

(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
2016 年 5 月 6 日(06.05.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/068079 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 64/18 (2006.01) C08G 77/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/080121 (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (22) 国際出願日: 2015 年 10 月 26 日(26.10.2015)
- (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 2014-222082 2014 年 10 月 30 日(30.10.2014) JP
- (71) 出願人: 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 長尾 幸子 (NAGAO, Yukiko); 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 田中 昌博 (TANAKA, Masahiro); 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 安田 俊之 (YASUDA, Toshiyuki); 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 石川 康弘 (ISHIKAWA, Yasuhiro); 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYCARBONATE-POLYORGANOSILOXANE COPOLYMER

(54) 発明の名称: ポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法

(57) Abstract: A method for producing a polycarbonate-polyorganosiloxane copolymer by introducing a polycarbonate oligomer, an alkaline aqueous solution of a divalent phenol and a polyorganosiloxane into a polycondensation reaction zone and causing a polycondensation reaction thereof in the polycondensation reaction zone. This method for producing a polycarbonate-polyorganosiloxane copolymer comprises, before the introduction into the polycondensation reaction zone, a step (1) wherein an organic solvent is supplied to the polyorganosiloxane, thereby preparing a polyorganosiloxane solution; and the supply of the organic solvent in the step (1) is carried out in a plurality of stages, thereby decreasing the concentration of the polyorganosiloxane solution in stages.

(57) 要約: ポリカーボネートオリゴマー、二価フェノールのアルカリ水溶液及びポリオルガノシロキサンを重縮合反応帯域に導入し、該重縮合反応帯域で重縮合反応させてポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体を製造する方法であって、前記重縮合反応帯域に導入する前に、ポリオルガノシロキサンに有機溶媒を供給してポリオルガノシロキサン溶液を調製する工程 (1) を有し、前記工程 (1) における有機溶媒の供給を複数段階にて行い、ポリオルガノシロキサン溶液濃度を段階的に低下させる、ポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法。



WO 2016/068079 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体は、その高い耐衝撃性、耐薬品性、及び難燃性等の優れた性質から注目されており、電気及び電子機器分野、自動車分野等の様々な分野における幅広い利用が期待されている。特に、携帯電話、モバイルパソコン、デジタルカメラ、ビデオカメラ、電動工具などの筐体、及びその他の日用品への利用が広がっている。

代表的なポリカーボネートとして、原料の二価フェノールが2，2－ビス（4－ヒドロキシフェニル）プロパン〔通称：ビスフェノールA〕であるホモポリカーボネートが一般的に用いられる。このホモポリカーボネートの難燃性及び耐衝撃性等の物性を改良するために、ホモポリカーボネートにポリオルガノシロキサンを共重合させたポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体が知られている。

上記ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体は、界面重合法、エステル交換法等により製造され、原料のポリオルガノシロキサンを所定の含有割合で含むポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体を製造することが求められる。

[0003] 界面重合法では、ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体は一般に、原料の二価フェノール、カーボネート前駆体及びポリオルガノシロキサンをアルカリ性水溶液及び有機溶媒の存在下で反応させることにより製造される。上記製造時において、二価フェノールとカーボネート前駆体とをアルカリ性水溶液及び有機溶媒の存在下において反応させてポリカーボネー

トオリゴマーを調製した後、このポリカーボネートオリゴマーと原料のポリオルガノシロキサンとをアルカリ性水溶液及び有機溶媒の存在下で重合させることが好ましい（特許文献１及び２）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特許第３７０３５００号公報

特許文献２：特開２０１４－１５４９８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ポリカーボネートオリゴマー等と原料のポリオルガノシロキサンとをアルカリ水溶液及び有機溶媒の存在下で反応させる際に、上記ポリオルガノシロキサンを有機溶媒で希釈して導入することが特許文献１及び２には開示されていて、例えば「ポリオルガノシロキサンを有機溶媒に溶解又は混合しておくことが好ましい」と記載されている。

原料のポリオルガノシロキサンを原液で（有機溶媒と混合することなく）ポリカーボネートオリゴマーに添加すると、未反応の原料ポリオルガノシロキサンがポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体中に残留し、得られる製品が白濁する問題がある。

本発明は、透明性に優れるポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体を製造する方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、原料のポリオルガノシロキサンに特定の条件下で有機溶媒を供給することにより、未反応のポリオルガノシロキサン量を低減させることができ、上記課題が解決することを見出した。

すなわち、本発明は以下の〔１〕～〔１６〕に関する。

〔１〕ポリカーボネートオリゴマー、二価フェノールのアルカリ水溶液及びポリオルガノシロキサンを重縮合反応帯域に導入し、該重縮合反応帯域で重

縮合反応させてポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体を製造する方法であって、前記重縮合反応帯域に導入する前に、ポリオルガノシロキサンに有機溶媒を供給してポリオルガノシロキサン溶液を調製する工程（１）を有し、前記工程（１）における有機溶媒の供給を複数段階にて行い、ポリオルガノシロキサン溶液濃度を段階的に低下させる、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法。

〔２〕前記工程（１）において、前記重縮合反応帯域に導入する直前のポリオルガノシロキサン溶液濃度を１～６質量％とする、上記〔１〕に記載のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法。

〔３〕前記工程（１）において、ポリオルガノシロキサン溶液濃度が１０質量％以上となるように１段階目における有機溶媒の供給を行う、上記〔１〕または〔２〕に記載のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法。

〔４〕前記工程（１）において、ポリオルガノシロキサンに対する有機溶媒の供給を攪拌下で行う、上記〔１〕～〔３〕のいずれか１つに記載のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法。

〔５〕前記工程（１）において、少なくとも１段階目におけるポリオルガノシロキサンに対する有機溶媒の供給をスタティックミキサーを用いて行う、上記〔１〕～〔４〕のいずれか１つに記載のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法。

〔６〕前記工程（１）において、２段階目以降におけるポリオルガノシロキサンに対する有機溶媒の供給を配管内で行い、供給後の配管内のレイノルズ数を 1×10^4 以上とする、上記〔１〕～〔５〕のいずれか１つに記載のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法。

〔７〕前記工程（１）において、ポリオルガノシロキサンに対する有機溶媒の供給を２段階で行う、上記〔１〕～〔６〕のいずれか１つに記載のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法。

〔８〕前記工程（１）における有機溶媒が塩化メチレンである、上記〔１〕

～〔７〕のいずれか１つに記載のポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法。

〔９〕前記重縮合反応帯域が複数の反応器からなる、上記〔１〕～〔８〕のいずれか１つに記載のポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法。

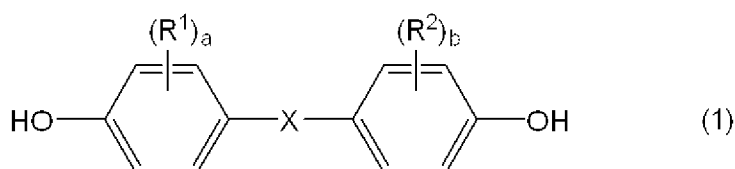
〔１０〕前記工程（１）で調製されたポリオルガノシロキサン溶液を、前記重縮合反応帯域における最初の反応器入口に導入する、上記〔９〕に記載のポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法。

〔１１〕前記重縮合反応帯域の複数の反応器のうち、最初の反応器がラインミキサーである、上記〔９〕または〔１０〕に記載のポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法。

〔１２〕前記ポリカーボネートオリゴマーの重量平均分子量が５０００未満である、上記〔１〕～〔１１〕のいずれか１つに記載のポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法。

〔１３〕前記二価フェノールが、下記一般式（１）で表わされる二価フェノールである、上記〔１〕～〔１２〕のいずれか１つに記載のポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法。

〔化１〕

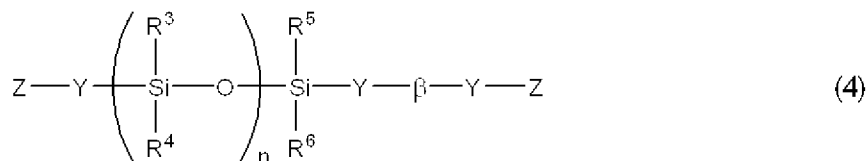
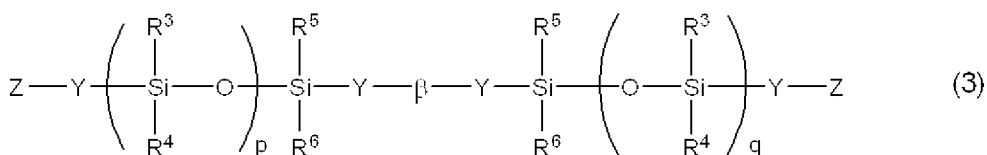
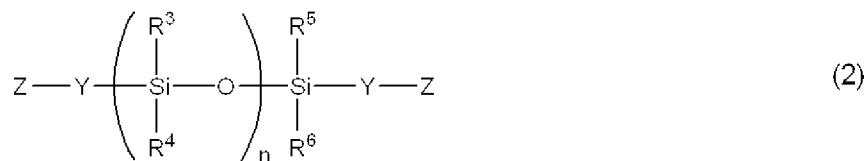


〔式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に炭素数１～６のアルキル基を示す。Xは単結合、炭素数１～８のアルキレン基、炭素数２～８のアルキリデン基、炭素数５～１５のシクロアルキレン基、炭素数５～１５のシクロアルキリデン基、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、または $-\text{CO}-$ を示す。a及びbは、それぞれ独立に０～４の整数である。〕

〔１４〕前記ポリオルガノシロキサンが、下記一般式（２）、（３）及び（４）からなる群から選ばれる少なくとも１つで表わされるポリオルガノシロ

キサンである、上記 [1] ～ [13] のいずれか 1 つに記載のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法。

[化2]



[式中、 $R^3 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基又は炭素数 6 ～ 12 のアリール基を示し、複数の $R^3 \sim R^6$ は、互いに同一であっても異なってもよい。 Y は $-R^7O-$ 、 $-R^7COO-$ 、 $-R^7NH-$ 、 $-R^7NR^8-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-R^7COO-R^9-O-$ 、または $-R^7O-R^{10}-O-$ を示し、複数の Y は、互いに同一であっても異なってもよい。前記 R^7 は、単結合、直鎖、分岐鎖若しくは環状アルキレン基、アリール置換アルキレン基、置換または無置換のアリーレン基、またはジアリーレン基を示す。 R^8 は、アルキル基、アルケニル基、アリール基、またはアラルキル基を示す。 R^9 は、ジアリーレン基を示す。 R^{10} は、直鎖、分岐鎖もしくは環状アルキレン基、又はジアリーレン基を示す。 Z は、水素原子又はハロゲン原子を示し、複数の Z は、互いに同一であっても異なってもよい。 β は、ジイソシアネート化合物由来の 2 価の基、又はジカルボン酸若しくはジカルボン酸のハロゲン化合物由来の 2 価の基を示す。 p と q はそれぞれ 1 以上の整数であり、 p と q の和は 20 ～ 500 であり、 n は 20 ～ 500 の平均繰り返し数を示す。]

[15] 前記二価フェノールがビスフェノール A である、上記 [1] ～ [1

４］のいずれか１つに記載のポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法。

〔１６〕前記アルカリ水溶液が水酸化ナトリウム水溶液である、上記〔１〕～〔１５〕のいずれか１つに記載のポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法。

発明の効果

〔０００７〕 本発明によれば、ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体の製造における未反応のポリオルガノシロキサン量を低減させることができるため、得られるポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体及びその成形体は優れた透明性を有する。

発明を実施するための形態

〔０００８〕 本発明のポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法は、ポリカーボネートオリゴマー、二価フェノールのアルカリ水溶液及びポリオルガノシロキサンを重縮合反応帯域に導入し、該重縮合反応帯域で重縮合反応させてポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体を製造する方法であって、前記重縮合反応帯域に導入する前に、ポリオルガノシロキサンに有機溶媒を供給してポリオルガノシロキサン溶液を調製する工程（１）を有し、前記工程（１）における有機溶媒の供給を複数段階にて行い、ポリオルガノシロキサン溶液濃度を段階的に低下させるものである。

以下、本発明のポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法について詳述する。

〔０００９〕〔工程（１）〕

工程（１）では、上記重縮合反応帯域に原料のポリオルガノシロキサンを導入する前に、ポリオルガノシロキサンに有機溶媒を供給してポリオルガノシロキサン溶液を調製する工程であり、ポリオルガノシロキサンへの有機溶媒の供給を複数段階にて行うことを特徴とする。ポリオルガノシロキサンに有機溶媒を複数段階にて供給して、最終的に重縮合反応帯域に導入するポリオルガノシロキサン溶液濃度を決定する。

[0010] 工程（１）において、ポリオルガノシロキサンへの有機溶媒の供給を複数段階にて行うに際して、１段階目（すなわち、原料のポリオルガノシロキサンに有機溶媒を最初に供給する段階；以下「工程（１）－Ａ」ともいう）におけるポリオルガノシロキサン溶液濃度が１０質量％以上となるように原料のポリオルガノシロキサンに有機溶媒を供給することが好ましい。ポリオルガノシロキサンはその粘度が比較的高いため、ポリカーボネートオリゴマー及び有機溶媒への分散性が劣る傾向にある。本発明者等は、重縮合反応帯域に導入するポリオルガノシロキサンのポリカーボネートオリゴマー及び有機溶媒への分散性が低いと、得られるポリカーボネート－ポリオルガノシロキサン共重合体及びその成形体の透明性が低下することを見出した。

工程（１）－Ａにおけるポリオルガノシロキサン溶液濃度の下限値を１０質量％とすることで、重縮合反応帯域におけるポリカーボネートオリゴマーへのポリオルガノシロキサンの分散性が良好となる。工程（１）－Ａにおけるポリオルガノシロキサン溶液濃度はより好ましくは１５質量％以上である。

なお、工程（１）－Ａにおけるポリオルガノシロキサン溶液濃度の上限値は通常６０質量％、好ましくは４０質量％、より好ましくは３０質量％である。工程（１）－Ａにおけるポリオルガノシロキサン溶液濃度が６０質量％を超えると、続く有機溶媒供給段階、例えば２段階目（以下、「工程（１）－Ｂ」ともいう）の前後での粘度差が大きくなるため、本発明の効果が発揮できず、得られるポリカーボネート－ポリオルガノシロキサン共重合体の透明性が低下する。

[0011] 工程（１）－Ａにおいて上記の通りポリオルガノシロキサン溶液濃度を１０質量％以上とした後、このポリオルガノシロキサン溶液にさらに有機溶媒を供給してさらにポリオルガノシロキサン溶液濃度を低下させる。

工程（１）－Ａの後の有機溶媒を供給する段階数は任意であり、重縮合反応帯域に導入する前に原料のポリオルガノシロキサンに結果として複数の段階で有機溶媒を供給していれば本発明の条件を満たす。

重縮合反応帯域に導入する直前のポリオルガノシロキサン溶液濃度は続く重合条件又は目的とするポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体中のポリオルガノシロキサン量に依存するが、1～6質量%であることが好ましく、1～4質量%であることがより好ましい。重縮合反応帯域に導入する直前のポリオルガノシロキサン溶液濃度が上記範囲となるように、工程（1）-Aを含む複数の段階で有機溶媒を供給する。本発明の一態様によれば、効率面から、工程（1）-A及び工程（1）-Bの2段階にて原料のポリオルガノシロキサン溶液に有機溶媒を供給することが好ましい。

また、ポリオルガノシロキサンに有機溶媒を連続的に供給する場合は、流量変動を抑えるために二連式のプランジャーポンプを用い、流量検知のためにマイクロモーション式流量計を用いることが好ましい。流量計は、工程（1）-A出口または工程（1）-B出口に設置することが好ましく、工程（1）-A出口に設置することがより好ましい。

[0012] 工程（1）において、原料のポリオルガノシロキサンに有機溶媒を好ましくは攪拌下で供給することが好ましい。攪拌下で供給を行うことにより、ポリオルガノシロキサンの有機溶媒への分散性をさらに高め、該溶液を重縮合反応帯域においてポリカーボネートオリゴマーに供給した際には、ポリカーボネートオリゴマーへのポリオルガノシロキサンの分散性を高めることができる。

中でも、上記工程（1）-Aは原料のポリオルガノシロキサンに有機溶媒を供給する第1段階目の工程であるため、比較的粘度の高いポリオルガノシロキサンの有機溶媒への分散性を高めるためにポリオルガノシロキサンに対する有機溶媒の供給を攪拌下で行うことが好ましい。

攪拌手段としては、任意のものを用いることができ、例えばスタティックミキサーを挙げることができる。

また、2段階目以降におけるポリオルガノシロキサンに対する有機溶媒の供給を配管内で行う際には、供給後の配管内のレイノルズ数が 1×10^4 以上であることが好ましい。レイノルズ数が上記範囲内にあると、配管内の流体

が乱流となり、ポリオルガノシロキサンの有機溶媒への分散性をより高めることができる。

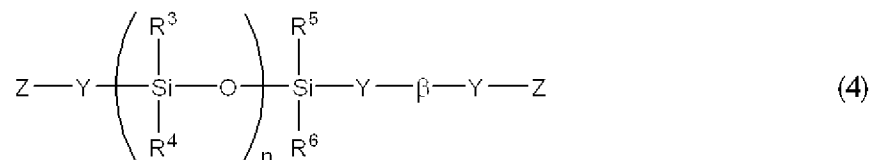
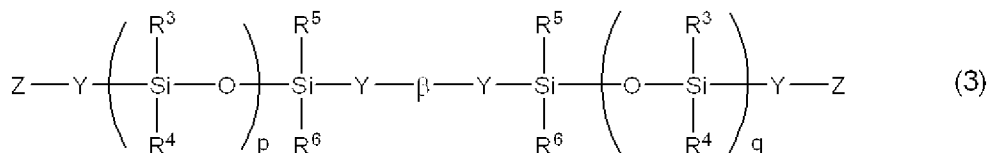
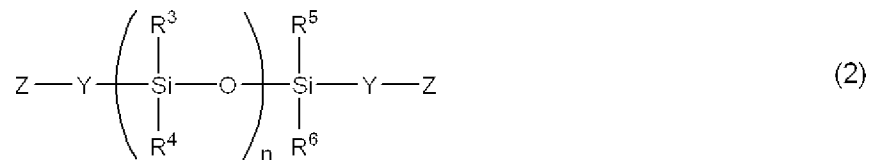
[0013] <有機溶媒>

本発明の工程（１）において用いる有機溶媒としては、例えば塩化メチレン、クロロベンゼン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素が好ましく、中でも塩化メチレンがより好ましい。

[0014] <ポリオルガノシロキサン>

工程（１）におけるポリオルガノシロキサンとしては、以下の一般式（２）、（３）及び（４）からなる群から選ばれる少なくとも１つに示すものを用いることができる。

[化3]



[式中、 $R^3 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基又は炭素数６～１２のアリール基を示し、複数の $R^3 \sim R^6$ は、互いに同一であっても異なってもよい。Ｙは $-R^7O-$ 、 $-R^7COO-$ 、 $-R^7NH-$ 、 $-R^7NR^8-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-R^7COO-R^9-O-$ 、または $-R^7O-R^{10}-O-$ を示し、複数のＹは、互いに同一であっても異なってもよい。前記 R^7 は、単結合、直鎖、分岐鎖若しくは環状アルキレン基、アリール置換アルキレン基、置換または無置換のアリーレン基、またはジアリーレン基を示す。 R^8 は、アル

キル基、アルケニル基、アリール基、またはアラルキル基を示す。R⁹は、ジアリーレン基を示す。R¹⁰は、直鎖、分岐鎖もしくは環状アルキレン基、又はジアリーレン基を示す。Zは、水素原子又はハロゲン原子を示し、複数のZは、互いに同一であっても異なってもよい。βは、ジイソシアネート化合物由来の2価の基、又はジカルボン酸若しくはジカルボン酸のハロゲン化合物由来の2価の基を示す。pとqはそれぞれ1以上の整数であり、pとqの和は20～500であり、nは20～500の平均繰り返し数を示す。]

[0015] R³～R⁶がそれぞれ独立して示すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。R³～R⁶がそれぞれ独立して示すアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基（「各種」とは、直鎖状及びあらゆる分岐鎖状のものを含むことを示し、以下、同様である。）、各種ペンチル基、及び各種ヘキシル基が挙げられる。R³～R⁶がそれぞれ独立して示すアルコキシ基としては、アルキル基部位が前記アルキル基である場合が挙げられる。R³～R⁶がそれぞれ独立して示すアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

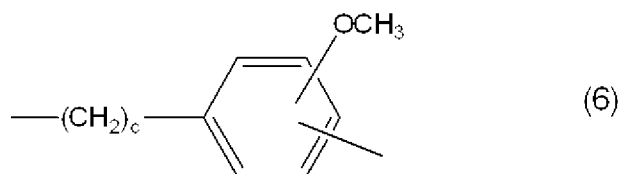
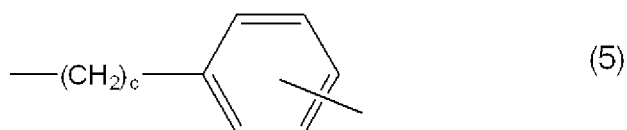
R³～R⁶としては、いずれも、好ましくは、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基又は炭素数6～12のアリール基である。

一般式(2)、(3)及び(4)からなる群から選ばれる少なくとも1つで表されるポリオルガノシロキサンとしては、R³～R⁶がいずれもメチル基であるものが好ましい。

[0016] Yが示す-R⁷O-、-R⁷COO-、-R⁷NH-、-R⁷NR⁸-、-COO-、-S-、-R⁷COO-R⁹-O-、または-R⁷O-R¹⁰-O-におけるR⁷が表す直鎖又は分岐鎖アルキレン基としては、炭素数1～8、好ましくは炭素数1～5のアルキレン基が挙げられ、環状アルキレン基としては、炭素数5～15、好ましくは炭素数5～10のシクロアルキレン基が挙げられる。

[0017] R^7 が表すアリール置換アルキレン基としては、芳香環にアルコキシ基、アルキル基のような置換基を有していてもよく、その具体的構造としては、例えば、下記の一般式(5)または(6)の構造を示すことができる。なお、アリール置換アルキレン基を有する場合、アルキレン基がS iに結合している。

[化4]



(式中cは正の整数を示し、通常1～6の整数である)

[0018] R^7 、 R^9 及び R^{10} が示すジアリーレン基とは、二つのアリーレン基が直接、又は二価の有機基を介して連結された基のことであり、具体的には $-Ar^1-W-Ar^2-$ で表わされる構造を有する基である。ここで、 Ar^1 及び Ar^2 は、アリーレン基を示し、Wは単結合、又は2価の有機基を示す。Wの示す2価の有機基は、例えばイソプロピリデン基、メチレン基、ジメチレン基、トリメチレン基である。

R^7 、 Ar^1 及び Ar^2 が表すアリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントリレン基などの環形成炭素数6～14のアリーレン基が挙げられる。これらアリーレン基は、アルコキシ基、アルキル基等の任意の置換基を有していてもよい。

R^8 が示すアルキル基としては炭素数1～8、好ましくは1～5の直鎖または分岐鎖のものである。アルケニル基としては、炭素数2～8、好ましくは2～5の直鎖または分岐鎖のものが挙げられる。アリール基としてはフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。アラルキル基としては、フェニルメチル基、フェニルエチル基等が挙げられる。

R^{10} が示す直鎖、分岐鎖もしくは環状アルキレン基は、 R^7 と同様である。

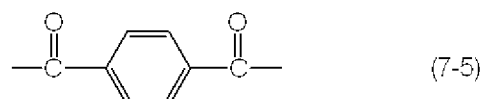
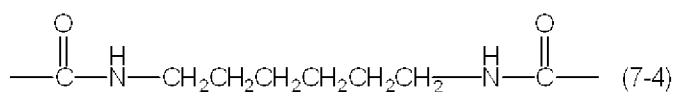
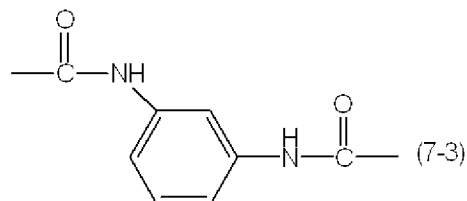
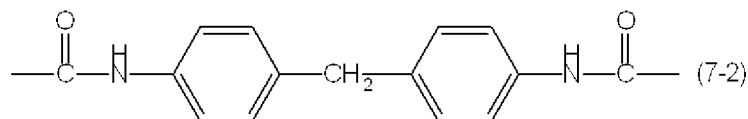
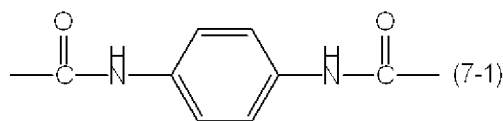
[0019] Yとしては、好ましくは $-R^7O-$ であって、 R^7 が、アリール置換アルキレン基であって、特にアルキル基を有するフェノール系化合物の残基であり、アリルフェノール由来の有機残基及びオイゲノール由来の有機残基がより好ましい。

なお、一般式(3)中の p 及び q については、 $p = q$ 、すなわち、 $p = n/2$ 、 $q = n/2$ であることが好ましい。

平均繰り返し数 n は20～500であり、より好ましくは50～400、さらに好ましくは70～300である。 n が20以上であれば、優れた耐衝撃特性を得ることができるだけでなく、耐衝撃特性の大幅な回復を達成することができる。 n が、500以下であれば、PC-POSを製造する際のハンドリングに優れる。なお、繰り返し単位数 n は ^1H-NMR により算出できる。

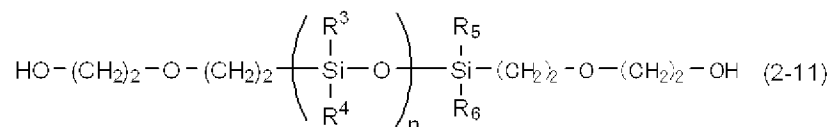
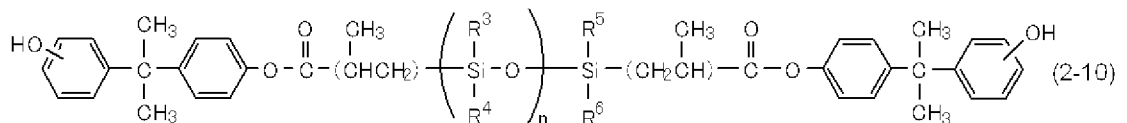
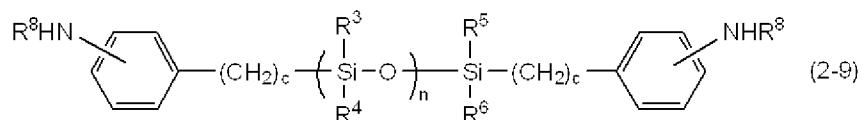
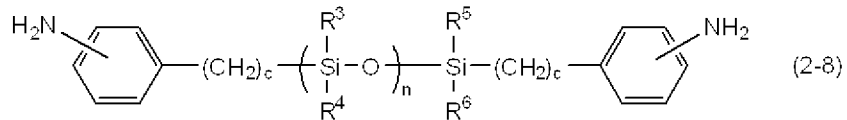
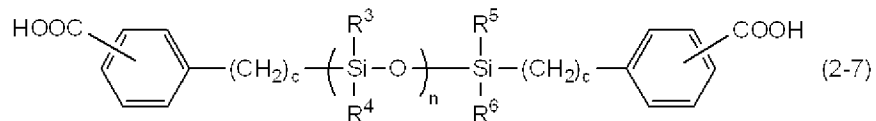
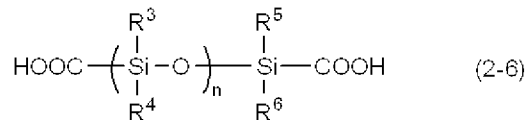
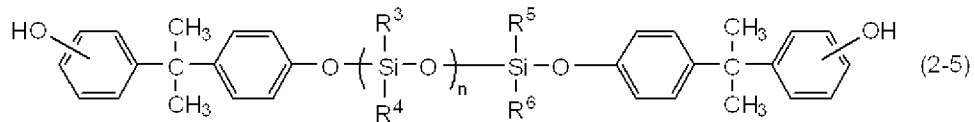
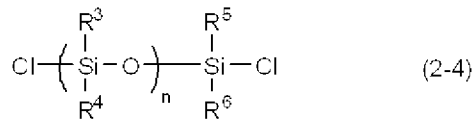
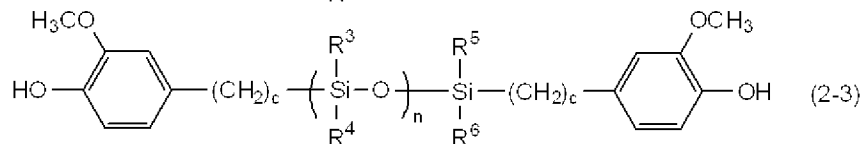
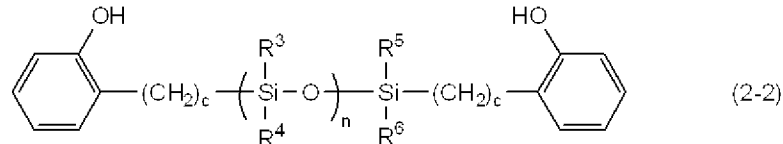
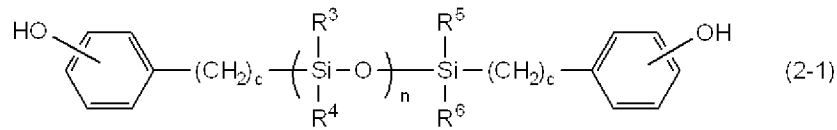
また、 β は、ジイソシアネート化合物由来の2価の基又はジカルボン酸又はジカルボン酸のハロゲン化物由来の2価の基を示し、例えば、以下の一般式(7-1)～(7-5)で表される2価の基が挙げられる。

[化5]



[0020] 一般式(2)で表されるポリオルガノシロキサンとしては、例えば、以下の一般式(2-1)～(2-11)の化合物が挙げられる。

[化6]



[0021] 上記一般式(2-1)～(2-11)中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ 、 n 及び R^8 は上記の定

義の通りであり、好ましいものも同じである。cは正の整数を示し、通常1～6の整数である。

これらの中でも、重合の容易さの観点においては、上記一般式(2-1)で表されるフェノール変性ポリオルガノシロキサンが好ましい。また、入手の容易さの観点においては、上記一般式(2-2)で表される化合物中の一種である α , ω -ビス[3-(α -ヒドロキシフェニル)プロピル]ポリジメチルシロキサン、上記一般式(2-3)で表される化合物中の一種である α , ω -ビス[3-(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)プロピル]ポリジメチルシロキサンが好ましい。

ポリカーボネートポリオルガノシロキサンの粘度平均分子量(M_v)は、通常10,000～30,000であり、好ましくは12,000～28,000、より好ましくは15,000～25,000である。なお、本発明において、粘度平均分子量(M_v)は、ウベローデ型粘度管にて、20℃における塩化メチレン溶液の極限粘度[η]を測定し、Schneilの式($[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} \times M_v^{0.83}$)より算出した値である。

[0022] 本発明に用いられるポリオルガノシロキサンの製造方法は特に限定されない。例えば、特開平11-217390号公報に記載の方法によれば、シクロトリシロキサンとジシロキサンとを酸性触媒存在下で反応させて、 α , ω -ジハイドロジェンオルガノペンタシロキサンを合成し、次いで、ヒドロシリル化反応用触媒の存在下に、該 α , ω -ジハイドロジェンオルガノペンタシロキサンに不飽和基を有するフェノール化合物(例えば2-アリルフェノール、4-アリルフェノール、オイゲノール、2-プロペニルフェノール等)等を付加反応させることで、ポリオルガノシロキサンを得ることができる。また、特許第2662310号公報に記載の方法によれば、オクタメチルシクロテトラシロキサンとテトラメチルジシロキサンとを硫酸(酸性触媒)の存在化で反応させ、得られた α , ω -ジハイドロジェンオルガノポリシロキサンを上記と同様に、ヒドロシリル化反応用触媒の存在下に不飽和基を有するフェノール化合物等を付加反応させることで、ポリオルガノシロキサン

を得ることができる。なお、 α 、 ω −ジハイドロジェンオルガノポリシロキサンは、その重合条件によりその鎖長 n を適宜調整して用いることもできるし、市販の α 、 ω −ジハイドロジェンオルガノポリシロキサンを用いてもよい。

[0023] 上記ヒドロシリル化反応用触媒としては、遷移金属系触媒が挙げられるが、中でも反応速度及び選択性の点から白金系触媒が好ましく用いられる。白金系触媒の具体例としては、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のオレフィン錯体、白金とビニル基含有シロキサンとの錯体、白金担持シリカ、白金担持活性炭等が挙げられる。

[0024] ポリオルガノシロキサンを吸着剤と接触させることにより、ポリオルガノシロキサン中に含まれる、上記ヒドロシリル化反応用触媒として使用された遷移金属系触媒に由来する遷移金属を、吸着剤に吸着させて除去することが好ましい。

吸着剤としては、例えば、1000 Å 以下の平均細孔直径を有するものを用いることができる。平均細孔直径が1000 Å 以下であれば、ポリオルガノシロキサン中の遷移金属を効率的に除去することができる。このような観点から、吸着剤の平均細孔直径は、好ましくは500 Å 以下、より好ましくは200 Å 以下、更に好ましくは150 Å 以下、より更に好ましくは100 Å 以下である。また同様の観点から、吸着剤は多孔性吸着剤であることが好ましい。

[0025] 吸着剤としては、上記の平均細孔直径を有するものであれば特に限定されないが、例えば活性白土、酸性白土、活性炭、合成ゼオライト、天然ゼオライト、活性アルミナ、シリカ、シリカーマグネシア系吸着剤、珪藻土、セルロース等を用いることができ、活性白土、酸性白土、活性炭、合成ゼオライト、天然ゼオライト、活性アルミナ、シリカ及びシリカーマグネシア系吸着剤からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

[0026] ポリオルガノシロキサン中に含まれる遷移金属を吸着剤に吸着させた後、吸着剤は任意の分離手段によってポリオルガノシロキサンから分離すること

ができる。ポリオルガノシロキサンから吸着剤を分離する手段としては、例えばフィルタ及び遠心分離等が挙げられる。フィルタを用いる場合は、メンブランフィルタ、焼結金属フィルタ、ガラス繊維フィルタ等のフィルタを用いることができるが、特にメンブランフィルタを用いることが好ましい。

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

[0027] 吸着剤を使用する場合には、その使用量は特に限定されない。ポリオルガノシロキサン 100 質量部に対して、好ましくは 1 ~ 30 質量部、より好ましくは 2 ~ 20 質量部の範囲の量の多孔性吸着剤を使用することができる。

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

[0028] <ポリカーボネートオリゴマー>

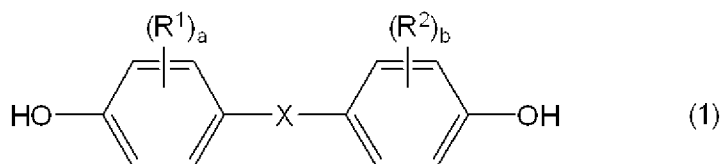
ポリカーボネートオリゴマーは二価フェノールとカーボネート前駆体とを反応させることにより調製される。ポリカーボネートオリゴマーの調製方法について特に制限はなく、例えば次に示す方法を好ましく用いることができる。

二価フェノールとカーボネート前駆体との反応は、特に制限されるものではなく、公知の方法を採用でき、有機溶媒の存在下、界面重合法によって実施することが好ましい。必要に応じて、分子量調節剤及び重合触媒の存在下に反応させることもできる。なお、二価フェノールは、二価フェノールをアルカリ化合物の水溶液に溶解させた二価フェノールのアルカリ水溶液として用いる。

[0029] <二価フェノール>

二価フェノールとしては、下記一般式 (1) で表される二価フェノールを用いることが好ましい。

[化7]



[式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基を示す。 X は単結合、炭素数1～8のアルキレン基、炭素数2～8のアルキリデン基、炭素数5～15のシクロアルキレン基、炭素数5～15のシクロアルキリデン基、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、または $-CO-$ を示す。 a 及び b は、それぞれ独立に0～4の整数である。]

[0030] 上記一般式(1)で表される二価フェノールとしては、例えば、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔ビスフェノールA〕、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン等のビス(ヒドロキシフェニル)アルカン系、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロアルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)オキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン等が挙げられる。これらの二価フェノールは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

これらの中でも、ビス(ヒドロキシフェニル)アルカン系が二価フェノールとして好ましく、ビスフェノールAがより好ましい。二価フェノールとしてビスフェノールAを用いた場合、上記一般式(1)において、 X がイソプロピリデン基であり、且つ $a = b = 0$ のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体となる。

[0031] ビスフェノールA以外の二価フェノールとしては、例えば、ビス(ヒドロキシアリール)アルカン類、ビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、ジヒドロキシアリールエーテル類、ジヒドロキシジアリールスルフィド類

、ジヒドロキシジアリールスルホキシド類、ジヒドロキシジアリールスルホン類、ジヒドロキシジフェニル類、ジヒドロキシジアリールフルオレン類、ジヒドロキシジアリールアダマンタン類等が挙げられる。これらの二価フェノールは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

[0032] ビス（ヒドロキシアリール）アルカン類としては、例えばビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ブタン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）オクタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）フェニルメタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）ジフェニルメタン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）ナフチルメタン、1, 1-ビス（4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3-ブromoフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジブromoフェニル）プロパン等が挙げられる。

[0033] ビス（ヒドロキシアリール）シクロアルカン類としては、例えば1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロペンタン、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ノルボルナン、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロデカン等が挙げられる。ジヒドロキシアリールエーテル類としては、例えば4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルフェニルエーテル等が挙げられる。

[0034] ジヒドロキシジアリールスルフィド類としては、例えば4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチ

ルジフェニルスルフィド等が挙げられる。ジヒドロキシジアリールスルホキシド類としては、例えば4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホキシド等が挙げられる。ジヒドロキシジアリールスルホン類としては、例えば4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホン等が挙げられる。

[0035] ジヒドロキシジフェニル類としては、例えば4, 4'-ジヒドロキシジフェニル等が挙げられる。ジヒドロキシジアリールフルオレン類としては、例えば9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン等が挙げられる。ジヒドロキシジアリールアダマンタン類としては、例えば1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アダマンタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アダマンタン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5, 7-ジメチルアダマンタン等が挙げられる。

[0036] 上記以外の二価フェノールとしては、例えば4, 4'-[1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスフェノール、10, 10-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-9-アントロン、1, 5-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-2, 3-ジオキサペンタン等が挙げられる。

[0037] <カーボネート前駆体>

カーボネート前駆体としては、ホスゲン、トリホスゲン、ホスゲンダイマー、ブromoホスゲン、ビスイミダゾールケトン、ビス(p-ニトロフェニル)カーボネート等のホスゲン誘導体を用いることができる。中でもホスゲンまたはブromoホスゲンが好ましく、ホスゲンがより好ましい。

[0038] <アルカリ水溶液>

アルカリ水溶液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物などのアルカリ性無機化合物の水溶液を挙げることができる。これらの中でも、アルカリ金属水酸化物の水溶液が好ましく、水酸化

ナトリウムの水溶液がより好ましい。

二価フェノールを溶解させるアルカリ水溶液は、通常そのアルカリ濃度が 1 ～ 15 質量%のものが好ましく用いられる。二価フェノールのアルカリ水溶液中の二価フェノール量は、通常 0.5 ～ 20 質量%の範囲で選ばれる。

[0039] <有機溶媒>

有機溶媒としては、上記工程（１）で挙げたものと同一のものが好ましく用いられる。工程（１）と同様に塩化メチレンがより好ましい。

有機溶媒の使用量は、通常、有機相と水相との容量比が、好ましくは 5 / 1 ～ 1 / 7、より好ましくは 2 / 1 ～ 1 / 4 となるように選択される。

ポリカーボネートオリゴマーの調製における反応温度は通常 0 ～ 80℃、好ましくは 5 ～ 70℃の範囲で選ばれる。

[0040] <重合触媒>

重合触媒としては、第三級アミン又は第四級アンモニウム塩が挙げられる。第三級アミンとしては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン等が挙げられる。第四級アンモニウム塩としては、例えばトリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド等が挙げられる。重合触媒としては、第三級アミンが好ましく、トリエチルアミンがより好ましい。

[0041] <分子量調節剤>

オリゴマーを調製する際に、必要に応じて分子量調節剤を添加してもよい。分子量調節剤としては、一価フェノールであれば特に制限は無く、例えば、フェノール、*o*-*n*-ブチルフェノール、*m*-*n*-ブチルフェノール、*p*-*n*-ブチルフェノール、*o*-イソブチルフェノール、*m*-イソブチルフェノール、*p*-イソブチルフェノール、*o*-*t*-ブチルフェノール、*m*-*t*-ブチルフェノール、*p*-*t*-ブチルフェノール、*o*-*n*-ペンチルフェノール、*m*-*n*-ペンチルフェノール、*p*-*n*-ペンチルフェノール、*o*-*n*-ヘキシルフェノール、*m*-*n*-ヘキシルフェノール、*p*-*n*-ヘキシルフェノール、*p*-*t*-オクチルフェノール、*o*-シクロヘキシルフェノール、*m*

ーシクロヘキシルフェノール、pーシクロヘキシルフェノール、oーフェニルフェノール、mーフェニルフェノール、pーフェニルフェノール、oーnーノニルフェノール、mーnーノニルフェノール、pーnーノニルフェノール、oークミルフェノール、mークミルフェノール、pークミルフェノール、oーナフチルフェノール、mーナフチルフェノール、pーナフチルフェノール、2, 5ージー tーブチルフェノール、2, 4ージー tーブチルフェノール、3, 5ージー tーブチルフェノール、2, 5ージクミルフェノール、3, 5ージクミルフェノール、pークレゾール、pーブロモフェノール、2, 4, 6ートリブロモフェノール、平均炭素数12~35の直鎖状又は分岐状のアルキル基をオルト位、メタ位又はパラ位に有するモノアルキルフェノール、3ーペンタデシルフェノール、9ー(4ーヒドロキシフェニル)ー9ー(4ーメトキシフェニル)フルオレン、9ー(4ーヒドロキシー3ーメチルフェニル)ー9ー(4ーメトキシー3ーメチルフェニル)フルオレン、4ー(1ーアダマンチル)フェノールなどが挙げられる。これらの中でも、pーtーブチルフェノール、pークミルフェノール、pーフェニルフェノールが好ましく、pーtーブチルフェノールがより好ましい。

[0042] 得られた反応混合物は、ポリカーボネートオリゴマーを含む有機相と塩化ナトリウム等の不純物を含む水相とを含む混合物である。そのため、静置分離等を行うことにより得られるポリカーボネートオリゴマーを含む有機相を、共重合体を製造する重縮合工程において用いる。

ポリカーボネートオリゴマーの重量平均分子量(Mw)は、一般に5000未満である。ポリカーボネートオリゴマーの重量平均分子量の下限値は、通常約500程度である。

[0043] [重縮合工程]

上記工程(1)により得られたポリオルガノシロキサン溶液と、ポリカーボネートオリゴマーと、二価フェノールのアルカリ水溶液とを重縮合反応帯域に導入し、必要に応じて重合触媒、分子量調節剤、アルカリ水溶液及び非水溶性有機溶媒を加えて界面重合させてポリカーボネートーポリオルガノシ

ロキサン共重合体を製造する。

重縮合工程の一例を具体的に示すと、ポリカーボネートオリゴマーと、工程（１）により得られたポリオルガノシロキサン溶液と、有機溶媒と、アルカリ性化合物水溶液とを任意に重合触媒の存在下で混合し、通常０～５０℃、好ましくは２０～４０℃の範囲の温度において反応させる。

次に、分子量調節剤と、アルカリ水溶液と、二価フェノールのアルカリ水溶液とを混合し、通常０～５０℃、好ましくは２０～４０℃の範囲の温度において重縮合反応を完結させる。

重縮合工程におけるアルカリ水溶液、有機溶媒、重合触媒、二価フェノール及び分子量調節剤は、上記したものを挙げることができる。

[0044] 重縮合工程においては、ラインミキサー、スタティックミキサー、オリフィスミキサー、攪拌槽、多段塔型攪拌槽、無攪拌槽、配管などを反応器として用いることができる。

重縮合工程で用いられる反応器の数は１つであってもよいし、複数であってもよい。つまり、重縮合工程が複数の反応器から構成されていてもよい。

複数の反応器を用いる場合、第１番目の反応器としては反応器内に攪拌機能を有するものを用いることが好ましく、ラインミキサー、スタティックミキサー、オリフィスミキサー、攪拌槽等を用いることが好ましく、ラインミキサーまたはスタティックミキサーを用いることがより好ましい。また、第２番目以降に用いられる反応器としては、ラインミキサー、スタティックミキサー、オリフィスミキサー、攪拌槽、多段塔型攪拌槽、無攪拌槽、配管などを任意に用いることができる。

[0045] ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体中のポリオルガノシロキサン部の含有量は、難燃性付与効果、耐衝撃性付与効果、及び経済性のバランスなどの観点から、１～２０質量％、好ましくは３～１２質量％、さらに好ましくは３～９質量％とすることが好ましい。

[0046] 詳述しないが、重縮合工程により得られた反応液を、続いて分離、洗浄、濃縮、粉末化／造粒することによりポリカーボネートーポリオルガノシロキ

サン共重合体の粉末または造粒物を得ることができる。

[0047] 本発明のポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法によれば、重縮合反応帯域に導入する前に原料のポリオルガノシロキサンに有機溶媒を複数段階にて供給する工程（１）を有することにより、未反応のポリオルガノシロキサン量を低減させることができる。このため、得られるポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体及びその成形体は優れた透明性を有する。

実施例

[0048] 本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

[0049] 合成例１（ポリカーボネートオリゴマーの調製）

５．６質量％水酸化ナトリウム水溶液に、後から溶解するビスフェノールＡ（以下、ＢＰＡと略記する）に対して２０００質量ｐｐｍの亜二チオン酸ナトリウムを加え、これにビスフェノールＡ濃度が１３．５質量％になるようにＢＰＡを溶解し、ＢＰＡの水酸化ナトリウム水溶液を調製した。

このＢＰＡの水酸化ナトリウム水溶液４０Ｌ／ｈｒ、塩化メチレン１５Ｌ／ｈｒの流量で、ホスゲン４．０ｋｇ／ｈｒの流量で、内径６ｍｍ、管長３０ｍの管型反応器に連続的に通した。管型反応器はジャケット部分を有しており、ジャケットに冷却水を通して反応液の温度を４０℃以下に保った。

管型反応器を出た反応液は、後退翼を備えた内容積４０Ｌのバッフル付き槽型反応器へ連続的に導入され、ここにさらにビスフェノールＡの水酸化ナトリウム水溶液２．８Ｌ／ｈｒ、２５質量％水酸化ナトリウム水溶液０．０７Ｌ／ｈｒ、水１７Ｌ／ｈｒ、１質量％トリエチルアミン水溶液を０．６４Ｌ／ｈｒ添加して反応を行なった。槽型反応器から溢れ出る反応液を連続的に抜き出し、静置することで水相を分離除去し、塩化メチレン相を採取した。

このようにして得られたポリカーボネートオリゴマー溶液（塩化メチレン溶液）は、濃度３２４ｇ／Ｌ、クロロホーメート基濃度０．７４ｍｏｌ／Ｌ

であった。また、ポリカーボネートオリゴマーの重量平均分子量 (M_w) は、1, 190であった。

なお、重量平均分子量 (M_w) は、展開溶媒としてTHF (テトラヒドロフラン) を用い、GPC [カラム: TOSOH TSK-GEL MULTI PORE HXL-M (2本) + Shodex KF801 (1本)、温度40℃、流速1.0 ml / 分、検出器: RI] にて、標準ポリスチレン換算分子量 (重量平均分子量: M_w) として測定した。

[0050] 実施例1

<工程(1) - A>

ジメチルシロキサン単位の繰返し数 n が40であるアリルフェノール末端変性ポリジメチルシロキサン (PDMSと略記する。) と塩化メチレン (MCと略記することがある。) をスタティックミキサー (ノリタケカンパニーリミテド社製、C-シリーズ (内径5 mm、エレメント数12)) でよく混合して、20 wt %のPDMS / MC溶液とした。

<工程(1) - B>

工程(1) - Aで得られたPDMS / MC溶液に、さらに配管内で塩化メチレンを供給して、3.7 wt %のPDMS / MC溶液とした。このとき、配管内の流体のレイノルズ数は、約 1×10^5 であった。なお、工程(1) - Aと工程(1) - Bは連続的に行った。

重縮合反応帯域に導入する前のPDMS / MC溶液の調製条件を表1にまとめる。

<重縮合反応>

合成例1で製造したポリカーボネートオリゴマー (PCOと略記する。) 溶液に、工程(1)で調製したPDMS / MC溶液 (濃度: 3.7 wt %) を配管内で混合し、その後、スタティックミキサーでよく混合した後、混合液を熱交換器により19~22℃に冷却した。

冷却した混合液に、トリエチルアミン (TEAと略記する。) の塩化メチレン溶液 (TEA / MC) を配管内で混合し、その後、スタティックミキサー

ーでよく混合した後、反応器（ R_x-1 ）直前で6.4質量%水酸化ナトリウム水溶液を加え、反応器（ R_x-1 ）にて塩化メチレン相を連続相としながらPCOとアリルフェノール末端変性PDMSの反応（予備重合）を行った。なお、反応器（ R_x-1 ）はラインミキサーであり、回転数4400rpmで運転した。

反応器（ R_x-1 ）を出た予備重合液を熱交換器で17～20℃まで冷却した後、反応器（ R_x-2 ）の直前で、p-tertブチルフェノール（PTBPと略記する）の塩化メチレン溶液（PTBP/MC）及びBPAの水酸化ナトリウム水溶液（BPNa水溶液）を配管内で混合し、反応器（ R_x-2 ）にて重合反応（本重合）を行った。なお、反応器（ R_x-2 ）はタービン翼を供えたミキサーであり、回転数4400rpmで運転した。ここで、p-tertブチルフェノールの塩化メチレン溶液の濃度は24質量%、BPAの水酸化ナトリウム水溶液は、BPAを除いた状態の水溶液の水酸化ナトリウム濃度が6.4質量%、BPAの水酸化ナトリウム水溶液中のBPA濃度は11.1質量%であるものを使用した。

反応器（ R_x-2 ）を出た重合反応液は、反応器（ R_x-3 ）と反応器（ R_x-4 ）に順次導き、温度を38℃以下に制御しながら重合反応を完結させた。反応器（ R_x-3 ）はオリフィスプレートと冷却ジャケットを有する反応器であり、反応器（ R_x-4 ）は冷却ジャケットを有する塔型の5段反応器である。

反応器（ R_x-4 ）から採取した重合反応液35Lと希釈用の塩化メチレン10Lを、邪魔板及びパドル型攪拌翼を備えた50L槽型洗浄槽に仕込み、240rpmで10分間攪拌した後、1時間静置することでポリカーボネート-ポリジメチルシロキサン共重合体を含む有機相と過剰のBPA及び水酸化ナトリウムを含む水相に分離し、有機相を単離した。

こうして得られたポリカーボネート-ポリジメチルシロキサン（PC-PDMSと略記する）共重合体の塩化メチレン溶液を濃縮した後、粉碎し、得られたフレークを減圧下に120℃で乾燥した。得られたフレークの未反応

P D M S を ^1H -NMRで定量した。また、透明性の簡便な評価として、フレークをM I 計に入れて溶融し押出すことでストランドを得、そのストランドの透明性を目視で確認した。フレーク中の未反応P D M S 量分析結果、および透明性の目視確認結果を表2に示す。

なお、未反応P D M S の ^1H -NMRにおける定量は以下の方法によって求めた。

(i)上記方法により得られたポリカーボネートポリジメチルシロキサン共重合体フレーク6 g を塩化メチレン50 m l に溶解した溶液に、アセトン50 m l 及びn-ヘキサン150 m l を添加して混合した後、30分間静置した。

(ii)濾紙（アドバンテック社、No. 5 A）を用いて吸引ろ過によりろ液を回収し、回収したろ液を濃縮乾固し、得られた乾固物の重量を測定した。得られた乾固物を重クロロホルムに溶解し、 ^1H -NMR測定を行なった。未反応のフェノール変性ポリジメチルシロキサンの水酸基のオルト位のプロトン（ δ 6.7 p p m）の積分値x、メチレン鎖に帰属されるプロトン（ δ 0.6 p p m）の積分値yから、下記式により、未反応P D M S の割合z（%）を算出した。

$$z = 2 \times x \div y \times 100$$

(iii)一方、標準サンプルとして準備した実質的に未反応P D M S を含まないポリカーボネートポリジメチルシロキサン共重合体にフェノール変性ポリジメチルシロキサンを150～2,000 p p m添加した標準試料を別途用意し、上記同様の操作を行なうことで、zと未反応P D M S 量（p p m, =フェノール変性ポリジメチルシロキサン添加量）との関係式（検量線）を求めた。

前記(ii)で求めたzと前記(iii)で求めた関係式から、未反応P D M S 量（p p m）を算出した。

[0051] 実施例2

工程（1）-Aにおいてジメチルシロキサン単位の繰返し数nが40であ

るアリルフェノール末端変性PDMSと塩化メチレンを予め溶解槽にて20 wt % PDMS / MC溶液に調製して、上記溶解槽からPDMS / MC溶液を抜きだし、工程(1) - Bにてさらに塩化メチレンを供給して3.7 wt %のPDMS / MC溶液とした以外は、実施例1と同様に重縮合反応を行った。PDMS / MC溶液の調製条件を表1に示す。

得られたPC-PDMS共重合体フレーク中の未反応PDMS量分析結果、および透明性の目視確認結果を表2に示す。

[0052] 実施例3

工程(1) - AにおいてPDMS / MC溶液濃度を50 wt %とした以外は、実施例1と同様に重縮合反応を行った。PDMS / MC溶液の調製条件を表1に示す。

得られたPC-PDMS共重合体フレーク中の未反応PDMS量分析結果、および透明性の目視確認結果を表2に示す。

[0053] 比較例1

合成例1で製造したPCO溶液と塩化メチレンを配管内で混合した後に得られた混合液と、有機溶媒で濃度を低下させていないジメチルシロキサン単位の繰返し数nが40であるアリルフェノール末端変性PDMSを、スタティックミキサーでよく混合した以外は、実施例1と同様に重縮合反応を行った。

得られたPC-PDMS共重合体フレーク中の未反応PDMS量分析結果、および透明性の目視確認結果を表2に示す。

[0054] 比較例2

ジメチルシロキサン単位の繰返し数nが40であるアリルフェノール末端変性PDMSと塩化メチレンとをスタティックミキサーでよく混合して3.7 wt %のPDMS / MC溶液とした。PDMS / MC溶液の調製条件を表1にまとめる。

合成例1で製造したPCO溶液に、上記PDMS / MC溶液を配管内で混合し、その後、スタティックミキサーでよく混合した以外は、実施例1と同

様に重縮合反応を行った。

得られたPC-PDMS共重合体フレーク中の未反応PDMS量分析結果、および透明性の目視確認結果を表2に示す。

[0055] [表1]

表1

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1 ^{*1}	比較例2 ^{*2}
工程(1)-A	撹拌手段	スタティックミキサー	撹拌槽	スタティックミキサー	—	スタティックミキサー
	PDMS濃度(wt%)	20	20	50	—	3.7
工程(1)-B	PDMS濃度(wt%)	3.7	3.7	3.7	—	—

*1：比較例1はPDMSに溶媒を供給する工程(1)を有さない。

*2：比較例2はPDMSに溶媒を1段階のみで供給する。

[表2]

表2

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
PDMS含有量	wt%	6	6	6	6	6
未反応PDMS量	wtppm	<150	<150	<150	1200	200
透明性評価		透明	透明	透明	白濁	不透明

[0056] 表からも明らかな通り、本発明の製造方法によれば、PC-PDMS共重合体中の未反応PDMS量は150質量ppm未満と低い値であり、透明性に優れるPC-PDMS共重合体フレークが得られる。

一方、重縮合反応帯域に導入する前に原料のPDMSに一切溶媒を供給しなかった比較例1では、得られるPC-PDMS共重合体中の未反応PDMS量は1200質量ppmと高く、PC-PDMS共重合体フレークも白濁していた。

また、重縮合反応帯域に導入する前に原料のPDMSに溶媒を一段階のみで供給した比較例2においても、得られるPC-PDMS共重合体中の未反応PDMS量は200質量ppmであり、PC-PDMS共重合体フレークも不透明であった。

産業上の利用可能性

[0057] 本発明によれば、重縮合反応帯域に導入する前に原料のポリオルガノシロキサンに有機溶媒を複数段階にて供給する工程(1)を有することにより、

未反応のポリオルガノシロキサン量を低減させることができる。このため、得られるポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体及びその成形体は優れた透明性を有する。

請求の範囲

- [請求項1] ポリカーボネートオリゴマー、二価フェノールのアルカリ水溶液及びポリオルガノシロキサンを重縮合反応帯域に導入し、該重縮合反応帯域で重縮合反応させてポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体を製造する方法であって、前記重縮合反応帯域に導入する前に、ポリオルガノシロキサンに有機溶媒を供給してポリオルガノシロキサン溶液を調製する工程（１）を有し、前記工程（１）における有機溶媒の供給を複数段階にて行い、ポリオルガノシロキサン溶液濃度を段階的に低下させる、ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法。
- [請求項2] 前記工程（１）において、前記重縮合反応帯域に導入する直前のポリオルガノシロキサン溶液濃度を１～６質量％とする、請求項１に記載のポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法。
- [請求項3] 前記工程（１）において、ポリオルガノシロキサン溶液濃度が１０質量％以上となるように１段階目における有機溶媒の供給を行う、請求項１または２に記載のポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法。
- [請求項4] 前記工程（１）において、ポリオルガノシロキサンに対する有機溶媒の供給を攪拌下で行う、請求項１～３のいずれか１つに記載のポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法。
- [請求項5] 前記工程（１）において、少なくとも１段階目におけるポリオルガノシロキサンに対する有機溶媒の供給をスタティックミキサーを用いて行う、請求項１～４のいずれか１つに記載のポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法。
- [請求項6] 前記工程（１）において、２段階目以降におけるポリオルガノシロキサンに対する有機溶媒の供給を配管内で行い、供給後の配管内のレイノルズ数を 1×10^4 以上とする、請求項１～５のいずれか１つに

記載のポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法。

[請求項7] 前記工程（１）において、ポリオルガノシロキサンに対する有機溶媒の供給を２段階で行う、請求項１～６のいずれか１つに記載のポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法。

[請求項8] 前記工程（１）における有機溶媒が塩化メチレンである、請求項１～７のいずれか１つに記載のポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法。

[請求項9] 前記重縮合反応帯域が複数の反応器からなる、請求項１～８のいずれか１つに記載のポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法。

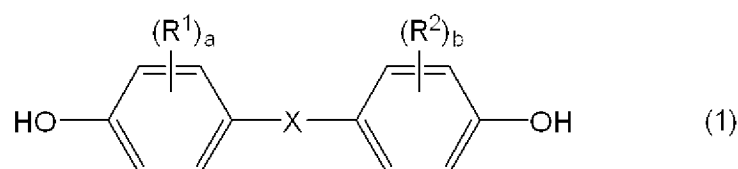
[請求項10] 前記工程（１）で調製されたポリオルガノシロキサン溶液を、前記重縮合反応帯域における最初の反応器入口に導入する、請求項９に記載のポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法。

[請求項11] 前記重縮合反応帯域の複数の反応器のうち、最初の反応器がラインミキサーである、請求項９または１０に記載のポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法。

[請求項12] 前記ポリカーボネートオリゴマーの重量平均分子量が５０００未満である、請求項１～１１のいずれか１つに記載のポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法。

[請求項13] 前記二価フェノールが、下記一般式（１）で表わされる二価フェノールである、請求項１～１２のいずれか１つに記載のポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法。

[化1]

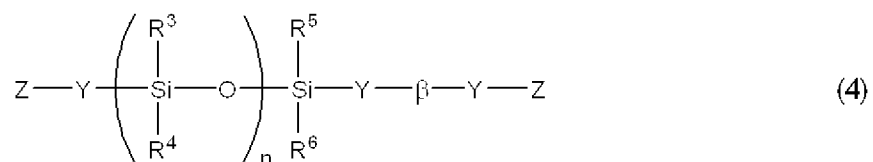
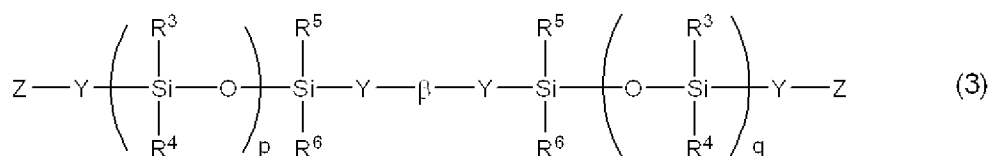
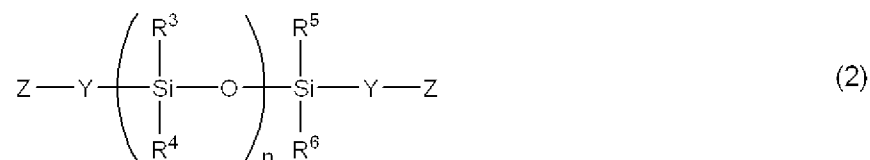


[式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基を示す。 X は単結合、炭素数1～8のアルキレン基、炭素数2～8のアルキリデン基、炭素数5～15のシクロアルキレン基、炭素数5～15のシクロアルキリデン基、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、または $-CO-$ を示す。 a 及び b は、それぞれ独立に0～4の整数である。]

[請求項14]

前記ポリオルガノシロキサンが、下記一般式(2)、(3)及び(4)からなる群から選ばれる少なくとも1つで表わされるポリオルガノシロキサンである、請求項1～13のいずれか1つに記載のポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法。

[化2]



[式中、 $R^3 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基又は炭素数6～12のアリール基を示し、複数の $R^3 \sim R^6$ は、互いに同一であっても異なってもよい。 Y は $-R^7O-$ 、 $-R^7COO-$ 、 $-R^7NH-$ 、 $-R^7NR^8-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-R^7COO-R^9O-$ 、または $-R^7O-R^{10}O-$ を示し、複数の Y は、互いに同一であっても異なってもよい。前記 R^7 は、単結合、直鎖、分岐鎖若しくは環状アルキレン基、アリール置換アルキレン基、置換または

無置換のアリーレン基、またはジアリーレン基を示す。R⁸は、アルキル基、アルケニル基、アリール基、またはアラルキル基を示す。R⁹は、ジアリーレン基を示す。R¹⁰は、直鎖、分岐鎖もしくは環状アルキレン基、又はジアリーレン基を示す。Zは、水素原子又はハロゲン原子を示し、複数のZは、互いに同一であっても異なってもよい。βは、ジイソシアネート化合物由来の2価の基、又はジカルボン酸若しくはジカルボン酸のハロゲン化物由来の2価の基を示す。pとqはそれぞれ1以上の整数であり、pとqの和は20～500であり、nは20～500の平均繰返し数を示す。]

[請求項15] 前記二価フェノールがビスフェノールAである、請求項1～14のいずれか1つに記載のポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法。

[請求項16] 前記アルカリ水溶液が水酸化ナトリウム水溶液である、請求項1～15のいずれか1つに記載のポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/080121

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G64/18(2006.01)i, C08G77/42(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G64/00-64/42, C08G77/00-77/62

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-15498 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 30 January 2014 (30.01.2014), entire text & US 2015/0166733 A1 entire text & WO 2014/007128 A1 & EP 2871200 A1 & TW 201410747 A & CN 104395373 A & KR 10-2015-0031423 A	1-16
A	WO 2013/58214 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 25 April 2013 (25.04.2013), entire text & US 2014/0256888 A1 entire text & EP 2770008 A1 & CN 103930466 A & KR 10-2014-0078670 A & TW 201317270 A	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 November 2015 (16.11.15)

Date of mailing of the international search report
24 November 2015 (24.11.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/080121

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-80462 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 08 May 2014 (08.05.2014), entire text & US 2015/0267003 A1 entire text & WO 2014/058033 A1 & EP 2907836 A1 & TW 201422686 A & KR 10-2015-0070129 A & CN 104755530 A	1-16
A	JP 2011-122048 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 23 June 2011 (23.06.2011), entire text & US 2012/0283393 A1 entire text & WO 2011/071128 A1 & EP 2511321 A1 & CN 102652149 A & KR 10-2012-0098769 A & TW 201129606 A	1-16
A	JP 3703500 B1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 05 October 2005 (05.10.2005), entire text & JP 6-100684 A	1-16

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G64/18(2006.01)i, C08G77/42(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G64/00-64/42, C08G77/00-77/62

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580（JDreamIII）

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
A	JP 2014-15498 A（出光興産株式会社）2014.01.30, 文献全体 & US 2015/0166733 A1, 文献全体 & WO 2014/007128 A1 & EP 2871200 A1 & TW 201410747 A & CN 104395373 A & KR 10-2015-0031423 A	1-16
A	WO 2013/58214 A1（出光興産株式会社）2013.04.25, 文献全体 & US 2014/0256888 A1, 文献全体 & EP 2770008 A1 & CN 103930466 A & KR 10-2014-0078670 A & TW 201317270 A	1-16

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 6 . 1 1 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 4 . 1 1 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

4 J

4 5 1 5

岡▲崎▼ 忠

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 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
A	JP 2014-80462 A (出光興産株式会社) 2014. 05. 08, 文献全体 & US 2015/0267003 A1, 文献全体 & WO 2014/058033 A1 & EP 2907836 A1 & TW 201422686 A & KR 10-2015-0070129 A & CN 104755530 A	1-16
A	JP 2011-122048 A (出光興産株式会社) 2011. 06. 23, 文献全体 & US 2012/0283393 A1, 文献全体 & WO 2011/071128 A1 & EP 2511321 A1 & CN 102652149 A & KR 10-2012-0098769 A & TW 201129606 A	1-16
A	JP 3703500 B1 (出光興産株式会社) 2005. 10. 05, 文献全体 & JP 6-100684 A	1-16