015】

前記一般式(2)のポリオルガノシロキサンを例示すると、例えば、

【0016】

## 【化4】



## 【0017】

〔前記一般式(3)~(11)中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は一般式(1)と同様に各々独立に水素原子、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいアルキル基もしくはアリアル基を示し、R<sup>8</sup>はアルキル、アルケニル、アリアル又はアラルキル基を表し、nはオルガノシロキサン構成単位の平均繰返し単位数で110~1000の整数を示し、cは正の整数を表す。〕、等が挙げられる。それらの中でも、(3)式に示すフェノール変性ポリオルガノシロキサンが重合の容易さから好ましく、更には(4)式に示す化合物中の一種である、*o*-ビス[3-(*o*-ヒドロキシフェニル)プロピル]ポリジメチルシロキサン、または(5)式に示す化合物中の一種である、*o*-ビス[3-(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)プロピル]ポリジメチルシロキサンが入手の容易さから好ましい。

## 【0018】

10

20

30

40

50

前記一般式(2)で表されるポリオルガノシロキサンは、オレフィン性の不飽和炭素-炭素結合を有するフェノール類、好適にはビニルフェノール、アリルフェノール、オイゲノール、イソプロペニルフェノールなどを所定の重合度nを有するポリオルガノシロキサン鎖の末端に、ヒドロシラネーション反応させることにより容易に製造される。

【0019】

<粘度平均分子量>

ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の粘度平均分子量は1,3000~50,000、好ましくは15,000~30,000、より好ましくは15,000~26,000である。粘度平均分子量が13,000よりも小さくなると成形品の強度が十分ではなく、50,000を越えると生産性が低下する傾向がある。

10

【0020】

<酸化防止剤>

また、本発明の摺動用ポリカーボネート樹脂組成物は、前記ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体100質量部に対して、必須成分として酸化防止剤を0.01~1質量部配合する。好ましくは0.01~0.5質量部である。

本発明の摺動用ポリカーボネート樹脂組成物には、酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、芳香族アミン系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤、スルフィド系酸化防止剤、有機リン酸系酸化防止剤などが好ましく、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、有機リン酸系酸化防止剤が特に好ましい。

【0021】

前記酸化防止剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト、トリス(4-メチルフェニル)ホスファイト、トリス(4-t-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(モノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2-メチル-4-エチルフェニル)ホスファイト、トリス(2-メチル-4-t-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2,6-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-t-ブチル-5-メチルフェニル)ホスファイト、トリス(モノ,ジニルフェニル)ホスファイト、ビス(モノニルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、ビス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、ビス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、ビス(2,4,6-トリ-t-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、ビス(2,4-ジ-t-ブチル-5-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジメチルフェニル)オクチルホスファイト、2,2-メチレンビス(4-t-ブチル-6-メチルフェニル)オクチルホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジメチルフェニル)ヘキシルホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)ヘキシルホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)ステアarylホスファイト等の有機燐系化合物、ペンタエリスリトール-テトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサジオール-ビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、3,9-ビス{2-[3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]}-1,1-ジメチルエチル}-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、1,1,3-トリス[2-メチル-4-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-5-t-ブチルフェニル]ブタン等のヒンダードフェノール系化合物が挙げられる。

20

30

40

これらは、単独、もしくは2種以上併用してもよく、特に有機燐系化合物、ヒンダード

50



フェノール系化合物の各々より1種以上併用するのが有効である。

これらの酸化防止剤は、市販品として入手可能であり、有機燐系酸化防止剤としては、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイト、商品名、「IRGAFOS 168」(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)、ビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、商品名、「アデカスタブPEP-36」(ADEKA社製)が好ましく用いられる。

また、ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、商品名、「IRGANOX 1076」(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)及び商品名、「IRGANOX 1010」(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)、商品名、「スミライザーGM」(住友化学株式会社製)等が好ましく用いられる。さらに、IRGANOX 1076とIRGAFOS 168及びIRGANOX 1010とIRGAFOS 168のブレンド品についても市販されている。

10

#### 【0022】

<芳香族ポリカーボネート>

本発明の摺動用ポリカーボネート系樹脂組成物は、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体100質量部に対し、ポリオルガノシロキサンプロック部分の量を調整する目的で、芳香族ポリカーボネート2~98質量部を配合できる。

#### 【0023】

本発明に使用することのできる芳香族ポリカーボネートは、反応に不活性な有機溶媒、アルカリ水溶液の存在下、二価フェノール系化合物およびホスゲンと反応させた後、第三級アミンもしくは第四級アンモニウム塩などの重合触媒を添加して重合させる界面重合法や、二価フェノール系化合物をピリジンまたはピリジンと不活性溶媒の混合溶液に溶解し、ホスゲンを導入し直接製造するピリジン法等従来の芳香族ポリカーボネートの製造法により得られるものが使用される。上記の反応に際し、必要に応じて、末端停止剤、分子量調節剤、分岐化剤などが使用される。

20

#### 【0024】

本発明の芳香族ポリカーボネートの製造に使用される二価フェノール系化合物としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔=ビスフェノールA〕、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン; 1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン; 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン; 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン; 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン; 2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン; ビス(4-ヒドロキシフェニル)ナフチルメタン; 1,1-ビス(4-ヒドロキシ-*t*-ブチルフェニル)プロパン; 2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-プロモフェニル)プロパン; 2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-テトラメチルフェニル)プロパン; 2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-テトラクロロフェニル)プロパン; 2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-テトラプロモフェニル)プロパン等のビス(ヒドロキシアリール)アルカン類、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン; 1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン; 1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン; 2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ノルボルネン; 等のビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、4,4'-ジヒドロキシフェニルエーテル; 4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルフェニルエーテル等のジヒドロキシアリールエーテル類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド; 4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフィド等のジヒドロキシジアリールスルフィド類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド; 4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホキシド等のジヒドロキシジアリールスルホキシド類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン; 4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホン等のジヒドロキシジアリールスルホン類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルなどのジヒドロキシジフェニル類、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン; 9,9-ビス(4-ヒドロキシ

30

40

50

- 3 - メチルフェニル)フルオレンなどのジヒドロキシジアリールフルオレン類、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、1, 3 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)アダマンタン; 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)アダマンタン; 1, 3 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 5, 7 - ジメチルアダマンタンなどのジヒドロキシジアリールアダマンタン類、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、4, 4' - [1, 3 - フェニレンビス(1 - メチルエチリデン)]ビスフェノール、10, 10 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 9 - アントロン、1, 5 - ビス(4 - ヒドロキシフェニルチオ) - 2, 3 - ジオキサペンタエンなどが挙げられる。これらの二価フェノールは、それぞれ単独で用いてもよいし、二種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0025】

芳香族ポリカーボネートの製造にあたっては、末端停止剤或いは分子量調節剤が通常使用される。分子量調節剤としては通常、PC樹脂の重合に用いられるものなら、各種のものを用いることができる。具体的には、一価フェノールとして、例えば、フェノール、o - n - ブチルフェノール、m - n - ブチルフェノール、p - n - ブチルフェノール、o - イソブチルフェノール、m - イソブチルフェノール、p - イソブチルフェノール、o - t - ブチルフェノール、m - t - ブチルフェノール、p - t - ブチルフェノール、o - n - ペンチルフェノール、m - n - ペンチルフェノール、p - n - ペンチルフェノール、o - n - ヘキシルフェノール、m - n - ヘキシルフェノール、p - n - ヘキシルフェノール、p - t - オクチルフェノール、o - シクロヘキシルフェノール、m - シクロヘキシルフェノール、p - シクロヘキシルフェノール、o - フェニルフェノール、m - フェニルフェノール、p - フェニルフェノール、o - n - ノニルフェノール、m - ノニルフェノール、p - n - ノニルフェノール、o - クミルフェノール、m - クミルフェノール、p - クミルフェノール、o - ナフチルフェノール、m - ナフチルフェノール、p - ナフチルフェノール; 2, 5 - ジ - t - ブチルフェノール; 2, 4 - ジ - t - ブチルフェノール; 3, 5 - ジ - t - ブチルフェノール; 2, 5 - ジクミルフェノール; 3, 5 - ジクミルフェノール; p - クレゾール、ブromoフェノール、トリブromoフェノール、平均炭素数12 ~ 35の直鎖状又は分岐状のアルキル基をオルト位、メタ位又はパラ位に有するモノアルキルフェノール; 9 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 9 - (4 - メトキシフェニル)フルオレン; 9 - (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) - 9 - (4 - メトキシ - 3 - メチルフェニル)フルオレン; 4 - (1 - アダマンチル)フェノールなどが挙げられる。これらの一価フェノールのなかでは、p - t - ブチルフェノール、p - クミルフェノール、p - フェニルフェノールなどが好ましく用いられる。二種以上の化合物を併用することも当然に可能である。更に分岐化剤を上記の二価フェノール系化合物に対して、0.01 ~ 3 モル%、特に0.1 ~ 1.0 モル%の範囲で併用して分岐化ポリカーボネートと出来、分岐化剤としては、1, 1, 1 - トリス(4 - ヒドロキシフェニル)エタン; 4, 4' - [1 - [4 - [1 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール; , ' , " - トリス(4 - ヒドロキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリイソプロピルベンゼン; 1 - [ - メチル - (4' - ヒドロキシフェニル)エチル] - 4 - [ ' , ' - ビス(4" - ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン; フロログリシン, トリメリト酸, イサチンビス(o - クレゾール)等の官能基を3つ以上有する化合物を用いることができる。

#### 【0026】

本発明で用いる芳香族ポリカーボネートには所望に応じて、従来、ポリカーボネート樹脂に公知の種々の添加剤類が配合可能であり、これらとしては補強材、充填剤、安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、離型剤、染料、顔料、その他の難燃剤や耐衝撃性改良用のエラストマーなどが挙げられる。

また、本発明における射出成形品は一般の射出成形で成形される。

#### 【実施例】

#### 【0027】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何

10

20

30

40

50

ら限定されるものではない。

以下の実施例および比較例において、性能評価を下記の方法により行った。

(1) 摺動特性評価

摺動特性評価のため、スラスト型試験機を用い J I S K 7 2 1 8 A 法 ( R i n g o n R i n g ) に従い評価を行った。

試験機名称：摩擦摩耗試験機（高千穂精機社製）

(1) - 1：動摩擦係数と摩耗量の測定

相手材：S U S 3 0 4

速度  $V = 0.5 \text{ m/s}$

荷重  $P = 50 \text{ N}$

滑り距離  $L = 3 \text{ km}$

常温

無潤滑

(1) - 2：限界 P V 値の測定

相手材：共材

荷重  $P$ ：5 ~ 50 N，5 N / 10 分ステップで荷重  $P$  を上昇。

速度  $V = 0.3 \text{ m/s}$ （一定）

摩耗深さ、摩擦係数が急激に変化する荷重  $P$  を測定し、限界 P V 値を算出した。

【0028】

< ポリカーボネートの製造例 >

オリゴマー合成工程

5.6 質量% 水酸化ナトリウム水溶液に後から溶解するビスフェノール A ( B P A ) に対して 2000 ppm の亜二チオン酸ナトリウムを加え、これに B P A 濃度が 13.5 質量% になるように B P A を溶解し、B P A の水酸化ナトリウム水溶液を調製した。この B P A の水酸化ナトリウム水溶液 40 リットル/h r、塩化メチレン 15 リットル/h r の流量で、ホスゲンを 4.0 kg/h r の流量で内径 6 mm、管長 30 m の管型反応器に連続的に通した。管型反応器はジャケット部分を有しており、ジャケットに冷却水を通して反応液の温度を 40 以下に保った。管型反応器を出た反応液は後退翼を備えた内容積 40 リットルのパッフル付き槽型反応器へ連続的に導入され、ここにさらに B P A の水酸化ナトリウム水溶液 2.8 リットル/h r、2.5 質量% 水酸化ナトリウム水溶液 0.07 リットル/h r、水 17 リットル/h r、1 質量% トリエチルアミン水溶液を 0.64 リットル/h r 添加して反応を行なった。槽型反応器から溢れ出る反応液を連続的に抜き出し、静置することで水相を分離除去し、塩化メチレン相を採取した。

このようにして得られたポリカーボネートオリゴマーは濃度 329 g/L、クロロホルム基濃度 0.74 mol/L であった。

【0029】

実施例 1

邪魔板、パドル型攪拌翼及び冷却用ジャケットを備えた 50 L 槽型反応器に上記で製造したポリカーボネートオリゴマー溶液 15 L、塩化メチレン 9.0 L、ジメチルシロキサン単位の繰返し数が 300 であるアリルフェノール末端変性ポリジメチルシラン ( P D M S ) 141 g 及びトリエチルアミン 8.8 mL、を仕込み、攪拌下でここに 6.4 質量% 水酸化ナトリウム水溶液 1389 g を加え、10 分間ポリカーボネートオリゴマーとアリルフェノール末端変性 P D M S の反応を行った。

この重合液に、p - t - ブチルフェノール ( P T B P ) の塩化メチレン溶液 ( P T B P 126 g を塩化メチレン 2.0 L に溶解したもの)、B P A の水酸化ナトリウム水溶液 ( N a O H 577 g と亜二チオン酸ナトリウム 2.0 g を水 8.4 L に溶解した水溶液に B P A 1012 g を溶解させたもの) を添加し 50 分間重合反応を実施した。

希釈のため塩化メチレン 10 L を加え 10 分間攪拌した後、ポリカーボネートを含む有機相と過剰の B P A 及び N a O H を含む水相に分離し、有機相を単離した。

こうして得られたポリカーボネートの塩化メチレン溶液を、その溶液に対して順次、1

10

20

30

40

50

5容積%の0.03 mol/L NaOH水溶液、0.2 mol/L 塩酸で洗浄し、次いで洗浄後の水相中の電気伝導度が0.01  $\mu$ S/m以下になるまで純水で洗浄を繰り返した。

洗浄により得られたポリカーボネートの塩化メチレン溶液を濃縮・粉碎し、得られたフレークを減圧下120℃で乾燥した。

NMRにより求めたPDMS残基の量は2.4質量%、ISO1628-4(1999)に準拠して測定した粘度数は50.2、粘度平均分子量 $M_v = 18900$ であった。

この共重合体100質量部に対して、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイト、商品名、「IRGAFOS 168」(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)0.05質量部を配合し、ベント付き40mmの単軸押出機によって樹脂温度280℃で造粒しペレットを得た。

得られたペレットを用い、摺動試験用サンプルを下記の成形条件で射出成形した。得られた成形品を用い摺動試験を行い、動摩擦係数、摩耗量、限界圧力を求めた。

【0030】

#### 実施例2

ジメチルシロキサン単位の繰返し数が300であるアリルフェノール末端変性PDMS 141gの代わりにジメチルシロキサン単位の繰返し数が300であるオイゲノール末端変性PDMS 205gを用いた以外は実施例1と同様に実施した。

PDMS残基量は3.5質量%、粘度数は50.4、 $M_v = 19000$ 。

【0031】

#### 実施例3

ジメチルシロキサン単位の繰返し数が300であるアリルフェノール末端変性PDMSの添加量を141gから411gに変えた以外は実施例1と同様に実施した。

PDMS残基量は7.0質量%、粘度数は50.3、 $M_v = 18900$ 。

【0032】

#### 実施例4

ジメチルシロキサン単位の繰返し数が300であるアリルフェノール末端変性PDMS 141gの代わりにジメチルシロキサン単位の繰返し数が200であるアリルフェノール末端変性PDMSを413g用いた以外は実施例1と同様に実施した。

PDMS残基量は7.0質量%、粘度数は50.4、 $M_v = 19000$ 。

【0033】

#### 実施例5

ジメチルシロキサン単位の繰返し数が300であるアリルフェノール末端変性PDMS 141gの代わりにジメチルシロキサン単位の繰返し数が650であるアリルフェノール末端変性PDMSを140g用いた以外は実施例1と同様に実施した。

PDMS残基量は2.4質量%、粘度数は50.4、 $M_v = 19000$ 。

【0034】

#### 実施例6

ジメチルシロキサン単位の繰返し数が300であるアリルフェノール末端変性PDMS 141gの代わりにジメチルシロキサン単位の繰返し数が200であるアリルフェノール末端変性PDMSを413g用い、PTBPの添加量を126gから87.0gに変えた以外は実施例1と同様に実施した。

PDMS残基量は7.0質量%、粘度数は64.2、 $M_v = 25100$ 。

【0035】

#### 実施例7

ジメチルシロキサン単位の繰返し数が300であるアリルフェノール末端変性PDMS 141gの代わりにジメチルシロキサン単位の繰返し数が200であるアリルフェノール末端変性PDMSを413g用い、PTBPの添加量を126gから147gに変えた以外は実施例1と同様に実施した。

PDMS残基量は7.0質量%、粘度数は45.4、 $M_v = 16800$ 。

【0036】

10

20

30

40

50

## 実施例 8

ジメチルシロキサン単位の繰返し数が300であるアリルフェノール末端変性PDMS 141gの代わりにジメチルシロキサン単位の繰返し数が650であるアリルフェノール末端変性PDMSを140g用い、PTBPの添加量を126gから87.0gに変えた以外は実施例1と同様に実施した。

PDMS残基量は2.4質量%、粘度数は64.0、 $M_v = 25000$ 。

【0037】

## 実施例 9

ジメチルシロキサン単位の繰返し数が300であるアリルフェノール末端変性PDMS 141gの代わりにジメチルシロキサン単位の繰返し数が650であるアリルフェノール末端変性PDMSを140g用い、PTBPの添加量を126gから147gに変えた以外は実施例1と同様に実施した。

PDMS残基量は2.4質量%、粘度数は45.6、 $M_v = 16900$ 。

【0038】

## 実施例 10

実施例3で製造した共重合体のフレーク35質量部、タフロンFN1900A(商品名, 出光興産(株)製, PTBPを末端基に有するBPAポリカーボネート, 粘度数50.9,  $M_v = 19200$ )65質量部、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)フォスファイト、商品名、「IRGAFOS168」(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)0.05質量部を配合し、ベント付き40mmの単軸押出機によって樹脂温度280

で造粒しペレットを得た以外は実施例1と同様に実施した。

得られたペレットのPDMS残基量は2.4質量%、粘度数は50.7、粘度平均分子量 $M_v = 19100$ 。

【0039】

## 実施例 11

ジメチルシロキサン単位の繰返し数が300であるアリルフェノール末端変性PDMS 141gの代わりにジメチルシロキサン単位の繰返し数が200であるオイゲノール末端変性PDMS 591gを用いて実施例1と同様に共重合体のフレークを製造した。

得られたフレークのPDMS残基量は10.5質量%、粘度数は50.3、 $M_v = 18900$ 。

得られたフレーク70質量部、タフロンFN1900A(商品名, 出光興産(株)製, PTBPを末端基に有するBPAポリカーボネート, 粘度数50.9,  $M_v = 19200$ )30質量部、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)フォスファイト、商品名、「IRGAFOS168」(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)0.05質量部を配合し、ベント付き40mmの単軸押出機によって樹脂温度280で造粒しペレットを得た以外は実施例1と同様に実施した。

得られたペレットのPDMS残基量は7.0質量%、粘度数は50.5、粘度平均分子量 $M_v = 19000$ 。

【0040】

## 実施例 12

ジメチルシロキサン単位の繰返し数が300であるアリルフェノール末端変性PDMS 141gの代わりにジメチルシロキサン単位の繰返し数が150であるオイゲノール末端変性PDMS 1010gを用いて実施例1と同様に共重合体のフレークを製造した。

得られたフレークのPDMS残基量は17質量%、粘度数は50.4、 $M_v = 19000$ 。

得られたフレーク41質量部、タフロンFN1900A(商品名, 出光興産(株)製, PTBPを末端基に有するBPAポリカーボネート, 粘度数50.9,  $M_v = 19200$ )59質量部、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)フォスファイト、商品名「IRGAFOS168」(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)0.05質量部を配合し、ベント付き40mmの単軸押出機によって樹脂温度280で造粒しペレットを得

10

20

30

40

50

た以外は実施例 1 と同様に実施した。

得られたペレットの P D M S 残基量は 7 . 0 質量%、粘度数は 5 0 . 7、粘度平均分子量  $M_v = 19100$ 。

【 0 0 4 1 】

比較例 1

タフロン F N 1 9 0 0 A (商品名, 出光興産 (株) 製, P T B P を末端基に有する B P A ポリカーボネート, 粘度数 5 0 . 9,  $M_v = 19200$ ) 1 0 0 質量部、トリス ( 2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル ) フォスファイト、商品名「 I R G A F O S 1 6 8 」 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製) 0 . 0 5 質量部を配合し、ペント付き 4 0 m m の単軸押出機によって樹脂温度 2 8 0 で造粒しペレットを得た以外は実施例 1 と同様に実施した。

10

【 0 0 4 2 】

比較例 2

ジメチルシロキサン単位の繰返し数が 3 0 0 であるアリルフェノール末端変性 P D M S の添加量を 1 4 1 g から 4 1 g に変えた以外は実施例 1 と同様に実施した。

P D M S 残基量は 0 . 7 質量%、粘度数は 5 0 . 3、 $M_v = 18900$ 。

【 0 0 4 3 】

比較例 3

ジメチルシロキサン単位の繰返し数が 3 0 0 であるアリルフェノール末端変性 P D M S 1 4 1 g の代わりにジメチルシロキサン単位の繰返し数が 1 0 0 であるアリルフェノール末端変性 P D M S を 2 1 0 g 用いた以外は実施例 1 と同様に実施した。

20

P D M S 残基量は 3 . 5 質量%、粘度数は 5 0 . 4、 $M_v = 19000$ 。

【 0 0 4 4 】

比較例 4

ジメチルシロキサン単位の繰返し数が 3 0 0 であるアリルフェノール末端変性 P D M S 1 4 1 g の代わりにジメチルシロキサン単位の繰返し数が 4 0 であるアリルフェノール末端変性 P D M S を 3 1 6 g 用いた以外は実施例 1 と同様に実施した。

P D M S 残基量は 3 . 5 質量%、粘度数は 5 0 . 4、 $M_v = 19000$ 。

【 0 0 4 5 】

比較例 5

ジメチルシロキサン単位の繰返し数が 3 0 0 であるアリルフェノール末端変性 P D M S 1 4 1 g の代わりにジメチルシロキサン単位の繰返し数が 4 0 であるアリルフェノール末端変性 P D M S を 1 2 6 6 g 用いた以外は実施例 1 と同様に実施した。

30

P D M S 残基量は 2 0 質量%、粘度数は 5 0 . 5、 $M_v = 19000$ 。

【 0 0 4 6 】

比較例 6

ジメチルシロキサン単位の繰返し数が 3 0 0 であるアリルフェノール末端変性 P D M S 1 4 1 g の代わりにジメチルシロキサン単位の繰返し数が 1 0 0 であるアリルフェノール末端変性 P D M S を 1 0 2 2 g 用いた以外は実施例 1 と同様に実施した。

P D M S 残基量は 1 7 質量%、粘度数は 5 0 . 6、 $M_v = 19100$ 。

40

【 0 0 4 7 】

実施例 1 ~ 1 2 及び比較例 1 ~ 6

実施例 1 ~ 1 2 及び比較例 1 ~ 6 で得られたそれぞれの摺動用ポリカーボネート系樹脂組成物を用いて摺動性の評価である動摩擦係数と摩耗量の測定及び限界 P V 値の測定を行った。測定結果を第 1 表 - 1、第 1 表 - 2 及び第 1 表 - 3 に示す。

【 0 0 4 8 】

【表 1】

第1表—1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
PDMS鎖長 [n]	300	300	300	200	650	200
PDMS共重合量 [質量%]	2.4	3.5	7.0	7.0	2.4	7.0
動摩擦係数	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
磨耗量 [mm <sup>3</sup> ]	3	2	2	2	1	2
限界PV値 [KPa・m/s]	>75	>75	>75	>75	>75	>75

10

【0049】

【表 2】

第1表—2

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
PDMS鎖長 [n]	200	650	650	300	200	150
PDMS共重合量 [質量%]	7.0	2.4	2.4	2.4	7.0	7.0
動摩擦係数	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
磨耗量 [mm <sup>3</sup> ]	2	2	2	2	2	2
限界PV値 [KPa・m/s]	>75	>75	>75	>75	>75	>75

20

【0050】

【表 3】

第1表—3

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
PDMS鎖長 [n]	なし	300	100	40	40	100
PDMS共重合量 [質量%]	なし	0.7	5	5	20	17
動摩擦係数	溶融	0.55	溶融	0.35	0.15	0.15
磨耗量 [mm <sup>3</sup> ]	溶融	29	溶融	39	10	9
限界PV値 [KPa・m/s]	30	38	45	38	30	38

30

※溶融：相手材をSUS304としたときの摺動試験では、比較例1、3は試験中に樹脂の溶融と溶融による変形が発生した。

【産業上の利用可能性】

【0051】

本発明によれば、摺動性に優れ、耐摩耗性の改善された摺動用ポリカーボネート系樹脂組成物及び該組成物を用いた上記特性を有する成形品を提供することができる。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平07-207140(JP,A)  
特開平07-173276(JP,A)  
特開平06-313087(JP,A)  
特表2008-520807(JP,A)  
特開2006-227177(JP,A)  
特開平05-202182(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 69/00  
C08G 81/00  
C08L 83/10  
F16C 33/20