



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201934621 A

(43) 公開日：中華民國 108 (2019) 年 09 月 01 日

(21) 申請案號：107147831

(22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 12 月 28 日

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

C08G64/18 (2006.01)

G02B1/04 (2006.01)

(30) 優先權：2017/12/28 日本

2017-254795

(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：井手田一茂 IDETA, KAZUSHIGE (JP)；石井宏壽 ISHII, HIROTOSHI (JP)；石川

康弘 ISHIKAWA, YASUHIRO (JP)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 47 頁

(54) 名稱

含聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物之成形體

(57) 摘要

本發明係一種成形體，其包含聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物，且依據 JIS K 6253-3：2012 測定之利用 D 型硬度計所獲得之硬度計硬度為 25 以上且 72 以下；該聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物含有包含具有特定結構之重複單元之聚碳酸酯嵌段(A-1)及包含具有特定結構之重複單元之聚有機矽氧烷嵌段(A-2)，且上述聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之含量為 20 質量%以上且 70 質量%以下。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

含聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物之成形體

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種包含聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物，具有柔軟性並且透明性優異之成形體。

【先前技術】

【0002】 作為路燈等之照明罩或光學透鏡，要求具有可貼附於各種形狀、或對應於各種設計進行變形、加工而使用之柔軟性的樹脂成形品。於此種用途中要求柔軟性以及透明性或機械特性。

作為此種樹脂，就較高之透明性或光學特性之方面而言，對丙烯酸系樹脂進行了廣泛研究(專利文獻1)。丙烯酸系樹脂雖然透明性或柔軟性優異，但具有機械強度或成形加工性、操作性較差之缺點。

先前技術文獻

專利文獻

【0003】 專利文獻1：日本專利特開2003-277574號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0004】 聚碳酸酯系樹脂與丙烯酸系樹脂相比，雖然機械強度或成形加工性優異，但有於柔軟性方面較差之傾向。

本發明之目的在於提供一種包含聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物且具有優異之柔軟性與透明性兩者的成形體。

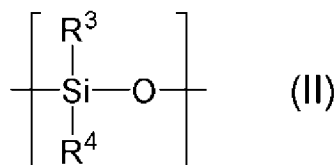
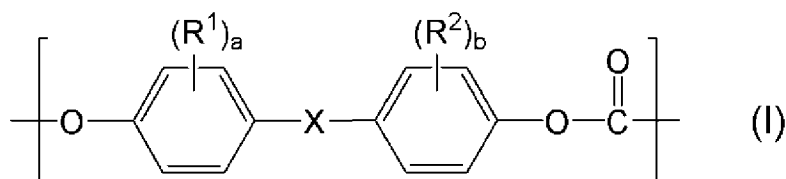
[解決問題之技術手段]

【0005】本發明者等人發現，藉由包含具有特定之結構單元且具有特定之條件之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(以下，有時簡稱為PC-POS共聚物)，可成為具有柔軟性並且具有優異之透明性之成形體。

即，本發明係關於下述[1]~[10]。

【0006】[1]一種成形體，其包含聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A)，且依據JIS K 6253-3：2012測定之利用D型硬度計所獲得之硬度計硬度為25以上且72以下；該聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A)含有包含下述通式(I)所表示之重複單元之聚碳酸酯嵌段(A-1)及包含下述通式(II)所表示之重複單元之聚有機矽氧烷嵌段(A-2)，且上述聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之含量為20質量%以上且70質量%以下。

[化1]



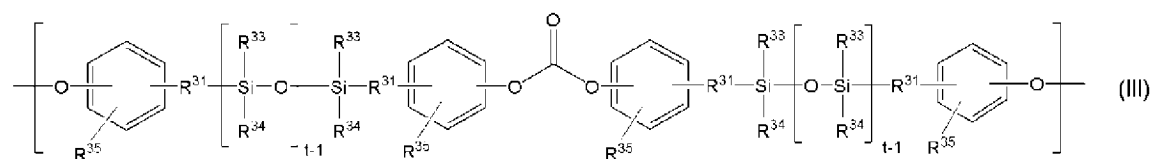
[式中， R^1 及 R^2 分別獨立地表示鹵素原子、碳數1~6之烷基或碳數1~6之烷氧基；X表示單鍵、碳數1~8之伸烷基、碳數2~8之亞烷基、碳數5~15之伸環烷基、碳數6~12之伸芳基、碳數5~15之亞環烷基、第二基、碳數7~15之芳基伸烷基、碳數7~15之芳基亞烷基、-S-、-SO-、-SO₂-、-O-或-CO-； R^3 及 R^4 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、碳數1~6之烷基、碳數1~6之烷氧基或碳數6~12之芳基；a及b分別獨立地表示0~4之整數]

[2]如上述[1]所記載之成形體，其中下述通式(III)所表示之單元於上

第2頁(發明說明書)

述聚有機矽氧烷嵌段(A-2)中所占之含量為0.1莫耳%以下。

[化2]

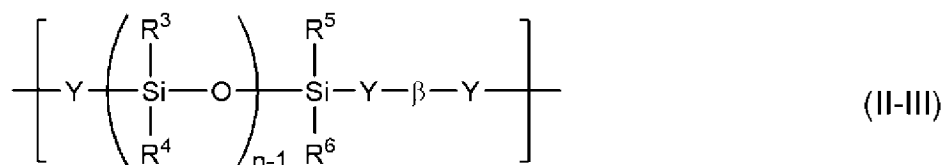
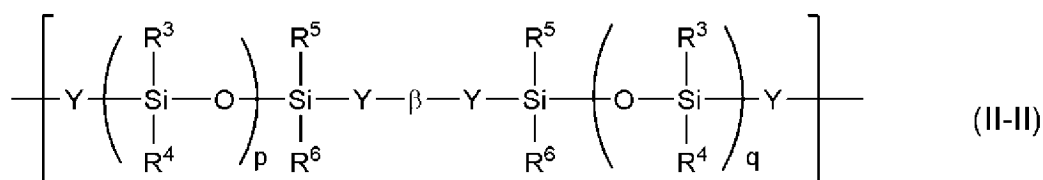
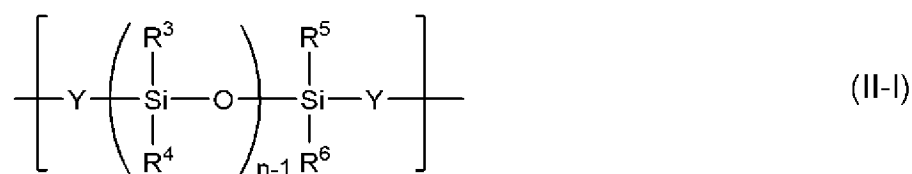


[式中， R^{33} 及 R^{34} 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、碳數1~6之烷基、碳數1~6之烷氧基或碳數6~12之芳基； R^{31} 表示碳數1~8之伸烷基、碳數2~8之亞烷基、碳數5~15之伸環烷基、碳數5~15之亞環烷基、碳數6~12之伸芳基、第二基、碳數7~15之芳基伸烷基、碳數7~15之芳基亞烷基； R^{35} 表示氫原子、鹵素原子、碳數1~6之烷基、碳數1~6之烷氧基或碳數6~12之芳基； t 表示聚有機矽氧烷之平均鏈長]

[3]如上述[1]或[2]所記載之成形體，其中上述聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之重複數為10以上且未達90。

[4]如上述[1]至[3]中任一項所記載之成形體，其中上述聚有機矽氧烷嵌段(A-2)包含下述通式(II-I)~(II-III)之至少一者所表示之單元。

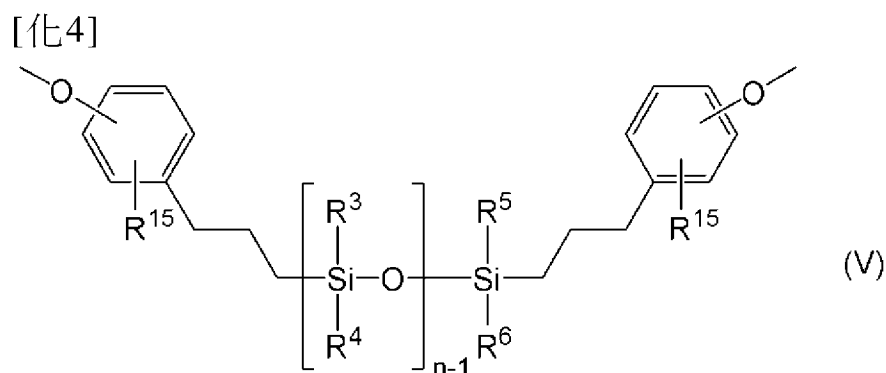
[化3]



[式中， $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ 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 $R^3 \sim R^6$ 彼此可相同亦可不同；Y表示 $-R^7O-$ 、 $-R^7COO-$ 、 $-R^7NH-$ 、 $-R^7NR^8-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-R^7COO-R^9-O-$ 、或 $-R^7O-R^{10}-O-$ ，複數個Y彼此可相同亦可不同；上述 R^7 表示單鍵、直鏈、支鏈或環狀伸烷基、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； R^8 表示烷基、烯基、芳基、或芳烷基； R^9 表示二伸芳基； R^{10} 表示直鏈、支鏈或環狀伸烷基、或二伸芳基； β 表示源自二異氰酸酯化合物之二價基、或者源自二羧酸或二羧酸之鹵化物之二價基；n表示聚有機矽氧烷之鏈長，n-1及p與q分別為表示聚有機矽氧烷單元之重複數之1以上之整數，p與q之和為n-2]

【0007】 [5]如上述[1]至[4]中任一項所記載之成形體，其中上述聚有機矽氧烷嵌段(A-2)係以下述通式(V)表示。



[式中， $R^3 \sim R^6$ 及n-1與上述通式(II-I)~(II-III)所記載者相同； R^{15} 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]

[6]如上述[1]至[5]中任一項所記載之成形體，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10,000以上且23,000以下。

[7]如上述[1]至[6]中任一項所記載之成形體，其中上述聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A)之分子量分佈為2.1以上且3.9以下。

[8]如上述[1]至[7]中任一項所記載之成形體，其依據JIS K 7361-1：1997所測得之厚度2 mm時之全光線透過率為75%以上。

[9]如上述[1]至[8]中任一項所記載之成形體，其為光學構件。

[10]如上述[1]至[8]中任一項所記載之成形體，其為選自可撓性顯示器、導光板、外殼、撥水/撥油膜、光學黏著劑、開關蓋、熱密封劑、止水材、密封劑、連接器、轉接器、智慧型手機蓋、透鏡、眼鏡/太陽鏡零件、光纖零件、車載電池用緩衝材、雨刷、曲面鏡、側後視鏡、後視鏡、燈罩、保險桿、車窗、外裝材、內裝材、吸音材、方向盤套、感測器蓋、時鐘零件、文具、化妝品容器、水生生物飼養用水槽、鞋底、杯、美甲、玩具、擬餌、吸盤、蒸煮機等烹飪器具、衣服、聚矽氧擦拭片材、遙控器蓋、傘、金屬容器內襯、建材外罩、門、窗、玻璃中間層、帳篷、鏡、櫥窗櫃、塑膠棚、醫學機器殼體、輸液袋、輸液管、注射器、哺乳瓶、口罩、面罩、過濾器零件、制振零件、機器人殼體、無人機殼體、盾、防彈罩、運動緩衝材、飛機用窗、樹脂相容劑、照明罩、導光件、導光面板、照明單元、稜鏡面板、平板透鏡、菲涅耳透鏡、微透鏡陣列及準直透鏡之至少一者。

[發明之效果]

【0008】 根據本發明，可獲得包含聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物且具有優異之柔軟性與透明性兩者之成形體。

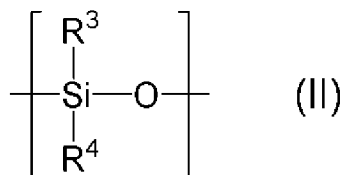
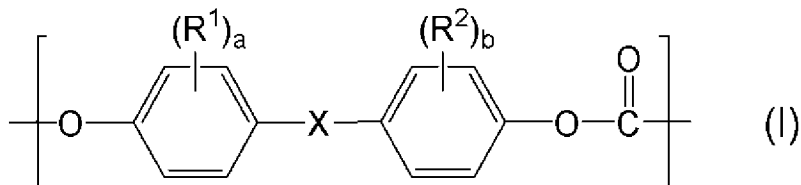
【實施方式】

【0009】 以下，對本發明之含聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物之成形體進行詳細說明。於本說明書中，設為較佳之規定可任意地採用，較佳者彼此之組合可謂更佳。本說明書中，「XX~YY」之記載意指「XX以上且

YY以下」。

【0010】 本發明之成形體之特徵在於包含聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A)，且依據JIS K 6253-3：2012測定之利用D型硬度計所獲得之硬度計硬度為25以上且72以下；該聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A)含有包含下述通式(I)所表示之重複單元之聚碳酸酯嵌段(A-1)及包含下述通式(II)所表示之重複單元之聚有機矽氧烷嵌段(A-2)，且上述聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之含量為20質量%以上且70質量%以下。

【0011】 [化5]



【0012】 [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6~12之伸芳基、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-； R^3 及 R^4 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； a 及 b 分別獨立地表示0~4之整數]

【0013】 以下，對本發明之成形體中所含之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A)進行說明。首先對通式(I)所表示之聚碳酸酯嵌段(A-1)進行詳細敘述。上述通式(I)中，作為 R^1 及 R^2 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 R^1 及 R^2 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」，表示包含直鏈狀及所有支鏈狀者，以下相同)、各種戊基、及各種己基。作為 R^1 及 R^2 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。

【0014】 作為X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表示之亞烷基，可列舉亞乙基、亞異丙基等。作為X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表示之伸芳基，可列舉伸苯基、伸萘基、伸聯苯基等。作為X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表示之芳基伸烷基之芳基部位，可列舉苯基、萘基、聯苯基、蔥基等成環碳數6~14之芳基。作為X表示之芳基亞烷基之芳基部位，可列舉苯基、萘基、聯苯基、蔥基等成環碳數6~14之芳基。

【0015】 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，適宜為a及b為0且X為單鍵或碳數1~8之伸烷基者、或者a及b為0且X為亞烷基、尤其為亞異丙基者。作為聚碳酸酯嵌段(A-1)，亦可包含複數種聚碳酸酯嵌段。

於包含複數種聚碳酸酯嵌段作為聚碳酸酯嵌段(A-1)之情形時，就透明性之觀點而言，較佳為a及b為0且X為亞異丙基者較佳為90質量%以上、更佳為90.9質量%以上、進而較佳為93.3質量%以上、尤佳為95質量

%以上、最佳為100質量%。

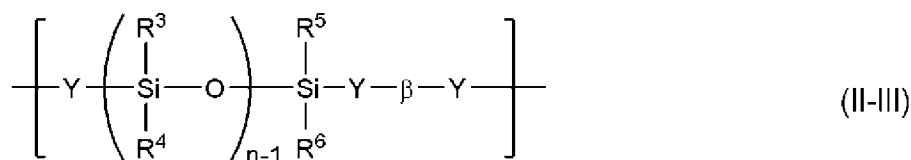
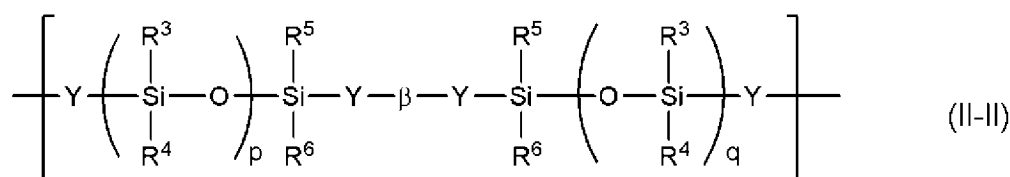
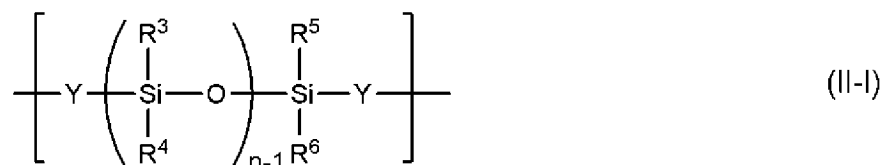
【0016】其次，對通式(II)所表示之聚有機矽氧烷嵌段(A-2)進行詳細敘述。

上述通式(II)中，作為 R^3 或 R^4 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 R^3 或 R^4 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 R^3 或 R^4 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 R^3 或 R^4 分別獨立地表示之芳基，可列舉苯基、萘基等。

作為 R^3 及 R^4 ，較佳為均為氫原子、碳數1~6之烷基、碳數1~6之烷氧基或碳數6~12之芳基，更佳為均為甲基。

【0017】包含通式(II)所表示之重複單元之聚有機矽氧烷嵌段較佳為具有下述通式(II-I)~(II-III)所表示之單元。

[化6]



[式中， $R^3 \sim R^6$ 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 $R^3 \sim R^6$ 彼此可相同亦可不同；Y表示 $-R^7O-$ 、 $-R^7COO-$ 、 $-R^7NH-$ 、 $-R^7NR^8-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-$

R^7COO-R^9-O- 、或 $-R^7O-R^{10}-O-$ ，複數個Y彼此可相同亦可不同；上述 R^7 表示單鏈、直鏈、支鏈或環狀伸烷基、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； R^8 表示烷基、烯基、芳基或芳烷基； R^9 表示二伸芳基； R^{10} 表示直鏈、支鏈或環狀伸烷基、或二伸芳基； β 表示源自二異氰酸酯化合物之二價基、或者源自二羧酸或二羧酸之鹵化物之二價基；n表示聚有機矽氧烷之平均鏈長，n-1及p與q分別為表示聚有機矽氧烷單元之重複數之1以上之整數，p與q之和為n-2]

【0018】作為 $R^3 \sim R^6$ 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 $R^3 \sim R^6$ 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 $R^3 \sim R^6$ 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 $R^3 \sim R^6$ 分別獨立地表示之芳基，可列舉苯基、萘基等。

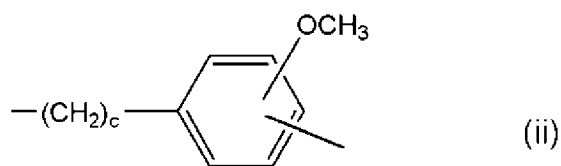
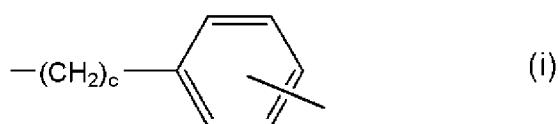
作為 $R^3 \sim R^6$ ，均較佳為氫原子、碳數1~6之烷基、碳數1~6之烷氧基或碳數6~12之芳基。

較佳為通式(II-I)、(II-II)及/或(II-III)中之 $R^3 \sim R^6$ 均為甲基。

【0019】作為Y表示之 $-R^7O-$ 、 $-R^7COO-$ 、 $-R^7NH-$ 、 $-R^7NR^8-$ 、 $-R^7COO-R^9-O-$ 或 $-R^7O-R^{10}-O-$ 中之 R^7 表示之直鏈或支鏈伸烷基，可列舉碳數1~8、較佳為碳數1~5之伸烷基，作為環狀伸烷基，可列舉碳數5~15、較佳為碳數5~10之伸環烷基。

【0020】作為 R^7 表示之經芳基取代之伸烷基，亦可於芳香環具有如烷氧基、烷基之取代基，作為其具體結構，例如可示出下述通式(i)或(ii)之結構。於具有經芳基取代之伸烷基之情形時，伸烷基鍵結於Si。

[化7]



(式中，c表示正整數，通常為1~6之整數)

【0021】所謂 R^7 、 R^9 及 R^{10} 表示之二伸芳基係指兩個伸芳基直接連結、或經由二價之有機基而連結之基，具體而言為具有 $-Ar^1-W-Ar^2-$ 所表示之結構之基。 Ar^1 及 Ar^2 表示伸芳基， W 表示單鍵、或二價之有機基。 W 表示之二價之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 表示之伸芳基，可列舉伸苯基、伸萘基、伸聯苯基、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。

作為 R^8 表示之烷基，為碳數1~8、較佳為1~5之直鏈或支鏈者。作為烯基，可列舉碳數2~8、較佳為2~5之直鏈或支鏈者。作為芳基，可列舉苯基、萘基等。作為芳烷基，可列舉苯基甲基、苯基乙基等。

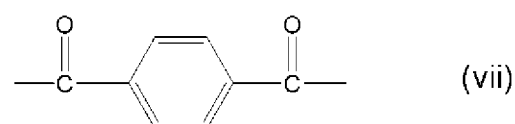
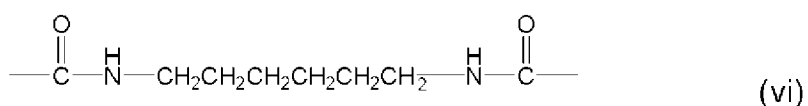
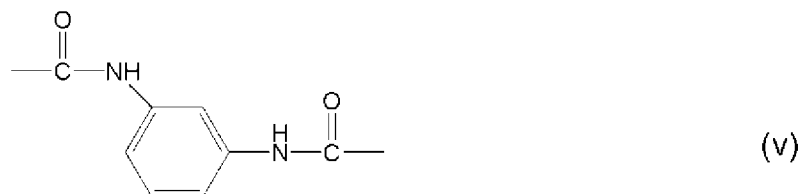
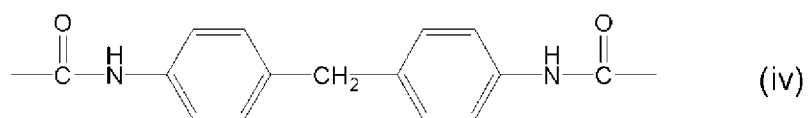
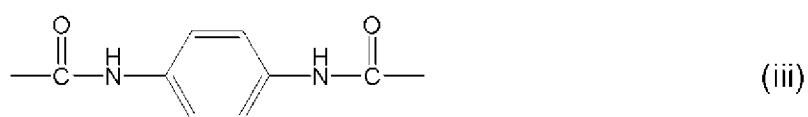
R^{10} 表示之直鏈、支鏈或環狀伸烷基與 R^7 相同。

【0022】作為 Y ，較佳為 $-R^7O-$ ，且 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。

關於式(II-II)中之 p 及 q ，較佳為 $p=q$ 。

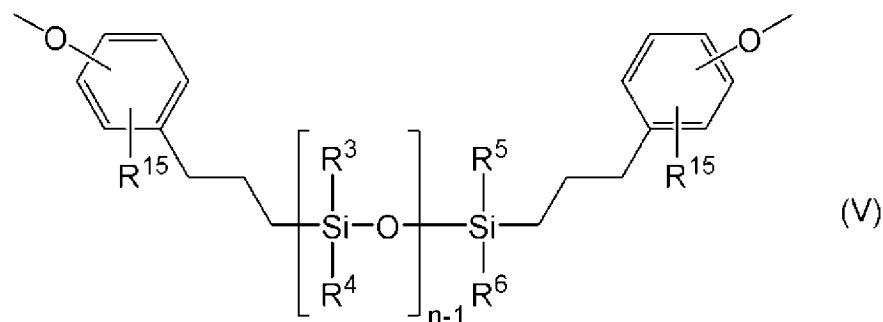
β 表示源自二異氰酸酯化合物之二價基或者源自二羧酸或二羧酸之鹵化物之二價基，例如可列舉以下之通式(iii)~(vii)所表示之二價基。

【0023】 [化8]



【0024】本發明之成形體中所含之PC-POS共聚物(A)進而較佳為包含以下之結構式所表示之聚有機矽氧烷嵌段(A-2)。

[化9]



[式中， $R^3 \sim R^6$ 及 n 係與上述通式(II-I)~(II-III)所記載者相同； R^{15} 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]

【0025】PC-POS共聚物中之聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之重複數較佳為10以上且未達90。更具體而言，較佳為10以上，更佳為15以上，尤佳為20以上，且較佳為未達90，更佳為80以下，進而較佳為60以下，進而更佳為45以下，進而更佳為40以下，尤佳為未達40。該重複數係藉由核

磁共振(NMR)測定而算出。藉由將聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之重複數設為上述範圍，可同時實現優異之透明性與柔軟性，可抑制成形體製作後之剝離。

【0026】本發明之成形體中所含之PC-POS共聚物(A)係以如下內容作為要件：聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之含量為20質量%以上且70質量%以下。藉由將PC-POS共聚物中之聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之含量設為20質量%以上，可製成柔軟性優異之共聚物。只要使聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之含量為70質量%以下，則成為亦無顯著之黏性且可維持作為柔軟之成形體之形狀的共聚物。

本發明之成形體中所含之PC-POS共聚物(A)中之聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之含量較佳為30質量%以上，更佳為40質量%以上，進而較佳為45質量%以上，且較佳為65質量%以下，更佳為60質量%以下，進而較佳為55質量%以下。

【0027】本發明之成形體中所含之PC-POS共聚物之黏度平均分子量較佳為10,000以上且23,000以下。上述黏度平均分子量(M_v)可使用分子量調節劑(末端封端劑)等、或藉由反應條件進行調整。藉由將黏度平均分子量設為上述範圍，可成為成形性優異之共聚物，進一步抑制成形體之熔體破裂，因此較佳。

黏度平均分子量(M_v)更佳為12,000以上，進而較佳為14,000以上，進而更佳為16,000以上，且更佳為21,500以下，進而較佳為20,500以下，進而更佳為19,500以下，進而更佳為18,500以下，尤佳為18,000以下。若黏度平均分子量為10,000以上，則可獲得充分之成形品之強度。

黏度平均分子量(M_v)係測定20°C下之二氯甲烷溶液之極限黏度 $[\eta]$ ，

根據下述Schnell之式所算出之值。

【0028】 [數式1]

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

【0029】 本發明之PC-POS共聚物之重量平均分子量(Mw)較佳為40,000以下。藉由使重量平均分子量(Mw)成為上述範圍，可獲得柔軟性優異之PC-POS共聚物。PC-POS共聚物之重量平均分子量(Mw)更佳為37,000以下，進而較佳為35,000以下，進而更佳為30,000以下。又，重量平均分子量(Mw)較佳為20,000以上，更佳為23,000以上。

【0030】 本發明之成形體中所含之PC-POS共聚物(A)進而較佳為其分子量分佈(Mw/Mn)為2.1以上且3.9以下。藉由PC-POS共聚物之分子量分佈Mw/Mn處於上述範圍，於成形時可抑制因不規則流動或相分離所致之不均一性，成為透明性較高且容易控制柔軟性之成形體，因此較佳。

PC-POS共聚物(A)之上述分子量分佈Mw/Mn更佳為2.3以上，進而較佳為2.4以上，進而更佳為2.5以上，進而更佳為2.7以上，尤佳為2.8以上，且更佳為3.5以下，進而較佳為3.0以下，尤佳為2.9以下。

【0031】 上述PC-POS共聚物(A)可藉由界面聚合法(光氣法)、吡啶法、酯交換法等公知之製造方法進行製造。尤其，若採用於使二元酚與碳酸酯前驅物聚合之反應系中添加聚有機矽氧烷使之進行共聚的界面聚合法，則包含PC-POS共聚物之有機相與包含未反應物或觸媒殘渣等之水相之分離步驟變得容易，藉由鹼洗淨、酸洗淨、純水(離子交換水)洗淨進行之各洗淨步驟中之包含PC-POS共聚物之有機相與水相之分離變得容易，可高效率地獲得PC-POS共聚物，因此較佳。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號公報等所記載之方法。

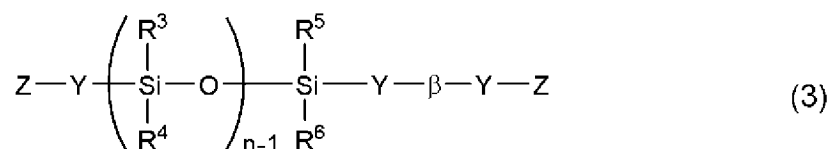
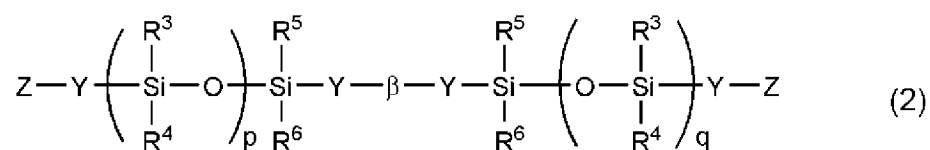
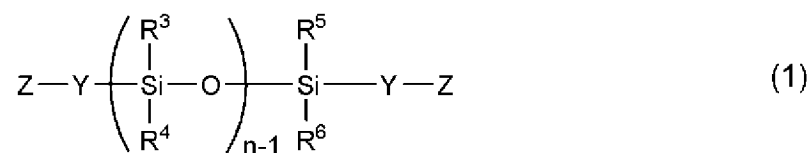
【0032】 具體而言，可藉由如下方式製造，即，使下述預先製造之聚碳酸酯低聚物與聚有機矽氧烷溶解於非水溶性有機溶劑(二氯甲烷等)中，添加二元酚系化合物(雙酚A等)之鹼性化合物水溶液(氫氧化鈉水溶液等)，使用三級胺(三乙胺等)或四級銨鹽(氯化三甲基苄基銨等)作為聚合觸媒，於末端封端劑(對第三丁基苯酚等一元酚)之存在下進行界面縮聚反應。又，PC-POS共聚物亦可藉由使聚有機矽氧烷、二元酚、及碳醯氯、碳酸酯或氯甲酸酯共聚而製造。

【0033】 於例如使聚碳酸酯低聚物與聚有機矽氧烷原料在有機溶劑中進行反應後與二元酚進行反應等而製造本發明之成形體中所含之PC-POS共聚物(A)之情形時，就所獲得之PC-POS共聚物之透明性之觀點而言，較佳為上述有機溶劑與聚碳酸酯低聚物之混合溶液1 L中之聚碳酸酯低聚物之固形物成分重量(g/L)處於200 g/L以下之範圍。更佳為180 g/L以下，進而較佳為170 g/L以下。

上述有機溶劑與聚碳酸酯低聚物之混合溶液1 L中之聚碳酸酯低聚物之固形物成分重量(g/L)越低，則所獲得之共聚物之透明性變得越良好，因此其下限並無特別限制，就高效率地製造PC-POS共聚物之觀點而言，較佳為20 g/L以上，更佳為30 g/L以上，進而較佳為40 g/L以上。

【0034】 作為成為原料之聚有機矽氧烷，可使用以下之通式(1)、(2)及/或(3)所示者。

[化10]

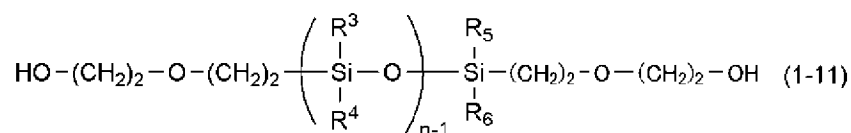
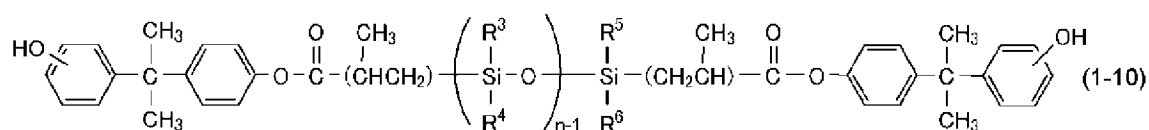
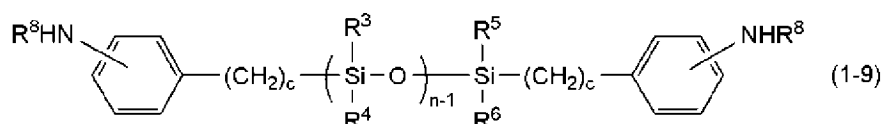
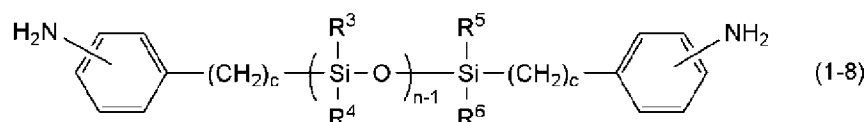
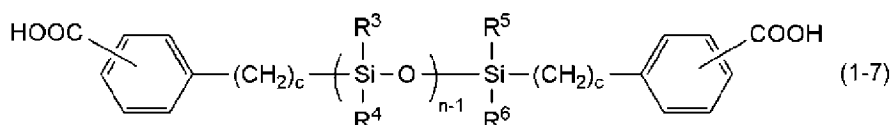
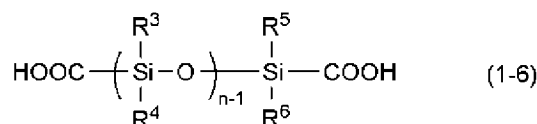
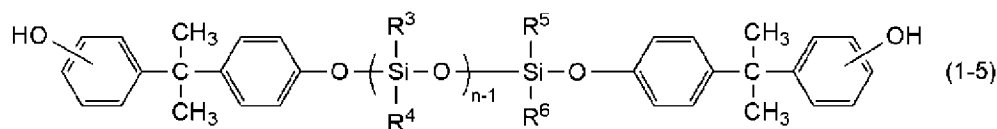
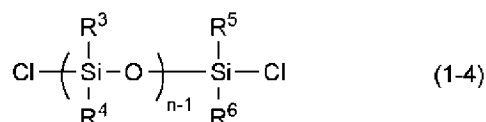
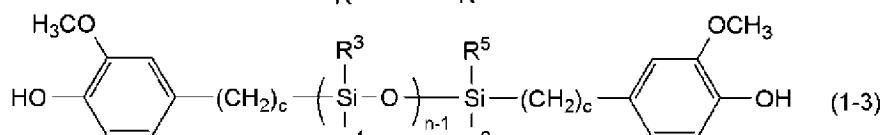
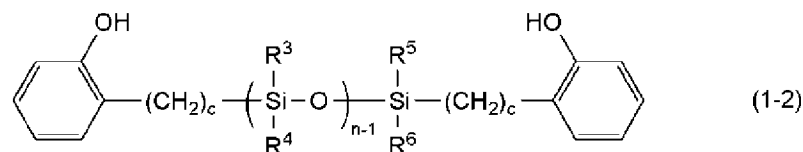
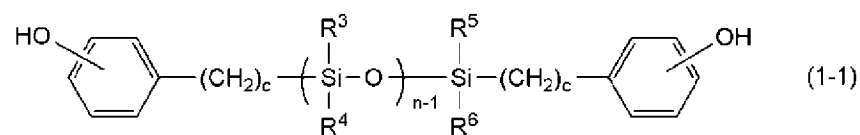


【0035】 上述式中， $R^3 \sim R^6$ 、 Y 、 β 、 $n-1$ 、 p 及 q 如上所述，具體例及較佳者亦相同。

Z 表示氫原子或鹵素原子，複數個 Z 彼此可相同亦可不同。

【0036】 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。

[化11]



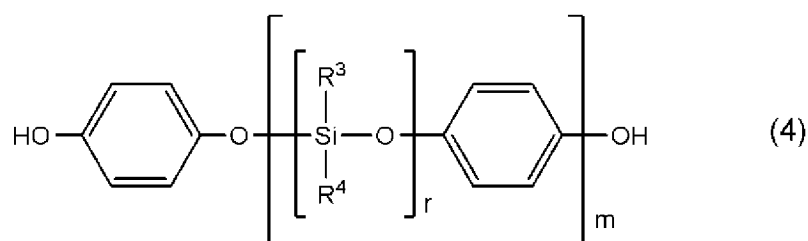
【0037】 上述通式(1-1)~(1-11)中， $R^3 \sim R^6$ 、 n 及 R^8 係如上述定義所述，較佳者亦相同。 c 表示正整數，通常為1~6之整數。

於該等中，就聚合容易性之觀點而言，較佳為上述通式(1-1)所表示之酚改性聚有機矽氧烷。就獲取容易性之觀點而言，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。

【0038】此外，亦可使用具有以下之通式(4)者作為聚有機矽氧烷原料。

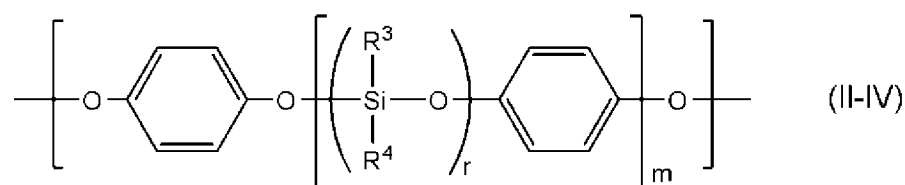
[化12]



【0039】上述式中， R^3 及 R^4 與上述者相同。通式(4)所表示之聚有機矽氧烷嵌段之平均鏈長成為 $(r \times m)$ ， $(r \times m)$ 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。

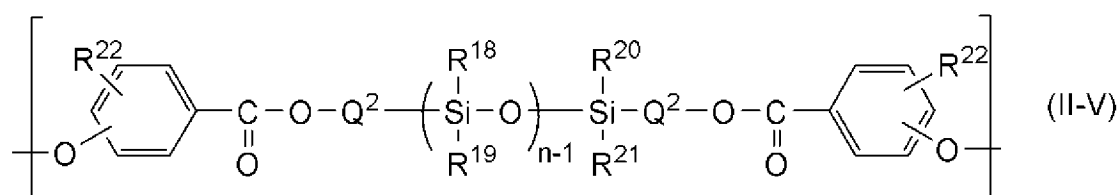
【0040】 [化13]



[式中之 R^3 、 R^4 、 r 及 m 如上所述]

【0041】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14]



[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} 為碳數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 為碳數1~10之二價之脂肪族基； $n-1$ 表示聚有機矽氧烷嵌段之重複數，其範圍如上所述]

【0042】 通式(II-V)中，作為 $R^{18} \sim R^{21}$ 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。於該等中，作為 $R^{18} \sim R^{21}$ ，較佳為氫原子或碳數1~6之烷基，更佳為均為甲基。

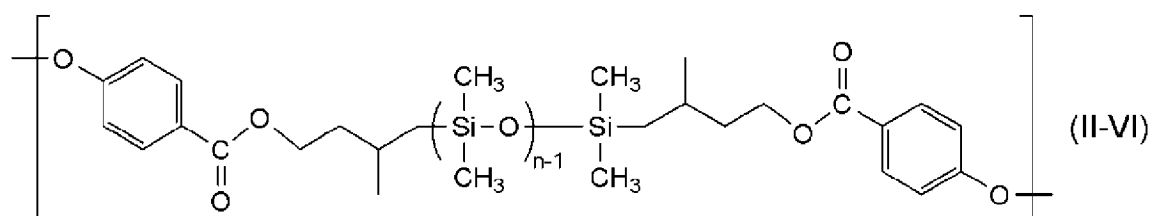
【0043】 作為 R^{22} 表示之碳數1~6之烷基，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、各種丁基、各種戊基、各種己基。作為 R^{22} 表示之鹵素原子，可列舉氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。作為 R^{22} 表示之碳數1~6之烷氧基，可列舉烷基部位為上述烷基之情形。作為 R^{22} 表示之碳數6~14之芳基，可列舉苯基、甲苯甲醯基、二甲基苯基、萘基等。

於上述中， R^{22} 較佳為氫原子、或碳數1~6之烷氧基，更佳為氫原子或碳數1~3之烷氧基，進而較佳為氫原子。

【0044】 作為 Q^2 表示之碳數1~10之二價之脂肪族基，較佳為碳數1~10之直鏈或支鏈之二價之飽和脂肪族基。該飽和脂肪族基之碳數較佳為1~8，更佳為2~6，進而較佳為3~6，進而更佳為4~6。重複數 $n-1$ 如上所述。

【0045】 作為結構單元(II-V)之較佳態樣，可列舉下述式(II-VI)所表示之結構。

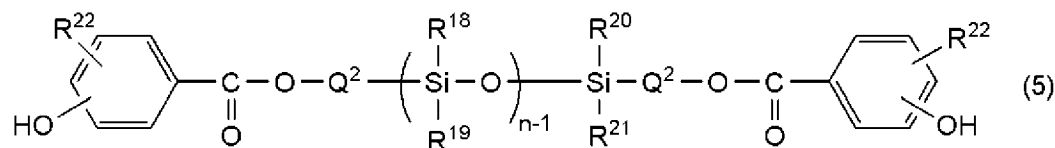
[化15]



[式中， $n-1$ 與上述相同]

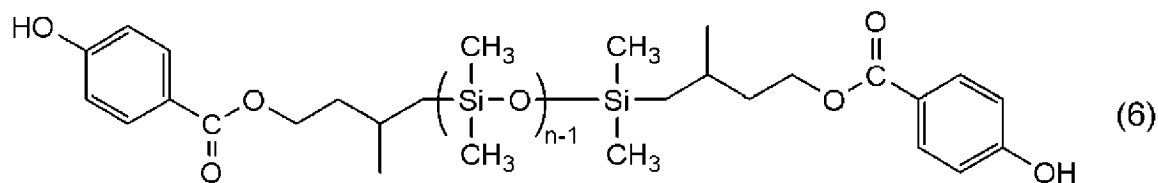
【0046】上述通式(II-V)或(II-VI)所表示之聚有機矽氧烷嵌段(A-2)可藉由使用下述通式(5)或(6)所表示之聚有機矽氧烷原料而獲得。

[化16]



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

[化17]



[式中， $n-1$ 如上所述]

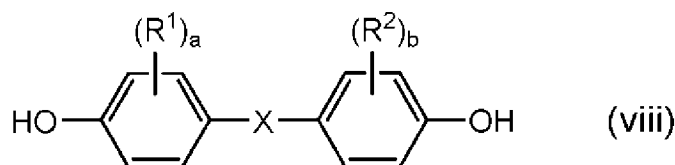
【0047】上述聚有機矽氧烷之製造方法並無特別限定。例如，根據日本專利特開平11-217390號公報所記載之方法，可藉由如下方式獲得粗聚有機矽氧烷，即，使環三矽氧烷與二矽氧烷於酸性觸媒存在下進行反應，而合成 α,ω -二氫有機五矽氧烷，繼而於矽氫化反應用觸媒之存在下使酚性化合物(例如2-烯丙基苯酚、4-烯丙基苯酚、丁香酚、2-丙烯基苯酚等)等與該 α,ω -二氫有機五矽氧烷進行加成反應。根據日本專利第2662310號公報所記載之方法，可藉由如下方式獲得粗聚有機矽氧烷，即，使八甲基環四矽氧烷與四甲基二矽氧烷於硫酸(酸性觸媒)之存在下進行反應，使所獲得之 α,ω -二氫有機聚矽氧烷與上述同樣地於矽氫化反應用觸媒之存在

下與酚性化合物等進行加成反應。 α,ω -二氫有機聚矽氧烷可視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。作為矽氫化觸媒，具體而言，可使用日本專利特開2016-098292號公報所記載者。

【0048】聚碳酸酯低聚物可於二氯甲烷、氯苯、氯仿等有機溶劑中藉由二元酚與如碳醯氯或三碳醯氯之碳酸酯前驅物之反應進行製造。於使用酯交換法製造聚碳酸酯低聚物時，亦可藉由二元酚與如碳酸二苯酯之碳酸酯前驅物之反應進行製造。

【0049】作為二元酚，較佳為使用下述通式(viii)所表示之二元酚。

[化18]



[式中， R^1 、 R^2 、 a 、 b 及 X 如上所述]

【0050】作為上述通式(viii)所表示之二元酚，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)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。該等二元酚可單獨使用1種，亦可混合使用2種以上。

於該等中，較佳為雙(羥基苯基)烷烴系二元酚，更佳為雙酚A。於使用雙酚A作為二元酚之情形時，於上述通式(i)中成為 X 為亞異丙基且 $a = b = 0$ 之PC-POS共聚物。

【0051】作為雙酚A以外之二元酚，例如可列舉：雙(羥基芳基)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。該等二元酚可單獨使用1種，亦可混合使用2種以上。

【0052】 作為雙(羥基芳基)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。

【0053】 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'-二羥基苯醚、4,4'-二羥基-3,3'-二甲基苯醚等。

【0054】 作為二羥基二芳基硫醚類，例如可列舉：4,4'-二羥基二苯硫醚、4,4'-二羥基-3,3'-二甲基二苯硫醚等。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。

【0055】 作為二羥基聯苯類，例如可列舉：4,4'-二羥基聯苯等。作為二羥基二芳基萸類，例如可列舉：9,9-雙(4-羥基苯基)萸、9,9-雙(4-羥

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。

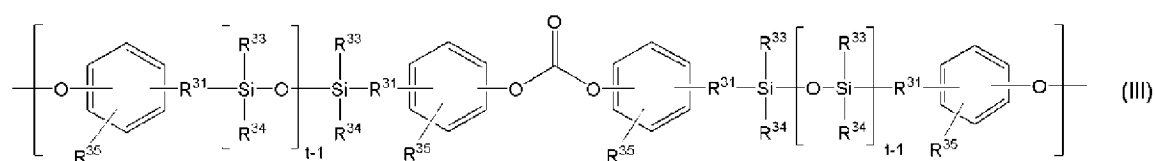
【0056】 作為上述以外之二元酚，例如可列舉：4,4'-[1,3-伸苯基雙(1-甲基亞乙基)]雙酚、10,10-雙(4-羟基苯基)-9-蒽酮、1,5-雙(4-羟基苯硫基)-2,3-二氧雜戊烷等。

【0057】 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。該等一元酚可單獨使用一種，亦可組合使用兩種以上。

【0058】 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]，將有機溶劑相洗淨(較佳為按鹼性水溶液、酸性水溶液、水之順序進行洗淨)[洗淨步驟]，將所獲得之有機相進行濃縮[濃縮步驟]並進行乾燥[乾燥步驟]，藉此可獲得本發明之成形體中所含之PC-POS共聚物(A)。

【0059】 本發明之成形體中所含之PC-POS共聚物(A)較佳為下述通式(III)所表示之單元於上述聚有機矽氧烷嵌段(A-2)中所占之含量為0.1莫耳%以下。

[化19]



[式中， R^{33} 及 R^{34} 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； R^{31} 表示碳數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、碳數6~12之伸芳基、第二基、碳數7~15之芳基伸烷基、碳數7~15之芳基亞烷基； R^{35} 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； t 表示聚有機矽氧烷之平均鏈長]

【0060】 藉由使上述通式(III)所表示之嵌段為0.1莫耳%以下，可於PC-POS共聚物之製造時所使用之原料聚有機矽氧烷與共聚物之鏈長之間進行精密之控制，可獲得目標之兼具較高之柔軟性與透明性之成形體。

具體而言，藉由採用上述界面聚合法，可獲得上述通式(III)所表示之嵌段成為0.1莫耳%以下之PC-POS共聚物。於本發明之成形體中所含之PC-POS共聚物(A)中，就合成程序而言，理論上不可能包含上述通式(III)所表示之嵌段，實質上其含量為0.0莫耳%。

【0061】 將進行詳細敘述。上述PC-POS共聚物(A)中之上述通式(III)所表示之嵌段之含量係藉由 $^{13}\text{C-NMR}$ 之波峰進行定量。具體之定量方法示於實施例。該定量方法之定量下限根據 $^{13}\text{C-NMR}$ 圖之基準線之SN比(signal-noise ratio，信噪比)未達0.1莫耳%。關於未達0.1莫耳%之區域，雖然無法定量，但可進行半定量。於進行半定量時，進行與(III)相當之波峰高度之相對比較。於難以進行波峰高度之相對比較之情形時，藉由增加進一步之累計次數而提高SN比，可進一步降低能夠半定量之下限。

藉由上述定量方法、半定量方法所特定出之本發明之成形體中所含之PC-POS共聚物(A)中之上述通式(III)所表示之嵌段之含量更佳為0.08莫耳%以下，進而較佳為0.05莫耳%以下，尤佳為實質上為0.0莫耳%。

【0062】 於先前公知之合成方法中，使聚合活性之碳醯氯氣體與雙

酚單體和聚有機矽氧烷單體之混合物或聚有機矽氧烷進行反應。因此，即便改良碳醯氯氣體之添加方法、接觸時間，降低上述通式(III)所表示之嵌段量，亦無法避免複數個聚有機矽氧烷單體分子與聚合活性之碳醯氯氣體接觸，無法使通式(III)所表示之嵌段量實質上為0.0莫耳%。

另一方面，於本發明之成形體中所含之PC-POS共聚物之合成方法中，預先使雙酚單體與碳醯氯氣體進行反應，而合成兩末端為氯甲酸酯結構之雙酚單體或雙酚聚碳酸酯低聚物，使聚合不活性之聚有機矽氧烷單體或聚合不活性之聚有機矽氧烷單體及聚合不活性之雙酚單體、與兩末端具有聚合活性之氯甲酸酯基之雙酚單體或兩末端具有聚合活性之氯甲酸酯基之雙酚聚碳酸酯低聚物進行反應，因此實質上不可能生成上述式通式(III)。

【0063】藉由將所獲得之PC-POS共聚物進行熔融混練，可獲得原料顆粒。此時，亦可於無損本發明之效果之範圍內於原料顆粒製備時添加其他添加劑。作為其他添加劑，可列舉抗氧化劑、紫外線吸收劑、脫模劑、補強材、填充劑、耐衝擊性改良用彈性體、染料、顏料、抗靜電劑、聚碳酸酯以外之其他樹脂等，添加量亦可以適當之比率適當選擇。

【0064】熔融混練可藉由利用通常所使用之機器、例如帶式摻合機、轉鼓等進行預混合，並使用亨舍爾混合機、班布里混合機、單螺桿擠出機、雙螺桿擠出機、多螺桿擠出機及雙向捏合機等之方法而進行。混練時之加熱溫度通常於240℃以上且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、尤其是排氣型擠出機。

【0065】

<成形體>

可將上述經熔融混練之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物、或所獲得之顆粒作為原料，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，製造本發明之成形體。本發明之成形體尤佳為使用藉由熔融混練所獲得之上述PC-POS共聚物(A)之顆粒獲得之成形體。

【0066】 本發明之成形體所具有之特徵在於具備優異之柔軟性與透明性兩者。對各性質進行詳細敘述。

【0067】 對柔軟性進行詳細敘述。本發明之成形體之依據JIS K 6253-3：2012並藉由實施例所記載之方法測定之利用D型硬度計所獲得之硬度計硬度需為25以上且72以下。

所謂硬度計硬度係表示壓入硬度之指標。為了成為維持某種程度之機械強度並且具有較高之柔軟性之成形體，必須使D型硬度計硬度為上述範圍內。包含特定之PC-POS共聚物(A)之本發明之成形體由於柔軟性優異，故而可不介隔墊圈構件而用作照明罩，且能夠應對複雜形狀之導光件等，可飛躍性地提高施工容易性。進而，即便於在內部具有帶有底切脫模斜度角度之空隙構造之光學構件之情形時，亦可不實施內部切削步驟而一體成形，因此可適宜地用於準直透鏡。就透明性且柔軟性優異之方面而言，於家電領域可適宜地用於可撓性顯示器之基板或導光板、外殼，此外可用於撥水/撥油膜、光學黏著劑、開關蓋、熱密封劑、止水材、密封劑、連接器、轉接器、智慧型手機蓋等；作為光學用途，可適宜地用於透鏡、眼鏡/太陽鏡零件、光纖零件；於汽車領域，可適宜地用於車載電池用緩衝材、雨刷、曲面鏡、側後視鏡、後視鏡、燈罩、保險桿、車窗、玻璃中間層、外裝材、內裝材、吸音材、方向盤套、感測器蓋等；作為日用

品類，可適宜地用於時鐘零件、文具、化妝品容器、水生生物飼養用水槽、鞋底、杯、美甲、玩具、擬餌、吸盤、蒸煮機等烹飪器具、衣服、聚矽氧擦拭片材、遙控器蓋、傘、金屬容器內襯等；於建材領域，可適宜地用於建材外罩、門、窗、玻璃中間層、帳篷、鏡、櫥窗櫃、塑膠棚等；於醫療領域，可適宜地用於醫學機器殼體、輸液袋、輸液管、注射器、哺乳瓶、口罩、面罩、過濾器零件等；此外可適宜地用於制振零件、機器人殼體、無人機殼體、盾、防彈罩、運動緩衝材、飛機用窗、樹脂相容劑等。

【0068】 本發明之成形體之利用D型硬度計所獲得之硬度計硬度更佳為30以上，進而較佳為40以上，且更佳為70以下，進而較佳為68以下。

根據使用本案之成形體之用途，亦有硬度計硬度之較佳範圍發生變化之情況。例如於用於重視柔軟性之用途之情形時，更佳為28以上，且更佳為33以下。於用於重視機械強度之用途之情形時，更佳為60以上，且更佳為65以下。此外，於用於重視柔軟性及機械強度兩者之用途之情形時，更佳為45以上，且更佳為50以下。

【0069】 根據成形體之形狀，亦有無法測定硬度計硬度之情形，於該情形時，可藉由暫時將成形體熔融並再次成形為能夠測定硬度計硬度之形狀，而測定硬度計硬度。該情形時之成形條件與實施例所記載之成形法相同。

作為用於獲得此種成形體之原料，可使用將成形體及包含成形體之構件進行切削、分解、破壞等所獲得者。

【0070】 對透明性進行詳細敘述。本發明之成形體較佳為依據JIS K 7361-1：1997所測得之厚度2 mm時之全光線透過率為75%以上。藉由

將上述條件下之全光線透過率設為75%以上，透明性優異，因此可適宜地用作上述光學透明構件。

本發明之成形體之厚度2 mm時之全光線透過率更佳為85%以上，進而較佳為89%以上，進而更佳為90%以上，進而更佳為91%以上，尤佳為92%以上。

【0071】 本發明之成形體可用作光學構件、透明構件，具體而言，可適宜地用於選自可撓性顯示器、導光板、外殼、撥水/撥油膜、光學黏著劑、開關蓋、熱密封劑、止水材、密封劑、連接器、轉接器、智慧型手機蓋、透鏡、眼鏡/太陽鏡零件、光纖零件、車載電池用緩衝材、雨刷、曲面鏡、側後視鏡、後視鏡、燈罩、保險桿、車窗、外裝材、內裝材、吸音材、方向盤套、感測器蓋、時鐘零件、文具、化妝品容器、水生生物飼養用水槽、鞋底、杯、美甲、玩具、擬餌、吸盤、蒸煮機等烹飪器具、衣服、聚矽氧擦拭片材、遙控器蓋、傘、金屬容器內襯、建材外罩、門、窗、玻璃中間層、帳篷、鏡、櫥窗櫃、塑膠棚、醫學機器殼體、輸液袋、輸液管、注射器、哺乳瓶、口罩、面罩、過濾器零件、制振零件、機器人殼體、無人機殼體、盾、防彈罩、運動緩衝材、飛機用窗、樹脂相容劑、照明罩、導光件、導光面板、照明單元、稜鏡面板、平板透鏡、菲涅耳透鏡、微透鏡陣列及準直透鏡等之至少一者。

[實施例]

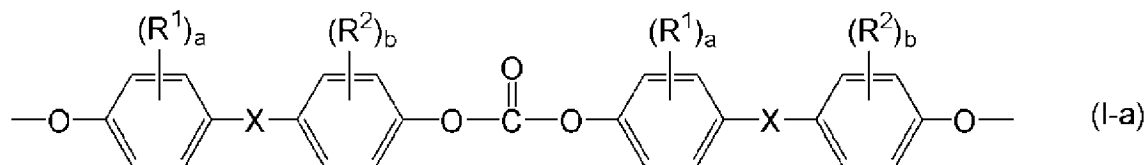
【0072】 接下來，藉由實施例更具體地說明本發明，但本發明並不受該等例任何限定。各例中之特性值、評價結果係依照以下要領求出。

【0073】

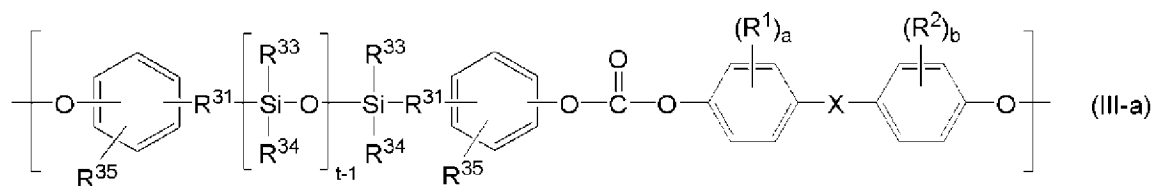
(1)聚二甲基矽氧烷鏈長及含有率

本定量方法之定量下限根據 ^{13}C -NMR圖之基準線之SN比算出為未達0.1 mol%。

[化20]



[化21]



[上述式中， R^1 、 R^2 、 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{35}$ 、 X 、 a 、 b 及 t 如上所述]

【0077】

(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 20°C 下之二氯甲烷溶液之黏度，由此求出極限黏度 $[\eta]$ ，並根據下式(Schnell式)算出。

[數式2]

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

【0078】

(3)重量平均分子量、分子量分佈

重量平均分子量(M_w)、分子量分佈(M_w/M_n)係使用高速GPC裝置HLC-8220GPC(Tosoh股份有限公司製造)於以下之條件進行測定，基於使用分子量標準試樣所製作之通用校準曲線而算出。

管柱溫度： 40°C

管柱：TSK-GEL GHXL-L、TSK-GEL G4000HXL、TSK-GEL G2000HXL(Tosoh股份有限公司製造)

流動相溶劑：四氫呋喃

流速：1.0 ml/min

檢測器：RI

注入濃度：10 mg/10 ml

注入量：0.1 ml

分子量標準試樣：聚碳酸酯18,050(出光興產股份有限公司製造，分子量誤差±5%/17148～18,953)、聚碳酸酯18,100(出光興產股份有限公司製造，分子量誤差±5%/17,200～19,100)

【0079】

(4)硬度計硬度

A型硬度計硬度係使用橡膠硬度計ESA型(Erastron有限公司製造)、定壓荷重器EDL-1(Erastron有限公司製造)，依據JIS K 6253-3：2012 A型及ISO7619 A型，於1 kg荷重下進行測定。

D型硬度計硬度係使用橡膠硬度計ESD型(Erastron有限公司製造)、定壓荷重器EDL-1特型(附油阻尼器，Erastron有限公司製造)，依據JIS K 6253-3：2012 D型及ISO7619 D型，於5 kg荷重下進行測定。

【0080】

(5)全光線透過率

使用霧度計NDH 5000(日本電色工業股份有限公司製造)，依據JIS K 7361-1：1997，於厚度2 mm之條件下進行測定。

【0081】

<聚碳酸酯低聚物之製造>

於5.6質量%之氫氧化鈉水溶液中，添加相對於雙酚A(BPA)(之後溶

解)為2000 ppm之連二亞硫酸鈉。於其中以BPA濃度成為13.5質量%之方式溶解BPA，製備BPA之氫氧化鈉水溶液。將該BPA之氫氧化鈉水溶液以40 L/hr之流量、將二氯甲烷以15 L/hr之流量、及將碳醯氯以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，於套管中通過冷卻水而將反應液之溫度保持為40°C以下。將自管型反應器排出之反應液連續地導入至具備後掠葉片之內容積40 L之附擋板之槽型反應器，於其中進而以2.8 L/hr之流量添加BPA之氫氧化鈉水溶液、以0.07 L/hr之流量添加25質量%之氫氧化鈉水溶液、以17 L/hr之流量添加水、以0.64 L/hr之流量添加1質量%之三乙胺水溶液而進行反應。將自槽型反應器溢出之反應液連續地抽出並靜置，藉此將水相分離去除，而採集二氯甲烷相。

如此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。

【0082】

製造例1

於具備擋板及附攪拌葉之機械攪拌器之1 L之可分離式燒瓶中加入如上述般製造之聚碳酸酯低聚物溶液(PCO)185 mL、二氯甲烷445 mL、平均鏈長 $n = 37$ 之烯丙基苯酚封端之改性聚二甲基矽氧烷30.3 g、及三乙胺(TEA)0.104 mL(0.75 mmol)，於攪拌下，於其中添加預先製備之氫氧化鈉水溶液A(NaOHaq)(氫氧化鈉1.9 g(47 mmol)，離子交換水22 mL)，進行20分鐘之聚碳酸酯低聚物與烯丙基苯酚封端之改性PDMS之反應。繼而，進而添加預先製備之氫氧化鈉水溶液B[BisP-AP(本州化學工業股份有限公司製造)：4.8 g(16 mmol)、氫氧化鈉：2.9 g(73 mmol)、離子交換

水：42 mL、次硫酸鈉($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)：0.006 g(0.038 mmol)]，進行20分鐘聚合。

於所獲得之聚合液中，添加對第三丁基苯酚(PTBP：DIC股份有限公司製造)之二氯甲烷溶液[將PTBP：1.5 g(10.0 mmol)溶解於二氯甲烷10 mL中所獲得者]、BPA之氫氧化鈉水溶液C[將雙酚A：7.4 g(26 mmol)、NaOH：5.2 g(131 mmol)與 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ：0.006 g(0.038 mmol)溶解於離子交換水77 mL中所獲得者]，實施20分鐘聚合反應。

於聚合結束後，將反應液轉移至分液漏斗並靜置，於分離為有機相與水相後，將有機層轉移至其他分液漏斗。於其中依序利用0.03 mol/L之NaOH水溶液100 mL、0.2 mol/L之鹽酸100 mL進行洗淨，繼而利用離子交換水反覆洗淨直至洗淨後之水相中之導電度成為10 $\mu\text{S}/\text{m}$ 以下。

將洗淨後所獲得之有機層轉移至槽中，於防爆乾燥機(氮氣環境下)中於48°C下乾燥一晚，獲得片狀之PC-POS共聚物。藉由將該片狀之PC-POS共聚物裁斷而獲得薄片狀之PC-POS共聚物(a1)。將PC-POS共聚物之詳細情況示於表1-1。

【0083】

製造例2

將烯丙基苯酚封端之改性聚二甲基矽氧烷之量設為40.4 g，使用將NaOH：1.9 g(47 mmol)溶解於離子交換水：22 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液A，使用將BisP-B：4.8 g(20 mmol)、NaOH：2.9 g(73 mmol)及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ：0.031 g(0.20 mmol)溶解於離子交換水：42 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液B，使用將BPA：3 g(10 mmol)、NaOH：5.2 g(131 mmol)及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ：0.031 g(0.20 mmol)溶解於離子交換水：77 mL中所獲

得者作為氫氧化鈉水溶液C，除此以外，與製造例1同樣地進行製造，而獲得PC-POS共聚物(a6)。將PC-POS共聚物之詳細情況示於表1-1。

【0084】

製造例3

將烯丙基苯酚封端之改性聚二甲基矽氧烷量設為40.4 g，使用將雙酚A：3.0 g(10 mmol)、NaOH：5.2 g(131 mmol)及Na₂S₂O₄：0.006 g(0.038 mmol)溶解於離子交換水：77 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液C，除此以外，與製造例1同樣地進行製造，而獲得PC-POS共聚物(a2)。將PC-POS共聚物之詳細情況示於表1-1。

【0085】

製造例4

使用平均鏈長n=23之烯丙基苯酚封端之改性聚二甲基矽氧烷43.0 g作為烯丙基苯酚封端之改性聚二甲基矽氧烷，使用將NaOH：3.7 g(94 mmol)溶解於離子交換水：43 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液A，使用BisP-AP(本州化學工業股份有限公司製造)：5.5 g(19 mmol)、NaOH：2.3 g(57 mmol)、離子交換水：33 mL、Na₂S₂O₄：0.031 g(0.196 mmol)之混合物作為氫氧化鈉水溶液B，使用將雙酚A：2.5 g(8.7 mmol)、NaOH：1.9 g(46.3 mmol)及Na₂S₂O₄：0.031 g(0.196 mmol)溶解於離子交換水：27 mL中所獲得者作為BPA之氫氧化鈉水溶液C，除此以外，與製造例1同樣地進行製造，而獲得PC-POS共聚物(a10)。將PC-POS共聚物之詳細情況示於表1-1。

【0086】

製造例5

使用平均鏈長 $n = 63$ 之烯丙基苯酚封端之改性聚二甲基矽氧烷46.0 g 作為烯丙基苯酚封端之改性聚二甲基矽氧烷，使用將NaOH：2.2 g(55.9 mmol)溶解於離子交換水：26 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液A，使用BisP-AP(本州化學工業股份有限公司製造)：5.8 g(20 mmol)、NaOH：2.4 g(60 mmol)、離子交換水：35 mL、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ：0.031 g(0.196 mmol)之混合物作為氫氧化鈉水溶液B，使用將雙酚A：6.6 g(22.6 mmol)、NaOH：3.2 g(80.9 mmol)及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ：0.031 g(0.196 mmol)溶解於離子交換水：47 mL中所獲得者作為BPA之氫氧化鈉水溶液C，除此以外，與製造例1同樣地進行製造，而獲得PC-POS共聚物(a14)。將PC-POS共聚物之詳細情況示於表1-1。

【0087】

製造例6

將烯丙基苯酚封端之改性聚二甲基矽氧烷量設為62.0 g，使用將NaOH：3.1 g(77 mmol)溶解於離子交換水：35 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液A，使用將BisP-AP：6.0 g(21 mmol)、NaOH：2.5 g(62 mmol)及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ：0.031 g(0.20 mmol)溶解於離子交換水：36 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液B，使用將雙酚A：4.0 g(14 mmol)、NaOH：2.3 g(58 mmol)及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ：0.031 g(0.20 mmol)溶解於離子交換水：34 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液C，除此以外，與製造例1同樣地進行製造，而獲得PC-POS共聚物(a3)。將PC-POS共聚物之詳細情況示於表1-1。

【0088】

製造例7

將烯丙基苯酚封端之改性聚二甲基矽氧烷之量設為77.0 g，使用將NaOH：3.5 g(87 mmol)溶解於離子交換水：40 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液A，使用將BisP-AP：6.0 g(21 mmol)、NaOH：2.5 g(62 mmol)及Na₂S₂O₄：0.031 g(0.20 mmol)溶解於離子交換水：36 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液B，使用將雙酚A：2.9 g(10 mmol)、NaOH：1.9 g(48 mmol)及Na₂S₂O₄：0.031 g(0.20 mmol)溶解於離子交換水：28 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液C，除此以外，與製造例1同樣地進行製造，而獲得PC-POS共聚物(a4)。將PC-POS共聚物之詳細情況示於表1-1。

【0089】

製造例8

將烯丙基苯酚封端之改性聚二甲基矽氧烷之量設為96.0 g，使用將NaOH：4.0 g(100 mmol)溶解於離子交換水：46 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液A，使用將BisP-AP：7.7 g(27 mmol)、NaOH：4.7 g(118 mmol)及Na₂S₂O₄：0.031 g(0.20 mmol)溶解於離子交換水：69 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液B，不添加氫氧化鈉水溶液C，除此以外，與製造例1同樣地進行製造，而獲得PC-POS共聚物(a5)。將PC-POS共聚物之詳細情況示於表1-1。

【0090】

製造例9

將烯丙基苯酚封端之改性聚二甲基矽氧烷之量設為4.0 g，使用將NaOH：1.5 g(38 mmol)溶解於離子交換水：18 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液A，使用1.8 g(12.0 mmol)之PTBP，使用將雙酚A：13.2 g(45

mmol)、NaOH：6.3 g(159 mmol)及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ：0.031 g(0.20 mmol)溶解於離子交換水：93 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液C，不投入氫氧化鈉水溶液B，除此以外，與製造例1同樣地進行製造，而獲得PC-POS共聚物(a9)。將PC-POS共聚物之詳細情況示於表1-2。

【0091】

製造例10

將烯丙基苯酚封端之改性聚二甲基矽氧烷之量設為23.0 g，使用將NaOH：2.0 g(50.8 mmol)溶解於離子交換水：23 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液A，使用1.8 g(12.0 mmol)之PTBP，使用將雙酚A：11.7 g(40.4 mmol)、NaOH：5.8 g(146.0 mmol)及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ：0.031 g(0.20 mmol)溶解於離子交換水：85 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液C，不投入氫氧化鈉水溶液B，除此以外，與製造例1同樣地進行製造，而獲得PC-POS共聚物(a12)。將PC-POS共聚物之詳細情況示於表1-2。

【0092】

製造例11

使用平均鏈長 $n = 63$ 之烯丙基苯酚封端之改性聚二甲基矽氧烷30.0 g作為烯丙基苯酚封端之改性聚二甲基矽氧烷，使用將NaOH：1.8 g(45 mmol)溶解於離子交換水：21 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液A，使用1.8 g(12.0 mmol)之PTBP，使用將雙酚A：12.3 g(43 mmol)、NaOH：6.1 g(151 mmol)及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ：0.031 g(0.20 mmol)溶解於離子交換水：89 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液C，不投入氫氧化鈉水溶液B，除此以外，與製造例1同樣地進行製造，而獲得PC-POS共聚物(a8)。將PC-POS共聚物之詳細情況示於表1-2。

【0093】

製造例12

將烯丙基苯酚封端之改性聚二甲基矽氧烷之量設為55 g，使用將NaOH：2.9 g(72.1 mmol)溶解於離子交換水：33 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液A，使用1.8 g(12.0 mmol)之PTBP，使用將雙酚A：9.3 g(32.0 mmol)、NaOH：5.0 g(124.7 mmol)及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ：0.031 g(0.20 mmol)溶解於離子交換水：73 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液C，不投入氫氧化鈉水溶液B，除此以外，與製造例1同樣地進行製造，而獲得PC-POS共聚物(a13)。將PC-POS共聚物之詳細情況示於表1-2。

【0094】

製造例13

將烯丙基苯酚封端之改性聚二甲基矽氧烷之量設為78.0 g，使用將NaOH：3.5 g(87 mmol)溶解於離子交換水：40 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液A，使用1.8 g(12.0 mmol)之PTBP，使用將雙酚A：7.5 g(26 mmol)、NaOH：4.4 g(109 mmol)及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ：0.031 g(0.20 mmol)溶解於離子交換水：70 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液C，不投入氫氧化鈉水溶液B，除此以外，與製造例1同樣地進行製造，而獲得PC-POS共聚物(a7)。將PC-POS共聚物之詳細情況示於表1-2。

【0095】 [表1]

表1-1

		製造例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
PC-POS共聚物(A)中之PDMS量	質量%	32	39	40	41	42	50	56	62
PC嵌段(A-1)中之BPA嵌段量* ¹	質量%	92.4	92.3	92.2	92.8	90.0	90.9	93.3	95.0
BPA以外之PC嵌段(A-1)* ²		BisP-AP	BisP-B	BisP-AP	BisP-AP	BisP-AP	BisP-AP	BisP-AP	BisP-AP
PC-POS共聚物(A)中之BPA以外之PC嵌段量* ²	質量%	5	5	5	4	5	5	3	2
PC-POS共聚物中(A)之式(III)所表示之嵌段量	mol%	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
PDMS鏈長		37	37	37	23	63	37	37	37
Mv		22500	20200	20000	17900	20500	19200	18300	19400
Mw		-	-	28000	-	-	-	-	34400
分子量分佈(Mw/Mn)		-	-	2.5	-	-	-	-	2.8
PC-POS共聚物		a1	a6	a2	a10	a14	a3	a4	a5

* 1：BPA嵌段：表示源自BPA之PC嵌段。

* 2：BPA以外之PC嵌段：表示源自BPA以外之二元酚之PC嵌段。

【0096】 [表2]

表1-2

		製造例				
		9	10	11	12	13
PC-POS共聚物(A)中之PDMS量	質量%	6	25	30	45	55
PC嵌段(A-1)中之BPA嵌段量* ¹	質量%	100	100	100	100	100
BPA以外之PC嵌段(A-1)* ²		-	-	-	-	-
PC-POS共聚物(A)中之BPA以外之PC嵌段量* ²	質量%	-	-	-	-	-
PC-POS共聚物中(A)之式(III)所表示之嵌段量	mol%	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
PDMS鏈長		37	37	63	37	37
Mv		17700	17600	17600	17500	16500
Mw		-	20700	21000	24700	36700
分子量分佈(Mw/Mn)		-	2.3	2.4	2.6	2.9
PC-POS共聚物		a9	a12	a8	a13	a7

* 1：BPA嵌段：表示源自BPA之PC嵌段。

* 2：BPA以外之PC嵌段：表示源自BPA以外之二元酚之PC嵌段。

【0097】

實施例1~12、比較例1

使用真空加壓機(井元製作所製造，手動油壓真空加熱加壓機)使各製造例中所獲得之PC-POS共聚物成形。於縱向尺寸5 cm×橫向尺寸5 cm×厚度2 mm之模具中加入樹脂7.0 g，利用與樹脂接觸之面經鏡面加工之鋁板

夾著，放入至真空加壓機中，將真空加壓之槽內減壓至相對於大氣壓為-0.1 MPa以下。其後，加熱至成為表2-1及表2-2所記載之成形溫度。於達到成形溫度後，將加壓壓力設為2 MPa後加熱2分鐘。繼而，歷時3分鐘提高加壓壓力，維持15 Mpa 5分鐘而進行成形。成形後，於恢復至大氣壓後取出成形體，冷卻至成為室溫。其後，自鏡面鋁板剝離，獲得縱向尺寸5 cm×橫向尺寸5 cm×厚度2 mm之測定用樣品。將PC-POS共聚物之評價結果示於表2-1及表2-2。

【0098】 [表3]

表2-1

	實施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
PC-POS共聚物	a1	a6	a2	a10	a14	a3	a4	a5
硬度計硬度測定用樣品之成形溫度(°C)	280	280	280	280	280	280	280	280
D型硬度計硬度	67	62	63	60	51	47	33	29
A型硬度計硬度	95<	95<	95<	95<	95<	95<	85	78
全光線透過率測定用樣品之成形溫度(°C)	180	180	180	230	230	180	180	180
全光線透過率(%)	90.0	90.1	90.8	91.2	81.2	91.4	91.2	91.7

【0099】 [表4]

表2-2

	實施例				比較例
	9	10	11	12	1
PC-POS共聚物	a12	a8	a13	a7	a9
硬度計硬度測定用樣品之成形溫度(°C)	280	280	280	280	280
D型硬度計硬度	71	63	57	28	74
A型硬度計硬度	95<	95<	95<	74	95<
全光線透過率測定用樣品之成形溫度(°C)	280	320	280	280	180
全光線透過率(%)	90.3	78.3	90.9	92.3	88.9

[產業上之可利用性]

【0100】 根據本發明，可獲得具有優異之柔軟性與透明性兩者之成形體。本發明之成形體可用作光學透明構件，具體而言，可適宜地用於選

自可撓性顯示器、導光板、外殼、撥水/撥油膜、光學黏著劑、開關蓋、熱密封劑、止水材、密封劑、連接器、轉接器、智慧型手機蓋、透鏡、眼鏡/太陽鏡零件、光纖零件、車載電池用緩衝材、雨刷、曲面鏡、側後視鏡、後視鏡、燈罩、保險桿、車窗、外裝材、內裝材、吸音材、方向盤套、感測器蓋、時鐘零件、文具、化妝品容器、水生生物飼養用水槽、鞋底、杯、美甲、玩具、擬餌、吸盤、蒸煮機等烹飪器具、衣服、聚矽氧擦拭片材、遙控器蓋、傘、金屬容器內襯、建材外罩、門、窗、玻璃中間層、帳篷、鏡、櫥窗櫃、塑膠棚、醫學機器殼體、輸液袋、輸液管、注射器、哺乳瓶、口罩、面罩、過濾器零件、制振零件、機器人殼體、無人機殼體、盾、防彈罩、運動緩衝材、飛機用窗、樹脂相容劑、照明罩、導光件、導光面板、照明單元、稜鏡面板、平板透鏡、菲涅耳透鏡、微透鏡陣列及準直透鏡等之至少一者。



201934621

【發明摘要】

【中文發明名稱】

含聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物之成形體

【中文】

本發明係一種成形體，其包含聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物，且依據JIS K 6253-3：2012測定之利用D型硬度計所獲得之硬度計硬度為25以上且72以下；該聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物含有包含具有特定結構之重複單元之聚碳酸酯嵌段(A-1)及包含具有特定結構之重複單元之聚有機矽氧烷嵌段(A-2)，且上述聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之含量為20質量%以上且70質量%以下。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

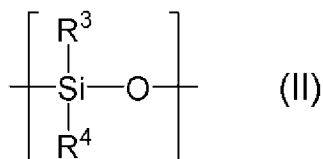
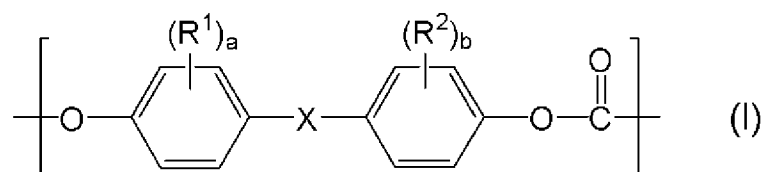
無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種成形體，其包含聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A)，且依據JIS K 6253-3：2012測定之利用D型硬度計所獲得之硬度計硬度為25以上且72以下；該聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A)含有包含下述通式(I)所表示之重複單元之聚碳酸酯嵌段(A-1)及包含下述通式(II)所表示之重複單元之聚有機矽氧烷嵌段(A-2)，且上述聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之含量為20質量%以上且70質量%以下，

[化1]

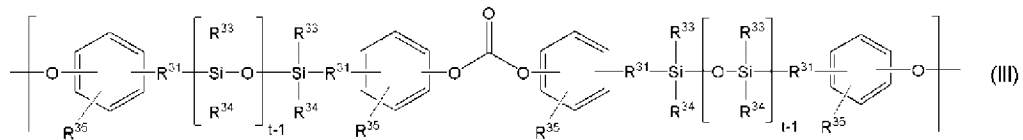


[式中， R^1 及 R^2 分別獨立地表示鹵素原子、碳數1~6之烷基或碳數1~6之烷氧基；X表示單鍵、碳數1~8之伸烷基、碳數2~8之亞烷基、碳數5~15之伸環烷基、碳數6~12之伸芳基、碳數5~15之亞環烷基、第二基、碳數7~15之芳基伸烷基、碳數7~15之芳基亞烷基、-S-、-SO-、-SO₂-、-O-或-CO-； R^3 及 R^4 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、碳數1~6之烷基、碳數1~6之烷氧基或碳數6~12之芳基；a及b分別獨立地表示0~4之整數]。

【第2項】

如請求項1之成形體，其中下述通式(III)所表示之單元於上述聚有機矽氧烷嵌段(A-2)中所占之含量為0.1莫耳%以下，

[化2]



[式中， R^{33} 及 R^{34} 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； R^{31} 表示碳數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、碳數6~12之伸芳基、第二基、碳數7~15之芳基伸烷基、碳數7~15之芳基亞烷基； R^{35} 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； t 表示聚有機矽氧烷之平均鏈長]。

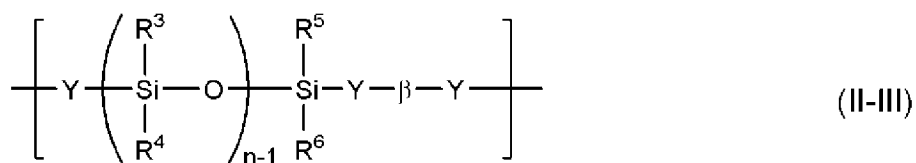
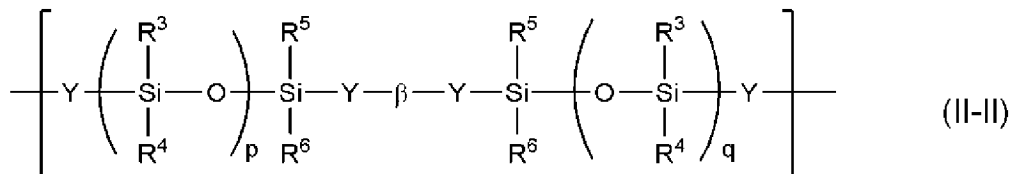
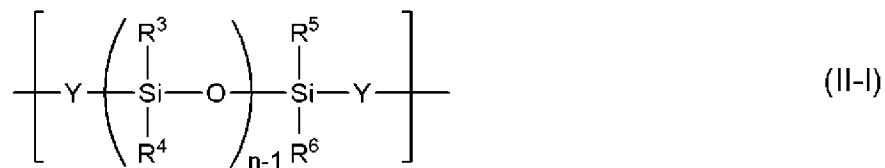
【第3項】

如請求項1或2之成形體，其中上述聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之重複數為10以上且未達90。

【第4項】

如請求項1至3中任一項之成形體，其中上述聚有機矽氧烷嵌段(A-2)包含下述通式(II-I)~(II-III)之至少一者所表示之單元，

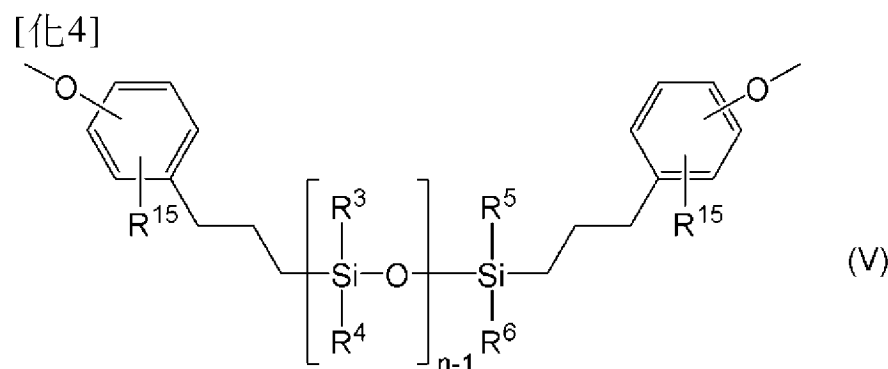
[化3]



[式中， $R^3 \sim R^6$ 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 $R^3 \sim R^6$ 彼此可相同亦可不同；Y表示 $-R^7O-$ 、 $-R^7COO-$ 、 $-R^7NH-$ 、 $-R^7NR^8-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-R^7COO-R^9-O-$ 、或 $-R^7O-R^{10}-O-$ ，複數個Y彼此可相同亦可不同；上述 R^7 表示單鍵、直鏈、支鏈或環狀伸烷基、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； R^8 表示烷基、烯基、芳基、或芳烷基； R^9 表示二伸芳基； R^{10} 表示直鏈、支鏈或環狀伸烷基、或二伸芳基； β 表示源自二異氰酸酯化合物之二價基、或者源自二羧酸或二羧酸之鹵化物之二價基；n表示聚有機矽氧烷之鏈長，n-1及p與q分別為表示聚有機矽氧烷單元之重複數之1以上之整數，p與q之和為n-2]。

【第5項】

如請求項1至4中任一項之成形體，其中上述聚有機矽氧烷嵌段(A-2)係以下述通式(V)表示，



[式中， $R^3 \sim R^6$ 及n-1與上述通式(II-I)~(II-III)所記載者相同； R^{15} 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]。

【第6項】

如請求項1至5中任一項之成形體，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10,000以上且23,000以下。

【第7項】

如請求項1至6中任一項之成形體，其中上述聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A)之分子量分佈為2.1以上且3.9以下。

【第8項】

如請求項1至7中任一項之成形體，其依據JIS K 7361-1：1997所測得之厚度2 mm時之全光線透過率為75%以上。

【第9項】

如請求項1至8中任一項之成形體，其為光學構件。

【第10項】

如請求項1至8中任一項之成形體，其為選自可撓性顯示器、導光板、外殼、撥水/撥油膜、光學黏著劑、開關蓋、熱密封劑、止水材、密封劑、連接器、轉接器、智慧型手機蓋、透鏡、眼鏡/太陽鏡零件、光纖零件、車載電池用緩衝材、雨刷、曲面鏡、側後視鏡、後視鏡、燈罩、保險桿、車窗、外裝材、內裝材、吸音材、方向盤套、感測器蓋、時鐘零件、文具、化妝品容器、水生生物飼養用水槽、鞋底、杯、美甲、玩具、擬餌、吸盤、蒸煮機等烹飪器具、衣服、聚矽氧擦拭片材、遙控器蓋、傘、金屬容器內襯、建材外罩、門、窗、玻璃中間層、帳篷、鏡、櫥窗櫃、塑膠棚、醫學機器殼體、輸液袋、輸液管、注射器、哺乳瓶、口罩、面罩、過濾器零件、制振零件、機器人殼體、無人機殼體、盾、防彈罩、運動緩衝材、飛機用窗、樹脂相容劑、照明罩、導光件、導光面板、照明單元、稜鏡面板、平板透鏡、菲涅耳透鏡、微透鏡陣列及準直透鏡之至少一者。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

含聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物之成形體

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種包含聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物，具有柔軟性並且透明性優異之成形體。

【先前技術】

【0002】 作為路燈等之照明罩或光學透鏡，要求具有可貼附於各種形狀、或對應於各種設計進行變形、加工而使用之柔軟性的樹脂成形品。於此種用途中要求柔軟性以及透明性或機械特性。

作為此種樹脂，就較高之透明性或光學特性之方面而言，對丙烯酸系樹脂進行了廣泛研究(專利文獻1)。丙烯酸系樹脂雖然透明性或柔軟性優異，但具有機械強度或成形加工性、操作性較差之缺點。

先前技術文獻

專利文獻

【0003】 專利文獻1：日本專利特開2003-277574號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0004】 聚碳酸酯系樹脂與丙烯酸系樹脂相比，雖然機械強度或成形加工性優異，但有於柔軟性方面較差之傾向。

本發明之目的在於提供一種包含聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物且具有優異之柔軟性與透明性兩者的成形體。

[解決問題之技術手段]

[8]如上述[1]至[7]中任一項所記載之成形體，其依據JIS K 7361-1：1997所測得之厚度2 mm時之全光線透過率為75%以上。

[9]如上述[1]至[8]中任一項所記載之成形體，其為光學構件。

[10]如上述[1]至[8]中任一項所記載之成形體，其為選自可撓性顯示器、導光板、外殼、撥水/撥油膜、光學黏著劑、開關蓋、熱密封劑、止水材、密封劑、連接器、轉接器、智慧型手機蓋、透鏡、眼鏡/太陽鏡零件、光纖零件、車載電池用緩衝材、雨刷、曲面鏡、側後視鏡、後視鏡、燈罩、保險桿、車窗、外裝材、內裝材、吸音材、方向盤套、感測器蓋、時鐘零件、文具、化妝品容器、水生生物飼養用水槽、鞋底、杯、美甲、玩具、擬餌、吸盤、蒸煮機等烹飪器具、衣服、聚矽氧擦拭片材、遙控器蓋、傘、金屬容器內襯、建材外罩、門、窗、玻璃中間層、帳篷、鏡、櫥窗櫃、塑膠棚、醫學機器殼體、輸液袋、輸液管、注射器、哺乳瓶、口罩、面罩、過濾器零件、制振零件、機器人殼體、無人機殼體、盾、防彈罩、運動緩衝材、飛機用窗、樹脂相容劑、照明罩、導光件、導光面板、照明單元、稜鏡面板、平板透鏡、菲涅耳透鏡、微透鏡陣列及準直透鏡之至少一者。

[發明之效果]

【0008】 根據本發明，可獲得包含聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物且具有優異之柔軟性與透明性兩者之成形體。

【實施方式】

【0009】 以下，對本發明之含聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物之成形體進行詳細說明。於本說明書中，設為較佳之規定可任意地採用，較佳者彼此之組合可謂更佳。本說明書中，「XX~YY」之記載意指「XX以上且

氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。

作為 R^1 及 R^2 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」，表示包含直鏈狀及所有支鏈狀者，以下相同)、各種戊基、及各種己基。作為 R^1 及 R^2 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。

【0014】 作為X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表示之亞烷基，可列舉亞乙基、亞異丙基等。作為X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表示之伸芳基，可列舉伸苯基、伸萘基、伸聯苯基等。作為X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表示之芳基伸烷基之芳基部位，可列舉苯基、萘基、聯苯基、蔥基等成環碳數6~14之芳基。作為X表示之芳基亞烷基之芳基部位，可列舉苯基、萘基、聯苯基、蔥基等成環碳數6~14之芳基。

【0015】 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，適宜為a及b為0且X為單鍵或碳數1~8之伸烷基者、或者a及b為0且X為亞烷基、尤其為亞異丙基者。作為聚碳酸酯嵌段(A-1)，亦可包含複數種聚碳酸酯嵌段。

於包含複數種聚碳酸酯嵌段作為聚碳酸酯嵌段(A-1)之情形時，就透明性之觀點而言，較佳為a及b為0且X為亞異丙基者較佳為90質量%以上、更佳為90.9質量%以上、進而較佳為93.3質量%以上、尤佳為95質量

R^7COO-R^9-O- 、或 $-R^7O-R^{10}-O-$ ，複數個Y彼此可相同亦可不同；上述 R^7 表示單鏈、直鏈、支鏈或環狀伸烷基、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； R^8 表示烷基、烯基、芳基或芳烷基； R^9 表示二伸芳基； R^{10} 表示直鏈、支鏈或環狀伸烷基、或二伸芳基； β 表示源自二異氰酸酯化合物之二價基、或者源自二羧酸或二羧酸之鹵化物之二價基；n表示聚有機矽氧烷之平均鏈長，n-1及p與q分別為表示聚有機矽氧烷單元之重複數之1以上之整數，p與q之和為n-2]

【0018】 作為 $R^3 \sim R^6$ 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 $R^3 \sim R^6$ 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 $R^3 \sim R^6$ 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 $R^3 \sim R^6$ 分別獨立地表示之芳基，可列舉苯基、萘基等。

作為 $R^3 \sim R^6$ ，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 $R^3 \sim R^6$ 均為甲基。

【0019】 作為Y表示之 $-R^7O-$ 、 $-R^7COO-$ 、 $-R^7NH-$ 、 $-R^7NR^8-$ 、 $-R^7COO-R^9-O-$ 或 $-R^7O-R^{10}-O-$ 中之 R^7 表示之直鏈或支鏈伸烷基，可列舉碳數1~8、較佳為碳數1~5之伸烷基，作為環狀伸烷基，可列舉碳數5~15、較佳為碳數5~10之伸環烷基。

【0020】 作為 R^7 表示之經芳基取代之伸烷基，亦可於芳香環具有如烷氧基、烷基之取代基，作為其具體結構，例如可示出下述通式(i)或(ii)之結構。於具有經芳基取代之伸烷基之情形時，伸烷基鍵結於Si。

[化7]

磁共振(NMR)測定而算出。藉由將聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之重複數設為上述範圍，可同時實現優異之透明性與柔軟性，可抑制成形體製作後之剝離。

【0026】 本發明之成形體中所含之PC-POS共聚物(A)係以如下內容作為要件：聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之含量為20質量%以上且70質量%以下。藉由將PC-POS共聚物中之聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之含量設為20質量%以上，可製成柔軟性優異之共聚物。只要使聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之含量為70質量%以下，則成為亦無顯著之黏性且可維持作為柔軟之成形體之形狀的共聚物。

本發明之成形體中所含之PC-POS共聚物(A)中之聚有機矽氧烷嵌段(A-2)之含量較佳為30質量%以上，更佳為40質量%以上，進而較佳為45質量%以上，且較佳為65質量%以下，更佳為60質量%以下，進而較佳為55質量%以下。

【0027】 本發明之成形體中所含之PC-POS共聚物之黏度平均分子量較佳為10,000以上且23,000以下。上述黏度平均分子量(M_v)可使用分子量調節劑(末端封端劑)等、或藉由反應條件進行調整。藉由將黏度平均分子量設為上述範圍，可成為成形性優異之共聚物，進一步抑制成形體之熔體破裂，因此較佳。

黏度平均分子量(M_v)更佳為12,000以上，進而較佳為14,000以上，進而更佳為16,000以上，且更佳為21,500以下，進而較佳為20,500以下，進而更佳為19,500以下，進而更佳為18,500以下，尤佳為18,000以下。若黏度平均分子量為10,000以上，則可獲得充分之成形品之強度。

黏度平均分子量(M_v)係測定20℃下之二氯甲烷溶液之極限黏度[η]，

【0032】 具體而言，可藉由如下方式製造，即，使下述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)中，添加二元酚系化合物(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，於末端封端劑(對第三丁基苯酚等一元酚)之存在下進行界面縮聚反應。又，PC-POS共聚物亦可藉由使聚有機矽氧烷、二元酚、及碳醯氯、碳酸酯或氯甲酸酯共聚而製造。

【0033】 於例如使聚碳酸酯低聚物與聚有機矽氧烷原料在有機溶劑中進行反應後與二元酚進行反應等而製造本發明之成形體中所含之PC-POS共聚物(A)之情形時，就所獲得之PC-POS共聚物之透明性之觀點而言，較佳為上述有機溶劑與聚碳酸酯低聚物之混合溶液1 L中之聚碳酸酯低聚物之固形物成分重量(g/L)處於200 g/L以下之範圍。更佳為180 g/L以下，進而較佳為170 g/L以下。

上述有機溶劑與聚碳酸酯低聚物之混合溶液1 L中之聚碳酸酯低聚物之固形物成分重量(g/L)越低，則所獲得之共聚物之透明性變得越良好，因此其下限並無特別限制，就高效率地製造PC-POS共聚物之觀點而言，較佳為20 g/L以上，更佳為30 g/L以上，進而較佳為40 g/L以上。

【0034】 作為成為原料之聚有機矽氧烷，可使用以下之通式(1)、(2)及/或(3)所示者。

[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} 為碳數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 為碳數1~10之二價之脂肪族基； $n-1$ 表示聚有機矽氧烷嵌段之重複數，其範圍如上所述]

【0042】 通式(II-V)中，作為 $R^{18} \sim R^{21}$ 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。於該等中，作為 $R^{18} \sim R^{21}$ ，較佳為氫原子或碳數1~6之烷基，更佳為均為甲基。

【0043】 作為 R^{22} 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} 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} 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} 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、萘基等。

於上述中， R^{22} 較佳為氫原子、或碳數1~6之烷氧基，更佳為氫原子或碳數1~3之烷氧基，進而較佳為氫原子。

【0044】 作為 Q^2 表示之碳數1~10之二價之脂肪族基，較佳為碳數1~10之直鏈或支鏈之二價之飽和脂肪族基。該飽和脂肪族基之碳數較佳為1~8，更佳為2~6，進而較佳為3~6，進而更佳為4~6。重複數 $n-1$ 如上所述。

【0045】 作為結構單元(II-V)之較佳態樣，可列舉下述式(II-VI)所表示之結構。

[化15]

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。該等二元酚可單獨使用1種，亦可混合使用2種以上。

【0052】 作為雙(羥基芳基)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。

【0053】 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'-二羥基苯醚、4,4'-二羥基-3,3'-二甲基苯醚等。

【0054】 作為二羥基二芳基硫醚類，例如可列舉：4,4'-二羥基二苯硫醚、4,4'-二羥基-3,3'-二甲基二苯硫醚等。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。

【0055】 作為二羥基聯苯類，例如可列舉：4,4'-二羥基聯苯等。作為二羥基二芳基萸類，例如可列舉：9,9-雙(4-羥基苯基)萸、9,9-雙(4-羥

基、碳數1~6之烷氧基或碳數6~12之芳基； R^{31} 表示碳數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、碳數6~12之伸芳基、第二基、碳數7~15之芳基伸烷基、碳數7~15之芳基亞烷基； R^{35} 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； t 表示聚有機矽氧烷之平均鏈長]

【0060】 藉由使上述通式(III)所表示之嵌段為0.1莫耳%以下，可於PC-POS共聚物之製造時所使用之原料聚有機矽氧烷與共聚物之鏈長之間進行精密之控制，可獲得目標之兼具較高之柔軟性與透明性之成形體。

具體而言，藉由採用上述界面聚合法，可獲得上述通式(III)所表示之嵌段成為0.1莫耳%以下之PC-POS共聚物。於本發明之成形體中所含之PC-POS共聚物(A)中，就合成程序而言，理論上不可能包含上述通式(III)所表示之嵌段，實質上其含量為0.0莫耳%。

【0061】 將進行詳細敘述。上述PC-POS共聚物(A)中之上述通式(III)所表示之嵌段之含量係藉由 ^{13}C -NMR之波峰進行定量。具體之定量方法示於實施例。該定量方法之定量下限根據 ^{13}C -NMR圖之基準線之SN比(signal-noise ratio，信噪比)未達0.1莫耳%。關於未達0.1莫耳%之區域，雖然無法定量，但可進行半定量。於進行半定量時，進行與(III)相當之波峰高度之相對比較。於難以進行波峰高度之相對比較之情形時，藉由增加進一步之累計次數而提高SN比，可進一步降低能夠半定量之下限。

藉由上述定量方法、半定量方法所特定出之本發明之成形體中所含之PC-POS共聚物(A)中之上述通式(III)所表示之嵌段之含量更佳為0.08莫耳%以下，進而較佳為0.05莫耳%以下，尤佳為實質上為0.0莫耳%。

【0062】 於先前公知之合成方法中，使聚合活性之碳醯氯氣體與雙

酚單體和聚有機矽氧烷單體之混合物或聚有機矽氧烷進行反應。因此，即便改良碳醯氯氣體之添加方法、接觸時間，降低上述通式(III)所表示之嵌段量，亦無法避免複數個聚有機矽氧烷單體分子與聚合活性之碳醯氯氣體接觸，無法使通式(III)所表示之嵌段量實質上為0.0莫耳%。

另一方面，於本發明之成形體中所含之PC-POS共聚物之合成方法中，預先使雙酚單體與碳醯氯氣體進行反應，而合成兩末端為氯甲酸酯結構之雙酚單體或雙酚聚碳酸酯低聚物，使聚合不活性之聚有機矽氧烷單體或聚合不活性之聚有機矽氧烷單體及聚合不活性之雙酚單體、與兩末端具有聚合活性之氯甲酸酯基之雙酚單體或兩末端具有聚合活性之氯甲酸酯基之雙酚聚碳酸酯低聚物進行反應，因此實質上不可能生成上述式通式(III)。

【0063】 藉由將所獲得之PC-POS共聚物進行熔融混練，可獲得原料顆粒。此時，亦可於無損本發明之效果之範圍內於原料顆粒製備時添加其他添加劑。作為其他添加劑，可列舉抗氧化劑、紫外線吸收劑、脫模劑、補強材、填充劑、耐衝擊性改良用彈性體、染料、顏料、抗靜電劑、聚碳酸酯以外之其他樹脂等，添加量亦可以適當之比率適當選擇。

【0064】 熔融混練可藉由利用通常所使用之機器、例如帶式摻合機、轉鼓等進行預混合，並使用亨舍爾混合機、班布里混合機、單螺桿擠出機、雙螺桿擠出機、多螺桿擠出機及雙向捏合機等之方法而進行。混練時之加熱溫度通常於240℃以上且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、尤其是排氣型擠出機。

【0065】

<成形體>

可將上述經熔融混練之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物、或所獲得之顆粒作為原料，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，製造本發明之成形體。本發明之成形體尤佳為使用藉由熔融混練所獲得之上述PC-POS共聚物(A)之顆粒獲得之成形體。

【0066】 本發明之成形體所具有之特徵在於具備優異之柔軟性與透明性兩者。對各性質進行詳細敘述。

【0067】 對柔軟性進行詳細敘述。本發明之成形體之依據JIS K 6253-3：2012並藉由實施例所記載之方法測定之利用D型硬度計所獲得之硬度計硬度需為25以上且72以下。

所謂硬度計硬度係表示壓入硬度之指標。為了成為維持某種程度之機械強度並且具有較高之柔軟性之成形體，必須使D型硬度計硬度為上述範圍內。包含特定之PC-POS共聚物(A)之本發明之成形體由於柔軟性優異，故而可不介隔墊圈構件而用作照明罩，且能夠應對複雜形狀之導光件等，可飛躍性地提高施工容易性。進而，即便於在內部具有帶有底切脫模斜度角度之空隙構造之光學構件之情形時，亦可不實施內部切削步驟而一體成形，因此可適宜地用於準直透鏡。就透明性且柔軟性優異之方面而言，於家電領域可適宜地用於可撓性顯示器之基板或導光板、外殼，此外可用於撥水/撥油膜、光學黏著劑、開關蓋、熱密封劑、止水材、密封劑、連接器、轉接器、智慧型手機蓋等；作為光學用途，可適宜地用於透鏡、眼鏡/太陽鏡零件、光纖零件；於汽車領域，可適宜地用於車載電池用緩衝材、雨刷、曲面鏡、側後視鏡、後視鏡、燈罩、保險桿、車窗、玻璃中間層、外裝材、內裝材、吸音材、方向盤套、感測器蓋等；作為日用

品類，可適宜地用於時鐘零件、文具、化妝品容器、水生生物飼養用水槽、鞋底、杯、美甲、玩具、擬餌、吸盤、蒸煮機等烹飪器具、衣服、聚矽氧擦拭片材、遙控器蓋、傘、金屬容器內襯等；於建材領域，可適宜地用於建材外罩、門、窗、玻璃中間層、帳篷、鏡、櫥窗櫃、塑膠棚等；於醫療領域，可適宜地用於醫學機器殼體、輸液袋、輸液管、注射器、哺乳瓶、口罩、面罩、過濾器零件等；此外可適宜地用於制振零件、機器人殼體、無人機殼體、盾、防彈罩、運動緩衝材、飛機用窗、樹脂相容劑等。

【0068】 本發明之成形體之利用D型硬度計所獲得之硬度計硬度更佳為30以上，進而較佳為40以上，且更佳為70以下，進而較佳為68以下。

根據使用本案之成形體之用途，亦有硬度計硬度之較佳範圍發生變化之情況。例如於用於重視柔軟性之用途之情形時，更佳為28以上，且更佳為33以下。於用於重視機械強度之用途之情形時，更佳為60以上，且更佳為65以下。此外，於用於重視柔軟性及機械強度兩者之用途之情形時，更佳為45以上，且更佳為50以下。

【0069】 根據成形體之形狀，亦有無法測定硬度計硬度之情形，於該情形時，可藉由暫時將成形體熔融並再次成形為能夠測定硬度計硬度之形狀，而測定硬度計硬度。該情形時之成形條件與實施例所記載之成形法相同。

作為用於獲得此種成形體之原料，可使用將成形體及包含成形體之構件進行切削、分解、破壞等所獲得者。

【0070】 對透明性進行詳細敘述。本發明之成形體較佳為依據JIS K 7361-1：1997所測得之厚度2 mm時之全光線透過率為75%以上。藉由

將上述條件下之全光線透過率設為75%以上，透明性優異，因此可適宜地用作上述光學透明構件。

本發明之成形體之厚度2 mm時之全光線透過率更佳為85%以上，進而較佳為89%以上，進而更佳為90%以上，進而更佳為91%以上，尤佳為92%以上。

【0071】 本發明之成形體可用作光學構件、透明構件，具體而言，可適宜地用於選自可撓性顯示器、導光板、外殼、撥水/撥油膜、光學黏著劑、開關蓋、熱密封劑、止水材、密封劑、連接器、轉接器、智慧型手機蓋、透鏡、眼鏡/太陽鏡零件、光纖零件、車載電池用緩衝材、雨刷、曲面鏡、側後視鏡、後視鏡、燈罩、保險桿、車窗、外裝材、內裝材、吸音材、方向盤套、感測器蓋、時鐘零件、文具、化妝品容器、水生生物飼養用水槽、鞋底、杯、美甲、玩具、擬餌、吸盤、蒸煮機等烹飪器具、衣服、聚矽氧擦拭片材、遙控器蓋、傘、金屬容器內襯、建材外罩、門、窗、玻璃中間層、帳篷、鏡、櫥窗櫃、塑膠棚、醫學機器殼體、輸液袋、輸液管、注射器、哺乳瓶、口罩、面罩、過濾器零件、制振零件、機器人殼體、無人機殼體、盾、防彈罩、運動緩衝材、飛機用窗、樹脂相容劑、照明罩、導光件、導光面板、照明單元、稜鏡面板、平板透鏡、菲涅耳透鏡、微透鏡陣列及準直透鏡等之至少一者。

[實施例]

【0072】 接下來，藉由實施例更具體地說明本發明，但本發明並不受該等例任何限定。各例中之特性值、評價結果係依照以下要領求出。

【0073】

(1)聚二甲基矽氧烷鏈長及含有率

流動相溶劑：四氫呋喃

流速：1.0 ml/min

檢測器：RI

注入濃度：10 mg/10 ml

注入量：0.1 ml

分子量標準試樣：聚碳酸酯18,050(出光興產股份有限公司製造，分子量誤差±5%/17148～18,953)、聚碳酸酯18,100(出光興產股份有限公司製造，分子量誤差±5%/17,200～19,100)

【0079】

(4)硬度計硬度

A型硬度計硬度係使用橡膠硬度計ESA型(Erastron有限公司製造)、定壓荷重器EDL-1(Erastron有限公司製造)，依據JIS K 6253-3：2012 A型及ISO7619 A型，於1 kg荷重下進行測定。

D型硬度計硬度係使用橡膠硬度計ESD型(Erastron有限公司製造)、定壓荷重器EDL-1特型(附油阻尼器，Erastron有限公司製造)，依據JIS K 6253-3：2012 D型及ISO7619 D型，於5 kg荷重下進行測定。

【0080】

(5)全光線透過率

使用霧度計NDH 5000(日本電色工業股份有限公司製造)，依據JIS K 7361-1：1997，於厚度2 mm之條件下進行測定。

【0081】

<聚碳酸酯低聚物之製造>

於5.6質量%之氫氧化鈉水溶液中，添加相對於雙酚A(BPA)(之後溶

解)為2000 ppm之連二亞硫酸鈉。於其中以BPA濃度成為13.5質量%之方式溶解BPA，製備BPA之氫氧化鈉水溶液。將該BPA之氫氧化鈉水溶液以40 L/hr之流量、將二氯甲烷以15 L/hr之流量、及將碳醯氯以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，於套管中通過冷卻水而將反應液之溫度保持為40°C以下。將自管型反應器排出之反應液連續地導入至具備後掠葉片之內容積40 L之附擋板之槽型反應器，於其中進而以2.8 L/hr之流量添加BPA之氫氧化鈉水溶液、以0.07 L/hr之流量添加25質量%之氫氧化鈉水溶液、以17 L/hr之流量添加水、以0.64 L/hr之流量添加1質量%之三乙胺水溶液而進行反應。將自槽型反應器溢出之反應液連續地抽出並靜置，藉此將水相分離去除，而採集二氯甲烷相。

如此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。

【0082】

製造例1

於具備擋板及附攪拌葉之機械攪拌器之1 L之可分離式燒瓶中加入如上述般製造之聚碳酸酯低聚物溶液(PCO)185 mL、二氯甲烷445 mL、平均鏈長 $n = 37$ 之烯丙基苯酚封端之改性聚二甲基矽氧烷30.3 g、及三乙胺(TEA)0.104 mL(0.75 mmol)，於攪拌下，於其中添加預先製備之氫氧化鈉水溶液A(NaOHaq)(氫氧化鈉1.9 g(47 mmol)，離子交換水22 mL)，進行20分鐘之聚碳酸酯低聚物與烯丙基苯酚封端之改性PDMS之反應。繼而，進而添加預先製備之氫氧化鈉水溶液B[BisP-AP(本州化學工業股份有限公司製造)：4.8 g(16 mmol)、氫氧化鈉：2.9 g(73 mmol)、離子交換

水：42 mL、次硫酸鈉($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)：0.006 g(0.038 mmol)]，進行20分鐘聚合。

於所獲得之聚合液中，添加對第三丁基苯酚(PTBP：DIC股份有限公司製造)之二氯甲烷溶液[將PTBP：1.5 g(10.0 mmol)溶解於二氯甲烷10 mL中所獲得者]、BPA之氫氧化鈉水溶液C[將雙酚A：7.4 g(26 mmol)、NaOH：5.2 g(131 mmol)與 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ：0.006 g(0.038 mmol)溶解於離子交換水77 mL中所獲得者]，實施20分鐘聚合反應。

於聚合結束後，將反應液轉移至分液漏斗並靜置，於分離為有機相與水相後，將有機層轉移至其他分液漏斗。於其中依序利用0.03 mol/L之NaOH水溶液100 mL、0.2 mol/L之鹽酸100 mL進行洗淨，繼而利用離子交換水反覆洗淨直至洗淨後之水相中之導電度成為10 $\mu\text{S}/\text{m}$ 以下。

將洗淨後所獲得之有機層轉移至槽中，於防爆乾燥機(氮氣環境下)中於48°C下乾燥一晚，獲得片狀之PC-POS共聚物。藉由將該片狀之PC-POS共聚物裁斷而獲得薄片狀之PC-POS共聚物(a1)。將PC-POS共聚物之詳細情況示於表1-1。

【0083】

製造例2

將烯丙基苯酚封端之改性聚二甲基矽氧烷之量設為40.4 g，使用將NaOH：1.9 g(47 mmol)溶解於離子交換水：22 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液A，使用將BisP-B：4.8 g(20 mmol)、NaOH：2.9 g(73 mmol)及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ：0.031 g(0.20 mmol)溶解於離子交換水：42 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液B，使用將BPA：3 g(10 mmol)、NaOH：5.2 g(131 mmol)及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ：0.031 g(0.20 mmol)溶解於離子交換水：77 mL中所獲

得者作為氫氧化鈉水溶液C，除此以外，與製造例1同樣地進行製造，而獲得PC-POS共聚物(a6)。將PC-POS共聚物之詳細情況示於表1-1。

【0084】

製造例3

將烯丙基苯酚封端之改性聚二甲基矽氧烷量設為40.4 g，使用將雙酚A：3.0 g(10 mmol)、NaOH：5.2 g(131 mmol)及Na₂S₂O₄：0.006 g(0.038 mmol)溶解於離子交換水：77 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液C，除此以外，與製造例1同樣地進行製造，而獲得PC-POS共聚物(a2)。將PC-POS共聚物之詳細情況示於表1-1。

【0085】

製造例4

使用平均鏈長n=23之烯丙基苯酚封端之改性聚二甲基矽氧烷43.0 g作為烯丙基苯酚封端之改性聚二甲基矽氧烷，使用將NaOH：3.7 g(94 mmol)溶解於離子交換水：43 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液A，使用BisP-AP(本州化學工業股份有限公司製造)：5.5 g(19 mmol)、NaOH：2.3 g(57 mmol)、離子交換水：33 mL、Na₂S₂O₄：0.031 g(0.196 mmol)之混合物作為氫氧化鈉水溶液B，使用將雙酚A：2.5 g(8.7 mmol)、NaOH：1.9 g(46.3 mmol)及Na₂S₂O₄：0.031 g(0.196 mmol)溶解於離子交換水：27 mL中所獲得者作為BPA之氫氧化鈉水溶液C，除此以外，與製造例1同樣地進行製造，而獲得PC-POS共聚物(a10)。將PC-POS共聚物之詳細情況示於表1-1。

【0086】

製造例5

使用平均鏈長 $n = 63$ 之烯丙基苯酚封端之改性聚二甲基矽氧烷46.0 g 作為烯丙基苯酚封端之改性聚二甲基矽氧烷，使用將NaOH：2.2 g(55.9 mmol)溶解於離子交換水：26 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液A，使用BisP-AP(本州化學工業股份有限公司製造)：5.8 g(20 mmol)、NaOH：2.4 g(60 mmol)、離子交換水：35 mL、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ：0.031 g(0.196 mmol)之混合物作為氫氧化鈉水溶液B，使用將雙酚A：6.6 g(22.6 mmol)、NaOH：3.2 g(80.9 mmol)及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ：0.031 g(0.196 mmol)溶解於離子交換水：47 mL中所獲得者作為BPA之氫氧化鈉水溶液C，除此以外，與製造例1同樣地進行製造，而獲得PC-POS共聚物(a14)。將PC-POS共聚物之詳細情況示於表1-1。

【0087】

製造例6

將烯丙基苯酚封端之改性聚二甲基矽氧烷量設為62.0 g，使用將NaOH：3.1 g(77 mmol)溶解於離子交換水：35 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液A，使用將BisP-AP：6.0 g(21 mmol)、NaOH：2.5 g(62 mmol)及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ：0.031 g(0.20 mmol)溶解於離子交換水：36 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液B，使用將雙酚A：4.0 g(14 mmol)、NaOH：2.3 g(58 mmol)及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ：0.031 g(0.20 mmol)溶解於離子交換水：34 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液C，除此以外，與製造例1同樣地進行製造，而獲得PC-POS共聚物(a3)。將PC-POS共聚物之詳細情況示於表1-1。

【0088】

製造例7

將烯丙基苯酚封端之改性聚二甲基矽氧烷之量設為77.0 g，使用將NaOH：3.5 g(87 mmol)溶解於離子交換水：40 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液A，使用將BisP-AP：6.0 g(21 mmol)、NaOH：2.5 g(62 mmol)及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ：0.031 g(0.20 mmol)溶解於離子交換水：36 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液B，使用將雙酚A：2.9 g(10 mmol)、NaOH：1.9 g(48 mmol)及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ：0.031 g(0.20 mmol)溶解於離子交換水：28 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液C，除此以外，與製造例1同樣地進行製造，而獲得PC-POS共聚物(a4)。將PC-POS共聚物之詳細情況示於表1-1。

【0089】

製造例8

將烯丙基苯酚封端之改性聚二甲基矽氧烷之量設為96.0 g，使用將NaOH：4.0 g(100 mmol)溶解於離子交換水：46 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液A，使用將BisP-AP：7.7 g(27 mmol)、NaOH：4.7 g(118 mmol)及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ：0.031 g(0.20 mmol)溶解於離子交換水：69 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液B，不添加氫氧化鈉水溶液C，除此以外，與製造例1同樣地進行製造，而獲得PC-POS共聚物(a5)。將PC-POS共聚物之詳細情況示於表1-1。

【0090】

製造例9

將烯丙基苯酚封端之改性聚二甲基矽氧烷之量設為4.0 g，使用將NaOH：1.5 g(38 mmol)溶解於離子交換水：18 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液A，使用1.8 g(12.0 mmol)之PTBP，使用將雙酚A：13.2 g(45

mmol)、NaOH：6.3 g(159 mmol)及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ：0.031 g(0.20 mmol)溶解於離子交換水：93 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液C，不投入氫氧化鈉水溶液B，除此以外，與製造例1同樣地進行製造，而獲得PC-POS共聚物(a9)。將PC-POS共聚物之詳細情況示於表1-2。

【0091】

製造例10

將烯丙基苯酚封端之改性聚二甲基矽氧烷之量設為23.0 g，使用將NaOH：2.0 g(50.8 mmol)溶解於離子交換水：23 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液A，使用1.8 g(12.0 mmol)之PTBP，使用將雙酚A：11.7 g(40.4 mmol)、NaOH：5.8 g(146.0 mmol)及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ：0.031 g(0.20 mmol)溶解於離子交換水：85 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液C，不投入氫氧化鈉水溶液B，除此以外，與製造例1同樣地進行製造，而獲得PC-POS共聚物(a12)。將PC-POS共聚物之詳細情況示於表1-2。

【0092】

製造例11

使用平均鏈長 $n = 63$ 之烯丙基苯酚封端之改性聚二甲基矽氧烷30.0 g作為烯丙基苯酚封端之改性聚二甲基矽氧烷，使用將NaOH：1.8 g(45 mmol)溶解於離子交換水：21 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液A，使用1.8 g(12.0 mmol)之PTBP，使用將雙酚A：12.3 g(43 mmol)、NaOH：6.1 g(151 mmol)及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ：0.031 g(0.20 mmol)溶解於離子交換水：89 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液C，不投入氫氧化鈉水溶液B，除此以外，與製造例1同樣地進行製造，而獲得PC-POS共聚物(a8)。將PC-POS共聚物之詳細情況示於表1-2。

【0093】

製造例12

將烯丙基苯酚封端之改性聚二甲基矽氧烷之量設為55 g，使用將NaOH：2.9 g(72.1 mmol)溶解於離子交換水：33 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液A，使用1.8 g(12.0 mmol)之PTBP，使用將雙酚A：9.3 g(32.0 mmol)、NaOH：5.0 g(124.7 mmol)及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ：0.031 g(0.20 mmol)溶解於離子交換水：73 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液C，不投入氫氧化鈉水溶液B，除此以外，與製造例1同樣地進行製造，而獲得PC-POS共聚物(a13)。將PC-POS共聚物之詳細情況示於表1-2。

【0094】

製造例13

將烯丙基苯酚封端之改性聚二甲基矽氧烷之量設為78.0 g，使用將NaOH：3.5 g(87 mmol)溶解於離子交換水：40 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液A，使用1.8 g(12.0 mmol)之PTBP，使用將雙酚A：7.5 g(26 mmol)、NaOH：4.4 g(109 mmol)及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ：0.031 g(0.20 mmol)溶解於離子交換水：70 mL中所獲得者作為氫氧化鈉水溶液C，不投入氫氧化鈉水溶液B，除此以外，與製造例1同樣地進行製造，而獲得PC-POS共聚物(a7)。將PC-POS共聚物之詳細情況示於表1-2。

【0095】 [表1]

表1-1

		製造例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
PC-POS共聚物(A)中之PDMS量	質量%	32	39	40	41	42	50	56	62
PC嵌段(A-1)中之BPA嵌段量* ¹	質量%	92.4	92.3	92.2	92.8	90.0	90.9	93.3	95.0
BPA以外之PC嵌段(A-1)* ²		BisP-AP	BisP-B	BisP-AP	BisP-AP	BisP-AP	BisP-AP	BisP-AP	BisP-AP
PC-POS共聚物(A)中之BPA以外之PC嵌段量* ²	質量%	5	5	5	4	5	5	3	2
PC-POS共聚物(A)中之式(III)所表示之嵌段量	mol%	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
PDMS鏈長		37	37	37	23	63	37	37	37
Mv		22500	20200	20000	17900	20500	19200	18300	19400
Mw		-	-	28000	-	-	-	-	34400
分子量分佈(Mw/Mn)		-	-	2.5	-	-	-	-	2.8
PC-POS共聚物		a1	a6	a2	a10	a14	a3	a4	a5

* 1：BPA嵌段：表示源自BPA之PC嵌段。

* 2：BPA以外之PC嵌段：表示源自BPA以外之二元酚之PC嵌段。

【0096】 [表2]

表1-2

		製造例				
		9	10	11	12	13
PC-POS共聚物(A)中之PDMS量	質量%	6	25	30	45	55
PC嵌段(A-1)中之BPA嵌段量* ¹	質量%	100	100	100	100	100
BPA以外之PC嵌段(A-1)* ²		-	-	-	-	-
PC-POS共聚物(A)中之BPA以外之PC嵌段量* ²	質量%	-	-	-	-	-
PC-POS共聚物(A)中之式(III)所表示之嵌段量	mol%	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
PDMS鏈長		37	37	63	37	37
Mv		17700	17600	17600	17500	16500
Mw		-	20700	21000	24700	36700
分子量分佈(Mw/Mn)		-	2.3	2.4	2.6	2.9
PC-POS共聚物		a9	a12	a8	a13	a7

* 1：BPA嵌段：表示源自BPA之PC嵌段。

* 2：BPA以外之PC嵌段：表示源自BPA以外之二元酚之PC嵌段。

【0097】

實施例1~12、比較例1

使用真空加壓機(井元製作所製造，手動油壓真空加熱加壓機)使各製造例中所獲得之PC-POS共聚物成形。於縱向尺寸5 cm×橫向尺寸5 cm×厚度2 mm之模具中加入樹脂7.0 g，利用與樹脂接觸之面經鏡面加工之鋁板

夾著，放入至真空加壓機中，將真空加壓之槽內減壓至相對於大氣壓為-0.1 MPa以下。其後，加熱至成為表2-1及表2-2所記載之成形溫度。於達到成形溫度後，將加壓壓力設為2 MPa後加熱2分鐘。繼而，歷時3分鐘提高加壓壓力，維持15 Mpa 5分鐘而進行成形。成形後，於恢復至大氣壓後取出成形體，冷卻至成為室溫。其後，自鏡面鋁板剝離，獲得縱向尺寸5 cm×橫向尺寸5 cm×厚度2 mm之測定用樣品。將PC-POS共聚物之評價結果示於表2-1及表2-2。

【0098】 [表3]

表2-1

	實施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
PC-POS共聚物	a1	a6	a2	a10	a14	a3	a4	a5
硬度計硬度測定用樣品之成形溫度(°C)	280	280	280	280	280	280	280	280
D型硬度計硬度	67	62	63	60	51	47	33	29
A型硬度計硬度	95<	95<	95<	95<	95<	95<	85	78
全光線透過率測定用樣品之成形溫度(°C)	180	180	180	230	230	180	180	180
全光線透過率(%)	90.0	90.1	90.8	91.2	81.2	91.4	91.2	91.7

【0099】 [表4]

表2-2

	實施例				比較例
	9	10	11	12	1
PC-POS共聚物	a12	a8	a13	a7	a9
硬度計硬度測定用樣品之成形溫度(°C)	280	280	280	280	280
D型硬度計硬度	71	63	57	28	74
A型硬度計硬度	95<	95<	95<	74	95<
全光線透過率測定用樣品之成形溫度(°C)	280	320	280	280	180
全光線透過率(%)	90.3	78.3	90.9	92.3	88.9

[產業上之可利用性]

【0100】 根據本發明，可獲得具有優異之柔軟性與透明性兩者之成形體。本發明之成形體可用作光學透明構件，具體而言，可適宜地用於選

自可撓性顯示器、導光板、外殼、撥水/撥油膜、光學黏著劑、開關蓋、熱密封劑、止水材、密封劑、連接器、轉接器、智慧型手機蓋、透鏡、眼鏡/太陽鏡零件、光纖零件、車載電池用緩衝材、雨刷、曲面鏡、側後視鏡、後視鏡、燈罩、保險桿、車窗、外裝材、內裝材、吸音材、方向盤套、感測器蓋、時鐘零件、文具、化妝品容器、水生生物飼養用水槽、鞋底、杯、美甲、玩具、擬餌、吸盤、蒸煮機等烹飪器具、衣服、聚矽氧擦拭片材、遙控器蓋、傘、金屬容器內襯、建材外罩、門、窗、玻璃中間層、帳篷、鏡、櫥窗櫃、塑膠棚、醫學機器殼體、輸液袋、輸液管、注射器、哺乳瓶、口罩、面罩、過濾器零件、制振零件、機器人殼體、無人機殼體、盾、防彈罩、運動緩衝材、飛機用窗、樹脂相容劑、照明罩、導光件、導光面板、照明單元、稜鏡面板、平板透鏡、菲涅耳透鏡、微透鏡陣列及準直透鏡等之至少一者。