



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I853824 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：108123410

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 07 月 03 日

(51)Int. Cl. : C08G77/448 (2006.01)

C08K5/103 (2006.01)

(30)優先權：2018/07/03 日本

2018-127091

(71)申請人：日本商出光興產股份有限公司 (日本) IDEMITSU KOSAN CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：岡本義生 OKAMOTO, YOSHIO (JP)；茂木靖浩 MOGI, YASUHIRO (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201331293A1

TW 201500450A

TW 201731952A

審查人員：吳志明

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：1 共 43 頁

(54)名稱

聚碳酸酯系樹脂組合物及其成形體

(57)摘要

本發明之聚碳酸酯系樹脂組合物包含：聚碳酸酯系樹脂(S)，其含有 1 ~ 100 質量%之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A)，該聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A)包含含有特定之重複單元之聚碳酸酯嵌段(A-1)、及含有特定之重複單元之聚有機矽氧烷嵌段(A-2)；及脫模劑(B)，其相對於上述聚碳酸酯系樹脂(S)100 質量份而含有 0.05 ~ 0.5 質量份；且上述共聚物(A)包含：聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(Ax)，其之聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之平均鏈長為 20 ~ 65；及聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(Ay)，其之上述聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之平均鏈長較上述共聚物(Ax)之平均鏈長長 10 以上。



公告本

I853824

【發明摘要】

【中文發明名稱】

聚碳酸酯系樹脂組合物及其成形體

【中文】

本發明之聚碳酸酯系樹脂組合物包含：聚碳酸酯系樹脂(S)，其含有1～100質量%之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A)，該聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A)包含含有特定之重複單元之聚碳酸酯嵌段(A-1)、及含有特定之重複單元之聚有機矽氧烷嵌段(A-2)；及脫模劑(B)，其相對於上述聚碳酸酯系樹脂(S)100質量份而含有0.05～0.5質量份；且上述共聚物(A)包含：聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A_x)，其之聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之平均鏈長為20～65；及聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A_y)，其之上述聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之平均鏈長較上述共聚物(A_x)之平均鏈長長10以上。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

聚碳酸酯系樹脂組合物及其成形體

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種聚碳酸酯系樹脂組合物及其成形體。

【先前技術】

【0002】 聚碳酸酯系樹脂之耐衝擊性、耐熱性及透明性等優異，因此有效利用該特徵，將其用作電氣電子領域、汽車領域等中之各種零件之材料。根據使用該等零件之情形，有時要求滑動性。該方面例如於單獨之由雙酚A形成之聚碳酸酯系樹脂中存在滑動性變差之傾向，嘗試進行滑動性之改良。作為添加有滑動性改良劑之聚碳酸酯系樹脂組合物，例如已知有：與聚四氟乙烯之樹脂組合物(專利文獻1)、與聚苯樹脂之樹脂組合物(專利文獻2)。

【0003】 聚碳酸酯-聚有機矽氧烷(以下，有時簡記為PC-POS)共聚物作為耐衝擊性或阻燃性優異之聚碳酸酯樹脂為人所知(參照專利文獻3)。

先前技術文獻

專利文獻

【0004】 [專利文獻1]日本專利特開平07-228763號公報

[專利文獻2]日本專利特開2007-023094號公報

[專利文獻3]日本專利特開2010-037495號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0005】如專利文獻1及2所記載那樣，僅憑少量添加滑動性改良劑，滑動性之改善效果並不充分，另一方面，若使添加量增加，則會產生聚碳酸酯系樹脂本來所具有之拉伸特性等優異之機械特性降低，或由於長時間之使用而造成滑動性降低等問題。於專利文獻3所記載之聚碳酸酯系樹脂組合物中，尚未能滿足該滑動性。

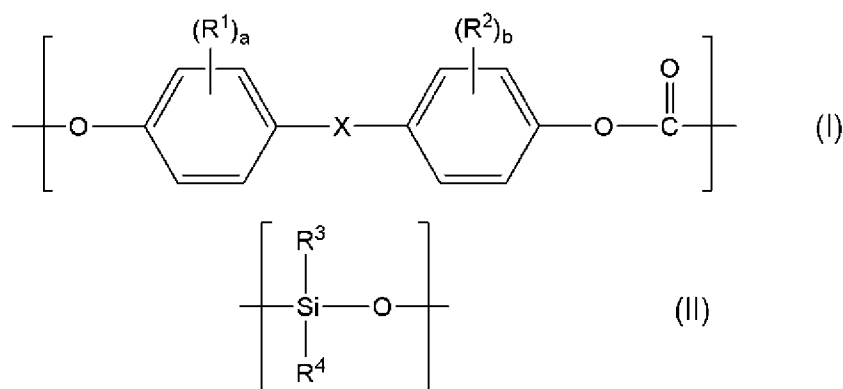
本發明所欲解決之問題係獲得具有更優異之滑動性之聚碳酸酯系樹脂組合物及其成形體。

[解決問題之技術手段]

【0006】本發明人等發現具有特定結構、與特定鏈長之組合的聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物、以及具有特定化合物之聚碳酸酯系樹脂組合物並不損及其他物性值地具有優異之滑動特性。本發明係關於下述之[1]至[10]。

【0007】[1]一種聚碳酸酯系樹脂組合物，其包含：聚碳酸酯系樹脂(S)，其含有1質量%以上100質量%以下之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A)，該聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A)包含含有下述通式(I)所表示之重複單元之聚碳酸酯嵌段(A-1)及含有下述通式(II)所表示之重複單元之聚有機矽氧烷嵌段(A-2)；及脫模劑(B)，其相對於上述聚碳酸酯系樹脂(S)100質量份而含有0.05質量份以上0.5質量份以下；且上述聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A)包含：聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A_x)，其之聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之平均鏈長為20以上65以下；及聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A_y)，其之上述聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之平均鏈長較上述聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A_x)之平均鏈長而言長10以上。

[化1]



[式中， R^1 及 R^2 分別獨立地表示鹵素原子、碳數1～6之烷基或碳數1～6之烷氧基。 X 表示單鍵、碳數1～8之伸烷基、碳數2～8之亞烷基、碳數5～15之伸環烷基、碳數5～15之亞環烷基、第二基、碳數7～15之芳基伸烷基、碳數7～15之芳基亞烷基、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 或 $-\text{CO}-$ 。 R^3 及 R^4 分別獨立地表示氫、鹵素原子、碳數1～6之烷基、碳數1～6之烷氧基或碳數6～12之芳基。 a 及 b 分別獨立地表示0～4之整數]。

[2]如上述[1]所記載之聚碳酸酯系樹脂組合物，其中上述聚碳酸酯系樹脂(S)包含1質量%以上99質量%以下之含有上述聚碳酸酯嵌段(A-1)之聚碳酸酯系樹脂(A')。

[3]如上述[1]或[2]所記載之聚碳酸酯系樹脂組合物，其中上述聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A)中之上述聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之含有率為0.1質量%以上45質量%以下。

[4]如上述[1]至[3]中任一項所記載之聚碳酸酯系樹脂組合物，其中上述聚碳酸酯系樹脂(S)中之上述聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之含有率為0.1質量%以上10質量%以下。

【0008】 [5]如上述[1]至[4]中任一項所記載之聚碳酸酯系樹脂組合物，其中上述聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A)之黏度平均分子量為9,000以上50,000以下。

[6]如上述[1]至[5]中任一項所記載之聚碳酸酯系樹脂組合物，其中上述聚碳酸酯系樹脂(S)之黏度平均分子量為9,000以上50,000以下。

[7]如上述[1]至[6]中任一項所記載之聚碳酸酯系樹脂組合物，其中上述聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(Ay)中之上述聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之鏈長為30以上500以下。

[8]如上述[1]至[7]中任一項所記載之聚碳酸酯系樹脂組合物，其中上述聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A)中之上述聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之平均鏈長為20以上500以下。

[9]如上述[1]至[8]中任一項所記載之聚碳酸酯系樹脂組合物，其中上述脫模劑(B)係季戊四醇與脂肪族羧酸之全酯。

[10]一種成形體，其係對如上述[1]至[9]中任一項所記載之聚碳酸酯系樹脂組合物進行成形而成者。

[發明之效果]

【0009】 根據本發明，可獲得一種聚碳酸酯系樹脂組合物及其成形體，其不損及聚碳酸酯系樹脂所具有之優異之物性地使滑動特性得到改良。

【圖式簡單說明】

【0010】

圖1係測定本發明之實施例1中之動摩擦力之圖表。

【實施方式】

【0011】 以下，對本發明之聚碳酸酯系樹脂組合物及其成形體詳細地進行說明。本說明書中，可任意地採用較佳之規定，較佳者彼此之組合可謂更佳。本說明書中，「XX～YY」之記載表示「XX以上YY以下」。

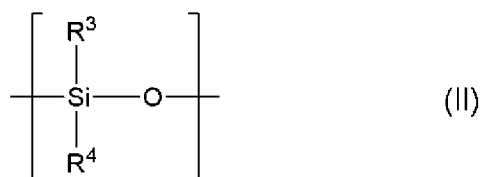
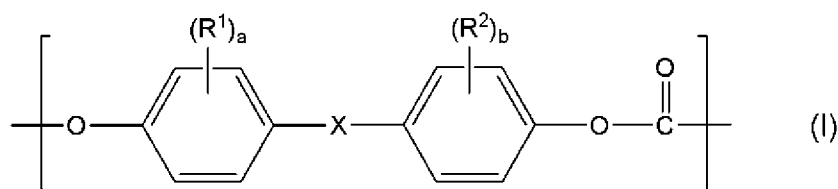
【0012】 本發明之聚碳酸酯系樹脂組合物包含：聚碳酸酯系樹脂(S)，其含有1質量%以上100質量%以下之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A)，該聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A)包含含有特定之重複單元之聚碳酸酯嵌段(A-1)及含有以特定結構表示之重複單元之聚有機矽氧烷嵌段(A-2)；及脫模劑(B)，其相對於上述聚碳酸酯系樹脂(S)100質量份而含有0.05質量份以上0.5質量份以下；且上述聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A)包含：聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A_x)，其之聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之平均鏈長為20以上65以下；及聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A_y)，其之聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之平均鏈長較上述聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A_x)之平均鏈長而言長10以上。

【0013】

<聚碳酸酯系樹脂(S)>

構成本發明之樹脂組合物之聚碳酸酯系樹脂(S)包含1質量%以上100質量%以下之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A)，該聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A)包含含有下述通式(I)所表示之重複單元之聚碳酸酯嵌段(A-1)及含有下述通式(II)所表示之重複單元之聚有機矽氧烷嵌段(A-2)。

[化2]



【0014】 [式中，R¹及R²分別獨立地表示鹵素原子、碳數1~6之烷

基或碳數1~6之烷氧基。X表示單鍵、碳數1~8之伸烷基、碳數2~8之亞烷基、碳數5~15之伸環烷基、碳數5~15之亞環烷基、苐二基、碳數7~15之芳基伸烷基、碳數7~15之芳基亞烷基、-S-、-SO-、-SO₂-、-O-或-CO-。R³及R⁴分別獨立地表示氫、鹵素原子、碳數1~6之烷基、碳數1~6之烷氧基或碳數6~12之芳基。a及b分別獨立地表示0~4之整數]。

【0015】 上述通式(I)中，作為R¹及R²所分別獨立地表示之鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、及碘原子。

作為R¹及R²所分別獨立地表示之烷基，可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、各種丁基(所謂「各種」，係指包含直鏈狀及所有支鏈狀者。以下，說明書中同樣如此)、各種戊基、及各種己基。作為R¹及R²所分別獨立地表示之烷氧基，可列舉具有上述烷基作為烷基部位者。

【0016】 作為X所表示之伸烷基，例如可列舉：亞甲基、伸乙基、三亞甲基、四亞甲基、六亞甲基等，較佳為碳數1~5之伸烷基。作為X所表示之亞烷基，可列舉：亞乙基、亞異丙基等。作為X所表示之伸環烷基，可列舉：環戊烷二基或環己烷二基、環辛烷二基等，較佳為碳數5~10之伸環烷基。作為X所表示之亞環烷基，例如可列舉：亞環己基、3,5,5-三甲基亞環己基、2-亞金剛烷基等，較佳為碳數5~10之亞環烷基，更佳為碳數5~8之亞環烷基。作為X所表示之芳基伸烷基之芳基部位，可列舉：苯基、萘基、聯苯基、蒽基等成環碳數6~14之芳基，作為伸烷基，可列舉上述之伸烷基。作為X所表示之芳基亞烷基之芳基部位，可列舉苯基、萘基、聯苯基、蒽基等成環碳數6~14之芳基，作為亞烷基，可列舉上述之亞烷基。

【0017】 a及b分別獨立地表示0~4之整數，較佳為0~2，更佳為0

或1。

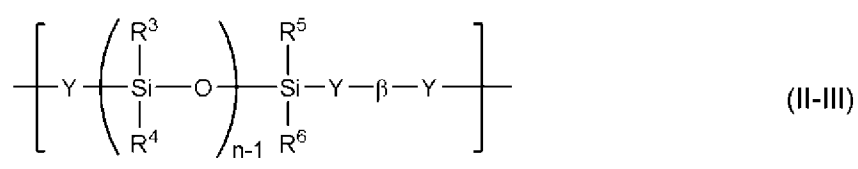
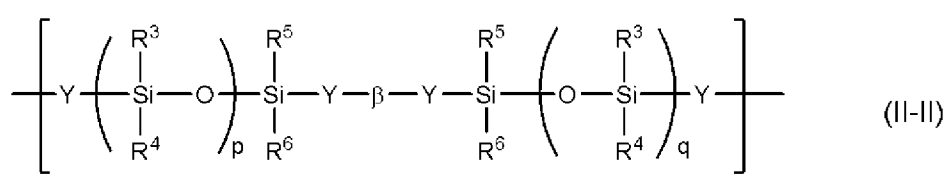
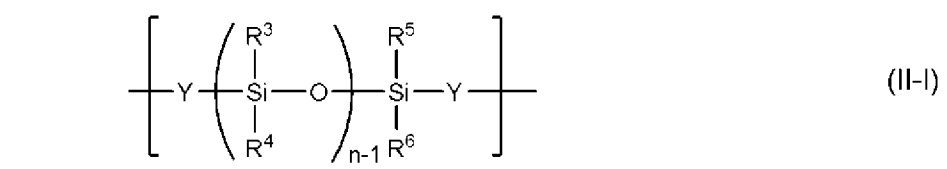
其中，較佳為a及b為0，X為單鍵或碳數1～8之伸烷基者，或a及b為0，X為碳數3之伸烷基，尤其是亞異丙基者。

【0018】 上述通式(II)中，作為R³或R⁴所表示之鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、及碘原子。作為R³或R⁴所表示之烷基，可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、各種丁基、各種戊基、及各種己基。作為R³或R⁴所表示之烷氧基，可列舉烷基部位為上述烷基之情形。作為R³或R⁴所表示之芳基，可列舉：苯基、萘基等。

R³及R⁴均較佳為氫原子、碳數1～6之烷基、碳數1～6之烷氧基或碳數6～12之芳基，更佳為此兩者均為甲基。

【0019】 含有上述通式(II)所表示之重複單元之聚有機矽氧烷嵌段(A-2)，更具體而言，較佳為具有下述通式(II-I)～(II-III)所表示之單元。

[化3]



【0020】 [式中，R³～R⁶分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、碳數1～6之烷基、碳數1～6之烷氧基或碳數6～12之芳基，複數個R³～R⁶相互可相同亦可不同。Y表示-R⁷O-、-R⁷COO-、-R⁷NH-、-R⁷NR⁸-、-COO-、

-S-、-R⁷COO-R⁹-O-、或-R⁷O-R¹⁰-O-，複數個Y相互可相同亦可不同。上述R⁷表示單鏈、直鏈、支鏈或者環狀伸烷基、經芳基取代之伸烷基、經取代或未經取代之伸芳基、或二伸芳基。R⁸表示烷基、烯基、芳基、或芳烷基。R⁹表示二伸芳基。R¹⁰表示直鏈、支鏈或者環狀伸烷基、或二伸芳基。β表示源自二異氰酸酯化合物之2價基、或源自二羧酸或者二羧酸之鹵化物之2價基。n表示聚有機矽氧烷之平均鏈長，n-1、及p與q分別表示聚有機矽氧烷單元之重複數，為1以上之整數，p與q之和為n-2]。

【0021】作為R³~R⁶所分別獨立地表示之鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、及碘原子。作為R³~R⁶所分別獨立地表示之烷基，可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、各種丁基、各種戊基、及各種己基。作為R³~R⁶所分別獨立地表示之烷氧基，可列舉烷基部位為上述烷基之情形。作為R³~R⁶所分別獨立地表示之芳基，可列舉：苯基、萘基等。

作為R³~R⁶，均較佳為氫原子、碳數1~6之烷基、碳數1~6之烷氧基或碳數6~12之芳基。

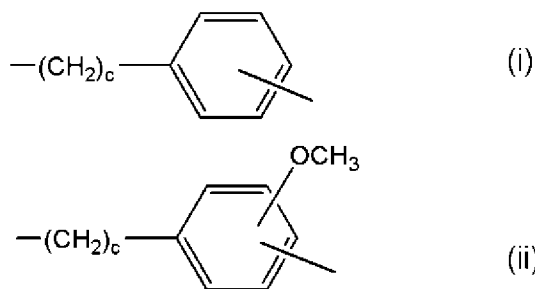
較佳為通式(II-I)、(II-II)及/或(II-III)中之R³~R⁶均為甲基。

【0022】作為Y所表示之-R⁷O-、-R⁷COO-、-R⁷NH-、-R⁷NR⁸-、-R⁷COO-R⁹-O-、或-R⁷O-R¹⁰-O-中之R⁷所表示之直鏈或支鏈伸烷基，可列舉碳數1~8之伸烷基，較佳為可列舉碳數1~5之伸烷基。作為R⁷所表示之環狀伸烷基，可列舉碳數5~15之伸環烷基，較佳為可列舉碳數5~10之伸環烷基。

【0023】作為R⁷所表示之經芳基取代之伸烷基，亦可於芳香環上具有如烷氧基、烷基之類之取代基，作為其具體之結構，例如可表示為下述之通式(i)或(ii)之結構。此處，於R⁷表示經芳基取代之伸烷基之情形時，

伸烷基鍵結於Si上。

[化4]



(式中，c表示正整數，通常為1～6之整數)

【0024】所謂 R^7 、 R^9 及 R^{10} 所表示之二伸芳基，係兩個伸芳基直接、或經由二價有機基連結之基，具體而言係具有 $-Ar^1-W-Ar^2-$ 所表示之結構之基。此處， Ar^1 及 Ar^2 表示伸芳基，W表示單鍵、或2價有機基。W所表示之2價有機基例如為亞異丙基、亞甲基、二亞甲基、三亞甲基。

作為 R^7 、 Ar^1 及 Ar^2 所表示之伸芳基，可列舉：伸苯基、伸萘基、聯伸苯基、伸蒽基等成環碳數6～14之伸芳基。該等伸芳基亦可具有烷氧基、烷基等任意之取代基。

【0025】作為 R^8 所表示之烷基，可列舉碳數1～8，較佳為1～5之直鏈或支鏈者。作為 R^8 所表示之烯基，可列舉碳數2～8，較佳為2～5之直鏈或支鏈者。作為 R^8 所表示之芳基，可列舉：苯基、萘基等。作為 R^8 所表示之芳烷基，可列舉：苯基甲基、苯基乙基等。

R^{10} 所表示之直鏈、支鏈或者環狀伸烷基與 R^7 同樣。

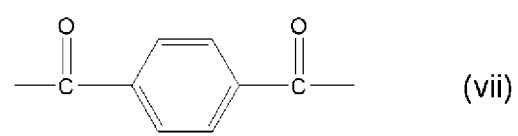
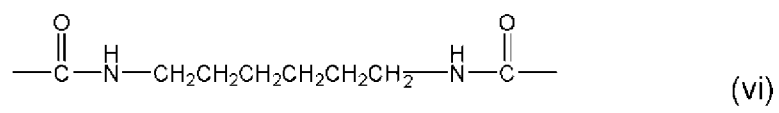
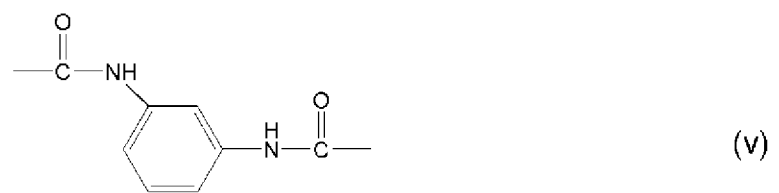
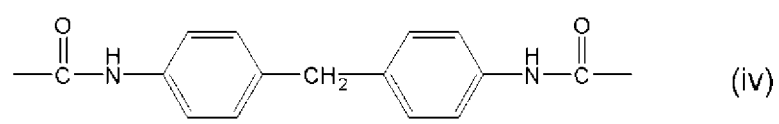
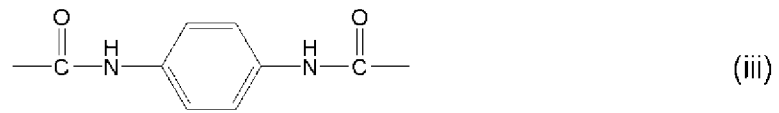
【0026】作為Y，較佳為 $-R^7O-$ ， R^7 為經芳基取代之伸烷基，尤其是具有烷基之酚系化合物之殘基，更佳為源自烯丙基苯酚之有機殘基或源自丁香酚之有機殘基。

再者，關於式(II-II)中之p及q，較佳為 $p=q$ 。

β表示源自二異氰酸酯化合物之2價基或源自二羧酸或二羧酸之鹵化物的2價基，例如可列舉以下之通式(iii)～(vii)所表示之2價基。

【0027】

[化5]



【0028】 PC-POS 共聚物(A)中之聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之平均鏈長n較佳為20以上500以下。式(II-I)及(II-III)中之n為20以上500以下，於(II-II)之情形時，p與q之和加上2後所得到之數為上述範圍。該平均鏈長係藉由核磁共振(NMR)測定而算出。若聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A)之平均鏈長為20以上500以下，則最終所獲得之聚碳酸酯系樹脂組合物之耐衝擊性或透明性等優異，且可獲得優異之滑動穩定性。

【0029】 聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之平均鏈長更佳為30以上，進而較佳為40以上，進而更佳為45以上，特佳為50以上，且更佳為300以下，進而較佳為100以下，進而更佳為80以下，特佳為60以下。

【0030】 本發明之樹脂組合物所含之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物

(A)需要包含聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之平均鏈長為20以上65以下之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(Ax)、與聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之平均鏈長較上述聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(Ax)之平均鏈長而言長10以上之(Ay)之2種。

PC-POS共聚物(Ax)、與PC-POS共聚物(Ay)分別於鏈長範圍之方面不同，其他結構等如上述關於PC-POS共聚物(A)所述。藉由包含鏈長範圍不同之PC-POS共聚物(Ax)及(Ay)之2種，能夠於樹脂組合物中含有脫模劑時，獲得優異之滑動特性。

【0031】 PC-POS共聚物(Ax)之平均鏈長更佳為25以上，進而較佳為30以上，進而更佳為35以上，且更佳為50以下，進而較佳為45以下，進而更佳為40以下。

【0032】 PC-POS共聚物(Ay)之平均鏈長需要較PC-POS共聚物(Ax)之平均鏈長而言長10以上。藉由使PC-POS共聚物(Ay)之平均鏈長滿足上述需求，可製成具有優異之滑動特性之PC系樹脂組合物。

PC-POS共聚物(Ay)之平均鏈長較PC-POS共聚物(Ax)之平均鏈長而言，較佳為長15以上，更佳為長30以上，進而較佳為長40以上，進而更佳為長45以上。

於一實施形態中，PC-POS共聚物(Ay)之平均鏈長範圍例如為30以上500以下。PC-POS共聚物(Ay)之平均鏈長較佳為30以上，更佳為35以上，進而較佳為55以上，進而更佳為75以上，特佳為80以上，且較佳為500以下，更佳為150以下，進而較佳為120以下，進而更佳為95以下。

【0033】 PC-POS共聚物(Ax)占PC-POS共聚物(Ax)及PC-POS共聚物(Ay)之合計100質量%之含量較佳為10質量%以上，更佳為30質量%以

上，進而較佳為40質量%以上，進而更佳為50質量%以上，特佳為60質量%以上，且較佳為95質量%以下，更佳為85質量%以下，進而較佳為75質量%以下，進而更佳為70質量%以下，特佳為65質量%以下。

藉由以上述之比率含有PC-POS共聚物(A_x)及PC-POS共聚物(A_y)，可獲得更優異之耐衝擊性及透明性、與優異之滑動特性。

【0034】 PC-POS共聚物(A)中之聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之含有率較佳為0.1質量%以上45質量%以下。若PC-POS共聚物(A)中之聚有機矽氧烷量為上述範圍內，則可獲得更優異之耐衝擊性及透明性、與優異之滑動特性。聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之含有率係藉由核磁共振(NMR)測定而算出。

PC-POS共聚物(A)中之聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之含有率更佳為2質量%以上，進而較佳為3質量%以上，特佳為4質量%以上，且更佳為35質量%以下，進而更佳為25質量%以下，特佳為10質量%以下，最佳為8質量%以下。

關於構成PC-POS共聚物(A)之PC-POS共聚物(A_x)及PC-POS共聚物(A_y)之各者，共聚物(A_x)及(A_y)分別所含之聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之含有率之合計處於上述範圍內。

【0035】 PC-POS共聚物(A)之黏度平均分子量(M_v)可根據所使用之用途或製品，以成為目標分子量之方式藉由使用分子量調節劑(末端封端劑)等而進行適當調整。PC-POS共聚物(A)之黏度平均分子量較佳為9,000以上50,000以下。若黏度平均分子量為9,000以上，則可獲得充分之成形品之強度。若黏度平均分子量為50,000以下，則能夠以不會引起熱劣化之溫度進行射出成形或擠出成形。

PC-POS共聚物(A)之黏度平均分子量更佳為12,000以上，進而較佳為14,000以上，特佳為16,000以上，且更佳為30,000以下，進而較佳為25,000以下，進而更佳為23,000以下，特佳為20,000以下。構成PC-POS共聚物(A)之PC-POS共聚物(A_x)及PC-POS共聚物(A_y)之M_v與上述範圍同樣。

【0036】 黏度平均分子量(M_v)係測定於20℃時之二氯甲烷溶液之極限黏度[η]，並根據下述Schnell之式算出之值。

[數1]

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

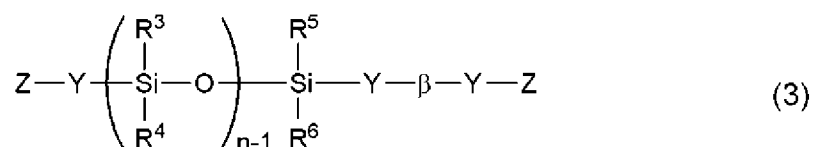
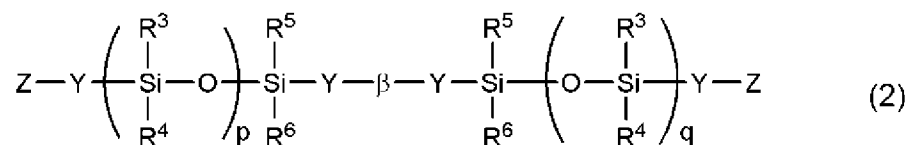
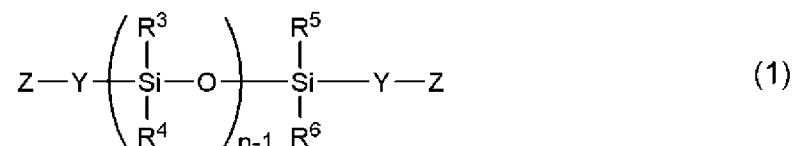
【0037】 構成上述PC-POS共聚物(A)之PC-POS共聚物(A_x)及PC-POS共聚物(A_y)可利用界面聚合法(光氣法)、吡啶法、酯交換法等公知之製造方法製造。尤其是於採用界面聚合法之情形時，含有PC-POS共聚物之有機相與含有未反應物或觸媒殘渣等之水相之分離步驟較容易，鹼洗淨、酸洗淨、純水洗淨等各洗淨步驟中之含有PC-POS共聚物之有機相與水相之分離較容易。因此，能夠高效率地獲得PC-POS共聚物。作為製造PC-POS共聚物之方法，例如可參照日本專利特開2014-80462號公報等中所記載之方法。

【0038】 具體而言，可如下述般製造：使後述之預先製造之聚碳酸酯低聚物、與聚有機矽氧烷溶解於非水溶性有機溶劑(二氯甲烷等)，加入二酚系化合物(雙酚A等)之鹼性化合物水溶液(氫氧化鈉水溶液等)，使用三級胺(三乙胺等)或四級銨鹽(氯化三甲基苄基銨等)作為聚合觸媒，在末端封端劑(對第三丁基苯酚等一元酚)之存在下，使其進行界面縮聚反應。又，PC-POS共聚物(A)亦可如下述般製造：使聚有機矽氧烷、二酚與光

氣、碳酸酯或氯甲酸酯共聚。

【0039】 作為原料之聚有機矽氧烷，可使用以下之通式(1)、(2)及/或(3)所表示者。

[化6]



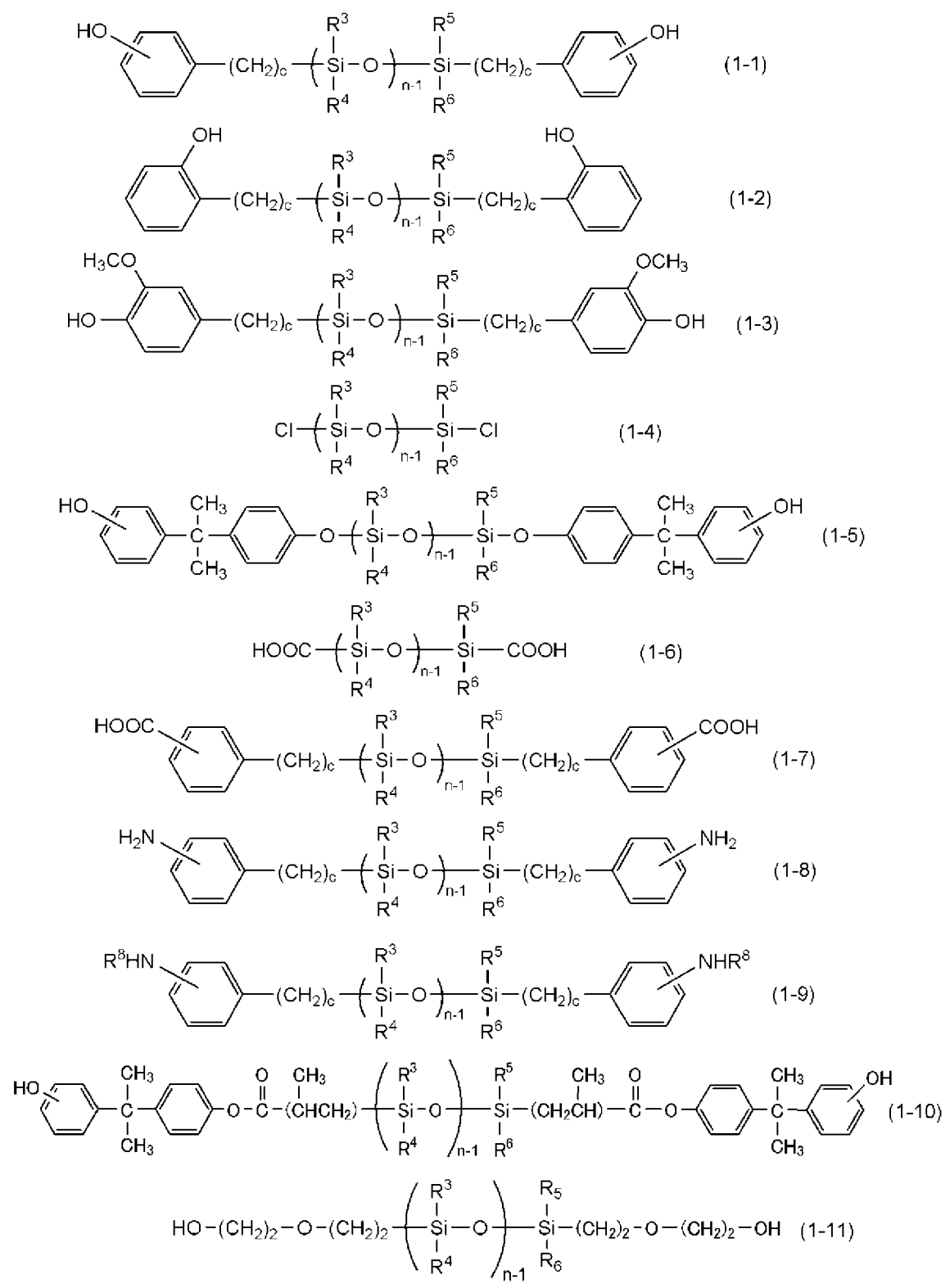
【0040】 式中， $R^3 \sim R^6$ 、 Y 、 β 、 $n-1$ 、 p 及 q 如上所述，具體例及較佳之例亦同樣。

Z 表示氫或鹵素原子，複數個 Z 相互可相同亦可不同。

例如，作為通式(1)所表示之聚有機矽氧烷，可列舉以下之通式(1-1)～(1-11)之化合物。

【0041】

[化7]



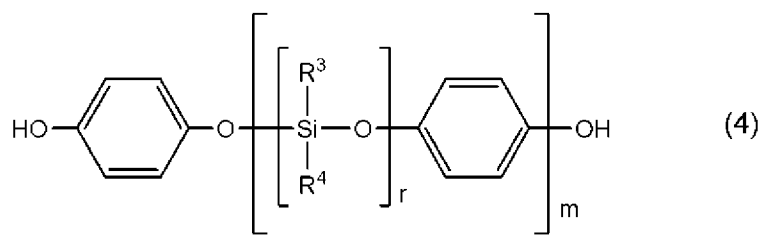
【0042】 上述通式(1-1)~(1-11)中，R³~R⁶、n-1及R⁸如上述定義所述，較佳者亦相同。c表示正整數，通常為1~6之整數。

該等中，就聚合之容易度之觀點而言，較佳為上述通式(1-1)所表示

之酚改性聚有機矽氧烷。又，就獲取之容易度之觀點而言，較佳為作為上述通式(1-2)所表示之化合物中之一種的 α,ω -雙[3-(鄰羥基苯基)丙基]聚二甲基矽氧烷、作為上述通式(1-3)所表示之化合物中之一種的 α,ω -雙[3-(4-羥基-3-甲氧基苯基)丙基]聚二甲基矽氧烷。

除此以外，亦可使用具有以下之通式(4)者作為聚有機矽氧烷原料。

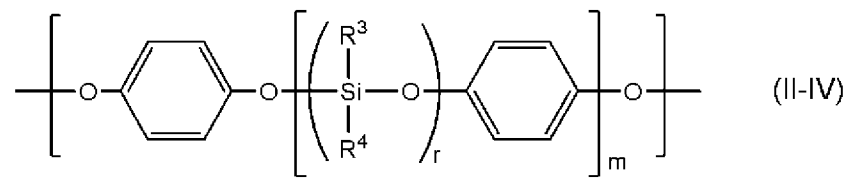
【0043】 [化8]



式中， R^3 及 R^4 與上述同樣。通式(4)所表示之聚有機矽氧烷嵌段之平均鏈長為 $(r \times m)$ ， $(r \times m)$ 之範圍與上述 n 相同。

於使用上述(4)作為聚有機矽氧烷原料之情形時，聚有機矽氧烷嵌段(A-2)較佳為具有下述通式(II-IV)所表示之單元。

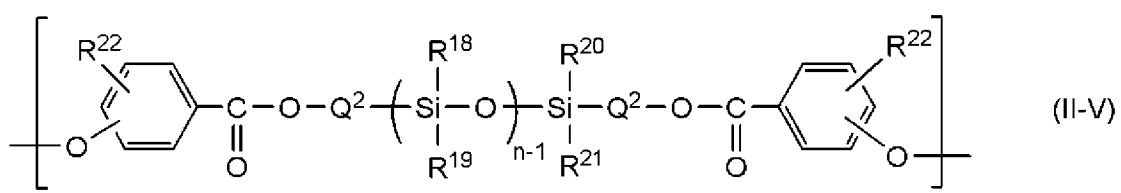
【0044】 [化9]



[式中之 R^3 、 R^4 、 r 及 m 如上所述]

【0045】 作為聚有機矽氧烷嵌段(A-2)，亦可具有下述通式(II-V)所表示之結構。

[化10]



[式中， $R^{18} \sim R^{21}$ 分別獨立為氫原子或碳數1~13之烷基。 R^{22} 係碳數1~6之烷基、氫原子、鹵素原子、羥基、碳數1~6之烷氧基、或碳數6~14之芳基。 Q^2 係碳數1~10之2價脂肪族基。 n 表示平均鏈長，詳情如上所述]。

【0046】 通式(II-V)中，作為 $R^{18} \sim R^{21}$ 所分別獨立地表示之碳數1~13之烷基，可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、各種丁基、各種戊基、各種己基、各種庚基、各種辛基、2-乙基己基、各種壬基、各種癸基、各種十一烷基、各種十二烷基、各種十三烷基。其中， $R^{18} \sim R^{21}$ 較佳為表示氫原子或碳數1~6之烷基，更佳為均表示甲基。

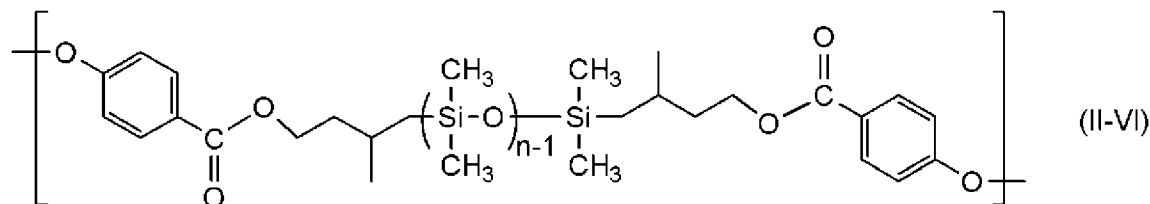
【0047】 作為 R^{22} 所表示之碳數1~6之烷基，可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、各種丁基、各種戊基、各種己基。作為 R^{22} 所表示之鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。作為 R^{22} 所表示之碳數1~6之烷氧基，可列舉烷基部位為上述烷基之情形。作為 R^{22} 所表示之碳數6~14之芳基，可列舉：苯基、甲苯甲醯基、二甲基苯基、及萘基等。

上述之中， R^{22} 較佳為表示氫原子、或碳數1~6之烷氧基，更佳為表示氫原子或碳數1~3之烷氧基，進而較佳為表示氫原子。

【0048】 作為 Q^2 所表示之碳數1~10之2價脂肪族基，較佳為碳數1以上10以下之直鏈或支鏈之2價飽和脂肪族基。該飽和脂肪族基之碳數較佳為1以上8以下，更佳為2以上6以下，進而較佳為3以上6以下，進而更佳為4以上6以下。又，平均鏈長 n 如上所述。

【0049】 作為結構單元(II-V)之較佳之態樣，可列舉下述式(II-VI)所表示之結構。

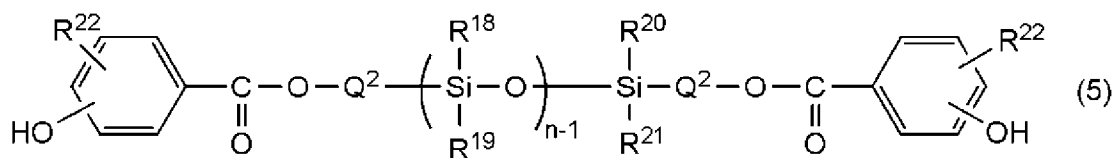
[化11]



[式中， $n-1$ 如上所述]。

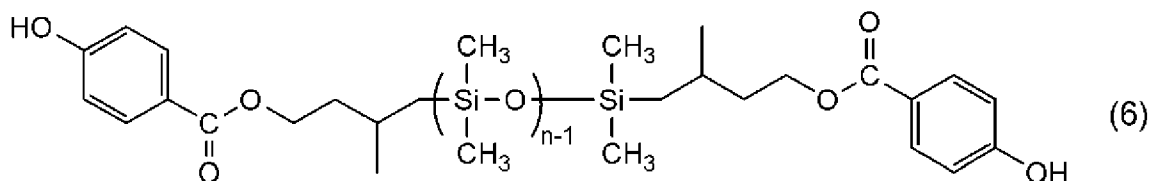
【0050】 上述通式(II-V)或(II-VI)所表示之聚有機矽氧烷嵌段(A-2)可藉由使用下述通式(5)或(6)所表示之聚有機矽氧烷原料而獲得。

[化12]



[式中， $R^{18} \sim R^{22}$ 、 Q^2 、及 $n-1$ 如上所述]。

[化13]



[式中， $n-1$ 如上所述]。

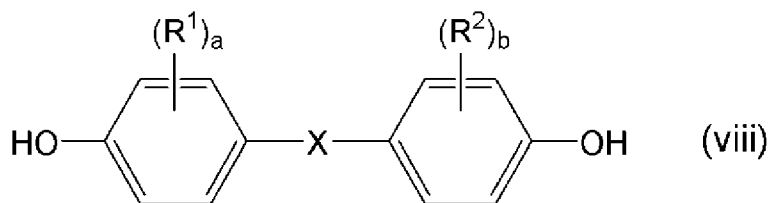
【0051】 上述聚有機矽氧烷之製造方法並無特別限定。例如，根據日本專利特開平11-217390號公報所記載之方法，在酸性觸媒存在下使環三矽氧烷與二矽氧烷反應，合成 α,ω -二氫有機五矽氧烷，繼而，在矽氫化反應用觸媒之存在下，使酚性化合物(例如2-烯丙基苯酚、4-烯丙基苯酚、丁香酚、2-丙烯基苯酚等)等與該 α,ω -二氫有機五矽氧烷進行加成反應，藉此可獲得粗聚有機矽氧烷。又，根據日本專利第2662310號公報所記載之方法，在硫酸(酸性觸媒)之存在下使八甲基環四矽氧烷與四甲基二矽氧烷反應，使所獲得之 α,ω -二氫有機聚矽氧烷與上述同樣地在矽氫化反

應用觸媒之存在下與酚性化合物等進行加成反應，藉此可獲得粗聚有機矽氧烷。再者， α,ω -二氫有機聚矽氧烷可根據其聚合條件適當調整其鏈長 n 而使用，亦可使用市售之 α,ω -二氫有機聚矽氧烷。具體而言，可使用日本專利特開2016-098292號公報所記載者。

【0052】聚碳酸酯低聚物可藉由於二氯甲烷、氯苯、氯仿等有機溶劑中，使二酚與如光氣或三光氣之類之碳酸酯前驅物反應而製造。當使用酯交換法製造聚碳酸酯低聚物時，亦可藉由使二酚與如碳酸二苯酯之類之碳酸酯前驅物反應而製造。

作為二酚，較佳為使用下述通式(viii)所表示之二酚。

[化14]



式中， R^1 、 R^2 、 a 、 b 及 X 如上所述。

【0053】作為上述通式(viii)所表示之二酚，例如可列舉：2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷[雙酚A]、雙(4-羥基苯基)甲烷、1,1-雙(4-羥基苯基)乙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)丙烷等雙(羥基苯基)鏈烷烴系，4,4'-二羥基聯苯、雙(4-羥基苯基)環烷烴、雙(4-羥基苯基)氧化物、雙(4-羥基苯基)硫醚、雙(4-羥基苯基)砜、雙(4-羥基苯基)亞砜、雙(4-羥基苯基)酮等。該等二酚可單獨地使用1種，亦可混合2種以上使用。

該等之中，較佳為雙(羥基苯基)鏈烷烴系二酚，更佳為雙酚A。於使用雙酚A作為二酚之情形時，成為於上述通式(i)中， X 為亞異丙基，且 $a = b = 0$ 之PC-POS共聚物。

【0054】 作為雙酚A以外之二酚，例如可列舉：雙(羥基芳基)鏈烷烴類、雙(羥基芳基)環烷烴類、二羥基芳基醚類、二羥基二芳基硫醚類、二羥基二芳基亞砷類、二羥基二芳基砷類、二羥基聯苯類、二羥基二芳基萸類、二羥基二芳基金剛烷類等。該等二酚可單獨地使用1種，亦可混合2種以上使用。

【0055】 作為雙(羥基芳基)鏈烷烴類，例如可列舉：雙(4-羥基苯基)甲烷、1,1-雙(4-羥基苯基)乙烷、2,2-雙(4-羥基苯基)丁烷、2,2-雙(4-羥基苯基)辛烷、雙(4-羥基苯基)苯基甲烷、雙(4-羥基苯基)二苯基甲烷、2,2-雙(4-羥基-3-甲基苯基)丙烷、雙(4-羥基苯基)萘基甲烷、1,1-雙(4-羥基-3-第三丁基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-溴苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-氯苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二氯苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二溴苯基)丙烷等。

【0056】 作為雙(羥基芳基)環烷烴類，例如可列舉：1,1-雙(4-羥基苯基)環戊烷、1,1-雙(4-羥基苯基)環己烷、1,1-雙(4-羥基苯基)-3,5,5-三甲基環己烷、2,2-雙(4-羥基苯基)降萘烷、1,1-雙(4-羥基苯基)環十二烷等。作為二羥基芳基醚類，例如可列舉：4,4'-二羥基二苯基醚、4,4'-二羥基-3,3'-二甲基苯基醚等。

【0057】 作為二羥基二芳基硫醚類，例如可列舉：4,4'-二羥基二苯基硫醚、4,4'-二羥基-3,3'-二甲基二苯基硫醚等。作為二羥基二芳基亞砷類，例如可列舉：4,4'-二羥基二苯基亞砷、4,4'-二羥基-3,3'-二甲基二苯基亞砷等。作為二羥基二芳基砷類，例如可列舉4,4'-二羥基二苯基砷、4,4'-二羥基-3,3'-二甲基二苯基砷等。

【0058】 作為二羥基聯苯類，例如可列舉4,4'-二羥基聯苯等。作為

二羟基二芳基萸類，例如可列舉：9,9-雙(4-羟基苯基)萸、9,9-雙(4-羟基-3-甲基苯基)萸等。作為二羟基二芳基金剛烷類，例如可列舉：1,3-雙(4-羟基苯基)金剛烷、2,2-雙(4-羟基苯基)金剛烷、1,3-雙(4-羟基苯基)-5,7-二甲基金剛烷等。

【0059】 作為上述以外之二酚，例如可列舉：4,4'-[1,3-伸苯基雙(1-甲基亞乙基)]雙酚、10,10-雙(4-羟基苯基)-9-蒽酮、1,5-雙(4-羟基苯硫基)-2,3-二氧雜戊烷等。

【0060】 為了調整所獲得之PC-POS共聚物之分子量，可使用末端封端劑(分子量調節劑)。作為末端封端劑，例如可列舉：苯酚、對甲酚、對第三丁基苯酚、對第三辛基苯酚、對異丙苯基苯酚、對壬基苯酚、間十五烷基苯酚及對第三戊基苯酚等一元酚。該等一元酚可單獨地使用一種，亦可組合兩種以上使用。

【0061】 於上述界面縮聚反應後，適當靜置而分離為水相與有機溶劑相[分離步驟]，對有機溶劑相進行洗淨(較佳為以鹼性水溶液、酸性水溶液、水之順序進行洗淨)[洗淨步驟]，對所獲得之有機相進行濃縮[濃縮步驟]、及乾燥[乾燥步驟]，藉此可獲得PC-POS共聚物(A)。

【0062】

(聚碳酸酯系樹脂(A'))

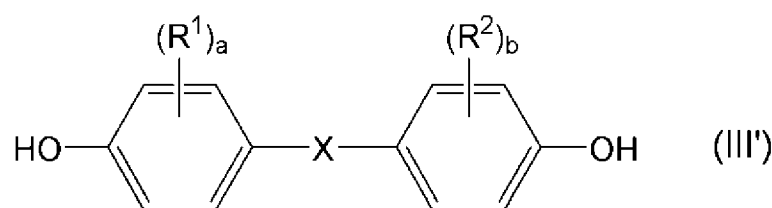
聚碳酸酯系樹脂(A')係PC-POS共聚物(A)以外之聚碳酸酯系樹脂，含有聚碳酸酯嵌段(A-1)。作為上述聚碳酸酯系樹脂，可無特別限制地使用各種公知之聚碳酸酯系樹脂。

【0063】 作為聚碳酸酯系樹脂(A')，具體而言，可使用利用下述先前之聚碳酸酯之製造法而獲得者：界面聚合法，於反應中在惰性有機溶劑

與鹼性水溶液之存在下，與二酚系化合物及光氣反應後，添加三級胺或者四級銨鹽等聚合觸媒而使其聚合；或吡啶法，將二酚系化合物溶解於吡啶或吡啶與惰性溶劑之混合溶液中，導入光氣而直接製造；等。進行上述反應時，視需要使用分子量調節劑(末端封端劑)、分支化劑等。

作為二酚系化合物，可列舉下述通式(III')所表示者。

【0064】 [化15]



[式中， R^1 、 R^2 、 X 、 a 及 b 如上述定義所述，較佳者亦相同]。

【0065】 作為該二酚系化合物之具體例，可列舉上述之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A)之製造方法中所述者，較佳之例亦相同。其中，較佳為雙(羥基苯基)鏈烷烴系二酚，更佳為雙酚A。

上述聚碳酸酯系樹脂(A')可單獨地使用1種，亦可併用2種以上。聚碳酸酯系樹脂(A')與聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A)不同，並不具有如式(II)所表示之聚有機矽氧烷嵌段。例如，聚碳酸酯系樹脂(A')亦可為均聚碳酸酯樹脂，較佳為芳香族聚碳酸酯系樹脂。

【0066】 本發明之聚碳酸酯系樹脂組合物中所含之聚碳酸酯系樹脂(S)可僅由上述之PC-POS共聚物(A)所組成，亦可含有PC-POS共聚物(A)及聚碳酸酯系樹脂(A')。

【0067】 就成形體之滑動特性之觀點而言，聚碳酸酯系樹脂(S)中之PC-POS共聚物(A)之含量為1質量%以上，較佳為5質量%以上，更佳為10質量%以上，進而較佳為30質量%以上，進而更佳為50質量%以上，進而

更佳為60質量%以上，進而更佳為70質量%以上，進而更佳為80質量%以上，進而更佳為90質量%以上，特佳為95質量%以上，最佳為100質量%(即，不含聚碳酸酯系樹脂(A'))。

【0068】 於聚碳酸酯系樹脂(S)中含有聚碳酸酯系樹脂(A')之情形時，就所獲得之樹脂組合物之耐衝擊性之觀點而言，聚碳酸酯系樹脂(A')之含量較佳為1質量%以上99質量%以下。聚碳酸酯系樹脂(S)中之聚碳酸酯系樹脂(A')之含量較佳為1質量%以上，更佳為5質量%以上，進而較佳為10質量%以上，進而更佳為20質量%以上，進而更佳為30質量%以上，特佳為50質量%以上，且較佳為99質量%以下，更佳為95質量%以下，進而較佳為90質量%以下，進而更佳為70質量%以下，進而更佳為50質量%以下，進而更佳為40質量%以下，進而更佳為30質量%以下，進而更佳為20質量%以下，進而更佳為10質量%以下，進而更佳為5質量%以下。

【0069】 上述聚碳酸酯系樹脂(S)中之聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之含有率較佳為0.1質量%以上10質量%以下。若聚碳酸酯系樹脂(S)中之聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之含有率為上述範圍，則可獲得優異之滑動穩定性及機械特性。

聚碳酸酯系樹脂(S)中之聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之含有率更佳為1.0質量%以上，進而較佳為2.0質量%以上，進而更佳為3.0質量%以上，特佳為4.0質量%以上，且更佳為9.0質量%以下，進而更佳為8.0質量%以下，進而更佳為7.0質量%以下，進而更佳為6.0質量%以下，進而更佳為5.0質量%以下，特佳為4.5質量%以下。

聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之含有率係藉由核磁共振(NMR)測定而算出。

【0070】 上述聚碳酸酯系樹脂(S)之黏度平均分子量(M_v)可根據所使用之用途或製品，以成為目標分子量之方式藉由使用分子量調節劑(末端封端劑)等而進行適當調整。聚碳酸酯系樹脂(S)之黏度平均分子量較佳為9,000以上50,000以下。若黏度平均分子量為9,000以上，則可獲得充分之成形品之強度。若為50,000以下，則能夠以不會引起熱劣化之溫度進行射出成形或擠出成形。

聚碳酸酯系樹脂(S)之黏度平均分子量更佳為12,000以上，進而較佳為14,000以上，特佳為16,000以上，且更佳為30,000以下，進而較佳為25,000以下，進而更佳為23,000以下，特佳為20,000以下。

【0071】 黏度平均分子量(M_v)係測定於20℃時之二氯甲烷溶液之極限黏度 $[\eta]$ ，並根據下述Schnell之式算出之值。

[數2]

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

【0072】

<脫模劑(B)>

本發明之聚碳酸酯系樹脂組合物需要相對於上述聚碳酸酯系樹脂(S)100質量份而含有0.05質量份以上0.5質量份以下之脫模劑(B)。若脫模劑(B)之量未達0.05質量份，則難以獲得優異之滑動特性。若脫模劑(B)之量超過0.5質量份，則有可能會引起樹脂組合物之成形時之模具附著、或成形體之長時間耐熱性之降低，故欠佳。

脫模劑(B)之相對於聚碳酸酯系樹脂(S)之量較佳為0.10質量份以上，更佳為0.15質量份以上，進而較佳為0.20質量份以上，進而更佳為0.25質量份以上，且較佳為0.45質量份以下，更佳為0.40質量份以下，進而較佳

為0.35質量份以下，進而更佳為0.30質量份以下。

【0073】 作為脫模劑(B)，較佳為可列舉季戊四醇與脂肪族羧酸之全酯。季戊四醇與脂肪族羧酸之全酯係藉由使季戊四醇與脂肪族羧酸進行酯化反應，製成全酯而獲得者。

【0074】 作為全酯之構成成分之脂肪族羧酸，較佳為可使用碳數12～30者。

脂肪族羧酸可使用由各種植物性油脂或動物性油脂製造者。該等油脂類係含有各種脂肪酸作為成分之酯化合物。因此，例如，上述由植物性油脂或動物性油脂製造之硬脂酸通常含有大量棕櫚酸等之其他脂肪酸成分。於本發明中，可使用此種由植物性油脂或動物性油脂製造之含有複數種脂肪酸之混合脂肪酸，亦可為進行了純化分離之脂肪酸。

碳數12～30之脂肪族羧酸之中，較佳為碳數12～22之脂肪族羧酸。脂肪族羧酸之中，較佳為使用飽和脂肪酸，尤其是進而較佳為使用碳數12～22之飽和脂肪酸。碳數12～22之飽和脂肪酸之中，較佳為硬脂酸、棕櫚酸、山萣酸。

【0075】 季戊四醇與脂肪族羧酸之全酯的較佳之具體之化合物係戊四醇硬脂酸全酯、季戊四醇棕櫚酸全酯及季戊四醇山萣酸全酯。尤其是就考慮到符合歐州 REACH(Registration Evaluation Authorisation and Restriction of Chemicals，化學品之註冊、評估、許可與限制)標準之觀點等而言，使用季戊四醇棕櫚酸全酯與季戊四醇硬脂酸全酯之混合比以質量比計為9：1～1：9之混合物，較佳為使用5：5～3：7之混合物。例如，由於自先前起亦廣泛地使用季戊四醇硬脂酸全酯作為脫模劑，因此 REACH中已預先登記有季戊四醇硬脂酸全酯作為既有物質。相對於此，

季戊四醇棕櫚酸全酯作為新的物質需要重新預先登記，登記所需之費用昂貴，手續變得更繁雜。因此，較佳為使用季戊四醇硬脂酸全酯之組成比率較高，且可作為季戊四醇硬脂酸全酯進行處理之混合物。又，作為季戊四醇硬脂酸全酯之組成比率較高者較佳之理由，亦可列舉以下之原因：碳鏈為C18之季戊四醇硬脂酸全酯相較於C16之季戊四醇棕櫚酸全酯而言，製成樹脂組合物之情形時之脫模性能等更優異等。

【0076】

<其他添加劑>

可於並不損及本發明之效果之範圍內，進而向本發明之聚碳酸酯系樹脂組合物中調配其他添加劑。作為其他成分，例如可列舉：耐水解劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、阻燃劑、阻燃助劑、補強材、填充劑及耐衝擊性改良用之彈性物、染料等。對若干成分進行詳細說明。

【0077】

(抗氧化劑)

本發明之聚碳酸酯系樹脂組合物較佳為進而含有抗氧化劑。藉由將抗氧化劑調配至聚碳酸酯系樹脂組合物中，可抑制聚碳酸酯系樹脂組合物熔融時之氧化劣化，可抑制因氧化劣化而導致之著色等。作為抗氧化劑，適當地使用磷系抗氧化劑及/或酚系抗氧化劑等。

【0078】 作為酚系抗氧化劑，例如可列舉：3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸正十八烷基酯、2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)、四[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸]季戊四醇酯等受阻酚類。

該等抗氧化劑之中，較佳為雙(2,6-二-第三丁基-4-甲基苯基)季戊四

醇二亞磷酸酯、雙(2,4-二-第三丁基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯等具有季戊四醇二亞磷酸酯結構者或三苯基磷。

【0079】 作為市售之酚系抗氧化劑，例如可列舉：Irganox 1010(巴斯夫日本(股)製造，商標)、Irganox 1076(巴斯夫日本(股)製造，商標)、Irganox 1330(巴斯夫日本(股)製造，商標)、Irganox 3114(巴斯夫日本(股)製造，商標)、Irganox 3125(巴斯夫日本(股)製造，商標)、BHT(武田藥品工業(股)製造，商標)、Cyanox 1790(Cyanamid公司製造，商標)及 Sumilizer GA-80(住友化學股份有限公司製造，商標)等。

【0080】 作為磷系抗氧化劑，例如可列舉：亞磷酸三苯酯、亞磷酸二苯基酯壬基酯、亞磷酸(2-乙基己基)酯二苯酯、亞磷酸三(2,4-二-第三丁基苯基)酯、亞磷酸三(壬基苯基)酯、亞磷酸二苯基酯異辛基酯、亞磷酸2,2'-亞甲基雙(4,6-二-第三丁基苯基)酯辛基酯、亞磷酸二苯基酯異癸基酯、亞磷酸單(十三烷基)酯二苯酯、亞磷酸苯基酯二異癸基酯、亞磷酸苯基酯二(十三烷基)酯、亞磷酸三(2-乙基己基)酯、亞磷酸三(異癸基)酯、亞磷酸三(十三烷基)酯、亞磷酸二丁酯、三硫代亞磷酸三月桂基酯、四(2,4-二-第三丁基苯基)-4,4'-聯仲苯基二亞磷酸二酯、亞磷酸4,4'-亞異丙基二苯酚酯十二烷基酯、亞磷酸4,4'-亞異丙基二苯酚酯十三烷基酯、亞磷酸4,4'-亞異丙基二苯酚酯十四烷基酯、亞磷酸4,4'-亞異丙基二苯酚酯十五烷基酯、亞磷酸4,4'-亞丁基雙(3-甲基-6-第三丁基苯基)酯二-十三烷基酯、雙(2,4-二-第三丁基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,6-二-第三丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、雙(壬基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、二硬脂基-季戊四醇二亞磷酸酯、苯基雙酚A季戊四醇二亞磷酸酯、四苯基二丙二醇二亞磷酸酯、1,1,3-三(2-甲基-4-二-十三烷基亞磷酸酯基-5-第三丁

基苯基)丁烷、3,4,5,6-二苯并-1,2-氧雜磷、三苯基磷、二苯基丁基磷、二苯基十八烷基磷、三(對甲苯基)磷、三(對壬基苯基)磷、三(萘基)磷、二苯基(羥基甲基)磷、二苯基(乙醯氧基甲基)磷、二苯基(β -乙基羧乙基)磷、三(對氯苯基)磷、三(對氟苯基)磷、苄基二苯基磷、二苯基(β -氰乙基)磷、二苯基(對羥基苯基)磷、二苯基(1,4-二羥基苯基)-2-磷、苯基萘基苄基磷等。

【0081】 作為市售之磷系抗氧化劑，例如可列舉：Irgafos 168(巴斯夫日本(股)製造，商標)、Irgafos 12(巴斯夫日本(股)製造，商標)、Irgafos 38(巴斯夫日本(股)製造，商標)、Adekastab 2112(ADEKA(股)製造，商標)、Adekastab C(ADEKA(股)製造，商標)、Adekastab 329K((股)ADEKA製造，商標)、Adekastab PEP36(ADEKA(股)製造，商標)、JC263(城北化學工業(股)製造，商標)、Sandstab P-EPQ(Clariant公司製造，商標)、Weston 618(GE公司製造，商標)、Weston 619G(GE公司製造，商標)及 Weston 624(GE公司製造，商標)、Doverphos S-9228PC(Dover Chemical公司製造，商標)等。

【0082】 上述抗氧化劑可使用1種或組合2種以上使用。本發明之聚碳酸酯系樹脂組合物中之抗氧化劑之調配量，相對於聚碳酸酯系樹脂組合物(S)100質量份而言較佳為0.001質量份以上0.5質量份以下，較佳為0.01質量份以上0.3質量份以下，更佳為0.05質量份以上0.3質量份以下。若抗氧化劑相對於聚碳酸酯系樹脂組合物(S)100質量份之量為上述範圍，則能夠獲得充分之抗氧化作用，且可抑制成形時之模具污染。

【0083】 本發明之聚碳酸酯系樹脂組合物係藉由如下方式而獲得：將上述之各成分以上述比率調配，進而以適當之比率調配視需要而使用之

各種任意成分，並進行混練。

於本發明之一態樣中，成分(S)及成分(B)之合計含量以聚碳酸酯系樹脂組合物之總量100質量%為基準而言，較佳為80～100質量%，更佳為95～100質量%，進而較佳為97～100質量%，進而更佳為98～100質量%，特佳為99～100質量%。

於本發明之另一態樣中，成分(S)及成分(B)、以及上述其他成分之合計含量以聚碳酸酯系樹脂組合物之總量100質量%為基準而言，較佳為90～100質量%，更佳為95～100質量%，進而較佳為97～100質量%，進而更佳為98～100質量%，特佳為99～100質量%。

【0084】調配及混練可利用以下之方法進行：藉由通常所使用之設備，例如帶式混合機、鼓槳滾筒式烘乾機等預先加以混合後，使用亨舍爾混合機、班布里混合機、單螺桿擠出機、雙螺旋擠出機、多螺旋擠出機及雙向捏合機等進行調配及混練。混練時之加熱溫度通常於240℃以上320℃以下之範圍內適當選擇。作為該熔融混練，較佳為使用擠出機，特佳為使用排氣式之擠出機。

【0085】

[成形品]

可將上述之經熔融混練之本發明之聚碳酸酯系樹脂組合物、或所獲得之顆粒物作為原料，藉由射出成形法、射出壓縮成形法、擠出成形法、吹塑成形法、加壓成形法、真空成形法及發泡成形法等製造各種成形體。尤其是可使用藉由熔融混練而獲得之顆粒物，將其適用於利用射出成形及射出壓縮成形之射出成形體之製造中。

由本發明之聚碳酸酯系樹脂組合物形成之成形品例如可適用為電

視、廣播、相機、攝錄影機、音頻播放器、DVD播放器、空調、行動電話、智慧型手機、對講機、顯示器、電腦、平板終端、攜帶型遊戲設備、固定型遊戲設備、穿戴式電子設備、暫存器、計算器、影印機、印表機、傳真機、通信基站、電池、機器人等電氣、電子設備用零件之外裝及內部零件等；以及汽車、鐵路、船舶、飛機、宇宙產業用設備、醫療設備之外裝及內部零件；以及建築材料之零件。

實施例

【0086】藉由實施例對本發明進而更具體地進行說明，但本發明不受該等例任何限定。各例中之特性值、評價結果係根據以下之要點而求出。

【0087】

(1)聚二甲基矽氧烷鏈長及含有率

藉由NMR測定，根據聚二甲基矽氧烷之甲基之積分值比算出。再者，於本說明書中，有時將聚二甲基矽氧烷簡記為PDMS。

＜聚二甲基矽氧烷之鏈長之定量方法＞

¹H-NMR測定條件

NMR裝置：JEOL RESONANCE(股)製造之ECA-500

探針：50TH5AT/FG2

觀測範圍：－5～15 ppm

觀測中心：5 ppm

脈衝重複時間：9秒鐘

脈衝寬度：45°

NMR試樣管：5 φ

樣品量：30～40 mg

溶劑：氘氯仿

測定溫度：室溫

累計次數：256次

烯丙基苯酚末端聚二甲基矽氧烷之情形時

A： δ －0.02～0.5附近所觀測到之二甲基矽氧烷部之甲基之積分值

B： δ 2.50～2.75附近所觀測到之烯丙基苯酚之亞甲基之積分值

聚二甲基矽氧烷之鏈長＝(A/6)/(B/4)

丁香酚末端聚二甲基矽氧烷之情形時

A： δ －0.02～0.5附近所觀測到之二甲基矽氧烷部之甲基之積分值

B： δ 2.40～2.70附近所觀測到之丁香酚之亞甲基之積分值

聚二甲基矽氧烷之鏈長＝(A/6)/(B/4)

【0088】

<聚二甲基矽氧烷含有率之定量方法>

使烯丙基苯酚末端聚二甲基矽氧烷共聚之PTBP末端聚碳酸酯中之聚二甲基矽氧烷共聚量之定量方法

NMR裝置：JEOL RESONANCE(股)製造之ECA-500

探針：50TH5AT/FG2

觀測範圍：－5～15 ppm

觀測中心：5 ppm

脈衝重複時間：9秒鐘

脈衝寬度：45°

累計次數：256次

NMR試樣管：5 ϕ

樣品量：30～40 mg

溶劑：氘氯仿

測定溫度：室溫

A： δ 1.5～1.9附近所觀測到之BPA部之甲基之積分值

B： δ －0.02～0.3附近所觀測到之二甲基矽氧烷部之甲基之積分值

C： δ 1.2～1.4附近所觀測到之對第三丁基苯基部之丁基之積分值

$$a = A/6$$

$$b = B/6$$

$$c = C/9$$

$$T = a + b + c$$

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

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

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

$$TW = f \times 254 + g \times 74.1 + h \times 149$$

$$PDMS(wt\%) = g \times 74.1 / TW \times 100$$

【0089】

(2)黏度平均分子量

黏度平均分子量(M_v)係使用烏氏黏度計，測定於20℃時之二氯甲烷溶液之黏度，藉此求出極限黏度 $[\eta]$ ，根據下述式(Schnell式)算出。

[數3]

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

【0090】

(3)滑動特性評價

為了評價滑動特性，使用環對環(Ring on Ring)試驗機，依據JIS K 7218-1986：A法進行評價。作為滑動性評價，進行了動摩擦係數之變動範圍之測定。

試驗機名稱：摩擦磨耗試驗機(Orientec股份有限公司製造，EMF-III-F)

測定開始後，測定第2分鐘至第3分鐘之1分鐘之間之動摩擦係數中的最大值與最小值之差。

環對環試驗環試片形狀：外徑25.6 mm，內徑20.0 mm，高度15.0 mm

對象材料：同一材料(相同材料)，外徑25.6 mm，外徑20.0 mm，高度15.0 mm

速度V：0.3 m/S

加壓負荷P：2.0 kgf(表面壓力P1：1.0 kgf/cm²)，2.5 kgf(表面壓力P2：1.25 kgf/cm²)之2個條件

試驗時間：5分鐘

常溫，無潤滑

【0091】 動摩擦係數係依據以下之計算式而算出：

[數4]

$$\mu = \frac{FR}{Pr} = \frac{R}{r} * \frac{F}{P} = 8.81 * \frac{F}{P}$$

上述式中，μ表示動摩擦係數，P表示加壓負荷(kgf)，F表示動摩擦力(kgf)，R表示摩擦磨耗試驗機與環試片之中心之距離，r表示環試片之平均半徑。由於R為10.04 cm、r為1.14 cm，因此動摩擦力F(kgf)除以加

壓負荷 P 所得之值乘以8.81之解即為動摩擦係數。

圖1中示出實施例1中所測定出之動摩擦力之資料。 t_0 表示測定開始時間(0分鐘)， $t_1 \sim t_5$ 分別表示測定開始後之時間(1~5分鐘)。作為動摩擦係數之變動範圍，根據測定開始後2分鐘~3分鐘($t_2 \sim t_3$)之間的1分鐘之動摩擦力，計算動摩擦係數並求出其變動範圍。該動摩擦係數之變動範圍越小，則表示滑動性越優異。

【0092】

<製造例1：聚碳酸酯低聚物之製造>

向5.6質量%之氫氧化鈉水溶液中添加相對於雙酚A(BPA)(其後溶解)而言為2000 ppm之二亞硫磺酸鈉。於其中溶解BPA以使BPA濃度變為13.5質量%，製備BPA之氫氧化鈉水溶液。

使該BPA之氫氧化鈉水溶液以40 L/hr、使二氯甲烷以15 L/hr、及使光氣以4.0 kg/hr之流量連續地通過內徑6 mm、管長30 m之管型反應器。管型反應器具有套管部分，於套管中通入冷卻水而將反應液之溫度保持為40℃以下。將自管型反應器流出之反應液連續地導入至具備後退翼之內容積40 L之附檔板之槽型反應器中，進而使BPA之氫氧化鈉水溶液以2.8 L/hr、使25質量%之氫氧化鈉水溶液以0.07 L/hr、使水以17 L/hr、使1質量%之三乙胺水溶液以0.64 L/hr之流量添加於其中並進行反應。將自槽型反應器溢出之反應液連續地抽出，並進行靜置，藉此將水相分離去除，採取二氯甲烷相。

如此所獲得之聚碳酸酯低聚物之濃度為341 g/L、氯甲酸酯基濃度為0.71 mol/L。

【0093】

<聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(Ax)>

向具備隔板、槳型攪拌翼及冷卻用套管之50 L槽型反應器中添加上述製造例1中所製造之聚碳酸酯低聚物溶液15 L、二氯甲烷10.1 L、聚二甲基矽氧烷之平均鏈長 n 為37之鄰烯丙基苯酚末端改性聚二甲基矽氧烷(PDMS)407 g及三乙胺8.4 mL，於攪拌下於其中添加於純水980 mL中溶解有氫氧化鈉85 g之氫氧化鈉水溶液1065 g，進行20分鐘之聚碳酸酯低聚物與烯丙基苯酚末端改性PDMS之反應。

向該聚合液中添加對第三丁基苯酚(PTBP)之二氯甲烷溶液(將PTBP 70.4 g溶解於二氯甲烷1.0 L而成者)、雙酚A之氫氧化鈉水溶液(將雙酚A 1093 g溶解至在純水9.0 L中溶解有氫氧化鈉618 g與二亞硫磺酸鈉2.1 g之水溶液而成者)，進行40分鐘之聚合反應。

為了稀釋而加入二氯甲烷13 L並攪拌20分鐘後，分離為含有聚碳酸酯-聚二甲基矽氧烷共聚物(PC-PDMS共聚物)之有機相與含有過剩之雙酚A及氫氧化鈉之水相，將有機相單離。

對如此所獲得之PC-PDMS共聚物之二氯甲烷溶液依次進行以下操作：藉由15體積%之0.03 mol/L氫氧化鈉水溶液、0.2莫耳/L鹽酸進行洗淨，其次藉由純水反覆進行洗淨直至洗淨後之水相中之導電率成為5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下。

對藉由洗淨而獲得之PC-PDMS共聚物之二氯甲烷溶液進行濃縮、粉碎，將所獲得之薄片於減壓下、120℃進行乾燥，製造PC-PDMS共聚物(Ax)。

根據所獲得之PC-PDMS共聚物(Ax)之NMR而求出之PDMS嵌段部分之含量為6.0質量%，黏度平均分子量 M_v 為17,700。

【0094】

<聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(Ay)>

除使用聚二甲基矽氧烷之平均鏈長 n 為88之鄰烯丙基苯酚末端改性PDMS以外，與上述聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(Ax)同樣地製造PC-PDMS共聚物(Ay)。

所獲得之PC-PDMS共聚物(Ay)之藉由核磁共振(NMR)求出之PDMS嵌段部分之含量為6.0質量%，黏度平均分子量 M_v 為17,700。

【0095】

<聚碳酸酯系樹脂(A')>

芳香族均聚碳酸酯樹脂[出光興產(股)製造，Tarflon FN1700(商品名)，黏度平均分子量=17,700]

<脫模劑(B)>

季戊四醇硬脂酸全酯與季戊四醇棕櫚酸全酯之混合物(混合比為C16：C18=1：1.1)[理研維他命股份有限公司製造，EW440A]

【0096】

<其他成分>

抗氧化劑：「IRGAFOS168(商品名)」[亞磷酸三(2,4-二-第三丁基苯基)酯，巴斯夫日本股份有限公司製造]

【0097】

實施例1～3、比較例1～6

將上述PC-POS共聚物(Ax)及/或(Ay)、脫模劑(B)以及抗氧化劑以表1～2所示之調配比率加以混合，供給至排氣式雙軸擠出機(東芝機械股份有限公司製造，TEM35B)，以螺桿轉速250 rpm、噴出量25 kg/hr、樹脂溫

度280℃進行熔融混練，獲得評價用顆粒物樣品。使該評價用顆粒物樣品於100℃乾燥8小時後，使用射出成形機(東芝機械股份有限公司製造，EC40N)，以料缸溫度280℃、模具溫度80℃進行射出成形，製作用於進行動摩擦係數測定之環試片(外徑25.6 mm，內徑20.0 mm，高度15.0 mm)。再者，實施例1～3及比較例1～6中之聚碳酸酯系樹脂(S)之黏度平均分子量Mv均為17,700。

【0098】 [表1]

表1

				比較例					實施例	
				1	2	3	4	5	1	2
PC系樹脂(S)	PC-POS 共聚物(A)	(Ax)n=37	質量%	100		50	100		50	45
		(Ay)n=88	質量%		100	50		100	50	25
	PC樹脂(A')	FN1700	質量%							30
PC系樹脂(S)中之PDMS嵌段含量			質量%	6	6	6	6	6	6	4.2
脫模劑(B)		EW440A	質量份	0	0	0	0.3	0.3	0.3	0.3
抗氧化劑		Irg 168	質量份	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
動摩擦係數變動範圍*1				0.055	0.066	0.044	0.066	0.066	0.026	0.026

*1：表面壓力1.00 kgf/cm²

【0099】 [表2]

表2

				比較例	實施例
				6	3
PC系樹脂(S)	PC-POS	(Ax)n=37	質量%	50	50
	共聚物(A)	(Ay)n=88	質量%	50	50
	PC樹脂(A')	FN1700	質量%		
PC系樹脂(S)中之PDMS嵌段含量			質量%	6	6
脫模劑(B)		EW440A	質量份	-	0.3
抗氧化劑		Irg 168	質量份	0.1	0.1
動摩擦係數變動範圍 ^{*2}				0.042	0.021

*2：表面壓力1.25 kgf/cm²

[產業上之可利用性]

【0100】 根據本發明，可並不損及聚碳酸酯系樹脂所具有之優異之物性地獲得滑動特性得到改良之聚碳酸酯系樹脂及其成形體。藉由本發明

而獲得之成形體之滑動特性優異，因此例如可抑制異響等。

【符號說明】

【0101】

t0 測定開始時間

t1～t5 測定開始後之時間

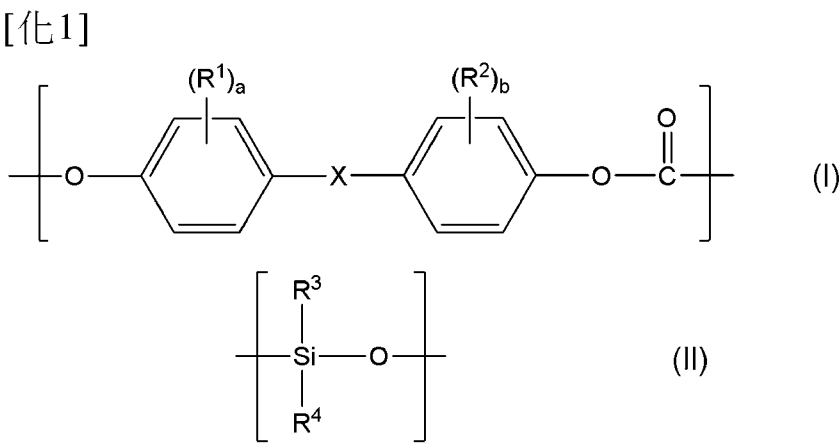
【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種聚碳酸酯系樹脂組合物，其包含：聚碳酸酯系樹脂(S)，其含有70質量%以上100質量%以下之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A)，該聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A)包含含有下述通式(I)所表示之重複單元之聚碳酸酯嵌段(A-1)及含有下述通式(II)所表示之重複單元之聚有機矽氧烷嵌段(A-2)；及脫模劑(B)，其相對於上述聚碳酸酯系樹脂(S)100質量份而含有0.05質量份以上0.5質量份以下；且

作為上述聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A)，包含：聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(Ax)，其之聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之平均鏈長為20以上65以下；及聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(Ay)，其之上述聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之平均鏈長較上述聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(Ax)之平均鏈長長10以上，

上述脫模劑(B)係季戊四醇棕櫚酸全酯與季戊四醇硬脂酸全酯之混合比為5：5～3：7之混合物，



[式中，R¹及R²分別獨立地表示鹵素原子、碳數1～6之烷基或碳數1～6之烷氧基；X表示單鍵、碳數1～8之伸烷基、碳數2～8之亞烷基、碳

數5～15之伸環烷基、碳數5～15之亞環烷基、第二基、碳數7～15之芳基伸烷基、碳數7～15之芳基亞烷基、-S-、-SO-、-SO₂-、-O-或-CO-；R³及R⁴分別獨立地表示氫、鹵素原子、碳數1～6之烷基、碳數1～6之烷氧基或碳數6～12之芳基；a及b分別獨立地表示0～4之整數]。

【第2項】

如請求項1之聚碳酸酯系樹脂組合物，其中相對於上述聚碳酸酯系樹脂(S)100質量份而含有0.10質量份以上0.45質量份以下之上述脫模劑(B)。

【第3項】

如請求項1或2之聚碳酸酯系樹脂組合物，其中上述聚碳酸酯系樹脂(S)包含0質量%以上30質量%以下之含有上述聚碳酸酯嵌段(A-1)之聚碳酸酯系樹脂(A')。

【第4項】

如請求項1或2之聚碳酸酯系樹脂組合物，其中上述聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A)中之上述聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之含有率為3質量%以上10質量%以下。

【第5項】

如請求項1或2之聚碳酸酯系樹脂組合物，其中上述聚碳酸酯系樹脂(S)中之上述聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之含有率為2.0質量%以上10質量%以下。

【第6項】

如請求項1或2之聚碳酸酯系樹脂組合物，其中上述聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A)之黏度平均分子量為9,000以上50,000以下。

【第7項】

如請求項1或2之聚碳酸酯系樹脂組合物，其中上述聚碳酸酯系樹脂(S)之黏度平均分子量為9,000以上50,000以下。

【第8項】

如請求項1或2之聚碳酸酯系樹脂組合物，其中上述聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(Ay)中之上述聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之鏈長為30以上500以下。

【第9項】

如請求項1或2之聚碳酸酯系樹脂組合物，其中上述聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A)中之上述聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之平均鏈長為30以上500以下。

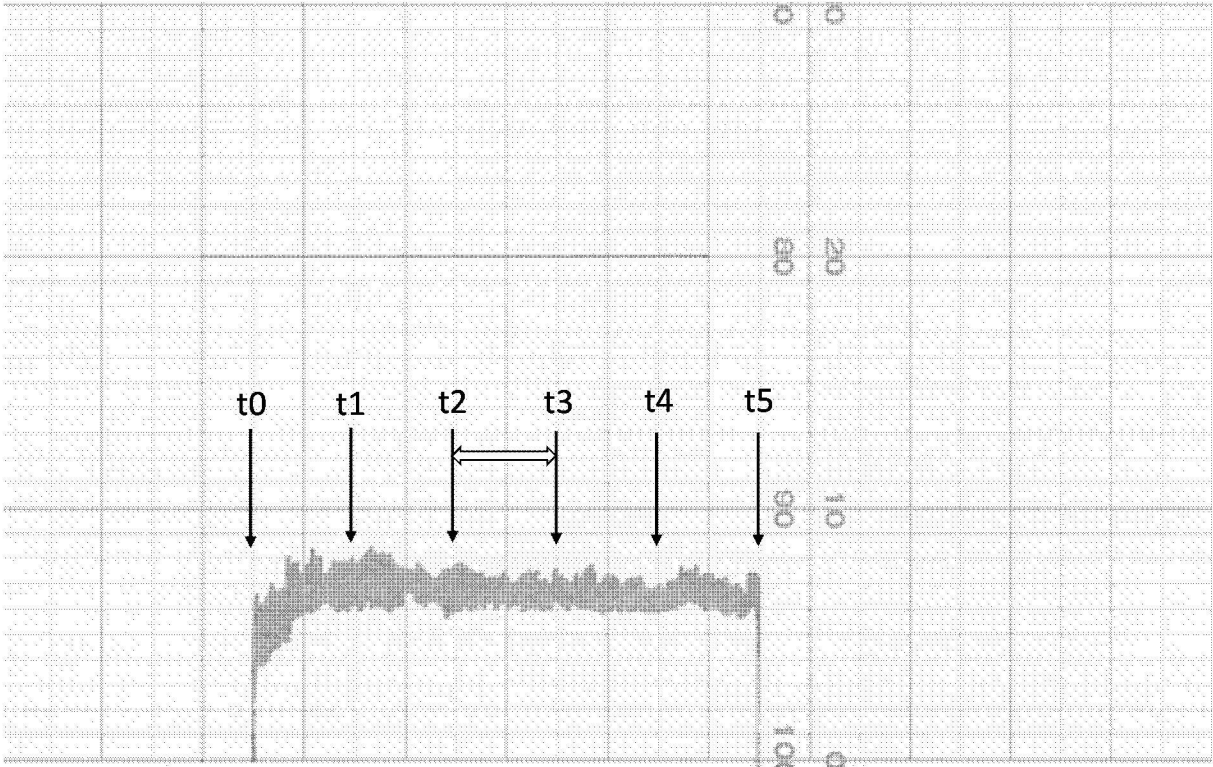
【第10項】

如請求項1或2之聚碳酸酯系樹脂組合物，其中上述聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(Ax)占上述聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(Ax)及上述聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(Ay)之合計100質量%之含量為10質量%以上95質量%以下。

【第11項】

一種成形體，其係對如請求項1至10中任一項之聚碳酸酯系樹脂組合物進行成形而成者。

【發明圖式】



【圖1】