



(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 I618732 B

(45) 公告日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 21 日

(21) 申請案號：105144222 (22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 12 月 30 日
 (51) Int. Cl. : C08G77/04 (2006.01) C08G77/448 (2006.01)
 (30) 優先權：2016/01/07 南韓 10-2016-0002245
 2016/12/26 南韓 10-2016-0179495
 (71) 申請人：L G 化學股份有限公司 (南韓) LG CHEM, LTD. (KR)
 南韓
 (72) 發明人：朴正濬 PARK, JUNG JUN (KR)；黃英榮 HWANG, YOUNG YOUNG (KR)；潘亨
 旻 BAHN, HYONG MIN (KR)；李琪載 LEE, KI JAE (KR)；洪武鎬 HONG, MOO
 HO (KR)
 (74) 代理人：林志剛
 (56) 參考文獻：
 CN 103958573A
 審查人員：黃晟峰
 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：1 共 26 頁

(54) 名稱

新穎之聚有機矽氧烷，及使用彼製得之共聚碳酸酯

NOVEL POLYORGANOSILOXANE, AND COPOLYCARBONATE PREPARED BY USING THE SAME

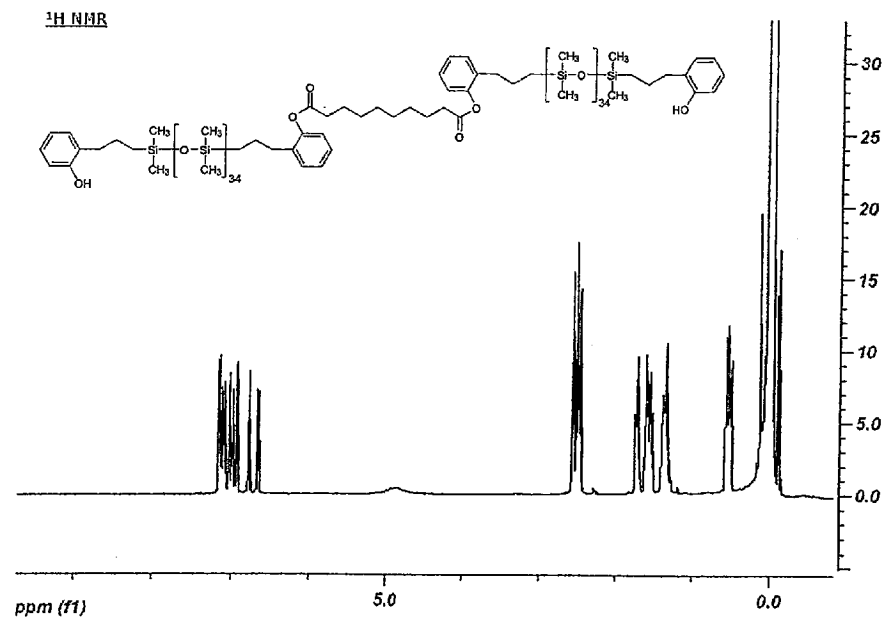
(57) 摘要

本發明關於能製造具有改良的硬度之共聚碳酸酯的新穎之聚有機矽氧烷，及使用彼所製造之共聚碳酸酯。根據本發明之新穎的聚有機矽氧烷可用作共聚碳酸酯之單體，且其可同時展現改良之硬度及化學抗性，並且因其式中所包括之伸烷基或異山梨醇酯衍生的結構而維持共聚碳酸酯的固有性質。

The present invention relates to a novel polyorganosiloxane capable of producing a copolycarbonate having improved hardness and to a copolycarbonate produced using the same. The novel polyorganosiloxane according to the present invention can be used as a monomer of a copolycarbonate, and it can exhibit improved hardness and chemical resistance simultaneously while maintaining the intrinsic properties of copolycarbonate due to the alkylene or isosorbide-derived structure included in the formula thereof.

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】(中文/英文)

新穎之聚有機矽氧烷，及使用彼製得之共聚碳酸酯

Novel polyorganosiloxane, and copolycarbonate prepared by using the same

相關申請案之相互引用

本申請案主張向韓國智慧財產局 (Korean Intellectual Property Office) 於 2016 年 1 月 7 日提出申請之韓國專利申請案 10-2016-0002245 號及於 2016 年 12 月 26 日提出申請之韓國專利申請案 10-2016-0179495 號之權益，該等申請案之揭示內容係整體以引用的方式併入本文。

【技術領域】

本發明關於能製造具有改良的硬度及化學抗性 (chemical resistance) 之共聚碳酸酯的新穎之聚有機矽氧烷，及使用彼所製造之共聚碳酸酯。

【先前技術】

聚有機矽氧烷 (polyorganosiloxane) (其為一種聚矽氧 (silicone)) 意指具有經有機基團取代之矽氧烷鍵聯 (siloxane linkage) 作為主鏈 (backbone) 的聚合物。舉例來說，其係藉由芳族二醇 (aromatic diol) (諸如雙酚

A (bisphenol A)) 與碳酸酯前驅物 (carbonate precursor) (諸如光氣 (phosgene)) 之聚縮作用 (polycondensation) 製備，其無色且無臭、氧化緩慢、即使在室溫下亦為安定之低過敏性絕緣體 (hypoallergenic insulator) ，以及係用於電器產品、電子產品、汽車、機械、藥物、化妝品、潤滑劑、黏著劑、墊片、塑料人造輔助物等。作為習知技術，韓國專利公開案 10-2002-0016922 號 (2002 年 3 月 6 日公開) 揭示三甲基矽基封端之聚有機矽氧烷可用作水膠隱形眼鏡之材料。

此外，其具有優異耐衝擊強度 (impact strength) 、尺寸穩定性 (dimensional stability) 、耐熱性及透明度，且係應用於廣泛領域諸如電器產品及電子產品之外部材料、汽車零件、建築材料、光學組件等。近來，為了將此等聚碳酸酯樹脂應用於更多領域，已進行許多嘗試藉由將二或多種具有彼此不同之結構的芳族二醇共聚合並將具有不同結構之單體引入聚碳酸酯之主鏈以獲得所希望物理性質。

尤其是，已進行將聚矽氧烷結構引入聚碳酸酯之主鏈的研究，但大部分該等技術具有生產成本高，以及若化學抗性或耐衝擊強度 (特別是在低溫之耐衝擊強度) 提高則透明度等反而降低，以及若改善透明度則化學抗性、耐衝擊強度等降低的缺點。

特別是，美國專利第 5,932,677 號揭示使用丁香酚-聚二甲基矽氧烷以改善低溫耐衝擊強度，及日本專利登記第

3,195,848 號建議烯丙苯酚-聚二甲基矽氧烷。

然而，隨著共聚碳酸酯之應用領域擴展，共聚碳酸酯之所需硬度逐漸提高。因此，需要發展具有能改善硬度同時維持共聚碳酸酯之固有物理性質的新穎結構之共聚碳酸酯。

對此，本案發明人已進行徹底研究以發展具有改良的硬度及化學抗性之共聚碳酸酯，並發現藉由將伸烷基（alkylene）或異山梨醇酯（isosorbide）引入如下述用作共聚碳酸酯之單體的聚有機矽氧烷結構，可同時改善硬度及化學抗性，並且維持共聚碳酸酯之固有物理性質，從而完成本發明。

【發明內容】

技術問題

本發明之一目的係提供能製造具有改良的硬度及化學抗性之共聚碳酸酯的新穎之聚有機矽氧烷以及其製備方法。

本發明另一目的係提供使用上述聚有機矽氧烷所製造之共聚碳酸酯及其製備方法。

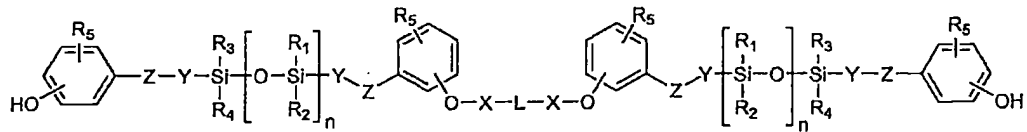
本發明另一目的係提供使用上述共聚碳酸酯所製造之模製物件（molded article）以及其製備方法。

技術方案

為了達成上述目的，本發明提供以下列化學式 1 表示

之聚有機矽氧烷。

[化學式 1]



在化學式 1 中，

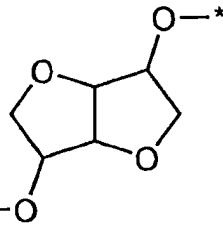
R_1 至 R_4 各自獨立地為氫；未經取代或經下列者取代之 C_{1-15} 烷基；氧呋基 (oxiranyl)、經氧呋基取代之 C_{1-10} 烷氧基、或 C_{6-20} 芳基；鹵素； C_{1-10} 烷氧基；烯丙基； C_{1-10} 鹵烷基；或 C_{6-20} 芳基，

各個 R_5 獨立地為氫、 C_{1-6} 烷基、鹵素、羥基、 C_{1-6} 烷氧基、或 C_{6-20} 芳基，

各個 X 獨立地為 $-CO-$ 、或 $-CO-(C_{6-10}$ 伸芳基) $-CO-$ ，

各個 Y 獨立地為 C_{1-10} 伸烷基，

各個 Z 獨立地為鍵、或 $-COO-$ ，



L 為 C_{1-10} 伸烷基、或 $*-O$ ，以及

各個 n 獨立地為 1 至 99 之整數。

以化學式 1 表示之聚有機矽氧烷係用作如稍後所述之共聚碳酸酯的單體，且其特徵在於能同時改善硬度及化學抗性，並且因上述式中所包括之伸烷基或異山梨醇酯衍生的結構 (L) 而維持共聚碳酸酯的延性 (ductility)。

較佳的， R_1 至 R_4 各自獨立地為氫、甲基、乙基、丙基、3-苯丙基 (3-phenylpropyl)、2-苯丙基、3-(氧呋基

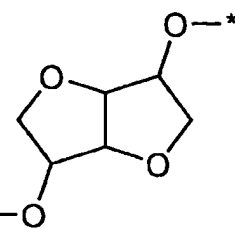
甲氧基) 丙基、氟基、氯基、溴基、碘基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、烯丙基、2,2,2-三氟乙基、3,3,3-三氟丙基、苯基、或萘基。又較佳的， R_1 至 R_4 各自獨立地為 C_{1-10} 烷基，更佳為 C_{1-6} 烷基，又更佳為 C_{1-3} 烷基，及最佳為甲基。

又較佳的， R_5 為 C_{1-4} 烷氧基，更佳為氫、或甲氧基。

又較佳的， X 為 $-\text{CO}-$ 、或 $-\text{CO}-$ (伸苯基) $-\text{CO}-$ 。

又較佳的， Y 為 C_{1-5} 伸烷基，更佳為伸丙基、伸丁基、伸異丁基、伸戊基、伸異戊基 (isopentylene)、或伸新戊基 (neopentylene)。

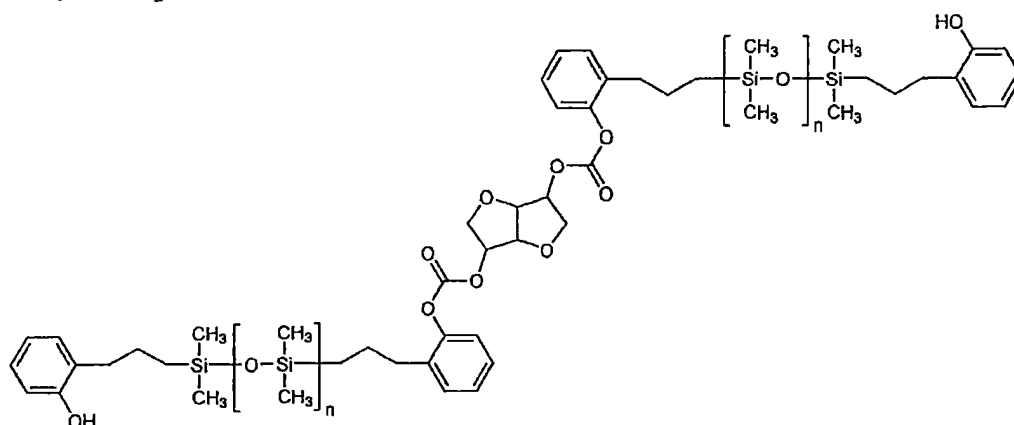
另外，當 Z 為 $-\text{COO}-$ 時，較佳為 Z 之羰基係鍵結至苯環。



另外， L 較佳為直鏈 C_{5-9} 伸烷基、或 $*-\text{O}$ 。更佳的， L 為直鏈 C_8 伸烷基。

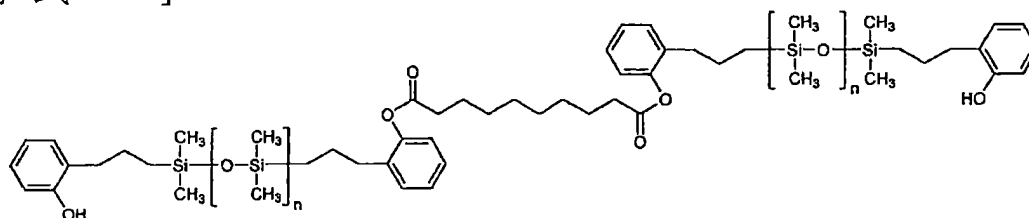
又更佳的，以化學式 1 表示之聚有機矽氧烷為以化學式 1-1 或 1-2 表示之化合物。

[化學式 1-1]



於化學式 1-1 中， n 係如前文所界定。

[化學式 1-2]

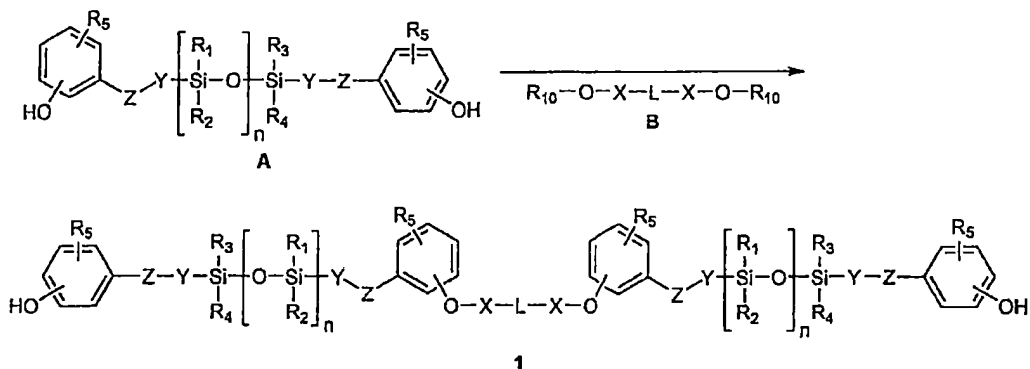


於化學式 1-2 中， n 係如前文所界定。

另外，聚有機矽氧烷具有較佳為 700 至 8000、更佳為 1500 至 3500 之重量平均分子量。又較佳的， n 為 1 至 99，更佳為 20 至 50。

此外，本發明提供用於製造以化學式 1 表示之聚有機矽氧烷的方法，其係如下列反應式 1 所示。

[反應式 1]

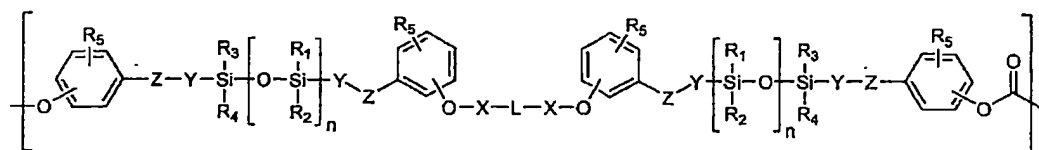


在反應式 1 中， R_1 至 R_5 、 X 、 Y 、 Z 、 L 及 n 係如化學式 1 中所界定， R_{10} 為羥基或鹵素，較佳為羥基或氯基。

上述反應為藉由使以化學式 A 表示之化合物與以化學式 B 表示之化合物反應來製造以化學式 1 表示之化合物的步驟。以化學式 A 表示之化合物對以化學式 B 表示之化合物的莫耳比較佳為 2:1 至 3:1。

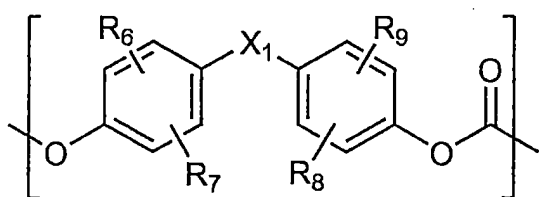
此外，本發明提供具有重量平均分子量為 1,000 至 100,000 g/mol 之共聚碳酸酯，其包含以下列化學式 2 表示之重複單元及以下列化學式 3 表示之重複單元。

[化學式 2]



在化學式 2 中， R_1 至 R_5 、 X 、 Y 、 Z 、 L 及 n 如化學式 1 中所界定，

[化學式 3]



在化學式 3 中，

R_6 至 R_9 各自獨立地為氫、 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 烷氧基、或鹵素，以及

X_1 為未經取代或經苯基取代之 C_{1-10} 伸烷基、未經取代或經 C_{1-10} 烷基取代之 C_{3-15} 伸環烷基 (C_{3-15} cycloalkylene)、O、S、SO、SO₂、或 CO。

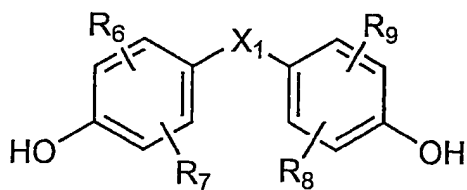
較佳的， R_6 至 R_9 各自獨立地為氫、甲基、氯基、或溴基。

又較佳的， X_1 為未經取代或經苯基取代之直鏈或支鏈 C_{1-10} 伸烷基，更佳為亞甲基、乙烷-1,1-二基 (ethane-1,1-diyl)、丙烷-2,2-二基 (propane-2,2-diyl)、丁烷-2,2-二基 (butane-2,2-diyl)、1-苯基乙烷-1,1-二基 (1-phenylethane-1,1-diyl)、或二苯基亞甲基 (diphenylmethylene)。又較佳的， X_1 為環己烷-1,1-二基 (cyclohexane-1,1-diyl)、O、S、SO、SO₂、或 CO。

共聚碳酸酯係藉由將以化學式 1 表示之聚有機矽氧烷、芳族二醇化合物及碳酸酯前驅物聚合 (polymerize) 來製備。如上述，聚有機矽氧烷之特徵在於能同時改善硬度及化學抗性，並且因以化學式 1 表示之聚有機矽氧烷中的伸烷基或異山梨醇酯衍生之結構而維持共聚碳酸酯的延性。

芳族二醇化合物為以下列化學式 4 表示之化合物，其對應於化學式 3。

[化學式 4]



在化學式 4 中， X_1 及 R_6 至 R_9 係如化學式 3 中所界定。

芳族二醇化合物之具體實例可包括雙（4-羥苯基）甲烷（bis（4-hydroxyphenyl）methane）、雙（4-羥苯基）醚（bis（4-hydroxyphenyl）ether）、雙（4-羥苯基）磺（bis（4-hydroxyphenyl）sulfone）、雙（4-羥苯基）亞磺（bis（4-hydroxyphenyl）sulfoxide）、雙（4-羥苯基）硫醚（bis（4-hydroxyphenyl）sulphide）、雙（4-羥苯基）酮（bis（4-hydroxyphenyl）ketone）、1,1-雙（4-羥苯基）乙烷、2,2-雙（4-羥苯基）丙烷（雙酚 A）、2,2-雙（4-羥苯基）丁烷、1,1-雙（4-羥苯基）環己烷（雙酚 Z）、2,2-雙（4-羥基-3,5-二溴苯基）丙烷、2,2-雙（4-羥基-3,5-二氯苯基）丙烷、2,2-雙（4-羥基-3-溴苯基）丙烷、2,2-雙（4-羥基-3-氯苯基）丙烷、2,2-雙（4-羥基-3-甲基苯基）丙烷、2,2-雙（4-羥基-3,5-二甲基苯基）丙烷、或 1,1-雙（4-羥苯基）-1-苯乙烷（1,1-bis（4-hydroxyphenyl）-1-phenylethane）。較佳的，該芳族二醇化合物為 2,2-雙（4-羥苯基）丙烷（雙酚 A）。

碳酸酯前驅物用以鍵聯以化學式 1 表示之化合物與以化學式 4 表示之化合物，且其具體實例可包括光氣

(phosgene) 、 三 光 氣 (triphosgene) 、 雙 光 氣 (diphosgene) 、 溴 光 氣 (bromophosgene) 、 碳 酸 二 甲 酯 、 碳 酸 二 乙 酯 、 碳 酸 二 丁 酯 、 碳 酸 二 環 己 酯 、 碳 酸 二 苯 酯 (diphenyl carbonate) 、 碳 酸 二 苄 酯 (ditolyl carbonate) 、 碳 酸 雙 (氯 苯 基) 酯 (bis (chlorophenyl) carbonate) 、 碳 酸 間 - 甲 苯 酚 酯 (m-cresyl carbonate) 、 碳 酸 二 萘 酯 、 碳 酸 雙 (二 苯 基) 酯 (bis (diphenyl) carbonate) 、 或 雙 鹵 代 甲 酸 酯 (bishaloformate) 。 較 佳 的 ， 碳 酸 酯 前 驅 物 為 光 氣 。

此外，本發明提供製備共聚碳酸酯之方法，其包含將以化學式 1 表示之聚有機矽氧烷、芳族二醇化合物、及碳酸酯前驅物聚合 (polymerize) 。

較佳的，芳族二醇化合物及碳酸酯前驅物之用量可，以 100 重量份之以化學式 1 表示之聚有機矽氧烷計，為 0.1 至 20 重量份，更佳為 0.1 至 10 重量份。

聚合作用 (polymerization) 較佳係藉由界面聚合 (interfacial polymerization) 進行，及在該界面聚合期間的聚合反應可在常壓及低溫下，且分子量之調整容易。

較佳係聚合溫度為 0°C 至 40°C 及反應時間為 10 分鐘至 5 小時。此外，較佳係反應期間 pH 維持為至少 9、或至少 11。

可用於聚合作用之溶劑無特別限制，只要其為此技術領域用於聚碳酸酯的聚合作用之溶劑即可，例如，可使用鹵化烴 (halogenated hydrocarbon) ， 諸如二氯甲烷及氯

苯。

此外，聚合作用較佳係在酸黏合劑 (acid binder) 存在下進行，該酸黏合劑之實例可包括鹼金屬氫氧化物，諸如氫氧化鈉或氫氧化鉀；或胺化合物，諸如吡啶。

此外，為了在聚合期間調整共聚碳酸酯之分子量，聚合作用較佳係在分子量調節劑 (molecular weight regulator) 存在下進行。作為分子量調節劑，可使用 C₁₋₂₀ 烷基酚，其具體實例包括對第三丁基酚 (p-tert-butylphenol)、對苧基酚 (p-cumylphenol)、癸基酚、十二基酚、十四基酚、十六基酚、十八基酚、二十基酚、二十二基酚、及三十基酚。分子量調節劑可在聚合作用引發之前、在聚合作用引發期間、或在聚合作用引發之後添加。上述分子量調節劑的含量，以 100 重量份之芳族二醇化合物計，為例如 0.01 重量份或更多、0.1 重量份或更多、或 1 重量份或更多；以及 10 重量份或更少、6 重量份或更少、或 5 重量份或更少。在該範圍內，可獲得所需之分子量。

此外，為了加速聚合反應，可進一步使用反應催速劑 (reaction accelerator)，例如三級胺化合物諸如三乙胺、溴化四正丁銨及溴化四正丁鎘 (tetra-n-butylphosphonium bromide)，或四級銨化合物，或四級鎘化合物 (quaternary phosphonium compound)。

此外，本發明提供使用上述共聚碳酸酯所製造之模製物件 (molded article)。如上述，本發明之模製物件同時

展現提高之硬度及化學抗性，並且因以化學式 1 表示之聚有機矽氧烷中的伸烷基或異山梨醇酯衍生之結構而維持共聚碳酸酯的延性，其應用領域從而比使用本技術領域中先前所用的共聚碳酸酯製造之模製物件更廣。

除了根據本發明之共聚碳酸酯之外，上述模製物件可另外包括選自由下列所組成之群組的一或多者：抗氧化劑、塑化劑、抗靜電劑、成核劑 (nucleating agent)、阻燃劑、潤滑劑、耐衝擊性強化劑 (impact reinforcing agent)、螢光增白劑、紫外線吸收劑、顏料及染料。

用於製備該物件之方法可包括例如下列步驟：使用混合機混合根據本發明之共聚碳酸酯與其他添加劑、用擠出機 (extruder) 將混合物擠製成形 (extrusion-molding) 以製造丸粒 (pellet)、乾燥該丸粒、然後以射出成形機 (injection molding machine) 射出經乾燥之丸粒。

有利效果

根據本發明之新穎的聚有機矽氧烷可用作共聚碳酸酯之單體，且其可同時展現改良之硬度及化學抗性，並且因其式中所包括之伸烷基或異山梨醇酯衍生的結構而維持共聚碳酸酯的固有性質。

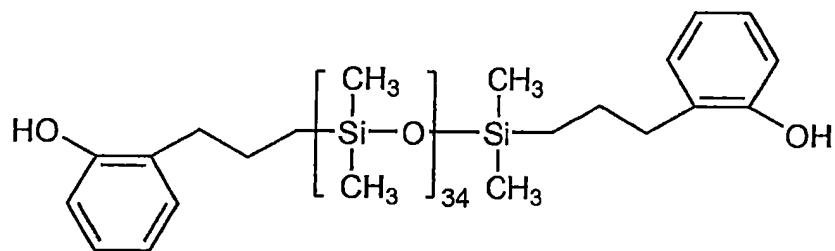
【圖式簡單說明】

圖 1 顯示根據本發明之一實例的聚有機矽氧烷之 NMR 資料。

【實施方式】

下文呈現較佳實例以協助理解本發明。然而，該等實例僅供舉例說明目的，且無意限制本發明之範圍。

製備實例 1：製備 AP-PDMS

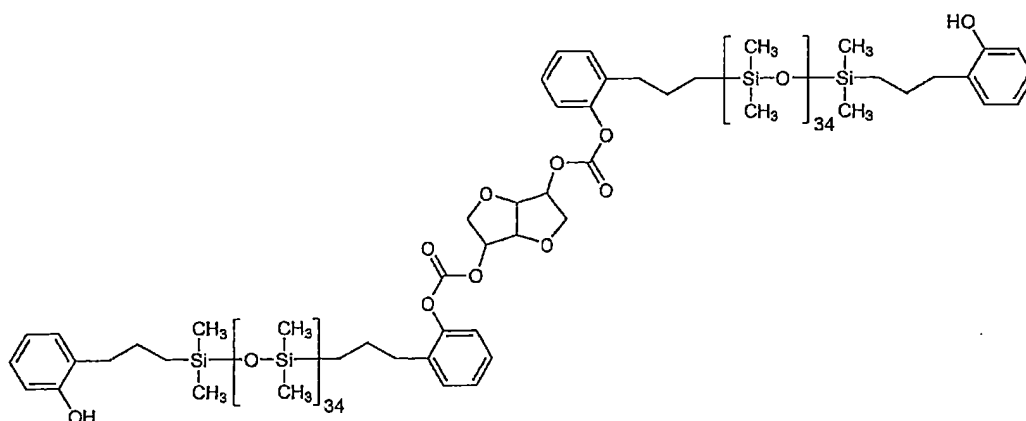


混合 47.60 g (160 mmol) 之八甲基環四矽氧烷 (octamethylcyclotetrasiloxane) 與 2.40 g (17.8 mmol) 之四甲基二矽氧烷 (tetramethyldisiloxane)。然後將該混合物與 1 重量份之酸性黏土 (DC-A3) (相對於 100 重量份之八甲基環四矽氧烷) 一起置於 3L 燒瓶中，並在 60 °C 反應 4 小時。在該反應完成之後，用乙酸乙酯稀釋反應產物並使用矽藻土快速過濾。經由 ^1H NMR 確認時，如此獲得之末端未改質 (terminal-unmodified) 的聚有機矽氧烷之重複單元 (n) 為 34。

於所得之末端未改質的聚有機矽氧烷中，添加 4.81 g (35.9 mmol) 之 2-烯丙基苯酚 (2-allylphenol) 及 0.01 g (50 ppm) 之 Karstedt 氏鉑觸媒並在 90°C 反應 3 小時。在該反應完成之後，藉由在 120°C 及 1 托 (torr) 之條件下進行蒸發來移除未反應的矽氧烷。如此獲得之末端改質

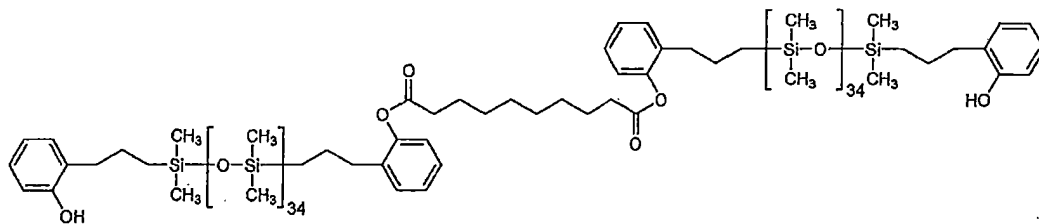
的聚有機矽氧烷 (terminal-modified polyorganosiloxane) 稱為 AP-PDMS ($n=34$)。AP-PDMS 為淺黃色油，及經由 ^1H NMR 使用 Varian 500MHz 確認時，重複單元 (n) 為 34，且不需要進一步純化。

製備實例 2：製備以化學式 1-1 表示之化合物



將 50 g 之異山梨醇酯 (isosorbide) (下文稱為 ISB) 添加至已添加有 400 mL 之二氯甲烷的可回流 (refluxable) 1000 mL 圓底燒瓶反應器，並在氮氣氛下攪拌該混合物。然後，於其中添加 80 g 之三乙胺。隨後，添加 65 g 之三苯膦 (triphenylphosphine)，混合物在室溫反應 10 分鐘至 3 小時。藉由使用過濾器移除三乙胺鹽，於其中添加 100 g 製備實例 1 中所製備之 AP-PDMS 並反應之。反應產物係用碳酸氫鈉處理，以蒸餾水清洗，並將 pH 調整至中性且使之在減壓下靜置一夜以製備以化學式 1-1 表示之化合物。

製備實例 3：製備以化學式 1-2 表示之化合物



將 200 mL 之氯仿添加至已添加有 10 g 製備實例 1 中所製備之 AP-PDMS 的 500 mL 圓底燒瓶反應器。然後，滴加 0.4 g 之癸二醯氯 (sebacoyl chloride) 並在回流下反應 2 小時。在該反應完成之後，清洗該反應混合物並中和以製備以化學式 1-2 表示之化合物。上述製備之化合物的 NMR 資料係示於圖 1。

實施例 1

將 1784 g 之水、385 g 之 NaOH 及 232 g 之 BPA (雙酚 A) 添加至聚合反應器，並在 N_2 氣氛下混合及溶解。於該混合物，添加 4.3 g 之 PTBP (對第三丁基酚) 及 6.57 g 在製備實例 3 中所製備的以化學式 1-2 表示之化合物 (藉由溶於 MC (二氯甲烷) 中)。其次，將 128 g 之 TPG (三光氣) 溶於 MC 中且在 pH 維持在 11 或更高時添加該混合物並反應 1 小時。在 10 分鐘後，添加 46 g 之三乙胺 (TEA) 以進行偶合反應 (coupling reaction)。在 1 小時又 20 分鐘之總反應時間之後，將 pH 降至 4，移除 TEA，並以蒸餾水清洗該反應混合物三次，且將所得聚合物之 pH 調整至中性，6 至 7。如此獲得之聚合物，以甲醇及己烷之混合溶液再沉澱 (re-precipitate)，然後在 120

°C 乾燥以獲得最終共聚碳酸酯。

實施例 2

以如實施例 1 相同之方式來製備共聚碳酸酯，但使用 13.14 g 於製備實例 3 所製備的以化學式 1-2 表示之化合物。

實施例 3

以如實施例 1 相同之方式來製備共聚碳酸酯，但使用 3.94 g 於製備實例 3 所製備的以化學式 1-2 表示之化合物。

實施例 4

以如實施例 1 相同之方式來製備共聚碳酸酯，但使用 1.31 g 於製備實例 3 所製備的以化學式 1-2 表示之化合物。

實施例 5

以如實施例 1 相同之方式來製備共聚碳酸酯，但使用 6.57 g 於製備實例 2 所製備的以化學式 1-1 表示之化合物。

對照實例

將 1784 g 之水、385 g 之 NaOH 及 232 g 之 BPA (雙

酚 A) 添加至聚合反應器，並在 N_2 氣氛下混合及溶解。於該混合物，添加 4.3 g 之 PTBP (對第三丁基酚) (藉由溶於 MC (二氯甲烷) 中)。其次，將 128 g 之 TPG (三光氣) 溶於 MC 中且在 pH 維持在 11 或更高時添加該混合物並反應 1 小時。在 10 分鐘後，添加 46 g 之 TEA (三乙胺) 以進行偶合反應。在 1 小時又 20 分鐘之總反應時間之後，將 pH 降至 4 以移除 TEA，並以蒸餾水清洗該反應產物三次，且將所得聚合物之 pH 調整至中性，6 至 7。如此獲得之聚合物，以甲醇及己烷之混合溶液再沉澱，然後在 120°C 乾燥以獲得最終共聚碳酸酯。

實驗實例

於實施例及對照實例中所製備之共聚碳酸酯的重量平均分子量係藉由 GPC 使用 PC 標準採用 Agilent 1200 系列測量。

此外，至於實施例及對照實例中所製備之 1 重量份的各共聚碳酸酯，於其中添加 0.050 重量份之參 (2,4-二-第三丁基苯基) 亞磷酸酯 (tris (2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite)、0.010 重量份之 3-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基) 丙酸十八酯 (octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate)、及 0.030 重量份之四硬脂酸新戊四醇酯 (pentaerythritol tetrastearate)，並使用配備通氣孔 (vent) 之 $\Phi 30\text{mm}$ 雙螺桿擠出機 (twin-screw extruder) 將所得混合物製粒，並使用射出成形機 N-20C

(JSW, Ltd.) 在 300°C 之機筒溫度 (cylinder temperature) 及 90°C 之模具溫度 (mold temperature) 下射出成形 (injection-mold)，以製備所希望的試樣。以下列方式測定上述試樣之物理性質。

1) 鉛筆硬度 (Pencil hardness)：利用熱壓 (heating press) 擠壓丸粒，以製造 10×10 之試樣，並使用鉛筆硬度測試器 (500 g) 劃該試樣且以肉眼確認。

2) 玻璃轉化溫度 (Glass transition temperature) (T_g)：使用微差掃描熱量儀 (differential scanning calorimeter)，以 10°C/min 之升溫速率將溫度從 20°C 升高至 200°C，驟冷 (quench) 至 20°C，然後再次加熱至 200°C，從而測量玻璃轉化溫度。

3) 化學抗性 (Chemical resistance)：將艾氏衝擊試樣 (Izod impact specimen) 固定至小型機架 (jig) (應變 (strain) 48.5R)。將布 (長×寬=1 cm×0.5 cm) 置於該試樣上，並將 0.5 mL 之作為供測試化學抗性之溶劑的妮維雅防曬噴霧 (Nivea sunspay) 滴在該布上。然後，測量直到艾氏試樣 (Izod specimen) 龜裂及斷裂的時間以評估化學抗性。

結果係示於下表 1。

[表 1]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	對照實例
重量平均分子量 (g/mol)	31,500	31,500	31,500	31,500	31,500	31,500
鉛筆硬度	148.6	HB	2B	2B	B	2B
玻璃轉化溫度 (T _g , °C)	148.6	147.8	151.2	151.8	150.2	152.1
化學抗性 (秒)	1500	2500	1200	980	1400	600

公告本

發明摘要

※申請案號：105144222

※申請日：105年12月30日

※IPC分類：*C08G 77/04* (2006.01)
C08G 77/44B (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

新穎之聚有機矽氧烷，及使用彼製得之共聚碳酸酯

Novel polyorganosiloxane, and copolycarbonate prepared by using the same

【中文】

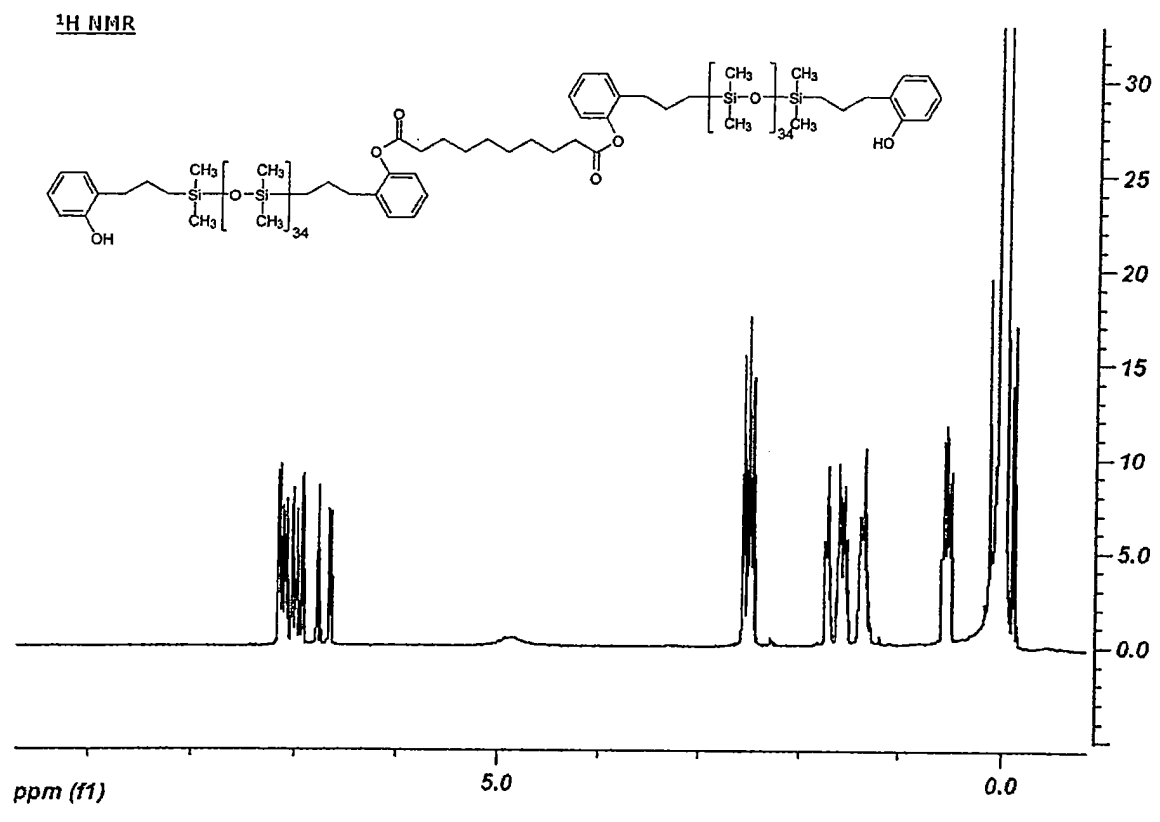
本發明關於能製造具有改良的硬度之共聚碳酸酯的新穎之聚有機矽氧烷，及使用彼所製造之共聚碳酸酯。根據本發明之新穎的聚有機矽氧烷可用作共聚碳酸酯之單體，且其可同時展現改良之硬度及化學抗性，並且因其式中所包括之伸烷基或異山梨醇酯衍生的結構而維持共聚碳酸酯的固有性質。

【英文】

The present invention relates to a novel polyorganosiloxane capable of producing a copolycarbonate having improved hardness and to a copolycarbonate produced using the same. The novel polyorganosiloxane according to the present invention can be used as a monomer of a copolycarbonate, and it can exhibit improved hardness and chemical resistance simultaneously while maintaining the intrinsic properties of copolycarbonate due to the alkylene or isosorbide-derived structure included in the formula thereof.

圖式

圖 1



【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

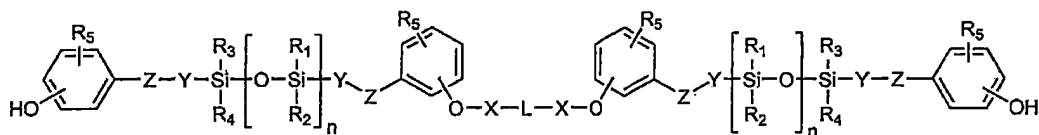
【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

申請專利範圍

1. 一種以下列化學式 1 表示之聚有機矽氧烷：

[化學式 1]



在化學式 1 中，

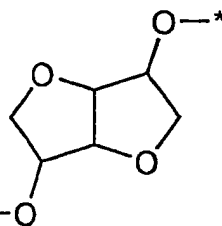
R_1 至 R_4 各自獨立地為氫；未經取代或經下列者取代之 C_{1-15} 烷基；氧呋基（oxiranyl）、經氧呋基取代之 C_{1-10} 烷氧基、或 C_{6-20} 芳基；鹵素； C_{1-10} 烷氧基；烯丙基； C_{1-10} 鹵烷基；或 C_{6-20} 芳基，

各個 R_5 獨立地為氫、 C_{1-6} 烷基、鹵素、羥基、 C_{1-6} 烷氧基、或 C_{6-20} 芳基，

各個 X 獨立地為 $-CO-$ 、或 $-CO-$ （ C_{6-10} 伸芳基） $-CO-$ ，

各個 Y 獨立地為 C_{1-10} 伸烷基，

各個 Z 獨立地為單鍵、或 $-COO-$ ，



L 為直鏈 C_8 伸烷基、或 $*—O$ ，以及

各個 n 獨立地為 1 至 99 之整數。

2. 如申請專利範圍第 1 項之聚有機矽氧烷，其中， R_1 至 R_4 各自獨立地為氫、甲基、乙基、丙基、3-苯丙基、2-苯丙基、3-（氧呋基甲氧基）丙基、氟基、氯基、溴基、碘基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、烯丙基、2,2,2-

三氟乙基、3,3,3-三氟丙基、苯基、或萘基。

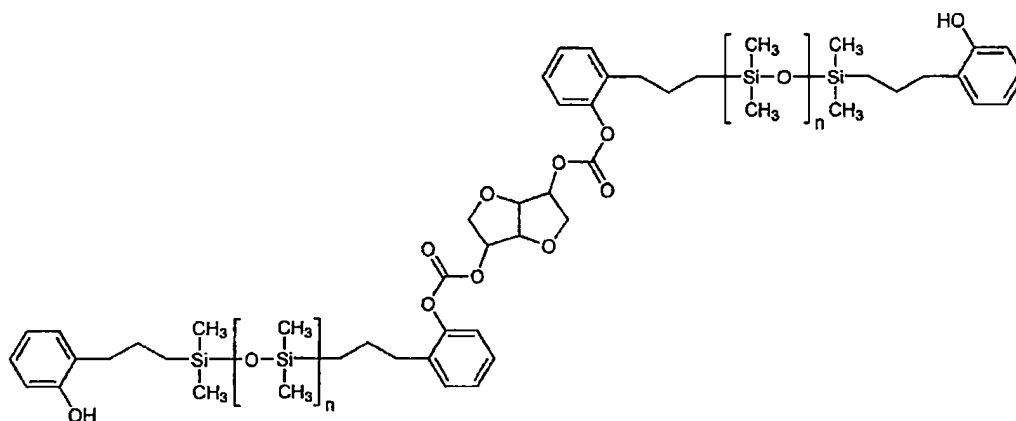
3. 如申請專利範圍第 1 項之聚有機矽氧烷，其中， R_5 為氫、或 C_{1-4} 烷氧基。

4. 如申請專利範圍第 1 項之聚有機矽氧烷，其中， X 為 $-CO-$ 、或 $-CO-$ （伸苯基） $-CO-$ 。

5. 如申請專利範圍第 1 項之聚有機矽氧烷，其中， Y 為 C_{1-5} 伸烷基。

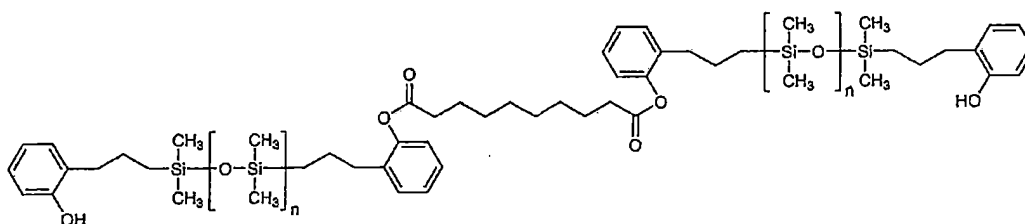
6. 如申請專利範圍第 1 項之聚有機矽氧烷，其中，以化學式 1 表示之聚有機矽氧烷為以化學式 1-1 或 1-2 表示之化合物：

[化學式 1-1]



於化學式 1-1 中， n 係如申請專利範圍第 1 項中所界定，

[化學式 1-2]



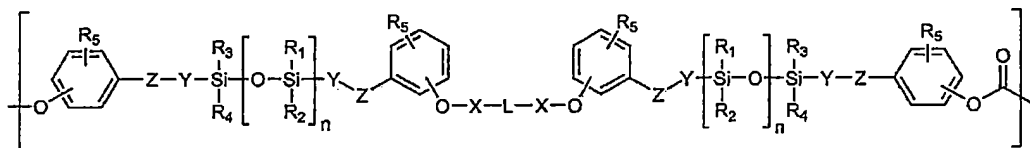
於化學式 1-2 中， n 係如申請專利範圍第 1 項中所界

定。

7. 如申請專利範圍第 1 項之聚有機矽氧烷，其中，該聚有機矽氧烷具有重量平均分子量為 700 至 8000。

8. 一種共聚碳酸酯，其具有重量平均分子量為 1,000 至 100,000 g/mol，其包含以下列化學式 2 表示的重複單元及以下列化學式 3 表示的重複單元：

[化學式 2]



在化學式 2 中，

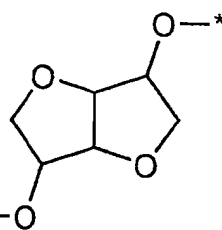
R_1 至 R_4 各自獨立地為氫；未經取代或經下列者取代之 C_{1-15} 烷基；氧烷基、經氧烷基取代之 C_{1-10} 烷氧基、或 C_{6-20} 芳基；鹵素； C_{1-10} 烷氧基；烯丙基； C_{1-10} 鹵烷基；或 C_{6-20} 芳基，

各個 R_5 獨立地為氫、 C_{1-6} 烷基、鹵素、羥基、 C_{1-6} 烷氧基、或 C_{6-20} 芳基，

各個 X 獨立地為 -CO-、或 -CO- (C_{6-10} 伸芳基) -CO-，

各個 Y 獨立地為 C_{1-10} 伸烷基，

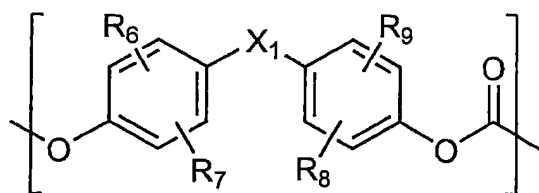
各個 Z 獨立地為單鍵、或 -COO-，



L 為直鏈 C_8 伸烷基、或 $*-O-$ ，以及

各個 n 獨立地為 1 至 99 之整數，

[化學式 3]



在化學式 3 中，

R_6 至 R_9 各自獨立地為氫、 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 烷氧基、或鹵素，以及

X_1 為未經取代或經苯基取代之 C_{1-10} 伸烷基、未經取代或經 C_{1-10} 烷基取代之 C_{3-15} 伸環烷基、O、S、SO、 SO_2 、或 CO。

9. 如申請專利範圍第 8 項之共聚碳酸酯，其中， X_1 為未經取代或經苯基取代之直鏈或支鏈 C_{1-10} 伸烷基、環己烷-1,1-二基、O、S、SO、 SO_2 、或 CO。

10. 如申請專利範圍第 8 項之共聚碳酸酯，其中， R_6 至 R_9 各自獨立地為氫、甲基、氨基、或溴基。

11. 一種模製物件，其係使用如申請專利範圍第 8 至 10 項中任一項之共聚碳酸酯製造。