



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I664210 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：104100091

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 01 月 05 日

(51)Int. Cl. : C08G77/04 (2006.01)

C08G77/448 (2006.01)

C08G64/18 (2006.01)

(30)優先權：2014/03/31 日本

2014-073411

(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：石川康弘 ISHIKAWA, YASUHIRO (JP)；阿部智子 ABE, TOMOKO (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 570954

審查人員：李宜儒

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：1 共 34 頁

(54)名稱

聚有機矽氧烷、聚碳酸酯－聚有機矽氧烷共聚物及其製造方法

(57)摘要

本發明係關於一種聚有機矽氧烷，其於利用以聚苯乙烯為換算基準之凝膠滲透層析法測得之橫軸為分子量 M 之對數值 $\log(M)$ 、縱軸為利用分子量之對數值 $\log(M)$ 將濃度分率 w 微分而得之 $dw/d\log(M)$ 的微分分子量分佈曲線中，於 $2.5 \leq \log(M) \leq 3.1$ 之範圍內將 $dw/d\log(M)$ 值積分而得之值相對於在 $\log(M)$ 之整個範圍內將 $dw/d\log(M)$ 值積分而得之值為 0~10%。

指定代表圖：

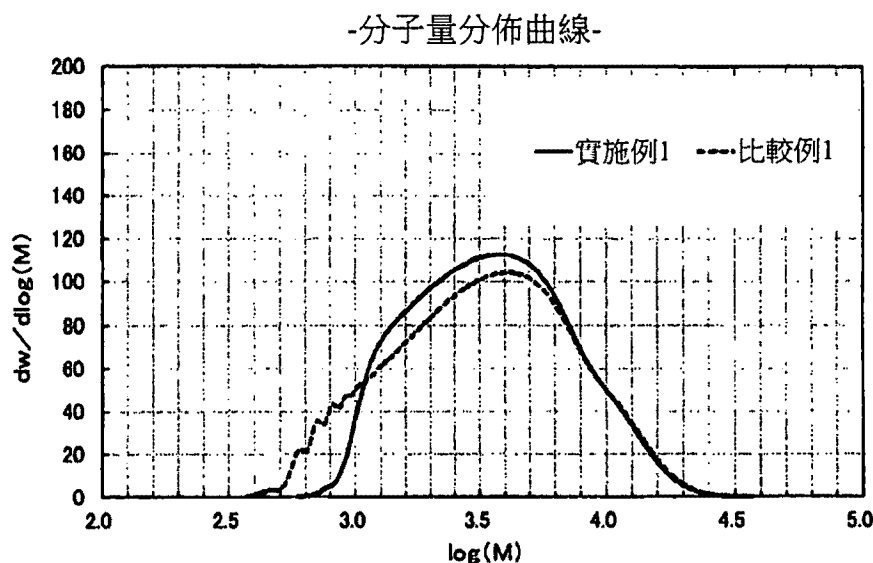


圖1

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

聚有機矽氧烷、聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物及其製造方法

【技術領域】

本發明係關於一種聚有機矽氧烷、可無損透明性及低溫耐衝擊性而獲得黃色調較少之聚碳酸酯成形體之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物及其製造方法。

【先前技術】

聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(以下，有時簡稱為「PC-POS(polycarbonate-polyorganosiloxane)」)由於其較高之耐衝擊性、耐化學品性及阻燃性等優異性質而期待於電氣、電子設備領域、汽車領域等各種領域廣泛利用。尤其廣泛用於行動電話、智慧型手機、移動電腦、平板、攜帶用終端等之殼體、照明外罩、建材、數位相機、攝錄影機等要求視認性之電子設備殼體、及警察盾牌、頭盔面罩、運動用護具等其他日用品。假定該等除於室溫等通常之條件下使用以外，亦於寒冷地帶等低溫下或室外使用。

通常，作為代表性之聚碳酸酯，作為原料二元酚，通常使用利用2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷[通稱：雙酚A]之均聚碳酸酯。為了改善該均聚碳酸酯之阻燃性或耐衝擊性等物性，已知將聚有機矽氧烷用作共聚單體之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物。已知聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物與雙酚A等均聚碳酸酯相比，阻燃性或耐衝擊性優異(專利文獻1)。

專利文獻2中，揭示有透明性經改善之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物，並進行全光線透過率或霧度值等之評價。

專利文獻3中，揭示有色調經改善之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物。專利文獻3中，揭示藉由降低聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物中之特定成分之含量，而具有優異之熱穩定性，且因射出成形時之滯留時間導致之色調之差較小。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻1：日本專利特開2012-246430號公報

專利文獻2：日本專利特開2011-46911號公報

專利文獻3：日本專利特表2011-122048號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

然而，於上述專利文獻等中，未提及聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物自身之黃色調。即便透明性優異，若聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物自身之黃色調不減少，則例如於用於照明外罩或要求良好之視認性之量表面板、頭盔面罩、警察盾牌等之用途中亦成為問題。

本發明之目的在於提供一種不降低機械特性而透明性優異且黃色調較少之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物。

[解決問題之技術手段]

本發明者等人發現：藉由控制用於聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物之聚有機矽氧烷之分子量分佈，可達成上述課題。

即，本發明係關於下述1~11。

1.一種聚有機矽氧烷，其於利用以聚苯乙烯為換算基準之凝膠滲透層析法測得之橫軸為分子量M之對數值 $\log(M)$ 、縱軸為利用分子量之對數值 $\log(M)$ 將濃度分率w微分而得之 $dw/d\log(M)$ 的微分分子量分佈曲線中，於 $2.5 \leq \log(M) \leq 3.1$ 之範圍內將 $dw/d\log(M)$ 值積分而得之值相對於在 $\log(M)$ 之整個範圍內將 $dw/d\log(M)$ 值積分而得之值為0~

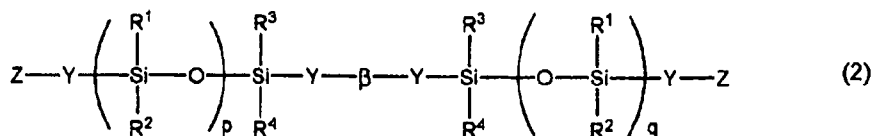
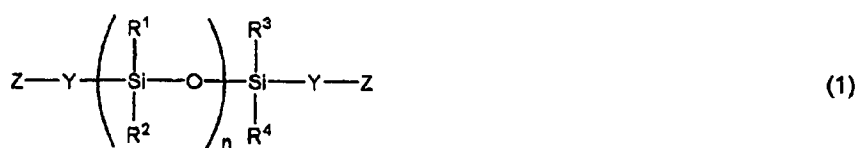
10%。

2.如1記載之聚有機矽氧烷，其中於上述微分分子量分佈曲線中， $dw/d\log(M)$ 之值於 $3.3 \leq \log(M) \leq 3.9$ 之範圍內成為最大。

3.如1或2記載之聚有機矽氧烷，其平均鏈長為20~50。

4.如1至3中任一項記載之聚有機矽氧烷，其中上述聚有機矽氧烷為下述通式(1)或(2)所表示之聚有機矽氧烷，

[化1]



[式中， $R^1 \sim R^4$ 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；Y表示 $-R^5O-$ 、 $-R^5COO-$ 、 $-R^5NH-$ 、 $-R^5NR^6-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-R^5COO-R^7-O-$ 或 $-R^5O-R^8-O-$ ，上述 R^5 表示單鏈、直鏈、支鏈或環狀伸烷基、芳基取代伸烷基、伸芳基、或者二伸芳基； R^6 表示烷基、烯基、芳基或芳烷基； R^7 表示二伸芳基； R^8 表示直鏈、支鏈或環狀伸烷基、或者二伸芳基；Z表示氫原子或鹵素原子； β 表示源自二異氰酸酯化合物之二價基、或源自二羧酸或者二羧酸之鹵化物之二價基；p與q之和為n，n表示20~50之平均重複數]。

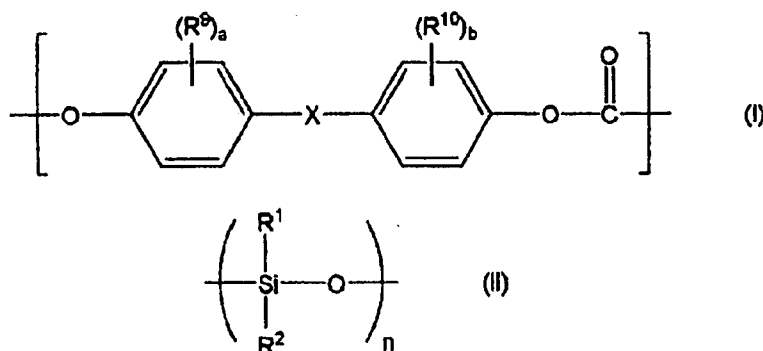
5.一種聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物之製造方法，其使用如1至4中任一項記載之聚有機矽氧烷作為原料。

6.一種聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物，其係含有包含下述通式

(I)所表示之重複單元之聚碳酸酯嵌段(A)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(B)者，且

於上述聚有機矽氧烷嵌段(B)之利用以聚苯乙烯為換算基準之凝膠滲透層析法測得之橫軸為分子量M之對數值 $\log(M)$ 、縱軸為利用分子量之對數值 $\log(M)$ 將濃度分率w微分而得之 $dw/d\log(M)$ 的微分分子量分佈曲線中，於 $2.5 \leq \log(M) \leq 3.1$ 之範圍內將 $dw/d\log(M)$ 值積分而得之值相對於在 $\log(M)$ 之整個範圍內將 $dw/d\log(M)$ 值積分而得之值為0~10%，

[化2]



[式中， R^9 及 R^{10} 分別獨立地表示鹵素原子、碳數1~6之烷基或碳數1~6之烷氧基；X表示單鍵、碳數1~8之伸烷基、碳數2~8之亞烷基、碳數5~15之伸環烷基、碳數5~15之亞環烷基、第二基、碳數7~15之芳基伸烷基、碳數7~15之芳基亞烷基、-S-、-SO-、-SO₂-、-O-或-CO-；a及b分別獨立地表示0~4之整數；

R^1 及 R^2 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；20~50之平均重複數n表示聚有機矽氧烷嵌段中之矽氧烷重複單元之合計數]。

7.如6記載之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物，其中在上述聚有機矽氧烷嵌段(B)之微分分子量分佈曲線中， $dw/d\log(M)$ 之值於 $3.3 \leq$

$\log(M) \leq 3.9$ 之範圍內成為最大。

8.如6或7記載之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物，其中上述聚有機矽氧烷嵌段(B)之平均鏈長為20~50。

9.如6至8中任一項記載之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物，其中上述聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物中之聚有機矽氧烷嵌段(B)之含量為0.5~20質量%。

10.如6至9中任一項記載之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物，其黏度平均分子量為12,000~40,000。

11.一種成形體，其係使如6至10中任一項記載之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物成形而成。

[發明之效果]

根據本發明，藉由控制聚有機矽氧烷之分子量分佈，控制鏈長分佈，可不降低機械性強度而獲得透明性優異且黃色調較少之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物。

【圖式簡單說明】

圖1係表示實施例1及比較例1之聚有機矽氧烷之微分分子量分佈曲線之曲線圖。

【實施方式】

本發明之聚有機矽氧烷之特徵在於：於利用以聚苯乙烯為換算基準之凝膠滲透層析法測得之橫軸為分子量M之對數值 $\log(M)$ 、縱軸為利用分子量之對數值 $\log(M)$ 將濃度分率w微分而得之 $dw/d\log(M)$ 的微分分子量分佈曲線中，於 $2.5 \leq \log(M) \leq 3.1$ 之範圍內將 $dw/d\log(M)$ 值積分而得之值相對於在 $\log(M)$ 之整個範圍內將 $dw/d\log(M)$ 值積分而得之值為0~10%。

本發明中，於上述微分分子量分佈曲線中，於 $2.5 \leq \log(M) \leq 3.1$ 之範圍內將 $dw/d\log(M)$ 值積分而得之值相對於在 $\log(M)$ 之整個範圍內

將 $dw/d\log(M)$ 值積分而得之值為0~10%，較佳為0~9%。若上述比率超過10%，則有聚有機矽氧烷與聚碳酸酯之共聚物之黃色調增加之傾向。此處，所謂於 $2.5 \leq \log(M) \leq 3.1$ 之範圍內將 $dw/d\log(M)$ 值積分而得之值相對於在 $\log(M)$ 之整個範圍內將 $dw/d\log(M)$ 值積分而得之值的比率，表示於聚有機矽氧烷之分子量分佈中， $\log(M)$ 為2.5~3.1之成分相對於聚有機矽氧烷整體之存在比率。

對於用以獲得聚有機矽氧烷之分子量/分子量分佈測定值之GPC(gel permeation chromatograph, 凝膠滲透層析儀)裝置，並無特別限制，可利用通常市售之高溫型GPC裝置，例如Tosoh股份有限公司製造之示差折射計(RI)內置型高溫GPC測定機「HLC-8200」。具體而言，使用將Tosoh股份有限公司製造之「TSK-GEL G4000HXL」與「TSK-GEL G2000HXL」連結而成者作為GPC管柱。管柱溫度係設定為40℃，溶離液係使用四氫呋喃(THF)，以流速1.0 ml/min進行測定。校正曲線之製作係使用Tosoh股份有限公司製造之標準聚苯乙烯。將如此獲得之分子量之對數值稱為對數分子量($\log(M)$)。

對於利用GPC裝置之示差折射(RI)檢測計檢測出之強度分佈之時間曲線(通常稱為溶出曲線)，使用由分子量已知之物質獲得之校準曲線將溶出時間換算為分子量。此處，RI檢測強度與成分濃度有比例關係，故求出將溶出曲線之總面積設為100%時之強度面積，求出各溶出時間之濃度分率。將濃度分率依序累計，於橫軸繪製分子量之對數值($\log(M)$)，於縱軸繪製濃度分率(w)之累計值，藉此可獲得積分分子量分佈曲線。

繼而，求出各分子量之對數值之曲線之微分值(即，積分分子量曲線之斜率)，於橫軸繪製分子量之對數值($\log(M)$)，於縱軸繪製上述微分值($dw/d\log(M)$)，可獲得微分分子量分佈曲線。因此，所謂微分分子量分佈，意指利用分子量之對數值($\log(M)$)將濃度分率(w)微分而

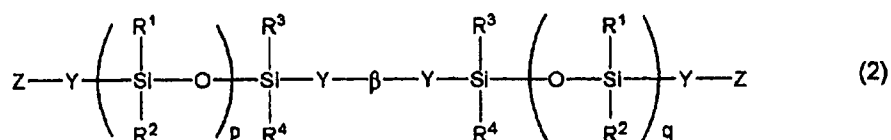
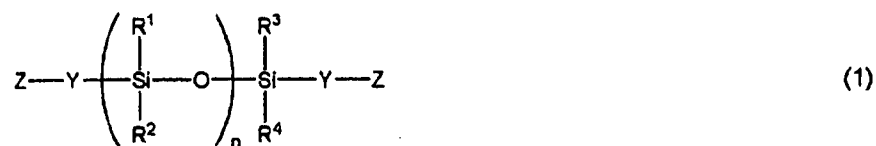
得之值，即「 $dw/d\log(M)$ 」。由該微分分子量分佈曲線，可讀取特定之 $\log(M)$ 之微分分子量分佈 $dw/d\log(M)$ 。再者，關於調配有複數種聚有機矽氧烷之聚有機矽氧烷調配物，亦可藉由GPC法測定聚有機矽氧烷調配物後，利用相同方法獲得微分分子量分佈曲線。

關於本發明之其他態樣，聚有機矽氧烷之上述 $dw/d\log(M)$ 之值於 $3.3 \leq \log(M) \leq 3.9$ 之範圍內可取最大值。所謂微分分子量分佈 $dw/d\log(M)$ 之最大值，意指微分分子量分佈曲線之峰頂。若於微分分子量分佈曲線中， $dw/d\log(M)$ 之值取最大值時之 $\log(M)$ 未達3.3，則結果聚有機矽氧烷與聚碳酸酯之共聚物之低溫耐衝擊性較差，若超過3.9，則有上述共聚物之透明性降低之傾向。

聚有機矽氧烷之平均鏈長較佳為20~50，更佳為30~45，進而較佳為35~45。該平均鏈長係藉由核磁共振(NMR)測定而算出。若平均鏈長為20以上，則可充分獲得聚有機矽氧烷與聚碳酸酯之共聚物之低溫下之耐衝擊性。又，若平均鏈長為50以下，則聚有機矽氧烷與聚碳酸酯之共聚物透明性優異。

作為具有上述特徵之聚有機矽氧烷，例如可列舉以下通式(1)及(2)所示者。

[化3]



[式中， $R^1 \sim R^4$ 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；Y表示 $-R^5O-$ 、 $-R^5COO-$ 、 $-R^5NH-$ 、 $-R^5NR^6-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-R^5COO-R^7-O-$ 或 $-R^5O-R^8-O-$ ；上述 R^5 表示單鏈、直鏈、支鏈或環狀伸烷基、芳基取代伸烷基、伸芳基、或者二伸芳基； R^6 表示烷基、烯基、芳基或芳烷基； R^7 表示二伸芳基； R^8 表示直鏈、支鏈或環狀伸烷基、或者二伸芳基；Z表示氫原子或鹵素原子； β 表示源自二異氰酸酯化合物之二價基、或源自二羧酸或者二羧酸之鹵化物之二價基；p與q之和為n，n表示20~50之平均重複數]

作為 $R^1 \sim R^4$ 分別獨立表示之鹵素原子，可列舉氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。作為 $R^1 \sim R^4$ 分別獨立表示之烷基，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、各種丁基(所謂「各種」，表示包括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 $R^1 \sim R^4$ 分別獨立表示之烷氧基，可列舉烷基部位為上述烷基之情形。作為 $R^1 \sim R^4$ 分別獨立表示之芳基，可列舉苯基、萘基等。

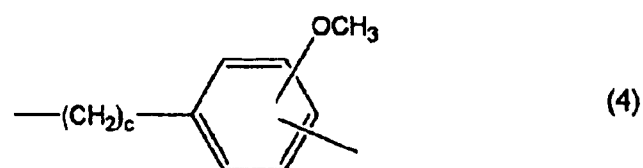
作為 $R^1 \sim R^4$ ，均較佳為氫原子、碳數1~6之烷基、碳數1~6之烷氧基或碳數6~12之芳基。

作為通式(1)及(2)所表示之聚有機矽氧烷，較佳為 $R^1 \sim R^4$ 均為甲基者。

作為Y所表示之 $-R^5O-$ 、 $-R^5COO-$ 、 $-R^5NH-$ 、 $-R^5NR^6-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-R^5COO-R^7-O-$ 、或 $-R^5O-R^8-O-$ 中之 R^5 所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。

作為 R^5 所表示之芳基取代伸烷基，可於芳香環具有烷氧基、烷基之類之取代基，作為其具體結構，例如可表示下述通式(3)或(4)之結構。再者，於具有芳基取代伸烷基之情形時，伸烷基鍵結於Si。

[化4]



(c表示正整數，通常為1~6之整數)

所謂 R^5 、 R^7 及 R^8 所表示之二伸芳基，意指兩個伸芳基直接、或經由二價有機基連結之基，具體而言，為具有 $-Ar^1-W-Ar^2-$ 所表示之結構之基。此處， Ar^1 及 Ar^2 表示伸芳基，W表示單鍵、或碳數1~8之伸烷基、碳數2~8之亞烷基、碳數5~15之伸環烷基、碳數5~15之亞環烷基、第二基、碳數7~15之芳基伸烷基、碳數7~15之芳基亞烷基、-S-、-SO-、-SO₂-、-O-或者-CO-。

作為W所表示之伸烷基，例如可列舉亞甲基、伸乙基、三亞甲基、四亞甲基、六亞甲基等，較佳為碳數1~5之伸烷基。作為W所表示之亞烷基，可列舉亞乙基、亞異丙基等。作為W所表示之伸環烷基，可列舉環戊二基或環己二基、環辛二基等，較佳為碳數5~10之伸環烷基。作為W所表示之亞環烷基，例如可列舉亞環己基、3,5,5-三甲基亞環己基、2-亞金剛烷基等，較佳為碳數5~10之亞環烷基，更佳為碳數5~8之亞環烷基。作為W所表示之芳基伸烷基之芳基部位，可列舉苯基、萘基、聯苯基、蒽基等成環碳數6~14之芳基。作為W所表示之芳基亞烷基之芳基部位，可列舉苯基、萘基、聯苯基、蒽基等成環碳數6~14之芳基。

作為 R^5 、 Ar^1 及 Ar^2 所表示之伸芳基，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。該等伸芳基可具有烷氧基、烷基等任意取代基。

作為 R^6 所表示之烷基，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，可列舉苯甲基、苯乙基等。

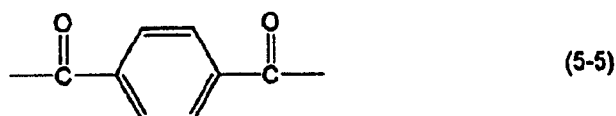
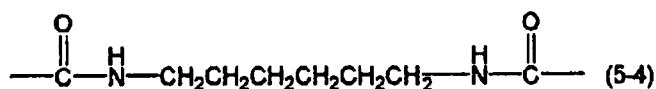
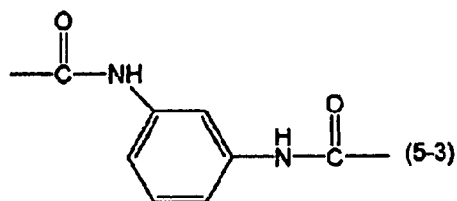
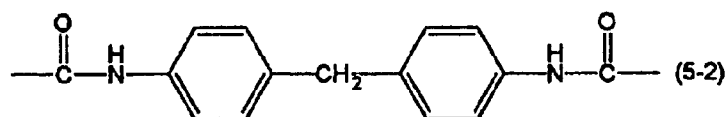
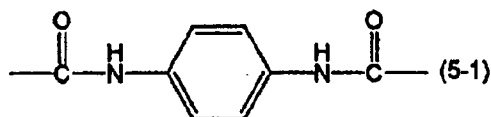
R^8 所表示之直鏈、支鏈或環狀伸烷基與 R^5 相同。

作為Y，較佳為 $-R^5O-$ ， R^5 為芳基取代伸烷基，尤其是具有烷基之酚化合物之殘基，更佳為源自烯丙基苯酚之有機殘基或源自丁香油酚之有機殘基。此時，Z較佳為氫原子。

再者，關於通式(2)中之p及q，較佳為 $p=q$ ，即 $p=n/2$ 、 $q=n/2$ 。

又， β 表示源自二異氰酸酯化合物之二價基、或源自二羧酸或者二羧酸之鹵化物之二價基，例如，可列舉以下通式(5-1)~(5-5)所表示之二價基。

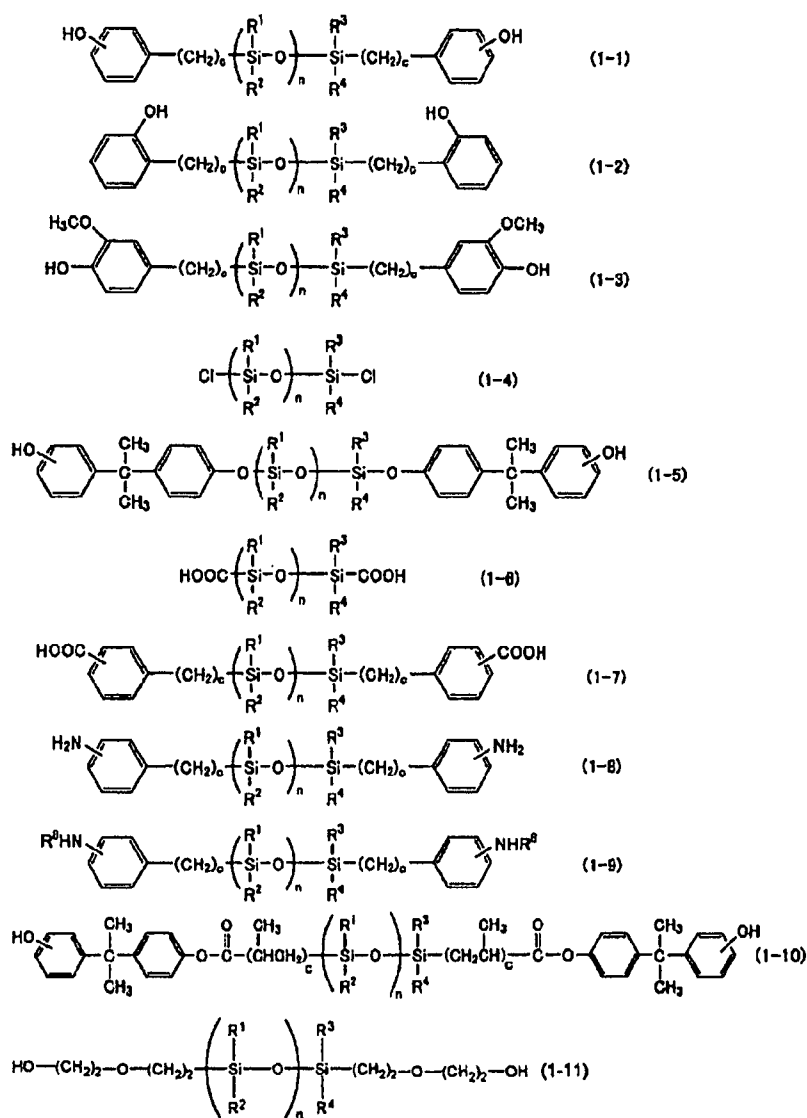
[化5]



作為通式(1)所表示之聚有機矽氧烷，例如可列舉以下通式(1-1)

~(1-11)之化合物。

[化6]



上述通式(1-1)~(1-11)中， $R^1 \sim R^4$ 、 n 、 R^6 及 R^8 如上述定義，較佳者亦相同。 c 表示正整數，通常為1~6之整數。

該等之中，就聚合之容易性之觀點而言，較佳為上述通式(1-1)所表示之苯酚改性聚有機矽氧烷。又，就獲得之容易性之觀點而言，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。

本發明所使用之粗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，使環三矽氧烷與二矽氧烷於酸性觸媒存在下進行反應，合成 α,ω -二氫有機五矽氧烷，其次，於矽氫化反應用觸媒之存在下使該 α,ω -二氫有機五矽氧烷與具有不飽和基之酚化合物(例如2-烯丙基苯酚、4-烯丙基苯酚、丁香油酚、2-丙烯基苯酚等)等進行加成反應，藉此，可獲得粗聚有機矽氧烷。又，根據日本專利第2662310號公報所記載之方法，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具有不飽和基之酚化合物等進行加成反應，藉此，可獲得粗聚有機矽氧烷。再者， α,ω -二氫有機聚矽氧烷可藉由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。

作為上述矽氫化反應用觸媒，可列舉過渡金屬系觸媒，其中，就反應速度及選擇性之方面而言，可較佳地使用鉑系觸媒。作為鉑系觸媒之具體例，可列舉氯鉑酸、氯鉑酸之醇溶液、鉑之烯烴錯合物、鉑與含乙烯基之矽氧烷之錯合物、鉑載二氧化矽、鉑載活性碳等。

較佳為藉由使粗聚有機矽氧烷與吸附劑接觸，而使粗聚有機矽氧烷中所含之源自用作上述矽氫化反應用觸媒之過渡金屬系觸媒之過渡金屬被吸附劑吸附而去除。

作為吸附劑，例如可使用具有1000 Å以下之平均細孔直徑者。若平均細孔直徑為1000 Å以下，則可有效率地去除粗聚有機矽氧烷中之過渡金屬。根據此種觀點，吸附劑之平均細孔直徑較佳為500 Å以下，更佳為200 Å以下，進而較佳為150 Å以下，進而更佳為100 Å以下。又，根據相同觀點，吸附劑較佳為多孔性吸附劑。

作為吸附劑，只要為具有上述平均細孔直徑者，則並無特別限定，例如可使用活性白土、酸性白土、活性碳、合成沸石、天然沸石、活性氧化鋁、二氧化矽、矽鎂氧化物系吸附劑、矽藻土、纖維素等，較佳為選自由活性白土、酸性白土、活性碳、合成沸石、天然沸石、活性氧化鋁、二氧化矽及矽鎂氧化物系吸附劑所組成之群中之至少1種。

使粗聚有機矽氧烷中所含之過渡金屬被吸附劑吸附後，吸附劑可藉由任意分離方法自聚有機矽氧烷分離。作為將吸附劑自聚有機矽氧烷分離之方法，例如可列舉過濾器等。於使用過濾器之情形時，可使用薄膜過濾器、燒結金屬過濾器、玻璃纖維過濾器等過濾器，尤佳為使用薄膜過濾器。

就於過渡金屬之吸附後使吸附劑自聚有機矽氧烷分離之觀點而言，吸附劑之平均粒徑通常為1 μm ~4 mm，較佳為1~100 μm 。

本發明中，於使用吸附劑之情形時，其使用量並無特別限定。可使用相對於粗聚有機矽氧烷100質量份，較佳為1~30質量份、更佳為2~20質量份之範圍之量之多孔性吸附劑。

再者，於因所處理之粗聚有機矽氧烷之分子量較高故而並非液體狀態之情形時，進行藉由吸附劑之吸附及吸附劑之分離時，可加熱至使聚有機矽氧烷成為液體狀態之溫度。或者，亦可溶解於二氯甲烷或己烷等溶劑中而進行操作。

所需之分子量分佈之聚有機矽氧烷例如可藉由調配複數種聚有機矽氧烷而調節分子量分佈並獲得。亦可藉由於調配複數種 α,ω -二氫有機聚矽氧烷後，於矽氫化反應用觸媒之存在下，與具有不飽和基之酚化合物等進行加成反應，而獲得成為所需之分子量分佈之粗聚有機矽氧烷。又，亦可於調配複數種粗聚有機矽氧烷後，進行去除矽氫化反應觸媒等之精製。亦可調配精製後之複數種聚有機矽氧烷。又，亦

可藉由聚有機矽氧烷製造時之聚合條件適當調整。又，亦可藉由自既有之聚有機矽氧烷利用各種分離等方法僅分取一部分而獲得。

於本發明之進而其他態樣中，提供一種聚碳酸酯-聚有機矽氧烷(以下，有時簡稱為PC-POS)共聚物之製造方法，該製造方法之特徵在於使用上述聚有機矽氧烷作為原料。

作為製造PC-POS共聚物之方法，可使用界面聚合法(碳醯氯法)、吡啶法、酯交換法等公知之製造方法。尤其是於界面聚合法之情形時，含有PC-POS共聚物之有機相與含有未反應物或觸媒殘渣等之水相之分離步驟變得容易，藉由鹼清洗、酸清洗、純水清洗而進行之各清洗步驟中之含有PC-POS共聚物之有機相與水相之分離變得容易，可效率較佳地獲得PC-POS共聚物。

PC-POS共聚物之製造方法並無特別限制，可參照公知之PC-POS共聚物之製造方法，例如日本專利特開2010-241943號公報等所記載之方法而製造。

具體而言，可藉由將預先製造之芳香族聚碳酸酯低聚物及上述聚有機矽氧烷溶解於非水溶性有機溶劑(二氯甲烷等)，添加二元酚(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，進行界面聚縮合反應而製造。又，PC-POS共聚物亦可藉由使聚有機矽氧烷與二元酚、及碳醯氯、碳酸酯或氯甲酸酯共聚而製造。

作為原料聚有機矽氧烷，如上所述，使用如下聚有機矽氧烷，其於利用以聚苯乙烯為換算基準之凝膠滲透層析法測得之橫軸為分子量M之對數值 $\log(M)$ 、縱軸為利用分子量之對數值 $\log(M)$ 將濃度分率 w 微分而得之 $dw/d\log(M)$ 的微分分子量分佈曲線中，於 $2.5 \leq \log(M) \leq 3.1$ 之範圍內將 $dw/d\log(M)$ 值積分而得之值相對於在 $\log(M)$ 之整個範圍

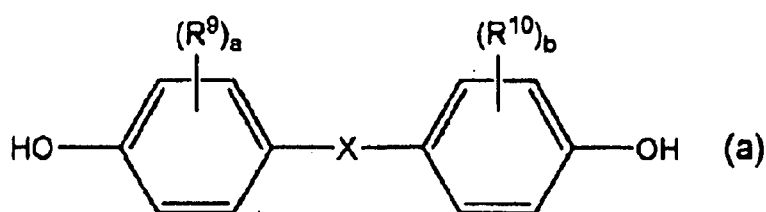
內將 $dw/d\log(M)$ 值積分而得之值為0~10%。

又，上述原料聚有機矽氧烷可於上述 $dw/d\log(M)$ 值為 $3.3 \leq \log(M) \leq 3.9$ 之範圍內取最大值，平均鏈長、聚有機矽氧烷之具體通式、具體例及製法與上述相同。

聚碳酸酯低聚物可藉由於二氯甲烷、氯苯、氯仿等有機溶劑中，二元酚與碳醯氯或三碳醯氯之類之碳酸酯前驅物之反應而製造。再者，亦可於使用酯交換法製造聚碳酸酯低聚物時，藉由二元酚與碳酸二苯酯之類之碳酸酯前驅物之反應而製造。

作為二元酚，較佳為使用下述通式(a)所表示之二元酚。

[化7]



[式中， R^9 及 R^{10} 分別獨立地表示鹵素原子、碳數1~6之烷基或碳數1~6之烷氧基；X表示單鍵、碳數1~8之伸烷基、碳數2~8之亞烷基、碳數5~15之伸環烷基、碳數5~15之亞環烷基、第二基、碳數7~15之芳基伸烷基、碳數7~15之芳基亞烷基、-S-、-SO-、-SO₂-、-O-或-CO-；a及b分別獨立地表示0~4之整數]

上述通式(a)中，作為 R^9 及 R^{10} 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^9 及 R^{10} 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^9 及 R^{10} 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X所表示之伸烷基，例如可列舉亞甲基、伸乙基、三亞甲

基、四亞甲基、六亞甲基等，較佳為碳數1~6之伸烷基。作為X所表示之亞烷基，可列舉亞乙基、亞異丙基等。作為X所表示之伸環烷基，可列舉環戊二基或環己二基、環辛二基等，較佳為碳數5~10之伸環烷基。作為X所表示之亞環烷基，例如可列舉亞環己基、3,5,5-三甲基亞環己基、2-亞金剛烷基等，較佳為碳數5~10之亞環烷基，更佳為碳數5~8之亞環烷基。作為X所表示之芳基伸烷基之芳基部位，可列舉苯基、萘基、聯苯基、蔥基等成環碳數6~14之芳基。作為X所表示之芳基亞烷基之芳基部位，可列舉苯基、萘基、聯苯基、蔥基等成環碳數6~14之芳基。

a及b分別獨立地表示0~4之整數，較佳為0~2，更佳為0或1。

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

作為上述通式(a)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)砒、雙(4-羥基苯基)亞砒、雙(4-羥基苯基)酮等。該等二元酚可單獨使用1種，亦可混合2種以上使用。

該等之中，較佳為雙(羥基苯基)烷烴系二元酚，更佳為雙酚A。於將雙酚A用作二元酚之情形時，成為上述通式(a)中，X為亞異丙基，且 $a=b=0$ 之PC-POS共聚物。

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、二羥基二芳基亞砒類、二羥基二芳基砒類、二羥基聯苯類、二羥基二芳基萘類、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2種以上使用。

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。

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

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

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。作為二羥基二芳基金剛烷類，例如可列舉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)-5,7-二甲基金剛烷等。

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-羥基苯基)-9-蒽酮、1,5-雙(4-羥基苯基)-2,3-二氧雜戊烷等。

關於上述PC-POS共聚物之製法，為了調整所獲得之PC-POS共聚

物之分子量，可使用分子量調節劑(末端封端劑)。作為分子量調節劑，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，亦可組合兩種以上使用。

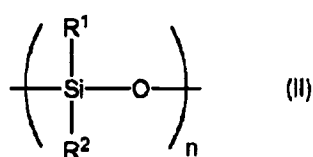
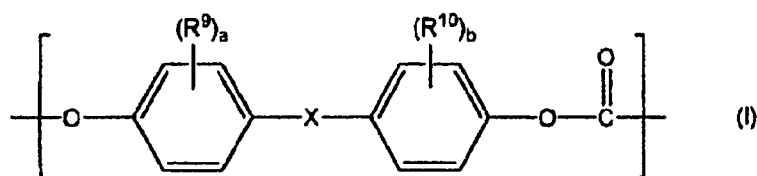
藉由使用上述分子量調整劑等，PC-POS之黏度平均分子量可根據使用之用途或製品，適當以成為目標分子量之方式製造。

上述界面聚縮合反應後，藉由適當靜置而分離為水相及有機溶劑相[分離步驟]、清洗有機溶劑相(較佳為以鹼性水溶液、酸性水溶液、水之順序清洗)[清洗步驟]、使所獲得之有機相濃縮[濃縮步驟]及乾燥[乾燥步驟]，可獲得PC-POS共聚物。

本發明係關於一種聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物，其係含有包含下述通式(I)所表示之重複單元之聚碳酸酯嵌段(A)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(B)者，且

於上述聚有機矽氧烷嵌段(B)之利用以聚苯乙烯為換算基準之凝膠滲透層析法測得之橫軸為分子量M之對數值 $\log(M)$ 、縱軸為利用分子量之對數值 $\log(M)$ 將濃度分率w微分而得之 $dw/d\log(M)$ 的微分分子量分佈曲線中，於 $2.5 \leq \log(M) \leq 3.1$ 之範圍內將 $dw/d\log(M)$ 值積分而得之值相對於在 $\log(M)$ 之整個範圍內將 $dw/d\log(M)$ 值積分而得之值為0~10%。

[化8]



上述通式(I)中，關於 R^9 、 R^{10} 、 X 、 a 及 b ，與上述相同，較佳範圍亦相同。關於上述通式(II)中之 R^1 及 R^2 ，亦與上述相同，較佳範圍亦相同。

關於本發明之PC-POS共聚物中之聚有機矽氧烷嵌段，於上述微分分子量分佈曲線中，於 $2.5 \leq \log(M) \leq 3.1$ 之範圍內將 $dw/d\log(M)$ 值積分而得之值相對於在 $\log(M)$ 之整個範圍內將 $dw/d\log(M)$ 值積分而得之值為0~10%，較佳為0~9%。若上述比率超過10%，則有聚有機矽氧烷之黃色調增加之傾向，故整體上有PC-POS共聚物之黃色調亦增加之傾向。

再者，關於PC-POS共聚物中之聚有機矽氧烷嵌段之上述微分分子量分佈曲線，可藉由使用氫氧化鈉之甲醇溶液之類之強鹼性之水溶液將PC-POS共聚物分解後，萃取聚有機矽氧烷，然後藉由利用以聚苯乙烯為換算基準之凝膠滲透層析法進行之上述測定確認。作為用以獲得聚有機矽氧烷之分子量/分子量分佈測定值之GPC裝置，可使用上述者。

關於本發明之PC-POS共聚物中之聚有機矽氧烷嵌段，又可於上述 $dw/d\log(M)$ 之值為 $3.3 \leq \log(M) \leq 3.9$ 之範圍內取得最大值。於微分分子量分佈曲線中，若 $dw/d\log(M)$ 之值取得最大值時之 $\log(M)$ 未達3.3，則結果PC-POS共聚物之低溫耐衝擊性較差，若超過3.9，則有PC-POS共聚物之透明性降低之傾向。

本發明之PC-POS共聚物中之聚有機矽氧烷嵌段(II)之平均鏈長 n 較佳為20~50，更佳為30~45，進而較佳為35~45。該平均鏈長係藉由核磁共振(NMR)測定算出。若平均鏈長 n 為20以上，則可充分獲得低溫下之耐衝擊性。又，若平均鏈長 n 為50以下，則可獲得透明性優異之共聚物。

本發明中，PC-POS共聚物中之通式(II)所表示之聚有機矽氧烷嵌段(B)之含量較佳為0.5~20質量%，更佳為0.5~10質量%。PC-POS共聚物中之聚有機矽氧烷嵌段(B)之含量為藉由核磁共振(NMR)測定算出之值。

若聚有機矽氧烷嵌段(B)之含量未達0.5質量%，則有低溫時(-20℃左右)之耐衝擊性降低，且艾氏衝擊強度降低之傾向，故不佳。又，若聚有機矽氧烷嵌段(B)之含量超過20質量%，則常溫時(23℃左右)之耐衝擊性降低。

本發明之PC-POS共聚物之黏度平均分子量通常於12,000~40,000左右之範圍，較佳為於13,000~30,000左右之範圍。若黏度平均分子量未達12,000，則使用本發明之PC-POS共聚物製造之成形品之強度變得不充分。又，若黏度平均分子量超過40,000，則共聚物之黏度變大，故必須提高射出成形或擠出成形時之溫度，透明性容易因熱劣化降低。

亦可藉由提高成形溫度而降低PC-POS共聚物之黏度，於該情形時，成形週期變長，經濟性較差，除此以外，若過度提高溫度，則有因PC-POS共聚物之熱劣化而降低透明性之傾向。

再者，黏度平均分子量(Mv)係測定20℃下之二氯甲烷溶液之極限黏度 $[\eta]$ ，根據Schnell之式($[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} \times Mv^{0.83}$)算出之值。

本發明之PC-POS共聚物中，可根據所需於聚碳酸酯樹脂組合物中調配公知之各種添加劑類，作為該等，可列舉補強材料、穩定劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、抗靜電劑、潤滑劑、脫模劑、染料、顏料、其他阻燃劑等。

於本發明之PC-POS共聚物中，可視需要調配公知之添加劑類進行混練，藉此製成PC樹脂組合物。

上述調配、混練可藉由通常所使用之方法，例如使用帶式混合

機、亨舍爾混合機、班布里混合機、轉鼓、單螺桿擠出機、雙螺桿擠出機、雙向捏合機、多螺桿擠出機等之方法進行。

再者，混練時之加熱溫度通常係於250~320°C之範圍內選擇。

本發明亦關於使上述PC-POS共聚物成形而成之成形體。

於所獲得之PC樹脂組合物之成形時，可使用先前公知之各種成形方法，例如射出成形法、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，較佳為於模具溫度60°C以上、較佳為80~120°C下射出成形。

此時，射出成形時之樹脂溫度通常為280~360°C左右，較佳為280~330°C。

本發明之成形體可於行動電話、智慧型手機、移動電腦、平板、攜帶用終端等之殼體、照明外罩、建材、數位相機、攝錄影機等要求視認性之電子設備殼體、及警察盾牌、頭盔面罩、運動用護具等其他日用品等之用途中使用。

[實施例]

其次，藉由實施例進一步具體地說明本發明，但本發明並不受該等例之任何限定。再者，各例中之特性值、評價結果係依照以下要點求出。

(1)凝膠滲透層析法(GPC)

聚有機矽氧烷之GPC測定係於以下條件下進行。

試驗設備：TOSOH HLC 8220

測定條件：TOSOH TSK-GEL GHXL-L，G4000HXL，G2000HXL

溶劑：四氫呋喃(THF)

管柱溫度：40°C

流速：1.0 ml/min

檢測器：RI

注入濃度：0.2 w/v%

注入量：0.1 ml

校正曲線之製作係使用 Tosoh 股份有限公司製造之標準聚苯乙烯。

再者，聚碳酸酯-聚二甲基矽氧烷(PC-PDMS)中之聚有機矽氧烷之分子量分佈測定係如以下般進行。將所獲得之PC-PDMS共聚物之薄片3.9 g以成為10質量%溶液之方式添加至二氯甲烷中，使薄片完全溶解。一面利用磁攪拌器攪拌一面添加48質量%之氫氧化鈉水溶液與甲醇之1：9(體積比)之混合水溶液30 ml，進行3小時攪拌。其後，追加二氯甲烷30 ml後，利用摺疊濾紙將析出之結晶(主成分：雙酚A)過濾，利用二氯甲烷清洗結晶。利用15體積%之0.03 mol/L之NaOH水溶液將濾液之二氯甲烷溶液清洗兩次後，利用15體積%之0.2 N之HCl清洗，然後利用15體積%之純水清洗。利用乾燥機將所獲得之二氯甲烷溶液乾燥，利用GPC測定所獲得之黏稠液體(主成分：PDMS)，確認與所使用之聚有機矽氧烷為相同之分子量分佈。

微分分子量分佈曲線可利用如下方法獲得。首先，將利用RI檢測計所檢測之強度分佈之時間曲線(溶出曲線)使用校正曲線製成針對分子量之對數值($\log(M)$)之分子量分佈曲線。其次，獲得將分佈曲線之總面積設為100%之情形之針對 $\log(M)$ 之積分分子量分佈曲線後，利用 $\log(M)$ 將該積分分子量分佈曲線微分，藉此，可獲得針對 $\log(M)$ 之微分分子量分佈曲線。再者，獲得微分分子量分佈曲線之前之一連串操作通常可使用於GPC測定裝置中內置之解析軟體進行。

(2)聚二甲基矽氧烷含量

藉由NMR測定，根據聚二甲基矽氧烷之甲基之積分值比算出。

(3)聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物之黏度平均分子量

黏度平均分子量(M_v)係使用烏式黏度計，測定20°C下之二氯甲

烷溶液之黏度，藉此求出極限黏度 $[\eta]$ ，根據下式(Schnell式)算出。

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

< 聚碳酸酯低聚物 >

作為聚碳酸酯低聚物，將濃度318 g/L、氯甲酸酯基濃度0.75 mol/L、重量平均分子量(Mw)=3,100、藉由NMR求出之末端基莫耳分率為對第三丁基苯酚(PTBP)：OH：氯甲酸酯(CF)=3.3：7.7：89.0之聚碳酸酯低聚物之二氯甲烷溶液用於原料。

再者，重量平均分子量(Mw)係使用四氫呋喃作為展開溶劑，利用GPC[管柱：TOSOH TSK-GEL MULTIPORE HXL-M(2根)+ Shodex KF801(1根)、溫度40℃、流速1.0 ml/min、檢測器：RI]，作為標準聚苯乙烯換算分子量(重量平均分子量：Mw)測定。

實施例1

於具備隔板、槳型攪拌翼及冷卻用套管之50 L槽型反應器中，添加上述原料之聚碳酸酯低聚物溶液15 L、二氯甲烷8.3 L、[平均鏈長 $n = 36$ ；於 $\log(M)2.5 \sim 3.1$ 之範圍內將 $dw/d\log(M)$ 值積分而得之值相對於在 $\log(M)$ 之整個範圍內將 $dw/d\log(M)$ 值積分而得之值(以下，於實施例中，有時稱為 $\log(M)2.5 \sim 3.1$ 之比率)為7.6%； $dw/d\log(M)$ 成為最大值之 $\log(M)$ 為3.6]之烯丙基苯酚末端改性聚二甲基矽氧烷(PDMS)393 g及三乙胺5.8 mL，於攪拌下，於其中添加6.4質量%之氫氧化鈉水溶液1496 g，進行10分鐘之聚碳酸酯低聚物與烯丙基苯酚末端改性PDMS之反應。

於該聚合液中，添加對第三丁基苯酚(PTBP)之二氯甲烷溶液(將70 g之PTBP溶解於二氯甲烷2.0 L而得者)、BPA(bisphenol A，雙酚A)之氫氧化鈉水溶液(將1099 g之BPA溶解於使648 g之NaOH及二亞硫酸鈉2.0 g溶解於水9.5 L而得之水溶液而成者)，實施50分鐘聚合反應。

為了稀釋，添加二氯甲烷10 L，攪拌10分鐘後，分離為含有聚碳酸酯之有機相及含有過量之BPA及NaOH之水相，使有機相單離。

對於如此獲得之PC-PDMS之二氯甲烷溶液，利用15體積%之0.03 mol/L之NaOH水溶液、0.2 N鹽酸依序清洗，其次，利用純水反覆清洗，直至清洗後之水相中之導電度成為1 mS/m以下。

將藉由清洗獲得之聚碳酸酯之二氯甲烷溶液濃縮、粉碎，將所獲得之薄片於減壓下以120℃進行乾燥。PDMS量為6.0質量%，依據ISO1628-4(1999)測定之黏度值為46.9，黏度平均分子量 $M_v = 17400$ 。

將所獲得之PC-PDMS共聚物之薄片100質量份、作為抗氧化劑之IRGAFOS168(商品名：BASF公司製造)0.1質量份混合，供給至排氣式單軸擠出成形機，於樹脂溫度280℃下進行熔融混練，獲得評價用顆粒物樣品。將該評價用顆粒物樣品於120℃下乾燥8小時後，使用射出成形機，以成形樹脂溫度280℃、模具溫度80℃進行射出成形，製成用以進行各試驗之試片，進行以下試驗。

又，藉由PC-PDMS中之PDMS之GPC測定，確認與使用之PDMS為相同之分子量分佈。

(1) 拉伸特性：破斷強度、破斷伸長率

使用實施例1所獲得之壁厚3.2 mm之試片，依據ASTM D638，以50 mm/min之條件測定破斷強度及破斷伸長率。數值越大，表示拉伸特性越良好。

(2) 彎曲特性：彎曲強度、彎曲彈性模數

使用實施例1所獲得之壁厚4.0 mm之試片，依據ISO178，以2 mm/min之條件測定彎曲強度及彎曲彈性模數。數值越大，表示彎曲特性越良好。

(3) 荷重下之熱變形溫度(HDT)

使用實施例1所獲得之壁厚3.2 mm之試片，依據ASTM D648，以

1.83 MPa之荷重進行測定。

(4)全光線透過率及霧度值

針對厚度2 mm之試片，對全光線透過率基於ISO13468進行3次測定，對霧度值基於ISO14782進行3次測定，求出各自之平均。將結果示於表1。

(5)YI(Yellowness Index，黃色指數)值之測定

針對厚度2 mm之試片，使用分光光度計「U-4100」(Hitachi High-Technologies股份有限公司製造)，以C光源、2度視野之條件測定YI值。

(6)艾氏衝擊強度

使用利用射出成形機所製作之厚度3.2 mm(約1/8英吋)之試片，依據ASTM標準D-256，對測定溫度23°C及-20°C下之附凹口之艾氏衝擊強度進行測定。將結果示於表1。

又，關於下述實施例2~3，亦使用各實施例中所獲得之PC-PDMS共聚物之薄片以相同之方式製成試片，對上述(1)~(5)進行測定。將結果一併示於表1。

實施例2

將實施例1中所使用之烯丙基苯酚末端改性PDMS變更為[平均鏈長 $n = 40$ ； $\log(M)_{2.5 \sim 3.1}$ 之比率為7.2%； $dw/d\log(M)$ 成為最大值時之 $\log(M)$ 為3.6]之烯丙基苯酚末端改性PDMS，除此以外，以與實施例1相同之方式進行操作。所獲得之薄片之PDMS量為6.0質量%，依據ISO1628-4(1999)測定之黏度值為46.2，黏度平均分子量 $M_v = 17100$ 。將結果示於表1。

比較例1

將實施例1中所使用之烯丙基苯酚末端改性PDMS變更為平均鏈長 $n = 37$ ， $\log(M)_{2.5 \sim 3.1}$ 之比率為14.8%， $dw/d\log(M)$ 取最大值時之

$\log(M)$ 為3.6之烯丙基苯酚末端改性PDMS，除此以外，以與實施例1相同之方式進行操作。所獲得之薄片之PDMS量為6.0質量%，依據ISO1628-4(1999)測定之黏度值為47.4，黏度平均分子量為17700。又，使用所獲得之PC-PDMS共聚物之薄片，以與實施例1相同之方式製成試片，與實施例1同樣地進行關於(1)~(5)之測定。將結果一併示於表1。又，針對下述比較例2，亦使用所獲得之PC-PDMS共聚物之薄片，以與實施例1相同之方式製成試片，進行關於(1)~(5)之測定。將結果一併示於表1。

比較例2

將比較例1所使用之烯丙基苯酚末端改性PDMS變更為平均鏈長 $n = 40$ ， $\log(M)$ 2.5 ~ 3.1之比率為14.6%， $dw/d\log(M)$ 取最大值時之 $\log(M)$ 為3.7之烯丙基苯酚末端改性PDMS，除此以外，以與比較例1相同之方式進行操作。所獲得之薄片之PDMS量為6.0質量%，依據ISO1628-4(1999)測定之黏度值為47.3，黏度平均分子量為17600。

[表 1]

表1

		實施例1	實施例2	比較例1	比較例2
<PDMS>					
平均鏈長(n)		36	40	37	40
2.5 ≤ log(M) ≤ 3.1之比率	%	7.6	7.2	14.8	14.6
dw/dlog(M)成為最大之log(M)		3.6	3.6	3.6	3.7
<PC-PDMS>					
PDMS含量	質量%	6.0	6.0	6.0	6.0
黏度值		46.9	46.2	47.4	47.3
黏度平均分子量(Mv)		17400	17100	17700	17600
破斷強度	(MPa)	62	63	61	60
破斷伸長率	(%)	95	100	97	95
彎曲強度	(MPa)	86	86	83	84
彎曲彈性模數	(MPa)	2200	2230	2160	2170
荷重下之熱變形溫度(°C)	(1.83 MPa)	123	123	120	120
全光線透過率	(%)	89.4	89.4	89.3	89.2
霧度值	(%)	0.6	0.4	0.6	0.6
YI		3.1	3.2	3.8	3.9
艾氏衝擊強度@23°C	(KJ/m ²)	77	74	75	75
艾氏衝擊強度@-20°C	(KJ/m ²)	62	65	64	66

根據表可明瞭，使用於PDMS之分子量分佈中，log(M)為2.5～3.1之成分之比率為PDMS整體之10%以下之PDMS之實施例1及2中，可不降低機械特性而獲得透明性優異且黃色調(YI)較低之效果。另一方面，於log(M)為2.5～3.1之成分之比率超過PDMS整體之10%之比較例1及2中，黃色調(YI)與實施例之YI值相比有意義地變高，可知黃色調未改善。

圖1係表示實施例1及比較例1中所得之微分分佈曲線之曲線圖，可知於2.5 ≤ log(M) ≤ 3.1之範圍內將dw/dlog(M)值積分而得之值相對於在log(M)之整個範圍內將dw/dlog(M)值積分而得之值為0以上且10%以下的實施例1中，2.5 ≤ log(M) ≤ 3.1之範圍之曲線之上升陡峭，與此相對，於2.5 ≤ log(M) ≤ 3.1之範圍內將dw/dlog(M)值積分而得之值相

對於在 $\log(M)$ 之整個範圍內將 $dw/d\log(M)$ 值積分而得之值超過10%的比較例1中， $2.5 \leq \log(M) \leq 3.1$ 之範圍之曲線之上升平緩。

[產業上之可利用性]

根據本發明，藉由控制聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物中之聚有機矽氧烷之分子量分佈、控制鏈長分佈，可不降低機械性強度而獲得透明性優異且黃色調較少之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物。

【符號說明】

無

I664210

發明摘要

※ 申請案號：104100091

※ 申請日：104年1月5日

C08G 77/04 (2006.01)

※IPC 分類：C08G 77/448 (2006.01)

C08G 64/18 (2006.01)

【發明名稱】

聚有機矽氧烷、聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物及其製造方法

【中文】

本發明係關於一種聚有機矽氧烷，其於利用以聚苯乙烯為換算基準之凝膠滲透層析法測得之橫軸為分子量M之對數值 $\log(M)$ 、縱軸為利用分子量之對數值 $\log(M)$ 將濃度分率w微分而得之 $dw/d\log(M)$ 的微分分子量分佈曲線中，於 $2.5 \leq \log(M) \leq 3.1$ 之範圍內將 $dw/d\log(M)$ 值積分而得之值相對於在 $\log(M)$ 之整個範圍內將 $dw/d\log(M)$ 值積分而得之值為0~10%。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

圖式

-分子量分佈曲線-

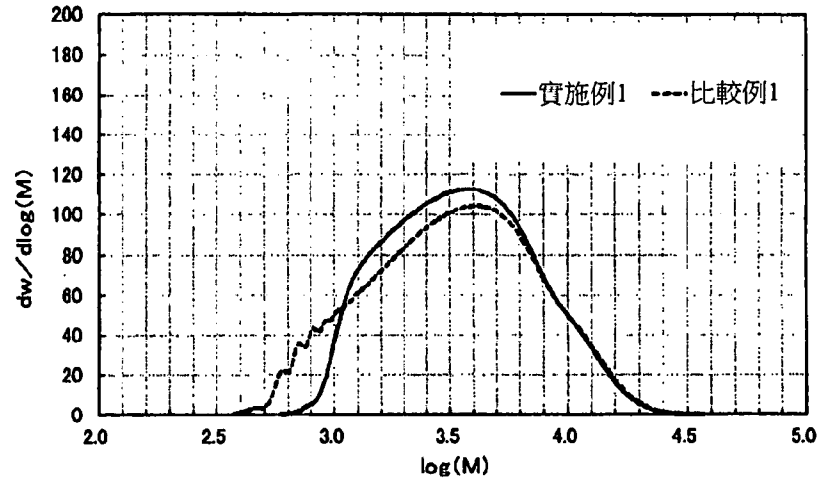
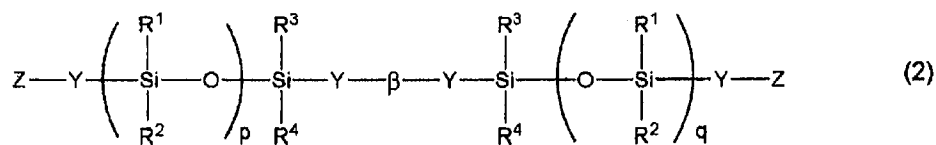
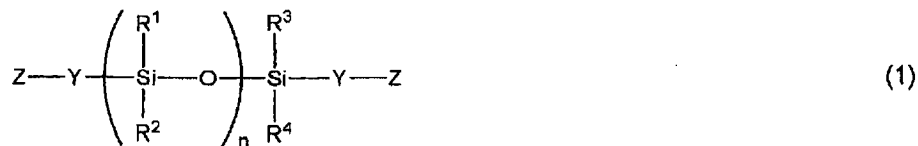


圖1

申請專利範圍

1. 一種聚有機矽氧烷，其以下述通式(1)或(2)所表示，且於利用以聚苯乙烯為換算基準之凝膠滲透層析法測得之橫軸為分子量M之對數值 $\log(M)$ 、縱軸為利用分子量之對數值 $\log(M)$ 將濃度分率w微分而得之 $dw/d\log(M)$ 的微分分子量分佈曲線中，於 $2.5 \leq \log(M) \leq 3.1$ 之範圍內將 $dw/d\log(M)$ 值積分而得之值相對於在 $\log(M)$ 之整個範圍內將 $dw/d\log(M)$ 值積分而得之值為0~10%，

[化1]



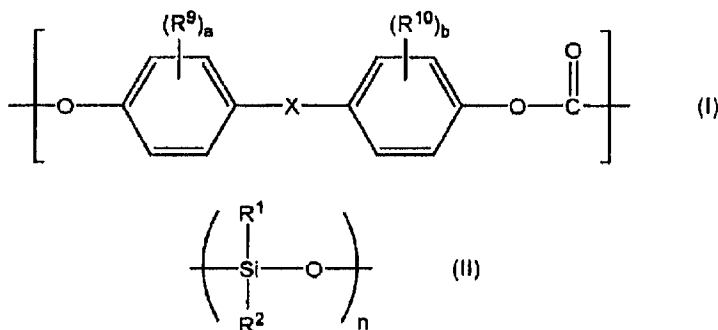
[式中， $R^1 \sim R^4$ 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、碳數1~6之烷基、碳數1~6之烷氧基或碳數6~12之芳基；Y表示 $-R^5O-$ 、 $-R^5COO-$ 、 $-R^5NH-$ 、 $-R^5NR^6-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-R^5COO-R^7-O-$ 或 $-R^5O-R^8-O-$ ，上述 R^5 表示單鏈、直鏈、支鏈或環狀伸烷基、芳基取代伸烷基、伸芳基、或者二伸芳基； R^6 表示烷基、烯基、芳基或芳烷基； R^7 表示二伸芳基； R^8 表示直鏈、支鏈或環狀伸烷基、或者二伸芳基；Z表示氫原子或鹵素原子； β 表示源自二異氰酸酯化合物之二價基、或源自二羧酸或者二羧酸之鹵化物之二價基；p與q之和為n，n表示平均重複數]。

2. 如請求項1之聚有機矽氧烷，其中於上述微分分子量分佈曲線中， $dw/d\log(M)$ 之值於 $3.3 \leq \log(M) \leq 3.9$ 之範圍內成為最大。
3. 如請求項1或2之聚有機矽氧烷，其平均鏈長為20~50。

4. 一種聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物之製造方法，其使用如請求項1至3中任一項之聚有機矽氧烷作為原料。
5. 一種聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物，其係含有包含下述通式(I)所表示之重複單元之聚碳酸酯嵌段(A)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(B)者，且

於上述聚有機矽氧烷嵌段(B)之利用以聚苯乙烯為換算基準之凝膠滲透層析法測得之橫軸為分子量M之對數值 $\log(M)$ 、縱軸為利用分子量之對數值 $\log(M)$ 將濃度分率w微分而得之 $dw/d\log(M)$ 的微分分子量分佈曲線中，於 $2.5 \leq \log(M) \leq 3.1$ 之範圍內將 $dw/d\log(M)$ 值積分而得之值相對於在 $\log(M)$ 之整個範圍內將 $dw/d\log(M)$ 值積分而得之值為0~10%，

[化2]



[式中， R^9 及 R^{10} 分別獨立地表示鹵素原子、碳數1~6之烷基或碳數1~6之烷氧基；X表示單鍵、碳數1~8之伸烷基、碳數2~8之亞烷基、碳數5~15之伸環烷基、碳數5~15之亞環烷基、第二基、碳數7~15之芳基伸烷基、碳數7~15之芳基亞烷基、-S-、-SO-、-SO₂-、-O-或-CO-；a及b分別獨立地表示0~4之整數；

R^1 及 R^2 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；平均重複數n為20

~ 50，表示聚有機矽氧烷嵌段中之矽氧烷重複單元之合計數]。

6. 如請求項5之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物，其中在上述聚有機矽氧烷嵌段(B)之微分分子量分佈曲線中， $dw/d\log(M)$ 之值於 $3.3 \leq \log(M) \leq 3.9$ 之範圍內成為最大。
7. 如請求項5或6之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物，其中上述聚有機矽氧烷嵌段(B)之平均鏈長為20~50。
8. 如請求項5或6之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物，其中上述聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物中之聚有機矽氧烷嵌段(B)之含量為0.5~20質量%。
9. 如請求項5或6之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物，其黏度平均分子量為12000~40000。
10. 一種成形體，其係使如請求項5至9中任一項之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物成形而成。