

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7388831号
(P7388831)

(45)発行日 令和5年11月29日(2023.11.29)

(24)登録日 令和5年11月20日(2023.11.20)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 8 L	69/00 (2006.01)	C 0 8 L	69/00
C 0 8 G	64/18 (2006.01)	C 0 8 G	64/18
C 0 8 G	77/448 (2006.01)	C 0 8 G	77/448

請求項の数 10 (全39頁)

(21)出願番号	特願2019-114588(P2019-114588)	(73)特許権者	000003001 帝人株式会社 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号
(22)出願日	令和1年6月20日(2019.6.20)	(74)代理人	100169085 弁理士 為山 太郎
(65)公開番号	特開2021-1252(P2021-1252A)	(72)発明者	粟野 明香 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内
(43)公開日	令和3年1月7日(2021.1.7)	(72)発明者	木村 太一 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内
審査請求日	令和4年3月15日(2022.3.15)	(72)発明者	丹藤 和志 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内
		(72)発明者	向井 章裕

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリカーボネート - ポリジオルガノシロキサン共重合体、その樹脂組成物、およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリカーボネート - ポリジオルガノシロキサン共重合体と、随意のポリカーボネート樹脂とを含む樹脂組成物であって、

前記共重合体が(A - 1)ポリカーボネートブロック、および(A - 2)ポリジオルガノシロキサンプロックを含み、

前記ポリカーボネートブロック(A - 1)が、下記一般式[1]で表され、前記ポリジオルガノシロキサンプロック(A - 2)が、下記一般式[3]で表され、

樹脂組成物中に、ポリジオルガノシロキサン成分が2.5 ~ 8.0重量%含有されており、かつ

以下の(i) ~ (iii)を満たす、樹脂組成物：

(i)樹脂組成物の電子線顕微鏡を用いた断面観察像において、850nm四方(722, 500nm²)の領域に最大長径が80nm以上のドメインが1 ~ 20個存在すること；及び

(ii)平均ドメインサイズが30 ~ 100nmであること；

及び

(iii)(A - 2)ポリジオルガノシロキサンプロックはアルケニルシロキサン成分を含むこと。

2～8の二価脂肪族基である。))

【請求項2】

さらに以下の(iV)を満たす、請求項1に記載の樹脂組成物：

(iV)樹脂組成物の電子線顕微鏡を用いた断面観察像において、5枚の試料切片のいずれにも、850nm四方(722, 500nm²)の領域に最大長径が400nm以上のドメインが存在しないこと。

【請求項3】

粘度平均分子量が11,000～30,000である、請求項1または2に記載の樹脂組成物。

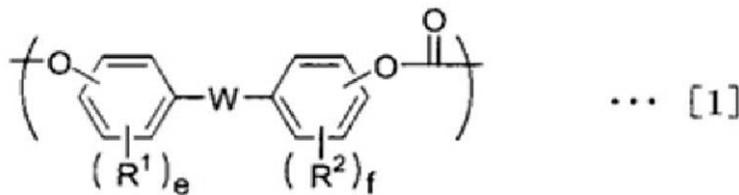
【請求項4】

前記(A-1)ポリカーボネートブロックが、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンより誘導されており、かつ前記(A-2)ポリジオルガノシロキサブロックが、(2-アリルフェノール)末端ポリジオルガノシロキサン、または(2-メトキシ-4-アリルフェノール)末端ポリジオルガノシロキサンより誘導されている、請求項1～3のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

【請求項5】

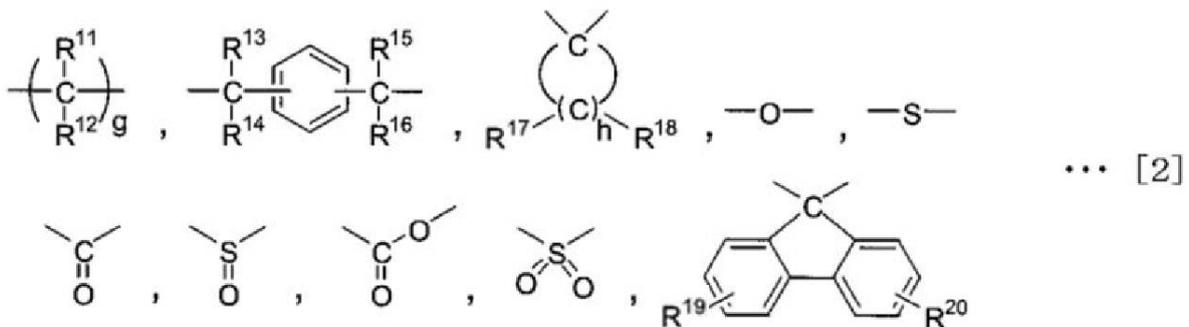
前記ポリカーボネート樹脂が、下記一般式[1]で表される、請求項1に記載の樹脂組成物：

【化4】



[(上記一般式[1]において、R¹及びR²は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～18のアルキル基、炭素原子数1～18のアルコキシ基、炭素原子数6～20のシクロアルキル基、炭素原子数6～20のシクロアルコキシ基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数6～14のアリール基、炭素原子数6～14のアリールオキシ基、炭素原子数7～20のアラルキル基、炭素原子数7～20のアラルキルオキシ基、ニトロ基、アルデヒド基、シアノ基及びカルボキシル基からなる群から選ばれる基を表し、それぞれ複数ある場合はそれらは同一でも異なっていても良く、e及びfは夫々1～4の整数であり、Wは単結合もしくは下記一般式[2]で表される基からなる群より選ばれる少なくとも一つの基である。)

【化5】



(上記一般式[2]においてR¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷及びR¹⁸は夫々独立して水素原子、炭素原子数1～18のアルキル基、炭素原子数6～14のアリール基及び炭素原子数7～20のアラルキル基からなる群から選ばれる基を表し、R¹⁹及びR²⁰は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～18のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数6～20のシクロアルキル基、炭素

10

20

30

40

50

原子数 6 ~ 20 のシクロアルコキシ基、炭素原子数 2 ~ 10 のアルケニル基、炭素原子数 6 ~ 14 のアリール基、炭素原子数 6 ~ 10 のアリールオキシ基、炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキル基、炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキルオキシ基、ニトロ基、アルデヒド基、シアノ基及びカルボキシル基からなる群から選ばれる基を表し、複数ある場合はそれらは同一でも異なっても良く、g は 1 ~ 10 の整数、h は 4 ~ 7 の整数である。)]

【請求項 6】

アルケニルシロキサン成分含有量が、樹脂組成物の全重量を基準にして 0.01 ~ 3 重量% である請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

【請求項 7】

- 50 に冷却した際のノッチ付シャルピー衝撃強度が 30 kJ/m² 以上である請求項 1 ~ 6 に記載の樹脂組成物。

10

【請求項 8】

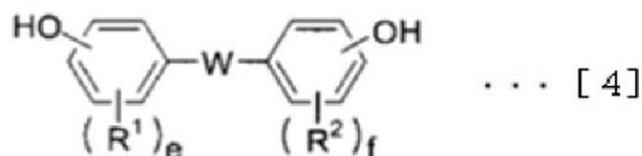
請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の樹脂組成物から形成された、成形品。

【請求項 9】

以下の工程 (a) および (b) を含む、請求項 1 に記載の樹脂組成物の製造方法：

(a) 水に不溶性の有機溶媒とアルカリ水溶液との混合液中において、下記式 [4] で表される二価フェノール (I) とホスゲンとを反応させ、末端クロロホーマート基を有するカーボネートオリゴマーを含有する溶液を調製すること

【化 6】



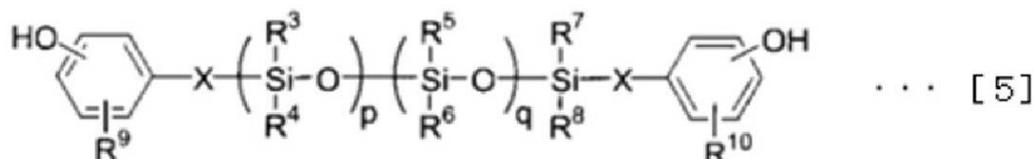
20

(式中、R¹及びR²は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 18 のアルコキシ基、炭素原子数 6 ~ 20 のシクロアルキル基、炭素原子数 6 ~ 20 のシクロアルコキシ基、炭素原子数 2 ~ 10 のアルケニル基、炭素原子数 6 ~ 14 のアリール基、炭素原子数 6 ~ 14 のアリールオキシ基、炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキル基、炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキルオキシ基、ニトロ基、アルデヒド基、シアノ基及びカルボキシル基からなる群から選ばれる基を表し、それぞれ複数ある場合はそれらは同一でも異なっても良く、e 及び f は夫々 1 ~ 4 の整数であり、W は単結合もしくは一般式 [2] で表される基からなる群より選ばれる少なくとも一つの基である。) ; および

30

(b) 次に、該溶液を攪拌しながら、下記式 [5] で表されるヒドロキシアリール末端ポリオルガノシロキサン (II) および随意的別のヒドロキシアリール末端ポリオルガノシロキサン (II) を加え、ヒドロキシアリール末端ポリオルガノシロキサン (II) とカーボネートオリゴマーとを界面重合させること

【化 7】



40

(式中、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、夫々独立に水素原子、炭素原子数 1 ~ 12 のアルキル基又は炭素原子数 6 ~ 12 の置換若しくは無置換のアリール基であり、R³、R⁴、R⁷、R⁸のうち少なくとも一つは炭素原子数 2 ~ 10 のアルケニル基であり、R⁹及びR¹⁰は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 10 のアルコキシ基であり、p は自然数であり、q は 0 又は自然数であ

50

り、平均鎖長 $p + q$ は $1 \sim 100$ の自然数である。X は炭素原子数 $2 \sim 8$ の二価脂肪族基である。))

ここで、前記二価フェノール (I) とヒドロキシアリール末端ポリジオルガノシロキサン (II) の二価フェノール総量 1 モル当たり、水に不溶性の有機溶媒を、8 モル以上 12 モル未満で使用すること。

【請求項 10】

前記二価フェノール (I) とヒドロキシアリール末端ポリジオルガノシロキサン (II) の二価フェノールの総量 1 モル当たり、水に不溶性の有機溶媒を 8 モル以上 9.5 モル未満として界面重縮合反応を開始した後、さらに水に不溶性の有機溶媒を前記二価フェノール (I) とヒドロキシアリール末端ポリジオルガノシロキサン (II) の二価フェノールの総量 1 モル当たり 2 モル以上添加する、請求項 9 に記載の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリカーボネート - ポリジオルガノシロキサン共重合体 (以下、「PC - POS 共重合体」と略することがある) または樹脂組成物、および該樹脂組成物の製造方法に関するものである。さらに詳細には、優れた耐衝撃性、特に極低温下での耐衝撃性および耐薬品性を具備する PC - POS 共重合体または樹脂組成物、および該樹脂組成物の製造方法に関する。

【背景技術】

20

【0002】

ポリカーボネートは、耐衝撃性に優れ、高い耐熱性を有するので、光学部品、電気・電子機器分野、自動車分野において幅広く使用されている。更に、昨今の用途分野拡大に対応するため、ビスフェノール A (以下 BPA と略称) などの一般的なモノマー原料に各種の共重合モノマー単位を導入した共重合ポリカーボネートの開発が進められている。中でも、BPA とポリジオルガノシロキサンモノマーからなる PC - POS 共重合体は難燃性や耐衝撃性に優れることが知られており、多くの文献が開示されている (特許文献 1 ~ 3)。

【0003】

PC - POS 共重合体の耐衝撃性、特に低温下での耐衝撃性を改善する方法として、用いるポリジオルガノシロキサン構造中の鎖長に着目し、鎖長の長いポリジオルガノシロキサンを用いる方法が開示されている (特許文献 4 ~ 5)。

30

【0004】

また、特許文献 6 には、成形品中で形成されるシロキサンドメインサイズに着目し、光線透過率の相違する 2 種類の PC - POS 共重合体を適当に配合することによって一定の透明性と耐衝撃性を両立する方法が開示されている。

【0005】

特許文献 7 には、鎖長の長いポリジオルガノシロキサンおよび鎖長の短いポリジオルガノシロキサンを原料とした PC - POS 共重合体を含むポリカーボネート樹脂組成物の製造方法が開示され、同様に一定の透明性と耐衝撃性を両立した例が示されている。

40

【0006】

しかしながら、これまでの PC - POS 共重合体あるいは PC - POS 共重合体を含むポリカーボネート樹脂組成物は、いずれも耐衝撃性、特に高緯度圏や山岳部などの高所地まで想定した極低温下での耐衝撃性における性能は不十分であり、さらに高い耐薬品性、塗装耐久性まで両立させた PC - POS 共重合体あるいは PC - POS 共重合体を含むポリカーボネート樹脂組成物は得ることができていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】特開平 5 - 186675 号公報

50

【文献】特開平 5 - 2 4 7 1 9 5 号公報

【文献】特許第 2 6 6 2 3 1 0 号公報

【文献】W O 9 1 / 0 0 8 8 5 号公報

【文献】特開 2 0 1 2 - 2 4 6 4 3 0 号公報

【文献】特表 2 0 0 6 - 5 2 3 2 4 3 号公報

【文献】特開 2 0 1 5 - 1 6 3 7 2 2 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、優れた耐衝撃性、特に極低温下での耐衝撃性および耐薬品性を具備する PC - POS 共重合またはポリカーボネート樹脂組成物を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らはこの目的を達成せんとして鋭意研究を重ねた結果、下記構成によって、上記課題を解決することができることを見出し本発明に到達した。

【0010】

(構成 1)

ポリカーボネート - ポリジオルガノシロキサン共重合体と、随意的ポリカーボネート樹脂とを含む前記共重合体またはその樹脂組成物であって、

前記共重合体が (A - 1) ポリカーボネートブロック、および (A - 2) ポリジオルガノシロキサンプロックを含み、

20

前記共重合体またはその樹脂組成物中に、ポリジオルガノシロキサン成分が 2 . 5 ~ 8 . 0 重量% 含有されており、かつ

以下の (i) ~ (iii) を満たす、前記共重合体またはその樹脂組成物：

(i) 前記共重合体またはその樹脂組成物の電子線顕微鏡を用いた断面観察像において、850 nm 四方 (722 , 500 nm²) の領域に最大長径が 80 nm 以上のドメインが 1 ~ 20 個存在すること；

及び

(ii) 平均ドメインサイズが 30 ~ 100 nm であること；

及び

(iii) (A - 2) ポリジオルガノシロキサンプロックはアルケニルシロキサン成分を含むこと。

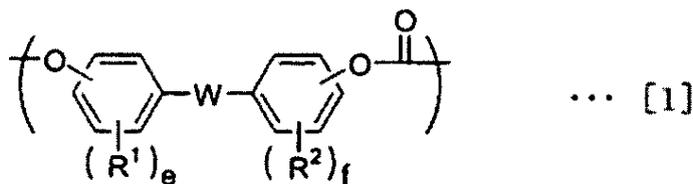
30

【0011】

(構成 2)

前記 (A - 1) ポリカーボネートブロックが、下記一般式 [1] で表される、構成 1 に記載の共重合体またはその樹脂組成物：

【化 1】



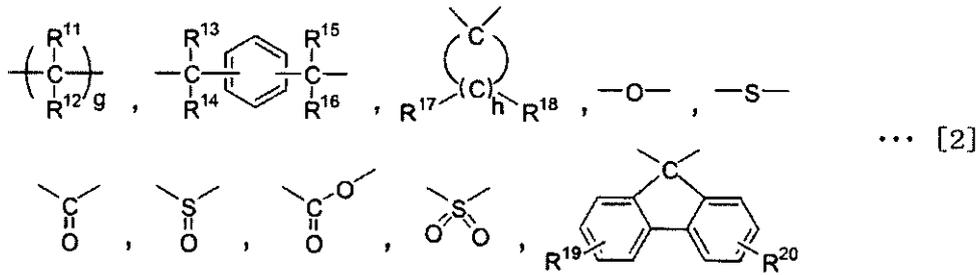
40

[(上記一般式 [1] において、R¹ 及び R² は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 18 のアルコキシ基、炭素原子数 6 ~ 20 のシクロアルキル基、炭素原子数 6 ~ 20 のシクロアルコキシ基、炭素原子数 2 ~ 10 のアルケニル基、炭素原子数 6 ~ 14 のアリール基、炭素原子数 6 ~ 14 のアリールオキシ基、炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキル基、炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキルオキシ基、ニトロ基、アルデヒド基、シアノ基及びカルボキシル基からなる群から選ばれる基を表

50

し、それぞれ複数ある場合はそれらは同一でも異なっていても良く、e及びfは夫々1～4の整数であり、Wは単結合もしくは下記一般式[2]で表される基からなる群より選ばれる少なくとも一つの基である。)

【化2】



10

(上記一般式[2]においてR¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷及びR¹⁸は夫々独立して水素原子、炭素原子数1～18のアルキル基、炭素原子数6～14のアリール基及び炭素原子数7～20のアラルキル基からなる群から選ばれる基を表し、R¹⁹及びR²⁰は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～18のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数6～20のシクロアルキル基、炭素原子数6～20のシクロアルコキシ基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数6～14のアリール基、炭素原子数6～10のアリールオキシ基、炭素原子数7～20のアラルキル基、炭素原子数7～20のアラルキルオキシ基、ニトロ基、アルデヒド基、シアノ基及びカルボキシル基からなる群から選ばれる基を表し、複数ある場合はそれらは同一でも異なっていても良く、gは1～10の整数、hは4～7の整数である。)

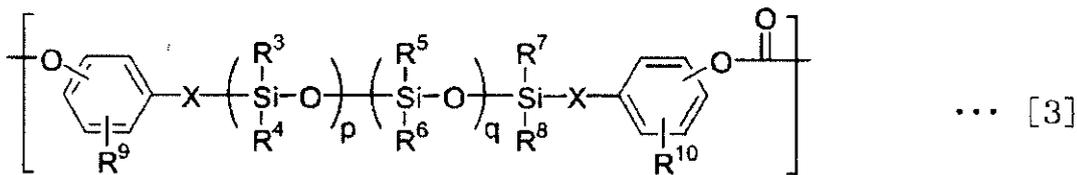
20

【0012】

(構成3)

前記(A-2)ポリジオルガノシロキサンプロックが下記一般式[3]で表されるポリジオルガノシロキサンプロックを含む、構成1または2に記載の共重合体またはその樹脂組成物:

【化3】



30

(上記一般式[3]において、R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷及びR⁸は、夫々独立に水素原子、炭素原子数1～12のアルキル基又は炭素原子数6～12の置換若しくは無置換のアリール基であり、R³, R⁴, R⁷, R⁸のうち少なくとも一つは炭素原子数2～10のアルケニル基であり、R⁹及びR¹⁰は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基であり、pは自然数であり、qは0又は自然数であり、平均鎖長p+qは1～1000の自然数である。Xは炭素原子数2～8の二価脂肪族基である。)

40

【0013】

(構成4)

さらに以下の(iV)を満たす、構成1～3いずれか一項に記載の共重合体またはその樹脂組成物:

(iV)前記共重合体またはその樹脂組成物の電子線顕微鏡を用いた断面観察像において、5枚の試料切片のいずれにも、850nm四方(722, 500nm²)の領域に最大長径が400nm以上のドメインが存在しないこと。

(構成5)

50

粘度平均分子量が11,000~30,000である、構成1~4いずれか一項に記載の共重合体またはその樹脂組成物。

(構成6)

前記(A-1)ポリカーボネートブロックが、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンより誘導されており、かつ前記(A-2)ポリジオルガノシロキサンプロックが、(2-アリルフェノール)末端ポリジオルガノシロキサン、または(2-メトキシ-4-アリルフェノール)末端ポリジオルガノシロキサンより誘導されている、構成1~5のいずれか一項に記載の共重合体またはその樹脂組成物。

(構成7)

100~1重量%の前記共重合体と、0~99重量%の前記ポリカーボネート樹脂とを含む、構成1~6のいずれか一項に記載の共重合体またはその樹脂組成物。

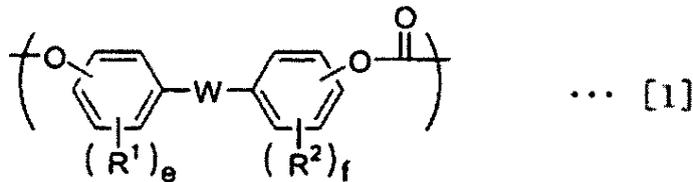
10

【0014】

(構成8)

前記ポリカーボネート樹脂が、下記一般式[1]で表される、構成7に記載の樹脂組成物：

【化4】

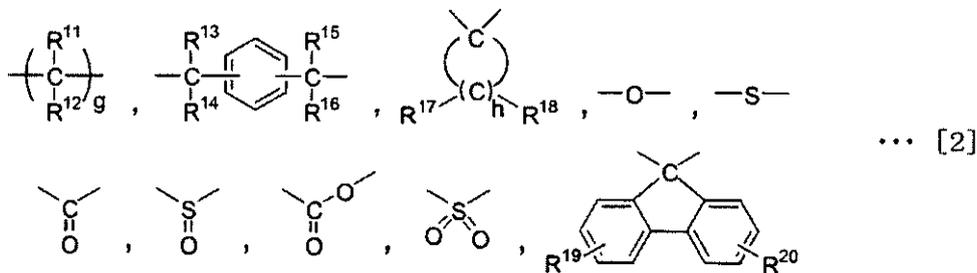


20

[(上記一般式[1]において、R¹及びR²は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~18のアルキル基、炭素原子数1~18のアルコキシ基、炭素原子数6~20のシクロアルキル基、炭素原子数6~20のシクロアルコキシ基、炭素原子数2~10のアルケニル基、炭素原子数6~14のアリール基、炭素原子数6~14のアリールオキシ基、炭素原子数7~20のアラルキル基、炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基、ニトロ基、アルデヒド基、シアノ基及びカルボキシル基からなる群から選ばれる基を表し、それぞれ複数ある場合はそれらは同一でも異なっても良く、e及びfは夫々1~4の整数であり、Wは単結合もしくは下記一般式[2]で表される基からなる群より選ばれる少なくとも一つの基である。)

30

【化5】



40

(上記一般式[2]においてR¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷及びR¹⁸は夫々独立して水素原子、炭素原子数1~18のアルキル基、炭素原子数6~14のアリール基及び炭素原子数7~20のアラルキル基からなる群から選ばれる基を表し、R¹⁹及びR²⁰は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~18のアルキル基、炭素原子数1~10のアルコキシ基、炭素原子数6~20のシクロアルキル基、炭素原子数6~20のシクロアルコキシ基、炭素原子数2~10のアルケニル基、炭素原子数6~14のアリール基、炭素原子数6~10のアリールオキシ基、炭素原子数7~20のアラルキル基、炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基、ニトロ基、アルデヒド基、シ

50

アノ基及びカルボキシル基からなる群から選ばれる基を表し、複数ある場合はそれらは同一でも異なっても良く、g は 1 ~ 10 の整数、h は 4 ~ 7 の整数である。)]

【 0 0 1 5 】

(構成 9)

アルケニルシロキサン成分含有量が、共重合体またはその樹脂組成物の全重量を基準にして 0 . 0 1 ~ 3 重量% である構成 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の共重合体またはその樹脂組成物。

(構成 1 0)

- 5 0 に冷却した際のノッチ付シャルピー衝撃強度が 3 0 k J / m ² 以上である構成 1 ~ 9 に記載の共重合体またはその樹脂組成物。

(構成 1 1)

構成 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載の共重合体またはその樹脂組成物から形成された、成形品。

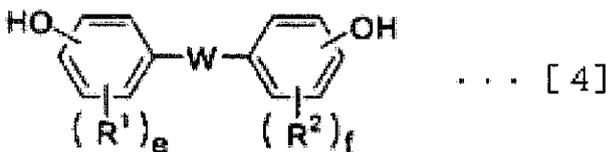
【 0 0 1 6 】

(構成 1 2)

以下の工程 (a) および (b) を含む、構成 3 に記載の共重合体または樹脂組成物の製造方法：

(a) 水に不溶性の有機溶媒とアルカリ水溶液との混合液中において、下記式 [4] で表されるに二価フェノール (I) とホスゲンとを反応させ、末端クロロホーメート基を有するカーボネートオリゴマーを含有する溶液を調整すること

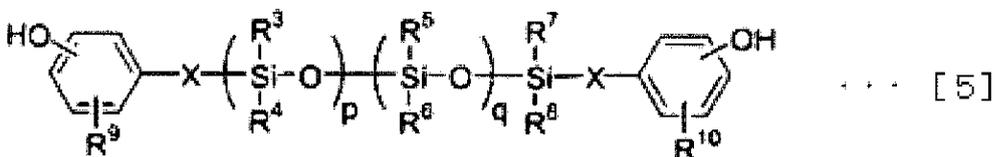
【 化 6 】



(式中、R ¹、R ²、e、f および W は、前記と同じである。) ; および

(b) 次いで、該溶媒を攪拌しながら、下記式 [5] で表されるヒドロキシアリール末端ポリジオルガノシロキサン (I I) および随意的別のヒドロキシアリール末端ポリジオルガノシロキサン (I I) を加え、ヒドロキシアリール末端ポリジオルガノシロキサン (I I) とカーボネートオリゴマーとを界面重合させること

【 化 7 】



(式中 R ³ ~ R ^{1 0}、X、p、q は前記と同じである。)

ここで、前記二価フェノール (I) とヒドロキシアリール末端ポリジオルガノシロキサン (I I) の二価フェノール総量 1 モル当たり、水に不溶性の有機溶媒を、8 モル以上 1 2 モル未満で使用すること。

【 0 0 1 7 】

(構成 1 3)

前記二価フェノール (I) とヒドロキシアリール末端ポリジオルガノシロキサン (I I) の二価フェノールの総量 1 モル当たり、水に不溶性の有機溶媒を 8 モル以上 9 . 5 モル未満として界面重縮合反応を開始した後、さらに水に不溶性の有機溶媒を前記二価フェノール (I) とヒドロキシアリール末端ポリジオルガノシロキサン (I I) の二価フェノールの総量 1 モル当たり 2 モル以上添加する、構成 1 2 に記載の製造方法。

10

20

30

40

50

【発明の効果】

【0018】

本発明のPC-POS共重合体またはポリカーボネート樹脂組成物は、優れた耐衝撃性、特に極低温下での耐衝撃性および耐薬品性を具備し、またさらに高い塗装耐久性も具備するためその奏する産業上の効果は格別である。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】実施例1で観察した幅10mm、長さ80mm、厚みが4.0mmの成形片のゲートから15mm、側端部より5mmの交点の深さ2mmの部分における透過型電子顕微鏡観察像である(20,000倍)。

10

【図2】比較例5で観察した幅10mm、長さ80mm、厚みが4.0mmの成形片のゲートから15mm、側端部より5mmの交点の深さ2mmの部分における透過型電子顕微鏡観察像である(20,000倍)。

【図3】3点曲げ耐薬品性評価治具の図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明をさらに詳しく説明する。

【0021】

[ポリカーボネート共重合体または樹脂組成物]

本発明のポリカーボネート共重合体は、(A-1)ポリカーボネートブロックと、(A-2)ポリジオルガノシロキサブロックとを含む。また、本発明の樹脂組成物は、上記の共重合体を含む樹脂組成物であり、好ましくはPC-POS共重合体100~1重量%とポリカーボネート樹脂0~99重量%からなる。ここで、本発明の共重合体またはその樹脂組成物中のシロキサン繰り返し構造の含有量(以下ポリジオルガノシロキサン成分含有量と略すことがある)が、2.5~8.0重量%であり、以下の(i)~(iii)を満たす：

20

(i)前記共重合体またはその樹脂組成物の電子線顕微鏡を用いた断面観察像において、850nm四方(722,500nm²)の領域に最大長径が80nm以上のドメインが1~20個存在すること；

及び

30

(ii)平均ドメインサイズが30~100nmであること；

及び

(iii)(A-2)ポリジオルガノシロキサブロックはアルケニルシロキサン成分を含むこと。

【0022】

本発明者らは、ポリジオルガノシロキサンと、末端クロロホーマート基を有するカーボネートオリゴマーとを、従来行われてきていなかったような非常に高い濃度で溶媒中で反応させることによって、PC-POS共重合体に、特定の平均サイズのドメインを形成しながら、80nm以上の粗大ドメインを形成させることができることを見出し、またこのようなドメインの分散状態が、ポリジオルガノシロキサン含有量を特定の範囲に調整したPC-POS共重合体またはその樹脂組成物の耐衝撃性(特に極低温下での耐衝撃性)等に非常に有利となることを見出した。

40

【0023】

(ポリカーボネート-ポリジオルガノシロキサン(PC-POS)共重合体(A))

本発明において、PC-POS重合体は、(A-1)ポリカーボネートブロックと、(A-2)ポリジオルガノシロキサブロックとを含み、好ましくは式[1]の(A-1)ポリカーボネートブロックおよび式[3]の(A-2)ポリジオルガノシロキサブロックを含有する。

【0024】

<PC-POS共重合体-(A-1)ポリカーボネートブロック>

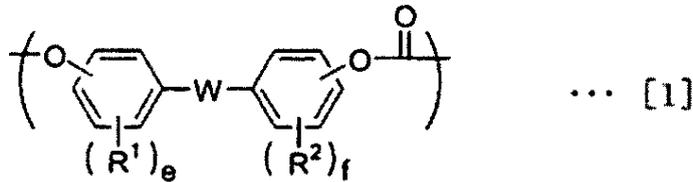
50

本発明において、(A-1)ポリカーボネートブロックは、PC-POS共重合体において含まれるポリカーボネート系の部分であり、特にその種類は限定されない。例えば、そのようなポリカーボネート系の部分は、芳香族ポリカーボネート系の部分であってもよい。

【0025】

例えば、(A-1)ポリカーボネートブロックは、下記式[1]で表される。

【化8】



10

上記式[1]において、 R^1 及び R^2 は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~18のアルキル基、炭素原子数1~18のアルコキシ基、炭素原子数6~20のシクロアルキル基、炭素原子数6~20のシクロアルコキシ基、炭素原子数2~10のアルケニル基、炭素原子数6~14のアリール基、炭素原子数6~14のアリールオキシ基、炭素原子数7~20のアラルキル基、炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基、ニトロ基、アルデヒド基、シアノ基及びカルボキシル基からなる群から選ばれる基を表す。 R^1 および R^2 が夫々複数ある場合は、それらは同一でも異なっても良い。

20

【0026】

ハロゲン原子として、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

【0027】

炭素原子数1~18のアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基等が挙げられる。好ましくは炭素原子数1~6のアルキル基である。

【0028】

炭素原子数1~18のアルコキシ基として、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキトキシ基、オクトキシ基、等が挙げられる。炭素原子数1~6のアルコキシ基が好ましい。

30

【0029】

炭素原子数6~20のシクロアルキル基として、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等が挙げられる。炭素原子数6~12のシクロアルキル基が好ましい。

【0030】

炭素原子数6~20のシクロアルコキシ基として、好ましくはシクロヘキシルオキシ基、シクロオクチルオキシ基等が挙げられる。炭素原子数6~12のシクロアルコキシ基が好ましい。

【0031】

炭素原子数2~10のアルケニル基として、メテニル基、エテニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基等が挙げられる。炭素原子数1~6のアルケニル基が好ましい。

40

【0032】

炭素原子数6~14のアリール基として、フェニル基、ナフチル基等挙げられる。

【0033】

炭素原子数6~14のアリールオキシ基として、フェニルオキシ基、ナフチルオキシ基等が挙げられる。

【0034】

炭素原子数7~20のアラルキル基として、ベンジル基、フェニルエチル基等が挙げられる。

【0035】

50

炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキルオキシ基として、ベンジルオキシ基、フェニルエチルオキシ基等が挙げられる。

【0036】

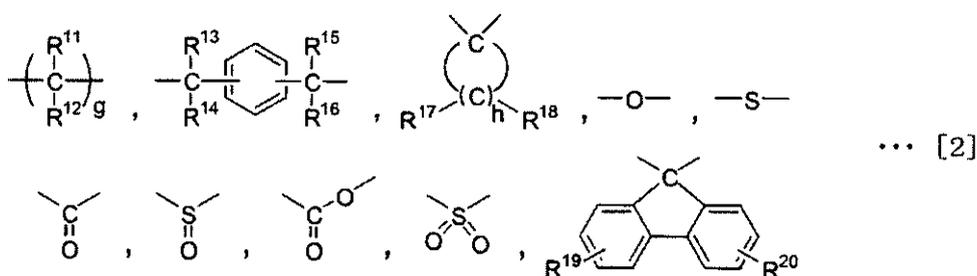
R¹ および R² が、水素、メチル基、フェニル基であることが特に好ましい。

e および f は夫々独立に 1 ~ 4 の整数である。

W は、単結合もしくは下記式 [2] で表される基からなる群より選ばれる少なくとも一つの基である。

【0037】

【化9】



10

上記式 [2] において R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷ および R¹⁸ は夫々独立して、水素原子、炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素原子数 6 ~ 14 のアリール基および炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキル基からなる群から選ばれる基を表わす。

20

【0038】

炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基等が挙げられる。好ましくは炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基である。

【0039】

炭素原子数 6 ~ 14 のアリール基として、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。これらは置換されていてもよい。置換基として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基が挙げられる。

30

【0040】

炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキル基として、ベンジル基、フェニルエチル基等が挙げられる。

【0041】

R¹⁹ および R²⁰ は夫々独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 10 のアルコキシ基、炭素原子数 6 ~ 20 のシクロアルキル基、炭素原子数 6 ~ 20 のシクロアルコキシ基、炭素原子数 2 ~ 10 のアルケニル基、炭素原子数 6 ~ 14 のアリール基、炭素原子数 6 ~ 10 のアリールオキシ基、炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキル基、炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキルオキシ基、ニトロ基、アルデヒド基、シアノ基およびカルボキシル基からなる群から選ばれる基を表す。複数ある場合はそれらは同一でも異なってもよい。

40

【0042】

ハロゲン原子として、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

【0043】

炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基等が挙げられる。炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基が好ましい。

【0044】

炭素原子数 1 ~ 10 のアルコキシ基として、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基等が挙げられる。炭素原子数 1 ~ 6 のアルコキシ基が好ましい。

50

【 0 0 4 5 】

炭素原子数 6 ~ 20 のシクロアルキル基として、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等が挙げられる。炭素原子数 6 ~ 12 のシクロアルキル基が好ましい。

【 0 0 4 6 】

炭素原子数 6 ~ 20 のシクロアルコキシ基として、シクロヘキシルオキシ基、シクロオクチル基等が挙げられる。炭素原子数 6 ~ 12 のシクロアルコキシ基が好ましい。

【 0 0 4 7 】

炭素原子数 2 ~ 10 のアルケニル基として、メテニル基、エテニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基等が挙げられる。炭素原子数 2 ~ 6 のアルケニル基が好ましい。

【 0 0 4 8 】

炭素原子数 6 ~ 14 のアリール基として、フェニル基、ナフチル基等挙げられる。

10

【 0 0 4 9 】

炭素原子数 6 ~ 14 のアリールオキシ基として、フェニルオキシ基、ナフチルオキシ基等が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキル基として、ベンジル基、フェニルエチル基等が挙げられる。

【 0 0 5 1 】

炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキルオキシ基として、ベンジルオキシ基、フェニルエチルオキシ基等が挙げられる。

20

【 0 0 5 2 】

g は 1 ~ 10 の整数、好ましくは 1 ~ 6 の整数であり、より好ましくは 1 ~ 3 の整数である。h は 4 ~ 7 の整数、好ましくは 4 ~ 5 の整数である。

【 0 0 5 3 】

式 [1] で表されるポリカーボネートブロックは、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - フェニルエタン、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) プロパン、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) シクロヘキササン、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキササン、4, 4 - ビフェノール、4, 4' - スルホニルジフェノール、2, 2' - ジメチル - 4, 4' - スルホニルジフェノール、9, 9 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) フルオレン、1, 3 - ビス { 2 - (4 - ヒドロキシフェニル) プロピル } ベンゼン、1, 4 - ビス { 2 - (4 - ヒドロキシフェニル) プロピル } ベンゼン等が好ましく、より好ましくは 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) プロパン、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) シクロヘキササン (B P Z)、4, 4 - ビフェノール、4, 4' - スルホニルジフェノール、9, 9 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) フルオレンであり、特に好ましくは 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンより誘導されたブロックである。

30

【 0 0 5 4 】

ポリカーボネートブロックの長さは、式 [1] の繰り返し単位の平均数で、好ましくは 10 ~ 100、より好ましくは 30 ~ 100、さらに好ましくは 35 ~ 90、もっとも好ましくは 50 ~ 70 である。

40

【 0 0 5 5 】

ポリカーボネートブロックの含有量、特に式 [1] で表されるポリカーボネートブロックの含有量は、共重合体の全重量を基準にして、好ましくは 50 ~ 99.9 重量%、より好ましくは 70 ~ 99.5 重量%、さらに好ましくは 80 ~ 99.0 重量% である。

【 0 0 5 6 】

< P C - P O S 共重合体 - (A - 2) ポリジオルガノシロキサンプロック >

本発明の共重合体は、ポリジオルガノシロキサンプロックを含み、その共重合体または樹脂組成物中のポリジオルガノシロキサン成分含有量は、2.5 ~ 8.0 重量% である。

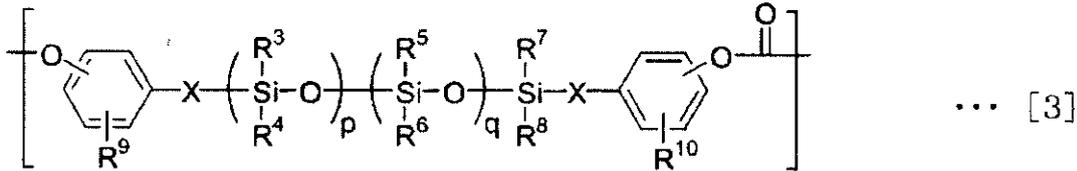
50

【0057】

例えば、ポリジオルガノシロキサンプロックは、下記式〔3〕で表されるアルケニルシロキサン成分含有ポリジオルガノシロキサンプロック（以下、アルケニルシロキサン成分含有ブロックと略すことがある）を含む。

【0058】

【化10】



10

〔上記式〔3〕において、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は夫々独立に、水素原子、炭素原子数1～12のアルキル基または炭素数6～12の置換若しくは無置換のアリール基であり、 R^3 、 R^4 、 R^7 、 R^8 のうち少なくとも一つは炭素原子数2～10のアルケニル基である。

【0059】

炭素数1～12のアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基等が挙げられる。好ましくは炭素原子数1～6のアルキル基である。

20

【0060】

炭素数6～12の置換若しくは無置換のアリール基として、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。置換基としてメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などの炭素数1～12のアルキル基が挙げられる。

【0061】

炭素原子数2～10のアルケニル基としては、メテニル基、エテニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基等が好ましく、炭素原子数1～6のアルケニル基がより好ましい。

【0062】

R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 がメチル基、エテニル基（慣用名：ビニル基）であることが特に好ましい。

30

R^9 および R^{10} は夫々独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基である。

【0063】

ハロゲン原子として、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

【0064】

炭素原子数1～10のアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基等が挙げられる。好ましくは炭素原子数1～6のアルキル基である。

【0065】

炭素原子数1～10のアルコキシ基として、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキソキシ基、ヘプトキシ基、オクトキシ基、等が挙げられる。好ましくは炭素原子数1～6のアルコキシ基である。

40

【0066】

R^9 および R^{10} が、水素原子、メトキシ基であることが特に好ましい。

【0067】

Xは、炭素原子数2～8の二価脂肪族基である。二価脂肪族基として、炭素原子数2～8のアルキレン基が挙げられる。アルキレン基としてエチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等が挙げられる。

【0068】

50

p は自然数であり、q は 0 または自然数であり、平均鎖長 $p + q$ は 1 ~ 100 の自然数である。平均鎖長 $p + q$ は、好ましくは 1 ~ 90、より好ましくは 3 ~ 70、さらに好ましくは 5 ~ 70 であり、特に好ましくは 10 ~ 70 である。p は好ましくは 1 ~ 90、より好ましくは 5 ~ 70、さらに好ましくは 5 ~ 50 である。q は好ましくは 0 ~ 80、より好ましくは 0 ~ 60、さらに好ましくは 1 ~ 50 である。該平均鎖長 p、q は核磁気共鳴 (NMR) 測定により算出される。

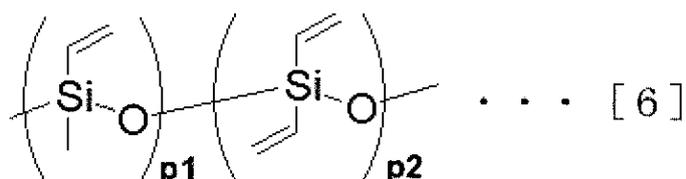
【0069】

p の繰り返し単位には、 R^3 、 R^4 が異なる単位をいくつも含んでいてもよい。例えば下記式 [6] のように p1 と p2 の繰り返し単位があってもよく、その場合、p1 と p2 の繰り返し単位の合計が p となり、この時の p1 と p2 の繰り返し単位はブロックとランダムでもよい。

10

【0070】

【化11】



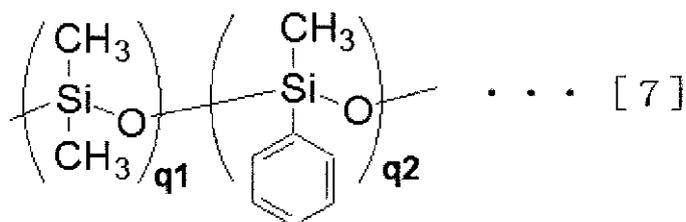
20

【0071】

q の繰り返し単位には、 R^5 、 R^6 が異なる単位をいくつも含んでいてもよい。例えば下記式 [7] のように q1 と q2 の繰り返し単位があってもよく、その場合、q1 と q2 の繰り返し単位の合計が q となり、この時の q1 と q2 の繰り返し単位はブロックとランダムでもよい。

【0072】

【化12】



30

【0073】

平均鎖長 $p + q$ が、上記範囲内であれば、低温における耐衝撃性と耐薬品性が十分に得られ、下限より小さい場合は十分な極低温耐衝撃性が発現せず、また、上限より大きい場合は、外観 (色ムラ、剥離不良) が悪化する。

【0074】

40

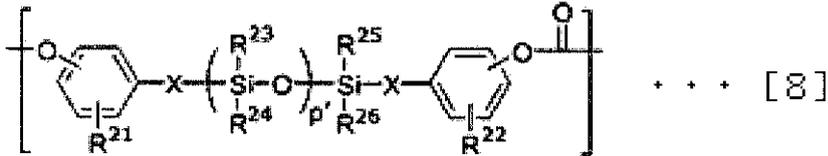
上記式 [3] で表されるポリジオルガノシロキサンプロックが (2-アシルフェノール) 末端ポリジオルガノシロキサン、もしくは (2-メトキシ-4-アシルフェノール) 末端ポリジオルガノシロキサンより誘導されたブロックであることが好ましい。即ち、式 [3] において X がトリメチレン基で R^9 および R^{10} が水素原子であるか、もしくは X がトリメチレン基で R^9 および R^{10} がメトキシ基であることが好ましい。

また、ポリジオルガノシロキサンプロックは、下記式 [8] で表されるブロックを含むことができる。

【0075】

50

【化13】



上記一般式 [8] において、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} は、夫々独立に水素原子、炭素原子数 1 ~ 12 のアルキル基又は炭素原子数 6 ~ 12 の置換若しくは無置換のアリール基であり、アルケニル基を含まないこと以外はそれぞれ上記式 [3] の R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 と同義である。 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} がメチル基であることが特に好ましい。

10

【0076】

R^{21} 及び R^{22} は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 10 のアルコキシ基であり、それぞれ上記式 [3] の R^9 、 R^{10} と同義である。 R^{21} および R^{22} が、水素原子、メトキシ基であることが特に好ましい。

【0077】

X は、炭素原子数 2 ~ 8 の二価脂肪族基であり、上記式 [3] と同義である。

p' は 15 ~ 150 の自然数であり、好ましくは 20 ~ 120、より好ましくは 30 ~ 100、さらに好ましくは 40 ~ 100、特に好ましくは 50 ~ 100 であり、最も好ましくは 70 ~ 100 である。該平均鎖長 p' は核磁気共鳴 (NMR) 測定により算出される。

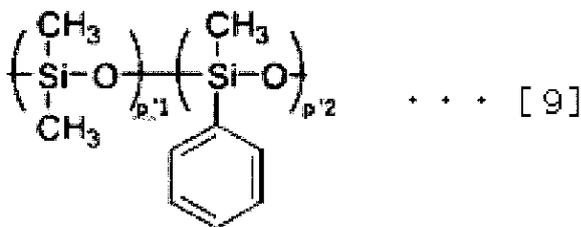
20

【0078】

p' の繰り返し単位には、 R^{23} 、 R^{24} が異なる単位をいくつも含んでもよい。例えば下記式 [9] のように $p'1$ と $p'2$ の繰り返し単位があってもよく、その場合、 $p'1$ と $p'2$ の繰り返し単位の合計が p' となり、この時の $p'1$ と $p'2$ の繰り返し単位はブロックとランダムでもよい。

【0079】

【化14】



30

【0080】

上述の通り、本発明の共重合体または樹脂組成物中のポリジオルガノシロキサン成分含有量は、2.5 ~ 8.0 重量%であるものの、PC - POS 共重合体が本発明の樹脂組成物に含有される場合に、その PC - POS 共重合体には、この範囲とは異なる含有量でポリジオルガノシロキサン成分を有していることができる。ポリジオルガノシロキサン成分の含有量は、PC - POS 共重合体の全重量を基準にして、例えば、3.0 ~ 30.0 重量%、3.5 ~ 20.0 重量%、または 4.0 ~ 15.0 重量%であってもよい。なお、ポリジオルガノシロキサン成分含有量とは、シロキサン繰り返し構造の含有量であり、例えば、ポリジオルガノシロキサンプロックが上記式 [3] と上記式 [8] で構成される場合、繰り返し単位 p 、 q および p' に相当する構造の含有量である。下限より少ない場合は、十分な極低温耐衝撃性と耐薬品性が発現せず、また、上限より多い場合は、外観 (色ムラ、剥離不良) の悪化、剛性低下、ガラス転移温度低下、熱曲げ耐性低下など物性面で劣るとともに、パウダー化が困難になるなど生産性も悪化する。

40

【0081】

50

また、前記PC-POS共重合体中のアルケニル基を含むシロキサン繰り返し構造の含有量（以下アルケニルシロキサン成分含有量と略すことがある）は、PC-POS共重合体の全重量を基準にして、好ましくは0.1～10重量%、より好ましくは、0.1～8重量%、さらに好ましくは0.1～6重量%である。なお、アルケニルシロキサン成分含有量とは、アルケニル基を含むシロキサン繰り返し構造の含有量であり、例えば、ポリジオルガノシロキサンプロックが上記式[3]と上記式[8]で構成される場合、アルケニル基を含む繰り返し単位pに相当する構造の含有量である。

【0082】

共重合体の粘度平均分子量は、好ましくは $5.0 \times 10^3 \sim 3.5 \times 10^4$ 、より好ましくは $1.0 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^4$ 、更に好ましくは $1.2 \times 10^4 \sim 2.1 \times 10^4$ 、特に好ましくは $1.5 \times 10^4 \sim 2.0 \times 10^4$ である。共重合体の粘度平均分子量が、下限未満では、多くの分野において実用上の機械的強度が得られにくく、また混合するポリカーボネート樹脂などとの熔融粘度差が大きいために混練性が悪化し、上限を超えると、熔融粘度が高く、概して高い成形加工温度を必要とするため、樹脂の熱劣化などの不具合や製造時の水洗工程における分離不良による生産性低下を招きやすい。

【0083】

（ポリカーボネート樹脂）

本発明の樹脂組成物において随意に含有されるポリカーボネート樹脂は、本発明の有利な効果を与えることができればその種類は特に限定されない。

【0084】

ポリカーボネート樹脂は、例えば上述のような（A-2）ポリジオルガノシロキサンプロックを含まず、（A-1）ポリカーボネートブロックからなるポリカーボネートであってもよく、また、ポリカーボネート樹脂は一般式[4]で表される二価フェノール（I）から誘導されてもよい。例えば、該二価フェノールとして、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、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、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1-フェニルエタン、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3,3'-ビフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル）プロパン、2,2-ビス（3-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、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（3-ブromo-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2,2-ビス（3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2,2-ビス（3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、1,1-ビス（3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）ジフェニルメタン、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、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）シクロペンタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエ-テル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルエ-テル、4,4'-スルホニルジフェノール、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、2,2'-ジメチル-4,4'-スルホニルジフェノール、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、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフィド、2,2'-ジフェニル-4,4'-スルホニルジフェノール、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジフェニルジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジフェニルジフェニルスルフィド、1,3-ビス{2-(4-ヒドロキシフェニル)プロピル}ベンゼン、1,4-ビス{2-(4-ヒドロキシフェニル)プロピル}ベンゼン、1,4-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、1,3-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、4,8-ビス（4-ヒドロキシフェニル）トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、4,4'-(1,3-アダマンタン

10

20

30

40

50

ジイル)ジフェノール、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等が挙げられる。

【0085】

なかでも、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - フェニルエタン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル)プロパン、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, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、4, 4' - スルホニルジフェノール、2, 2' - ジメチル - 4, 4' - スルホニルジフェノール、9, 9 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル)フルオレン、1, 3 - ビス{2 - (4 - ヒドロキシフェニル)プロピル}ベンゼン、1, 4 - ビス{2 - (4 - ヒドロキシフェニル)プロピル}ベンゼンが好ましく、殊に2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(BPZ)、4, 4' - スルホニルジフェノール、9, 9 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル)フルオレンが好ましい。中でも強度に優れ、良好な耐久性を有する2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパンが最も好適である。また、これらは単独または二種以上組み合わせで用いてもよい。

10

【0086】

< 共重合体および樹脂組成物の組成 >

本発明の共重合体および樹脂組成物は、PC - POS 共重合体100 ~ 1重量%とポリカーボネート樹脂0 ~ 99重量%からなる。

20

【0087】

本発明におけるポリジオルガノシロキサン成分含有量は、樹脂組成物(特に、樹脂組成物の樹脂重量のみ)を基準として、2.5 ~ 8.0重量%であり、2.8 ~ 8.0重量%が好ましく、3.0 ~ 7.0重量%がより好ましく、3.5 ~ 7.0重量%が特に好ましい。下限より少ない場合は、極低温耐衝撃性や耐薬品性が十分に発現せず、また、上限より多い場合は、外観(色ムラ、剥離不良)の悪化、剛性低下、ガラス転移温度低下、熱曲げ耐性低下など物性面で劣る。

【0088】

本発明における樹脂組成物中のアルケニルシロキサン成分含有量は、樹脂組成物(特に、樹脂組成物の樹脂重量のみ)を基準として、0.01 ~ 3.0重量%であり、0.01 ~ 2.5重量%が好ましく、0.05 ~ 2.0重量%がより好ましく、0.1 ~ 1.5重量%が特に好ましい。

30

【0089】

上記の樹脂組成物の粘度平均分子量は、11,000 ~ 30,000が好ましく、12,000 ~ 25,000がより好ましい。11,000より小さい場合は、十分な低温耐衝撃性が発現せず、また、上限値より大きい場合は、溶液粘度増加による生産性低下や成形流動性不足などが生じる。

【0090】

上記樹脂組成物中の平均シロキサン繰返し数は、30 ~ 100であり、35 ~ 90が好ましく、50 ~ 70がより好ましい。

40

【0091】

(ポリジオルガノシロキサンのドメインサイズ)

本発明におけるPC - POS 共重合体は、ポリカーボネートポリマーのマトリックス中にポリジオルガノシロキサンドメインが分散した凝集構造を有する。

【0092】

なお、本発明におけるポリジオルガノシロキサンドメインとは、ポリカーボネートのマトリックス中に分散したポリジオルガノシロキサンを主成分とするドメインをいい、他の成分を含んでもよい。上述の如く、ポリジオルガノシロキサンドメインは、マトリックスたるポリカーボネートとの相分離により構造が形成されることから、必ずしも単一の成分から構成されない。

50

【0093】

本発明において、電子線顕微鏡（以下TEMと称することがある）を用いた共重合体またはその樹脂組成物の断面観察像において、850nm四方（722, 500nm²）の領域に最大長径が80nm以上ポリジオルガノシロキサンドメインが1~20個存在し、好ましくは1.5~20個、より好ましくは2~20個、さらに好ましくは2.5~20個、特に好ましくは3~20個、最も好ましくは3.5~20個存在することである。最大長径が80nm以上ポリジオルガノシロキサンドメインが1つもない場合は十分な極低温耐衝撃性が発現せず、上限を超える場合は、外観が悪化し（色ムラ、剥離不良）、また極低温耐衝撃性も低下する。さらに本発明において、最大長径が400nm以上ポリジオルガノシロキサンドメインが、5枚の試料切片のいずれにも、850nm四方（722, 500nm²）の領域に1つも存在しないことが好ましい。ドメインの平均サイズが30~100nmの範囲である場合には、最大長径が400nm以上ポリジオルガノシロキサンドメインは存在しないが、これが1つ以上存在する場合は、外観（色ムラ、剥離不良）と耐薬品性の両方が低下する傾向にある。

10

【0094】

また、本発明におけるポリジオルガノシロキサンドメインの平均サイズは、30~100nm以下であり、好ましくは30~90nmであり、より好ましくは30~80nm、さらに好ましくは35~70nmであり、最も好ましくは40~70nmである。かかる範囲の下限未満では、耐衝撃性や耐薬品性が十分に発揮されず、かかる範囲の上限を超えると外観が悪化し（色ムラ、剥離不良）、耐薬品性も低下する。

20

【0095】

本発明における共重合体または樹脂組成物成形品のポリジオルガノシロキサンドメインの最大長径は、電子線顕微鏡を用いた850nm四方（722, 500nm²）の樹脂組成物断面観察像において評価される。

【0096】

本発明における共重合体成形品のポリジオルガノシロキサンドメインの平均ドメインサイズとは、個々のドメインサイズの数平均を意味する。

【0097】

本発明において、用いる用語「ドメインの最大長径」、「平均ドメインサイズ」は射出成形により形成される厚み4.0mmの成形片から薄片切片を切り出し、TEMにより観察した測定値を示す。

30

【0098】

具体的には、射出成形により作製した幅10mm、長さ80mm、厚み4.0mmの成形片を用いて成形片のゲートから15mmの箇所をマイクロームを用いて室温で薄片切片を切り出し、TEMにより倍率20,000倍で観察を行い、得られたTEM写真を画像解析ソフトWin ROOF Ver. 6.6（三谷商事（株））を用いて粒子解析を行い、試料薄片中のポリジオルガノシロキサンドメインの平均サイズおよび粒径分布（頻度分布）を得た。ここで各ドメインのサイズとして最大長径（粒子の外側輪郭線上の任意の2点を、その間の長さが最大になるように選んだ時の長さ）を利用した。5枚の試料切片で同様の解析を行い、その平均値を各試料の値としたものである。

40

【0099】

<PC-POS共重合体の製造方法>

本発明におけるPC-POS共重合体は、工程（a）および工程（b）により製造することができる。

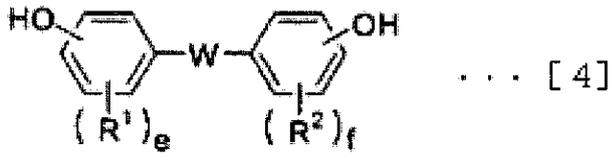
【0100】

工程（a）は、水に不溶性の有機溶媒とアルカリ水溶液との混合液中において、下記式[4]で表わされる二価フェノール（I）とホスゲンとを反応させ、末端クロロホーマート基を有するカーボネートオリゴマーを含有する溶液を調製する工程である。

【0101】

50

【化15】



(式中、 R^1 、 R^2 、 e 、 f および W は前記と同じである。)

【0102】

式[4]で表される二価フェノール(I)としては、例えば、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、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)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、4,4'-スルホニルジフェノール、2,2'-ジメチル-4,4'-スルホニルジフェノール、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、1,3-ビス{2-(4-ヒドロキシフェニル)プロピル}ベンゼン、および1,4-ビス{2-(4-ヒドロキシフェニル)プロピル}ベンゼンが好ましい。

10

【0103】

殊に2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(BPZ)、4,4'-スルホニルジフェノール、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、および9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンが好ましい。中でも強度に優れ、良好な耐久性を有する2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが最も好適である。また、これらは単独または二種以上組み合わせ用いてもよい。

20

【0104】

工程(b)は、下記式[5]で表されるヒドロキシアリール末端ポリジオルガノシロキサン(II)と工程(a)で調製したカーボネートオリゴマーとを界面重合させ、本発明のPC-POS共重合体を得る工程である。

【0105】

本発明のPC-POS共重合体の製造方法としては、80nm以上の粗大ドメインを形成させるためにポリジオルガノシロキサンを高濃度で、末端クロロホーメート基を有するカーボネートオリゴマーと反応させることが効果的で、それによってシロキサンプロックの含有量が少ない領域で従来にない分散状態を発現させることができる。

30

【0106】

特定の平均鎖長のポリジオルガノシロキサンを原料として用い、ヒドロキシアリール末端ポリジオルガノシロキサン(II)は1種のみを用いてもよく、また、2種以上を用いてもよい。

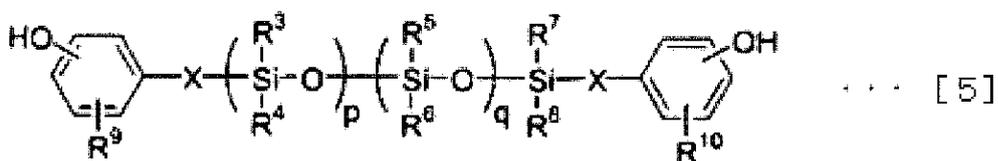
【0107】

具体的には、下記一般式[5]で表されるヒドロキシアリール末端ポリジオルガノシロキサン(II)(X-1)で表される原料を用いる。

40

【0108】

【化16】



(式中 $R^3 \sim R^{10}$ 、 X 、 p 、 q は前記と同じである。)

50

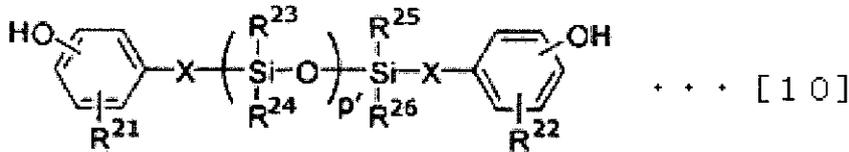
【0109】

上記一般式 [5] で表されるヒドロキシアリール末端ポリジオルガノシロキサン (I I) としては、例えば次に示すような化合物が好適に用いられる。

また、下記一般式 [10] で表されるヒドロキシアリール末端ポリジオルガノシロキサン (I I) (X - 2) で表される原料を混合して使用してもよい。

【0110】

【化17】



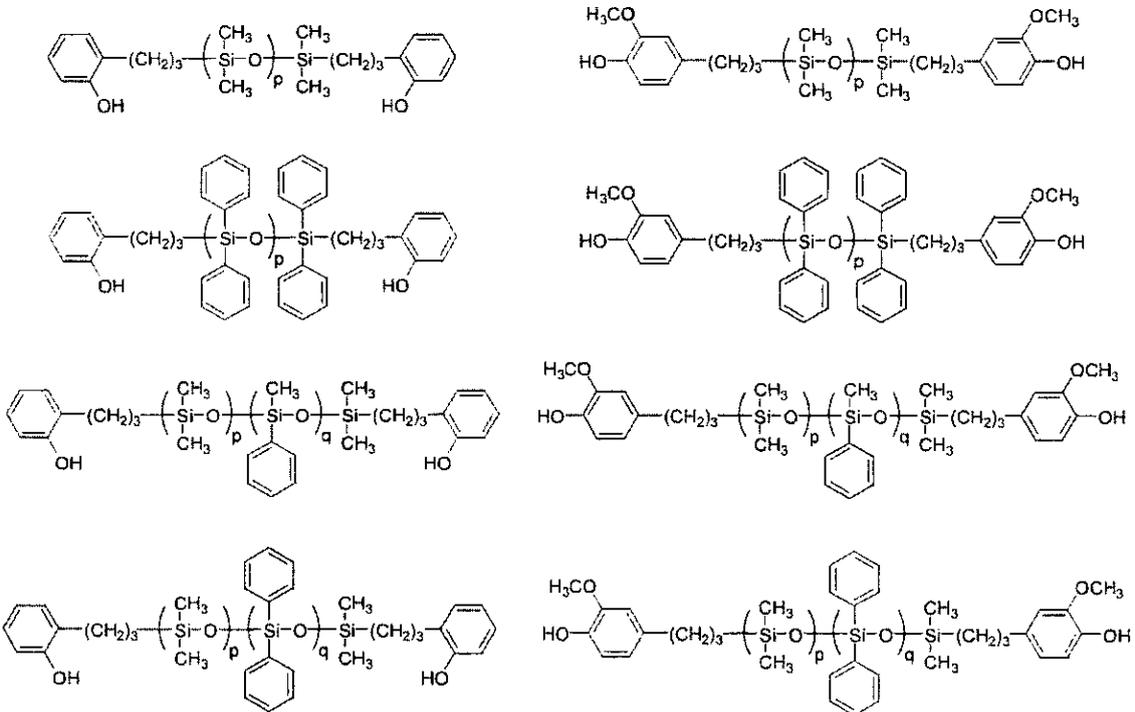
10

(式中 R²¹ ~ R²⁶、X、p' は前記と同じである。)

上記一般式 [10] で表されるヒドロキシアリール末端ポリジオルガノシロキサン (I I) としては、例えば次に示すような化合物が好適に用いられる。

【0111】

【化18】



20

30

【0112】

その場合には、上記一般式 [5] で表されるポリジオルガノシロキサンと、上記一般式 [10] で表されるポリジオルガノシロキサンとを原料として用いること、あるいは、末端をヒドロキシアリール変性させる前の適当な平均鎖長を有するポリジオルガノシロキサン前駆体同士を予め混合した後に、末端をヒドロキシアリール変性させて得られた原料を用いることが好ましい。

40

【0113】

さらに、カーボネート前駆体及び二価フェノールと反応させる前に、前記ポリジオルガノシロキサン (X - 1) と前記ポリジオルガノシロキサン (X - 2) とを予め配合しても良く、あらかじめ配合せずに並行して反応溶液へ投入、または (X - 1) および (X - 2) を分割して逐次的に反応溶液へ投入してカーボネート前駆体及び二価フェノールと反応させても良い。

50

【0114】

より好ましくは、前記ポリオルガノシロキサン(X-1)を反応溶液へ投入した後、前記ポリオルガノシロキサン(X-2)を反応溶液へ投入して、カーボネート前駆体及び二価フェノールと反応させることが、製造工程設備簡略化による効率化・コスト効果、および耐衝撃性向上に寄与する80nm以上のドメイン形成に有利な面で望ましい。

【0115】

前記ポリオルガノシロキサン(X-2)を最後に単独で入れることで、ポリマー鎖への平均鎖長の大きなポリオルガノシロキサンプロックの局所導入が進みやすく、80nm以上のドメイン形成に有利に働くと考えられる。いずれの場合においても、ヒドロキシアリアル末端ポリオルガノシロキサン(II)は可能な限り時間をかけずに反応溶液に投入するのが望ましく、一度に投入することが好ましい。

10

【0116】

ヒドロキシアリアル末端ポリオルガノシロキサン(II)をより高濃度状態で反応させることでポリマー鎖への平均鎖長の大きなポリオルガノシロキサンプロックの局所導入が進みやすく、80nm以上のドメイン形成に有利に働くと考えられる。

【0117】

上記ポリオルガノシロキサン(X-1)とポリオルガノシロキサン(X-2)と混合する場合は、(X-1):(X-2)質量比=1:99~99:1の割合で用いることが好ましく、より好ましくは10:90~90:10の割合で用いる。

【0118】

ポリオルガノシロキサン原料として、上記ポリオルガノシロキサン(X-1)と(X-2)とを予め配合して得られるポリオルガノシロキサン(X)を用いることがより好ましく、この配合比は、上述した(X-1):(X-2)質量比と同様に、好ましくは質量比1:99~99:1であり、より好ましくは10:90~90:10である。

20

【0119】

そして、80nm以上の粗大ドメインを形成させるためには、本発明のPC-POS共重合体を得る界面重縮合法において、二価フェノール(I)とヒドロキシアリアル末端ポリオルガノシロキサン(II)の二価フェノールの総量1モル当たり水に不溶性の有機溶媒は、8モル以上12モル未満が好ましく、8~9.5モルがより好ましい。

【0120】

ここで、該二価フェノールの総量とは、二価フェノール(I)とヒドロキシアリアル末端ポリオルガノシロキサン(II)の合計量([I)+(II)]を意味する。

30

【0121】

また、該不溶性の有機溶媒量とは、触媒を添加して重縮合反応を開始した時点までに用いた合計量であり、ポリカーボネートオリゴマーの製造時に使用した量、ポリオルガノシロキサンモノマーおよび末端停止剤の溶解に使用した量、界面重縮合反応時の乳化状態を調整するため追加する量の合計量である。

【0122】

本発明のPC-POS共重合体を得る界面重縮合法において、二価フェノール(I)とヒドロキシアリアル末端ポリオルガノシロキサン(II)の二価フェノールの総量1モル当たり水に不溶性の有機溶媒が、下限未満の場合は重合時の乳化状態悪化によりポリマー品質が低下し、また溶液粘度が高過ぎるため生産性も低下、上限超えた場合は、80nm以上のドメイン形成が不十分であり極低温耐衝撃性が発現しない。さらに、かかるカーボネート前駆体および二価フェノールとポリオルガノシロキサンの反応進行後、すぐに水に不溶性の有機溶媒を添加してもよい。具体的には用いたポリオルガノシロキサンのうち、反応溶液中の未反応のポリオルガノシロキサンの比率が10%以下となったところで、水に不溶性の有機溶媒を二価フェノール(I)とヒドロキシアリアル末端ポリオルガノシロキサン(II)の二価フェノールの総量1モル当たり2モル以上追加することが望ましい。これにより、十分な反応進行度を確保しつつ、高濃度化によるポリマー成分の析出リスクも抑えることが可能である。

40

50

【0123】

また、本発明の製造方法の妨げにならない範囲で、上記二価フェノール（I）、ヒドロキシアリール末端ポリジオルガノシロキサン（II）以外の他のモノマーを共重合体の全重量に対して10重量%以下の範囲で併用することもできる。この場合、モノマーを二価フェノール総量の計算に加える。

【0124】

本発明の製造方法においては、あらかじめ水に不溶性の有機溶媒とアルカリ水溶液との混合液中における二価フェノール（I）と炭酸エステル形成性化合物の反応により末端クロロホーメート基を有するオリゴマーを含む混合溶液を調製する。

【0125】

二価フェノール（I）のオリゴマーを生成するにあたり、本発明の方法に用いられる二価フェノール（I）の全量を一度にオリゴマーにしてもよく、又は、その一部を後添加モノマーとして後段の界面重縮合反応に反応原料として添加してもよい。後添加モノマーとは、後段の重縮合反応を速やかに進行させるために加えるものであり、必要のない場合には敢えて加える必要はない。

【0126】

このオリゴマー生成反応の方式は特に限定はされないが、通常、酸結合剤の存在下、溶媒中で行う方式が好適である。

【0127】

炭酸エステル形成性化合物の使用割合は、反応の化学量論比（当量）を考慮して適宜調整すればよい。また、ホスゲン等のガス状の炭酸エステル形成性化合物を使用する場合、これを反応系に吹き込む方法が好適に採用できる。

【0128】

前記酸結合剤としては、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、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩、ピリジン等の有機塩基あるいはこれらの混合物などが用いられる。

【0129】

酸結合剤の使用割合も、上記同様に、反応の化学量論比（当量）を考慮して適宜定めればよい。具体的には、オリゴマーの形成に使用する二価フェノール（I）のモル数（通常1モルは2当量に相当）に対して2当量若しくはこれより若干過剰量の酸結合剤を用いることが好ましい。

【0130】

前記溶媒としては、公知のポリカーボネートの製造に使用されるものなど各種の反応に不活性な溶媒を1種単独であるいは混合溶媒として使用すればよい。代表的な例としては、例えば、キシレン等の炭化水素溶媒、塩化メチレン、クロロベンゼンをはじめとするハロゲン化炭化水素溶媒などが挙げられる。特に塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素溶媒が好適に用いられる。

【0131】

オリゴマー生成の反応圧力は特に制限はなく、常圧、加圧、減圧のいずれでもよいが、通常常圧下で反応を行うことが有利である。反応温度は-20～50の範囲から選ばれ、多くの場合、重合に伴い発熱するので、水冷又は氷冷することが望ましい。反応時間は他の条件に左右され一概に規定できないが、通常、0.2～10時間で行われる。

【0132】

オリゴマー生成反応のpH範囲は、公知の界面反応条件と同様であり、pHは常に10以上に調製される。

【0133】

本発明はこのようにして、末端クロロホーメート基を有する二価フェノール（I）のオリゴマーを含む混合溶液を得た後、該混合溶液を攪拌しながら前記ヒドロキシアリール末端ポリジオルガノシロキサン（II）を二価フェノール（I）に加え、該ヒドロキシアリール末端ポリジオルガノシロキサン（II）と該オリゴマーを界面重縮合させることによ

10

20

30

40

50

りポリカーボネート - ポリジオルガノシロキサン共重合体を得る。

【0134】

界面重縮合反応を行うにあたり、酸結合剤を反応の化学量論比（当量）を考慮して適宜追加してもよい。酸結合剤としては、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、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩、ピリジン等の有機塩基あるいはこれらの混合物などが用いられる。具体的には、使用するヒドロキシアリール末端ポリジオルガノシロキサン（II）、または上記の如く二価フェノール（I）の一部を後添加モノマーとしてこの反応段階に添加する場合には、後添加分の二価フェノール（I）とヒドロキシアリール末端ポリジオルガノシロキサン（II）との合計モル数（通常1モルは2当量に相当）に対して2当量若しくはこれより過剰量のアルカリを用いることが好ましい。

10

【0135】

二価フェノール（I）のオリゴマーとヒドロキシアリール末端ポリジオルガノシロキサン（II）との界面重縮合反応による重縮合は、上記混合液を激しく攪拌することにより行われる。

【0136】

かかる重合反応においては、末端停止剤或いは分子量調節剤が通常使用される。末端停止剤としては一価のフェノール性水酸基を有する化合物が挙げられ、通常のフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-クミルフェノール、トリプロモフェノールなどの他に、長鎖アルキルフェノール、脂肪族カルボン酸クロライド、脂肪族カルボン酸、ヒドロキシ安息香酸アルキルエステル、ヒドロキシフェニルアルキル酸エステル、アルキルエーテルフェノールなどが例示される。その使用量は用いる全ての二価フェノール系化合物100モルに対して、100~0.5モル、好ましくは50~2モルの範囲であり、二種以上の化合物を併用することも当然に可能である。

20

【0137】

重縮合反応を促進するために、トリエチルアミンのような第三級アミン又は第四級アンモニウム塩などの触媒を添加してもよい。

【0138】

かかる重合反応の反応時間は、未反応ポリジオルガノシロキサン成分を低減するためには比較的長くする必要がある。好ましくは30分以上、更に好ましくは50分以上である。一方、長時間の反応溶液の攪拌によってポリマーの析出が発生し得るため、好ましくは180分以下、更に好ましくは90分以下である。

30

【0139】

所望に応じ、亜硫酸ナトリウム、ハイドロサルファイドなどの酸化防止剤を少量添加してもよい。

【0140】

また、本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、分岐化剤を上記の二価フェノール系化合物と併用して分岐化ポリカーボネートとすることができる。かかる分岐化ポリカーボネート樹脂に使用される三官能以上の多官能性芳香族化合物としては、フロログルシン、フロログルシド、または4,6-ジメチル-2,4,6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプテン-2、2,4,6-トリメチル-2,4,6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、1,3,5-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,1-トリス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,6-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、4-{4-[1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン}-ジメチルベンジルフェノール等のトリスフェノール、テトラ(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)ケトン、1,4-ビス(4,4-ジヒドロキシトリフェニルメチル)ベンゼン、またはトリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸およびこれらの酸クロライド等が挙げられ、中でも1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,1-トリス

40

50

(3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) エタンが好ましく、特に 1, 1, 1 - トリス(4 - ヒドロキシフェニル) エタンが好ましい。

【0141】

反応圧力は、減圧、常圧、加圧のいずれでも可能であるが、通常は、常圧若しくは反応系の自圧程度で好適に行い得る。反応温度は - 20 ~ 50 の範囲から選ばれ、多くの場合、重合に伴い発熱するので、水冷又は氷冷することが望ましい。反応時間は反応温度等の他の条件によって異なるので一概に規定はできないが、通常、0.5 ~ 10 時間で行われる。

【0142】

場合により、得られたポリカーボネート共重合体に適宜物理的処理(混合、分画など)及び/又は化学的処理(ポリマー反応、架橋処理、部分分解処理など)を施して所望の還元粘度[η_{sp}/c]のポリカーボネート共重合体として取得することもできる。

10

【0143】

得られた反応生成物(粗生成物)は公知の分離精製法等の各種の後処理を施して、所望の純度(精製度)のPC-POS共重合体として回収することができる。

【0144】

また、本発明のPC-POS共重合体は、本発明の効果を損なわない範囲で通常ポリカーボネート樹脂に配合される各種の難燃剤、強化充填剤、添加剤を配合することができる。

【0145】

本発明におけるPC-POS共重合体は、単軸押出機、二軸押出機の如き押出機を用いて、熔融混練することによりペレット化することができる。かかるペレットを作製するにあたり、上記各種難燃剤、強化充填剤、添加剤を配合することもできる。

20

【0146】

本発明におけるPC-POS共重合体は、通常前記の如く製造されたペレットを射出成形して各種製品を製造することができる。更にペレットを経由することなく、押出機で熔融混練された樹脂を直接シート、フィルム、異型押出成形品、ダイレクトブロー成形品、および射出成形品にすることも可能である。

【0147】

かかる射出成形においては、通常の成形方法だけでなく、適宜目的に応じて、射出圧縮成形、射出プレス成形、ガスアシスト射出成形、発泡成形(超臨界流体の注入によるものを含む)、インサート成形、インモールドコーティング成形、断熱金型成形、急速加熱冷却金型成形、二色成形、サンドイッチ成形、および超高速射出成形などの射出成形法を用いて成形品を得ることができる。これら各種成形法の利点は既に広く知られるところである。また成形はコールドランナー方式およびホットランナー方式のいずれも選択することができる。

30

【0148】

また本発明におけるPC-POS共重合体は、押出成形により各種異型押出成形品、シート、およびフィルムなどの形で利用することもできる。またシート、フィルムの成形にはインフレーション法や、カレンダー法、キャスト法なども使用可能である。さらに特定の延伸操作をかけることにより熱収縮チューブとして成形することも可能である。また本発明のポリカーボネート-ポリジオルガノシロキサン共重合体を回転成形やブロー成形などにより成形品とすることも可能である。

40

【0149】

更に本発明において、PC-POS共重合体からなる成形品には、各種の表面処理を行うことが可能である。ここでいう表面処理とは、蒸着(物理蒸着、化学蒸着など)、メッキ(電気メッキ、無電解メッキ、熔融メッキなど)、塗装、コーティング、印刷などの樹脂成形品の表層上に新たな層を形成させるものであり、通常のポリカーボネート樹脂に用いられる方法が適用できる。表面処理としては、具体的には、ハードコート、撥水・撥油コート、紫外線吸収コート、赤外線吸収コート、並びにメタライジング(蒸着など)などの各種の表面処理が例示される。

50

【 0 1 5 0 】

< < P C - P O S 共重合体またはその樹脂組成物の特性値 > >

(極低温衝撃強度)

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、 I S O 1 7 9 に準拠して - 3 0 に冷却した試験片のノッチ付シャルピー衝撃強度を測定した値が、好ましくは 40 kJ/m^2 以上であり、より好ましくは 50 kJ/m^2 以上、さらに好ましくは 55 kJ/m^2 以上である。

【 0 1 5 1 】

また、 - 5 0 に冷却した試験片のノッチ付シャルピー衝撃強度を測定した値が、好ましくは 30 kJ/m^2 以上であり、より好ましくは 35 kJ/m^2 以上であり、さらに好ましくは 38 kJ/m^2 以上であり、特に好ましくは 40 kJ/m^2 以上である。

10

また、 - 6 0 に冷却した試験片のノッチ付シャルピー衝撃強度を測定した値が、好ましくは 25 kJ/m^2 以上であり、より好ましくは、 30 kJ/m^2 以上である。また、 - 7 5 に冷却した試験片のノッチ付シャルピー衝撃強度を測定した値が、好ましくは 22 kJ/m^2 以上であり、より好ましくは、 25 kJ/m^2 以上である。

【 0 1 5 2 】

ノッチ付シャルピー衝撃強度を測定した値が、それぞれの適当な範囲未満であると、極寒冷地向けの屋外構造部材や各種筐体部材、自動車関連部品においては、適用が難しい。

【 0 1 5 3 】

(塗装耐薬衝撃強度)

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、所定の塗装後 I S O 1 7 9 に準拠して - 3 0 に冷却した試験片のノッチ付シャルピー衝撃強度を測定した値が、好ましくは 30 kJ/m^2 以上であり、より好ましくは 35 kJ/m^2 以上、さらに好ましくは 40 kJ/m^2 以上である。また、所定の塗装後 I S O 1 7 9 に準拠して - 5 0 に冷却した試験片のノッチ付シャルピー衝撃強度を測定した値が、好ましくは 10 kJ/m^2 以上であり、より好ましくは 15 kJ/m^2 以上、さらに好ましくは、 20 kJ/m^2 以上である。

20

【 0 1 5 4 】

上記の範囲未満であると、極寒冷地向けの屋外構造部材や各種筐体部材、自動車関連部品においては、適用が難しい。

【 0 1 5 5 】

(透明性及び外観)

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、得られた 3 段型プレートの厚み 2.0 mm 部における全光線透過率とヘイズを日本電飾工業 (株) 製 H a z e M e t e r N D H 2 0 0 0 を用い、 A S T M D 1 0 0 3 に準拠し測定した全光線透過率の値が、好ましくは 80% 以下であり、より好ましくは 55% 以下である。また、得られた 3 段型プレートの外観は、筋状の外観不良、マーブル調外観不良、黄変・黒変外観不良、表面剥離、色ムラ・透過ムラなどの不良が顕著ではないことを特徴とし、好ましくは上記外観不良が見られるが、軽微または不良発生率が 50% 未満であり、より好ましくは、特に目立った外観不良が見られない。特に、透明性および外観が、上記の範囲以上である場合は、外観不良率が高く生産性の低下や外装材としての適用に耐えない。

30

【 0 1 5 6 】

(耐薬品性)

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、下記耐薬試験において、好ましくは試験片に $1 \sim 3 \text{ mm}$ 程度の微細なクラックのみが入る程度であり、より好ましくは、目視外観上の変化がない。本発明のポリカーボネート - ポリジオルガノシロキサン共重合を含む樹脂組成物を用い、射出成形で得られた幅 10 mm 、長さ 80 mm 、全長 150 、厚み 4 mm の I S O ダンベル形引張試験片を 120 で 90 分間熱処理したのち、図 1 記載の 3 点曲げ治具に固定し、成形片中心部に 0.4% の歪を印加した。印加部にさらし小片を被せ、アルカリ性洗剤無リンフォワード (株式会社シーバイエス) 原液 0.5 mL を塗布したのち、 40 に保温した恒温槽内で 24 時間保持した。取出した成形片の薬液暴露部の外観を評価した。

40

50

【0157】

特に、耐薬品性が上記の範囲を満たさない場合は、アルカリや洗剤暴露や洗浄が想定される用途への適用が難しい。

【0158】

(剪断粘度)

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、ISO 11443 (JIS K 7199) に準拠し、キャピラリー型レオメーター (東洋精機製作所 (株) 製 キャピログラフ 1D) を使用し、キャピラリーとして東洋精機製作所 (株) 製 キャピラリー型式 EF (径: 1.0 mm、長さ: 10.01 mm、L/D: 10) を用いて、炉体温度 300 で、剪断速度 $1.22 \times 10^3 \text{ sec}^{-1}$ における剪断粘度の値が、50 ~ 400 Pa・s であり、より好ましくは 150 ~ 350 Pa・s、特に好ましくは 200 ~ 300 Pa・s である。かかる好適な範囲の下限以上であれば、多くの分野において実用上の機械的強度が得られ、かかる上限以下であれば射出成形において十分な樹脂流動性が確保できるため、幅広い製品設計仕様に対応することが可能となる。

10

【実施例】

【0159】

以下に本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、これらは本発明を限定するものではない。特記しない限り、実施例中の部は重量部であり、%は重量%である。なお、評価は下記の方法に従った。

【0160】

(1) 粘度平均分子量 (M_v)

次式にて算出される比粘度 (SP) を 20 で塩化メチレン 100 ml にポリカーボネートペレット樹脂 0.7 g を溶解した溶液からオストワルド粘度計を用いて求め、

$$\text{比粘度 (SP)} = (t - t_0) / t_0$$

[t₀ は塩化メチレンの落下秒数、t は試料溶液の落下秒数]

求められた比粘度 (SP) から次の数式により粘度平均分子量 M_v を算出する。

$$\text{SP} / c = [\quad] + 0.45 \times [\quad]^2 \quad c \quad (\text{但し} [\quad] \text{は極限粘度})$$

$$[\quad] = 1.23 \times 10^{-4} M_v^{0.83}$$

$$c = 0.7$$

【0161】

(2) シロキサン繰り返し構造の含有量 (ポリジオルガノシロキサン成分含有量)、アルケニル基を含むシロキサン繰り返し構造の含有量 (アルケニルシロキサン成分含有量) および平均ポリジオルガノシロキサン繰り返し数

日本電子株式会社製 JNM-AL400 を用い、得られた PC-POS 共重合体とそれを含む樹脂組成物の ¹H-NMR スペクトルを測定し、二価フェノール (ビスフェノール A) 由来のピーク (1.4 ~ 1.8 ppm) の積分曲線とポリジオルガノシロキサン由来のピーク (-0.2 ~ 0.3 ppm) の積分曲線、アルケニルシロキサン由来ピーク (ビニル基の場合は、5.6 ~ 6.1 ppm) の積分曲線から算出した積分比よりポリジオルガノシロキサン成分含有量およびアルケニルシロキサン成分含有量を算出した。同様に、ヒドロキシアリアル末端由来のピーク (0.4 ~ 0.6 ppm および 2.5 ~ 2.7 ppm) の積分曲線とポリジオルガノシロキサン由来のピークの積分曲線から算出した積分比を比較することにより平均ポリジオルガノシロキサン繰り返し数を算出した。

40

【0162】

(3) 成形片目視外観

ペレットを 120 で 5 時間熱風乾燥した後、射出成形機 (日本製鋼所 (株) 製, JSW J-75EIII) を用いて、成形温度 290、金型温度 80、成形サイクル 50 秒にて幅 50 mm、長さ 90 mm、厚みがゲート側から 3.0 mm (長さ 20 mm)、2.0 mm (長さ 45 mm)、1.0 mm (長さ 25 mm) であり、算術平均粗さ (Ra) が 0.03 μm である 3 段型プレートを成形した。

【0163】

50

得られた3段プレートにおいて、目視での外観評価を行う。外観異常としては、筋状の外観不良、マーブル調外観不良、黄変・黒変外観不良、表面剥離、色ムラ・透過ムラなどが挙げられ、それぞれの有無・程度を元に評価した。

：特に目立った外観不良が見られない

○：上記外観不良が見られるが、軽微または不良発生率が50%未満である。

×：上記外観不良が顕著に表れており、使用が困難なレベル

【0164】

(4) 低温耐衝撃性評価(ノッチ付シャルピー衝撃強度)

得られたペレットを120℃で5時間熱風乾燥した後、射出成形後(日本製鋼所(株)製、J S W J - 7 5 E I I I)を用いて、成形温度290℃、金型温度80℃、成形サイクル40秒にて幅10mm、長さ80mm、厚みが4.0mmの成形片を作成した。ISO179に準拠して試験片厚み4mmで-30℃、-50℃に冷却した試験片のノッチ付シャルピー衝撃強度を測定した。

10

【0165】

(5) 塗装耐薬衝撃性評価(ノッチ付シャルピー衝撃強度)

ISO179に準拠して、上記(4)で得られた成形片にノッチを作製し、かかるノッチ面にアスペンラッカースプレー(クリヤ)(株)アサヒペン製)を吹き付け塗装を行った。均等に塗装がなされるよう、成形片とスプレー噴射口を20cm離れた状態で1秒間吹き付け、1分間待ち、これを合計3回繰返して重ね塗りした。塗装後の成形片は室温にて24時間乾燥させた。かかる試験片を-30℃、-50℃に冷却し、ISO179に準拠しノッチ付シャルピー衝撃強度を測定した。

20

【0166】

(6) ポリジオルガノシロキサンドメインの平均サイズおよび粒径分布

上記(5)で得られた成形片のゲートから15mm、側端部より5mmの交点の深さ2mmの部分をミクロトーム(Leica Microsystems社製EMUC6)を用いて樹脂の流動方向に対して垂直に切削することにより超薄切片を作成し、グリッド(日本電子株式会社製EMFINEGRID No.2632F-200-CU100PC/CA)に付着させ、日本電子株式会社製TEMJEM-2100を用いて加速電圧200kVで観察した。観察倍率は20,000倍とした。

30

【0167】

得られた顕微鏡写真を画像解析ソフトWinROOF Ver.6.6(三谷商事(株))を用いて粒子解析を行い、試料薄片中のポリジオルガノシロキサンドメインの平均サイズおよび粒径分布(頻度分布)を得た。ここで各ドメインのサイズとして最大長径(粒子の外側輪郭線上の任意の2点を、その間の長さが最大になるように選んだ時の長さ)を利用した。5枚の試料切片で同様の解析を行い、その平均値を各試料の値とした。

【0168】

(7) 耐薬品性評価(3点曲げ試験)

得られたペレットを120℃で5時間熱風乾燥した後、射出成形機(日本製鋼所(株)製、J S W J - 7 5 E I I I)を用いて、成形温度290℃、金型温度80℃、成形サイクル50秒にて中央部の幅10mm、長さ80mm、全長150mm、厚み4mmのISOダンベル形引張試験片(タイプA)を成形した。得られた成形片を120℃で90分間熱処理したのち、図1記載の3点曲げ治具に固定し、成形片中心部に0.4%の歪を印加した。印加部にさらし小片を被せ、アルカリ性洗剤無リンフォワード(株)シーパイエス)原液0.5mLを塗布したのち、40℃に保温した恒温槽内で24時間保持した。取出した成形片の薬液暴露部の外観を評価した。

40

：目視外観上の変化はない

○：微細なクラック(長さ1以上3mm未満)のみである

：クラック(長さ3以上7mm未満)がある

×：大きなクラック(長さ7mm以上)が複数ある、または破断に至っている

【0169】

50

<<原料>>

[両末端フェノール変性ポリジオルガノシロキサン]

実施例および比較例では、ポリジオルガノシロキサン構造を有する二価フェノール (I I) として下記構造のポリジオルガノシロキサン化合物を使用した。

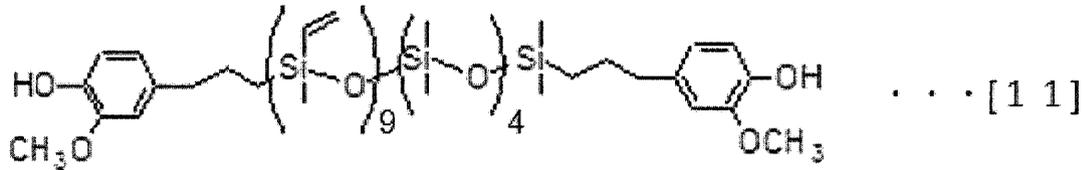
(I I) - 1 : $p' = 35$ (信越化学工業(株)製 KF - 2201)

(I I) - 2 : $p' = 87$ (信越化学工業(株)製 KF - 2102)

(I I) - 3 : 特許 2662310号公報記載の2-アシルフェノール末端変性ポリジオルガノシロキサンの製造法に準拠し合成した、 $p' = 200$ の2-アシルフェノール末端変性ポリジメチルシロキサン

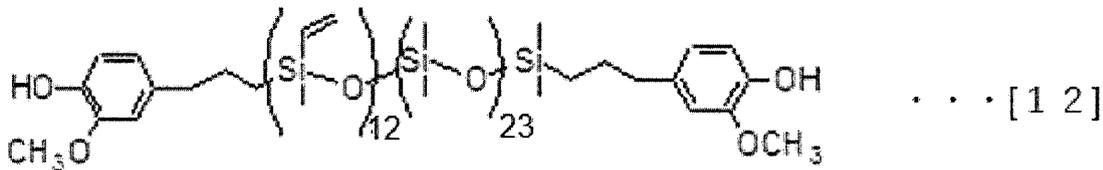
(I I) - 4 : 下記構造有するポリジオルガノシロキサン化合物
【化19】

10



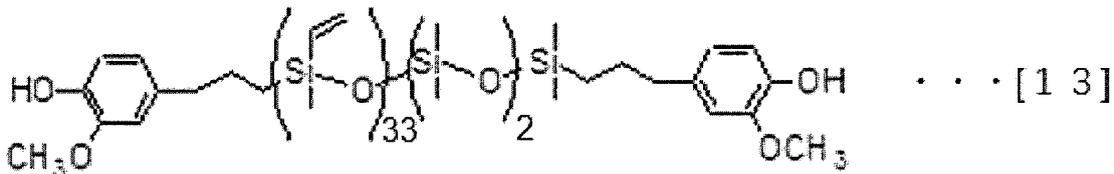
(I I) - 5 : 下記構造有するポリジオルガノシロキサン化合物
【化20】

20



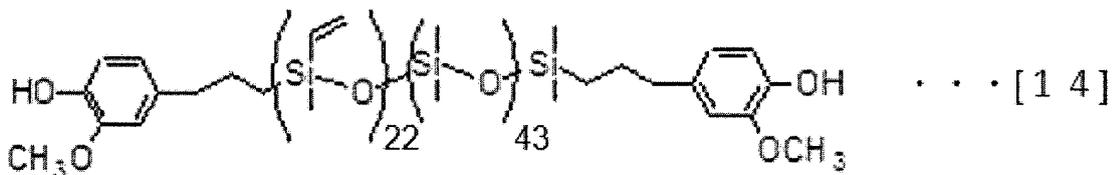
(I I) - 6 : 下記構造有するポリジオルガノシロキサン化合物
【化21】

30



(I I) - 7 : 下記構造有するポリジオルガノシロキサン化合物
【化22】

40



上記、ポリジオルガノシロキサン単位の平均繰返し数 p' の値は $^1\text{H-NMR}$ 測定にて評価した。

【0170】

<<製造>>

[PC-POS共重合体の製造]

50

(P C - P O S - 1 の製造法)

温度計、攪拌機、還流冷却器付き反応器にイオン交換水 1 7 5 9 0 部、2 5 % 水酸化ナトリウム水溶液 6 8 8 3 部を入れ、一般式 [4] で表される二価フェノール (I) として 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) 3 7 6 4 部 (1 6 . 4 9 モル)、およびハイドロサルファイト 7 . 5 部を溶解した後、塩化メチレン 1 1 2 4 6 部 (二価フェノール総量に対して 8 モル当量) を加え、攪拌下 1 6 ~ 2 4 でホスゲン 1 9 0 0 部を 7 0 分要して吹き込んだ。2 5 % 水酸化ナトリウム水溶液 1 3 2 4 部、p - t e r t - ブチルフェノール 1 0 2 部を塩化メチレン 9 1 8 部 (二価フェノール総量に対して 0 . 6 5 モル当量) に溶解した溶液を加え、攪拌しながら一般式 [5] で表される二価フェノール (I I) として上記式 [1 1] 4 0 部 (0 . 0 3 0 モル) を塩化メチレン 2 2 部 (二価フェノール総量に対して 0 . 0 1 5 モル当量) に溶解した溶液を加え、次いで、K F - 2 1 0 2 1 7 9 部 (0 . 0 2 5 モル) を塩化メチレン 9 6 部 (二価フェノール総量に対して 0 . 0 7 モル当量) に溶解した溶液を加えて乳化状態とした後、再度激しく攪拌した。かかる攪拌下、反応液が 2 6 の状態でトリエチルアミン 4 . 2 部を加え、その 1 5 分後に塩化メチレン 2 8 1 2 部 (二価フェノール総量に対して 2 モル当量) を加え、温度 2 6 ~ 3 1 においてトリエチルアミンを添加後から 1 時間攪拌を続けて反応を終了した。反応終了後有機相を分離し、塩化メチレンで希釈して水洗を繰り返し、洗浄液が中性になったところで塩酸酸性水にて水洗した。その後、イオン交換水で繰り返し洗浄し水相の導電率がイオン交換水と殆ど同じになったところで温水を張ったニーダーに投入して、攪拌しながら塩化メチレンを蒸発し、P C - P O S 共重合体のパウダーを得た。脱水後、熱風循環式乾燥機により 1 2 0 で 1 2 時間乾燥した。得られた P C - P O S 共重合体の粘度平均分子量は 2 1 , 0 0 0、ポリジオルガノシロキサン成分含有量は 4 . 6 重量%、アルケニルシロキサン成分含有量は 0 . 2 重量%であった。

【 0 1 7 1 】

(P C - P O S - 2 の製造法)

一般式 [5] で表される二価フェノール (I I) として、上記式 [1 2] 1 9 8 部 (0 . 0 6 0 モル) を塩化メチレン 1 0 7 部 (二価フェノール総量に対して 0 . 0 7 6 モル当量) に溶解した溶液を加え、次いで上記 K F - 2 1 0 2 を 4 6 3 部 (0 . 0 6 4 モル) を塩化メチレン 2 4 9 部 (二価フェノール総量に対して 0 . 1 7 7 モル当量) に溶解した溶液を加えたこと、上記 p - t e r t - ブチルフェノールを 1 4 9 部に変更し塩化メチレン 1 3 4 1 部 (二価フェノール総量に対して 0 . 9 5 モル当量) に溶解し加えたこと以外は、P C - P O S - 1 の製造法と同様にした。得られた P C - P O S 共重合体の粘度平均分子量は 1 6 , 0 0 0、ポリジオルガノシロキサン成分含有量は 1 3 . 0 重量%、アルケニルシロキサン成分含有量は 1 . 4 重量%であった。

【 0 1 7 2 】

(P C - P O S - 3 の製造法)

塩化メチレン 1 4 1 2 2 部 (二価フェノール総量に対して 1 0 モル当量) に変更したこと以外は、P C - P O S - 2 の製造法と同様にした。得られた P C - P O S 共重合体の粘度平均分子量は 1 6 , 0 0 0、ポリジオルガノシロキサン成分含有量は 1 3 . 0 重量%、アルケニルシロキサン成分含有量は 1 . 4 重量%であった。

【 0 1 7 3 】

(P C - P O S - 4 の製造法)

一般式 [5] で表される二価フェノール (I I) として上記式 [1 4] 6 6 6 部 (0 . 1 2 2 モル) を塩化メチレン 3 5 9 部 (二価フェノール総量に対して 0 . 2 5 5 モル当量) に溶解した溶液を加えたこと、上記 p - t e r t - ブチルフェノールを 1 4 9 部に変更し塩化メチレン 1 3 4 1 部 (二価フェノール総量に対して 0 . 9 5 モル当量) に溶解し加えたこと以外は、P C - P O S - 1 の製造法と同様にした。得られた P C - P O S 共重合体の粘度平均分子量は 1 7 , 0 0 0、ポリジオルガノシロキサン成分含有量は 1 1 . 9 重量%、アルケニルシロキサン成分含有量は 4 . 3 重量%であった。

【 0 1 7 4 】

10

20

30

40

50

(P C - P O S - 5 の製造法)

一般式 [5] で表される二価フェノール (I I) として、上記式 [1 2] 6 6 部 (0 . 0 2 0 モル) を塩化メチレン 3 6 部 (二価フェノール総量に対して 0 . 0 2 5 モル当量) に溶解した溶液を加え、次いで上記 K F - 2 1 0 2 を 1 5 4 部 (0 . 0 2 1 モル) を塩化メチレン 8 3 部 (二価フェノール総量に対して 0 . 0 5 9 モル当量) に溶解した溶液を加えたこと以外は、 P C - P O S - 1 の製造法と同様にした。得られた P C - P O S 共重合体の粘度平均分子量は 2 1 , 0 0 0、ポリジオルガノシロキサン成分含有量は 4 . 0 重量 %、アルケニルシロキサン成分含有量は 0 . 4 重量 % であった。

【 0 1 7 5 】

(P C - P O S - 6 の製造法)

一般式 [5] で表される二価フェノール (I I) として、上記式 [1 3] 2 1 1 部 (0 . 0 6 4 モル) を塩化メチレン 1 1 4 部 (二価フェノール総量に対して 0 . 0 8 モル当量) に溶解した溶液を加え、次いで上記 K F - 2 1 0 2 4 6 3 部 (0 . 0 6 4 モル) を塩化メチレン 2 4 9 部 (二価フェノール総量に対して 0 . 1 7 7 モル当量) に溶解した溶液を加えたこと、上記 p - t e r t - ブチルフェノールを 1 4 9 部に変更し塩化メチレン 1 3 4 1 部 (二価フェノール総量に対して 0 . 9 5 モル当量) に溶解し加えたこと以外は、 P C - P O S - 1 の製造法と同様にした。得られた P C - P O S 共重合体の粘度平均分子量は 1 5 , 6 0 0、ポリジオルガノシロキサン成分含有量は 1 2 . 0 重量 %、アルケニルシロキサン成分含有量は 3 . 4 重量 % であった。

【 0 1 7 6 】

(P C - P O S - 7 の製造法)

一般式 [5] で表される二価フェノール (I I) として、上記式 [1 2] 3 9 6 部 (0 . 1 2 0 モル) を塩化メチレン 2 1 3 部 (二価フェノール総量に対して 0 . 1 5 モル当量) に溶解した溶液を加え、次いで上記 K F - 2 1 0 2 2 6 5 部 (0 . 0 3 7 モル) を塩化メチレン 1 4 3 部 (二価フェノール総量に対して 0 . 1 0 モル当量) に溶解した溶液を加えたこと、上記 p - t e r t - ブチルフェノールを 1 4 9 部に変更し塩化メチレン 1 3 4 1 部 (二価フェノール総量に対して 0 . 9 5 モル当量) に溶解し加えたこと以外は、 P C - P O S - 1 の製造法と同様にした。得られた P C - P O S 共重合体の粘度平均分子量は 1 6 , 3 0 0、ポリジオルガノシロキサン成分含有量は 1 2 . 5 重量 %、アルケニルシロキサン成分含有量は 2 . 8 重量 % であった。

【 0 1 7 7 】

(P C - P O S - 8 の製造法)

一般式 [5] で表される二価フェノール (I I) として、上記式 [1 2] 5 2 8 部 (0 . 1 6 0 モル) を塩化メチレン 2 8 4 部 (二価フェノール総量に対して 0 . 2 0 モル当量) に溶解した溶液を加え、次いで上記 K F - 2 1 0 2 1 3 2 部 (0 . 0 1 8 モル) を塩化メチレン 7 1 部 (二価フェノール総量に対して 0 . 0 5 モル当量) に溶解した溶液を加えたこと、上記 p - t e r t - ブチルフェノールを 1 4 9 部に変更し塩化メチレン 1 3 4 1 部 (二価フェノール総量に対して 0 . 9 5 モル当量) に溶解し加えたこと以外は、 P C - P O S - 1 の製造法と同様にした。得られた P C - P O S 共重合体の粘度平均分子量は 1 6 , 1 0 0、ポリジオルガノシロキサン成分含有量は 1 2 . 3 重量 %、アルケニルシロキサン成分含有量は 3 . 7 重量 % であった。

【 0 1 7 8 】

(P C - P O S - 9 の製造法)

塩化メチレン 2 1 0 9 0 部 (二価フェノール総量に対して 1 5 モル当量) に変更したこと、一般式 [5] で表される二価フェノール (I I) として、上記式 [1 2] 4 1 6 部 (0 . 1 2 7 モル) を塩化メチレン 7 7 3 部 (二価フェノール総量に対して 0 . 5 5 モル当量) に溶解した溶液を加え、上記 p - t e r t - ブチルフェノールを 1 0 7 部に変更し塩化メチレン 9 6 3 部 (二価フェノール総量に対して 0 . 6 9 モル当量) に溶解し加えたこと以外は、 P C - P O S - 1 の製造法と同様にした。得られた P C - P O S 共重合体の粘度平均分子量は 1 9 , 6 0 0、ポリジオルガノシロキサン成分含有量は 8 . 4 重量 %、ア

10

20

30

40

50

ルケニルシロキサン成分含有量は 3.0 重量%であった。

【0179】

(PC-POS-10の製造法)

塩化メチレン 21090 部 (二価フェノール総量に対して 15 モル当量) に変更したこと、一般式 [5] で表される二価フェノール (II) として、上記 KF-2201 を 208 部 (0.067 モル) を塩化メチレン 386 部 (二価フェノール総量に対して 0.275 モル当量) に溶解した溶液を加え、次いで上記式 [12] 208 部 (0.063 モル) を塩化メチレン 386 部 (二価フェノール総量に対して 0.275 モル当量) に溶解した溶液を加え、上記 p-tert-ブチルフェノールを 107 部に変更し塩化メチレン 963 部 (二価フェノール総量に対して 0.69 モル当量) に溶解し加えたこと以外は、PC-POS-1 の製造法と同様にした。得られた PC-POS 共重合体の粘度平均分子量は 19,600、ポリジオルガノシロキサン成分含有量は 8.4 重量%、アルケニルシロキサン成分含有量は 1.5 重量%であった。

10

【0180】

(PC-POS-11の製造法)

塩化メチレン 21090 部 (二価フェノール総量に対して 15 モル当量) に変更したこと、一般式 [5] で表される二価フェノール (II) として、上記 KF-2201 を 208 部 (0.067 モル) を塩化メチレン 386 部 (二価フェノール総量に対して 0.275 モル当量) に溶解した溶液を加え、上記 p-tert-ブチルフェノールを 107 部に変更し塩化メチレン 963 部 (二価フェノール総量に対して 0.69 モル当量) に溶解し加えたこと以外は、PC-POS-1 の製造法と同様にした。得られた PC-POS 共重合体の粘度平均分子量は 19,400、ポリジオルガノシロキサン成分含有量は 4.2 重量%であった。

20

【0181】

(PC-POS-12の製造法)

塩化メチレン 144137 部 (二価フェノール総量に対して 10 モル当量) に変更したこと、一般式 [5] で表される二価フェノール (II) として、上記 KF-2201 を 416 部 (0.134 モル) を塩化メチレン 773 部 (二価フェノール総量に対して 0.55 モル当量) に溶解した溶液を加えたこと以外は、PC-POS-1 の製造法と同様にした。得られた PC-POS 共重合体の粘度平均分子量は 16,000、ポリジオルガノシロキサン成分含有量は 8.4 重量%であった。

30

【0182】

(PC-POS-13の製造法)

一般式 [5] で表される二価フェノール (II) として、上記シロキサン繰り返し単位 $p+q$ が 200 のもの 660 部 (0.045 モル) を塩化メチレン 355 部 (二価フェノール総量に対して 0.255 モル当量) に溶解した溶液を加えたこと、上記 p-tert-ブチルフェノールを 149 部に変更し塩化メチレン 1341 部 (二価フェノール総量に対して 0.95 モル当量) に溶解し加えたこと以外は、PC-POS-1 の製造法と同様にした。得られた PC-POS 共重合体の粘度平均分子量は 15,700、ポリジオルガノシロキサン成分含有量は 12.8 重量%であった。

40

【0183】

(PC-POS-14)

商用化されたシロキサン-含有ポリカーボネート (Sab ic 社製のレキサン EXL 1414、ポリジオルガノシロキサン成分含有量: 3.5 重量%) の物性を測定し、下記表 1、2 に記載した。

【0184】

(PC-POS-15)

商用化されたシロキサン-含有ポリカーボネート (出光社製のタフロンネオ AG 1950、ポリジオルガノシロキサン成分含有量: 5.0 重量%) の物性を測定し、下記表 1、2 に記載した。

50

【 0 1 8 5 】

【 表 1 】

	PC-POS共重合体に使用した POS重量比率										平均ポリジオ ルガノシロキ サン繰り返し 数	ポリジオルガ ノシロキサン 成分含有量 (重量%)	アルケニルシ ロキサン成分 含有量 (重量%)	二価アエノー ルの総量 1モル当たり の有機溶媒量 (界面重合 開始時) モル当量	粘度平均分子 量 MV
	アルケニル基を含まないPOS					アルケニル基を含むPOS									
	(11)-1 p=35	(11)-2 p=87	(11)-3 p=200	(11)-4 p+q=13	(11)-5 p+q=35	(11)-6 p+q=35	(11)-7 p+q=65	(11)-8 p+q=13	(11)-9 p+q=35	(11)-10 p+q=35					
PC-POS-1	-	82	-	18	-	-	-	-	-	-	46	4.6	0.2	8.7	21,000
PC-POS-2	-	70	-	-	30	-	-	-	-	-	65	13.0	1.4	9.2	16,000
PC-POS-3	-	70	-	-	30	-	-	-	-	-	65	13.0	1.4	11.2	16,000
PC-POS-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	65	11.9	4.3	9.2	17,000
PC-POS-5	-	70	-	-	30	-	-	-	-	-	65	4.0	0.4	8.7	21,000
PC-POS-6	-	70	-	-	-	30	-	-	-	-	65	12.0	3.4	9.2	15,600
PC-POS-7	-	40	-	-	60	-	-	-	-	-	50	12.5	2.8	9.2	16,300
PC-POS-8	-	20	-	-	80	-	-	-	-	-	40	12.3	3.7	9.2	16,100
PC-POS-9	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	35	8.4	3.0	16.2	19,600
PC-POS-10	50	-	-	-	50	-	-	-	-	-	35	8.4	1.5	16.0	19,600
PC-POS-11	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	35	4.2	-	16.0	19,400
PC-POS-12	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	35	8.4	-	11.2	16,000
PC-POS-13	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	200	12.8	-	9.2	15,700
PC-POS-14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	3.5	-	-	-
PC-POS-15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90	5.0	-	-	-

10

20

30

40

【 0 1 8 6 】

(PC - 1)

2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンを繰返し骨格とする溶液粘度分子量 23, 900 の直鎖状芳香族ポリカーボネート樹脂パウダー (帝人 (株) 製パンライト L - 1250WP) 。

【 0 1 8 7 】

[PC - POS 共重合体を含むポリカーボネート樹脂組成物の製造]

[実施例 1]

50

製造例で得られたPC-POS-1 100重量%のポリカーボネート樹脂100重量部に対し、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト(BASF(株)製:イルガフォス168)を300ppmとなるように混合した後、ベント式二軸押出機(テクノベル(株)製,KZW15-25MG)を用いて、吐出量2.5kg/h、スクリー回転数200rpmであり、押出温度は第1供給口からダイス部分まで270で熔融混練してペレット化した。そして、得られたペレットを120で5時間熱風乾燥した後、射出成形機(日本製鋼所(株)製、JSW J-75EIII)を用いて、成形温度290、金型温度80、成形サイクル40秒にて幅10mm、長さ80mm、厚みが4.0mmの成形片を成形した。また、同様条件で、成形サイクル50秒にて中央部の幅10mm、長さ80mm、全長150、厚み4mmのISOダンベル形引張試験片(タイプA)を成形した。該試験片のポリジオルガノシロキサン成分含有量は4.6重量%、アルケニルシロキサン成分含有量は0.2重量%、平均ポリジオルガノシロキサン繰返し数は46、粘度平均分子量M_vは、21,000であった。さらに、得られた試験片を用いて、ポリジオルガノシロキサンドメインサイズおよび粒径分布、-30、-50、-60のノッチ付シャルピー衝撃値および塗装後の耐衝撃性、目視外観、3点曲げ試験による耐薬品性を評価した。評価結果を表2に示す。

10

【0188】

[実施例2~9ならびに比較例1~7、10]

用いるPC-POS共重合体の種類および/またはブレンド重量比を変更したこと以外は、実施例1と同様に実施例2~9および比較例1~7、10の樹脂組成物を製造し、そして実施例1と同様の評価を行った。その結果を表2、表3に記載した。

20

【0189】

[比較例8]

PC-POS-14を120で5時間熱風乾燥した後、射出成形機(日本製鋼所(株)製、JSW J-75EIII)を用いて、成形温度290、金型温度80、成形サイクル40秒にて幅10mm、長さ80mm、厚みが4.0mmの成形片を成形した。作製した射出成形片を得た。得られた試験片を用いて、ポリジオルガノシロキサンドメインサイズおよび粒径分布、-30、-50のノッチ付シャルピー衝撃値および塗装後の耐衝撃性、目視外観、3点曲げ試験による耐薬品性を評価した。評価結果を表3に示す。

【0190】

[比較例9]

PC-POS-14をPC-POS-15に変更した以外は、比較例8と同様の操作を行い、同様の評価を行った。その結果を表3に記載した。

30

【0191】

40

50

【表 2】

ポリマー組成	PC-POS共重合体に使用したPOS重量比率				ポリリンオルガノシロキサン成分含有量(重量%)	アルケニルシロキサン成分含有量(重量%)	実施例									
	アルケニル基を含まないPOS		アルケニル基を含むPOS				entry	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	(111)-1 p=35	(111)-2 p=87	(111)-3 p=200	(111)-4 p+q=13			(111)-5 p+q=35	(111)-6 p+q=35	(111)-7 p+q=65	—	—	—	—	—	—	—
PC-POS-1	—	82	—	18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
PC-POS-2	—	70	—	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
PC-POS-3	—	70	—	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
PC-POS-4	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
PC-POS-5	—	70	—	—	30	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	
PC-POS-6	—	70	—	—	—	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	
PC-POS-7	—	40	—	—	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
PC-POS-8	—	20	—	—	80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
PC-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
樹脂組成物中のポリシロキサン含有量(重量%)	—															
POS構成	樹脂組成物中のアルケニルシロキサン成分含有量(重量%)															
平均ポリシロキサン繰り返し数	—															
トメイン	平均トメインサイズ(nm)															
	最大長80nm以上の個数(個)															
	400nm以上のトメインの有無															
粘度平均分子量 M _v	—															
	-30°C															
	-50°C															
	-60°C															
シャルピー衝撃強度 (ノッチ付) (kJ/m ²)	—															
	塗装後 -30°C															
	塗装後 -50°C															
外観	—															
耐薬品性	—															

【 0 1 9 2 】

10

20

30

40

50

【表 3】

	PC-POS共重合体に使用した POS重量比率										ポリア ルギン ロキサン 成分含有 量 (重量%)	ポリア ルギン ロキサン 成分含有 量 (重量%)	アルケ ニ ル シ ロ キ サン 成分 含有 量 (重量%)	比較例										
	アルケニル基を含まないPOS					アルケニル基を含むPOS								1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
	$(111)-1$ $p=35$	$(111)-2$ $p=87$	$(111)-3$ $p=200$	$(111)-4$ $p+q=13$	$(111)-5$ $p+q=35$	$(111)-6$ $p+q=35$	$(111)-7$ $p+q=65$	18	30	100				50	100	50	85	2.3	2.0	4.2	4.2	4.2	4.2	4.6
ポリマー 組成	PC-POS-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	PC-POS-2	—	82	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	PC-POS-9	—	70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	PC-POS-10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	PC-POS-11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	PC-POS-12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
POS組成	PC-POS-13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	PC-POS-14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	PC-POS-15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	PC-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	樹脂組成物中のポリアルギンロキサン含有量(重量%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
樹脂組成物中のアルケニルロキサン成分含有量(重量%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
平均ポリアルギンロキサン繰り返し数	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
平均ドメインサイズ(nm)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
ドメイン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
最大径80nm以上の個数(個)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
400nm以上のドメインの有無	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
粘度平均分子量M _v	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
物性	-30°C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	-50°C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	-60°C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	塗装後 -30°C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
塗装後 -50°C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
外観	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
耐薬品性	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

【0193】

本発明のポリカーボネート樹脂組成物を用いることにより、極低温でも高い衝撃性能を有しつつ、塗装後の衝撃耐久性や耐薬品性も両立していることが認められる。

【産業上の利用可能性】

【0194】

本発明において得られる共重合体またはその樹脂組成物は、優れた極低温耐衝撃性および耐薬品性を具備し、またさらに、高い塗装耐久性も具備するため、光学部品、電気・電子機器分野、自動車・航空機などの輸送・モビリティ分野において幅広く使用することができる。中でも、高緯度圏や山岳部、上空などの極寒冷環境や高温熱処理、薬品処理など

10

20

30

40

50

厳しい環境にさらされることが想定される各種ハウジング成形品で実用性が高い。

【符号の説明】

【 0 1 9 5 】

- 1 y : たわみ量 (mm)
- 2 h : 試験片厚み (4 mm)
- 3 L : 測定幅 (1 5 0 mm)

10

20

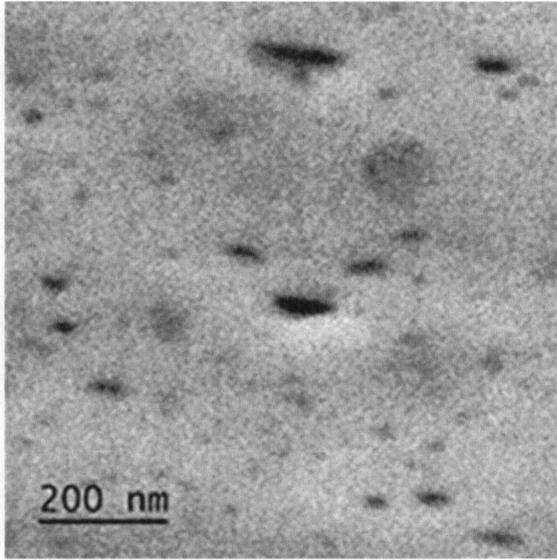
30

40

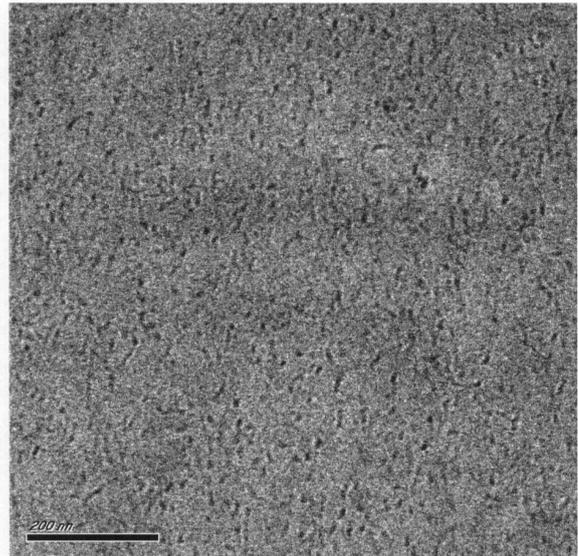
50

【図面】

【図 1】



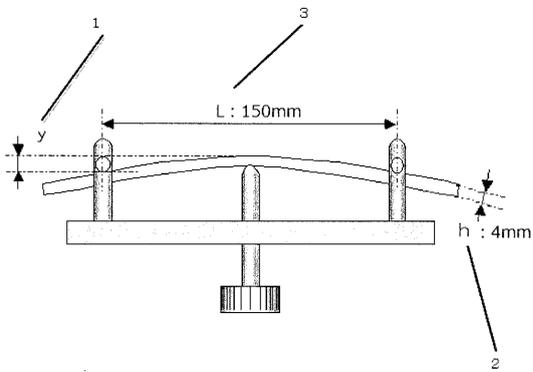
【図 2】



10

20

【図 3】



30

40

50

フロントページの続き

大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内

審査官 飛弾 浩一

- (56)参考文献 特開平03 - 166226 (JP, A)
特開平11 - 279274 (JP, A)
国際公開第2017 / 034039 (WO, A1)
国際公開第2016 / 088861 (WO, A1)
特表2016 - 538362 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08L 69 / 00
C08G 64 / 18
C08G 77 / 448