

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年4月17日(17.04.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/058033 A1

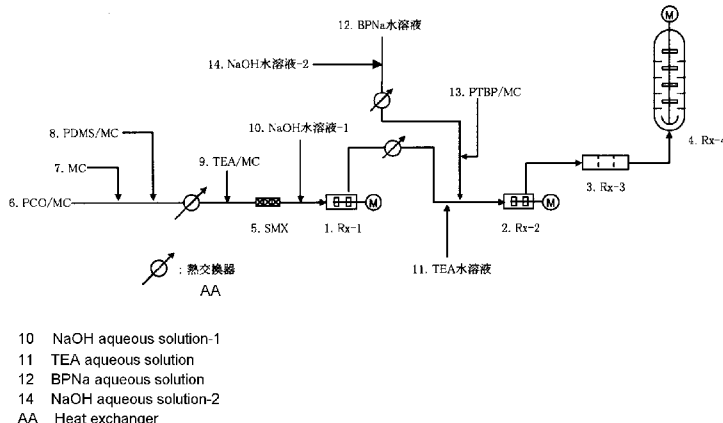
- (51) 国際特許分類:
C08G 64/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/077673
- (22) 国際出願日: 2013年10月10日(10.10.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-227471 2012年10月12日(12.10.2012) JP
- (71) 出願人: 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 長尾 幸子 (NAGAO, Yukiko); 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP). 石川 康弘 (ISHIKAWA, Yasuhiro); 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP). 茂木 広明 (MOTEGI, Hiroaki); 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR CONTINUOUS PRODUCTION OF POLYCARBONATE-POLYORGANOSILOXANE COPOLYMER

(54) 発明の名称: ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の連続的な製造方法

[図3]



(57) Abstract: Provided is a method to economically and stably continuously produce a high-quality polycarbonate-polyorganosiloxane copolymer exhibiting excellent transparency, impact resistance, and the like. Specifically provided is a method for the continuous production of a polycarbonate-polyorganosiloxane copolymer, said method having a step (A) in which a bivalent phenol compound, a carbonate precursor, and a polyorganosiloxane are polymerized in the presence of an alkali compound aqueous solution and a water-insoluble organic solvent to obtain a polymerization reaction solution, which is then continuously or intermittently extracted from a reaction vessel. The method for the continuous production of a polycarbonate-polyorganosiloxane copolymer is characterized by: step (A) comprising steps (a-1) and (a-2); having a dissolution tank for dissolving the bivalent phenol compound into the alkali compound aqueous solution in order to prepare the alkali compound aqueous solution of the bivalent phenol compound used in both steps (a-1) and (a-2); and by mixing, in step (a-2), the alkali compound aqueous solution and the alkali compound aqueous solution of the bivalent phenol compound prepared in the dissolution tank before mixing a polycarbonate oligomer and the bivalent phenol compound. Step (a-1): A step for producing a polycarbonate oligomer by mixing a carbonate precursor with an alkali compound aqueous solution of a bivalent

[続葉有]



WO 2014/058033 A1



NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
MR, NE, SN, TD, TG).

phenol compound prepared in a dissolution tank, and reacting the mixture in the presence of a water-insoluble organic solvent. Step (a-2): A step for continuously or intermittently extracting a polymerization reaction solution from a reaction vessel, said polymerization reaction solution being obtained by mixing the alkali compound aqueous solution of the bivalent phenol compound prepared in the dissolution tank, the polycarbonate oligomer obtained in step (a-1), and the polyorganosiloxane, and polymerizing the mixture in the presence of a water-insoluble organic solvent.

(57) 要約: 経済的かつ安定的に、透明性及び耐衝撃性等に優れた高品質のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体を連続的に製造する方法を提供する。具体的には、二価フェノール系化合物、カーボネート前駆体及びポリオルガノシロキサンを、アルカリ性化合物水溶液及び非水溶性有機溶媒の存在下に重合して得られた重合反応液を、連続的又は断続的に反応器から抜き取る工程(A)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の連続的な製造方法であって、前記工程(A)が下記工程(a-1)及び下記工程(a-2)からなり、該工程(a-1)と該工程(a-2)の両方に用いられる二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液を調製するための、前記二価フェノール系化合物をアルカリ性化合物水溶液に溶解する溶解槽を有し、且つ、該工程(a-2)において、ポリカーボネートオリゴマーと二価フェノール系化合物とを混合する前に、アルカリ性化合物水溶液と前記溶解槽にて調製された二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液とを混合することを特徴とする、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の連続的な製造方法。工程(a-1): 前記溶解槽にて調製された二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液とカーボネート前駆体とを混合して、非水溶性有機溶媒の存在下に反応させることによってポリカーボネートオリゴマーを製造する工程。工程(a-2): 前記溶解槽にて調製された二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液と、工程(a-1)で得たポリカーボネートオリゴマーと、ポリオルガノシロキサンとを混合して、非水溶性有機溶媒の存在下に重合して得られた重合反応液を、連続的又は断続的に反応器から抜き取る工程。

明 細 書

発明の名称：

ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の連続的な製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の連続的な製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] ポリカーボネート系樹脂は、透明性、耐熱性、耐衝撃性に優れたポリマーであり、エンジニアリングプラスチックとして、現在広く工業分野で使用されている。

このポリカーボネート系樹脂の製造方法としては、ビスフェノールA等の芳香族ジヒドロキシ化合物とホスゲンとを直接反応させる方法（界面重合法）が、高品質なポリカーボネートを製造する方法として知られている。

界面縮重合法によるポリカーボネートの工業的な製造方法としては、一般的に、ビスフェノール類のアルカリ水溶液にホスゲンを吹き込んで反応性のクロロホルメート基を有するポリカーボネートオリゴマーを生成させ、さらにポリカーボネートオリゴマーとビスフェノール類のアルカリ水溶液とを混合し、第三級アミンなどの重合触媒の存在下、縮合反応（重合反応）を進める方法が採用される。該非水溶性有機溶媒としては、溶解度や取り扱い性などの観点から、工業的には主に塩化メチレンが使用されている。

原料モノマーであるビスフェノール類は、通常、水酸化ナトリウム水溶液に溶解して供給されるため、ビスフェノール類を水酸化ナトリウム水溶液へ溶解する溶解槽にて所定の水酸化ナトリウム濃度に調整し、ポリカーボネートオリゴマーの製造工程及びポリカーボネート共重合体の製造工程のそれぞれに送液される（特許文献1参照）。この際のビスフェノール類の濃度及び水酸化ナトリウムの濃度は、ポリカーボネートオリゴマー製造の反応制御の点で非常に重要である。一方、該オリゴマーからポリカーボネート共重合体

を製造する際には、ポリカーボネートオリゴマー製造にて用いたビスフェノール類の水酸化ナトリウム水溶液と比べて、最適な水酸化ナトリウム濃度が異なるため、通常、ポリマー製造用反応器の直前の供給管中でさらに水酸化ナトリウム水溶液を加えている。

- [0003] なお、ポリカーボネート系樹脂の中でも、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン重合体（以下、「PC-POS」と称することがある。）は、高い耐衝撃性、耐薬品性及び難燃性を有することから注目されており、電気・電子機器分野、自動車分野等の様々な分野において幅広く利用が期待されている。該PC-POSの製造方法としては、二価フェノール系化合物とホスゲンとを反応させてポリカーボネートオリゴマーを製造し、該ポリカーボネートオリゴマーとポリオルガノシロキサンとを、塩化メチレン、アルカリ性化合物水溶液、二価フェノール系化合物及び重合触媒の存在下に重合させる方法（界面縮重合反応）が知られている（特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開平9-208685号公報
特許文献2：特開平6-329781号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] PC-POSの製造の場合も、原料モノマーであるビスフェノール類は、通常、水酸化ナトリウム水溶液に溶解して供給されるため、ビスフェノール類を水酸化ナトリウム水溶液へ溶解する溶解槽にて所定の水酸化ナトリウム濃度に調整し、ポリカーボネートオリゴマーの製造工程及びポリマー（PC-POS）の製造工程のそれぞれに送液される。そして、ポリカーボネートオリゴマー製造にて用いたビスフェノール類の水酸化ナトリウム水溶液と比べて、最適な水酸化ナトリウム濃度が異なるため、通常、ポリマー製造用反応器の直前の供給管中でさらに水酸化ナトリウム水溶液を加える。

しかし、PC-POSの製造の場合に上記製造方法をそのまま採用すると、製品の透明性の低下及び耐衝撃性の低下等の品質悪化の問題が生じることが分かった。本発明者らの更なる検討により、未反応のポリジメチルシロキサン（以下、PDMSと称する。）が増加したことも判明した。本発明者らは、未反応PDMSが前記問題を引き起こしたものと推測し、PC-POSの製造において未反応PDMS量を低減する方法を開発することが切望された。

そこで、本発明の課題は、経済的かつ安定的に、透明性及び耐衝撃性等に優れた高品質のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体を製造する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、鋭意検討した結果、ポリカーボネートオリゴマーからPC-POSを製造する工程において、二価フェノール系化合物の溶解槽から送液される二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液がポリカーボネートオリゴマー及びPDMSと接触する前に、アルカリ性化合物水溶液と混合して二価フェノール系化合物に対するアルカリ性化合物濃度を高めておくことにより、未反応PDMS量が低減し、経済的かつ安定的に、透明性及び耐衝撃性等に優れた高品質のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体を製造し得ることを見出した。

[0007] すなわち、本発明は、下記[1]～[8]に関する。

[1] 二価フェノール系化合物、カーボネート前駆体及びポリオルガノシロキサンを、アルカリ性化合物水溶液及び非水溶性有機溶媒の存在下に重合して得られた重合反応液を、連続的又は断続的に反応器から抜き取る工程(A)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の連続的な製造方法であって、

前記工程(A)が下記工程(a-1)及び下記工程(a-2)からなり、
該工程(a-1)と該工程(a-2)の両方に用いられる二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液を調製するための、前記二価フェノール

系化合物をアルカリ性化合物水溶液に溶解する溶解槽を有し、且つ、

該工程（a-2）において、ポリカーボネートオリゴマーと二価フェノール系化合物とを混合する前に、アルカリ性化合物水溶液と前記溶解槽にて調製された二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液とを混合することを特徴とする、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の連続的な製造方法。

工程（a-1）：前記溶解槽にて調製された二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液とカーボネート前駆体とを混合して、非水溶性有機溶媒の存在下に反応させることによってポリカーボネートオリゴマーを製造する工程。

工程（a-2）：前記溶解槽にて調製された二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液と、工程（a-1）で得たポリカーボネートオリゴマーと、ポリオルガノシロキサンとを混合して、非水溶性有機溶媒の存在下に重合して得られた重合反応液を、連続的又は断続的に反応器から抜き取る工程。

[2] 前記溶解槽において、二価フェノール系化合物の濃度が8～20質量%及びアルカリ性化合物の濃度が3～10質量%である二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液が調製される、上記[1]に記載のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の連続的な製造方法。

[3] 前記工程（a-2）において、アルカリ性化合物水溶液と、前記溶解槽にて調製された二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液とを混合して得られる水溶液中の二価フェノール系化合物の濃度が5～12質量%及びアルカリ性化合物の濃度が5～20質量%である、上記[1]又は[2]に記載のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の連続的な製造方法。

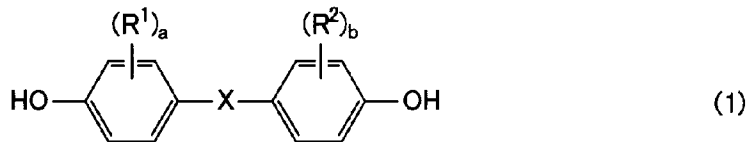
[4] 前記工程（a-2）において、前記溶解槽にて調製された二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液と、工程（a-1）で得たポリカーボネートオリゴマーと、ポリオルガノシロキサンと、非水溶性有機溶媒とが

混合した混合液中の水含有率が35体積%以下である、上記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の連続的な製造方法。

〔5〕前記工程（a-2）において、タービン翼を供えたミキサーにて重合を行う、上記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の連続的な製造方法。

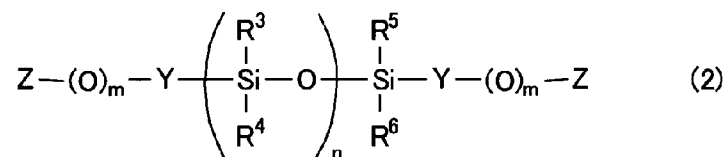
〔6〕前記二価フェノール系化合物が下記一般式（1）で表され、前記ポリオルガノシロキサンが下記一般式（2）で表される、上記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の連続的な製造方法。

〔化1〕



〔式中、R¹及びR²は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を示す。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-、-SO₂-、-O-又は-CO-を示す。a及びbは、それぞれ独立に0～4の整数を示す。〕

〔化2〕



〔式中、R³～R⁶は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基又は炭素数6～12のアリール基を示す。Yは、単結合、脂肪族又は芳香族を含む有機残基を示す。nは

平均繰り返し数である。Zは、ハロゲン原子、 $-R^7OH$ 、 $-R^7-Z'-R^8-OH$ 、 $-R^7COOH$ 、 $-R^7NH_2$ 、 $-COOH$ 又は $-SH$ を示し、前記 R^7 は、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のシクロアルキレン基、又は置換もしくは無置換のアリーレン基を示す。前記 R^8 は、環形成炭素数6～12のアリーレン基を示し、前記 Z' は、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5～10のシクロアルキレン基、炭素数5～10のシクロアルキリデン基を示す。mは、0又は1を示す。]

[7] 前記一般式(2)中のnが25～120である、上記[1]～[6]のいずれかに記載のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の連続的な製造方法。

[8] 前記一般式(2)中のnが70～120である、上記[1]～[6]のいずれかに記載のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の連続的な製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、未反応ポリジメチルシロキサンを低減することができ、経済的かつ安定的に、透明性及び耐衝撃性等に優れた高品質のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体を製造する方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明における工程(a-2)の実施態様を示す概略図である。

[図2]本発明における工程(a-2)に対応する、比較例で採用した工程の実施態様を示す概略図である。

[図3]実施例にて使用した、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の製造装置の概略図である。

発明を実施するための形態

[0010] まず、本明細書において、好ましいとする規定は任意に採用することができ、好ましいとする規定同士の組み合わせは、より好ましいと言える。

本発明は、二価フェノール系化合物、カーボネート前駆体及びポリオルガノシロキサンを、アルカリ性化合物水溶液及び非水溶性有機溶媒の存在下に重合して得られた重合反応液を、連続的又は断続的に反応器から抜き取る工程（A）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の連続的な製造方法であって、

前記工程（A）が下記工程（a-1）及び下記工程（a-2）からなり、
該工程（a-1）と該工程（a-2）の両方に用いられる二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液を調製するための、前記二価フェノール系化合物をアルカリ性化合物水溶液に溶解する溶解槽を有し、且つ、

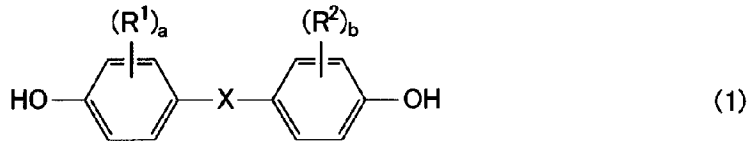
該工程（a-2）において、ポリカーボネートオリゴマーと二価フェノール系化合物とを混合する前に、アルカリ性化合物水溶液と前記溶解槽にて調製された二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液とを混合することを特徴とする、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の連続的な製造方法である。

[0011] 工程（a-1）：前記溶解槽にて調製された二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液とカーボネート前駆体とを混合して、非水溶性有機溶媒の存在下に反応させることによってポリカーボネートオリゴマーを製造する工程。

工程（a-2）：前記溶解槽にて調製された二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液と、工程（a-1）で得たポリカーボネートオリゴマーと、ポリオルガノシロキサンとを混合して、非水溶性有機溶媒の存在下に重合して得られた重合反応液を、連続的又は断続的に反応器から抜き取る工程。

[0012] 前記二価フェノール系化合物としては、下記一般式（1）で表されるものが好ましい。

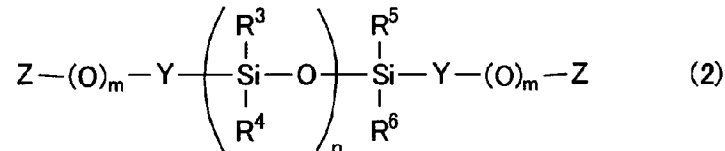
[化3]



[式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を示す。 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、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{CO}-$ を示す。 a 及び b は、それぞれ独立に0～4の整数を示す。]

[0013] 前記ポリオルガノシロキサンとしては、下記一般式(2)で表されるものが好ましい。

[化4]



[式中、 $\text{R}^3\sim\text{R}^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基又は炭素数6～12のアリーレン基を示す。 Y は、単結合、脂肪族又は芳香族を含む有機残基を示す。 n は平均繰返し数である。 Z は、ハロゲン原子、 $-\text{R}^7\text{OH}$ 、 $-\text{R}^7-\text{Z}'-\text{R}^8-\text{OH}$ 、 $-\text{R}^7\text{COOH}$ 、 $-\text{R}^7\text{NH}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 又は $-\text{SH}$ を示し、前記 R^7 は、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のシクロアルキレン基、又は置換もしくは無置換のアリーレン基を示す。前記 R^8 は、環形成炭素数6～12のアリーレン基を示し、前記 Z' は、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5～10のシクロアルキレン基、炭素数5～10のシクロアルキリデン基を示す。 m は、0又は1を示す。]

[0014] 一般式(1)中、 R^1 及び R^2 がそれぞれ独立して示すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

R^1 及び R^2 がそれぞれ独立して示すアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基(「各種」とは、直鎖状及びあらゆる分岐鎖状のものを含むことを示し、以下、同様である。)、各種ペンチル基、各種ヘキシル基が挙げられる。 R^1 及び R^2 がそれぞれ独立して示すアルコキシ基としては、アルキル基部位が前記アルキル基である場合が挙げられる。

Xが表すアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基などが挙げられ、炭素数1~5のアルキレン基が好ましい。Xが表すアルキリデン基としては、エチリデン基、イソプロピリデン基などが挙げられる。Xが表すシクロアルキレン基としては、シクロペンタンジイル基やシクロヘキサジイル基、シクロオクタンジイル基などが挙げられ、炭素数5~10のシクロアルキレン基が好ましい。Xが表すシクロアルキリデン基としては、例えば、シクロヘキシリデン基、3,5,5-トリメチルシクロヘキシリデン基、2-アダマンチリデン基などが挙げられ、炭素数5~10のシクロアルキリデン基が好ましく、炭素数5~8のシクロアルキリデン基がより好ましい。

a及びbは、それぞれ独立に0~4の整数を示し、好ましくは0~2、より好ましくは0又は1である。

[0015] 一般式(2)中、 R^3 ~ R^6 がそれぞれ独立して示すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。 R^3 ~ R^6 がそれぞれ独立して示すアルキル基、アルコキシ基としては、 R^1 及び R^2 の場合と同じものが挙げられる。 R^3 ~ R^6 がそれぞれ独立して示すアリーール基としては、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

Yが示す脂肪族を含む有機残基としては、例えば、炭素数1~10(好ましくは炭素数1~6、より好ましくは炭素数1~3)のアルキレン基などが挙げられる。また、Yが示す芳香族を含む有機残基としては、例えば、フェ

ニレン基、ナフチレン基、ビフェニルジイル基などの環形成炭素数6～12のアリーレン基などが挙げられる。

[0016] 一般式(2)中、Zが示すハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。これらの中でも塩素原子が好ましい。

Zが示す $-R^7OH$ 、 $-R^7-Z'-R^8-OH$ 、 $-R^7COOH$ 、 $-R^7NH_2$ 中の R^7 が示すアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ペンタメチレン基などの炭素数1～10（好ましくは1～5）のアルキレン基が挙げられる。また、 R^7 が示すシクロアルキレン基としては、例えば、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基などの環形成炭素数3～10（好ましくは4～8）のシクロアルキレン基が挙げられる。 R^7 が示すアリーレン基としては、例えばフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニルジイル基などの環形成炭素数6～12のアリーレン基が挙げられる。

R^7 は、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基、環形成炭素数6～12のアリール基などによって置換されていてもよい。該アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、各種ブチル基などが挙げられる。該アルコキシ基としては、アルキル基部位が前記アルキル基であるものが挙げられる。該アリール基としては、フェニル基などが挙げられる。

R^8 が示すアリーレン基としては、例えば、フェニレン基、メトキシ置換フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニリレン基などが挙げられる。

Z' が示すアルキレン基、アルキリデン基、シクロアルキレン基、シクロアルキリデン基としては、Xの場合と同じものが挙げられる。 Z' としては、炭素数2～8のアルキリデン基が好ましく、イソプロピリデン基がより好ましい。

[0017] ここで、二価フェノール系化合物としては、例えば、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〕、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、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、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-ブロモフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)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-ジクロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブロモフェニル)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)ノルボルナン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロドデカン等のビス(ヒドロキシアリーール)シクロアルカン類；4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、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'-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；1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アダマンタン、2, 2-ビス

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；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－ジオキサペンタンなどが挙げられる。これらの中でも、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〕が好ましい。

これらの二価フェノール系化合物は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を混合して用いてもよい。

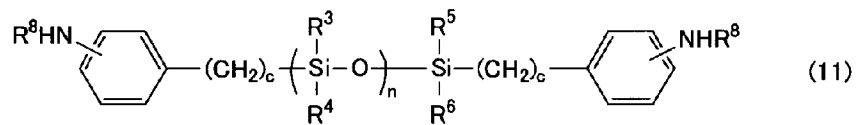
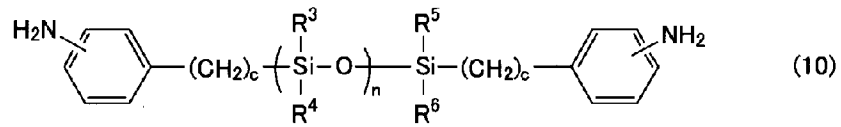
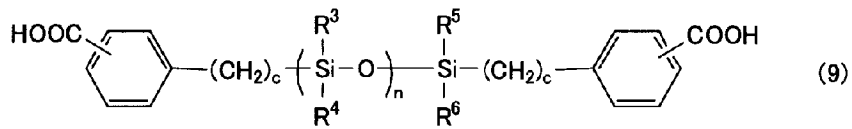
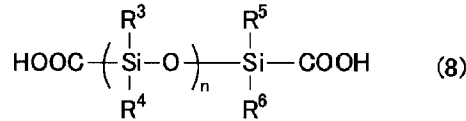
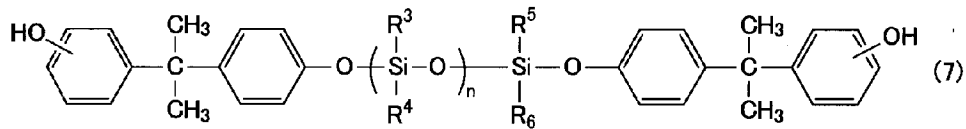
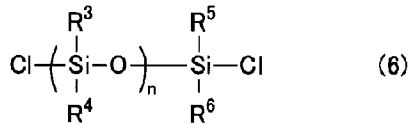
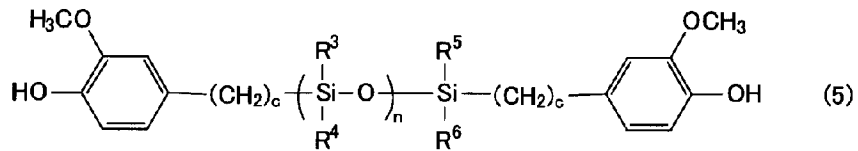
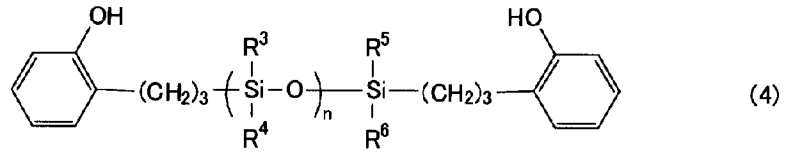
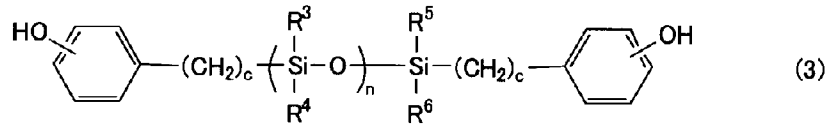
カーボネート前駆体としては、例えばカルボニルハライド、炭酸ジエステル、ハロホルメート等が挙げられ、具体的には、ホスゲン、ジフェニルカーボネート、二価フェノール系化合物のジハロホルメート等が挙げられる。これらの中でも、ホスゲンが好ましい。

[0018] また、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（好ましく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することができる。上記フェノール類は、アリルフェノール又はオイゲノールであることがより好ましい。この場合、一般式（２）における Y がアリルフェノール又はオイゲノール由来の有機残基となる。

ポリオルガノシロキサンとしては、例えば、以下のものが挙げられる。

[0019]

[化5]



[0020] 前記一般式 (3) ~ (11) 中、 $R^3 \sim R^6$ は一般式 (1) 中の $R^3 \sim R^6$ と同様である。 n は、一般式 (2) 中の n と同じである。また、 c は正の整数を示し、好ましくは 1 ~ 6 の整数、より好ましくは 1 ~ 3 の整数、さらに好ましくは 3 である。

これらの中でも、一般式 (3) で表されるフェノール変性ポリオルガノシロキサン (好ましくは $c = 3$) が、重合容易性の観点から好ましい。さらに

は一般式(4)で表される化合物中の一種である α , ω -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、又は一般式(5)で表される化合物中の一種である α , ω -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、入手容易性の観点から好ましい。

[0021] 上記フェノール変性ポリオルガノシロキサンは、公知の方法により製造することができる。公知の製造法としては、例えば次のようなものがある。

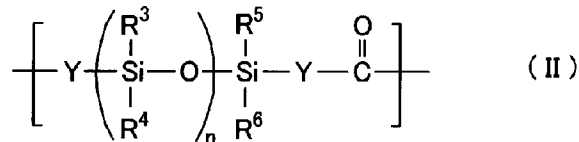
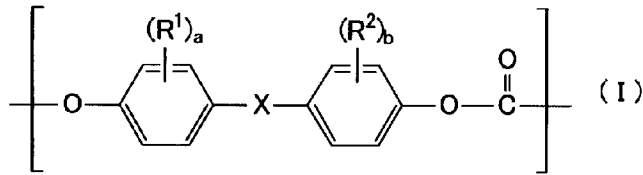
シクロトリシロキサンとジシロキサンとを酸性触媒存在下で反応させ、 α , ω -ジヒドロジェンオルガノポリシロキサンを合成する。このとき、シクロトリシロキサンとジシロキサンとの仕込み比を変えることで所望の平均繰返し単位を持つ α , ω -ジヒドロジェンオルガノポリシロキサンを合成することができる。次いで、ヒドロシリル化反应用触媒の存在下に、この α , ω -ジヒドロジェンオルガノポリシロキサンにアシルフェノールやオイゲノール等の不飽和脂肪族炭化水素基を有するフェノール化合物を付加反応させることで、所望の平均繰返し単位を有するフェノール変性ポリオルガノシロキサンを製造することができる。

また、この段階では、低分子量の環状ポリオルガノシロキサンや過剰量の上記フェノール化合物が不純物として残存するために、減圧下で加熱し、これらの低分子化合物を留去する。

[0022] (ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体：PC-POS)

本発明の製造方法によって得られるPC-POSは、下記一般式(I)で表される繰返し単位及び下記一般式(II)で表される構成単位を有する。

[化6]



式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ 、 X 、 Y 、 a 、 b 及び n は、前記定義の通りであり、好ましいものも同じである。

[0023] PC-POSは、上記一般式(II)で表される構成単位の含有量に特に制限は無いが、好ましくは1~25質量%であり、より好ましくは2~10質量%である。1質量%以上であれば耐衝撃性に優れ、また25質量%以下であれば耐熱性が良好となる。

また、PC-POSにおいて、上記一般式(II)で表される構成単位における平均繰返し数 n は、好ましくは25~120である。PC-POSにおいては、 n が25以上であれば耐衝撃性に優れ、120以下であれば、透明性が良好である。耐衝撃性及び透明性のバランスの観点並びに反応性の観点からは、 n は、より好ましくは70~120、さらに好ましくは80~110、特に好ましくは80~95である。

ここで、反応性の観点及び全光線透過率88%以上の高い透明性を得る観点からは、 n の上限値は、好ましくは65、より好ましくは50である。また、 n の下限値は、耐衝撃性の観点から、好ましくは28、より好ましくは30、さらに好ましくは35である。 n の上限値及び下限値は、いかなる組み合わせを採ることも可能であり、好ましい値同士の組み合わせはより好ましい。なお、反応性が高いことは、未反応PDMS量の低減に繋がり、PC-POSの耐衝撃性、特に低温における耐衝撃性の改善に繋がる。

PC-POSの粘度平均分子量(M_v)に特に制限は無いが、好ましくは

10,000~30,000、より好ましくは13,000~25,000、さらに好ましくは15,000~23,000、特に好ましくは15,000~21,000である。PC-POSの粘度平均分子量がこの範囲であれば、成形品の強度が十分となり、共重合体の粘度が大きくなり過ぎずに製造時の生産性が安定する。

[0024] [ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法]

本発明のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体(PC-POS)の製造方法は、前記のとおり、下記工程(A)を有する。

(工程(A))

工程(A)は、二価フェノール系化合物、カーボネート前駆体及びポリオルガノシロキサンを、アルカリ性化合物水溶液及び非水溶性有機溶媒の存在下に重合して得られた重合反応液を、連続的又は断続的に反応器から抜き取る工程である。

工程(A)では、必要に応じて重合触媒や分子量調節剤の存在下に重合することもできる。アルカリ性化合物水溶液、非水溶性有機溶媒、重合触媒及び分子量調節剤については後述する。

[0025] さらに、本発明のPC-POSの製造方法は、後述する工程(a-1)と工程(a-2)の両方に用いられる二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液を調製するための「溶解槽」、つまり、前記二価フェノール系化合物をアルカリ性化合物水溶液に溶解する溶解槽を製造ラインに有する。つまり、本発明の製造方法においては、該溶解槽から、同濃度の二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液が工程(a-1)と工程(a-2)の両方へ送液される。該溶解槽の数は、製造コストの観点から、1つであることが好ましい。

該溶解槽で調製される二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液における二価フェノール系化合物の濃度は、ポリカーボネートオリゴマー製造の反応制御の観点及び二価フェノール系化合物の二価塩の析出を抑制する観点から、好ましくは8~20質量%、より好ましくは10~18質量%、

さらに好ましくは11～16質量%、特に好ましくは12～15質量%である。また、アルカリ性化合物の濃度は、ポリカーボネートオリゴマー製造の反応制御の観点及び二価フェノール系化合物の二価塩の析出を抑制する観点から、好ましくは3～10質量%、より好ましくは4～8質量%、さらに好ましくは4.5～7質量%、特に好ましくは5～6質量%である。

[0026] 該工程(A)は、PC-POSの透明性を高める観点から、下記工程(a-1)及び下記工程(a-2)からなる。

工程(a-1)：前記溶解槽にて調製された二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液とカーボネート前駆体とを混合して、非水溶性有機溶媒の存在下に反応させることによってポリカーボネートオリゴマーを製造する工程。

工程(a-2)：前記溶解槽にて調製された二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液と、工程(a-1)で得たポリカーボネートオリゴマーと、ポリオルガノシロキサンとを混合して、非水溶性有機溶媒の存在下に重合して得られた重合反応液を、連続的又は断続的に反応器から抜き取る工程。

[0027] (工程(a-1))

工程(a-1)において、二価フェノール系化合物とカーボネート前駆体との反応は、特に制限されるものではなく、公知の方法を採用でき、非水溶性有機溶媒の存在下、界面重合法によって実施することが好ましい。必要に応じて、重合触媒の存在下に反応させることもでき、また、そうすることが好ましい。なお、二価フェノール系化合物としては、前記溶解槽にて調製された二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液を用いるが、適宜、15～30質量%（好ましくは20～30質量%）の高濃度のアルカリ性化合物水溶液や水を加えることによって濃度調整を行ってもよいし、最終工程にて残存する未反応の二価フェノール系化合物の少なくとも一部を再利用してもよい。

アルカリ性化合物としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等

のアルカリ金属水酸化物；水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物などのアルカリ性無機化合物が挙げられる。これらの中でも、アルカリ金属水酸化物が好ましく、水酸化ナトリウムがより好ましい。なお、二価フェノール系化合物は、該アルカリ性化合物水溶液と混合して用いることが好ましい。

非水溶性有機溶媒としては、例えば塩化メチレン、クロロベンゼン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素が好ましく、塩化メチレンがより好ましい。

重合触媒としては、第三級アミンや第四級アンモニウム塩が挙げられる。第三級アミンとしては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン等が挙げられる。第四級アンモニウム塩としては、例えばトリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルアンモニウムクロライド等が挙げられる。重合触媒としては、第三級アミンが好ましく、トリエチルアミンがより好ましい。

[0028] 工程(a-1)では、必要に応じて分子量調節剤を添加してもよい。分子量調節剤としては、一価フェノールであれば特に制限は無く、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-tert-ブチルフェノール、2,4-ジ-tert-ブチルフェノール、3,5-ジ-tert-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、p-ブロモフェノール、2,4,6-トリブロモフェノール、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。これらの中でも、p-tert-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が好ましく、p-tert-ブチルフェノールがより好ましい。

なお、分子量調節剤は、非水溶性有機溶媒に溶解し、濃度を好ましくは2~20質量%、より好ましくは4~15質量%、さらに好ましくは4~12質量%にして用いることが好ましい。該非水溶性有機溶媒としては、前述同様のものが挙げられ、それらの中でも、塩化メチレンが好ましい。

[0029] 反応の実施形態に特に制限は無いが、二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液、非水溶性有機溶媒、カーボネート前駆体を反応器へ連続的又は断続的に供給し、反応液の温度を40℃以下に保ちながら、そこへ必要に応じて、重合触媒水溶液を添加して反応させる方法が好ましい。

こうして得られるポリカーボネートオリゴマーの重量平均分子量(Mw)は、好ましくは500~3,000、より好ましくは700~2,000、さらに好ましくは800~1,500である。

[0030] 工程(a-1)で得られた反応混合液は、水相と非水溶性有機溶媒相とに分離し、ポリカーボネートオリゴマーを含有する非水溶性有機溶媒相は、工程(a-2)に利用される。一方、水相にもポリカーボネートオリゴマーや二価フェノール系化合物が混入していることがある。そこで、水相については、非水溶性有機溶媒でそれらの有機物を抽出し、得られた抽出液を工程(a-2)で使用する非水溶性有機溶媒の一部又は全部として利用する、いわ

ゆる排水処理工程を有することが好ましい。抽出操作は、該水相を後述する工程（C）における酸性水溶液による洗浄後に分離して得られる水相と混合して行うことが好ましい。

[0031]（工程（a-2））

工程（a-2）は、前記二価フェノール系化合物と、工程（a-1）で得たポリカーボネートオリゴマーと、ポリオルガノシロキサンとを、非水溶性有機溶媒の存在下に重合して得られた重合反応液を、連続的又は断続的に反応器から抜き取る工程である。必要に応じて、重合触媒の存在下に反応させることもでき、また、そうすることが好ましい。なお、二価フェノール系化合物としては、前記溶解槽にて調製された二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液を用いる。また、工程（a-1）で得たポリカーボネートオリゴマーは、非水溶性有機溶媒と混合された状態、つまり、ポリカーボネートオリゴマー溶液として本工程（a-2）に用いることが好ましく、工程（a-1）で得たポリカーボネートオリゴマーを含有する非水溶性有機溶媒相（以下、ポリカーボネートオリゴマー溶液と称することがある。）をそのまま用いることがより好ましい。

但し、ポリカーボネート共重合体を製造する際には、ポリカーボネートオリゴマー製造にて用いたビスフェノール類のアルカリ性化合物水溶液と比べて、最適なアルカリ性化合物濃度が異なる。これは、ポリカーボネートオリゴマーの末端基（例えばクロロホルメート基）がアルカリ性化合物（例えば水酸化ナトリウム）と反応して分解反応を起こすため、アルカリ性化合物の消費量が多いからである。そのため、前記溶解槽で調製した二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液をそのまま用いることはできず、通常、ポリマー製造用反応器の直前の供給管中でさらにアルカリ性化合物水溶液を加えている。図1に示すように、前記二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液と工程（a-1）で得たポリカーボネートオリゴマー（溶液）とを混合する前に、アルカリ性化合物水溶液と前記溶解槽にて調製された二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液とを混合（以下、事前混合

と称することがある。)しておく。この際、「二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液」と「アルカリ性化合物水溶液」の合流後の流体のレイノルズ数が4,000以上となるように配管内で混合することが好ましい。レイノルズ数が4,000以上(より好ましくは1万以上、さらに好ましくは2万~5万)であれば、配管内の流れが層流にならないため、「二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液」と「アルカリ性化合物水溶液」の混合性が悪くなるのを抑制でき、未反応PDMS量を低減できる。なお、「二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液」と「アルカリ性化合物水溶液」の合流点からポリカーボネートオリゴマー(溶液)の流れる配管までの距離(L)と配管の内径(D)の比 $[L/D]$ を16以上(より好ましくは20以上、さらに好ましくは50以上であり、上限値としては、通常、好ましくは500、より好ましくは300である。)にするのが好ましい。レイノルズ数が4,000以上であり、且つ L/D を16以上にすることにより、「二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液」と「アルカリ性化合物水溶液」の混合性を良好にし易くなり、未反応PDMS量が低減する。また、「レイノルズ数が4,000以上であり、且つ L/D を16以上にする」代わりに「配管内の混合にスタティックミキサーを使用することにより、「二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液」と「アルカリ性化合物水溶液」の混合性を良好にし易くなり、未反応PDMS量を低減させることもできる。

上記の様に事前混合することにより、溶液のpHが高まって二価フェノール系化合物の一価塩(2つの水酸基のうち、一方のみが塩となったもの。)が減少し、二価塩(2つの水酸基のうち、両方が塩となったもの。)が増加する。二価塩は反応性が低いため、相対的にPDMSの反応性が高まり、その結果、未反応PDMS量が低減するものと推測する。さらに、事前混合によって、ポリマー製造工程で加えるアルカリ性化合物水溶液の濃度は、二価フェノール化合物のアルカリ性化合物水溶液により希釈されてアルカリ性化合物濃度が低下した状態でポリカーボネートオリゴマー(溶液)と混合され

ることになるため、ポリカーボネートオリゴマーのクロロホルメート基の分解反応が起こり難く、良好に反応が進行して、未反応PDMS量が低減したものと推測する。

一方、図2に示すように、前記二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液と工程(a-1)で得たポリカーボネートオリゴマー(溶液)とを混合した後にアルカリ性化合物水溶液を供給(以下、分割供給と称することがある。)し、反応器で反応させていたが、本発明者らの検討により、当該方法では未反応PDMS量が増大し、製品の透明性の低下及び耐衝撃性の低下等の品質悪化の問題が生じることが判明した。

[0032] 本工程(a-2)において、アルカリ性化合物水溶液と、前記溶解槽にて調製された二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液とを混合して得られる水溶液中の二価フェノール系化合物の濃度は、好ましくは5~12質量%、より好ましくは7~12質量%、さらに好ましくは9~12質量%である。また、アルカリ性化合物水溶液と、前記溶解槽にて調製された二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液とを混合して得られる水溶液中のアルカリ性化合物の濃度は、好ましくは5~20質量%、より好ましくは5~15質量%、さらに好ましくは5~10質量%である。当然ではあるが、アルカリ性化合物水溶液と混合している分、前記溶解槽にて調製された二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液よりも二価フェノール系化合物の濃度は低く、且つ二価フェノール系化合物に対するアルカリ性化合物濃度は高くなるため、前記数値範囲においては、そのような数値が選択される。

なお、工程(a-2)では、反応器へ供給される全混合液中の水相比は、未反応PDMS量を低減する観点から、好ましくは35体積%以下、より好ましくは15~35体積%、さらに好ましくは18~30体積%、特に好ましくは20~28体積%である。15体積%以上とした場合、未反応PDMS量を低減する効果を有しつつ、必要以上の非水溶性有機溶媒を使用しなくて済むため、工業上好ましい。35体積%以下であれば、縮合液の連続相が

非水溶性有機溶媒相から水相に変わることがなく、縮合反応速度を高く維持できる。なお、該縮合反応速度が低下すると、反応工程出口に未反応PDMSが残留するとともに、ポリカーボネートオリゴマー中のクロロホーメート基（CF基）の反応が完結せずにCF基が洗浄工程に流入すると、洗浄工程において有機相と水相の分離不良を起こして不純物を十分に除去できないため、優れた透明性を得難くなる。

[0033] なお、工程（a-2）では、重合触媒の不存在下及びアルカリ性化合物（第三級アミンと第四級アンモニウム塩を除く。）の不存在下でポリオルガノシロキサンとポリカーボネートオリゴマーを混合することが好ましい。ここで、「不存在下」とは、実質的に存在しない状態を言う。

ポリオルガノシロキサンとポリカーボネートオリゴマーは相溶性が低いいため、事前に混合することなく重合触媒やアルカリ性化合物が供給されると、ポリカーボネートオリゴマーとポリオルガノシロキサンの反応が「局所的」に進行する傾向にあり、一部にポリオルガノシロキサン濃度が高いポリマー鎖が生成する恐れが高くなり、透明性が低下することがある。また、ポリオルガノシロキサンとポリカーボネートオリゴマーとの相溶性は、オルガノシロキサン構成単位の平均繰返し数 n が高いほど低下する。例えば、 $n = 70 \sim 120$ のポリオルガノシロキサンは反応性がより一層低く、反応工程出口の未反応PDMS量が多くなり、得られるPC-POSの低温衝撃強度が悪化する。そのため、 $n = 70 \sim 120$ のPC-POSを製造する場合に、本発明により得られる効果が顕著となり易い。

また、重合触媒の使用量が多いほどPDMSの反応が促進されるため、未反応PDMS量を低減することができるが、使用量が多すぎると製造コストが高くなる。そのため、重合触媒の使用量は、ポリカーボネートオリゴマー1質量部に対して、好ましくは0.00002～0.02質量部、より好ましくは0.0001～0.01質量部、さらに好ましくは0.0002～0.002質量部である。

[0034] 工程（a-2）における重合反応の実施形態としては、例えば、未反応ポ

リジメチルシロキサン（PDMS）量を極力少なくする観点から、以下のよう
に予備重合工程と本重合工程とに分けることが好ましい。

（予備重合工程）

予備重合工程は、ポリカーボネートオリゴマー及び非水溶性有機溶媒、ポ
リオルガノシロキサン、非水溶性有機溶媒、及びアルカリ性化合物水溶液を
連続的又は断続的に供給して反応させる工程である。必要に応じて、重合触
媒の存在下に反応させることもでき、また、そうすることが好ましい。

本工程では、ポリカーボネートオリゴマー及び非水溶性有機溶媒と、ポリ
オルガノシロキサンとを供給して混合し、その後、必要に応じて重合触媒を
供給し、次いでアルカリ性化合物水溶液を供給して混合する操作手順が好ま
しい。

（本重合工程）

予備重合工程で得られた予備重合液を25℃以下に冷却してから、そこへ
アルカリ性化合物水溶液と前記溶解槽にて調製された二価フェノール系化合
物のアルカリ性化合物水溶液との混合液、及び分子量調節剤を連続的又は断
続的に供給して混合して本重合を行ない、得られた重合反応液を連続的又は
断続的に反応器から抜き取る工程である。必要に応じて、重合触媒の存在下
に本重合させることもでき、また、そうすることが好ましい。

[0035] 予備重合工程において、ポリオルガノシロキサン及びポリオルガノシロキ
サンと混合する際のポリカーボネートオリゴマーを、それぞれ非水溶性有機
溶媒に溶解又は混合しておくことが好ましい。その場合、ポリオルガノシロ
キサンの濃度は、好ましくは10～30質量%、より好ましくは15～25
質量%である。ポリカーボネートオリゴマー溶液は、固形分濃度を、好まし
くは300g/L以下、より好ましくは250g/L以下、さらに好ましく
は220g/L以下にしておく。こうすることで、ポリカーボネート-ポリ
オルガノシロキサン共重合体の透明性を高くすることができる。これは、ポ
リオルガノシロキサンとポリカーボネートオリゴマーは相溶性が低いため、
ポリオルガノシロキサン濃度やポリカーボネートオリゴマー濃度（固形分濃

度)が高すぎると、ポリオルガノシロキサンは分散状態でポリカーボネートオリゴマー中に存在する傾向にあり、ポリオルガノシロキサン濃度を10~30質量%、ポリカーボネートオリゴマー濃度を300g/L以下にすることで、ポリオルガノシロキサンをポリカーボネートオリゴマー溶液にすばやく十分に溶解させ易くなるため、重合反応の均一性が向上し、結果として透明性に優れたポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体を得られる傾向にある。

前記ポリカーボネートオリゴマーの供給速度と前記ポリオルガノシロキサンの供給速度との供給比率〔ポリカーボネートオリゴマー：ポリオルガノシロキサン〕は、製造するPC-POSの組成を考慮して適宜設定すればよい。

[0036] 予備重合工程において、重合触媒は、反応の均一性を向上させ、得られるポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の透明性を高める観点から、非水溶性有機溶媒の溶液として用いることが好ましい。該非水溶性有機溶媒としては、前述と同じものが挙げられ、それらの中でも、重合触媒の分散性向上の観点から、塩化メチレンが好ましい。重合触媒溶液における重合触媒の濃度としては、好ましくは0.05~5質量%、より好ましくは0.1~5質量%である。

[0037] 予備重合工程において、アルカリ性化合物は、アルカリ性化合物水溶液として使用することが好ましい。また、その場合、アルカリ性化合物水溶液の濃度（アルカリ濃度）を2~15質量%とすることが好ましい。予備重合の際、アルカリ性化合物は、（1）ポリカーボネートオリゴマーとポリオルガノシロキサンとの反応、（2）ポリカーボネートオリゴマーのクロロホルメート基と水酸基との反応、（3）ポリカーボネートオリゴマーのクロロホルメート基の分解反応の3つの反応にて消費される。供給するアルカリ性化合物水溶液のアルカリ濃度が15質量%以下であれば、反応速度面から前記（3）の反応の進行を抑制でき、未反応ポリオルガノシロキサン量の増加を抑制できる。予備重合時に供給するアルカリ性化合物水溶液のアルカリ濃度は

、ポリオルガノシロキサンの反応効率及びポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の透明性の観点から、好ましくは3～15質量%、より好ましくは3～12質量%である。

[0038] なお、予備重合は界面重合反応によって実施される。通常、界面重合反応の場合、連続相を水相とする場合と非水溶性有機溶媒相とする場合の2通りがあるが、透明性に優れたPC-POSを得るには、非水溶性有機溶媒相を連続相とするのが好ましい。透明性を発現するためにはポリオルガノシロキサンとポリカーボネートオリゴマーとの反応の均一性を高めるために、ポリオルガノシロキサン及びポリカーボネートオリゴマーはいずれも非水溶性有機溶媒相に存在するため、非水溶性有機溶媒相を連続相として攪拌することで、両者の均一性を高めることができる。

[0039] 本重合工程では、予備重合工程で得られた予備重合液を一旦25℃以下（好ましくは15～20℃程度）に冷却するのが好ましい。その後、二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液、及び分子量調節剤（末端停止剤）、そして必要に応じて重合触媒を連続的又は断続的に供給して混合し、本重合を行う。

二価フェノール系化合物、アルカリ性化合物、分子量調節剤（末端停止剤）及び重合触媒については、前述したものと同一ものが挙げられ、好ましいものも同じである。なお、分子量調節剤は、非水溶性有機溶媒に溶解して、濃度を好ましくは2～20質量%、より好ましくは4～15質量%、さらに好ましくは4～12質量%にして用いることが好ましい。該非水溶性有機溶媒としては、前述同様のものが挙げられ、それらの中でも、塩化メチレンが好ましい。

こうして得られた重合反応液は、連続的又は断続的に反応器から抜き取られ、通常、好ましくは下記工程（B）へ移行する。

[0040] （工程（B））

工程（B）は、工程（A）で抜き取った重合反応液（つまり、工程（a-2）後に抜き取った重合反応液）を水相と非水溶性有機溶媒相とに分離する

工程である。分離する方法に特に制限は無く、静置分離でもよいが、水相と非水溶性有機溶媒相との分離状態を良好にする観点から、遠心分離を行なうことが好ましい。遠心分離条件に特に制限は無いが、通常、回転速度は1,000～3,000 rpm程度であることが好ましい。

上記分離後に得られた非水溶性有機溶媒相は、微量の二価フェノール性化合物を含有していることが多いため、該非水溶性有機溶媒相をアルカリ水溶液で洗浄（以下、アルカリ洗浄と称することがある。）することが好ましい。アルカリ水溶液に用いるアルカリ性化合物は、工程（A）にて使用したものと同一ものが挙げられ、同一ものを使用することが好ましい。アルカリ水溶液で洗浄した後、水相と非水溶性有機溶媒相とに分離する。この際も、分離する方法に特に制限は無く、静置分離でもよいが、水相と非水溶性有機溶媒相との分離状態を良好にする観点から、前記回転速度にて遠心分離を行なうことが好ましい。洗浄に使用するアルカリ水溶液の量に特に制限は無いが、洗浄効果と排水発生量低減の観点から、全液体中の5～40体積%程度であることが好ましく、より好ましくは5～30体積%、さらに好ましくは10～20体積%である。40体積%以下であれば、連続相が有機相から水相に転換せず、有機相からの抽出効率を高く維持することができる。

工程（B）で得られた水相には、二価フェノール性化合物やアルカリ性化合物が含まれているため、製造コストの観点から、該水相を工程（A）、特に前記工程（a-1）に再利用することが好ましい。

該工程（B）の後、下記工程（C）へ移行することが好ましい。

[0041]（工程（C））

工程（C）は、工程（B）で分離した非水溶性有機溶媒相を酸性水溶液で洗浄（以下、酸洗浄と称することがある。）した後、水相と非水溶性有機溶媒相とに分離する工程である。該酸洗浄によって、工程（B）で分離した非水溶性有機溶媒相に含まれることのある重合触媒や微量のアルカリ性化合物を除去することができる。なお、分離する方法に特に制限は無く、静置分離でよい。酸性水溶液の調製に用いる酸としては、例えば塩酸、リン酸等が挙

げられ、塩酸が好ましいが、特にこれらに制限されるものではない。

上記分離によって得られる非水溶性有機溶媒相には、洗浄で用いた酸や無機物が含まれる傾向にあるため、1回以上水によって洗浄（以下、水洗と称することがある。）することが好ましい。ここで、非水溶性有機溶媒相の清浄度は、洗浄後の水相の電気伝導度により評価できる。目標とする電気伝導度は、好ましくは 1 mS/m 以下、より好ましくは 0.5 mS/m 以下である。水で洗浄した後、水相と非水溶性有機溶媒相とに分離する。この際も、分離する方法に特に制限は無く、静置分離でよい。

[0042] 工程（C）で分離した水相（水洗後の水相も含む。）には、PC-POSや場合によっては重合触媒等が含まれているため、非水溶性有機溶媒にてこれを抽出し、抽出液の一部又は全部を、適宜、二酸化炭素除去のための脱揮工程や蒸留精製工程を経てから、工程（A）、特に前記工程（a-2）に再利用することが好ましい。脱揮工程については、特開2005-60599号公報に記載の方法を採用できる。

[0043] 工程（C）を経て得られた非水溶性有機溶媒相を、濃縮し〔濃縮工程〕、粉碎し〔粉碎工程〕、乾燥する〔乾燥工程〕ことによって、又はさらに造粒する〔造粒工程〕ことによって、PC-POSを得ることができる。濃縮工程にて除去された非水溶性有機溶媒は、工程（A）に再利用したり、洗浄工程において分離された水相からPC-POS等の有機物を抽出する溶媒として再利用することが好ましい。乾燥工程では、通常、減圧下に $80\sim 160$ ℃程度で乾燥させることが好ましい。

なお、濃縮工程で得られる非水溶性有機溶媒相も工程（A）に再利用することが好ましい。

また、前述したように、工程（a-1）で得られた反応混合液から分離した水相及び工程（C）における酸性水溶液による洗浄後に分離して得られる水相の少なくとも一方（好ましくは両方）を、非水溶性有機溶媒で抽出し、得られた抽出液を工程（a-2）で使用する非水溶性有機溶媒の一部又は全部として利用する排水処理工程を有することが好ましい。

その他にも、本発明の製造方法は、非水溶性有機溶媒の蒸留精製工程や、非水溶性有機溶媒中の二酸化炭素除去のための脱揮工程等を有することが好ましい。

[0044] なお、本発明の製造方法に用いる反応器としては、流体を攪拌できるものであれば特に制限はなく、管型、塔型及び槽型のいずれでもよい。中でも、全体的に小型の設備にし易いという観点から、管型の反応器が好ましい。管型の反応器としては、例えば、パイプラインホモキサー等の攪拌装置を好ましく用いることができる。

また、配管を合流させることによって配管内で混合させる場合には、スタティックミキサー等でよく混合することが好ましい。

[0045] 本発明の製造方法によって得られるPC-POSは、全光線透過率が60%以上、好ましくは70%以上であり、おおよそ、70~92%である。全光線透過率は、より優れたものでは、88%以上、さらには89%以上となる。

また、ヘーズは、40%以下であり、おおよそ、0.1~40%である。ヘーズは、より優れたものでは、20%以下、さらには3%以下、特に優れたものでは1%以下となる。

さらに、耐衝撃強度は、60kJ/m²以上であり、おおよそ、60~80kJ/m²である。耐衝撃強度としては、より優れたものでは、70kJ/m²以上となる。

なお、上記全光線透過率、ヘーズ、耐衝撃強度の値は、いずれも実施例に記載の測定方法に従って測定した値である。

実施例

[0046] 本発明の実施例をさらに説明する。なお、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。ここで、各例において、ポリジメチルシロキサン(PDMS)残基の量、粘度数、粘度平均分子量(M_v)、未反応PDMS量、PDMSの反応率、全光線透過率、ヘーズ及び耐衝撃強度は、以下の方法によって求めた。

[0047] (1. ポリジメチルシロキサン (PDMS) 残基の量)

NMR測定によって、PDMSのメチル基のプロトンに着目して求めた。

(2. 未反応PDMS量の算出方法)

(i)各例で得られたポリカーボネート-ポリジメチルシロキサン共重合体6gを塩化メチレン50mlに溶解した溶液に、アセトン50ml及びn-ヘキサン150mlを添加して混合した後、30分間静置した。

(ii)濾紙 (No. 5A) を用いて吸引ろ過によりろ液を回収し、回収したろ液を濃縮乾固し、得られた乾固物の重量を測定した。得られた乾固物を重クロロホルムに溶解し、¹H-NMR測定を行なった。未反応のフェノール変性ポリジメチルシロキサンの水酸基のオルト位のプロトン ($\delta 6.7 \text{ ppm}$) の積分値 x 、メチレン鎖に帰属されるプロトン ($\delta 0.6 \text{ ppm}$) の積分値 y から、下記式により、未反応PDMSの割合 z (%) を算出した。

$$z = 2 \times x \div y \times 100$$

(iii)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にフェノール変性ポリジメチルシロキサンを150~2000ppm添加した標準試料を別途用意し、上記同様の操作を行なうことで、 z と未反応PDMS量 (ppm, =フェノール変性ポリジメチルシロキサン添加量) との関係式を求めた。

(ii)で求めた z と(iii)で求めた関係式から、未反応PDMS量 (ppm) を算出した。

なお、上記ppmは、いずれも質量ppmを意味する。

(3. 粘度数)

ISO 1628-4 (1999) に準拠して粘度数を測定した。

(4. 粘度平均分子量 (M_v) の測定方法)

ウベローデ型粘度管にて、20℃における塩化メチレン溶液の極限粘度 [η] を測定し、次の関係式 (Schneilの式) より計算した。

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} \times M_v^{0.83}$$

[0048] (5. 全光線透過率及びヘーズの測定方法)

各例で得られたポリカーボネート-ポリジメチルシロキサン共重合体のフレイク100質量部、酸化防止剤として「IRGAFOS 168」（商品名、（株）BASF製）を約0.1質量部混合し、ベント付き40mmφの単軸押出機を用いて、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120℃で8時間乾燥した後、射出成形機を用いて、成形温度280℃、金型温度80℃で射出成形して、厚み1mm、2mm、3mmの三段プレートを得、全光線透過率についてはISO13468に従い、ヘーズについてはISO14782に従い、厚み3mm部分をn=3で測定して平均値を求めた。

（6. 耐衝撃強度の測定方法）

上記5. に記載の方法に従って得られたペレットを120℃で8時間乾燥した後、射出成形機を用いて、成形温度280℃、金型温度80℃で射出成形してテストピースを得、ASTM-D256に準拠し、23℃におけるノッチ付きアイゾッド衝撃強さを測定し、耐衝撃性の指標とした。

[0049] <合成例1>ポリカーボネートオリゴマー溶液の製造（工程（A）-工程（a-1））

ビスフェノールAの溶解槽にて、5.6質量%水酸化トリウム水溶液に、後から溶解するビスフェノールAに対して2,000質量ppmの亜二チオン酸ナトリウムを加え、これにビスフェノールA濃度が13.5質量%になるようにビスフェノールAを溶解し、ビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液を調製した。

前記溶解槽で調製したビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液40L/hr、塩化メチレン15L/hr、ホスゲン4.0kg/hrの流量で、内径6mm、管長30m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40Lのバッフル付き槽型反応器へ連続的に導入され、ここにさらにビスフェノールAの水酸化ナ

トリウム水溶液 2.8 L/h r、25 質量%水酸化ナトリウム水溶液 0.07 L/h r、水 17 L/h r、1 質量%トリエチルアミン水溶液を 0.64 L/h r の流量で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溶液（塩化メチレン溶液）は、濃度 324 g/L、クロロホーマート基濃度 0.70 mol/L であった。また、ポリカーボネートオリゴマーの重量平均分子量（Mw）は 1,190 であった。

なお、重量平均分子量（Mw）は、展開溶媒として THF（テトラヒドロフラン）を用い、GPC [カラム：TOSOH TSK-GEL MULTIPORE HXL-M（2本）+Shodex KF801（1本）、温度 40℃、流速 1.0 ml/分、検出器：RI] にて、標準ポリスチレン換算分子量（重量平均分子量：Mw）として測定した。

[0050] <実施例 1>

図 3 に示す製造装置を用いて、ポリカーボネート-ポリジメチルシロキサン共重合体を連続的に製造した。具体的には以下の通りである。

（工程（A）-（a-2）-予備重合）

表 1 に示す流量で、合成例 1 で製造したポリカーボネートオリゴマー（PCO）溶液と、塩化メチレン（MC）を配管内で混合（ポリカーボネートオリゴマーの濃度：221 g/L）してから、ジメチルシロキサン単位の繰り返し数（n）が 90 であるアリルフェノール末端変性ポリジメチルシロキサンの 20 質量%塩化メチレン溶液を加えて配管内で混合し、その後、スタティックミキサーでよく混合した後、混合液を熱交換器により 19~22℃に冷却した。

冷却した混合液に、トリエチルアミン（TEA）の 1 質量%塩化メチレン溶液を配管内で混合し、その後、スタティックミキサーでよく混合した後、反応器（Rx-1）直前で 8.0 質量%水酸化ナトリウム水溶液（NaOH

水溶液-1)を加え、反応器(Rx-1)にて塩化メチレン相を連続相としながら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PDMSの反応(予備重合)を行った。なお、反応器(Rx-1)はタービン翼を供えたミキサー「パイプラインホモミキサー」〔特殊機化工業(株)製〕であり、回転数4,400rpmで運転した。

[0051] (工程(A)-(a-2)-本重合)

反応器(Rx-1)を出た予備重合液を熱交換器で17~20℃まで冷却した後、反応器(Rx-2)の直前で、まずはトリエチルアミンの1質量%水溶液(TEA水溶液)を加え、次いで、ビスフェノールA(BPA)の水酸化ナトリウム水溶液(BPNa水溶液)〔合成例1においてビスフェノールAの溶解槽にて調製したもの〕と15質量%水酸化ナトリウム水溶液(NaOH水溶液-2)とを合流させてスタティックミキサーでよく混合(表1中では「事前混合」と称する。)した後、さらにp-tert-ブチルフェノール(PTBP)の8質量%塩化メチレン溶液を加えて配管内で混合したものを加えて、反応器(Rx-2)にて重合反応(本重合)を行った。反応器(Rx-2)入口の水相比は27.6体積%であった。なお、反応器(Rx-2)はタービン翼を供えたミキサー「パイプラインホモミキサー」〔特殊機化工業(株)製〕であり、回転数4,400rpmで運転した。

反応器(Rx-2)を出た重合反応液は、反応器(Rx-3)と反応器(Rx-4)に順次導き、温度を38℃以下に制御しながら重合反応を完結させた。反応器(Rx-3)はオリフィスプレートと冷却ジャケットを有する反応器であり、反応器(Rx-4)は冷却ジャケットを有する塔型の5段反応器である。

[0052] (工程(B)及び(C))

反応器(Rx-4)から採取した重合反応液35Lと希釈用の塩化メチレン10Lを、邪魔板及びパドル型攪拌翼を備えた50L槽型洗浄槽に仕込み、240rpmで10分間攪拌した後、1時間静置することでポリカーボネート-ポリジメチルシロキサン共重合体を含む有機相と過剰のビスフェノー

ルA及び水酸化ナトリウム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-ポリジメチルシロキサン共重合体の塩化メチレン溶液を、該溶液に対して順次、15容積%の0.03mol/L水酸化ナトリウム水溶液、0.2mol/L塩酸で洗浄した。次いで純水で洗浄を繰り返し、洗浄後の水相中の電気伝導度が0.1mS/m以下になるようにした。

(濃縮工程及び乾燥工程)

こうして得られたポリカーボネート-ポリジメチルシロキサン共重合体の塩化メチレン溶液を濃縮した後、粉碎し、減圧下に120℃で乾燥した。

上記のようにして得られたポリカーボネート-ポリジメチルシロキサン共重合体の各物性について表2に示す。

[0053] <実施例2>

実施例1において、各原料・試薬の流量を表1の通りに変更した以外は同様に操作を行った。得られたポリカーボネート-ポリジメチルシロキサン共重合体の各物性について表2に示す。

[0054] <実施例3> 槽型反応器での反応

合成例1で製造したポリカーボネートオリゴマー(PCO)溶液と、塩化メチレン(MC)を配管内で混合(ポリカーボネートオリゴマーの濃度:223g/L)した混合液と、ジメチルシロキサン単位の繰り返し数nが90であるアリルフェノール末端変性ポリジメチルシロキサンの20質量%塩化メチレン溶液、トリエチルアミン(TEA)の1質量%塩化メチレン溶液と、6.4質量%水酸化ナトリウム水溶液(NaOH水溶液-1)を、邪魔板及びパドル翼を備えた内容積50Lの槽型反応器(Rx-5)に導入し、300rpmで溶液を攪拌し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PDMSの反応(予備重合)を行った。

予備重合液を反応器(Rx-5)から抜き出し、熱交換器にて17~20℃まで冷却した。冷却後の予備重合液と、トリエチルアミン(TEA)の1質量%水溶液、ビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液(BPNa水溶

液) [合成例1においてビスフェノールAの溶解槽にて調製したもの]と15質量%水酸化ナトリウム水溶液(NaOH水溶液-2)を合流させてスタティックミキサーでよく混合した後、さらにp-tert-ブチルフェノール(PTBP)の8質量%塩化メチレン溶液を加えて配管内で混合したものを、内容積50Lの槽型反応器(Rx-6)に導入し、300rpmで溶液を攪拌し塩化メチレン相を連続相としながら重合反応(本重合)を行った。槽型反応器内の温度を38℃以下に制御しながら重合反応を完結させた。

分離工程以降は実施例1と同様に操作を行った。得られたポリカーボネート-ポリジメチルシロキサン共重合体の各物性について表2に示す。

[0055] <実施例4>

実施例1において、アリルフェノール末端変性ポリジメチルシロキサン(PDMS)のジメチルシロキサン単位の繰返し数nを40に変更し、それ以外は同様に操作を行った。

得られたポリカーボネート-ポリジメチルシロキサン共重合体の各物性について表2に示す。

[0056] <比較例1>

実施例1において、予備重合反応の反応器(Rx-1)を出た予備重合液を17~20℃まで冷却した後、トリエチルアミン(TEA)の1質量%水溶液を加え、その後、ビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液(BPNa水溶液) [合成例1においてビスフェノールAの溶解槽にて調製したもの]にp-tert-ブチルフェノール(PTBP)の8質量%塩化メチレン溶液を加えて配管内で混合したものを加え、反応器(Rx-2)の直前で15質量%水酸化ナトリウム水溶液(NaOH水溶液-2)を加えて(表1中では「分割混合」と称する。)、反応器(Rx-2)にて重合反応(本重合)を行った。それ以外は、実施例1と同様に操作を行った。

得られたポリカーボネート-ポリジメチルシロキサン共重合体の各物性について表2に示す。

[0057] <比較例2>

実施例2において、予備重合反応の反応器（R x - 1）を出た予備重合液を17～20℃まで冷却した後、トリエチルアミン（TEA）の1質量%水溶液を加え、その後、ビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液（BPN a水溶液）〔合成例1においてビスフェノールAの溶解槽にて調製したもの〕にp-tert-ブチルフェノール（PTBP）の8質量%塩化メチレン溶液を加えて配管内で混合したものを加え、反応器（R x - 2）の直前で15質量%水酸化ナトリウム水溶液（NaOH水溶液-2）を加えて、反応器（R x - 2）にて重合反応（本重合）を行った。それ以外は実施例1と同様に操作を行った。

得られたポリカーボネート-ポリジメチルシロキサン共重合体の各物性について表2に示す。

[0058] <比較例3>

比較例2において、各原料・試薬の流量を表1の通りに変更した以外は同様に操作を行った。

得られたポリカーボネート-ポリジメチルシロキサン共重合体の各物性について表2に示す。

[0059] <比較例4>

実施例3において、予備混合液を反応器（R x - 5）から抜き出し、熱交換器にて17～20℃まで冷却した後、トリエチルアミン（TEA）の1質量%水溶液を加え、その後、ビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液（BPN a水溶液）〔合成例1においてビスフェノールAの溶解槽にて調製したもの〕にp-tert-ブチルフェノール（PTBP）の8質量%塩化メチレン溶液を加えて配管内で混合したものを加え、反応器（R x - 2）の直前で15質量%水酸化ナトリウム水溶液（NaOH水溶液-2）を加えて、反応器（R x - 6）にて重合反応（本重合）を行った。それ以外は実施例3と同様に操作を行った。

得られたポリカーボネート-ポリジメチルシロキサン共重合体の各物性について表2に示す。

[0060] <比較例 5>

実施例 4 において、予備重合反応の反応器 (R x - 1) を出た予備重合液を 17~20℃まで冷却した後、トリエチルアミン (TEA) の 1 質量%水溶液を加え、その後、ビスフェノール A の水酸化ナトリウム水溶液 (BPNa 水溶液) [合成例 1 においてビスフェノール A の溶解槽にて調製したもの] に p - t - ブチルフェノール (PTBP) の 8 質量%MC 溶液を加えて配管内で混合したものを加え、反応器 (R x - 2) の直前で 15 質量%水酸化ナトリウム水溶液 (NaOH 水溶液-2) を加えて、反応器 (R x - 2) にて重合反応 (本重合) を行った。それ以外は実施例 4 と同様に操作を行った。

得られたポリカーボネート-ポリジメチルシロキサン共重合体の各物性について表 2 に示す。

[0061] [表1]

表1

		単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
PDMS単位の平均繰り返し数(n)		—	90	90	90	40	90	90	90	90	40
反応装置		—	管塔型	管塔型	槽型	管塔型	管塔型	管塔型	管塔型	槽型	管塔型
流量	PCO*1	kg/hr	26	26	26	26	26	26	26	26	26
	MC	kg/hr	12.3	12.5	12.3	12.2	12.3	12.5	12.1	12.3	12.3
	20質量% PDMS/MC	kg/hr	2.6	2.6	2.6	2.8	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
	1質量% TEA/MC	kg/hr	0.50	0.35	0.50	0.50	0.50	0.35	0.78	0.50	0.50
	NaOH水溶液-1	kg/hr	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40
	1質量% TEA/水	kg/hr	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17
	8質量% PTBP/MC	kg/hr	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	BPNa水溶液	kg/hr	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2
	NaOH水溶液-2	kg/hr	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
				事前混合	事前混合	事前混合	事前混合	分割供給	分割供給	分割供給	分割供給
PCOと合流直前の溶液中のBPA濃度	質量%	11.8	11.8	11.8	11.8	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	
NaOH濃度	質量%	7.1	7.1	7.1	7.1	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	
Rx-2入口の水相比	体積%	27.6	27.6	27.6	27.5	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	
連続相			MC相	MC相	MC相	MC相	MC相	MC相	MC相	MC相	MC相

*1 合成例1で得たポリカーボネートオリゴマー溶液 (溶媒:塩化メチレン)

注:略号は明細書に記載の通りである。

[0062]

[表2]

表2

		単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
測定 結果	PDMS残基の量	質量%	6.1	6.0	6.1	6.3	6.0	6.0	6.1	6.1	6.3
	未反応PDMS量	質量ppm	150未満	150未満	150未満	150未満	1,100	2,300	1,000	600	260
	精度数	—	47.1	47.2	47.4	47.7	47.0	47.2	47.0	47.0	47.6
	粘度平均分子量(Mv)	—	17,500	17,600	17,700	17,800	17,500	17,600	17,500	17,500	17,500
	全光線透過率	%	71.3	71.5	71.3	89.9	56.4	47.2	56.4	60.2	87.5
	ヘーズ	%	9.4	9.8	9.5	0.4	92	93	92	84	1.1
	Izod衝撃強さ(23℃)	kJ/m ²	76	76	76	77	74	54	74	74	77

[0063] 表2より、本発明の製造方法によれば、比較例1～5の様にNaOH水溶液-2を予めBPNa水溶液と混合せずに反応器(Rx-2)の直前で供給した場合に比べ、全光線透過率が高く、ヘーズが小さく、且つ耐衝撃性に優れたポリカーボネート-ポリジメチルシロキサン共重合体を得られることが分かる。

[0064] <参考例1>BPA-PCの製造

実施例3と同様の流量で、合成例1で製造したポリカーボネートオリゴマー(PCO)溶液と、塩化メチレン(MC)を配管内で混合(ポリカーボネートオリゴマーの濃度:223g/L)した混合液のみを、邪魔板及びパドル翼を備えた内容積50Lの槽型反応器(Rx-5)に導入し、300rpmで溶液を攪拌した。

以降の工程を、実施例3と同様に実施した場合と、比較例4と同様に実施した場合の2通りを試みた。その結果、ポリカーボネート系樹脂(BPA-PC)の全光線透過率は約90%、ヘーズは約0.5%となり、PDMS残基を持たないBPA-PCの製造においては、NaOH水溶液-2の供給方法による影響は実質的になかった。

産業上の利用可能性

[0065] 本発明により得られるポリオルガノシロキサン-ポリカーボネート共重合体は、電気・電子機器分野、自動車分野等様々な分野において幅広く利用が期待されている。特に、携帯電話、モバイルパソコン、デジタルカメラ、ビデオカメラ、電動工具などの筐体の材料、その他の日用品の材料などとして

も利用可能である。

符号の説明

- [0066] 1～4 反応器
- 5 ミキサー
- 6 ポリカーボネートオリゴマーの塩化メチレン溶液
- 7 塩化メチレン
- 8 アリルフェノール末端変性ポリジメチルシロキサンの塩化メチレン溶液
- 9 トリエチルアミンの塩化メチレン溶液
- 10 水酸化ナトリウム水溶液
- 11 トリエチルアミンの水溶液
- 12 ビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液
- 13 p-tert-ブチルフェノールの塩化メチレン溶液
- 14 水酸化ナトリウム水溶液

請求の範囲

[請求項1]

二価フェノール系化合物、カーボネート前駆体及びポリオルガノシロキサンを、アルカリ性化合物水溶液及び非水溶性有機溶媒の存在下に重合して得られた重合反応液を、連続的又は断続的に反応器から抜き取る工程（A）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の連続的な製造方法であって、

前記工程（A）が下記工程（a-1）及び下記工程（a-2）からなり、

該工程（a-1）と該工程（a-2）の両方に用いられる二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液を調製するための、前記二価フェノール系化合物をアルカリ性化合物水溶液に溶解する溶解槽を有し、且つ、

該工程（a-2）において、ポリカーボネートオリゴマーと二価フェノール系化合物とを混合する前に、アルカリ性化合物水溶液と前記溶解槽にて調製された二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液とを混合することを特徴とする、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の連続的な製造方法。

工程（a-1）：前記溶解槽にて調製された二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液とカーボネート前駆体とを混合して、非水溶性有機溶媒の存在下に反応させることによってポリカーボネートオリゴマーを製造する工程。

工程（a-2）：前記溶解槽にて調製された二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液と、工程（a-1）で得たポリカーボネートオリゴマーと、ポリオルガノシロキサンとを混合して、非水溶性有機溶媒の存在下に重合して得られた重合反応液を、連続的又は断続的に反応器から抜き取る工程。

[請求項2]

前記溶解槽において、二価フェノール系化合物の濃度が8～20質量％及びアルカリ性化合物の濃度が3～10質量％である二価フェノ

ール系化合物のアルカリ性化合物水溶液が調製される、請求項 1 に記載のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の連続的な製造方法。

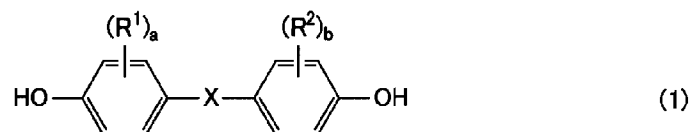
[請求項3] 前記工程 (a-2) において、アルカリ性化合物水溶液と、前記溶解槽にて調製された二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液とを混合して得られる水溶液中の二価フェノール系化合物の濃度が 5 ~ 12 質量% 及びアルカリ性化合物の濃度が 5 ~ 20 質量% である、請求項 1 又は 2 に記載のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の連続的な製造方法。

[請求項4] 前記工程 (a-2) において、前記溶解槽にて調製された二価フェノール系化合物のアルカリ性化合物水溶液と、工程 (a-1) で得たポリカーボネートオリゴマーと、ポリオルガノシロキサンと、非水溶性有機溶媒とが混合した混合液中の水含有率が 35 体積% 以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の連続的な製造方法。

[請求項5] 前記工程 (a-2) において、タービン翼を供えたミキサーにて重合を行う、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の連続的な製造方法。

[請求項6] 前記二価フェノール系化合物が下記一般式 (1) で表され、前記ポリオルガノシロキサンが下記一般式 (2) で表される、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の連続的な製造方法。

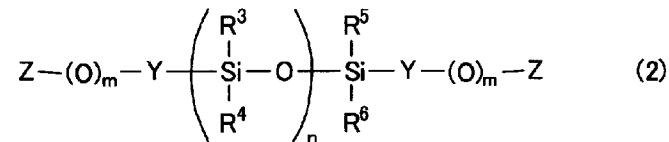
[化1]



[式中、R¹及びR²は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基を示す。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、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 又は $-CO-$ を示す。a 及び b は、それぞれ独立に 0～4 の整数を示す。]

[化2]

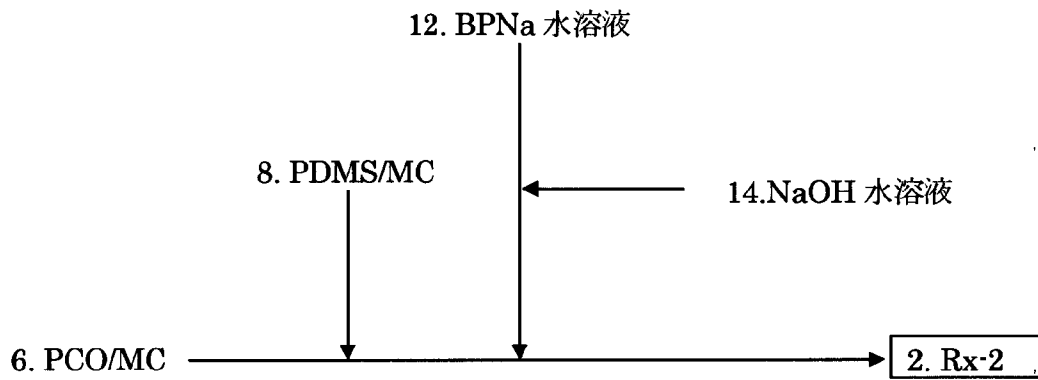


[式中、 $R^3 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基又は炭素数 6～12 のアリアル基を示す。Y は、単結合、脂肪族又は芳香族を含む有機残基を示す。n は平均繰り返し数である。Z は、ハロゲン原子、 $-R^7OH$ 、 $-R^7-Z'-R^8-OH$ 、 $-R^7COOH$ 、 $-R^7NH_2$ 、 $-COOH$ 又は $-SH$ を示し、前記 R^7 は、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のシクロアルキレン基、又は置換もしくは無置換のアリーレン基を示す。前記 R^8 は、環形成炭素数 6～12 のアリーレン基を示し、前記 Z' は、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 5～10 のシクロアルキレン基、炭素数 5～10 のシクロアルキリデン基を示す。m は、0 又は 1 を示す。]

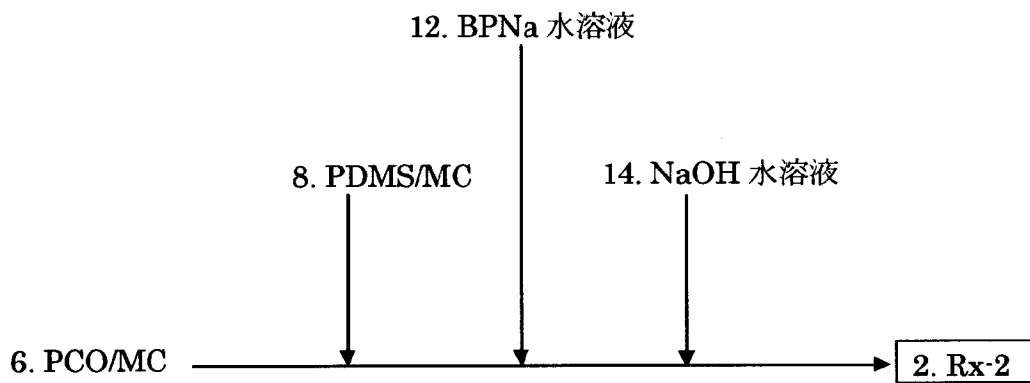
[請求項7] 前記一般式 (2) 中の n が 25～120 である、請求項 1～6 のいずれかに記載のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の連続的な製造方法。

[請求項8] 前記一般式 (2) 中の n が 70～120 である、請求項 1～6 のいずれかに記載のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の連続的な製造方法。

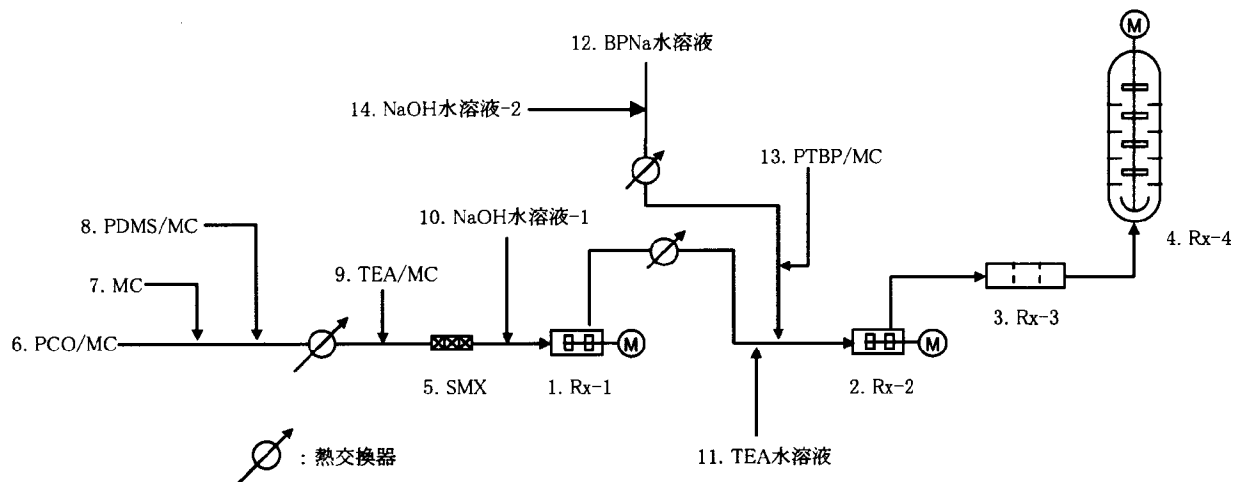
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/077673

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G64/18(2006.01) i

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)
C08G64/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-329781 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 29 November 1994 (29.11.1994), entire text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 9-208685 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 12 August 1997 (12.08.1997), entire text; all drawings (Family: none)	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 27 December, 2013 (27.12.13)	Date of mailing of the international search report 21 January, 2014 (21.01.14)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/077673

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-2907 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 09 January 2001 (09.01.2001), entire text & US 2003/0027928 A1 & DE 10050121 A & TW 570954 B	1-8
A	JP 2008-37965 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 21 February 2008 (21.02.2008), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2009-280636 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 03 December 2009 (03.12.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G64/18(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G64/18		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 6-329781 A (出光石油化学株式会社) 1994. 11. 29, 全文全図 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 9-208685 A (出光石油化学株式会社) 1997. 08. 12, 全文全図 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2001-2907 A (出光石油化学株式会社) 2001. 01. 09, 全文 & US 2003/0027928 A1 & DE 10050121 A & TW 570954 B	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 27. 12. 2013	国際調査報告の発送日 21. 01. 2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 藤井 勲 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 9 1 2 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-37965 A (出光興産株式会社) 2008.02.21, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2009-280636 A (出光興産株式会社) 2009.12.03, 全文全図 (ファミリーなし)	1-8