

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年12月21日(21.12.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/243620 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 64/18 (2006.01) C08G 77/46 (2006.01)
C08G 77/448 (2006.01) C08L 69/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/021828

(22) 国際出願日: 2023年6月13日(13.06.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2022-095242 2022年6月13日(13.06.2022) JP

(71) 出願人: 出光興産株式会社(IDEMITSU KOSAN CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目2番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 薮上 稔 (YABUKAMI Minoru); 〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目2番1号 出光興産株式会社内 Tokyo (JP). 石川康弘 (ISHIKAWA Yasuhiro); 〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目2番1号 出光興産株式会社内 Tokyo (JP). 秋元 隆史 (AKIMOTO Takafumi); 〒1008321 東京都千代田区大手町

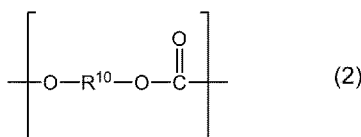
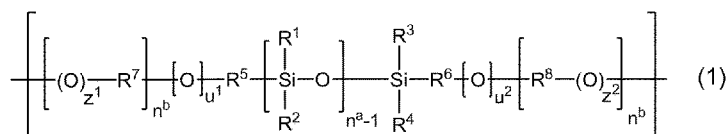
一丁目2番1号 出光興産株式会社内 Tokyo (JP). 加古 敦 (KAKO Atsushi); 〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目2番1号 出光興産株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人大谷特許事務所(OHTANI PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2番5号 虎ノ門E Sビル7階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: POLYCARBONATE-POLYORGANOSILOXANE COPOLYMER

(54) 発明の名称: ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体



(57) Abstract: The present invention relates to a polycarbonate-polyorganosiloxane copolymer (A) comprising a polyorganosiloxane containing block (A-1) that includes a constitutional unit expressed by general formula (1), and a polycarbonate block (A-2) that is formed from a repetition of a constitutional unit expressed by general formula (2), wherein: the content of the polyorganosiloxane containing block (A-1) accounts for 2-30 mass%; and the ratio of the average value of n^b to the average value of n^a [(average value of n^b)/(average value of n^a)] is 0.2-0.4.

(57) 要約: 本発明は、下記一般式(1)で表される構成単位を含むポリオルガノシロキサン含有ブロック(A-1)と、下記一般式(2)で表される構成単位の繰り返しからなるポリカーボネートブロック(A-2)と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)であって、ポリオルガノシロキサン含有ブロック(A-1)の含有量が2質量%以上30質量%以下であり、 n^a の平均値に対する、 n^b の平均値の比[(n^b の平均値)/(n^a の平均値)]が0.2以上0.4以下である、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体、に関する。

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体

技術分野

[0001] 本発明は、ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体、ポリカーボネート系樹脂組成物及び成形体に関する。

背景技術

[0002] ポリカーボネート樹脂は、透明性及び力学物性に優れ、かつ非常に高い耐衝撃性を有するエンジニアリングプラスチックである。ポリカーボネートに、ポリオルガノシロキサンを共重合したポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体は、高い透明性を維持したまま、低温耐衝撃性に優れ、耐薬品性にも優れることが知られている。

一般に、ポリカーボネート樹脂の製造方法としては、芳香族ジヒドロキシ化合物とホスゲンとを直接反応させる方法（界面重縮合法）、あるいは芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを熔融状態でエステル交換反応させる方法（熔融重合法）が知られている。

[0003] 特許文献1は、界面重縮合法によりポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体を製造する方法として、ビスフェノール等のジアリールジオール化合物とホスゲンとを有機溶媒の存在下で反応させて、反応性のクロロホーメート基を有するポリカーボネートオリゴマーを生成させ、該ポリカーボネートオリゴマーの生成と同時に又は逐次的に、さらにポリカーボネートオリゴマーと、ビスフェノール類と、水酸基含有アリール基を両末端に持つポリオルガノシロキサンとを、塩化メチレン／水媒体中で接触させて製造する方法を開示する。

一般的に、重合反応において同一原料成分同士が結合したホモカップリング体や、一部原料が重合反応に関与せず未反応原料成分が生じることがある。これらの成分はポリマー主鎖に均一に取り込まれないまま重合体中で存在

するため、重合体の透明性や力学物性は著しく低下してしまう。上記界面重合法ではこのような問題が生じることは少なく、透明性や力学物性に優れるポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体を得られる。

[0004] 一方で、界面重合法はカーボネート源として毒性の高いホスゲンを用いる必要がある。加えて、重合反応系には環境負荷の大きな塩化メチレンを溶媒として用いる必要があり、その除去には大型の脱気装置や大きなエネルギーを要し経済的に不利である。これに対して、溶融重合法によるポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法は、このような問題を回避することができる。

しかし、溶融重合法によるポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法は、得られるポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体の透明性が不十分である傾向があり、改善が検討されている。

[0005] 特許文献2～4は、溶融重合法により製造することができ、かつ、高い透明性を有するポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体として、ポリオール構造等の特定の構造単位を含むポリオルガノシロキサンプロック（A-1）と、特定のポリカーボネートブロック（A-2）とを含む、ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体を開示する。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2015-189953号公報
特許文献2：国際公開第2021/112257号
特許文献3：国際公開第2021/112259号
特許文献4：国際公開第2021/112260号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献2～4は、ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体の溶融重合法による製造方法を開示しているが、流動性、耐衝撃強度、引張

強度、射出成形体の外観等に改善の余地があった。

[0008] 本発明は、流動性に優れ、かつ、成形体が耐衝撃性、引張伸び、及び外観に優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を得ることを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、特定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が、上記課題を解決できることを見出した。すなわち本発明は、以下を包含する。

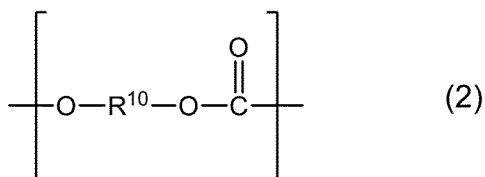
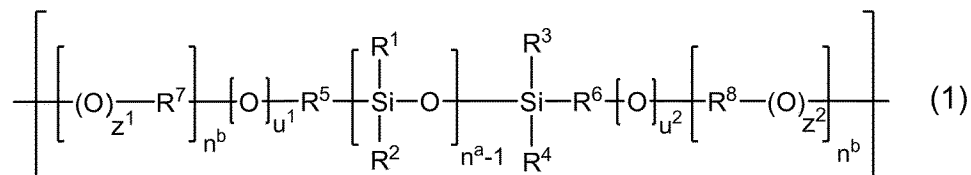
<1> 下記一般式(1)で表される構成単位を含むポリオルガノシロキサン含有ブロック(A-1)と、

下記一般式(2)で表される構成単位の繰り返しを含むポリカーボネートブロック(A-2)と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)であって、

ポリオルガノシロキサン含有ブロック(A-1)の含有量が2質量%以上30質量%以下であり、

n^a の平均値に対する、 n^b の平均値の比[(n^b の平均値)/(n^a の平均値)]が0.2以上0.4以下である、ポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体。

[0010] [化1]



[0011] [式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～12の

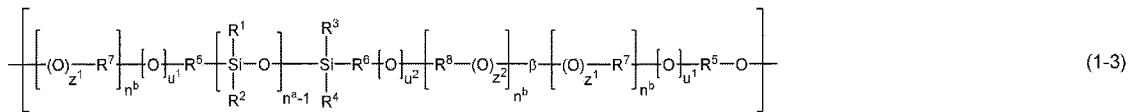
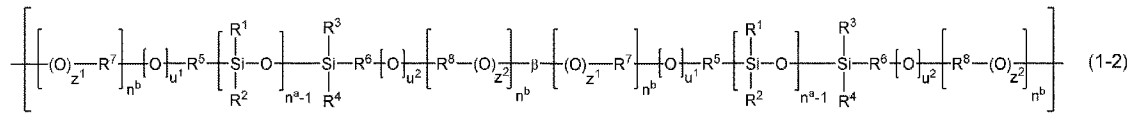
アリール基、又は炭素数 7 ～ 22 のアルキルアリール基を示す。R⁵ 及び R⁶ は、それぞれ独立して、炭素数 1 ～ 3 のアルキレン基を示し、これらの基は、主鎖及び側鎖の少なくとも一方の中に、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、及び $-NR^{111}-$ からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの基を含んでもよい。複数の R⁷ 及び R⁸ は、それぞれ同一又は異なっているもよく、炭素数 6 ～ 20 のアリーレン基、炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基、又は炭素数 7 ～ 22 のアルキルアリーレン基を示し、これらの基は、主鎖及び側鎖の少なくとも一方の中に、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^{111}-$ からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの基を含んでもよい。R¹¹¹ は炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、又は炭素数 6 ～ 10 のアリール基を示す。z¹、z²、u¹ 及び u² はそれぞれ 0 又は 1 を示す。n^a は 2 ～ 500 の整数を示し、n^b はそれぞれ独立して 2 ～ 200 の整数を示す。R¹⁰ は、炭素数 2 ～ 40 の二価の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ～ 40 の二価の脂環式炭化水素基、又は炭素数 6 ～ 20 の二価の芳香族炭化水素基を示し、これらの基は、置換基によって置換されていてもよく、また、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの原子を含んでもよい。]

<2> ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体 (A) において n^a の平均値が 10 以上 90 以下である、上記<1>に記載のポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体。

<3> 前記 n^a の平均値に対する、n^b の平均値の比 [(n^b の平均値) / (n^a の平均値)] が 0.2 以上 0.35 以下である、上記<1>又は<2>に記載のポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体。

<4> 前記ポリオルガノシロキサン含有ブロック (A-1) が、前記一般式 (1)、下記一般式 (1-2)、又は下記一般式 (1-3) で表される、上記<1>～<3>のいずれか一項に記載のポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体。

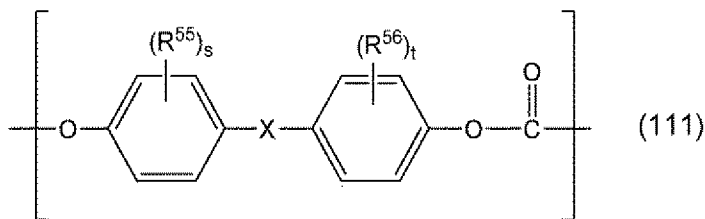
[化2]



[0012] [式中、 $R^1 \sim R^8$ 、 z^1 、 z^2 、 u^1 、 u^2 、 n^a 、及び n^b は前記と同じ意味を表す。これらが複数存在する場合、それぞれ同一であっても、異なってもよい。 β 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。]

<5> 前記一般式(2)で表される構成単位の繰り返しからなるポリカーボネートブロック(A-2)が、下記一般式(111)で表される構成単位を含む、上記<1>~<4>のいずれか一項に記載のポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体。

[0013] [化3]



[0014] [式中、 R^{55} 及び R^{56} 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、フルオレンジイル基、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、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{CO}-$ を示す。 s 及び t はそれぞれ独立して、0~4の整数を示す。]

<6> 前記一般式(1)において、 $R^1 \sim R^4$ がそれぞれメチル基を示す、上記<1>~<5>のいずれか一項に記載のポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体。

<7> 前記一般式(1)において、 R^5 及び R^6 がそれぞれトリメチレン基($-(CH_2)_3-$)を示す、上記<1>~<6>のいずれか一項に記載のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体。

<8> 前記一般式(1)において、 R^7 及び R^8 がそれぞれジメチレン基($-(CH_2)_2-$)、メチル置換ジメチレン基($-CH_2CH(CH_3)-$ 若しくは $-CH(CH_3)CH_2-$)、トリメチレン基($-(CH_2)_3-$)、又はテトラメチレン基($-(CH_2)_4-$)を示す、上記<1>~<7>のいずれか一項に記載のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体。

<9> 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における、前記ポリオルガノシロキサン含有ブロック(A-1)が含む下記一般式(3)で表される構成単位の繰り返しからなるポリオルガノシロキサン構造(A-3)の含有量が0.1質量%以上30質量%以下である、上記<1>~<8>のいずれか一項に記載のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体。

[0015] [化4]



[0016] [式中、 $R^1 \sim R^2$ は前記と同じ意味を表す。]

<10> 粘度平均分子量(M_v)が15,000以上30,000以下である、上記<1>~<9>のいずれか一項に記載のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体。

<11> 溶融重合法により得られる、上記<1>~<10>のいずれか一項に記載のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体。

<12> ジオールモノマー(a1)を用いて得られる、上記<1>~<11>のいずれか一項に記載のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体。

<13> 上記<1>~<12>のいずれか一項に記載のポリカーボネート

ー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。

< 1 4 > 上記< 1 3 >に記載のポリカーボネート系樹脂組成物からなる、成形体。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、流動性に優れ、かつ、成形体が耐衝撃性、引張伸び、及び外観に優れるポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明のポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体及び該共重合体を含むポリカーボネート系樹脂組成物について詳細に説明する。本明細書において、好ましいとされている規定は任意に採用することができ、好ましいもの同士の組み合わせはより好ましいといえる。本明細書において、「XX～YY」の記載は、「XX以上YY以下」を意味する。

[0019] <ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体 (A)>

本発明のポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体 (A) は下記一般式 (1) で表される構成単位を含むポリオルガノシロキサン含有ブロック (A-1) と、

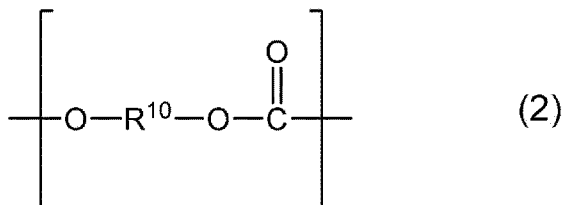
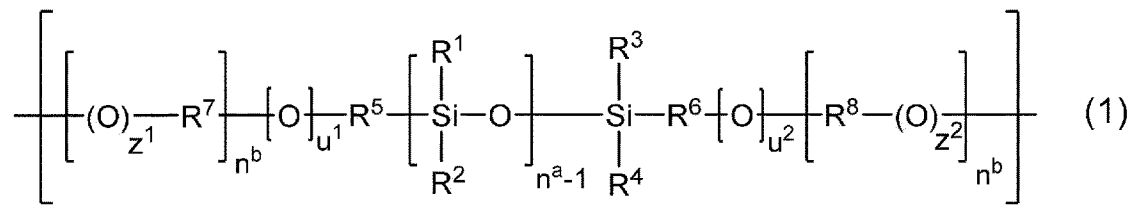
下記一般式 (2) で表される構成単位の繰り返しを含むポリカーボネートブロック (A-2) とを含み、

ポリオルガノシロキサン含有ブロック (A-1) の含有量が2質量%以上30質量%以下であり、

n^a の平均値に対する、 n^b の平均値の比 $[(n^bの平均値) / (n^aの平均値)]$ が0.2以上0.4以下である。

[0020]

[化5]

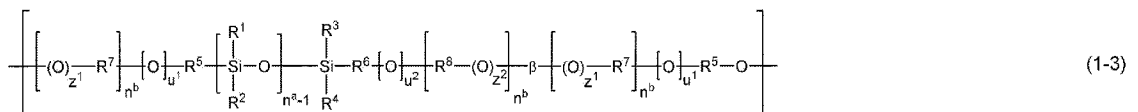
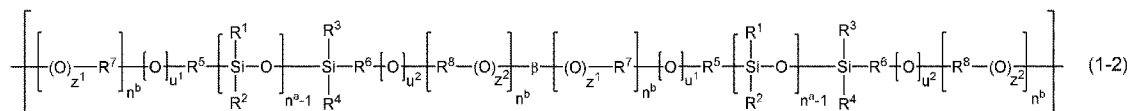


[0021] [式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～12のアリール基、又は炭素数7～22のアルキルアリール基を示す。 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して、炭素数1～3のアルキレン基を示し、これらの基は、主鎖及び側鎖の少なくとも一方の中に、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、及び $-\text{NR}^{111}-$ からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を含んでもよい。複数の R^7 及び R^8 は、それぞれ同一又は異なってもよく、炭素数6～20のアリーレン基、炭素数1～10のアルキレン基、又は炭素数7～22のアルキルアリーレン基を示し、これらの基は、主鎖及び側鎖の少なくとも一方の中に、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NR}^{111}-$ からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を含んでもよい。 R^{111} は炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～10のアリール基を示す。 z^1 、 z^2 、 u^1 及び u^2 はそれぞれ0又は1を示す。 n^a は2～50の整数を示し、 n^b はそれぞれ独立して2～200の整数を示す。 R^{10} は、炭素数2～40の二価の脂肪族炭化水素基、炭素数3～40の二価の脂環式炭化水素基、又は炭素数6～20の二価の芳香族炭化水素基を示し、これらの基は、置換基によって置換されていてもよく、また、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1つの原子を含んでもよい。]

[0022] ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体(A)において、ポ

リオルガノシロキサンプロック（A-1）は、上記一般式（1）、下記一般式（1-2）又は下記一般式（1-3）のいずれかで表される構成単位であることが好ましい。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、複数種のポリオルガノシロキサンプロック（A-1）を含むことができる。ポリオルガノシロキサンプロック（A-1）は、より好ましくは上記一般式（1）で表される構成単位である。

[0023] [化6]



[0024] [式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 、 z^1 、 z^2 、 u^1 、 u^2 、 n^a 、及び n^b は前記と同じ意味を表す。これらが複数存在する場合、それぞれ同一であっても、異なってもよい。 β 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。]

[0025] 式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ が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。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ が示す炭素数1～10の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。なお、本明細書における「各種」とは、直鎖状及びあらゆる分岐鎖状のものを含むことを示し、以下同様である。

$\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ が示す炭素数1～10の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と同じアルコキシ基が挙げられる。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ が示す炭素数6～12の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。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ が示す炭素数7～22のアルキルアリーレン基としては、アルキル基部位が前記アルキル基と同じであり、アリーレン基部位が前記アリール基から水素原子1個を除いた2価基であるアルキルアリーレン基が挙げられる。

R¹～R⁴は、好ましくはそれぞれ水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～12のアリール基又は炭素数7～22のアルキルアリーレン基、より好ましくはそれぞれ炭素数1～6のアルキル基、更に好ましくはそれぞれメチル基である。

R⁵及びR⁶が示す炭素数1～3のアルキレン基としては、メチレン基、ジメチレン基、トリメチレン基、メチル置換ジメチレン基が挙げられる。

R⁷及びR⁸が示す炭素数6～20のアリーレン基としては、フェニレン基、及びナフチレン基が挙げられる。R⁷及びR⁸が示す炭素数1～10のアルキレン基としては、メチレン基、ジメチレン基、トリメチレン基、メチル置換ジメチレン基、各種ブチレン基が挙げられる。各種ブチレン基は好ましくはテトラメチレン基である。R⁷及びR⁸が示すアルキルアリーレン基としては、アルキル基部位が前記アルキレン基と同じであり、アリーレン基部位が前記アリーレン基と同じであるアルキルアリーレン基が挙げられる。

ただし、R⁵、R⁶、R⁷、及びR⁸は、主鎖及び側鎖の少なくとも一方の中に、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、及びNR¹¹¹からなる群から選択される少なくとも一つの基を含んでもよい。R¹¹¹は炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～10のアリール基を示す。R¹¹¹で示される炭素数1～10の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。R¹¹¹で示される炭素数6～10のアリール基としてはフェニル基、及びナフチル基が挙げられる。

R⁵及びR⁶は、好ましくはそれぞれメチレン基($-(CH_2)-$)、ジメチレン基($-(CH_2)_2-$)、又はトリメチレン基($-(CH_2)_3-$)、より好ましくはそれぞれトリメチレン基($-(CH_2)_3-$)である。

R⁷及びR⁸は、好ましくはそれぞれ炭素数1～10のアルキレン基、より好ましくはいずれも炭素数1～5のアルキレン基、更に好ましくはそれぞれジメチレン基($-(CH_2)_2-$)、メチル置換ジメチレン基($-CH_2CH(CH_3)-$ 若しくは $-CH(CH_3)CH_2-$)、トリメチレン基、又はテトラ

メチレン基 ($-(CH_2)_4-$)、更に好ましくはそれぞれジメチレン基である。

[0026] z^1 、 z^2 、 u^1 及び u^2 はそれぞれ0又は1である。

z^1 及び z^2 は、それぞれ1であることが好ましく、 z^1 及び z^2 が共に1であることがより好ましい。

u^1 及び u^2 は、それぞれ1であることが好ましく、 u^1 及び u^2 が共に1であることがより好ましい。

[0027] 一般式(1)において、 $R^1 \sim R^4$ がいずれもメチル基であり、 R^5 及び R^6 がいずれもトリメチレン基であり、 R^7 及び R^8 がいずれもジメチレン基であり、 z^1 及び z^2 がいずれも1であり、 u^1 及び u^2 がいずれも1であるポリオルガノシロキサンプロックが好ましい。

[0028] n^a は、一般式(1)におけるポリオルガノシロキサン構造の鎖長を示す。ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体(A)において、 n^a は、2以上500以下の整数であり、好ましくは10以上90以下の整数、より好ましくは20以上70以下の整数、更に好ましくは30以上60以下の整数、より更に好ましくは35以上50以下の整数である。

n^a の平均値、すなわち一般式(1)におけるポリオルガノシロキサン構造の平均鎖長は、2以上500以下であり、好ましくは10以上90以下、より好ましくは20以上70以下、更に好ましくは30以上60以下、更に好ましくは35以上50以下である。一般式(1)におけるポリオルガノシロキサン構造の平均鎖長が上記範囲にあると、成形体が耐衝撃性、引張伸び、及び外観に優れる共重合体を得られる。

なお、一般式(1)における $-SiR^1R^2-O-$ 構造の繰り返し数は、 $n^a - 1$ である。

一般式(1)におけるポリオルガノシロキサン構造の平均鎖長は、核磁気共鳴(NMR)測定により算出される。

[0029] n^b は、一般式(1)における $-(O)_{z^1}-R^7-$ 構造及び $-R^8-(O)_{z^2}-$ 構造の繰り返し数を示す。 n^b は、2以上200以下の整数であり、好ま

しくは3以上40以下の整数、より好ましくは7以上30以下の整数、更に好ましくは10以上25以下の整数、更に好ましくは10以上20以下の整数である。

ポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体(A)において、 n^b の平均値、すなわち一般式(1)における $-(O)_z^1-R^7-$ 構造及び $-R^8-(O)_z^2-$ 構造の平均繰り返し数は、2以上200以下であり、好ましくは3以上40以下、より好ましくは7以上30以下、更に好ましくは10以上25以下、更に好ましくは10以上20以下である。上記範囲であ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(A)を製造するための原料の入手容易性のため好ましい。 n^b が10以上であると、得られるポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体(A)の成形体の機械的強度及び離型性のバランスをより一層向上させることができるためより好ましく、そして、 n^b が100以下であると、製造時のポリオルガノシロキサンの粘度及び融点が好適範囲となり取り扱い性がより向上するためより好ましい。 n^b が50以下であると、ポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体(A)がポリオルガノシロキサンプロックを含有することによる物性改良効果がより向上するため、更に好ましい。

一般式(1)における $-(O)_z^1-R^7-$ 構造及び $-R^8-(O)_z^2-$ 構造の平均繰り返し数は、核磁気共鳴(NMR)測定により算出される。

[0030] ポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体(A)において n^a の平均値に対する、 n^b の平均値の比 $[(n^bの平均値)/(n^aの平均値)]$ が0.2以上0.4以下である。上記 n^a の平均値に対する n^b の平均値の比が上記範囲であれば、流動性に優れ、かつ、成形体が耐衝撃性、引張伸び、及び外観に優れる共重合体を得られる。

[0031] 本発明のポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体(A)において、 n^a の平均値に対する n^b の平均値の比 $[(n^bの平均値)/(n^aの平均値)]$ が0.2以上0.4以下であることにより、流動性に優れ、かつ、成形体が耐衝撃性、引張伸び、及び外観に優れる共重合体を得ることができ

る理由は以下のように推定される。

上記一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサン含有ブロック（Ａ－１）が含む下記一般式（３）で表される構造単位の繰り返しからなるポリオルガノシロキサン構造（Ａ－３）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）に耐衝撃性等の物性を付与できることが知られている。しかし、ポリオルガノシロキサン構造（Ａ－３）は極性が低い構造であるため、極性が高い構造であるポリカーボネートブロック（Ａ－２）との相溶性が不十分であり、ポリオルガノシロキサン構造（Ａ－３）の含有量が多すぎるとポリオルガノシロキサン構造（Ａ－３）がポリカーボネートブロック（Ａ－２）から分離して相分離構造を形成し、引張伸び等の物性及び成形体の外観が不十分となる場合があると考えられる。

[0032] [化7]



[0033] [式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^2$ は前記と同じ意味を表す。]

[0034] 一方、上記一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサン含有ブロック（Ａ－１）が含む $-(\text{O})_{z^1}-\text{R}^7-$ 構造及び $-\text{R}^8-(\text{O})_{z^2}-$ 構造は極性が高い構造であり、これらの構造は、極性が高いポリカーボネートブロック（Ａ－２）との相溶性は高いものの、 $-(\text{O})_{z^1}-\text{R}^7-$ 構造及び $-\text{R}^8-(\text{O})_{z^2}-$ 構造は比較的柔軟な構造であるために強度が低く、その含有量が多すぎると、ポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体（Ａ）の成形体の耐衝撃性等の物性が不十分となる場合があると考えられる。

従って、本発明のポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体（Ａ）が含有するポリオルガノシロキサン構造の平均鎖長と、 $-(\text{O})_{z^1}-\text{R}^7-$ 構造及び $-\text{R}^8-(\text{O})_{z^2}-$ 構造の平均繰り返し数の比を所定範囲とすることで、流動性に優れ、かつ、成形体が耐衝撃性、引張伸び、及び外観に優れたポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体（Ａ）が得られると

考えられる。

[0035] 本発明のポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体 (A) は、 n^a の平均値に対する n^b の平均値の比 $[(n^b \text{の平均値}) / (n^a \text{の平均値})]$ が0.2以上であり、低極性のポリオルガノシロキサン構造 (A-3) の含有量に対する高極性の $-(O)_z{}^1-R^7-$ 構造及び $-R^8-(O)_z{}^2-$ 構造の含有量が十分大きく、ポリオルガノシロキサン構造 (A-3) とポリカーボネートブロック (A-2) とが十分相溶すると考えられる。このため、ポリオルガノシロキサン含有ブロック (A-1) がポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体 (A) の樹脂構造中で相分離を形成せず、優れた引張伸び等の物性及び成形体の色調等の外観が達成できると考えられる。

また、本発明のポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体 (A) は、 n^a の平均値に対する n^b の平均値の比 $[(n^b \text{の平均値}) / (n^a \text{の平均値})]$ が0.4以下であり、 $-(O)_z{}^1-R^7-$ 構造及び $-R^8-(O)_z{}^2-$ 構造の含有量がポリオルガノシロキサン構造 (A-3) の含有量に対して十分小さく、ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体 (A) は優れた成形体の耐衝撃性等の物性が達成できると考えられる。

[0036] n^a の平均値に対する n^b の平均値の比 $[(n^b \text{の平均値}) / (n^a \text{の平均値})]$ は、好ましくは0.22以上0.35以下、より好ましくは0.24以上0.30以下である。 n^a の平均値に対する n^b の平均値の比が上記好ましい範囲であることで、流動性により優れ、かつ、成形体が耐衝撃性、引張伸び、及び外観により優れるポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体 (A) を得ることができる。

[0037] 上記一般式 (2) 中の R^{10} が示す炭素数2~40の二価の脂肪族炭化水素基としては、例えば、エチレン基、 n -プロピレン基、イソプロピレン基、 n -ブチレン基、イソブチレン基、 n -ペンチレン基、 n -ヘキシレン基、 n -ヘプチレン基、 n -オクチレン基、2-エチルヘキシレン基、 n -ノニレン基、 n -デシレン基、 n -ウンデシレン基、 n -ドデシレン基、 n -トリデシレン基、 n -テトラデシレン基、 n -ペンタデシレン基、 n -ヘキサ

デシレン基、*n*-ヘプタデシレン基、及び*n*-オクタデシレン基等が挙げられる。ただし、これらの基は、置換基によって置換されていてもよく、また、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1つの原子を含んでもよい。

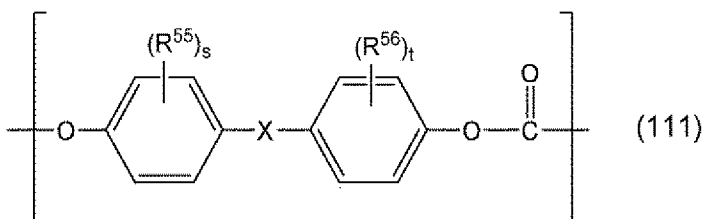
上記一般式(2)中のR¹⁰が示す炭素数3~40の二価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基、シクロデシレン基、シクロテトラデシレン基、アダマンチレン基、ビスシクロヘプチレン基、ビスシクロデシレン基、及びトリシクロデシレン基等が挙げられる。ただし、これらの基は、置換基によって置換されていてもよく、また、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1つの原子を含んでもよい。

[0038] 上記一般式(2)中のR¹⁰が示す炭素数6~20の二価の芳香族炭化水素基としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールAとも言う。)、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン(ビスフェノールCとも言う。)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(ビスフェノールZとも言う。)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルシクロヘキサン(ビスフェノール3MZとも言う。)、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(ビスフェノールHTGとも言う。)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロドデセン、ハイドロキノン、レゾルシノール及びカテコールから誘導される二価の芳香族炭化水素基を挙げることができる。ただし、これらの基は、置換基によって置換されていてもよく、また、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1つの原子を含んでもよい。

[0039] 上記一般式(2)で表される構成単位の繰り返しからなるポリカーボネートブロック(A-2)は、一般式(111)で表される構成単位の繰り返しを含むことが好ましい。

[0040]

[化8]



[0041] [式中、 R^{55} 及び R^{56} 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6～20のアリーレン基、炭素数5～15のシクロアルキリデン基、フルオレンジイル基、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、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{CO}-$ を示す。s及びtはそれぞれ独立して、0～4の整数を示す。]

[0042] R^{55} 及び R^{56} が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。

R^{55} 及び R^{56} が示す炭素数1～6の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。 R^{55} 及び R^{56} が示す炭素数1～6の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と同じであるアルコキシ基が挙げられる。

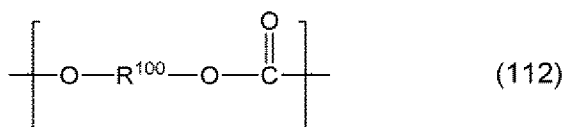
[0043] Xが示す炭素数1～8のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、及びヘキサメチレン基等が挙げられ、炭素数1～5のアルキレン基が好ましい。Xが示す炭素数2～8のアルキリデン基としては、エチリデン基、及びイソプロピリデン基等が挙げられる。Xが示す炭素数5～15のシクロアルキレン基としては、シクロペンタンジイル基、シクロヘキサンジイル基、及びシクロオクタンジイル基等が挙げられ、炭素数5～10のシクロアルキレン基が好ましい。Xが示す炭素数6～20のアリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレ

ン基等が挙げられる。Xが示す炭素数5～15のシクロアルキリデン基としては、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、及び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が示す炭素数7～15のアリールアルキレン基としては、アリール部位が、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、又はアントリル基等の環形成炭素数6～14のアリール基であり、アルキレン部位が前記アルキレンと同じであるアリールアルキレン基が挙げられる。Xが示す炭素数7～15のアリールアルキリデン基としては、アリール部位が、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、又はアントリル基等の環形成炭素数6～14のアリール基であり、アルキリデン部位が前記アルキリデンと同じであるアリールアルキリデン基が挙げられる。

[0044] s及びt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、好ましくはs及びtが0であり、かつ、Xが単結合又は炭素数1～8のアルキレン基を示す、又は、s及びtが0であり、かつ、Xがアルキリデン基を示し、更に好ましくは、s及びtが0であり、かつ、Xがイソプロピリデン基を示す。

[0045] 上記一般式(2)で表される構成単位の繰り返しからなるポリカーボネートブロック(A-2)は、一般式(111)で表される構造単位以外の構造単位を含むことができる。具体的には、上記一般式(2)で表される構成単位の繰り返しからなるポリカーボネートブロック(A-2)は、一般式(112)で表される構造単位を更に含むことができる。

[0046] [化9]



[0047] [式中、R¹⁰⁰は、炭素数2～40の二価の脂肪族炭化水素基を示し、前記二価の脂肪族炭化水素基は分岐構造及び環状構造からなる群から選ばれる少なくとも一つを含んでもよく、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及びハロゲン原

子からなる群から選ばれる少なくとも一つの原子を含んでもよい。]

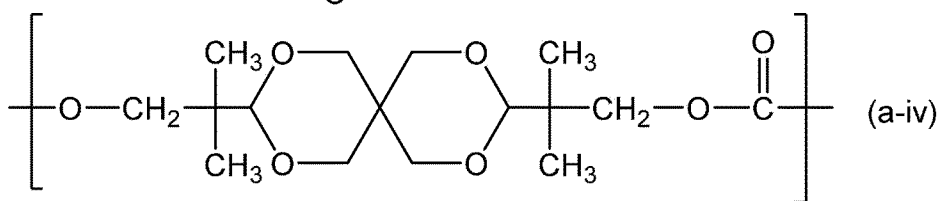
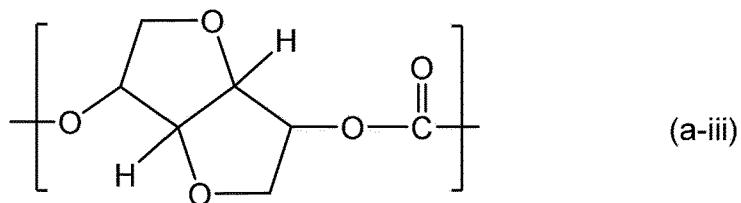
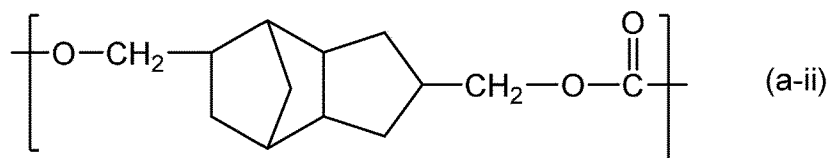
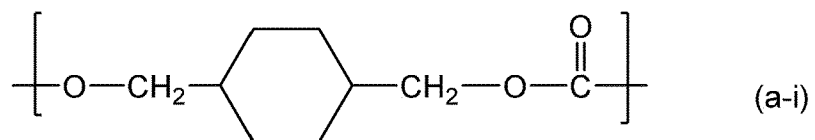
[0048] R^{100} が示す炭素数2～40の二価の脂肪族炭化水素基としては、炭素数2～40のアルキレン基、炭素数4～40のシクロアルキレン基、炭素数4～40の酸素又は窒素を含有する2価の飽和複素環式基等が挙げられる。前記アルキレン基の炭素数は、好ましくは2～18、より好ましくは2～10、更に好ましくは3～6である。前記シクロアルキレン基の炭素数は、好ましくは4～20、より好ましくは5～20である。前記酸素又は窒素を含有する2価の飽和複素環式基の炭素数は、好ましくは4～20、より好ましくは5～20である。ただし、これらの基は、分岐構造及び環状構造からなる群から選ばれる少なくとも一つを含んでもよく、また、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも一つの原子を含んでもよい。

[0049] 前記炭素数2～40のアルキレン基としては、エチレン基、*n*-プロピレン基、イソプロピレン基、*n*-ブチレン基、イソブチレン基、*n*-ペンチレン基、*n*-ヘキシレン基、*n*-ヘプチレン基、*n*-オクチレン基、2-エチルヘキシレン基、*n*-ノニレン基、*n*-デシレン基、*n*-ウンデシレン基、*n*-ドデシレン基、*n*-トリデシレン基、*n*-テトラデシレン基、*n*-ペンタデシレン基、*n*-ヘキサデシレン基、*n*-ヘプタデシレン基、及び*n*-オクタデシレン基等が挙げられる。前記炭素数4～40のシクロアルキレン基としては、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基、シクロデシレン基、シクロテトラデシレン基、アダマンチレン基、ビスシクロヘプチレン基、ビスシクロデシレン基、及びトリシクロデシレン基等が挙げられる。前記炭素数4～40の酸素又は窒素を含有する二価の複素環式基としては、上記シクロアルキレン基骨格中に酸素又は窒素原子を含有するものを挙げることができる。

[0050] 上記一般式(112)で表される構造単位としては、具体的には、下記一般式(a-i)～(a-x i i i)で表される構造単位が挙げられる。

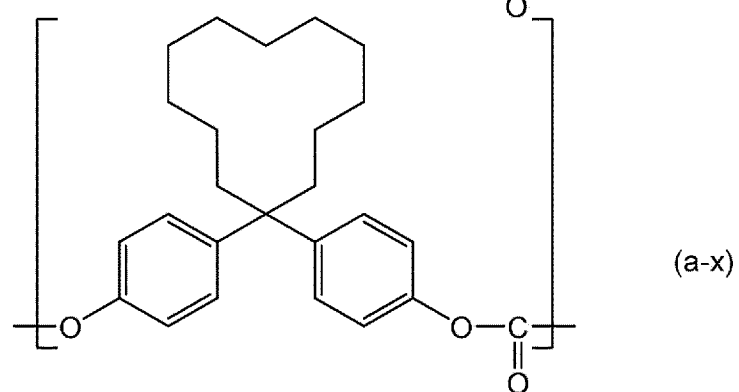
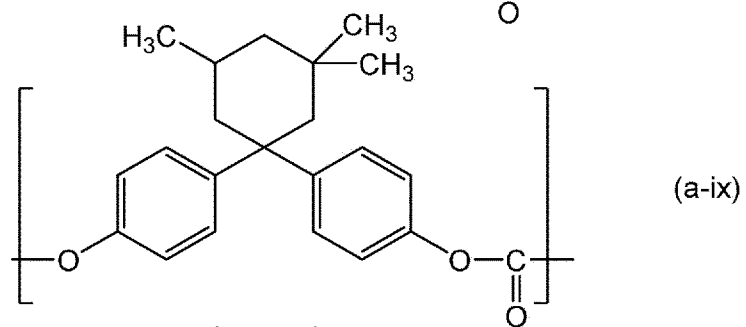
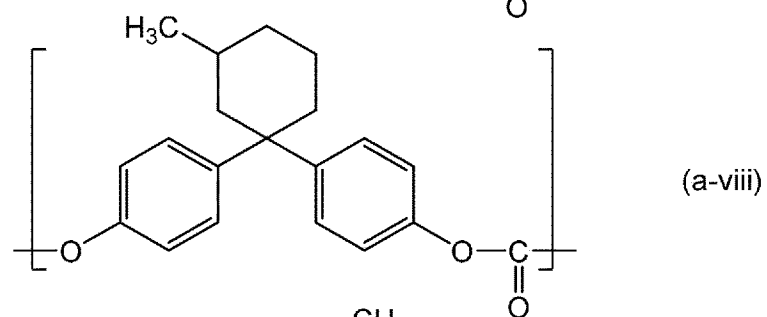
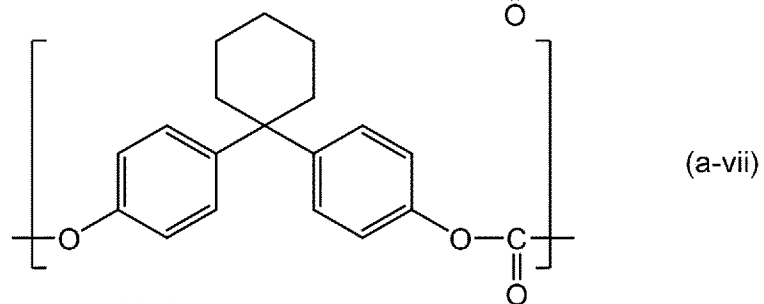
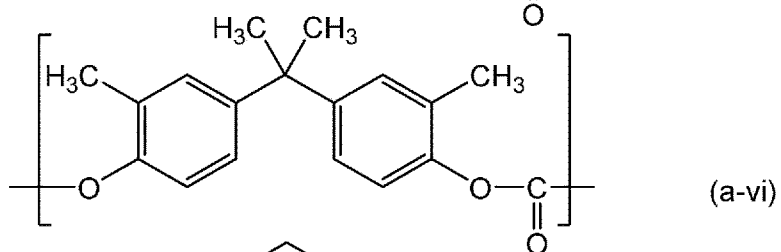
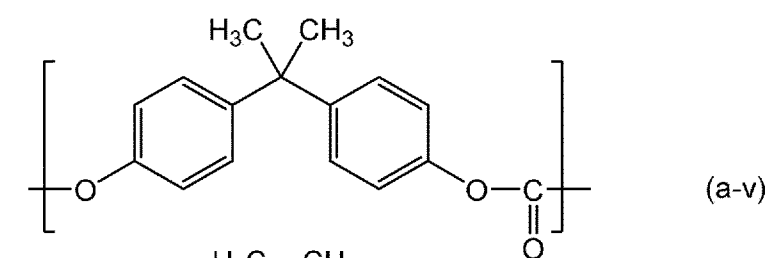
[0051]

[化10]

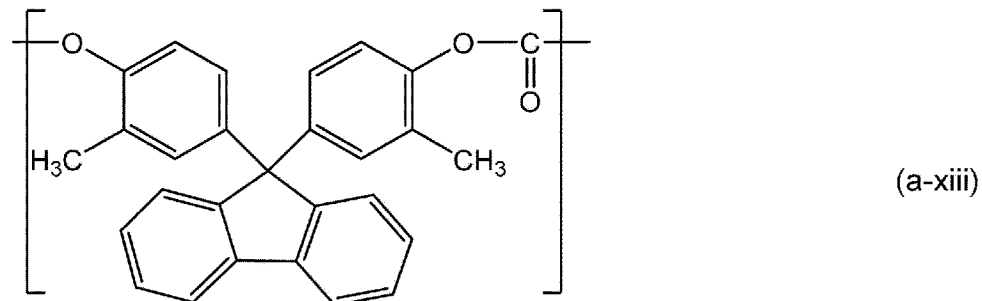
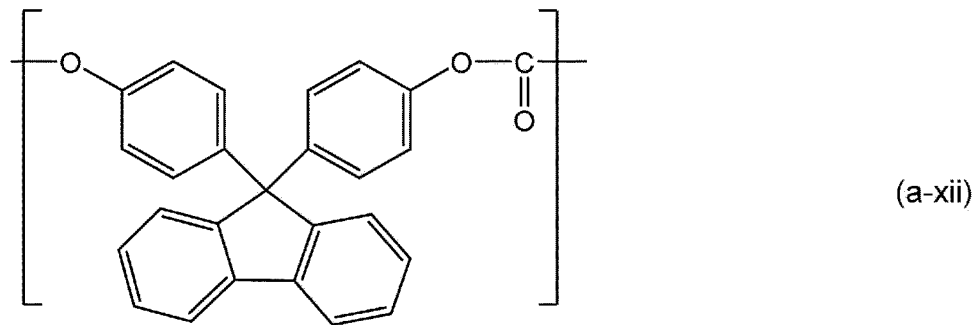
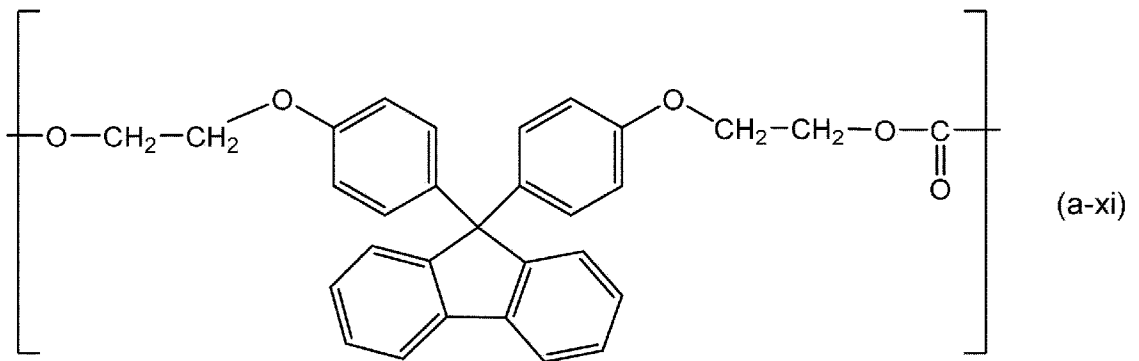


[0052]

[化11]



[0053] [化12]



[0054] 一般式(2)で表される構成単位の繰り返しからなるポリカーボネートブロック(A-2)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)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルシクロヘキサン、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、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロドデセン、イソソルビド、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン、1, 3-プロパンジオール、及び1, 4

ーブタンジオールからなる群から選択される少なくとも一つの化合物から誘導される構造単位を含むことが好ましい。

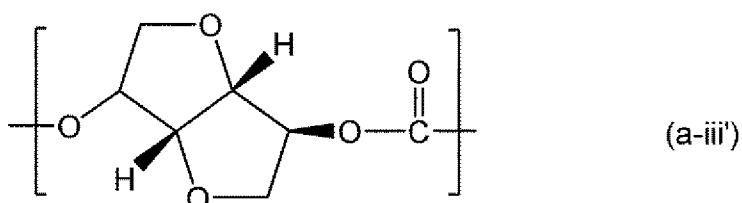
[0055] ポリカーボネートブロック（A-2）は、好ましくは一般式（2）で表される構造単位を主成分として含む。ポリカーボネートブロック（A-2）は、一般式（2）で表される構造単位を、好ましくはポリオルガノシロキサン含有ブロック（A-1）に対して50質量%以上、より好ましくは80質量%以上、更に好ましくは90質量%以上、更に好ましくは98質量%以上含むのが更に好ましい。更に好ましくは、ポリカーボネートブロック（A-2）は、一般式（2）で表される構成単位の繰り返しのみからなる。中でも、一般式（111）で表される構成単位の繰り返しのみからなることが特に好ましい。

[0056] ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体（A）は、ポリオルガノシロキサン含有ブロック（A-1）とポリカーボネートブロック（A-2）とが、カーボネート結合（ $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 基）を介して結合していることが好ましい。例えば、ポリオルガノシロキサンプロック（A-1）が、上記一般式（1）で表される構成単位である場合、上記一般式（1）で表される構成単位が、カーボネート結を介して隣接するポリカーボネートブロック（A-2）と直接結合している。

[0057] 本明細書において、化学式で表される構造は、不斉中心の存在による光学異性体、立体異性体等が存在し得る。この場合、すべての異性体及びその混合物が包含される。

例えば、上記一般式（a-iii）で表される構造単位は、好ましくは下記一般式（a-iii'）で表される構造単位を含み、より好ましくは下記一般式（a-iii'）で表される構造単位のみからなる。

[0058] [化13]

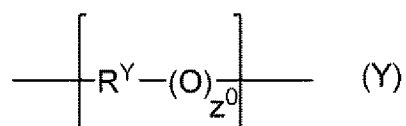


[0059] ポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体（A）における、ポリオルガノシロキサン含有ブロック（A-1）の含有量は、2質量%以上30質量%以下である。ポリオルガノシロキサン含有ブロック（A-1）の含有量が上記範囲であることで、優れた流動性、優れた成形体の耐衝撃性を有する共重合体を得ることができる。

ポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体（A）における、ポリオルガノシロキサン含有ブロック（A-1）の含有量は、好ましくは2.5質量%以上20質量%以下、より好ましくは3質量%以上15質量%以下、更に好ましくは3質量%以上10質量%以下である。ポリオルガノシロキサン含有ブロック（A-1）の含有量が上記好ましい範囲であることで、流動性により優れ、かつ、成形体が耐衝撃性、引張伸び、及び外観により優れる共重合体を得ることができる。

本明細書において、「ポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体（A）における、ポリオルガノシロキサン含有ブロック（A-1）の含有量」とは、ポリカーボネートブロック（A-2）、前記一般式（3）で表される構造単位、下記一般式（Y）で表される構造単位、及び必要に応じてポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体（A）が含む後述の末端停止剤に由来する末端構造の合計質量に対する、前記一般式（3）で表される構造単位及び下記一般式（Y）で表される構造単位の合計質量の百分率である。

[0060] [化14]



[0061] [式中、 R^Y は R^7 又は R^8 である。 R^Y が R^8 である場合は z^0 が z^2 であり、 R^Y が R^7 である場合は z^0 が z^1 である。 R^7 、 R^8 、 z^1 、及び z^2 は前記と同じ意味を表す。]

[0062] ポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体（A）における、前記ポリオルガノシロキサン含有ブロック（A-1）が含む上記一般式（3）

で示される構成単位の繰り返しからなるポリオルガノシロキサン構造 (A-3) の含有量は、好ましくは 0.1 質量%以上 30 質量%以下、より好ましくは 0.5 質量%以上 15 質量%以下、更に好ましくは 1.0 質量%以上 10 質量%以下である。ポリオルガノシロキサン構造の含有量が上記好ましい範囲であることで、より優れた成形体の耐衝撃性を有する共重合体を得ることができる。

本明細書において、「ポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体 (A) における、前記ポリオルガノシロキサン含有ブロック (A-1) が含む上記一般式 (3) で示される構成単位の繰り返しからなるポリオルガノシロキサン構造 (A-3) の含有量」とは、ポリカーボネートブロック (A-2)、前記一般式 (3) で表される構造単位、前記一般式 (Y) で表される構造単位、及び必要に応じてポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体 (A) が含む後述の末端停止剤に由来する末端構造の合計質量に対する、前記一般式 (3) で表される構造単位の合計質量の百分率である。

[0063] ポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体 (A) における、ポリカーボネートブロック (A-2) の含有量は、好ましくは 40 質量%以上、より好ましくは 60 質量%以上、更に好ましくは 80 質量%以上、更に好ましくは 90 質量%以上であり、そして好ましくは 99.9 質量%以下、より好ましくは 99.5 質量%以下、更に好ましくは 99.0 質量%以下、更に好ましくは 97.0 質量%以下である。

[0064] ポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体 (A) の粘度平均分子量は、好ましくは 15,000 以上 30,000 以下、より好ましくは 17,000 以上 27,000 以下、更に好ましくは 18,000 以上 25,000 以下、更に好ましくは 19,000 以上 24,000 以下、更に好ましくは 20,500 以上 23,000 以下である。

本明細書における粘度平均分子量 (M_v) は、20℃における塩化メチレン溶液 (濃度: g/L) の極限粘度 $[\eta]$ を測定し、下記 *Schneil* の式から算出した値である。

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

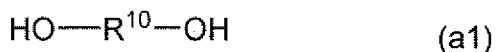
[0065] 〈ポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体（A）の製造方法〉

本発明のポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体（A）は、例えば、ジオールモノマー（a1）及びポリオルガノシロキサン（a2）を原料モノマーとして用いることにより、製造することができる。

[0066] 〈〈ジオールモノマー（a1）〉〉

上記ジオールモノマー（a1）は、下記一般式（a1）で示される構造を有するものであれば特に限定されない。ジオールモノマー（a1）として、芳香族ジヒドロキシ化合物又は脂肪族ジヒドロキシ化合物を用いることができる。

[0067] [化15]

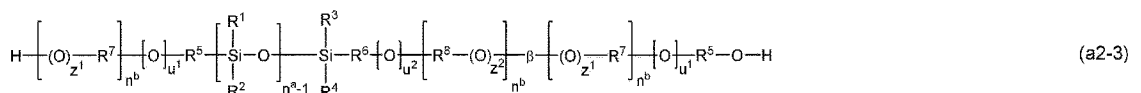
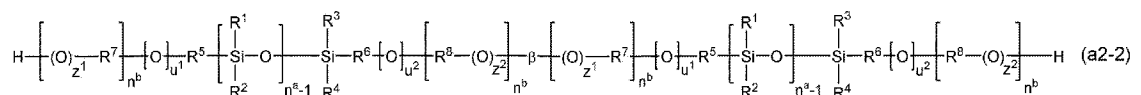
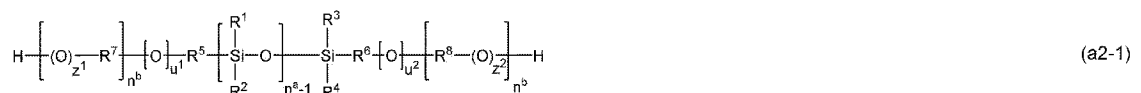


[0068] 上記一般式（a1）における R^{10} は上記した通りであり、好ましいものも同様である。

[0069] 〈〈ポリオルガノシロキサン（a2）〉〉

ポリオルガノシロキサン（a2）は、下記一般式（a2-1）～（a2-3）のいずれかで示される構造を有することが好ましい。

[0070] [化16]



[式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 、 z^1 、 z^2 、 u^1 、 u^2 、 n^a 、 n^b 、及び β は前記と同じ意味を表す。]

[0071] ポリオルガノシロキサン（a2）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

キサンのジシロキサンとを酸性触媒存在下で反応させて、 α , ω -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、ヒドロシリル化反应用触媒の存在下に、該 α , ω -ジハイドロジェンオルガノペンタシロキサンに片末端をアリル基で変性したオリゴマー若しくはポリマー（例えば、ポリアルキレンエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート等）を付加反応させることで、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）の存在化で反応させ、得られた α , ω -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、ヒドロシリル化反应用触媒の存在下に片末端をアリル基で変性したオリゴマー若しくはポリマーを付加反応させることで、ポリオルガノシロキサンを得ることができる。なお、 α , ω -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平均繰返し数 n^a を適宜調整して用いることもできるし、市販の α , ω -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。また、片末端をアリル基で変性したオリゴマーは、その重合条件によりその平均繰返し数 n^b を適宜調整して用いることもできるし、市販の片末端アリル基変性オリゴマーを用いてもよい。片末端アリル基変性オリゴマーの内、片末端アリル基変性ポリエチレングリコールは、特許第5652691号等を参考として製造することができる。また、市販のアリル基変性ポリエチレングリコールは日油株式会社製のユニオックスPKA-5001、ユニオックスPKA-5002、ユニオックスPKA-5003、ユニオックスPKA-5004、ユニオックスPKA-5005等が挙げられる。

[0072] 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、界面重合法又は溶融重合法（エステル交換法）により原料モノマーを重合させることにより製造することができる。

ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体（A）は、好ましくは溶融重合法により得られるものである。ポリカーボネート-ポリオルガノ

シロキサン共重合体（A）を界面重合法により製造する場合には、例えば、特開2014-80462号公報等に記載の方法を採用することができる。好ましくは塩基性触媒の存在下に、原料モノマーであるポリオルガノシロキサン（a2）と、ジオールモノマー（a1）と、炭酸エステル化合物とを溶融重合法により反応させることにより、ポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体（A）を製造することができる。このとき、末端停止剤を更に加えて重合反応を行ってもよい。

従って、本発明は、ポリオルガノシロキサン（a2）と、ジオールモノマー（a1）と、炭酸エステル化合物とを溶融重合法により反応させる工程を含む、ポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体（A）の製造方法をも提供する。上記溶融重合法により反応させる工程は、好ましくは、塩基性触媒の存在下に行う。

溶融重合法は、環境負荷が高く、高価である傾向がある塩化メチレン等の溶媒を必要としないため、環境負荷及び経済性の観点から好ましい。また、カーボネート源として毒性の高いホスゲンを用いないため、製造時の安全性の観点からも好ましい。

溶融重合法は、界面重合法で必要とする塩化メチレン等の溶媒を必要としないため、環境面や経済的に有利である。加えて、界面重合法でカーボネート源として使用される毒性の高いホスゲンを用いないため、製造面でも有利である。

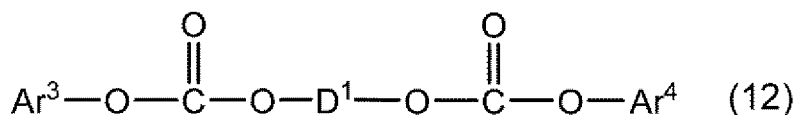
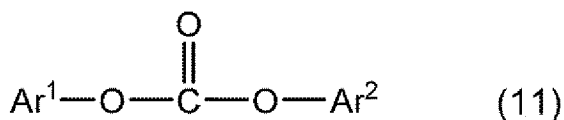
[0073] （炭酸エステル化合物）

炭酸エステル化合物としては、炭酸ジアリール化合物、炭酸ジアルキル化合物及び炭酸アルキルアリール化合物を挙げることができる。

炭酸ジアリール化合物としては、下記一般式（11）で表される化合物、及び下記一般式（12）で表される化合物が挙げられる。

[0074]

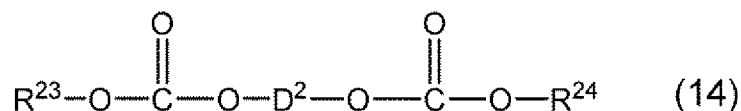
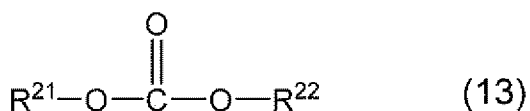
[化17]



[0075] [式(11)中、 Ar^1 及び Ar^2 はそれぞれアリール基を示し、互いに同一でも異なってもよい。式(12)中、 Ar^3 及び Ar^4 はそれぞれアリール基を示し、互いに同一でも異なってもよく、 D^1 は前記芳香族ジヒドロキシ化合物又は脂肪族ジヒドロキシ化合物から水酸基2個を除いた残基を示す。]

[0076] 炭酸ジアルキル化合物としては、下記一般式(13)で表される化合物、及び下記一般式(14)で表される化合物が挙げられる。

[0077] [化18]

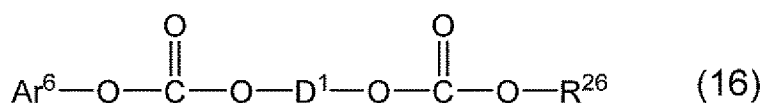
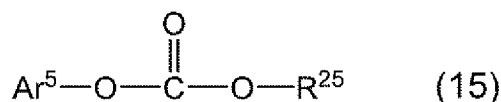


[0078] [式(13)中、 R^{21} 及び R^{22} はそれぞれ炭素数1～20のアルキル基又は炭素数4～20のシクロアルキル基を示し、互いに同一でも異なってもよい。式(14)中、 R^{23} 及び R^{24} はそれぞれ炭素数1～20のアルキル基又は炭素数4～20のシクロアルキル基を示し、それらはたがいにも異なってもよく、 D^2 は前記芳香族ジヒドロキシ化合物又は脂肪族ジヒドロキシ化合物から水酸基2個を除いた残基を示す。]

[0079] 炭酸アルキルアリール化合物としては、下記一般式(15)で表される化合物、及び下記一般式(16)で表される化合物が挙げられる。

[0080]

[化19]



[0081] [式(15)中、 Ar^5 はアリール基、 R^{25} は炭素数1～20のアルキル基又は炭素数4～20のシクロアルキル基を示す。式(16)中、 Ar^6 はアリール基、 R^{26} は炭素数1～20のアルキル基又は炭素数4～20のシクロアルキル基、 D^1 は前記芳香族ジヒドロキシ化合物又は脂肪族ジヒドロキシ化合物から水酸基2個を除いた残基を示す。]

[0082] 炭酸ジアリール化合物としては、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、ビス(m-クレジル)カーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、及びビスフェノールAビスフェニルカーボネート等が挙げられる。

炭酸ジアルキル化合物としては、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート、及びビスフェノールAビスメチルカーボネート等が挙げられる。

炭酸アルキルアリール化合物としては、メチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、ブチルフェニルカーボネート、シクロヘキシルフェニルカーボネート、及びビスフェノールAメチルフェニルカーボネート等が挙げられる。

好ましい炭酸エステル化合物は、ジフェニルカーボネートである。

ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体(A)の製造には、1種又は2種以上の炭酸エステル化合物を用いることができる。

[0083] (末端停止剤)

ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体(A)の製造に際しては、必要に応じて末端停止剤を用いることができる。末端停止剤としては、ポリカーボネート樹脂の製造における公知の末端停止剤を用いればよく、

例えば、その具体的化合物としては、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、及びp-tert-アミルフェノール等を挙げることができる。これらの一価フェノールはそれぞれ単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0084] (分岐剤)

ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体(A)の製造に際しては、分岐剤を用いることもできる。分岐剤としては、フロログルシン、トリメリット酸、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1- $[\alpha$ -メチル- α -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4- $[\alpha'$, α' -ビス(4''-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、及びイサチンビス(o-クレゾール)等が挙げられる。

[0085] 具体的には、例えば以下の手順により、溶融重合法にてポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体(A)を製造することができる。

ジオールモノマー(a1)と、ポリオルガノシロキサン(a2)と、炭酸エステル化合物とをエステル交換反応させる。ジオールモノマーに対する炭酸エステル化合物は、好ましくは0.9~1.2倍モルであり、より好ましくは0.98~1.02倍モルである。

上記のエステル交換反応に当たって、末端停止剤の存在量が、ジオールモノマー(a1)及びポリオルガノシロキサン(a2)の合計量に対して、0.05~10モル%の範囲にあると、得られるポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の水酸基末端が十分に封止されるため、耐熱性及び耐水性に優れたポリカーボネート樹脂が得られるという観点で好ましい。ジオールモノマー(a1)及びポリオルガノシロキサン(a2)の合計量に対する末端停止剤の存在量は、より好ましくは1~6モル%である。末端停止剤は、予め反応系に全量添加しておいてもよく、また予め反応系に一部添加しておき、反応の進行に伴って残部を添加してもよい。

ジオールモノマー（a 1）、ポリオルガノシロキサン（a 2）、及び炭酸エステル化合物とともに、酸化防止剤を同時に反応器に投入し、酸化防止剤の存在下でエステル交換反応を行うことが好ましい。これにより、例えば、触媒添加前の加熱溶融工程におけるジオールモノマーの熱、酸化等による劣化、並びに触媒添加後の重合工程におけるジオールモノマー及び得られるポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体の熱、酸化等による劣化を低減することができる。このことにより、色調等の外観が更に優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を得ることができ、また、望ましくないゲル成分の生成を低減することができる等の効果も得られる。

[0086] エステル交換反応を行うに当たって反応温度は、特に制限はなく、例えば 100～330℃の範囲でよく、好ましくは 180～300℃の範囲であり、より好ましくは 200～240℃の範囲である。また、反応の進行に合わせて次第に 180℃から 300℃まで温度を上げていく方法が好ましい。エステル交換反応の温度が 100℃以上であれば、反応速度が十分に速くなり、一方、330℃以下であれば、副反応が多く生じることなく、生成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が着色する等の外観が不良となる問題が生じにくい。

[0087] 反応圧力は、使用するモノマーの蒸気圧や反応温度に応じて設定される。反応が効率良く行われるように設定されれば、特に限定されない。例えば、反応初期においては、1～50 atm（760～38,000 torr）までの大気圧（常圧）又は加圧状態にし、反応後期においては、減圧状態とし、最終的には 1.33～1.33×10⁴ Pa（0.01～100 torr）とするのが好ましい。

反応時間は、目標の分子量となるまで行えばよく、例えば、0.2～10 時間である。

[0088] 上記のエステル交換反応は、例えば不活性溶剤の不存在下で行われるが、必要に応じて、得られるポリカーボネート樹脂 100 質量部に対して、1～150 質量部の不活性溶剤の存在下において行ってもよい。不活性溶剤とし

ては、ジフェニルエーテル、ハロゲン化ジフェニルエーテル、ベンゾフェノン、ポリフェニルエーテル、ジクロロベンゼン、及びメチルナフタレン等の芳香族化合物；並びに；トリシクロ〔5．2．1．0^{2,6}〕デカン、シクロオクタン、及びシクロデカン等のシクロアルカン等が挙げられる。

必要に応じて不活性ガス雰囲気下で行ってもよく、不活性ガスとしては、例えばアルゴン、二酸化炭素、一酸化二窒素、窒素等のガス、クロロフルオロ炭化水素、エタンやプロパン等のアルカン、エチレンやプロピレン等のアルケン等、各種のものが挙げられる。

[0089] 溶融重合法においては、触媒として塩基性触媒を用いることが好ましい。塩基性触媒としては、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物等の金属触媒、含窒素化合物、アリール基を含む4級ホスホニウム塩等の有機系触媒及び金属化合物からなる群から選択される少なくとも1種を挙げることができる。これらの化合物は単独もしくは組み合わせて用いることができる。

塩基性触媒としては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の、有機酸塩、無機塩、酸化物、水酸化物、水素化物、及びアルコキシド；4級アンモニウムヒドロキシド；アリール基を含む4級ホスホニウム塩等が好ましく用いられる。塩基性触媒は1種単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0090] アルカリ金属化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸セシウム、酢酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸セシウム、ステアリン酸リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸セシウム、安息香酸リチウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸水素二リチウム、フェニルリン酸二ナトリウム、ビスフェノールAの二ナトリウム塩、二カリウム塩、二セシウム塩、二リチウム塩、フェノールのナトリウム塩、カリウム塩、セシウム塩、リチウム塩等が挙げられる。

アルカリ土類金属化合物としては、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、二酢酸マグネシウム、二酢酸カルシウム、二酢酸ストロンチウム、二酢酸バリウム等が挙げられる。

[0091] 含窒素化合物としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド等のアルキル、アリール基等を有する4級アンモニウムヒドロキシド類が挙げられる。また、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミン等の3級アミン類、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、ベンゾイミダゾール等のイミダゾール類が挙げられる。さらに、アンモニア、テトラメチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルアンモニウムテトラフェニルボレート等の塩基あるいは塩基性塩等が挙げられる。

[0092] 金属化合物としては亜鉛アルミニウム化合物、ゲルマニウム化合物、有機スズ化合物、アンチモン化合物、マンガン化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物等が挙げられる。

[0093] アリール基を含む4級ホスホニウム塩の具体例としては、例えばテトラフェニルホスホニウムヒドロキシド、テトラナフチルホスホニウムヒドロキシド、テトラ（クロロフェニル）ホスホニウムヒドロキシド、テトラ（ビフェニル）ホスホニウムヒドロキシド、テトラトリルホスホニウムヒドロキシド、テトラメチルホスホニウムヒドロキシド、テトラエチルホスホニウムヒドロキシド、テトラブチルホスホニウムヒドロキシド等のテトラ（アリール又はアルキル）ホスホニウムヒドロキシド類、テトラメチルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウムブロミド、テトラフェニルホスホニウムフェノレート、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、メチルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、ベン

ジルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、ビフェニルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラトリルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウムフェノレート、テトラ（*p*-*tert*-ブチルフェニル）ホスホニウムジフェニルホスフェート、トリフェニルブチルホスホニウムフェノレート、トリフェニルブチルホスホニウムテトラフェニルボレート等が挙げられる。

アリール基を含む4級ホスホニウム塩は、含窒素有機塩基性化合物と組合せることが好ましく、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシドとテトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートとの組合せが好ましい。

[0094] 塩基性触媒の使用量は、ジオールモノマー（a1）1モルに対し、好ましくは $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル、より好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルの範囲で選ぶことができる。

[0095] 反応後期に触媒失活剤を添加することもできる。使用する触媒失活剤としては、公知の触媒失活剤が有効に使用される。触媒失活剤としては、例えば、スルホン酸のアンモニウム塩、及び、スルホン酸のホスホニウム塩が挙げられる。

[0096] 触媒失活剤の使用量はアルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物から選ばれた少なくとも1種の重合触媒を用いた場合、その触媒1モル当たり好ましくは0.5～50モルの割合で、より好ましくは0.5～10モルの割合で、更に好ましくは0.8～5モルの割合で使用することができる。

触媒失活剤を添加し、重合反応を終了させた後に酸化防止剤を混合することが好ましい。重合反応を終了させた後に酸化防止剤を混合し、その後得られたポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体を反応器から取り出すことで、その後のコンパウンド工程及び成形体を得る工程における熱、酸素等によるポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体の劣化を低減することができる。このことにより、色調、表面外観等の外観が更に優れる樹脂ペレット及び成形体を得ることができ、また、望ましくないゲル成分の生成を低減することができる等の効果も得られる。

[0097] 溶融重合法における反応は、連続式、及びバッチ式のいずれで行ってもよい。溶融重合に用いられる反応装置は、アンカー型攪拌翼、マックスブレンド攪拌翼、もしくはヘリカルリボン型攪拌翼等を装備した縦型反応装置、又はパドル翼、格子翼、もしくはメガネ翼等を装備した横型反応装置のいずれでもよい。更にスクリューを装備した押出機型であってもよい。連続式の場合は、かかる反応装置を適宜組み合わせ使用することが好ましい。

[0098] <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、上述したポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体（ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体（A））を含む。

本発明のポリカーボネート系樹脂組成物には、上記ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体（A）が有する特性を損なわない範囲で、周知の添加剤を用いることができる。

[0099] （添加剤）

本発明のポリカーボネート系樹脂組成物には、用途や必要に応じて公知の添加剤を配合することができる。添加剤としては、例えば、各種フィラー、酸化防止剤、熱安定剤、可塑剤、光安定剤、重合金属不活性化剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、抗菌剤、紫外線吸収剤、離型剤等が挙げられる。

酸化防止剤は、熱可塑性樹脂組成物の製造時や成形時の樹脂の分解を抑制することができる。

[0100] 本発明のポリカーボネート系樹脂組成物の製造方法は、ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体と、任意の添加剤とを混合する工程を有するものであれば特に限定されない。例えば、ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体と任意の添加物とを混合機等を用いて混合し、溶融混練を行うことで製造できる。溶融混練は、通常用いられている方法、例えば、リボンプレンダー、ヘンシェルミキサー、バンバリーミキサー、ドラムタンブラー、単軸スクリュー押出機、二軸スクリュー押出機、コニーダ、多

軸スクリー押出機等を用いる方法により行うことができる。溶融混練時の加熱温度は、通常150～300℃、好ましくは220～300℃程度の範囲で適宜選定される。

[0101] [成形体]

本発明の成形体は、本発明のポリカーボネート系樹脂組成物を含むものである。当該成形体は、ポリカーボネート系樹脂組成物の溶融混練物、又は、溶融混練を経て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製造することができる。特に、得られたペレットを用いて、射出成形法又は射出圧縮成形法により成形体を製造することが好ましい。

[0102] 成形体の厚さは用途に応じて任意に設定することができ、特に成形体の透明性が要求される場合には、0.2～4.0mmが好ましく、0.3～3.0mmがより好ましく、0.3～2.0mmが更に好ましい。成形体の厚みが0.2mm以上であれば、反りが生じることがなく、良好な機械強度が得られる。また成形体の厚みが4.0mm以下であれば、高い透明性が得られる。

[0103] 成形体には、必要に応じてハードコート膜、防曇膜、帯電防止膜、反射防止膜の被膜を形成しても良く、2種類以上の複合被膜としてもよい。

中でも、耐候性が良好で、経時的な成形体表面の摩耗を防ぐことができることから、ハードコート膜の被膜が形成されていることが特に好ましい。ハードコート膜の材質は特に限定されず、アクリレート系ハードコート剤、シリコン系ハードコート剤、無機系ハードコート剤等の公知の材料を用いることができる。

[0104] 本発明に係るポリカーボネート樹脂を含む成形体は、透明性及び剛性、更には耐傷付性及び耐候性が必要とされる部材、例えば、1) サンルーフ、ドアバイザー、リアウィンド、サイドウィンド等の自動車用部品、2) 建築用ガラス、防音壁、カーポート、サンルーム及びグレーチング類等の建築用部品、3) 鉄道車両、船舶用の窓、4) 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、電話器、ディスプレイ、コンピュータ、レジスター、複写機、プリンター、ファクシミリ等の各種部品、外板及びハウジングの各部品等の電気機器用部品、5) 携帯電話、PDA、カメラ、スライドプロジェクター、時計、電卓、計測器、表示器機等の精密機械等のケース及びカバー類等の精密機器用部品、6) ビニールハウス、温室等の農業用部品、7) 照明カバーやブラインド、インテリア器具類等の家具用部品等に好適に用いることができる。

実施例

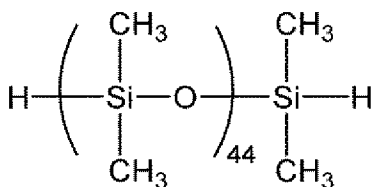
[0105] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0106] [1. 末端変性ポリオルガノシロキサン製造]

合成例1: PDMS-1の製造

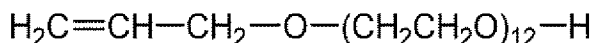
窒素雰囲気下、下式:

[0107] [化20]



[0108] で表される平均鎖長が45である α , ω -ジヒドロジェンオルガノポリシロキサン 100 gに、下式:

[0109] [化21]



[0110] で表される、オキシエチレン単位の平均繰り返し数が12の片末端アリル基変性ポリエチレングリコール 35.3 g (ポリオルガノシロキサンに対して2倍モル量)を加えた。ここに、溶媒としてトルエン338 g (ポリオルガノシロキサンとポリエチレングリコールの合計質量に対し2.5部)を加えた後、80℃に温度を維持しながら十分攪拌した。次いで、ヒドロシリル化触媒として白金のビニルシロキサン錯体(白金(0)-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体)のトルエン溶液を、白金

原子の質量が上記ポリオルガノシロキサン中のシロキサン単位 ($-\text{[Si(CH}_3)_2\text{O]}-$) の合計質量に対して5質量ppmとなる量で加え、反応温度110℃で10時間攪拌した。得られた混合物からトルエン及び白金触媒を除去し、変性ポリオルガノシロキサンPDMS-1を得た。

[0111] 合成例2：PDMS-2の製造

平均鎖長が45である α , ω -ジヒドロジェンオルガノポリシロキサンに代えて平均鎖長が61である α , ω -ジヒドロジェンオルガノポリシロキサン 100g及びオキシエチレン単位の平均繰り返し数が12の片末端アリル基変性ポリエチレングリコールに代えてオキシエチレン単位の平均繰り返し数が15である片末端アリル基変性ポリエチレングリコール 31.4gを使用した以外合成例1と同様にして、変性ポリオルガノシロキサンPDMS-2を得た。

[0112] 合成例3：PDMS-3の製造

平均鎖長が45である α , ω -ジヒドロジェンオルガノポリシロキサンに代えて平均鎖長が24である α , ω -ジヒドロジェンオルガノポリシロキサン及びオキシエチレン単位の平均繰り返し数が12である片末端アリル基変性ポリエチレングリコール 63.8gを使用した以外合成例1と同様にして、変性ポリオルガノシロキサンPDMS-3を得た。

[0113] 合成例4：PDMS-4の製造

平均鎖長が45である α , ω -ジヒドロジェンオルガノポリシロキサンに代えて平均鎖長が30であるポリオルガノシロキサン及びオキシエチレン単位の平均繰り返し数が12の片末端アリル基変性ポリエチレングリコールに代えてエチレングリコールモノアリルエーテル 8.9gを使用した以外合成例1と同様にして、変性ポリオルガノシロキサンPDMS-4を得た。

なお、エチレングリコールモノアリルエーテルはオキシエチレン単位を1個有する。

[0114] 合成例5：PDMS-5の製造

オキシエチレン単位の平均繰り返し数が12の片末端アリル基変性ポリエ

チレングリコールに代えてオキシエチレン単位の平均繰返し数が8である片末端アリル基変性ポリエチレングリコール（日油株式会社製、ユニオックスPK-5002） 24.2 gを使用した以外合成例1と同様にして、変性ポリオルガノシロキサンPDMS-5を得た。

[0115] 合成例6：PDMS-6の製造

オキシエチレン単位の平均繰返し数が12の片末端アリル基変性ポリエチレングリコールに代えてオキシエチレン単位の平均繰返し数が38である片末端アリル基変性ポリエチレングリコール（日油株式会社製、ユニオックスPK-5005） 102.0 gを使用した以外合成例1と同様にして、変性ポリオルガノシロキサンPDMS-6を得た。

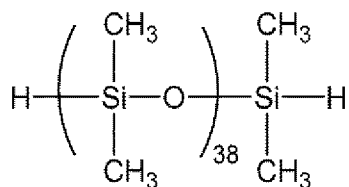
[0116] 合成例7：PDMS-7の製造

平均鎖長が45である α , ω -ジヒドロジェンオルガノポリシロキサンに代えて平均鎖長が88であるポリオルガノシロキサン 100 g及びオキシエチレン単位の平均繰返し数が12の片末端アリル基変性ポリエチレングリコールに代えてオキシエチレン単位の平均繰返し数が15である片末端アリル基変性ポリエチレングリコール 21.2 gを使用した以外合成例1と同様にして、変性ポリオルガノシロキサンPDMS-7を得た。

[0117] 合成例8：PDMS-8の製造

[0118] 窒素雰囲気下、下式：

[化22]



[0119] で表される、平均鎖長が39であるポリオルガノシロキサン 100 gに、2-アリルフェノール 9.1 g（ポリオルガノシロキサンに対し2倍モル量）を加えた後、100℃に温度を維持しながら十分攪拌した。次いで、白金触媒として白金のビニルシロキサン錯体（白金（0）-1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体）のトルエン溶液を、白

金原子の質量が上記ポリオルガノシロキサン中のシロキサン単位（ $-\text{[Si(CH}_3)_2\text{O]}-$ ）に対して5質量ppmとなる量で加え、反応温度100℃で10時間攪拌した。得られた混合物からトルエン及び白金触媒を除去し、変性ポリオルガノシロキサンPDMS-8を得た。

[0120] 合成例1～8の概容を、下記表1に示す。

[0121] [表1]

表1

		ポリオルガノシロキサン		ポリエーテル等			
				アリルエーテル変性 ポリエチレングリコール		その他の エーテル化合物	
				平均 繰返し数	配合量 [g]	化合物	配合量 [g]
合成例1	PDMS-1	45	100	12	35.3		
合成例2	PDMS-2	61	100	15	31.4		
合成例3	PDMS-3	24	100	12	63.8		
合成例4	PDMS-4	30	100			エチレングリコール モノアリルエーテル	8.9
合成例5	PDMS-5	45	100	8	24.2		
合成例6	PDMS-6	45	100	38	102		
合成例7	PDMS-7	88	100	15	21.2		
合成例8	PDMS-8	39	100			2-アリルフェノール	9.1

[0122] 実施例1

以下の原料と条件にて、ポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体を製造した。

攪拌装置、窒素導入管、ヒーター、留出フェノールを捕捉するトラップ、及び減圧装置を具備した10Lのステンレス製反応器に、ジオールモノマーとしてビスフェノールA（BisP-A；2,489.9g）及び炭酸エステル化合物として炭酸ジフェニル（DPC；2,500g）（各原料のモル比率：BisP-A/DPC=100/107）、合成例1で得た変性ポリオルガノシロキサンPDMS-1 87.1gを投入し、150℃にてこれらの原料モノマーを完全に熔融させ、その後反応器内部を窒素で置換した。

触媒として0.01mol/Lの水酸化ナトリウム1.64mL（全ジオールモノマーのモル数に対し 1.5×10^{-6} 倍量）を投入し重合を開始し、60分程度かけて反応器内温度180℃まで昇温、及び反応器内圧力を20

0 mmHg (26.6 kPa) まで減圧し、フェノール留出量が0.2 Lとなるまで当該反応条件を保持した。

次に、120分程度かけて反応器内温度を240℃まで昇温しフェノールが1.5 L 留出するまで当該反応条件を保持した。続いて120分程度かけて反応器内温度を280℃まで昇温、及び反応器内圧力を1 mmHg (0.1 kPa) 以下まで減圧し、フェノールを2 L 以上留出させ、所定の攪拌トルクとなるまで反応を継続した。

その後、窒素を導入し常圧まで昇圧し、触媒失活剤としてp-トルエンサルホン酸ブチル0.037 g (投入した水酸化ナトリウムのモル数に対し10倍量) を投入した。

[0123] さらに、反応器に下記酸化防止剤1 及び酸化防止剤2 を、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の理論収量に対しそれぞれ0.05 質量部となるよう投入し、十分攪拌した。その後、反応器内に高圧の窒素を導入し反応器底部から熔融状態のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体のストランドを押し出した。得られたストランドをペレタイザでカットし、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体PC-POS 1 のペレットを得た。

[0124] 製造に用いた原料は以下の通りである。

- ・ビスフェノールA (BisP-A) [出光興産株式会社製]
- ・炭酸ジフェニル (DPC) [三井化学ファイン株式会社製]
- ・0.01 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 [富士フイルム和光純薬株式会社製]

・酸化防止剤 (C) :

酸化防止剤1 : トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト [BASF ジャパン株式会社製、Irgafos 168]

酸化防止剤2 : ペンタエリスリトール-テトラキス [3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] [BASF ジャパン株式会社製、Irganox 1010]

[0125] 実施例 2

変性ポリオルガノシロキサン PDMS-1 を 179.7 g 使用した以外は実施例 1 と同様にして、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体のペレットを製造した。

[0126] 実施例 3

変性ポリオルガノシロキサン PDMS-1 を 244.8 g 使用した以外は実施例 1 と同様にして、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体のペレットを製造した。

[0127] 実施例 4

変性ポリオルガノシロキサンとして合成例 2 で得た PDMS-2 117.3 g を使用した以外実施例 1 と同様にして、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体のペレットを製造した。

[0128] 実施例 5

変性ポリオルガノシロキサンとして PDMS-2 179.7 g を使用した以外実施例 1 と同様にして、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体のペレットを製造した。

[0129] 実施例 6

変性ポリオルガノシロキサンとして PDMS-2 244.8 g を使用した以外実施例 1 と同様にして、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体のペレットを製造した。

[0130] 実施例 7

変性ポリオルガノシロキサンとして PDMS-1 179.7 g を使用し、所定トルク到達後も 30 分間反応を継続させた以外実施例 1 と同様にして、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体のペレットを製造した。

[0131] 実施例 8

変性ポリオルガノシロキサンとして PDMS-2 117.3 g を使用し、所定トルク到達後も 30 分間反応を継続させた以外実施例 1 と同様にして

、ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体のペレットを製造した。

[0132] 比較例 1

変性ポリオルガノシロキサンとしてPDMS-3 179.7 gを使用した以外実施例 1 と同様に、ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体のペレットを製造した。

[0133] 比較例 2

変性ポリオルガノシロキサンとしてPDMS-4 179.7 gを使用した以外実施例 1 と同様に、ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体のペレットを製造した。

[0134] 比較例 3

変性ポリオルガノシロキサンとしてPDMS-5 179.7 gを使用した以外実施例 1 と同様に、ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体のペレットを製造した。

[0135] 比較例 4

変性ポリオルガノシロキサンとしてPDMS-5 312.8 gを使用した以外実施例 1 と同様に、ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体のペレットを製造した。

[0136] 比較例 5

変性ポリオルガノシロキサンとしてPDMS-6 179.7 gを使用した以外実施例 1 と同様に、ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体のペレットを製造した。

[0137] 比較例 6

変性ポリオルガノシロキサンとしてPDMS-7 179.7 gを使用した以外実施例 1 と同様に、ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体のペレットを製造した。

[0138] 比較例 7

ポリエーテル変性ポリオルガノシロキサンとしてPDMS-8 179.7

gを使用した以外実施例1と同様にして、ポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体のペレットを製造した。

[0139] 比較例8

変性ポリオルガノシロキサンとしてPDMS-1 8.4 gを使用した以外実施例1と同様にして、ポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体のペレットを製造した。

[0140] [評価]

実施例1～8、及び比較例1～8で製造したポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体のペレットについて、以下の評価を行った。

(1) ^1H -NMR測定

^1H -NMR測定によって得られる下記の特定制に由来するピークの積分値に基づき、ポリオルガノシロキサン構造の平均鎖長、ポリエーテル構造の平均繰り返し数、ポリオルガノシロキサン含有ブロック(A-1)の含有量、及びポリオルガノシロキサン構造(A-3)の含有量を算出した。

NMR装置：株式会社JEOL RESONANCE製 ECA-500

プローブ：TH5 5φ NMR試料管対応

観測範囲：-5～15 ppm

観測中心：5 ppm

パルス繰り返し時間：9秒

パルス幅：45°

積算回数：256回

NMR試料管：5φ

サンプル量：30～40 mg

溶媒：重クロロホルム

測定温度：室温

A： δ 7.3～7.5付近に観測されるフェニル部のメタ位のピーク積分値

B： δ 3.3～4.5付近に観測されるPEG部のメチレン基のピーク積分値

C : δ 1. 50 ~ 2. 00 付近に観測されるビスフェノール A 部のメチル基のピーク積分値

D : δ 0. 02 ~ 0. 4 付近に観測されるジメチルシロキサン部のメチル基のピーク積分値

E : δ 0. 52 付近に観測されるジメチルシロキサン末端部のメチレン基のピーク積分値

F : δ 4. 3 付近に観測されるカーボネート結合に連結したポリエチレングリコール末端メチレン基のピーク積分値

$$a = A / 2$$

$$b = B / 4$$

$$c = (C - e \times 2) / 6$$

$$d = D / 6$$

$$e = E / 2$$

$$f = F / 2$$

$$T = a + b + c + d$$

$$h = a / T \times 100$$

$$i = b / T \times 100$$

$$j = c / T \times 100$$

$$k = d / T \times 100$$

$$TW = h \times 93 + i \times 44 + j \times 254 + k \times 74. 1$$

[0141] ・ポリオルガノシロキサン構造の平均鎖長

$$n_a \text{の平均値} = d / (e / 2)$$

・ポリエーテル構造の平均繰り返し数

$$n_b \text{の平均値} = b / e$$

・ポリオルガノシロキサン含有ブロック (A - 1) の含有量

$$(A - 1) \text{の含有量 [質量\%]} = (i \times 44 + k \times 74. 1) / TW \times 100$$

・ポリオルガノシロキサン構造 (A - 3) の含有量

$$(A-3) \text{ の含有量 [質量\%]} = (k \times 74.1) / TW \times 100$$

[0142] (2) 粘度平均分子量の測定方法

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（濃度： g/L ）の粘度を測定し、これより極限粘度 $[\eta]$ を求め、次式（Schnellの式）にて粘度平均分子量（ M_v ）を算出した。結果を表2及び3に示す。

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

[0143] (3) 流動性：Q値の測定方法

Q値は、JIS K7210-1：2014に準拠し、以下の方法により測定した。

高架式フローテスターに上記製造したペレットを投入し、280℃、160kgの圧力下にて、直径1mm、長さ10mmのノズルより流出する熔融樹脂量（ $\times 10^{-2} \text{mL/秒}$ ）を測定した。結果を表2及び3に示す。

Q値（流れ値）〔単位： 10^{-2}mL/秒 〕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、流動性が優れることを示す。

[0144] (4) 耐衝撃性：シャルピー衝撃強さの測定方法

上記製造したペレットを100℃で5時間乾燥した後、シリンダー温度280℃、金型80℃で射出成形した機械物性評価用ダンベル試験片（全長：169mm、狭い平行部分の長さ／幅：80mm／10mm、広い平行部分の長さ／幅：35mm／20mm、厚さ：3mm）の直行部分より、長さ80mm、幅10mm、厚さ3mmの短冊状の試験片を切り出した。更に後加工でノッチ（ $r = 0.25 \text{mm} \pm 0.05 \text{mm}$ ）を付与した試験片を使い、ISO 179-1：2010に準拠して、シャルピー衝撃試験機（シャルピーインパクトテスター、型式611、株式会社東洋精機製作所製）により、23℃、0℃、及び-20℃におけるシャルピー衝撃強さを測定した。結果を表2及び3に示す。

[0145] (5) 引張伸びの測定方法

上記製造したペレットを100℃で5時間乾燥した後、シリンダー温度280℃、金型80℃で射出成形した機械物性評価用ダンベル試験片（全長：

169 mm、狭い平行部分の長さ／幅：80 mm／10 mm、広い平行部分の長さ／幅：35 mm／20 mm、厚さ：4 mm) を用いISO 527-1, 2:2012に準拠し測定した。結果を表2及び3に示す。

[0146] (6) 成形体外観の評価方法

上記製造したペレットを100℃で5時間乾燥した後、シリンダー温度280℃、金型80℃で射出成形した機械物性評価用ダンベル試験片（全長：169 mm、狭い平行部分の長さ／幅：80 mm／10 mm、広い平行部分の長さ／幅：35 mm／20 mm、厚さ：4 mm) の広い平行部を掴んで曲げ、端部（幅20 mm）間距離を140 mmとした際の、狭い平行部分における表面剥離有無を目視で評価した。

A：表面剥離あり

B：表面剥離なし

結果を表2及び3に示す。

[0147] [表2]

表2

		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
n_a の平均値		45.5	45.1	44.8	60.8	61	61.1	45.2	61
n_b の平均値		12.1	12	11.9	15.1	15.2	14.9	12.1	15.3
n_b の平均値／ n_a の平均値		0.27	0.27	0.27	0.25	0.25	0.25	0.27	0.25
(A-1)含有量	質量%	3.0	5.8	7.8	3.8	5.9	8.0	5.9	3.8
(A-3)含有量	質量%	2.2	4.3	5.6	3.0	4.5	5.8	4.3	2.9
粘度平均分子量	Mv	20800	20100	21600	20400	22500	23800	23400	23700
流動性 Q値	[$\times 10^{-2}$ mL/秒]	18	20	36	18	36	48	14	16
シャルピー衝撃強さ (3mmt、ノッチ有)	23℃	88	86	73	77	95	89	75	89
	0℃	75	72	66	73	85	82	75	84
	-20℃	68	66	65	67	69	71	72	82
引張伸び	[%]	67	70	68	69	75	73	68	97
成形体外観		A	A	A	A	A	A	A	A

[0148]

[表3]

		比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
n _a の平均値		23.8	29.5	45.0	44.8	45.1	88.3	–	45.0
n _b の平均値		12.0	1.0	8.2	8.1	37.7	15.1	–	12.3
n _b の平均値／n _a の平均値		0.50	0.03	0.18	0.18	0.84	0.17	–	0.27
(A-1)含有量	質量%	6.0	5.8	5.9	10.1	6.0	4.9	–	0.9
(A-3)含有量	質量%	3.5	5.5	4.9	7.9	2.7	5.0	5.5	0.6
粘度平均分子量	M _v	20700	20200	20100	20100	19600	20500	20000	20700
流動性 Q値	[× 10 ⁻² mL / 秒]	23	15	24	25	52	24	35	12
シャルピー衝撃強さ (3mmt、ノッチ有)	23℃	10	61	81	85	14	85	63	76
	0℃	8	56	35	70	13	75	55	63
	-20℃	8	38	12	65	12	56	43	25
引張伸び	[%]	88	12	18	3	49	11	8	72
成形体外観		A	B	B	B	A	B	B	A

請求の範囲

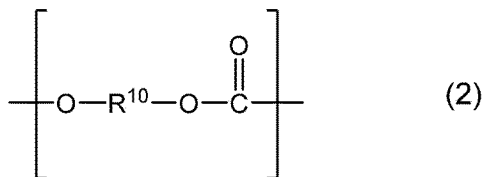
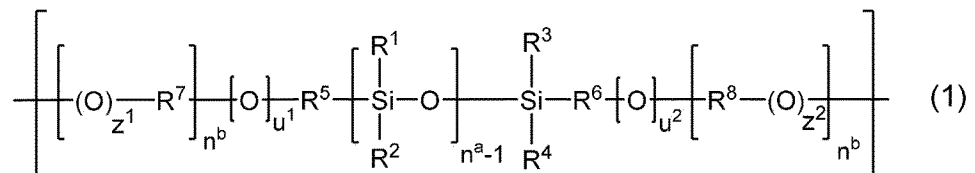
〔請求項1〕 下記一般式（1）で表される構成単位を含むポリオルガノシロキサン含有ブロック（A-1）と、

下記一般式（2）で表される構成単位の繰返しを含むポリカーボネートブロック（A-2）と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）であって、

ポリオルガノシロキサン含有ブロック（A-1）の含有量が2質量%以上30質量%以下であり、

n^a の平均値に対する、 n^b の平均値の比 $[(n^b \text{の平均値}) / (n^a \text{の平均値})]$ が0.2以上0.4以下である、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体。

〔化1〕



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～12のアリール基、又は炭素数7～22のアルキルアリール基を示す。 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して、炭素数1～3のアルキレン基を示し、これらの基は、主鎖及び側鎖の少なくとも一方の中に、 ---O--- 、 ---COO--- 、 ---CO--- 、 ---S--- 、 ---NH--- 、及び $\text{---NR}^{111} \text{---}$ からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を含んでもよい。複数の R^7 及び R^8 は、それぞれ同一又は異なってもよく、炭素数6～20のアリーレン基、炭素数1～10のアルキレン基、又は炭素数7～22のアルキルアリーレン基を示し、これらの基は、主鎖及

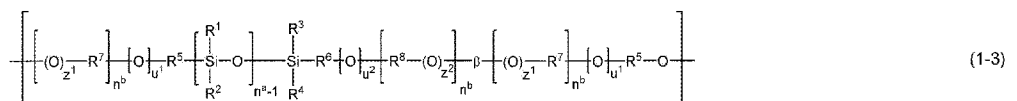
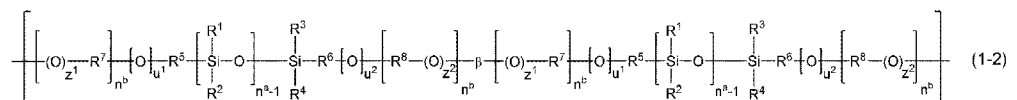
び側鎖の少なくとも一方の中に、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^{111}-$ からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を含んでよい。 R^{111} は炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～10のアリール基を示す。 z^1 、 z^2 、 u^1 及び u^2 はそれぞれ0又は1を示す。 n^a は2～500の整数を示し、 n^b はそれぞれ独立して2～200の整数を示す。 R^{10} は、炭素数2～40の二価の脂肪族炭化水素基、炭素数3～40の二価の脂環式炭化水素基、又は炭素数6～20の二価の芳香族炭化水素基を示し、これらの基は、置換基によって置換されていてもよく、また、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1つの原子を含んでもよい。]

[請求項2] ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体（A）において n^a の平均値が10以上90以下である、請求項1に記載のポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体。

[請求項3] 前記 n^a の平均値に対する、 n^b の平均値の比〔（ n^b の平均値）／（ n^a の平均値）〕が0.2以上0.35以下である、請求項1又は2に記載のポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体。

[請求項4] 前記ポリオルガノシロキサン含有ブロック（A-1）が、前記一般式（1）、下記一般式（1-2）、又は下記一般式（1-3）で表される、請求項1～3のいずれか一項に記載のポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体。

[化2]

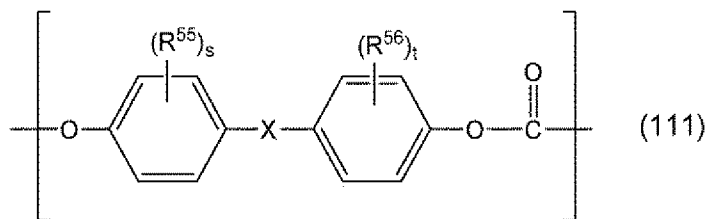


[式中、 $R^1 \sim R^8$ 、 z^1 、 z^2 、 u^1 、 u^2 、 n^a 、及び n^b は前記と同じ意味を表す。これらが複数存在する場合、それぞれ同一であっても

、異なってもよい。 β 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。]

[請求項5] 前記一般式(2)で表される構成単位の繰り返しからなるポリカーボネートブロック(A-2)が、下記一般式(111)で表される構成単位を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体。

[化3]



[式中、 R^{55} 及び R^{56} 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、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{CO}-$ を示す。s及びtはそれぞれ独立して、0～4の整数を示す。]

[請求項6] 前記一般式(1)において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ がそれぞれメチル基を示す、請求項1～5のいずれか一項に記載のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体。

[請求項7] 前記一般式(1)において、 R^5 及び R^6 がそれぞれトリメチレン基($-(\text{CH}_2)_3-$)を示す、請求項1～6のいずれか一項に記載のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体。

[請求項8] 前記一般式(1)において、 R^7 及び R^8 がそれぞれジメチレン基($-(\text{CH}_2)_2-$)、メチル置換ジメチレン基($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$)、

3) ー若しくは $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、トリメチレン基 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、又はテトラメチレン基 $-(\text{CH}_2)_4-$ を示す、請求項1～7のいずれか一項に記載のポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体。

[請求項9] 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における、前記ポリオルガノシロキサン含有ブロック(A-1)が含む下記一般式(3)で表される構成単位の繰り返しからなるポリオルガノシロキサン構造(A-3)の含有量が0.1質量%以上30質量%以下である、請求項1～8のいずれか一項に記載のポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体。

[化4]



[式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^2$ は前記と同じ意味を表す。]

[請求項10] 粘度平均分子量(M_v)が15,000以上30,000以下である、請求項1～9のいずれか一項に記載のポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体。

[請求項11] 熔融重合法により得られる、請求項1～10のいずれか一項に記載のポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体。

[請求項12] ジオールモノマー(a1)を用いて得られる、請求項1～11のいずれか一項に記載のポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体。

[請求項13] 請求項1～12のいずれか一項に記載のポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体を含む、ポリカーボネート系樹脂組成物。

[請求項14] 請求項13に記載のポリカーボネート系樹脂組成物からなる、成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/021828

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08G 64/18*(2006.01)i; *C08G 77/448*(2006.01)i; *C08G 77/46*(2006.01)i; *C08L 69/00*(2006.01)i

FI: C08G64/18; C08G77/448; C08G77/46; C08L69/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G64/18; C08G77/448; C08G77/46

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2021/112257 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 10 June 2021 (2021-06-10) claims, paragraphs [0002], [0042]-[0043], [0095]-[0153]	1-14
A	WO 2016/203917 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 22 December 2016 (2016-12-22)	1-14
A	JP 10-60117 A (TORAY DOW CORNING SILICONE CO LTD) 03 March 1998 (1998-03-03)	1-14
A	JP 2018-135540 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 30 August 2018 (2018-08-30)	1-14

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

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 August 2023

Date of mailing of the international search report

29 August 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/021828

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2021/112257	A1	10 June 2021	US 2023/0038766 A1 claims, paragraphs [0002], [0057]-[0058], [0146]-[0277], tables 1-3 EP 4071194 A1 CN 114746474 A KR 10-2022-0112765 A TW 202130709 A	
WO	2016/203917	A1	22 December 2016	JP 2020-189994 A US 2018/0171108 A1 EP 3312241 A1 CN 107709460 A KR 10-2018-0019101 A TW 201708382 A	
JP	10-60117	A	03 March 1998	(Family: none)	
JP	2018-135540	A	30 August 2018	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 64/18(2006.01)i; C08G 77/448(2006.01)i; C08G 77/46(2006.01)i; C08L 69/00(2006.01)i FI: C08G64/18; C08G77/448; C08G77/46; C08L69/00										
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08G64/18; C08G77/448; C08G77/46 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年									
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X	WO 2021/112257 A1（出光興産株式会社）10.06.2021（2021 - 06 - 10） 特許請求の範囲，段落0002, 0042-0043, 0095-0153	1-14								
A	WO 2016/203917 A1（出光興産株式会社）22.12.2016（2016 - 12 - 22）	1-14								
A	JP 10-60117 A（東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社）03.03.1998（1998 - 03 - 03）	1-14								
A	JP 2018-135540 A（出光興産株式会社）30.08.2018（2018 - 08 - 30）	1-14								
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 </td> <td> “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 17.08.2023		国際調査報告の発送日 29.08.2023								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 内田 靖恵 4J 9553 電話番号 03-3581-1101 内線 3457								

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/021828

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2021/112257	A1	10.06.2021	US 2023/0038766 A1 特許請求の範囲, 段落 0002, 0057-0058, 0146-0277, TABLE 1-3 EP 4071194 A1 CN 114746474 A KR 10-2022-0112765 A TW 202130709 A	
WO	2016/203917	A1	22.12.2016	JP 2020-189994 A US 2018/0171108 A1 EP 3312241 A1 CN 107709460 A KR 10-2018-0019101 A TW 201708382 A	
JP	10-60117	A	03.03.1998	(ファミリーなし)	
JP	2018-135540	A	30.08.2018	(ファミリーなし)	