



(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 I571480 B

(45) 公告日：中華民國 106 (2017) 年 02 月 21 日

(21) 申請案號：104129338

(22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 04 日

(51) Int. Cl. : C08G64/18 (2006.01)

C08L69/00 (2006.01)

(30) 優先權：2014/09/05 南韓

10-2014-0118991

2015/07/31 南韓

10-2015-0109123

2015/09/03 南韓

10-2015-0125112

(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：黃英榮 HWANG, YOUNG YOUNG (KR)；潘亨旼 BAHN, HYONG MIN (KR)；朴正濬 PARK, JUNG JUN (KR)；洪武鎬 HONG, MOO HO (KR)；李琪載 LEE, KI JAE (KR)；田炳圭 CHUN, BYOUNG KYU (KR)；高雲 KO, UN (KR)；孫泳旭 SON, YOUNG WOOK (KR)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

TW 201241043A1

審查人員：張芝敏

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 28 頁

(54) 名稱

共聚碳酸酯及含彼之組成物

COPOLYCARBONATE AND COMPOSITION COMPRISING THE SAME

(57) 摘要

本發明係關於共聚碳酸酯及包含彼之組成物。根據本發明之共聚碳酸酯具有特定矽氧烷化合物引至聚碳酸酯主鏈中的結構並因此展現改良室溫衝擊強度、低溫衝擊強度和熔融指數的效果。

The present invention relates to copolycarbonates and a composition comprising the same. The copolycarbonate according to the present invention has a structure in which specific siloxane compounds are introduced in the main chain of polycarbonate and thus exhibits the effects of improving impact strength at room temperature, impact strength at low temperature and melt index.

發明摘要

公告本

※申請案號：104129338

※申請日：104 年 09 月 04 日

※IPC 分類：C08G64/18(2006.01)
C08L69/00(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

共聚碳酸酯及含彼之組成物

Copolycarbonate and composition comprising the same

【中文】

本發明係關於共聚碳酸酯及包含彼之組成物。根據本發明之共聚碳酸酯具有特定矽氧烷化合物引至聚碳酸酯主鏈中的結構並因此展現改良室溫衝擊強度、低溫衝擊強度和熔融指數的效果。

【英文】

The present invention relates to copolycarbonates and a composition comprising the same. The copolycarbonate according to the present invention has a structure in which specific siloxane compounds are introduced in the main chain of polycarbonate and thus exhibits the effects of improving impact strength at room temperature, impact strength at low temperature and melt index.

【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

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)

共聚碳酸酯及含彼之組成物

Copolycarbonate and composition comprising the same

相關申請案之交互參照

[0001] 此申請案聲明向韓國智慧財產局於 2014 年 9 月 5 日提出的韓國專利申請案第 10-2014-0118991 號、2015 年 7 月 31 日提出的韓國專利申請案第 10-2015-0109123 號、和 2015 年 9 月 3 日提出的韓國專利申請案第 10-2015-01251112 號之權益，茲將其所揭示者全文以引用方式納入本文。

【技術領域】

[0002] 本發明係關於共聚碳酸酯及含彼之組成物，更特定地係關於能夠以經濟方式製得並具有改良之室溫衝擊強度、低溫衝擊強度及熔融指數之共聚碳酸酯，及包含彼之組成物。

【先前技術】

[0003] 聚碳酸酯樹脂係藉芳族二醇（如雙酚 A）與碳酸酯先質（如光氣）的縮合聚合反應製得並具有極佳的衝擊強度、尺寸安定性、耐熱性和透光性。因此，聚碳酸

酯樹脂的應用範圍廣泛，如電力和電子產品的外部材料、汽車零件、建築材料、和光學組件。

[0004] 最近，為了將這些聚碳酸酯樹脂施用於更多領域，許多研究針對藉由使二或更多種彼此具有不同結構的芳族二醇化合物共聚及將具有不同結構的單元引至聚碳酸酯的主鏈中，以得到所欲的物理性質。

[0005] 特別地，進行將聚矽氧烷結構引至聚碳酸酯主鏈中的研究，但這些技術大多具有製造成本高和耐化學腐蝕性或衝擊強度（特別是低溫衝擊強度）提高但熔融指數反而降低的缺點。

[0006] 在上述背景下，本發明者致力於研究以克服先前技術遭遇的缺點並開發出具有改良的物理性質（如室溫衝擊強度、低溫衝擊強度和熔融指數）之共聚碳酸酯，結果發現以下描述之特定矽氧烷化合物引至聚碳酸酯主鏈之共聚碳酸酯滿足上述性質。基於此發現而完成本發明。

【發明內容】

所欲解決技術問題

[0007] 本發明的目的係提出具有改良的物理性質（如室溫衝擊強度、低溫衝擊強度和熔融指數）之共聚碳酸酯。

[0008] 本發明的另一目的係提出包含上述共聚碳酸酯和聚碳酸酯之組成物。

[0009] 本發明的另一目的係包含上述共聚碳酸酯或

聚碳酸酯組成物之物件。

解決問題之技術手段

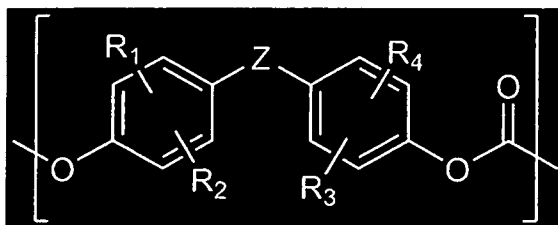
[0010] 欲達到這些目的，本發明提出一種共聚碳酸酯，其具有 1,000 至 100,000 g/mol 的重量平均分子量，其包含：

以下式 1 所示的重複單元，

以下式 2 所示的重複單元，和

以下式 3 所示的重複單元：

[式 1]

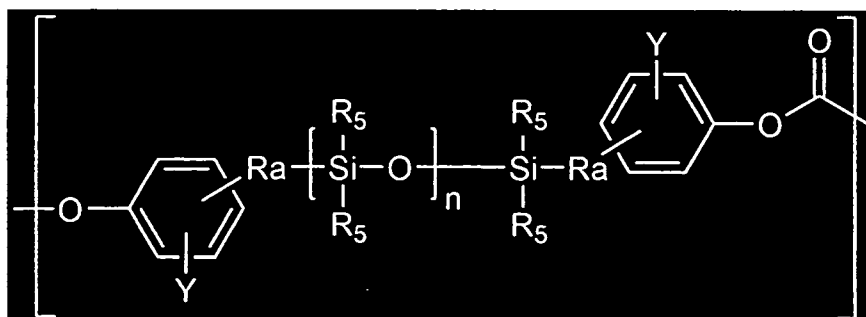


以上式 1 中，

R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各者獨立地為氫、 C_{1-10} 烷基、或鹵素，且

Z 是未經取代或經苯基取代的 C_{1-10} 伸烷基、 C_{3-10} 伸環烷基、 O 、 S 、 SO 、 SO_2 或 CO ，

[式 2]



以上式 2 中，

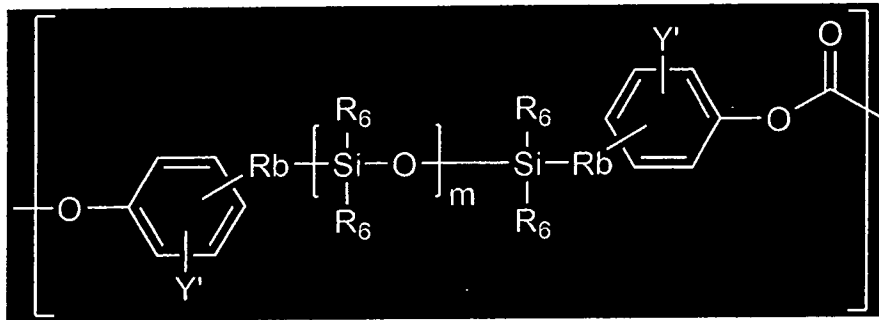
各個 R_a 獨立地為 C_{1-10} 伸烷基，

各個 Y 獨立地為 C_{1-10} 烷氧基，

各個 R_5 獨立地為氫、或 C_{1-13} 烷基，且

n 是 1 至 40 的整數，

[式 3]



以上式 3 中，

各個 R_b 獨立地為 C_{1-10} 伸烷基，

各個 Y' 獨立地為 C_{1-10} 烷氧基，

各個 R_6 獨立地為氫、或 C_{1-13} 烷基，且

m 是 41 至 150 的整數。

[0011] 根據本發明之共聚碳酸酯包括式 1 所示的重複單元形成的聚碳酸酯結構。通常，聚碳酸酯具有極佳的整體機械物理性質，但室溫衝擊強度、低溫衝擊強度和熔融指數較差。因此，欲改良這些性質，須引入聚碳酸酯結構以外的另一結構。

[0012] 關於此，根據本發明之共聚碳酸酯所具有的結構中，除了式 1 所示的重複單元以外，式 2 所示的重複單元和式 3 所示的重複單元形成的聚矽氧烷共聚於聚碳酸

酯中，藉此，相較於慣用的聚碳酸酯，室溫衝擊強度、低溫衝擊強度和熔融指數獲大幅改良。

[0013] 特別地，在式 2 所示的重複單元和式 3 所示的重複單元的情況中，各式中之氧化矽的重複單元數（ n 和 m ）彼此不同。根據以下描述的實例和比較例，相較於僅含有式 2 所示的重複單元和式 3 所示的重複單元中之任一者的情況，含有此二者可顯著提高室溫衝擊強度、低溫衝擊強度和熔融指數的改良程度。這是因為各自重複單元的互補作用造成物理性質的大幅改良。

[0014] 現在，將更詳細地描述本發明。

[0015] 式 1 所示的重複單元

[0016] 式 1 所示的重複單元係藉芳族二醇化合物和碳酸酯先質之反應形成。

[0017] 式 1 中，較佳地， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各者獨立地為氫、甲基、氯、或溴。亦較佳地， Z 是直鏈或支鏈 C_{1-10} 伸烷基，其未經取代或經苯基取代。更佳地， Z 是伸甲基、乙烷-1,1-二基、丙烷-2,2-二基、丁烷-2,2-二基、1-苯基乙烷-1,1-二基、或二苯基伸甲基。此外， Z 較佳地為環己烷-1,1-二基、 O 、 S 、 SO 、 SO_2 、或 CO 。

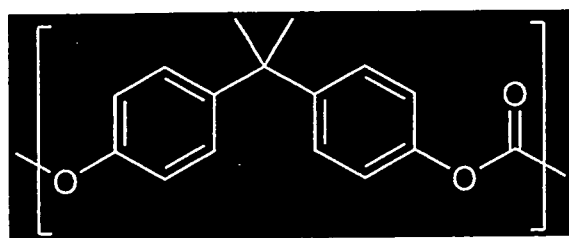
[0018] 較佳地，式 1 所示的重複單元衍生自一或多種芳族二醇化合物，該一或多種芳族二醇化合物選自雙（4-羥基苯基）甲烷、雙（4-羥基苯基）醚、雙（4-羥基苯基）砜、雙（4-羥基苯基）亞砜、雙（4-羥基苯基）硫、雙（4-羥基苯基）酮、1,1-雙（4-羥基苯基）乙烷、

雙酚 A、2,2-雙(4-羥基苯基)丁烷、1,1-雙(4-羥基苯基)環己烷、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)丙烷、1,1-雙(4-羥基苯基)-1-苯基乙烷、雙(4-羥基苯基)二苯基甲烷、和 α,ω -雙[3-(鄰-羥基苯基)丙基]聚二甲基矽氧烷。

[0019] 以上"衍生自芳族二醇化合物"是指二醇化合物的羥基和碳酸酯先質反應而形成式 1 所示的重複單元。

[0020] 例如，若雙酚 A (即，芳族二醇化合物) 和三光氣 (triphsogene) (即，碳酸酯先質) 聚合，則式 1 所示的重複單元係藉以下式 1-1 表示。

[式 1-1]



[0021] 上述碳酸酯先質可包括選自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丁酯、碳酸二環己酯、碳酸二苯酯、碳酸二甲苯酯、碳酸雙(氯苯基酯)、碳酸二-間-甲苯酚酯、碳酸二萘酯、碳酸雙(二苯基酯)、光氣、三光氣、二光氣、溴光氣和雙鹵甲酸酯中之一或多者。較佳地，使用三光氣或光氣類。

[0022] 式 2 所示的重複單元和式 3 所示的重複單元

[0023] 式 2 所示的重複單元和式 3 所示的重複單元分別係藉矽氧烷化合物和碳酸酯先質之反應形成。

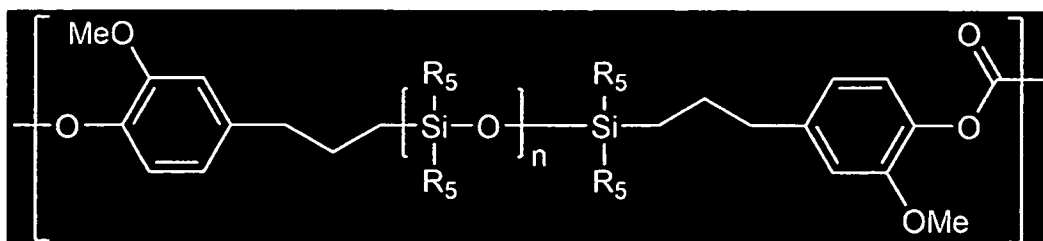
[0024] 以上式 2 中，較佳地，各個 Ra 獨立地為 C₂₋₁₀ 伸烷基，更佳地為 C₂₋₄ 伸烷基，且最佳地為丙烷-1,3-二基。此外，Y 較佳地為 C₁₋₄ 烷氧基，且更佳地為甲氧基。此外，各個 R₅ 獨立地較佳地為 C₁₋₆ 烷基，更佳地為 C₁₋₃ 烷基且最佳地為甲基。

[0025] 以上式 3 中，各個 Rb 獨立地較佳地為 C₂₋₁₀ 伸烷基，更佳地為 C₂₋₄ 伸烷基且最佳地為丙烷-1,3-二基。此外，Y'較佳地為 C₁₋₄ 烷氧基，且更佳地為甲氧基。此外，各個 R₆ 獨立地較佳地為 C₁₋₆ 烷基，更佳地為 C₁₋₃ 烷基且最佳地為甲基。

[0026] 此外，較佳地，Ra 和 Rb 彼此相同。此外，較佳地，Y 和 Y'彼此相同。此外，較佳地，R₅ 和 R₆ 彼此相同。

[0027] 此外，較佳地，以上式 2 係藉以下式 2-1 表示：

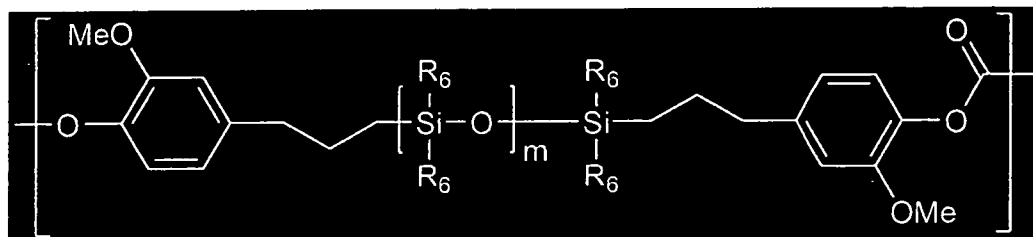
[式 2-1]



[0028] 此外，較佳地，以上式 3 藉以下式 3-1 表

示：

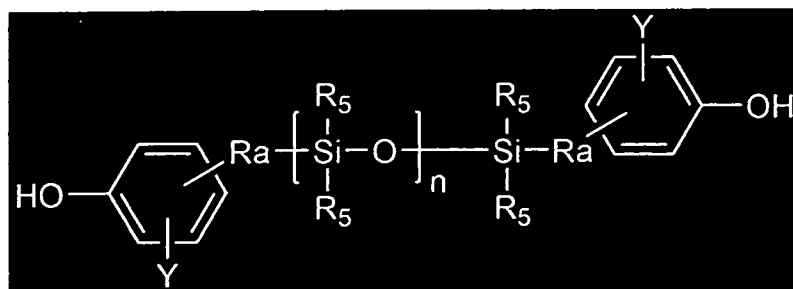
[式 3-1]



[0029] 此外，較佳地，以上式 1 中， n 是大於 10，大於 15，大於 20，大於 25，且不大於 35 的整數。此外，較佳地，以上式 2 中， m 是大於 45，大於 50，或大於 55，且不大於 100，不大於 95，不大於 90，不大於 85，不大於 80，不大於 75，不大於 70，或不大於 65 的整數。

[0030] 較佳地，式 2 所示的重複單元和式 3 所示的重複單元分別衍生自以下式 2-2 所示的矽氧烷化合物和以下式 3-2 所示的矽氧烷化合物。

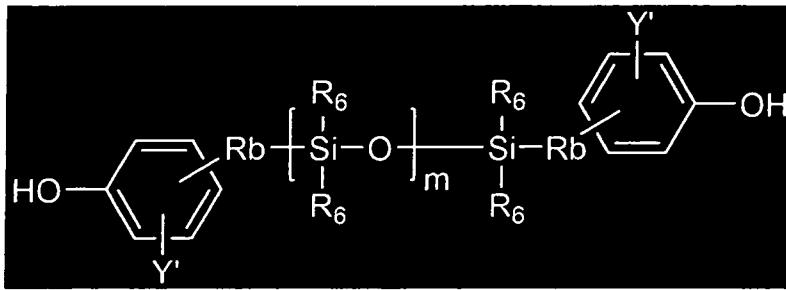
[式 2-2]



以上式 2-2 中，

R_a 、 Y 、 R_5 和 n 如先前之定義，

[式 3-2]



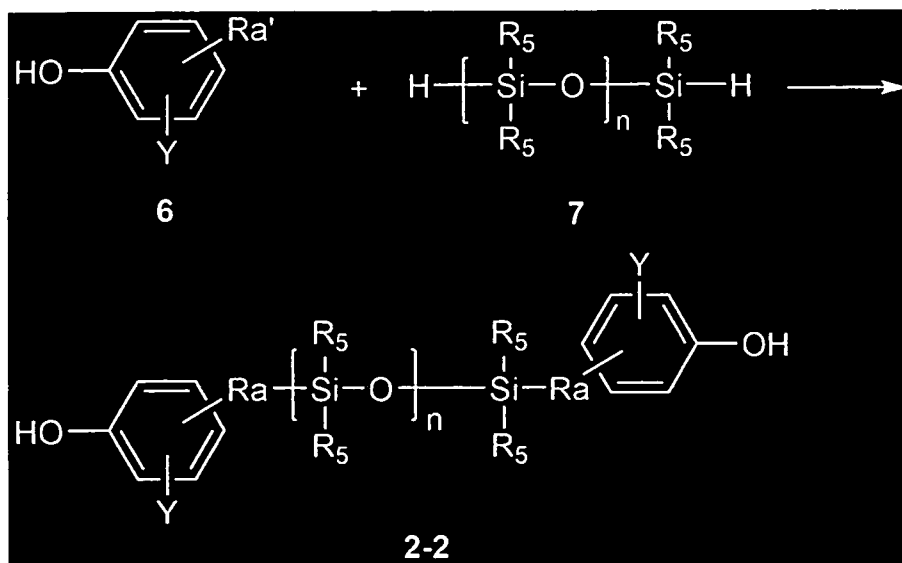
以上式 3-2 中，

Rb、Y'、R₆ 和 m 如先前之定義。

[0031] 以上"衍生自矽氧烷化合物"是指各個矽氧烷化合物的羥基與碳酸酯先質反應而分別形成式 2 所示的重複單元和式 3 所示的重複單元。此外，可用以形成式 2 和 3 所示的重複單元之碳酸酯先質與形成前述式 1 所示的重複單元可用之碳酸酯先質相同。

[0032] 製造式 2-2 所示的矽氧烷化合物和式 3-2 所示的矽氧烷化合物之方法分別示於以下的反應圖 1 和 2：

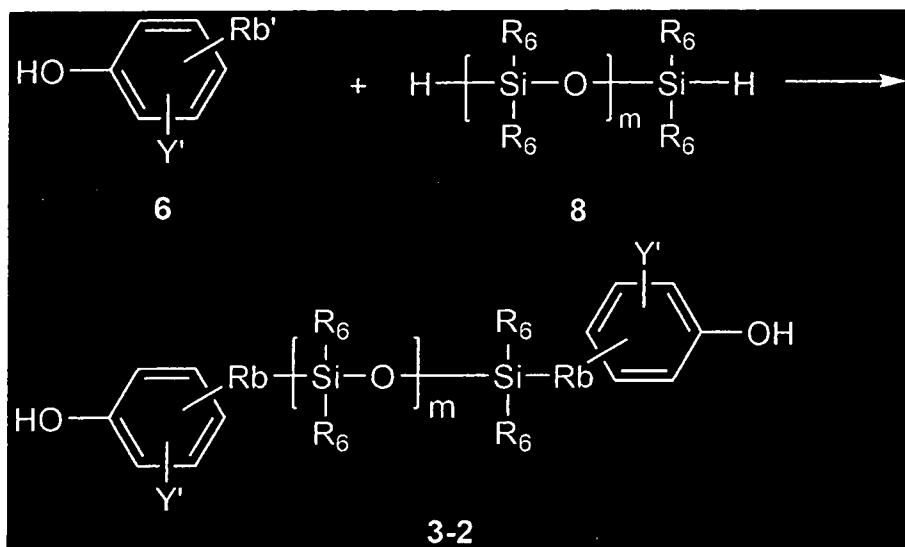
[反應圖 1]



以上反應圖 1 中，

Y、R₅ 和 n 如前文之定義，且 Ra' 是 C₂₋₁₀ 烯基，

[反應圖 2]



以上反應圖 2 中，

Y'、R₆ 和 m 如前文之定義，且 Rb' 是 C₂₋₁₀ 烯基。

[0033] 反應圖 1 和圖 2 之反應較佳地在金屬觸媒存在時進行。較佳地使用 Pt 觸媒作為金屬觸媒。此 Pt 觸媒可包括一或多種選自以下者：Ashby 觸媒、Karstedt 觸媒、Lamoreaux 觸媒、Speier 觸媒、PtCl₂(COD)、PtCl₂(苯并腈)₂ 和 H₂PtBr₆。此金屬觸媒用量可超過 0.001 重量份，超過 0.005 重量份，或超過 0.01 重量份，且不超過 1 重量份，不超過 0.1 重量份，或不超過 0.05 重量份，以 100 重量份式 7 或 8 所示的化合物計。

[0034] 此外，反應溫度較佳地為 80 至 100°C。此外，反應時間較佳地為 1 至 5 小時。

[0035] 此外，式 7 或 8 所示的化合物可藉由令有機矽氧烷和有機環矽氧烷在酸觸媒存在下反應而製得，且可

藉調整反應物用量而調整 n 和 m 。反應溫度較佳地為 50 至 70°C。反應時間亦較佳地為 1 至 6 小時。

[0036] 上述有機二矽氧烷可包括選自四甲基二矽氧烷、四苯基二矽氧烷、六甲基二矽氧烷和六苯基二矽氧烷中之一或多者。此外，上述有機環矽氧烷可包括，例如，有機環四矽氧烷，其例子可包括八甲基環四矽氧烷和八苯基環四矽氧烷等。

[0037] 上述有機二矽氧烷用量可為超過 0.1 重量份或超過 2 重量份，且不超過 10 重量份或不超過 8 重量份，以此 100 重量份的有機環矽氧烷計。

[0038] 可用於此處的上述酸觸媒包括選自 H_2SO_4 、 $HClO_4$ 、 $AlCl_3$ 、 $SbCl_5$ 、 $SnCl_4$ 和酸黏土（漂白土）中之一或多者。此外，酸觸媒用量可超過 0.1 重量份，超過 0.5 重量份或超過 1 重量份，且不超過 10 重量份，不超過 5 重量份或不超過 3 重量份，以此 100 重量份的有機環矽氧烷計。

[0039] 特別地，藉由調整式 2 所示的重複單元和式 3 所示的重複單元的量，可同時改良共聚碳酸酯的耐低溫衝擊性和熔融指數。較佳地，式 2 所示的重複單元和式 3 所示的重複單元的重量比為 99:1 至 1:99 且更佳地為 80:20 至 20:80。上述重複單元的重量比對應於矽氧烷化合物（例如，式 2-2 所示的矽氧烷化合物和式 3-2 所示的矽氧烷化合物）的重量比。

[0040] 共聚碳酸酯

[0041] 根據本發明之共聚碳酸酯包含式 1 至 3 所示的重複單元，且較佳地係無規共聚物。

[0042] 亦較佳地，根據本發明之共聚碳酸酯具有 15,000 至 35,000 的重量平均分子量 (g/mol)。更佳地，上述重量平均分子量超過 20,000，超過 21,000，超過 22,000，超過 23,000，超過 24,000，25,000，超過 26,000，超過 27,000，或 28,000。上述重量平均分子量不超過 34,000，不超過 33,000，不超過 32,000，不超過 31,000 或不超過 30,000。

[0043] 此外，式 1 所示的重複單元的重量對式 2 所示的重複單元和式 3 所示的重複單元總重之重量比 (即，式 1：(式 2+式 3)) 較佳地為 1:0.04 至 0.07。

[0044] 製造根據本發明之共聚碳酸酯之方法包含使包括上述芳族二醇化合物、式 2-2 所示的化合物、式 3-2 所示的化合物和碳酸酯先質之組成物聚合的步驟。

[0045] 聚合反應期間內，式 2-2 所示的化合物和式 3-2 所示的化合物在上述組成物中的總重超過 0.1 重量%，超過 0.5 重量%，超過 1 重量%，或超過 1.5 重量%，且較佳地不超過 20 重量%，不超過 10 重量%，不超過 7 重量%，不超過 5 重量%，或不超過 4 重量%，此以 100 重量% 組成物計。

[0046] 上述芳族二醇化合物的用量亦可超過 40 重量%，超過 50 重量%，或超過 55 重量%，且不超過 80 重量%，不超過 70 重量%，或不超過 65 重量%，此以 100 重

量%組成物計。

[0047] 此外，上述碳酸酯先質用量可以超過 10 重量%，超過 20 重量%，或超過 30 重量%，且不超過 60 重量%，不超過 50 重量%，或不超過 40 重量%，此以 100 重量%組成物計。

[0048] 此外，界面聚合法可作為聚合法的例子。此情況中，優點在於聚合反應可於低溫於常壓下進行，且易調整分子量。界面聚合反應較佳地在酸黏合劑和有機溶劑存在下進行。此外，界面聚合反應可包括，例如，在預聚合反應之後引入偶合劑及之後再度進行聚合反應的步驟。此情況中，可得到具有高分子量的共聚碳酸酯。

[0049] 未特別限制界面聚合反應中使用的材料，只要其可用於聚碳酸酯之聚合反應即可。可視須要地調整其用量。

[0050] 可以使用鹼金屬氫氧化物（如氫氧化鈉或氫氧化鉀）或胺化合物（如吡啶）作為酸黏合劑。

[0051] 未特別限制有機溶劑，只要其為通常可用於聚碳酸酯之聚合反應的溶劑即可。例如，可以使用鹵化的烴（如二氯化碳或氯苯）。

[0052] 例如，在界面聚合反應期間內，三級胺化合物（如三乙胺、四正丁基溴化銨、四正丁基溴化鎘）或反應加速劑（如四級胺化合物或四級鎘化合物）可進一步用以加速此反應。

[0053] 用於界面聚合反應的反應溫度較佳地由 0 至

40°C 且反應時間較佳地由 10 分鐘至 5 小時。此外，界面聚合反應期間內，pH 所欲地維持於超過 9，或超過 11。

[0054] 此外，界面聚合反應可藉由進一步包含分子量修飾劑的方式進行。此分子量修飾劑可以在引發聚合反應之前、引發聚合反應的期間內，或引發聚合反應之後添加。

[0055] 可以使用單烷基酚作為上述分子量修飾劑。例如，單烷基酚係選自以下一或多者：對-四丁基酚、對-枯基酚、癸基酚、十二碳烷基酚、十四碳烷基酚、十六碳烷基酚、十八碳烷基酚、二十碳烷基酚、二十二碳烷基酚和二十三碳烷基酚，且較佳地為對-第三丁基酚。此情況中，調整分子量的效果大。

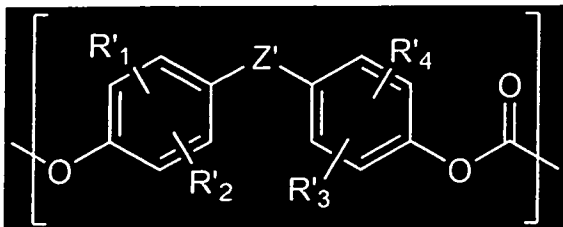
[0056] 上述分子量調整劑的含量超過 0.01 重量份，超過 0.1 重量份，或超過 1 重量份，且不超過 10 重量份，不超過 6 重量份，或不超過 5 重量份，此以 100 重量份的芳族二醇化合物計。在此範圍內，可得到所須分子量。

[0057] 聚碳酸酯組成物

[0058] 此外，本發明提出包含共聚碳酸酯和聚碳酸酯之聚碳酸酯組成物。共聚碳酸酯可以單獨使用，但必要時，其可與聚碳酸酯一起使用，藉此控制共聚碳酸酯的物理性質。

[0059] 較佳地，上述聚碳酸酯包含以下式 4 所示的重複單元：

[式 4]



以上式 4 中，

R'_1 、 R'_2 、 R'_3 和 R'_4 各者獨立地為氫、 C_{1-10} 烷基、或鹵素，

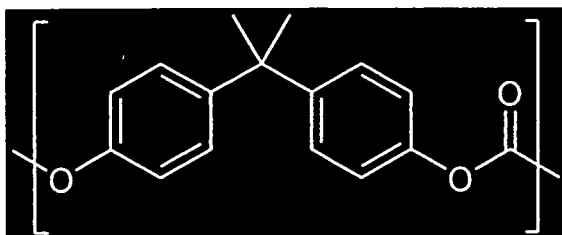
Z' 是未經取代或經苯基取代的 C_{1-10} 伸烷基、 C_{3-10} 環伸烷基、O、S、SO、 SO_2 、或 CO。

[0060] 式 4 所示的重複單元係藉芳族二醇化合物和碳酸酯先質之反應形成。可用於此處的芳族二醇化合物和碳酸酯先質與先前關於式 1 所示的重複單元中之描述者相同。

[0061] 較佳地，式 4 中的 R'_1 、 R'_2 、 R'_3 、 R'_4 和 Z' 各者分別與前述式 1 中的 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 Z 相同。

[0062] 此外，較佳地，式 4 所示的重複單元係藉以下式 4-1 表示：

[式 4-1]



[0063] 聚碳酸酯組成物中，共聚碳酸酯和聚碳酸酯

的重量比較佳地由 99:1 至 1:99，更佳地由 90:10 至 50:50，且最佳地由 80:20 至 60:40。

[0064] 此外，本發明提出一種包含共聚碳酸酯或聚碳酸酯組成物之物件。

[0065] 較佳地，上述物件係射出模製物件。此外，此物件可進一步包括，例如，選自以下之一或多者：抗氧化劑、熱安定劑、光安定劑、塑化劑、抗靜電劑、成核劑、阻燃劑、潤滑劑、衝擊強化劑、螢光亮光劑、紫外光吸收劑、顏料和染料。

[0066] 用於製造此物件之方法可包括根據本發明之共聚碳酸酯與添加劑（如抗氧化劑）使用混合機混合的步驟，混合物以壓出機壓出模製以製造丸粒的步驟，乾燥丸粒及之後使用射出模製機將彼射出的步驟。

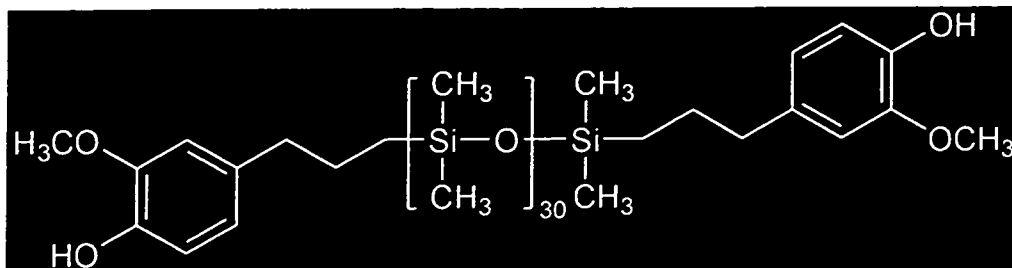
發明對照先前技術之功效

[0067] 如前述者，根據本發明，特定矽氧烷化合物引至聚碳酸酯主鏈中之共聚碳酸酯展現改良室溫衝擊強度、低溫衝擊強度和熔融指數的效果。

【實施方式】

[0068] 下文中，出示具體實施例以有助於瞭解本發明。但是，這些例子僅用於舉例說明本發明，且不應以實例限制本發明。

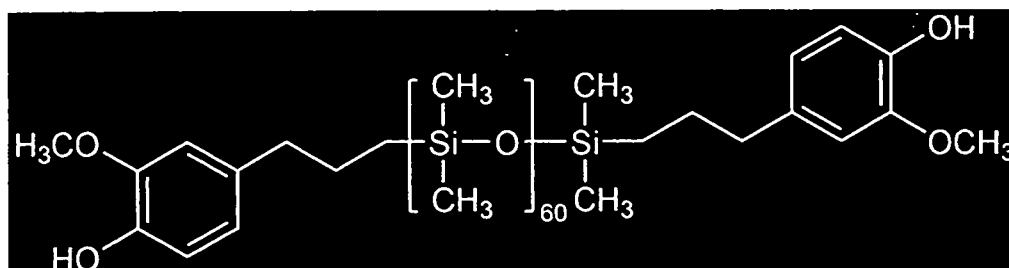
[0069] 製造例 1：聚有機矽氧烷（Eu-30）之製造



[0070] 混合 42.5 g (142.8 mmol) 八甲基環四矽氧烷和 2.26 g (16.8 mmol) 四甲基二矽氧烷。之後將此混合物和相對於 100 重量份八甲基環四矽氧烷之 1 重量份的酸黏土 (DC-A3) 一起置於 3L 瓶中，並於 60°C 反應 4 小時。反應完全之後，反應產物以乙酸乙酯稀釋並使用塞里塑料迅速過濾。經由 ^1H NMR 證實藉此製得之未經改質的聚有機矽氧烷的重複單元 (n) 是 30。

[0071] 在所得終端未經改質的聚有機矽氧烷中，引入 11.7g (71.3 mmol) 丁香酚和 0.01g (50 ppm) Karstedt's 鉑觸媒並於 90°C 反應 3 小時。反應完全之後，藉由在 120°C 和 1 torr 的條件下蒸發以移除未反應的聚有機矽氧烷。藉此製得之終端經改質的聚有機矽氧烷為淡黃色油且重複單元 (n) 是 30。不須進一步純化。其製備經 ^1H NMR 證實且此經指認為 Eu-30。

[0072] 製造例 2：聚有機矽氧烷 (Eu-60) 之製造



[0073] 混合 57.5 g (193.2 mmol) 八甲基環四矽氧烷和 2.26 g (16.8 mmol) 四甲基二矽氧烷。之後將此混合物和相對於 100 重量份八甲基環四矽氧烷之 1 重量份的酸黏土 (DC-A3) 一起置於 3L 瓶中，並於 60°C 反應 4 小時。反應完全之後，反應產物以乙酸乙酯稀釋並使用塞里塑料迅速過濾。經由 ^1H NMR 證實藉此製得之未經改質的聚有機矽氧烷的重複單元 (n) 是 60。

[0074] 在所得終端未經改質的聚有機矽氧烷中，引入 8.7g 丁香酚和 0.01g (50 ppm) Karstedt's 鉑觸媒並於 90°C 反應 3 小時。反應完全之後，藉由在 120°C 和 1 torr 的條件下蒸發以移除未反應的聚有機矽氧烷。藉此製得之終端經改質的聚有機矽氧烷為淡黃色油且重複單元 (m) 是 60。不須進一步純化。其製備經 ^1H NMR 證實且此經指認為 Eu-60。

[0075] 製造例 3：聚碳酸酯之製造

[0076] 978.4 g 雙酚 A (BPA)、1,620g NaOH 32% 含水溶液、和 7,500g 蒸餾水引至 20L 玻璃反應器。確認 BPA 完全溶於氮氣氛中之後，引入 3,670g 二氯甲烷和 18.3g 對-三級丁酚並混合。在此混合物中，以一小時逐滴添加 3,850g 二氯甲烷 (542.5 g 三光氣已溶解於其中)。此時，NaOH 含水溶液維持於 pH 12。逐滴添加完全之後，反應產物老化 15 分鐘，195.7g 三乙胺溶於二氯甲烷中並引入。10 分鐘之後，以 1N 鹽酸溶液將 pH 調整至 3 且之後以蒸餾水清洗三次。之後，分離二氯甲烷

相，之後在甲醇中沉澱以得到粉末形式的聚碳酸酯樹脂。使用 PC 標準品，以 GPC 測定分子量，其結果證實重量平均分子量為 27,500 g/mol。

[0077] 實例 1

[0078] 步驟 1：共聚碳酸酯之製造

[0079] 978.4 g 雙酚 A (BPA)、1,620g NaOH 32% 含水溶液、和 7,500 g 蒸餾水引至 20L 玻璃反應器中。確認 BPA 完全溶於氮氣氛中之後，引入 3,670g 二氯甲烷、18.3g 對-三級丁酚、和 55.2g 先前製造的聚有機矽氧烷 (80 重量%製造例 1 的聚有機矽氧烷 (Eu-30) 和 20 重量%製造例 2 的聚有機矽氧烷 (Eu-60) 之混合物) 並混合。在此混合物中，以一小時逐滴添加 3,850g 二氯甲烷 (542.5 g 三光氣已溶解於其中)。此時，NaOH 含水溶液維持於 pH 12。逐滴添加完全之後，反應產物老化 15 分鐘，195.7g 三乙胺溶於二氯甲烷中並引入。10 分鐘之後，以 1N 鹽酸溶液將 pH 調整至 3 且之後以蒸餾水清洗三次。之後，分離二氯甲烷相，之後在甲醇中沉澱以得到粉末形式的共聚碳酸酯樹脂。使用 PC 標準品，以 GPC 測定分子量，其結果證實重量平均分子量為 29,600 g/mol。

[0080] 步驟 2：注入試樣之製造

[0081] 在第 1 步驟中製得的共聚碳酸酯中添加 0.050 重量份的參 (2,4-二-三級丁基苯基) 亞磷酸酯、0.010 重量份的十八碳烷基-3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基) 丙

酸酯、和 0.030 重量份的四硬脂酸季戊四醇酯，所得混合物使用經抽氣的 $\Phi 30$ mm 雙螺桿壓出機加以粒化。之後，使用 JSW Co., Ltd.的 N-20C 射出模製機，於 300°C 的筒身溫度和 80°C 的模具溫度射出模製試樣。

[0082] 實例 2

[0083] 藉與實例 1 相同的方法製得共聚碳酸酯和其模製試樣，但使用 55.2 g 聚有機矽氧烷（20 重量%製造例 1 的聚有機矽氧烷（Eu-30）和 80 重量%製造例 2 的聚有機矽氧烷（Eu-60）之混合物）。

[0084] 實例 3

[0085] 使用 80 重量%實例 1 的步驟 1 中製造的共聚碳酸酯和 20 重量%製造例 3 的聚碳酸酯代替實例 1 的步驟 2 中製造的共聚碳酸酯，製得聚碳酸酯組成物和其試樣。

[0086] 比較例 1

[0087] 藉與實例 1 相同的方法製得共聚碳酸酯和其模製試樣，但使用 55.2 g 聚有機矽氧烷（100 重量%製造例 1 的聚有機矽氧烷（Eu-30））。

[0088] 比較例 2

[0089] 藉與實例 1 相同的方法製得共聚碳酸酯和其模製試樣，但使用 55.2 g 聚有機矽氧烷（100 重量%製造例 2 的聚有機矽氧烷（Eu-60））。

[0090] 比較例 3

[0091] 使用製造例 3 的聚碳酸酯代替實例 1 的步驟 2 中製得的共聚碳酸酯，製得共聚碳酸酯的模製試樣。

[0092] 實驗例：物理性質之評估

[0093] 藉以下方式測定實例製造的共聚碳酸酯試樣和比較例製造的聚碳酸酯試樣之物理性質且其結果示於以下的表 1。

*重量平均分子量 (g/mol)：藉 Agilent 1200 系列使用 PC 標準品測定。

*熔融指數 (MI)：根據 ASTM D 1238 (300°C、1.2 kg 條件) 測定。

*室溫衝擊強度和低溫衝擊強度 (J/m)：於 23°C 和 -30°C 根據 ASTM D256 (1/8 inch、Notched Izod) 測定。

*重複單元：使用 Varian 500MHz 藉 ¹H-NMR 測定。

[表 1]

	室溫 衝擊強度 (23°C, J/m)	低溫 衝擊強度 (-30°C, J/m)	熔融指數 (MI, g/10 min)	重量平均 分子量 (Mw, g/mol)
實例 1	659	583	12	29,600
實例 2	618	501	14	28,500
實例 3	621	533	15	29,100
比較例 1	124	117	33	25,100
比較例 2	659	636	10	30,300
比較例 3	660	116	14	27,500

申請專利範圍

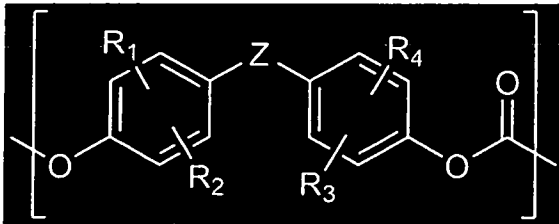
1. 一種共聚碳酸酯，其具有 1,000 至 100,000 g/mol 的重量平均分子量，其包含：

以下式 1 所示的重複單元，

以下式 2 所示的重複單元，和

以下式 3 所示的重複單元：

[式 1]

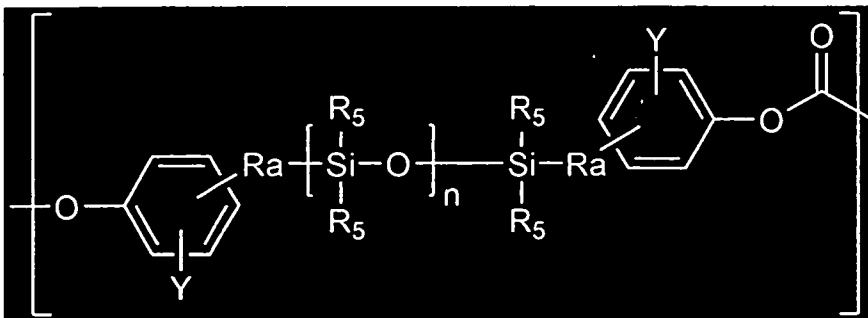


以上式 1 中，

R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各者獨立地為氫、 C_{1-10} 烷基、或鹵素，且

Z 是未經取代或經苯基取代的 C_{1-10} 伸烷基、 C_{3-10} 伸環烷基、O、S、SO、 SO_2 或 CO，

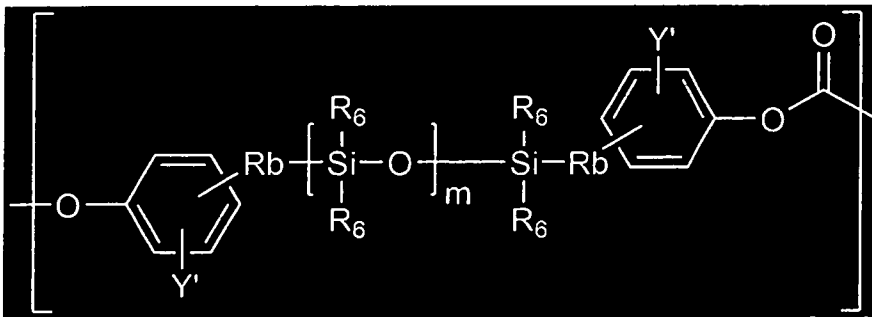
[式 2]



以上式 2 中，

各個 R_a 獨立地為 C_{1-10} 伸烷基，
 各個 Y 獨立地為 C_{1-10} 烷氧基，
 各個 R_5 獨立地為氫、或 C_{1-13} 烷基，且
 n 是 1 至 40 的整數，

[式 3]



以上式 3 中，
 各個 R_b 獨立地為 C_{1-10} 伸烷基，
 各個 Y' 獨立地為 C_{1-10} 烷氧基，
 各個 R_6 獨立地為氫、或 C_{1-13} 烷基，且
 m 是 41 至 150 的整數。

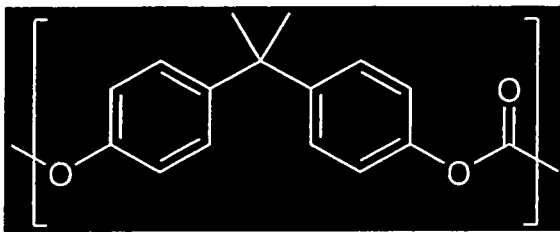
2. 如申請專利範圍第 1 項之共聚碳酸酯，其中

式 1 所示的重複單元衍生自一或多種芳族二醇化合物，該一或多種芳族二醇化合物選自由雙（4-羥基苯基）甲烷、雙（4-羥基苯基）醚、雙（4-羥基苯基）砜、雙（4-羥基苯基）亞砜、雙（4-羥基苯基）硫、雙（4-羥基苯基）酮、1,1-雙（4-羥基苯基）乙烷、雙酚 A、2,2-雙（4-羥基苯基）丁烷、1,1-雙（4-羥基苯基）環己烷、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)丙烷、1,1-雙(4-羥基苯基)-1-苯基乙烷、雙(4-羥基苯基)二苯基甲烷、和 α,ω -雙[3-(鄰-羥基苯基)丙基]聚二甲基矽氧烷所組成的群組。

3.如申請專利範圍第1項之共聚碳酸酯，其中式1所示的重複單元係藉以下式1-1表示：

[式1-1]



4.如申請專利範圍第1項之共聚碳酸酯，其中各個 R_5 獨立地為 C_{1-6} 烷基。

5.如申請專利範圍第1項之共聚碳酸酯，其中各個 R_6 獨立地為 C_{1-6} 烷基。

6.如申請專利範圍第1項之共聚碳酸酯，其中 R_5 和 R_6 彼此相同。

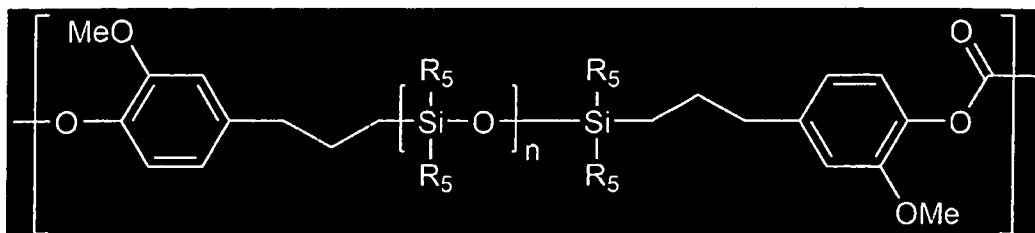
7.如申請專利範圍第1項之共聚碳酸酯，其中 n 是10至35的整數。

8.如申請專利範圍第1項之共聚碳酸酯，其中 m 是45至100的整數。

9.如申請專利範圍第1項之共聚碳酸酯，其中

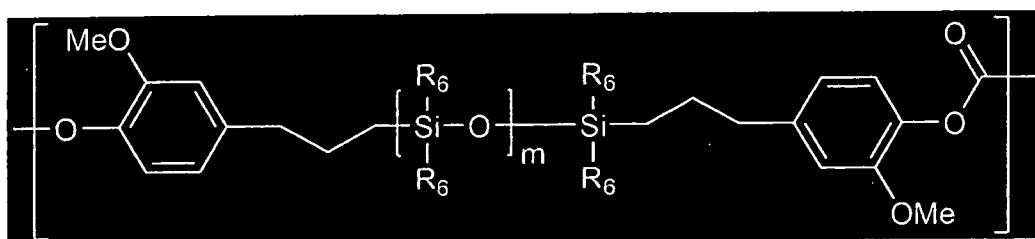
式 2 所示的重複單元係藉以下式 2-1 表示：

[式 2-1]



10.如申請專利範圍第 1 項之共聚碳酸酯，其中式 3 所示的重複單元係藉以下式 3-1 表示：

[式 3-1]

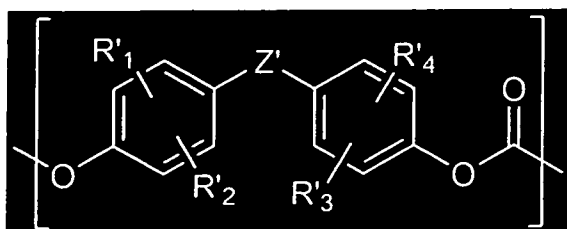


11.如申請專利範圍第 1 項之共聚碳酸酯，其中該共聚碳酸酯具有 15,000 至 35,000 g/mol 的重量平均分子量。

12.一種聚碳酸酯組成物，其包含如申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項之共聚碳酸酯、和聚碳酸酯。

13.如申請專利範圍第 12 項之聚碳酸酯組成物，其中該聚碳酸酯包含以下式 4 所示的重複單元：

[式 4]



以上式 4 中，

R'_1 、 R'_2 、 R'_3 和 R'_4 各者獨立地為氫、 C_{1-10} 烷基、或鹵素，且

Z' 是未經取代或經苯基取代的 C_{1-10} 伸烷基、 C_{3-10} 伸環烷基、O、S、SO、 SO_2 或 CO。

14. 如申請專利範圍第 12 項之聚碳酸酯組成物，其中該共聚碳酸酯和該聚碳酸酯之重量比為 99:1 至 1:99。