202511355

(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 202511355 A

(43)公開日： 中華民國 114 (2025) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：113120459 (22)申請日： 中華民國 113 (2024) 年 06 月 03 日

(51)Int. Cl.： *C08G64/12 (2006.01)* *C08J5/18 (2006.01)*

H01B3/42 (2006.01)

(30)優先權：2023/07/07 日本 2023-111906

(71)申請人：日商帝人股份有限公司 (日本) TEIJIN LIMITED (JP)

日本

(72)發明人：益子竜司 MASHIKO, RYUJI (JP) ；常守秀幸 TSUNEMORI, HIDEYUKI (JP)

(74)代理人：林志剛

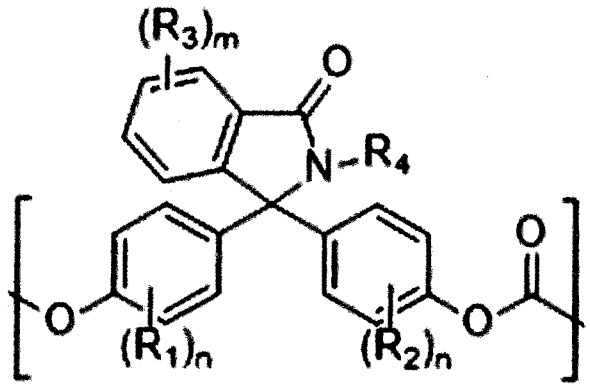
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 33 頁

(54)名稱

聚碳酸酯共聚物及由其構成之成形品

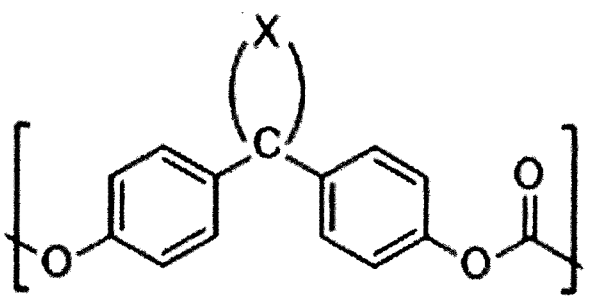
(57)摘要

本發明為提供一種因熱或吸水導致之尺寸變化小，耐熱性優異之聚碳酸酯共聚物及並由該等所構成之成形品。本發明之聚碳酸酯共聚物，其特徵為相對於全構成單位，包含 70 莫耳%以上之下述式(1)表示之構成單位(A)及下述式(2)表示之構成單位(B)的聚碳酸酯共聚物，且在全構成單位之構成單位(A)的比例為 10 ～ 90 莫耳%。



(1)

(式(1)中，R_1、R_2 及 R_3 分別獨立表示氫原子、鹵素原子或碳原子數 1 ～ 3 之烷基，R_4 表示碳數 1 ～ 12 之烷基、碳數 6 ～ 12 之芳基或碳數 7 ～ 13 之芳基取代烷基，n、m 分別獨立表示 1 ～ 4 之整數)



(2)

(式(2)中，X 表示與碳原子鍵結，形成可具有取代基之碳原子數 6 ～ 12 之脂環式烴之基)。

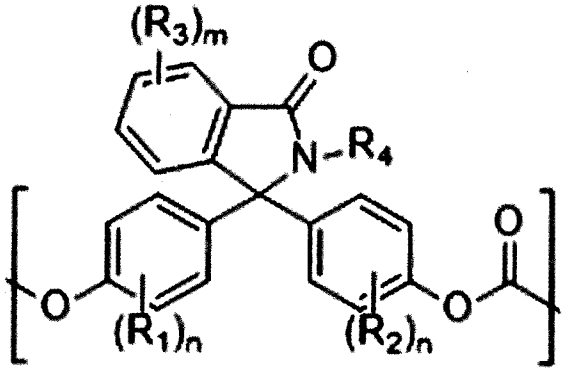
【發明摘要】

【中文發明名稱】

聚碳酸酯共聚物及由其構成之成形品

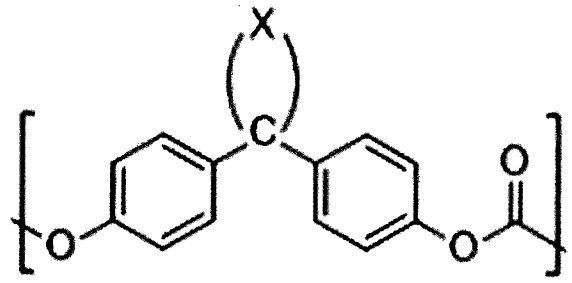
【中文】

本發明為提供一種因熱或吸水導致之尺寸變化小，耐熱性優異之聚碳酸酯共聚物及並由該等所構成之成形品。本發明之聚碳酸酯共聚物，其特徵為相對於全構成單位，包含70莫耳%以上之下述式(1)表示之構成單位(A)及下述式(2)表示之構成單位(B)的聚碳酸酯共聚物，且在全構成單位之構成單位(A)的比例為10～90莫耳%。



(1)

(式(1)中，R_1、R_2及R_3分別獨立表示氫原子、鹵素原子或碳原子數1～3之烷基，R_4表示碳數1～12之烷基、碳數6～12之芳基或碳數7～13之芳基取代烷基，n、m分別獨立表示1～4之整數)



(2)

(式(2)中，X表示與碳原子鍵結，形成可具有取代基之碳原子數6～12之脂環式烴之基)。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

聚碳酸酯共聚物及由其構成之成形品

【技術領域】

【0001】本發明係關於因熱或吸水導致之尺寸變化小，且耐熱性優異之聚碳酸酯共聚物及由其構成之成形品。

【先前技術】

【0002】聚碳酸酯樹脂由於透明性、耐衝擊性優異，故作為工程塑料，於電氣・電子設備的殼體、汽車內裝・外裝零件、建材、家具、樂器、雜貨類等之幅度廣泛的領域使用。

【0003】在此等之用途，係將極為高耐熱性或優異之尺寸穩定性定為必要者。已知將1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷作為構成單位之聚碳酸酯樹脂具有優異之耐熱性(例如，專利文獻1、2)。該聚碳酸酯樹脂雖耐熱性優異，但由於線膨脹係數高，故有因熱導致之尺寸變化大的課題。

【0004】又，已知有將2-苯基-3,3-雙(p-羥基苯基)鄰苯二甲脒作為構成單位之聚碳酸酯樹脂顯示優異之耐熱性與低線膨脹係數(例如，專利文獻3～5)。該聚碳酸酯樹脂雖顯示優異之耐熱性與低線膨脹係數，但由於吸水率高，

故有因吸水導致之尺寸變化大的課題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本特開平2-88634號公報

[專利文獻2]日本特表2011-521024號公報

[專利文獻3]美國專利第5344910號說明書

[專利文獻4]日本特表2009-517537號公報

[專利文獻5]日本特表2016-536418號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0006】如上述，要求因熱或吸水導致之尺寸變化小，且耐熱性優異之聚碳酸酯樹脂。因此，本發明以提供一種因熱或吸水導致之尺寸變化小，且耐熱性優異之聚碳酸酯樹脂及由該等所構成之成形品作為目的。

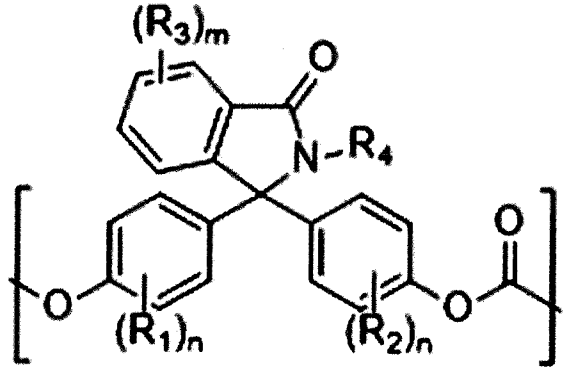
[用以解決課題之手段]

【0007】本發明者們為了達成上述目的，重複努力研究的結果，發現藉由具有特定的構造單位之聚碳酸酯共聚物可解決前述課題，而完成本發明。亦即，根據本發明，提供下述1～8項。

【0008】1.一種聚碳酸酯共聚物，其特徵為相對於全構成單位，包含70莫耳%以上之下述式(1)表示之構成單位

(A)及下述式(2)表示之構成單位(B)的聚碳酸酯共聚物，且在全構成單位之構成單位(A)的比例為10～90莫耳%，

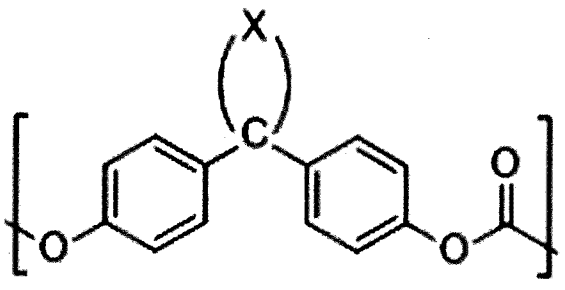
【化1】



(1)

(式(1)中，R_1、R_2及R_3分別獨立表示氫原子、鹵素原子或碳原子數1～3之烷基，R_4表示碳數1～12之烷基、碳數6～12之芳基或碳數7～13之芳基取代烷基，n、m分別獨立表示1～4之整數)

【化2】



(2)

(式(2)中，X表示與碳原子鍵結，形成可具有取代基之碳原子數6～12之脂環式烴之基)。

【0009】2.如前項1所記載之聚碳酸酯共聚物，其中，在全構成單位之構成單位(B)的比例為10～90莫耳%。

3.如前項1或2所記載之聚碳酸酯共聚物，其中，玻璃

轉移溫度為200～280℃。

4.如前項1～3中任一項所記載之聚碳酸酯共聚物，其中，線膨脹係數為40～60ppm/℃。

5.如前項1～4中任一項所記載之聚碳酸酯共聚物，其中，飽和吸水率為2.40%以下。

6.一種成形品，其係射出成形如前項1～5中任一項所記載之聚碳酸酯共聚物而成。

7.一種薄片或薄膜，其係擠出成形如前項1～5中任一項所記載之聚碳酸酯共聚物而成。

8.一種電氣・電子零件，其係使用如前項6所記載之成形品或是如前項7所記載之薄片或薄膜。

[發明效果]

【0010】本發明之聚碳酸酯共聚物及由該等所構成之成形品由於因熱或吸水導致之尺寸變化小，且具有優異之耐熱性，故特別適合使用在電氣・電子零件。據此，其所發揮之產業上的效果是例外。

【實施方式】

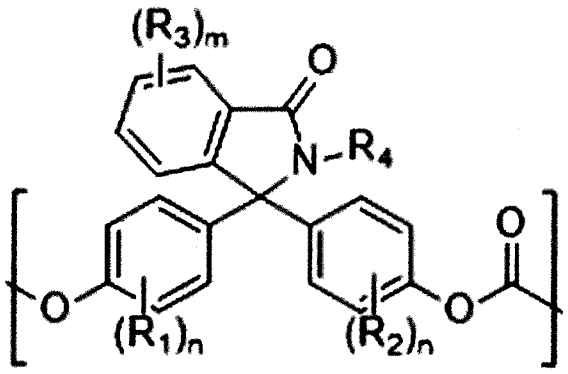
<聚碳酸酯共聚物>

【0011】本發明之聚碳酸酯共聚物為包含下述式(1)表示之構成單位(A)及下述式(2)表示之構成單位(B)的聚碳酸酯共聚物。該聚碳酸酯共聚物係將構成單位(A)及構成單位(B)相對於全構成單位，包含70莫耳%以上，較佳為包

含80莫耳%以上，更佳為包含90莫耳%以上。

【0012】

【化3】

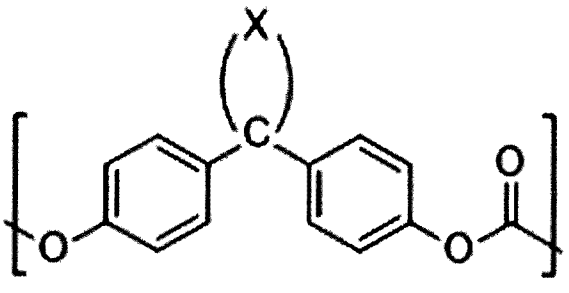


(1)

(式(1)中，R_1、R_2及R_3分別獨立表示氫原子、鹵素原子或碳原子數1～3之烷基，R_4表示碳數1～12之烷基、碳數6～12之芳基，或碳數7～13之芳基取代烷基，n、m分別獨立表示1～4之整數)。

【0013】

【化4】



(2)

(式(2)中，X表示與碳原子鍵結，形成可具有取代基之碳原子數6～12之脂環式烴之基)。

【0014】在前述式(1)表示之構成單位(A)，較佳為R_1、R_2及R_3分別獨立為氫原子、鹵素原子或碳原子數1～3

之烷基，氫原子、甲基，最佳為氫原子。R_4為碳數1～12之烷基、碳數6～12之芳基或碳數7～13之芳基取代烷基，較佳為碳數1～12之烷基、碳數6～12之芳基，更佳為碳數6～12之芳基，最佳為苯基。

【0015】構成單位(A)之含有比例(莫耳分率)相對於聚碳酸酯共聚物的全構成單位，為10～90莫耳%，較佳為20～90莫耳%，更佳為30～90莫耳%，再更佳為30～80%。未滿下限時，有降低玻璃轉移溫度的情況或提高線膨脹係數的情況。又，超過上限時，有提高吸水率的情況。

【0016】又，在前述式(2)表示之構成單位(B)，X為與碳原子鍵結，形成可具有取代基之碳原子數6～12(亦包含式(2)中之碳原子)之脂環式烴之基，較佳為取代甲基之環己基，其中，最佳為3,3,5-三甲基環己基。

【0017】構成單位(B)的含有比例(莫耳分率)較佳為10～90莫耳%，更佳為10～80莫耳%，再更佳為10～70莫耳%，特佳為20～70莫耳%。未滿下限時，有提高吸水率的情況。又，超過上限時，有降低玻璃轉移溫度的情況或提高線膨脹係數的情況。

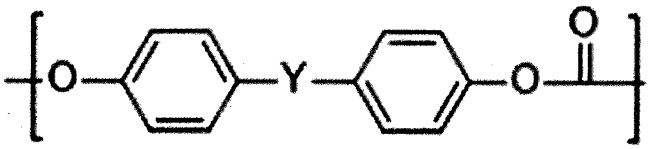
【0018】在本發明，藉由指定比例含有前述式(1)表示之構成單位(A)及前述式(2)表示之構成單位(B)之兩者，消除僅含有構成單位(A)或構成單位(B)的情況的課題，並可得到因熱或吸水導致之尺寸變化及耐熱性的特性之平衡優異之聚碳酸酯共聚物。

【0019】本發明之聚碳酸酯共聚物可進一步將下述式

(3)表示之構成單位(C)或其他共聚合單位，包含全構成單位中30莫耳%以下，較佳為包含20莫耳%以下，更佳為包含10莫耳%以下。

【0020】

【化5】

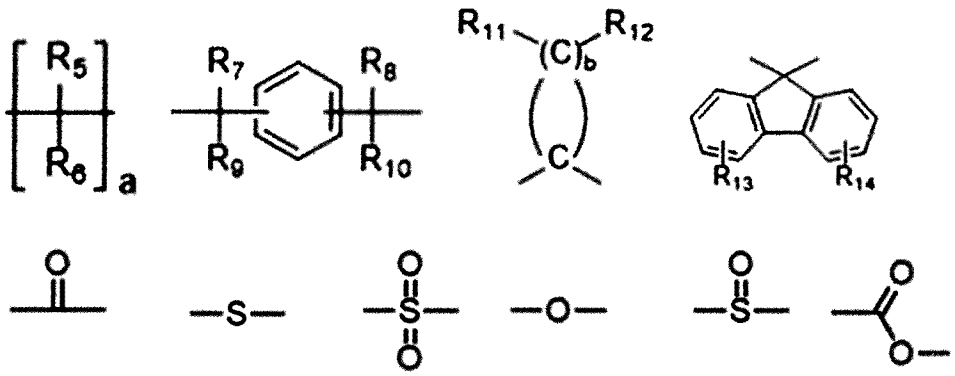


(3)

(式(3)中，Y為選自由單鍵或下述式(4)所構成之群組中之至少1種的基)。

【0021】

【化6】



(4)

(式(4)中，R_5、R_6、R_7、R_8、R_9、R_{10}、R_{11}及R_{12}分別獨立表示選自由氫原子、碳原子數1～18之烷基、碳原子數6～14之芳基及碳原子數7～20之芳烷基所構成之群組中之至少一個之基，R_{13}及R_{14}分別獨立表示選自由氫原子、鹵素原子、碳原子數1～18之烷基、碳原子數1～10之烷氧

基、碳原子數6～20之環烷基、碳原子數6～20之環烷氧基、碳原子數2～10之烯基、碳原子數6～14之芳基、碳原子數6～10之芳氧基、碳原子數7～20之芳烷基、碳原子數7～20之芳烷氧基、硝基、醛基、氰基及羧基所構成之群組中之至少一個之基，為複數的情況下，該等可為相同亦可為相異，a為1～10之整數，b為4～7之整數)。

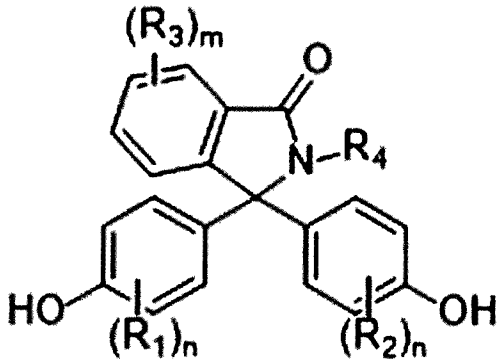
【0022】

<聚碳酸酯共聚物之製造方法>

在本發明之聚碳酸酯共聚物所使用之原料單體包含下述式(5)及下述式(6)表示之二元酚。

【0023】

【化7】

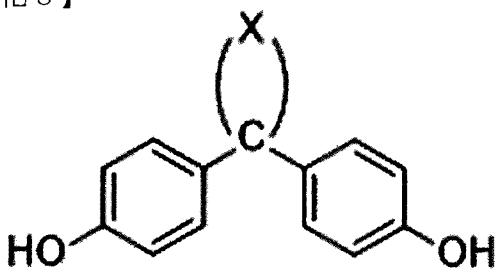


(5)

(式(5)中，R_1、R_2及R_3分別獨立表示氫原子、鹵素原子或碳原子數1～3之烷基，R_4表示碳數1～12之烷基、碳數6～12之芳基或碳數7～13之芳基取代烷基，n、m分別獨立表示1～4之整數)。

【0024】

【化8】



(6)

(式(6)中，X表示與碳原子鍵結，形成可具有取代基之碳原子數6～12之脂環式烴之基)。

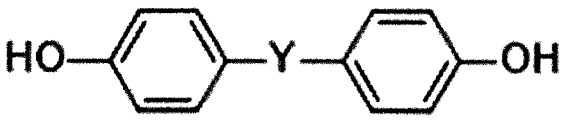
【0025】作為上述式(5)表示之二元酚，適合為例如2-苯基-3,3-雙(p-羥基苯基)鄰苯二甲酰胺(以下，有時省略為PPPBP)。

【0026】作為上述式(6)表示之二元酚，適合為例如1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷(以下，有時省略為TMC)。

【0027】在本發明之聚碳酸酯共聚物所使用之原料單體包含上述式(5)及上述式(6)，亦可進一步包含上述式(5)及上述式(6)表示之單體以外之下述式(7)表示之單體。

【0028】

【化9】

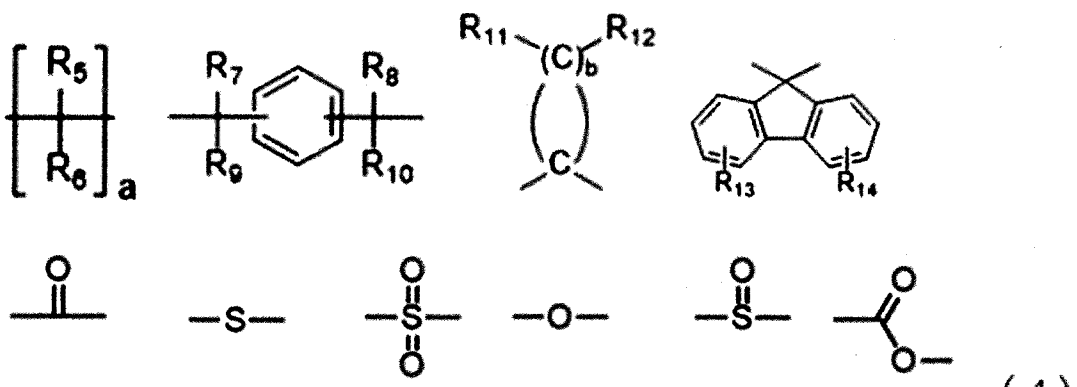


(7)

(式(7)中，Y為選自由單鍵或下述式(4)所構成之群組中之至少1種的基)。

【0029】

【化１０】



(4)

(式(4)中，R_5、R_6、R_7、R_8、R_9、R_{10}、R_{11}及R_{12}分別獨立表示選自由氫原子、碳原子數1～18之烷基、碳原子數6～14之芳基及碳原子數7～20之芳烷基所構成之群組中之至少一個之基，R_{13}及R_{14}分別獨立表示選自由氫原子、鹵素原子、碳原子數1～18之烷基、碳原子數1～10之烷氧基、碳原子數6～20之環烷基、碳原子數6～20之環烷氧基、碳原子數2～10之烯基、碳原子數6～14之芳基、碳原子數6～10之芳氧基、碳原子數7～20之芳烷基、碳原子數7～20之芳烷氧基、硝基、醛基、氰基及羧基所構成之群組中之至少一個之基，為複數的情況下，該等可為相同亦可為相異，a為1～10之整數，b為4～7之整數。)

【0030】此等當中，2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-甲基苯基)丙烷或α、α'-雙(4-羥基苯基)-1,3-二異丙基苯為適合，2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷(以下，有時省略為BPA)更適合。

【0031】在本發明之聚碳酸酯共聚物於不損害聚碳酸

酯共聚物的特性的程度，可進一步共聚合其他二羥基化合物或二醇化合物。

【0032】作為其他二羥基化合物，可列舉對苯二酚、間苯二酚、苔黑酚、2,2-雙(4-羥基苯基)降冰片烯、1,3-雙(4-羥基苯基)金剛烷；2,2-雙(4-羥基苯基)金剛烷；1,3-雙(4-羥基苯基)-5,7-二甲基金剛烷、10,10-雙(4-羥基苯基)-9-蒽酮、1,5-雙(4-羥基苯硫基)-2,3-二氧雜五烯雙苯氧基乙醇芴等。

【0033】作為其他二醇化合物，可列舉異山梨酯：1,4：3,6-二脫水-D-山梨醇、三環癸烷二甲醇(TCDDM)、4,8-雙(羥基甲基)三環癸烷、四甲基環丁烷二醇(TMCBD)、2,2,4,4-四甲基環丁烷-1,3-二醇、混合同分異構物、順式/反式-1,4-環己烷二甲醇(CHDM)、順式/反式-1,4-雙(羥基甲基)環己烷、環己-1,4-亞基二甲醇、反式-1,4-環己烷二甲醇(tCHDM)、反式-1,4-雙(羥基甲基)環己烷、順式-1,4-環己烷二甲醇(cCHDM)、順式-1,4-雙(羥基甲基)環己烷、順式-1,2-環己烷二甲醇、1,1’-聯(環己基)-4,4’-二醇、螺二醇、二環己基-4,4’-二醇、4,4’-二羥基聯環己基及聚(乙二醇)等。

【0034】在本發明之聚碳酸酯共聚物係使前述二元酚化合物與碳酸酯前驅體反應而獲得者。作為反應之方法，可列舉界面縮聚法、熔融酯交換法、碳酸酯預聚物之固相酯交換法，及環狀碳酸酯化合物的開環聚合法等。界面縮聚時，通常使用一元酚類的末端停止劑。

【0035】聚碳酸酯共聚物包含共聚合芳香族或脂肪族(包含脂環式)之二官能性羧酸的聚酯碳酸酯。脂肪族之二官能性的羧酸較佳為α,ω-二羧酸。作為脂肪族之二官能性的羧酸，例如較佳可列舉為二酸(癸烷二酸)、十二烷二酸、十四烷二酸、十八烷二酸，及二十烷二酸等之直鏈飽和脂肪族二羧酸，以及環己烷二羧酸等之脂環式二羧酸。此等之羧酸可於不阻礙目的的範圍共聚合。又，聚碳酸酯共聚物如有必要亦可共聚合含有聚有機矽氧烷單位的構成單位。

【0036】聚碳酸酯共聚物如有必要亦可共聚合含有三官能以上之多官能性芳香族化合物的構成單位，作為分枝聚碳酸酯。

【0037】作為分枝聚碳酸酯所使用之三官能以上之多官能性芳香族化合物，可適合例示4,6-二甲基-2,4,6-參(4-羥基苯基)庚烯-2、2,4,6-三甲基-2,4,6-參(4-羥基苯基)庚烷、1,3,5-參(4-羥基苯基)苯、1,1,1-參(4-羥基苯基)乙烷、1,1,1-參(3,5-二甲基-4-羥基苯基)乙烷、2,6-雙(2-羥基-5-甲基苄基)-4-甲基酚，及4-{4-[1,1-雙(4-羥基苯基)乙基]苯}-α,α-二甲基苄基酚等之參酚。其中，較佳為1,1,1-參(4-羥基苯基)乙烷。衍生自該多官能性芳香族化合物的構成單位，與來自其他二元酚成分的構成單位的合計100莫耳%中，較佳為0.03～1.5莫耳%，更佳為0.1～1.2莫耳%，特佳為0.2～1.0莫耳%。

【0038】又，分枝構造單位不僅衍生自多官能性芳香

族化合物，亦可為如藉由熔融酯交換法之聚合反應時所產生之副反應，不會使用多官能性芳香族化合物而衍生者。尚，對於該分枝構造的比例，可藉由^{1}H-NMR測定算出。

【0039】作為碳酸酯前驅物質，例如於使用光氣之反應，通常於酸結合劑及溶媒的存在下進行反應。作為酸結合劑，使用例如氫氧化鈉、氫氧化鉀等之鹼金屬氫氧化物或吡啶等之胺化合物。作為溶媒，使用例如二氯甲烷、氯苯等之鹵素化烴。又，為了促進反應，亦可使用例如第三級胺或第四級銨鹽等之觸媒。此時，反應溫度通常為0～40℃，反應時間為數分鐘～5小時。

【0040】作為碳酸酯前驅物質，係藉由例如使用碳酸二酯之酯交換反應，一邊將惰性氣體環境下指定比例之芳香族二羥基成分與碳酸二酯加熱，一邊攪拌，餾出生成之醇或酚類之方法進行。反應溫度雖因生成之醇或酚類的沸點等而異，但通常為120～300℃的範圍。反應從其初期，進行減壓，一邊餾出生成之醇或酚類，一邊完成反應。又，為了促進反應，通常亦可使用酯交換反應所使用之觸媒。作為前述酯交換反應所使用之碳酸二酯，例如可列舉二苯基碳酸酯、二萘基碳酸酯、雙(二苯基)碳酸酯、二甲基碳酸酯、二乙基碳酸酯、二丁基碳酸酯等。此等當中，尤其是以二苯基碳酸酯較佳。

【0041】作為末端停止劑，可使用通常所使用之單官能酚類。尤其是作為碳酸酯前驅物質，使用光氣之反應時，單官能酚類作為末端停止劑，一般而言係為了調節分

子量而使用，又，所得之聚碳酸酯共聚物由於係藉由末端根據單官能酚類之基封鎖，與並非如此者相比較，熱穩定性優異。作為前述單官能酚類的具體例，例如可列舉酚、m-甲基酚、p-甲基酚、m-丙基酚、p-丙基酚、1-苯基酚、2-苯基酚、p-tert-丁基酚、p-枯基酚、異辛基酚、p-長鏈烷基酚等。

【0042】

(其他成分)

在本發明之聚碳酸酯共聚物中，於不損害本發明之目的的範圍，為了賦予各種特性，可使其含有各種添加劑，作為樹脂組成物。作為添加劑，可配合脫模劑、熱穩定劑、紫外線吸收劑、發藍劑、抗靜電劑、阻燃劑、熱線遮蔽劑、螢光染料(包含螢光增白劑)、顏料、光擴散劑、強化填充劑、其他樹脂或彈性體等。

【0043】作為脫模劑，較佳為該90重量%以上由醇與脂肪酸之酯所構成者。作為醇與脂肪酸之酯，具體而言，可列舉一元醇與脂肪酸之酯，或多元醇與脂肪酸的部分酯或是全酯。具體而言，作為一元醇與飽和脂肪酸與酯，可列舉硬脂酸硬脂酯、棕櫚酸棕櫚酯、丁基硬脂酸酯、甲基月桂酸酯、異丙基棕櫚酸酯等。較佳為硬脂酸硬脂酯。作為多元醇與飽和脂肪酸的部分酯或全酯，可列舉硬脂酸單甘油酯、硬脂酸二甘油酯、硬脂酸三甘油酯、硬脂酸單山梨糖醇、二十二烷酸單甘油酯、季戊四醇單硬脂酸酯、季戊四醇四硬脂酸酯、季戊四醇四壬酸酯、丙二醇單硬脂酸

酯、聯苯基聯苯酯(Bifenate)、山梨糖醇單硬脂酸酯、2-乙基己基硬脂酸酯、二季戊四醇六硬脂酸酯等之二季戊四醇的全酯或部分酯等。此等之酯當中，較佳為硬脂酸單甘油酯、硬脂酸三甘油酯、季戊四醇四硬脂酸酯、硬脂酸三甘油酯與硬脂酸硬脂酯的混合物，更佳為硬脂酸單甘油酯、季戊四醇四硬脂酸酯。

【0044】作為脫模劑的摻合量，相對於聚碳酸酯共聚物100重量份，較佳為0.05～0.5重量份的範圍，更佳為0.1～0.4重量份的範圍，再更佳為0.12～0.3重量份的範圍。

【0045】作為熱穩定劑，可列舉磷系熱穩定劑、硫系熱穩定劑及受阻酚系熱穩定劑。作為磷系熱穩定劑，可列舉亞磷酸、磷酸、次磷酸、膦酸及此等之酯等。具體而言，較佳為雙(2,4-二枯基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、參(2,4-二-tert-丁基苯基)亞磷酸酯、參(2,6-二-tert-丁基苯基)亞磷酸酯、3-(3,5-二-tert-丁基-4-羥基苯基)丙酸硬脂酯、[1,1-聯苯基]-4,4-二基雙[雙(2,4-二-tert-丁基苯氧基)膦]、3,9-雙(2,6-二-tert-丁基-4-甲基苯氧基)-2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷螺環[5.5]十一烷，更佳為參(2,4-二-tert-丁基苯基)亞磷酸酯、3-(3,5-二-tert-丁基-4-羥基苯基)丙酸硬脂酯、3,9-雙(2,6-二-tert-丁基-4-甲基苯氧基)-2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷螺環[5.5]十一烷。

【0046】作為熱穩定劑的摻合量，相對於聚碳酸酯共聚物100重量份，較佳為0.001～0.5重量份的範圍，更佳為0.005～0.4重量份的範圍，再更佳為0.01～0.3重量份的範

圍。

【0047】

(黏度平均分子量)

在本發明之聚碳酸酯共聚物的黏度平均分子量，較佳為6,000～30,000，更佳為7,000～28,000，再更佳為8,000～25,000。為上述的範圍內時，機械特性、生產性、加工性優異，故較佳。

【0048】在本發明之聚碳酸酯共聚物的黏度平均分子量，首先，將在下一式

比黏度(ηSP)=$(t-t_0)/t_0$

[t_0為二氯甲烷之落下秒數，t為試料溶液之落下秒數]

所算出之比黏度(ηSP)於20℃，從於二氯甲烷100ml溶解樹脂0.7g之溶液，使用奧斯特瓦爾德黏度計求出，並從所求出之比黏度(ηSP)，藉由下一數式，算出黏度平均分子量Mv者。

$\eta SP/c=[\eta]+0.45\times[\eta]^2c$(惟[η]為極限黏度)

$[\eta]=1.23\times10^{-4}Mv^{0.83}$

c=0.7

【0049】

(玻璃轉移溫度：Tg)

在本發明之聚碳酸酯共聚物的玻璃轉移溫度(Tg)，較佳為200～280℃，更佳為220～280℃，再更佳為240～275℃的範圍。Tg為上述範圍內時，耐熱性優異，故較佳。玻璃轉移溫度(Tg)使用TA儀器・日本(股)製2910型DSC，在

昇溫速度20℃/min測定。

【0050】

(線膨脹係數：CTE)

在本發明之聚碳酸酯共聚物的線膨脹係數(CTE)較佳為40～60ppm/℃，更佳為43～58ppm/℃，再更佳為45～56ppm/℃的範圍。CTE為上述範圍內時，因熱導致之尺寸變化小，故較佳。線膨脹係數(CTE)係使用熱機械分析裝置(SII奈米技術公司製SS6100)，並將試料長度4mm寬度×20mm的樣品在昇溫速度10℃/min、降溫速度50℃/min測定3次，算出在測定溫度範圍50～90℃的線膨脹係數，求出其平均值。

【0051】

(飽和吸水率)

在本發明之聚碳酸酯共聚物的飽和吸水率係依照JIS K7209：2000測定，較佳為2.40%以下，更佳為2.38%以下，再更佳為2.35%以下。飽和吸水率為上述範圍內時，因吸水導致之尺寸變化小，故較佳。飽和吸水率的下限雖並未特別限定，但若為0.10%以上則足夠。

【0052】

(成形方法及成形品)

作為在本發明之聚碳酸酯共聚物的成形方法，可採用射出成形、擠出成形、壓縮成形、溶液澆注法等，一般之聚碳酸酯共聚物的成形法。尤其是較佳採用藉由射出成形，成形成成形品之方法或藉由擠出成形，成形成薄片或

薄膜之方法。

【0053】本發明之聚碳酸酯共聚物可作為透明性、尺寸穩定性及耐熱性優異之各種成形品利用，尤其是特別適合作為於高溫環境下使用之連接器、開關、插座、感測器外殼、柔性薄膜等之電氣・電子零件。

[實施例]

【0054】於以下雖將本發明藉由實施例進一步詳細說明，但此等並非限定本發明者。尚，評估係依照下述之方法。

【0055】

(1)組成比

將試料40mg溶解在重氯仿0.6mL，並在日本電子公司製 JNM-AL400之質子NMR，從各構成單位的積分比，算出聚合物組成比(莫耳比)。

【0056】

(2)黏度平均分子量

係將在下一式

比黏度(ηSP)=(t-t_0)/t_0

[t_0為二氯甲烷之落下秒數，t為試料溶液之落下秒數]

算出之比黏度(ηSP)於20℃，從於二氯甲烷100ml溶解試料0.7g之溶液，使用奧斯特瓦爾德黏度計求出，並從所求出之比黏度(ηSP)，藉由下一數式，算出黏度平均分子量Mv。

$\eta SP/c=[\eta]+0.45\times[\eta]^2c$(惟[η]為極限黏度)

$[\eta]=1.23\times10^{-4}\ Mv^{0.83}$

c=0.7

【0057】

(3)玻璃轉移溫度(Tg)

使用試料8mg，並使用TA儀器(股)製之熱分析系統DSC-2910，依照JIS K7121，於氮環境下(氮流量：40ml/min)、昇溫速度：20℃/min的條件下測定。

【0058】

(4)線膨脹係數(CTE)

將試料3mg溶解在二氯甲烷後，並使用使二氯甲烷蒸發所得之澆注薄膜，再使用熱機械分析裝置(SII奈米技術公司製SS6100)，將試料長度4mm寬度×20mm的樣品在昇溫速度10℃/min、降溫速度50℃/min測定3次，算出在測定溫度範圍50～90℃的線膨脹係數，求出其平均值。

【0059】

(5)飽和吸水率

依照JIS K7209：2000，將試料3mg溶解在二氯甲烷後，使用使二氯甲烷蒸發所得之澆注薄膜，於50℃乾燥24小時後，測定於25℃浸漬在水中之後的重量，藉由下一式，求出吸水率。

吸水率(%)={(吸水後之樹脂重量-吸水前之樹脂重量)/吸水前之樹脂重量}×100

吸水率係隨著時間進行測定，將達到平衡值時之吸水

率作為飽和吸水率求出。

【0060】

[實施例1]

於附溫度計、攪拌機、回流冷凝器之反應器，於氮環境下，放入離子交換水98.69重量份、25%氫氧化鈉水溶液59.04重量份，作為二元酚，溶解2-苯基-3,3-雙(p-羥基苯基)鄰苯二甲肽(山西柳青藥業製、以下稱為PPPBP)33.15重量份、1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷(本州化學製、以下稱為TMC)6.54重量份及連二亞硫酸(富士薄膜和光純藥製)0.079重量份後，加入二氯甲烷116.5重量份，攪拌下於18～20℃，耗費60分鐘吹入光氣13.57重量份。然後，加入25%氫氧化鈉水溶液8.435重量份、p-tert-丁基酚0.506重量份並攪拌。途中，加入三乙基胺(富士軟片和光純藥製)0.027重量份後，在25～30℃持續攪拌1.5小時之際，結束反應。反應結束後分離有機相，以二氯甲烷稀釋，並以離子交換水重複水洗，至洗淨液成為中性時，在鹽酸酸性水下水洗。然後，以離子交換水重複洗淨，至水相的導電率幾乎成為與離子交換水相同時，於保持在50～80℃的溫水中滴下，蒸發去除溶媒，而得到薄片狀的固形物。過濾所得之固形物，並於120℃乾燥24小時，而得到白色薄片狀的聚碳酸酯共聚物。使用所得之聚碳酸酯共聚物，用前述之方法實施各種評估，將其結果示於表1。

【0061】

[實施例2]

於附溫度計、攪拌機、回流冷凝器之反應器，於氮環境下，放入離子交換水94.80重量份、25%氫氧化鈉水溶液56.70重量份，作為二元酚，溶解PPPBP7.96重量份、TMC25.11重量份及連二亞硫酸0.066重量份後，加入二氯甲烷116.5重量份，攪拌下於18～20℃，耗費60分鐘吹入光氣13.03重量份。然後，加入25%氫氧化鈉水溶液56.7重量份、p-tert-丁基酚0.486重量份並攪拌。途中，加入三乙基胺0.026重量份後，在25～30℃持續攪拌1.5小時之際，結束反應。反應結束後分離有機相，以二氯甲烷稀釋，並以離子交換水重複水洗，至洗淨液成為中性時，在鹽酸酸性水下水洗。然後，以離子交換水重複洗淨，至水相的導電率幾乎成為與離子交換水相同時，於保持在50～80℃的溫水中滴下，蒸發去除溶媒，而得到薄片狀的固形物。過濾所得之固形物，並於120℃乾燥24小時，而得到白色薄片狀的聚碳酸酯共聚物。使用所得之聚碳酸酯共聚物，用前述之方法實施各種評估，將其結果示於表1。

【0062】

[實施例3]

於附溫度計、攪拌機、回流冷凝器之反應器，於氮環境下，放入離子交換水94.76重量份、25%氫氧化鈉水溶液56.70重量份，作為二元酚，溶解PPPBP19.89重量份、TMC15.71重量份及連二亞硫酸0.071重量份後，加入二氯甲烷111.9重量份，攪拌下於18～20℃，耗費60分鐘吹入光氣13.03重量份。然後，加入25%氫氧化鈉水溶液8.100

重量份、p-tert-丁基酚0.486重量份並攪拌。途中，加入三乙基胺0.026重量份後，在25～30℃持續攪拌1.5小時之際，結束反應。反應結束後分離有機相，以二氯甲烷稀釋，並以離子交換水重複水洗，至洗淨液成為中性時，在鹽酸酸性水下水洗。然後，以離子交換水重複洗淨，至水相的導電率幾乎成為與離子交換水相同時，於保持在50～80℃的溫水中滴下，蒸發去除溶媒，而得到薄片狀的固形物。過濾所得之固形物，並於120℃乾燥24小時，而得到白色薄片狀的聚碳酸酯共聚物。使用所得之聚碳酸酯共聚物，用前述之方法實施各種評估，將其結果示於表1。

【0063】

[實施例4]

於附溫度計、攪拌機、回流冷凝器之反應器，於氮環境下，放入離子交換水94.76重量份、25%氫氧化鈉水溶液56.70重量份，作為二元酚，溶解PPPBP15.92重量份、TMC15.71重量份、2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷(新日鐵住金化學製、以下稱為BPA)2.31重量份及連二亞硫酸0.063重量份後，加入二氯甲烷111.87重量份，攪拌下於18～20℃，耗費60分鐘吹入光氣13.03重量份。然後，加入25%氫氧化鈉水溶液8.10重量份、p-tert-丁基酚0.486重量份並攪拌。途中，加入三乙基胺0.026重量份後，在25～30℃持續攪拌1.5小時之際，結束反應。反應結束後分離有機相，以二氯甲烷稀釋，並以離子交換水重複水洗，至洗淨液成為中性時，在鹽酸酸性水下水洗。然後，以離子交換水重複

洗淨，至水相的導電率幾乎成為與離子交換水相同時，於保持在50～80℃的溫水中滴下，蒸發去除溶媒，而得到薄片狀的固形物。過濾所得之固形物，並於120℃乾燥24小時，而得到白色薄片狀的聚碳酸酯共聚物。使用所得之聚碳酸酯共聚物，用前述之方法實施各種評估，將其結果示於表1。

【0064】

[實施例5]

於附溫度計、攪拌機、回流冷凝器之反應器，於氮環境下，放入離子交換水109.45重量份、25%氫氧化鈉水溶液65.49重量份，作為二元酚，溶解PPPBP41.36重量份、TMC3.63重量份及連二亞硫酸0.090重量份後，加入二氯甲烷129.22重量份，攪拌下於18～20℃，耗費60分鐘吹入光氣15.05重量份。然後，加入25%氫氧化鈉水溶液9.36重量份、p-tert-丁基酚0.561重量份並攪拌。途中，加入三乙基胺0.030重量份後，在25～30℃持續攪拌1.5小時之際，結束反應。反應結束後分離有機相，以二氯甲烷稀釋，並以離子交換水重複水洗，至洗淨液成為中性時，在鹽酸酸性水下水洗。然後，以離子交換水重複洗淨，至水相的導電率幾乎成為與離子交換水相同時，於保持在50～80℃的溫水中滴下，蒸發去除溶媒，而得到薄片狀的固形物。過濾所得之固形物，並於120℃乾燥24小時，而得到白色薄片狀的聚碳酸酯共聚物。使用所得之聚碳酸酯共聚物，用前述之方法實施各種評估，將其結果示於表1。

【0065】

[比較例1]

於附溫度計、攪拌機、回流冷凝器之反應器，於氮環境下，放入離子交換水91.57重量份、25%氫氧化鈉水溶液54.78重量份，作為二元酚，溶解PPPBP38.46重量份及連二亞硫酸(Hydrosulfite)0.077重量份後，加入二氯甲烷108.09重量份，攪拌下於18～20℃，耗費60分鐘吹入光氣12.59重量份。然後，加入25%氫氧化鈉水溶液7.83重量份、p-tert-丁基酚0.469重量份並攪拌。途中，加入三乙基胺0.025重量份後，在25～30℃持續攪拌1.5小時之際，結束反應。反應結束後分離有機相，以二氯甲烷稀釋，並以離子交換水重複水洗，至洗淨液成為中性時，在鹽酸酸性水下水洗。然後，以離子交換水重複洗淨，至水相的導電率幾乎成為與離子交換水相同時，於保持在50～80℃的溫水中滴下，蒸發去除溶媒，而得到薄片狀的固形物。過濾所得之固形物，並於120℃乾燥24小時，而得到白色薄片狀的聚碳酸酯樹脂。使用所得之聚碳酸酯樹脂，用前述之方法實施各種評估，將其結果示於表1。

【0066】

[比較例2]

於附溫度計、攪拌機、回流冷凝器之反應器，於氮環境下，放入離子交換水304.07重量份、25%氫氧化鈉水溶液181.92重量份，作為二元酚，溶解PPPBP44.69重量份、2,2-雙(4-羥基-3-甲基苯基)丙烷(本州化學製、以下稱為

BPC)54.06重量份及連二亞硫酸0.197重量份後，加入二氯甲烷358.97重量份，攪拌下於18～20℃，耗費60分鐘吹入光氣41.81重量份。然後，加入25%氫氧化鈉水溶液25.99重量份、p-tert-丁基酚1.559重量份並攪拌。途中，加入三乙基胺0.082重量份後，在25～30℃持續攪拌1.5小時之際，結束反應。反應結束後分離有機相，以二氯甲烷稀釋，並以離子交換水重複水洗，至洗淨液成為中性時，在鹽酸酸性水下水洗。然後，以離子交換水重複洗淨，至水相的導電率幾乎成為與離子交換水相同時，於保持在50～80℃的溫水中滴下，蒸發去除溶媒，而得到薄片狀的固形物。過濾所得之固形物，並於120℃乾燥24小時，而得到白色薄片狀的聚碳酸酯共聚物。使用所得之聚碳酸酯共聚物，用前述之方法實施各種評估，將其結果示於表1。

【0067】

[比較例3]

於附溫度計、攪拌機、回流冷凝器之反應器，於氮環境下，放入離子交換水94.76重量份、25%氫氧化鈉水溶液56.70重量份，作為二元酚，溶解PPPBP7.96重量份、BPA18.47重量份及連二亞硫酸0.016重量份後，加入二氯甲烷111.87重量份，攪拌下於18～20℃，耗費60分鐘吹入光氣13.03重量份。然後，加入25%氫氧化鈉水溶液8.10重量份、p-tert-丁基酚0.486重量份並攪拌。途中，加入三乙基胺0.026重量份後，在25～30℃持續攪拌1.5小時之際，結束反應。反應結束後分離有機相，以二氯甲烷稀釋，並

以離子交換水重複水洗，至洗淨液成為中性時，在鹽酸酸性水下水洗。然後，以離子交換水重複洗淨，至水相的導電率幾乎成為與離子交換水相同時，於保持在50～80℃的溫水中滴下，蒸發去除溶媒，而得到薄片狀的固形物。過濾所得之固形物，並於120℃乾燥24小時，而得到白色薄片狀的聚碳酸酯共聚物。使用所得之聚碳酸酯共聚物，用前述之方法實施各種評估，將其結果示於表1。

【0068】

[比較例4]

於附溫度計、攪拌機、回流冷凝器之反應器，於氮環境下，放入離子交換水94.76重量份、25%氫氧化鈉水溶液56.70重量份，作為二元酚，溶解TMC31.43重量份及連二亞硫酸0.063重量份後，加入二氯甲烷111.87重量份，攪拌下於18～20℃，耗費60分鐘吹入光氣13.03重量份。然後，加入25%氫氧化鈉水溶液8.10重量份、p-tert-丁基酚0.486重量份並攪拌。途中，加入三乙基胺0.026重量份後，在25～30℃持續攪拌1.5小時之際，結束反應。反應結束後分離有機相，以二氯甲烷稀釋，並以離子交換水重複水洗，至洗淨液成為中性時，在鹽酸酸性水下水洗。然後，以離子交換水重複洗淨，至水相的導電率幾乎成為與離子交換水相同時，於保持在50～80℃的溫水中滴下，蒸發去除溶媒，而得到薄片狀的固形物。過濾所得之固形物，並於120℃乾燥24小時，而得到白色薄片狀的聚碳酸酯樹脂。使用所得之聚碳酸酯樹脂，用前述之方法實施各

種評估，將其結果示於表1。

【0069】

[比較例5]

於附溫度計、攪拌機、回流冷凝器之反應器，於氮環境下，放入離子交換水94.76重量份、25%氫氧化鈉水溶液56.70重量份，作為二元酚，溶解TMC11.00重量份、BPA15.00重量份及連二亞硫酸0.022重量份後，加入二氯甲烷111.87重量份，攪拌下於18～20℃，耗費60分鐘吹入光氣13.03重量份。然後，加入25%氫氧化鈉水溶液8.10重量份、p-tert-丁基酚0.486重量份並攪拌。途中，加入三乙基胺0.026重量份後，在25～30℃持續攪拌1.5小時之際，結束反應。反應結束後分離有機相，以二氯甲烷稀釋，並以離子交換水重複水洗，至洗淨液成為中性時，在鹽酸酸性水下水洗。然後，以離子交換水重複洗淨，至水相的導電率幾乎成為與離子交換水相同時，於保持在50～80℃的溫水中滴下，蒸發去除溶媒，而得到薄片狀的固形物。過濾所得之固形物，並於120℃乾燥24小時，而得到白色薄片狀的聚碳酸酯共聚物。使用所得之聚碳酸酯共聚物，用前述之方法實施各種評估，將其結果示於表1。

【0070】

【表1】

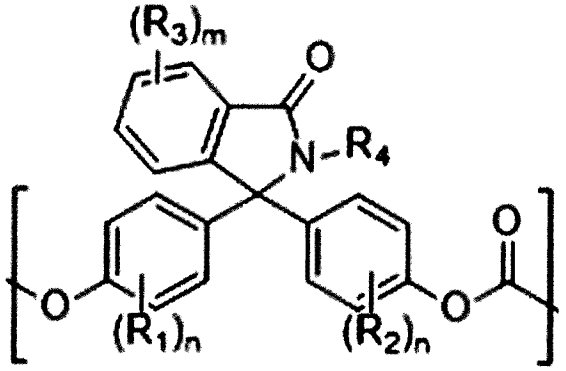
		實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
共聚合比(mol%)	PPPBP	80	20	50	40	90	100	35	20		
	TMC	20	80	50	50	10				100	35
	BPA				10				80		65
	BPC							65			
評估結果	黏度平均分子量	20100	19600	21000	20100	20000	19300	21600	16200	21500	19000
	Tg (℃)	268	240	250	242	272	276	174	167	235	174
	CTE (ppm/℃)	47.2	53.9	49.4	57.2	47.0	46.8	55.3	60.0	61.0	65.0
	飽和吸水率(%)	2.35	0.43	1.47	1.30	2.38	2.42	0.70	0.45	0.30	0.30

[產業上之可利用性]

【0071】本發明之聚碳酸酯共聚物由於因熱或吸水導致之尺寸變化小，且耐熱性優異，故可利用在於高溫環境下使用之連接器、開關、插座、感測器外殼、柔性薄膜等之電氣・電子零件。

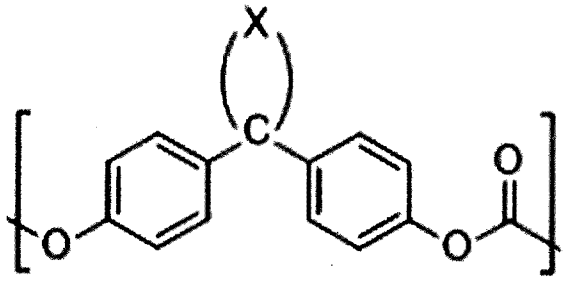
【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種聚碳酸酯共聚物，為相對於全構成單位，包含70莫耳%以上之下述式(1)表示之構成單位(A)及下述式(2)表示之構成單位(B)的聚碳酸酯共聚物，其特徵係在全構成單位之構成單位(A)的比例為10～90莫耳%，



(1)

(式(1)中，R_1、R_2及R_3分別獨立表示氫原子、鹵素原子或碳原子數1～3之烷基，R_4表示碳數1～12之烷基、碳數6～12之芳基或碳數7～13之芳基取代烷基，n、m分別獨立表示1～4之整數)；



(2)

(式(2)中，X表示與碳原子鍵結，形成可具有取代基之碳原子數6～12之脂環式烴之基)。

【請求項2】如請求項1之聚碳酸酯共聚物，其中，在

全構成單位之構成單位(B)的比例為10～90莫耳%。

【請求項3】如請求項1之聚碳酸酯共聚物，其中，玻璃轉移溫度為200～280℃。

【請求項4】如請求項1之聚碳酸酯共聚物，其中，線膨脹係數為40～60ppm/℃。

【請求項5】如請求項1之聚碳酸酯共聚物，其中，飽和吸水率為2.40%以下。

【請求項6】一種成形品，其係射出成形如請求項1～5中任一項之聚碳酸酯共聚物而成。

【請求項7】一種薄片或薄膜，其係擠出成形如請求項1～5中任一項之聚碳酸酯共聚物而成。

【請求項8】一種電氣·電子零件，其係使用如請求項6之成形品或是如請求項7之薄片或薄膜。