

(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
2022年3月31日(31.03.2022)



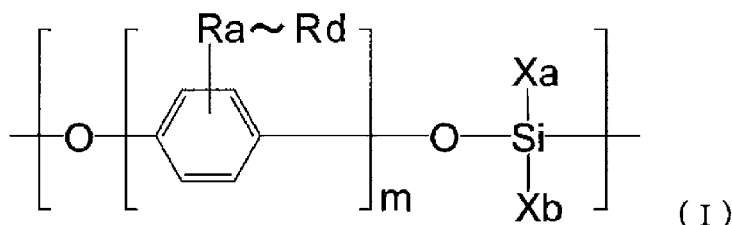
(10) 国際公開番号

WO 2022/065329 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 64/08 (2006.01) C08L 69/00 (2006.01)
C08G 65/40 (2006.01) C08L 83/14 (2006.01)
C08G 77/52 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/034678
- (22) 国際出願日: 2021年9月22日(22.09.2021)
- (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 2020-158565 2020年9月23日(23.09.2020) JP
特願 2021-032032 2021年3月1日(01.03.2021) JP
- (71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田口 大輔 (TAGUCHI Daisuke); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP). 釜谷 康平 (KAMATANI Kohei); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP). 秋元 宣人 (AKIMOTO Hisato); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP). 上等 和良 (UERA Kazuyoshi); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP).

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN, COMPOSITION, MOLDED ARTICLE, OPTICAL LENS, AND METHOD FOR PRODUCING THERMOPLASTIC RESIN

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂、組成物、成形体、光学レンズ、及び、熱可塑性樹脂の製造方法



(57) Abstract: The problem of the present invention is to provide: a thermoplastic resin having excellent heat resistance and excellent flame retardancy and having a siloxane constituent unit, particularly a thermoplastic resin suitable for optical applications; a composition containing the thermoplastic resin; and others. The problem is solved by a thermoplastic resin containing a structural unit (A) represented by general formula (I). (In general formula (I), R_a to R_d independently represent a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group having 1 to 20 carbon atoms in total and optionally having a substituent, or an aryl group having 6 to 30 carbon atoms in total and optionally having a substituent; X_a and X_b independently represent an alkyl group having 1 to 20 carbon atoms in total and optionally having a substituent, or an aryl group having 6 to 30 carbon atoms in total and optionally having a substituent; the substituent is any one of a halogen atom, a cyano group, an alkenyl group, an alkynyl group and an alkoxy group; and m represents an integer of 1 to 3.)

(57) 要約: 耐熱性及び難燃性に優れたシロキサン構成単位を有する熱可塑性樹脂、特に、光学用途に適した熱可塑性樹脂や、そのような熱可塑性樹脂を含む組成物等を提供する。上述の課題は、下記一般式 (I) で表される構成単位 (A) を含む熱可塑性樹脂によって解決された。(一般式 (I) 中、 $R_a \sim R_d$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい合計炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、又は置換基を有してもよい合計炭素数 6 ~ 30 のアリール基を表し、 X_a 及び X_b は、それぞれ独立して、置換基を有してもよい合計炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、又は置換基を有してもよい合計炭素数 6 ~ 30 のアリール基を表し、前記置換基が、ハロゲン、シアノ基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基のいずれかであり、 m は、1 ~ 3 の整数を表す。)

(74) 代理人: 小林 浩, 外 (KOBAYASHI Hiroshi et al.); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目 8 番 7 号 福岡ビル 9 階 阿部・井窪・片山法律事務所 Tokyo (JP).

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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

熱可塑性樹脂、組成物、成形体、光学レンズ、及び、熱可塑性樹脂の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、熱可塑性樹脂、熱可塑性樹脂を含む組成物、熱可塑性樹脂の製造方法等に関する。

背景技術

[0002] 熱可塑性樹脂は、射出成形等の簡便で生産性に優れた加工法により種々の成形品に形成され、電気電子、OA機器、重電機、精密機械、自動車分野等の幅広い産業分野で利用されている。

しかしながら、従来の熱可塑性樹脂においては、十分に高い耐熱性や難燃性は必ずしも実現されていない。従来の熱可塑性樹脂は、耐薬品性に劣る場合もある。

[0003] また、成形品の材料として、いわゆるポリアリーレンシロキサンともいわれる、芳香族ポリシロキサンのポリマーが知られている（例えば、特許文献1）。近年、ポリアリーレンシロキサン等のポリシロキサン化合物の重要性は増大しており、ポリアリーレンシロキサンは、例えば、写真複写における剥離層、フォトレジスト材料、ポリカーボネート用の可塑剤、また粉末表面コーティング系の成分等として用いられている。

[0004] ポリアリーレンシロキサン類等のポリシロキサン化合物は、比較的、高い耐熱性や難燃性を有する傾向にあるものの、必ずしもこれらの性能が十分に優れているとはいえない。

また、ポリシロキサン化合物の製造方法としては、溶媒中、ジメチルジクロロシランとビスフェノールAと反応させるため塩酸が生じる方法（非特許文献1）、酢酸を添加した溶媒中で反応を行う方法（特許文献2）などが知られているが、安全性の確保が望まれている。

[0005] また、光学用途などの特定の用途に特に適した熱可塑性樹脂、ポリシロキサン化合物等は、これまでに必ずしも実現されていない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特表平08-502537号公報

特許文献2：特表2015-512999号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Journal of Polymer Science, Vol. 18, 3119-3127 (1980)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 耐熱性及び難燃性に優れたシロキサン構成単位を有する熱可塑性樹脂、特に、光学用途に適した熱可塑性樹脂や、そのような熱可塑性樹脂を含む組成物等を提供する。

[0009] また、シロキサン構成単位を有する熱可塑性樹脂の安全で効率的な製造方法等を提供する。すなわち、塩酸や酢酸などの腐食性物質の生成を伴わず、また、溶媒の使用を必要とせず、環境負荷の低減を可能にしつつ効率的にシロキサン構成単位を有する熱可塑性樹脂を製造する方法を提供する。

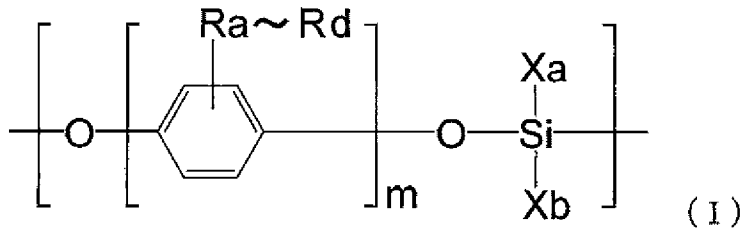
課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、シロキサン構成単位を含み、優れた耐熱性及び難燃性を有する、以下に記載の熱可塑性樹脂、熱可塑性樹脂を含む組成物、成形体等を提供する。

本発明はまた、シロキサン構成単位を含む熱可塑性樹脂の製造方法を提供する。本発明の製造方法は、酸などの環境負荷の高い副生成物を生じさせず、溶媒なしに、特に、安全面の配慮を要する溶媒なしに実施可能である。

[0011] [1] 下記一般式(1)で表される構成単位(A)を含む熱可塑性樹脂。

[化1]



(一般式 (I) 中、

$\text{R}_a \sim \text{R}_d$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい合計炭素数1～20のアルキル基、又は置換基を有してもよい合計炭素数6～30のアリール基を表し、

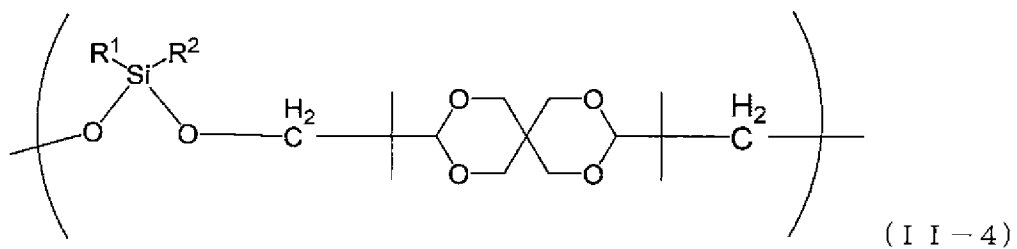
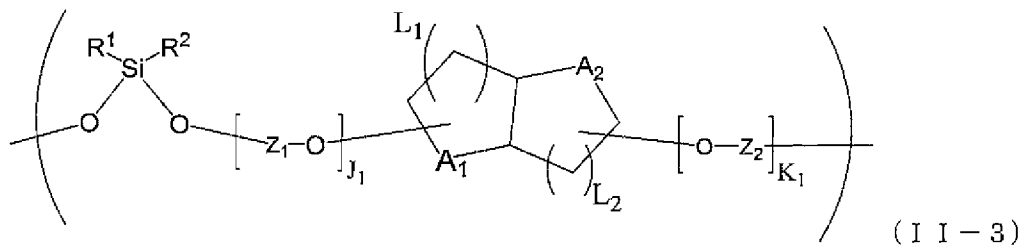
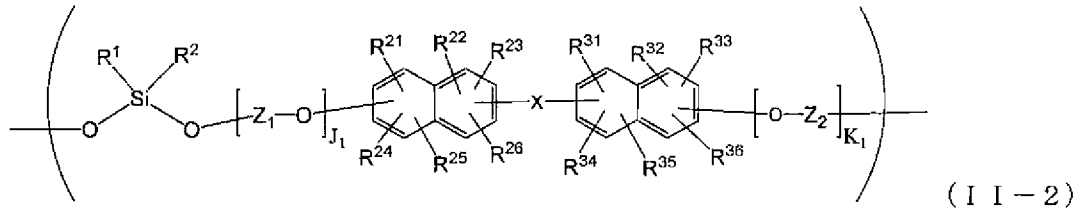
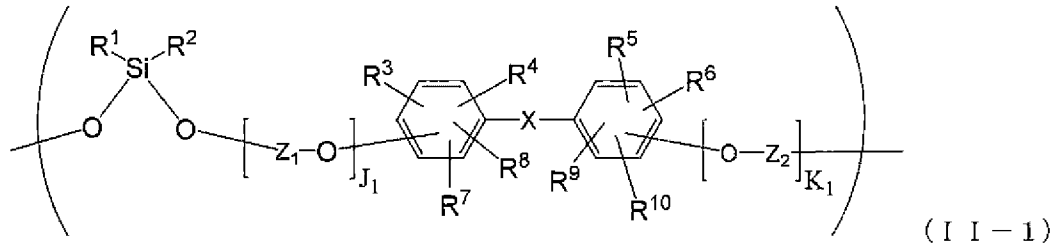
X_a 及び X_b は、それぞれ独立して、置換基を有してもよい合計炭素数1～20のアルキル基、又は置換基を有してもよい合計炭素数6～30のアリール基を表し、

前記置換基が、ハロゲン、シアノ基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基のいずれかであり、

m は、1～3の整数を表す。

[2] さらに、下記一般式(II-1)～(II-4)のいずれかで表される構成単位(B-1)～(B-4)の少なくとも一つを含む、上記[1]に記載の熱可塑性樹脂。

[化2]



(一般式 (II-1) ~ (II-4) 中、

R¹及びR²は、それぞれ独立して、置換基を有してもよい炭素数1~20のアルキル基、又は置換基を有してもよい炭素数6~30のアリール基を表し、

R³~R¹⁰、R²¹~R²⁶及びR³¹~R³⁶は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数1~5のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数1~20のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数2~20のアルケニル基、又は置換基を有してもよい炭素数6~30のアリール基を示し、

Z_1 及び Z_2 は、それぞれ独立して、置換基を有してもよい炭素数1～5のアルキレン基であり、

J_1 は、それぞれ独立して、0～5の整数を表し、

K_1 は、それぞれ独立して、0～5の整数を表し、

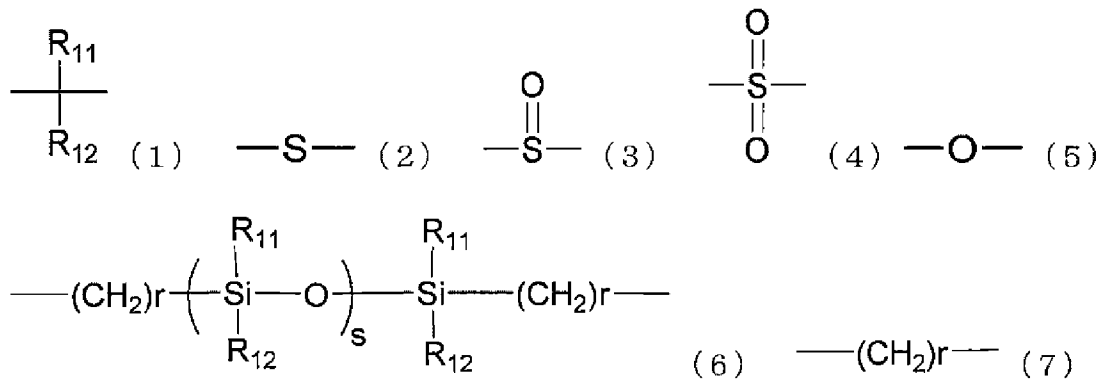
前記置換基が、ハロゲン、シアノ基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基のいずれかであり、

A_1 及び A_2 は、それぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ のいずれかを表し、

L_1 及び L_2 は、それぞれ独立して、0～3の整数を表し、

X は、単結合であるか、又は下記式(1)～(7)で表される構造式のうちいずれかであり、

[化3]



(一般式(1)～(7)中、

R_{11} 及び R_{12} は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、又は置換基を有してもよい炭素数6～30のアリール基を表すか、あるいは、 R_{11} 及び R_{12} が互いに結合して形成する、置換基を有してもよい炭素数1～20の炭素環または複素環を表し、

前記置換基が、ハロゲン、シアノ基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基のいずれかであり、

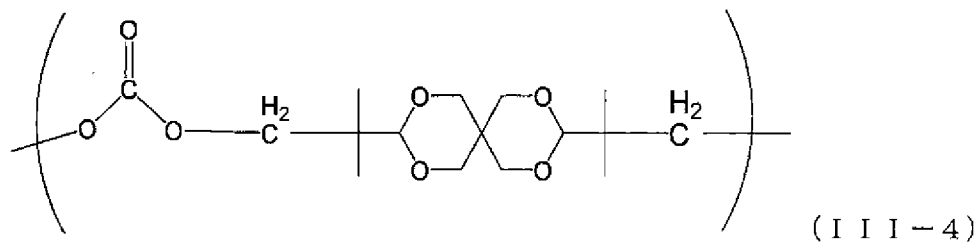
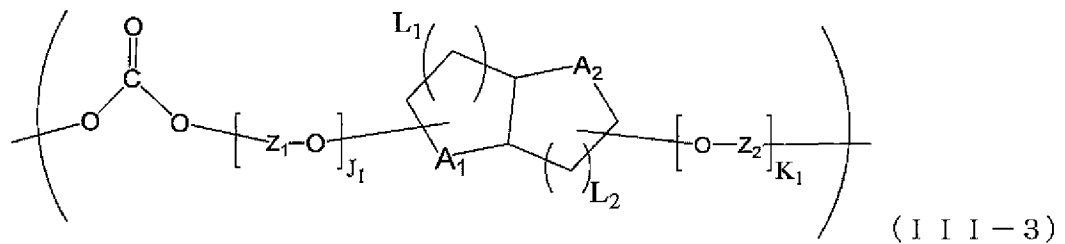
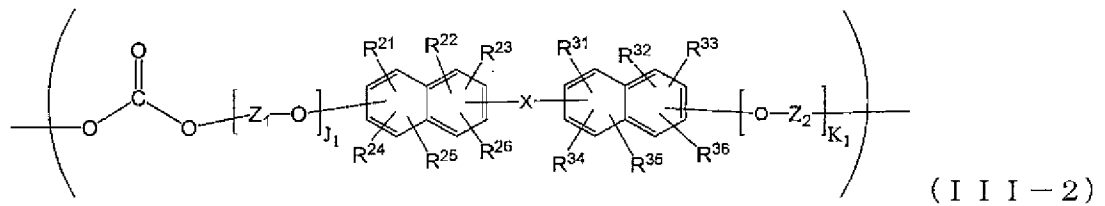
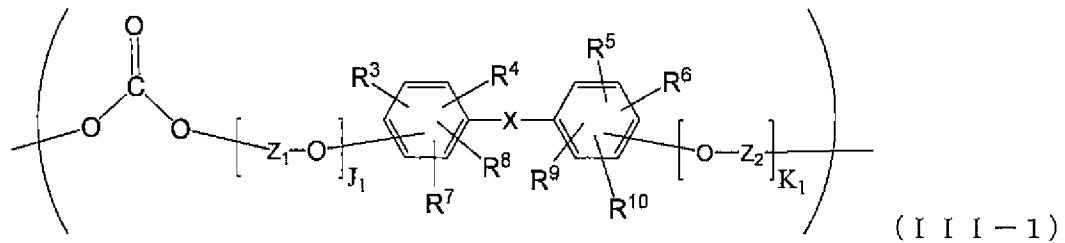
r 及び s は、それぞれ独立して、0～5000の整数を表す。))

[3] 前記構成単位(A)と、前記構成単位(B-1)～(B-4)の合計

とのモル比が、0.1 : 99.9 ~ 100 : 0である、上記 [1] に記載の熱可塑性樹脂。

[4] さらに、下記一般式 (III-1) ~ (III-4) のいずれかで表される構成単位 (C-1) ~ (C-4) の少なくとも一つを含む、上記 [1] ~ [3] のいずれかに記載の熱可塑性樹脂。

[化4]



(一般式 (III-1) ~ (III-4) 中、

$R^3 \sim R^{10}$ 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 及び $R^{31} \sim R^{36}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基、又は置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 30 のア

リール基を示し、

Z_1 及び Z_2 は、それぞれ独立して、置換基を有してもよい炭素数1～5のアルキレン基であり、

前記置換基が、ハロゲン、シアノ基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基のいずれかであり、

J_1 は、それぞれ独立して、0～5の整数を表し、

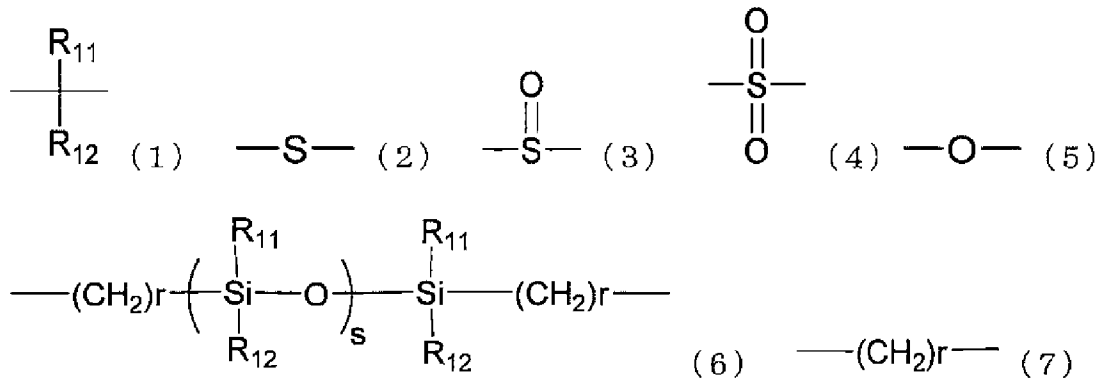
K_1 は、それぞれ独立して、0～5の整数を表し、

A_1 及び A_2 は、それぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ のいずれかを表し、

L_1 及び L_2 は、それぞれ独立して、0～3の整数を表し、

X は、単結合であるか、又は下記式(1)～(7)で表される構造式のうちいずれかであり、

[化5]



(一般式(1)～(7)中、

R_{11} 及び R_{12} は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、又は置換基を有してもよい炭素数6～30のアリール基を表すか、あるいは、 R_{11} 及び R_{12} が互いに結合して形成する、置換基を有してもよい炭素数1～20の炭素環または複素環を表し、

前記置換基が、ハロゲン、シアノ基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基のいずれかであり、

r 及び s は、それぞれ独立して、0～5000の整数を表す。))

[5] 前記構成単位(A)及び前記構成単位(B-1)～(B-4)の合計

と、前記構成単位 (C-1) ~ (C-4) の合計とのモル比が、0.1 : 99.9 ~ 100 : 0 である、上記 [4] に記載の熱可塑性樹脂。

[6] 前記構成単位 (A) のみからなる、上記 [1] に記載の熱可塑性樹脂。

[7] 前記一般式 (1) 中、 $R_a \sim R_d$ が、水素であり、 X_a 及び X_b が、メチル基である、上記 [1] ~ [6] のいずれかに記載の熱可塑性樹脂。

[8] ポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) が、10,000 ~ 300,000 である、上記 [1] ~ [7] のいずれかに記載の熱可塑性樹脂。

[9] 重量平均分子量 1,000 以下の低分子量化合物が 1 重量% 以下である、上記 [1] ~ [8] のいずれかに記載の熱可塑性樹脂。

[10] 重量平均分子量 1,000 以下の低分子量化合物の GPC 面積比から算出された割合が 1 重量% 以下である、上記 [9] に記載の熱可塑性樹脂。

[11] 1% 質量減少熱分解温度が、300°C 以上である、上記 [1] ~ [10] のいずれかに記載の熱可塑性樹脂。

[12] 500°C における重量減少割合が 40% 以下である、上記 [1] ~ [11] のいずれかに記載の熱可塑性樹脂。

[0012] [13] 上記 [1] ~ [12] のいずれかに記載の熱可塑性樹脂、及び、ポリカーボネート樹脂を含有する、組成物。

[13-1] 前記組成物における 280°C、160 kgf の条件で測定した Q 値である Q_1 が、前記組成物に含まれる前記ポリカーボネート樹脂のみを同一条件で測定した Q 値である Q_2 の 120% 以上である、上記 [13] に記載の組成物。

[0013] [14] 上記 [1] ~ [12] のいずれかに記載の熱可塑性樹脂を含む成形体。

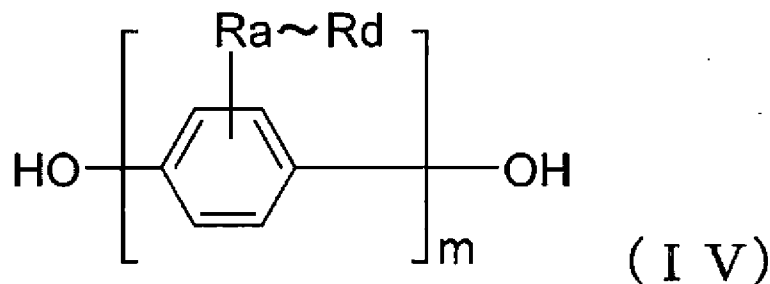
[15] 上記 [1] ~ [12] のいずれかに記載の熱可塑性樹脂を含む、光学レンズ。

[16] 上記 [13] に記載の組成物を成形して得られる、光学レンズ。

[0014] [17] ジアルキルジアリールオキシシラン、ジアリールジアリールオキシシラン、及び、モノアルキルモノアリールジアリールオキシシランのいずれかであるジアリールオキシシラン化合物と、ジアルキルジアルコキシシラン、ジアリールジアルコキシシラン、及び、モノアルキルモノアリールジアルコキシシランのいずれかであるジアルコキシシラン化合物との少なくともいずれかを含むオキシシラン化合物と、

少なくとも、下記一般式（IV）で表されるジオール化合物と、
を重合させる重合工程を有し、

[化6]



（一般式（IV）中、

$R_a \sim R_d$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい合計炭素数1～20のアルキル基、又は置換基を有してもよい合計炭素数6～30のアリール基を表し、

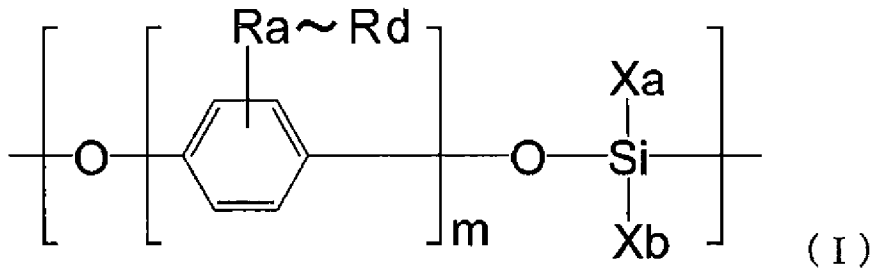
前記置換基が、ハロゲン、シアノ基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基のいずれかであり、

m は、1～3の整数を表す。）

前記重合工程において、前記オキシシラン化合物と前記ジオール化合物とを、熔融状態で減圧下、生じるアリールアルコール及び／又はアルキルアルコールを除去しながら触媒を用いて重合させ、

下記一般式（I）で表される構成単位（A）を含む熱可塑性樹脂を製造する、熱可塑性樹脂の製造方法。

[化7]



(一般式 (I) 中、

$\text{R}_a \sim \text{R}_d$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい合計炭素数1～20のアルキル基、又は置換基を有してもよい合計炭素数6～30のアリール基を表し、

X_a 及び X_b は、それぞれ独立して、置換基を有してもよい合計炭素数1～20のアルキル基、又は置換基を有してもよい合計炭素数6～30のアリール基を表し、

前記置換基が、ハロゲン、シアノ基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基のいずれかであり、

m は、1～3の整数を表す。))

[18] 前記重合工程にて、アルカリ金属化合物及び／またはアルカリ土類金属化合物を含む触媒を用いる、上記[17]に記載の熱可塑性樹脂の製造方法。

[19] 前記アルカリ金属化合物及び／またはアルカリ土類金属化合物が、炭酸塩を含む、上記[18]に記載の熱可塑性樹脂の製造方法。

[20] 前記重合工程にて、リン化合物を含む触媒を用いる、上記[17]に記載の熱可塑性樹脂の製造方法。

[21] 前記リン化合物が、下記一般式(8)で表される化合物を含む、上記[20]に記載の熱可塑性樹脂の製造方法。



(一般式(8)中、 Re は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、又はアルキルアリール基を表し、複数の Re が互いに結合して環構造を形

成してもよく、

Xcは、水酸基、ハロゲン原子、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、 HCO_3 、又は BRf_4 （Rfは、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、又はアリール基である）を表す。）

[22] 前記熱可塑性樹脂の重量平均分子量が、10,000～300,000である、上記[17]～[21]のいずれかに記載の熱可塑性樹脂の製造方法。

[23] 前記重合工程において用いられる前記触媒の前記ジオール化合物に対する量が、モル比で 1.0×10^{-7} ～ 1.0×10^{-2} である、上記[17]～[22]のいずれかに記載の熱可塑性樹脂の製造方法。

[24] 前記重合工程における反応温度が、150℃以上300℃以下の範囲である、上記[17]～[23]のいずれかに記載の熱可塑性樹脂の製造方法。

[25] 前記重合工程において、反応圧力を24,000Pa以上から100Pa未満まで段階的に低下させる減圧工程をさらに有する、上記[17]～[24]のいずれかに記載の熱可塑性樹脂の製造方法。

[26] 前記重合工程において、100Pa未満の圧力下で前記オキシシラン化合物と前記ジオール化合物とを重合させる、上記[17]～[25]のいずれかに記載の熱可塑性樹脂の製造方法。

[27] 前記重合工程において溶媒を使用しない、上記[17]～[26]のいずれかに記載の熱可塑性樹脂の製造方法。

[28] 前記重合工程において用いられる、前記オキシシラン化合物のモル数と、前記ジオール化合物のモル数との比が0.9以上1.2以下である[17]～[27]のいずれかに記載の熱可塑性樹脂の製造方法。

[29] 前記重合工程において製造された熱可塑性樹脂の分子量を測定する分子量測定工程と、

前記分子量が所定の目標値よりも低い前記熱可塑性樹脂を再重合する追加

重合工程をさらに有する、[17]～[28]のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂の製造方法。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、耐熱性及び難燃性に優れたシロキサン構成単位を有する熱可塑性樹脂、特に、光学用途に適した熱可塑性樹脂や、そのような熱可塑性樹脂を含む組成物や成形体を実現できる。

また、本発明によれば、シロキサン構成単位を有する熱可塑性樹脂等を、安全で効率的な製造方法によって製造できる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]実施例1-1で得られた樹脂(SiHQ)のDSCチャートを示すグラフである。

[図2]実施例1-1及び3～5と比較例1及び2にて得られた熱可塑性樹脂の重量減少温度と、重量%との関係を示すグラフである。

[図3]実施例1-1、2及び6～8と比較例2にて得られた熱可塑性樹脂の重量減少温度と、重量%との関係を示すグラフである。

[図4]実施例2及び9と比較例1及び2にて得られた熱可塑性樹脂の重量減少温度と、重量%との関係を示すグラフである。

[図5]各実施例及び比較例における耐薬品性の評価に使用した、三点曲げ荷重用治具の形状を示す側面図である。

発明を実施するための形態

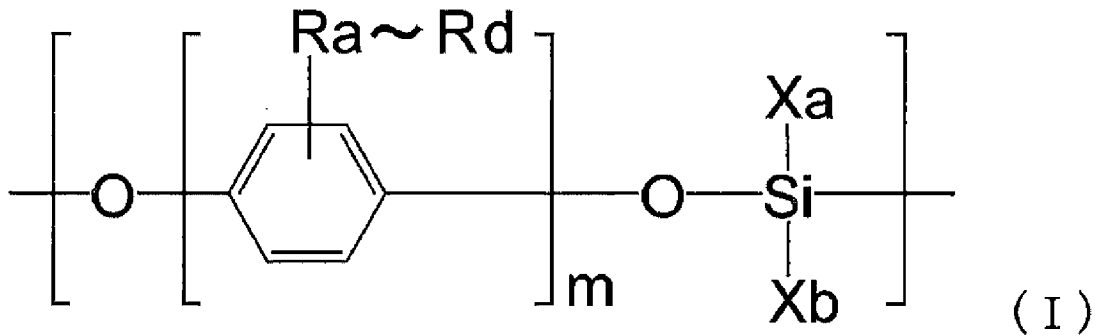
[0017] まず、本発明の熱可塑性樹脂について、詳細に説明する。

[0018] <1. 熱可塑性樹脂>

[(1) シロキサン構成単位：構成単位 (A)]

本発明の熱可塑性樹脂は、シロキサン構成単位を有するポリマーであり、具体的には、少なくとも以下の式(1)で表される構成単位(A)を含む。

[化8]



一般式 (I) において、 $R_a \sim R_d$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい合計炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、又は置換基を有してもよい合計炭素数 6 ~ 30 のアリール基を表す。置換基を有してもよいアルキル基の合計炭素数は、好ましくは 1 ~ 10 であり、より好ましくは 1 ~ 5 であり、さらに好ましくは 1 ~ 3 である。置換基を有してもよいアリール基の合計炭素数は、好ましくは 6 ~ 20 であり、より好ましくは 6 ~ 15 であり、さらに好ましくは 6 ~ 12 である。

$R_a \sim R_d$ は、好ましくは、水素原子、置換基を有してもよい合計炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、又は置換基を有してもよい合計炭素数 6 ~ 30 のアリール基であり、より好ましくは、水素原子である。

[0019] 一般式 (I) において、 X_a 及び X_b は、それぞれ独立して、置換基を有してもよい合計炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、又は置換基を有してもよい合計炭素数 6 ~ 30 のアリール基を表す。アルキル基及びアリール基の合計炭素数については、 $R_a \sim R_d$ と同様である。

X_a 及び X_b は、好ましくは、水素原子、又は、置換基を有してもよい合計炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、より好ましくは、水素原子、又は、合計炭素数 1 ~ 5 のアルキル基であり、特に好ましくは、メチル基である。

[0020] 一般式 (I) において、上述の置換基は、ハロゲン、シアノ基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基のいずれかであり、アルケニル基、アルキニル基の合計炭素数は、好ましくは 2 ~ 10、より好ましくは 2 ~ 5 であり、アルコキシ基の合計炭素数は、好ましくは 1 ~ 10、より好ましくは 1

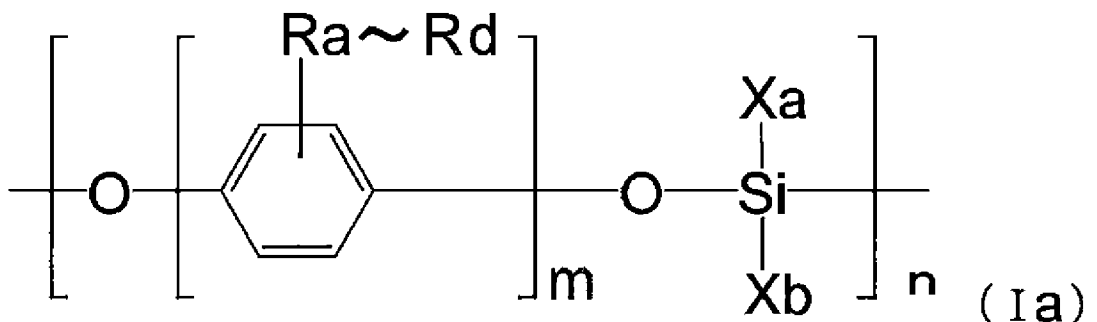
～5である。

[0021] 一般式(1)において、 m は、1～3の整数であり、好ましくは1又は2である。すなわち、構成単位(A)として、ヒドロキノン又はその誘導体由来する構成単位($m=1$)、4,4'-ビフェニルジオール又はその誘導体由来する構成単位($m=2$)などが好ましい。

[0022] 熱可塑性樹脂においては、式(1)にて示されるように、 $-(O[Ph(Ra\sim d)]_m-$ 部位と $-(OSi(Xa)(Xb)-$ 部位とが交互に繰り返される構造単位を含むことが好ましい。このように、熱可塑性樹脂は、 $-(O[Ph(Ra\sim d)]_m-$ 部位のみが多数、繰り返される部分と、 $-(OSi(Xa)(Xb)-$ 部位のみが多く繰り返される部分とを含むブロック共重合体よりも、ランダム共重合体であることが好ましい。

例えば、熱可塑性樹脂は、下記の一般式(1a)において、 $-(O[Ph(Ra\sim d)]_m-$ 部位と $-(OSi(Xa)(Xb)-$ 部位との交互の繰り返し回数を示す n の値が10以上であることが好ましく、より好ましくは20以上、さらに好ましくは30以上、より一段と好ましくは50以上、特に好ましくは100以上である構造単位を有することが好ましい。

[化9]



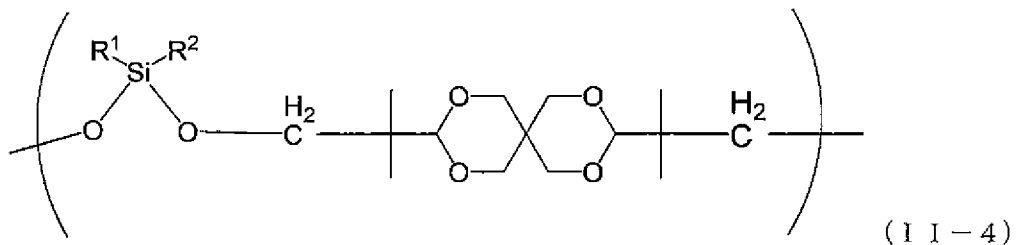
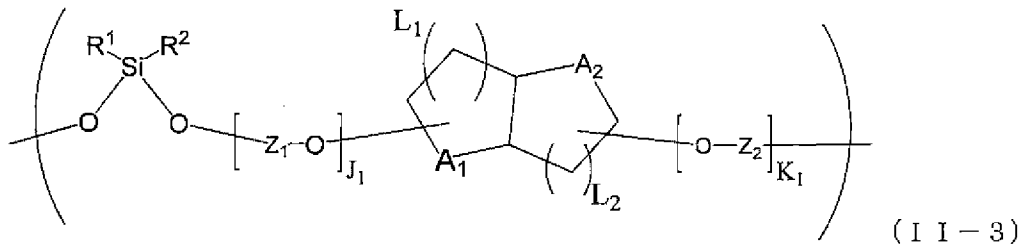
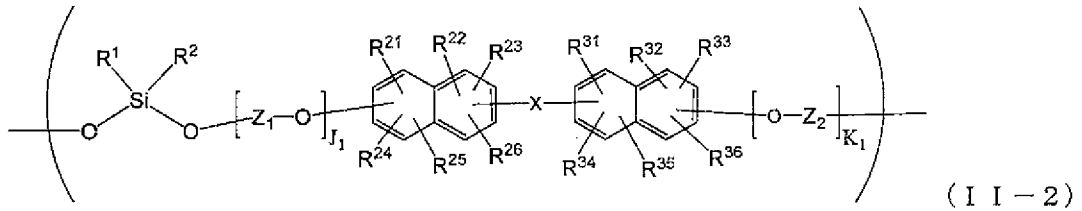
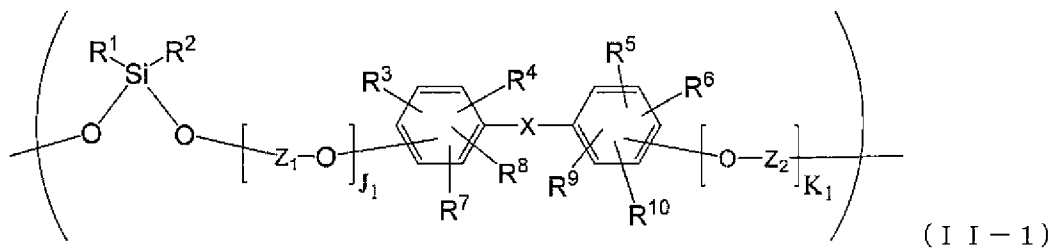
このように、 $-(O[Ph(Ra\sim d)]_m-$ 部位と $-(OSi(Xa)(Xb)-$ 部位とが交互に連結されている領域が多い熱可塑性樹脂であって、ランダム共重合により得られる熱可塑性樹脂は、ブロック共重合体に比べて、高温時におけるチャー形成が容易であり、耐熱性、難燃性に優れる傾向が認められる。

[0023] [(11) 追加のシロキサン構成単位：構成単位 (B)]

熱可塑性樹脂は、上述の構成単位 (A) のみで構成されていてもよいが、他の構成単位を有していてもよい。

例えば、熱可塑性樹脂の追加の構成単位として、一般式 (11-1) ~ (11-4) でそれぞれ表される構成単位 (B-1) ~ (B-4) の少なくとも一つが挙げられる。

[化10]



[0024] 一般式 (11-1) ~ (11-4) において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、又は置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 30 のアリール基を表す。置換基を有してもよいアルキル基の合計炭素数は、好ましくは 1 ~ 10 であり、より好ましくは 1 ~

5であり、さらに好ましくは1～5である。置換基を有してもよいアリアル基の合計炭素数は、好ましくは6～20であり、より好ましくは6～15であり、さらに好ましくは6～12である。

[0025] 一般式(11-1)及び(11-2)において、 $R^3 \sim R^{10}$ 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 及び $R^{31} \sim R^{36}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数1～5のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数2～20のアルケニル基、又は置換基を有してもよい炭素数6～30のアリアル基である。

$R^3 \sim R^{10}$ 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 及び $R^{31} \sim R^{36}$ が、置換基を有してもよいアルキル基である場合、合計炭素数が1～10であることが好ましく、合計炭素数が1～4であることがより好ましく、合計炭素数が1又は2であることが特に好ましい。

$R^3 \sim R^{10}$ 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 及び $R^{31} \sim R^{36}$ が、置換基を有してもよいアルケニル基である場合、合計炭素数が2～10であることが好ましく、合計炭素数が2～6であることがより好ましく、合計炭素数が2～4であることが特に好ましい。

また、 $R^3 \sim R^{10}$ 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 及び $R^{31} \sim R^{36}$ が、置換基を有してもよいアリアル基である場合、合計炭素数が6～20であることが好ましく、合計炭素数が6～12であることがより好ましく、合計炭素数が6～8であることが特に好ましい。

[0026] 一般式(11-1)～(11-3)において、 Z_1 及び Z_2 は、それぞれ独立して、置換基を有してもよい炭素数1～5のアルキレン基である。 Z_1 及び Z_2 は、好ましくは炭素数1～3のアルキレン基であり、より好ましくは炭素数1又は2のアルキレン基である。

一般式(11-1)～(11-3)において、 J_1 は、それぞれ独立して、0～5の整数であり、 K_1 は、それぞれ独立して、0～5の整数を表す。 J_1 及び K_1 は、それぞれ独立して、0以上5以下の整数を表わし、好ましくは0以上3以下の整数であり、より好ましくは0以上2以下の整数であり、例え

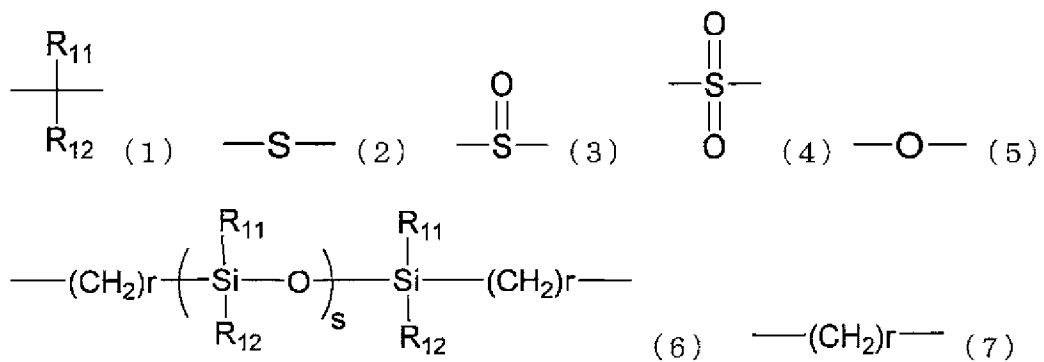
ば1又は2である。

一般式(11-1)～(11-3)において、 A_1 及び A_2 は、それぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ のいずれかである。また、 L_1 及び L_2 は、それぞれ独立して、0～3の整数である。 L_1 及び L_2 は、好ましくは、1又は2である。

[0027] 一般式(11-1)～(11-4)において、上述の置換基は、ハロゲン、シアノ基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基のいずれかであり、アルケニル基、アルキニル基の合計炭素数は、好ましくは2～10、より好ましくは2～5であり、アルコキシ基の合計炭素数は、好ましくは1～10、より好ましくは1～5である。

[0028] 一般式(11-1)～(11-2)において、 X は、単結合であるか、又は下記式(1)～(7)で表される構造式のうちいずれかである。

[化11]



[0029] 一般式(1)～(7)において、 R_{11} 及び R_{12} は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい合計炭素数1～20のアルキル基、又は置換基を有してもよい合計炭素数6～30のアリール基を表すか、あるいは、 R_{11} 及び R_{12} が互いに結合して形成する、置換基を有してもよい炭素数1～20の炭素環または複素環である。置換基を有してもよいアルキル基の合計炭素数は、好ましくは1～10であり、より好ましくは1～5であり、さらに好ましくは1～5である。置換基を有してもよいアリール基の合計炭素数は、好ましくは6～20であり、より好ましくは6～15であり、さらに好ましくは6～12である。

また、一般式(1)～(7)において、上述の置換基は、ハロゲン、シアノ基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基のいずれかである。

r及びsは、それぞれ独立して、0～5000の整数であり、好ましくは0～1000であり、より好ましくは0～500である。

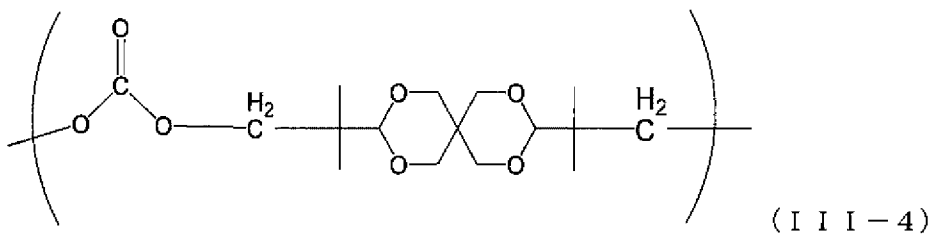
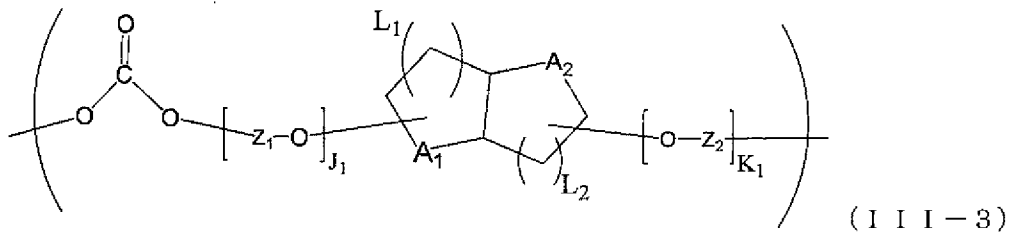
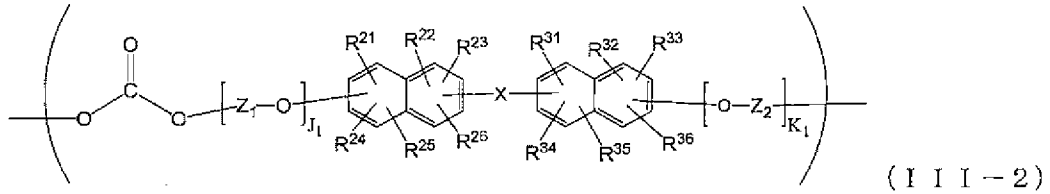
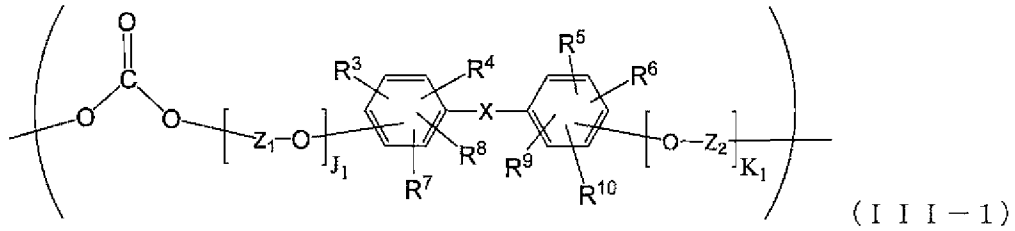
[0030] 構成単位(A)に対して、一般式(11-1)～(11-4)でそれぞれ表される構成単位(B-1)～(B-4)は、任意の割合で追加できる。ただし、構成単位(A)のモル数(a)と、構成単位(B-1)～(B-4)の合計のモル比(b)との比は、 $a : b = 0.1 : 99.9 \sim 100 : 0$ であることが好ましい。a : bのモル比は、好ましくは10 : 90～95 : 5であり、より好ましくは20 : 80～90 : 10であり、さらに好ましくは、30 : 70～80 : 20であり、特に好ましくは、30 : 70～70 : 30である。

[0031] [(111) ポリカーボネート構成単位：構成単位(C)]

熱可塑性樹脂は、上述の構成単位(A)及び(B-1)～(B-4)の少なくともいずれかのみ、例えば、構成単位(A)及び(B-1)のみで構成されていてもよいが、他の構成単位を有していてもよい。

例えば、熱可塑性樹脂の追加の構成単位として、一般式(111-1)～(111-4)でそれぞれ表される構成単位(C-1)～(C-4)の少なくとも一つが挙げられる。

[化12]



[0032] 一般式 (III-1) 及び (III-2) において、 $R^3 \sim R^{10}$ 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 及び $R^{31} \sim R^{36}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数 1～5 のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数 1～20 のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 2～20 のアルケニル基、又は置換基を有してもよい炭素数 6～30 のアリール基である。

$R^3 \sim R^{10}$ 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 及び $R^{31} \sim R^{36}$ が、置換基を有してもよいアルキル基である場合、合計炭素数が 1～10 であることが好ましく、合計炭素数が 1～4 であることがより好ましく、合計炭素数が 1 又は 2 であることが特に好ましい。

$R^3 \sim R^{10}$ 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 及び $R^{31} \sim R^{36}$ が、置換基を有してもよいアルケニル基である場合、合計炭素数が 2～10 であることが好ましく、合計炭素

数が2～6であることがより好ましく、合計炭素数が2～4であることが特に好ましい。

また、 $R^3 \sim R^{10}$ 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 及び $R^{31} \sim R^{36}$ が、置換基を有してもよいアリール基である場合、合計炭素数が6～20であることが好ましく、合計炭素数が6～12であることがより好ましく、合計炭素数が6～8であることが特に好ましい。

[0033] 一般式(111-1)～(111-4)において、上述の置換基は、ハロゲン、シアノ基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基のいずれかであり、アルケニル基、アルキニル基の合計炭素数は、好ましくは2～10、より好ましくは2～5であり、アルコキシ基の合計炭素数は、好ましくは1～10、より好ましくは1～5である。

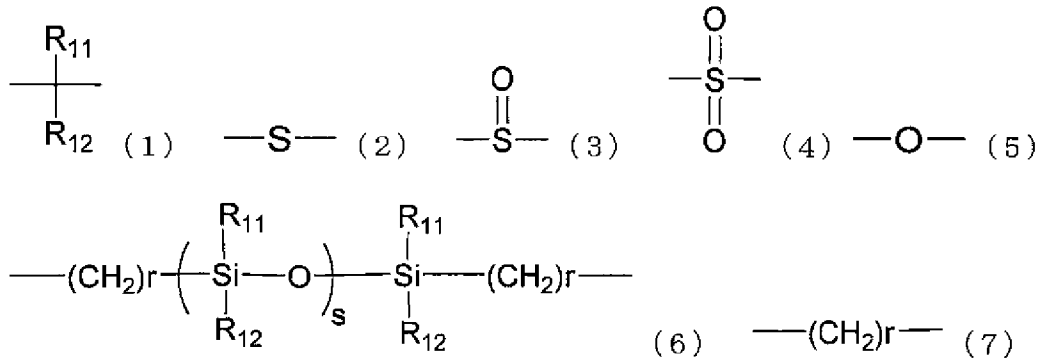
[0034] 一般式(111-1)～(111-3)において、 Z_1 及び Z_2 は、それぞれ独立して、置換基を有してもよい炭素数1～5のアルキレン基である。 Z_1 及び Z_2 は、好ましくは炭素数1～3のアルキレン基であり、より好ましくは炭素数1又は2のアルキレン基である。

[0035] 一般式(11-1)～(11-3)において、 J_1 は、それぞれ独立して、0～5の整数であり、 K_1 は、それぞれ独立して、0～5の整数を表す。 J_1 及び K_1 は、それぞれ独立して、0以上5以下の整数を表わし、好ましくは0以上3以下の整数であり、より好ましくは0以上2以下の整数であり、例えば1又は2である。

[0036] 一般式(11-1)～(11-3)において、 A_1 及び A_2 は、それぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ のいずれかである。また、 L_1 及び L_2 は、それぞれ独立して、0～3の整数である。 L_1 及び L_2 は、好ましくは、1又は2である。

[0037] 一般式(111-1)～(111-2)において、 X は、単結合であるか、又は下記式(1)～(7)で表される構造式のうちいずれかである。

[化13]



上記式 (1) ~ (7) については、一般式 (11-1) ~ (11-2) における式 (1) ~ (7) と同義である。

[0038] 構成単位 (A)、あるいは、構成単位 (A) 及び構成単位 (B) に対して、一般式 (111-1) ~ (111-4) でそれぞれ表される構成単位 (C-1) ~ (C-4) は、任意の割合で追加できる。ただし、構成単位 (A) 及び構成単位 (B) の合計モル数 (a + b) と、構成単位 (C-1) ~ (C-4) の合計のモル比 c との比は、(a + b) : c = 0. 1 : 99. 9 ~ 100 : 0 であることが好ましい。(a + b) : c のモル比は、好ましくは 10 : 90 ~ 95 : 5 であり、より好ましくは 20 : 80 ~ 90 : 10 であり、さらに好ましくは、30 : 70 ~ 80 : 20 であり、特に好ましくは、30 : 70 ~ 70 : 30 である。

[0039] その他の樹脂

本発明の熱可塑性樹脂には、所望の諸物性を著しく損なわない限り、必要に応じて、本発明の熱可塑性樹脂以外の樹脂が含まれていてもよい。このような他の樹脂としては、例えば、本発明の熱可塑性樹脂以外のポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂 (PET樹脂)、ポリトリメチレンテレフタレート樹脂 (PTT樹脂)、ポリブチレンテレフタレート樹脂 (PBT樹脂) 等の熱可塑性ポリエステル樹脂；ポリスチレン樹脂 (PS樹脂)、高衝撃ポリスチレン樹脂 (HIPS)、アクリロニトリル-スチレン共重合体 (AS樹脂)、メチルメタクリレート-スチレン共重合体 (MS樹脂) 等のスチレン系樹脂；メチルメタクリレート-アクリルゴム-スチレン

共重合体（MAS）等のコア／シェル型のエラストマー、ポリエステル系エラストマー等のエラストマー；環状シクロオレフィン樹脂（COP樹脂）、環状シクロオレフィン（COP）共重合体樹脂等のポリオレフィン樹脂；ポリアミド樹脂（PA樹脂）；ポリイミド樹脂（PI樹脂）；ポリエーテルイミド樹脂（PEI樹脂）；ポリウレタン樹脂（PU樹脂）；ポリフェニレンエーテル樹脂（PPE樹脂）；ポリフェニレンサルファイド樹脂（PPS樹脂）；ポリスルホン樹脂（PSU樹脂）；ポリメタクリレート樹脂（PMM A樹脂）；ポリカプロラクトン等を挙げることができる。

[0040] [(IV) 熱可塑性樹脂の性状]

次に、熱可塑性樹脂の性状について説明する。

熱可塑性樹脂の重量平均分子量（Mw）は、10,000～300,000であることが好ましく、10,000～200,000であることがより好ましく、15,000～100,000であることがさらに好ましく、例えば、20,000～80,000であることがより好ましく、さらに好ましくは30,000～70,000であり、特に好ましくは40,000～65,000である。このように、熱可塑性樹脂の重量平均分子量の下限値は、好ましくは10,000、より好ましくは15,000、さらに好ましくは20,000である。

[0041] 熱可塑性樹脂をそのまま単独で使用せず、他の樹脂と混合させた組成物として、用いる場合等において、上述のシロキサン構成単位（A）の割合を大幅に高くすると良い場合がある。例えば、上述のシロキサン構成単位（A）の割合が、30%以上、50%以上、あるいは70%以上であり、Si含有量の高い熱可塑性樹脂は、詳細を後述するように、Siやシロキサン構成単位を含まないポリマーと混合させることより、優れた性能、例えば、高い耐衝撃性と流動性を有する樹脂を実現できる。また、このように、シロキサン構成単位の割合を高める用途が好ましい場合、上述のシロキサン構成単位（A）の割合の上限値は90%に限定されず、例えば、92%、95%、98%等であっても良い。

[0042] 熱可塑性樹脂においては、JIS K 7121に準拠したガラス転移温度（ T_g ）が、例えば $-30\sim 130^\circ\text{C}$ であり、 $-20\sim 120^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $-10\sim 100^\circ\text{C}$ であることがより好ましい。

[0043] 熱可塑性樹脂においては、重量平均分子量が1,000以下の低分子量化合物が1重量%以下であることが好ましく、0.5重量%以下であることがより好ましく、0.2重量%以下であることがより好ましい。重量平均分子量が1,000以下の低分子量化合物が多く含まれる熱可塑性樹脂は、ディスクや複雑化及び薄肉化した製品を製造するための射出成形等を連続的に行った際に、比較的早い段階で、金型（モールド）を微量の付着物（モールドデポジット）によって汚染する傾向がある。この点、熱可塑性樹脂において、重量平均分子量が1,000以下の低分子量化合物の量が1質量%以下であれば、金型の汚染は効果的に防止される。

また、熱可塑性樹脂における重量平均分子量が1,000以下の低分子量化合物の含有率の下限値は、特に重要でないものの、例えば、0.001重量%、0.01重量%、あるいは、0.1重量%であってもよい。

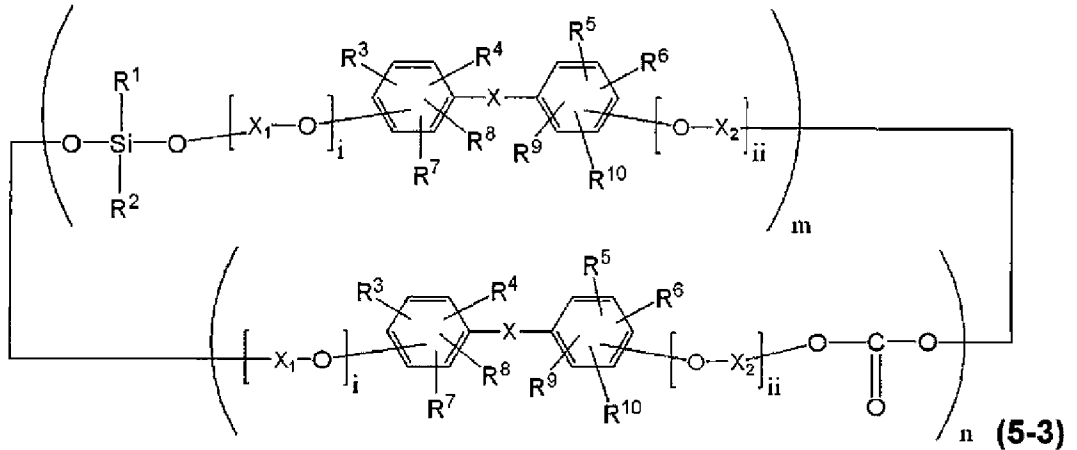
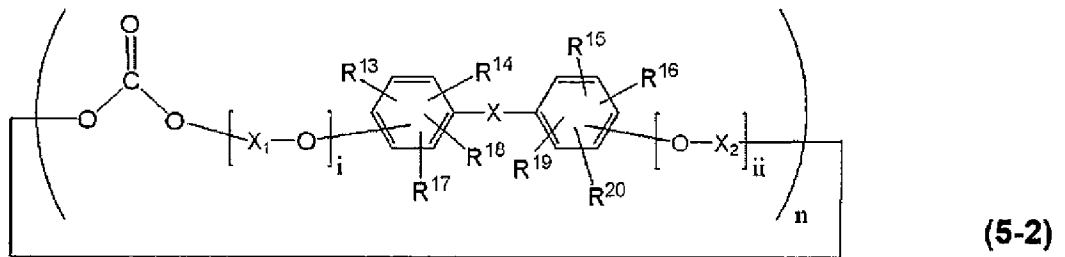
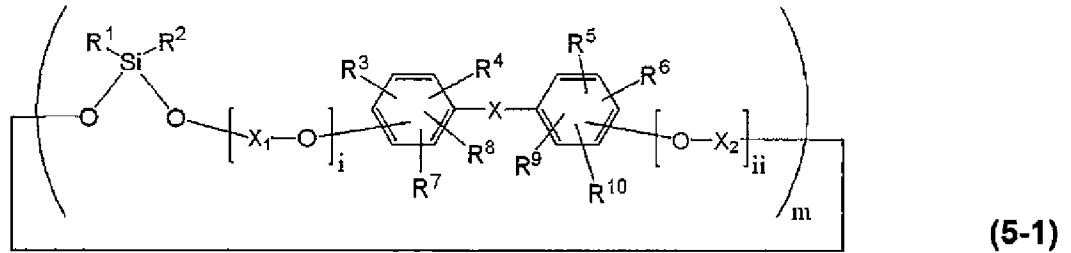
[0044] 熱可塑性樹脂における上述の低分子量化合物の含有率は、GPC分析により得られた各成分のピーク面積の比から、不純物である数種類の低分子量化合物の含有量を合計して算出された値である。すなわち、熱可塑性樹脂における分子量（重量平均分子量）が1,000以下の低分子量化合物の割合は、所定のGPC分析の条件下におけるリテンションタイム $20.5\text{min}\sim 21.5\text{min}$ までの面積/ $0\text{min}\sim 21.5\text{min}$ までの面積の比より算出される値である。

[0045] 熱可塑性樹脂においては、以下の式（5-1）～（5-3）で表される環状体の合計含有量が、熱可塑性樹脂の全重量を基準として4.0重量%以下であることが好ましく、より好ましくは3.0重量%以下であり、さらに好ましくは2.0重量%以下であり、特に好ましくは1.0重量%以下である。

これらの環状二量体の含有量が上述の範囲内であれば、熱可塑性樹脂の性

状、特に光学用途で用いられる場合において問題ないといえる。

[化14]



式(5-1)～(5-3)においては、 m 及び n は、それぞれ、各環状体における $(-OSi(R_1R_2)O-)$ 部位を含む構成単位の合計数と、 $(-OC(=O)O-)$ 部位を含む構成単位の合計数とを表わす。すなわち、式(5-1)の環状体において、 $(-OSi(R_1R_2)O-)$ 部位を含む構成単位以外の構成単位が含まれる場合、また、式(5-2)の環状体において $(-OC(=O)O-)$ 部位を含む構成単位以外の構成単位が含まれる場合においては、 m 及び n は、それぞれ、式に示された構成単位の環状体における合計数を示す。特に、式(5-3)は、 $(-OSi(R_1R_2)O-)$ 部位を含む構成単位と $(-OC(=O)O-)$ 部位を含む構成単位とが混在し、

例えば、これらが交互に配置された環状体も包含するものであるが、この場合も、 m 及び n は、それぞれ、式に示された構成単位の環状体における合計数を示す。

式(5-1)中、 m は2~10の整数を表わし、好ましくは2~5であり、より好ましくは2又は3であり、さらに好ましくは2である。

式(5-2)中、 n は2~10の整数を表わし、好ましくは2~5であり、より好ましくは2又は3であり、さらに好ましくは2である。

式(5-3)中、 m の値、すなわち、環状体における(−OSi(R₁R₂)O−)部位を含む構成単位の合計数は1~10、かつ n の値、すなわち、環状体における(−OC(=O)O−)部位を含む構成単位の合計数は1~10である。そして、 m 及び n はそれぞれ、好ましくは1~5であり、より好ましくは1又は2であり、さらに好ましくは1である。

なお上述のように、式(5-3)の環状体において、(−OSi(R₁R₂)O−)部位を含む構成単位と(−OC(=O)O−)部位を含む構成単位との配置は任意である。

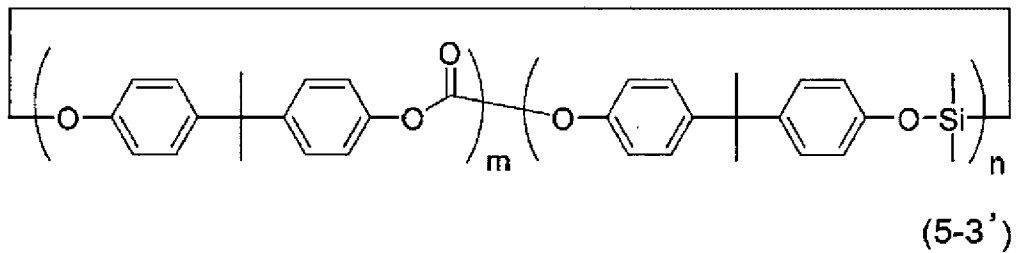
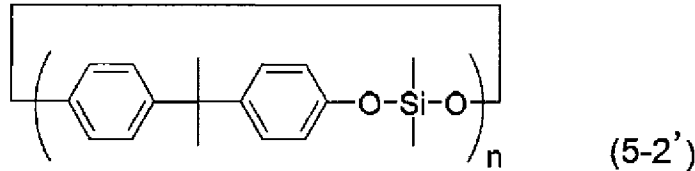
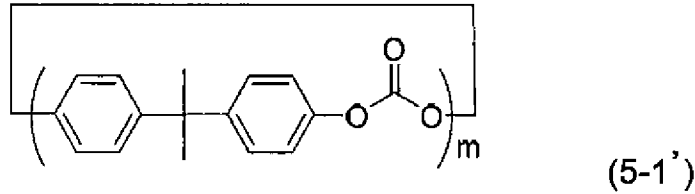
式(5-1)~(5-3)において、 X_1 及び X_2 は、それぞれ独立して、置換基を有してもよい炭素数1~5のアルキレン基であり、好ましくは炭素数1~3のアルキレン基であり、より好ましくは炭素数1又は2のアルキレン基である。

式(5-1)~(5-3)において、 i 及び i_i は、それぞれ独立して、0以上5以下の整数を表わし、好ましくは0以上3以下の整数であり、より好ましくは1又は2である。

また、式(5-1)~(5-3)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 ~ R^{10} 、 R^{13} ~ R^{20} 及び X は、式(1-1)及び(1-2)における R^1 、 R^2 、 R^3 ~ R^{10} 、 R^{13} ~ R^{20} 及び X とそれぞれ同様である。

[0046] また、式(5-1)~(5-3)の化合物のそれぞれの具体例として、下記の式(5-1')~(5-3')の環状体が挙げられる。

[化15]



式(5-1')においては、 $m=2$ 又は 3 であり、好ましくは $m=2$ であり、式(5-2')においては、 $n=2$ 又は 3 であり、好ましくは $n=2$ であり、式(5-3')においては、 $m=1\sim3$ のいずれか、 $n=1\sim3$ のいずれか、好ましくはいずれも 1 又は 2 、より好ましくはいずれも 1 である。

[0047] 熱可塑性樹脂においては、 1% 質量減少熱分解温度が、 300°C 以上であることが好ましく、より好ましくは、 1% 質量減少熱分解温度が 320°C 以上であり、さらに好ましくは、 1% 質量減少熱分解温度が 330°C 以上であり、特に好ましくは、 1% 質量減少熱分解温度が 350°C 以上である。

[0048] 熱可塑性樹脂においては、詳細を後述する方法で測定された 500°C における質量減少割合が 40% 以下であることが好ましく、 30% 以下であることがより好ましく、さらに好ましくは 25% 以下であり、より一段と好ましくは 20% 以下であり、特に好ましくは 17% 以下である。

すなわち、熱可塑性樹脂における 500°C における質量保持率(%)であって、 $100 - 「500^{\circ}\text{C}$ 質量減少割合(%)」の値である質量保持率(%)は、 60% 以上であることが好ましく、 70% 以上であることがより好ましく、さらに好ましくは 75% 以上であり、より一段と好ましくは 80% 以

上であり、特に好ましくは83%以上である。

[0049] 熱可塑性樹脂においては、熱可塑性樹脂の全重量を基準としたケイ素原子の合計重量（総Si量）の割合が、0.1～20質量%又は0.1～17質量%であることが好ましく、1.0～15質量%であることがより好ましく、2.0～12質量%であることがさらに好ましく、3.0～10質量%（例えば、3.1質量%以上、あるいは3.1質量%超で9.8質量%以下）特に好ましい。

[0050] 次に、本発明に係る組成物、すなわち、上述の熱可塑性樹脂等を含む組成物について、詳細に説明する。

[0051] <2. 組成物>

本発明の組成物は、上述の熱可塑性樹脂、すなわち、上記<1. 熱可塑性樹脂>欄に記載の熱可塑性樹脂と、上述の熱可塑性樹脂には該当しないポリカーボネート樹脂を含む。上述の熱可塑性樹脂には該当しないポリカーボネート樹脂として、例えば、シロキサン構造（構成単位（A））を完全に、あるいは実質的に含まないポリカーボネート樹脂が挙げられる。

[0052] 上述の熱可塑性樹脂には該当しないポリカーボネート樹脂の種類については、分子主鎖中に炭酸エステル結合を含む—[O—R—OCO]—単位（Rが脂肪族基、芳香族基、又は脂肪族基と芳香族基の双方を含むもの、さらに直鎖構造あるいは分岐構造を持つもの）を含むものであれば、特に限定されない。また、上述の熱可塑性樹脂には該当しないポリカーボネート樹脂は、ポリエステルカーボネートを含んでいても良い。そしてポリエステルカーボネートについても同様に、分子主鎖中に炭酸エステル結合を含む—[O—R—OC]—単位（Rは上述の通り）ものであれば、特に限定されない。

[0053] 上述の熱可塑性樹脂には該当しないポリカーボネート樹脂の重量平均分子量は、10,000～100,000であることが好ましく、より好ましくは13,000～80,000であり、さらに好ましくは15,000～60,000である。

[0054] 本発明の組成物は、ポリカーボネート樹脂以外の樹脂、好ましくは熱可塑

性樹脂を含んでも良い。熱可塑性樹脂の種類については特に限定されないが、ポリカーボネート樹脂とポリエステルカーボネート樹脂の他に、ポリメチルメタクリレート（PMMA）等のアクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート（PET）、トリアセチルセルロース（TAC）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリイミド（PI）、シクロオレフィンコポリマー（COC）、含ノルボルネン樹脂、ポリエーテルスルホン、セロファン、芳香族ポリアミド等の各種樹脂が挙げられる。

[0055] 組成物においては、組成物の全重量を基準としたケイ素原子の合計重量（総Si量）の割合が、0.1～20質量%であることが好ましく、0.2～15質量%であることがより好ましく、0.3～10質量%であることが特に好ましい。組成物における総Si量の割合は、上述のポリカーボネート樹脂においてシロキサン構成単位が全構成単位に占める割合や、あるいは、ポリカーボネート樹脂と混合される樹脂の量やSi量によって調整され得る。

例えば、熱可塑性樹脂を含む組成物における280℃、160kgfの条件で測定したQ値である Q_1 は、その組成物に含まれるポリカーボネート樹脂のみを同一条件で測定したQ値である Q_2 に比べて、120%以上である（20%以上高い）値であることが好ましく、組成物全体の Q_1 の値は、より好ましくは、ポリカーボネートのみの Q_2 の値に比べて130%以上、さらに好ましくは140%以上であり、特に好ましくは150%以上、例えば160%以上である。

また、例えば、熱可塑性樹脂を5質量%含む組成物の場合、280℃、160kgfの条件で測定したQ値である Q_1 は、その組成物に含まれるポリカーボネート樹脂のみを同一条件で測定したQ値である Q_2 に比べて、140%以上である（40%以上高い）値であることが好ましく、組成物全体の Q_1 の値は、より好ましくは、ポリカーボネートのみの Q_2 の値に比べて150%以上、さらに好ましくは160%以上であり、特に好ましくは170%以上、例えば180%以上である。

[0056] Si含有量の高い熱可塑性樹脂を用いて、優れた特徴の組成物を製造でき

る。Si含有量が、例えば0.1質量%以上である熱可塑性樹脂等を、実質的にシロキサン構成単位を含まない樹脂、好ましくは、ポリカーボネート樹脂と混合させることより、得られる組成物の優れた耐衝撃性と流動性とを両立させることができ、また、耐熱性、難燃性を一段と向上させることもできる。

[0057] なお、熱可塑性樹脂を含む組成物においては、重合反応の副生成物として生じ得るフェノール系化合物や、反応せずに残存したシラン系化合物、カーボネート化合物及びジオール化合物が含まれ得る。不純物であるフェノール系化合物やジフェニルカーボネート（DPC）は、成形体としたときの強度低下や、臭気発生の原因ともなり得るため、これらの含有量は極力少ない程好ましい。このため、フェノール系化合物、シラン系化合物、カーボネート化合物及びジオール化合物の含有量は、検出されないほど低減してもよいが、生産性の観点から、効果を損なわない範囲で、組成物中に含有されていてもよい。また、組成物の全重量を基準として、所定量のモノマー残量、例えば、1～1000重量ppm、好ましくは10～900ppm、より好ましくは20～800ppmのモノマーが含有されることにより、成型時の流動性の向上の効果が得られ、樹脂溶融時に可塑性を良好とし得る。

[0058] 次に、熱可塑性樹脂を含む本発明に係る成形体について説明する。

<3. 成形体>

本発明に係る成形体は、上述の熱可塑性樹脂、あるいは、熱可塑性樹脂を含む組成物等を成形して得られるものである。成形体の成形方法については、特に限定されず、成形体として、射出成形品、プレス成形品、ブロー成形品、押出成形品、真空成形品、圧空成形品などが挙げられる。

[0059] また、本発明に係る光学レンズは、成形体は、本発明の熱可塑性樹脂、あるいは、熱可塑性樹脂を含む組成物等を成形して得られるものである。本発明の熱可塑性樹脂は、光学用途に適したものであり、本発明の光学レンズは、レンズとして適した範囲の屈折率、アッペ数等を有する。

[0060] レンズ以外の成形体

熱可塑性樹脂を用いて得られる成形体の形状、模様、色彩、寸法等に制限はなく、その用途に応じて任意に設定すればよい。成形体として、具体的には、電気電子機器、OA (Office Automation) 機器、情報端末機器、機械部品、家電製品、車輻部品、建築部材、各種容器、レジャー用品・雑貨類、照明機器等の部品、各種家庭用電気製品等の部品、電気器具のハウジング、容器、カバー、収納部、ケース、照明器具のカバーやケース等を挙げることができる。電気電子機器として、例えば、パーソナルコンピュータ、ゲーム機、テレビジョン受像機、液晶表示装置やプラズマ表示装置等のディスプレイ装置、プリンター、コピー機、スキャナー、ファックス、電子手帳や携帯情報端末 (PDA)、電子式卓上計算機、電子辞書、カメラ、ビデオカメラ、携帯電話、電池パック、記録媒体のドライブや読み取り装置、マウス、テンキー、CD (Compact Disc) プレーヤー、MD (MiniDisc) プレーヤー、携帯ラジオ・オーディオプレーヤー等を挙げることができる。また、成形品として、電飾看板、液晶バックライト、照明ディスプレイ、交通標識、サインボード、スクリーン、反射板やメーター部品等の自動車部品 (車載用部品)、玩具、装飾品等も挙げることができる。

本発明の熱可塑性樹脂は、耐衝撃性に優れていて溶融時の流動性が高く、微細構造を有する成形体となり得ることから、車載用の電気電子部品、機械部品、車輻部品として好適に使用でき得る。このような部品の例としては、例えば、自動車内装パネル、自動車ランプレンズ、自動車インナーレンズ、自動車レンズ保護カバー、自動車ライトガイド等が挙げられる。

[0061] 成形体の製造方法

本発明の成形体の製造方法は、特に限定されず、ポリカーボネート樹脂等の樹脂について一般に採用されている成形法を任意に採用することができる。その例を挙げると、射出成形法、超高速射出成形法、射出圧縮成形法、二色成形法、ガスアシスト等の中空成形法、断熱金型を使用した成形法、急速加熱金型を使用した成形法、発泡成形 (超臨界流体も含む)、インサート成形、IMC (インモールドコーティング成形) 成形法、押出成形法、シート

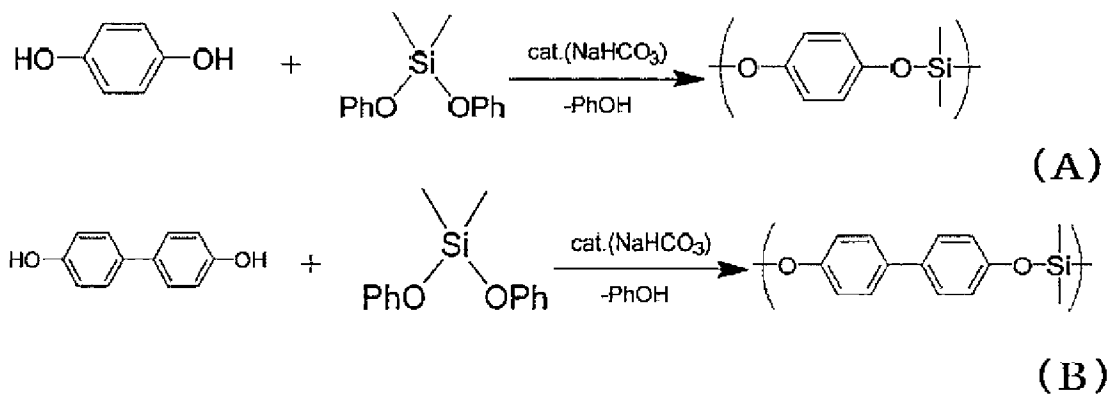
成形法、熱成形法、回転成形法、積層成形法、プレス成形法等を挙げることができる。また、成形体の製造には、ホットランナー方式を使用した成形法を用いることもできる。

[0062] <4. 熱可塑性樹脂の製造方法>

上述の構成及び性状を有する本発明の熱可塑性樹脂の製造方法は、オキシシラン化合物と芳香族ジオール化合物とを、触媒の存在下、重合させる重合工程を有する。

[0063] 重合工程における反応を概略的に示すと、以下の通りである。例えば、ヒドロキノン（HQ）または4,4'-ビフェニルジオール（BP）等のジオール化合物と、シラン系化合物の一例であって、2つのメチル基とフェノキシ基とを有するジアリールオキシシラン化合物（ $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OPh})_2$ ）とを反応させると、以下の式（A）又は（B）に示されるように、熱可塑性樹脂が得られる。

[化16]



これらの重合反応においては、副生成物として、シラン系化合物由来のアルコール、例えば、式（A）及び（B）に示されるフェノール（PhOH）等のアリールアルコールが生じ得る。そこで、重合工程においては、上述の各成分の混合物を溶融させた状態で、減圧下、副生成物であるアルコール、例えば、フェノール等のアリールアルコール、アルキルアルコール等を除去しながら重合反応を進行させる。

[0064] オキシシラン化合物とジオール化合物といった原料物質を始めとする熱可

塑性樹脂の製造方法の詳細については、以下の通りである。

熱可塑性樹脂の製造に用いられるオキシシラン化合物は、ジアリールオキシシラン化合物と、ジアルコキシシラン化合物とから選択され得る。

ジアリールオキシシラン化合物には、ジアルキルジアリールオキシシラン、ジアリールジアリールオキシシラン、及び、モノアルキルモノアリールジアリールオキシシランが含まれる。

また、ジアルコキシシラン化合物には、ジアルキルジアルコキシシラン、ジアリールジアルコキシシラン、及び、モノアルキルモノアリールジアルコキシシランが含まれる。

これらのオキシシラン化合物について、具体的には以下の通りである。

[0065] [1. オキシシラン化合物]

重合工程において用いられるオキシシラン化合物は、例えば上記式 (A) に示されるように、熱可塑性樹脂におけるシロキサン構成単位 (構成単位 (A)) を形成するために用いられる。オキシシラン化合物としては、熱可塑性樹脂の主鎖に形成可能であれば特に限定されないが、所定のジアリールオキシシラン化合物と、所定のジアルコキシシラン化合物と、所定のケイ素化合物 (シロキサン化合物) とから選択される。

[0066] 重合工程においては、例えば、詳細を後述するジアリールオキシシラン化合物の少なくともいずれか一つと、ジアルコキシシラン化合物の少なくともいずれか一つと、ケイ素化合物の少なくとも一つのいずれかを含むシラン系化合物が用いられる。シラン系化合物として、複数のジアリールオキシシラン化合物を併用しても良く、複数のジアルコキシシラン化合物を併用しても良く、複数のケイ素化合物を併用しても良く、また、ジアリールオキシシラン化合物とケイ素化合物の混合物、ジアルコキシシラン化合物とケイ素化合物との混合物、ジアリールオキシシラン化合物とジアルコキシシラン化合物との混合物、を用いても良い。以下、ジアリールオキシシラン化合物について説明する。

[0067] (1-1) ジアリールオキシシラン化合物

ジアリールオキシシラン化合物として、ジアルキルジアリールオキシシラン、ジアリールジアリールオキシシラン、及び、モノアルキルモノアリールジアリールオキシシランが挙げられる。すなわち、重合工程においては、これらのいずれか一つ、あるいは複数をシラン系化合物として用いても良い。

[0068] ジアリールオキシシラン化合物を一般式 $S_i(R^aR^b)(OAr)_2$ で表したとき、 R^a と R^b は、それぞれ独立して、アルキル基とアリール基から選択される。 R^a と R^b は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい合計炭素数1～20のアルキル基、及び、合計炭素数6～30のアリール基であることが好ましい。より好ましくは、 R^a 及び R^b が、置換基を有してもよいアルキル基である場合、合計炭素数が1～10であることが好ましく、合計炭素数が1～6であることがより好ましく、合計炭素数が1又は2であることが特に好ましい。

また、 R^a 及び R^b が、置換基を有してもよいアリール基である場合、合計炭素数が6～20であることが好ましく、合計炭素数が6～12であることがより好ましく、合計炭素数が6～8であることが特に好ましい。

[0069] 上述の置換基としては、水酸基、ハロゲン、アミノ基、ビニル基、カルボキシル基、シアノ基、(メタ)アクリルオキシ基、グリシジルオキシ基、メルカプト基等が挙げられる。

式(1)における R^a 及び R^b の好ましい具体例としては、メチル基、フェニル基、ビニル基、及び、プロピル基が挙げられる。

[0070] なお、上記式(A)からも明らかであるように、シラン化合物のアリールオキシ基(OAr基)は、ポリカーボネート共重合体のポリマー鎖に導入されるものではなく、例えばフェノール等の副生成物(ArOH)を生じさせる。このため、アリールオキシ基の種類については、特に限定されない。ただし、重合工程における副生物をなるべく容易に反応系から取り除けるように、アリールオキシ基は、極性と分子量の低いことが好ましく、例えば、フェノキシ基である。

[0071] ジアルキルジアリールオキシシランの具体例としては、ジメチルジフェノ

キシシラン、メチルエチルジフェノキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン等が挙げられ、ジアリールジアリールオキシシランの具体例としては、ジフェニルジフェノキシシラン等が挙げられる。また、モノアルキルモノアリーールジアリールオキシシランの具体例としては、メチルフェニルフェノキシシラン等が挙げられる。

[0072] [I I . ジアルコキシシラン化合物]

ジアルコキシシラン化合物として、ジアルキルジアルコキシシラン、ジアリールジアルコキシシラン、及び、モノアルキルモノアリーールジアルコキシシランが挙げられる。すなわち、重合工程においては、これらのいずれか一つ、あるいは複数をシラン系化合物として用いても良い。

[0073] ジアルコキシシラン化合物を一般式 $S_i (R^a R^b) (OR^c)_2$ で表したとき、 R^a と R^b は、それぞれ独立して、(A-1) ジアリーールオキシシラン化合物の欄に記載の R^a と R^b と同じ、アルキル基とアリーール基から選択される。

なお、上記式 (A) から明らかであるように、シラン化合物のアルコキシ基 (OR^c 基) は、ポリカーボネート共重合体のポリマー鎖に導入されるものではなく、例えばメタノール等の副生成物 ($MeOH$) を生じさせる。このため、アルコキシ基の種類については、特に限定されない。ただし、重合工程における副生物をなるべく容易に反応系から取り除けるように、アルコキシ基 (OR^c 基) は、例えば、メトキシ基である。

[0074] ジアルキルジアルコキシシランの具体例としては、ジメチルジメトキシシラン、メチルエチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン等が挙げられ、ジアリールジアルコキシシランの具体例としては、ジフェニルジメトキシシラン等が挙げられる。また、モノアルキルモノアリーールジアルコキシシランの具体例としては、メチルフェニルジメトキシシラン等が挙げられる。

[0075] [I I I . ケイ素化合物 (シロキサン化合物)]

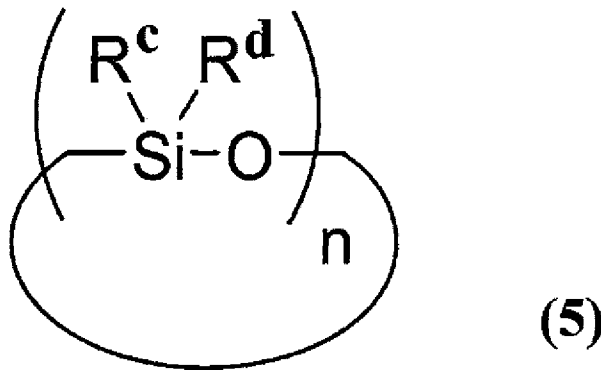
以下、ケイ素化合物について説明する。ケイ素化合物としては、所定の環

状シロキサン化合物と直鎖状シロキサン化合物とが挙げられる。すなわち、重合工程においては、これらのいずれかをシラン系化合物として用いても良い。

[0076] (111-1) 環状シロキサン化合物

重合工程において用いられるシロキサン化合物として、下記式(5)で表される環状シロキサン化合物が挙げられる。

[化17]



式(5)において、 R^c 及び R^d は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、又は、アリアル基を表わす。式(5)における R^c 及び R^d は、それぞれ、置換基を有してもよい合計炭素数1~20のアルキル基、又は、合計炭素数6~30のアリアル基であることが好ましい。

R^c 及び R^d が、置換基を有してもよいアルキル基である場合、合計炭素数が1~10であることが好ましく、合計炭素数が1~6であることがより好ましく、合計炭素数が1又は2であることが特に好ましい。

また、 R^c 及び R^d が、置換基を有してもよいアリアル基である場合、合計炭素数が6~20であることが好ましく、合計炭素数が6~12であることがより好ましく、合計炭素数が6~8であることが特に好ましい。

[0077] 上述の置換基としては、水酸基、ハロゲン、アミノ基、ビニル基、カルボキシル基、シアノ基、(メタ)アクリルオキシ基、グリシジルオキシ基、メルカプト基等が挙げられる。

式(5)における R^c 及び R^d の好ましい具体例としては、メチル基、フェ

ニル基、ビニル基、及び、プロピル基が挙げられる。

[0078] 環状シロキサン化合物はシロキサン構造を有しており、シロキサン構造として、上述のR^c基、及び、R^d基を有する-O-Si(R^cR^d)-O-構造が挙げられる。重合工程において、このような環状シロキサン化合物の-O-Si(R^cR^d)-O-部位を、詳細を後述するポリカーボネート共重合体に対して導入する。

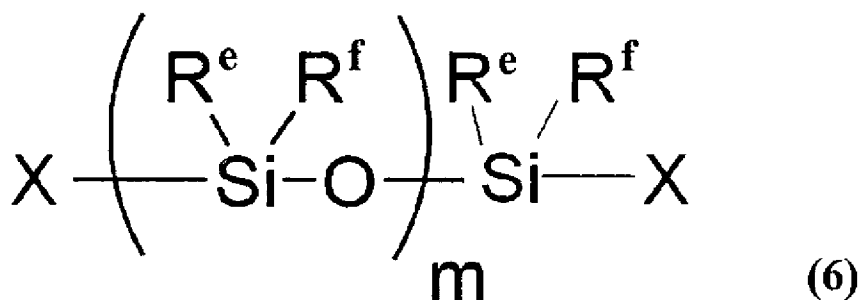
[0079] 式(5)において、nは、3以上30以下の整数を表わす。式(5)におけるnの値は、好ましくは、3以上15以下であり、より好ましくは、3以上10以下であり、さらに好ましくは、3以上8以下であり、特に好ましくは、3以上5以下である。

[0080] 式(5)で表される環状シロキサン化合物の分子量は、2,000以下であることが好ましく、1,600以下であることがより好ましく、1,200以下であることがさらに好ましく、1,000以下であることが特に好ましい。また、式(5)で表される環状シロキサン化合物の分子量は、例えば、100以上であり、好ましくは150以上であり、より好ましくは200以上である。

[0081] (111-2) 直鎖状シロキサン化合物

重合工程において用いられるシロキサン化合物として、下記式(6)で表される直鎖状シロキサン化合物も挙げられる。

[化18]



式(6)において、R^e及びR^fは、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基、又はアリール基を表わす。式(6)におけるR^e及びR^fは、それぞれ、置換基を有してもよい合計炭素数1~20のアルキル基、又は、

合計炭素数6～30のアリール基であることが好ましい。

R^e及びR^fが、置換基を有してもよいアルキル基である場合、合計炭素数が1～10であることが好ましく、合計炭素数が1～8であることがより好ましく、合計炭素数が1又は2であることが特に好ましい。

また、R^e及びR^fが、置換基を有してもよいアリール基である場合、合計炭素数が6～20であることが好ましく、合計炭素数が6～12であることがより好ましく、合計炭素数が6～8であることが特に好ましい。

[0082] 上述の置換基としては、水酸基、ハロゲン、アミノ基、ビニル基、カルボキシル基、シアノ基、(メタ)アクリルオキシ基、グリシジルオキシ基、メルカプト基等が挙げられる。

式(6)におけるR^e及びR^fの好ましい具体例としては、メチル基、フェニル基、ビニル基、及び、プロピル基が挙げられる。

[0083] 直鎖状シロキサン化合物もまた、シロキサン構造を有しており、シロキサン構造として、上述のR^e基、及び、R^f基を有する-O-S_i(R^e=R^f)-O-構造が挙げられる。重合工程において、直鎖状シロキサン化合物の-O-S_i(R^e=R^f)-O-部位を、詳細を後述するポリカーボネート共重合体に対して導入する。

[0084] 式(6)において、mは、2以上10、000以下の整数を表わす。式(6)におけるmの値は、好ましくは、10以上7、000以下であり、より好ましくは、100以上2、000以下であり、さらに好ましくは、200以上500以下である。

[0085] 式(6)において、Xは、それぞれ独立に、水素原子、水酸基、置換基を有してもよい合計炭素数1～10のアルコキシ基、置換基を有してもよく、酸素原子又は窒素原子を有してもよい合計炭素数1～10の炭化水素基、又は、置換基を有してもよいアミノ基を表わす。好ましくは、Xは、それぞれ独立に、水素原子、水酸基、置換基を有してもよい合計炭素数1～10のアルコキシ基、置換基を有してもよく、酸素原子又は窒素原子を有してもよい合計炭素数1～10のアルキル基のいずれかであり、より好ましく

は、水酸基、又は、置換基を有してもよい合計炭素数1～10のアルキル基であり、さらに好ましくは、水酸基、又は、合計炭素数1～5のアルキル基である。

上述のXの置換基としては、水酸基、ハロゲン、アミノ基、ビニル基、カルボキシル基、シアノ基、(メタ)アクリルオキシ基、グリシジルオキシ基、メルカプト基等が挙げられる。

[0086] 式(6)で表される直鎖状シロキサン化合物の分子量が60,000以下であることが好ましく、56,000以下であることがより好ましく、50,000以下であることがさらに好ましく、45,000以下であることが特に好ましい。また、式(6)で表される直鎖状シロキサン化合物の分子量は、例えば、1,000以上であり、好ましくは5,000以上であり、より好ましくは10,000以上である。

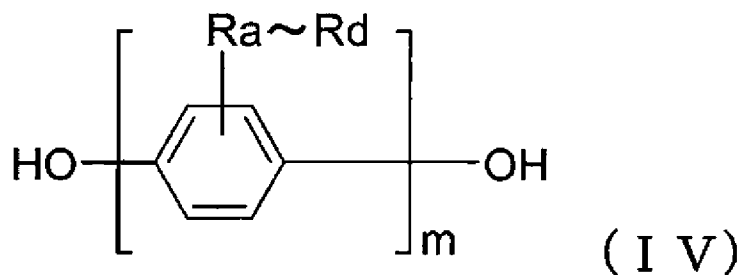
[0087] 上述の式(5)の環状シロキサン化合物、及び、下記式(6)で表される直鎖状シロキサン化合物のうち、単一のシロキサン化合物のみが用いられてもよく、2種類以上のシロキサン化合物が混合物として用いられても良い。また、式(5)又は式(6)のシロキサン化合物を、上述の(A)ジアリールオキシシラン化合物と併用しても良い。

なお、上述のシラン系化合物は、公知の手法により合成可能であり、また、市販されているものを用いても良い。

[0088] [IV. ジオール化合物]

熱可塑性樹脂の重合工程には、下記一般式(IV)で表されるジオール化合物が用いられる。

[化19]



一般式 (I V) における、 $R_a \sim R_d$ 及び m は、それぞれ、一般式 (I) における $R_a \sim R_d$ 及び m と同義である。

[0089] 芳香族ジオール化合物は、重合反応の概略に関する上記式 (A) と (B) にて示されるように、ポリカーボネート共重合体の主鎖を構成するために用いられる。

重合工程で用いられる芳香族ジオール化合物としては、上述のヒドロキノン (HQ)、及び、4,4'-ビフェニルジオール (BP) 等の他にも、以下のものが挙げられる。例えば、2-メチル-1,4-ベンゼンジオール、2,3-ジメチル-1,4-ベンゼンジオール、2,6-ジメチル-1,4-ベンゼンジオール、2,3,5-トリメチル-1,4-ベンゼンジオール、2,3,5,6-テトラメチル-1,4-ベンゼンジオール、[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジオール、3-メチル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジオール、3,3'-ジメチル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジオール、3,5-ジメチル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジオール、3,3',5,5'-テトラメチル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジオール、2,2',3,3',5,5'-ヘキサメチル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジオール、[1,1':4',1''-テルフェニル]-4,4''-ジオール、3-メチル-[1,1':4',1''-テルフェニル]-4,4''-ジオール、3,5-ジメチル-[1,1':4',1''-テルフェニル]-4,4''-ジオール、3,3'-ジメチル-[1,1':4',1''-テルフェニル]-4,4''-ジオール、3,3',5,5'-テトラメチル-[1,1':4',1''-テルフェニル]-4,4''-ジオール等が挙げられる。

これらの中でも、ヒドロキノン (HQ)、及び、4,4'-ビフェニルジオール (BP) が芳香族ジオール化合物として好ましい。

[0090] 重合工程においては、上述の芳香族ジオールに加え、脂環式ジオール化合物などをさらに用いてもよい。重合工程においては、ジオール化合物として、上述の式 (I V) で示される芳香族ジオールが50モル%以上、用いられ

ることが好ましく、より好ましくは、式(IV)で示される芳香族ジオールが70モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上、特に好ましくは95モル%以上の芳香族ジオールが用いられる。

[0091] 重合工程においては、上述のオキシシラン化合物と上述のジオール化合物とを、熔融状態で減圧下、生じるアリアルアルコール及び／又はアルキルアルコールを除去しながら触媒を用いて重合させる。こうして、例えば上述の一般式(1)で表される構成単位(A)を含む熱可塑性樹脂が得られる。

[0092] [V. 触媒]

重合工程においては、以下の触媒が用いられる。

[0093] (V-1) アルカリ金属系の触媒

重合工程にて用いられる触媒としては、塩基性化合物を含む触媒が好ましい。塩基性化合物触媒としては、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物等を含むものがあげられ、このような化合物としては、アルカリ金属化合物、及び、アルカリ土類金属化合物等の有機酸塩、炭酸塩等の無機塩、酸化物、水酸化物、水素化物あるいはアルコキシド等が挙げられる。または、塩基性化合物触媒として、4級アンモニウムヒドロキシド及びそれらの塩、アミン類等が用いられる。また、これらの化合物は、単独で、もしくは複数の種類を組み合わせ用いることができる。

触媒は、上述の塩基性化合物触媒のうち、アルカリ金属炭酸塩、又は、アルカリ金属水酸化物を含むことがより好ましい。より好ましい触媒の具体例として、炭酸セシウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化セシウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等を含むものが挙げられる。

なお、上述の触媒は、公知の手法により調製可能であり、また、市販されているものを用いても良い。

[0094] (V-2) リン系の触媒

重合工程にて用いられる触媒としては、リン化合物を含む触媒も好適に用いられる。

リン系の触媒は、少なくとも下記一般式（8）で表される化合物を含むことが好ましい。



一般式（8）において、R eは、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、又はアルキルアリール基を表し、複数のR eが互いに結合して環構造を形成してもよく、好ましくは、炭素数6～16のアリール基である。

一般式（8）において、X cは、水酸基、ハロゲン原子、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、HCO₃、又はBRf₄（R fは、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、又はアリール基）であり、好ましくは、炭素数6～16のアリール基を含むアリールオキシ基、及び、炭素数6～16のアリール基をR f₄として含むBRf₄等である。なお、これらの炭素数6～16のアリール基は、好ましくは、炭素数6～12であり、より好ましくは炭素数6～8のアリール基である。

[0095] リン系の触媒の具体例としては、ビフェニルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、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、ビフェニルトリフェニルホスホニウムフェノキシド、ビフェニルトリフェニルホスホニウムクロライド、テトラフェニルホスホニウムヒドロキシド、メトキシフェニルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、フェノキシフェニルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、ナフチルフェニルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、メトキシ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、フェノキシ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、ナフチル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、テトラフェニルホスホニウムフェノキシド、メトキシフェニルトリフェニルホスホニウムフェノキシド、フェノキシフェニルトリフェニルホスホニウムフェノキシド、ナフチルフェニルトリフェニルホスホニウムフェノキシド、テトラフェニルホスホニウムクロライド、メトキシフェニルトリフェニルホ

スホニウムクロライド、フェノキシフェニルトリフェニルホスホニウムクロライド、ナフチルフェニルトリフェニルホスホニウムクロライドなどが挙げられる。

これらのうち、特に、テトラフェニルホスホニウムフェノキサイド、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート等が好ましい。

[0096] [V 1. 重合工程の反応条件]

重合工程においては、上述の各成分の混合物を溶融させ、溶融状態として減圧下、副生成物であるアリールアルコール、または、アルキルアルコールを除去する。このように反応条件を設定することにより、重合反応を効率的に進行させることができる。

[0097] 重合工程においては、反応圧力を徐々に低下させた後、所定のレベルとなるように調整することが好ましい。すなわち、重合工程においては、ある程度の時間、減圧させず常圧の状態、あるいは、さほど減圧させていない状態を維持した後、系内を減圧させてさらに重合反応を進めることが好ましい。具体的には、24,000 Pa以上の値とした後、100 Pa未満まで段階的に低下させ、低下させた圧力の下で重合反応を進行させることが好ましい。

例えば、重合工程においては、当初の大気圧から、27,000 Pa、24,000 Pa、20,000 Pa、16,000 Pa、8,000 Pa、4,000 Pa、2,000 Pa、400 Pa、100 Pa未満といったように、反応圧力を100 Pa未満まで次第に低下させることが好ましい。このように、反応系内を段階的に減圧して減圧度を途中から向上させる減圧工程により、原料の留出を抑えつつ、副生成物であるアルコールを効率よく除去できるため好ましい。

また、段階的な低下の有無にかかわらず、反応圧力を100 Pa未満に調整することが好ましい。

[0098] 重合工程の時間は、目的とするポリカーボネート共重合体の種類、圧力、温度などの条件も考慮の上で適宜、定められるが、例えば、重合工程にかけ

る合計時間は5～10時間以内である。より詳しくは、反応系内の減圧前の反応時間が0.5～3時間であり、好ましくは1～2時間であり、減圧後の反応時間が1～5時間であり、好ましくは2～4時間である。

[0099] 重合工程において、上述の重合反応における温度は、150～300℃の範囲内であることが好ましい。より好ましくは、重合反応の温度は180～290℃であり、さらに好ましくは、200～280℃である。

[0100] また、上述のシラン系化合物、及び、芳香族ジオール化合物の各成分の互いの相溶性は良好であり、重合工程においては、溶媒を使用せずにポリカーボネート共重合体を製造できる。このため、重合工程を簡素化することができる。

[0101] 重合工程において、触媒のモル量の芳香族ジオール化合物のモル量に対する比（モル比：すなわち、触媒のモル量／芳香族ジオール化合物のモル量の値）は、 $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ （mol/mol：0.1～10000 $\mu\text{mol/mol}$ 、又は、 $1.0 \times 10^{-4} \sim 10 \text{ mmol/mol}$ ）であることが好ましい。上記モル比は、より好ましくは、 $1.0 \times 10^{-7} \sim 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/mol}$ （又は、0.5～20 $\mu\text{mol/mol}$ ）である。

[0102] 重合工程において、シラン系化合物（オキシシラン化合物）に対する芳香族ジオール化合物（ジオール化合物）のモル比（すなわち、シラン系化合物のモル数／芳香族ジオール化合物のモル数の値）は、例えば、0.8～1.3であり、0.9以上1.2以下あるいは0.9以上1.25以下であることが好ましく、より好ましくは、0.95以上、1.2以下である。

また、重合工程において、ジアリールカーボネートとシラン系化合物（オキシシラン化合物）の合計モル数に対する芳香族ジオール化合物（ジオール化合物）のモル比（すなわち、（ジアリールカーボネートとシラン系化合物の合計モル数）／芳香族ジオール化合物のモル数の値）は、0.9以上1.2以下であることが好ましく、より好ましくは、0.95以上、1.15以下である。

[0103] [V I I. 分子量測定工程と追加重合工程]

熱可塑性樹脂の製造方法においては、重合工程に得られた熱可塑性樹脂の分子量、例えば重量平均分子量を測定する分子量測定工程が実施されてもよい。分子量の測定方法については後述の通りである。

また、重合工程により製造される熱可塑性樹脂の分子量、例えば重量平均分子量 (Mw) について所定の目標値を定めておき、測定された分子量の値が目標値の範囲から外れる場合、特に、目標値よりも低い場合に、当該熱可塑性樹脂を再び重合させる追加重合工程を実施してもよい。

[0104] 熱可塑性樹脂の分子量の目標値の具体例としては、上述の重量平均分子量 (Mw) の好ましい範囲、例えば、10,000~300,000、10,000~200,000、15,000~100,000、20,000~80,000、30,000~70,000、40,000~65,000等が挙げられる。また、重合不足を防止する観点から、重量平均分子量の下限値のみと目標値として設定してもよく、例えば、10,000以上、15,000以上、20,000以上、25,000以上、30,000以上、35,000以上等が下限値の目標値として挙げられる。

[0105] 追加重合工程の時間は、重合工程と同様に諸条件を考慮の上で適宜、定められるが、例えば、追加重合工程の時間は20分間~5時間、30分間~4時間、1~3時間、1.5~2.5時間である。

また、追加重合工程における重合反応の温度は、150~300℃の範囲内であることが好ましい。より好ましくは、重合反応の温度は180~290℃であり、さらに好ましくは、200~280℃、例えば220~260℃である。

[0106] (二次的な成分について)

失活剤

本発明の熱可塑性樹脂には、製造のための重合反応の終了後、熱安定性及び加水分解安定性を保持するために、触媒を除去もしくは失活させてもよい。例えば、公知の酸性物質の添加による触媒の失活を行う方法を好適に実施

できる。酸性物質としては、具体的には、安息香酸ブチル等のエステル類、*p*-トルエンスルホン酸等の芳香族スルホン酸類；*p*-トルエンスルホン酸ブチル、*p*-トルエンスルホン酸ヘキシル等の芳香族スルホン酸エステル類；亜リン酸、リン酸、ホスホン酸等のリン酸類；亜リン酸トリフェニル、亜リン酸モノフェニル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジ*n*-プロピル、亜リン酸ジ*n*-ブチル、亜リン酸ジ*n*-ヘキシル、亜リン酸ジオクチル、亜リン酸モノオクチル等の亜リン酸エステル類；リン酸トリフェニル、リン酸ジフェニル、リン酸モノフェニル、リン酸ジブチル、リン酸ジオクチル、リン酸モノオクチル等のリン酸エステル類；ジフェニルホスホン酸、ジオクチルホスホン酸、ジブチルホスホン酸等のホスホン酸類；フェニルホスホン酸ジエチル等のホスホン酸エステル類；トリフェニルホスフィン、ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン等のホスフィン類；ハウ酸、フェニルハウ酸等のハウ酸類；ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩等の芳香族スルホン酸塩類；ステアリン酸クロライド、塩化ベンゾイル、*p*-トルエンスルホン酸クロライド等の有機ハロゲン化物；ジメチル硫酸等のアルキル硫酸；塩化ベンジル等の有機ハロゲン化物等が好適に用いられる。これらの失活剤は、例えば触媒量に対して0.001～50倍モル、好ましくは0.01～30倍モル使用してもよい。

[0107] 添加剤

<安定剤>

本発明の熱可塑性樹脂及び成形体には、安定剤を添加してもよい。安定剤としては、熱安定剤および酸化防止剤が例示される。安定剤の添加割合は、配合する場合、熱可塑性樹脂100質量部に対して、好ましくは0.001質量部以上、より好ましくは0.01質量部以上、さらに好ましくは0.02質量部以上であり、また、好ましくは2質量部以下、より好ましくは1.4質量部以下、さらに好ましくは1.0質量部以下である。安定剤は、1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0108] <<熱安定剤>>

熱安定剤として、フェノール系やリン系、硫黄系の熱安定剤を挙げることができる。具体的には、リン酸、ホスホン酸、亜リン酸、ホスフィン酸、ポリリン酸等のリンのオキソ酸；酸性ピロリン酸ナトリウム、酸性ピロリン酸カリウム、酸性ピロリン酸カルシウム等の酸性ピロリン酸金属塩；リン酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸セシウム、リン酸亜鉛等、第1族または第10族金属のリン酸塩；有機ホスフェート化合物、有機ホスファイト化合物、有機ホスホナイト化合物等を挙げることができる。また、分子中の少なくとも1つのエステルがフェノールおよび／または炭素数1～25のアルキル基を少なくとも1つ有するフェノールでエステル化された亜リン酸エステル化合物（a）、亜リン酸（b）およびテトラキス（2，4-*tert*-ブチルフェニル）-4，4'-ビフェニレン-ジ-ホスホナイト（c）の群から選ばれた少なくとも1種を挙げることができる。亜リン酸エステル化合物（a）の具体例として、トリオクチルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリステアリルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス（モノニルフェニル）ホスファイト、トリス（モノニル／ジニル・フェニル）ホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス（オクチルフェニル）ホスファイト、トリス（2，4-*tert*-ブチルフェニル）ホスファイト、トリノニルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、ジオクチルモノフェニルホスファイト、ジイソプロピルモノフェニルホスファイト、モノブチルジフェニルホスファイト、モノデシルジフェニルホスファイト、ビス（2，4-*tert*-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールホスファイト、ビス（2，6-*tert*-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールホスファイト、モノオクチルジフェニルホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、トリシクロヘキシルホスファイト、ジフェニルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2，6-*tert*-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリト

ールジホスファイト、2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) オクチルホスファイト、ビス(ノニルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト等を挙げることができる。これらは、単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

有機ホスファイト化合物として、例えば、アデカ社製「アデカスタブ1178(商品名、以下同じ)」、「アデカスタブ2112」、「アデカスタブHP-10」、城北化学工業社製「JP-351」、「JP-360」、「JP-3CP」、BASF社製「イルガフォス168」等を挙げることができる。

また、リン酸エステルとして、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリス(ノニルフェニル)ホスフェート、2-エチルフェニルジフェニルホスフェート等を挙げることができる。

熱安定剤の添加割合は、配合する場合、熱可塑性樹脂100質量部に対して、好ましくは合計で0.001質量部以上、より好ましくは0.01質量部以上、さらに好ましくは0.03質量部以上であり、また、好ましくは1質量部以下、より好ましくは0.7質量部以下、さらに好ましくは0.5質量部以下である。

熱安定剤は、1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0109] <<酸化防止剤>>

酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ビスフェノール系酸化防止剤、および、ポリフェノール系酸化防止剤等を挙げることができる。具体的には、2, 6-ジ-tert-ブチ

ル-4-メチルフェノール、トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、n-オクタデシル-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、テトラキス [メチレン-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] メタン、4, 4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリエチレングリコール-ビス [3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオネート]、3, 9-ビス {2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ]}-1, 1-ジメチルエチル}-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン、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]、チオジエチレンビス [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]、N, N'-ヘキサ-1, 6-ジイルビス [3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオナミド)]、2, 4-ジメチル-6-(1-メチルペンタデシル) フェノール、ジエチル [[3, 5-ビス (1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル] メチル] ホスフォエート、3, 3', 3'', 5, 5', 5''-ヘキサ-tert-ブチル-a, a', a''-(メシチレン-2, 4, 6-トリイル) トリーパークレゾール、4, 6-ビス (オクチルチオメチル)-o-クレゾール、エチレンビス (オキシエチレン) ビス [3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル) プロピオネート]、ヘキサメチレンビス [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]、1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H)-トリオン、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(4, 6-ビス (オクチルチオ)-1, 3, 5-トリアジン-2-イルアミノ) フェノール等を挙げることができる。

フェノール系酸化防止剤として、例えば、BASF社製「イルガノックス1010」（登録商標、以下同じ）、「イルガノックス1076」、アデカ社製「アデカスタブAO-50」、「アデカスタブAO-60」等を挙げるることができる。

酸化防止剤の添加割合は、配合する場合、熱可塑性樹脂100質量部に対して、好ましくは0.001質量部以上、より好ましくは0.01質量部以上であり、また、好ましくは1質量部以下、より好ましくは0.5質量部以下である。

酸化防止剤は、1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0110] 本発明の熱可塑性樹脂及び成形体には、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、上述の二次的な成分の他にも各種添加剤が配合されていてもよい。添加剤としては、難燃剤、難燃助剤、紫外線吸収剤、離型剤および着色剤から選ばれた少なくとも1種の添加剤が例示され、難燃剤および離型剤の少なくとも1種を含むことが好ましい。

また、所望の諸物性を著しく損なわない限り、帯電防止剤、蛍光増白剤、防曇剤、流動性改良剤、可塑剤、分散剤、抗菌剤等を添加してもよい。

[0111] <紫外線吸収剤>

紫外線吸収剤として、酸化セリウム、酸化亜鉛等の無機紫外線吸収剤の他、ベンゾトリアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、サリシレート化合物、シアノアクリレート化合物、トリアジン化合物、オギザニリド化合物、マロン酸エステル化合物、ヒンダードアミン化合物、サリチル酸フェニル系化合物等の有機紫外線吸収剤を挙げるることができる。これらの中では、ベンゾトリアゾール系やベンゾフェノン系の有機紫外線吸収剤が好ましい。特に、ベンゾトリアゾール化合物の具体例として、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3',5'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-*tert*-ブチルフェニル)-ベンゾ

トリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチル-フェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミル)-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2N-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]、2-(4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-5-[(ヘキシル)オキシ]-フェノール、2-[4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン-2-イル]-5-(オクチロキシ)フェノール、2, 2'-(1, 4-フェニレン)ビス[4H-3, 1-ベンゾキサジン-4-オン]、[(4-メトキシフェニル)-メチレン]-プロパンジオイックアシッドジメチルエステル、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-p-クレゾール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4, 6-ビス(1-メチル-1-フェニルメチル)フェノール、2-[5-クロロ(2H)-ベンゾトリアゾール-2-イル]-4-メチル-6-(tert-ブチル)フェノール、2, 4-ジ-tert-ブチル-6-(5-クロロベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1, 1, 3, 3-テトラブチル)フェノール、2, 2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1, 1, 3, 3-テトラブチル)フェノール]、[メチル-3-[3-tert-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート-ポリエチレングリコール]縮合物等を挙げることができる。上記の中では、好ましくは、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレン-ビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2N-ベンゾトリアゾール2-イル)フェノール]である。また、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤の具体例として、2, 4-ジヒ

ドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクタデシロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン等を挙げることができる。また、サリチル酸フェニル系紫外線吸収剤の具体例として、フェニルサリシレート、4-tert-ブチルフェニルサリシレート等を挙げることができる。さらには、トリアジン系紫外線吸収剤の具体例として、2-(4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-5-[(ヘキシル) オキシ] -フェノール、2-[4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン-2-イル]-5-(オクチロキシ) フェノール等を挙げることができる。また、ヒンダードアミン系紫外線吸収剤の具体例として、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)セバケート等を挙げることができる。

紫外線吸収剤の添加割合は、配合する場合、熱可塑性樹脂100質量部に対して、好ましくは0.01質量部以上、より好ましくは0.1質量部以上であり、また、好ましくは3質量部以下、より好ましくは1質量部以下である。

紫外線吸収剤は、1種のみ用いてもよいし、2種以上用いてもよい。2種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0112] <難燃剤>

本発明の熱可塑性樹脂及び成形体には、難燃剤として、有機金属塩系難燃剤、リン系難燃剤、シリコン系難燃剤等が配合されていてもよい。本発明で用いることができる難燃剤としては、特開2016-183422号公報の段落0085~0093に記載の難燃剤(難燃剤組成物)が例示され、これらの内容は本明細書に組み込まれる。難燃剤(難燃剤組成物)の具体例として、ハロゲン系難燃剤、有機金属塩系難燃剤、リン系難燃剤、シリコン

系難燃剤、アンチモン系難燃剤または難燃助剤が挙げられる。

[0113] <離型剤>

熱可塑性樹脂及び成形体に含まれ得る離型剤として、カルボン酸エステル、ポリシロキサン化合物、パラフィンワックス（ポリオレフィン系）等の離型剤を挙げることができる。具体的には、脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸とアルコールとのエステル、数平均分子量200～15000の脂肪族炭化水素化合物、ポリシロキサン系シリコンオイルの群から選ばれる少なくとも1種の化合物を挙げることができる。脂肪族カルボン酸として、飽和または不飽和の脂肪族1価、2価または3価カルボン酸を挙げることができる。ここで、脂肪族カルボン酸とは、脂環式のカルボン酸も包含する。これらの中でも、好ましい脂肪族カルボン酸は、炭素数6～36の1価または2価カルボン酸であり、炭素数6～36の脂肪族飽和1価カルボン酸がさらに好ましい。脂肪族カルボン酸の具体例として、パルミチン酸、ステアリン酸、吉草酸、カプロン酸、カプリン酸、ラウリン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、メリシン酸、テトラリアコンタン酸、モンタン酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸等を挙げることができる。脂肪族カルボン酸とアルコールとのエステルにおける脂肪族カルボン酸として、前記脂肪族カルボン酸と同じものが使用できる。一方、アルコールとして、飽和または不飽和の1価または多価アルコールを挙げることができる。これらのアルコールは、フッ素原子、アリール基等の置換基を有していてもよい。これらの中では、炭素数30以下の1価または多価の飽和アルコールが好ましく、炭素数30以下の脂肪族飽和1価アルコールまたは多価アルコールがさらに好ましい。ここで、脂肪族には脂環式化合物も包含される。アルコールの具体例として、オクタノール、デカノール、ドデカノール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、2,2-ジヒドロキシペルフルオロプロパノール、ネオペンチレングリコール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール等を挙げることができる。尚、上記のエステ

ル化合物は、不純物として脂肪族カルボン酸および／またはアルコールを含有していてもよく、複数の化合物の混合物であってもよい。脂肪族カルボン酸とアルコールとのエステル具体例として、蜜ロウ（ミリシルパルミテートを主成分とする混合物）、ステアリン酸ステアリル、ベヘン酸ベヘニル、ベヘン酸ステアリル、グリセリンモノパルミテート、グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、グリセリントリステアレート、ペンタエリスリトールモノパルミテート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート等を挙げることができる。数平均分子量200～15000の脂肪族炭化水素として、流動パラフィン、パラフィンワックス、マイクロワックス、ポリエチレンワックス、フィッシュアトロプシュワックス、炭素数3～12の α -オレフィンオリゴマー等を挙げることができる。ここで、脂肪族炭化水素には脂環式炭化水素も含まれる。また、これらの炭化水素化合物は部分酸化されていてもよい。これらの中では、パラフィンワックス、ポリエチレンワックスまたはポリエチレンワックスの部分酸化物が好ましく、パラフィンワックス、ポリエチレンワックスがさらに好ましい。数平均分子量は、好ましくは200～5000である。これらの脂肪族炭化水素は単一物質であっても、構成成分や分子量が様々なものの混合物であってもよく、主成分が上記の範囲内であればよい。ポリシロキサン系シリコーンオイルとして、例えば、ジメチルシリコーンオイル、フェニルメチルシリコーンオイル、ジフェニルシリコーンオイル、フッ素化アルキルシリコーン等を挙げることができる。これらの2種以上を併用してもよい。

離型剤の添加割合は、配合する場合、熱可塑性樹脂100質量部に対して、好ましくは0.001質量部以上、より好ましくは0.01質量部以上であり、また、好ましくは2質量部以下、より好ましくは1質量部以下である。

離型剤は、1種のみ用いてもよいし、2種以上用いてもよい。2種以上用

いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0114] <着色剤>

着色剤は、染料および顔料のいずれであってもよく、例えば、無機顔料、有機顔料、有機染料等を挙げることができる。無機顔料として、例えば、カーボンブラック、カドミウムレッド、カドミウムイエロー等の硫化物系顔料；群青等の珪酸塩系顔料；酸化チタン、亜鉛華、弁柄、酸化クロム、鉄黒、チタンイエロー、亜鉛-鉄系ブラウン、チタンコバルト系グリーン、コバルトグリーン、コバルトブルー、銅-クロム系ブラック、銅-鉄系ブラック等の酸化物系顔料；黄鉛、モリブデートオレンジ等のクロム酸系顔料；紺青等のフェロシアン系顔料等を挙げることができる。また、着色剤としての有機顔料および有機染料として、例えば、銅フタロシアニンブルー、銅フタロシアングリーン等のフタロシアニン系染顔料（染料または顔料のことを染顔料という、以下同じ）；ニッケルアゾイエロー等のアゾ系染顔料；チオインジゴ系、ペリノン系、ペリレン系、キナクリドン系、ジオキサジン系、イソインドリノン系、キノフタロン系等の縮合多環染顔料；キノリン系、アンスラキノ系、複素環系、メチル系の染顔料等を挙げることができる。そして、これらの中では、熱安定性の点から、酸化チタン、カーボンブラック、シアニン系、キノリン系、アンスラキノ系、フタロシアニン系染顔料等が好ましい。

また、着色剤は、押出時のハンドリング性改良、樹脂組成物中への分散性改良の目的のために、ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、アクリル系樹脂とマスターバッチ化されたものも用いてもよい。

着色剤の添加割合は、配合する場合、熱可塑性樹脂100質量部に対して、好ましくは5質量部以下、より好ましくは3質量部以下、さらに好ましくは2質量部以下であり、また、0.1質量部以上である。着色剤は、1種のみ用いてもよいし、2種以上用いてもよい。2種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

実施例

[0115] <重量平均分子量（ポリスチレン換算重量平均分子量（M_w））>

GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）を用い、クロロホルムを展開溶媒として、既知の分子量（分子量分布＝1）の標準ポリスチレン（Shodex STANDARD、SM-105）を用いて検量線を作成した。測定した標準ポリスチレンから各ピークの溶出時間と分子量値をプロットし、3次式による近似を行い、校正曲線とした。

そして、得られた校正曲線を基に、下記式から、重量平均分子量（M_w）をポリスチレン換算値として求めた。

[計算式]

$$M_w = \sum (W_i \times M_i) / \sum (W_i)$$

（上記式中、*i*は、分子量Mを分割した際の*i*番目の分割点、*W_i*は*i*番目の重量、*M_i*は*i*番目の分子量を表す。また、分子量Mは、校正曲線の同溶出時間でのポリスチレン換算での分子量を表す。）

[測定条件]

- ・装置：株式会社島津製作所社製L a b s o l u t i o n s
- ・カラム：ガードカラム（Shodex GPC K-G 4A）×1本、分析カラム（Shodex GPC K-805L）×2本
- ・溶媒：クロロホルム（HPLCグレード）
- ・注入量：10 μL
- ・試料濃度：2000 ppm
- ・溶媒流速：1 mL / min
- ・測定温度：40 °C
- ・検出器：RI

[0116] <ガラス転移温度（T_g）の測定>

測定サンプルとして、5～12 mgの試験片を、A1オートサンプル用試料容器（RDCアルミパン、直径6.8 mm、高さ2.5 mmの円柱容器）に製秤し、試料容器の上部をA1オートサンプル用カバーによってシールして調製した。

測定は、示差走査熱量計（DSC）を用い、窒素雰囲気下（窒素流量：50 ml/min）で行い、参照セルには標準物質としてサファイア10.0 mgを用いた。そして、30℃に調整した測定サンプルを、20℃/minで280℃まで昇温した後、20℃/minで冷却して30℃まで降温した。その後、10℃/minで280℃まで昇温して測定した。

測定装置：示差走査熱量計（DSC）（製品名「DSC-7020」、株式会社日立ハイテクサイエンス製）

なお、上述の手法により、T_gとともに融点（T_m）の測定も可能であった。

[0117] <熱分解温度>

1%—熱質量減少開始温度及び500℃における質量減少割合

測定サンプル10 mgを、アルミパン（Alオープン型試料容器 φ5.2 H2.5 mm）に精秤した。測定は、大気下で行った。基準物質としてα—アルミナ0.00519 gを用いた。サンプル温度を30℃に調整し、10℃/minで500℃まで昇温し、1質量%の質量減少温度を「1%—熱質量減少開始温度」とした。また、このときに500℃で試料の質量が減少した割合であって、加熱前の試料の質量を基準とした割合を「500℃質量減少割合（%）」とした。下記の表では、「500℃における質量保持率（%）」、すなわち、100—「500℃質量減少割合（%）」の値を示した。

測定装置：示差熱質量同時測定装置（TG/DTA）（日立ハイテクサイエンス製、TG/DTA7300）

[0118] <熱分析（融点等）>

測定サンプルとして、5 mgの試験片を、Alオートサンプル用試料容器（RDCアルミパン、直径6.8 mm、高さ2.5 mmの円柱容器）に製秤し、試料容器の上部をAlオートサンプル用カバーによってシールして調製した。

測定は、示差走査熱量計（DSC）を用い、窒素雰囲気下（窒素流量：5

0 ml/min) で行い、参照セルには標準物質としてサファイア10.0 mgを用いた。そして、30℃に調整した測定サンプルを、20℃/minで280℃まで昇温した後、20℃/minで冷却して-10℃まで降温した。その後、10℃/minで280℃まで昇温して測定した。

測定装置：示差走査熱量計（DSC）（製品名「DSC-7020」、株式会社日立ハイテクサイエンス製）

[0119] <試験片の成形>

後述の実施例等で得られた樹脂、樹脂組成物のペレットを、120℃で4時間、熱風循環式乾燥機により乾燥した。その後、射出成形機により、シリンダー温度280℃、金型温度80℃、成形サイクル45秒の条件にてISO多目的試験片（3mm厚および4mm厚）を成形した。射出成形機としては、Sodick社製「PE100」（商品名）を用いた。

より具体的には、ISO 3167:93 (JIS K 7139:96)のA形の試験片を製造し、以下の評価試験に用いた。

[0120] <シャルピー衝撃試験>

上述のISO多目的試験片3mm厚を用い、ISO-179規格に基づき、23℃にてシャルピー衝撃試験（ノッチ有、単位：kJ/m²）を実施した。

[0121] <流動性（Q値）>

280℃、荷重160kgで測定した単位時間当たりの熔融流動体積（ml/sec）（株式会社島津製作所製：CFT-500D型（ノズル径1mm×ノズル長10mm）を用いて熔融流動体積を測定し、ストローク=7.0~10.0mmより単位時間当たりの値を算出）を表す。

[0122] <難燃性（LOI）の評価>

上述のISO多目的試験片4mm厚を温度23℃、相対湿度50%の恒温室の中に置き、88時間調湿し、キャンドル燃焼試験機AC2型（東洋精機製作所製）を用いて、JIS-K-7201-2に準拠して、試験を行った。本試験で燃焼酸素指数（LOI値）が26以上のものは防炎性（自己消火

性)を有しているとされる。なお、以下の表中、難燃性の評価項目について「L O I」と表記する。

[0123] <耐薬品性試験>

23℃の環境において、下記図5に示す三点曲げ荷重をかけられる治具(三点曲げ荷重用治具1)を使用した。

上記で得られた4mm厚のISO多目的試験片を、図5の試験片取り付け用治具2の中央下部に取り付けた後、以下の表1に記載の薬品をそれぞれ塗布した。試験片取り付け用治具2に、歪量を調整するためのかしめ調整用円筒3を取り付け、蝶ネジ4で試験片を固定することにより、歪量が0.72%または0.24%となるように調整可能とした。

4mm厚のISO多目的試験片を試験片取り付け用治具2に固定した状態で、歪量が0.72%または0.4%となるように試験片をかしめた。8~24時間後に、成形品をかしめから開放し、塗布した薬品を拭き取った後に、目視で以下の基準に従い耐薬品性を確認した。

特に良好：特に目立った外観不良が見られない。

良好；上記外観不良が見られるが、軽微または不良発生率が50%未満である。

不良：上記外観不良が表れており、使用が困難なレベルである。

[表1]

薬品(製品)名	メーカー
Neutrogena Ultra Sheer DRY-TOUCH SUNSCREEN (Broad Spectrum SPF 100+)	Johnson & Johnson
マジックリン	花王
アセトン試薬特級	富士フィルム和光純薬

[0124] (実施例1-1) <コルベンスケール/触媒：テトラフェニルホスホニウムフェノキシド>

ヒドロキノン(HQ)38.54g(0.35mol)、ジメチルジフェノキシシラン85.42g(0.35mol)、および触媒としてのテトラフェニルホスホニウムフェノキシド 10

$\mu\text{mol/mol}$ (触媒量はヒドロキノンに対する相対的なモル数)を、攪拌機を備え付けた 300 ml四つ口フラスコに入れ、系内を窒素雰囲気化に置換した。190°Cで原料を加熱溶解し、10分間攪拌した。その後 110分かけて反応系から流出するフェノールを冷却管で凝集させ、除去しつつ、反応を行った。反応系内を 220 °C、1 hPa 未満にし、さらに 90 分保持することで無色のポリシロキサンを得た。なお減圧時には、43,000Pa、24,000Pa、22,000Pa、20,000Pa、18,000Pa、16,000Pa、14,000 Pa、12,000Pa、10,000Pa、8,000Pa、6,000Pa、4,000Pa、2,000Pa、1,000Pa、500 Pa、100Pa 未満へと段階的に圧力が変化するように調整した。

得られたポリシロキサンの GPC 測定を行ったところ、 M_w は 43,046 であった。

このポリシロキサンのDSC測定を行ったところ ガラス転移温度(T_g)は-0.6°C であった。TG-DTAを用いて重量減少を測定した結果 1% 重量減少温度は331°Cであった。

実施例1-1で得られたポリシロキサンのその他の性状等は、以下の通りであった。

原料のモル比 HQ : BPA (ビスフェノールA) = 10 : 0

M_w 43,046

M_n 13,734

M_w/M_n 3.134

T_g -0.6 °C

1%重量減少温度 (°C) 331°C

3%重量減少温度 (°C) 372°C

5%重量減少温度 (°C) 393°C

10%重量減少温度 (°C) 430°C

500°Cでの重量保持率 (%) 87%

500°C重量減少率 (%) 13%

また、実施例1-1で得られた熱可塑性樹脂 (SiHQ) のDSCチャー

トを図1に示した。

[0125] (実施例1-2) <コルベンスケール/触媒:炭酸セシウム>

ヒドロキノン 38.54 g (0.350 mol)、ジメチルジフェノキシシラン 86.02 g (0.353 mol)、および触媒としての炭酸セシウム 3 $\mu\text{mol/mol}$ (触媒量はヒドロキノンに対する相対的なモル数)を、攪拌機を備え付けた 300 ml 四つ口フラスコに入れ、系内を窒素雰囲気化に置換した。190 °C で原料を加熱溶解し、30 分間攪拌した。

その後 130 分かけて反応系から流出するフェノールを冷却管で凝集、除去しつつエステル交換反応を行い、系内を 250 °C、1 hPa 未満にし、さらに 90 分保持することで無色のポリシロキサンを得た。なお減圧時には、27,000 Pa、20,000 Pa、16,000 Pa、12,000 Pa、10,000 Pa、8,000 Pa、6,000 Pa、4,000 Pa、2,000 Pa、1,000 Pa、100 Pa 未満へと段階的に圧力が変化するよう調整した。

得られたポリシロキサンの GPC 測定を行ったところ、 M_w は 64,261 であった。また、ポリシロキサンの T_g は 0 °C、 T_m (融点) は 103 °C であり、これらの T_g 及び T_m の値は、SiHQ と略される実施例 (実施例 1-1 ~ 1-3, 1-5 及び 1-6) で概ね共通であった。すなわち、これらの実施例においては、ポリシロキサンの T_g はいずれも約 0 °C であって、-1 °C ~ 1 °C の範囲内であった。

[0126] (実施例1-3) <ベンチスケール:1度重合した樹脂の再重合>

ヒドロキノン 1.349 kg (12.25 mol)、ジメチルジフェノキシシラン 3.035 kg (12.44 mol)、および触媒としての炭酸セシウム 3 $\mu\text{mol/mol}$ (触媒量はヒドロキノンに対する相対的なモル数)を、ヘリカルリボン攪拌機を備え付けた 10 L 反応釜に入れ、系内を窒素雰囲気化に置換した。190 °C で原料を加熱溶解し、20 分間攪拌した。

その後 120 分かけて反応系から流出するフェノールを冷却管で凝集、除去しつつエステル交換反応を行い、系内を 250 °C、1 hPa 未満にし、さらに 120 分保持した。その後、系内を窒素で常圧に戻し、無色のポリシロキサンを

得た。なお減圧時には、24,000 Pa、22,000 Pa、20,000 Pa、18,000 Pa、16,000 Pa、14,000 Pa、12,000 Pa、10,000 Pa、8,000 Pa、6,000 Pa、4,000 Pa、2,000 Pa、1,000 Pa、500 Pa、100 Pa 未満へと段階的に圧力が変化するよう調整した。

この段階で得られたポリシロキサンの GPC 測定を行ったところ、Mwは26,798であった。

次いで、得られたポリシロキサンを粉碎し、再び同様の反応釜の中に入れ、減圧下で乾燥させた。その後、190 °C でポリシロキサンを融解させ攪拌を開始し、250 °C に昇温した。この状態で 140 分保持した後、窒素による復圧を経て、無色のポリシロキサンを得た。

このポリシロキサンの GPC 測定を行ったところ、Mw は39,700 であった。

[0127] (実施例 1-4)

PC樹脂(三菱ガス化学社製、ユーピロン(登録商標)E2000)、および実施例1-3より得られたSiHQ(2回重合した上記Mw=39,700のSiHQ)の樹脂を、それぞれ下記表2に記載の配合量(重量%:以下同様)となるように計量した。その後、タンブラーにて15分間混合した後、ベント付二軸押出機(東洋精機製作所製「二軸セグメント押出機2D30WS」)により、シリンダー温度280°Cで熔融混練し、ストランドカットによりペレット状の樹脂組成物を得た。

[0128] (実施例 1-5) <ベンチスケール、長時間加熱/触媒:炭酸セシウム>

ヒドロキノ 2.292 kg (20.81 mol)、ジメチルジフェノキシシラン 5.151 kg (21.11 mol)、および触媒としての炭酸セシウム 3 μmol/mol (触媒量はヒドロキノに対する相対的なモル数)を、ヘリカルリボン攪拌機を備え付けた 10 L 反応釜に入れ、系内を窒素雰囲気化に置換した。190 °C で原料を加熱溶融し、20 分間攪拌した。

その後 150 分かけて反応系から流出するフェノールを冷却管で凝集、除去しつつエステル交換反応を行い、系内を 250 °C、1 hPa 未満にし、さらに 240 分保持した。その後、系内を窒素で常圧に戻し、無色のポリシロキサンを

得た。なお減圧時には、43,000 Pa、24,000 Pa、20,000 Pa、16,000 Pa、12,000 Pa、10,000 Pa、8,000 Pa、6,000 Pa、4,000 Pa、2,000 Pa、1,000 Pa、500 Pa、100 Pa 未満へと段階的に圧力が変化するように調整した。

得られたポリシロキサンの GPC 測定を行ったところ、Mw は 39,970 であった。

[0129] (実施例 1-6) <コルベンスケール、長時間加熱/触媒：炭酸水素ナトリウム>

ヒドロキノン 77.08 g (0.700 mol)、ジメチルジフェノキシシラン 173.34 g (0.710 mol)、および触媒として炭酸水素ナトリウム 12 $\mu\text{mol/mol}$ (触媒量はヒドロキノンに対する相対的なモル数) とを攪拌機を備え付けた 500 ml 四つ口フラスコに入れ、系内を窒素雰囲気化に置換した。190 °C で原料を加熱溶解し、30 分間攪拌した。

その後 100 分かけて反応系から流出するフェノールを冷却管で凝集、除去しつつエステル交換反応を行い、系内を 240 °C、1 hPa 未満にし、さらに 180 分保持することで無色のポリシロキサンを得た。なお減圧時には、27,000 Pa、24,000 Pa、20,000 Pa、15,000 Pa、10,000 Pa、6,000 Pa、2,000 Pa、100 Pa 未満へと段階的に圧力が変化するように調整した。

得られたポリシロキサンの GPC 測定を行ったところ、Mw は 66,267 であった。

[0130] (比較例 A~D)

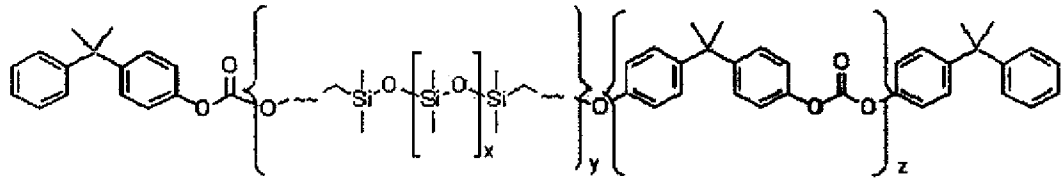
・比較例 A

PC 樹脂 (三菱エンジニアリングプラスチックス社製、芳香族 PC : ユーピロン S 3000) のみを用いた。

・比較例 B

下記の構造を有する市販のシロキサンポリマーのみを用いた (Si-PC EXL 1414T)。

[化20]



・比較例C

比較例C（「S i B P A - P C」）では、実施例1 - 4の工程に準じて、実施例1 - 4と同様の成分（芳香族PC：ユーピロンE2000）を主成分とする重合体を以下のように製造した。

2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン2370.77g(10.40 mol)、ジメチルジフェノキシシラン1859.19g(7.62 mol)、ジフェニルカーボネート750.97g(3.51 mol)、及び、触媒としてのテトラフェニルホスホニウムフェノキシド10.0 μmol/mol（触媒量は2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンに対する相対的なモル数）を攪拌機の備え付けた10Lの反応器に入れ、系内を窒素雰囲気下に置換した。190℃にて原料を加熱溶融し、40分間攪拌した。

その後、1時間30分かけて、反応系より留出するフェノールを冷却管にて凝集、除去しつつエステル交換反応を行ない、系内を260℃、減圧度を1hPa以下とし、さらに1時間15分保持することで、無色透明のアリーレンシロキサン構造を有するポリカーボネート共重合体を得た。なお、減圧時には、大気圧から、27,000Pa、24,000Pa、20,000Pa、17,000Pa、14,000Pa、10,000Pa、8,000Pa、4,000Pa、2,000Pa、100Pa以下へと段階的に圧力が変化するように調整した。

GPCを用いてシロキサン含有ポリカーボネート共重合体のMwを測定した結果、34,647であった。

PC樹脂（三菱エンジニアリングプラスチックス社製、芳香族PC：ユーピロンE2000N）、および上記より得られたS i B P A - P Cの樹脂を

、それぞれ下記表2に記載の配合量となるように計量した。その後、タンブラーにて15分間混合した後、ベント付二軸押出機（東洋精機製作所製「二軸セグメント押出機2D30WS」）により、シリンダー温度280℃で熔融混練し、ストランドカットによりペレット状の樹脂組成物を得た。

・比較例D

PC樹脂（三菱エンジニアリングプラスチックス社製、芳香族PC：ユーピロンE2000）、および上記より得られたSiBPA-PCの樹脂を、それぞれ下記表2に記載の配合量とする以外は、比較例Cと同様にしてペレット状の樹脂組成物を得た。

上述の実施例1-4と、これらの比較例A~Dを評価した結果を下記表2に示す。

[表2]

		実施例1-4	比較例A	比較例B	比較例C	比較例D
PC樹脂：E2000	%	94.1		Si-PC EXL1414T	92.5	85.0
PC樹脂：S3000	%		100			
SiHQ	%	5.9	0		0	0
SiBPA-PC	%	0	0		7.5	15.0
Si含有量	%	1.0	0	-	0.5	1.0
ガラス転移点	℃	140.3	146.0	143.2	138.8	131.5
耐衝撃性	kJ/m ²	75.0	70.8	73.5	79.6	61.8
流動性(Q値)	0.01 ml/sec	7.4	8.0	7.1	6.2	11.8
LOI(難燃性)	%	30.3	26.0	29.3	28.3	30.0
耐薬品性	歪み/% 時間/h					
Neutrogena	0.24 8	特に良好	特に良好	不良	特に良好	特に良好
マジックリン	0.72 24	良好	不良	不良	不良	不良
アセトン	0.72 12	良好	不良	良好	不良	不良

[0131] 以上のように、各実施例によれば、耐衝撃性、流動性、難燃性及び耐薬品性の様々な性状に優れた熱可塑性樹脂が得られることが確認された。また、主として製造される熱可塑性樹脂の分子量の調整のために、1度の重合で得られた樹脂を再度重合させること（実施例1-3）、重合反応の時間を長くすること（実施例1-5）が有用であった。特に、コルベンスケールで行われた実施例1-1、1-2及び1-6よりもスケールの大きい場合には製造される分子量熱可塑性樹脂の分子量が上昇しにくい傾向が認められたものの

、ベンチスケールで行われた実施例 1-3 や実施例 1-5 においても、再重合や反応時間の延長によって十分に高い分子量の熱可塑性樹脂が製造された。

[0132] (実施例 2)

原料として、4,4'-ビフェニルジオール (BP) 61.4 g (0.33 mol)、ジメチルジフェノキシシラン (DMDP S) 90.28 g (0.37 mol)、および触媒として炭酸セシウム $3\mu\text{mol/mol}$ (触媒量は4,4'-ビフェニルジオールに対する相対的なモル数)を用いる以外は、実施例 1-1 と同様に反応した。得られた樹脂の物性を表 3 に示した。

[0133] (比較例 1)

原料として、ビスフェノール A (BPA) 18.24 g (0.08 mol)、ジメチルジフェノキシシラン (DMDP S) 21.96 g (0.09 mol)、および触媒として炭酸セシウム $7\mu\text{mol/mol}$ (触媒量はビスフェノール A に対する相対的なモル数)を用いる以外は、実施例 1-1 と同様に反応した。得られた樹脂の物性を表 3 に示した。

[0134] [表3]

	ジオール化合物	Mw	500°C重量減少
実施例 1-1	SiHQ	43,046	13%
実施例 2	SiBP	46,000	5%
比較例 1	SiBPA	48,000	63%

[0135] (実施例 3)

原料として、HQ 4.62 g (0.042 mol)、ビスフェノール A (BPA) 22.3 g (0.098 mol)、即ちHQとBPAのモル比は、HQ : BPA = 3 : 7、DMDP S 35.12 g (0.14 mol)、および触媒として炭酸水素ナトリウム $12\mu\text{mol/mol}$ (触媒量はHQとBPAの合計量に対する相対的なモル数)を用いる以外は、実施例 1-1 と同様に反応した。反応式を以下に示し、得られた樹脂 (

[表5]

	原料のモル比 HQ:BPA (mol)	重量減少温度(°C)				500°Cでの 重量保持率 (%)
		1%	3%	5%	10%	
実施例1-1	10:0	331	372	393	430	87
実施例3	3:7	304	351	373	399	74
実施例4	5:5	332	366	382	407	78
実施例5	7:3	320	344	377	404	75
比較例1	0:10	243	328	356	393	37

[0140] 実施例1-1及び3~5と比較例1、後述の比較例2(PC)にて得られた熱可塑性樹脂の重量減少温度と、重量%との関係を図2に示した。

表5及び図2等から、比較例1では400°C以上で熱分解の割合が大きくなるのに対し、SiHQBP(A実施例1-1、3~5)においては、いずれの仕込み比でも400°C以上で良好な耐熱性を示し、500°Cでも80%程度の重量を保持できることが確認された。

また、仕込み比(HQ:BPA)が3:7の場合でも、400°C以上での重量減少が緩和されることが明らかになった。この結果は、少量のHQの添加により、BPA骨格を多分に含む場合でもチャー形成が促進されていることを示唆している。

[0141] (実施例6)

原料として、HQ 4.62 g (0.042 mol)、BP 18.21 g (0.098 mol)、即ちHQとBPのモル比は、HQ:BP=3:7、DMDPS 35.12 g (0.14 mol)、および触媒として炭酸水素ナトリウム $12 \mu\text{mol/mol}$ (触媒量はHQとBPの合計量に対する相対的なモル数)を用いる以外は、実施例1-1と同様に反応した。反応式を以下に示し、得られた樹脂(SiHQBP)の物性を表6及び表7に示した。

[表7]

	原料のモル比 HQ:BP (mol)	重量減少温度(°C)				500°Cでの 重量保持率 (%)
		1%	3%	5%	10%	
実施例1-1	10:0	331	372	393	430	87
実施例6	3:7	305	386	425	-	91
実施例7	5:5	371	409	438	-	92
実施例8	7:3	366	400	422	-	91
実施例2	0:10	375	420	>500	-	96
比較例1	HQ:BP=0, BPA=10	243	328	356	393	37
比較例2	BPA-PC	417	458	474	486	80

[0145] 実施例1-1、2及び6～8と比較例2にて得られた熱可塑性樹脂の重量減少温度と、重量%との関係を図3に示した。

表7及び図3等から、SiBPホモポリマーの場合は500°Cでも95%以上の重量を保持しほとんど熱分解しないこと、及び、HQと共重合させた場合においても、高温域で非常に高い耐熱性を示しており、SiHQBPは500°Cでも90%以上の重量を保持できることが確認された。

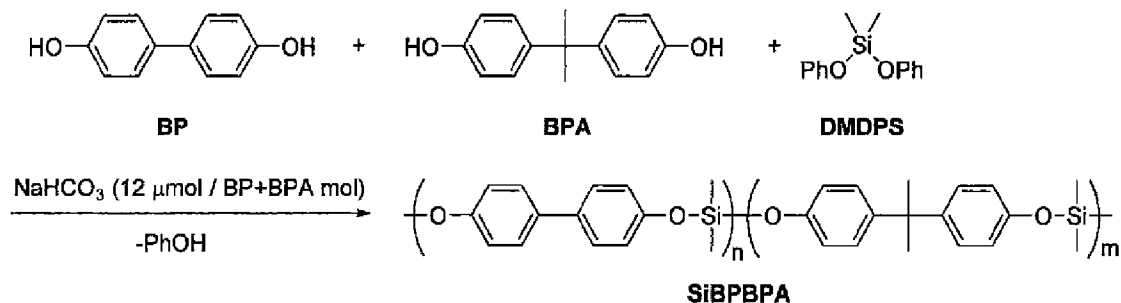
比較例2は、市販のビスフェノールAポリカーボネートであるが、500°Cでの重量保持率は急激に低下し、チャー形成されないことが確認された。なお、比較例2では、図3等に示されるように450°C程度までの重量保持率は比較的、良好であるものの、より高い温度域にて重量保持率が急激に低下する。一方、各実施例では、そのような急激な重量保持率の低下が認められない点において比較例2よりも優れており、より実用的であるといえる。

[0146] (実施例9)

原料として、BP 13.01 g (0.070 mol)、BPA 15.93 g (0.070 mol)、即ちHQとBPAのモル比は、HQ : BPA = 5 : 5、DMDPS 35.12 g (0.14 mol)、および触媒として炭酸水素ナトリウム $12 \mu\text{mol/mol}$ (触媒量はHQと

BPAの合計量に対する相対的なモル数)を用いる以外は、実施例1-1と同様に反応した。反応式を以下に示し、得られた樹脂(SiBPBPA)の物性を表8及び表9に示した。

[化23]



[表8]

	原料のモル比 HQ:BPA (mol)	Mw	Mn	Mw/Mn	NMRIによる樹脂 (SiHQBPA)の HQ:BPA 構成モル比	外観	Tg(°C)	nd	vd
実施例2	10:0	46,638	25,348	1.840	0:100	透明・硬質	70.0	-	-
実施例9	5:5	17,713	7,799	2.271	50:50	透明・硬質	52.2	1.596	25.90
比較例1	BP:BPA= 0:10	48,185	27,621	1.744	0:100	透明・硬質	52.0	1.577	28.80

[表9]

	原料のモル比 HQ:BPA (mol)	重量減少温度(°C)				500°Cでの 重量保持率 (%)
		1%	3%	5%	10%	
実施例2	10:0	375	420	>500	-	96
実施例9	5:5	305	386	425	-	91
比較例1	BP:BPA= 0:10	243	328	356	393	37
比較例2	BPA-PC	417	458	474	486	80

[0147] 実施例2及び9と比較例1及び2にて得られた熱可塑性樹脂の重量減少温度と、重量%との関係を図4に示した。

表9及び図4等から、実施例2(SiBP)、実施例9(SiBPBPA)の高温での

耐熱性は 比較例 1 (SiBPA) 及び比較例 2 (PC) に比べて大きく向上し、500 °Cでも90%の重量を保持できることが確認された。

[0148] (実施例 10)

DMDPS+HQ+DPC

ヒドロキノン 15.48 g (0.14 mol)、ジメチルジフェノキシシラン 24.02 g (0.098 mol)、ジフェニルカーボネート 9.93 g (0.046 mol)、および触媒として炭酸水素ナトリウム 12 μmol/mol (触媒量はヒドロキノンに対する相対的なモル数) とを攪拌機を備え付けた 100 ml 四つ口フラスコに入れ、系内を窒素雰囲気化に置換した。190 °C で原料を加熱溶融し、30 分間攪拌した。

その後 130 分かけて反応系から流出するフェノールを冷却管で凝集、除去しつつエステル交換反応を行い、系内を 220 °C、1 hPa 未満にし、さらに 90 分保持することで無色のポリシロキサンを得た。なお減圧時には、24,000 Pa、22,000 Pa、20,000 Pa、18,000 Pa、16,000 Pa、14,000 Pa、12,000 Pa、10,000 Pa、8,000 Pa、6,000 Pa、4,000 Pa、2,000 Pa、1,000 Pa、500 Pa、100 Pa 未満へと段階的に圧力が変化するように調整した。

得られたポリシロキサンの GPC 測定を行ったところ、Mw は 41508 であった。

上記ポリシロキサンの DSC 測定を行ったところ、Tg は 24.8 °C であった。TG-DTA を用いて重量減少を測定した結果、1% 重量減少温度は 307 °C であった。

得られた樹脂の物性を表 10 及び表 11 に示した。

[0149] (実施例 11)

DMDPS+BP+DPC

4,4-ジヒドロキシビフェニル 26.18 g (0.14 mol)、ジメチルジフェノキシシラン 24.02 g (0.098 mol)、ジフェニルカーボネート 9.93 g (0.046 mol)、および触媒として炭酸水素ナトリウム 12 μmol/mol (触媒量はヒドロキノンに対する相対的なモル数) とを攪拌機を備え付けた 100 ml 四つ口フラ

スコに入れ、系内を窒素雰囲気化に置換した。220 °C で原料を加熱溶解し、30 分間攪拌した。

その後 130 分かけて反応系から流出するフェノールを冷却管で凝集、除去しつつエステル交換反応を行い、系内を 260 °C、1 hPa 未満にし、さらに 90 分保持することで無色のポリシロキサンを得た。なお減圧時には、70,000 Pa、53,000 Pa、24,000 Pa、22,000 Pa、20,000 Pa、18,000 Pa、16,000 Pa、14,000 Pa、12,000 Pa、10,000 Pa、8,000 Pa、6,000 Pa、4,000 Pa、2,000 Pa、1,000 Pa、500 Pa、100 Pa 未満へと段階的に圧力が変化するように調整した。

得られたポリシロキサンの GPC 測定を行ったところ、Mw は 38951 であった。

上記ポリシロキサンの DSC 測定を行ったところ、T_g は 92.4 °C であった。TG-DTA を用いて重量減少を測定した結果、1% 重量減少温度は 333 °C であった。

得られた樹脂の物性を表 10 及び表 11 に示した。

[0150] (実施例 12)

DMDPS+HQ+DPC+BPA

ヒドロキノン 10.77 g (0.098 mol)、ビスフェノール-A 9.56 g (0.042 mol)、ジメチルジフェノキシシラン 23.70 g (0.097 mol)、ジフェニルカーボネート 9.93 g (0.046 mol)、および触媒として炭酸水素ナトリウム 12 μmol/mol (触媒量はヒドロキノンに対する相対的なモル数) とを攪拌機を備え付けた 100 ml 四つ口フラスコに入れ、系内を窒素雰囲気化に置換した。190 °C で原料を加熱溶解し、30 分間攪拌した。

その後 130 分かけて反応系から流出するフェノールを冷却管で凝集、除去しつつエステル交換反応を行い、系内を 220 °C、1 hPa 未満にし、さらに 90 分保持することで無色のポリシロキサンを得た。なお減圧時には、24,000 Pa、22,000 Pa、20,000 Pa、18,000 Pa、16,000 Pa、14,000 Pa、12,000 Pa、10,000 Pa、8,000 Pa、6,000 Pa、4,000 Pa、2,000 Pa、1,000 Pa、500 Pa

、100 Pa 未満へと段階的に圧力が変化するように調整した。

得られたポリシロキサンの GPC 測定を行ったところ、Mw は 71001 であった。

上記ポリシロキサンの DSC 測定を行ったところ、Tg は 40.3 °C であった。TG-DTA を用いて重量減少を測定した結果、1% 重量減少温度は 352 °C であった。

得られた樹脂の物性を表 10 及び表 11 に示した。

[0151] (実施例 13)

DMDPS+BP+DPC+BPA

4,4-ジヒドロキシビフェニル 18.21 g (0.098 mol)、ビスフェノール-A 9.56 g (0.042 mol)、ジメチルジフェノキシシラン 23.70 g (0.097 mol)、ジフェニルカーボネート 9.93 g (0.046 mol)、および触媒として炭酸水素ナトリウム 12 $\mu\text{mol/mol}$ (触媒量はヒドロキノンに対する相対的なモル数) とを攪拌機を備え付けた 100 ml 四つ口フラスコに入れ、系内を窒素雰囲気化に置換した。220 °C で原料を加熱溶融し、30 分間攪拌した。

その後 130 分かけて反応系から流出するフェノールを冷却管で凝集、除去しつつエステル交換反応を行い、系内を 220 °C、1 hPa 未満にし、さらに 90 分保持することで無色のポリシロキサンを得た。なお減圧時には、70,000 Pa、53,000 Pa、24,000 Pa、22,000 Pa、20,000 Pa、18,000 Pa、16,000 Pa、14,000 Pa、12,000 Pa、10,000 Pa、8,000 Pa、6,000 Pa、4,000 Pa、2,000 Pa、1,000 Pa、500 Pa、100 Pa 未満へと段階的に圧力が変化するように調整した。

得られたポリシロキサンの GPC 測定を行ったところ、Mw は 40839 であった。

上記ポリシロキサンの DSC 測定を行ったところ、Tg は 87.5 °C であった。TG-DTA を用いて重量減少を測定した結果、1% 重量減少温度は 378 °C であった。

得られた樹脂の物性を表 10 及び表 11 に示した。

[0152] [表10]

	仕込み比(重量%)					仕込み比(mol%)					重量減少温度(°C)				500°C 重量保 持率	T _g (°C)
	DMDPS	HQ	BP	BPA	DPC	DMDPS	HQ	BP	BPA	DPC	1%	3%	5%	10%		
実施例10	49	31	0	0	20	35	49	0	0	16	307	359	385	420	62%	24.8
実施例11	40	0	44	0	16	35	0	49	0	16	333	391	409	429	77%	92.4
実施例12	44	20	0	18	18	34	35	0	15	16	352	388	406	435	71%	40.3
実施例13	38	0	30	16	16	34	0	35	15	16	378	417	443	482	76%	87.5

[表11]

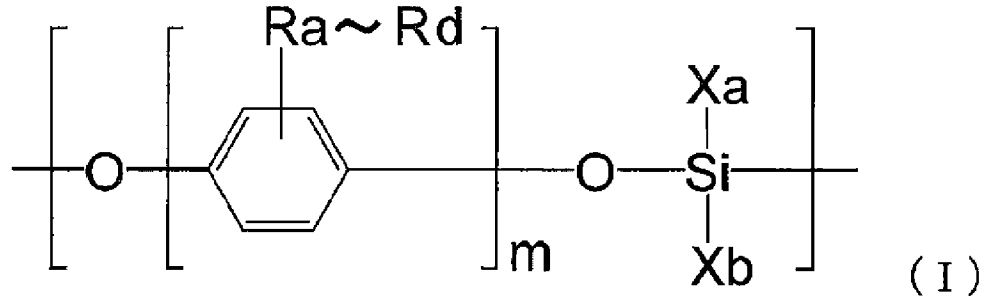
	重量減少温度(°C)				500°C重量 保持率
	1%	3%	5%	10%	
実施例10	307	359	385	420	62%
実施例11	333	391	409	429	77%
実施例12	352	388	406	435	71%
実施例13	378	417	443	482	76%
比較例1	243	328	356	393	37%
比較例2	417	458	474	486	80%

[0153] 以上のように、ジオール化合物として、ヒドロキノン系化合物を用いた実施例によれば、高耐熱性を有するポリシロキサン樹脂が得られた。そして、SiHQやSiBPは、特に高温域で重量減少が抑制されていて、熱分解が生じた際にはチャー形成される特徴が確認された。このようなSiHQ及びSiBPは、一般的なBisフェノールAのポリカーボネート樹脂等に比べて、耐熱性、及び、難燃性が高いことが確認された。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式 (I) で表される構成単位 (A) を含む熱可塑性樹脂。

[化1]



(一般式 (I) 中、

$\text{R}_a \sim \text{R}_d$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい合計炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、又は置換基を有してもよい合計炭素数 6 ~ 30 のアリール基を表し、

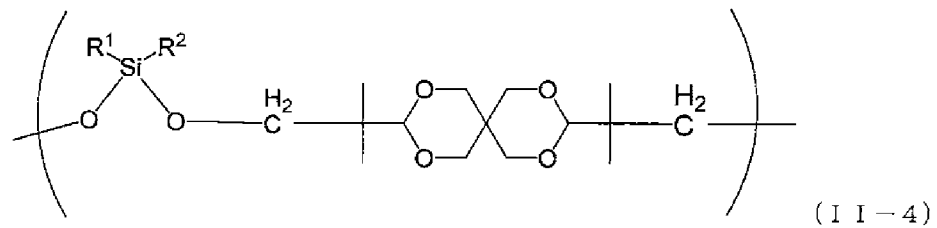
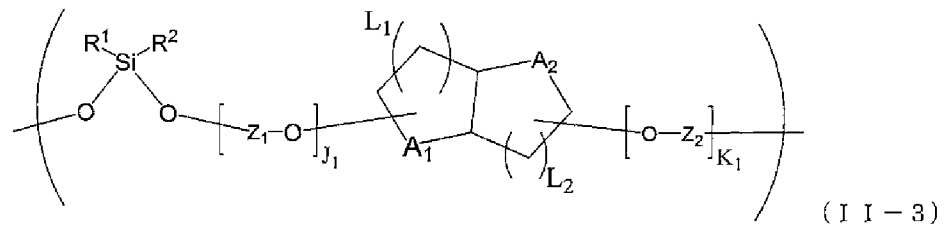
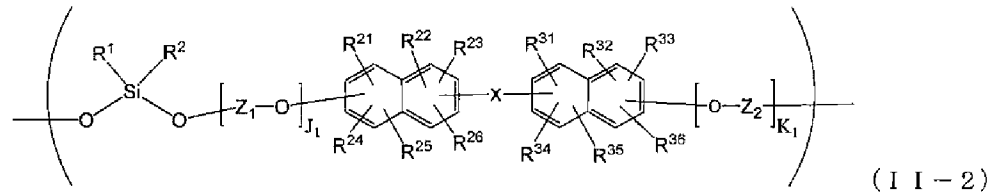
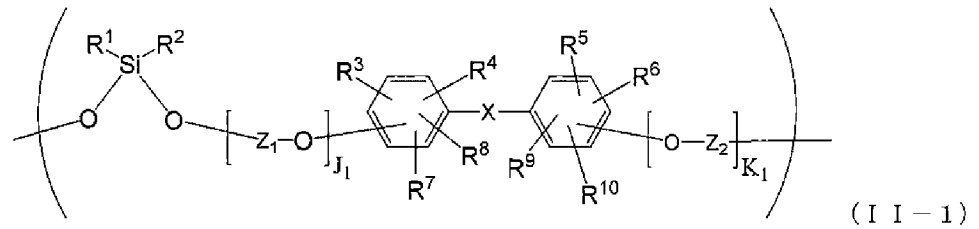
X_a 及び X_b は、それぞれ独立して、置換基を有してもよい合計炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、又は置換基を有してもよい合計炭素数 6 ~ 30 のアリール基を表し、

前記置換基が、ハロゲン、シアノ基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基のいずれかであり、

m は、1 ~ 3 の整数を表す。

[請求項2] さらに、下記一般式 (II-1) ~ (II-4) のいずれかで表される構成単位 (B-1) ~ (B-4) の少なくとも一つを含む、請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂。

[化2]



(一般式 (II-1) ~ (II-4) 中、

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、又は置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 30 のアリール基を表し、

$R^3 \sim R^{10}$ 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 及び $R^{31} \sim R^{36}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基、又は置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 30 のアリール基を示し、

Z_1 及び Z_2 は、それぞれ独立して、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基であり、

J_1 は、それぞれ独立して、0 ~ 5 の整数を表し、

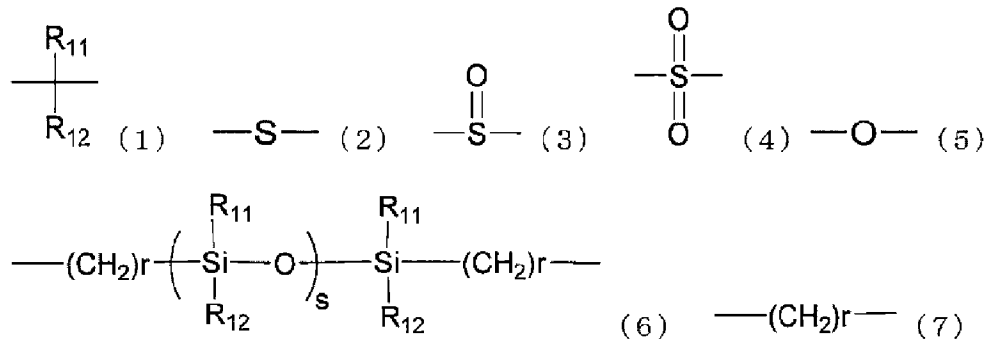
K_1 は、それぞれ独立して、0～5の整数を表し、
 前記置換基が、ハロゲン、シアノ基、アルケニル基、アルキニル基、
 アルコキシ基のいずれかであり、

A_1 及び A_2 は、それぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ のいずれかを表し、

L_1 及び L_2 は、それぞれ独立して、0～3の整数を表し、

X は、単結合であるか、又は下記式(1)～(7)で表される構造式のうちいずれかであり、

[化3]



(一般式(1)～(7)中、

R_{11} 及び R_{12} は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、又は置換基を有してもよい炭素数6～30のアリール基を表すか、あるいは、 R_{11} 及び R_{12} が互いに結合して形成する、置換基を有してもよい炭素数1～20の炭素環または複素環を表し、

前記置換基が、ハロゲン、シアノ基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基のいずれかであり、

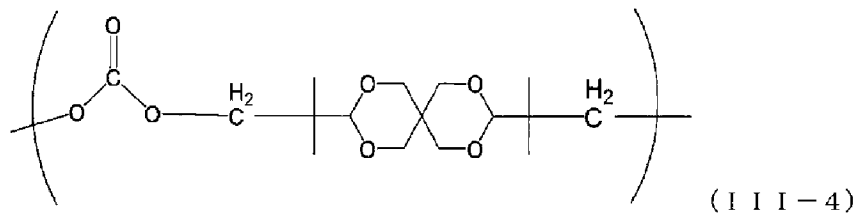
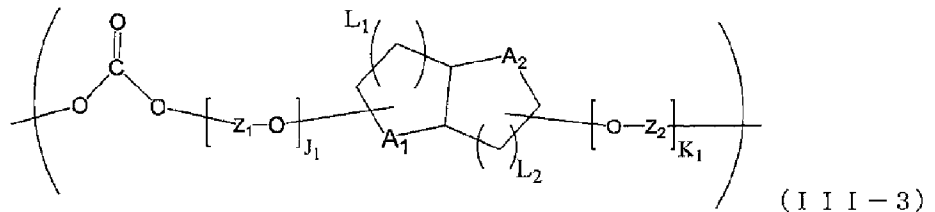
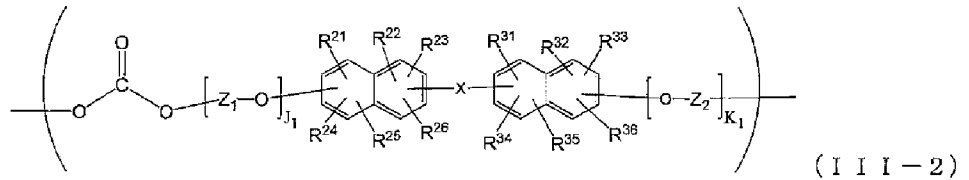
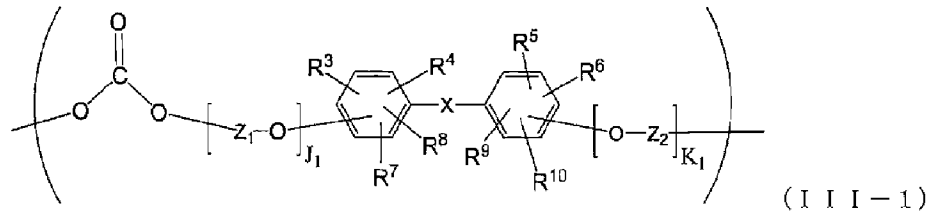
r 及び s は、それぞれ独立して、0～5000の整数を表す。)

[請求項3] 前記構成単位(A)と、前記構成単位(B-1)～(B-4)の合計とのモル比が、0.1：99.9～100：0である、請求項1に記載の熱可塑性樹脂。

[請求項4] さらに、下記一般式(III-1)～(III-4)のいずれかで

表される構成単位 (C-1) ~ (C-4) の少なくとも一つを含む、
請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂。

[化4]



(一般式 (III-1) ~ (III-4) 中、

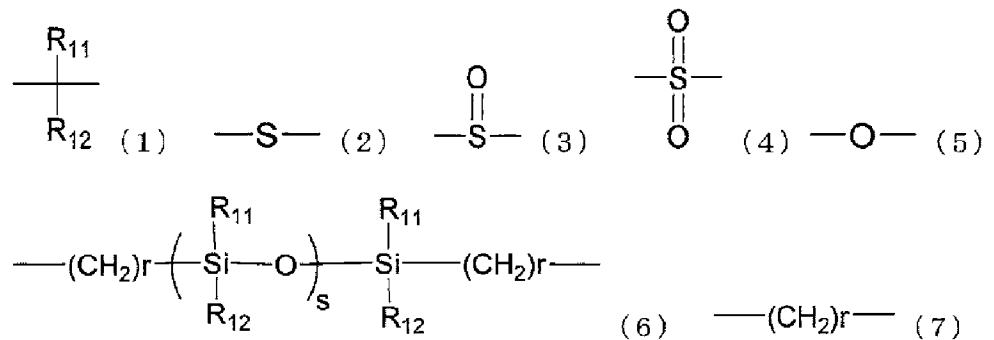
$R^3 \sim R^{10}$ 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 及び $R^{31} \sim R^{36}$ は、それぞれ独立して、
水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 5 のアル
コキシ基、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、置換
基を有してもよい炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基、又は置換基を有し
てもよい炭素数 6 ~ 30 のアリール基を示し、

Z_1 及び Z_2 は、それぞれ独立して、置換基を有してもよい炭素数
1 ~ 5 のアルキレン基であり、

前記置換基が、ハロゲン、シアノ基、アルケニル基、アルキニル基
、アルコキシ基のいずれかであり、

J₁は、それぞれ独立して、0～5の整数を表し、
 K₁は、それぞれ独立して、0～5の整数を表し、
 A₁及びA₂は、それぞれ独立して、-O-、-CH₂-のいずれかを表し、
 L₁及びL₂は、それぞれ独立して、0～3の整数を表し、
 Xは、単結合であるか、又は下記式(1)～(7)で表される構造式のうちいずれかであり、

[化5]



(一般式(1)～(7)中、

R₁₁及びR₁₂は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、又は置換基を有してもよい炭素数6～30のアリール基を表すか、あるいは、R₁₁及びR₁₂が互いに結合して形成する、置換基を有してもよい炭素数1～20の炭素環または複素環を表し、

前記置換基が、ハロゲン、シアノ基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基のいずれかであり、

r及びsは、それぞれ独立して、0～5000の整数を表す。)

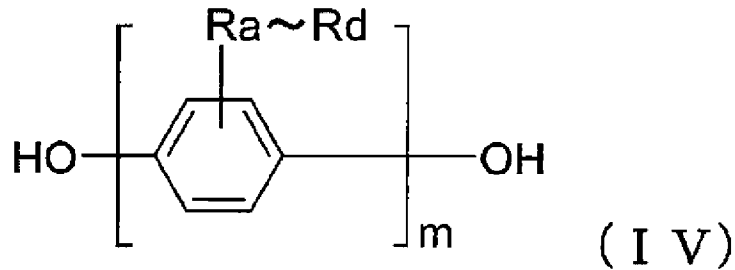
[請求項5] 前記構成単位(A)及び前記構成単位(B-1)～(B-4)の合計と、前記構成単位(C-1)～(C-4)の合計とのモル比が、0.1:99.9～100:0である、請求項4に記載の熱可塑性樹脂。

[請求項6] 前記構成単位(A)のみからなる、請求項1に記載の熱可塑性樹脂

- 。
- [請求項7] 前記一般式(1)中、 $R_a \sim R_d$ が、水素であり、 X_a 及び X_b が、メチル基である、請求項1～6のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂。
- [請求項8] ポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)が、10,000～300,000である、請求項1～7のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂。
- [請求項9] 重量平均分子量1,000以下の低分子量化合物が1重量%以下である、請求項1～8のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂。
- [請求項10] 重量平均分子量1,000以下の低分子量化合物のGPC面積比から算出された割合が1重量%以下である、請求項9に記載の熱可塑性樹脂。
- [請求項11] 1%質量減少熱分解温度が、300℃以上である、請求項1～10のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂。
- [請求項12] 500℃における重量減少割合が40%以下である、請求項1～11のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂。
- [請求項13] 請求項1～12のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂、及び、ポリカーボネート樹脂を含有する、組成物。
- [請求項14] 請求項1から12のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂を含む成形体。
- [請求項15] 請求項1～12のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂を含む、光学レンズ。
- [請求項16] 請求項13に記載の組成物を成形して得られる、光学レンズ。
- [請求項17] ジアルキルジアリールオキシシラン、ジアリールジアリールオキシシラン、及び、モノアルキルモノアリールジアリールオキシシランのいずれかであるジアリールオキシシラン化合物と、ジアルキルジアルコキシシラン、ジアリールジアルコキシシラン、及び、モノアルキルモノアリールジアルコキシシランのいずれかであるジアルコキシシラ

ン化合物との少なくともいずれかを含むオキシシラン化合物と、
 少なくとも、下記一般式（I V）で表されるジオール化合物と、
 を重合させる重合工程を有し、

[化6]



（一般式（I V）中、

$\text{R}_a \sim \text{R}_d$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい合計炭素数1～20のアルキル基、又は置換基を有してもよい合計炭素数6～30のアリール基を表し、

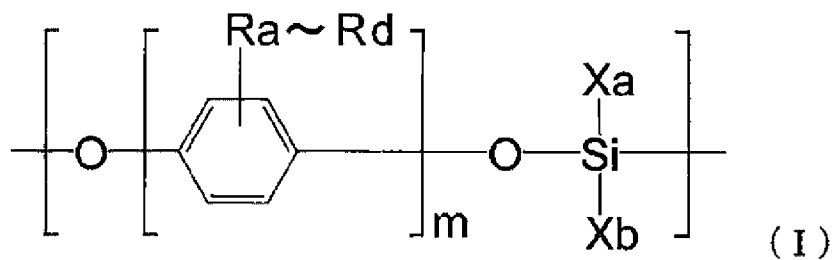
前記置換基が、ハロゲン、シアノ基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基のいずれかであり、

m は、1～3の整数を表す。）

前記重合工程において、前記オキシシラン化合物と前記ジオール化合物とを、溶融状態で減圧下、生じるアリールアルコール及び／又はアルキルアルコールを除去しながら触媒を用いて重合させ、

下記一般式（I）で表される構成単位（A）を含む熱可塑性樹脂を製造する、熱可塑性樹脂の製造方法。

[化7]



（一般式（I）中、

$R_a \sim R_d$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい合計炭素数1～20のアルキル基、又は置換基を有してもよい合計炭素数6～30のアリール基を表し、

X_a 及び X_b は、それぞれ独立して、置換基を有してもよい合計炭素数1～20のアルキル基、又は置換基を有してもよい合計炭素数6～30のアリール基を表し、

前記置換基が、ハロゲン、シアノ基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基のいずれかであり、

m は、1～3の整数を表す。）

[請求項18] 前記重合工程にて、アルカリ金属化合物及び／またはアルカリ土類金属化合物を含む触媒を用いる、請求項17に記載の熱可塑性樹脂の製造方法。

[請求項19] 前記アルカリ金属化合物及び／またはアルカリ土類金属化合物が、炭酸塩を含む、請求項18に記載の熱可塑性樹脂の製造方法。

[請求項20] 前記重合工程にて、リン化合物を含む触媒を用いる、請求項17に記載の熱可塑性樹脂の製造方法。

[請求項21] 前記リン化合物が、下記一般式(8)で表される化合物を含む、請求項20に記載の熱可塑性樹脂の製造方法。



(一般式(8)中、 R_e は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、又はアルキルアリール基を表し、複数の R_e が互いに結合して環構造を形成してもよく、

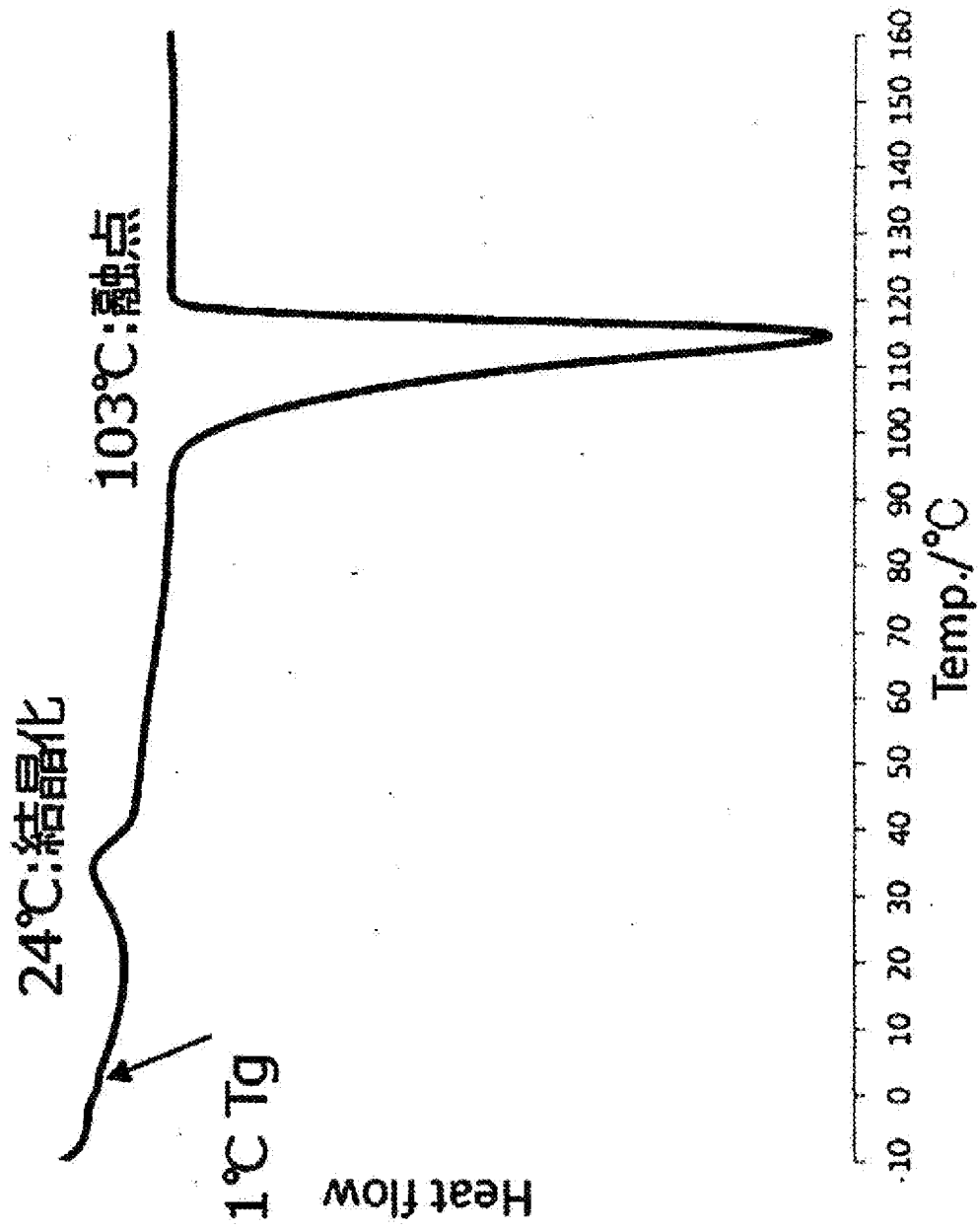
X_c は、水酸基、ハロゲン原子、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、 HCO_3 、又は BR_f4 (R_f は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、又はアリール基である)を表す。)

[請求項22] 前記熱可塑性樹脂の重量平均分子量が、10,000～300,000である、請求項17～21のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂

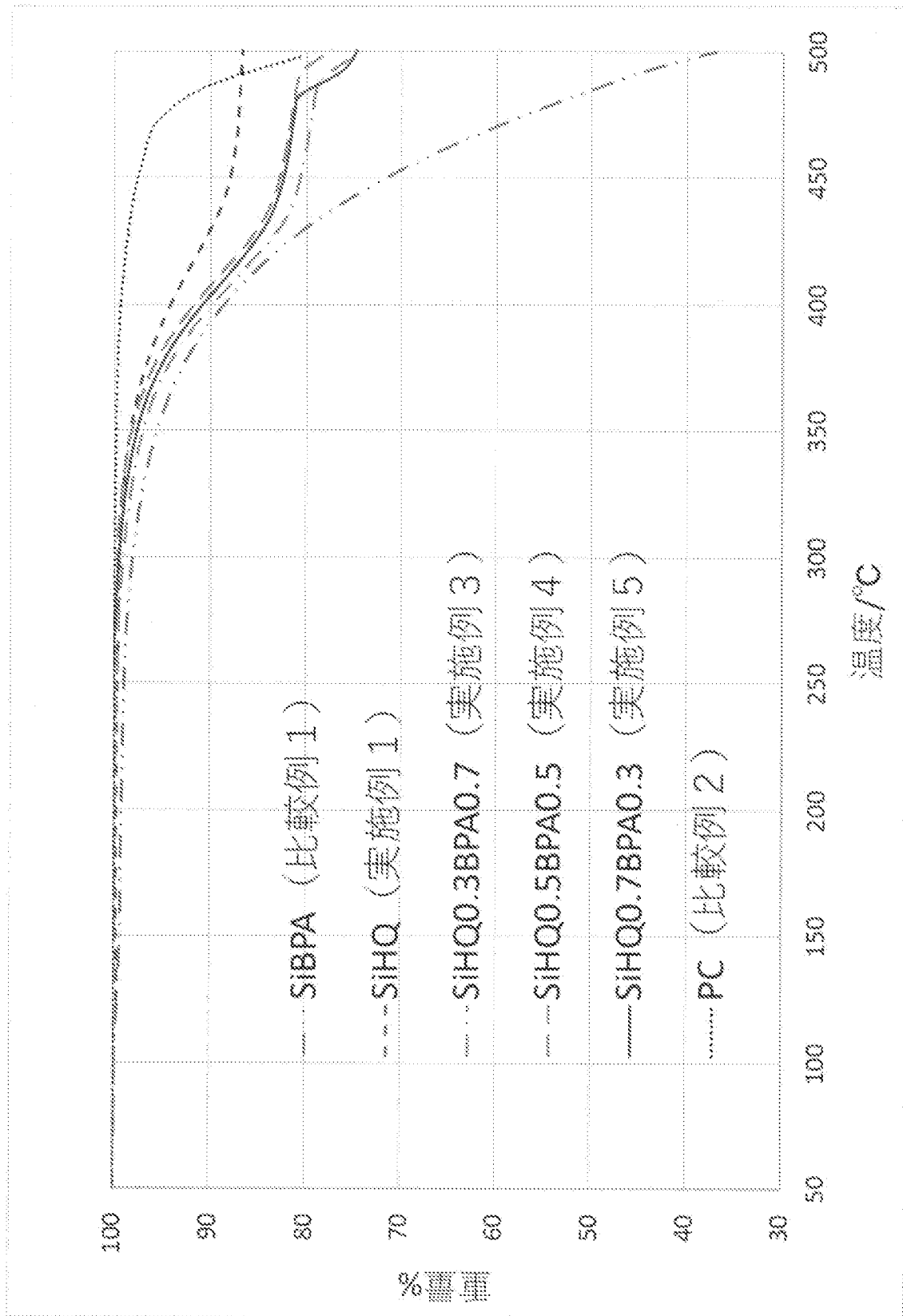
の製造方法。

- [請求項23] 前記重合工程において用いられる前記触媒の前記ジオール化合物に対する量が、モル比で $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ である、請求項17～22のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂の製造方法。
- [請求項24] 前記重合工程における反応温度が、 150°C 以上 300°C 以下の範囲である、請求項17～23のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂の製造方法。
- [請求項25] 前記重合工程において、反応圧力を $24,000\text{Pa}$ 以上から 100Pa 未満まで段階的に低下させる減圧工程をさらに有する、請求項17～24のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂の製造方法。
- [請求項26] 前記重合工程において、 100Pa 未満の圧力で前記オキシシラン化合物と前記ジオール化合物とを重合させる、請求項17～25のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂の製造方法。
- [請求項27] 前記重合工程において溶媒を使用しない、請求項17～26のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂の製造方法。
- [請求項28] 前記重合工程において用いられる、前記オキシシラン化合物のモル数と、前記ジオール化合物のモル数との比が 0.9 以上 1.2 以下である、請求項17～27のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂の製造方法。
- [請求項29] 前記重合工程において製造された熱可塑性樹脂の分子量を測定する分子量測定工程と、
前記分子量が所定の目標値よりも低い前記熱可塑性樹脂を再重合する追加重合工程をさらに有する、請求項17～28のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂の製造方法。

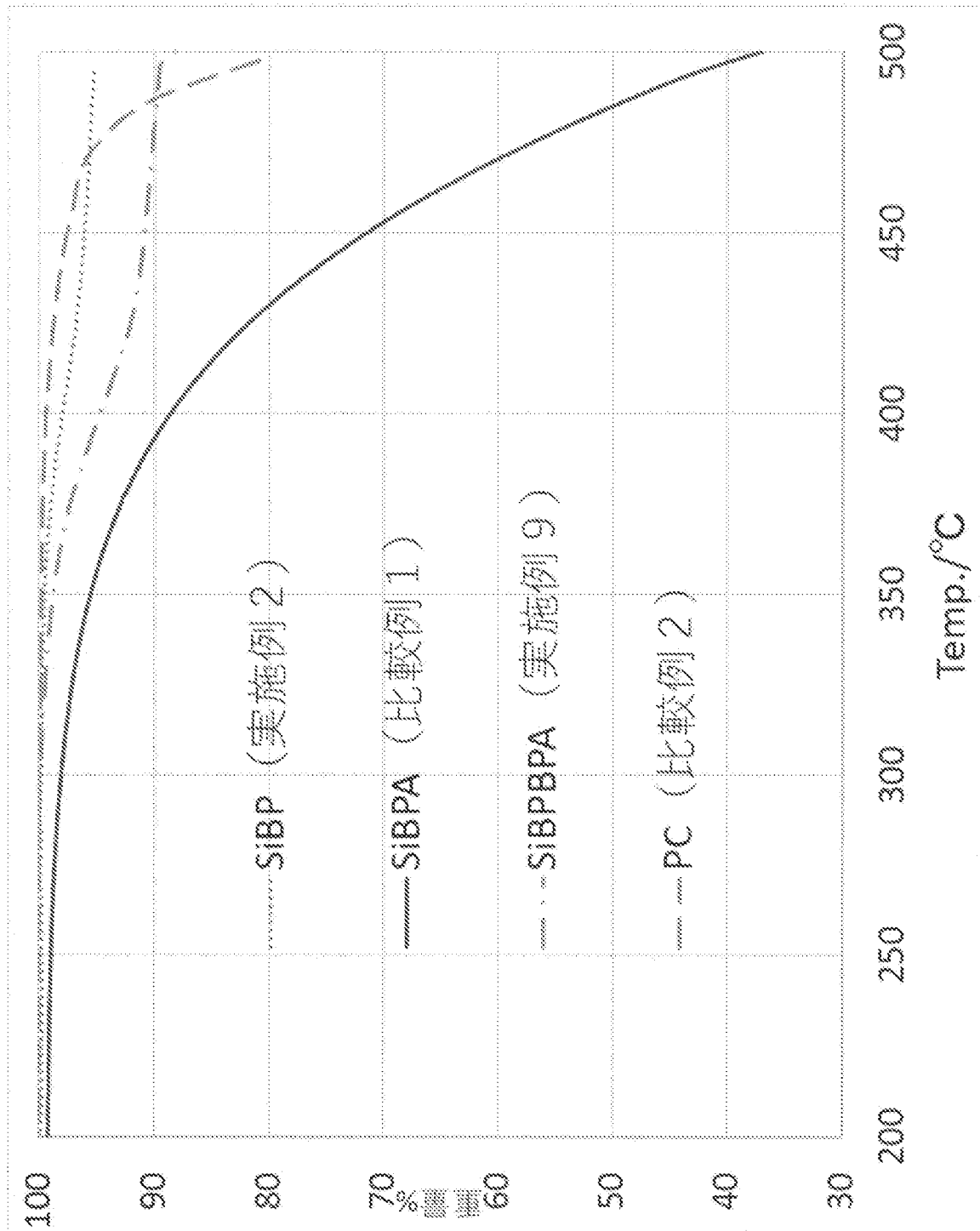
[図1]



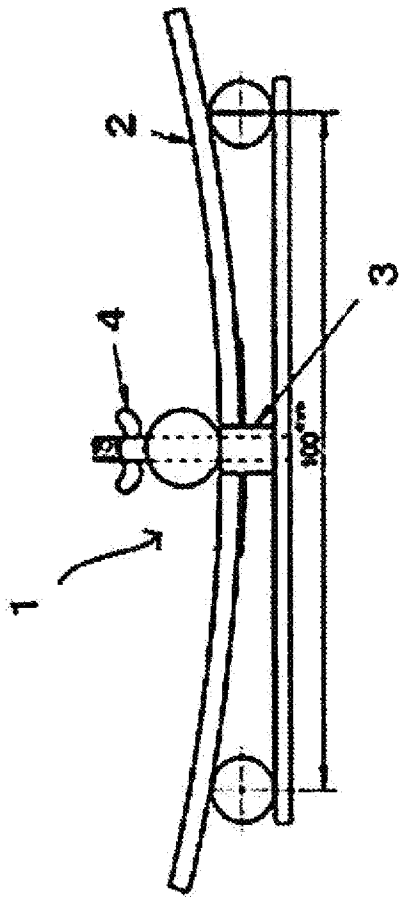
[図2]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/034678

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>C08G 64/08</i>(2006.01)i; <i>C08G 65/40</i>(2006.01)i; <i>C08G 77/52</i>(2006.01)i; <i>C08L 69/00</i>(2006.01)i; <i>C08L 83/14</i>(2006.01)i; <i>G02B 1/04</i>(2006.01)i FI: C08G77/52; C08L69/00; C08G64/08; C08L83/14; C08G65/40; G02B1/04</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G64/00-65/48; C08G77/00-77/62; C08L69/00-71/14; C08L83/00-83/16; G02B1/04		
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 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	W. R. Dunnivant, R. A. Markle, P. B. Stickney, J. E. Curry, J. D. Byrd. Synthesis of polyaryloxysilanes by melt-polymerizing dianilino- and diphenoxysilanes with aromatic diols. Journal of Polymer Science. 1967, Part A-1: vol. 5, 707-724 Polymer Preparation, tables I, II, IV, V	1-3, 5-14, 17, 18, 22-28
Y		19-21, 29
A		4, 15, 16
X	JP 3-47842 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 28 February 1991 (1991-02-28) claims, page 5, lower right column, lines 10-13, page 6, lower right column, lines 3, 4, examples	1-3, 5-8, 13, 14
A		4, 9-12, 15-29
X	WO 01/30787 A1 (JAPAN, REPRESENTED BY THE DIRECTOR OF THE AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 03 May 2001 (2001-05-03) claims, page 11, line 3 to page 12, line 21	1-3, 5-8, 13, 14
A		4, 9-12, 15-29
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 25 November 2021		Date of mailing of the international search report 14 December 2021
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

International application No.

PCT/JP2021/034678

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 4026827 A (DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT) 31 May 1977 (1977-05-31) claims, column 2, lines 31-57, examples 4-6	1-3, 5, 6, 8, 13, 14 4, 7, 9-12, 15-29
Y	JP 39-6400 B1 (FARBENFABRIKEN BAYER AG) 04 May 1964 (1964-05-04) claims, page 1, left column, line 1 to page 2, left column, line 37	19, 29
Y	JP 2016-532733 A (COVESTRO DEUTSCHLAND AG) 20 October 2016 (2016-10-20) claims	20, 21
P, X P, A	WO 2020/196343 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO, INC.) 01 October 2020 (2020-10-01) claims, examples A-27 to A-30	1, 3-19, 22-28 2, 20, 21, 29

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/034678

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	3-47842	A	28 February 1991	US 5041514 A claims, examples	
WO	01/30787	A1	03 May 2001	JP 2001-122969 A US 6753401 B1 claims, column 6, line 20 to column 7, line 7 JP 2001-122970 A	
US	4026827	A	31 May 1977	DE 2003237 A	
JP	39-6400	B1	04 May 1964	(Family: none)	
JP	2016-532733	A	20 October 2016	US 2016/0244559 A1 claims KR 10-2016-0067854 A CN 105829396 A	
WO	2020/196343	A1	01 October 2020	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 64/08(2006.01)i; C08G 65/40(2006.01)i; C08G 77/52(2006.01)i; C08L 69/00(2006.01)i; C08L 83/14(2006.01)i; G02B 1/04(2006.01)i FI: C08G77/52; C08L69/00; C08G64/08; C08L83/14; C08G65/40; G02B1/04</p>																										
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08G64/00-65/48; C08G77/00-77/62; C08L69/00-71/14; C08L83/00-83/16; G02B1/04</p> <p>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</p> <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 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table> <p>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） CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021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 - 2021年																									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年																									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年																									
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y A</td> <td>W. R. Dunnavant, R. A. Markle, P. B. Stickney, J. E. Curry, J. D. Byrd, Synthesis of polyaryloxysilanes by melt-polymerizing dianilino- and diphenoxysilanes with aromatic diols, Journal of Polymer Science, 1967, Part A-1: Vol. 5, 707-724 Polymer Preparation, Table I, TableII, Table IV, Table V</td> <td>1-3, 5-14, 17, 18, 22-28 19-21, 29 4, 15, 16</td> </tr> <tr> <td>X A</td> <td>JP 3-47842 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 28.02.1991 (1991-02-28) 特許請求の範囲, 第5頁右下欄第10-13行, 第6頁右下欄第3-4行, 実施例</td> <td>1-3, 5-8, 13, 14 4, 9-12, 15-29</td> </tr> <tr> <td>X A</td> <td>WO 01/30787 A1 (工業技術院長が代表する日本国) 03.05.2001 (2001-05-03) 請求の範囲, 第11頁第3行-第12頁第21行</td> <td>1-3, 5-8, 13, 14 4, 9-12, 15-29</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</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</td> </tr> <tr> <td>"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"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></td> </tr> </table>			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 Y A	W. R. Dunnavant, R. A. Markle, P. B. Stickney, J. E. Curry, J. D. Byrd, Synthesis of polyaryloxysilanes by melt-polymerizing dianilino- and diphenoxysilanes with aromatic diols, Journal of Polymer Science, 1967, Part A-1: Vol. 5, 707-724 Polymer Preparation, Table I, TableII, Table IV, Table V	1-3, 5-14, 17, 18, 22-28 19-21, 29 4, 15, 16	X A	JP 3-47842 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 28.02.1991 (1991-02-28) 特許請求の範囲, 第5頁右下欄第10-13行, 第6頁右下欄第3-4行, 実施例	1-3, 5-8, 13, 14 4, 9-12, 15-29	X A	WO 01/30787 A1 (工業技術院長が代表する日本国) 03.05.2001 (2001-05-03) 請求の範囲, 第11頁第3行-第12頁第21行	1-3, 5-8, 13, 14 4, 9-12, 15-29	* 引用文献のカテゴリー	"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	"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	"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	"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	"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	"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）	"&" 同一パテントファミリー文献	"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	
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 Y A	W. R. Dunnavant, R. A. Markle, P. B. Stickney, J. E. Curry, J. D. Byrd, Synthesis of polyaryloxysilanes by melt-polymerizing dianilino- and diphenoxysilanes with aromatic diols, Journal of Polymer Science, 1967, Part A-1: Vol. 5, 707-724 Polymer Preparation, Table I, TableII, Table IV, Table V	1-3, 5-14, 17, 18, 22-28 19-21, 29 4, 15, 16																								
X A	JP 3-47842 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 28.02.1991 (1991-02-28) 特許請求の範囲, 第5頁右下欄第10-13行, 第6頁右下欄第3-4行, 実施例	1-3, 5-8, 13, 14 4, 9-12, 15-29																								
X A	WO 01/30787 A1 (工業技術院長が代表する日本国) 03.05.2001 (2001-05-03) 請求の範囲, 第11頁第3行-第12頁第21行	1-3, 5-8, 13, 14 4, 9-12, 15-29																								
* 引用文献のカテゴリー	"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																									
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	"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																									
"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	"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																									
"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）	"&" 同一パテントファミリー文献																									
"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																										
国際調査を完了した日	25. 11. 2021	国際調査報告の発送日	14. 12. 2021																							
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）	佐藤 のぞみ 4J 4513 電話番号 03-3581-1101 内線 3457																							

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 A	US 4026827 A (DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT) 31.05.1977 (1977 - 05 - 31) 特許請求の範囲, 第2欄第31-57行, 実施例4-6	1-3, 5, 6, 8, 13, 14 4, 7, 9-12, 15-29
Y	JP 39-6400 B1 (ファルベンフアブリケンバイエル アクチエンゲゼルシャフト) 04.05.1964 (1964 - 05 - 04) 特許請求の範囲, 第1頁左欄第1行-第2頁左欄第37行	19, 29
Y	JP 2016-532733 A (コベストロ、ドイチュラント、アクチエンゲゼルシャフト) 20.10.2016 (2016 - 10 - 20) 特許請求の範囲	20, 21
P, X P, A	WO 2020/196343 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 01.10.2020 (2020 - 10 - 01) 請求の範囲, 実施例A-27~実施例A-30	1, 3-19, 22-28 2, 20, 21, 29

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/JP2021/034678

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 3-47842 A	28.02.1991	US 5041514 A 特許請求の範囲, 実施例	
WO 01/30787 A1	03.05.2001	JP 2001-122969 A US 6753401 B1 特許請求の範囲, 第6欄第20行-第7欄第7行 JP 2001-122970 A	
US 4026827 A	31.05.1977	DE 2003237 A	
JP 39-6400 B1	04.05.1964	(ファミリーなし)	
JP 2016-532733 A	20.10.2016	US 2016/0244559 A1 特許請求の範囲 KR 10-2016-0067854 A CN 105829396 A	
WO 2020/196343 A1	01.10.2020	(ファミリーなし)	