



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117460785 A

(43) 申请公布日 2024.01.26

(21) 申请号 202280041378.9

(22) 申请日 2022.06.08

(30) 优先权数据

2021-096812 2021.06.09 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.12.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/023116 2022.06.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/260079 JA 2022.12.15

(71) 申请人 出光兴产株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 藪上稔 埴冈悠人 渡边信广

矶崎敏夫

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

专利代理师 王铭浩

(51) Int.Cl.

C08L 69/00 (2006.01)

权利要求书4页 说明书32页

(54) 发明名称

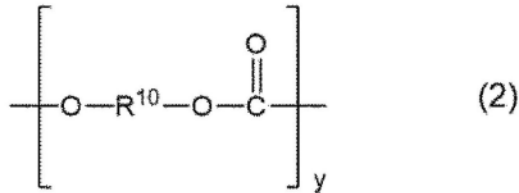
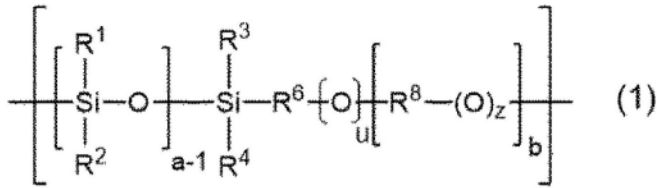
聚碳酸酯系树脂组合物和成形体

(57) 摘要

本发明提供[1]一种聚碳酸酯系树脂组合物,其含有聚碳酸酯系树脂(S)和无机填充剂(B),所述聚碳酸酯系树脂(S)包含聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(A),所述聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(A)具有包含特定的结构单元的聚有机硅氧烷嵌段(A-1)和包含特定的结构单元的聚碳酸酯嵌段(A-2),以及[2]一种成形体,其包含上述[1]记载的聚碳酸酯系树脂组合物。

1. 一种聚碳酸酯系树脂组合物,其含有聚碳酸酯系树脂(S)和无机填充剂(B),  
所述聚碳酸酯系树脂(S)包含聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(A),

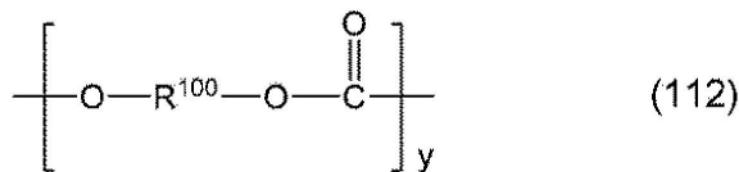
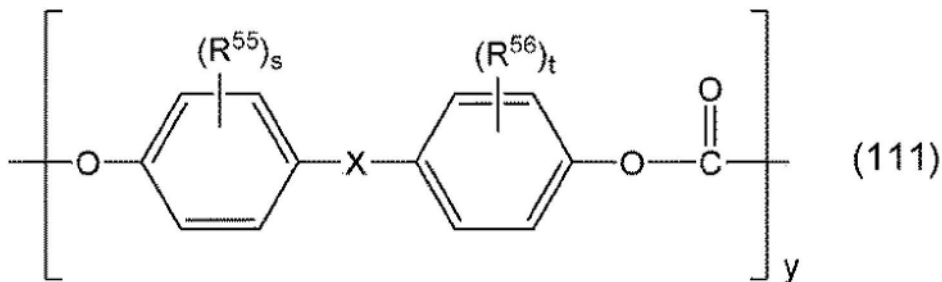
所述聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(A)具有包含通式(1)所示的结构单元的聚有机硅氧烷嵌段(A-1)和包含通式(2)所示的结构单元的聚碳酸酯嵌段(A-2),



式中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 各自独立地表示氢原子、卤素原子、碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基、碳数6~12的芳基或碳数7~22的烷基芳基; $\text{R}^6$ 表示碳数6~20的亚芳基、碳数1~10的烷撑基或碳数7~22的烷基亚芳基,这些基团任选在主链和侧链中的至少一者中包含选自由-O-、-COO-、-CO-、-S-、-NH-和-NR<sup>111</sup>-组成的组中的至少一个基团;多个 $\text{R}^8$ 各自任选相同或不同并且表示碳数6~20的亚芳基、碳数1~10的烷撑基或碳数7~22的烷基亚芳基,这些基团任选在主链和侧链中的至少一者中包含选自由-O-、-COO-、-CO-、-S-、-NH-和-NR<sup>111</sup>-组成的组中的至少一个基团; $\text{R}^{111}$ 表示碳数1~10的烷基或碳数6~10的芳基; $z$ 和 $u$ 表示0或1; $a$ 表示2~500的整数, $b$ 表示2~200的整数; $\text{R}^{10}$ 表示碳数2~40的二价的脂肪族烃基、碳数3~40的二价的脂环式烃基或碳数6~20的二价的芳香族烃基,这些基团任选被取代基取代,另外,这些基团任选包含选自由氧原子、氮原子、硫原子和卤素原子组成的组中的至少一个原子; $y$ 表示10~500的整数。

2. 根据权利要求1所述的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,

所述聚碳酸酯嵌段(A-2)包含通式(111)所示的结构单元和通式(112)所示的结构单元中的至少一者,



式中, $\text{R}^{55}$ 和 $\text{R}^{56}$ 各自独立地表示卤素原子、碳数1~6的烷基或碳数1~6的烷氧基; $X$ 表示单键、碳数1~8的烷撑基、碳数2~8的烷叉基、碳数5~15的环烷撑基、碳数6~20的亚芳基、

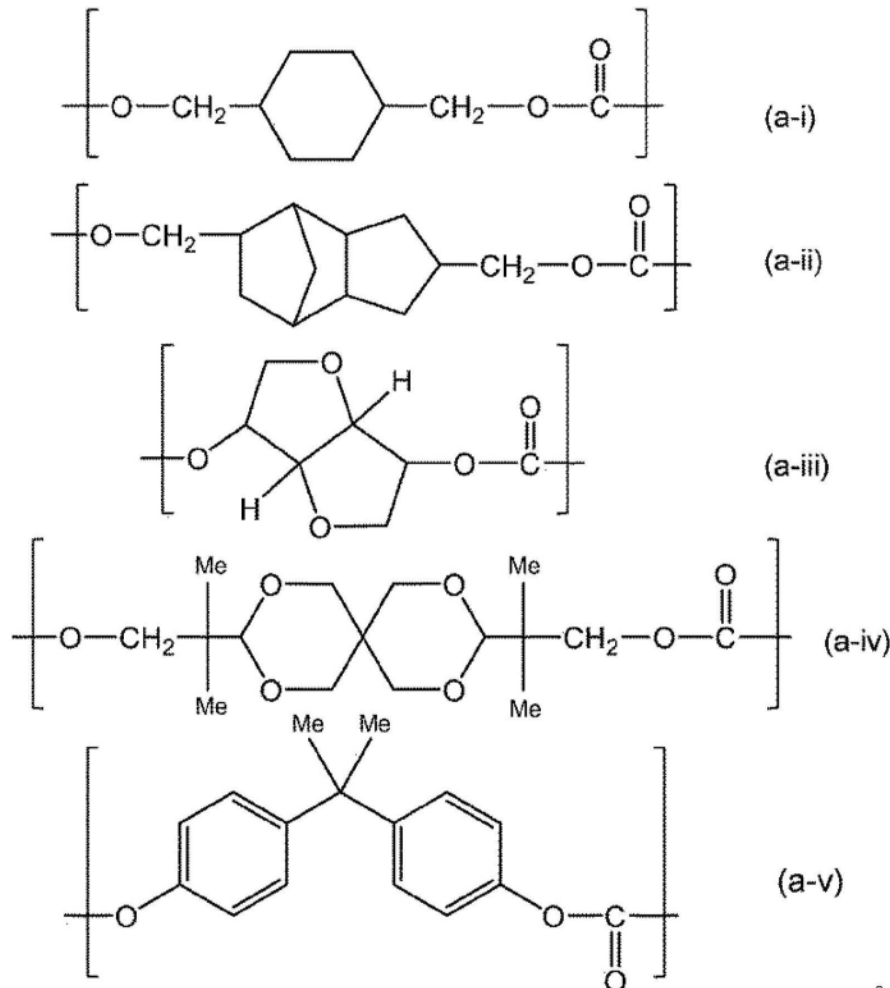
碳数5~15的环烷叉基、茱二基、碳数7~15的芳基烷撑基、碳数7~15的芳基烷叉基、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-O-或-CO-;R<sup>100</sup>表示碳数2~40的二价的脂肪族烃基,所述二价的脂肪族烃基任选包含选自由支链结构和环状结构组成的组中的至少一种结构,所述二价的脂肪族烃基任选包含选自由氧原子、氮原子、硫原子和卤素原子组成的组中的至少一个原子;y表示10~500的整数;s和t各自独立地表示0~4的整数。

3. 根据权利要求1或2所述的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,

所述聚碳酸酯嵌段(A-2)包含源自选自由2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、1,1-双(4-羟基苯基)-3-甲基环己烷、1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(4-羟基苯基)环十二烯、异山梨醇、环己烷-1,4-二甲醇、三环癸烷二甲醇、3,9-双(1,1-二甲基-2-羟基乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、1,3-丙二醇和1,4-丁二醇组成的组中的至少一种化合物的结构单元。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,

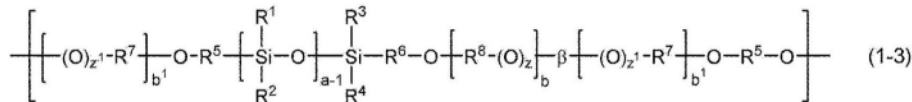
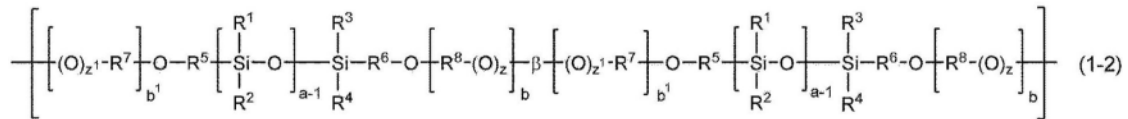
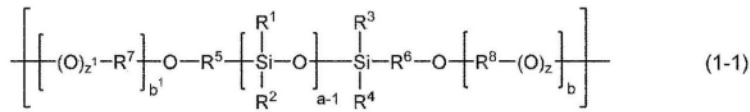
所述聚碳酸酯嵌段(A-2)包含选自由通式(a-i)~(a-v)所示的结构单元组成的组中的至少一种结构单元,



5. 根据权利要求1~4中任一项所述的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,所述a为2以上且300以下的整数。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,所述b为10以上。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,  
所述聚有机硅氧烷嵌段(A-1)包含选自通式(1-1)~(1-3)所示的结构单元组成的组中的至少1种的结构单元,



式中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^4, \text{R}^6, \text{R}^8, z, a, b$ 表示与上文相同的含义; $\text{R}^5$ 表示碳数6~20的亚芳基、碳数1~10的烷撑基或碳数7~22的烷基亚芳基,这些基团任选在主链和侧链中的至少一者中包含选自自由-O-、-COO-、-CO-、-S-、-NH-和-NR<sup>111</sup>-组成的组中的至少一个基团; $\text{R}^7$ 表示碳数6~20的亚芳基、碳数1~10的烷撑基或碳数7~22的烷基亚芳基,这些基团任选在主链和侧链中的至少一者中包含选自自由-O-、-COO-、-CO-、-S-、-NH-和-NR<sup>111</sup>-组成的组中的至少一个基团; $\text{R}^{111}$ 表示碳数1~10的烷基或碳数6~10的芳基; $z^1$ 表示0或1; $b^1$ 表示2~200的整数; $\beta$ 表示源自二异氰酸酯化合物的二价基团、或者源自二羧酸或二羧酸的卤化物的二价基团。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,  
所述 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 均为甲基。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,  
所述 $\text{R}^6$ 为三亚甲基。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,所述 $\text{R}^8$ 为二亚甲基、甲基取代二亚甲基即-CH<sub>2</sub>CHMe-或者三亚甲基,所述 $z$ 为1。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,所述聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(A)中的所述聚有机硅氧烷嵌段(A-1)的含量为0.1质量%以上且60质量%以下。

12. 根据权利要求1~11中任一项所述的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,所述聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(A)的粘均分子量M<sub>v</sub>为5000以上且50000以下。

13. 根据权利要求1~12中任一项所述的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,  
在拉伸速度25mm/分钟、测定温度23℃、夹具间距离57mm的条件下对成形片进行测定而得到的拉伸屈服应力为45MPa以上,

所述成形片是将所述聚碳酸酯系树脂组合物成形而得到的成形片,

所述成形片为JIS K 7139:2009哑铃型拉伸试验片类型A22,其总长为75mm、平行部的长度为30mm、端部的宽度为10mm、中央的平行部的宽度为5mm、厚度为2mm。

14. 根据权利要求1~13中任一项所述的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,在试验速度100mm/分钟、测定温度23℃、支点间距离60mm的条件下对将所述聚碳酸酯系树脂组合物成形而得到的长度80mm、宽度10mm、厚度4mm的长条状的成形片进行测定而得到的弯曲强度为85MPa以上。

15. 根据权利要求1~14中任一项所述的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,在试验速度100mm/分钟、测定温度23℃、支点间距离60mm的条件下对将所述聚碳酸酯系树脂组合物成形而得到的长度80mm、宽度10mm、厚度4mm的长条状的成形片进行测定而得到的弯曲弹性模量为2450MPa以上。

16. 根据权利要求1~15中任一项所述的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,相对于所述聚碳酸酯系树脂(S) 100质量份,所述无机填充剂(B)的含量为0.1质量份以上且100质量份以下。

17. 根据权利要求1~16中任一项所述的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,所述无机填充剂(B)包含滑石,所述无机填充剂(B)的含量相对于所述聚碳酸酯系树脂(S) 100质量份为0.5质量份以上且100质量份以下。

18. 根据权利要求1~16中任一项所述的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,所述无机填充剂(B)包含玻璃纤维,所述无机填充剂(B)的含量相对于所述聚碳酸酯系树脂(S) 100质量份为0.5质量份以上且100质量份以下。

19. 根据权利要求1~18中任一项所述的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,所述聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(A)为通过熔融聚合法而得到的共聚物。

20. 根据权利要求1~19中任一项所述的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,所述聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(A)为使用二醇单体(a1)而得到的共聚物。

21. 一种成形体,其包含权利要求1~20中任一项所述的聚碳酸酯系树脂组合物。

## 聚碳酸酯系树脂组合物和成形体

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚碳酸酯系树脂组合物和成形体。

### 背景技术

[0002] 聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物由于耐冲击性、耐化学药品性和阻燃性等性质良好而受到关注。因此,期待在电气和电子设备领域、汽车领域等各种各样的领域中得到广泛利用。

[0003] 作为涉及这样的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的技术,例如可以举出专利文献1和2记载的技术。

[0004] 专利文献1记载了一种聚硅氧烷/聚碳酸酯嵌段共缩聚产物的制造方法,其包括:使(a)羟基芳氧基封端的二甲基硅氧烷和(b)重均分子量为3000~24000并且OH末端基团与芳基末端基团的摩尔比为10:90~70:30的寡聚碳酸酯以该(a)与该(b)的重量比为1:99至40:60之间的范围在温度250~320℃和压力0.01~100毫巴下的熔融状态下进行反应。

[0005] 专利文献2记载了一种用于制造聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共缩聚物的方法,所述方法使至少一种的具有羟基芳基末端的聚二烷基硅氧烷与至少一种的聚碳酸酯在熔融产物中进行反应,所述方法利用包含至少一台的预反应器和高粘度反应器以及排出装置的反应器的组合的至少2个工序进行。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开平10-251408号公报

[0009] 专利文献2:日本特表2016-532733号公报

### 发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 根据本发明人等的研究,发现在例如专利文献1和2中记载的这样的使用具有芳基末端的聚有机硅氧烷所得到的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物中配合无机填充剂而成的聚碳酸酯系树脂组合物从拉伸特性和刚性的平衡的观点考虑存在改善的余地。

[0012] 本发明是鉴于上述情况而完成的,提供一种聚碳酸酯系树脂组合物,其可以得到拉伸特性和刚性的平衡得到提高的成形体。

[0013] 此外,本发明提供拉伸特性和刚性的平衡得到提高的聚碳酸酯系树脂成形体。

[0014] 用于解决问题的手段

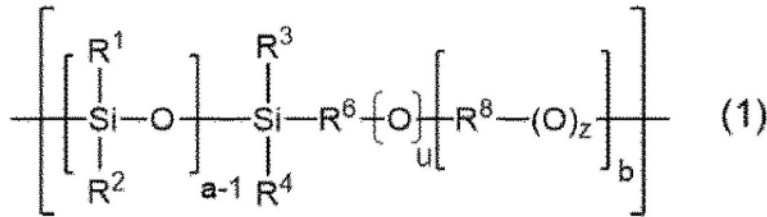
[0015] 本发明人等发现,包含具有特定结构的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(A)和无机填充剂(B)的聚碳酸酯系树脂组合物可以提供拉伸特性和刚性的平衡得到提高的成形体。

[0016] 即,根据本发明,提供以下所示的聚碳酸酯系树脂组合物和成形体。

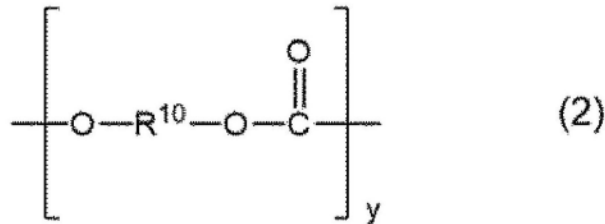
[0017] [1]一种聚碳酸酯系树脂组合物,其含有聚碳酸酯系树脂(S)和无机填充剂(B),所述聚碳酸酯系树脂(S)包含聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(A),所述聚碳酸酯-聚有机硅氧

烷共聚物(A)具有包含通式(1)所示的结构单元的聚有机硅氧烷嵌段(A-1)和包含通式(2)所示的结构单元的聚碳酸酯嵌段(A-2)。

[0018] [化学式1]



[0019]

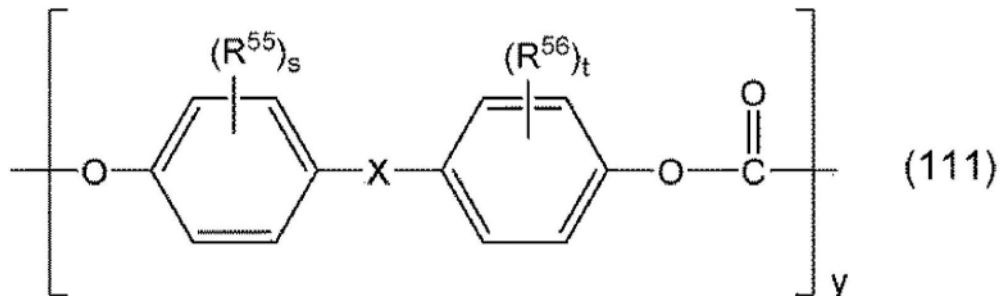


[0020] [式中,  $R^1 \sim R^4$ 各自独立地表示氢原子、卤素原子、碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基、碳数6~12的芳基或碳数7~22的烷基芳基。 $R^6$ 表示碳数6~20的亚芳基、碳数1~10的烷撑基或碳数7~22的烷基亚芳基,这些基团可以在主链和侧链中的至少一者中包含选自由-O-、-COO-、-CO-、-S-、-NH-和-NR<sup>111</sup>-组成的组中的至少一个基团。多个 $R^8$ 各自可以相同或不同并且表示碳数6~20的亚芳基、碳数1~10的烷撑基或碳数7~22的烷基亚芳基,这些基团可以在主链和侧链中的至少一者中包含选自由-O-、-COO-、-CO-、-S-、-NH-和-NR<sup>111</sup>-组成的组中的至少一个基团。 $R^{111}$ 表示碳数1~10的烷基或碳数6~10的芳基。 $z$ 和 $u$ 表示0或1。 $a$ 表示2~500的整数, $b$ 表示2~200的整数。 $R^{10}$ 表示碳数2~40的二价的脂肪族烃基、碳数3~40的二价的脂环式烃基或碳数6~20的二价的芳香族烃基,这些基团可以被取代基取代,另外,这些基团可以包含选自由氧原子、氮原子、硫原子和卤素原子组成的组中的至少一个原子。 $y$ 表示10~500的整数。]

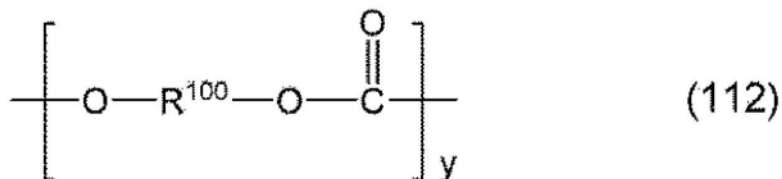
[0021] [2]上述[1]记载的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,

[0022] 上述聚碳酸酯嵌段(A-2)包含通式(111)所示的结构单元和通式(112)所示的结构单元中的至少一者。

[0023] [化学式2]



[0024]



[0025] [式中,  $R^{55}$ 和 $R^{56}$ 各自独立地表示卤素原子、碳数1~6的烷基或碳数1~6的烷氧基。 $X$ 表示单键、碳数1~8的烷撑基、碳数2~8的烷叉基、碳数5~15的环烷撑基、碳数6~20的亚芳基、碳数5~15的环烷叉基、茛二基、碳数7~15的芳基烷撑基、碳数7~15的芳基烷叉基、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-O-或-CO-。 $R^{100}$ 表示碳数2~40的二价的脂肪族烃基,上述二价的脂肪族烃基可以包含选自由支链结构和环状结构组成的组中的至少一种结构,上述二价的脂肪族烃基可以包含选自由氧原子、氮原子、硫原子和卤素原子组成的组中的至少一个原子。 $y$ 表示10~500的整数。 $s$ 和 $t$ 各自独立地表示0~4的整数。]

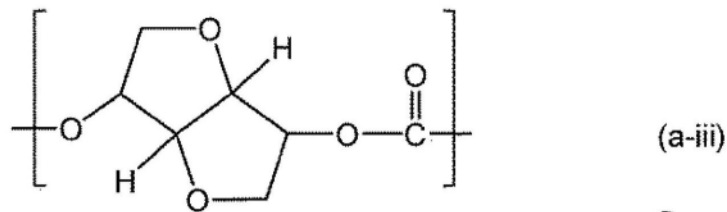
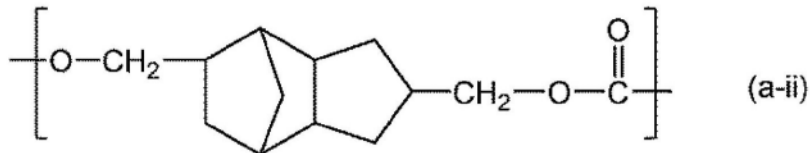
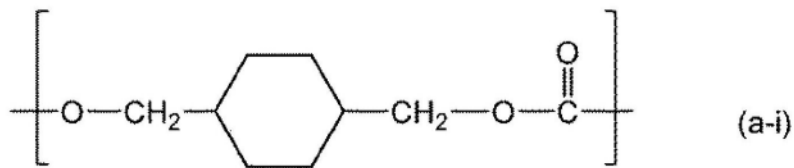
[0026] [3]上述[1]或[2]记载的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,

[0027] 上述聚碳酸酯嵌段(A-2)包含源自选自由2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、1,1-双(4-羟基苯基)-3-甲基环己烷、1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(4-羟基苯基)环十二烯、异山梨醇、环己烷-1,4-二甲醇、三环癸烷二甲醇、3,9-双(1,1-二甲基-2-羟基乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、1,3-丙二醇和1,4-丁二醇组成的组中的至少一种化合物的结构单元。

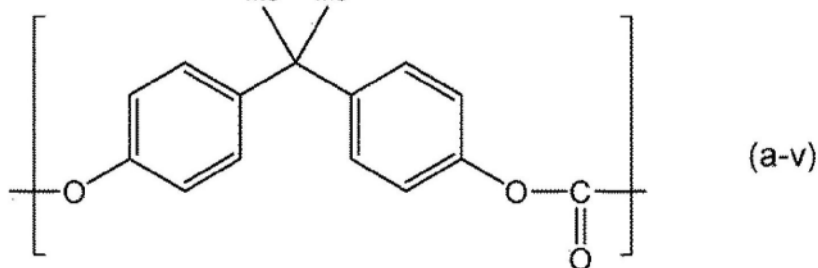
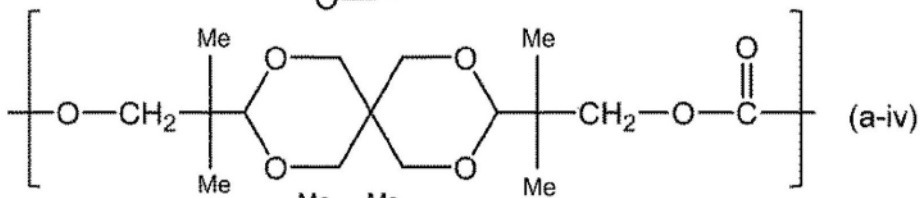
[0028] [4]上述[1]~[3]中任一项记载的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,

[0029] 上述聚碳酸酯嵌段(A-2)包含选自由通式(a-i)~(a-v)所示的结构单元组成的组中的至少一种结构单元。

[0030] [化学式3]



[0031]



[0032] [5]上述[1]~[4]中任一项记载的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,

[0033] 上述a为2以上且300以下的整数。

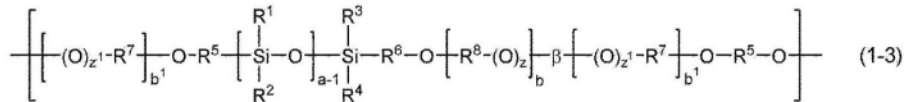
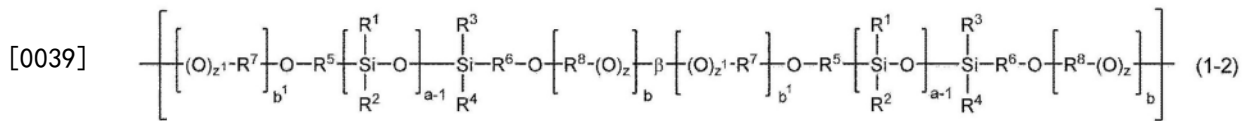
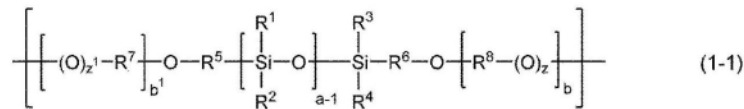
[0034] [6]上述[1]~[5]中任一项记载的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,

[0035] 上述b为10以上。

[0036] [7]上述[1]~[6]中任一项记载的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,

[0037] 上述聚有机硅氧烷嵌段(A-1)包含选自通式(1-1)~(1-3)所示的结构单元组成的组中的至少1种的结构单元。

[0038] [化学式4]



[0040] [式中,R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>8</sup>、z、a、b表示与上文相同的含义。R<sup>5</sup>表示碳数6~20的亚芳基、碳数1~10的烷撑基或碳数7~22的烷基亚芳基,这些基团可以在主链和侧链中的至少一者中包含选自自由-O-、-COO-、-CO-、-S-、-NH-和-NR<sup>11</sup>-组成的组中的至少一个基团。R<sup>7</sup>表示碳数6~20的亚芳基、碳数1~10的烷撑基或碳数7~22的烷基亚芳基,这些基团可以在主链和侧链中的至少一者中包含选自自由-O-、-COO-、-CO-、-S-、-NH-和-NR<sup>11</sup>-组成的组中的至少一个基团。R<sup>11</sup>表示碳数1~10的烷基或碳数6~10的芳基。z<sup>1</sup>表示0或1。b<sup>1</sup>表示2~200的整数。β表示源自二异氰酸酯化合物的二价基团、或者源自二羧酸或二羧酸的卤化物的二价基团。]

[0041] [8]上述[1]~[7]中任一项记载的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,

[0042] 上述R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>均为甲基。

[0043] [9]上述[1]~[8]中任一项记载的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,

[0044] 上述R<sup>6</sup>为三亚甲基。

[0045] [10]上述[1]~[9]中任一项记载的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,

[0046] 上述R<sup>8</sup>为二亚甲基、甲基取代二亚甲基(-CH<sub>2</sub>CHMe-)或者三亚甲基,上述z为1。

[0047] [11]上述[1]~[10]中任一项记载的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,

[0048] 上述聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(A)中的上述聚有机硅氧烷嵌段(A-1)的含量为0.1质量%以上且60质量%以下。

[0049] [12]上述[1]~[11]中任一项记载的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,

[0050] 上述聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(A)的粘均分子量M<sub>v</sub>为5000以上且50000以下。

[0051] [13]上述[1]~[12]中任一项记载的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,

[0052] 在拉伸速度25mm/分钟、测定温度23℃、夹具间距离57mm的条件下对成形片进行测定而得到的拉伸屈服应力为45MPa以上,

[0053] 所述成形片是将上述聚碳酸酯系树脂组合物成形而得到的成形片,

[0054] 所述成形片为JIS K 7139:2009哑铃型拉伸试验片类型A22,其总长为75mm、平行部的长度为30mm、端部的宽度为10mm、中央的平行部的宽度为5mm、厚度为2mm。

[0055] [14]上述[1]~[13]中任一项记载的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,

[0056] 在试验速度100mm/分钟、测定温度23℃、支点间距离60mm的条件下对将上述聚碳酸酯系树脂组合物成形而得到的长度80mm、宽度10mm、厚度4mm的长条状的成形片进行测定而得到的弯曲强度为85MPa以上。

[0057] [15]上述[1]~[14]中任一项记载的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,

[0058] 在试验速度100mm/分钟、测定温度23℃、支点间距离60mm的条件下对将上述聚碳酸酯系树脂组合物成形而得到的长度80mm、宽度10mm、厚度4mm的长条状的成形片进行测定而得到的弯曲弹性模量为2450MPa以上。

[0059] [16]上述[1]~[15]中任一项记载的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,

[0060] 相对于上述聚碳酸酯系树脂(S)100质量份,上述无机填充剂(B)的含量为0.1质量份以上且100质量份以下。

[0061] [17]上述[1]~[16]中任一项记载的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,

[0062] 上述无机填充剂(B)包含滑石,

[0063] 上述无机填充剂(B)的含量相对于上述聚碳酸酯系树脂(S)100质量份为0.5质量份以上且100质量份以下。

[0064] [18]上述[1]~[16]中任一项记载的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,

[0065] 上述无机填充剂(B)包含玻璃纤维,

[0066] 上述无机填充剂(B)的含量相对于上述聚碳酸酯系树脂(S)100质量份为0.5质量份以上且100质量份以下。

[0067] [19]上述[1]~[18]中任一项记载的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,

[0068] 上述聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(A)为通过熔融聚合法而得到的共聚物。

[0069] [20]上述[1]~[19]中任一项记载的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,

[0070] 上述聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(A)为使用二醇单体(a1)而得到的共聚物。

[0071] [21]一种成形体,其包含上述[1]~[20]中任一项记载的聚碳酸酯系树脂组合物。

[0072] 发明的效果

[0073] 根据本发明,可以提供可以得到拉伸特性和刚性的平衡得到提高的成形体的聚碳酸酯系树脂组合物以及拉伸特性和刚性的平衡得到提高的聚碳酸酯系树脂成形体。

## 具体实施方式

[0074] 以下,对于本发明的聚碳酸酯系树脂组合物及其成形体进行详细说明。在本说明书中,作为优选的规定可以任意采用,优选的规定彼此的组合可以说是更优选。在本说明书中,“XX~YY”的记载是指“XX以上且YY以下”。

[0075] 关于一个技术事项,在存在多个“x以上”等下限值的情况下,或者在存在多个“y以下”等上限值的情况下,可以从该上限值和下限值中任意选择组合。

[0076] 1.聚碳酸酯系树脂组合物

[0077] 本发明的聚碳酸酯系树脂组合物含有聚碳酸酯系树脂(S)和无机填充剂(B),所述聚碳酸酯系树脂(S)包含聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(A),所述聚碳酸酯-聚有机硅氧烷

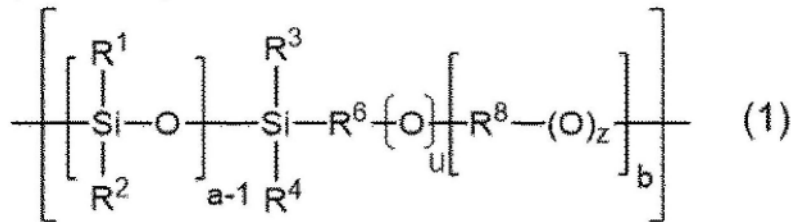
共聚物 (A) 具有包含通式 (1) 所示的结构单元的聚有机硅氧烷嵌段 (A-1) 和包含通式 (2) 所示的结构单元的聚碳酸酯嵌段 (A-2)。

[0078] 根据本发明的聚碳酸酯系树脂组合物,可以得到拉伸特性和刚性的平衡得到提高的成形体。

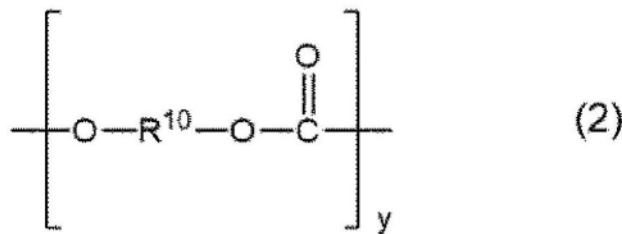
[0079] <聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物 (A)>

[0080] 聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物 (A) 具有包含通式 (1) 所示的结构单元的聚有机硅氧烷嵌段 (A-1) 和包含通式 (2) 所示的结构单元的聚碳酸酯嵌段 (A-2)。

[0081] [化学式5]



[0082]



[0083] [式中,  $R^1 \sim R^4$  各自独立地表示氢原子、卤素原子、碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基、碳数6~12的芳基或碳数7~22的烷基芳基。 $R^6$ 表示碳数6~20的亚芳基、碳数1~10的烷撑基或碳数7~22的烷基亚芳基,这些基团可以在主链和侧链中的至少一者中包含选自由-O-、-COO-、-CO-、-S-、-NH-和-NR<sup>111</sup>-组成的组中的至少一个基团。多个 $R^8$ 各自可以相同或不同并且表示碳数6~20的亚芳基、碳数1~10的烷撑基或碳数7~22的烷基亚芳基,这些基团可以在主链和侧链中的至少一者中包含选自由-O-、-COO-、-CO-、-S-、-NH-和-NR<sup>111</sup>-组成的组中的至少一个基团。 $R^{111}$ 表示碳数1~10的烷基或碳数6~10的芳基。 $z$ 和 $u$ 表示0或1。 $a$ 表示2~500的整数, $b$ 表示2~200的整数。 $R^{10}$ 表示碳数2~40的二价的脂肪族烃基、碳数3~40的二价的脂环式烃基或碳数6~20的二价的芳香族烃基,这些基团可以被取代基取代,另外,这些基团可以包含选自由氧原子、氮原子、硫原子和卤素原子组成的组中的至少一个原子。 $y$ 表示10~500的整数。]

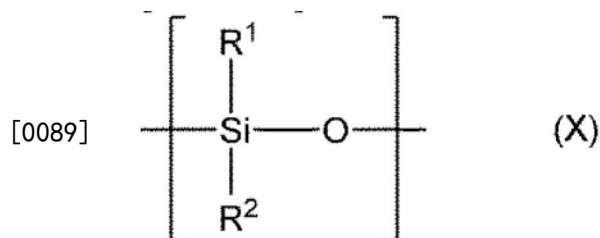
[0084] 通过具备上述通式 (1) 所示的结构单元,能够提高聚碳酸酯嵌段 (A-2) 与聚有机硅氧烷嵌段 (A-1) 的聚有机硅氧烷结构部位的亲和性。推定其结果能够减少成分间的分离,因此可得到拉伸特性和刚性的平衡得到提高的成形体。

[0085] 另外,在聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物 (A) 的制造时,通过作为聚有机硅氧烷嵌段 (A-1) 来源的单体具备通式 (1) 所示的结构单元,与其他原料成分的相容性提高。推定其结果能够提高上述单体的反应率而将聚有机硅氧烷结构以高无规性导入聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物 (A)。推定通过具备上述通式 (1) 所示的结构单元,能够减少未能共聚的未反应聚有机硅氧烷和聚有机硅氧烷被过剩导入的共聚物,其结果能够减少因这些成分的原因而产生的成分间的分离,因此可得到拉伸特性和刚性的平衡得到提高的成形体。

[0086] 作为聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(A)的结构单元之一的聚有机硅氧烷嵌段(A-1)包含通式(1)所示的结构单元。

[0087] 聚有机硅氧烷嵌段(A-1)是在聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(A)的主链上最接近的2个聚碳酸酯键之间存在的结构单元,包含至少1个下述通式(X)所示的重复单元。

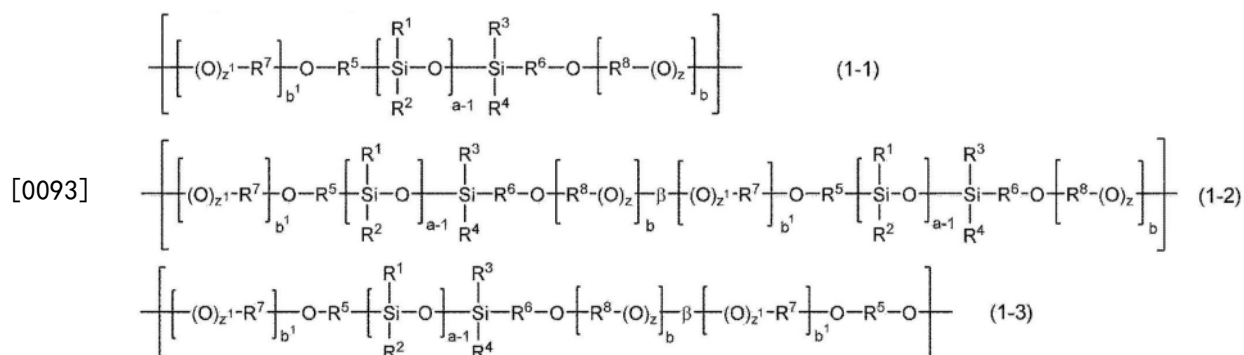
[0088] [化学式6]



[0090] [式中,R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>表示与上文相同的含义。]

[0091] 包含通式(1)所示的结构单元的聚有机硅氧烷嵌段(A-1)优选包含选自通式(1-1)~(1-3)所示的结构单元组成的组中的至少1种的结构单元,更优选包含通式(1-1)所示的结构单元。

[0092] [化学式7]



[0094] [式中,R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>8</sup>、z、a、b表示与上文相同的含义。R<sup>5</sup>表示碳数6~20的亚芳基、碳数1~10的烷撑基或碳数7~22的烷基亚芳基,这些基团可以在主链和侧链中的至少一者中包含选自自由-O-、-COO-、-CO-、-S-、-NH-和-NR<sup>11</sup>-组成的组中的至少一个基团。R<sup>7</sup>表示碳数6~20的亚芳基、碳数1~10的烷撑基或碳数7~22的烷基亚芳基,这些基团可以在主链和侧链中的至少一者中包含选自自由-O-、-COO-、-CO-、-S-、-NH-和-NR<sup>11</sup>-组成的组中的至少一个基团。R<sup>11</sup>表示碳数1~10的烷基或碳数6~10的芳基。z<sup>1</sup>表示0或1。b<sup>1</sup>表示2~200的整数。β表示源自二异氰酸酯化合物的二价基团、或者源自二羧酸或二羧酸的卤化物的二价基团。]

[0095] 式中,作为R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>所示的卤素原子,可以举出氟原子、氯原子、溴原子和碘原子。作为R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>所示的碳数1~10的烷基,可以举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、各种丁基、各种戊基和各种己基(本说明书中的“各种”表示包括直链状和所有支链状的基团,下同)。作为R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>所示的碳数1~10的烷氧基,可以举出烷基部位与上述烷基相同的烷氧基。作为R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>所示的碳数6~12的芳基,可以举出苯基和萘基。作为R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>所示的碳数7~22的烷基芳基,可以举出烷基部位与上述烷基相同、芳基部位与上述芳基相同的烷基芳基。

[0096] 作为R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>,均优选为氢原子、碳数1~6的烷基、碳数1~6的烷氧基、碳数6~12的芳基或碳数7~22的芳烷基,均更优选为碳数1~6的烷基,均进一步优选为甲基。

[0097] 作为R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>或R<sup>8</sup>所示的碳数6~20的亚芳基,可以举出亚苯基和亚萘基。作为R<sup>5</sup>、

$R^6$ 、 $R^7$ 或 $R^8$ 所示的碳数1~10的烷撑基,可以举出亚甲基、二亚甲基、三亚甲基、甲基取代二亚甲基、各种丁撑基。各种丁撑基优选为四亚甲基。作为 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 或 $R^8$ 所示的烷基亚芳基,可以举出烷基部位与上述烷撑基相同、亚芳基部位与上述亚芳基相同的烷基亚芳基。其中,这些基团可以在主链和侧链中的至少一者中包含选自-O-、-COO- (该基团可以为-C(=O)O-和-OC(=O)-中的任意种。)、-CO-、-S-、-NH-和-NR<sup>111</sup>-中的至少一个基团。 $R^{111}$ 表示碳数1~10的烷基或碳数6~10的芳基。作为 $R^{111}$ 所示的碳数1~10的烷基,可以举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、各种丁基、各种戊基和各种己基。作为 $R^{111}$ 所示的碳数6~10的芳基,可以举出苯基和萘基。

[0098]  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 和 $R^8$ 均优选为碳数1~10的烷撑基,更优选为碳数1~5的烷撑基,进一步优选为二亚甲基、甲基取代二亚甲基(-CH<sub>2</sub>CHMe-或-CHMeCH<sub>2</sub>-)或三亚甲基。 $R^5$ 和 $R^6$ 进一步优选为三亚甲基。 $R^7$ 和 $R^8$ 进一步优选为二亚甲基。

[0099] 在本说明书中,“-Me”表示甲基(-CH<sub>3</sub>基)。

[0100] z和z<sup>1</sup>各自优选为1,更优选z和z<sup>1</sup>均为1。

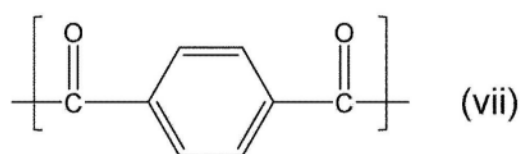
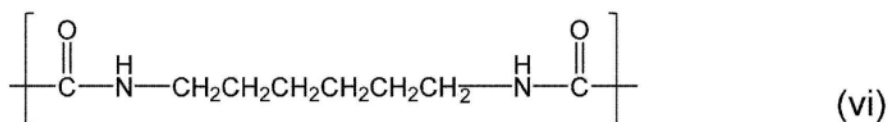
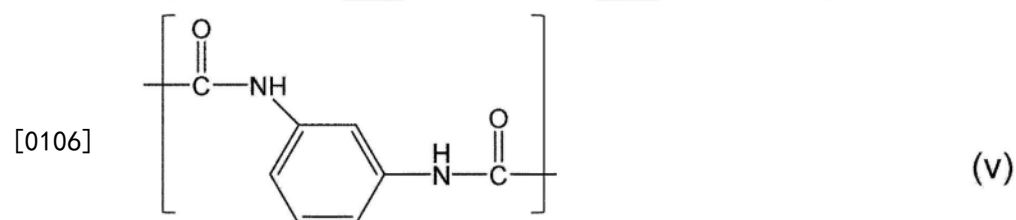
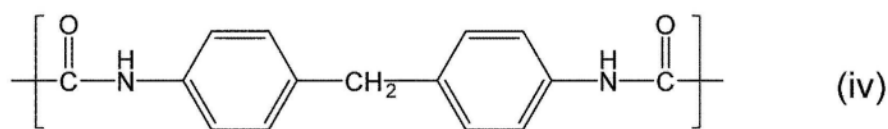
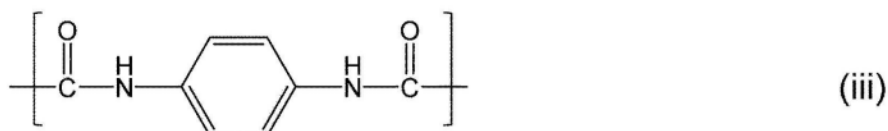
[0101] 在 $R^1$ ~ $R^8$ 、z、z<sup>1</sup>、a、b和b<sup>1</sup>存在多个的情况下,各自可以相同,也可以不同。

[0102] 通式(1)中,进一步优选的是, $R^1$ ~ $R^4$ 均为甲基、 $R^6$ 为三亚甲基、 $R^8$ 为二亚甲基、z为1,进一步优选的是, $R^1$ ~ $R^4$ 均为甲基、 $R^6$ 为三亚甲基、 $R^8$ 为二亚甲基、z为1、u为1。

[0103] 通式(1-1)~(1-3)中,进一步优选的是, $R^1$ ~ $R^4$ 均为甲基、 $R^5$ 和 $R^6$ 均为三亚甲基、 $R^7$ 和 $R^8$ 均为二亚甲基、z和z<sup>1</sup>均为1。

[0104] 作为 $\beta$ 所示的源自二异氰酸酯化合物的二价基团或源自二羧酸或二羧酸的卤化物的二价基团,例如可以举出以下的通式(iii)~(vii)所示的二价基团。

[0105] [化学式8]



[0107] a表示聚有机硅氧烷的重复单元数,优选为2以上、更优选为10以上、进一步优选为15以上、进一步优选为20以上、进一步优选为35以上,另外,优选为500以下、更优选为300以下、进一步优选为100以下、进一步优选为70以下、进一步优选为65以下、进一步优选为50以下的整数。

[0108] 作为a的平均值的聚有机硅氧烷的平均重复单元数优选为2以上、更优选为10以上、进一步优选为15以上、进一步优选为20以上、进一步优选为35以上,另外,优选为500以下、更优选为300以下、进一步优选为100以下、进一步优选为70以下、进一步优选为65以下、进一步优选为50以下。聚有机硅氧烷的平均重复单元数若处于上述范围,则聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物具有更高总透光率而形成高透明的共聚物,因此是优选的。

[0109] b和 $b^1$ 表示聚有机硅氧烷的末端改性基团的重复单元数,各自独立地优选为2以上、更优选为5以上、进一步优选为8以上、进一步优选为10以上、进一步优选为12以上,另外,优选为200以下、更优选为100以下、进一步优选为50以下、进一步优选为45以下、进一步优选为40以下、进一步优选为38以下的整数。

[0110] 作为b和 $b^1$ 的平均值的聚有机硅氧烷的末端改性基团的平均重复单元数优选为2以上、更优选为5以上、进一步优选为8以上、进一步优选为10以上、进一步优选为12以上,另外,优选为200以下、更优选为100以下、进一步优选为50以下、进一步优选为45以下、进一步优选为40以下、进一步优选为38以下。如果为上述范围,则由于原料的易获得性,因而是优选的。若聚有机硅氧烷的末端改性基团的平均重复单元数为10以上,则能够更进一步提高所得到的成形体的拉伸特性和刚性的平衡,因此是更优选的,若聚有机硅氧烷的末端改性基团的平均重复单元数为100以下,则能够抑制因聚有机硅氧烷的粘度和熔点的上升导致的可操作性的下降,因此是更优选的,若聚有机硅氧烷的末端改性基团的平均重复单元数为50以下,则能够将树脂中的聚有机硅氧烷嵌段含量保持在能够维持物性改良效果的量,因此是更优选的。

[0111] 上述通式(1)或通式(1-1)~(1-3)中,z和 $z^1$ 各自独立地表示0或1,优选为1。

[0112] 上述通式(1)中,u表示0或1,优选为1。

[0113] 作为上述通式(2)中的 $R^{10}$ 表示的碳数2~40的二价的脂肪族烃基,例如可以举出乙撑基、正丙撑基、异丙撑基、正丁撑基、异丁撑基、正戊撑基、正己撑基、正庚撑基、正辛撑基、2-乙基己撑基、正壬撑基、正癸撑基、正十一烷撑基、正十二烷撑基、正十三烷撑基、正十四烷撑基、正十五烷撑基、正十六烷撑基、正十七烷撑基和正十八烷撑基等。其中,这些基团可以被取代基取代,另外,可以包含选自氧原子、氮原子、硫原子和卤素原子中的至少1个原子。

[0114] 作为上述通式(2)中的 $R^{10}$ 表示的碳数3~40的二价的脂环式烃基,例如可以举出环戊撑基、环己撑基、环辛撑基、环癸撑基、环十四烷撑基、金刚烷撑基、双环庚撑基、双环癸撑基和三环癸撑基等。其中,这些基团可以被取代基取代,另外,可以包含选自氧原子、氮原子、硫原子和卤素原子中的至少1个原子。

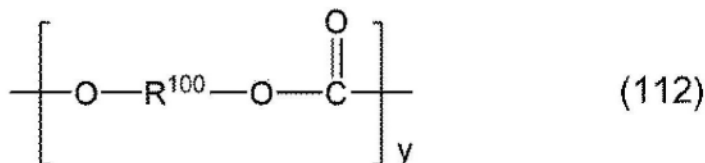
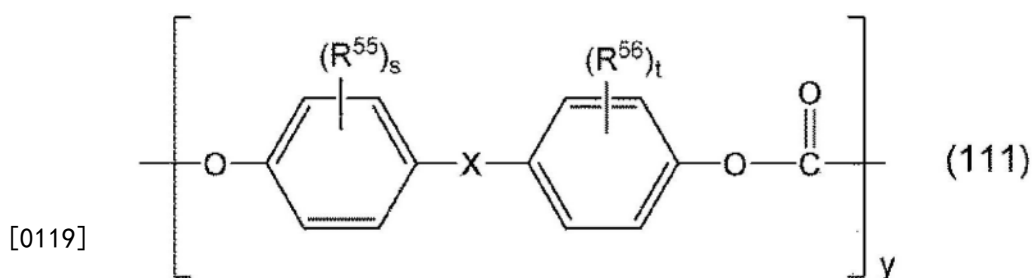
[0115] 作为上述通式(2)中的 $R^{10}$ 表示的碳数6~20的二价的芳香族烃基,可以举出源自2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(也称为双酚A。)、2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷(也称为双酚C。)、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷(也称为双酚Z。)、1,1-双(4-羟基苯基)-3-甲基环己烷(也称为双酚3MZ。)、1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷(也称为双酚HTG。)、1,1-双(4-

羟基苯基)环十二烯、对苯二酚、间苯二酚(也称为间二羟基苯。)和儿茶酚的二价的芳香族烃基。这样的二价的芳香族烃基例如在制造时通过使用上述化合物从而衍生得到。其中,这些基团可以被取代基取代,另外,可以包含选自氧原子、氮原子、硫原子和卤素原子中的至少1个原子。

[0116] 上述包含通式(2)所示的结构单元的聚碳酸酯嵌段(A-2)优选包含通式(111)所示的结构单元和通式(112)所示的结构单元中的至少一者,更优选包含通式(111)所示的结构单元。

[0117] 在本发明的优选方案中,在聚碳酸酯嵌段(A-2)中,通式(111)所示的结构单元的含量在上述通式(2)所示的结构单元100摩尔%中优选为90摩尔%以上、更优选为95摩尔%以上、进一步优选为98摩尔%以上、进一步优选为99摩尔%以上、进一步优选为100摩尔%以上。

[0118] [化学式9]



[0120] [式中, $R^{55}$ 和 $R^{56}$ 各自独立地表示卤素原子、碳数1~6的烷基或碳数1~6的烷氧基。 $X$ 表示单键、碳数1~8的烷撑基、碳数2~8的烷叉基、碳数5~15的环烷撑基、碳数6~20的亚芳基、碳数5~15的环烷叉基、苄二基、碳数7~15的芳基烷撑基、碳数7~15的芳基烷叉基、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-O-或-CO-。 $R^{100}$ 表示碳数2~40的二价的脂肪族烃基,上述二价的脂肪族烃基可以包含选自由支链结构和环状结构组成的组中的至少一种结构,上述二价的脂肪族烃基可以包含选自由氧原子、氮原子、硫原子和卤素原子组成的组中的至少一个原子。 $y$ 表示10~500的整数。 $s$ 和 $t$ 各自独立地表示0~4的整数。]

[0121] 作为 $R^{55}$ 或 $R^{56}$ 所示的卤素原子,可以举出氟原子、氯原子、溴原子和碘原子。

[0122] 作为 $R^{55}$ 或 $R^{56}$ 所示的碳数1~6的烷基,可以举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、各种丁基、各种戊基和各种己基。作为 $R^{55}$ 或 $R^{56}$ 所示的烷氧基,可以举出烷基部位与上述烷基相同的烷氧基。

[0123] 作为 $X$ 所示的碳数1~8的烷撑基,可以举出亚甲基、乙撑基、三亚甲基、四亚甲基和六亚甲基等,优选为碳数1~5的烷撑基。作为 $X$ 所示的碳数2~8的烷叉基,可以举出乙叉基和异丙叉基等。作为 $X$ 所示的碳数5~15的环烷撑基,可以举出环戊烷二基、环己烷二基和环辛烷二基等,优选为碳数5~10的环烷撑基。作为 $X$ 表示的碳数6~20的亚芳基,可以举出亚苯基、亚萘基、亚联苯基等。作为 $X$ 所示的碳数5~15的环烷叉基,可以举出环己叉基、3,5,5-三甲基环己叉基和2-金刚烷叉基等,优选为碳数5~10的环烷叉基,更优选为碳数5~8的环

烷叉基。作为X所示的碳数7~15的芳基烷撑基,可以举出芳基部位为苯基、萘基、联苯基或蒽基等成环碳数6~14的芳基、烷撑基部位与上述烷撑基相同的芳基烷撑基。作为X所示的碳数7~15的芳基烷叉基,可以举出芳基部位为苯基、萘基、联苯基或蒽基等成环碳数6~14的芳基、烷叉基部位与上述烷叉基相同的芳基烷叉基。

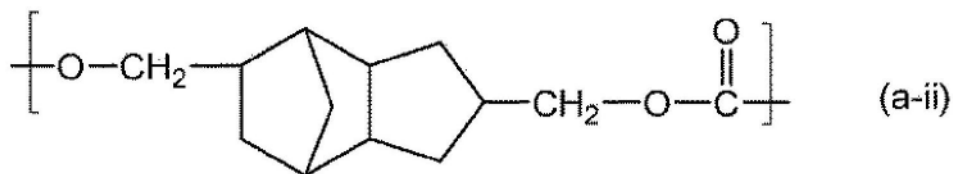
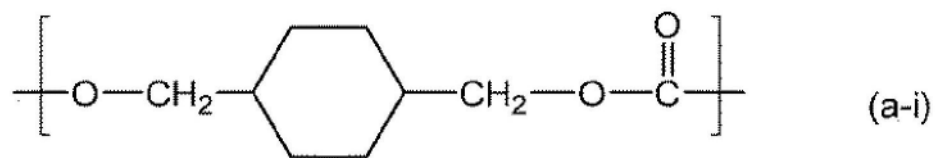
[0124] s和t各自独立地表示0~4的整数,优选为0~2,更优选为0或1。其中,优选s和t为0、X为单键或碳数1~8的烷撑基,另外,优选s和t为0、X为烷叉基,尤其优选s和t为0、X为异丙叉基。

[0125] 作为 $R^{100}$ 所示的碳数2~40的二价的脂肪族烃基,可以举出碳数2~40的烷撑基、碳数4~40的环烷撑基和碳数4~40的含有氧或氮的二价饱和杂环式基团等。上述烷撑基的碳数优选为2~18,更优选为2~10,进一步优选为3~6。上述环烷撑基的碳数优选为4~20,更优选为5~20。上述含有氧或氮的二价饱和杂环式基团的碳数优选为4~20,更优选为5~20。其中,这些基团可以包含选自由支链结构和环状结构组成的组中的至少一种结构,另外,可以包含选自由氧原子、氮原子、硫原子和卤素原子组成的组中的至少一个原子。

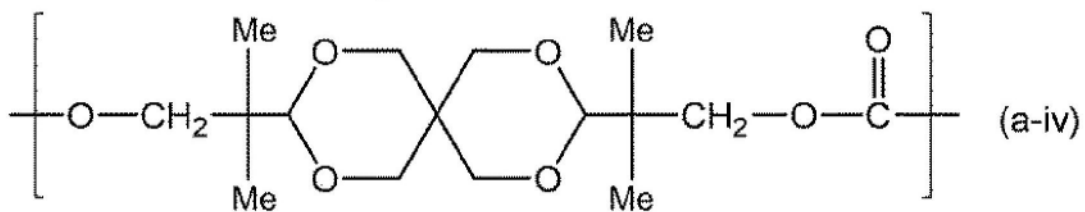
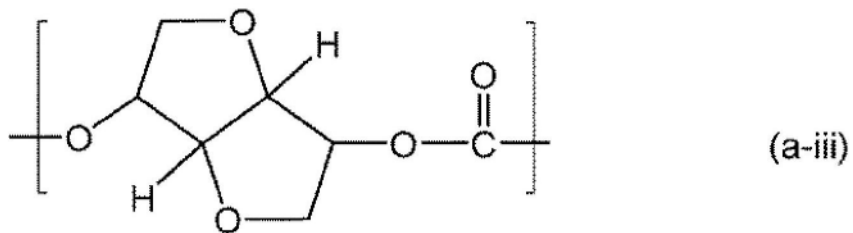
[0126] 作为上述碳数2~40的烷撑基,可以举出乙撑基、正丙撑基、异丙撑基、正丁撑基、异丁撑基、正戊撑基、正己撑基、正庚撑基、正辛撑基、2-乙基己撑基、正壬撑基、正癸撑基、正十一烷撑基、正十二烷撑基、正十三烷撑基、正十四烷撑基、正十五烷撑基、正十六烷撑基、正十七烷撑基和正十八烷撑基等。作为上述碳数4~40的环烷撑基,可以举出环戊撑基、环己撑基、环辛撑基、环癸撑基、环十四烷撑基、金刚烷撑基、双环庚撑基、双环癸撑基和三环癸撑基等。作为上述碳数4~40的含有氧或氮的二价杂环式基团,可以举出在上述环烷撑基骨架中含有氧或氮原子的基团。

[0127] 上述包含通式(2)所示的重复单元的聚碳酸酯嵌段(A-2)具体而言优选包含选自下述通式(a-i)~(a-xiii)所示的结构单元中的至少一种结构单元,更优选包含选自下述通式(a-i)~(a-v)所示的结构单元中的至少一种结构单元,更优选包含选自(a-i)、(a-ii)和(a-v)所示的结构单元中的至少一种结构单元,进一步优选包含(a-v)所示的结构单元。通过包含这样的优选结构单元,可得到更高的透明性。

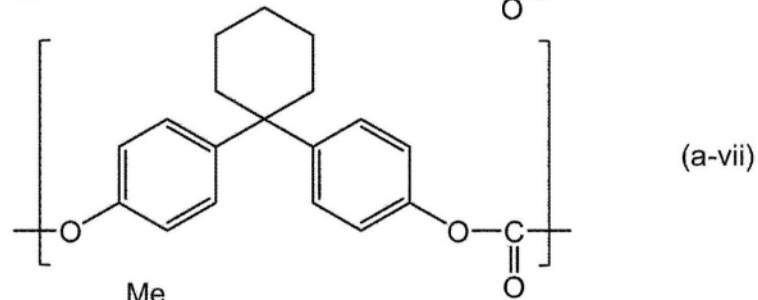
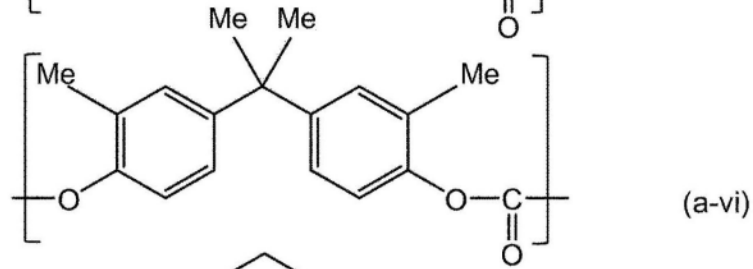
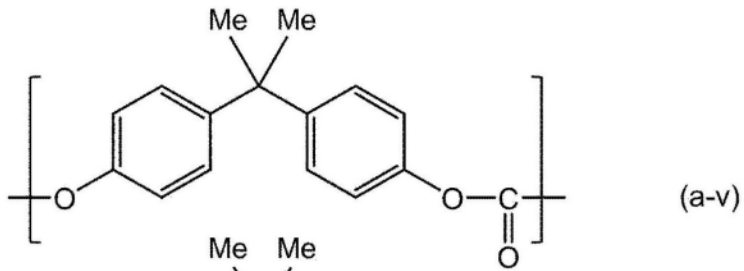
[0128] [化学式10]



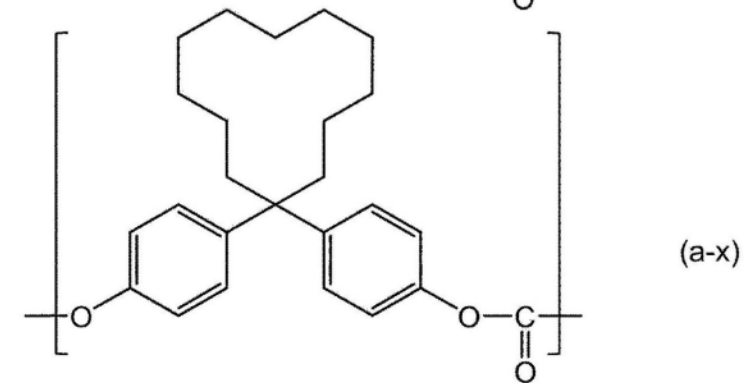
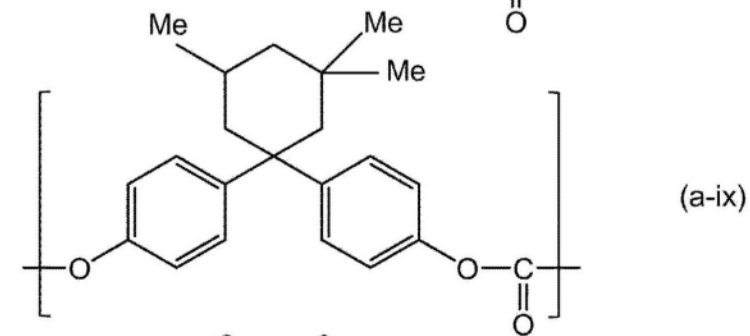
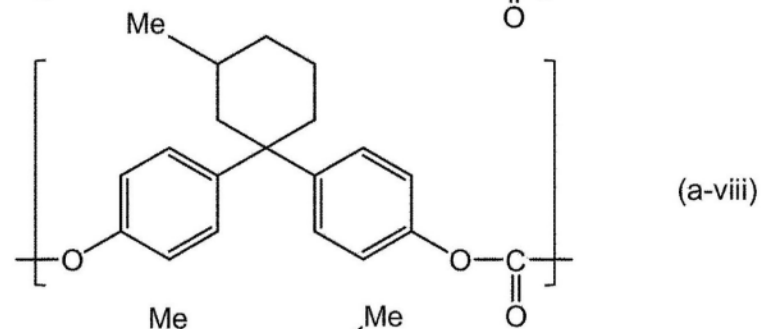
[0129]



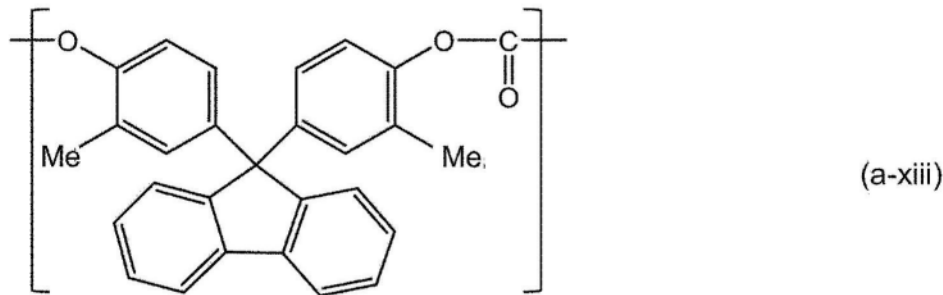
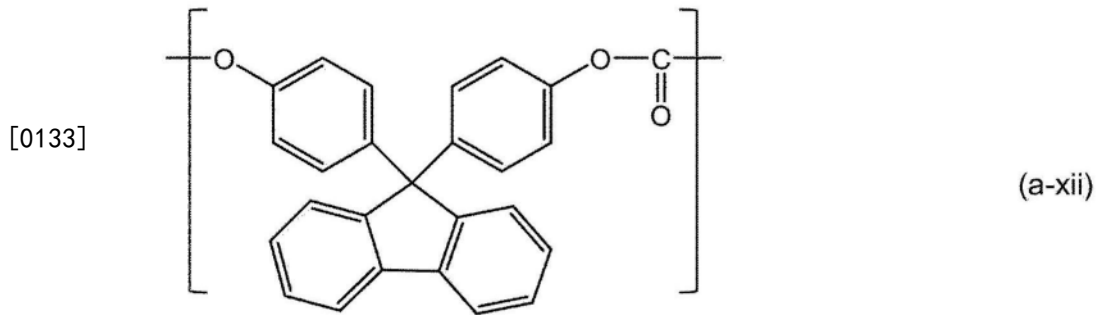
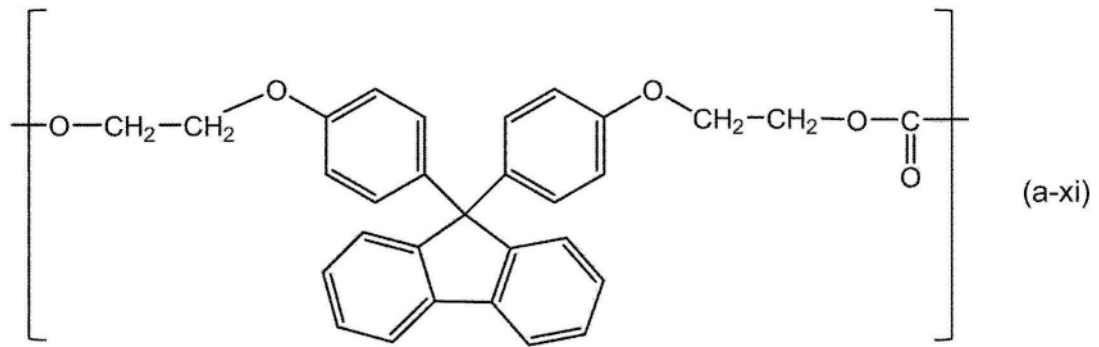
[0130] [化学式11]



[0131]



[0132] [化学式12]



[0134] 通式(2)所示的聚碳酸酯嵌段(A-2)优选包含源自选自2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、1,1-双(4-羟基苯基)-3-甲基环己烷、1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(4-羟基苯基)环十二烯、异山梨醇、环己烷-1,4-二甲醇、三环癸烷二甲醇、3,9-双(1,1-二甲基-2-羟基乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、1,3-丙二醇和1,4-丁二醇中的至少一种化合物的结构单元。这样的结构单元例如通过在制造时使用该化合物而衍生得到。

[0135]  $y$ 更优选为20以上,进一步优选为40以上,另外,更优选为200以下,进一步优选为100以下。通过使 $y$ 为20以上,能够抑制共聚物中的低分子量成分的增加,因而是优选的。通过使 $y$ 为40以上,共聚物的韧性提高,因而是优选的。通过使 $y$ 为200以下,在成形时可得到适度的流动性,因而是优选的,如果为100以下,则制造时的反应混合物具有适度的流动性,因此生产率提高,因而是优选的。

[0136] 聚有机硅氧烷嵌段(A-1)优选包含通式(1)所示的结构单元作为主要成分。本说明书中的主要成分是指,相对于全部结构的含量为50质量%以上。聚有机硅氧烷嵌段(A-1)中,通式(1)所示的结构单元的含量相对于聚有机硅氧烷嵌段(A-1)的全部结构优选为50质量%以上、更优选为80质量%以上、进一步优选为90质量%以上、进一步优选为98质量%以上。

[0137] 聚碳酸酯嵌段(A-2)优选包含通式(2)所示的结构单元作为主要成分。聚碳酸酯嵌

段(A-2)中,通式(2)所示的结构单元的含量相对于聚有机硅氧烷嵌段(A-1)的全部结构优选为50质量%以上、更优选为80质量%以上、进一步优选为90质量%以上、进一步优选为98质量%以上。

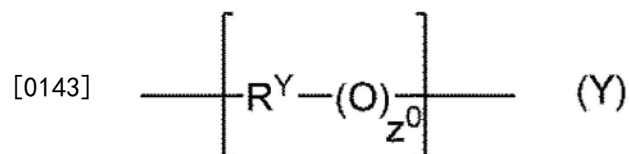
[0138] 聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(A)中的聚有机硅氧烷嵌段(A-1)的含量优选为0.1质量%以上、更优选为0.5质量%以上、进一步优选为1.0质量%以上、进一步优选为3.0质量%以上,另外,优选为60质量%以下、更优选为40质量%以下、进一步优选为20质量%以下、进一步优选为10质量%以下。

[0139] 在聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(A)中,如果聚有机硅氧烷嵌段的含量为上述范围,则可以得到更优异的耐冲击性和透明性。

[0140] 聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(A)中的聚碳酸酯嵌段(A-2)的含量优选为40质量%以上、更优选为60质量%以上、进一步优选为80质量%以上、进一步优选为90质量%以上,另外,优选为99.9质量%以下、更优选为99.5质量%以下、进一步优选为99.0质量%以下、进一步优选为97.0质量%以下。

[0141] 在本说明书中,“聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(A)中的聚有机硅氧烷嵌段(A-1)的含量”是指,相对于聚碳酸酯嵌段(A-2)、上述通式(X)所示的结构单元、下述通式(Y)所示的结构单元和源自聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(A)任选需要包含的后述的封端剂的末端结构的合计质量,上述通式(X)所示的结构单元的合计质量的百分率。对于后述的“聚碳酸酯系树脂(S)中的聚有机硅氧烷嵌段(A-1)的含量”和“聚碳酸酯系树脂组合物中的聚有机硅氧烷嵌段(A-1)的含量”也是同样的。

[0142] [化学式13]



[0144] [式中, $\text{R}^{\text{Y}}$ 为 $\text{R}^7$ 或 $\text{R}^8$ 。在 $\text{R}^{\text{Y}}$ 为 $\text{R}^8$ 时, $z^0$ 为 $z$ ,在 $\text{R}^{\text{Y}}$ 为 $\text{R}^7$ 时, $z^0$ 为 $z^1$ 。 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $z$ 和 $z^1$ 表示与上文相同的含义。]

[0145] 在本说明书的记载中,“含量”与“含有率”可以交换使用。

[0146] 聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(A)的粘均分子量优选为5000以上,更优选为12000以上,进一步优选为14000以上,进一步优选为16000以上,另外,优选为50000以下,更优选为30000以下,进一步优选为23000以下,进一步优选为21000以下。

[0147] 本说明书中的粘均分子量(MV)是测定20℃时的二氯甲烷溶液(浓度:g/L)的特性粘度 $[\eta]$ 并根据下述Schne11的式子算出的值。

[0148] 
$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} \text{Mv}^{0.83}$$

[0149] 聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(A)例如可以通过使用二醇单体(a1)和聚有机硅氧烷(a2)作为原料单体进行制造。

[0150] <<二醇单体(a1)>>

[0151] 上述二醇单体(a1)只要具有下述通式(a1)所示的结构就没有特别限定。作为二醇单体(a1),可以使用芳香族二羟基化合物或脂肪族二羟基化合物。

[0152] [化学式14]

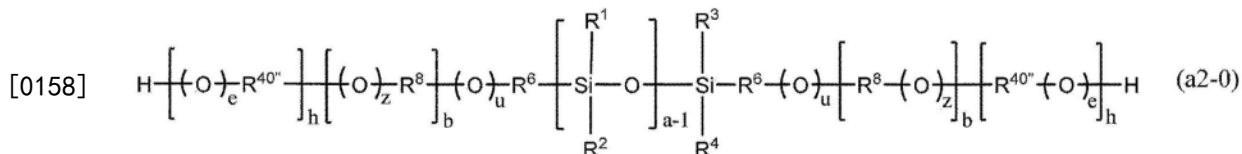
[0153] HO-R<sup>10</sup>-OH (a1)

[0154] 上述通式(a1)中的R<sup>10</sup>如上所述,优选基团也是同样的。

[0155] <<聚有机硅氧烷(a2)>>

[0156] 聚有机硅氧烷(a2)优选具有下述通式(a2-0)所示的结构。

[0157] [化学式15]



[0159] [式中,R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>8</sup>、z、a、b和u表示与上文相同的含义。其中,存在的多个R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>6</sup>和R<sup>8</sup>各自可以相同也可以不同。R<sup>40''</sup>表示可以具有在主链和侧链中的至少一者中包含一个以上杂原子的结构的碳数1~40的烃基。e和h表示0或1。]

[0160] R<sup>40''</sup>所示的烃基优选包含选自碳数1~20的二价的脂肪族烃基、碳数3~20的二价的脂环式烃基和碳数6~20的二价的芳香族烃基中的至少1个烃基与包含选自氧原子、氮原子和硫原子中的至少1个杂原子的二价的结构由至少2个连接而成的重复链结构。

[0161] 作为上述碳数1~20的二价的脂肪族烃基,可以举出亚甲基和与作为R<sup>10</sup>表示的碳数2~40的二价的脂肪族烃基而举出的基团相同的基团。

[0162] 作为上述碳数3~20的二价的脂环式烃基,可以举出与作为R<sup>10</sup>表示的碳数3~40的二价的脂环式烃基而举出的基团相同的基团。

[0163] 作为上述碳数6~20的二价的芳香族烃基,可以举出与作为R<sup>10</sup>表示的碳数6~20的二价的芳香族烃基而举出的基团相同的基团。

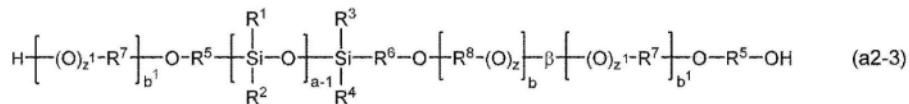
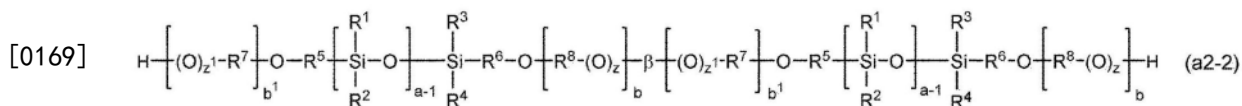
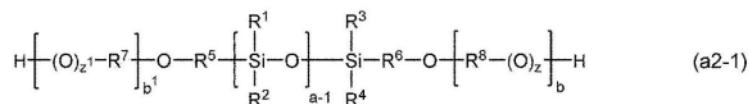
[0164] 作为上述包含选自氧原子、氮原子和硫原子中的至少1个杂原子的二价的结构,可以举出-O-、-(C=O)-、-O(C=O)- (该二价的结构可以为-O(C=O)-或-(C=O)O-中的任意种。)、-O(C=O)O-、-NR-、-NR-(C=O)- (该二价的结构可以为-NR-(C=O)-或-(C=O)-NR-中的任意种。)、-N=CR- (该二价的结构可以为-N=CR-或-CR=N-中的任意种。)、-SH-、-S-、-S-S-和-(S=O)-。上述R表示氢原子、碳数1~20的一价的脂肪族烃基或碳数6~20的一价的芳香族烃基,它们可以被取代基所取代。

[0165] 上述重复链结构优选包含选自聚醚、聚缩醛、聚内酯、聚丙烯酸酯、聚酯、聚碳酸酯、聚酮、聚硫醚、聚砜、聚酰胺和聚酰亚胺中的至少一种结构。其中,优选包含选自聚醚、聚丙烯酸酯和聚碳酸酯中的至少1种结构,最优选包含聚醚。作为聚醚,优选聚烷撑基醚,其中优选聚乙二醇、聚丙二醇、聚三亚甲基二醇、聚四亚甲基二醇。上述的结构从进一步提高与二醇单体(a1)的亲水性而进行更均匀的聚合的观点出发是优选的。

[0166] 另外,上述重复链结构可以具有选自-OH-、-NH<sub>2</sub>-和-NRH中的至少一个取代基。R表示与上文相同的含义。

[0167] 聚有机硅氧烷(a2)优选为具有下述通式(a2-1)~(a2-3)所示的任一结构的单体。

[0168] [化学式16]



[0170] 上述式中,  $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $z$ 、 $z^1$ 、 $\beta$ 、 $a$ 、 $b$ 和 $b^1$ 表示与上文相同的含义。优选方案也是同样的, 优选方案的组合同样是优选的。

[0171] 聚有机硅氧烷(a2)的制造方法没有特别限定。例如, 根据日本特开平11-217390号公报记载的方法, 可以使环三硅氧烷和二硅氧烷在酸性催化剂存在下进行反应而合成 $\alpha$ ,  $\omega$ -二氢有机五硅氧烷, 接着, 在氢化硅烷化反应用催化剂的存在下, 使该 $\alpha$ ,  $\omega$ -二氢有机五硅氧烷与利用烯丙基对单末端进行了改性的低聚物或聚合物(例如聚烷撑基醚、聚酯、聚碳酸酯等)进行加成反应, 从而可以得到聚有机硅氧烷。另外, 根据日本专利第2662310号公报记载的方法, 使八甲基环四硅氧烷与四甲基二硅氧烷在硫酸等酸性催化剂的存在下进行反应, 使所得到的 $\alpha$ ,  $\omega$ -二氢有机聚硅氧烷与上文同样地在氢化硅烷化反应用催化剂的存在下与利用烯丙基对单末端进行了改性的低聚物或聚合物进行加成反应, 从而可以得到聚有机硅氧烷。需要说明的是,  $\alpha$ ,  $\omega$ -二氢有机聚硅氧烷也可以通过其聚合条件对其平均重复数 $a$ 进行适当调整后加以使用, 也可以使用市售的 $\alpha$ ,  $\omega$ -二氢有机聚硅氧烷。另外, 利用烯丙基对单末端进行了改性的低聚物也可以通过其聚合条件对其平均重复数 $b$ 进行适当调整后加以使用, 也可以使用市售的单末端烯丙基改性低聚物。单末端烯丙基改性低聚物之中的单末端烯丙基改性聚乙二醇可以参考日本专利第5652691号等进行制造。另外, 市售的烯丙基改性聚乙二醇可以举出日油株式会社制的Uniox PKA-5001、Uniox PKA-5002、Uniox PKA-5003、Uniox PKA-5004、Uniox PKA-5005等。

[0172] 聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(A)可以通过利用界面聚合法或熔融聚合法(酯交换法)使原料单体聚合由此进行制造。利用界面聚合法进行制造时, 例如可以采用日本特开2014-80462号公报等记载的方法。优选可以在碱性催化剂的存在下使作为原料单体的聚有机硅氧烷(a2)、二醇单体(a1)和碳酸酯化合物通过熔融聚合法进行反应, 从而制造聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(A)。此时, 可以进一步添加封端剂进行聚合反应。

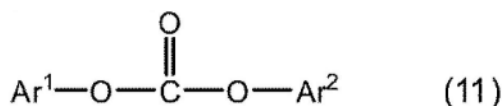
[0173] 熔融聚合法由于不需要在界面聚合法中所需要的二氯甲烷等溶剂, 因此在环保性和经济性方面有利。而且, 也不使用在界面聚合法中用作碳酸酯源的毒性高的碳酰氯, 因此在制造方面也有利。

[0174] (碳酸酯化合物)

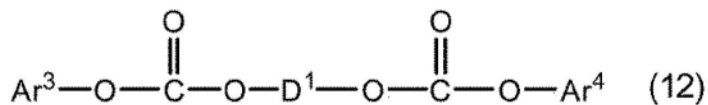
[0175] 作为碳酸酯化合物, 可以举出碳酸二芳基酯化合物、碳酸二烷基酯化合物和碳酸烷基芳基酯化合物。

[0176] 作为碳酸二芳基酯化合物, 可以举出下述通式(11)所示的化合物和下述通式(12)所示的化合物。

[0177] [化学式17]



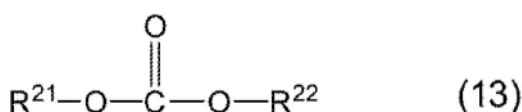
[0178]



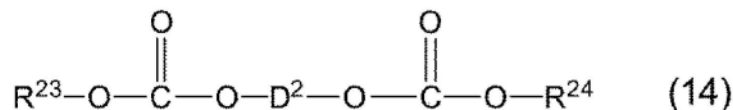
[0179] [式(11)中,Ar<sup>1</sup>和Ar<sup>2</sup>各自表示芳基,相互可以相同也可以不同。式(12)中,Ar<sup>3</sup>和Ar<sup>4</sup>各自表示芳基,相互可以相同也可以不同,D<sup>1</sup>表示从上述芳香族二羟基化合物或脂肪族二羟基化合物除去2个羟基后的残基。]

[0180] 作为碳酸二烷基酯化合物,可以举出下述通式(13)所示的化合物和下述通式(14)所示的化合物。

[0181] [化学式18]



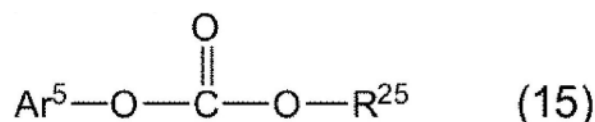
[0182]



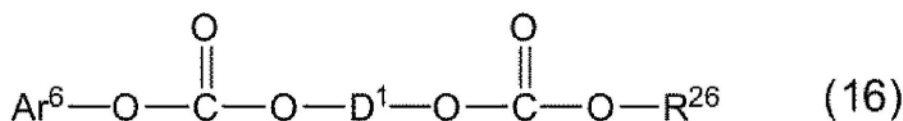
[0183] [式(13)中,R<sup>21</sup>和R<sup>22</sup>各自表示碳数1~20的烷基或碳数4~20的环烷基,相互可以相同也可以不同。式(14)中,R<sup>23</sup>和R<sup>24</sup>各自表示碳数1~20的烷基或碳数4~20的环烷基,它们相互可以相同也可以不同,D<sup>2</sup>表示从上述芳香族二羟基化合物或脂肪族二羟基化合物除去2个羟基后的残基。]

[0184] 作为碳酸烷基芳基酯化合物,可以举出下述通式(15)所示的化合物和下述通式(16)所示的化合物。

[0185] [化学式19]



[0186]



[0187] [式(15)中,Ar<sup>5</sup>表示芳基,R<sup>25</sup>表示碳数1~20的烷基或碳数4~20的环烷基。式(16)中,Ar<sup>6</sup>表示芳基,R<sup>26</sup>表示碳数1~20的烷基或碳数4~20的环烷基,D<sup>1</sup>表示从上述芳香族二羟基化合物或脂肪族二羟基化合物除去2个羟基后的残基。]

[0188] 作为碳酸二芳基酯化合物,可以举出碳酸二苯酯、碳酸二甲苯酯、碳酸二(氯苯基)酯、碳酸二(间甲苯基)酯、碳酸二萘酯、碳酸双(联苯基)酯(日文原文:ビス(ジフェニル)カーボネート)和双酚A双苯基碳酸酯等。

[0189] 作为碳酸二烷基酯化合物,可以举出碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二丁酯、碳酸二环己酯和双酚A双甲基碳酸酯等。

[0190] 作为碳酸烷基芳基酯化合物,可以举出碳酸甲基苯基酯、碳酸乙基苯基酯、碳酸丁

基苯基酯、碳酸环己基苯基酯和双酚A甲基苯基碳酸酯等。

[0191] 优选的碳酸酯化合物为碳酸二苯酯。

[0192] 聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(A)的制造中可以使用1种或2种以上的碳酸酯化合物。

[0193] (封端剂)

[0194] 在聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(A)的制造时,可以根据需要使用封端剂。作为封端剂,使用在聚碳酸酯树脂的制造中公知的封端剂即可,例如作为其具体的化合物,可以举出苯酚、对甲酚、对叔丁基苯酚、对叔辛基苯酚、对枯基苯酚、对壬基苯酚和对叔戊基苯酚等。这些一元酚各自可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0195] (支化剂)

[0196] 在聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(A)的制造时,也可以使用支化剂。作为支化剂,可以举出间苯三酚、偏苯三酸、1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷、1-[ $\alpha$ -甲基- $\alpha$ -(4'-羟基苯基)乙基]-4-[ $\alpha'$ , $\alpha'$ -双(4''-羟基苯基)乙基]苯、 $\alpha,\alpha',\alpha''$ -三(4-羟基苯基)-1,3,5-三异丙基苯和靛红双(邻甲酚)等。

[0197] 具体而言例如可以利用以下的步骤,通过熔融聚合法制造聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(A)。

[0198] 使二醇单体(a1)、聚有机硅氧烷(a2)和碳酸酯化合物进行酯交换反应。相对于二醇单体的碳酸酯化合物优选为0.9~1.2倍摩尔,更优选为0.98~1.02倍摩尔。

[0199] 在上述的酯交换反应时,若封端剂的存在量相对于二醇单体(a1)和聚有机硅氧烷(a2)的合计量处于0.05~10摩尔%的范围,则所得到的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的羟基末端被充分封端,因此从得到耐热性和耐水性优异的聚碳酸酯树脂的观点出发是优选的。相对于二醇单体(a1)和聚有机硅氧烷(a2)的合计量,封端剂的存在量更优选为1~6摩尔%。封端剂可以事先将总量添加至反应体系,或者也可以事先在反应体系中添加一部分、随着反应的进行添加其余部分。

[0200] 优选与二醇单体(a1)、聚有机硅氧烷(a2)和碳酸酯化合物一起将抗氧化剂同时投入反应器,在抗氧化剂存在下进行酯交换反应。

[0201] 在进行酯交换反应时,反应温度没有特别限制,例如可以为100~330℃的范围,优选为180~300℃的范围,更优选为200~240℃的范围。另外,优选与反应的推进相应地逐渐将温度从180℃升高至300℃的方法。若酯交换反应的温度为100℃以上,则反应速度充分快,另一方面,若为330℃以下,则不会产生大量副反应,不易产生所生成的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物着色等问题。

[0202] 反应压力根据所使用的单体的蒸气压和/或反应温度进行设定。只要设定使得反应高效率进行,则没有特别限定。例如优选的是,在反应初期,设为1~50atm(760~38000torr)为止的大气压(常压)或加压状态,在反应后期,设为减压状态,最终设为 $1.33 \sim 1.33 \times 10^4$ Pa(0.01~100torr)。

[0203] 反应时间进行至达到目标分子量为止即可,例如为0.2~10小时。

[0204] 上述的酯交换反应例如在不存在非活性溶剂的条件下进行,根据需要,可以在相对于所得到的聚碳酸酯树脂100质量份为1~150质量份的非活性溶剂的存在下进行。作为非活性溶剂,可以举出二苯基醚、卤代二苯基醚、二苯甲酮、聚苯醚、二氯苯和甲基萘等芳香

族化合物;以及三环[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸烷、环辛烷和环癸烷等环烷烃等。

[0205] 根据需要可以在非活性气体气氛下进行,作为非活性气体,例如可以举出氩、二氧化碳、一氧化二氮、氮等气体;氯氟烃、乙烷、丙烷等烷烃;乙烯、丙烯等烯烃等各种气体。

[0206] 在熔融聚合中,作为催化剂优选使用碱性催化剂。作为碱性催化剂,可以举出选自碱金属化合物、碱土金属化合物等金属催化剂、含氮化合物、包含芳基的季磷盐等有机系催化剂和金属化合物中的至少1种。这些化合物可以单独使用或组合使用。

[0207] 作为碱性催化剂,优选使用碱金属或碱土金属的有机酸盐、无机盐、氧化物、氢氧化物、氢化物和醇盐;氢氧化季铵;包含芳基的季磷盐等。碱性催化剂可以使用单独1种,或者组合使用2种以上。

[0208] 作为碱金属化合物,可以举出氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铯、氢氧化锂、碳酸氢钠、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铯、碳酸锂、乙酸钠、乙酸钾、乙酸铯、乙酸锂、硬脂酸钠、硬脂酸钾、硬脂酸铯、硬脂酸锂、硼氢化钠、苯甲酸钠、苯甲酸钾、苯甲酸铯、苯甲酸锂、磷酸氢二钠、磷酸氢二钾、磷酸氢二锂、苯基磷酸二钠、双酚A的二钠盐、二钾盐、二铯盐、二锂盐、苯酚的钠盐、钾盐、铯盐、锂盐等。

[0209] 作为碱土金属化合物,可以举出氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化锶、氢氧化钡、碳酸镁、碳酸钙、碳酸锶、碳酸钡、二乙酸镁、二乙酸钙、二乙酸锶、二乙酸钡等。

[0210] 作为含氮化合物,可以举出四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、三甲基苄基氢氧化铵等具有烷基、芳基等的氢氧化季铵类。另外,可以举出三乙胺、二甲基苄基胺、三苯胺等叔胺类、2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、苯并咪唑等咪唑类。此外,可以举出氨、四甲基硼氢化铵、四丁基硼氢化铵、四丁基铵四苯基硼酸盐、四苯基铵四苯基硼酸盐等碱或碱性盐等。

[0211] 作为金属化合物,可以举出锌铝化合物、锆化合物、有机锡化合物、铋化合物、锰化合物、钛化合物、锆化合物等。

[0212] 作为包含芳基的季磷盐的具体例,例如可以举出四苯基氢氧化磷、四萘基氢氧化磷、四(氯苯基)氢氧化磷、四(联苯基)氢氧化磷、四甲苯基氢氧化磷、四甲基氢氧化磷、四乙基氢氧化磷、四丁基氢氧化磷等四(芳基或烷基)氢氧化磷类、四甲基磷四苯基硼酸盐、四苯基溴化磷、四苯基磷苯酚盐、四苯基磷四苯基硼酸盐、甲基三苯基磷四苯基硼酸盐、苄基三苯基磷四苯基硼酸盐、联苯基三苯基磷四苯基硼酸盐、四甲苯基磷四苯基硼酸盐、四苯基磷苯酚盐、四(对叔丁基苯基)磷二苯基磷酸盐、三苯基丁基磷苯酚盐、三苯基丁基磷四苯基硼酸盐等。

[0213] 包含芳基的季磷盐优选与含氮有机碱性化合物组合,例如优选四甲基氢氧化铵与四苯基磷四苯基硼酸盐的组合。

[0214] 碱性催化剂的使用量相对于二醇单体(a1)1摩尔,可以在优选为 $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-2}$ 摩尔、更优选为 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-2}$ 摩尔、进一步优选为 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ 摩尔的范围内选择。

[0215] 也可以在反应后期添加催化剂失活剂。作为所使用的催化剂失活剂,可有效使用公知的催化剂失活剂。作为催化剂失活剂,例如可以举出磺酸的铵盐和磺酸的磷盐。

[0216] 催化剂失活剂的使用量在使用选自碱金属化合物和碱土金属化合物中的至少1种聚合催化剂的情况下,相对于该催化剂每1摩尔,优选为0.5~50摩尔、更优选为0.5~10摩尔、进一步优选为0.8~5摩尔。

[0217] 优选的是,添加催化剂失活剂使聚合反应结束后混合抗氧化剂。

[0218] 熔融聚合法中的反应可以以连续式和间歇式中的任意一种进行。熔融聚合中所使用的反应装置可以为装备有锚式搅拌桨、最大叶片式 (MAXBLEND) 搅拌桨或螺带型 (HELICAL RIBBON) 搅拌桨等的纵型反应装置或者装备有桨式桨、网格式桨 (日文原文:格子翼) 或眼镜式桨等的横型反应装置中的任意种。另外,也可以为装备有螺杆的挤出机型。连续式的情况下,优选适当组合使用这些反应装置。

[0219] <聚碳酸酯系树脂(S)>

[0220] 聚碳酸酯系树脂(S)可以包含除聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(A)以外的聚碳酸酯系树脂(P)(以下有时称为聚碳酸酯系树脂(P))。

[0221] 聚碳酸酯系树脂(S)中的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(A)的含量从提高耐冲击性、拉伸特性和耐化学药品性的平衡的观点出发,优选为50质量%以上,更优选为60质量%以上,进一步优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上,进一步优选为95质量%以上,进一步优选为98质量%以上,进一步优选为99质量%以上。聚碳酸酯系树脂(S)中的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(A)的含量的上限没有特别限定,从得到具有所期望的性质的树脂组合物的观点出发,例如为100质量%以下。

[0222] 聚碳酸酯系树脂(S)中的聚有机硅氧烷嵌段(A-1)的含量优选为0.1质量%以上,更优选为0.5质量%以上,进一步优选为1.0质量%以上,进一步优选为3.0质量%以上,优选为40质量%以下,更优选为20质量%以下,进一步优选为10质量%以下,进一步优选为7.0质量%以下。

[0223] 聚碳酸酯系树脂组合物中的聚有机硅氧烷嵌段(A-1)的含量优选为0.1质量%以上,更优选为0.5质量%以上,进一步优选为1.0质量%以上,进一步优选为3.0质量%以上,优选为40质量%以下,更优选为20质量%以下,进一步优选为10质量%以下,进一步优选为7.0质量%以下。

[0224] 聚碳酸酯系树脂(S)的粘均分子量优选为5000以上,更优选为12000以上,进一步优选为14000以上,进一步优选为16000以上,另外,优选为50000以下,更优选为30000以下,进一步优选为23000以下,进一步优选为21000以下。

[0225] <聚碳酸酯系树脂(P)>

[0226] 作为聚碳酸酯系树脂(P),没有特别限制,可以使用各种公知的聚碳酸酯系树脂。

[0227] 聚碳酸酯系树脂(P)优选为不含上述包含通式(1)所示的结构单元的聚有机硅氧烷嵌段(A-1)且包含上述包含通式(2)所示的结构单元的聚碳酸酯嵌段(A-2)的聚碳酸酯系树脂。

[0228] 作为聚碳酸酯系树脂(P)包含的通式(2)所示的结构单元,可以举出与聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(A)包含的通式(2)所示的结构单元相同的结构单元。优选方案也相同。

[0229] 聚碳酸酯系树脂(P)优选包含通式(2)所示的结构单元作为主要成分。聚碳酸酯系树脂(P)中,通式(2)所示的结构单元的含量相对于聚碳酸酯系树脂(P)的全部结构,优选为50质量%以上,更优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上,进一步优选为98质量%以上。

[0230] 聚碳酸酯系树脂(P)的粘均分子量优选为5000以上,更优选为12000以上,进一步

优选为14000以上,进一步优选为16000以上,另外,优选为50000以下,更优选为30000以下,进一步优选为23000以下,进一步优选为21000以下。

[0231] <无机填充剂(B)>

[0232] 本发明涉及的聚碳酸酯系树脂组合物含有聚碳酸酯系树脂(S)和无机填充剂(B)。聚碳酸酯系树脂组合物中,无机填充剂(B)的含量相对于聚碳酸酯系树脂(S)100质量份优选为0.1质量份以上且100质量份以下。若无机填充剂(B)的含量为0.1质量份以上,则能够进一步提高拉伸特性和刚性的平衡。若无机填充剂(B)的含量为100质量份以下,则能够进一步提高例如成形性和耐冲击性。

[0233] 从进一步提高拉伸特性和刚性的平衡的观点出发,本发明涉及的聚碳酸酯系树脂组合物中的无机填充剂(B)的含量相对于聚碳酸酯系树脂(S)100质量份,更优选为0.5质量份以上、进一步优选为1.0质量份以上、进一步优选为2.0质量份以上、进一步优选为3.0质量份以上、进一步优选为4.0质量份以上,从进一步提高成形性和耐冲击性的观点出发,更优选为50质量份以下、进一步优选为20质量份以下、进一步优选为15质量份以下、进一步优选为12质量份以下。

[0234] 本发明涉及的聚碳酸酯系树脂组合物可以包含1种或2种以上的无机填充剂作为无机填充剂(B)。

[0235] 作为无机填充剂(B),例如可以举出选自玻璃材料(例如玻璃纤维、玻璃微珠、玻璃薄片、玻璃粉末等)、碳纤维、铝纤维、碳酸钙、碳酸镁、白云石、二氧化硅、硅藻土、氧化铝、氧化钛、氧化铁、氧化锌、氧化镁、硫酸钙、硫酸镁、亚硫酸钙、滑石、粘土、云母、石棉、硅酸钙、蒙脱石、膨润土、炭黑、石墨、铁粉、铅粉、铝粉和白色颜料等中的至少1种,从进一步提高拉伸特性和刚性的平衡的观点出发,优选包含选自玻璃纤维和滑石中的至少1种。

[0236] 作为白色颜料,没有特别限定,优选为选自氧化钛、氧化锌和硫化锌中的至少1种。这些白色颜料当中,氧化钛从将色调调整至更显白色的观点出发是优选的。

[0237] 作为氧化钛,优选为其表面被多元醇被覆的氧化钛。该被覆能够提高在聚碳酸酯系树脂组合物中的氧化钛的分散性并且防止聚碳酸酯的分子量下降。

[0238] 作为氧化钛的利用有机化合物的表面处理,除了多元醇以外,还可以举出利用硅酮化合物、烷醇胺类、高级脂肪酸类等进行的表面被覆。此外,例如在利用多元醇被覆表面前,可以使该氧化钛表面被覆包含铝、硅、镁、氧化锆、锡等元素的至少一种的元素的含水氧化物和/或氧化物。

[0239] 作为利用多元醇被覆氧化钛时使用的多元醇,可以举出三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、双三羟甲基丙烷、三羟甲基丙烷乙氧基化物、季戊四醇等,它们当中优选为三羟甲基丙烷和三羟甲基乙烷。

[0240] 作为利用多元醇被覆表面的方法,可以举出湿式法和干式法。湿式法以如下方法进行:在多元醇和低沸点溶剂的混合液中添加氧化钛,进行搅拌,然后除去低沸点溶剂。干式法以如下方法进行:将多元醇和氧化钛在亨舍尔混合机、桶鼓混合机等混合机中进行混合,或者将使多元醇溶解或分散于溶剂中而成的混合溶液喷雾至氧化钛。通过这样的利用多元醇对表面进行的被覆,能够抑制聚碳酸酯系树脂组合物的物性下降,提高氧化钛在树脂组合物中的分散性,抑制银纹等成形不良。

[0241] 氧化钛的制造方法可以使用利用氯法、硫酸法中任意方法制造的氧化钛。另外,氧

化钛的晶体结构也可以使用金红石型、锐钛矿型中的任意种,从聚碳酸酯系树脂组合物的热稳定性、耐光性等观点出发,更优选为金红石型。

[0242] 作为滑石,可以任选使用作为热塑性树脂的添加剂而市售的滑石。滑石为镁的含水硅酸盐,除了作为主要成分的硅酸和氧化镁以外,有时还包含微量的氧化铝、氧化钙、氧化铁,也可以包含这些。另外,平均粒径优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $1\mu\text{m}$ 以上,优选为 $50\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $20\mu\text{m}$ 以下的范围。纵横比例例如为2以上且20以下的范围。它们的平均粒径、纵横比根据成形时的流动性、对成形体要求的耐冲击性、刚性等并综合考虑其他含有成分等来进行确定。另外,作为滑石,也可以使用利用脂肪酸等进行了表面处理的滑石、在脂肪酸等的存在下进行粉碎后的滑石等。

[0243] 在本发明涉及的聚碳酸酯系树脂组合物中作为无机填充剂(B)配合了玻璃纤维的情况下,能够进一步提高成形体的刚性。作为玻璃纤维,优选为使用含碱玻璃、低碱玻璃或无碱玻璃作为原材料而制造的玻璃纤维,该纤维的形态可以为粗纱、磨碎纤维、短切原丝等中的任一形态。另外,玻璃纤维的截面可以为扁平状。玻璃纤维的直径优选为 $3\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下,长度优选使用 $1\text{mm}$ 以上且 $6\text{mm}$ 以下。若玻璃纤维的直径为 $3\mu\text{m}$ 以上,则可以进一步提高聚碳酸酯系树脂组合物的刚性,若为 $30\mu\text{m}$ 以下,则成形体的外观良好。

[0244] 玻璃纤维的纤维长度例如为 $0.01\text{mm}$ 以上且 $8\text{mm}$ 以下,优选为 $0.1\text{mm}$ 以上且 $6\text{mm}$ 以下。另外,纤维直径例如为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下左右,优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $25\mu\text{m}$ 以下。这些玻璃纤维可以使用单独一种,也可以混合使用二种以上。

[0245] 为了提高与树脂的亲合性,可以使用利用氨基硅烷系、环氧硅烷系、乙烯基硅烷系、甲基丙烯酰硅烷系等硅烷系偶联剂、铬络合物或硼化合物等进行了表面处理的玻璃纤维,也可以为进一步使用集束剂进行了集束处理而成的玻璃纤维。作为这样的玻璃纤维,可以适宜地使用ASAHI FIBERGLASS株式会社制的MA-409C(平均纤维直径 $13\mu\text{m}$ )、TA-409C(平均纤维直径 $23\mu\text{m}$ );日本电气硝子株式会社制的T-511(平均纤维直径 $12\sim 14\mu\text{m}$ )等。

[0246] 从进一步提高拉伸特性和刚性的平衡的观点和提高白色程度的观点出发,在本发明涉及的聚碳酸酯系树脂组合物包含氧化钛作为无机填充剂(B)时,无机填充剂(B)的含量相对于聚碳酸酯系树脂(S)100质量份优选为0.5质量份以上、更优选为1.0质量份以上、进一步优选为2.0质量份以上,从进一步提高成形性和耐冲击性的观点出发,优选为50质量份以下、更优选为40质量份以下。

[0247] 从进一步提高拉伸特性和刚性的平衡的观点和提高尺寸稳定性的观点出发,在本发明涉及的聚碳酸酯系树脂组合物包含滑石作为无机填充剂(B)时,无机填充剂(B)的含量相对于聚碳酸酯系树脂(S)100质量份优选为0.5质量份以上、更优选为1.0质量份以上、进一步优选为2.0质量份以上、进一步优选为3.0质量份以上、进一步优选为4.0质量份以上,从进一步提高成形性和耐冲击性的观点出发,优选为100质量份以下、更优选为50质量份以下、进一步优选为20质量份以下、进一步优选为15质量份以下、进一步优选为12质量份以下、进一步优选为10质量份以下、进一步优选为8.0质量份以下。

[0248] 从进一步提高拉伸特性和刚性的平衡的观点和提高尺寸稳定性的观点出发,在本发明涉及的聚碳酸酯系树脂组合物包含玻璃纤维作为无机填充剂(B)时,无机填充剂(B)的含量相对于聚碳酸酯系树脂(S)100质量份优选为0.5质量份以上、更优选为1.0质量份以上、进一步优选为2.0质量份以上、进一步优选为3.0质量份以上、进一步优选为4.0质量份

以上、进一步优选为6.0质量份以上、进一步优选为8.0质量份以上,从进一步提高成形性和耐冲击性的观点和进一步提高外观的观点出发,优选为100质量份以下、更优选为50质量份以下、进一步优选为20质量份以下、进一步优选为15质量份以下、进一步优选为12质量份以下。

[0249] 从进一步提高拉伸特性和刚性的平衡的观点出发,本发明涉及的聚碳酸酯系树脂组合物中的聚碳酸酯系树脂(S)和无机填充剂(B)的合计含量在将聚碳酸酯系树脂组合物的整体设为100质量%时优选为50质量%以上、更优选为60质量%以上、进一步优选为70质量%以上、进一步优选为80质量%以上、进一步优选为90质量%以上、进一步优选为95质量%以上、进一步优选为98质量%以上、进一步优选为99质量%以上。聚碳酸酯系树脂(S)和无机填充剂(B)的合计含量的上限没有特别限定,从得到具有所期望的性质的树脂组合物的观点出发,例如为100质量%以下。

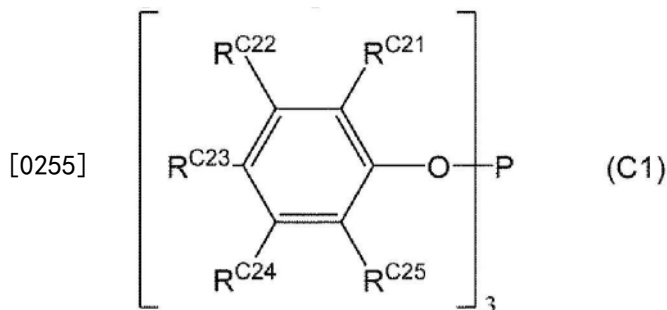
[0250] <抗氧化剂(C)>

[0251] 本发明涉及的聚碳酸酯系树脂组合物在不损害本发明的目的的范围内可以适当含有抗氧化剂(C)。

[0252] 抗氧化剂(C)可以抑制聚碳酸酯系树脂组合物的制造时和成形时的树脂的分解。作为抗氧化剂(C),可以使用公知的抗氧化剂,优选可以使用选自磷系抗氧化剂和酚系抗氧化剂中的至少一种。

[0253] 从抑制包含聚碳酸酯系树脂组合物的成形体在高温成形时的氧化劣化的观点出发,磷系抗氧化剂更优选为具有芳基的磷系抗氧化剂,更优选为下述通式(C1)所示的化合物。

[0254] [化学式20]



[0256] 式(C1)中, $R^{C21} \sim R^{C25}$ 为氢原子、碳数1以上且12以下的烷基或碳数6以上且14以下的芳基,可以相同也可以不同。其中,从作为抗氧化剂的效果的方面出发, $R^{C21} \sim R^{C25}$ 不都是氢原子, $R^{C21} \sim R^{C25}$ 之中的至少2个为碳数1以上且12以下的烷基或碳数6以上且14以下的芳基。优选为 $R^{C21} \sim R^{C25}$ 之中的任2个为碳数1以上且12以下的烷基或碳数6以上且14以下的芳基且其余为氢原子的化合物,更优选为 $R^{C21} \sim R^{C25}$ 之中的任2个为碳数1以上且12以下的烷基或碳数6以上且14以下的芳基且其余为氢原子的化合物之中的 $R^{C21}$ 或 $R^{C25}$ 的至少一者为碳数1~12的烷基或碳数6以上且14以下的芳基的化合物。

[0257] 作为碳数1以上且12以下的烷基,例如可以举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、各种丁基、各种戊基、各种己基、各种辛基、各种癸基、各种十二烷基等。其中,从赋予长期耐湿热性和长期耐热性的观点出发,优选为选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、各种丁基、各种戊基、各种己基和各种辛基中的1种以上,更优选为选自甲基、乙基、异丙基和叔丁基中的1种以

上,进一步优选为叔丁基。

[0258] 作为碳数6以上且14以下的芳基,例如可以举出苯基、甲苯基、二甲苯基等。其中,从不易发生热分解、长期耐湿热性和长期耐热性的提高效果优异的观点出发, $R^{C21} \sim R^{C25}$ 更优选为氢原子或碳数1以上且12以下的烷基,进一步优选为氢原子、甲基、乙基、异丙基或叔丁基,更进一步优选为氢原子或叔丁基。

[0259] 特别优选为 $R^{C21}$ 和 $R^{C23}$ 为叔丁基、 $R^{C22}$ 、 $R^{C24}$ 和 $R^{C25}$ 为氢原子的亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯。

[0260] 作为磷系抗氧化剂,例如可以举出亚磷酸三苯酯、亚磷酸二苯基(壬基)酯、亚磷酸二苯基(2-乙基己基)酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸二苯基(异辛基)酯、2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)辛基亚磷酸酯、亚磷酸二苯基(异癸基)酯、亚磷酸二苯基单(十三烷基)酯、亚磷酸苯基(二异癸基)酯、亚磷酸苯基二(十三烷基)酯、亚磷酸三(2-乙基己基)酯、亚磷酸三(异癸基)酯、亚磷酸三(十三烷基)酯、亚磷酸二丁基氢酯、三硫代亚磷酸三月桂酯、四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-亚联苯基二亚磷酸酯、4,4'-异丙叉基二苯酚十二烷基亚磷酸酯、4,4'-异丙叉基二苯酚十三烷基亚磷酸酯、4,4'-异丙叉基二苯酚十四烷基亚磷酸酯、4,4'-异丙叉基二苯酚十五烷基亚磷酸酯、4,4'-丁叉基双(3-甲基-6-叔丁基苯基)亚磷酸二(十三烷基)酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(壬基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯、苯基双酚A季戊四醇二亚磷酸酯、四苯基二丙二醇二亚磷酸酯、1,1,3-三(2-甲基-4-二亚磷酸十三烷基酯-5-叔丁基苯基)丁烷、3,4,5,6-二苯并-1,2-氧杂磷、三苯基磷、二苯基丁基磷、二苯基十八烷基磷、三(对甲苯基)磷、三(对壬基苯基)磷、三(萘基)磷、二苯基(羟甲基)磷、二苯基(乙酰氧基甲基)磷、二苯基( $\beta$ -乙基羧基乙基)磷、三(对氯苯基)磷、三(对氟苯基)磷、苄基二苯基磷、二苯基( $\beta$ -氰基乙基)磷、二苯基(对羟苯基)磷、二苯基(1,4-二羟基苯基)-2-磷、苯基萘基苄基磷、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯等。

[0261] 具体而言,作为磷系抗氧化剂,可以举出“Irgafos168”(BASF Japan株式会社制、商标)、“Irgafos12”(BASF Japan株式会社制、商标)、“Irgafos38”(BASF Japan株式会社制、商标)、“ADKSTAB 329K”(株式会社ADEKA制、商标)、“ADKSTAB PEP-36”(株式会社ADEKA制、商标)、“ADKSTAB PEP-8”(株式会社ADEKA制、商标)、“Sandstab P-EPQ”(Clariant公司制、商标)、“Weston 618”(GE公司制、商标)、“Weston 619G”(GE公司制、商标)和“Weston 624”(GE公司制、商标)、“Doverphos S-9228PC”(Dover Chemical公司制)等市售品。

[0262] 酚系抗氧化剂优选为受阻酚。作为酚系抗氧化剂的具体例,可以举出三乙二醇双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]、1,6-己二醇双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯、N,N-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰胺)、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸酯二乙基酯、三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯、3,9-双[1,1-二甲基-2-[ $\beta$ -(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基]乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺(5,5)十一烷等。

[0263] 具体而言,作为酚系抗氧化剂,可以举出“Irganox 1010”(BASF Japan株式会社制、商标)、“Irganox 1076”(BASF Japan株式会社制、商标)、“Irganox 1330”(BASF Japan株式会社制、商标)、“Irganox 3114”(BASF Japan株式会社制、商标)、“Irganox 3125”

(BASF Japan株式会社制、商标)、“BHT”(武田药品工业株式会社制、商标)、“Cyanox 1790”(Cyanamid公司制、商标)和“Sumilizer GA-80”(住友化学株式会社制、商标)等市售品。

[0264] 抗氧化剂(C)可以使用单独1种,也可以组合使用2种以上。本发明涉及的聚碳酸酯系树脂组合物中的抗氧化剂(C)的含量相对于聚碳酸酯系树脂(S)100质量份,优选为0.001质量份以上、更优选为0.01质量份以上、进一步优选为0.04质量份以上、进一步优选为0.08质量份以上,优选为1.0质量份以下、更优选为0.50质量份以下、进一步优选为0.25质量份以下、进一步优选为0.15质量份以下。在使用两种以上抗氧化剂(C)时,合计量成为上述范围。

[0265] <添加剂>

[0266] 本发明涉及的聚碳酸酯系树脂组合物在不损害本发明的目的的范围内可以适当含有除无机填充剂(B)和抗氧化剂(C)以外的添加剂。

[0267] 作为添加剂,例如可以举出除无机填充剂(B)以外的各种填料、热稳定剂、增塑剂、光稳定剂、聚合金属钝化剂、阻燃剂、润滑剂、抗静电剂、表面活性剂、抗菌剂、紫外线吸收剂、脱模剂等。

[0268] 本发明涉及的聚碳酸酯系树脂组合物的制造方法只要具有将聚碳酸酯系树脂(S)、无机填充剂(B)和任选的添加剂混合的工序就没有特别限定。例如,可以将聚碳酸酯系树脂(S)、无机填充剂(B)和任选的添加物使用混合机等进行混合,进行熔融混炼来进行制造。熔融混炼可以通过通常使用的方法、例如使用带式混合机、亨舍尔混合机、班伯里混炼机、鼓式混合机、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、共捏合机、多螺杆挤出机等的方法来进行。熔融混炼时的加热温度例如在150℃~300℃、优选为220~300℃左右的范围内适当选定。

[0269] 从进一步提高所得到的成形体的拉伸特性的观点出发,将本发明涉及的聚碳酸酯系树脂组合物成形而得到的JIS K 7139:2009哑铃型拉伸试验片类型A22的总长75mm、平行部的长度30mm、端部的宽度10mm、中央的平行部的宽度5mm、厚度2mm的成形片的拉伸屈服应力优选为45MPa以上、更优选为50MPa以上、进一步优选为55MPa以上、进一步优选为70MPa以上、进一步优选为75MPa以上、进一步优选为80MPa以上。从进一步提高所得到的成形体的拉伸特性的观点出发,上述拉伸屈服应力越高越优选,因此上限值没有特别限定,从提高耐冲击性的观点出发,优选为200MPa以下、更优选为150MPa以下、进一步优选为120MPa以下、进一步优选为100MPa以下。

[0270] 上述拉伸屈服应力可以在拉伸速度25mm/分钟、测定温度23℃、夹具间距离57mm的条件下进行测定,具体而言可以通过后述的实施例记载的方法进行测定。

[0271] 作为上述成形片的成形条件,料筒温度为280℃,模具温度为100℃,周期时间为60秒。具体而言,通过后述的实施例记载的方法得到成形片。

[0272] 从进一步提高所得到的成形体的刚性的观点出发,将本发明涉及的聚碳酸酯系树脂组合物成形而得到的长度80mm、宽度10mm、厚度4mm的长条状的成形片的弯曲强度优选为85MPa以上、更优选为100MPa以上、进一步优选为110MPa以上、进一步优选为120MPa以上。从进一步提高所得到的成形体的刚性的观点出发,上述弯曲强度越高越优选,因此上限值没有特别限定,从提高耐冲击性和拉伸特性的观点出发,优选为300MPa以下、更优选为200MPa以下、进一步优选为160MPa以下。

[0273] 上述弯曲强度可以在试验速度100mm/分钟、测定温度23℃、支点间距离60mm的条

件下进行测定,具体而言可以通过后述的实施例记载的方法进行测定。

[0274] 作为上述成形片的成形条件,料筒温度为280℃,模具温度为100℃,周期时间为60秒。具体而言,通过后述的实施例记载的方法得到成形片。

[0275] 从进一步提高所得到的成形体的刚性的观点出发,将本发明涉及的聚碳酸酯系树脂组合物成形而得到的长度80mm、宽度10mm、厚度4mm的长条状的成形片的弯曲弹性模量优选为2450MPa以上、更优选为3000MPa以上、进一步优选为3450MPa以上、进一步优选为3500MPa以上。从进一步提高所得到的成形体的刚性的观点出发,上述弯曲弹性模量越高越优选,因此上限值没有特别限定,从提高耐冲击性和拉伸特性的观点出发,优选为10000MPa以下、更优选为5000MPa以下、进一步优选为4500MPa以下。

[0276] 上述弯曲弹性模量可以在试验速度100mm/分钟、测定温度23℃、支点间距离60mm的条件下进行测定,具体而言可以通过后述的实施例记载的方法进行测定。

[0277] 作为上述成形片的成形条件,料筒温度为280℃,模具温度为100℃,周期时间为60秒。具体而言,通过后述的实施例记载的方法得到成形片。

[0278] 2. 成形体

[0279] 本发明的成形体包含本发明的聚碳酸酯系树脂组合物。该成形体可以将聚碳酸酯系树脂组合物的熔融混炼物或经过熔融混炼而得到的粒料作为原料,通过注射成形法、注射压缩成形法、挤出成形法、吹塑成形法、冲压成形法、真空成形法和发泡成形法等进行制造。特别是,优选使用所得到的粒料通过注射成形法或注射压缩成形法制造成形体。

[0280] 成形体的厚度可以根据用途任意设定,尤其在要求成形体的透明性时,优选为0.2~4.0mm,更优选为0.3~3.0mm,进一步优选为0.3~2.0mm。若成形体的厚度为0.2mm以上,则不会产生翘曲,可得到良好的机械强度。另外,如果成形体的厚度为4.0mm以下,则可得到高透明性。

[0281] 可以根据需要在成形体形成硬质涂层膜、防雾膜、抗静电膜、防反射膜的覆膜,也可以设为2种以上的复合覆膜。

[0282] 其中,从耐候性良好且能够防止随着时间推移的成形体表面的磨耗的方面出发,优选形成有硬质涂层膜的覆膜。硬质涂层膜的材质没有特别限定,可以使用丙烯酸酯系硬涂层剂、硅酮系硬涂层剂、无机系硬涂层剂等公知的材料。

[0283] 本发明涉及的成形体例如可以适宜地用于1) 天窗、门遮阳板(door visor)、车后窗、车边窗等汽车用部件、2) 建筑用玻璃、隔音墙、车棚、日光室、格栅类等建筑用部件、3) 铁道车辆、船舶用的窗、4) 电视、收音录音一体机、摄像机、录像机、音频播放器、DVD播放器、电话机、显示器、计算机、收银机、复印机、打印机、传真机等的各种部件、外板或外壳用的各部件等电气设备用部件、5) 移动电话、PDA、相机、幻灯片投影仪、钟表、计算器、测量器、显示设备等精密机械等的壳或罩类等精密设备用部件、6) 塑料大棚、温室等农业用部件、7) 照明罩、百叶窗、室内器具类等家具用部件等。

[0284] 实施例

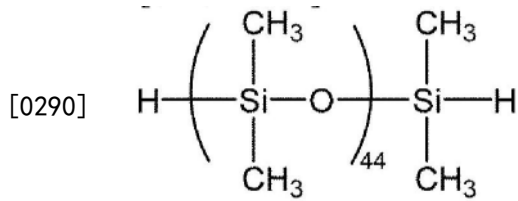
[0285] 以下,通过实施例进一步对本发明进行详细说明,本发明不限于这些实施例。在本说明书中,有时将聚二甲基硅氧烷缩写为PDMS。

[0286] 1. 末端改性聚有机硅氧烷的制造

[0287] 制造例1:PDMS-1的制造

[0288] 在氮气氛下,在下式所示的平均重复单元数为45的聚有机硅氧烷(100g)中,

[0289] [化学式21]



[0291] 添加下式所示的平均氧亚乙基链长为12的聚乙二醇,添加量相对于聚有机硅氧烷为2倍摩尔量(35.3g)。

[0292] [化学式22]



[0294] 其中,添加作为溶剂的甲苯338g后,在80℃保温并进行充分搅拌。接下来,将铂的乙烯基硅氧烷络合物的甲苯溶液以铂原子的质量相对于硅氧烷(- (SiMe<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-)为5质量ppm的量添加,在反应温度110℃搅拌10小时。从所得到的混合物除去甲苯和铂催化剂,得到了聚醚改性聚有机硅氧烷PDMS-1。

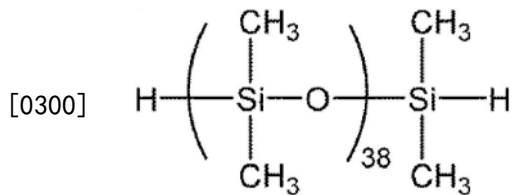
[0295] 制造例2:PDMS-2的制造

[0296] 将聚乙二醇的平均氧亚乙基链长设为38,除此以外与制造例1同样地制造,得到了聚醚改性聚有机硅氧烷PDMS-2。

[0297] 制造例3:PDMS-3的制造

[0298] 在氮气氛下,在下式所示的平均重复单元数为39的聚有机硅氧烷中,添加相对于聚有机硅氧烷为2倍摩尔量的2-烯丙基苯酚后,在100℃保温并进行充分搅拌。

[0299] [化学式23]

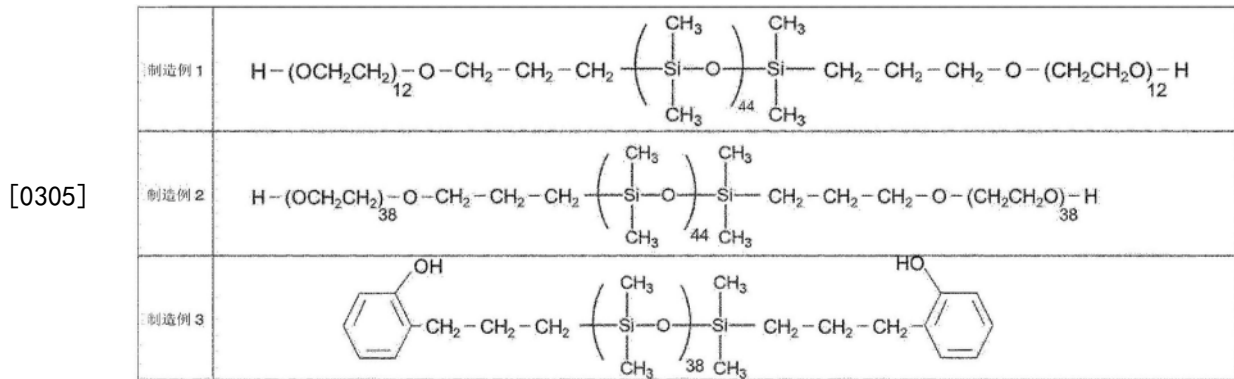


[0301] 接下来,将铂的乙烯基硅氧烷络合物的甲苯溶液以铂原子的质量相对于硅氧烷(- (SiMe<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-)为5质量ppm的量添加,在反应温度100℃搅拌10小时。从所得到的混合物除去铂催化剂,得到了烯丙基苯酚改性聚有机硅氧烷PDMS-3。

[0302] 制造例1~3中得到的PDMS-1~PDMS-3的结构式示于表1。

[0303] [表1]

[0304] 表1



[0306] <聚有机硅氧烷的平均重复单元数和聚有机硅氧烷的末端改性基团的平均重复单元数的测定方法>

[0307] 聚有机硅氧烷的平均重复单元数通过NMR测定,根据聚二甲基硅氧烷的甲基的积分值比算出。聚有机硅氧烷的末端改性基团的平均重复单元数通过NMR测定,根据聚乙二醇的二亚甲基的积分值比算出。

[0308]  $^1\text{H}$ -NMR测定条件

[0309] NMR装置:株式会社JEOL RESONANCE制ECA-500

[0310] 探针:50TH5AT/FG2

[0311] 观测范围:-5~15ppm

[0312] 观测中心:5ppm

[0313] 脉冲重复时间:9秒

[0314] 脉冲宽度:45°

[0315] NMR试样管:5φ

[0316] 样品量:30~40mg

[0317] 溶剂:氘代氯仿

[0318] 测定温度:23℃

[0319] 累计次数:256次

[0320] 2. 聚碳酸酯-聚有机硅氧烷(PC-POS)共聚物的制造

[0321] 制造例4:PC-POS共聚物1的制造

[0322] 在以下的原料和条件下,制造聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。

[0323] 在具备搅拌装置、捕捉馏出苯酚的捕集装置(Trap)、减压装置的10L的不锈钢制反应器中,投入作为二醇单体的BisP-A(2,489.9g)和作为碳酸二酯化合物的DPC(2,500g)(各原料的摩尔比率:BisP-A/DPC=100/107)、179.7g的聚醚改性聚有机硅氧烷PDMS-1,在150℃使这些原料单体完全熔融并将反应器内部用氮置换。投入作为催化剂的0.01mol/L的氢氧化钠1.64mL(相对于全部二醇单体mol量为 $1.5 \times 10^{-6}$ 倍量),引发聚合,用60分钟左右进行升温和减压至反应器内的温度180℃和反应器内的气压200mmHg(26.6kPa),保持反应条件直至苯酚馏出量为0.2L为止。之后,用60分钟左右进行升温和减压至反应器内的温度200℃和反应器内的气压10mmHg(1.3kPa),保持该条件直至馏出1.0L的苯酚为止。

[0324] 接下来,用120分钟左右将反应器的内温升温至240℃,保持该条件直至馏出苯酚1.5L为止。接着,用120分钟左右将反应器内的温度调整至280℃以及将反应器内的气压调

整至1mmHg (0.1kPa) 以下, 馏出苯酚2L以上, 持续进行反应直至达到规定的搅拌扭矩为止。之后, 导入氮恢复至常压, 投入作为失活剂的对甲苯磺酸丁酯0.037g (相对于NaOH的摩尔量为10倍量)。投入下述抗氧化剂1和抗氧化剂2使得各自相对于所得到的聚合物为0.05质量份, 进行充分搅拌。之后, 借助氮压力从反应器底部卸出树脂线料并将其利用造粒机进行切割而得到了聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。

[0325] 所得到的PC-POS共聚物1的分析值示于表2。

[0326] 制造所使用的原料如下所述。

[0327] • BisP-A: 双酚A [出光兴产株式会社制]

[0328] • DPC: 碳酸二苯酯 [MITSUI FINE CHEMICALS株式会社制]

[0329] • 0.01mol/L的氢氧化钠水溶液 [富士胶片和光纯药株式会社制]

[0330] • 抗氧化剂(C)

[0331] 抗氧化剂1: 亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯 [BASF Japan株式会社制、Irgafos168]

[0332] 抗氧化剂2: 季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯] [BASF Japan株式会社制、Irganox 1010]

[0333] 制造例5: PC-POS共聚物2的制造

[0334] 作为聚有机硅氧烷, 代替PDMS-1而使用179.7g的PDMS-2, 除此以外在与制造例4同样的条件下进行聚合, 由此得到了PC-POS共聚物2。

[0335] 所得到的PC-POS共聚物2的分析值示于表2。

[0336] 制造例6: PC-POS共聚物3的制造

[0337] 作为聚有机硅氧烷, 代替PDMS-1而使用179.7g的PDMS-3, 除此以外在与制造例4同样的条件下进行聚合, 由此得到了PC-POS共聚物3。

[0338] 所得到的PC-POS共聚物3的分析值示于表2。

[0339] 2. 聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的物性测定

[0340] (1) 所得到的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物中所包含的聚二甲基硅氧烷含量的定量方法

[0341] NMR装置: 株式会社JEOL RESONANCE制ECA-500

[0342] 探针: TH5对应于 $5\phi$ NMR试样管

[0343] 观测范围: -5 ~ 15ppm

[0344] 观测中心: 5ppm

[0345] 脉冲重复时间: 9秒

[0346] 脉冲宽度:  $45^\circ$

[0347] 累计次数: 256次

[0348] NMR试样管:  $5\phi$

[0349] 样品量: 30 ~ 40mg

[0350] 溶剂: 氘代氯仿

[0351] 测定温度: 23°C

[0352] A: 在 $\delta 7.3 \sim 7.5$ 附近观测的苯基部的间位的积分值

[0353] B: 在 $\delta 3.3 \sim 4.5$ 附近观测的PEG部的亚甲基的积分值

- [0354] C:在 $\delta 1.50 \sim 2.00$ 附近观测的双酚A部的甲基的积分值  
 [0355] D:在 $\delta 0.02 \sim 0.4$ 附近观测的二甲基硅氧烷部的甲基的积分值  
 [0356] E:在 $\delta 0.52$ 附近观测的二甲基硅氧烷末端部的亚甲基的积分值  
 [0357]  $a=A/2$   
 [0358]  $b=B/4$   
 [0359]  $c=(C-e \times 2)/6$   
 [0360]  $d=D/6$   
 [0361]  $e=E/2$   
 [0362]  $T=a+b+c+d$   
 [0363]  $f=a/T \times 100$   
 [0364]  $g=b/T \times 100$   
 [0365]  $h=c/T \times 100$   
 [0366]  $i=d/T \times 100$   
 [0367]  $TW=f \times 93+g \times 44+h \times 254+i \times 74.1$   
 [0368]  $PDMS(wt\%)=(i \times 74.1)/TW \times 100$   
 [0369] (2) 聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的粘均分子量的测定方法  
 [0370] 使用乌式型粘度计,测定 $20^{\circ}\text{C}$ 时的二氯甲烷溶液(浓度:g/L)的粘度并据此求出特性粘度 $[\eta]$ ,利用下式(Schne11的式子)算出粘均分子量(Mv)。

[0371]  $[\eta]=1.23 \times 10^{-5} Mv^{0.83}$

[0372] [表2]

[0373] 表2

			单元	PC-POS 共聚物			
				1	2	3	
[0374]	投料条件	二醇单体(a1)	BisP-A	摩尔比率	100	100	100
		粘均分子量	DPC		107	107	107
		聚有机硅氧烷(a2)	PDMS-1	质量%*	6		
	PDMS-2				6		
	PDMS-3					6	
	PC-POS 共聚物		聚二甲基硅氧烷含量	质量%	4.6	3.1	5.3
		粘均分子量	Mv	20,100	20,050	20,150	

[0375] \*表示投料的聚有机硅氧烷(a2)相对于所得到的PC-POS共聚物的质量(理论值)的质量%。

[0376] 所得到的PC-POS共聚物的质量(理论值)根据[二醇单体(a1)的投料质量+碳酸二酯的投料质量+聚有机硅氧烷质量(a2)的投料质量-生成苯酚的质量(理论值、碳酸二酯的2倍摩尔量的苯酚)]算出。

[0377] 3.所使用的原料(树脂和添加剂)

[0378] 在实施例和比较例中使用了以下的原料。

[0379] (1) 聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(A)(其中,含有抗氧化剂(C))

[0380] • PC-POS共聚物1:上述制造例4

[0381] • PC-POS共聚物2:上述制造例5

[0382] (2) 除聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(A)以外的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物

(其中,含有抗氧化剂(C))

[0383] • PC-POS共聚物3:上述制造例6

[0384] (3)无机填充剂(B)

[0385] • 填充剂1:玻璃纤维(日本电气硝子株式会社制、T511)

[0386] • 填充剂2:滑石(富士滑石工业株式会社制、FH105)

[0387] 4. 实施例1~3和比较例1~2

[0388] (1)聚碳酸酯系树脂组合物的制作

[0389] 以表3所示的比例混合各成分,供给至双螺杆挤出成形机[DSM Xplore公司制:Micro 15cc Twin Screw Compounder],在料筒温度280℃、螺杆转速50rpm下进行熔融混炼,分别得到了聚碳酸酯系树脂组合物。

[0390] 此处,表3所示的各成分的配合量的单位为质量份。

[0391] (2)评价用成形片的制作

[0392] 使用注射成形机[DSM Xplore公司制:10cc Injection Moulding Machine],在料筒温度为280℃、模具温度为100℃、周期时间为60秒的条件下,将上述(1)中得到的聚碳酸酯系树脂组合物进行注射成形而分别成形出用于评价拉伸特性和刚性的成形片(成形体)。

[0393] (3)评价

[0394] 使用上述(2)中得到的评价用成形片,进行了下述的各评价。结果示于表3。

[0395] • 拉伸特性(拉伸屈服应力)

[0396] 使用拉伸试验机[INSTRON公司制:5567],在拉伸速度25mm/分钟、测定温度23℃、夹具间距离57mm的条件下对所得到的JIS K 7139:2009哑铃型拉伸试验片类型A22的总长75mm、平行部的长度30mm、端部的宽度10mm、中央的平行部的宽度5mm、厚度2mm的成形片的拉伸屈服应力进行了测定。数值越大,则表示拉伸特性越良好。

[0397] • 刚性(弯曲强度、弯曲弹性模量)

[0398] 使用弯曲试验机[INSTRON公司制:5567],在试验速度100mm/分钟、测定温度23℃、支点间距离60mm的条件下对所得到的长度80mm、宽度10mm、厚度4mm的长条状的成形片的弯曲强度和弯曲弹性模量分别进行了测定。数值越大,则表示刚性越良好。

[0399] [表3]

[0400] 表3

[0401]

			实施例1	实施例2	比较例1	实施例3	比较例2
PC-POS 共聚物 (A)	PC-POS 共聚物1	质量份	100			100	
	PC-POS 共聚物2	质量份		100			
PC-POS 共聚物 (A) 以外的PC-POS 共聚物	PC-POS 共聚物3	质量份			100		100
无机填充剂(B)	填充剂1	质量份	10	10	10		
	填充剂2	质量份				5	5
抗氧化剂(C)	抗氧化剂1	质量份	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	抗氧化剂2	质量份	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
评价结果	拉伸屈服应力	MPa	87	87	72	56	43
	弯曲强度	MPa	133	145	107	90	83
	弯曲弹性模量	MPa	3,600	4,000	3,400	2,500	2,400