

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7040708号
(P7040708)

(45)発行日 令和4年3月23日(2022.3.23)

(24)登録日 令和4年3月14日(2022.3.14)

(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

C 0 8 J 5/00 (2006.01)

C 0 8 J 5/00

C F D

請求項の数 20 (全32頁)

(21)出願番号	特願2020-127737(P2020-127737)	(73)特許権者	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区大手町一丁目2番1号
(22)出願日	令和2年7月28日(2020.7.28)	(74)代理人	100078732 弁理士 大谷 保
(62)分割の表示	特願2017-536499(P2017-536499))の分割	(74)代理人	100118131 弁理士 佐々木 涉
原出願日	平成28年8月29日(2016.8.29)	(72)発明者	阿部 智子 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
(65)公開番号	特開2020-172665(P2020-172665 A)	(72)発明者	石川 康弘 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
(43)公開日	令和2年10月22日(2020.10.22)	(72)発明者	安藤 誠人 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
審査請求日	令和2年8月26日(2020.8.26)	(72)発明者	山口 展史 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
(31)優先権主張番号	特願2015-167755(P2015-167755)		
(32)優先日	平成27年8月27日(2015.8.27)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリカーボネート系樹脂組成物及びその成形品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(I)で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートブロック(A-1)及び下記一般式(II)で表される繰り返し単位を含む平均鎖長が40~120であるポリオルガノシロキサブロック(A-2)を含むポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体(A)、並びに主鎖が下記一般式(III)で表される繰り返し単位からなるホモポリカーボネート樹脂である前記ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体(A)以外の芳香族ポリカーボネート系樹脂(B)を含むポリカーボネート系樹脂組成物であり、

前記ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体(A)中の前記ポリオルガノシロキサブロック(A-2)の含有率が25~50質量%であり、

前記ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体(A)の粘度平均分子量(M_v)が16,000~50,000であり、

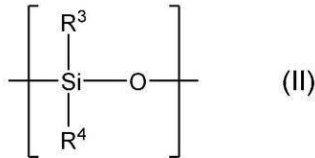
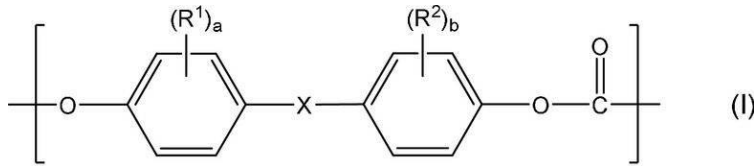
前記ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体(A)と、前記芳香族ポリカーボネート(B)との質量比率(A)/(B)が、2/98~50/50であり、

前記ポリカーボネート系樹脂組成物の粘度平均分子量は9,000~50,000であり、

前記芳香族ポリカーボネート系樹脂(B)を主成分とするマトリックス中に、前記ポリオルガノシロキサブロック(A-2)を含むドメイン(d-1)が存在し、前記ドメイン(d-1)の内部に、前記芳香族ポリカーボネート系樹脂(B)に由来するブロックおよ

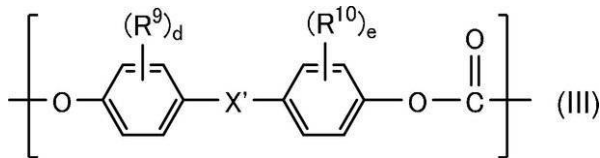
び前記ポリカーボネートブロック (A - 1) から選ばれる少なくとも 1 つを含むドメイン (d - 2) が存在する構造を有することを特徴とするポリカーボネート系樹脂組成物。

【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、フルオレンジル基、炭素数 7 ~ 15 のアリールアルキレン基、炭素数 7 ~ 15 のアリールアルキリデン基、- S -、- S O -、- S O₂ -、- O - 又は - C O - を示す。R³及びR⁴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。a 及び b は、それぞれ独立に 0 ~ 4 の整数を示す。】

【化 2】



【式中、R⁹及びR¹⁰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 -、- S O -、- S O₂ -、- O - 又は - C O - を示す。d 及び e は、それぞれ独立に 0 ~ 4 の整数を示す。】

【請求項 2】

前記ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体 (A) と、前記芳香族ポリカーボネート (B) との質量比率 (A) / (B) が、5 / 95 ~ 20 / 80である、請求項 1 に記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項 3】

前記ドメイン (d - 1) が前記ポリオルガノシロキサンプロック (A - 2) から主に形成されている、請求項 1 又は 2 記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項 4】

前記ドメイン (d - 2) が前記芳香族ポリカーボネート系樹脂 (B) に由来するブロックおよび前記ポリカーボネートブロック (A - 1) から選ばれる少なくとも 1 つから主に形成されている、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項 5】

前記ドメイン (d - 1) 内部に、前記ドメイン (d - 2) が 1 つのみ存在する、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項 6】

前記ドメイン (d - 1) 内部に、前記ドメイン (d - 2) が 2 以上存在する、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項 7】

10

20

30

40

50

下記観察視野サイズにおいて、前記ドメイン (d - 1) 内部に前記ドメイン (d - 2) が存在するドメイン (d) と、前記ドメイン (d - 1) のみからなるドメイン (d ') との合計数に占める前記ドメイン (d) の数割合が 2 ~ 100 % 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系樹脂組成物。

観察視野サイズ：1 μm 四方で観察した場合の評価対象のドメイン数が 21 以上の場合は 1 μm 四方を観察視野サイズとし、1 μm 四方で観察した場合の評価対象のドメイン数が 6 以上 20 以下の場合は 2 μm 四方を観察視野サイズとし、1 μm 四方で観察した場合の評価対象のドメイン数が 5 以下の場合は 5 μm 四方を観察視野サイズとした。

【請求項 8】

前記ドメイン (d) および前記ドメイン (d ') を合わせた、全ドメインの平均断面積が 2000 nm^2 以上である、請求項 7 に記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

10

【請求項 9】

前記ドメイン (d) および前記ドメイン (d ') を合わせた、全ドメインの平均断面積が 20,000 nm^2 以下である、請求項 7 または 8 に記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項 10】

前記ドメイン (d) および前記ドメイン (d ') を合わせた、全ドメインの隣接粒子間距離の平均が 500 nm 以下である、請求項 7 ~ 9 のいずれかに記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項 11】

前記ドメイン (d) および前記ドメイン (d ') を合わせた、全ドメインの隣接粒子間距離の平均が 50 nm 以上である、請求項 7 ~ 10 のいずれかに記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

20

【請求項 12】

前記ポリオルガノシロキサンプロック (A - 2) の平均鎖長が 50 ~ 120 である、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項 13】

前記ポリオルガノシロキサンプロック (A - 2) の平均鎖長が 55 ~ 120 である、請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項 14】

前記ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体 (A) 中の前記ポリオルガノシロキサンプロック (A - 2) の含有率が 25 ~ 40 質量 % である、請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

30

【請求項 15】

前記ポリカーボネート系樹脂組成物中の前記ポリオルガノシロキサンプロック (A - 2) の含有率が 0.1 ~ 10 質量 % である、請求項 1 ~ 15 のいずれかに記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項 16】

前記ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体 (A) の粘度平均分子量 (M_v) が 16,000 ~ 23,000 である、請求項 1 ~ 16 のいずれかに記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

40

【請求項 17】

前記ポリカーボネート系樹脂組成物の粘度平均分子量 (M_v) が 9,000 ~ 30,000 である、請求項 1 ~ 17 のいずれかに記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項 18】

請求項 1 ~ 17 のいずれかに記載のポリカーボネート系樹脂組成物を成形して得られる、成形品。

【請求項 19】

電気又は電子機器用筐体である、請求項 18 に記載の成形品。

【請求項 20】

自動車又は建材の部品である、請求項 18 に記載の成形品。

50

【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 - ポリオルガノシロキサン共重合体を含むポリカーボネート系樹脂組成物及びその成形品に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体（以下、「PC - POS共重合体」と略記することがある）は、その高い耐衝撃性、耐薬品性、及び難燃性等の優れた性質から注目されている。そのため、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い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、及びその他の日用品への利用が広がっている。

通常、代表的なポリカーボネートとしては、原料の二価フェノールとして、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〕を用いたホモポリカーボネートが一般的に使用されている。このホモポリカーボネートの難燃性や耐衝撃性等の物性を改良するために、ポリオルガノシロキサンを共重合モノマーとして用いたポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体が知られている（特許文献1）。

ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体を含むポリカーボネート樹脂の耐衝撃性をさらに改善するために、例えば、特許文献2及び3に記載されるように長鎖長のポリオルガノシロキサンを用いる手法や、ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体中のポリオルガノシロキサン量を増やす手法を挙げることができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特許第2662310号公報

特開2011 - 21127号公報

特開2012 - 246390号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、従来のポリカーボネート系樹脂と比べて、より優れた耐衝撃性を有するポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体を含むポリカーボネート系樹脂組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者等は、同程度のポリオルガノシロキサン鎖長や、同程度の量のポリオルガノシロキサンプロックを含有するポリカーボネート系樹脂組成物と比べて、特定の構造を有するポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体を含むポリカーボネート系樹脂組成物を用いた場合に、より優れた耐衝撃性が得られることを見出した。

すなわち、本発明は下記[1]～[21]に関する。

[1] 下記一般式(I)で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートブロック(A - 1)及び下記一般式(II)で表される繰り返し単位を含むポリオルガノシロキサンプロック(A - 2)を含むポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体(A)、並びに前記ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体(A)以外の芳香族ポリカーボネート系樹脂(B)を含むポリカーボネート系樹脂組成物であり、前記芳香族ポリカーボネート系樹脂(B)を主成分とするマトリックス中に、前記ポリオルガノシロキサンプロック(A - 2)を含むドメイン(d - 1)が存在し、前記ドメイン(d - 1)の内部に、前記芳香族ポリカーボネート系樹脂(B)に由来するブロックおよび前記ポリカーボネートブロック(A - 1)から選ばれる少なくとも1つを含むドメイン(d - 2)が存在する構造を有することを特徴とするポリカーボネート系樹脂組成物。

10

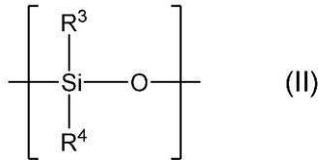
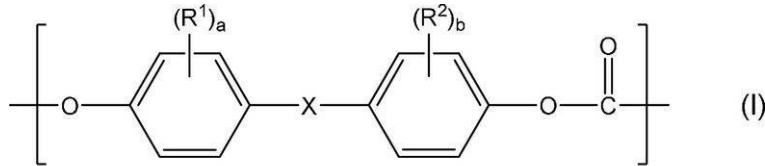
20

30

40

50

【化 1】

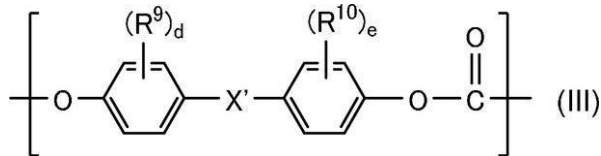


[式中、R¹及びR²はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を示す。Xは、単結合、炭素数1～8のアルキレン基、炭素数2～8のアルキリデン基、炭素数5～15のシクロアルキレン基、炭素数5～15のシクロアルキリデン基、フルオレンジル基、炭素数7～15のアリールアルキレン基、炭素数7～15のアリールアルキリデン基、-S-、-SO-、-SO₂-、-O-又は-CO-を示す。R³及びR⁴はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基又は炭素数6～12のアリール基を示す。a及びbは、それぞれ独立に0～4の整数を示す。]

[2] 前記ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体(A)と、前記芳香族ポリカーボネート(B)との質量比率(A)/(B)が、0.1/99.9～99.9/0.1である、上記[1]に記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

[3] 前記芳香族ポリカーボネート系樹脂(B)は、主鎖が下記一般式(III)で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートブロックを含む、上記[1]または[2]に記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

【化 2】



[式中、R⁹及びR¹⁰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。d及びeは、それぞれ独立に0～4の整数を示す。]

[4] 前記ドメイン(d-1)が前記ポリオルガノシロキサンプロック(A-2)から主に形成されている、上記[1]～[3]のいずれかに記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

[5] 前記ドメイン(d-2)が前記芳香族ポリカーボネート系樹脂(B)に由来するブロックおよび前記ポリカーボネートブロック(A-1)から選ばれる少なくとも1つから主に形成されている、上記[1]～[4]のいずれかに記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

[6] 前記ドメイン(d-1)内部に、前記ドメイン(d-2)が1つのみ存在する、上記[1]～[5]のいずれかに記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

[7] 前記ドメイン(d-1)内部に、前記ドメイン(d-2)が2以上存在する、上記[1]～[5]のいずれかに記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

[8] 前記ドメイン(d-1)内部に前記ドメイン(d-2)が存在するドメイン(d)と、前記ドメイン(d-1)のみからなるドメイン(d')との合計数に占める前記ドメイン(d)の数割合が2～100%である、上記[1]～[7]のいずれかに記載のポリカ

10

20

30

40

50

ーボネート系樹脂組成物。

[9] 前記ドメイン (d) および前記ドメイン (d ') を合わせた、全ドメインの平均断面積が 200 nm^2 以上である、上記 [8] に記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

[10] 前記ドメイン (d) および前記ドメイン (d ') を合わせた、全ドメインの平均断面積が $20,000 \text{ nm}^2$ 以下である、上記 [8] または [9] に記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

[11] 前記ドメイン (d) および前記ドメイン (d ') を合わせた、全ドメインの隣接粒子間距離の平均が 500 nm 以下である、上記 [8] ~ [10] のいずれかに記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

[12] 前記ドメイン (d) および前記ドメイン (d ') を合わせた、全ドメインの隣接粒子間距離の平均が 50 nm 以上である、上記 [8] ~ [11] のいずれかに記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

[13] 前記ポリオルガノシロキサンプロック (A - 2) の平均鎖長が $30 \sim 500$ である、上記 [1] ~ [12] のいずれかに記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

[14] 前記ポリオルガノシロキサンプロック (A - 2) の平均鎖長が $55 \sim 500$ である、上記 [1] ~ [13] のいずれかに記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

[15] 前記ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体 (A) 中の前記ポリオルガノシロキサンプロック (A - 2) の含有率が $5 \sim 70$ 質量%である、上記 [1] ~ [14] のいずれかに記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

[16] 前記ポリカーボネート系樹脂組成物中の前記ポリオルガノシロキサンプロック (A - 2) の含有率が $0.1 \sim 10$ 質量%である、上記 [1] ~ [15] のいずれかに記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

[17] 前記ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体 (A) の粘度平均分子量 (M_v) が $9,000 \sim 50,000$ である、上記 [1] ~ [16] のいずれかに記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

[18] 前記ポリカーボネート系樹脂組成物の粘度平均分子量 (M_v) が $9,000 \sim 50,000$ である、上記 [1] ~ [17] のいずれかに記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

[19] 上記 [1] ~ [18] のいずれかに記載のポリカーボネート系樹脂組成物を成形して得られる、成形品。

[20] 電気及び電子機器用筐体である、上記 [19] に記載の成形品。

[21] 自動車及び建材の部品である、上記 [19] に記載の成形品。

【発明の効果】

【 0006 】

本発明によれば、ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体を含むポリカーボネート系樹脂組成物が特定の構造を有することにより、耐衝撃性、特に低温耐衝撃性に優れたポリカーボネート系樹脂組成物及びその成形品を得ることが出来る。

【図面の簡単な説明】

【 0007 】

【図 1】実施例 1 で得られたポリカーボネート系樹脂組成物の走査型プローブ顕微鏡による観察結果の代表画像 (画像は $1 \mu\text{m}$ 四方)。

【図 2】実施例 2 で得られたポリカーボネート系樹脂組成物の走査型プローブ顕微鏡による観察結果の代表画像 (画像は $1 \mu\text{m}$ 四方)。

【図 3】実施例 3 で得られたポリカーボネート系樹脂組成物の走査型プローブ顕微鏡による観察結果の代表画像 (画像は $1 \mu\text{m}$ 四方)。

【図 4】実施例 4 で得られたポリカーボネート系樹脂組成物の走査型プローブ顕微鏡による観察結果の代表画像 (画像は $1 \mu\text{m}$ 四方)。

【図 5】実施例 5 で得られたポリカーボネート系樹脂組成物の走査型プローブ顕微鏡による観察結果の代表画像 (画像は $1 \mu\text{m}$ 四方)。

【図 6】実施例 6 で得られたポリカーボネート系樹脂組成物の走査型プローブ顕微鏡によ

10

20

30

40

50

る観察結果の代表画像（画像は1 μm四方）。

【図7】実施例7で得られたポリカーボネート系樹脂組成物の走査型プローブ顕微鏡による観察結果の代表画像（画像は1 μm四方）。

【図8】実施例8で得られたポリカーボネート系樹脂組成物の走査型プローブ顕微鏡による観察結果の代表画像（画像は1 μm四方）。

【図9】比較例4で得られたポリカーボネート系樹脂組成物の走査型プローブ顕微鏡による観察結果の代表画像（画像は1 μm四方）。

【図10】開口部を1つ有するドメインの、ドメインの長軸距離と、開口部の端部2点を接点として有するドメインの接線を引いた際の上記接点2点間の距離を示す図。

【図11】開口部を2つ有するドメインの、ドメインの長軸距離と、開口部の端部2点を接点として有するドメインの接線を引いた際の上記接点2点間の距離をそれぞれ示す図。

【図12】開口部を1つ有するドメインの、ドメインの長軸距離と、開口部の端部2点を接点として有するドメインの接線を引いた際の上記接点2点間の距離を示す走査型プローブ顕微鏡画像。

【発明を実施するための形態】

【0008】

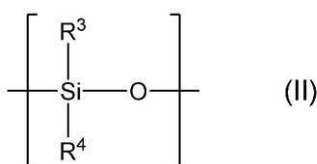
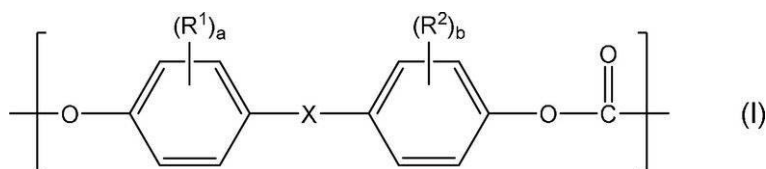
本発明者等は、鋭意検討の結果、同程度のポリオルガノシロキサン鎖長や、同程度の量のポリオルガノシロキサンプロックを含有するポリカーボネート系樹脂組成物と比べて、特定の構造を有するポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体を含むポリカーボネート系樹脂組成物を用いた場合に、より優れた低温耐衝撃性が得られることを見出した。以下、詳細に説明する。

【0009】

<ポリカーボネート系樹脂組成物>

本発明のポリカーボネート系樹脂組成物は、下記一般式(I)で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートブロック(A-1)及び下記一般式(II)で表される繰り返し単位を含むポリオルガノシロキサンプロック(A-2)を含むポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体(A)、並びに上記ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体(A)以外の芳香族ポリカーボネート系樹脂(B)を含み、上記芳香族ポリカーボネート系樹脂(B)を主成分とするマトリックス中に、上記ポリオルガノシロキサンプロック(A-2)を含むドメイン(d-1)が存在し、上記ドメイン(d-1)の内部に、上記芳香族ポリカーボネート系樹脂(B)に由来するブロックおよび上記ポリカーボネートブロック(A-1)から選ばれる少なくとも1つを含むドメイン(d-2)が存在する構造を有する：

【化3】



【0010】

上記一般式(I)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、フルオレンジル基、炭素数7~15のアリールアルキレン基、炭素数7~15のアリールアルキリデン基、-S-、-SO-、-SO₂-、-

10

20

30

40

50

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。

上記一般式 (I I) 中、R³ 及び R⁴ 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。

式中の各 R¹ ~ R⁴、X、a 及び b の具体例は後述する。

【 0 0 1 1 】

本発明のポリカーボネート系樹脂組成物におけるポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体 (A) の含有量は、製造容易性と得られる樹脂組成物の耐衝撃性の観点から、通常 0 . 1 ~ 99 . 9 質量 %、好ましくは 1 ~ 99 質量 %、より好ましくは 2 ~ 50 質量 %、さらに好ましくは 5 ~ 20 質量 % である。

10

本発明のポリカーボネート系樹脂組成物における芳香族ポリカーボネート系樹脂 (B) の含有量は、製造容易性と得られる樹脂組成物の耐衝撃性の観点から、通常 99 . 9 ~ 0 . 1 質量 %、好ましくは 99 ~ 1 質量 %、より好ましくは 98 ~ 50 質量 %、さらに好ましくは 95 ~ 80 質量 % である。

本発明においては、ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体 (A) と、芳香族ポリカーボネート系樹脂 (B) との質量比率 (A) / (B) が、通常 0 . 1 / 99 . 9 ~ 99 . 9 / 0 . 1、好ましくは 1 / 99 ~ 99 / 1、より好ましくは 2 / 98 ~ 50 / 50、さらに好ましくは 5 / 95 ~ 20 / 80 である。

【 0 0 1 2 】

本発明のポリカーボネート系樹脂組成物は、少なくとも上記芳香族ポリカーボネート系樹脂 (B) 成分を主成分とするマトリックス中に、上記ポリオルガノシロキサンプロック (A - 2) を含むドメイン (d - 1) が存在し、該ドメイン (d - 1) の内部にはさらに上記芳香族ポリカーボネート系樹脂 (B) に由来するブロックおよび上記ポリカーボネートブロック (A - 1) から選ばれる少なくとも 1 つを含むドメイン (d - 2) が存在する。上記 1 つのドメイン (d - 1) 内部にはドメイン (d - 2) が 1 つのみ存在していてもよく、あるいは上記 1 つのドメイン (d - 1) 内部にドメイン (d - 2) が 2 以上存在していてもよい。このように、本発明のポリカーボネート系樹脂組成物は、ドメイン (d - 1) の内部に少なくとも 1 つのドメイン (d - 2) が存在するドメイン (d) を必ず有する。なお、前記ポリカーボネート系樹脂組成物におけるマトリックスは、前記ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体 (A) と前記芳香族ポリカーボネート系樹脂 (B) との合計に占める前記ポリオルガノシロキサンプロック (A - 2) の割合が 50 質量 % を超えない限り、上記芳香族ポリカーボネート系樹脂 (B) に由来するブロック及びポリカーボネートブロック (A - 1) から選ばれる少なくとも 1 つから主に形成されている。上記ポリオルガノシロキサンプロック (A - 2) を含むドメイン (d - 1) は、好ましくは上記ポリオルガノシロキサンプロック (A - 2) から主に形成されている。上記芳香族ポリカーボネート系樹脂 (B) に由来するブロックおよび上記ポリカーボネートブロック (A - 1) から選ばれる少なくとも 1 つを含むドメイン (d - 2) は、好ましくは上記芳香族ポリカーボネート系樹脂 (B) に由来するブロック及びポリカーボネートブロック (A - 1) から選ばれる少なくとも 1 つから主に形成されていて、上記芳香族ポリカーボネート系樹脂 (B) に由来するブロック又はポリカーボネートブロック (A - 1) から主に形成されていてもよいし、上記芳香族ポリカーボネート系樹脂 (B) に由来するブロック及びポリカーボネートブロック (A - 1) の両方から主に形成されていてもよい。

20

30

40

検出したドメインが、どのブロックから主に形成されているかは、走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope : SPM) 観察により取得した画像のコントラストから判断する。図 1 に示す通り、検出したドメインのうち、マトリックスと同等程度のコントラストを示すドメインは、上記芳香族ポリカーボネート系樹脂 (B) に由来するブロックおよび上記ポリカーボネートブロック (A - 1) から選ばれる少なくとも 1 つから主に形成されているものとする。同様に、検出したドメインのうち、マトリックスとは明確に区別される程度の暗いコントラストを示すドメインは、上記ポリオルガノシロキサンプロック (A - 2) によって主に形成されているものとする。

50

【0013】

なお、本発明の1つの態様において、上記ポリオルガノシロキサンプロック(A-2)を含むドメイン(d-1)は、上記ポリオルガノシロキサンプロック(A-2)から実質的に形成されている。上記芳香族ポリカーボネート系樹脂(B)に由来するブロックおよび上記ポリカーボネートブロック(A-1)から選ばれる少なくとも1つを含むドメイン(d-2)は、上記芳香族ポリカーボネート系樹脂(B)に由来するブロック及びポリカーボネートブロック(A-1)から選ばれる少なくとも1つから実質的に形成されていて、上記芳香族ポリカーボネート系樹脂(B)に由来するブロック又はポリカーボネートブロック(A-1)から実質的に形成されていてよいし、上記芳香族ポリカーボネート系樹脂(B)に由来するブロック及びポリカーボネートブロック(A-1)の両方から実質的に形成されていてよい。

10

より詳細に構造の一例を記載すると、本願発明のポリカーボネート系樹脂組成物は、マトリックス中にシェルを構成する上記ドメイン(d-1)と、コアを構成する1つの上記ドメイン(d-2)とを有する、コアシェル構造を有する。また、1つの上記ドメイン(d-1)内部に2つ以上の球状もしくはシリンダ状のドメイン(d-2)を含有する構造、または、ジャイロイド構造、ラメラ構造もしくはサラミ構造などのミクロ相分離構造を有していてもよい。

【0014】

上記ドメイン(d)とは別に、上記ポリオルガノシロキサンプロック(A-2)を含むドメイン(d-1)のみからなる(すなわち、(d-1)内部に(d-2)を含まない)ドメインを(d')とした時、ポリカーボネート系樹脂組成物中の上記ドメイン(d-1)内部にドメイン(d-2)を有するドメイン(d)と、ドメイン(d-1)のみからなるドメイン(d')との合計数に占める上記ドメイン(d)の数割合が2~100%であることが好ましい。ドメイン(d)の数割合が上記範囲内であれば、より優れた耐衝撃性を得ることができる。上記ドメイン(d)の数割合は、より好ましくは2~50%、さらに好ましくは5~45%、特に好ましくは15~30%である。なお、各ドメイン(d)及び(d')の数は、SPMにより目視で測定した。

20

【0015】

上記ドメイン(d)および上記ドメイン(d')を合わせた、全ドメインの平均断面積は、200nm²以上であることが好ましい。上記全ドメインの平均断面積が200nm²以上であれば、より優れた耐衝撃性を得ることができる。また、上記ドメイン(d)および上記ドメイン(d')を合わせた、全ドメインの平均断面積は20,000nm²以下であることが好ましい。上記全ドメインの平均断面積が20,000nm²以下であれば、より優れた耐衝撃性を得ることができる。上記ドメイン(d)および上記ドメイン(d')を合わせた、全ドメインの平均断面積は、より好ましくは300~5,000nm²、さらに好ましくは500~4,000nm²、特に好ましくは1000~4,000nm²である。

30

上記各ドメイン(d)及び(d')の平均断面積は、SPMにより観察し、得られた画像を画像解析ソフト(SPIP)で処理することにより算出した。ここで、SPMにより観察した際に上記ドメイン(d)及び(d')が開口部を有する場合の平均断面積は以下のように計算した。図10に示すように、1つのドメインが1つの開口部を有する場合には、ドメインの長軸距離に対して、開口部の端部2点を接点として有するドメインの接線を引いた際の上記接点2点間の距離が1/2以下であるときは、開口部を有さないドメインの断面積とみなして、ドメイン(d)および上記ドメイン(d')のそれぞれの平均断面積として算出した。また、図11に示すように、1つのドメインが2つ以上の開口部(図11では2つの開口部)を有する場合には、各開口部が、ドメインの長軸距離に対して開口部の端部2点を接点として有するドメインの接線を引いた際の接点2点間の距離がそれぞれ1/2以下であるときは、それぞれの開口部を有さないドメインの断面積とみなした。図12に開口部を1つ有する場合のドメインの走査型プローブ顕微鏡画像を示す。

40

【0016】

50

本発明のポリカーボネート系樹脂組成物に含まれる上記ドメイン（ d ）および上記ドメイン（ d' ）を合わせた、全ドメインの隣接粒子間距離の平均が500nm以下であることが好ましい。この全ドメインの隣接粒子間距離の平均は、マトリックス中に含まれる全ドメインの存在頻度を示す。全ドメインの隣接粒子間距離の平均が500nm以下であれば、より優れた耐衝撃性を得ることができる。また、全ドメインの隣接粒子間距離の平均が50nm以上であれば、より優れた耐衝撃性を得ることができる。

上記全ドメインの隣接粒子間距離の平均は、より好ましくは70～350nm、さらに好ましくは110～300nm、特に好ましくは180～200nmである。なお、全ドメインの隣接粒子間距離の平均は、SPMにより観察し、画像解析ソフト（SPIP）で処理することにより算出した。

なお、上記ドメイン（ d ）およびドメイン（ d' ）の総数に占める上記ドメイン（ d ）の割合、全ドメインの平均断面積及び全ドメインの隣接粒子間距離の平均測定に用いた走査型プローブ顕微鏡の詳細な観察条件は実施例に記載する。

【0017】

同程度のポリオルガノシロキサン鎖長や、同程度の量のポリオルガノシロキサンプロックを含有するポリカーボネート系樹脂組成物と比べて、本発明のポリカーボネート系樹脂組成物の耐衝撃性が優れる原因は定かではないが、以下のことが推測される。

すなわち、本発明に係るポリカーボネート系樹脂組成物が有するドメイン（ d ）は、前記ポリオルガノシロキサンプロック（A-2）を含むドメイン（ $d-1$ ）の内部に、前記芳香族ポリカーボネート系樹脂（B）に由来するブロックおよび前記ポリカーボネートブロック（A-1）から選ばれる少なくとも1つを含むドメイン（ $d-2$ ）が存在している。そうすると、ポリカーボネート系樹脂組成物中の前記ポリオルガノシロキサンプロック（A-2）の量が同じであれば、ドメイン（ $d-1$ ）のみからなるドメイン（ d' ）と比較して、ドメイン（ $d-2$ ）を内包するドメイン（ d ）のサイズは嵩増しされて、ドメイン（ d' ）のサイズよりも大きくなる。マトリックス中に存在するドメイン（ d ）のサイズが全体的に大きくなることにより、ポリカーボネート系樹脂組成物に衝撃荷重が加わった際に、応力波の伝播をさらに抑止していると考えられる。

【0018】

本発明のポリカーボネート系樹脂組成物中のポリオルガノシロキサンプロック（A-2）の含有率は、好ましくは0.1～10質量%であり、より好ましくは0.5～8.0質量%、さらに好ましくは1.0～5.0質量%、特に好ましくは2.0～4.0質量%である。ポリカーボネート系樹脂組成物中のポリオルガノシロキサンプロック（A-2）の含有率が上記範囲にあれば、優れた耐衝撃特性を得ることができる。

【0019】

本発明のポリカーボネート系樹脂組成物の粘度平均分子量（ M_v ）は、使用される用途や製品により、目的の分子量となるように分子量調節剤（末端停止剤）等を用いることにより適宜調整ことができる。ポリカーボネート系樹脂組成物の粘度平均分子量は9,000～50,000であることが好ましく、より好ましくは12,000～30,000、さらに好ましくは14,000～23,000、特に好ましくは16,000～20,000である。粘度平均分子量が9,000以上であれば、十分な成形品の強度を得ることができる。50,000以下であれば、熱劣化を起こさない温度で射出成形や押出成形を行うことができる。

なお、粘度平均分子量（ M_v ）は、20における塩化メチレン溶液の極限粘度〔 η 〕を測定し、Schneellの式（ $[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} \times M_v^{0.83}$ ）より算出した値である。

【0020】

<ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体（A）>

上記ドメイン（ $d-1$ ）は、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体（A）の下記ポリオルガノシロキサンプロック（A-2）を含み、好ましくは該ポリオルガノシロキサンプロック（A-2）から形成されている。ポリカーボネート-ポリオルガノシロ

10

20

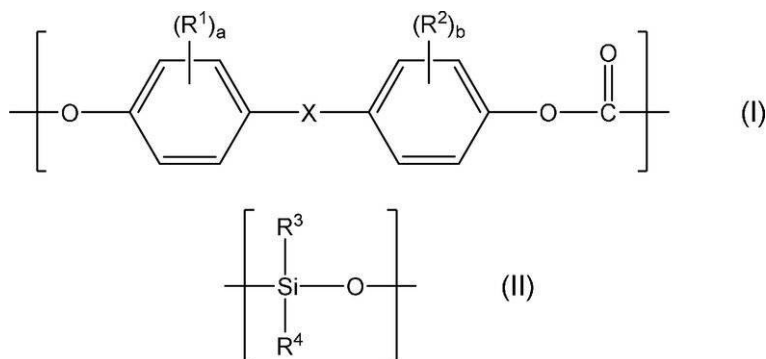
30

40

50

キサン共重合体 (A) は、上述した通り、下記一般式 (I) で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートブロック (A-1) 及び下記一般式 (II) で表される繰り返し単位を含むポリオルガノシロキサブロック (A-2) を含む：

【化 4】



10

上記一般式 (I) 及び (II) 中の R¹ ~ R⁴, X, a 及び b は上述した通りである。

【0021】

上記一般式 (I) 中、R¹ 及び R² 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、及びヨウ素原子が挙げられる。

R¹ 及び R² 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示し、以下、明細書中同様である。)、各種ペンチル基、及び各種ヘキシル基が挙げられる。R¹ 及び R² がそれぞれ独立して示すアルコキシ基としては、アルキル基部位として前記アルキル基を有するものが挙げられる。

20

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、ヘキサメチレン基等が挙げられ、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等が挙げられる。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ンジイル基、シクロオクタンジイル基等が挙げられ、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等が挙げられ、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。X が表すアリーラルキレン基のアリーラル部位としては、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、アントリル基などの環形成炭素数 6 ~ 14 のアリーラル基が挙げられ、アルキレン基としては上述したアルキレンが挙げられる。X が表すアリーラルキリデン基のアリーラル部位としては、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、アントリル基などの環形成炭素数 6 ~ 14 のアリーラル基が挙げられ、アルキリデン基としては上述したアルキリデン基を挙げることができる。

30

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。

中でも、a および b が 0 であり、X が単結合または炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基であるもの、または a および b が 0 であり、X が炭素数 3 のアルキレン基、特にイソプロピリデン基であるものが好適である。

40

【0022】

上記一般式 (II) 中、R³ 又は R⁴ で示されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。R³ 又は R⁴ で示される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、各種ペンチル基、及び各種ヘキシル基が挙げられる。R³ 又は R⁴ で示される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。R³ 又は R⁴ で示されるアリーラル基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

なお、R³ 及び R⁴ としては、いずれも、好ましくは、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル

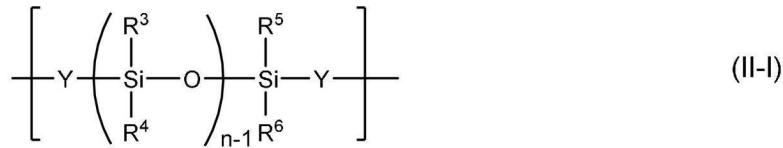
50

基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基又は炭素数 6 ~ 12 のアリール基であり、いずれもメチル基であることがより好ましい。

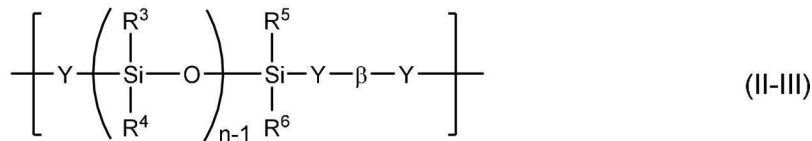
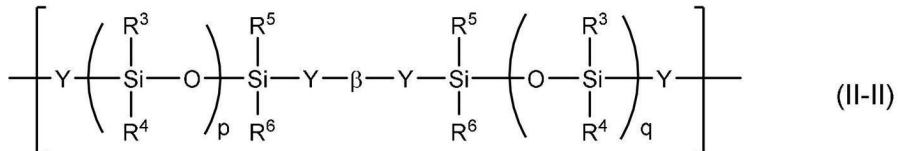
【0023】

上記一般式 (II) で表される繰り返し単位を含むポリオルガノシロキサブロック (A-2) は、より具体的には、下記一般式 (II-I) ~ (II-III) で表される単位を有することが好ましい。

【化5】



10



20

[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 のアリール基を示し、複数の R³ ~ R⁶は、互いに同一であっても異なってもよい。Yは -R⁷O-、-R⁷COO-、-R⁷NH-、-R⁷NR⁸-、-COO-、-S-、-R⁷COO-R⁹-O-、または -R⁷O-R¹⁰-O-を示し、複数のYは、互いに同一であっても異なってもよい。前記R⁷は、単結合、直鎖、分岐鎖若しくは環状アルキレン基、アリール置換アルキレン基、置換または無置換のアリーレン基、またはジアリーレン基を示す。R⁸は、アルキル基、アルケニル基、アリール基、またはアラルキル基を示す。R⁹は、ジアリーレン基を示す。R¹⁰は、直鎖、分岐鎖もしくは環状アルキレン基、又はジアリーレン基を示す。は、ジイソシアネート化合物由来の2価の基、又はジカルボン酸若しくはジカルボン酸のハロゲン化物由来の2価の基を示す。nはポリオルガノシロキサンの鎖長を示す。n-1、及びpとqはそれぞれポリオルガノシロキサン単位の繰り返し数を示し、1以上の整数であり、pとqの和はn-2である。]

30

【0024】

R³ ~ R⁶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、及びヨウ素原子が挙げられる。R³ ~ R⁶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、各種ペンチル基、及び各種ヘキシル基が挙げられる。R³ ~ R⁶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。R³ ~ R⁶がそれぞれ独立して示すアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

40

R³ ~ R⁶としては、いずれも、好ましくは、水素原子、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 のアリール基である。

一般式 (II-I)、(II-II) 及び/または (II-III) 中の R³ ~ R⁶がいずれもメチル基であることが好ましい。

【0025】

Yが示す -R⁷O-、-R⁷COO-、-R⁷NH-、-R⁷NR⁸-、-COO-、-S-、-R⁷COO-R⁹-O-、または -R⁷O-R¹⁰-O-におけるR⁷が表す直鎖又は分岐鎖アルキレン基としては、炭素数 1 ~ 8、好ましくは炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基が挙げられ、環状アルキレン基としては、炭素数 5 ~ 15、好ましくは炭素数 5 ~ 10 のシク

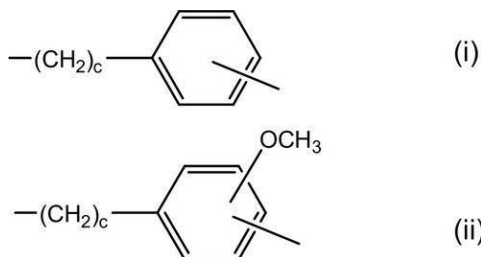
50

ロアルキレン基が挙げられる。

【0026】

R⁷が表すアリール置換アルキレン基としては、芳香環にアルコキシ基、アルキル基のような置換基を有していてもよく、その具体的構造としては、例えば、下記の一般式(i)または(ii)の構造を示すことができる。なお、アリール置換アルキレン基を有する場合、アルキレン基がS_iに結合している。

【化6】



10

(式中cは正の整数を示し、通常1~6の整数である)

【0027】

R⁷、R⁹及びR¹⁰が示すジアリーレン基とは、二つのアリーレン基が直接、又は二価の有機基を介して連結された基のことであり、具体的には -Ar¹-W-Ar²- で表わされる構造を有する基である。ここで、Ar¹及びAr²は、アリーレン基を示し、Wは単結合、又は2価の有機基を示す。Wの示す2価の有機基は、例えばイソプロピリデン基、メチレン基、ジメチレン基、トリメチレン基である。

20

R⁷、Ar¹及びAr²が表すアリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントリレン基などの環形成炭素数6~14のアリーレン基が挙げられる。これらアリーレン基は、アルコキシ基、アルキル基等の任意の置換基を有していてもよい。R⁸が示すアルキル基としては炭素数1~8、好ましくは1~5の直鎖または分岐鎖のものである。アルケニル基としては、炭素数2~8、好ましくは2~5の直鎖または分岐鎖のものが挙げられる。アリール基としてはフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。アラキル基としては、フェニルメチル基、フェニルエチル基等が挙げられる。

R¹⁰が示す直鎖、分岐鎖もしくは環状アルキレン基は、R⁷と同様である。

30

【0028】

Yとしては、好ましくは -R⁷O- であって、R⁷が、アリール置換アルキレン基であって、特にアルキル基を有するフェノール系化合物の残基であり、アリルフェノール由来の有機残基やオイゲノール由来の有機残基がより好ましい。

なお、式(II-II)中のp及びqについては、p=qであることが好ましい。

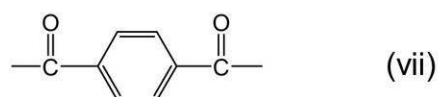
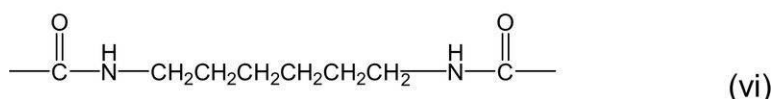
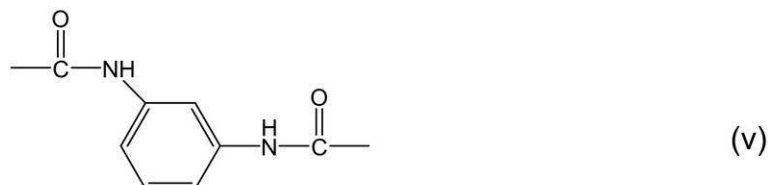
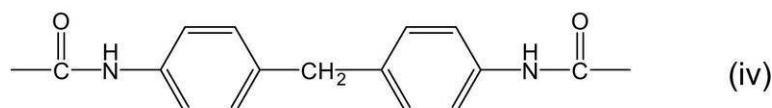
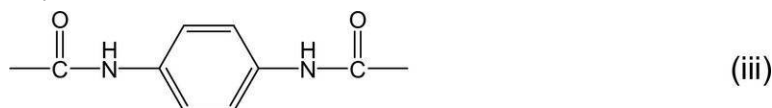
また、 --- は、ジイソシアネート化合物由来の2価の基又はジカルボン酸又はジカルボン酸のハロゲン化物由来の2価の基を示し、例えば、以下の一般式(iii)~(vii)で表される2価の基が挙げられる。

【0029】

40

50

【化 7】



10

20

【0030】

PC - POS 共重合体 (A) におけるポリオルガノシロキサンプロック (A - 2) の平均鎖長 n は、好ましくは 30 ~ 500、より好ましくは 35 ~ 400、より好ましくは 40 ~ 400、さらに好ましくは 50 ~ 300、特に好ましくは 55 ~ 120 である。該平均鎖長は核磁気共鳴 (NMR) 測定により算出される。平均鎖長 n が 30 ~ 500 の範囲であれば、より優れた耐衝撃性を得ることができる。また、ポリオルガノシロキサンプロック (A - 2) の平均鎖長 n が 55 ~ 500 の範囲にあることも好ましい。

【0031】

PC - POS 共重合体 (A) 中のポリオルガノシロキサンプロック (A - 2) の含有率は、好ましくは 5 ~ 70 質量% であり、より好ましくは 6 ~ 50 質量%、さらに好ましくは 10 ~ 45、特に好ましくは 21 ~ 40 である。PC - POS 共重合体 (A) 中のポリオルガノシロキサン量が上記範囲内であれば、より優れた耐衝撃性を得ることができる。

30

【0032】

PC - POS 共重合体 (A) の粘度平均分子量 (M_v) は、使用される用途や製品により、目的の分子量となるように分子量調節剤 (末端停止剤) 等を用いることにより適宜調整ことができるが、9,000 ~ 50,000 であることが好ましく、より好ましくは 12,000 ~ 30,000、さらに好ましくは 14,000 ~ 23,000、特に好ましくは 16,000 ~ 22,000、最も好ましくは、16,000 ~ 20,000 である。粘度平均分子量が 9,000 以上であれば、十分な成形品の強度を得ることができる。50,000 以下であれば、熱劣化を起こさない温度で射出成形や押出成形を行うことができる。

40

粘度平均分子量 (M_v) は、20 における塩化メチレン溶液の極限粘度 [] を測定し、Schneil の式 ([] = $1.23 \times 10^{-5} \times M_v^{0.83}$) より算出した値である。

【0033】

上記ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体 (A) は、界面重合法 (ホスゲン法)、ピリジン法、エステル交換法等の公知の製造方法により製造することができる。特に界面重合法の場合に、PC - POS 共重合体 (A) を含む有機相と未反応物や触媒残渣等を含む水相との分離工程が容易となり、アルカリ洗浄、酸洗浄、純水洗浄による各洗浄工程における PC - POS 共重合体 (A) を含む有機相と水相との分離が容易となり、効率よく PC - POS 共重合体 (A) が得られる。PC - POS 共重合体 (A) を製造す

50

る方法として、例えば、特開 2 0 1 0 - 2 4 1 9 4 3 号公報等に記載の方法を参照することができる。

具体的には、後述する予め製造され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（塩化メチレン等）に溶解させ、二価フェノール系化合物（ビスフェノール A 等）のアルカリ性化合物水溶液（水酸化ナトリウム水溶液等）を加え、重合触媒として第三級アミン（トリエチルアミン等）や第四級アンモニウム塩（トリメチルベンジルアンモニウムクロライド等）を用い、末端停止剤（p - t - ブチルフェノール等の 1 価フェノール）の存在下、界面重縮合反応させることにより製造できる。また、PC - POS 共重合体（A）は、ポリオルガノシロキサンと、二価フェノールと、ホスゲン、炭酸エステル又はクロロホーマートとを共重合させることによっても製造できる。

なお、本願のポリカーボネート系樹脂組成物に含ま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（A）を、例えば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原料とを有機溶媒中で反応させた後に二価フェノールと反応させる等して製造する場合には、上記有機溶媒とポリカーボネートオリゴマーとの混合溶液 1 L 中におけるポリカーボネートオリゴマーの固形分重量（g / L）が 8 0 ~ 2 0 0 g / L の範囲にあることが好ましい。より好ましくは 9 0 ~ 1 8 0 g / L、さらに好ましくは 1 0 0 ~ 1 7 0 g / L である。

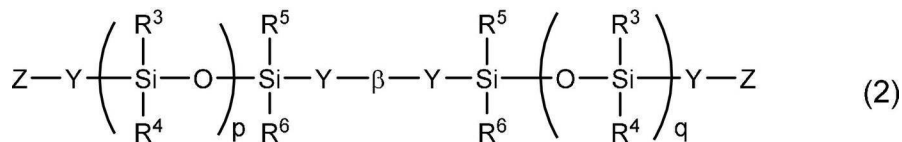
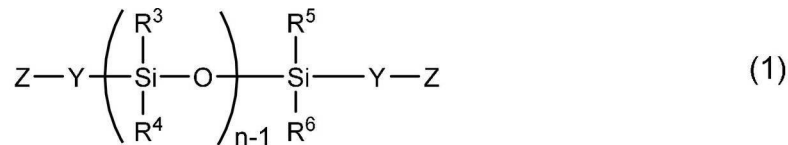
10

【 0 0 3 4 】

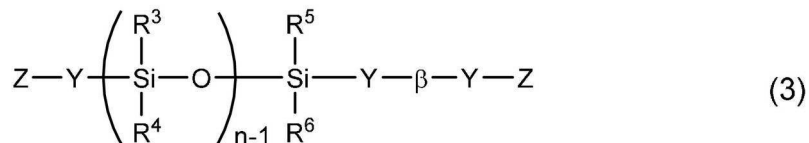
原料となるポリオルガノシロキサンとしては、以下の一般式（ 1 ）、（ 2 ）及び / または（ 3 ）に示すものを用いることができる。

20

【 化 8 】



30



式中、R³ ~ R⁶、Y、 β 、n - 1、p 及び q は上記した通りであり、具体例及び好ましいものも同様である。

Z は、水素原子又はハロゲン原子を示し、複数の Z は、互いに同一であっても異なってもよい。

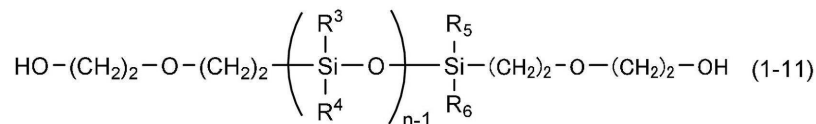
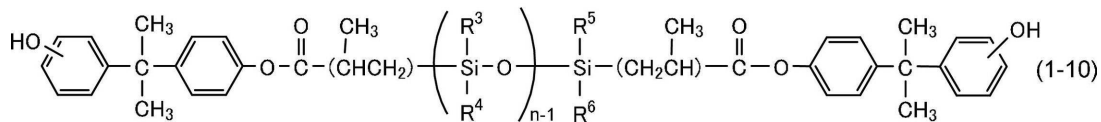
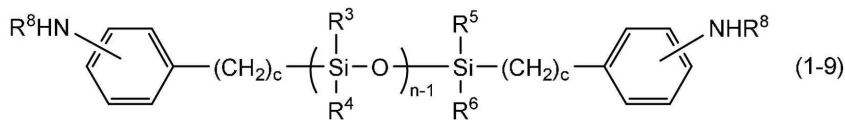
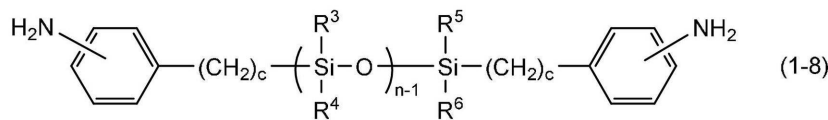
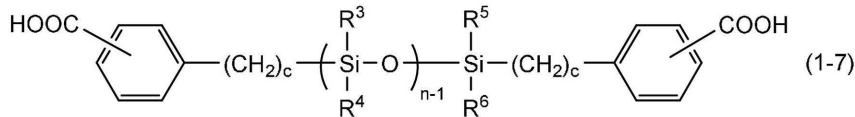
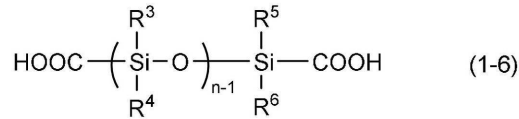
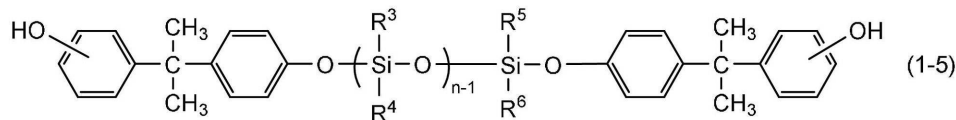
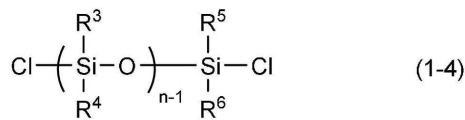
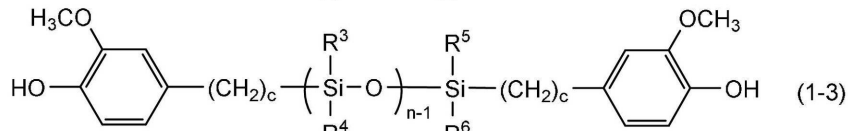
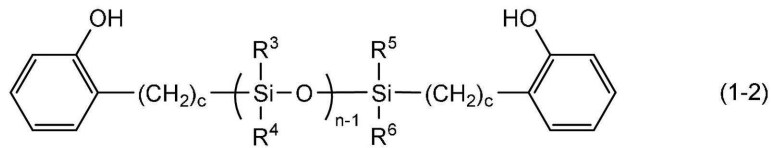
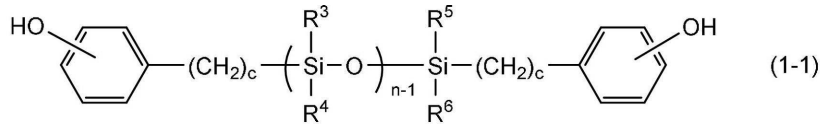
【 0 0 3 5 】

40

例えば、一般式（ 1 ）で表されるポリオルガノシロキサンとしては、以下の一般式（ 1 - 1 ） ~ （ 1 - 1 1 ）の化合物が挙げられる。

50

【化 9】



【 0 0 3 6 】

上記一般式(1-1)~(1-11)中、R³~R⁶、n及びR⁸は上記の定義の通りであり、好ましいものも同じである。cは正の整数を示し、通常1~6の整数である。

これらの中でも、重合の容易さの観点においては、上記一般式(1-1)で表されるフェノール変性ポリオルガノシロキサンが好ましい。また、入手の容易さの観点においては、上記一般式(1-2)で表される化合物中の一種である、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、上記一般式(1-3)で表される化合物中の一種である、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好ましい。

その他、ポリオルガノシロキサン原料として以下の一般式(4)を有するものを用いても

10

20

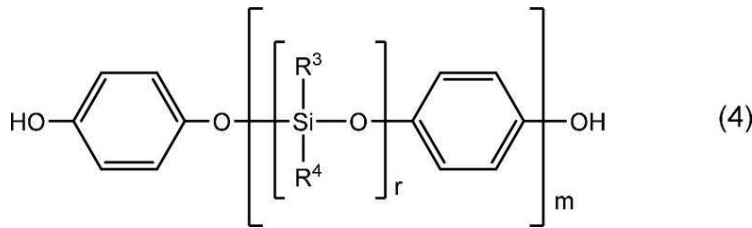
30

40

50

よい。

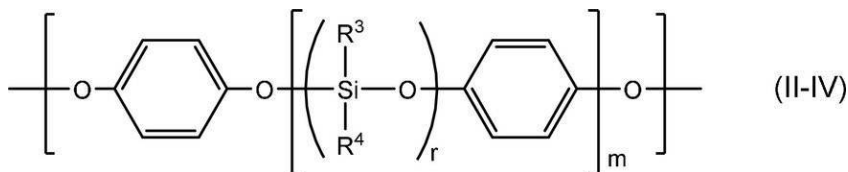
【化10】



式中、 R^3 及び R^4 は上述したものと同様である。一般式(4)で示されるポリオルガノシロキサンプロックの平均鎖長は $(r \times m)$ となり、 $(r \times m)$ の範囲は上記 n と同一である。

上記(4)をポリオルガノシロキサン原料として用いた場合には、ポリオルガノシロキサンプロック(A-2)は下記一般式(II-IV)で表わされる単位を有することが好ましい。

【化11】



[式中の R^3 、 R^4 、 r 及び m は上述した通りである]

【0037】

前記ポリオルガノシロキサンの製造方法は特に限定されない。例えば、特開平11-217390号公報に記載の方法によれば、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て、 n -ジハイドロジェンオルガノペンタシロキサンを合成し、次いで、ヒドロシリル化反応用触媒の存在下に、該 n -ジハイドロジェンオルガノペンタシロキサンにフェノール性化合物(例えば2-アリルフェノール、4-アリルフェノール、オイゲノール、2-プロペニルフェノール等)等を付加反応させることで、粗ポリオルガノシロキサンを得ることができる。また、特許第2662310号公報に記載の方法によれば、オクタメチルシクロテトラシロキサンとテトラメチルジシロキサンとを硫酸(酸性触媒)の存在下で反応させ、得られた n -ジハイドロジェンオルガノポリシロキサンを上記と同様に、ヒドロシリル化反応用触媒の存在下でフェノール性化合物等を付加反応させることで、粗ポリオルガノシロキサンを得ることができる。なお、 n -ジハイドロジェンオルガノポリシロキサンは、その重合条件によりその鎖長 n を適宜調整して用いることもできるし、市販の n -ジハイドロジェンオルガノポリシロキサンを用いてもよい。

【0038】

上記ヒドロシリル化反応用触媒としては、遷移金属系触媒が挙げられるが、中でも反応速度及び選択性の点から白金系触媒が好ましく用いられる。白金系触媒の具体例としては、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のオレフィン錯体、白金とビニル基含有シロキサンとの錯体、白金担持シリカ、白金担持活性炭等が挙げられる。

【0039】

粗ポリオルガノシロキサンを吸着剤と接触させることにより、粗ポリオルガノシロキサン中に含まれる、上記ヒドロシリル化反応用触媒として使用された遷移金属系触媒に由来する遷移金属を、吸着剤に吸着させて除去することが好ましい。

吸着剤としては、例えば、1000以下の平均細孔直径を有するものを用いることができる。平均細孔直径が1000以下であれば、粗ポリオルガノシロキサン中の遷移金属を効率的に除去することができる。このような観点から、吸着剤の平均細孔直径は、好ましくは500以下、より好ましくは200以下、更に好ましくは150以下、より

10

20

30

40

50

更に好ましくは100以下である。また同様の観点から、吸着剤は多孔性吸着剤であることが好ましい。

吸着剤としては、上記の平均細孔直径を有するものであれば特に限定されないが、例えば活性白土、酸性白土、活性炭、合成ゼオライト、天然ゼオライト、活性アルミナ、シリカ、シリカ-マグネシア系吸着剤、珪藻土、セルロース等を用いることができ、活性白土、酸性白土、活性炭、合成ゼオライト、天然ゼオライト、活性アルミナ、シリカ及びシリカ-マグネシア系吸着剤からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0040】

粗ポリオルガノシロキサン中に含まれる遷移金属を吸着剤に吸着させた後、吸着剤を任意の分離手段によってポリオルガノシロキサンから分離することができる。ポリオルガノシロキサンから吸着剤を分離する手段としては、例えばフィルタや遠心分離等が挙げられる。フィルタを用いる場合は、メンブランフィルタ、焼結金属フィルタ、ガラス繊維フィルタ等のフィルタを用いることができるが、特にメンブランフィルタを用いることが好ましい。

10

遷移金属の吸着後に吸着剤をポリオルガノシロキサンから分離する観点から、吸着剤の平均粒子径は、通常 $1\ \mu\text{m} \sim 4\ \text{mm}$ 、好ましくは $1 \sim 100\ \mu\text{m}$ である。

前記吸着剤を使用する場合には、その使用量は特に限定されない。粗ポリオルガノシロキサン100質量部に対して、好ましくは1~30質量部、より好ましくは2~20質量部の範囲の量の多孔性吸着剤を使用することができる。

【0041】

20

なお、処理する粗ポリオルガノシロキサンの分子量が高いために液体状態でない場合は、吸着剤による吸着及び吸着剤の分離を行う際に、ポリオルガノシロキサンが液体状態となるような温度に加熱してもよい。または、塩化メチレンやヘキサン等の溶剤に溶かして行ってもよい。

【0042】

所望の分子量分布のポリオルガノシロキサンは、例えば、複数のポリオルガノシロキサンを配合することにより分子量分布を調節して得られる。配合は、複数の、 α -ジハイドロジェンオルガノポリシロキサンを配合したあと、ヒドロシリル化反应用触媒の存在下でフェノール性化合物等を付加反応させることで所望の分子量分布となる粗ポリオルガノシロキサンを得ることもできる。また、複数の粗ポリオルガノシロキサンを配合したのち、ヒドロシリル化反应用触媒を除去させるなどの精製を行ってもよい。精製後の複数のポリオルガノシロキサンを配合してもよい。また、ポリオルガノシロキサン製造時の重合条件により適宜調整することもできる。また、既存のポリオルガノシロキサンから各種分離等の手段によって一部のみを分取する事で得ることも出来る。

30

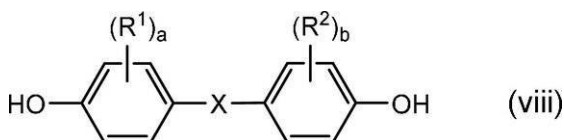
【0043】

ポリカーボネートオリゴマーは、塩化メチレン、クロロベンゼン、クロロホルム等の有機溶剤中で、二価フェノールとホスゲンやトリホスゲンのようなカーボネート前駆体との反応によって製造することができる。なお、エステル交換法を用いてポリカーボネートオリゴマーを製造する際には、二価フェノールとジフェニルカーボネートのようなカーボネート前駆体との反応によって製造することもできる。

40

二価フェノールとしては、下記一般式(viii)で表される二価フェノールを用いることが好ましい。

【化12】



式中、R1、R2、a、b及びXは上述した通りである。

【0044】

50

上記一般式 (v i i i) で表される二価フェノールとしては、例えば、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン [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 - 3, 5 - ジメチルフェニル) プロパン等のビス (ヒドロキシフェニル) アルカン系、4, 4' - ジヒドロキシジフェニル、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) シクロアルカン、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) オキシド、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) スルフィド、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) スルホキシド、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) ケトン等が挙げられる。これらの二価フェノールは、1 種を単独で使用してもよいし、2 種以上を混合して用いてもよい。

これらの中でも、ビス (ヒドロキシフェニル) アルカン系二価フェノールが好ましく、ビスフェノール A がより好ましい。二価フェノールとしてビスフェノール A を用いた場合、上記一般式 (i) において、X がイソプロピリデン基であり、且つ $a = b = 0$ の PC - P OS 共重合体となる。

【0045】

ビスフェノール A 以外の二価フェノールとしては、例えば、ビス (ヒドロキシアリール) アルカン類、ビス (ヒドロキシアリール) シクロアルカン類、ジヒドロキシアリールエーテル類、ジヒドロキシジアリールスルフィド類、ジヒドロキシジアリールスルホキシド類、ジヒドロキシジアリールスルホン類、ジヒドロキシジフェニル類、ジヒドロキシジアリールフルオレン類、ジヒドロキシジアリールアダマンタン類等が挙げられる。これらの二価フェノールは、1 種を単独で使用してもよいし、2 種以上を混合して用いてもよい。

【0046】

ビス (ヒドロキシアリール) アルカン類としては、例えばビス (4 - ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) エタン、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) ブタン、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) オクタン、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 - 3 - t - ブチルフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - プロモフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - 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 - ジプロモフェニル) プロパン等が挙げられる。

【0047】

ビス (ヒドロキシアリール) シクロアルカン類としては、例えば 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 - 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) シクロドデカン等が挙げられる。ジヒドロキシアリールエーテル類としては、例えば 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が挙げられる。

【0048】

ジヒドロキシジアリールスルフィド類としては、例えば 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が挙げられる。ジヒドロキシジアリールスルホキシド類としては、例えば 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が挙げられる。ジヒドロキシジアリールスルホン類としては、例えば 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が挙げられる。

【0049】

ジヒドロキシジフェニル類としては、例えば 4, 4' - ジヒドロキシジフェニル等が挙げら

10

20

30

40

50

れる。ジヒドロキシジアリールフルオレン類としては、例えば 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)フルオレン等が挙げられる。ジヒドロキシジアリールアダマンタン類としては、例えば 1,3 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)アダマンタン、2,2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)アダマンタン、1,3 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 5,7 - ジメチルアダマンタン等が挙げられる。

【0050】

上記以外の二価フェノールとしては、例えば 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 - ジオキサペタン等が挙げられる。

10

【0051】

得られる PC - POS 共重合体の分子量を調整するために、末端停止剤(分子量調節剤)を使用することができる。末端停止剤としては、例えば、フェノール、p - クレゾール、p - tert - ブチルフェノール、p - tert - オクチルフェノール、p - クミルフェノール、p - ノニルフェノール、m - ペンタデシルフェノール及び p - tert - アミルフェノール等の一価フェノールを挙げることができる。これら一価フェノールは、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0052】

上記界面重縮合反応後、適宜静置して水相と有機溶媒相とに分離し[分離工程]、有機溶媒相を洗浄(好ましくは塩基性水溶液、酸性水溶液、水の順に洗浄)し[洗浄工程]、得られた有機相を濃縮[濃縮工程]、及び乾燥する[乾燥工程]ことによって、PC - POS 共重合体(A)を得ることができる。

20

【0053】

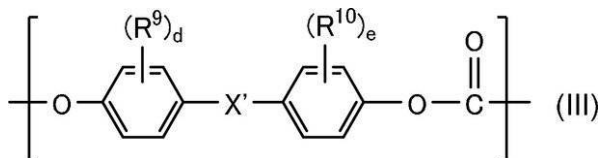
<(B)芳香族ポリカーボネート系樹脂>

上記ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体(A)以外の芳香族ポリカーボネート系樹脂(B)は、本発明のポリカーボネート系樹脂組成物のマトリックス部分を構成し、またドメイン(d - 2)に含まれる。

芳香族ポリカーボネート系樹脂(B)は、主鎖が下記一般式(III)で表される繰り返し単位を有する。上記ポリカーボネート系樹脂としては、特に制限はなく種々の公知のポリカーボネート系樹脂を使用できる。

30

【化13】



[式中、R⁹及びR¹⁰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。d及びeは、それぞれ独立に0~4の整数を示す。]

40

【0054】

R⁹及びR¹⁰の具体例としては、前記R¹及びR²と同じものが挙げられ、好ましいものも同じである。R⁹及びR¹⁰としては、より好ましくは、炭素数1~6のアルキル基又は炭素数1~6のアルコキシ基である。X'の具体例としては、前記Xと同じものが挙げられ、好ましいものも同じである。d及びeは、それぞれ独立に、好ましくは0~2、より好ましくは0又は1である。

【0055】

上記芳香族ポリカーボネート系樹脂(B)としては、具体的には、反応に不活性な有機溶

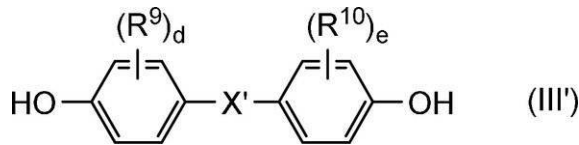
50

媒、アルカリ水溶液の存在下、二価フェノール系化合物及びホスゲンと反応させた後、第三級アミンもしくは第四級アンモニウム塩等の重合触媒を添加して重合させる界面重合法や、二価フェノール系化合物をピリジン又はピリジンと不活性溶媒の混合溶液に溶解し、ホスゲンを導入し直接製造するピリジン法等従来のポリカーボネートの製造法により得られるものを使用できる。

上記の反応に際し、必要に応じて、分子量調節剤（末端停止剤）、分岐化剤等が使用される。

なお、上記二価フェノール系化合物としては、下記一般式（III'）で表されるものが挙げられる。

【化14】



[式中、R⁹、R¹⁰、X'、d及びeは前記定義の通りであり、好ましいものも同じである。]

【0056】

該二価フェノール系化合物の具体例としては、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体（A）の製造方法で上述したものを挙げる事ができ、好ましいものも同じである。中でも、ビス（ヒドロキシフェニル）アルカン系二価フェノールが好ましく、ビスフェノールAがより好ましい。

上記芳香族ポリカーボネート系樹脂は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。なお、芳香族ポリカーボネート樹脂（B）は、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体（A）と異なり、式（II）で表されるようなポリオルガノシロキサンプロックを有さない構造であってもよい。例えば、芳香族ポリカーボネート系樹脂（B）はホモポリカーボネート樹脂であってもよい。

【0057】

<その他の成分>

本発明のポリカーボネート系樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、その他の添加剤を含ませることができる。その他の添加剤としては、難燃剤や難燃助剤、離型剤、補強材、充填剤、耐衝撃性改良用のエラストマー、染料、顔料等を挙げることができる。

【0058】

本発明のポリカーボネート系樹脂組成物は、前記の各成分を上記割合で、更に必要に応じて用いられる各種任意成分を適当な割合で配合し、混練することにより得られる。

配合及び混練は、通常用いられている機器、例えば、リボンブレンダー、ドラムタンブラーなどで予備混合して、ヘンシェルミキサー、パンバリーミキサー、単軸スクリュウ押出機、二軸スクリュウ押出機、多軸スクリュウ押出機及びコニーダ等を用いる方法で行うことができる。混練の際の加熱温度は、通常、240～320の範囲で適宜選択される。この熔融混練としては、押出機、特に、ベント式の押出機の使用が好ましい。

【0059】

[成形品]

上記の熔融混練した本発明のポリカーボネート系樹脂組成物、又は得られたペレットを原料として、射出成形法、射出圧縮成形法、押出成形法、ブロー成形法、プレス成形法、真空成形法及び発泡成形法等により各種成形体を製造することができる。特に、熔融混練により得られたペレットを用いて、射出成形及び射出圧縮成形による射出成形体の製造に好適に用いることができる。

本発明のポリカーボネート系樹脂組成物からなる成型品は、例えば、テレビ、ラジオカセット、ビデオカメラ、ビデオテープレコーダ、オーディオプレーヤー、DVDプレーヤー、エアコンディショナ、携帯電話、ディスプレイ、コンピュータ、レジスター、電卓、複

10

20

30

40

50

写機、プリンター、ファクシミリ等の電気・電子機器用部品の筐体等、並びに自動車及び建材の部品として好適に用いることができる。

【実施例】

【0060】

次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例により何ら限定されるものではない。なお、各例における特性値、評価結果は、以下の要領に従って求めた。

【0061】

(1) ポリジメチルシロキサン鎖長および含有率

NMR測定によって、ポリジメチルシロキサンのメチル基の積分値比により算出した。

10

<ポリジメチルシロキサンの鎖長の定量方法>

¹H-NMR測定条件

NMR装置：(株)JEOL RESONANCE製 ECA500

プローブ：50TH5AT/FG2

観測範囲：-5~15ppm

観測中心：5ppm

パルス繰り返し時間：9秒

パルス幅：45°

NMR試料管：5

サンプル量：30~40mg

20

溶媒：重クロロホルム

測定温度：室温

積算回数：256回

アリルフェノール末端ポリジメチルシロキサンの場合

A： -0.02~0.5付近に観測されるジメチルシロキサン部のメチル基の積分値

B： 2.50~2.75付近に観測されるアリルフェノールのメチレン基の積分値

ポリジメチルシロキサンの鎖長 = (A/6) / (B/4)

オイゲノール末端ポリジメチルシロキサンの場合

A： -0.02~0.5付近に観測されるジメチルシロキサン部のメチル基の積分値

B： 2.40~2.70付近に観測されるオイゲノールのメチレン基の積分値

30

ポリジメチルシロキサンの鎖長 = (A/6) / (B/4)

【0062】

<PC-POS共重合体中のポリジメチルシロキサン含有率の定量方法>

例) アリルフェノール末端ポリジメチルシロキサンを共重合したPTBP末端ポリカーボネート中のポリジメチルシロキサン共重合量の定量方法

NMR装置：(株)JEOL RESONANCE製 ECA-500

プローブ：TH5 5 NMR試料管対応

観測範囲：-5~15ppm

観測中心：5ppm

パルス繰り返し時間：9秒

40

パルス幅：45°

積算回数：256回

NMR試料管：5

サンプル量：30~40mg

溶媒：重クロロホルム

測定温度：室温

A： 1.5~1.9付近に観測されるBPA部のメチル基の積分値

B： -0.02~0.3付近に観測されるジメチルシロキサン部のメチル基の積分値

C： 1.2~1.4付近に観測されるp-tert-ブチルフェニル部のブチル基の積分値

50

$$\begin{aligned}
 a &= A / 6 \\
 b &= B / 6 \\
 c &= C / 9 \\
 T &= a + b + c \\
 f &= a / T \times 100 \\
 g &= b / T \times 100 \\
 h &= c / T \times 100 \\
 TW &= f \times 254 + g \times 74.1 + h \times 149 \\
 PDMS (wt\%) &= g \times 74.1 / TW \times 100
 \end{aligned}$$

【0063】

(2) ポリカーボネート - ポリオルガノシロキサン共重合体およびポリカーボネート系樹脂組成物の粘度平均分子量

粘度平均分子量 (M_v) は、ウベローデ型粘度計を用いて、20 における塩化メチレン溶液の粘度を測定し、これより極限粘度 [] を求め、次式 (Schneil 式) にて算出した。

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

【0064】

<SPMによるドメイン構造の観察方法>

SPM装置：Nano-IM (PNI社製)

プローブ：PPP-NCHR (NANOSENSORS社製)

観察視野サイズ：1 μm 四方、2 μm 四方、5 μm 四方

観察部位：Izod試験片 (長さ63.5 mm、幅3.2 mm、厚さ12.7 mm) のゲート反対側端部から約5 mmの断面中央部の機械方向 (MD) と厚み方向 (ND) で形成される面

前処理方法：凍結マイクロトーム (装置：URTRACUT R (ライカマイクロシステムズ社製)) による切削断面加工

測定モード：位相差モード

評価対象のドメイン：観察視野内にドメインの全体が映っているものを評価対象のドメインとした。

ドメイン評価に用いる観察視野サイズ：1 μm 四方で観察した場合の評価対象のドメイン数が21以上の場合は1 μm 四方を、6以上20以下は2 μm 四方を、5以下は5 μm 四方をドメイン評価に用いる観察視野サイズとした。

観察するドメインの数：ドメイン (d) の数割合、ドメインの平均断面積およびドメインの平均隣接粒子間距離の算出に用いる評価対象のドメインの観察数は、70以上とした。

1観察視野当たりの評価対象のドメインが70未満の場合は、その数が70以上となるまで追加観察した。

画像解析ソフト：SPIP

<SPMによるドメイン (d) のあり/なしの判定、($d-1$) 内部の ($d-2$) の数および全ドメインの合計数に占めるドメイン (d) の数割合の算出方法>

評価対象の全ドメイン数をSPIPで自動算出し、ドメイン (d) は目視でカウントした。

<SPMによるドメイン平均断面積の算出方法>

それぞれのドメインに対し、SPIPで画像処理してドメイン断面積を自動算出し、その平均値を計算した。

<SPMによる隣接粒子間距離の平均の算出方法>

それぞれのドメインに対し、SPIPで隣接粒子間距離を自動算出し、その平均値を算出した。

【0065】

<ポリカーボネートオリゴマーの製造>

5.6質量%の水酸化ナトリウム水溶液に、ビスフェノールA (BPA) (後から溶解する) に対して2000 ppmの亜二チオン酸ナトリウムを加えた。これにBPA濃度が1

10

20

30

40

50

3.5質量%となるようにBPAを溶解し、BPAの水酸化ナトリウム水溶液を調製した。このBPAの水酸化ナトリウム水溶液を40L/hr、塩化メチレンを15L/hr、及びホスゲンを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を、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し、ここにさらにBPAの水酸化ナトリウム水溶液を2.8L/hr、25質量%の水酸化ナトリウム水溶液を0.07L/hr、水を17L/hr、1質量%のトリエチルアミン水溶液を0.64L/hr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は濃度330g/L、クロロホルム基濃度0.71mol/Lであった。

10

【0066】

<ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体(A)の製造例1~17>
以下に記載する(i)~(xiv)の値は、表1-1及び表1-2に示すとおりである。邪魔板、パドル型攪拌翼及び冷却用ジャケットを備えた50L槽型反応器に上記の通り製造したポリカーボネートオリゴマー溶液(PCO)(i)L、塩化メチレン(MC)(ii)Lおよび、平均鎖長 $n=(iii)$ のアリルフェノール末端変性ポリジメチルシロキサン(以下、ポリジメチルシロキサンをPDMSと呼ぶことがある)(iv)gを塩化メチレン(MC)(v)Lに溶解したもの、ならびに、トリエチルアミン(TEA)(vi) mLを仕込み、攪拌下でここに6.4質量%の水酸化ナトリウム水溶液(NaOHaq)(vii)gを加え、20分間ポリカーボネートオリゴマーとアリルフェノール末端変性PDMSの反応を行った。

20

この重合液に、p-t-ブチルフェノール(PTBP)の塩化メチレン溶液(PTBP(viii)gを塩化メチレン(MC)(ix)Lに溶解したもの)、BPAの水酸化ナトリウム水溶液(NaOH(x)gと亜二チオン酸ナトリウム(Na₂S₂O₄)(xi)gとを水(xii)Lに溶解した水溶液にBPA(xiii)gを溶解させたもの)を添加し40分間重合反応を実施した。

希釈のため塩化メチレン(MC)(xiv)Lを加え10分間攪拌した後、PC-POSを含む有機相と過剰のBPA及びNaOH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PC-POSの塩化メチレン溶液を、その溶液に対して、15容積%の0.03mol/L NaOH水溶液、0.2mol/L塩酸で順次洗浄し、次いで洗浄後の水相中の電気伝導度が0.01μS/m以下になるまで純水で洗浄を繰り返した。洗浄により得られたポリカーボネートの塩化メチレン溶液を濃縮・粉碎し、得られたフレークを減圧下120で乾燥し、PC-POS共重合体(A1)~(A17)を得た。得られたフレークのPDMS含有率、粘度平均分子量の測定を行った。

30

40

50

【表 1】

	製造例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
PC-POS (A)	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12
(i) PCO (L)	12	12	11	12	10	10	11	11	15	12	15	12
(ii) MC (L)	6.3	5.8	4.7	27.6	21.8	21.8	23.9	23.9	8.3	27.6	9.6	27.3
(iii) PDMS鎖長(n)	39	39	39	61	61	61	91	91	39	61	91	91
(iv) PDMS仕込分量(g)	1150	1900	2700	1150	1650	2500	1050	1800	750	500	370	520
(v) MC (L)	1.5	2	2.5	1	2	2	2	2	1.5	1	0.5	1
(vi) TEA (mL)	6.7	6.7	6.2	6.6	5.5	5.5	6.1	6.1	8.4	6.6	8.3	6.6
(vii) NaOHaq (g)	1302	1302	1194	867	1084	1084	762	762	1085	867	1084	867
(viii) PTBP (g)	62.2	62.2	57	55.1	45.9	45.9	52.8	52.8	77.7	55.1	72	57.6
(ix) MC (L)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3	0.3	0.5	0.5	0.3	0.3
(x) NaOH (g)	450	450	412	444	370	370	400	400	562	444	546	437
(xi) Na ₂ S ₂ O ₄ (g)	1.7	1.7	1.5	1.6	1.4	1.4	1.5	1.5	2.1	1.6	2.1	1.6
(xii) 水 (L)	6.6	6.6	6	6.5	5.4	5.4	5.9	5.9	8.2	6.5	8	6.4
(xiii) BPA (g)	835	835	766	824	686	686	755	755	1044	824	1029	824
(xiv) MC (L)	17	17	20	0	6	6	3	3	10	0	14	0
PDMS含有率(wt%)	20	29	40	20	30	40	21	33	12	10	6	13
Mv	17300	18200	18300	17700	17300	17100	17900	18100	17900	17700	17600	17300

表1-1

10

20

30

40

50

【表2】

表1-2

	製造例				
	13	14	15	16	17
PC-POS (A)	A13	A14	A15	A16	A17
(i) PCO (L)	6.0	6.0	8.0	11	8.0
(ii) MC (L)	12.5	12.5	16.5	23.9	16.5
(iii) PDMS鎖長(n)	61	61	91	91	91
(iv) PDMS仕込み量(g)	970	970	1050	1400	1050
(v) MC (L)	2	2	2	2	2
(vi) TEA (mL)	3.4	3.4	4.4	6.1	4.4
(vii) NaOH(g)	761	761	545	762	545
(viii) PTBP (g)	40.4	15.6	64.2	52.8	21.8
(ix) MC (L)	500	500	500	300	500
(x) NaOH (g)	225	225	291	400	291
(xi) Na ₂ S ₂ O ₄ (g)	0.7	0.8	1.1	1.5	1.1
(xii) 水 (L)	3.3	3.3	4.3	5.9	4.3
(xiii) BPA (g)	350	378	549	755	549
(xiv) MC (L)	5	10	5	0	10
PDMS含有率(wt%)	29	29	25	25	25
Mv	15000	21200	14000	17800	21900

10

【0067】

実施例1~13、比較例1~4

製造例1~17で得られたPC-POS共重合体A1~A17、及びその他の各成分を表2-1~表2-3に示す配合割合で混合し、ベント式二軸押出機（東芝機械株式会社製、TEM35B）に供給し、スクリー回転数150rpm、吐出量20kg/hr、樹脂温度295~300にて溶融混練し、評価用ペレットサンプルを得た。この評価用ペレットサンプルを用いてPDMS含有率、Mv、MFR、Q値、及び耐衝撃性の測定、並びにSPMによる画像観察及び画像解析を行った。なお、実施例1~8及び比較例4でそれぞれ得られたポリカーボネート樹脂組成物のSPMによる観察結果の代表画像（画像は1μm四方）を図1~9に示す。

20

【表3】

表2-1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
配合成分 (質量部)	PC-POS (A)	A1 16	A2 11	A3 8	A4 12	A5 8	A6 6	A7 11	A8 7
	ポリカーボネート系樹脂 (B) *	84	89	92	88	92	94	89	93
	酸化防止剤**	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	PDMS鎖長 (n)	39	39	39	61	61	61	91	91
	PDMS含有率(wt%)	3.2	3.2	3.2	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
	ドメイン(d)あり/なし	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	(d-1)内部の(d-2)の数が2以上であることが確認されたか y: 確認された n: 確認されなかった	y	y	y	n	y	y	n	y
	(d)と(d')との合計数に占める(d)の数割合(%)	22.0	41.4	41.1	11.3	28.0	43.8	4.2	18.7
評価結果	(d)および(d')を合わせた平均断面積(nm ²)	1313	3682	17429	964	2449	3096	244	1013
	隣接粒子間距離(nm)の平均	75	175	314	101	155	164	59	95
	Mv	17700	17700	17700	17700	17700	17600	17600	17400
	MFR (g/10分)	20	20	21	19	20	21	23	23
	Q値 (×10 ⁻² mL/秒)	14	13	14	12	13	13	13	14
	-40°C ノッチ付Izod衝撃強度 (kJ/m ²)	58	49	55	36	54	52	52	57
	23°C ノッチ付Izod衝撃強度 (kJ/m ²)	no data	no data	no data	no data	no data	no data	75	72

30

40

*ポリカーボネート系樹脂:[出光興産(株)製、タフロンFN1700(商品名)、粘度平均分子量=17,700]

**酸化防止剤:「IRGAFOS168(商品名)」[トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、BASFジャパン(株)製]

【0068】

50

【表 4】

表2-2

		実施例					
		9	10	11	12	13	
配合成分 (質量部)	PC-POS (A)	A13	8.3				
		A14		8.3			
		A15			9.6		
		A16				9.6	
		A17					9.6
	ポリカーボネート系樹脂 (B-1) *			11.0		2.7	14.4
	ポリカーボネート系樹脂 (B-2) *		87.1	80.7	83.2	87.7	76.0
	ポリカーボネート系樹脂 (B-3) *		4.6		7.2		
酸化防止剤**		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
PDMS鎖長 (n)		61	61	91	91	91	
PDMS濃度(wt%) (y')		2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	
性状 値結果	ドメイン(d)あり/なし		あり	あり	あり	あり	あり
	(d-1)内部の(d-2)の数が2以上 であることが確認されたか y: 確認された n: 確認されなかった		y	y	y	n	n
	(d)と(d')との合計数に占める(d)の数割合(%)		63.0	73.5	44.9	27.5	18.1
	(d)および(d')を合わせた 平均断面積(nm ²)		1626	841	568	721	462
	隣接粒子間距離(nm)の平均		110	81	63	91	65
	Mv		17600	17400	17700	17600	17500
	MFR (g/10分)		21	21	21	21	21
	Q値 (×10 ⁻² mL/秒)		13	13	13	13	13
	-40℃ ノッチ付Izod衝撃強度 (kJ/m ²)		37	62	54	60	57
	23℃ ノッチ付Izod衝撃強度 (kJ/m ²)		no data	no data	no data	no data	no data

*ポリカーボネート系樹脂:

B-1: [出光興産(株)製、タフロンFN1500(商品名)、粘度平均分子量=14, 200]

B-2: [出光興産(株)製、タフロンFN1700(商品名)、粘度平均分子量=17, 700]

B-3: [出光興産(株)製、タフロンFN2200(商品名)、粘度平均分子量=21, 300]

**酸化防止剤:「IRGAFOS168(商品名)」[トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、BASFジャパン(株)]

10

20

30

40

50

【表 5】

表2-3

			比較例			
			1	2	3	4
配合成分 (質量部)	PC-POS (A)	A9	27			
		A10		24		
		A11			40	
		A12				18
	ポリカーボネート系樹脂 (B) *		73	76	60	82
	酸化防止剤**		500	500	500	500
	PDMS鎖長 (n)		39	61	91	91
	PDMS含有率(wt%)		3.2	2.4	2.4	2.4
評価結果	ドメイン(d)あり/なし		なし	なし	なし	なし
	(d)と(d')との合計数に占める(d)の数割合(%)		0	0	0	0
	(d)および(d')を合わせた 平均断面積(nm ²)		227	149	115	192
	隣接粒子間距離(nm)の平均		45	46	36	54
	Mv		17800	17700	17400	17500
	MFR (g/10分)		17	19	21	22
	Q値 (×10 ⁻² mL/秒)		13	12	13	13
	-40°C ノッチ付Izod衝撃強度 (kJ/m ²)		29	22	29	30
	23°C ノッチ付Izod衝撃強度 (kJ/m ²)		no data	no data	76	77

*ポリカーボネート系樹脂:[出光興産(株)製、タフロンFN1700(商品名)、粘度平均分子量=17,700]

**酸化防止剤:[IRGAFOS168(商品名)] [トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、BASFジャパン(株)製]

【0069】

[評価試験]

<流動性評価>(MFR)

上記ペレットを用いて、JIS K7210に準拠し、300、1.2kgの荷重下にて、直径2mm、長さ8mmのダイから流出する溶融樹脂量(g/10分)を測定した。

<Q値(流れ値)[単位;10⁻²mL/秒]>

上記ペレットを用いて、JIS K7210に準拠し、高架式フローテスターを用いて、280、15.9MPaの圧力下にて、直径1mm、長さ10mmのノズルより流出する溶融樹脂量(mL/sec)を測定した。Q値は単位時間当たりの流出量を表しており、数値が高いほど、流動性が良いことを示す。

<耐衝撃性>

上記得られたペレットを120で8時間乾燥させた後、射出成形機(日精樹脂工業株式会社製、NEX110、スクリー径36mm)を用いて、シリンダ温度280、金型温度80にて、射出成形してIZOD試験片(63×13×3.2mm)を作成した。この試験片に後加工でノッチを付与した試験片を用いて、ASTM規格D-256に準拠して、-40及び場合により23におけるノッチ付きアイゾット衝撃強度を測定した。

【産業上の利用可能性】

【0070】

本発明で得られるポリカーボネート樹脂は耐衝撃性に優れるため、電気・電子機器用部品の筐体等、自動車及び建材の部品等として好適に用いることができる。

10

20

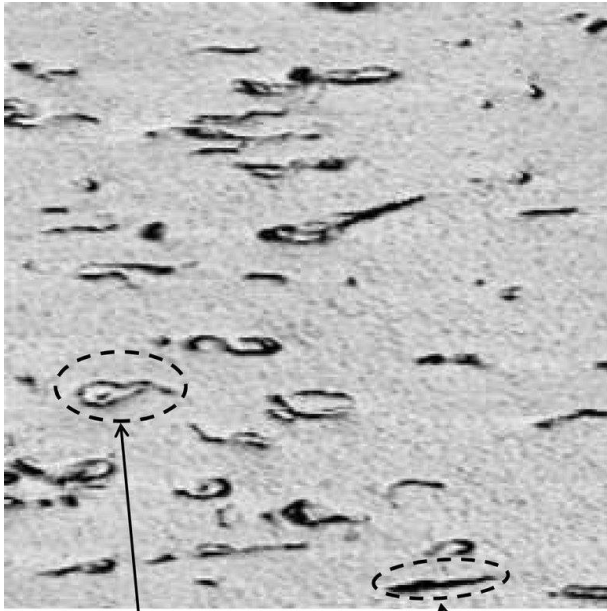
30

40

50

【図面】

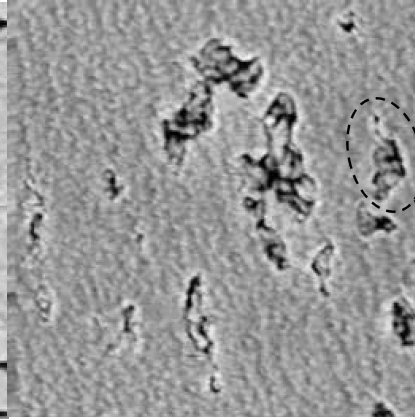
【図 1】



(d-1)内部に(d-2)が存在するドメイン(d)

(d-1)のみからなるドメイン(d')

【図 2】

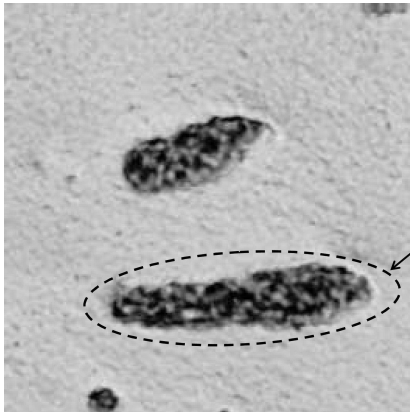


(d-1)内部に(d-2)が2以上存在するドメイン(d)

10

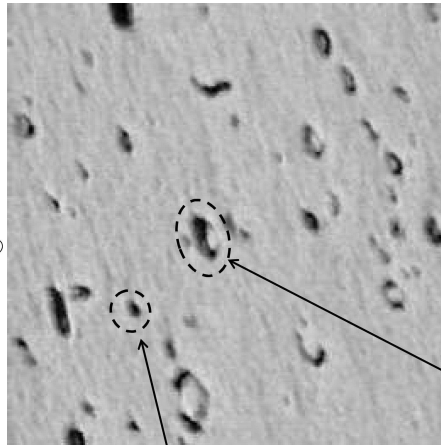
20

【図 3】



(d-1)内部に(d-2)が2以上存在するドメイン(d)

【図 4】



(d-1)内部に(d-2)が存在するドメイン(d)

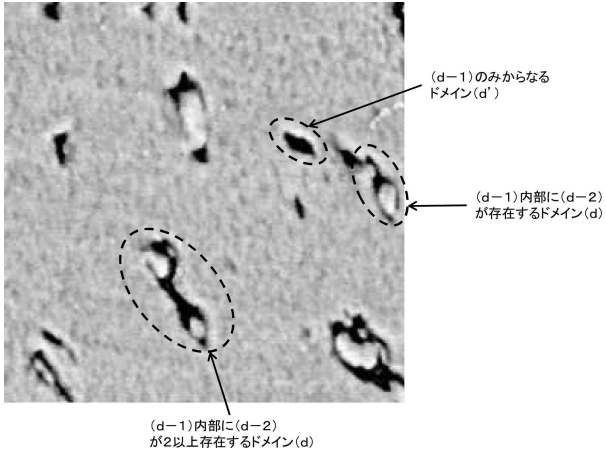
(d-1)のみからなるドメイン(d')

30

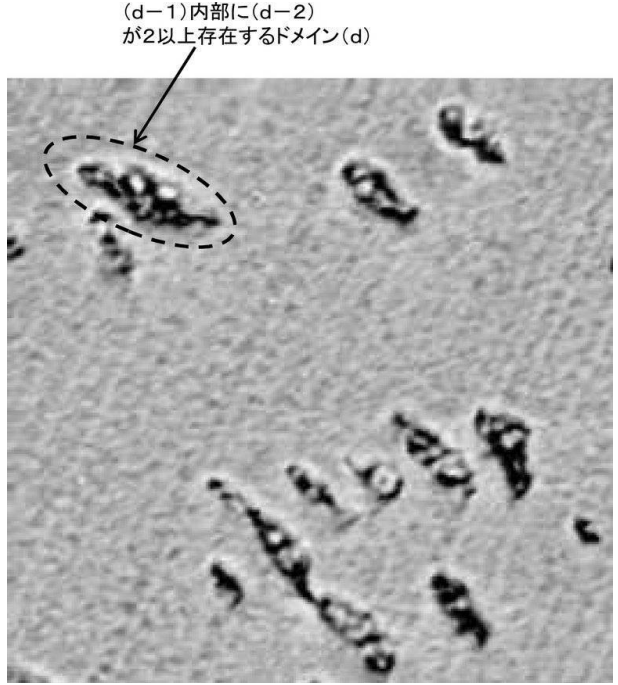
40

50

【 図 5 】



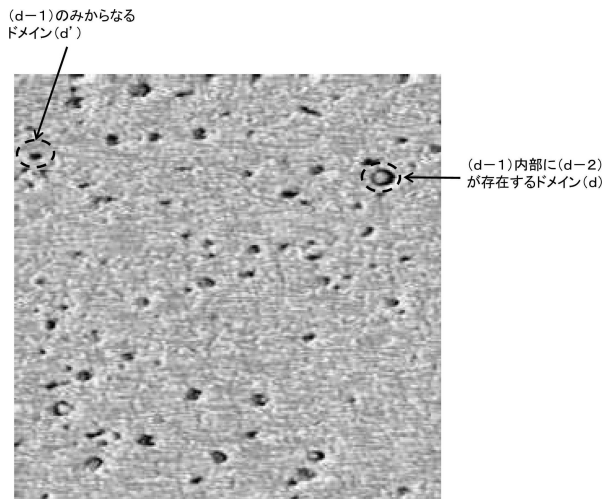
【 図 6 】



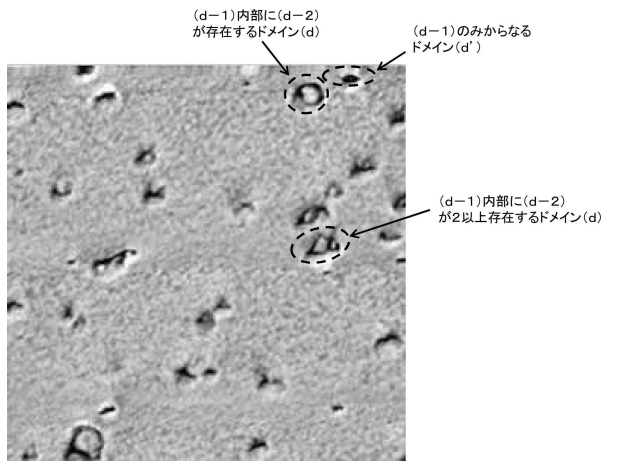
10

20

【 図 7 】



【 図 8 】

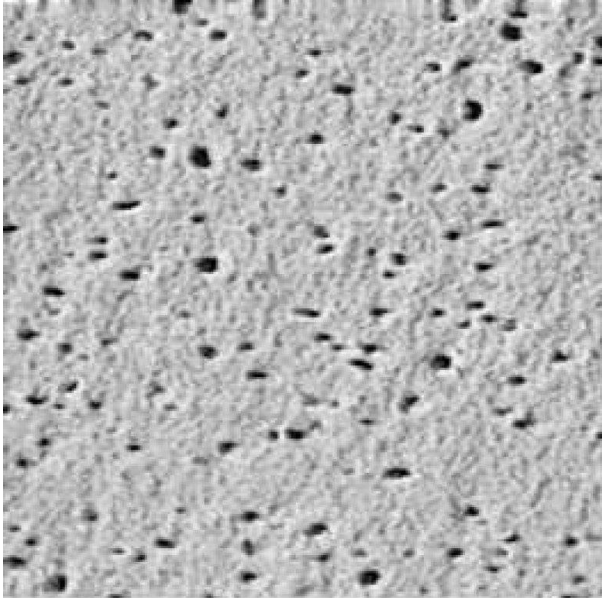


30

40

50

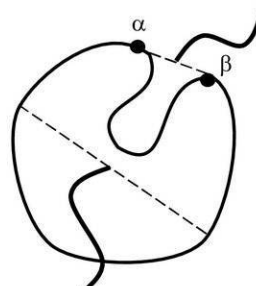
【 図 9 】



観察視野内全てのドメインが (d-1)のみからなるドメイン(d')

【 図 1 0 】

開口部の端部 α 及び β の2点を接点として 有する接線を引いた際の接点2点間の距離

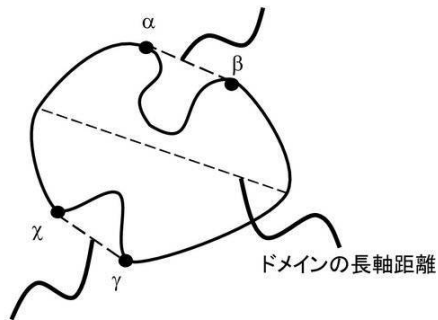


ドメインの長軸距離

10

【 図 1 1 】

開口部の端部 α 及び β の2点を接点として 有する接線を引いた際の接点2点間の距離

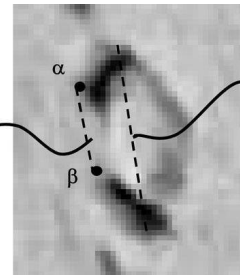


ドメインの長軸距離

開口部の端部 γ 及び γ の2点を接点として 有する接線を引いた際の上記2点間の距離

【 図 1 2 】

開口部の端部 α 及び β の 2点を接点として 有する接線を引いた際の 接点2点間の距離



ドメインの長軸距離

20

30

40

50

フロントページの続き

審査官 飛弾 浩一

- (56)参考文献 特表2006-523243(JP,A)
米国特許出願公開第2008/0103267(US,A1)
国際公開第2013/183521(WO,A1)
米国特許出願公開第2005/0187372(US,A1)
特開2015-137307(JP,A)
特表2016-522858(JP,A)
米国特許出願公開第2015/0141586(US,A1)
ポリマーブレンド - 相溶性と界面 - , 日本, 株式会社 シーエムシー, 1981年12月, 21
7 - 219頁
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08L 69/00
C08G 64/18
C08G 77/448
C08J 5/00