

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)

聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物

POLYSILOXANE-POLYCARBONATE BLOCK

COCONDENSATES

【技術領域】

【0001】 本發明係關於聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物，其包含特定重排結構且具有改良流變性與熔融穩定性，及關於製自此等聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物的模製物和擠出物。

【先前技術】

【0002】 已知聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物在低溫衝擊強度或低溫切口衝擊強度、化學抗性與戶外耐候性、及老化性質與阻燃性方面具有良好性質。這些性質在一些情況下優於習知聚碳酸酯（雙酚A系均聚碳酸酯）。

【0003】 工業製備共縮合物係從單體著手，通常係透過界面法與光氣。又已知矽氧烷共縮合物可由使用碳酸二苯酯的熔融酯基轉移法製備。然這些方法的缺點為所用工業廠房係用於製備標準聚碳酸酯，是以廠房很大。由於產品體積小，在這些廠房中製備特定嵌段共縮合物經濟上往往不可行。再者，製備共縮合物所需的進料（如聚二甲基矽氧烷）會損害廠房，因其可能弄髒廠房或溶劑線路。此外，諸如光氣的有毒進料為製備所需，或是這些方法涉及高能需求。

【0004】 由界面法製備聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共聚物可從文獻得知，且例如描述於US-A 3 189 662、US-A 3 419 634、DE B 3 34 782和EP 122 535。

【0005】 以熔融酯基轉移法在存有催化劑下由雙酚、碳酸二芳酯和矽醇封端的聚矽氧烷製備聚矽氧烷碳酸酯嵌段共聚物描述於US 5 227 449。所用矽氧烷化合物為具矽醇端基的聚二苯基-或聚二甲基矽氧烷小聚合物。然已知相對於具矽醇端基的二苯基矽氧烷，具矽醇端基的二甲基矽氧烷在酸性或鹼性介質中更易隨鏈長縮短而自縮合，以致更難併入形成共聚物。此法形成的環狀矽氧烷仍留在聚合物中，且在電氣/電子領域應用中有異常破壞的影響。

【0006】 US 5 504 177描述透過熔融酯基轉移由碳酸酯封端的矽酮與雙酚和碳酸二芳酯製備嵌段共聚矽氧烷碳酸酯。由於矽氧烷與雙酚和碳酸二芳酯大不相容，故即使以熔融酯基轉移法，也極難使矽氧烷均質併入聚碳酸酯基質。另外，製備嵌段共縮合物必須從單體著手。

【0007】 這些方法的缺點為在合成矽酮-聚碳酸酯嵌段共聚物的至少一步驟中使用有機溶劑、使用光氣做為進料及/或共縮合物的品質不佳。更特別地，在界面法與特別係熔融酯基轉移法中，從單體著手合成共縮合物十分嚴苛。例如，在熔融方法中，需採取小相對負壓和低溫，以免汽化而移除單體。只有在已形成高莫耳質量寡聚物的下半反應階段中可採行低壓和高溫。此意味著反應需進行數個階段，故反應時間很長。另存在製造處理殘基留在共縮合物內的風險，例如低分子矽氧烷組分。

【0008】 已知分枝會影響聚碳酸酯的流變性。例如，支鏈聚碳

酸酯具有高結構黏度。此用於押製法，例如製造水瓶或多層薄片。製備支鏈聚碳酸酯為眾所周知並描述於EP 649724。除了利用界面法與光氣製造支鏈聚碳酸酯，以熔融酯基轉移法製備支鏈聚碳酸酯亦為眾所周知並描述於EP 2374829。這些方法係使用多官能基化合物來達成分枝，例如1,1,1-三(4-羥苯基)乙烷。有趣的是，缺陷結構也會造成分枝，但在處理期間對所得聚碳酸酯的流變性有不良影響（EP 2374829）。

【0009】 DE 19710081描述以熔融酯基轉移法由寡聚碳酸酯與特定羥芳基矽氧烷著手製備共縮合物的方法。本申請案亦描述寡聚碳酸酯的製備。然以工業規模製備較少量特定共縮合物製備用的寡聚碳酸酯非常昂貴又不方便。另外，所得材料不適用於製備共縮合物，因為高濃度的OH端基和其他雜質（如催化劑殘餘成分）會導致最終產品的顏色不佳。

【0010】 現今工業上，聚碳酸酯係製自單體，即低分子量雙酚和有機碳酸酯，例如碳酸二苯酯，其非常苛刻，且需在對應工業規模廠房中昂貴地合成標準聚碳酸酯或合成共聚碳酸酯。

【0011】 上述申請案無一敘述包含特定重排結構的聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物。另外，先前技術尚未描述衍生自市售聚碳酸酯與矽氧烷組分的含矽氧烷嵌段共縮合物具有大於3000克/莫耳的分子量且受剪切作用時展現高流動性。這些產品是有利的，因其製備既不需大型工業設施，例如用於界面聚縮法者，亦無有毒進料，例如光氣。

【0012】 故鑑於先前技術，待解問題為以具成本效益的方式提供含矽氧烷之聚碳酸酯嵌段共縮合物，其具有高流動性和高熔融穩

定性。

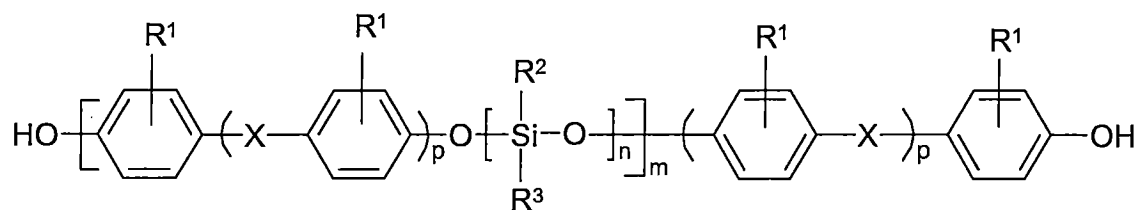
【發明內容】

【0013】 驚人地發現，含有特定重排結構的特定聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物展現上述正向特徵。另發現，這些共縮合物可由市售-聚碳酸酯製得且不使用光氣，但仍展現類似以已知界面法與光氣製得的含矽氧烷嵌段共縮合物的正向特徵。

【0014】 此尤其令人訝異，因為現今市售的含矽氧烷之聚碳酸酯共縮合物係由界面法與光氣製造，其可由一小部分未反應起始材料辨別，例如單體和矽氧烷組分。由於光氣的高反應性，起始材料差不多完全反應產生縮合產物。其餘副產物（如鹽類）則藉由洗滌幾乎完全移除，使共縮合產物得展現極佳熱穩定性。反之，根據本發明之聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物係由熔融酯基轉移法製備。因試劑的反應性較低，可萃取殘餘物很可能留在共縮合產物內。是以特別令人訝異的是，根據本發明之聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物具有高熔融穩定性，及僅含微量的可萃取矽氧烷組分。可萃取矽氧烷組分有利於形成型模污染物，以致不當影響製自聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物的模製物與擠出物的電性及/或表面性質。故期提供含有最少量可萃取矽氧烷組分的聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物。

【0015】 因此，本發明提供聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物，其衍生自

(A)至少一具式(1)經芳基封端的矽氧烷（矽氧烷組分），



(1)

其中

R^1 係 H、Cl、Br 或 C_1 至 C_4 -烷基，較佳為 H 或甲基，更佳為 H，

R^2 和 R^3 為相同或不同，且彼此個別選自芳基、 C_1 至 C_{10} -烷基和 C_1 至 C_{10} -烷芳基， R^2 和 R^3 較佳為甲基，

X 係單鍵、-CO-、-O-、 C_1 -至 C_6 -伸烷基、 C_2 至 C_5 -烷叉基、 C_5 至 C_{12} -環烷叉基或 C_6 至 C_{12} -亞芳基，其可選擇性融合到含雜原子的另外芳環，X 較佳為單鍵、 C_1 -至 C_5 -伸烷基、 C_2 至 C_5 -烷叉基、 C_5 至 C_{12} -環烷叉基、-O-或-CO-，X 更佳為單鍵、亞異丙基、 C_5 至 C_{12} -環烷叉基或氧，最佳為亞異丙基，

n 係 1 至 500，較佳為 10 至 400，更佳為 10 至 100，最佳為 20 至 60，

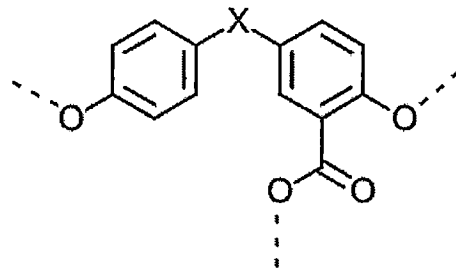
m 係 1 至 10，較佳為 1 至 6，更佳為 2 至 5，及

p 係 0 或 1，較佳為 0；及

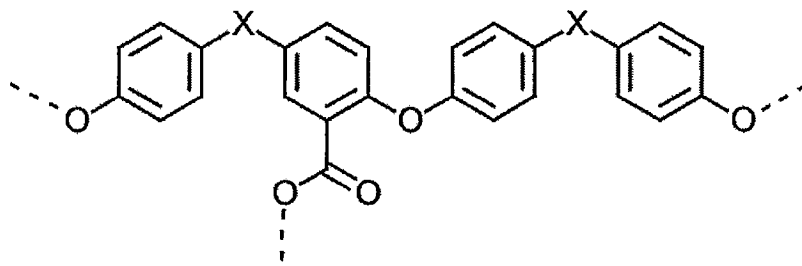
$n \times m$ 較佳為 12 至 400，更佳為 15 至 200；

(B) 至少一聚碳酸酯，

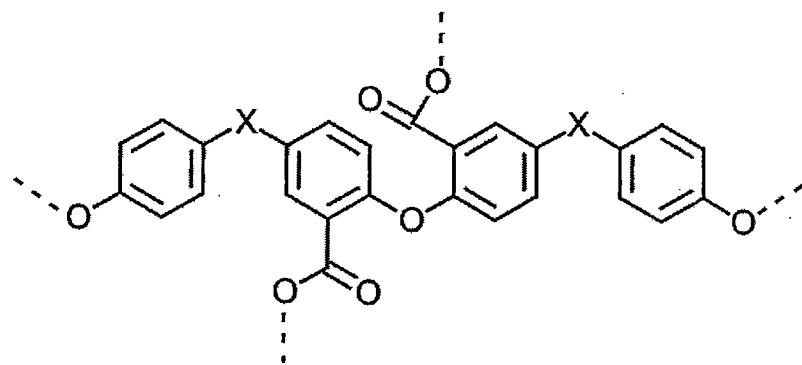
其中聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物含有至少一、較佳為一個以上的下列結構(I)至(IV)：



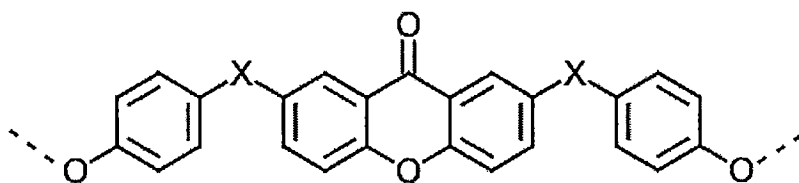
(I)



(II)



(III)



(IV)

其中

苯基環為未取代或被C₁至C₈-烷基及/或鹵素個別單-或雙取代，

較佳為C₁至C₄-烷基，更佳為甲基，

X係單鍵、C₁-至C₆-伸烷基、C₂至C₅-烷叉基或C₅至C₆-環烷叉基，較佳為單鍵或C₁-至C₄-伸烷基，更佳為亞異丙基，

結構單元(I)至(IV)中的連結號”---“各自為羧酸酯基的各個部分；

其中結構單元(I)至(IV)的總量為60至1500 ppm，較佳為70至1200 ppm，更佳為80至850 ppm（水解後測定，以聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物為基準）。

【0016】 結構單元(I)、(II)、(III)及/或(IV)生成於聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物的聚合物鏈中，較佳於衍生自聚碳酸酯（組分B）的聚合物鏈部分。

【0017】 較佳地，根據本發明之聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物的相對溶液黏度為1.26至1.40，更佳為1.27至1.38，特佳為1.28至1.35，並利用烏氏黏度計(Ubbelohde viscosimeter)，以25℃、在濃度為5克/升的二氯甲烷中測定。

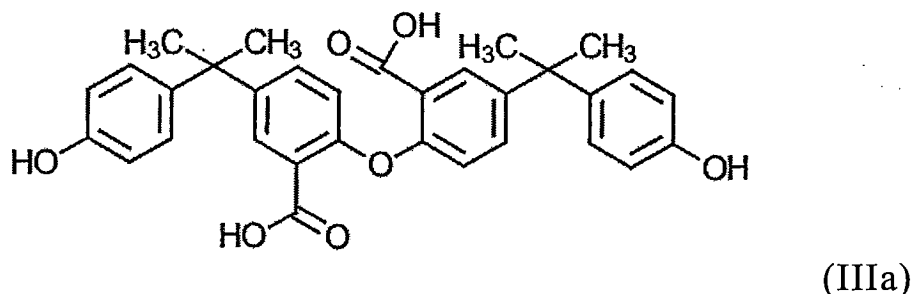
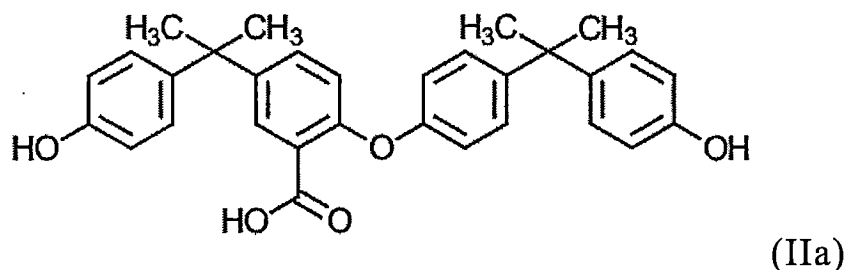
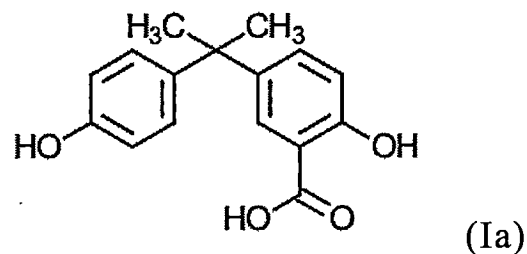
【0018】 較佳地，根據本發明之聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物的重量平均分子量為26000至40000克/莫耳，更佳為27000至38000克/莫耳，最佳為28000至35000克/莫耳，並藉由利用烏氏黏度計，以25℃、在濃度為5克/升的二氯甲烷中測量相對溶液黏度而測定。

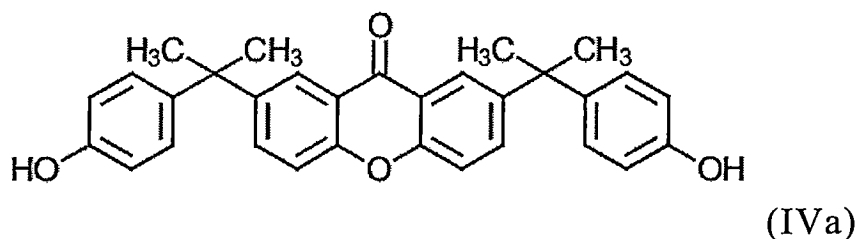
【0019】 在一較佳具體實例中，根據本發明之聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物的鈉含量按聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物總重量計為至少50 ppb，較佳為至少80 ppb，更佳為至少100 ppb，特別係至少150 ppb。在一較佳具體實例中，根據本發明之聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物的鈉含量按聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物總重量計為0.1 ppm至1000 ppm，較佳為0.2-100 ppm，更佳為0.3-10

ppm，特別係0.4-5 ppm。共縮合物的鈉含量例如利用具火燄原子化的原子吸收光譜測定。

【0020】 所述重排結構可以不同相對量與比率存在。其量可由聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物完全水解測定。

【0021】 為測定重排結構量，乃使特定聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物完全水解及形成具式(Ia)至(IVa)的對應分解產物，其量以HPLC測定（此達成方式如下：利用甲氧鈉，在回流下使聚碳酸酯樣品水解。對應溶液經酸化並濃縮至乾燥。使乾燥殘餘物溶於乙腈，及以具UV偵測的HPLC測定式(Ia)至(IVa)酚系化合物。）





【0022】 較佳地，式(Ia)化合物的釋出量按聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物計為20-800 ppm，更佳為25-700 ppm，特佳為30-500 ppm。

【0023】 較佳地，式(IIa)化合物的釋出量按聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物計為0（即低於10 ppm的偵測極限）至100 ppm，更佳為0-80 ppm，特佳為0-50 ppm。

【0024】 較佳地，式(IIIa)化合物的釋出量按聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物計為10-800 ppm，更佳為10-700 ppm，又更佳為20-600 ppm，最佳為30-350 ppm。

【0025】 較佳地，式(IVa)化合物的釋出量按聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物計為0（即低於10 ppm的偵測極限）至300 ppm，更佳為10-250 ppm，最佳為20-200 ppm。

【0026】 為簡化起見，具式(I)至(IV)的結構量等於式(Ia)至(IVa)化合物各自的釋出量。

【0027】 在本發明內文中，”C₁-C₄-烷基”例如為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、二級丁基、叔丁基；”C₁-C₆-烷基”例如另為正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、新戊基、1-乙基丙基、環己基、環戊基、正己基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、2,3-

二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基或1-乙基-2-甲基丙基；”C₁-C₁₀-烷基”例如另為正庚基與正辛基、頻哪基（pinacyl）、金剛烷基、異構孟基、正壬基、正癸基；”C₁-C₃₄-烷基”例如另為正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十六烷基或正十八烷基。此同樣適用如在芳烷基或烷芳基、烷苯基或烷羰基基團中的對應烷基基團。在對應羧烷基或芳烷基或烷芳基基團中的亞芳基基團例如為對應上述烷基基團的亞芳基基團。

【0028】 “芳基”係具6至34個骨骼碳原子的碳環芳族基團。此同樣適用烷芳基基團的芳族部分（亦稱作芳烷基基團）和更複雜官能基的芳基成分，例如芳羰基基團。

【0029】 “C₆-C₃₄-芳基”的實例為苯基、鄰-、對-、間-甲苯基、萘基、菲基、蒽基或芴基。

【0030】 “烷芳基”或”芳烷基”在各例中個別為上述直鏈、環狀、支鏈或非支鏈烷基基團，其可單獨、多重或完全被上述芳基基團取代。

【0031】 以上僅為舉例說明，而無限定之意。

【0032】 在本發明內文中，除非另行指明，否則ppm和ppb據悉意指重量份。

【0033】 以工業規模製備含結構元件(I)至(IV)的聚碳酸酯原則上已知且例如描述於DE 102008019503。

【0034】 在本發明內文中，聚碳酸酯係均聚碳酸酯和共聚碳酸酯。

【0035】 較佳地，聚碳酸酯的重量平均分子量為16000至28000

克/莫耳，更佳為17000至27000克/莫耳，特佳為18000至26500克/莫耳，此係利用膠透層析與BPA（雙酚A）標準測定，且酚系OH基量為250 ppm至1000 ppm，較佳為300-900 ppm，更佳為350-800 ppm。

【0036】 在一較佳具體實例中，聚碳酸酯的相對溶液黏度（相對黏度）為1.16至1.30，較佳為1.17至1.28，更佳為1.18至1.27，並利用烏氏黏度計，以25℃、在濃度為5克/升的二氯甲烷中測定。

【0037】 製備聚碳酸酯的較佳模式包括以已知熔融酯基轉移法製得的聚酯碳酸酯。

【0038】 根據本發明，適用聚碳酸酯中的部分碳酸酯基可被芳族二羧酸酯基取代，較佳為多達80莫耳%，更佳為20莫耳%至多達50莫耳%。含有碳酸之酸基與芳族二羧酸之酸基併入分子鏈的聚酯碳酸酯確切的說係芳族聚酯碳酸酯。簡化起見，本申請案乃將其概括在熱塑芳族聚碳酸酯總稱內。

【0039】 聚碳酸酯可以已知方式由二酚、碳酸衍生物、選擇性鏈終止劑和選擇性分枝劑製得，並用芳族二羧酸或二羧酸衍生物取代部分碳酸衍生物，以製備聚酯碳酸酯，根據芳族聚碳酸酯中待取代的碳酸酯結構單元，特別係用芳族二羧酸酯結構單元取代。

【0040】 聚碳酸酯製備一例可參照「Schnell, “Chemistry and Physics of Polycarbonates”, Polymer Reviews, Volume 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964」。

【0041】 先前技術已多次描述適於製備聚碳酸酯的二酚。

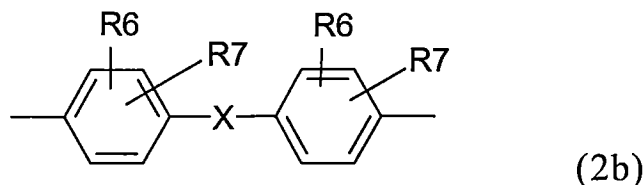
【0042】 較佳地，根據本發明，聚碳酸酯和聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物含有衍生自式(2a)二酚的結構：



其中

Z係具6至30個碳原子的芳族殘基，其含有一或更多選擇性取代之芳環，其中芳環可由脂族殘基或烷芳基或雜原子橋連接。

【0043】 在一較佳具體實例中，Z係具式(2b)的殘基：



其中

R^6 和 R^7 彼此個別為H、 C_1 - C_{18} -烷基、 C_1 - C_{18} -烷氧基、鹵素（如Cl或Br）或選擇性取代之芳基或芳烷基，較佳為H或 C_1 - C_{12} -烷基，更佳為H或 C_1 - C_8 -烷基，最佳為H或甲基，及

X係單鍵、-CO-、-O-、 C_1 -至 C_6 -伸烷基、 C_2 至 C_5 -烷叉基、 C_5 至 C_{12} -環烷叉基或 C_6 至 C_{12} -亞芳基，其可選擇性融合到含雜原子的另外芳環，X較佳為單鍵、 C_1 -至 C_5 -伸烷基、 C_2 至 C_5 -烷叉基、 C_5 至 C_{12} -環烷叉基、-O-或-CO-，X更佳為單鍵、亞異丙基、 C_5 至 C_{12} -環烷叉基或氧，最佳為亞異丙基。

【0044】 適合的式(2a)二酚例如為對苯二酚、間苯二酚、二羥基聯苯、雙(羥苯基)烷烴、雙(羥苯基)硫化物、雙(羥苯基)醚、雙(羥苯基)酮、雙(羥苯基)砜、雙(羥苯基)亞砜、 α, α' -雙(羥苯基)二異丙基苯和其烷化、環烷化與環鹵化合物。

【0045】 式(2a)二酚較佳為4,4'-二羥基聯苯、2,2-雙(4-羥苯基)-1-苯基丙烷、1,1-雙(4-羥苯基)苯基乙烷、2,2-雙(4-羥苯基)丙烷、2,4-雙(4-羥苯基)-2-甲基丁烷、1,3-雙[2-(4-羥苯基)-2-丙基]苯（雙酚M）、2,2-雙(3-甲基-4-羥苯基)丙烷、雙(3,5-二甲基-4-羥苯基)甲烷、

2,2-雙(3,5-二甲基-4-羥苯基)丙烷、雙(3,5-二甲基-4-羥苯基)醚、2,4-雙(3,5-二甲基-4-羥苯基)-2-甲基丁烷和1,3-雙[2-(3,5-二甲基-4-羥苯基)-2-丙基]苯。

【0046】 式(2a)二酚更佳為4,4'-二羥基聯苯、1,1-雙(4-羥苯基)苯基乙烷和2,2-雙(4-羥苯基)丙烷、2,2-雙(3,5-二甲基-4-羥苯基)丙烷。上述和其他適合的二羥芳基化合物例如描述於DE-A 3 832 396、FR-A 1 561 518、「H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964, p. 28 ff.; p.102 ff.」和「D.G. Legrand, J.T. Bendler, Handbook of Polycarbonate Science and Technology, Marcel Dekker New York 2000, p. 72 ff.」。

【0047】 在均聚碳酸酯的情況下，只使用一種二酚；在共聚碳酸酯的情況下，則使用多種二元；應理解所用二酚和加入合成的所有其他化學品與助劑可能遭源自自身合成、搬運及儲存的雜質污染，但仍期以最乾淨的原料作業。

【0048】 可特意以控制方式使用少量的鏈終止劑和分枝劑來改質聚碳酸酯。適合鏈終止劑和分枝劑可從文獻得知。一些例如描述於DE-A 38 33 953。所用鏈終止劑較佳為苯酚或烷基酚，特別係苯酚、對叔丁基酚、異辛基酚、對異丙苯基酚、其氯碳酸酸酯或單羧酸的酸氯化物或鏈終止劑混合物。鏈終止劑較佳為苯酚、對異丙苯基酚、異辛基酚、對叔丁基酚，特別係苯酚。

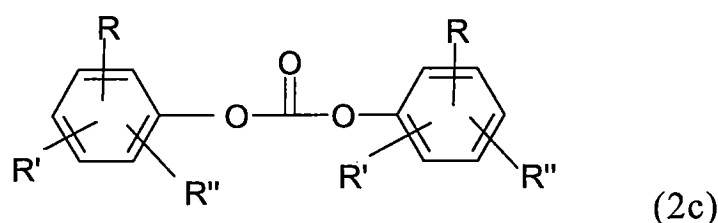
【0049】 適合做為分枝劑的化合物實例為具至少三個、較佳為三或四個羥基的芳族或脂族化合物。具三或三個以上酚系羥基的特別適合實例為間苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羥苯基)庚-2-烯、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羥苯基)庚烷、1,3,5-三(4-羥苯基)苯、1,1,1-三(4-

經苯基)乙烷、三(4-經苯基)苯基甲烷、2,2-雙[4,4-雙(4-經苯基)環己基]丙烷、2,4-雙(4-經苯基異丙基)苯酚、四(4-經苯基)甲烷。

【0050】 適合做為分枝劑的其他三官能基化合物實例為2,4-二經基苯甲酸、對稱苯三甲酸、氰尿鹽氮和3,3-雙(3-甲基-4-經苯基)-2-側氧-2,3-二氫吡啶。

【0051】 分枝劑以3,3-雙(3-甲基-4-經苯基)-2-側氧-2,3-二氫吡啶和1,1,1-三(4-經苯基)乙烷尤佳。

【0052】 在熔融酯基轉移中，適合與二經芳基化合物反應的碳酸二芳酯為具式(2c)者：



其中

R、R'和R''為相同或不同，且個別為氫、直鏈或支鏈的C₁-C₃₄-烷基、C₇-C₃₄-烷芳基或C₆-C₃₄-芳基，

R亦可為-COO-R'''，其中R'''係氫、直鏈或支鏈C₁-C₃₄-烷基、C₇-C₃₄-烷芳基或C₆-C₃₄-芳基。

【0053】 碳酸二芳酯較佳例如為碳酸二苯酯、甲基苯基碳酸苯酯與二(甲基苯基)碳酸酯、4-乙基苯基碳酸苯酯、二(4-乙基苯基)碳酸酯、4-正丙基苯基碳酸苯酯、二(4-正丙基苯基)碳酸酯、4-異丙基苯基碳酸苯酯、二(4-異丙基苯基)碳酸酯、4-正丁基苯基碳酸苯酯、二(4-正丁基苯基)碳酸酯、4-異丁基苯基碳酸苯酯、二(4-異丁基苯基)碳酸酯、4-叔丁基苯基碳酸苯酯、二(4-叔丁基苯基)碳酸酯、4-

正戊基苯基碳酸苯酯、二(4-正戊基苯基)碳酸酯、4-正己基苯基碳酸苯酯、二(4-正己基苯基)碳酸酯、4-異辛基苯基碳酸苯酯、二(4-異辛基苯基)碳酸酯、4-正壬基苯基碳酸苯酯、二(4-正壬基苯基)碳酸酯、4-環己基苯基碳酸苯酯、二(4-環己基苯基)碳酸酯、4-(1-甲基-1-苯基乙基)苯基碳酸苯酯、二[4-(1-甲基-1-苯基乙基)苯基]碳酸酯、聯苯-4-基碳酸苯酯、二(聯苯-4-基)碳酸酯、4-(1-萘基)苯基碳酸苯酯、4-(2-萘基)苯基碳酸苯酯、二[4-(1-萘基)苯基]碳酸酯、二[4-(2-萘基)苯基]碳酸酯、4-苯氧基苯基碳酸苯酯、二(4-苯氧基苯基)碳酸酯、3-十五烷基苯基碳酸苯酯、二(3-十五烷基苯基)碳酸酯、4-三苯甲基苯基碳酸苯酯、二(4-三苯甲基苯基)碳酸酯、(水楊酸甲酯)碳酸苯酯、二(水楊酸甲酯)碳酸酯、(水楊酸乙酯)碳酸苯酯、二(水楊酸乙酯)碳酸酯、(水楊酸正丙酯)碳酸苯酯、二(水楊酸正丙酯)碳酸酯、(水楊酸異丙酯)碳酸苯酯、二(水楊酸異丙酯)碳酸酯、(水楊酸正丁酯)碳酸苯酯、二(水楊酸正丁酯)碳酸酯、(水楊酸異丁酯)碳酸苯酯、二(水楊酸異丁酯)碳酸酯、(水楊酸叔丁酯)碳酸苯酯、二(水楊酸叔丁酯)碳酸酯、二(水楊酸苯酯)碳酸酯和二(水楊酸苄酯)碳酸酯。

【0054】 二芳基化合物較佳為碳酸二苯酯、4-叔丁基苯基碳酸苯酯、二(4-叔丁基苯基)碳酸酯、聯苯-4-基碳酸苯酯、二(聯苯-4-基)碳酸酯、4-(1-甲基-1-苯基乙基)苯基碳酸苯酯、二[4-(1-甲基-1-苯基乙基)苯基]碳酸酯和二(水楊酸甲酯)碳酸酯。

【0055】 極佳為碳酸二苯酯。

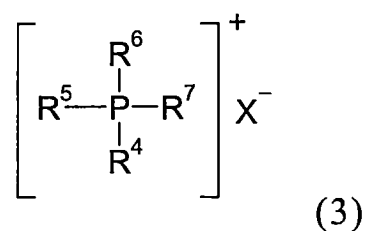
【0056】 可使用任一碳酸二芳酯或其他不同碳酸二芳酯。

【0057】 碳酸二芳酯亦可偕同從其製備的殘餘單羥芳基化合物含量使用。殘餘單羥芳基化合物含量可多達20重量%，較佳為多

達10重量%，更佳為多達5重量%，最佳為多達2重量%。

【0058】 按二羥芳基化合物計，每莫耳二羥芳基化合物通常使用1.02至1.30莫耳的碳酸二芳酯，較佳為1.04至1.25莫耳，更佳為1.045至1.22莫耳，最佳為1.05至1.20莫耳。亦可使用上述碳酸二芳酯混合物，在此情況下，上述每莫耳二羥芳基化合物的莫耳數與碳酸二芳酯混合物的總量有關。

【0059】 用於熔融酯基轉移法以製備聚碳酸酯的催化劑可為文獻已知的鹼催化劑，例如鹼金屬與鹼土金屬氫氧化物和氧化物及/或鎘鹽，例如鉍或鎘鹽。較佳為使用鎘鹽合成，更佳為鎘鹽。鎘鹽例如為具式(3)者：



其中

R^{4-7} 為相同或不同且選擇性被 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -芳基、 $\text{C}_7\text{-C}_{15}$ -芳烷基或 $\text{C}_5\text{-C}_6$ -環烷基取代，較佳為甲基或 $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -芳基，更佳為甲基或苯基，及

X係選自由氫氧根、硫酸根、硫酸氫根、碳酸氫根、碳酸根、鹵化物（較佳為氯化物）和具式 $-\text{OR}^8$ 的烷氧化物或芳氧化物所組成群組的陰離子，其中 R^8 選擇性被 $\text{C}_1\text{-C}_{14}$ -芳基、 $\text{C}_7\text{-C}_{15}$ -芳烷基、 $\text{C}_5\text{-C}_6$ -環烷基或 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基取代，較佳為苯基。

【0060】 催化劑更佳為四苯基氯化鎘、四苯基氫氧化鎘和四苯基苯酚化鎘，又以四苯基苯酚化鎘尤佳。

【0061】 催化劑用量按每莫耳二羥芳基化合物計較佳為 10^{-8} 至 10^{-3} 莫耳，更佳為 10^{-7} 至 10^{-4} 莫耳。

【0062】 亦可視情況使用催化劑，以提高聚縮合速度。

【0063】 這些例如為鹼金屬與鹼土金屬的鹼鹽，例如鋰、鈉和鉀的氫氧化物、選擇性取代之 C_1 - C_{10} -烷氧化物和 C_6 - C_{14} -芳氧化物，較佳為鈉的氫氧化物、選擇性取代之 C_1 - C_{10} -烷氧化物或 C_6 - C_{14} -芳氧化物。更佳為氫氧化鈉、苯酚化鈉或2,2-雙(4-羥苯基)丙烷二鈉鹽。

【0064】 若鹼金屬或鹼土金屬離子以鹽類形式供應，則如以原子吸收光譜測定的鹼金屬或鹼土金屬離子量為佔形成聚碳酸酯的1-500 ppb，較佳為5-300 ppb，最佳為5-200 ppb。然在根據本發明方法的一較佳具體實例中，不使用鹼金屬鹽。

【0065】 聚碳酸酯合成的性能可為連續或批式。

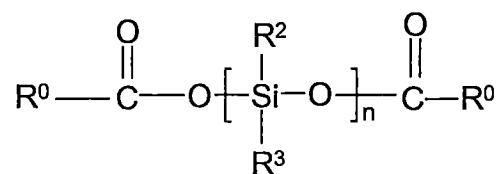
【0066】 又較佳為帶有酚端基的聚碳酸酯（苯基封端之聚碳酸酯）。

【0067】 在一特定具體實例中，使用含水量為0.01-0.40重量%的聚碳酸酯，較佳為0.05-0.35重量%。

【0068】 矽氧烷組分的重量平均分子量較佳為3000至20000克/莫耳，此係利用膠透層析與BPA(雙酚A)標準測定，且以3500-15000克/莫耳尤佳。

【0069】 更佳為使用羥芳基封端之式(1)矽氧烷做為矽氧烷組分，其中 R^2 和 R^3 基團均為甲基， R^1 基團係氫， p 係0。

【0070】 式(1)矽氧烷的製備方法包括以下步驟：使式(4)直鏈 α,ω -雙醯氧基-聚二烷基矽氧烷與具至少二酚系羥基的至少一芳族化合物反應，其中式(4)為：



(4)

其中

R^0 係芳基、 C_1 - C_{10} -烷基或 C_1 - C_{10} -烷芳基，

R^2 和 R^3 為相同或不同，且彼此個別選自芳基、 C_1 至 C_{10} -烷基和 C_1 至 C_{10} -烷芳基， R^2 和 R^3 較佳均為甲基，及

n 係1至500，較佳為10至400，更佳為10至100，最佳為20至60。

【0071】 式(4)化合物與芳族化合物係按芳族化合物中的酚系經基與式(4)化合物中的醯氧基比率小於2.0的莫耳比反應。

【0072】 在一特佳具體實例中，具至少二酚系經基的芳族化合物為雙酚系化合物或其經基寡聚物。

【0073】 式(1)矽氧烷較佳係在惰性溶劑中進行製備，其較佳選自芳族烴（如甲苯、二甲苯、氯苯等）和極性有機酸（如乙酸和其他 C_3 至 C_6 之有機羧酸）。反應可在存有催化劑下進行，其較佳選自有機酸金屬鹽，例如乙酸鈉或鉀。也可使用催化矽氧烷縮合反應領域已知的其他催化劑。

【0074】 較佳地，根據本發明之聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物衍生自包含式(1)矽氧烷組分與聚碳酸酯的組成物，在各例中，其按所用聚碳酸酯計含有0.5-50重量%的矽氧烷組分，更佳為1-40重量%，特佳為2-20重量%，最佳為2.5-10重量%，特別係2.5重量%至7.5重量%。

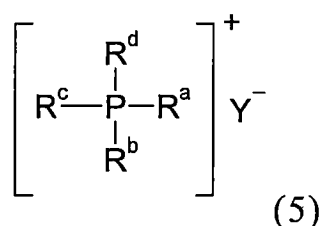
【0075】 較佳地，根據本發明之聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合

物可以280℃至400℃的溫度，較佳為300℃至390℃，更佳為320℃至380℃，最佳為330℃至370℃，及0.001毫巴至50毫巴的壓力，較佳為0.005毫巴至40毫巴，特佳為0.02-30毫巴，最佳為0.03-5毫巴，且最好在存有催化劑下，使組分(A)與組分(B)在熔體中反應而得。

【0076】 較佳為利用催化劑使聚碳酸酯與矽氧烷反應。原則上，亦可在無催化劑下進行，但在此情況下，可能需要較高溫度和較長滯留時間。

【0077】 適合的催化劑例如為四烷基銨催化劑、例如四甲基氫氧化銨、四甲基乙酸銨、四甲基氟化銨、四甲基四苯基硼酸銨、二甲基二苯基氫氧化銨、四乙基氫氧化銨、十六烷基三甲基四苯基硼酸銨和十六烷基三甲基苯酚化銨。

【0078】 特別適合的催化劑為具式(5)的磷催化劑：



其中 R^a 、 R^b 、 R^c 和 R^d 可為相同或不同的 C_1 - C_{10} -烷基、 C_6 - C_{14} -芳基、 C_7 - C_{15} -芳烷基或 C_5 - C_6 -環烷基，較佳為甲基或 C_6 - C_{14} -芳基，更佳為甲基或苯基， Y^- 係陰離子，例如氫氧根、硫酸根、硫酸氫根、碳酸氫根、碳酸根或鹵化物（較佳為鹵化物）或式-OR^e的烷氧化物或芳氧化物，其中 R^e 為 C_6 - C_{14} -芳基、 C_7 - C_{15} -芳烷基或 C_5 - C_6 -環烷基，較佳為苯基。

【0079】 催化劑更佳為四苯基氯化磷、四苯基氫氧化磷和四苯基苯酚化磷，又以四苯基苯酚化磷尤佳。

【0080】 催化劑用量較佳為佔整體組成物的0.0001-1.0重量%，更佳為0.001-0.5重量%，特佳為0.005-0.3重量%，最佳為0.01-0.15重量%。

【0081】 催化劑可單獨或混合使用，並可加入物質中或做為溶液，例如加在水或苯酚中（如和苯酚一起當作共催化劑）。

【0082】 根據本發明，適於製備共縮合物的催化劑如上所述，其可利用具適合聚碳酸酯的母料（特別係上述本發明聚碳酸酯）引入反應，或可個別或額外加入。

【0083】 催化劑可單獨或混合使用，並可加入物質中或做為溶液，例如加在水或苯酚中。

【0084】 在一較佳具體實例中，式(1)矽氧烷與聚碳酸酯的反應係在存有至少一有機或無機酸鹽下進行，其 pK_A 值為3至7（25℃）。適合酸包括羧酸，較佳為 C_2 - C_{22} -羧酸，例如乙酸、丙酸、油酸、硬脂酸、月桂酸、苯甲酸、4-甲氧基苯甲酸、3-甲基苯甲酸、4-叔丁基苯甲酸、對-甲苯乙酸、4-羥基苯甲酸與水楊酸、聚羧酸偏酯（如丁二酸單酯）、磷酸偏酯（如單或二有機磷酸酯）、支鏈脂族羧酸，例如2,2-二甲基丙酸、2,2-二甲基丁酸、2,2-二甲基戊酸和2-乙基己酸。

【0085】 除了式(5)催化劑，最好還使用有機或無機鹽；在此具體實例中，有機或無機鹽當作共催化劑。

【0086】 較佳地，有機或無機鹽選自由鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽、四級銨鹽和四級鏽鹽所組成的群組。可用四級銨鹽為選自四正丁基銨、四苯基銨、四苄基銨和十六烷基三甲基銨鹽。可用四級鏽鹽為選自四正丁基鏽、四苯基鏽、四苄基鏽和十六烷基三甲基鏽鹽。

更佳為鹼金屬鹽和鹼土金屬鹽。

【0087】 可用有機與無機鹽係或衍生自碳酸氫鈉、碳酸氫鉀、碳酸氫鋰、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸鋰、乙酸鈉、乙酸鉀、乙酸鋰、硬脂酸鈉、硬脂酸鉀、硬脂酸鋰、油酸鈉、油酸鋰、油酸鉀、苯甲酸鈉、苯甲酸鉀、苯甲酸鋰、雙酚A的二鈉、二鉀與二鋰鹽。另外，鹽類可包括碳酸氫鈣、碳酸氫鋇、碳酸氫鎂、碳酸氫鋇、碳酸鈣、碳酸鋇、碳酸鎂、碳酸鋇、乙酸鈣、乙酸鋇、乙酸鎂、乙酸鋇、硬脂酸鈣、硬脂酸鋇、硬脂酸鎂、硬脂酸鋇和各自的油酸鹽。這些鹽類可單獨或結合使用。

【0088】 在一特佳具體實例中，鹽類選自由羧酸的鹼金屬鹽和鎂鹽所組成的群組。

【0089】 在一較佳具體實例中，鹽類衍生自羧酸。

【0090】 有機或無機鹽用量按矽氧烷與有機或無機鹽的總重量計較佳為0.5-1000 ppm，更佳為1-100 ppm，最佳為1-10 ppm。有機或無機鹽用量按矽氧烷、聚碳酸酯與有機或無機鹽的總重量計較佳為0.0005至5毫莫耳/公斤，更佳為0.001至1毫莫耳/公斤，最佳為0.001至0.5毫莫耳/公斤。

【0091】 在一較佳具體實例中，有機或無機鹽係鈉鹽，較佳為羧酸鈉鹽，且用量較佳為使所得聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物的鈉含量按聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物總重量計為至少50 ppb，較佳為至少80 ppb，更佳為至少100 ppb，特別係至少150 ppb。

【0092】 在一較佳具體實例中，有機或無機鹽係鈉鹽，較佳為羧酸鈉鹽，且用量較佳為使所得聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物的鈉含量按聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物總重量計為0.1 ppm至

1000 ppm，較佳為0.2-100 ppm，更佳為0.3-10 ppm，特別係0.4-5 ppm。共縮合物的鈉含量例如利用具火燄原子化的原子吸收光譜測定。

【0093】 有機或無機鹽可單獨或混合使用，並可加入物質中或做為溶液。在一較佳具體實例中，無機或有機鹽以含矽氧烷與有機或無機鹽的混合物形式加入。較佳地，混合物係藉由混合矽氧烷與有機或無機鹽和具多達30個（較佳為多達20個）碳原子與至少一雜原子（較佳選自O、N和S）的一或更多選擇性極性有機化合物，及視情況加熱混合物達如50℃至300℃，直到變澄清，接著冷卻至室溫而得。可在把混合物加至聚碳酸酯之前或之後，移除極性有機化合物，較佳為利用蒸餾。

【0094】 適合的極性有機化合物選自由有機酮、酯和醇所組成的群組，又以醇尤佳，特別係具多達20個碳原子的一級醇，例如1-辛醇、1-癸醇、2-乙基己醇、1-十二烷醇、1,2-辛二醇、苶醇、乙基己基甘油和油醯基醇。較佳地，極性有機化合物的沸點低於300℃（在1.013巴下）。

【0095】 根據本發明製備嵌段共縮合物的方法可在如攪拌槽、薄膜蒸發器、攪拌槽串級、擠出機、捏合機和簡易盤反應器中連續或批式進行。進料可摻合在一起，並一開始就熔融。此外，進料也可分別加入。例如，用於本發明的聚碳酸酯可先熔融，用於本發明的矽氧烷組分則稍後加入。此達成方式例如為使用適當泵計量液體或透過顆粒灑在聚碳酸酯上。催化劑可在任何時候以游離形式或母料形式加入，較佳係在反應開始時或熔融後。熔融可在空氣中進行，但較佳為保護氣體氛圍，例如氮或氬，或較佳係在減壓下。

【0096】 反應係在上述特定溫度和壓力下進行。較佳為剪切反應混合物。此可藉由在槽中快速攪拌或使用適當混合元件達成，例如靜態混合器、擠出機螺桿上的混合元件等。多樣混合優於少樣混合。反應係以有效移除低分子量成分的方式進行，例如水、苯酚、直鏈與環狀低分子量矽氧烷、碳酸二苯酯、雙酚A和雙酚A寡聚物(寡聚碳酸酯)。

【0097】 反應物較佳係在減壓下熔融。根據廠房構造，可於熔融階段施加大氣壓，較佳為輕度真空，即小於200毫巴的絕對壓力，更佳為100-200毫巴，最佳為小於100毫巴。然反應物亦可在標準壓力下熔融，較佳係在保護氣體氛圍中，例如氮。熔融較佳係在250℃至400℃的溫度範圍進行，更佳為280℃至380℃，最佳為300℃至360℃。反應或縮合階段可應用上述溫度和壓力。

【0098】 若可，則直接抽伸熔體成型及隨後粒化或使用出料擠出機或齒輪泵而在空氣或液體中（通常係水）抽伸成型，以獲得顆粒。若採用擠出機，可視情況使用靜態混合器或利用擠出機中的側擠出機，將添加劑加到擠出機上游熔體。

【0099】 根據本發明之聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物可加入添加劑及/或填料與增強物。添加劑用量較佳為0重量%至5.0重量%，更佳為0重量%至2.0重量%，最佳為0重量%至1.0重量%。添加劑係標準聚合物添加劑，其例如描述於EP-A 0 839 623、WO-A 96/15102、EP A 0 500 496或「“Plastics Additives Handbook”, Hans Zweifel, 5th Edition 2000, Hanser Verlag, Munich: flame retardants, UV stabilizers, gamma stabilizers, antistats, optical brighteners, flow improvers, thermal stabilizers, inorganic pigments, demoulding agents

or processing aids」。填料及/或增強物的用量可為0重量%至50重量%，較佳為0重量%至20重量%，更佳為0重量%至12重量%，特別係0重量%至9重量%。

【0100】 添加劑、填料及/或增強物可個別或以任何預定混合物或複數個不同混合物形式加至聚合物熔體，添加劑特別可在聚合物絕熱過程中直接供應（如透過側邊單元，例如側擠出機）做為純物質或聚碳酸酯母料，或在顆粒熔化後的化合步驟。添加劑或其混合物可以固體形式（即粉末或熔體）加至聚合物熔體。另一計量添加方法係使用母料或添加劑母料混合物或添加劑混合物。

【0101】 再者，可提供根據本發明之聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物熱穩定劑或處理穩定劑。特別適合的係亞磷酸酯、膦酸酯和膦。實例為亞磷酸三苯酯、二苯基烷基亞磷酸酯、苯基二烷基酯亞磷酸、三(壬基苯基)亞磷酸酯、亞磷酸三月桂酯、十八烷基亞磷酸酯、二硬脂基季戊四醇二亞磷酸酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亞磷酸酯、二異癸基季戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,4-二異丙苯基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、二異癸基季戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,4,6-三(叔丁基苯基))季戊四醇二亞磷酸酯、三硬脂基山梨醇三亞磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)4,4'-聯伸苯基二亞膦酸酯、6-異辛氧-2,4,8,10-四叔丁基-12H-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧雜磷八環、雙(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)亞磷酸甲酯、雙(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)亞磷酸乙酯、6-氟-2,4,8,10-四叔丁基-12-甲基二苯并[d,g]-1,3,2-二氧雜磷八環、2,2',2''-氨基-[三乙基三(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-聯苯-2,2'-二

基)亞磷酸酯]、2-乙基己基(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-聯苯-2,2'-二基)亞磷酸酯、5-丁基-5-乙基-2-(2,4,6-三叔丁基苯氧基)-1,3,2-二氧雜磷烷、雙(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、三苯基膦(TPP)、三烷基苯基膦、雙聯苯基乙膦或三萘基膦。更佳為三苯基膦(TPP)、Irgafos® 168(三(2,4-二叔丁基苯基)亞磷酸酯)和三(壬基苯基)亞磷酸酯或其混合物。

【0102】 另可使用酚系抗氧化劑，例如烷化單酚，烷化硫烷基酚、氫醌和烷化氫醌。更佳為使用Irganox® 1010(季戊四醇-3-(4-羥基-3,5-二叔丁基苯基)丙酸酯；CAS：6683-19-8)和Irganox 1076®(2,6-二叔丁基-4-(十八烷羧基乙基)酚)。

【0103】 適合的UV吸收劑例如描述於EP 1 308 084 A1、DE 102007011069 A1和DE 10311063 A1。

【0104】 特別適合的紫外線吸收劑為羥基苯并三唑，例如2-(3',5'-雙(1,1-二甲基苄基)-2'-羥基苯基)苯并三唑(Tinuvin® 234, BASF SE, Ludwigshafen)、2-(2'-羥基-5'-叔辛基苯基)苯并三唑(Tinuvin® 329, BASF SE, Ludwigshafen)、2-(2'-羥基-3'-(2-丁基)-5'-叔丁基苯基)苯并三唑(Tinuvin® 350, BASF SE, Ludwigshafen)、雙(3-(2H-苯并三唑基)-2-羥基-5-叔辛基)甲烷(Tinuvin® 360, BASF SE, Ludwigshafen)、2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-己氧基苯酚(Tinuvin® 1577, BASF SE, Ludwigshafen)和2,4-二羥基二苯甲酮(Chimasorb® 22, BASF SE, Ludwigshafen)與2-羥基-4-辛氧基二苯甲酮(Chimassorb® 81, BASF SE, Ludwigshafen)、2-氰基-3,3-二苯基-2-丙烯酸、2,2-雙[(2-氰基-1-側氧-3,3-二苯基-2-丙烯基)氧基]甲基]-1,3-丙二基酯(9CI)(Uvinul®

3030, BASF AG, Ludwigshafen)、2-[2-羥基-4-(2-乙基己基)氧基]苯基-4,6-二(4-苯基)苯基-1,3,5-三嗪 (Tinuvin® 1600, BASF SE, Ludwigshafen) 或四乙基-2,2'-(1,4-伸苯基二亞甲基)雙丙二酸酯 (Hostavin® B-Cap, Clariant AG)。

【0105】 亦可使用紫外線吸收劑混合物。

【0106】 再者,可提供根據本發明之聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物脫模劑。特別適用本發明組成物的脫模劑為季戊四醇四硬脂酸酯 (PETS) 或甘油單硬脂酸酯 (GMS)。

【0107】 此外,根據本發明之嵌段共縮合物亦可加入其他聚合物,例如聚碳酸酯、聚酯碳酸酯、聚苯乙烯、苯乙烯共聚物、芳族聚酯,例如聚對苯二甲酸乙二酯 (PET)、PET-環己二甲醇共聚物 (PETG)、聚萘二甲酸乙二酯 (PEN)、聚對苯二甲酸丁酯 (PBT)、環狀聚烯烴、聚或共聚丙烯酸酯與聚或共聚丙烯酸甲酯,例如聚或共聚甲基丙烯酸甲酯 (如PMMA)、和與苯乙烯的共聚物,例如透明聚苯乙烯-丙烯腈 (PSAN)、橡膠改質乙烯基 (共) 聚合物,例如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、熱塑性聚氨酯、環烯烴系聚合物 (如TOPAS®, Ticona的商品)。

【0108】 根據本發明之嵌段共縮合物可以已知用於熱塑性聚碳酸酯的方式處理而得到任何預定模製物。

【0109】 在本文中,本發明共縮合物例如可由熱壓、抽伸成型、吹製成型、熱成型、擠出或射出成型轉化成產品、模製物或塑形物件。亦擬採用多層系統。此應用可同時或緊接在塑形基底結構之後,例如利用共擠出或多組分射出成型。然也可藉由如薄膜層疊或溶液塗佈而應用到預形基底結構。

【0110】 由基底層與選擇性頂層/多個選擇性頂層（多層系統）組成的片材或模製物可以（共）擠出、直接抽伸成型、直接塗佈、插入成型、薄膜插入成型或熟諳此技術者已知的其他適合方法製得。

【0111】 射出成型法為熟諳此技術者所知悉且例如描述於「“Handbuch Spritzgiessen”, Friedrich Johannaber/Walter Michaeli, Munich; Vienna: Hanser, 2001, ISBN 3-446-15632-1」或「“Anleitung zum Bau von Spritzgiesswerkzeugen”, Menges/Michaeli/Mohren, Munich; Vienna: Hanser, 1999, ISBN 3-446-21258-2」。

【0112】 押製法為熟諳此技術者所知悉，尤其係共擠出方面例如描述於EP-A 0 110 221、EP-A 0 110 238和EP-A 0 716 919。接頭與噴嘴處理細節可參見「Johannaber/Ast: “Kunststoff-Maschinenführer”, Hanser Verlag, 2000」和「Gesellschaft Kunststofftechnik: “Coextrudierte Folien and Platten: Zukunftsperspektiven, Anforderungen, Anlagen and Herstellung, Qualitätssicherung”, VDI-Verlag, 1990」。

【0113】 根據本發明之聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物可用於迄今已知使用的芳族聚碳酸酯及另需良好流動性結合改良脫模特性與在低溫下具高韌性與改良抗化學性的情況，以如製造大型外部汽車零件與室外用配電箱，及片材、腔板、電氣與電子零件和光學記憶體。例如，嵌段共縮合物可用於電腦殼體與多媒體殼體的IT部分、手機外殼和家用部分（如洗衣機）及運動部分（如頭盔用材料）。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0114】 本發明將以工作實施例詳述於後，所述測定方法用於本發明所有對應參數而無對立之處。

測定熔體體積流率 (MVR)：

【0115】 除非另述任何其他條件，否則依ISO 1133 (300℃；1.2公斤) 測定熔體體積流率 (MVR)。

測定溶液黏度 (相對黏度)：

【0116】 利用烏氏黏度計，以25℃、在濃度為5克/升的二氯甲烷中測定相對溶液黏度 ($\eta_{\text{相對}}$ ；亦稱作相對黏度)。

測定重排結構(Ia)至(IVa)：

【0117】 利用甲氧鈉，在回流下使樣品水解。對應溶液經酸化並濃縮至乾燥。使乾燥殘餘物溶於乙腈，及以具UV偵測的HPLC測定式(Ia)至(IVa)酚系化合物。利用核磁共振光譜 (NMR)，明確特性化結構(Ia)至(IVa)。

測定流動性：

【0118】 利用錐板黏度計測量在低剪切率與高剪切率下的熔體黏度，藉以測定流動性。

【0119】 利用Physica UDS 200旋轉/振盪流變儀和錐板幾何形狀，測定熔體黏度。錐角為2度，錐體直徑為25毫米 (MK 216)。使用汽化殘餘物時，先在真空乾燥箱中乾燥樣品，接著以230℃熱壓壓製成薄膜。

【0120】 按10 K間隔記錄在300℃至260℃溫度範圍內的複數剪切模量 $G^*=G'+iG''$ 的等溫頻譜。故溫度係逐步降低10 K。測量10%

變形。在各例中，記錄在75-0.08赫茲範圍的光譜（20個測量點）。
使用材料：

【0121】 PC1：具端基之酚系直鏈雙酚A聚碳酸酯，其溶液黏度為1.205，熔體體積流率（MVR）為59立方公分/10分鐘（依ISO 1033，在300℃與1.2公斤負載下測量）。聚碳酸酯不含任何添加劑，例如UV穩定劑、脫模劑或熱穩定劑。以DE 102008019503所述熔融酯基轉移法製備聚碳酸酯。

【0122】 PC2：依據DE 19710081的寡聚碳酸酯。

【0123】 儘管DE 19710081並非使用工業規模製備的聚碳酸酯、而是特別製備的寡聚碳酸酯，仍舊基於DE 19710081所述條件製備嵌段共縮合物做為比較實施例。

【0124】 在配有攪拌器與短程分離器的三岔玻璃燒瓶中，混合150.0克（0.65莫耳）雙酚A、146.6克（0.68莫耳）碳酸二苯酯和0.027克（0.00004莫耳）四苯基硼酸四苯基鎘。在150℃下使混合物熔融。以約100毫巴的真空與180℃蒸餾苯酚。在90分鐘內，逐步往下增進真空達10毫巴及提高溫度至250℃。以250℃與10毫巴蒸餾形成苯酚，再30分鐘。從而可得150克寡聚碳酸酯，其溶液黏度為1.069。

【0125】 PC3：具端基之酚系直鏈雙酚A聚碳酸酯，其熔體體積流率（MVR）為9.5立方公分/10分鐘（依ISO 1033，在300℃與1.2公斤負載下測量）。聚碳酸酯不含任何添加劑，例如UV穩定劑、潤滑劑或熱穩定劑。以界面法製備聚碳酸酯。使用取自Bayer MaterialScience的Makrolon® 2808。

【0126】 矽氧烷組分：所用矽氧烷為式(1)氫醌封端之聚二甲基矽氧烷（即 $R^1=H$ ， R^2 、 $R^3=$ 甲基， $p=0$ ），其中 $n=33.7$ ， $m=3.7$ ，且

經基含量為11.9毫克KOH/克，黏度為358毫帕·秒（23℃）。

【0127】 利用膠透層析（GPC）與雙酚A標準測定的重量平均分子量 M_w =9100克/莫耳；使用IR偵測器以1050公分⁻¹偵測。

【0128】 依據以下程序製備矽氧烷組分。

【0129】 在配有恆溫加熱器、攪拌器、溫度計和回流冷凝器的反應燒瓶中，在4小時內，將250克 α,ω -雙醯氧基聚二甲基矽氧烷（其平均鏈長以²⁹Si NMR測定為31.8個二甲基矽氧基單元且具有230毫莫耳的醯氧端基）逐滴加至35.1克（150毫莫耳）雙酚A（備於50克二甲苯）、25克乙酸與0.5克乙酸鈉的溶液中，同時加熱至105℃的溫和回流。完成添加後，再攪拌澄清溶液一小時。接著藉由真空蒸餾達160℃和3毫巴壓力，以移除溶劑和揮發物，冷卻後，將粗製品過濾過3微米濾器（Seitz K300）而得236克（理論上為83%）的澄清無色液體。

【0130】 催化劑：所用催化劑係取自Rhein Chemie Rheinau GmbH（德國Mannheim）的四苯基苯酚化磷。物質呈與苯酚共晶體形式，並含有約70%的四苯基苯酚化磷。隨後用量以取自Rhein Chemie的物質（與苯酚共晶體）為基準。

實施例1（本發明實施例）

【0131】 將142.5克聚碳酸酯顆粒（PC1）、7.5克矽氧烷（5重量%）和0.021克四苯基苯酚化磷共晶體（0.1重量%）秤重及裝入配有攪拌器和短程分離器的250毫升玻璃燒瓶中。抽空設備及通入氮氣（各3次）。利用以350℃預熱的金屬浴，在標準壓力（氮氣中）下使混合物在10分鐘內熔融。接著施以減壓。設備中的壓力為約100毫巴。使反應混合物保持在減壓，同時攪拌30分鐘。然後通入氮氣，

以移除聚合物熔體。從而可得不透明白色粉末。溶液黏度列於表1。

實施例2（比較實施例）

【0132】 如實施例1所述製備共縮合物。與實施例1的差異在於使用PC2做為反應物。

實施例3（比較實施例）

【0133】 使用界面法與光氣，從單體製備共縮合物。

【0134】 將40公升二氯甲烷加至4566克（20莫耳）氮氣沖洗的雙酚A溶液與3520克（88莫耳）備於40公升水中的氫氧化鈉。在pH 12.5-13.5和20℃下，通入3556克（40莫耳）光氣。為防止pH降至低於12.5，在光氯化期間，加入30%的氫氧化鈉溶液（約2500克）。光氯化及用氮沖淨後，加入65.4克（0.43莫耳）、溶於2公升二氯甲烷的叔丁基苯酚。攪拌混合物10分鐘，及加入10.96克（0.10莫耳）N-乙基哌啶。再攪拌混合物1小時。分離出水相後，用磷酸酸化有機相，並用蒸餾水洗滌至中性且無鹽類。溶劑改用氯苯後，利用通風式擠出機，以290℃、80轉/分鐘和0.1毫巴押製產物，及用造粒機造粒。

表1：

	實施例 1(本發明)	實施例 2（比較）	實施例 3（比較）
聚碳酸酯（反應物）	PC 1	PC 2	-
聚碳酸酯（反應物）中的結構(Ia)至(IVa)濃度，單位 ppm ¹⁾	(Ia) 39ppm (IIa) <10ppm (IIIa) 51 ppm (IVa) 28ppm	(Ia) 26ppm (IIa) <10ppm (IIIa) <10ppm (IVa) <10ppm	(Ia) <10ppm (IIa) <10ppm (IIIa) <10ppm (IVa) <10ppm
產物的溶液黏度	1.315	1.23	1.260
產物顏色	白色/淺色	黃色/深色	白色/淺色

【0135】 本發明實施例1顯示可獲得兼具高分子量與漂亮顏色的含矽氧烷嵌段共縮合物。產物外觀類似以界面法與光氣製得的產物（實施例3）。對照之下，依據DE 19710081所述程序製自寡聚碳酸酯的產物呈現顏色不佳且分子量很低（實施例2）。

【0136】 依ISO 113，測定產物在不同溫度及經不同滯留時間後的熔體體積流率（MVR），藉以研究產物的熔體穩定性。結果列於下表2。

表2：

實施例	300°C (5 分鐘)	300°C (20 分 鐘)	Δ MVR (300°C)	320°C (5 分鐘)	320°C (20 分 鐘)	Δ MVR (320°C)
1（本發明）	5.9	6.3	0.4	11.7	13.0	1.3
2（比較）	20.4	19.5	0.9	32.0	43.3	11.3
3（比較）	13.3	14.2	0.9	24.1	28.6	4.5

【0137】 在300°C下，所有產物展現高熔體穩定性。然比較實施例2、3的熔體穩定性在較高溫度下（320°C）將大幅降低。令人驚訝的是，根據本發明以熔融酯基轉移法製得的聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物在高溫下遠比以界面法與光氣製得的聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物穩定。即使相較於依據DE 19710081所述程序製自寡聚碳酸酯的聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物，根據本發明之聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物亦展現高熔體穩定性。

【0138】 利用錐板黏度計測量熔體黏度，藉以測定熔體黏度與受高剪切作用時的流動性。在300°C、280°C和260°C下測量樣品。表3列出在低剪切率（0.08赫茲；相當於約零黏度）與高剪切率（75赫茲）下的結果。由於分子量太低，故未測量實施例2的樣品。

表3：

實施例	300℃	280℃	260℃	備註
	[帕·秒]	[帕·秒]	[帕·秒]	
1	618 308	1160 451	2500 677	低剪切 高剪切
3	264 209	427 281	897 469	低剪切 高剪切
PC3	545 381	975 420*	2070 805*	低剪切 高剪切

*外插值

【0139】 從表3可知，根據本發明之聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物受高剪切作用時展現高流動性。此有利於以射出成型製造薄壁部件。對照之下，習知直鏈聚碳酸酯受剪切作用時具較高黏度。此十分驚人，因為零黏度比本發明實施例1還低。比較實施例2的分子量比本發明實施例1低，但相對而言，受剪切作用時黏度降低程度較本發明實施例1不顯著。故根據本發明，可以具成本效益方式製造的聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物具有的性質優於實施例3的習知聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物。

【符號說明】

無

【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

無

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

無

【序列表】(請換頁單獨記載)

無

I649354

發明摘要

※ 申請案號：103134686

※ 申請日：103/10/06

※ I P C 分類：C08G 77/448 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物

POLYSILOXANE-POLYCARBONATE BLOCK

COCONDENSATES

【中文】

本發明係關於聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物，其包含特定重排結構且具有改良流變性與熔融穩定性，及關於製自此等聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物的模製物和擠出物。

【英文】

The present invention relates to polysiloxane-polycarbonate block cocondensates comprising particular rearrangement structures and having improved rheological properties and melt stability as well as to mouldings and extrudates made from these polysiloxane-polycarbonate block cocondensates.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

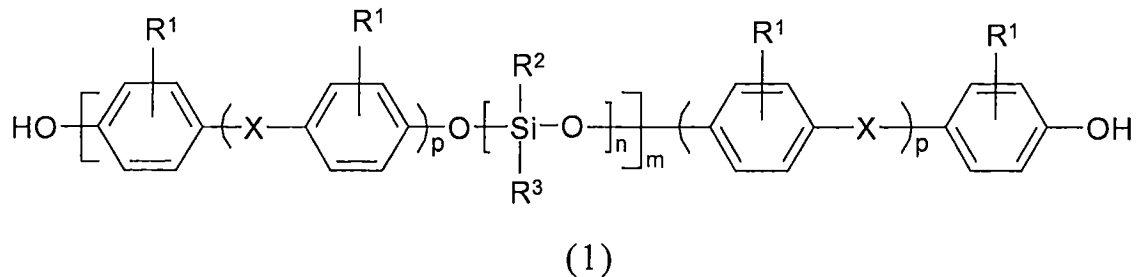
【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

1. 一種聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物，其衍生自

(A)至少一具式(1)經芳基封端的矽氧烷（矽氧烷組分），



其中

R^1 係H、Cl、Br或 C_1 至 C_4 -烷基，

R^2 和 R^3 為相同或不同，且彼此個別選自芳基、 C_1 至 C_{10} -烷基和 C_1 至 C_{10} -烷芳基，

X係一單鍵、-CO-、-O-、 C_1 -至 C_6 -伸烷基(alkylene)、 C_2 至 C_5 -烷叉基(alkylidene)、 C_5 至 C_{12} -環烷叉基(cycloalkylidene)或 C_6 至 C_{12} -亞芳基，其可選擇性融合到含雜原子的另外芳環，

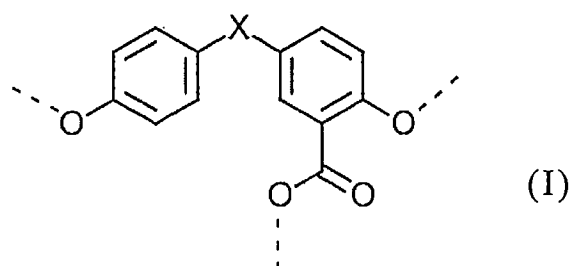
n係1至500，

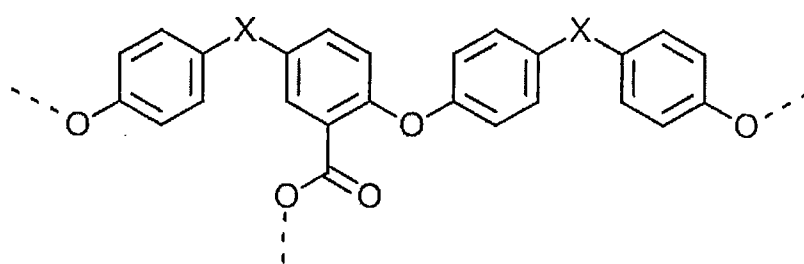
m係1至10，及

p係0或1；及

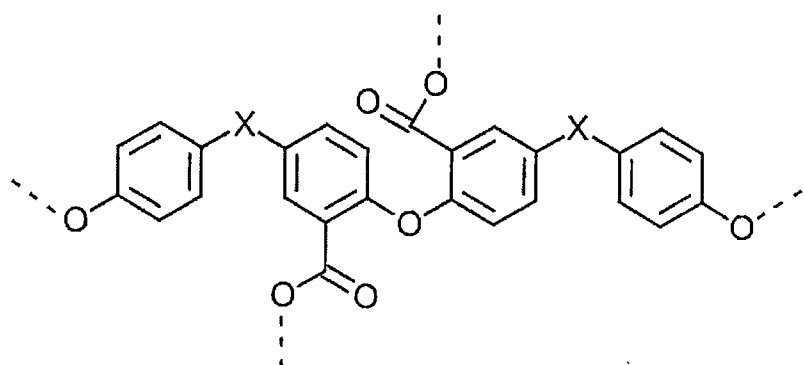
(B)至少一聚碳酸酯，

其中該聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物含有至少一個的下列結構(I)至(IV)：

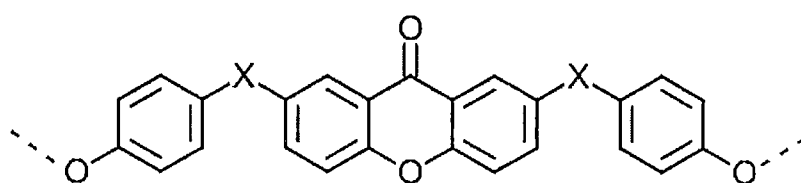




(II)



(III)



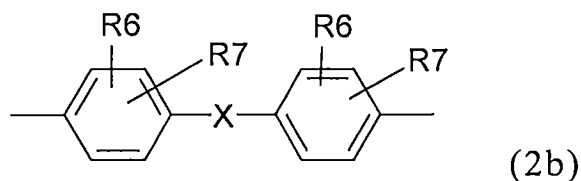
(IV)

其中

苯基環為未取代或被 C_1 至 C_8 -烷基及/或鹵素個別單-或雙取代，
X係一單鍵、 C_1 -至 C_6 -伸烷基、 C_2 至 C_5 -烷叉基或 C_5 至 C_6 -環烷叉基，
該等結構單元(I)至(IV)中的連結號”---“各自為一羧酸酯基的各個部分；

其中該等結構單元(I)至(IV)的總量為60至1500 ppm（水解後測定，以該聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物為基準）。

2. 如請求項1之聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物，其特徵在於，該等結構單元(I)至(IV)的總量為80至850 ppm（以該聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物為基準，水解後測定）。
3. 如請求項1或2之聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物，其相對溶液黏度為1.26至1.40，並利用烏氏黏度計(Ubbelohde viscosimeter)，在25°C濃度為5克/升的二氯甲烷中測定。
4. 如請求項1或2之聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物，其特徵在於，其衍生自包含該具式(1)的矽氧烷組分與聚碳酸酯的一組成物，其中按該聚碳酸酯計，該組成物含有2%-20%的該矽氧烷組分。
5. 如請求項1或2之聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物，其含有衍生自根據通式(2b)之二酚的結構：



其中

R6和R7彼此個別為H、C₁-C₁₈-烷基、C₁-C₁₈-烷氧基、鹵素或一選擇性經取代之芳基或芳烷基，及

X係一單鍵、-CO-、-O-、C₁-至C₆-伸烷基、C₂至C₅-烷叉基、C₅至C₁₂-環烷叉基或C₆至C₁₂-亞芳基，其可選擇性融合到含雜原子的另外芳環。

6. 如請求項1或2之聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物，其特徵在於，該經芳基封端的矽氧烷具有3000-20000克/莫耳的重量平均分子量。

7. 如請求項1或2之聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物，其特徵在於， R^1 係H， p 係1， X 係亞異丙基。
8. 如請求項1或2之聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物，其特徵在於， R^2 和 R^3 為甲基。
9. 如請求項1或2之聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物，其特徵在於， n 係10至100， m 係2至5。
10. 如請求項1或2之聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物，其具有的鈉含量在0.1 ppm至1000 ppm之範圍內。
11. 一種如請求項1至10中任一項之聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物於製造模製物的用途。
12. 一種模製物或擠出物，其包含如請求項1至10中任一項之聚矽氧烷-聚碳酸酯嵌段共縮合物。