



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114746474 B

(45) 授权公告日 2024.11.22

(21) 申请号 202080084161.7

(22) 申请日 2020.12.07

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 114746474 A

(43) 申请公布日 2022.07.12

(30) 优先权数据  
2019-221750 2019.12.06 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2022.06.02

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2020/045408 2020.12.07

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02021/112257 JA 2021.06.10

(73) 专利权人 出光兴产株式会社  
地址 日本国东京都

(72) 发明人 藪上稔 山尾忍

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

专利代理师 王铭浩

(51) Int.Cl.  
C08G 64/18 (2006.01)  
C08G 77/46 (2006.01)  
C08K 7/06 (2006.01)  
C08K 7/14 (2006.01)  
C08L 69/00 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 107406668 A, 2017.11.28  
CN 107709460 A, 2018.02.16  
DE 112018001080 T5, 2019.11.21  
JP 2018135540 A, 2018.08.30  
KR 20130090359 A, 2013.08.13  
WO 2019004200 A1, 2019.01.03

审查员 韩亚琛

权利要求书8页 说明书40页

(54) 发明名称

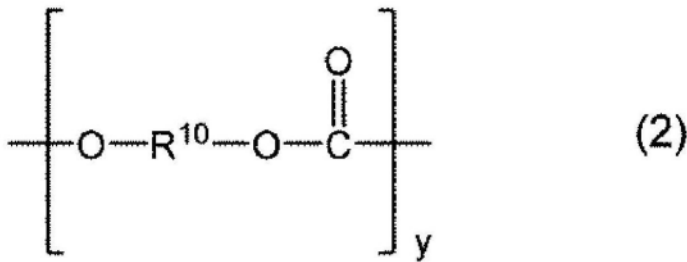
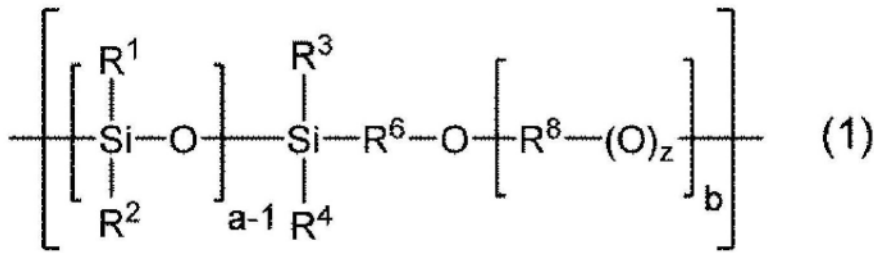
聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物和包含该共聚物的树脂组合物

(57) 摘要

一种聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,其包含含有特定结构单元的聚有机硅氧烷嵌段(A-1)和包含特定重复单元的聚碳酸酯嵌段(A-2)。

1. 一种聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,其含有:

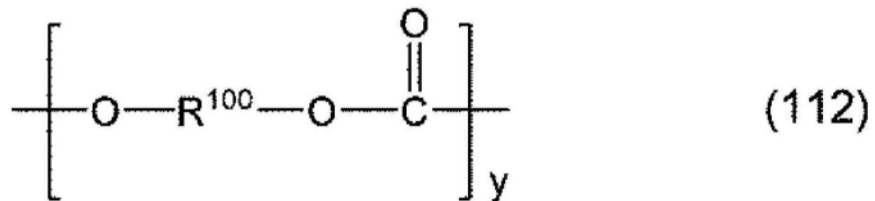
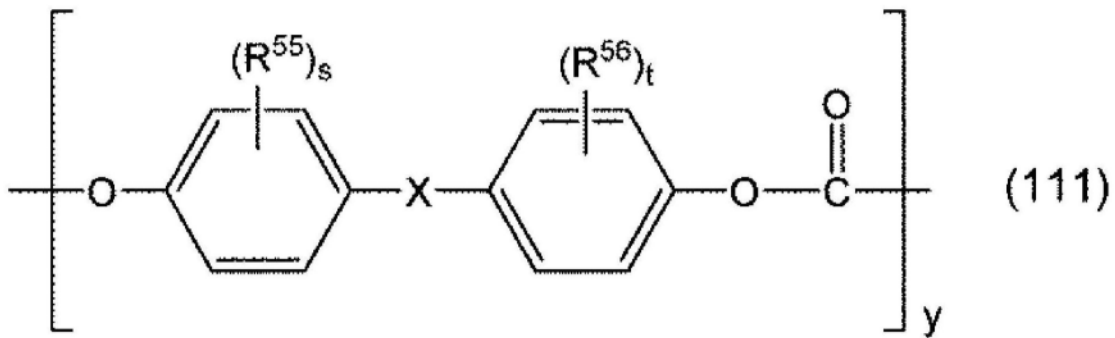
含有下述通式(1)所示的结构单元的聚有机硅氧烷嵌段(A-1)、和  
包含下述通式(2)所示的重复单元的聚碳酸酯嵌段(A-2),



式中, $R^1 \sim R^4$ 任选相同或不同,各自独立地表示氢原子、卤素原子、碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基、碳数6~12的芳基或烷基部位的碳数为1~10的烷基芳基; $R^6$ 表示碳数6~20的亚芳基、碳数1~10的烷撑基或烷基部位的碳数为1~10的烷基亚芳基,作为官能团,任选包含-O-、-COO-、-CO-、-S-、-NH-、-NR<sup>111</sup>-;多个 $R^8$ 任选相同或不同,各自相互独立地表示碳数6~20的亚芳基、碳数1~10的烷撑基、碳数3~10的支链烷撑基或烷基部位的碳数为1~10的烷基亚芳基,作为官能团,任选包含-O-、-COO-、-CO-、-S-、-NH-、-NR<sup>111</sup>-; $R^{111}$ 表示碳数1~10的烷基或碳数6~10的芳基; $z$ 表示1; $a$ 表示2~500的整数, $b$ 表示5~200的整数; $R^{10}$ 表示碳数2~40的二价的脂肪族烃基或碳数3~40的二价的脂环式烃基、或者碳数6~20的二价的芳香族烃基,任选被取代基取代;所述二价的脂肪族烃基、所述二价的脂环式烃基或所述二价的芳香族烃基任选包含选自氧原子、氮原子和硫原子中的至少1个杂原子、选自氟原子、氯原子、溴原子和碘原子中的至少1个卤素原子; $y$ 表示10~500的整数。

2. 根据权利要求1所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,其中,

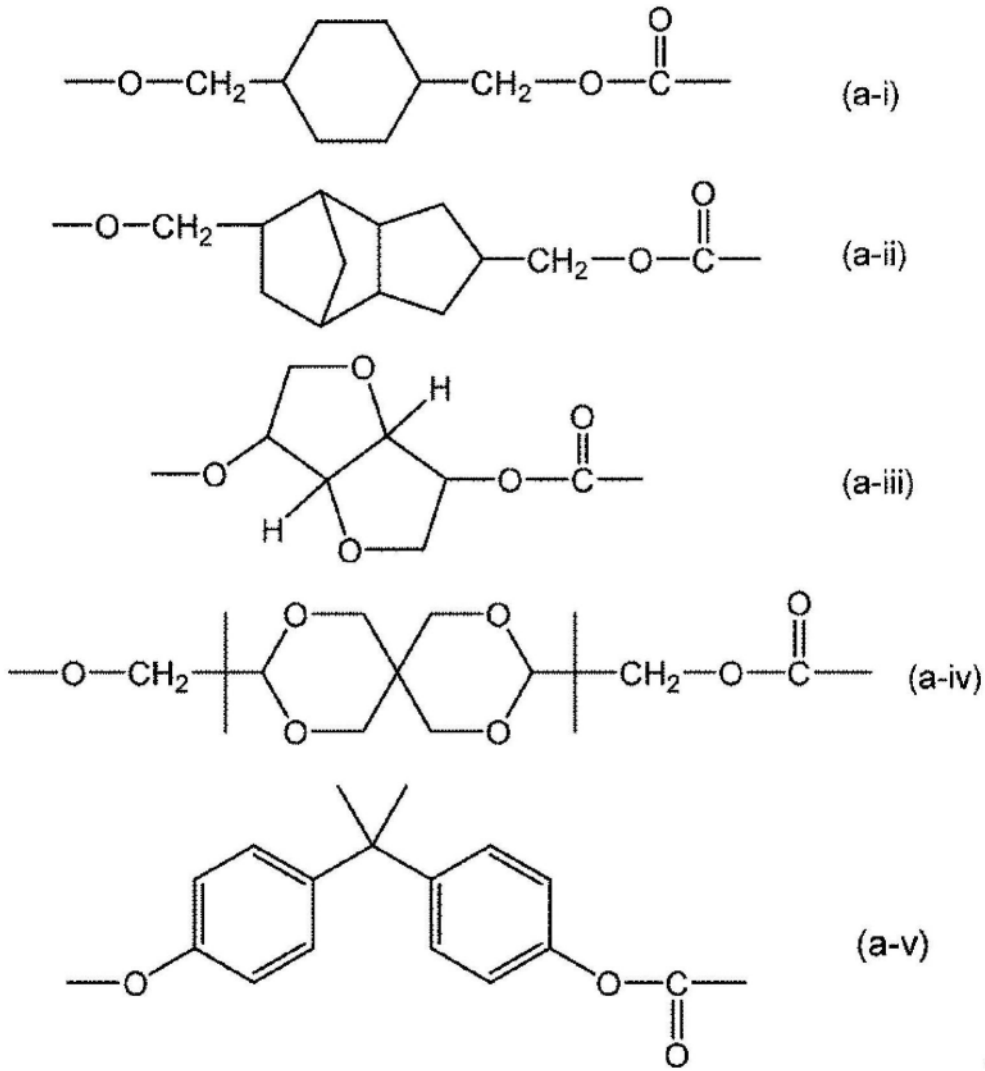
所述聚碳酸酯嵌段(A-2)具有下述通式(111)所示的结构和下述通式(112)所示的结构,



式中,  $\text{R}^{55}$ 和 $\text{R}^{56}$ 各自独立地表示卤素原子、碳数1~6的烷基或碳数1~6的烷氧基; X表示单键、碳数1~8的烷撑基、碳数2~8的烷叉基、碳数5~15的环烷撑基、碳数5~15的环烷叉基、苄二基、碳数7~15的芳基烷撑基、碳数7~15的芳基烷叉基、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-O-或-CO-;  $\text{R}^{100}$ 表示碳数2~40的二价的脂肪族烃基, 任选包含支链结构、环状结构;  $\text{R}^{100}$ 任选包含选自氧原子、氮原子和硫原子中的至少1个杂原子、选自氟原子、氯原子、溴原子和碘原子中的至少1个卤素原子; y表示10~500的整数; s和t各自独立地表示0~4的整数。

3. 根据权利要求1或2所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物, 其中, 所述聚碳酸酯嵌段(A-2)包含从选自由2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、1,1-双(4-羟基苯基)-3-甲基环己烷、1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷和1,1-双(4-羟基苯基)环十二烯组成的组中的芳香族双酚、或选自由异山梨醇、环己烷-1,4-二甲醇、三环癸烷二甲醇、3,9-双(1,1-二甲基-2-羟基乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、1,3-丙二醇和1,4-丁二醇组成的组中的脂肪族二醇衍生的结构单元。

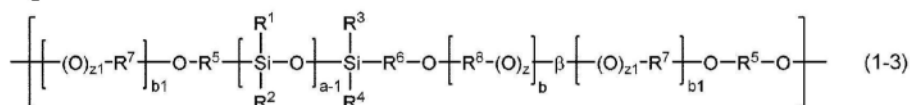
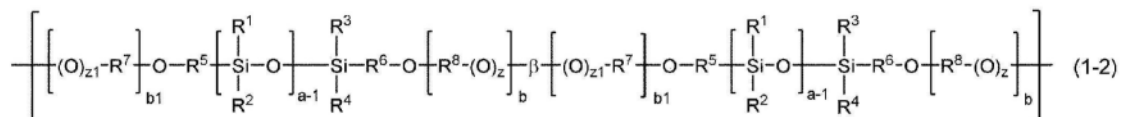
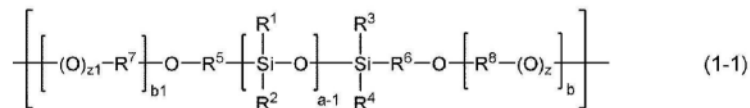
4. 根据权利要求1或2所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物, 其中, 所述聚碳酸酯嵌段(A-2)具有选自由下述通式(a-i)~(a-v)所示的重复单元组成的组中的一种以上,



5. 根据权利要求4所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,其中,所述聚碳酸酯嵌段(A-2)具有选自由所述(a-i)、(a-ii)和(a-v)所示的重复单元组成的组中的1个以上。

6. 根据权利要求1或2所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,其中,在所述通式(1)中,a为2以上且300以下的整数。

7. 根据权利要求1或2所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,其中,所述聚有机硅氧烷嵌段(A-1)包含选自由下述通式(1-1)~(1-3)所示的结构单元组成的组中的至少1种,



式中,R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>8</sup>、z、a、b如上文所述;R<sup>5</sup>表示碳数6~20的亚芳基、碳数1~10的烷撑基

或烷基部位的碳数为1~10的烷基亚芳基,作为官能团,任选包含-O-、-COO-、-CO-、-S-、-NH-、-NR<sup>111</sup>-;R<sup>7</sup>表示碳数6~20的亚芳基、碳数1~10的烷撑基、碳数3~10的支链烷撑基或烷基部位的碳数为1~10的烷基亚芳基,作为官能团,任选包含-O-、-COO-、-CO-、-S-、-NH-、-NR<sup>111</sup>-;R<sup>111</sup>表示碳数1~10的烷基或碳数6~10的芳基;z1表示1;b1表示5~200的整数; $\beta$ 表示源自二异氰酸酯化合物的二价基团、或者源自二羧酸或二羧酸的卤化物的二价基团。

8. 根据权利要求1或2所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,其中,在所述通式(1)中,R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>均表示甲基。

9. 根据权利要求1或2所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,其中,在所述通式(1)中,R<sup>6</sup>为三亚甲基(-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-)。

10. 根据权利要求1或2所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,其中,在所述通式(1)中,R<sup>8</sup>为选自由二亚甲基(-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-)、甲基取代二亚甲基(-CH<sub>2</sub>CHMe-)、三亚甲基(-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-)和四亚甲基(-CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-)组成的组中的任一个结构。

11. 根据权利要求1或2所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,其中,所述通式(1)中,a为20以上且65以下的整数。

12. 根据权利要求1或2所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,其中,所述通式(1)中,b为8以上且25以下的整数。

13. 根据权利要求1或2所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,其中,所述聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物中的通式(1)所示的聚有机硅氧烷嵌段的含有率为0.1质量%以上且60质量%以下。

14. 根据权利要求13所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,其中,所述聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物中的通式(1)所示的聚有机硅氧烷嵌段的含有率为3质量%以上且20质量%以下。

15. 根据权利要求1或2所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,其中,所述通式(2)中,y为20~200。

16. 根据权利要求15所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,其中,所述通式(2)中,y为40~100。

17. 根据权利要求1或2所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,其粘均分子量M<sub>v</sub>为5000以上且50000以下。

18. 根据权利要求17所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,其粘均分子量M<sub>v</sub>为16000以上且21000以下。

19. 根据权利要求1或2所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,将所述聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物成形而得到的1mm厚板的依据ISO 14782:1999测定的雾度值为40以下。

20. 根据权利要求19所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,所述雾度值为5以下。

21. 根据权利要求19所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,所述雾度值为2以下。

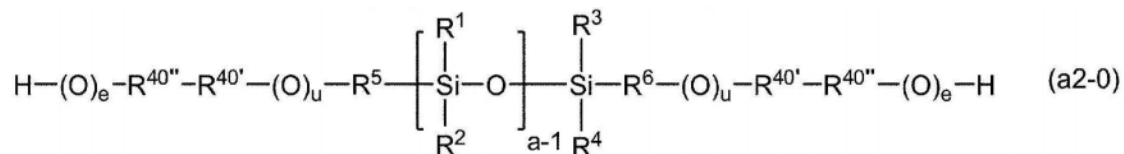
22. 根据权利要求1或2所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,其由熔融聚合法得到。

23. 根据权利要求1或2所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,其是使用二醇单体(a1)得到的。

24. 根据权利要求22所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,其是使二醇单体(a1)、聚

有机硅氧烷 (a2) 和碳酸二酯化合物在碱性催化剂下通过熔融聚合法进行反应而制造的。

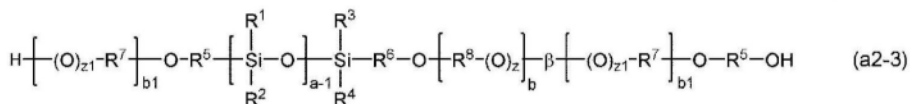
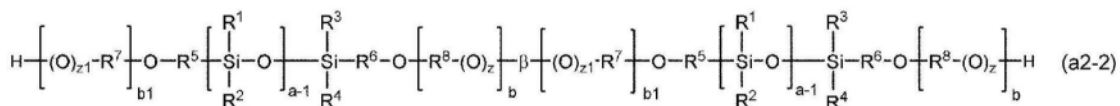
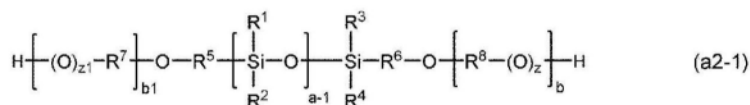
25. 根据权利要求24所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物, 其中, 所述聚有机硅氧烷 (a2) 具有下述通式 (a2-0) 所示的结构,



式中,  $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$  任选相同或不同, 各自独立地表示氢原子、卤素原子、碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基、碳数6~12的芳基或烷基部位的碳数为1~10的烷基芳基,  $\text{R}^5$  和  $\text{R}^6$  任选相同或不同, 各自相互独立且表示碳数6~20的亚芳基、碳数1~10的烷撑基或烷基部位的碳数为1~10的烷基亚芳基, 作为官能团, 任选包含 -O-、-COO-、-CO-、-S-、-NH-、-NR<sup>111</sup>-,  $\text{R}^{111}$  表示碳数1~10的烷基或碳数6~10的芳基,  $a$  表示2~500的整数,

$\text{R}^{40'}$  表示碳数2~380的二价的脂肪族烃基、碳数3~380的二价的脂环式烃基、或碳数6~380的二价的芳香族烃基, 任选被取代基取代, 所述二价的脂肪族烃基、所述二价的脂环式烃基或所述二价的芳香族烃基任选包含选自氧原子、氮原子和硫原子中的至少1个杂原子、选自氟原子、氯原子、溴原子和碘原子中的至少1个卤素原子,  $\text{R}^{40''}$  表示碳数1~20的二价的脂肪族烃基、碳数3~20的二价的脂环式烃基或碳数6~20的二价的芳香族烃基, 任选被取代基取代,  $e$  和  $u$  表示0或1。

26. 根据权利要求24所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物, 其中, 所述聚有机硅氧烷 (a2) 具有下述通式 (a2-1) ~ (a2-3) 所示的任一结构,

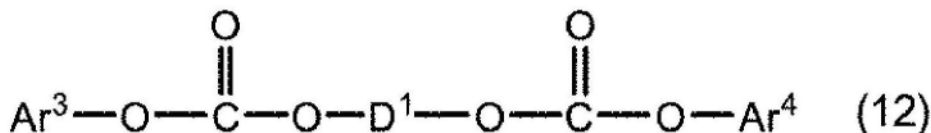
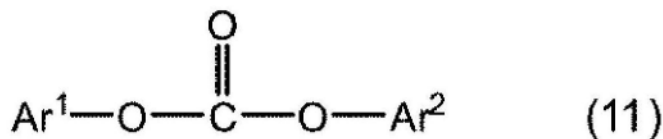


式中,  $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$  任选相同或不同, 各自独立地表示氢原子、卤素原子、碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基、碳数6~12的芳基或烷基部位的碳数为1~10的烷基芳基;  $\text{R}^5$  和  $\text{R}^6$  任选相同或不同, 各自相互独立且表示碳数6~20的亚芳基、碳数1~10的烷撑基或烷基部位的碳数为1~10的烷基亚芳基, 作为官能团, 任选包含 -O-、-COO-、-CO-、-S-、-NH-、-NR<sup>111</sup>-;  $\text{R}^7$  和  $\text{R}^8$  任选相同或不同, 各自相互独立地表示碳数6~20的亚芳基、碳数1~10的烷撑基、碳数3~10的支链烷撑基或烷基部位的碳数为1~10的烷基亚芳基, 作为官能团, 任选包含 -O-、-COO-、-CO-、-S-、-NH-、-NR<sup>111</sup>-;  $\text{R}^{111}$  表示碳数1~10的烷基或碳数6~10的芳基;  $\beta$  表示源自二异氰酸酯化合物的二价基团、或者源自二羧酸或二羧酸的卤化物的二价基团,  $z$  和  $z_1$  各自独立地表示1;  $a$  表示2~500的整数;  $b$  和  $b_1$  各自独立地表示5~200的整数。

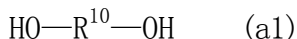
27. 根据权利要求24所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物, 其中,

所述碳酸二酯为选自碳酸二芳基酯化合物、碳酸二烷基酯化合物和碳酸烷基芳基酯化合物中的至少1种的化合物。

28. 根据权利要求27所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,其中,  
所述碳酸二芳基酯化合物为下述通式(11)所示的化合物、或者下述通式(12)所示的化合物,



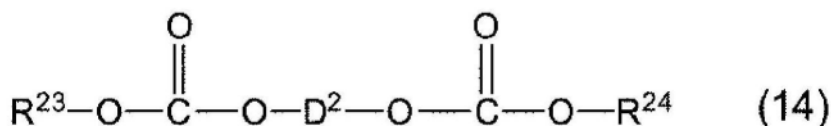
式(11)中,Ar<sup>1</sup>和Ar<sup>2</sup>各自表示芳基,相互任选相同或不同,式(12)中,Ar<sup>3</sup>和Ar<sup>4</sup>各自表示芳基,相互任选相同或不同,D<sup>1</sup>表示从具有下述通式(a1)所示的结构的芳香族二羟基化合物或脂肪族二羟基化合物除去2个羟基后的残基,



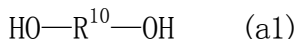
所述通式(a1)中的R<sup>10</sup>表示碳数2~40的二价的脂肪族烃基或碳数3~40的二价的脂环式烃基、或者碳数6~20的二价的芳香族烃基,任选被取代基取代。

29. 根据权利要求27所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,其中,  
所述碳酸二芳基酯化合物为选自碳酸二苯酯、碳酸二甲苯酯、碳酸二(氯苯基)酯、碳酸二(间甲苯基)酯、碳酸二萘酯、碳酸双(联苯基)酯、双酚A双苯基碳酸酯中的1种以上。

30. 根据权利要求27所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,其中,  
所述碳酸二烷基酯化合物为下述通式(13)所示的化合物或下述通式(14)所示的化合物,



式(13)中,R<sup>21</sup>和R<sup>22</sup>各自表示碳数1~20的烷基或碳数4~20的环烷基,相互任选相同或不同,式(14)中,R<sup>23</sup>和R<sup>24</sup>各自表示碳数1~20的烷基或碳数4~20的环烷基,它们相互任选相同或不同,D<sup>2</sup>表示从具有下述通式(a1)所示的结构的芳香族二羟基化合物或脂肪族二羟基化合物除去2个羟基后的残基,

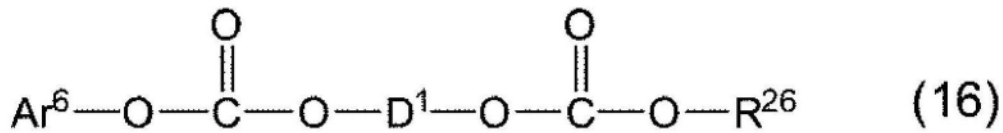
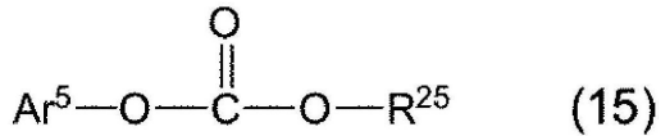


所述通式(a1)中的R<sup>10</sup>表示碳数2~40的二价的脂肪族烃基或碳数3~40的二价的脂环式烃基、或者碳数6~20的二价的芳香族烃基,任选被取代基取代。

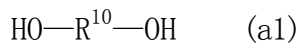
31. 根据权利要求27所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,其中,  
所述碳酸二烷基酯化合物为碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二丁酯、碳酸二环己酯、或者双酚A双甲基碳酸酯。

32. 根据权利要求27所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,其中,

所述碳酸烷基芳基酯化合物为下述通式(15)所示的化合物或下述通式(16)所示的化合物,



式(15)中,Ar<sup>5</sup>表示芳基,R<sup>25</sup>表示碳数1~20的烷基或碳数4~20的环烷基,式(16)中,Ar<sup>6</sup>表示芳基,R<sup>26</sup>表示碳数1~20的烷基或碳数4~20的环烷基,D<sup>1</sup>表示从具有下述通式(a1)所示的结构芳香族二羟基化合物或脂肪族二羟基化合物除去2个羟基后的残基,



所述通式(a1)中的R<sup>10</sup>表示碳数2~40的二价的脂肪族烃基或碳数3~40的二价的脂环式烃基、或者碳数6~20的二价的芳香族烃基,任选被取代基取代。

33. 根据权利要求27所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,其中,

所述碳酸烷基芳基酯化合物为碳酸甲基苯基酯、碳酸乙基苯基酯、碳酸丁基苯基酯、碳酸环己基苯基酯、或者双酚A甲基苯基碳酸酯。

34. 一种聚碳酸酯系树脂组合物,其包含权利要求1~33中任一项所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。

35. 根据权利要求34所述的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,还包含无机填料。

36. 根据权利要求35所述的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,

相对于100质量份的所述聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,包含1质量份~150质量份的所述无机填料。

37. 根据权利要求36所述的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,

相对于100质量份的所述聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,包含15质量份~40质量份的所述无机填料。

38. 根据权利要求35~37中任一项所述的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,

所述无机填料为玻璃纤维或碳纤维。

39. 一种成型体,其由权利要求34~38中任一项所述的聚碳酸酯系树脂组合物形成。

40. 根据权利要求39所述的成型体,成型体的厚度为0.2mm~4.0mm。

41. 根据权利要求40所述的成型体,在成形为平板时,在聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物中的式(1)所示的聚有机硅氧烷嵌段的含量小于5质量%且聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物中的聚有机硅氧烷嵌段(A-2)的平均链长a小于70的情况下,对于可见光的总透光率为60%以上。

42. 根据权利要求41所述的成型体,所述总透光率为90%以上。

43. 根据权利要求40~42中任一项所述的成型体,在成形为平板时,在聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物中的式(1)所示的聚有机硅氧烷嵌段的含量小于5质量%且聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物中的聚有机硅氧烷嵌段(A-2)的平均链长a小于70的情况下,雾度为40以

下。

44. 根据权利要求43所述的成形体,所述雾度为2以下。

45. 根据权利要求40所述的成形体,在成形为平板时,在聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物中的式(1)所示的聚有机硅氧烷嵌段的含量为5质量%以上的情况下,对于可见光的总透光率为25%以上。

## 聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物和包含该共聚物的树脂组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物和包含该共聚物的树脂组合物。

### 背景技术

[0002] 聚碳酸酯树脂是透明性和力学物性优异、且具有非常高的耐冲击性的工程塑料。已知使聚硅氧烷与聚碳酸酯共聚而成的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物在维持高透明性不变的情况下,低温耐冲击性优异,耐化学药品性也优异。

[0003] 一般而言,作为聚碳酸酯树脂的制造方法,已知有:使芳香族二羟基化合物与碳酰氯进行直接反应的方法(界面缩聚法)、或者使芳香族二羟基化合物与碳酸二酯在熔融状态下进行酯交换反应的方法(熔融聚合法)。

[0004] 在很多情况下,采用界面聚合法制造聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。例如,已知可以使双酚等二芳基二醇化合物和碳酰氯在有机溶剂的存在下进行反应而生成具有反应性的氯甲酸酯基的聚碳酸酯低聚物,与该聚碳酸酯低聚物的生成同时地或依次地进一步使聚碳酸酯低聚物、双酚类和在两末端具备含羟基的芳基的聚硅氧烷在二氯甲烷/水介质中进行接触来进行制造(专利文献1)。一般而言,在聚合反应中有时产生同一原料成分彼此键合而成的均偶联物、一部分原料未参与聚合反应而产生未反应原料成分。这些成分在没有被均匀导入聚合物主链的状态下存在于聚合物中,因此,聚合物的透明性、力学物性显著下降。上述界面聚合法中,产生这样的问题的情况少,可得到透明性、力学物性优异的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。

[0005] 另一方面,界面聚合法需要使用毒性高的碳酰氯作为碳酸酯源。此外,聚合反应体系中需要使用环境负担大的二氯甲烷作为溶剂,其除去需要大型的脱气装置、大量的能量,在经济方面是不利的。为了避免该问题,研究了通过界面聚合法以外的制造方法、例如熔融聚合法来制造聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。

[0006] 专利文献2公开了从双酚化合物、碳酸芳香族二酯、硅烷醇封端聚硅氧烷和催化剂出发利用熔融聚合法制造聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。专利文献3公开了一种制造方法,在碳酸酯封端聚有机硅氧烷、二羟基芳香族化合物、二芳基碳酸酯和碳酸酯交换催化剂的存在下制造嵌段共聚硅氧烷碳酸酯。专利文献4公开了一种聚硅氧烷/聚碳酸酯嵌段共缩聚产物的制造方法,其包括:使羟基芳氧基封端二甲基硅氧烷和具有特定重均分子量和特定末端比率(OH末端基和芳基末端基)的寡聚碳酸酯在催化剂的存在下以熔融状态进行反应。

[0007] 专利文献5公开了一种制造聚(二有机硅氧烷)/聚碳酸酯嵌段共聚物的方法,其中,在特定催化剂存在下,使包含具有特定末端结构的聚二有机硅氧烷成分的聚二有机硅氧烷、不含Si的双酚、碳酸二芳基酯进行熔融聚合。专利文献6公开了通过固相聚合制造改性聚碳酸酯树脂的方法,记载了使用聚硅氧烷化合物作为起始原料物质。专利文献7~9公开了通过酯交换法制造聚碳酸酯-聚有机硅氧烷嵌段共缩聚物的方法。

- [0008] 现有技术文献
- [0009] 专利文献
- [0010] 专利文献1:日本特开2015-189953号公报
- [0011] 专利文献2:美国专利第5,227,449号说明书
- [0012] 专利文献3:日本特开平8-311206号公报
- [0013] 专利文献4:日本特开平10-251408号公报
- [0014] 专利文献5:日本特开2008-248262号公报
- [0015] 专利文献6:日本特表2008-513594号公报
- [0016] 专利文献7:日本特表2017-505841号公报
- [0017] 专利文献8:日本特表2016-532734号公报
- [0018] 专利文献9:日本特表2016-532733号公报

## 发明内容

[0019] 发明要解决的问题

[0020] 专利文献2~7公开了聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的基于熔融聚合法的制造方法,但是,从得到具有良好透明性和力学物性的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的方面考虑尚不充分。

[0021] 专利文献2关于使用硅烷醇封端硅氧烷得到的聚合物的透明性没有给出任何教导,而且,已知硅烷醇封端二甲基硅氧烷其分子量越低则越存在发生分子内缩合的趋势。因分子内缩合而生成的环状硅氧烷残留于所得到的聚碳酸酯-聚硅氧烷共聚物,担心不仅对其透明性、力学物性造成不良影响,而且在电机电子领域用途中造成继电器接点不良等不良影响。

[0022] 专利文献3虽然披露了导入聚合物主链的聚二甲基硅氧烷的量增加,但是,并没有给出关于所得聚合物的透明性的教导。另外,碳酸酯封端聚硅氧烷和其他原料在熔融状态下的外观描述成“乳白色”,由此推测,碳酸酯封端聚硅氧烷与其他原料发生分离,由均偶联而生成的成分、未反应的碳酸酯封端聚硅氧烷仍然残留于共聚物中。这些成分使聚碳酸酯-聚硅氧烷共聚物的透明性、力学物性显著下降。在专利文献3中,即便是硅氧烷在聚合物主链中的导入量多的制造例,也使用相对于双酚A的摩尔量为 $10 \times 10^{-6}$ 倍量的碱金属系的催化剂(氢氧化钠),在使用过量的催化剂的情况下,由于残留催化剂成分量的增加诱发聚碳酸酯链的水解,因此,推知所得到的聚合物不具备可耐受实际使用条件的耐热性、耐候性。

[0023] 关于专利文献4公开的方法,正如其对于所得到的聚合物的外观记载为“白色”,硅氧烷和其他原料在聚合时的均匀性尚不充分,可以说其透明性、力学物性还留有改善的余地。

[0024] 据认为,专利文献5公开的共聚物其微区结构大,对透明性造成不良影响。专利文献6概括性地描述了聚碳酸酯树脂的透明性等,但是,并未证实聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物具有高透明性。专利文献7~9通过酯交换法(熔融聚合法)制造了含有具有相同结构的聚硅氧烷嵌段的共聚物,但是,如专利文献8所述,所得到的树脂是不透明的白色粉末。

[0025] 虽然已有尝试利用界面聚合法以外的方法得到聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,但是现状是尚未披露用于得到具有高透明性的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的有效手

段。本发明的课题在于,得到具有高透明性的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。

[0026] 用于解决问题的手段

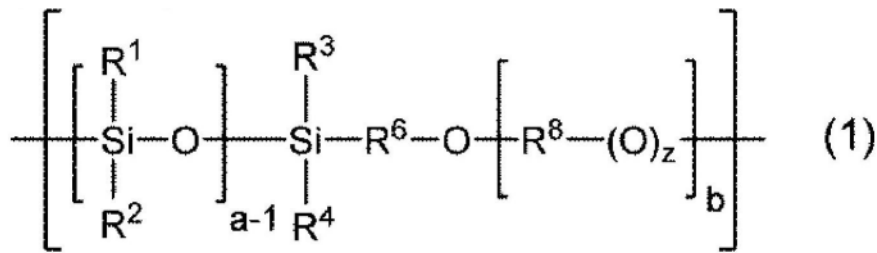
[0027] 本发明人等反复进行了深入研究,结果发现,具有特定结构的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物具有高透明性。即本发明涉及以下内容。

[0028] [1]一种聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,其含有:

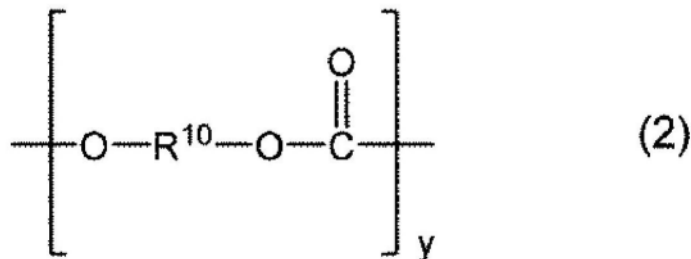
[0029] 含有下述通式(1)所示的结构单元的聚有机硅氧烷嵌段(A-1)、和

[0030] 包含下述通式(2)所示的重复单元的聚碳酸酯嵌段(A-2)。

[0031] [化学式1]



[0032]

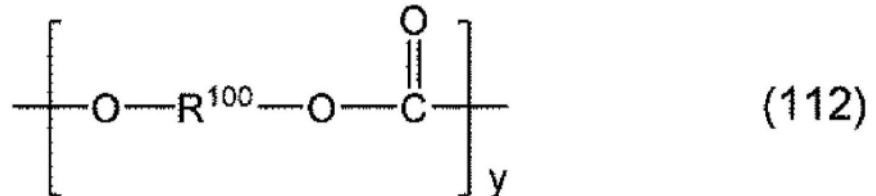
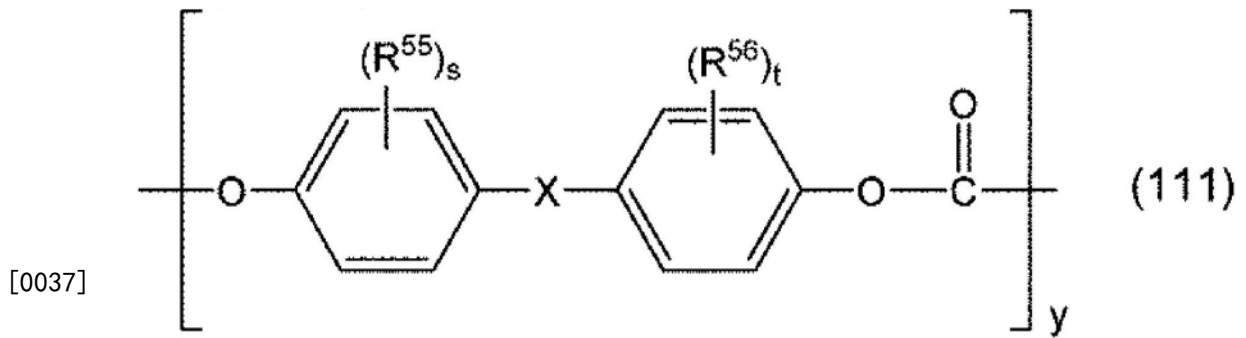


[0033] [式中, $R^1 \sim R^4$ 可以相同或不同,各自独立地表示氢原子、卤素原子、碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基、碳数6~12的芳基或烷基部位的碳数为1~10的烷基芳基。 $R^6$ 表示碳数6~20的亚芳基、碳数1~10的烷撑基或烷基部位的碳数为1~10的烷基亚芳基,作为官能团,可以包含-O-、-COO-、-CO-、-S-、-NH-、-NR<sup>111</sup>-。多个 $R^8$ 可以相同或不同,各自相互独立地表示碳数6~20的亚芳基、碳数1~10的烷撑基、碳数3~10的支链烷撑基或烷基部位的碳数为1~10的烷基亚芳基,作为官能团,可以包含-O-、-COO-、-CO-、-S-、-NH-、-NR<sup>111</sup>-。 $R^{111}$ 表示碳数1~10的烷基或碳数6~10的芳基。 $z$ 表示0或1。 $a$ 表示2~500的整数, $b$ 表示2~200的整数。 $R^{10}$ 表示碳数2~40的二价的脂肪族烃基或碳数3~40的二价的脂环式烃基、或者碳数6~20的二价的芳香族烃基,可以被取代基取代。上述二价的脂肪族烃基、上述二价的脂环式烃基或上述二价的芳香族烃基可以包含选自氧原子、氮原子和硫原子中的至少1个杂原子、选自氟原子、氯原子、溴原子和碘原子中的至少1个卤素原子。 $y$ 表示10~500的整数。]

[0034] [2]根据上述[1]所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,其中,

[0035] 上述聚碳酸酯嵌段(A-2)具有下述通式(111)所示的结构和下述通式(112)所示的结构。

[0036] [化学式2]

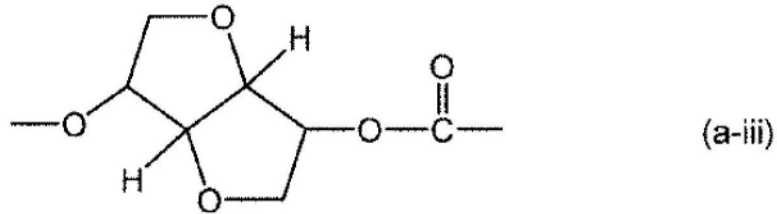
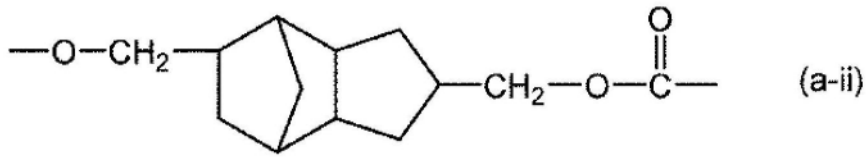
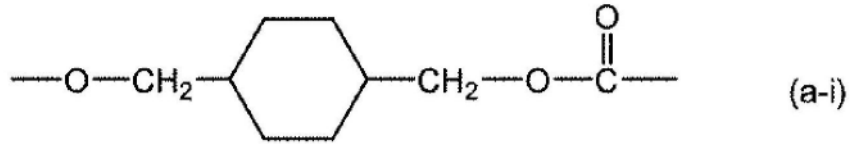


[0038] [式中,  $\text{R}^{55}$ 和 $\text{R}^{56}$ 各自独立地表示卤素原子、碳数1~6的烷基或碳数1~6的烷氧基。 $\text{X}$ 表示单键、碳数1~8的烷撑基、碳数2~8的烷叉基、碳数5~15的环烷撑基、碳数5~15的环烷叉基、苄二基、碳数7~15的芳基烷撑基、碳数7~15的芳基烷叉基、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 或 $-\text{CO}-$ 。 $\text{R}^{100}$ 表示碳数2~40的二价的脂肪族烃基,可以包含支链结构、环状结构。 $\text{R}^{100}$ 可以包含选自氧原子、氮原子和硫原子中的至少1个杂原子、选自氟原子、氯原子、溴原子和碘原子中的至少1个卤素原子。 $y$ 表示10~500的整数。 $s$ 和 $t$ 各自独立地表示0~4的整数。]

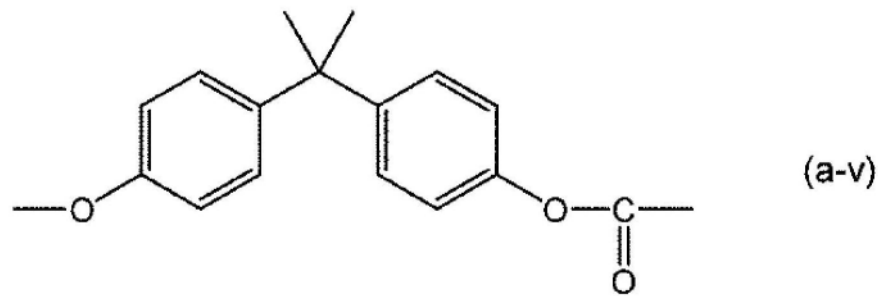
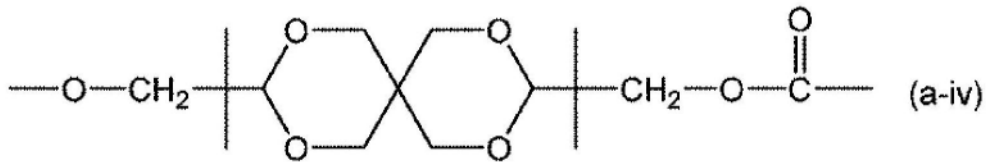
[0039] [3]根据上述[1]或[2]所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,其中,上述聚碳酸酯嵌段(A-2)包含从选自由2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、1,1-双(4-羟基苯基)-3-甲基环己烷、1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷和1,1-双(4-羟基苯基)环十二烯组成的组中的芳香族双酚、或选自由异山梨醇、环己烷-1,4-二甲醇、三环癸烷二甲醇、3,9-双(1,1-二甲基-2-羟基乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、1,3-丙二醇和1,4-丁二醇组成的组中的脂肪族二醇衍生的结构单元。

[0040] [4]根据上述[1]~[3]中任一个所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,其中,上述聚碳酸酯嵌段(A-2)具有选自由下述通式(a-i)~(a-v)所示的重复单元组成的组中的一种以上。

[0041] [化学式3]



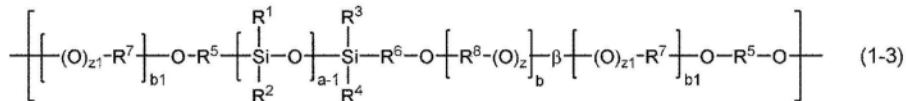
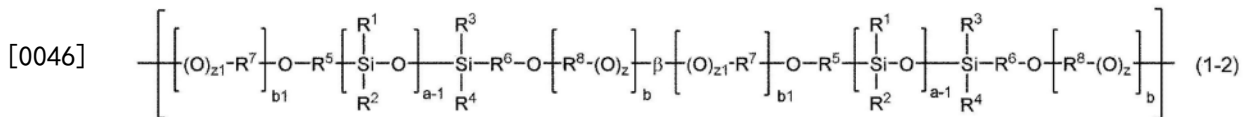
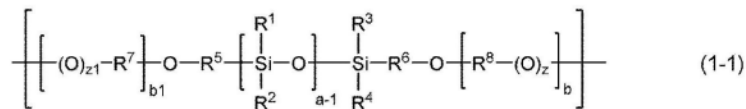
[0042]



[0043] [5]根据上述[1]~[4]中任一个所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,其中,在上述通式(1)中,a为2以上且300以下的整数。

[0044] [6]根据上述[1]~[5]中任一个所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,其中,上述聚有机硅氧烷嵌段(A-1)包含选自由下述通式(1-1)~(1-3)所示的结构单元组成的组中的至少1种。

[0045] [化学式4]



[0047] [式中,R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>8</sup>、z、a、b如上文所述。R<sup>5</sup>表示碳数6~20的亚芳基、碳数1~10的烷撑基或烷基部位的碳数为1~10的烷基亚芳基,作为官能团,可以包含-O-、-COO-、-CO-、-

S-、-NH-、-NR<sup>111</sup>-。R<sup>7</sup>表示碳数6~20的亚芳基、碳数1~10的烷撑基、碳数3~10的支链烷基或烷基部位的碳数为1~10的烷基亚芳基,作为官能团,可以包含-O-、-COO-、-CO-、-S-、-NH-、-NR<sup>111</sup>-。R<sup>111</sup>表示碳数1~10的烷基或碳数6~10的芳基。z1表示0或1。b1表示2~200的整数。 $\beta$ 表示源自二异氰酸酯化合物的二价基团、或者源自二羧酸或二羧酸的卤化物的二价基团。]

[0048] [7]根据上述[1]~[6]中任一个所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,其中,在上述通式(1)中,R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>均表示甲基。

[0049] [8]根据上述[1]~[7]中任一个所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,其中,在上述通式(1)中,R<sup>6</sup>为三亚甲基(-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-)。

[0050] [9]根据上述[1]~[8]中任一个所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,其中,在上述通式(1)中,R<sup>8</sup>为选自由二亚甲基(-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-)、甲基取代二亚甲基(-CH<sub>2</sub>CHMe-)、三亚甲基(-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-)和四亚甲基(-CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-)组成的组中的任一个结构。

[0051] [10]根据上述[1]~[9]中任一个所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,其中,上述聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物中的通式(1)所示的聚有机硅氧烷嵌段的含有率为0.1质量%以上且60质量%以下。

[0052] [11]根据上述[1]~[10]中任一个所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,其粘均分子量M<sub>v</sub>为5000以上且50000以下。

[0053] [12]根据上述[1]~[11]中任一个所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,将上述聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物成形而得到的1mm厚板的依据ISO 14782:1999测定的雾度值为40以下。

[0054] [13]根据上述[1]~[12]中任一个所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,其由熔融聚合法得到。

[0055] [14]根据上述[1]~[13]中任一个所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,其是使用二醇单体(a1)得到的。

[0056] [15]一种聚碳酸酯系树脂组合物,其包含上述[1]~[14]中任一个所述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。

[0057] [16]根据上述[15]所述的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,还包含无机填料。

[0058] [17]根据上述[16]所述的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,

[0059] 相对于100质量份的上述聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物,包含1质量份~150质量份的上述无机填料。

[0060] [18]根据上述[16]或[17]所述的聚碳酸酯系树脂组合物,其中,

[0061] 上述无机填料为玻璃纤维或碳纤维。

[0062] [19]一种成形体,其由上述[15]~[18]中任一个所述的聚碳酸酯系树脂组合物形成。

[0063] 发明的效果

[0064] 根据本发明,可以得到具有高透明性的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。

## 具体实施方式

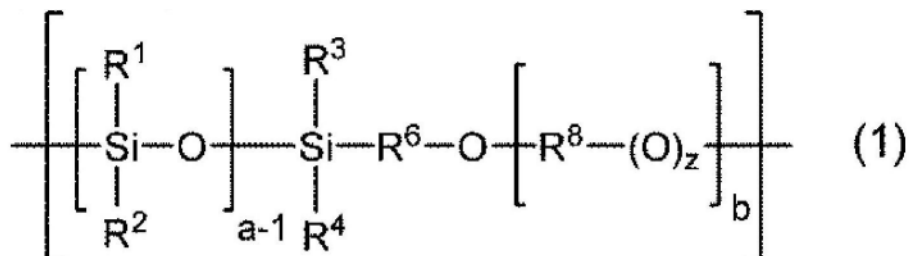
[0065] 以下,对于本发明的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物和包含该共聚物的聚碳酸酯

系树脂组合物进行详细说明。本说明书中,被作为优选的规定可以任意采用,优选规定彼此的组合可以说是更优选的。本说明书中,“XX~YY”的记载是指“XX以上且YY以下”。

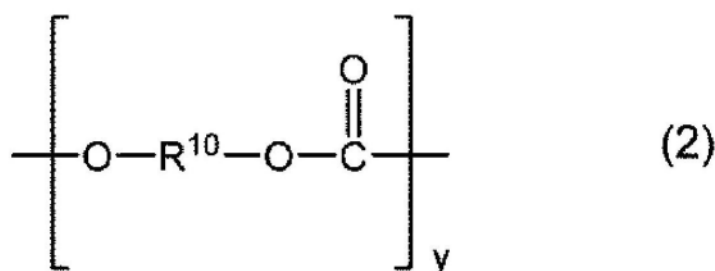
[0066] <聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物>

[0067] 本发明的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物包含含有下述通式(1)所示的结构单元的聚有机硅氧烷嵌段(A-1)和包含下述通式(2)所示的重复单元的聚碳酸酯嵌段(A-2)。

[0068] [化学式5]



[0069]



[0070] [式中, $R^1 \sim R^4$ 可以相同或不同,各自独立地表示氢原子、卤素原子、碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基、碳数6~12的芳基或烷基部位的碳数为1~10的烷基芳基。 $R^6$ 表示碳数6~20的亚芳基、碳数1~10的烷撑基或烷基部位的碳数为1~10的烷基亚芳基,作为官能团,可以包含-O-、-COO-、-CO-、-S-、-NH-、-NR<sup>111</sup>-。多个 $R^8$ 可以相同或不同,各自相互独立且表示碳数6~20的亚芳基、碳数1~10的烷撑基、碳数3~10的支链烷撑基或烷基部位的碳数为1~10的烷基亚芳基,作为官能团,可以包含-O-、-COO-、-CO-、-S-、-NH-、-NR<sup>111</sup>-。 $R^{111}$ 表示碳数1~10的烷基或碳数6~10的芳基。 $z$ 表示0或1。 $a$ 表示2~500的整数, $b$ 表示2~200的整数。 $R^{10}$ 表示碳数2~40的二价的脂肪族烃基或碳数3~40的二价的脂环式烃基、或者碳数6~20的二价的芳香族烃基,可以被取代基取代。上述二价的脂肪族烃基、上述二价的脂环式烃基或上述二价的芳香族烃基可以包含选自氧原子、氮原子和硫原子中的至少1个杂原子、选自氟原子、氯原子、溴原子和碘原子中的至少1个卤素原子。 $y$ 表示10~500的整数。]

[0071] 在 $R^6$ 为烷撑基的情况下,碳数优选为1~5。

[0072] 构成聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的聚有机硅氧烷嵌段通过含有上述通式(1)所示的结构单元,由此所得到的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物具有高透明性。通过选择包含通式(2)所示的重复单元的聚碳酸酯嵌段(A-2)的式中的 $R^{10}$ ,可以得到更高透明性。

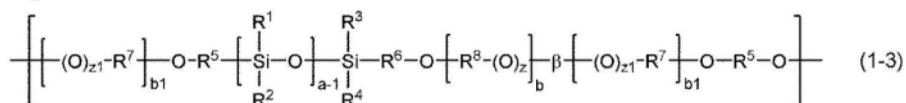
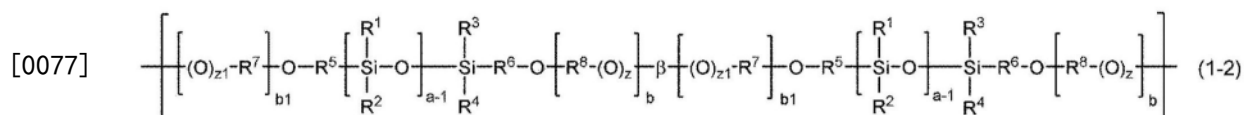
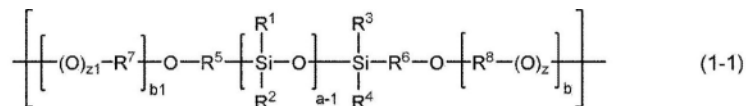
[0073] 构成聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的聚有机硅氧烷嵌段通过含有上述通式(1)所示的结构单元由此可得到透明性高的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物推测是因为,上述通式(1)所示的结构单元改善聚有机硅氧烷的对二醇单体、碳酸酯等其他原料成分的相容性,提高聚有机硅氧烷的反应率,表现出使聚有机硅氧烷以高随机性导入聚合物中的效果。更具体而言,推定应当是借助基于上述通式(1)所示的结构单元的上述的效果,由此未反应聚有机硅氧烷、被导入极端大量聚有机硅氧烷的聚合物减少,从而因这些成分在聚合物中

分离所产生的成分间的界面减少,因此可得到透明性高的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。

[0074] 在后文中也有描述,本发明的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物也可以通过熔融聚合法得到。熔融聚合法不需要二氯甲烷等溶剂,因此在环保方面、经济方面有利。此外,因为作为碳酸酯源不使用毒性高的碳酰氯,因此在制造方面也有利。

[0075] 含有通式(1)所示的结构单元的聚有机硅氧烷嵌段(A-1)优选含有选自下述通式(1-1)~(1-3)所示的结构单元组成的组中的至少1个。

[0076] [化学式6]



[0078] [式中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^8$ 、 $z$ 、 $a$ 、 $b$ 如上文所述。 $\text{R}^5$ 表示碳数6~20的亚芳基、碳数1~10的烷撑基或烷基部位的碳数为1~10的烷基亚芳基,作为官能团,可以包含-O-、-COO-、-CO-、-S-、-NH-、-NR<sup>111</sup>-。 $\text{R}^7$ 表示碳数6~20的亚芳基、碳数1~10的烷撑基、碳数3~10的支链烷撑基或烷基部位的碳数为1~10的烷基亚芳基,作为官能团,可以包含-O-、-COO-、-CO-、-S-、-NH-、-NR<sup>111</sup>-。 $\text{R}^{111}$ 表示碳数1~10的烷基或碳数6~10的芳基。 $z1$ 表示0或1。 $b1$ 表示2~200的整数。 $\beta$ 表示源自二异氰酸酯化合物的二价基团、或者源自二羧酸或二羧酸的卤化物的二价基团。]

[0079] 在 $\text{R}^5$ 为烷撑基的情况下,碳数优选为1~5。

[0080] 式中,作为 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 所示的卤素原子,可以举出氟原子、氯原子、溴原子和碘原子。作为 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 所示的碳数1~10的烷基,可以举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、各种丁基、各种戊基、和各种己基。作为 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 所示的烷氧基,可以举出烷基部位为上述烷基的情况。作为 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 所示的芳基,可以举出苯基、萘基等。作为 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 所示的烷基芳基,可以举出烷基部位为上述烷基、芳基部位为上述芳基的情况。

[0081] 作为 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ ,均优选为氢原子、碳数1~6的烷基、碳数1~6的烷氧基、碳数6~12的芳基或碳数1~10的芳烷基,更优选均为甲基。

[0082] 作为通式(1)中的 $\text{R}^6$ 、或通式(1-1)~(1-3)中的 $\text{R}^5$ 和 $\text{R}^6$ 所示的碳数6~20的亚芳基,可以举出亚苯基、亚萘基等。作为 $\text{R}^5$ 和 $\text{R}^6$ 所示的碳数1~10的烷撑基,可以举出甲撑基、二亚甲基、三亚甲基、甲基取代二亚甲基、四亚甲基(四亚甲基可具有支链结构)等。作为 $\text{R}^5$ 和 $\text{R}^6$ 所示的烷基亚芳基,可以举出烷基部位为上述烷基、亚芳基部位为上述亚芳基的情况。

[0083]  $\text{R}^5$ 和 $\text{R}^6$ 均优选为碳数1~10的烷撑基,更优选为二亚甲基、甲基取代二亚甲基或三亚甲基。式中的 $\text{R}^6$ 特别优选为三亚甲基(- $(\text{CH}_2)_3$ -)。

[0084] 作为上述通式(1)中的 $\text{R}^8$ 、或通式(1-1)~(1-3)中的 $\text{R}^7$ 和 $\text{R}^8$ 所示的碳数6~20的亚芳基,可以举出亚苯基、亚萘基等。作为上述通式(1)中的 $\text{R}^8$ 、或通式(1-1)~(1-3)中的 $\text{R}^7$ 和 $\text{R}^8$ 所示的碳数1~10的烷撑基,可以举出甲撑基、二亚甲基、三亚甲基、甲基取代二亚甲基、

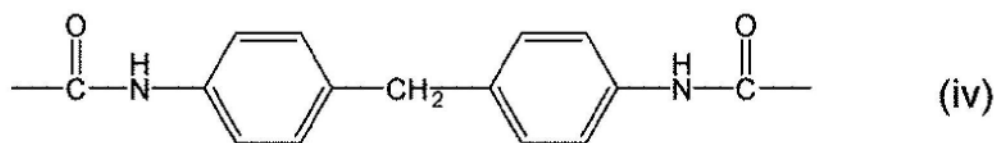
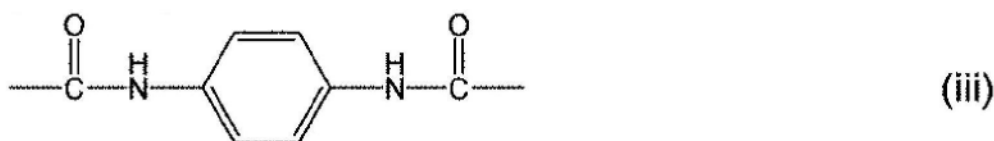
四亚甲基(四亚甲基可以具有支链结构)等。作为上述通式(1)中的 $R^8$ 、或通式(1-1)~(1-3)中的 $R^7$ 和 $R^8$ 所示的烷基亚芳基,可以举出烷基部位为上述烷基、亚芳基部位为上述亚芳基的情况。

[0085] 上述通式(1)中的 $R^8$ 、或通式(1-1)~(1-3)中的 $R^7$ 和 $R^8$ 均优选为碳数1~10的烷撑基,更优选为选自二亚甲基(- $(CH_2)_2$ -)、甲基取代二亚甲基(- $CH_2CHMe$ -)、三亚甲基(- $(CH_2)_3$ -)、和四亚甲基(- $(CH_2)_4$ -)组成的组中的任一个结构。

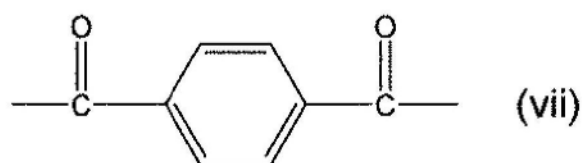
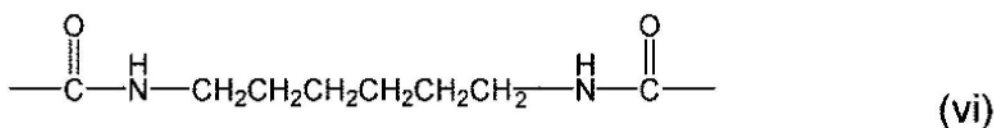
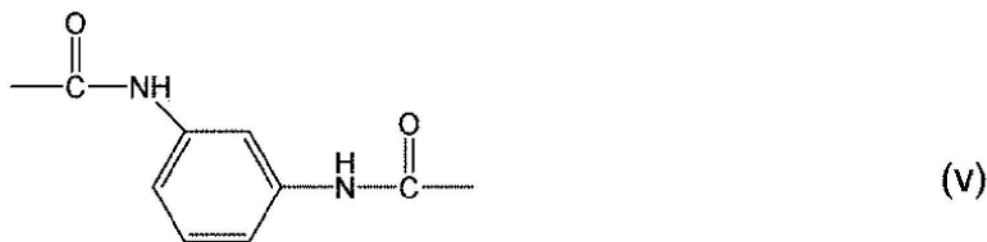
[0086] 特别优选的是,上述通式(1)或通式(1-1)~(1-3)中 $R^1$ ~ $R^4$ 均为甲基、 $R^5$ 和 $R^6$ 均为三亚甲基、 $R^7$ 和 $R^8$ 均为乙基的聚有机硅氧烷。

[0087] 通式(1-1)和(1-2)中的 $\beta$ 表示源自二异氰酸酯化合物的二价基团或源自二羧酸或二羧酸的卤化物的二价基团,例如可以举出以下的通式(iii)~(vii)所示的二价基团。

[0088] [化学式7]



[0089]



[0090] 上述通式(1)、或通式(1-1)~(1-3)中, $a$ 表示聚有机硅氧烷的链长,表示2以上且500以下、优选为2以上且300以下、更优选为10以上且100以下、进一步优选为15以上且70以下、进一步优选为20以上且65以下的整数。若 $a$ 处于上述范围,则聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物具有更高总透光率,形成高透明的共聚物,因此是优选的。

[0091] 上述通式(1)、或通式(1-1)~(1-3)中, $b$ 和 $b_1$ 各自独立地表示2以上且200以下、优选为2以上且100以下、更优选为5以上且50以下、进一步优选为8以上且25以下的整数。如果为上述范围,则由于原料的易获得性而是优选的。若 $b$ 和 $b_1$ 为100以下,则能够抑制因聚有机硅氧烷的粘度、熔点的上升所导致的操作性的下降,因此是更优选的,若 $b$ 和 $b_1$ 为50以下,

则能够将树脂中的聚有机硅氧烷嵌段含量保持在能够维持物性改良效果的量,因此是更优选的。

[0092] 上述通式(1)、或通式(1-1)~(1-3)中, $z$ 和 $z_1$ 各自独立地表示0或1,优选为0。

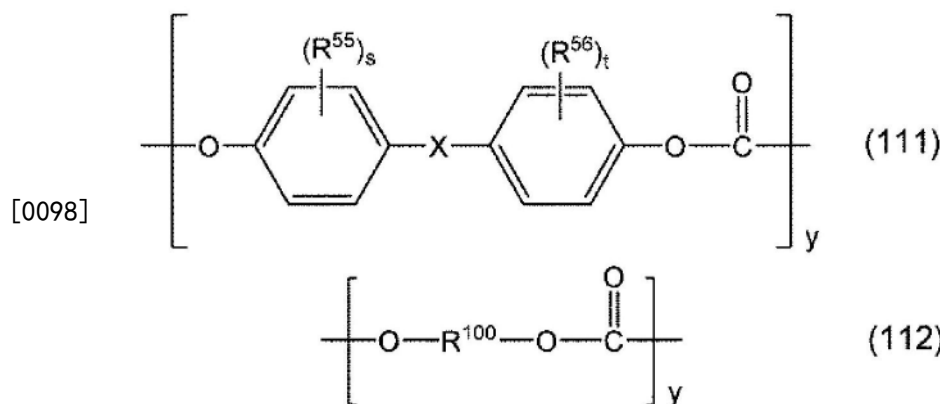
[0093] 本发明的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物含有上述包含通式(2)所示的重复单元的聚碳酸酯嵌段(A-2)。

[0094] 作为上述通式(2)中的 $R^{10}$ 表示的碳数2~40的二价的脂肪族烃基,例如可以举出:乙撑基、正丙撑基、异丙撑基、正丁撑基、异丁撑基、正戊撑基、正己撑基、正庚撑基、正辛撑基、2-乙基己撑基、正壬撑基、正癸撑基、正十一烷撑基、正十二烷撑基、正十三烷撑基、正十四烷撑基、正十五烷撑基、正十六烷撑基、正十七烷撑基、正十八烷撑基等。作为碳数3~40的二价的脂环式烃基,例如可以举出:环戊撑基、环己撑基、环辛撑基、环癸撑基、环十四烷撑基、金刚烷撑基、双环庚烷撑基、双环癸烷撑基、三环癸烷撑基等。

[0095] 作为上述通式(2)中的 $R^{10}$ 表示的碳数6~20的二价的芳香族烃基,可以举出各种各样的基团。尤其可以举出从2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚A)、2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷(双酚C)、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷(双酚Z)、1,1-双(4-羟基苯基)-3-甲基环己烷(双酚3MZ)、1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷(双酚HTG)和1,1-双(4-羟基苯基)环十二烯等衍生的二价的芳香族烃基。此外,也可以举出从选自由对苯二酚、间苯二酚和儿茶酚组成的组中的至少1种衍生的二价的芳香族烃基。

[0096] 具有上述通式(2)所示的结构的聚碳酸酯嵌段(A-2)优选具有下述通式(111)所示的结构和下述通式(112)所示的结构。

[0097] [化学式8]



[0099] [式中, $R^{55}$ 和 $R^{56}$ 各自独立地表示卤素原子、碳数1~6的烷基或碳数1~6的烷氧基。 $X$ 表示单键、碳数1~8的烷撑基、碳数2~8的烷叉基、碳数5~15的环烷撑基、碳数5~15的环烷叉基、苄二基、碳数7~15的芳基烷撑基、碳数7~15的芳基烷叉基、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-O-或-CO-。 $R^{100}$ 表示碳数2~40的二价的脂肪族烃基,可以包含支链结构、环状结构。 $R^{100}$ 可以包含选自氧原子、氮原子和硫原子中的至少1个杂原子、选自氟原子、氯原子、溴原子和碘原子中的至少1个卤素原子。 $y$ 表示10~500的整数。 $s$ 和 $t$ 各自独立地表示0~4的整数。]

[0100] 上述通式(111)中,作为 $R^{55}$ 和 $R^{56}$ 各自独立地表示的卤素原子,可以举出氟原子、氯原子、溴原子和碘原子。

[0101] 作为 $R^{55}$ 和 $R^{56}$ 各自独立地表示的烷基,可以举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、各种丁基(“各种”是表示包括直链状和所有支链状的基团,下同。)、各种戊基、和各种己基。作为

$R^{55}$ 和 $R^{56}$ 各自独立地表示的烷氧基,可以举出烷基部位为上述烷基的情况。

[0102] 作为X表示的烷撑基,例如可以举出:甲撑基、乙撑基、三亚甲基、四亚甲基、六亚甲基等,优选为碳数1~5的烷撑基。作为X表示的烷叉基,可以举出乙叉基、异丙叉基等。作为X表示的环烷撑基,可以举出:环戊烷二基、环己烷二基、环辛烷二基等,优选为碳数5~10的环烷撑基。作为X表示的亚芳基,可以举出亚苯基、亚萘基、亚联苯基等。作为X表示的环烷叉基,例如可以举出:环己叉基、3,5,5-三甲基环己叉基、2-金刚烷叉基等,优选为碳数5~10的环烷叉基,更优选为碳数5~8的环烷叉基。作为X表示的芳基烷撑基的芳基部位,可以举出:苯基、萘基、联苯基、蒽基等成环碳数6~14的芳基。作为X表示的芳基烷叉基的芳基部位,可以举出苯基、萘基、联苯基、蒽基等成环碳数6~14的芳基。

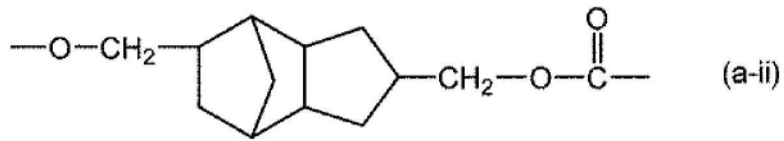
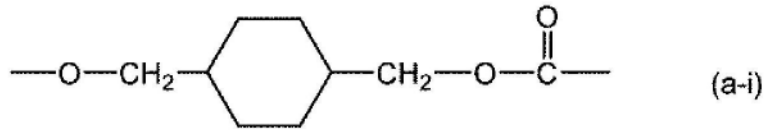
[0103]  $s$ 和 $t$ 各自独立地表示0~4的整数,优选为0~2,更优选为0或1。其中,适宜的是, $s$ 和 $t$ 为0、X为单键或碳数1~8的烷撑基的情况,或者 $s$ 和 $t$ 为0、X为烷叉基、尤其异丙叉基的情况。

[0104]  $R^{100}$ 表示的碳数2~40的二价的脂肪族烃基具体而言优选为碳数2~18,更优选为2~10、进一步优选为3~6的烷撑基、优选为碳数4~20、更优选为5~20的环烷撑基、或者优选为碳数4~20、更优选为5~20的二价的含氧或含氮饱和杂环基。

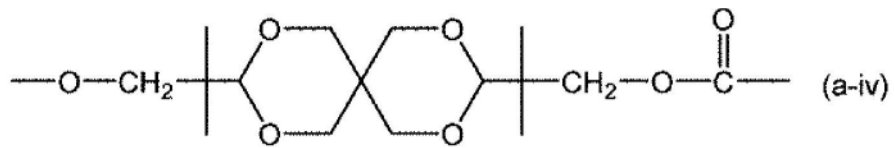
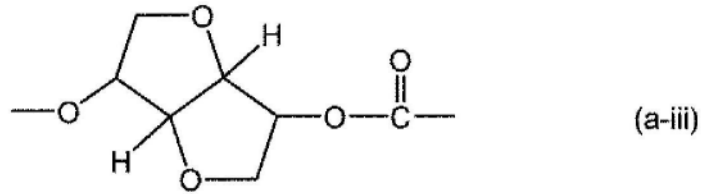
[0105] 作为碳数2~18的烷撑基,例如可以举出:乙撑基、正丙撑基、异丙撑基、正丁撑基、异丁撑基、正戊撑基、正己撑基、正庚撑基、正辛撑基、2-乙基己撑基、正壬撑基、正癸撑基、正十一烷撑基、正十二烷撑基、正十三烷撑基、正十四烷撑基、正十五烷撑基、正十六烷撑基、正十七烷撑基、正十八烷撑基等。作为碳数4~20的环烷撑基,例如可以举出:环戊撑基、环己撑基、环辛撑基、环癸撑基、环十四烷撑基、金刚烷撑基、双环庚烷撑基、双环癸烷撑基、三环癸烷撑基等。二价的含氧或含氮杂环基可以举出在上述环烷撑基骨架中含有氧或氮原子的基团。

[0106] 上述包含通式(2)所示的重复单元的聚碳酸酯嵌段(A-2)具体而言优选具有选自下述通式(a-i)~(a-xiii)所示的重复单元组成的组中的至少1个,更优选具有选自下述通式(a-i)~(a-v)组成的组中的至少1个,从高透明性的方面考虑,进一步优选具有选自(a-i)、(a-ii)和(a-v)所示的重复单元组成的组中的1个以上。

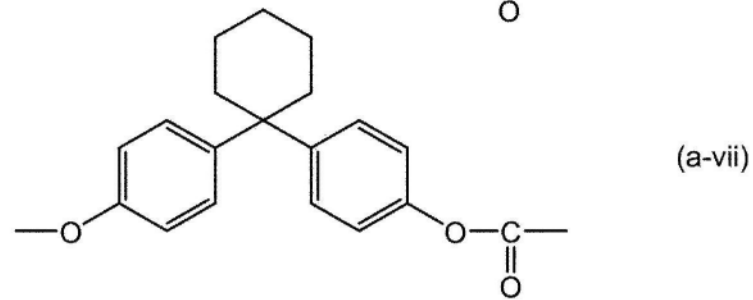
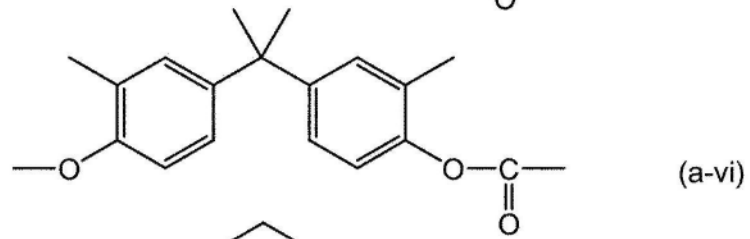
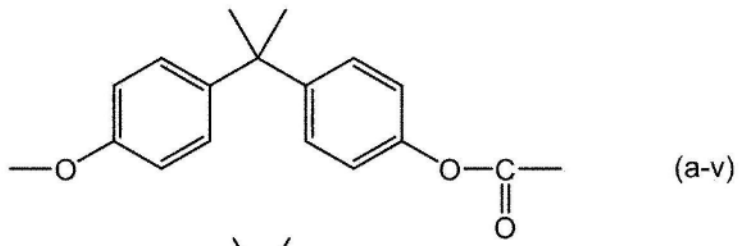
[0107] [化学式9]



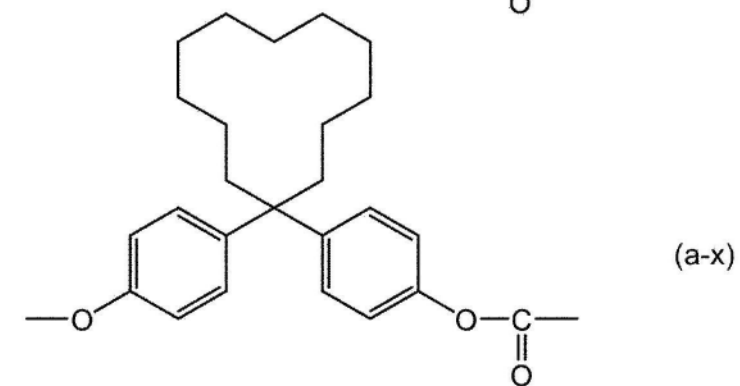
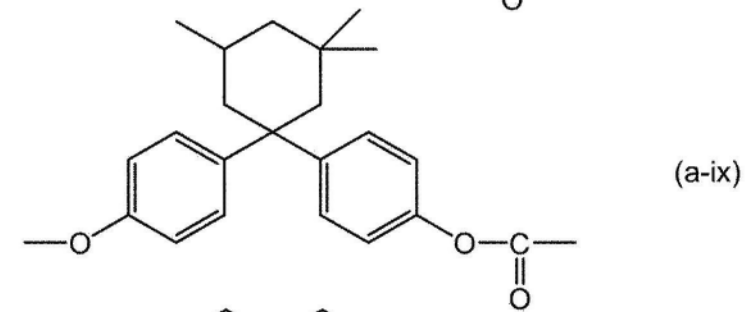
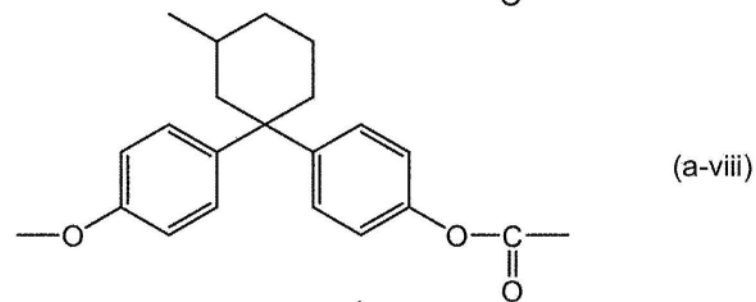
[0108]



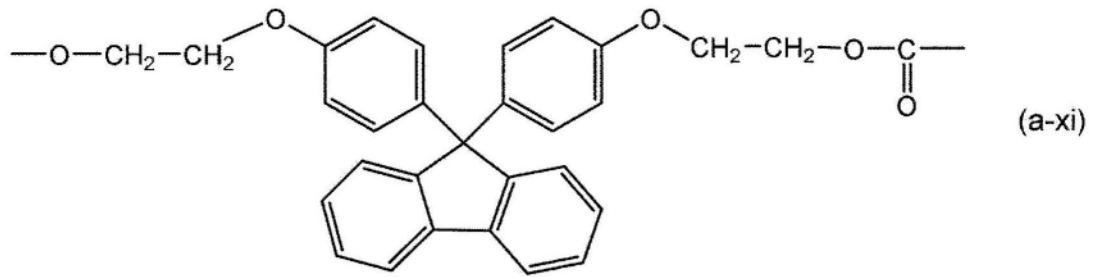
[0109] [化学式10]



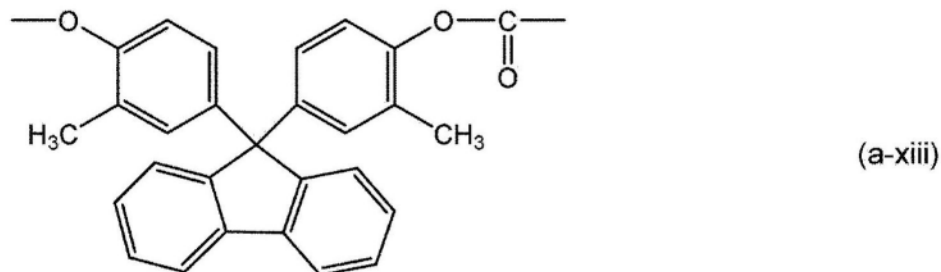
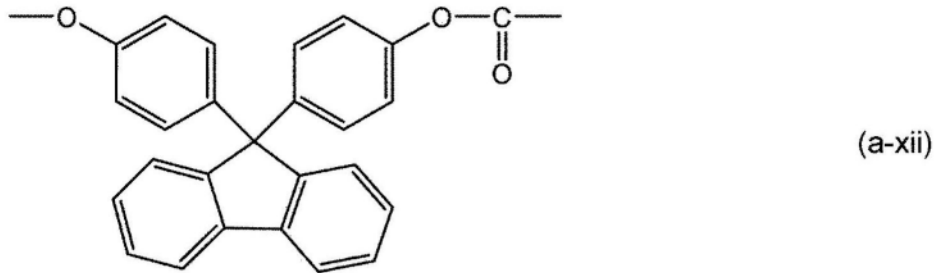
[0110]



[0111] [化学式11]



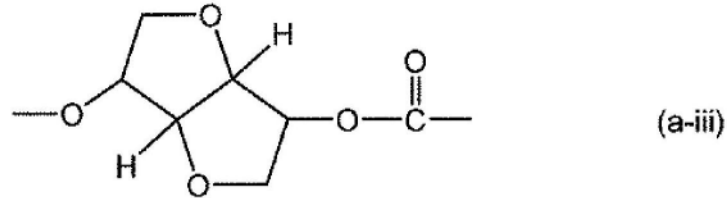
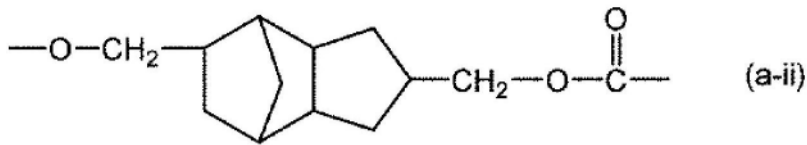
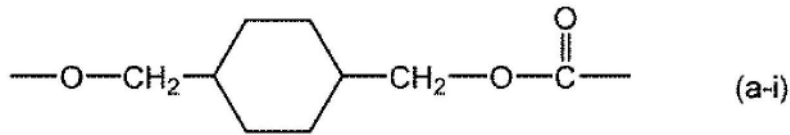
[0112]



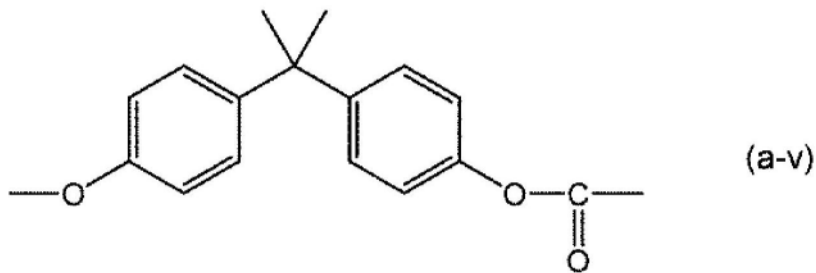
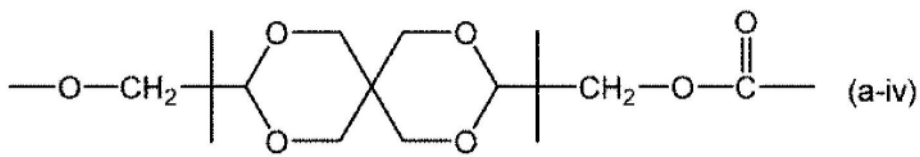
[0113] 通式(2)所示的聚碳酸酯嵌段(A-2)优选包含从选自由2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、1,1-双(4-羟基苯基)-3-甲基环己烷、1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷和1,1-双(4-羟基苯基)环十二烯组成的组中的芳香族双酚、或选自由异山梨醇、环己烷-1,4-二甲醇、三环癸烷二甲醇、3,9-双(1,1-二甲基-2-羟基乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、1,3-丙二醇和1,4-丁二醇组成的组中的脂肪族二醇衍生的结构单元。

[0114] 其中,包含通式(2)所示的重复单元的聚碳酸酯嵌段(A-2)更优选具有选自由下述通式(a-i)~(a-v)所示的重复单元组成的组中的一种以上。

[0115] [化学式12]



[0116]



[0117] 表示通式(2)所示的聚碳酸酯嵌段(A-2)的单元数的y更优选为20~200,进一步优选为40~100。通过将y设为20以上,能够抑制共聚物中的低分子量成分的增加,因此是优选的。通过将y设为40以上,共聚物的韧性提高,因此是优选的。通过将y设为200以下,可以在成形时得到适度的流动性,因此是优选的,如果为100以下,则制造时的反应混合物具有适度的流动性,因而生产率提高,因此是优选的。

[0118] 上述聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物中的通式(1)所示的聚有机硅氧烷嵌段的含有率优选为0.1~60质量%,更优选为0.5~50质量%,进一步优选为1~30质量%,进一步优选为3~20质量%。

[0119] 如果在上述聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物中聚有机硅氧烷嵌段的含有率为上述范围,则可以得到更优异的耐冲击性和透明性。

[0120] 本发明的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的特征在于具有高透明性。具体而言,在一个实施方式中,本发明的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物在形成1mm板时的总透光率能够设为60%以上。总透光率是依据ISO 13468-1:1996测定的值。上述总透光率在聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物中的式(1)所示的聚有机硅氧烷嵌段的含量小于5质量%的情况且聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物中的聚有机硅氧烷嵌段(A-2)的平均链长a小于70的情况下,更优选为70%以上,进一步优选为85%以上,进一步优选为90%以上。在聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物中的式(1)所示的聚有机硅氧烷嵌段的含量为5质量%以上的情况下,上述总透光率优选为25%以上。

[0121] 在一个实施方式中,能够使将本发明的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物成形而得到的1mm板的依据ISO 14782:1999测定的雾度值为40以下。如上所述,这是因为,本发明的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物通过具有特定结构,由此具有高透明性。上述雾度值更优选为30以下,进一步优选为15以下,进一步优选为5以下,特别优选为2以下。

[0122] 本发明的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的粘均分子量优选为5000以上且50000以下,更优选为12000以上,进一步优选为14000以上,特别优选为16000以上,更优选为30000以下,进一步优选为23000以下,特别优选为21000以下。

[0123] 粘均分子量(Mv)是对20°C时的二氯甲烷溶液(浓度:g/L)的特性粘度 $[\eta]$ 进行测定并由下述Schne11的式子算出的值。

$$[0124] \quad [\eta] = 1.23 \times 10^{-5} Mv^{0.83}$$

[0125] 本发明的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的折射率没有特别限定,例如,对于波长589.3nm的光,优选为1.430以上且1.590以下,更优选为1.450以上且1.570以下,进一步优选为1.470以上且1.550以下。

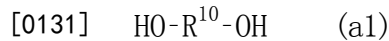
[0126] 聚碳酸酯树脂的对于波长486.1nm的光的折射率(nF)与对于波长656.3nm的光的折射率(nC)之差(nF-nC)优选为0.015以下,更优选为0.013以下,进一步优选为0.011以下。

[0127] 本发明的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物可以通过使用二醇单体(a1)和聚有机硅氧烷(a2)作为原料单体进行制造。

[0128] <<二醇单体(a1)>>

[0129] 上述二醇单体(a1)只要具有下述通式(a1)所示的结构就没有特别限定。作为二醇单体(a1),可以使用芳香族二羟基化合物或脂肪族二羟基化合物。

[0130] [化学式13]



[0132] 上述通式(a1)中的R<sup>10</sup>与上文相同,优选方案也是同样的。

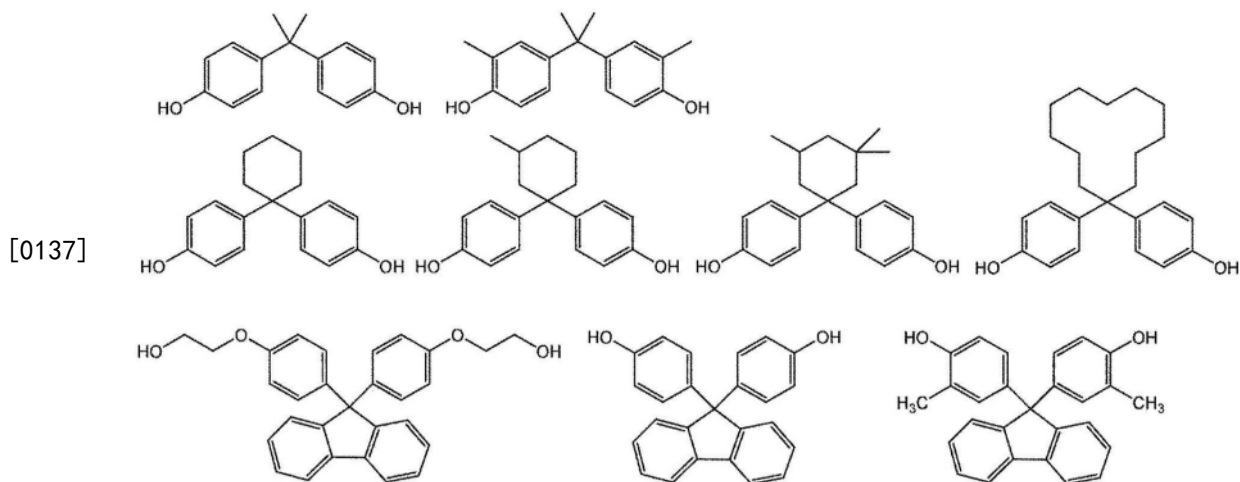
[0133] 作为脂肪族二羟基化合物,例如可以举出:乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、2,2-二甲基丙烷-1,3-二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、八乙二醇、二丙二醇、N-甲基二乙醇胺、对苯二甲醇等具有链式脂肪族羟基的二羟基化合物;1,2-环己二醇、1,3-环己二醇、1,4-环己二醇、1,2-环己烷二甲醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、2,6-十氢萘二醇、1,5-十氢萘二醇、2,3-十氢萘二醇、2,6-十氢萘二甲醇、1,5-十氢萘二甲醇、2,3-十氢萘二甲醇、2,3-降冰片烷二醇、2,5-降冰片烷二醇、2,3-降冰片烷二甲醇、2,5-降冰片烷二甲醇、2,2-双(4-羟基环己基)-丙烷、1,3-金刚烷二醇、1,3-金刚烷二甲醇、三环癸烷二甲醇等具有脂环式羟基的二羟基化合物;异山梨醇等稠合多环式醚二醇、3,9-双(2-羟基乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、3,9-双(2-羟基-1,1-二甲基乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、3,9-双(2-羟基-1,1-二乙基乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、1,4-脱水赤藓糖醇等环状醚二醇等杂环螺环化合物;2-(5-乙基-5-羟甲基-1,3-二氧六环-2-基)-2-甲基丙烷-1-醛等环状缩醛二醇;3,4-吡咯烷二醇、3,4-二甲基哌啶二醇、N-乙基-3,4-哌啶二醇、N-乙基-3,5-哌啶二醇等N-杂环状二醇;脱氧硫代果糖等S-杂环状二醇等。

[0134] 作为脂肪族二羟基化合物,具体而言,可以特别优选地举出选自异山梨醇、环己

烷-1,4-二甲醇、三环癸烷二甲醇、3,9-双(2-羟基-1,1-二甲基乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、1,3-丙二醇和1,4-丁二醇中的脂肪族二醇。

[0135] 作为芳香族二羟基化合物,可以举出芳香族双酚化合物。具体而言,可以特别优选地举出选自双酚A、双酚C、双酚Z和下述通式所示的化合物中的芳香族双酚。

[0136] [化学式14]



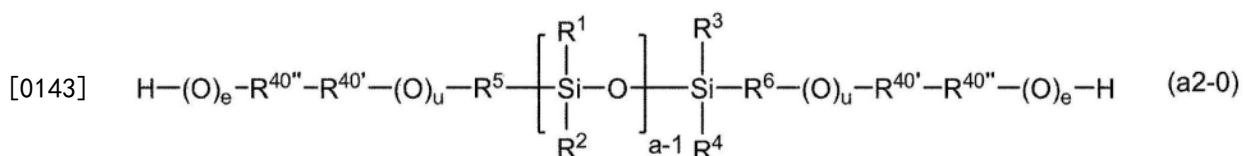
[0138] 具体而言,更优选使用双酚A(2,2-双(4-羟基苯基)丙烷)、双酚C(2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷)、双酚Z(1,1-双(4-羟基苯基)环己烷)、双酚3MZ(1,1-双(4-羟基苯基)-3-甲基环己烷)、双酚HTG(1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷)、双酚-CDE(1,1-双(4-羟基苯基)环十二烯)。

[0139] 其中,若使用脂肪族二醇作为二醇单体(a1),则所得到的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物可以得到高的透明性,因此是优选的。

[0140] <<聚有机硅氧烷(a2)>>

[0141] 聚有机硅氧烷(a2)优选具有下述通式(a2-0)所示的结构。

[0142] [化学式15]



[0144] [式中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 可以相同或不同,各自独立地表示氢原子、卤素原子、碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基、碳数6~12的芳基或烷基部位的碳数为1~10的烷基芳基。 $\text{R}^5$ 和 $\text{R}^6$ 可以相同或不同,各自相互独立且表示碳数6~20的亚芳基、碳数1~10的烷撑基或烷基部位的碳数为1~10的烷基亚芳基,作为官能团,可以包含-O-、-COO-、-CO-、-S-、-NH-、-NR<sup>111</sup>-。 $\text{R}^{111}$ 表示碳数1~10的烷基或碳数6~10的芳基。 $a$ 表示2~500的整数。

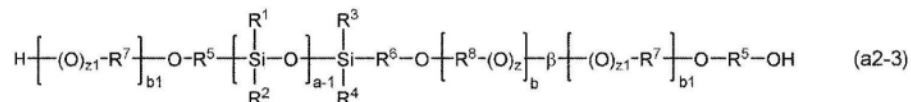
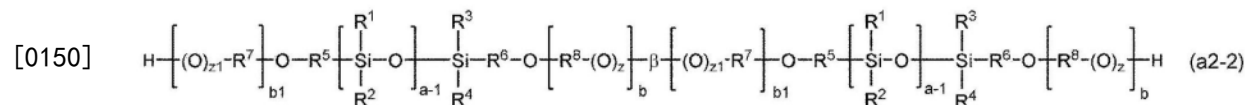
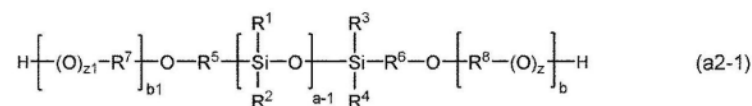
[0145]  $\text{R}^{40'}$ 表示碳数2~380的二价的脂肪族烃基、碳数3~380的二价的脂环式烃基、或碳数6~380的二价的芳香族烃基,可以被取代基取代。上述二价的脂肪族烃基、上述二价的脂环式烃基或上述二价的芳香族烃基可以包含选自氧原子、氮原子和硫原子中的至少1个杂原子、选自氟原子、氯原子、溴原子和碘原子中的至少1个卤素原子。 $\text{R}^{40''}$ 表示碳数1~20的二价的脂肪族烃基、碳数3~20的二价的脂环式烃基或碳数6~20的二价的芳香族烃基,可以被取代基取代。 $e$ 和 $u$ 表示0或1。]

[0146] 作为R<sup>40'</sup>, 优选包含:至少2个包含选自碳数1~20的二价的脂肪族烃基、碳数3~20的二价的脂环式烃基或碳数6~20的二价的芳香族烃基中的至少1个烃基和选自由氧原子、氮原子和硫原子组成的组中的至少1个杂原子的结构连接而成的重复链结构。作为包含选自碳数1~20的二价的脂肪族烃基、碳数3~20的二价的脂环式烃基或碳数6~20的二价的芳香族烃基中的至少1个烃基和选自由氧原子、氮原子和硫原子组成的组中的至少1个杂原子的结构, 优选包含选自由-OH、-O-、-(C=O)-、-O(C=O)-、-O(C=O)O-、-NH<sub>2</sub>、-NRH、-NR-、-NR-(C=O)-、-N=CR-、-SH、-S-、-S-S-和-(S=O)-组成的组中的至少1个结构的结构。R表示氢原子、碳数1~20的一价的脂肪族烃基、碳数6~20的一价的芳香族烃基, 它们可以被取代基取代。作为重复链结构, 可以举出聚醚、聚缩醛、聚内酯、聚丙烯酸酯、聚酯、聚碳酸酯、聚酮、聚硫醚、聚砜、聚酰胺或聚酰亚胺等作为优选结构。

[0147] 其中, 优选选自由聚醚、聚丙烯酸酯和聚碳酸酯组成的组中的至少1种, 最优选聚醚。作为聚醚, 优选聚烷撑醚, 其中, 优选聚乙二醇、聚丙二醇、聚三亚甲基二醇、聚四亚甲基二醇。上述的结构从提高与二醇单体(a1)的亲合性、进行均匀聚合的观点出发是优选的。

[0148] 作为聚有机硅氧烷(a2), 可以使用具有下述通式(a2-1)~(a2-3)所示的任一结构的单体。

[0149] [化学式16]



[0151] 上述式中, R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>和R<sup>8</sup>、z、z<sub>1</sub>、β、a、b以及b<sub>1</sub>如上文所述。优选方案也是同样的, 优选方案的组合也同样是优选的。

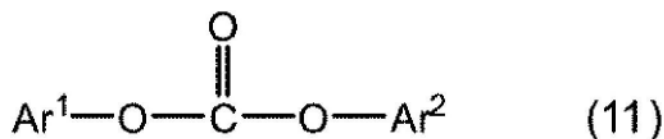
[0152] 本发明的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物可以通过利用界面聚合法或熔融聚合法(酯交换法)使原料单体聚合来进行制造。在利用界面聚合法进行制造时, 可以参照例如日本特开2014-80462号公报等记载的方法。优选的是, 可以在封端剂的存在下, 将作为原料单体的聚有机硅氧烷(a2)、二醇单体(a1)和碳酸酯化合物在碱性催化剂下通过熔融聚合法进行反应, 由此制造聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。

[0153] (碳酸二酯)

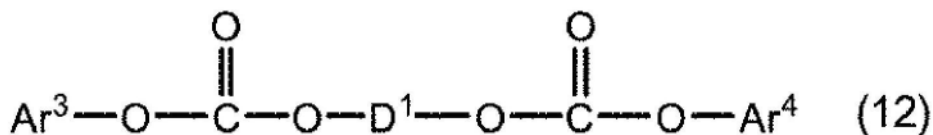
[0154] 作为碳酸二酯, 为选自碳酸二芳基酯化合物、碳酸二烷基酯化合物和碳酸烷基芳基酯化合物中的至少1种的化合物。

[0155] 碳酸二芳基酯化合物为下述通式(11)所示的化合物、或者下述通式(12)所示的化合物。

[0156] [化学式17]



[0157]



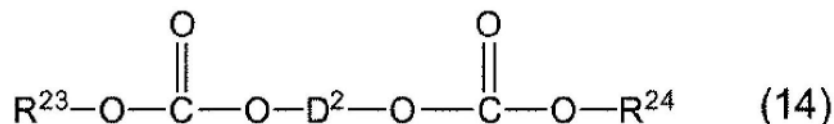
[0158] [式(11)中,Ar<sup>1</sup>和Ar<sup>2</sup>各自表示芳基,相互可以相同也可以不同。式(12)中,Ar<sup>3</sup>和Ar<sup>4</sup>各自表示芳基,相互可以相同也可以不同,D<sup>1</sup>表示从上述芳香族二羟基化合物或脂肪族二羟基化合物除去2个羟基后的残基。]

[0159] 碳酸二烷基酯化合物为下述通式(13)所示的化合物或下述通式(14)所示的化合物。

[0160] [化学式18]



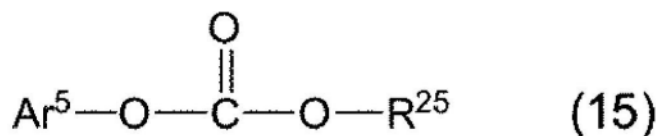
[0161]



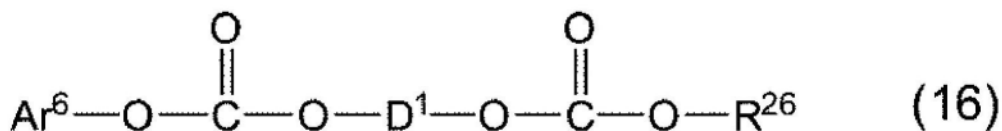
[0162] [式(13)中,R<sup>21</sup>和R<sup>22</sup>各自表示碳数1~20的烷基或碳数4~20的环烷基,相互可以相同也可以不同。式(14)中,R<sup>23</sup>和R<sup>24</sup>各自表示碳数1~20的烷基或碳数4~20的环烷基,它们相互可以相同也可以不同,D<sup>2</sup>表示从上述芳香族二羟基化合物或脂肪族二羟基化合物除去2个羟基后的残基。]

[0163] 碳酸烷基芳基酯化合物为下述通式(15)所示的化合物或下述通式(16)所示的化合物。

[0164] [化学式19]



[0165]



[0166] [式(15)中,Ar<sup>5</sup>表示芳基,R<sup>25</sup>表示碳数1~20的烷基或碳数4~20的环烷基。式(16)中,Ar<sup>6</sup>表示芳基,R<sup>26</sup>表示碳数1~20的烷基或碳数4~20的环烷基,D<sup>1</sup>表示从上述芳香族二羟基化合物或脂肪族二羟基化合物除去2个羟基后的残基。]

[0167] 作为碳酸二芳基酯化合物,例如可以举出:碳酸二苯酯、碳酸二甲苯酯、碳酸二(氯苯基)酯、碳酸二(间甲苯基)酯、碳酸二萘酯、碳酸双(联苯基)酯(日文:ビス(ジフェニル)カーボネート)、双酚A双苯基碳酸酯(日文:ビスフェノールAビスフェニルカーボネート)

等。

[0168] 作为碳酸二烷基酯化合物,例如可以举出:碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二丁酯、碳酸二环己酯、双酚A双甲基碳酸酯(日文:ビスフェノールAビスメチルカーボネート)等。

[0169] 作为碳酸烷基芳基酯化合物,例如可以举出:碳酸甲基苯基酯、碳酸乙基苯基酯、碳酸丁基苯基酯、碳酸环己基苯基酯、双酚A甲基苯基碳酸酯(日文:ビスフェノールAメチルフエニルカーボネート)等。

[0170] 在本发明的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的制造时,作为碳酸二酯,可以适当选择使用上述化合物的1种或2种以上,但是在它们之中,优选使用碳酸二苯酯。

[0171] (封端剂)

[0172] 在本发明的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的制造时,根据需要可以使用封端剂。作为封端剂,使用聚碳酸酯树脂的制造中公知的封端剂即可,例如,作为其具体的化合物,可以举出苯酚、对甲酚、对叔丁基苯酚、对叔辛基苯酚、对枯基苯酚、对壬基苯酚和对叔戊基苯酚等。这些一元酚各自可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0173] (支化剂)

[0174] 在本发明的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的制造时,也可以使用支化剂。作为支化剂,例如可以举出:间苯三酚;偏苯三酸;1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷;1-[ $\alpha$ -甲基- $\alpha$ -(4'-羟基苯基)乙基]-4-[ $\alpha'$ , $\alpha''$ -双(4''-羟基苯基)乙基]苯; $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha''$ -三(4-羟基苯基)-1,3,5-三异丙基苯;靛红联二(邻甲酚)等。

[0175] 具体而言,例如通过以下的步骤,可以利用熔融聚合法制造本发明的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。

[0176] 使二醇单体(a1)、聚有机硅氧烷(a2)和碳酸酯化合物进行酯交换反应。相对于二醇单体,优选的是,碳酸酯化合物优选为0.9~1.2倍摩尔,更优选为0.98~1.02倍摩尔。

[0177] 就上述的酯交换反应而言,若封端剂的存在量相对于二醇单体(a1)和聚有机硅氧烷(a2)处于0.05~10摩尔%的范围,则所得到的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的羟基末端被封端,因此,可得到耐热性和耐水性充分优异的聚碳酸酯树脂,因此是优选的。相对于二醇单体(a1)和聚有机硅氧烷(a2),封端剂的存在量更优选为1~6摩尔%。封端剂可以预先在反应体系中添加全部量,或者,也可以预先在反应体系中添加一部分,随着反应的进行再添加其余部分。

[0178] 优选的是,将抗氧化剂与二醇单体(a1)、聚有机硅氧烷(a2)和碳酸酯化合物一起同时投入反应器,在抗氧化剂存在下进行酯交换反应。

[0179] 在进行酯交换反应时,反应温度没有特别限制,通常在100~330°C的范围、优选为180~300°C的范围、更优选为200~240°C的范围中进行选择,特别优选随着反应的进行相应地逐渐升温至180~300°C的方法。如果该酯交换反应的温度为100°C以上,则反应速度加快,另一方面,如果为330°C以下,则不会发生副反应,不易产生所生成的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物发生着色等问题。

[0180] 反应压力根据所使用的单体的蒸气压、反应温度进行设定。如果以使得高效进行反应的方式进行设定,则没有特别限定。通常很多情况下,在反应初期,设为1~50atm(760~38000torr)为止的大气压(常压)或加压状态,在反应后期,设为减压状态、优选最终为1.33~1.33 $\times 10^4$ Pa(0.01~100torr)。

[0181] 反应时间只要进行至达到目标分子量为止即可,通常为0.2~10小时左右。

[0182] 上述的酯交换反应通常在不存在惰性溶剂的条件下进行,可以根据需要在相对于所得到的聚碳酸酯树脂100质量份为1~150质量份的惰性溶剂的存在下进行。作为惰性溶剂,可以举出例如:二苯基醚、卤代二苯基醚、二苯甲酮、聚苯醚、二氯苯、甲基萘等芳香族化合物;三环[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸烷、环辛烷、环癸烷等环烷烃等。

[0183] 可以根据需要在不活泼气体气氛下进行,作为不活泼气体,例如可以举出氩、二氧化碳、一氧化二氮、氮等气体、氯氟烃、乙烷、丙烷等烷烃、乙烯、丙烯等烯烃等各种气体。

[0184] 熔融聚合法中,作为催化剂优选使用碱性催化剂。作为碱性催化剂,可以举出选自自由碱金属化合物、碱土金属化合物等金属催化剂、含氮化合物、含芳基的季磷盐等有机系催化剂和金属化合物组成的组中的至少1种。这些化合物可以单独使用或组合使用。

[0185] 作为碱性催化剂,优选使用碱金属或碱土金属的有机酸盐、无机盐、氧化物、氢氧化物、氢化物和醇盐;氢氧化季铵;含芳基的季磷盐等。碱性催化剂可以单独使用1种或者组合使用2种以上。

[0186] 作为碱金属化合物,可以举出:氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铯、氢氧化锂、碳酸氢钠、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铯、碳酸锂、乙酸钠、乙酸钾、乙酸铯、乙酸锂、硬脂酸钠、硬脂酸钾、硬脂酸铯、硬脂酸锂、硼氢化钠、苯甲酸钠、苯甲酸钾、苯甲酸铯、苯甲酸锂、磷酸氢二钠、磷酸氢二钾、磷酸氢二锂、苯基磷酸二钠、双酚A的二钠盐、二钾盐、二铯盐、二锂盐、苯酚的钠盐、钾盐、铯盐、锂盐等。

[0187] 作为碱土金属化合物,可以举出:氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化锶、氢氧化钡、碳酸镁、碳酸钙、碳酸锶、碳酸钡、二乙酸镁、二乙酸钙、二乙酸锶、二乙酸钡等。

[0188] 作为含氮化合物,可以举出:四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、三甲基苄基氢氧化铵等具有烷基、芳基等的氢氧化季铵类。另外,可以举出:三乙胺、二甲基苄基胺、三苯胺等叔胺类、2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、苯并咪唑等咪唑类。此外,可以举出:氨、四甲基硼氢化铵、四丁基硼氢化铵、四丁基铵四苯基硼酸盐、四苯基铵四苯基硼酸盐等碱或者碱性盐等。

[0189] 作为金属化合物,可以举出:锌铝化合物、锆化合物、有机锡化合物、铋化合物、锰化合物、钛化合物、锆化合物等。

[0190] 作为含芳基的季磷盐的具体例,例如四苯基氢氧化磷、四萘基氢氧化磷、四(氯苯基)氢氧化磷、四(联苯基)氢氧化磷、四甲苯基氢氧化磷、四甲基氢氧化磷、四乙基氢氧化磷、四丁基氢氧化磷等四(芳基或烷基)氢氧化磷类、四甲基磷四苯基硼酸盐、四苯基溴化磷、四苯基磷苯酚盐、四苯基磷四苯基硼酸盐、甲基三苯基磷四苯基硼酸盐、苄基三苯基磷四苯基硼酸盐、联苯三苯基磷四苯基硼酸盐、四甲苯基磷四苯基硼酸盐、四苯基磷苯酚盐、四(对叔丁基苯基)磷二苯基磷酸盐、三苯基丁基磷苯酚盐、三苯基丁基磷四苯基硼酸盐等。

[0191] 含芳基的季磷盐优选与含氮有机碱性化合物组合,例如优选四甲基氢氧化铵和四苯基磷四苯基硼酸盐的组合。

[0192] 关于碱性催化剂的使用量,优选的是,相对于二醇单体1摩尔,可以在 $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-2}$ 摩尔、优选为 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-2}$ 摩尔、更优选为 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ 摩尔的范围进行选择。

[0193] 也可以在反应后期添加催化剂失活剂。作为使用的催化剂失活剂,可有效地使用公知的催化剂失活剂,其中,优选磺酸的铵盐、磷盐。此外,优选十二烷基苯磺酸四丁基磷盐

等十二烷基苯磺酸的盐类、对甲苯磺酸四丁基铵盐等对甲苯磺酸的盐类。

[0194] 作为磺酸的酯,也优选使用苯磺酸甲酯、苯磺酸乙酯、苯磺酸丁酯、苯磺酸辛酯、苯磺酸苯酯、对甲苯磺酸甲酯、对甲苯磺酸乙酯、对甲苯磺酸丁酯、对甲苯磺酸辛酯、对甲苯磺酸苯酯等。其中,最优选使用十二烷基苯磺酸四丁基磷盐或对甲苯磺酸丁酯。

[0195] 关于催化剂失活剂的使用量,在使用选自碱金属化合物和碱土金属化合物中的至少1种聚合催化剂时,可以以相对于其催化剂1摩尔优选为0.5~50摩尔的比例、更优选为0.5~10摩尔的比例、进一步优选为0.8~5摩尔的比例进行使用。

[0196] 优选的是,在添加催化剂失活剂使聚合反应结束后混合抗氧化剂。

[0197] 熔融聚合法中的反应可以以连续式、和间歇式中的任意一种进行。熔融聚合中使用的反应装置可以为装备有锚式搅拌桨、最大叶片式(MAXBLEND)搅拌桨、或螺带型(HELICAL RIBBON)搅拌桨等的纵型反应装置、或者装备有桨式桨、网格式桨(日文:格子翼)、或眼镜式桨(日文:メガネ翼)等的横型反应装置中的任意种。另外,也可以是装备有螺杆的挤出机型。连续式的情况下,优选适当组合使用这些反应装置。

[0198] 本发明的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物优选使用满足以下条件的原料进行制造。

[0199] 条件(i):使原料二醇单体(a1)、原料聚有机硅氧烷(a2)、碳酸二酯和碱性催化剂在100~250°C接触0.5~5小时而得到的混合物的在23°C和光程长度10mm的条件下依据ISO 14782:1999测定的雾度值为30以下。

[0200] 上述雾度值是针对填充有上述混合物的光程长度10mm的玻璃比色池依据ISO 14782:1999在23°C利用雾度测定装置进行测定而得到的值。需要说明的是,上述原料混合物的雾度值测定条件与聚合条件不同,仅仅是在原料选择时使用的条件。

[0201] 如果上述加热处理后的原料混合物的雾度值在上述范围内,则所得到的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物具有高透明性,因此是优选的。

[0202] 上述加热处理后的原料混合物的雾度值更优选为20以下,进一步优选为10以下,进一步优选为5以下,进一步优选为1以下。

[0203] 用于得到用于测定雾度值的混合物的条件与上述(i)中的记载相同。此外,条件(i)之中的温度条件优选为150~250°C,更优选为180~250°C,接触时间优选为0.7~4小时,更优选为0.7~2小时。在条件(i)中温度条件和接触时间为上述适宜范围内且所得到的混合物具有条件(i)规定的雾度值的情况下,可以得到具有更高透明性的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。

[0204] <聚碳酸酯系树脂组合物>

[0205] 本发明的聚碳酸酯系树脂组合物包含上述的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(A))。

[0206] 本发明的聚碳酸酯系树脂组合物中,在不损害上述聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(A)具有的特性的范围内,可以使用公知的添加剂。

[0207] (添加剂)

[0208] 本发明的聚碳酸酯系树脂组合物中,可以根据用途和需要而配合公知的添加剂。作为添加剂,例如可以举出:各种填料、抗氧化剂、热稳定剂、增塑剂、光稳定剂、聚合金属钝化剂、阻燃剂、润滑剂、抗静电剂、表面活性剂、抗菌剂、紫外线吸收剂、脱模剂等。

[0209] 抗氧化剂可以抑制热塑性树脂组合物在制造时、成形时的树脂分解。

[0210] [填料]

[0211] 作为可以在本发明的聚碳酸酯树脂组合物中配合的填料,可以举出无机填料、例如球状填料、板状填料、纤维状填料等。

[0212] 作为球状填料,例如可以举出碳酸钙、高岭土(硅酸铝)、二氧化硅、珍珠岩、火山灰微球(SHIRASU BALLOON)、绢云母、硅藻土、亚硫酸钙、煅烧氧化铝、硅酸钙、结晶沸石、非晶沸石等。

[0213] 作为板状填料,例如可以举出滑石、云母、硅灰石等。

[0214] 作为纤维状填料,例如可以举出:玻璃纤维、碳纤维、硅灰石之类的针状填料、碱式硫酸镁(Magnesium oxysulfate)、钛酸钾纤维、纤维状碳酸钙之类的纤维状填料。上述无机填料优选为玻璃纤维或碳纤维。

[0215] 作为玻璃纤维,也可以适合地使用含碱玻璃、低碱玻璃和无碱玻璃等作为原料的任意种玻璃纤维。

[0216] 这些玻璃纤维的形态没有特别限制,例如也可以使用粗纱、磨碎纤维、和短切原丝等任意形态的玻璃纤维。

[0217] 作为玻璃纤维的市售品,可以举出CSH-3PA(日东纺织公司制)、T511(日本电气硝子公司制)、MA409C(ASAHI FIBER GLASS公司制)等。

[0218] 本发明的聚碳酸酯系树脂组合物从对树脂组合物进行强化的观点出发,优选包含玻璃填料。

[0219] 玻璃填料的折射率没有特别限定,例如在波长589.3nm的折射率优选为1.485~1.520。玻璃填料的折射率处于该范围内时,可以使使用本发明的聚碳酸酯系树脂组合物得到的成形体的透明性提高。

[0220] 此外,从提高由聚碳酸酯系树脂组合物形成的成形体的透明性的观点出发,玻璃填料的在波长589.3nm的折射率更优选为1.490以上、进一步优选为1.500以上,更优选为1.515以下,进一步优选为1.514以下。

[0221] [组成比]

[0222] 本发明的聚碳酸酯系树脂组合物中,相对于聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(A)100质量份,可以包含优选为1~150质量份、更优选为11~100质量份、进一步优选为15~60质量份、更进一步优选为15~40质量份的无机填料。通过设为上述范围,能够在不损害聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物(A)的特性的情况下,实现起因于无机填料的各机械物性效果、例如弹性模量等的强度提升。

[0223] 本发明的聚碳酸酯系树脂组合物的制造方法只要具有将聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物和任选的添加剂进行混合的工序,就没有特别限定。例如,可以将聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物和任选的添加剂使用混合机等混合,进行熔融混炼由此进行制造。熔融混炼可以通过通常使用的方法、例如使用带式混合机、亨舍尔混合机、班伯里混炼机、筒鼓式混合机、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、共捏合机、多螺杆挤出机等的方法来进行。熔融混炼时的加热温度通常在150°C~300°C、优选为220~300°C的程度的范围内适当选定。

[0224] [成形品]

[0225] 本发明的成形品包含本发明的聚碳酸酯系树脂组合物。该成形品可以以上述聚碳

酸酯系树脂组合物的熔融混炼物、或经过熔融混炼所得到的颗粒作为原料,通过注射成形法、注射压缩成形法、挤出成形法、吹塑成形法、冲压成形法、真空成形法和发泡成形法等进行制造。尤其优选的是,使用所得到的颗粒通过注射成形法或注射压缩成形法制造成形品。

[0226] 成形品的厚度可以根据用途任意设定,尤其在要求成形品的透明性时,优选为0.2~4.0mm,更优选为0.3~3.0mm,进一步优选为0.3~2.0mm。若成形品的厚度为0.2mm以上,则不会产生翘曲,得到良好机械强度。另外,若成形品的厚度为4.0mm以下,则得到高透明性。

[0227] 在成形品中根据需要也可以形成硬质涂层膜、防雾膜、抗静电膜、防反射膜的覆膜,也可以设为2种以上的复合覆膜。

[0228] 其中,由于耐候性良好且能够防止随时间推移的成形品表面的磨损,特别优选形成有硬质涂层膜的覆膜。硬质涂层膜的材质没有特别限定,可以使用丙烯酸酯系硬涂层剂、硅酮系硬涂层剂、无机系硬涂层剂等公知的材料。

[0229] 包含玻璃填料的成形品的情况下,由于在成形品的最外表面存在玻璃填料的至少一部分,因而成形品的表面粗糙度增大,成形品表面上的漫反射增多,结果有时使成形品的透明性恶化。因此,作为减小成形品的表面粗糙度的方法,有通过在成形品的最外表面形成树脂的存在比率高的层(表皮层),由此减小成形品的表面粗糙度的方法等。作为形成该表皮层的方法,在注射成形的情况下,通过将模具的温度设为高于一般条件的温度,接触模具的树脂容易流动,能够减小成形品的最外表面的表面粗糙度。另外,在压缩成形的情况下,通过将成形时的压力设为高于一般条件的压力,能够减小成形品的最外表面的表面粗糙度。通过使用这些方法减小成形品的表面粗糙度,成形品表面上的漫反射减少,雾度减小,结果可以改善成形品的透明性。

[0230] 如此进行所得到的成形品在成形为平板时,在聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物中的式(1)所示的聚有机硅氧烷嵌段的含量小于5质量%且聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物中的聚有机硅氧烷嵌段(A-2)的平均链长 $a$ 小于70的情况下,对于可见光的总透光率优选为60%以上。总透光率更优选为70%以上,进一步优选为80%以上,进一步优选为85%以上,进一步优选为90%以上。在聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物中的式(1)所示的聚有机硅氧烷嵌段的含量为5质量%以上的情况下,对于可见光的总透光率优选为25%以上。上述平板成形时的雾度在聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物中的式(1)所示的聚有机硅氧烷嵌段的含量小于5质量%且聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物中的聚有机硅氧烷嵌段(A-2)的平均链长 $a$ 小于70的情况下,优选为40以下,更优选为30以下,进一步优选为15以下,进一步优选为5以下,特别优选为2以下。

[0231] 具备上述光学物性的成形品由于透明性优异,因此,可以在要求高透明性的用途中使用。需要说明的是,对可见光的总透光率可以依据IS013468-1:1996进行测定,雾度可以依据IS014782:1999进行测定。

[0232] 包含本发明涉及的聚碳酸酯树脂的成形品能够适合地用于要求透明性和刚性、以及耐划伤性和耐候性的部件,例如:1)天窗、门遮阳板(日文:ドアバイザー)、车后窗、车边窗等汽车用部件、2)建筑用玻璃、隔音墙、车棚、日光室和格栅类等建筑用部件、3)铁道车辆、船舶用的窗、4)电视、收录机、摄像机、录像机、音频播放器、DVD播放器、电话机、显示器、计算机、收银机、复印机、打印机、传真机等的各种部件、外板和外壳用的各部件等电气设备

用部件、5) 移动电话、PDA、相机、幻灯片投影仪、钟表、计算器、测量器、显示设备等精密机械等的壳和罩类等精密设备用部件、6) 塑料大棚、温室等的农业用部件、7) 照明罩、百叶窗、室内器具类等的家具用部件等。

[0233] 实施例

[0234] 以下,通过实施例更详细说明本发明,本发明不限于这些实施例。

[0235] 各例中的特性值依据以下所示的要领求出。

[0236] <聚二甲基硅氧烷含有率的定量方法>

[0237] 例) 实施例3中得到的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物中所包含的聚二甲基硅氧烷的定量方法

[0238] NMR装置:株式会社JEOL RESONANCE制ECA-500

[0239] 探针:对应于TH5 5φNMR 试样管

[0240] 观测范围:-5 ~ 15ppm

[0241] 观测中心:5ppm

[0242] 脉冲重复时间:9秒

[0243] 脉冲宽度:45°

[0244] 累计次数:256次

[0245] NMR试样管:5φ

[0246] 样品量:30 ~ 40mg

[0247] 溶剂:氘代氯仿

[0248] 测定温度:室温

[0249] A:在δ7.3 ~ 7.5附近观测的苯基部的间位的积分值

[0250] B:在δ-0.02 ~ 0.3附近观测的二甲基硅氧烷部的甲基的积分值

[0251] C:在δ4.8 ~ 5.3附近观测的ISB(异山梨醇)部的次甲基的积分值

[0252] D:在δ3.3 ~ 3.8附近观测的PEG部的亚甲基的积分值

[0253] E:在δ0.8 ~ 2.0附近观测的CHDM部的次甲基、和亚甲基的积分值

[0254] F:在δ0.4 ~ 0.6附近观测的二甲基硅氧烷末端部的亚甲基的积分值

[0255]  $a=A/2$

[0256]  $b=B/6$

[0257]  $c=C/3$

[0258]  $d=D/4$

[0259]  $e=(E-F)/10$

[0260]  $T=a+b+c+d+e$

[0261]  $f=a/T \times 100$

[0262]  $g=b/T \times 100$

[0263]  $h=c/T \times 100$

[0264]  $i=d/T \times 100$

[0265]  $j=e/T \times 100$

[0266]  $TW=f \times 93+g \times 74.1+h \times 172+i \times 44+j \times 170$

[0267] PDMS (wt %) =  $g \times 74.1 / TW \times 100$

[0268] <聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的粘均分子量>

[0269] 使用乌式型粘度计测定20°C时的二氯甲烷溶液(浓度:g/L)的粘度,由此求出特性粘度 $[\eta]$ ,利用下式(Schne11式)算出粘均分子量(Mv)。

[0270]  $[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} Mv^{0.83}$

[0271] [评价试验]

[0272] <树脂成形品的总透光率:Tt(%),雾度值>

[0273] 对于各实施例和比较例中得到的评价用颗粒,使用注塑成形机(NIIGATA MACHINE TECHNO CO.,LTD.制、“MD50XB”、螺杆直径30mm $\phi$ ) 在料筒温度240°C、模具温度80°C下制成透明性评价用3段板(90mm $\times$ 50mm、3mm厚部分45mm $\times$ 50mm、2mm厚部分22.5mm $\times$ 50mm、1mm厚部分22.5mm $\times$ 50mm)。总透光率是依据ISO13468-1:1996对上述3段板的厚度1mm部分进行测定而得的。雾度值是依据ISO14782:1999对该样品的厚度1mm部分进行测定而得的。两个值均使用日本电色工业株式会社制的NDH5000作为测定装置。

[0274] 雾度值越小,表示样品的透明性越高。

[0275] 雾度 =  $Td / Tt \times 100$

[0276] (式中,Td:漫射透光率,Tt:总透光率)

[0277] <原料混合物的总透光率(%),雾度值>

[0278] 通过以下测定装置、玻璃比色池、测定方法求出原料混合物的总透光率、雾度值。

[0279] 测定装置:日本电色工业株式会社制NDH5000

[0280] 玻璃比色池:光程长度:10mm

[0281] 尺寸:外侧尺寸14mm(深度) $\times$ 40mm(宽度) $\times$ 55mm(高度)

[0282] 各面的玻璃厚度:2mm

[0283] 在原料混合物的雾度测定前,在玻璃比色池中填充纯水进行零点修正。具体而言,在将纯水填充至比色池中的状态下的测定值修改为总透光率为100%的状态和雾度值为0.00的状态。接着,从玻璃比色池除去纯水,向其中填充由后述方法得到的液态混合物并实施测定,依据ISO14782:1999求出23°C时的雾度值。

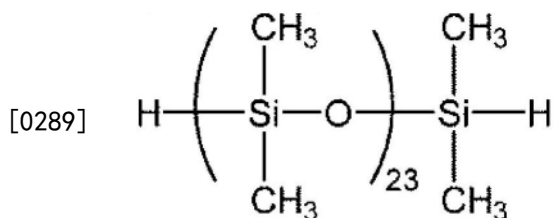
[0284] 雾度 =  $Td / Tt \times 100$

[0285] (式中,Td:漫射透光率,Tt:总透光率)

[0286] 制造例1:PDMS-1的制造

[0287] 在氮气氛下,向下式所示的硅氧烷平均链长为24的聚有机硅氧烷(100g)中,

[0288] [化学式20]



[0290] 添加下式所示的平均氧亚乙基链长为15的聚乙二醇,添加量相对于聚有机硅氧烷为2倍摩尔量(82.3g)。

[0291] [化学式21]

[0292]  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{15}-\text{H}$

[0293] 向其中加入异丙醇455g(相对于聚有机硅氧烷和聚乙二醇的合计质量为2.5份)后,将混合物温度控制在80°C进行充分搅拌。接着,以铂原子的质量相对于硅氧烷为5质量ppm的量加入铂的乙烯基硅氧烷络合物的甲苯溶液,搅拌10小时。通过从所得到的混合物除去异丙醇和铂催化剂,由此得到聚醚改性聚有机硅氧烷PDMS-1。

[0294] 制造例2:PDMS-2的制造

[0295] 除了使用平均硅氧烷链长为61的 $\alpha, \omega$ -二氢有机聚硅氧烷以外,与制造例1同样地制造。

[0296] 制造例3:PDMS-3的制造

[0297] 除了使用平均硅氧烷链长为88的 $\alpha, \omega$ -二氢有机聚硅氧烷以外,与制造例1同样地制造。

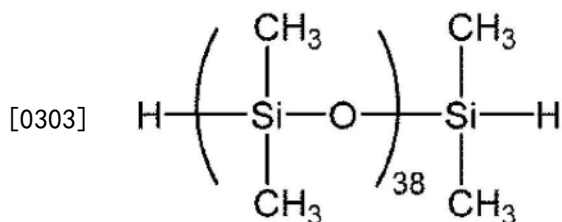
[0298] 制造例4:PDMS-4的制造

[0299] 除了将所使用的聚乙二醇的平均氧亚乙基链长设为12以外,与制造例1同样地进行制造。

[0300] 制造例5:PDMS-5的制造

[0301] 在氮气氛下,向下式所示的平均硅氧烷链长为39的聚有机硅氧烷中,

[0302] [化学式22]



[0304] 以相对于聚有机硅氧烷为2倍mol量加入2-烯丙基苯酚。一边将混合物温度控制在100°C一边进行充分搅拌。接着,以铂原子的质量相对于硅氧烷为5质量ppm的量加入铂的乙烯基硅氧烷络合物的甲苯溶液,搅拌10小时。从所得到的混合物除去异丙醇和铂催化剂,得到烯丙基苯酚改性聚有机硅氧烷PDMS-5。

[0305] 制造例6:PDMS-6的制造

[0306] 使用丁香酚代替2-烯丙基苯酚,除此以外与制造例5同样地制造。

[0307] 制造例7:PDMS-7的制造

[0308] 使用乙二醇单烯丙醚( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ )代替聚乙二醇,除此以外与制造例1同样地制造。

[0309] 制造例8:PDMS-8的制造

[0310] 除了将所使用的聚有机硅氧烷的硅氧烷平均链长设为45、将所使用的聚乙二醇的平均氧亚乙基链长设为8、将溶剂设为甲苯、将反应温度设为110°C以外,与制造例1同样地进行制造。

[0311] 制造例9:PDMS-9的制造

[0312] 除了将所使用的聚乙二醇的平均氧亚乙基链长设为38、将溶剂设为甲苯、将反应温度设为110°C以外,与制造例8同样地进行制造。

[0313] 制造例10:PDMS-10的制造

[0314] 除了将所使用的聚有机硅氧烷的硅氧烷平均链长设为5、将溶剂设为甲苯、将反应温度设为110°C以外,与制造例1同样进行制造。

[0315] 制造例11:PDMS-11的制造

[0316] 在氮气氛下,向烧瓶中投入二氯甲烷350mL,向其中投入2,6-二叔丁基吡啶21.5g和三氟甲磺酸酐21g,将该混合物冷却至15°C以下。向其中滴加烯丙醇4.3g以形成反应引发剂。在搅拌15分钟左右后,投入脱水四氢呋喃1L并在20~23°C搅拌5分钟后,投入离子交换水30mL停止反应。用庚烷进行萃取,用10%盐酸进行清洗,分离水层后,接下来用离子交换水清洗2次,将水层分离。之后,将溶剂在减压条件下蒸馏除去,得到下式所示的单末端烯丙基改性聚四亚甲基二醇(四亚甲基二醇部的链长=20)120g。

[0317] [化学式23]

[0318]  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_{20}-\text{OH}$

[0319] 除了使用由上述反应得到的单末端烯丙基改性聚四亚甲基二醇代替聚乙二醇、将溶剂变更为甲苯与异丙醇的1:1(质量比)混合液、将溶剂使用量设为聚有机硅氧烷和单末端烯丙基改性聚四亚甲基二醇的总体积的3倍体积量、将反应温度控制在80~90°C以外,与制造例8同样地进行制造。

[0320] 制造例12:PDMS-12的制造

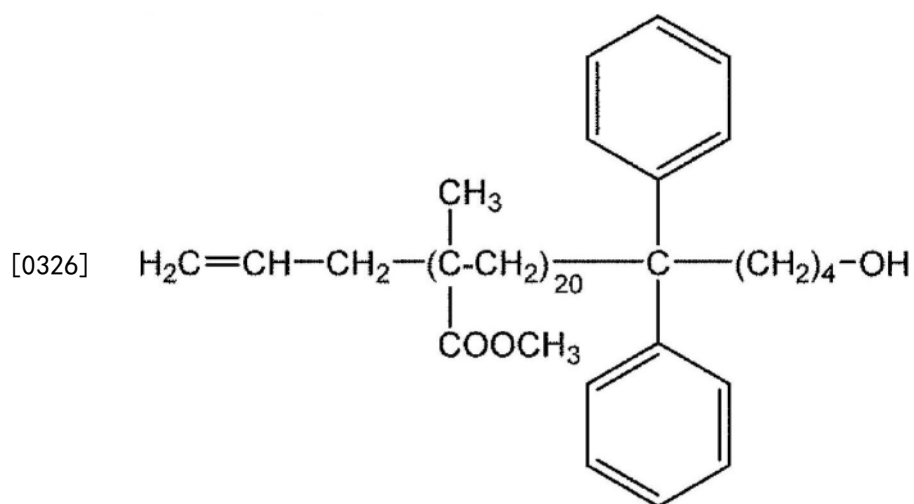
[0321] 在氮气氛的烧瓶中,投入在两末端具有 $-\text{C}_3\text{H}_6\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 基的聚二甲基硅氧烷( $\text{SiMe}_2\text{O}$ 单元的平均链数:40)和相对于上述的聚有机硅氧烷的羟基为25倍摩尔量的三亚甲基碳酸酯,投入经脱水的二氯甲烷以使这些原料为10wt%浓度。在所得到的透明反应溶液中,投入相对于聚二甲基硅氧烷末端OH基为3当量的1,8-二氮杂双环十一烯作为催化剂,直接在室温下反应48小时。之后,添加苯甲酸停止反应,将停止反应后的反应混合物在由甲醇、2-丙醇、己烷混合液(体积比分别为10:1:10)形成的混合溶剂中再沉淀,对所得到的沉淀物进行真空干燥,由此得到了PDMS-12(各末端的聚三亚甲基碳酸酯的链数:18)。

[0322] 制造例13:PDMS-13的制造

[0323] 在氮气氛下,向烧瓶中投入二氯甲烷450mL,向其中添加3-碘-1-丙醇45.0g,将混合物在冰浴中进行冷却。向其中添加叔丁基二甲基氯硅烷40.1g,在室温下搅拌20小时。将所得到的混合物用5%碳酸氢钠水溶液进行淬灭,利用乙酸乙酯/离子交换水萃取产物。将所得到的产物用硅胶柱进行精制,得到3-碘-1-丙醇的TBS保护体(产量67.7g)。

[0324] 在氮气氛下,将上述3-碘-1-丙醇的TBS保护体2.9g、四氢呋喃270mL在烧瓶内混合,冷却至-65°C以下。向其中滴加1.6mol/L的叔丁基锂(戊烷溶液)12.5mL,直接搅拌15分钟。向其中滴加二苯基乙烯2.5mL,直接搅拌30分钟。之后,投入0.52mol/L氯化锂THF溶液55mL,搅拌10分钟。接着投入甲基丙烯酸甲酯10.1mL,搅拌10分钟。接着投入烯丙基溴3.36mL将反应淬灭,之后在室温混合12小时。将所得到的反应混合物减压浓缩后,在THF/庚烷体系中进行再沉淀,之后供于硅胶柱精制,除去溶剂,由此得到单末端烯丙基改性PMMA的TBS保护体。使该产物溶于THF,用2mol/L盐酸水溶液进行脱保护,将所得到的反应混合物投入庚烷,由此分离目标物(脱保护体)。将该脱保护体供于硅胶柱进行精制,除去溶剂,由此得到下式所示的单末端烯丙基改性PMMA(PMMA部的链数=20)。

[0325] [化学式24]

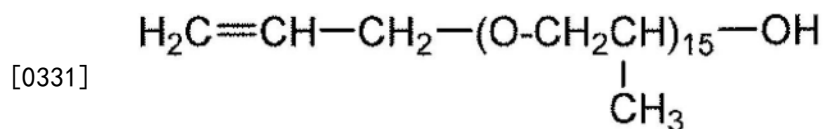


[0327] 除了使用上述的单末端烯丙基改性PMMA代替聚乙二醇以外,与制造例8同样地进行制造。

[0328] 制造例14:PDMS-14的制造

[0329] 除了使用下式所示的平均氧亚丙基链长为15的聚丙二醇代替聚乙二醇以外,与制造例1同样地进行制造。

[0330] [化学式25]

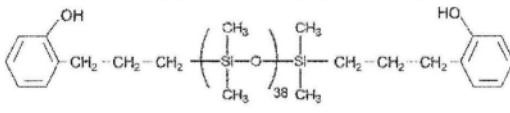
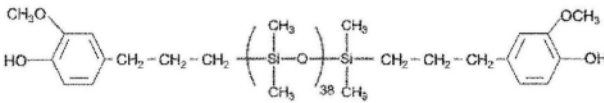
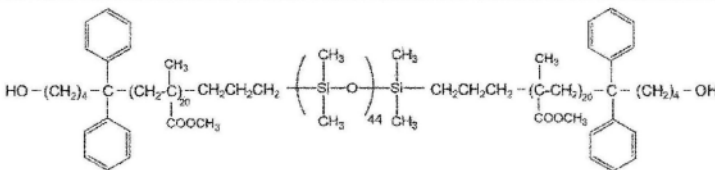


[0332] 将制造例1~14中得到的PDMS-1~PDMS-14示于表1。

[0333] [表1]

[0334] 表1

[0335]

制造例 1	$\text{H}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{15}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\left(\text{Si}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)\right)_4-\left(\text{Si}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)\right)_{23}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{15}-\text{H}$
制造例 2	$\text{H}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{15}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\left(\text{Si}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)\right)_4-\left(\text{Si}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)\right)_{60}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{15}-\text{H}$
制造例 3	$\text{H}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{15}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\left(\text{Si}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)\right)_4-\left(\text{Si}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)\right)_{87}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{15}-\text{H}$
制造例 4	$\text{H}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{12}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\left(\text{Si}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)\right)_4-\left(\text{Si}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)\right)_{23}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}-\text{H}$
制造例 5	
制造例 6	
制造例 7	$\text{H}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\left(\text{Si}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)\right)_4-\left(\text{Si}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \end{array}\right)\right)_{23}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{H}$
制造例 8	$\text{H}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\left(\text{Si}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)\right)_4-\left(\text{Si}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)\right)_{44}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8-\text{H}$
制造例 9	$\text{H}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{38}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\left(\text{Si}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)\right)_4-\left(\text{Si}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)\right)_{44}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{38}-\text{H}$
制造例 10	$\text{H}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{15}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\left(\text{Si}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)\right)_4-\left(\text{Si}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)\right)_{4}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{15}-\text{H}$
制造例 11	$\text{H}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_{20}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\left(\text{Si}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)\right)_4-\left(\text{Si}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)\right)_{44}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}-\text{H}$
制造例 12	$\text{H}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO})_{18}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\left(\text{Si}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)\right)_4-\left(\text{Si}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)\right)_{39}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-(\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{18}-\text{H}$
制造例 13	
制造例 14	$\text{H}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{15}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\left(\text{Si}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)\right)_4-\left(\text{Si}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)\right)_{23}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CHO})_{15}-\text{H}$

[0336] [其他]

[0337] BisP-A:双酚A[出光兴产株式会社制]

[0338] 1,4-CHDM:1,4-环己烷二甲醇[东京化成工业株式会社制]

[0339] TCDDM:三环癸烷二甲醇[OXEA GmbH制]

[0340] 1,3-PG:1,3-丙二醇[东京化成工业株式会社制]

[0341] PEG400:聚乙二醇400[平均分子量380~420g/mol,东京化成工业株式会社制]

[0342] DPC:碳酸二苯酯[MITSUI FINE CHEMICALS株式会社制]

[0343] 0.01N的氢氧化钠水溶液[富士胶片和光纯药株式会社制]

[0344] 实施例1

[0345] <加热处理后的原料混合物的透明性评价>

[0346] 在具备双螺旋叶片作为搅拌装置的10L的不锈钢制反应器中,投入BisP-A (2489.9g)和DPC(2500g)(各原料的mol比率:BisP-A/DPC=100/107)、28.2g聚醚改性聚有机硅氧烷PDMS-1。在150°C将这些原料单体完全熔融后,以70rpm开始搅拌,将反应器内部用氮置换。接着,投入作为催化剂的0.01N的氢氧化钠1.64mL(相对于全部二醇单体mol量为 $1.5 \times 10^{-6}$ 倍量),在保持与大气压相同的101kPa的氮压不变的情况下,将混合物的温度升温至200°C,保持该温度60分钟。接下来,从反应器底部的阀卸出内容物,得到液态且透明的原料混合物。经加热处理后的液态原料混合物的总透光率为98.4,雾度值为0.5,显示高透明性。

[0347] <聚碳酸酯-聚有机硅氧烷(PC-POS)共聚物的制造>

[0348] 在以下的原料和条件下,制造聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。原料使用与进行上述透明性评价的原料相同的原料,聚合条件如下所述。

[0349] 在具备搅拌装置、捕捉馏出苯酚的捕集装置(日文:トラップ)、减压装置的10L的不锈钢制反应器中,投入作为二醇单体的BisP-A(2,489.9g)和DPC(2,500g)(各原料的mol比率:BisP-A/DPC=100/107)、28.2g聚醚改性聚有机硅氧烷PDMS-1,在150°C将这些原料单体完全熔融,将反应器内部用氮置换。投入作为催化剂的0.01N的氢氧化钠1.64mL(相对于全部二醇单体mol量为 $1.5 \times 10^{-6}$ 倍量),引发聚合,用60分钟左右进行升温和减压直至反应器温度180°C、减压度200mmHg(26.6kPa),保持反应条件直至苯酚馏出量为0.2L为止。之后,用60分钟左右进行升温和减压直至反应器的内温200°C、减压度10mmHg(1.3kPa),保持该条件直至馏出1.0L的苯酚。

[0350] 接着,用120分钟左右将反应器的内温升温至240°C,保持该条件直至馏出苯酚1.5L。接下来,用120分钟左右进行调整直至反应器的内温为280°C、减压度为1mmHg(0.1kPa)以下为止,馏出2L以上苯酚,持续反应直至达到规定的搅拌扭矩为止。之后,用氮进行复压,投入作为失活剂的对甲苯磺酸丁酯0.037g(相对于NaOH的mol量为10倍量)。分别投入Irganox1010和Irgafos168使得在所得聚合物中的含量达到1500ppm,进行充分搅拌。之后,借助氮压力从反应器底部卸出树脂线料,并且将其利用造粒机进行切割,由此得到透明性高的颗粒状的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。将所得到的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的评价结果示于表2。

[0351] 实施例2

[0352] 除了使用作为二醇单体的BisP-A(1293.3g)和1,4-CHDM(817.0g)和DPC(2,500g)(各原料的mol比率:BisP-A/1,4-CHDM/DPC=50/50/103)、24.4g聚醚改性聚有机硅氧烷PDMS-1以外,与实施例1同样地进行经加热处理后的原料混合物的透明性评价。经加热处理后的液态原料混合物具有高透明性,总透光率为98.5%,雾度值为0.5。

[0353] 除了使用作为二醇单体的BisP-A(1293.3g)和1,4-CHDM(817.0g)和DPC(2,500g)(各原料的mol比率:BisP-A/1,4-CHDM/DPC=50/50/103)、24.4g聚醚改性聚有机硅氧烷PDMS-1,除此以外在与实施例1同样的条件下进行聚合,由此得到透明性高的颗粒状的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。将所得到的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的评价结果示于表

2。

[0354] 实施例3

[0355] <加热处理后的原料混合物的透明性评价>

[0356] 使用异山梨醇 (ISB) (1193.8g)、1,4-CHDM(504.9g)、DPC(2500g) (各原料的mol比率:ISB/1,4-CHDM/DPC=70:30:100)、20.2g聚醚改性聚有机硅氧烷PDMS-1,除此以外与实施例1同样地进行原料的加热处理。经加热处理后的液态原料混合物具有高透明性,总透光率为99.5%,雾度值为0.4。

[0357] <PC-POS共聚物的制造>

[0358] 在具备搅拌装置、捕捉馏出苯酚的捕集装置、减压装置的10L的不锈钢制反应器中,投入作为二醇单体的ISB(1193.8g)、1,4-CHDM(504.9g)、DPC(2,500g) (各原料的mol比率:ISB/1,4-CHDM/DPC=70:30:100)、20.2g聚醚改性聚有机硅氧烷PDMS-1,在100°C将这些原料单体完全熔融,将反应器内部用氮置换。投入作为催化剂的0.01N的氢氧化钠1.64mL(相对于全部二醇单体mol量为 $1.5 \times 10^{-6}$ 倍量),引发聚合,用50~100分钟左右进行升温 and 减压直至反应器温度180°C、减压度200mmHg(26.6kPa),保持该条件直至苯酚馏出量为0.2L为止。之后,用150分钟左右进行升温 and 减压直至反应器的内温200°C、减压度10mmHg(1.3kPa),保持该条件直至馏出1.8L的苯酚。

[0359] 接着,用60分钟左右进行调整直至反应器的内温为220°C、减压度为1mmHg(0.1kPa)以下为止,馏出2L以上苯酚,持续反应直至达到规定的搅拌扭矩为止。之后,用氮进行复压,投入作为失活剂的对甲苯磺酸丁酯0.037g(相对于NaOH的mol量为10倍量)。分别投入Irganox1010和Irgafos168使得在所得聚合物中的含量达到1500ppm,进行充分搅拌。之后,借助氮压力从反应器底部卸出树脂线料,并且将其利用造粒机进行切割,由此得到透明性高的颗粒状的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。将所得到的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的评价结果示于表2。

[0360] 实施例4

[0361] 作为聚有机硅氧烷使用20.2g的PDMS-2,除此以外,与实施例3同样地进行经加热处理后的原料混合物的透明性评价。经加热处理后的液态原料混合物具有高透明性,总透光率为98.4%,雾度值为0.8。

[0362] 作为聚有机硅氧烷使用20.2g的PDMS-2,除此以外在与实施例3同样的条件下进行聚合,由此得到透明性高的颗粒状的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。将所得到的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的评价结果示于表2。

[0363] 实施例5

[0364] 作为聚有机硅氧烷使用20.2g的PDMS-3,除此以外与实施例3同样地进行经加热处理后的原料混合物的透明性评价。经加热处理后的液态原料混合物具有高透明性,总透光率为98.1%,雾度值为1.3。

[0365] 作为聚有机硅氧烷使用20.2g的PDMS-3,除此以外在与实施例3同样的条件下进行聚合,由此得到透明性高的颗粒状的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。将所得到的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的评价结果示于表2。

[0366] 实施例6

[0367] 作为聚有机硅氧烷使用20.2g的PDMS-4,除此以外与实施例3同样地进行经加热处

理后的原料混合物的透明性评价。经加热处理后的液态原料混合物具有高透明性,总透光率为97.9%,雾度值为0.7。

[0368] 作为聚有机硅氧烷使用20.2g的PDMS-4,除此以外在与实施例3同样的条件下进行聚合,由此得到透明性高的颗粒状的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。将所得到的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的评价结果示于表2。

[0369] 实施例7

[0370] 作为聚有机硅氧烷使用105.4g的PDMS-1,除此以外与实施例3同样地进行经加热处理后的原料混合物的透明性评价。经加热处理后的液态原料混合物具有高透明性,总透光率为97.5%,雾度值为0.9。

[0371] 作为聚有机硅氧烷使用105.4g的PDMS-1,除此以外在与实施例3同样的条件下进行聚合,由此得到透明性高的颗粒状的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。将所得到的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的评价结果示于表2。

[0372] 实施例8

[0373] 作为聚有机硅氧烷使用222.5g的PDMS-1,除此以外与实施例3同样地进行经加热处理后的原料混合物的透明性评价。经加热处理后的液态原料混合物具有高透明性,总透光率为97.1%,雾度值为1.1。

[0374] 作为聚有机硅氧烷使用222.5g的PDMS-1,除此以外在与实施例3同样的条件下进行聚合,由此得到透明性高的颗粒状的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。将所得到的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的评价结果示于表2。

[0375] 实施例9

[0376] 使用作为二醇单体的ISB(1193.8g)、TCDDM(687.2g)、DPC(2,500g)(各原料的mol比率:ISB/TCDDM/DPC=70:30:100)、22.1g聚醚改性聚有机硅氧烷PDMS-1,除此以外与实施例3同样地进行经加热处理后的原料混合物的透明性评价。经加热处理后的液态原料混合物具有高透明性,总透光率为98.5%,雾度值为0.4。

[0377] 使用作为二醇单体的ISB(1193.8g)、TCDDM(687.2g)、DPC(2,500g)(各原料的mol比率:ISB/TCDDM/DPC=70:30:100)、22.1g聚醚改性聚有机硅氧烷PDMS-1,除此以外在与实施例3同样的条件下进行聚合,由此得到透明性高的颗粒状的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。将所得到的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的评价结果示于表2。

[0378] 实施例10

[0379] 使用作为二醇单体的ISB(1193.8g)、1,4-CHDM(420.7g)、1,3-PG(44.4g)、DPC(2,500g)(各原料的mol比率:ISB/1,4-CHDM/1,3-PG/DPC=70:25:5:100)、19.8g聚醚改性聚有机硅氧烷PDMS-1,除此以外与实施例3同样地进行经加热处理后的原料混合物的透明性评价。经加热处理后的液态原料混合物具有高透明性,总透光率为98.3%,雾度值为0.4。

[0380] 使用作为二醇单体的ISB(1193.8g)、1,4-CHDM(420.7g)、1,3-PG(44.4g)、DPC(2,500g)(各原料的mol比率:ISB/1,4-CHDM/1,3-PG/DPC=70:25:5:100)、19.8g聚醚改性聚有机硅氧烷PDMS-1,除此以外在与实施例3同样的条件下进行聚合,由此得到透明性高的颗粒状的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。将所得到的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的评价结果示于表2。

[0381] 实施例11

[0382] 使用作为二醇单体的ISB(1193.8g)、1,4-CHDM(504.9g)、PEG400(93.4g)、DPC(2,500g)[各原料的mol比率:ISB/1,4-CHDM/PEG400/DPC=70:28:2:100(PEG400的mol量使用将所使用的质量除以平均分子量的400而得到的值)]、21.3g聚醚改性聚有机硅氧烷PDMS-1,除此以外与实施例3同样地进行经加热处理后的原料混合物的透明性评价。经加热处理后的液态原料混合物具有高透明性,总透光率为98.3%,雾度值为0.4。

[0383] 使用作为二醇单体的ISB(1193.8g)、1,4-CHDM(504.9g)、PEG400(93.4g)、DPC(2,500g)[各原料的mol比率:ISB/1,4-CHDM/PEG400/DPC=70:28:2:100(PEG400的mol量使用将所使用的质量除以平均分子量的400而得到的值)]、21.3g聚醚改性聚有机硅氧烷PDMS-1,除此以外在与实施例3同样的条件下进行聚合,由此得到透明性高的颗粒状的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。将所得到的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的评价结果示于表2。

[0384] 实施例12

[0385] <加热处理后的原料混合物的透明性评价>

[0386] 作为聚有机硅氧烷使用179.7g的PDMS-8,除此以外与实施例1同样地进行加热处理后的原料混合物的透明性评价。加热处理后的液态原料混合物具有高透明性,总透光率为90.8%,雾度值为2.5。

[0387] <PC-POS共聚物的制造>

[0388] 作为聚有机硅氧烷使用179.7g的PDMS-8,除此以外在与实施例1同样的条件下进行聚合,由此得到透明性高的颗粒状的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。所得到的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物其粘均分子量为20100,聚二甲基硅氧烷含有率为5.00质量%,总透光率为33.7%,雾度值为97.0,夏比冲击强度(有缺口)为81.0kJ/m<sup>2</sup>。

[0389] 实施例13

[0390] <加热处理后的原料混合物的透明性评价>

[0391] 作为聚有机硅氧烷使用312.8g的PDMS-8,除此以外与实施例1同样地进行加热处理后的原料混合物的透明性评价。加热处理后的液态原料混合物具有高透明性,总透光率为89.1%,雾度值为2.6。

[0392] <PC-POS共聚物的制造>

[0393] 作为聚有机硅氧烷使用312.8g的PDMS-8,除此以外在与实施例1同样的条件下进行聚合,由此得到透明性高的颗粒状的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。所得到的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物其粘均分子量为20100,聚二甲基硅氧烷含有率为8.30质量%,总透光率为28.3%,雾度值为98.1,夏比冲击强度(有缺口)为85.0kJ/m<sup>2</sup>。

[0394] 实施例14

[0395] <加热处理后的原料混合物的透明性评价>

[0396] 作为聚有机硅氧烷使用179.7g的PDMS-9,除此以外与实施例1同样地进行加热处理后的原料混合物的透明性评价。加热处理后的液态原料混合物具有高透明性,总透光率为90.1%,雾度值为2.0。

[0397] <PC-POS共聚物的制造>

[0398] 作为聚有机硅氧烷使用179.7g的PDMS-9,除此以外在与实施例1同样的条件下进行聚合,由此得到透明性高的颗粒状的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。所得到的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物其粘均分子量为20000,聚二甲基硅氧烷含有率为3.10质量%,总

透光率为62.0%，雾度值为89.4，夏比冲击强度(有缺口)为75.0kJ/m<sup>2</sup>。

[0399] 实施例15

[0400] <加热处理后的原料混合物的透明性评价>

[0401] 作为聚有机硅氧烷使用179.7g的PDMS-10,除此以外与实施例1同样地进行加热处理后的原料混合物的透明性评价。加热处理后的液态原料混合物具有高透明性,总透光率为91.0%,雾度值为1.3。

[0402] <PC-POS共聚物的制造>

[0403] 作为聚有机硅氧烷使用179.7g的PDMS-10,除此以外在与实施例1同样的条件下进行聚合,由此得到透明性高的颗粒状的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。所得到的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物其粘均分子量为20150,聚二甲基硅氧烷含有率为0.90质量%,总透光率为86.1%,雾度值为6.8,夏比冲击强度(有缺口)为76.0kJ/m<sup>2</sup>。

[0404] 实施例16

[0405] <加热处理后的原料混合物的透明性评价>

[0406] 作为聚有机硅氧烷使用28.2g的PDMS-11,除此以外与实施例1同样地进行加热处理后的原料混合物的透明性评价。加热处理后的液态原料混合物具有高透明性,总透光率为89.9%,雾度值为7.3。

[0407] <PC-POS共聚物的制造>

[0408] 作为聚有机硅氧烷使用28.2g的PDMS-11,除此以外在与实施例1同样的条件下进行聚合,由此得到透明性高的颗粒状的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。所得到的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物其粘均分子量为20200,聚二甲基硅氧烷含有率为0.53质量%,总透光率为65.1%,雾度值为83.5。

[0409] 实施例17

[0410] <加热处理后的原料混合物的透明性评价>

[0411] 作为聚有机硅氧烷使用57.1g的PDMS-11,除此以外与实施例1同样地进行加热处理后的原料混合物的透明性评价。加热处理后的液态原料混合物具有高透明性,总透光率为78.6%,雾度值为12.0。

[0412] <PC-POS共聚物的制造>

[0413] 作为聚有机硅氧烷使用57.1g的PDMS-11,除此以外在与实施例1同样的条件下进行聚合,由此得到透明性高的颗粒状的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。所得到的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物其粘均分子量为20100,聚二甲基硅氧烷含有率为1.10质量%,总透光率为48.1%,雾度值为87.5。

[0414] 实施例18

[0415] <加热处理后的原料混合物的透明性评价>

[0416] 作为聚有机硅氧烷使用28.2g的PDMS-12,除此以外与实施例1同样地进行加热处理后的原料混合物的透明性评价。加热处理后的液态原料混合物具有高透明性,总透光率为97.9%,雾度值为0.9。

[0417] <PC-POS共聚物的制造>

[0418] 作为聚有机硅氧烷使用28.2g的PDMS-12,除此以外在与实施例1同样的条件下进行聚合,由此得到透明性高的颗粒状的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。所得到的聚碳酸

酯-聚有机硅氧烷共聚物其粘均分子量为19900,聚二甲基硅氧烷含有率为0.45质量%,总透光率为81.0%,雾度值为11.3。

[0419] 实施例19

[0420] <加热处理后的原料混合物的透明性评价>

[0421] 作为聚有机硅氧烷使用179.7g的PDMS-12,除此以外与实施例1同样地进行加热处理后的原料混合物的透明性评价。加热处理后的液态原料混合物具有高透明性,总透光率为91.3%,雾度值为2.1。

[0422] <PC-POS共聚物的制造>

[0423] 作为聚有机硅氧烷使用179.7g的PDMS-12,除此以外在与实施例1同样的条件下进行聚合,由此得到透明性高的颗粒状的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。所得到的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物其粘均分子量为20100,聚二甲基硅氧烷含有率为2.70质量%,总透光率为61.0%,雾度值为82.1。

[0424] 实施例20

[0425] <加热处理后的原料混合物的透明性评价>

[0426] 作为聚有机硅氧烷使用28.2g的PDMS-13,除此以外与实施例1同样地进行加热处理后的原料混合物的透明性评价。加热处理后的液态原料混合物具有高透明性,总透光率为91.5%,雾度值为8.5。

[0427] <PC-POS共聚物的制造>

[0428] 作为聚有机硅氧烷使用28.2g的PDMS-13,除此以外在与实施例1同样的条件下进行聚合,由此得到透明性高的颗粒状的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。所得到的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物其粘均分子量为20050,聚二甲基硅氧烷含有率为0.42质量%,总透光率为63.5%,雾度值为81.2。

[0429] 实施例21

[0430] <加热处理后的原料混合物的透明性评价>

[0431] 作为聚有机硅氧烷使用20.2g的PDMS-14,除此以外与实施例3同样地进行加热处理后的原料混合物的透明性评价。加热处理后的液态原料混合物具有高透明性,总透光率为98.1%,雾度值为1.0。

[0432] <PC-POS共聚物的制造>

[0433] 作为聚有机硅氧烷使用20.2g的PDMS-14,除此以外在与实施例2同样的条件下进行聚合,由此得到透明性高的颗粒状的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。所得到的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物其粘均分子量为15000,聚二甲基硅氧烷含有率为0.68质量%,总透光率为69.7%,雾度值为84.0。

[0434] 比较例1

[0435] 作为聚有机硅氧烷使用28.2g的PDMS-5,除此以外与实施例1同样地进行加热处理后的原料混合物的透明性评价。加热处理后的液态原料混合物呈白浊,总透光率为77.6%,雾度值为95.4。

[0436] 作为聚有机硅氧烷使用28.2g的PDMS-5,除此以外在与实施例1同样的条件下进行聚合,由此得到显著白浊的颗粒状的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。将所得到的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的评价结果示于表3。

[0437] 比较例2

[0438] 作为聚有机硅氧烷使用24.4g的PDMS-5,除此以外,与实施例2同样地进行加热处理后的原料混合物的透明性评价。加热处理后的液态原料混合物呈白浊,总透光率为78.5%,雾度值为93.2。

[0439] 作为聚有机硅氧烷使用24.4g的PDMS-5,除此以外在与实施例2同样的条件下进行聚合,由此得到显著白浊的颗粒状的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。将所得到的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的评价结果示于表3。

[0440] 比较例3

[0441] 作为聚有机硅氧烷使用20.2g的PDMS-5,除此以外与实施例3同样地进行加热处理后的原料混合物的透明性评价。加热处理后的液态原料混合物呈白浊,总透光率为79.1%,雾度值为92.1。

[0442] 作为聚有机硅氧烷使用20.2g的PDMS-5,除此以外在与实施例3同样的条件下进行聚合,由此得到显著白浊的颗粒状的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。将所得到的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的评价结果示于表3。

[0443] 比较例4

[0444] 作为聚有机硅氧烷使用105.4g的PDMS-5,除此以外与实施例3同样地进行加热处理后的原料混合物的透明性评价。加热处理后的液态原料混合物呈白浊,总透光率为63.2%,雾度值为95.5。

[0445] 作为聚有机硅氧烷使用105.4g的PDMS-5,除此以外在与实施例3同样的条件下进行聚合,由此得到显著白浊的颗粒状的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。将所得到的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的评价结果示于表3。

[0446] 比较例5

[0447] 作为聚有机硅氧烷使用20.2g的PDMS-6,除此以外与实施例3同样地进行加热处理后的原料混合物的透明性评价。加热处理后的液态原料混合物呈白浊,总透光率为79.5%,雾度值为93.1。

[0448] 作为聚有机硅氧烷使用20.2g的PDMS-6,除此以外在与实施例3同样的条件下进行聚合,由此得到显著白浊的颗粒状的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。将所得到的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的评价结果示于表3。

[0449] 比较例6

[0450] 作为聚有机硅氧烷使用20.2g的PDMS-7,除此以外与实施例3同样地进行加热处理后的原料混合物的透明性评价。加热处理后的液态原料混合物呈白浊,总透光率为81.1%,雾度值为88.9。

[0451] 作为聚有机硅氧烷使用20.2g的PDMS-7,除此以外在与实施例3同样的条件下进行聚合,由此得到显著白浊的颗粒状的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。将所得到的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的评价结果示于表3。

[0452] 比较例7

[0453] 作为聚有机硅氧烷使用22.1g的PDMS-5,除此以外与实施例9同样地进行加热处理后的原料混合物的透明性评价。加热处理后的液态原料混合物呈白浊,总透光率为80.1%,雾度值为90.1。

[0454] 作为聚有机硅氧烷使用22.1g的PDMS-5,除此以外在与实施例9同样的条件下进行聚合,由此得到显著白浊的颗粒状的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。将所得到的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的评价结果示于表3。

[0455] 比较例8

[0456] 作为聚有机硅氧烷使用19.8g的PDMS-5,除此以外与实施例10同样地进行加热处理后的原料混合物的透明性评价。加热处理后的液态原料混合物呈白浊,总透光率为78.5%,雾度值为89.9。

[0457] 作为聚有机硅氧烷使用19.8g的PDMS-5,除此以外在与实施例10同样的条件下进行聚合,由此得到显著白浊的颗粒状的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。将所得到的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的评价结果示于表3。

[0458] 比较例9

[0459] 作为聚有机硅氧烷使用21.3g的PDMS-5,除此以外与实施例11同样地进行加热处理后的原料混合物的透明性评价。加热处理后的液态原料混合物呈白浊,总透光率为79.9%,雾度值为88.5。

[0460] 作为聚有机硅氧烷使用21.3g的PDMS-5,除此以外在与实施例11同样的条件下进行聚合,由此得到显著白浊的颗粒状的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。将所得到的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物的评价结果示于表3。

[0461] 比较例10

[0462] 作为聚有机硅氧烷使用179.7g的PDMS-5,除此以外与实施例1同样地进行加热处理后的原料混合物的透明性评价。加热处理后的液态原料混合物呈白浊,总透光率为65.1%,雾度值为97.5。

[0463] 作为聚有机硅氧烷使用179.7g的PDMS-5,除此以外在与实施例1同样的条件下进行聚合,由此得到显著白浊的颗粒状的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。所得到的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物其粘均分子量为20000,聚二甲基硅氧烷含有率为5.30质量%,总透光率为19.3%,雾度值为99.6,夏比冲击强度(有缺口)为61.0kJ/m<sup>2</sup>。

[0464] 比较例11

[0465] 作为聚有机硅氧烷使用179.7g的PDMS-7,除此以外与实施例1同样地进行加热处理后的原料混合物的透明性评价。加热处理后的液态原料混合物呈白浊,总透光率为66.5%,雾度值为96.2。

[0466] 作为聚有机硅氧烷使用179.7g的PDMS-7,除此以外在与实施例1同样的条件下进行聚合,由此得到显著白浊的颗粒状的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物。所得到的聚碳酸酯-聚有机硅氧烷共聚物其粘均分子量为20100,聚二甲基硅氧烷含有率为5.50质量%,总透光率为17.5%,雾度值为99.5,夏比冲击强度(有缺口)为61.0kJ/m<sup>2</sup>。

[0467] [表2]

[0468]

表2

		实施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
投料条件	二醇单体 (A)	100	50										
				70	70	70	70	70	70	70	70	70	
			50	30	30	30	30	30	30		25	28	
										30			
											5		
												2	
			107	103	100	100	100	100	100	100	100	100	100
			1	1	1				5	10	1	1	1
						1							
							1						
评价结果	加热处理后原料混合物												
PC-POS 共聚物	总透光度	98.4	98.5	99.5	98.4	98.1	97.9	97.5	97.1	98.5	98.3	98.3	
	雾度值	—	0.5	0.4	0.8	1.3	0.7	0.9	1.1	0.4	0.4	0.4	
	式(1)聚有机硅氧烷		wt%	0.62	0.73	0.82	0.67	3.3	6.3	0.61	0.62	0.62	
	粘均分子量		Mv	15,500	15,100	14,900	15,100	15,100	15,400	15,300	15,100	14,900	
	总透光度(1mmt)		%	82.0	84.0	91.1	86.5	80.1	90.2	90.5	90.8	91.2	
	雾度值		—	5.5	4.1	0.7	3.1	5.8	1.3	1.9	0.7	0.9	
	夏比冲击强度(有缺口)		kJ/m <sup>2</sup>	20.3	22.4	9.8	10.8	12.1	8.7	14.5	8.9	10.5	10.8

[0469]

[表3]

\*聚有机硅氧烷(B)的wt%表示所得到的PC-POS共聚物质量(理论值)中包含的投料聚有机硅氧烷(B)的量。该数值通过下式求出。  
 PC-POS共聚物质量(理论值)=全部二醇单体质量+碳酸二酯质量+聚有机硅氧烷质量(B)-生成的苯酚质量(碳酸二酯的2倍摩尔量的苯酚)

[0470]

表3

		比较例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	
投料条件	二醇单体 (A)	摩尔比率									
	BisP-A	100	50								
	ISB			70	70	70	70	70	70	70	
	1,4-CHDM		50	30	30	30	30			28	
	TCDDM							30			
	1,3-PG								5		
	PEG400										2
碳酸二酯	DPC	107	103	100	100	100	100	100	100	100	
聚有机硅氧烷 (B)	PDMS-1										
	PDMS-2										
	PDMS-3										
	PDMS-4										
	PDMS-5	1	1	1	5			1	1	1	
	PDMS-6					1					
	PDMS-7						1				
加热处理后原料混合物	总透光率	77.6	78.5	79.1	63.2	79.5	81.1	80.1	78.5	79.9	
	雾度值	—	95.4	92.1	95.5	93.1	88.9	90.1	89.9	88.5	
PC-POS 共聚物	式 (1) 聚有机硅氧烷	0.87	0.87	0.88	4.01	0.87	0.89	0.86	0.87	0.88	
	粘均分子量	15,000	15,100	15,300	15,100	15,300	14,900	14,900	15,100	15,000	
	总透光率 (1 mm)	49.6	51.1	52.7	41.0	51.2	50.1	51.6	49.9	53.1	
	雾度值	99.6	99.3	99.6	99.8	98.2	98.5	99.2	98.2	97.5	
	夏比冲击强度 (有缺口)	15.4	14.2	6.1	6.8	6.2	6.0	6.3	6.3	6.4	

\*聚有机硅氧烷 (B) 的wt%表示所得到的PC-POS共聚物质量 (理论值) 中包含的投料聚有机硅氧烷 (B) 的量。该数值通过下式求出。  
 PC-POS共聚物质量 (理论值) = 全部二醇单体质量 + 碳酸二酯质量 + 聚有机硅氧烷质量 (B) - 生成的苯酚质量 (碳酸二酯的2倍摩尔量的苯酚)