



(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 I547509 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：101138484

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 10 月 18 日

(51)Int. Cl. : C08G64/10 (2006.01)

C08G77/448 (2006.01)

C08L69/00 (2006.01)

C08L83/10 (2006.01)

(30)優先權：2011/10/18 日本

2011-229108

(71)申請人：出光興產股份有限公司 (日本) IDEMITSU KOSAN CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：石川康弘 ISHIKAWA, YASUHIRO (JP)；長尾幸子 NAGAO, YUKIKO (JP)；茂木廣明 MOTEGI, HIROAKI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 200706556A

TW 200942577A

US 2006/0148986A1

WO 2011/013846A1

審查人員：林婉婷

申請專利範圍項數：4 項 圖式數：1 共 46 頁

(54)名稱

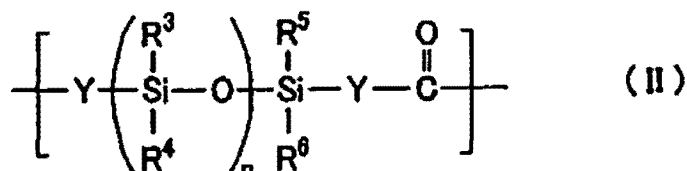
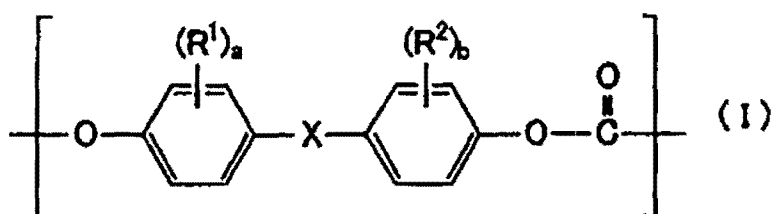
聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物及其製造方法

(57)摘要

本發明提供一種耐衝擊性高且透明性優異、尤其是全光線透射率高、霧度較小之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物及其製造方法。具體而言，本發明提供一種聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物，其係主鏈具有以下述通式(I)表示之重複單元及以下述通式(II)表示之結構單元者，且通式(II)中之 n 為 25~50，且滿足下述條件(a)及(b)。

(a)厚度 2 mm 之成形品之基於 ISO13468 測定之全光線透射率為 88%以上，且基於 ISO14782 測定之霧度為 0.7%以下。

(b)厚度 3 mm 之成形品之基於 ISO13468 測定之全光線透射率為 88%以上，且基於 ISO14782 測定之霧度為 1.0%以下。



[式中， R^1 及 R^2 分別獨立地表示鹵素原子、烷基或烷氧基。X 表示單鍵、伸烷基、亞烷基、伸環烷基、亞環烷基、-S-、-SO-、-SO₂-、-O-或-CO-。a 及 b 分別獨立地表示 0~4 之整數。 R^3 ~ R^6 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、烷基、烷氧基或芳基。Y 表示單鍵、包含脂肪族或芳香族之有機殘基。n 為平均重複數]。

指定代表圖：

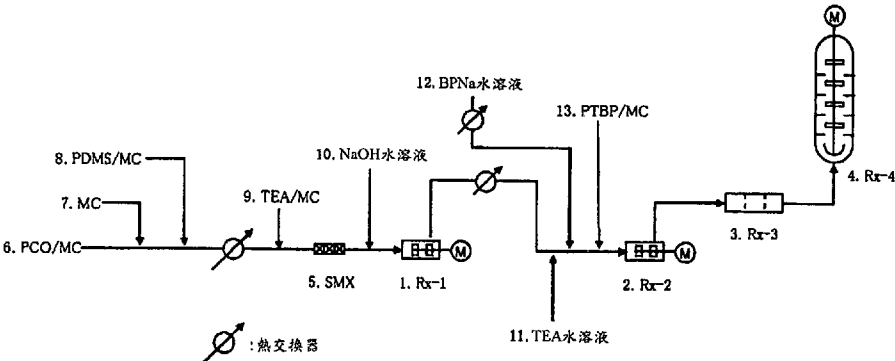
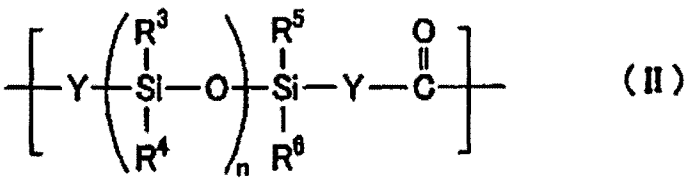
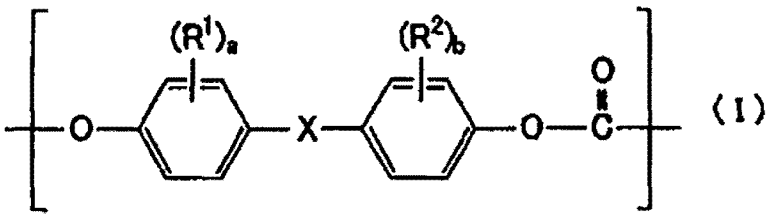


圖1

符號簡單說明：

- 1~4 . . . 反應器
- 5 . . . 混合器
- 6 . . . 聚碳酸酯低聚物之二氯甲烷溶液
- 7 . . . 二氯甲烷
- 8 . . . 烯丙酚末端改性聚二甲基矽氧烷之二氯甲烷溶液
- 9 . . . 三乙胺之二氯甲烷溶液
- 10 . . . 氫氧化鈉水溶液
- 11 . . . 三乙胺之水溶液
- 12 . . . 雙酚 A 之氫氧化鈉水溶液
- 13 . . . 對第三丁基苯酚之二氯甲烷溶液

特徵化學式：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101178484

C08G64/10 (2006.01)

※申請日：101.12.18

※IPC 分類：C08L 67/50 (2006.01)

77/448 (2006.01)

83/10 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

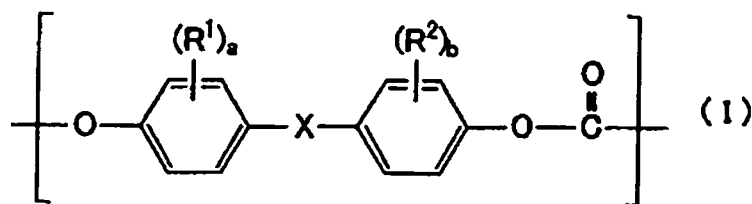
聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物及其製造方法

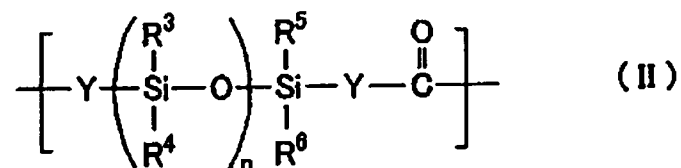
二、中文發明摘要：

本發明提供一種耐衝擊性高且透明性優異、尤其是全光線透射率高、霧度較小之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物及其製造方法。具體而言，本發明提供一種聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物，其係主鏈具有以下述通式(I)表示之重複單元及以下述通式(II)表示之結構單元者，且通式(II)中之n為25~50，且滿足下述條件(a)及(b)。

(a)厚度2 mm之成形品之基於ISO13468測定之全光線透射率為88%以上，且基於ISO14782測定之霧度為0.7%以下。

(b)厚度3 mm之成形品之基於ISO13468測定之全光線透射率為88%以上，且基於ISO14782測定之霧度為1.0%以下。





[式中， R^1 及 R^2 分別獨立地表示鹵素原子、烷基或烷氧基。X表示單鍵、伸烷基、亞烷基、伸環烷基、亞環烷基、-S-、-SO-、-SO₂-、-O-或-CO-。a及b分別獨立地表示0~4之整數。 $R^3 \sim R^6$ 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、烷基、烷氧基或芳基。Y表示單鍵、包含脂肪族或芳香族之有機殘基。n為平均重複數]。

三、英文發明摘要：

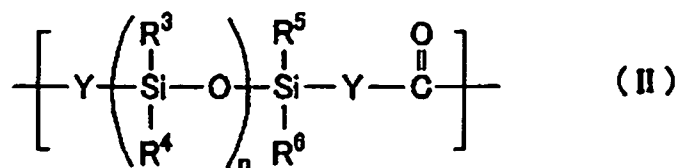
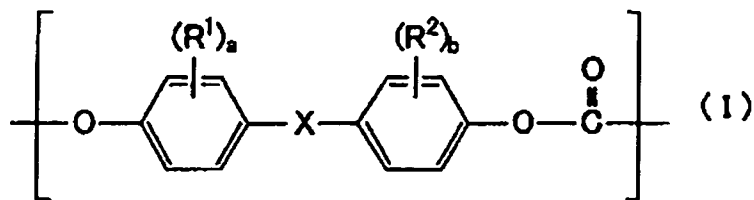
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- | | |
|-----|---------------------------|
| 1~4 | 反應器 |
| 5 | 混合器 |
| 6 | 聚碳酸酯低聚物之二氯甲烷溶液 |
| 7 | 二氯甲烷 |
| 8 | 烯丙酚末端改性聚二甲基矽氧烷之二氯
甲烷溶液 |
| 9 | 三乙胺之二氯甲烷溶液 |
| 10 | 氫氧化鈉水溶液 |
| 11 | 三乙胺之水溶液 |
| 12 | 雙酚A之氫氧化鈉水溶液 |
| 13 | 對第三丁基苯酚之二氯甲烷溶液 |

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物及其製造方法。

【先前技術】

聚碳酸酯-聚有機矽氧烷聚合物(以下，有時稱為「PDMS-PC(polydimethyl siloxane-polycarbonate)」)由於具有較高之耐衝擊性、耐化學品性及難燃性而受到關注，從而期待於電氣、電子機器領域、汽車領域等各種領域中廣泛地利用。尤其於行動電話、行動個人電腦、數位相機、視訊攝影機、電動工具等之殼體、及其他日用品中得到廣泛利用。

另一方面，近年來，就設計或功能之方面而言要求具有更高之透明性。例如，關於行動電話按鈕，較佳為具有較高之透明性以能夠更明確地視認印刷於背面之文字或數字。關於行動電話、數位相機、行動個人電腦之殼體，較佳為於使用染料著色或者自背面塗裝之情形時可獲得更具有透明感之外觀。又，不僅設計方面對材料要求有較高之透明性，而且必需視認性之儀錶等之窗口或必需透光性之構件亦對材料要求有較高之透明性。因此，為對使用有PDMS-PC之材料進一步賦予透明性而嘗試較多之改良。

為獲得透明性優異之PDMS-PC，已知若使用鏈長相對較短、具體而言有機矽氧烷單元之重複數量(n)為60以下之PDMS-PC則較佳。例如，已知有機矽氧烷單元之重複數

(n)為60以下之透明的適於成形頭盔用臉罩(visor)之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷嵌段共聚物(參照專利文獻1)。又，作為熱穩定性、流動性及難燃性優異之聚碳酸酯樹脂組合物之構成成分，已知有機矽氧烷單元之重複數(n)為30之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷嵌段共聚物(參照專利文獻2)。

然而，若僅使用鏈長較短之PDMS-PC則有透明性不充分之情形，因此亦研討了關於製造方法之改良。以碳醯氯(phosgene)連接有機矽氧烷之結構導致透明性降低，故而已知如下方法：於實質上不存在碳醯氯之狀態下，使聚碳酸酯低聚物與聚二甲基矽氧烷(以下，有時稱為「PDMS」)反應，藉此消除以碳醯氯連接PDMS之結構，從而改善透明性。例如，已知有使用相轉移觸媒而生成具有末端氯甲酸酯基之聚碳酸酯低聚物，其後添加羥基芳基末端聚二有機矽氧烷，藉此具有約未達10之霧度之聚矽氧-聚碳酸酯嵌段共聚物(參照專利文獻3)，但與由雙酚A(BPA, bisphenol A)與碳醯氯所獲得之聚碳酸酯(以下，稱為「BPA-PC」)相比，全光線透射率、霧度均較差，透明性不充分。

又，業界提供一種含聚矽氧之共聚碳酸酯之製造方法，即，使羥基末端聚碳酸酯低聚物與殘留羥基末端基未達10%之矽氧烷雙氯甲酸酯於界面反應條件下接觸而製造含聚矽氧之聚碳酸酯中間物，並使該中間物與BPA、對第三丁基苯酚(PTBP, para tertiary butyl phenol)及碳醯氯於界面反應條件下反應而獲得含聚矽氧之共聚碳酸酯，藉此即

便矽氧烷鏈長相對較長亦能維持透明性(參照專利文獻4)。
然而，仍談不上是具有與BPA-PC相同程度之透明性者。

又，已知一面將pH值維持於約3~約8之範圍一面製造芳香族雙氯甲酸酯，並將該芳香族雙氯甲酸酯用於矽氧烷-聚碳酸酯共聚物之製造，藉此表現優異之透明性與物性(參照專利文獻5)。更具體而言，將氯甲酸酯基莫耳%相對於源自聚二有機矽氧烷之酚系末端基莫耳%之比設為4倍以上。然而，與BPA-PC相比，全光線透射率及霧度均較差，透明性不充分。

作為改善透明性之方法，亦提出改善PDMS之反應效果之方法。

例如，已知藉由控制原料之流動而連續地製造透明之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷嵌段共聚物之方法(參照專利文獻6)。具體而言為如下方法：於實質上不存在鹼性化合物之條件下連續地混合聚碳酸酯低聚物與聚有機矽氧烷，繼而，於鹼性化合物之存在下使其反應而製造聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物低聚物，繼而，於鹼性化合物之存在下，使所獲得之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物低聚物與BPA反應。然而，即便藉由該方法，仍無法獲得令人滿意之透明性。

又，最近報告有一種聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物，其特徵在於：平均區域尺寸為5~40 nm，標準化分散為40%以下，全光線透射率為88%以上(參照專利文獻7)。然而，於先前之公知技術(例如，參照專利文獻8)中亦可達

成，而期待透明性之進一步改善、尤其是霧度之降低。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻1：日本專利特開平10-245711號公報

專利文獻2：日本專利特開平8-81620號公報

專利文獻3：日本專利特開平8-169947號公報

專利文獻4：日本專利特表2005-535761號公報

專利文獻5：日本專利特表2006-518803號公報

專利文獻6：日本專利特開平6-100684號公報

專利文獻7：日本專利特開2011-46911號公報

專利文獻8：日本專利特開2005-60599號公報

【發明內容】

發明所欲解決之問題

因此，本發明之課題在於提供一種耐衝擊性較高且透明性優異、尤其是全光線透射率較高、霧度較小之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物及其製造方法。

解決問題之技術手段

本發明者等人進行了潛心研究，結果判明，若聚有機矽氧烷-聚碳酸酯共聚物中之聚矽氧烷鏈長較短則難以表現強度，故而為表現耐衝擊性而必需一定以上之聚矽氧烷鏈長之長度，以及若聚矽氧烷鏈長較長則表現良好之強度，但透明性降低，從而發現若於特定之條件下，則可一面維持聚有機矽氧烷-聚碳酸酯共聚物之特性一面具有優異之透明性。

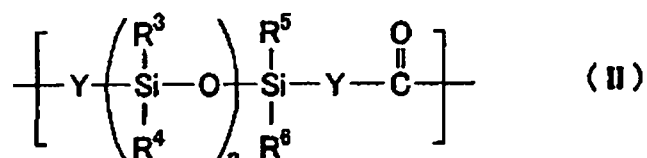
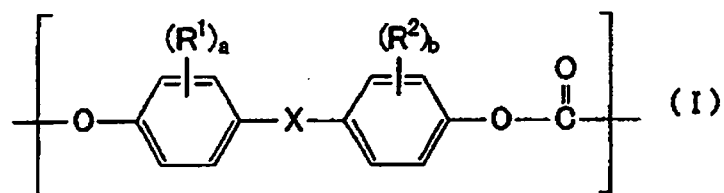
即，本發明係關於下述[1]~[13]。

[1]一種聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物，其係主鏈具有以下述通式(I)表示之重複單元及以下述通式(II)表示之結構單元者，且通式(II)中之n為25~50，滿足下述條件(a)及(b)，

(a)厚度2 mm之成形品之基於ISO13468測定之全光線透射率為88%以上，且基於ISO14782測定之霧度為0.7%以下，

(b)厚度3 mm之成形品之基於ISO13468測定之全光線透射率為88%以上，且基於ISO14782測定之霧度為1.0%以下，

[化1]



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

R^3 ~ R^6 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、碳數1~6之烷

基、碳數1~6之烷氧基或碳數6~12之芳基，Y表示單鍵、包含脂肪族或芳香族之有機殘基，n為平均重複數]。

[2]如上述[1]之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物，其中於以通式(II)表示之結構單元中，Y為源自烯丙酚或丁香酚之有機殘基。

[3]如上述[1]或[2]之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物，其中於以通式(I)表示之重複單元中，X為亞異丙基，且 $a=b=0$ 。

[4]如上述[1]至[3]中任一項之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物，其中於以通式(II)表示之結構單元中， $R^3 \sim R^6$ 均為甲基。

[5]一種聚碳酸酯系樹脂組合物，其含有包含如上述[1]至[4]中任一項之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A-1) 5~100質量%及上述(A-1)以外之芳香族聚碳酸酯(A-2) 0~95質量%之聚碳酸酯系樹脂。

[6]一種成形品，其包含如上述[5]之聚碳酸酯系樹脂組合物。

[7]一種電氣、電子機器用零件，其包含如上述[5]之聚碳酸酯系樹脂組合物。

[8]一種汽車用零件，其包含如上述[5]之聚碳酸酯系樹脂組合物。

[9]一種日用品，其包含如上述[5]之聚碳酸酯系樹脂組合物。

[10]一種如上述[1]至[4]中任一項之聚碳酸酯-聚有機矽氧

烷共聚物之製造方法，其包括下述步驟：

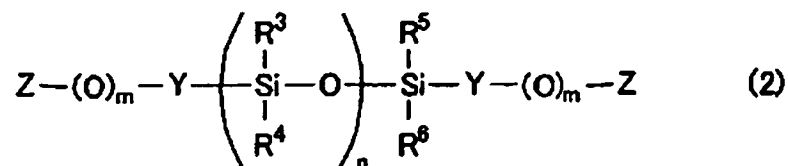
(i)連續或斷續地供給具有以上述通式(I)表示之重複單元之聚碳酸酯低聚物及非水溶性有機溶劑、與以下述通式(2)表示之聚有機矽氧烷及非水溶性有機溶劑，並於不存在聚合觸媒之情形及不存在鹼性化合物(三級胺與四級銨鹽除外)之情形下進行混合；

(ii)於不存在鹼性化合物(三級胺與四級銨鹽除外)之情形下，對步驟(i)中所獲得之混合液連續或斷續地供給聚合觸媒並進行混合；

(iii)對步驟(ii)中所獲得之混合液連續或斷續地供給鹼性化合物水溶液並進行混合，將所供給之鹼性化合物水溶液之濃度設為2~15質量%進行預聚合；

(iv)將步驟(iii)中所獲得之預聚合液冷卻至25℃以下之後，向其中連續或斷續地供給聚合觸媒、以下述通式(1)表示之二酚系化合物之鹼性化合物水溶液、及分子量調節劑並加以混合而進行正式聚合，將所獲得之聚合反應液連續或斷續地自反應器中抽出；

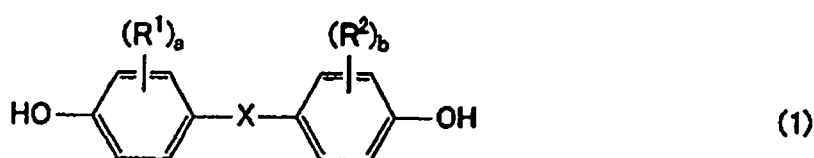
[化2]



[式中， $R^3 \sim R^6$ 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、碳數1~6之烷基、碳數1~6之烷氧基或碳數6~12之芳基，Y表示單鍵、包含脂肪族或芳香族之有機殘基，n為平均重複

數，Z表示鹵素原子、 $-R^7OH$ 、 $-R^7-Z'-R^8-OH$ 、 $-R^7COOH$ 、 $-R^7NH_2$ 、 $-COOH$ 或 $-SH$ ，上述 R^7 表示經取代或未經取代之伸烷基、經取代或未經取代之伸環烷基、或者經取代或未經取代之伸芳基，上述 R^8 表示成環碳數6~12之伸芳基，上述 Z' 表示碳數1~8之伸烷基、碳數2~8之亞烷基、碳數5~10之伸環烷基、碳數5~10之亞環烷基，m表示0或1]

[化3]



[式中， R^1 及 R^2 分別獨立地表示鹵素原子、碳數1~6之烷基或碳數1~6之烷氧基，X表示單鍵、碳數1~8之伸烷基、碳數2~8之亞烷基、碳數5~15之伸環烷基、碳數5~15之亞環烷基、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 或 $-CO-$ ，a及b分別獨立地表示0~4之整數]。

[11]如上述[10]之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物之製造方法，其中上述步驟(i)中使用之聚碳酸酯低聚物之末端為氯甲酸酯基。

[12]如上述[10]或[11]之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物之製造方法，其中步驟(ii)中使用之聚合觸媒為三級胺或四級銨鹽或該等之二氯甲烷溶液。

[13]如上述[10]至[12]中任一項之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物之製造方法，其中上述非水溶性有機溶劑為二氯甲烷。

發明之效果

根據本發明，可提供一種耐衝擊性(進而低溫(-30℃左右)下之耐衝擊性)較高且透明性優異、尤其是全光線透射率較高、霧度較小之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物。就透明性之方面而言，可提供一種厚度2 mm之成形品之基於ISO13468測定之全光線透射率為88%以上且基於ISO14782測定之霧度為0.7%以下，或者厚度3 mm之成形品之基於ISO13468測定之全光線透射率為88%以上且基於ISO14782測定之霧度為1.0%以下的聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物。

【實施方式】

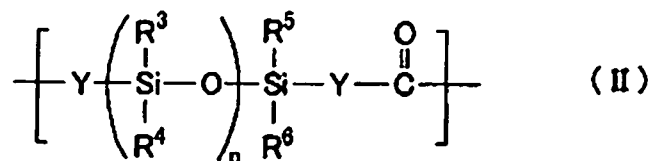
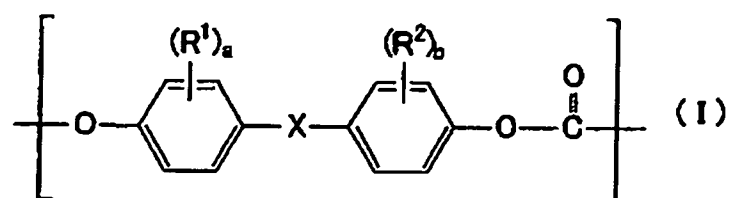
[聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A-1)]

本發明係關於一種聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A-1)，其係主鏈具有以下述通式(I)表示之重複單元及以下述通式(II)表示之結構單元者，且通式(II)中之n為25~50，滿足下述條件(a)及(b)。

(a)厚度2 mm之成形品之基於ISO13468測定之全光線透射率為88%以上，且基於ISO14782測定之霧度為0.7%以下。

(b)厚度3 mm之成形品之基於ISO13468測定之全光線透射率為88%以上，且基於ISO14782測定之霧度為1.0%以下。

[化4]



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

R^3 ~ R^6 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、碳數1~6之烷基、碳數1~6之烷氧基或碳數6~12之芳基。Y表示單鍵、包含脂肪族或芳香族之有機殘基。n為平均重複數]。

通式(I)中，作為 R^1 及 R^2 分別獨立地表示之鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

作為 R^1 及 R^2 分別獨立地表示之烷基，可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、各種丁基(所謂「各種」，係表示包含直鏈狀及所有支鏈狀者，以下相同)、各種戊基、各種己基。作為 R^1 及 R^2 分別獨立地表示之烷氧基，可列舉烷基部位為上述烷基之情形。

作為X表示之伸烷基，例如可列舉：亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸己基等，較佳為碳數1~5之伸烷基。

作為X表示之亞烷基，可列舉亞乙基、亞異丙基等。作為

X表示之伸環烷基，可列舉環戊二基或環己二基、環辛二基等，較佳為碳數5~10之伸環烷基。作為X表示之亞環烷基，例如可列舉亞環己基、3,5,5-三甲基亞環己基、2-亞金剛烷基等，較佳為碳數5~10之亞環烷基，更佳為碳數5~8之亞環烷基。

a及b分別獨立地表示0~4之整數，較佳為0~2、更佳為0或1。

通式(II)中，作為 $R^3 \sim R^6$ 分別獨立地表示之鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。作為 $R^3 \sim R^6$ 分別獨立地表示之烷基、烷氧基，可列舉與 R^1 及 R^2 之情形相同者。作為 $R^3 \sim R^6$ 分別獨立地表示之芳基，可列舉：苯基、萘基等。

作為Y表示之包含脂肪族之有機殘基，例如可列舉：碳數1~10(較佳為碳數1~6，更佳為碳數1~3)之伸烷基等。又，作為Y表示之包含芳香族之有機殘基，例如可列舉：伸苯基、伸萘基、聯苯二基等成環碳數6~12之伸芳基等。

於聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A-1)中，以上述通式(II)表示之結構單元之含量較佳為2~10質量%，更佳為3~7質量%，進而較佳為3~6質量%。若為2質量%以上則耐衝擊強度提高之效果充分，又，若為10質量%以下則耐熱性良好。

又，於(A-1)中，以上述通式(II)表示之結構單元中之平均重複數(n)為25~50，較佳為28~50，更佳為30~50，進而較佳為35~50。於(A-1)中，若n未達25則耐衝擊強度提高

之效果不充分，若超過50則難以獲得優異之透明性。

(A-1)之黏度平均分子量(Mv)較佳為16,000~30,000，更佳為16,000~25,000，進而較佳為17,000~23,000。若(A-1)之黏度平均分子量為該範圍，則成形品之強度充分，共聚物之黏度不會過大而製造時之生產性穩定，亦易於薄壁之成形。

本發明之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A-1)滿足上述條件(a)及(b)之兩者，透明性非常優異。作為製造此種聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A-1)之方法，適合為包括下述步驟之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物之製造方法。

又，於條件(a)中，霧度較佳為0.6%以下，更佳為0.5%以下，進而較佳為0.4%以下。於條件(b)中，霧度較佳為0.8%以下，更佳為0.7%以下，進而較佳為0.6%以下。

[聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A-1)之製造方法]

如下所述，本發明之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物之製造方法係藉由連續方式而實施者。

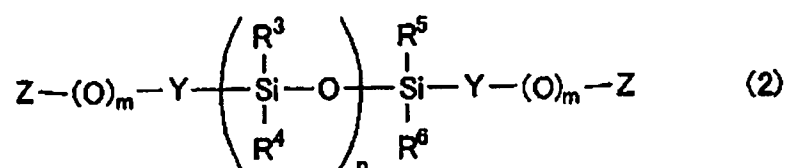
(i)連續或斷續地供給具有以上述通式(I)表示之重複單元之聚碳酸酯低聚物及非水溶性有機溶劑、與以下述通式(2)表示之聚有機矽氧烷及非水溶性有機溶劑，並於不存在聚合觸媒之情形及不存在鹼性化合物(三級胺與四級銨鹽除外)之情形下進行混合的步驟。

(ii)於不存在鹼性化合物(三級胺與四級銨鹽除外)之情形下，對步驟(i)中所獲得之混合液連續或斷續地供給聚合觸媒並進行混合的步驟。

(iii)對步驟(ii)中所獲得之混合液連續或斷續地供給鹼性化合物水溶液並進行混合，將所供給之鹼性化合物水溶液之濃度設為2~15質量%進行預聚合之步驟。

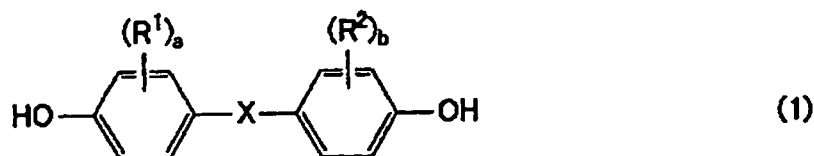
(iv)將步驟(iii)中所獲得之預聚合液冷卻至25℃以下之後，向其中連續或斷續地供給聚合觸媒、以下述通式(1)表示之二酚系化合物之鹼性化合物水溶液、及分子量調節劑並加以混合而進行正式聚合，將所獲得之聚合反應液連續或斷續地自反應器中抽出之步驟。

[化5]



[式中， $R^3 \sim R^6$ 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、碳數1~6之烷基、碳數1~6之烷氧基或碳數6~12之芳基。Y表示單鍵、包含脂肪族或芳香族之有機殘基。n為平均重複數。Z表示鹵素原子、 $-R^7OH$ 、 $-R^7-Z'-R^8-OH$ 、 $-R^7COOH$ 、 $-R^7NH_2$ 、 $-COOH$ 或 $-SH$ ，上述 R^7 表示經取代或未經取代之伸烷基、經取代或未經取代之伸環烷基、或者經取代或未經取代之伸芳基。上述 R^8 表示成環碳數6~12之伸芳基，上述 Z' 表示碳數1~8之伸烷基、碳數2~8之亞烷基、碳數5~10之伸環烷基、碳數5~10之亞環烷基。m表示0或1]。

[化6]



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

於通式(2)中，作為Z表示之鹵素原子，例如可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。於該等之中，較佳為氯原子。

作為Z表示之 $-R^7OH$ 、 $-R^7-Z'-R^8-OH$ 、 $-R^7COOH$ 、 $-R^7NH_2$ 中之 R^7 表示之伸烷基，例如可列舉：亞甲基、伸乙基、伸丙基、三亞甲基、伸戊基等碳數1~10(較佳為1~5)之伸烷基。又，作為 R^7 表示之伸環烷基，例如可列舉：伸環戊基、伸環己基等成環碳數3~10(較佳為4~8)之伸環烷基。作為 R^7 表示之伸芳基，例如可列舉：伸苯基、伸萘基、聯苯二基等成環碳數6~12之伸芳基。

R^7 亦可經碳數1~5之烷基、碳數1~5之烷氧基、成環碳數6~12之芳基等取代。作為該烷基，可列舉：甲基、乙基、丙基、各種丁基等。作為該烷氧基，可列舉烷基部位為上述烷基者。作為該芳基，可列舉苯基等。

作為Z'表示之伸烷基、亞烷基、伸環烷基、亞環烷基，可列舉與X之情形相同者。作為Z'，較佳為碳數2~8之亞烷基，更佳為亞異丙基。

作為以通式(1)表示之二酚系化合物，例如可列舉：2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷[通稱：雙酚A]、雙(4-羥基苯基)甲

烷、1,1-雙(4-羥基苯基)乙烷、2,2-雙(4-羥基苯基)丁烷、
 2,2-雙(4-羥基苯基)辛烷、雙(4-羥基苯基)苯基甲烷、雙(4-
 羥基苯基)二苯基甲烷、2,2-雙(4-羥基-3-甲基苯基)丙烷、
 雙(4-羥基苯基)萘基甲烷、1,1-雙(4-羥基-第三丁基苯基)丙
 烷、2,2-雙(4-羥基-3-溴苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-四
 甲基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-氯苯基)丙烷、2,2-雙(4-
 羥基-3,5-二氯苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二溴苯基)丙
 烷等雙(羥基芳基)烷烴類；1,1-雙(4-羥基苯基)環戊烷、
 1,1-雙(4-羥基苯基)環己烷、1,1-雙(4-羥基苯基)-3,5,5-三
 甲基環己烷、2,2-雙(4-羥基苯基)降[艸+伯]烷、1,1-雙(4-
 羥基苯基)環十二烷等雙(羥基芳基)環烷烴類；4,4'-二羥基
 苯基醚、4,4'-二羥基-3,3'-二甲基苯基醚等二羥基芳基醚
 類；4,4'-二羥基二苯硫醚、4,4'-二羥基-3,3'-二甲基二苯硫
 醚等二羥基二芳基硫醚類；4,4'-二羥基二苯基亞碲、4,4'-
 二羥基-3,3'-二甲基二苯基亞碲等二羥基二芳基亞碲類；
 4,4'-二羥基二苯基碲、4,4'-二羥基-3,3'-二甲基二苯基碲等
 二羥基二芳基碲類；4,4'-二羥基聯苯等二羥基聯苯類；
 9,9-雙(4-羥基苯基)蒽、9,9-雙(4-羥基-3-甲基苯基)蒽等二
 羥基二芳基蒽類；雙(4-羥基苯基)二苯基甲烷、1,3-雙(4-
 羥基苯基)金剛烷、2,2-雙(4-羥基苯基)金剛烷、1,3-雙(4-
 羥基苯基)-5,7-二甲基金剛烷等二羥基二芳基金剛烷類；
 4,4'-[1,3-伸苯基雙(1-甲基亞乙基)]雙酚；10,10-雙(4-羥基
 苯基)-9-蒽酮；1,5-雙(4-羥基苯硫基)-2,3-二氧雜戊烷等。
 於該等之中，較佳為2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷[通稱：雙酚

A]。

該等二酚系化合物可單獨使用1種，亦可混合2種以上使用。

(步驟(i))

於步驟(i)中，使具有以上述通式(I)表示之重複單元之聚碳酸酯低聚物(以通式(I)表示之重複單元之平均重複數為2以上，較佳為2~5)與以通式(2)表示之聚有機矽氧烷反應。若於碳醯氯之共存下與以通式(2)表示之聚有機矽氧烷進行反應，則複數個聚有機矽氧烷鏈藉由羰基而鍵結，生成外觀上較長之聚有機矽氧烷鏈，結果透明性降低。為完全消除此種現象而表現較高之透明性，上述方法較重要。更具體而言，較佳為於製造末端具有氯甲酸酯基(CF(chloroformate)基)之聚碳酸酯低聚物後，使該聚碳酸酯低聚物與以通式(2)表示之聚有機矽氧烷反應。

作為步驟(i)中使用之非水溶性有機溶劑，較佳為二氯甲烷、氯苯、氯仿等鹵化烴，更佳為二氯甲烷。

再者，於步驟(i)中，重要的是於下述聚合觸媒之不存在下及下述鹼性化合物(三級胺與四級銨鹽除外)之不存在下混合各成分。此處，所謂「不存在下」，係指實質上不存在之狀態，以下相同。如上所述，以通式(2)表示之聚有機矽氧烷與具有以上述通式(I)表示之重複單元之聚碳酸酯低聚物相溶性較低，因此若不事先混合而供給聚合觸媒及鹼性化合物，則聚碳酸酯低聚物與聚有機矽氧烷之反應「局部」進行，一部分中生成聚有機矽氧烷濃度較高之聚合物

鏈，故而透明性降低。

再者，於步驟(i)中，預先將聚有機矽氧烷及與聚有機矽氧烷混合時之聚碳酸酯低聚物分別溶解或混合於非水溶性有機溶劑中。聚有機矽氧烷之濃度較佳為設為10~30質量%，更佳為設為15~25質量%。聚碳酸酯低聚物溶液較佳為將固形物成分濃度設為300 g/L以下，更佳為設為170~250 g/L，進而較佳為設為180~240 g/L。藉此，可提高聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物之透明性。其係由於聚有機矽氧烷與聚碳酸酯低聚物之相溶性較低，故而若聚有機矽氧烷濃度或聚碳酸酯低聚物濃度(固形物成分濃度)過高，則有聚有機矽氧烷以分散狀態存在於聚碳酸酯低聚物中之傾向，藉由將聚有機矽氧烷濃度設為10~30質量%、聚碳酸酯低聚物濃度設為300 g/L以下，可容易使聚有機矽氧烷迅速且充分地溶解於聚碳酸酯低聚物溶液中，因此聚合反應之均勻性提高，結果有可獲得透明性優異之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物之傾向。

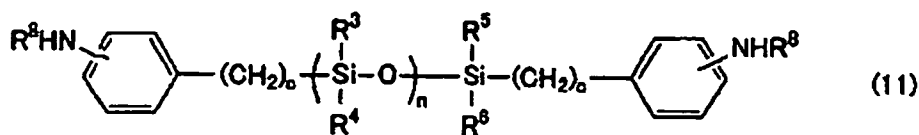
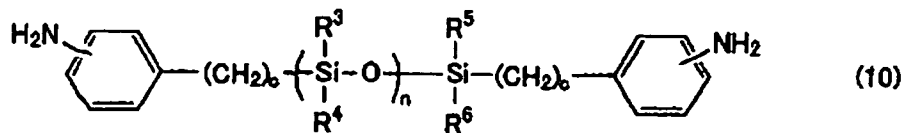
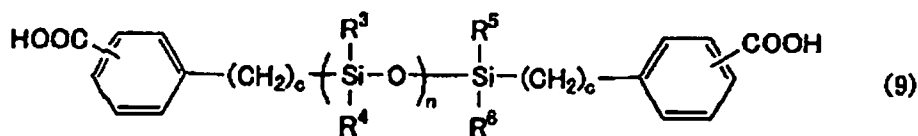
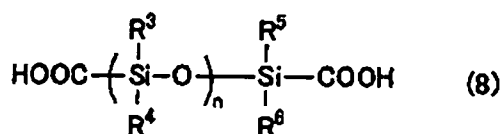
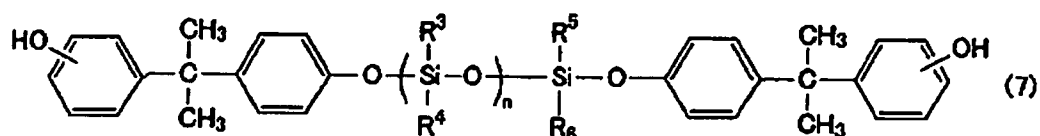
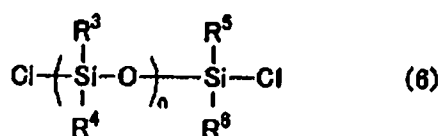
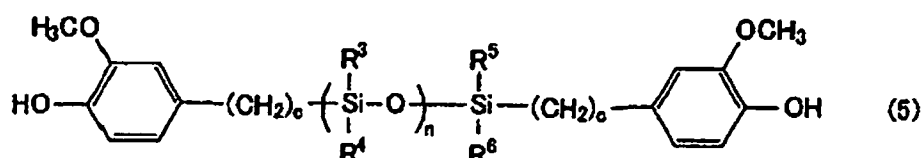
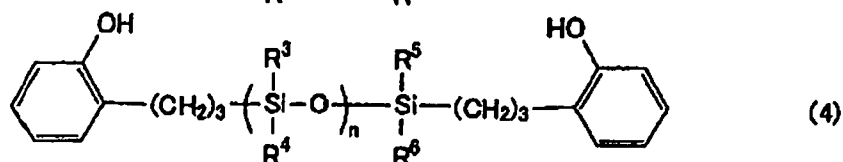
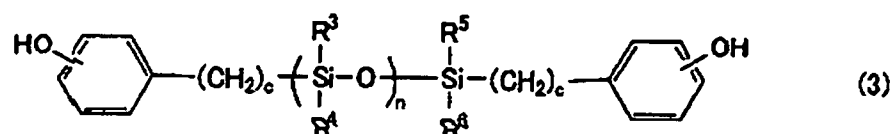
上述聚碳酸酯低聚物之供給速度與上述聚有機矽氧烷之供給速度的供給比率[聚碳酸酯低聚物：聚有機矽氧烷(均不含非水溶性有機溶劑)](每單位時間之質量比)較佳為5:1~40:1，更佳為7:1~35:1，進而較佳為9:1~30:1，尤佳為10:1~30:1。

以通式(2)表示之聚有機矽氧烷可藉由使具有烯烴性之不飽和碳-碳鍵之酚類(較佳為乙烯酚、烯丙酚、丁香酚、異丙烯酚等)於具有特定之聚合度n的聚有機矽氧烷鏈之末

端進行矽氫化反應而容易製造。上述酚類更佳為烯丙酚或丁香酚。於該情形時，(A-1)及(A-2)之通式(II)中之Y成為源自烯丙酚或丁香酚之有機殘基。

作為以通式(2)表示之聚有機矽氧烷，例如可列舉以下者。

[化 7]



上述通式(3)~(11)中， $R^3 \sim R^6$ 係與通式(1)中之 $R^3 \sim R^6$ 相同。 n 為有機矽氧烷結構單元之平均重複數，表示25~50。又， c 表示正之整數，較佳為1~6之整數，更佳為1~3之整數，進而較佳為3。

於該等之中，就聚合容易性之觀點而言，較佳為通式(3)所示之苯酚改性聚有機矽氧烷(較佳為 $c=3$)。進而，就獲取容易性之觀點而言，較佳為作為通式(4)所示之化合物中之一種之 α, ω -雙[3-(鄰羥基苯基)丙基]聚二甲基矽氧烷、或作為通式(5)所示之化合物中之一種之 α, ω -雙[3-(4-羥基-3-甲氧基苯基)丙基]聚二甲基矽氧烷。

上述苯酚改性聚有機矽氧烷可藉由公知之方法製造。作為公知之製造法，例如有如下者。

於酸性觸媒存在下使環三矽氧烷與二矽氧烷反應，合成 α, ω -二氫有機聚矽氧烷。此時，藉由改變環三矽氧烷與二矽氧烷之添加比而可合成具有所需之平均重複單元之 α, ω -二氫有機聚矽氧烷。繼而，於矽氫化反應用觸媒之存在下，使該 α, ω -二氫有機聚矽氧烷與烯丙酚或丁香酚等具有不飽和脂肪族烴基之酚化合物進行加成反應，藉此可製造具有所需之平均重複單元之苯酚改性聚有機矽氧烷。

又，於該階段，低分子量之環狀聚有機矽氧烷或過剩量之上述酚化合物以雜質之形式殘留，故而於減壓下進行加熱，將該等低分子化合物蒸餾去除。

(步驟(ii))

於步驟(ii)中，對步驟(i)中所獲得之混合液(較佳為冷卻

至 25℃ 以下(例如 15~20℃ 左右)之混合液)連續或斷續地供給聚合觸媒並進行混合，此時必需設為不存在鹼性化合物(三級胺與四級銨鹽除外)之情形下。聚合觸媒可使上述聚碳酸酯低聚物之末端基(例如氯甲酸酯基)與上述聚有機矽氧烷之反應加速，因此若於鹼性化合物之存在下添加聚合觸媒，則聚碳酸酯低聚物與聚有機矽氧烷之反應「局部」進行，一部分中生成聚有機矽氧烷濃度較高之聚合物鏈，故而透明性降低。

作為聚合觸媒，可列舉三級胺或四級銨鹽。作為三級胺，例如可列舉：三甲胺、三乙胺、三丙胺等。作為四級銨鹽，例如可列舉：三甲基苄基氯化銨、三乙基氯化銨等。作為聚合觸媒，較佳為三級胺，更佳為三乙胺。

於步驟(ii)中，就提高反應之均勻性而提高所獲得之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物之透明性之觀點而言，聚合觸媒較佳為以非水溶性有機溶劑之溶液之形式使用。作為該非水溶性有機溶劑，可列舉與上述相同者，於該等之中，就提高聚合觸媒之分散性之觀點而言，較佳為二氯甲烷。作為聚合觸媒溶液中之聚合觸媒之濃度，較佳為 0.05~5 質量%，更佳為 0.1~5 質量%，更佳為 0.1~3 質量%，進而較佳為 0.5~3 質量%，尤佳為 0.5~2 質量%。再者，於聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物之透明性未明顯降低之程度內，即只要所獲得之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物滿足上述條件(a)及(b)，則亦可於聚合觸媒溶液中含有水。

(步驟(iii))

作為步驟(iii)中使用之鹼性化合物，例如可列舉：氫氧化鈉、氫氧化鉀等鹼金屬氫氧化物；氫氧化鎂、氫氧化鈣等鹼土金屬氫氧化物等。於該等之中，較佳為鹼金屬氫氧化物，更佳為氫氧化鈉。

於步驟(iii)中，鹼性化合物係以鹼性化合物水溶液之形式使用，且將所供給之鹼性化合物水溶液之濃度(鹼濃度)控制於2~15質量%。於預聚合之時，鹼性化合物係於(1)聚碳酸酯低聚物與聚有機矽氧烷之反應、(2)聚碳酸酯低聚物之氯甲酸酯基與羥基之反應、(3)聚碳酸酯低聚物之氯甲酸酯基之分解反應之3個反應中被消耗。若供給之鹼性化合物水溶液之鹼濃度高於15質量%，則就反應速度方面而言，容易進行上述(3)之反應，此外由於界面積亦較小，故而會引起未反應之聚有機矽氧烷量之增加。就聚有機矽氧烷之反應效率及聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物之透明性之觀點而言，於預聚合時供給之鹼性化合物水溶液之鹼濃度較佳為3~15質量%，更佳為3~12質量%，更佳為3~10質量%，進而較佳為5~10質量%，尤佳為5~8質量%。

於步驟(iii)中，於不存在正式聚合時所使用之下述二酚系化合物(例如雙酚A)之情形下，進行聚碳酸酯低聚物與聚有機矽氧烷之預聚合。針對聚碳酸酯低聚物，聚有機矽氧烷與二酚系化合物存在競爭關係，於不存在二酚系化合物之條件下預先使聚碳酸酯低聚物與聚有機矽氧烷進行預聚合可降低導致透明性降低之未反應聚有機矽氧烷量。因此，於步驟(i)~(iii)中，較佳為於反應系統中實質上不含

有二酚系化合物。

再者，於步驟(iii)中，預聚合係藉由界面聚合反應而實施。通常，於界面聚合反應時，有將連續相設為水相與設為非水溶性有機溶劑相之兩種情形，為獲得透明性優異之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物，較佳為以非水溶性有機溶劑相作為連續相。為提高聚有機矽氧烷與聚碳酸酯低聚物之反應之均勻性以表現透明性，由於聚有機矽氧烷及聚碳酸酯低聚物均存在於非水溶性有機溶劑相中，因此藉由以非水溶性有機溶劑相作為連續相並進行攪拌而可提高兩者之均勻性。

(步驟(iv))

步驟(iv)係進行正式聚合之步驟。

首先，將步驟(iii)中所獲得之預聚合液暫且冷卻至25℃以下(較佳為15~20℃左右)。然後，連續或斷續地供給聚合觸媒、以上述通式(1)表示之二酚系化合物之鹼性化合物水溶液、及分子量調節劑(末端封端劑)並加以混合而進行正式聚合。

關於聚合觸媒及鹼性化合物，可列舉與上述者相同者，較佳者亦相同。作為分子量調節劑，只要為單價酚則無特別限制，例如可列舉：苯酚、鄰正丁基苯酚、間正丁基苯酚、對正丁基苯酚、鄰異丁基苯酚、間異丁基苯酚、對異丁基苯酚、鄰第三丁基苯酚、間第三丁基苯酚、對第三丁基苯酚、鄰正戊基苯酚、間正戊基苯酚、對正戊基苯酚、鄰正己基苯酚、間正己基苯酚、對正己基苯酚、對第三辛

基苯酚、鄰環己基苯酚、間環己基苯酚、對環己基苯酚、鄰苯基苯酚、間苯基苯酚、對苯基苯酚、鄰正壬基苯酚、間壬基苯酚、對正壬基苯酚、鄰異丙苯基苯酚、間異丙苯基苯酚、對異丙苯基苯酚、鄰萘基苯酚、間萘基苯酚、對萘基苯酚、2,5-二-第三丁基苯酚、2,4-二-第三丁基苯酚、3,5-二-第三丁基苯酚、2,5-二異丙苯基苯酚、3,5-二異丙苯基苯酚、對甲酚、溴苯酚、三溴苯酚、於鄰位、間位或對位具有平均碳數12~35之直鏈狀或支鏈狀烷基之單烷基苯酚、9-(4-羥基苯基)-9-(4-甲氧基苯基)萸、9-(4-羥基-3-甲基苯基)-9-(4-甲氧基-3-甲基苯基)萸、4-(1-金剛烷基)苯酚等。於該等之中，較佳為對第三丁基苯酚、對異丙苯基苯酚、對苯基苯酚，更佳為對第三丁基苯酚。再者，分子量調節劑較佳為溶解於非水溶性有機溶劑中形成較佳為2~20質量%、更佳為4~15質量%、進而較佳為4~12質量%之濃度而使用。作為該非水溶性有機溶劑，可列舉與上述相同者，於該等之中，較佳為二氯甲烷。

(處理步驟)

於步驟(iv)之正式聚合結束後，將所獲得之聚合反應液自反應器中連續或斷續地抽出，適當靜置而分離成水相與非水溶性有機溶劑相[分離步驟]，將非水溶性有機溶劑相洗淨(較佳為按鹼性水溶液、酸性水溶液、水之順序洗淨)[洗淨步驟]，對所獲得之有機相進行濃縮[濃縮步驟]、粉碎[粉碎步驟]及乾燥[乾燥步驟]，藉此可獲得本發明之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A-1)。

再者，作為於洗淨步驟中使用之鹼性水溶液，較佳為氫氧化鈉水溶液、氫氧化鉀水溶液等鹼金屬氫氧化物之水溶液。又，作為酸性水溶液，較佳為鹽酸、磷酸等之水溶液。

於乾燥步驟中，通常較佳為於減壓下以80~160℃左右進行乾燥。

[聚碳酸酯系樹脂組合物]

本發明之聚碳酸酯系樹脂組合物含有包含本發明之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物(A-1) 5~100質量%、及該(A-1)以外之芳香族聚碳酸酯(A-2) 0~95質量%之聚碳酸酯系樹脂。

(A-2)適合為(A-1)以外之所有芳香族聚碳酸酯。

於本發明之聚碳酸酯系樹脂組合物中，(A-2)可使用藉由如下先前之芳香族聚碳酸酯之製造法而獲得者：於對反應惰性之有機溶劑、鹼水溶液之存在下，使二酚系化合物與碳醯氯反應後，添加三級胺或四級銨鹽等聚合觸媒進行聚合之界面聚合法；或者將二酚系化合物溶解於吡啶或吡啶與惰性溶劑之混合溶液中，導入碳醯氯進行直接製造之吡啶法等。

於上述反應時，視需要使用分子量調節劑(末端封端劑)、分支劑等。

作為(A-2)之製造中使用之二酚系化合物，可列舉與上述通式(1)表示之二酚系化合物相同者，較佳者亦相同。又，作為(A-2)，較佳為藉由以上述通式(1)表示之二酚系化合物與碳醯氯之反應而獲得者。再者，二酚系化合物可

分別單獨使用，亦可混合二種以上使用。

作為分子量調節劑(末端封端劑)，可列舉與上述步驟(iv)中例示之分子量調節劑相同者。分子量調節劑亦可併用2種以上。

作為分支劑，可使用1,1,1-三(4-羥基苯基)乙烷、4,4'-[1-[4-[1-(4-羥基苯基)-1-甲基乙基]苯基]亞乙基]雙酚、 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -三(4-羥基苯基)-1,3,5-三異丙基苯、1-[α -甲基- α -(4'-羥基苯基)乙基]-4-[α', α' -雙(4''-羥基苯基)乙基]苯、間苯三酚、偏苯三甲酸、靛紅雙(鄰甲酚)等具有3個以上之官能基之化合物。

於使用分支劑之情形時，其使用量相對於上述二酚系化合物，較佳為0.01~3莫耳%、更佳為0.1~1莫耳%之範圍。

((A-1)與(A-2)之含有比率)

如上所述，本發明之聚碳酸酯系樹脂組合物所含有的聚碳酸酯系樹脂中之(A-1)與(A-2)之含量係(A-1)為5~100質量%及(A-2)為0~95質量%。若聚碳酸酯系樹脂中之(A-1)之含量未達5質量%，則包含聚碳酸酯系樹脂組合物之成形品之耐衝擊性及透明性不充分。

就上述相同之觀點而言，聚碳酸酯系樹脂中之(A-1)之含量較佳為20~100質量%、更佳為30~100質量%、進而較佳為40~100質量%、尤佳為60~100質量%，(A-2)之含量較佳為0~80質量%、更佳為0~70質量%、進而較佳為0~60質量%、尤佳為0~40質量%。

(其他成分)

於本發明之聚碳酸酯系樹脂組合物中，可含有公知之聚碳酸酯系樹脂組合物所含有之所有添加劑等。作為其他成分，例如可列舉：穩定劑、紫外線吸收劑、抗靜電劑、抗氧化劑、潤滑劑、脫模劑、難燃劑等。

於本發明之聚碳酸酯系樹脂組合物中調配該其他成分之情形時，其調配量係相對於聚碳酸酯系樹脂100質量份，分別較佳為20質量份以下，更佳為10質量份以下，進而較佳為5質量份以下。

本發明之聚碳酸酯系樹脂組合物可藉由調配上述聚碳酸酯系樹脂，進而視需要調配上述添加劑類並進行混練而獲得。

該調配及混練可藉由通常所使用之方法，例如使用帶型攪拌機、亨舍爾混合機、班伯裏混合機、轉鼓(drum tumbler)、單螺旋擠出機、雙螺旋擠出機、雙向捏合機、多螺旋擠出機等之方法而進行。

再者，混練時之加熱溫度通常於250~320℃之範圍內選擇。

於以上述方式獲得之本發明之聚碳酸酯系樹脂組合物之成形中，可使用先前公知之各種成形方法，例如射出成形法、射出壓縮成形法、擠出成形法、吹塑成形法、加壓成形法、真空成形法及發泡成形法等。

實施例

進而說明本發明之實施例。再者，本發明不受該等例之任何限定。再者，於各例中，黏度平均分子量(M_v)、聚二

甲基矽氧烷(PDMS)殘基之量、黏度數、全光線透射率、霧度及Izod衝擊強度係藉由以下方法而求出。

(1.黏度平均分子量(M_v)之測定方法)

以烏式黏度管測定20℃下之二氯甲烷溶液之極限黏度[η]，並根據以下關係式(Schnell之式)計算。

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

(2.聚二甲基矽氧烷(PDMS)殘基之量)

根據NMR(Nuclear Magnetic Resonance，核磁共振)測定，著眼於PDMS之甲基之質子而求出。

(3.黏度數)

依據ISO1628-4(1999)測定黏度數。

(4.全光線透射率、霧度)

使實施例1~6或比較例1~5中所獲得之聚碳酸酯-聚二甲基矽氧烷共聚物之薄片或者實施例7中所獲得之聚碳酸酯系組合物100質量份與作為抗氧化劑之「IRGAFOS 168」(商品名，BASF公司製造)約0.1質量份混合，使用附有通風口之40 mmφ之單軸擠出機，於樹脂溫度280℃下進行造粒，獲得顆粒。

於將所獲得之顆粒以120℃乾燥8小時之後，使用射出成形機，於成形溫度280℃、模具溫度80℃下進行射出成形，獲得厚度1 mm、2 mm、3 mm之三段平板，全光線透射率係依據ISO13468，霧度係依據ISO14782，厚度2 mm部分及厚度3 mm部分均於n=3時進行測定而求出平均值。

(5. Izod衝擊強度-耐衝擊性)

於將上述4.中所獲得之顆粒以120℃乾燥8小時之後，使用射出成形機，於成形溫度280℃、模具溫度80℃下進行射出成形，獲得試片，依據JIS-K-7110，測定-30℃、0℃及23℃下之艾氏缺口衝擊強度。

<合成例1>聚碳酸酯低聚物溶液之合成

於5.6質量%氫氧化鈉水溶液中添加相對於之後溶解之雙酚A為2000質量ppm之亞硫酸鈉，以雙酚A濃度成為13.5質量%之方式使雙酚A溶解於其中，製備雙酚A之氫氧化鈉水溶液。

使該雙酚A之氫氧化鈉水溶液以40 L/hr之流量、二氯甲烷以15 L/hr之流量、碳醯氯以4.0 kg/hr之流量連續地通入內徑6 mm、管長30 m之管型反應器中。管型反應器具有套管部分，使冷卻水通過套管而將反應液之溫度保持於40℃以下。

自管型反應器輸出之反應液被連續地導入至具備後退翼之內容積40 L之附有擋板之槽型反應器中，進而將雙酚A之氫氧化鈉水溶液以2.8 L/hr、25質量%氫氧化鈉水溶液以0.07 L/hr、水以17 L/hr、1質量%三乙胺水溶液以0.64 L/hr添加於其中進行反應。連續抽出自槽型反應器溢出之反應液，藉由靜置而分離去除水相，提取二氯甲烷相。

以上述方式獲得之聚碳酸酯低聚物溶液(二氯甲烷溶液)之濃度為324 g/L，氯甲酸酯基濃度為0.74 mol/L。又，聚碳酸酯低聚物之重量平均分子量(Mw)為1,190。

再者，重量平均分子量(Mw)係使用THF(tetrahydrofuran，

四氫呋喃)作為展開溶劑，利用 GPC(Gel Permeation Chromatography，凝膠滲透層析法)[管柱：TOSOH TSK-GEL MULTIPORE HXL-M(2根)+Shodex KF801(1根)，溫度 40℃，流速 1.0 ml/分鐘，檢測器：RI]，以標準聚苯乙烯換算分子量(重量平均分子量：Mw)之形式測定。

<實施例 1>

使用圖 1 所示之製造裝置，連續地製造聚碳酸酯-聚二甲基矽氧烷共聚物。具體而言，如下所述。

以表 1 所示之流量，將合成例 1 中製造之聚碳酸酯低聚物(PCO，polycarbonate oligomer)溶液與二氯甲烷(MC，methylene chloride)於配管內進行混合(聚碳酸酯低聚物之濃度：223 g/L)後，於配管內混合二甲基矽氧烷單元之重複數 n 為 40 之烯丙酚末端改性聚二甲基矽氧烷(PDMS)之二氯甲烷溶液(PDMS/PC)，其後，以靜態混合器充分混合後[步驟(i)]，藉由熱交換器將混合液冷卻至 19~22℃。

於配管內，向經冷卻之混合液中混合三乙胺(TEA，triethylamine)之二氯甲烷溶液(TEA/MC)，其後，以靜態混合器充分混合後[步驟(ii)]，於反應器(Rx-1)正前面添加 6.4 質量%氫氧化鈉水溶液，於反應器(Rx-1)中一面將二氯甲烷相設為連續相一面進行聚碳酸酯低聚物與烯丙酚末端改性 PDMS 之反應(預聚合)[步驟(iii)]。再者，反應器(Rx-1)係具備渦輪翼之混合器，以轉速 4400 rpm 進行運轉。

以熱交換器將自反應器(Rx-1)輸出之預聚合液冷卻至

17~20°C 後，於反應器(Rx-2)之正前面，向配管內混合三乙胺(TEA)之水溶液(TEA/水)、對第三丁基苯酚(PTBP)之二氯甲烷溶液(PTBP/MC)及雙酚A之氫氧化鈉水溶液(BPNa水溶液)，於反應器(Rx-2)中進行聚合反應(正式聚合)[步驟(iv)]。再者，反應器(Rx-2)係具備渦輪翼之混合器，以轉速4400 rpm進行運轉。此處，對第三丁基苯酚之二氯甲烷溶液係使用濃度為24質量%者，雙酚A之氫氧化鈉水溶液係使用去除雙酚A之狀態之水溶液之氫氧化鈉濃度為6.4質量%、雙酚A之氫氧化鈉水溶液中雙酚A濃度為11.1質量%者。

自反應器(Rx-2)輸出之聚合反應液依序導入至反應器(Rx-3)與反應器(Rx-4)中，一面將溫度控制於38°C以下一面完成聚合反應。反應器(Rx-3)係具有孔口板(orifice plate)與冷卻套管之反應器，反應器(Rx-4)係具有冷卻套管之塔型之5段反應器。

將自反應器(Rx-4)提取之聚合反應液35 L與稀釋用之二氯甲烷10 L加入具備隔板及槳型攪拌翼之50 L槽型洗淨槽中，於以240 rpm攪拌10分鐘後靜置1小時，藉此分離成包含聚碳酸酯-聚二甲基矽氧烷共聚物之有機相與包含過剩之雙酚A及氫氧化鈉之水相，而將有機相單離[分離步驟]。

對如此獲得之聚碳酸酯-聚二甲基矽氧烷共聚物之二氯甲烷溶液依序以相對於該溶液為15容積%之0.03 mol/L氫氧化鈉水溶液、0.2 mol/L鹽酸進行洗淨。繼而，以純水反

覆洗淨，使洗淨後之水相中之導電率為0.1 mS/m以下[洗淨步驟]。

於對如此獲得之聚碳酸酯-聚二甲基矽氧烷共聚物之二氯甲烷溶液濃縮[濃縮步驟]後進行粉碎，將所獲得之薄片於減壓下以120℃進行乾燥[乾燥步驟]。殘留於所獲得之薄片中之二氯甲烷濃度為10 ppm以下。以ICP/MS(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry，感應耦合電漿/質譜分析法)測定之Na離子殘留量未達0.1 ppm。

所獲得之聚碳酸酯-聚二甲基矽氧烷共聚物之各物性示於表2。

<實施例2~4>

於實施例1中，如表1所示變更各原料、試劑之流量，除此以外，同樣地進行操作。所獲得之聚碳酸酯-聚二甲基矽氧烷共聚物之各物性示於表2。

<實施例5及6>

於實施例1中，變更為二甲基矽氧烷單元之重複數n如表1中記載之烯丙酚末端改性聚二甲基矽氧烷，且如表1所示變更該聚二甲基矽氧烷之流量，除此以外，同樣地進行操作。所獲得之聚碳酸酯-聚二甲基矽氧烷共聚物之各物性示於表2。

<實施例7>聚碳酸酯系組合物

將實施例1中所獲得之聚碳酸酯-聚二甲基矽氧烷共聚物之薄片65質量份及「FN 1700A」(商品名，出光興產股份有限公司製造，具有對第三丁基苯酚作為末端基之雙酚A

之聚碳酸酯，黏度數為47.5，黏度平均分子量(Mv)=17,700)35質量份進行混合，獲得聚碳酸酯系組合物。所獲得之聚碳酸酯系組合物之各物性示於表2。

<比較例1>專利文獻6(日本專利特開平6-100684號公報)之追加試驗

變更為三乙胺水溶液(濃度相同)來代替三乙胺之二氯甲烷溶液，且變更為25質量%氫氧化鈉水溶液來代替6.4質量%氫氧化鈉水溶液，進而設為表1所示之流量，除此以外，同樣地進行操作。所獲得之聚碳酸酯-聚二甲基矽氧烷共聚物之各物性示於表2。

<比較例2>專利文獻8(日本專利特開2005-60599號公報)之追加試驗

於具備隔板、槳型攪拌翼及冷卻套管之50 L槽型反應器中，加入合成例1中製造之聚碳酸酯低聚物(PCO)溶液15 L、二氯甲烷8.9 kg、20質量%之二甲基矽氧烷單元之重複數n為40的烯丙酚末端改性聚二甲基矽氧烷(PDMS)之二氯甲烷溶液2.0 kg、1質量%之三乙胺二氯甲烷溶液0.39 kg，於以150 rpm進行攪拌下，向其中添加25質量%氫氧化鈉水溶液0.35 kg，將聚碳酸酯低聚物與PDMS之反應實施5分鐘。

添加8質量%之對第三丁基苯酚二氯甲烷溶液1.7 kg，其次添加雙酚A(BPA)之鹼水溶液(將BPA 1.14 kg溶解於6.4質量%之氫氧化鈉水溶液8.98 kg中而成者)，以240 rpm攪拌55分鐘。

為進行稀釋而添加二氯甲烷10 L，進而攪拌10分鐘後靜置1小時，藉此分離成包含聚碳酸酯-聚二甲基矽氧烷共聚物之有機相與包含過剩之雙酚A及氫氧化鈉之水相，將有機相單離。

將以上製造條件示於表1。又，所獲得之聚碳酸酯-聚二甲基矽氧烷共聚物之各物性示於表2。

<比較例3>

使用與實施例1相同之聚碳酸酯連續聚合裝置，於反應器(Rx-1)中不使渦輪翼旋轉而直接通入各原料，將各原料設為表1所示之流量，除此以外，同樣地進行操作。所獲得之聚碳酸酯-聚二甲基矽氧烷共聚物之各物性示於表2。

<比較例4及5>

於實施例1中，變更為二甲基矽氧烷單元之重複數n如表1中記載之烯丙酚末端改性聚二甲基矽氧烷，且變更為表1所示之流量，除此以外，同樣地進行操作。所獲得之聚碳酸酯-聚二甲基矽氧烷共聚物之各物性示於表2。

[表 1]

表 1

	單位	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
PDMS單元之平均重複數(n)	-	40	40	40	40	30	45	40	40	-	17	53
實施形態	-	連續方式	連續方式	連續方式	連續方式	連續方式	連續方式	連續方式	批次方式	連續方式	連續方式	連續方式
PCO*1	kg/hr	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	19.5*4	26.0	26.0	26.0
MC	kg/hr	11.8	12.5	13.1	13.1	11.8	12.5	11.8	8.9*4	13.9	13.3	13.3
(步驟(i) : PCO濃度)	g/L	223	219	215	215	222	219	223	222	211	214	214
20質量% PDMS/MC	kg/hr	2.7	1.8	1.1	1.6	2.6	1.8	2.7	2.0*4	0	1.1	1.1
1質量% TEA/MC	kg/hr	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52(*2)	0.39*4	0	0.52	0.52
6.4質量% 氫氧化鈉水溶液	kg/hr	1.84	1.84	1.84	1.84	1.84	1.84	0.47(*3)	0.35*4	0	1.84	1.84
1質量% TEA/水	kg/hr	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.13*4	0.18	0.18	0.18
8質量% PTBP/MC	kg/hr	2.3	2.3	2.3	1.8	2.4	2.4	2.3	1.7*4	2.4	2.0	2.1
BPNa水溶液	kg/hr	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	10.1*4	15.4	13.5	13.5
連續相		MC相	MC相	MC相	MC相	MC相	MC相	MC相	MC相	MC相	MC相	MC相

*1 合成例1中獲得之PCO溶液(溶劑：MC)

*2 以1質量% TEA水溶液之形式供給

*3 以25質量%氫氧化鈉水溶液之形式供給

*4 單位：kg

表1中之略號係如下所示。

PDMS單元：聚二甲基矽氧烷單元

PCO：聚碳酸酯低聚物

MC：二氯甲烷

PDMS/MC：烯丙酚末端改性聚二甲基矽氧烷之二氯甲烷溶液

TEA/MC：三乙胺之二氯甲烷溶液

TEA/水：三乙胺之水溶液

PTBP/MC：對第三丁基苯酚之二氯甲烷溶液

BPNa水溶液：雙酚A之氫氧化鈉水溶液

[表 2]

表2

	單位	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
PDMS殘基之量	質量%	6.3	4.1	2.5	3.8	6	4.1	4.0	6.3	6.2	0	2.5	2.5
黏度數	-	47.7	47.5	47.7	56.1	47.0	47.0	47.7	47.7	47.7	47.0	51.6	51.3
黏度平均分子量(Mv)	-	17800	17700	17800	21500	17500	17500	17700	17800	17800	17500	19500	19400
厚度3 mm時之全光線透射率	%	89.9	90.2	89.9	89.8	90	89.2	89.8	89.8	89.8	90	90.8	90
厚度3 mm時之霧度	%	0.4	0.5	0.3	0.4	0.4	0.6	0.5	1.0	1.0	0.5	0.4	0.9
厚度2 mm時之全光線透射率	%	90.2	90.5	90.3	90.1	90.1	89.5	89.9	89.7	89.7	90.0	90.0	90.1
厚度2 mm時之霧度	%	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3	0.4	0.4	0.8	0.8	0.5	0.5	0.8
Izod衝擊強度(23℃)	kJ/m ²	77	84	76	95	77	84	84	77	76	75	27	82
Izod衝擊強度(0℃)	kJ/m ²	75	79	74	93	70	80	80	76	75	68	10	77
Izod衝擊強度(-30℃)	kJ/m ²	62	33	20	85	55	35	35	60	62	10	5	23

測定
結果

根據表2可知，藉由本發明之製造方法而獲得之聚有機矽氧烷-聚碳酸酯共聚物係耐衝擊性、尤其是低溫下之耐衝擊性亦優異，且滿足上述條件(a)及(b)而透明性優異者。

另一方面，由表2中之比較例1可知，若於步驟(iii)中增高氫氧化鈉水溶液之濃度，則霧度增大。如比較例2般，於反應方式並非連續方式而為批次式之情形時，霧度亦增大。如比較例3般，於未使聚有機矽氧烷進行共聚合之情形時，無法獲得低溫(-30℃)下之耐衝擊性。如比較例4般，若聚二甲基矽氧烷單元之平均重複數(n)過小，則雖可獲得透明性優異者，但各溫度下之耐衝擊性均大幅降低。如比較例5般，若聚二甲基矽氧烷單元之平均重複數(n)過大，則霧度增大。

產業上之可利用性

藉由本發明而獲得之聚有機矽氧烷-聚碳酸酯共聚物可期待於電氣、電子機器領域、汽車領域等各種領域中廣泛地利用。尤其是亦可用作行動電話、行動個人電腦、數位相機、視訊攝影機、電動工具等之殼體之材料、其他日用品之材料等。

【圖式簡單說明】

圖1係實施例中使用之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物之製造裝置之概略圖。

【主要元件符號說明】

1~4 反應器

- 5 混合器
- 6 聚碳酸酯低聚物之二氯甲烷溶液
- 7 二氯甲烷
- 8 烯丙酚末端改性聚二甲基矽氧烷之二氯甲烷
溶液
- 9 三乙胺之二氯甲烷溶液
- 10 氫氧化鈉水溶液
- 11 三乙胺之水溶液
- 12 雙酚A之氫氧化鈉水溶液
- 13 對第三丁基苯酚之二氯甲烷溶液

七、申請專利範圍：

1. 一種聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物之製造方法，該聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物係主鏈具有以下述通式(I)表示之重複單元及以下述通式(II)表示之結構單元之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物，且通式(II)中之 n 為25~50，且滿足下述條件(a)及(b)者，該製造方法包括下述(i)~(iv)步驟：

(a)厚度2 mm之成形品之基於ISO13468測定之全光線透射率為88%以上，且基於ISO14782測定之霧度為0.7%以下，

(b)厚度3 mm之成形品之基於ISO13468測定之全光線透射率為88%以上，且基於ISO14782測定之霧度為1.0%以下；

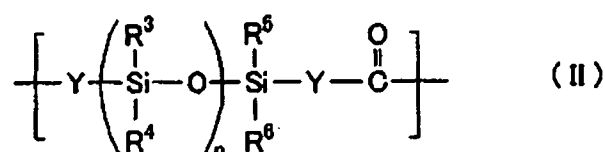
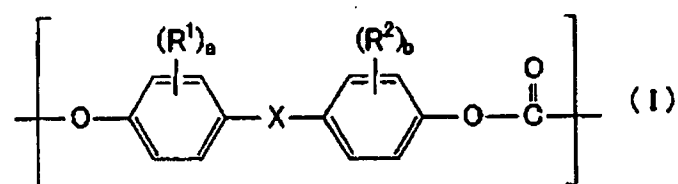
(i)連續或斷續地供給具有以下述通式(I)表示之重複單元之聚碳酸酯低聚物及非水溶性有機溶劑、與以下述通式(2)表示之聚有機矽氧烷及非水溶性有機溶劑，並於不存在聚合觸媒之情形及不存在除三級胺與四級銨鹽之外之鹼性化合物之情形下進行混合；

(ii)於不存在除三級胺與四級銨鹽之外之鹼性化合物之情形下，對步驟(i)中所獲得之混合液連續或斷續地供給聚合觸媒並進行混合；

(iii)對步驟(ii)中所獲得之混合液連續或斷續地供給鹼性化合物水溶液並進行混合，將所供給之鹼性化合物水溶液之濃度設為2~15質量%進行預聚合；

(iv)將步驟(iii)中所獲得之預聚合液冷卻至25°C以下之後，向其中連續或斷續地供給聚合觸媒、以下述通式(1)表示之二酚系化合物之鹼性化合物水溶液、及分子量調節劑並加以混合而進行正式聚合，將所獲得之聚合反應液連續或斷續地自反應器中抽出；

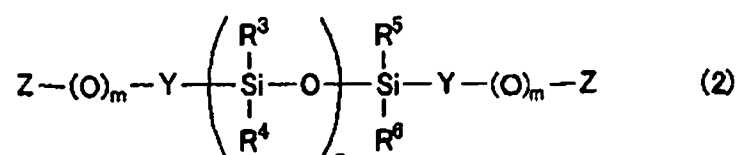
[化1]



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

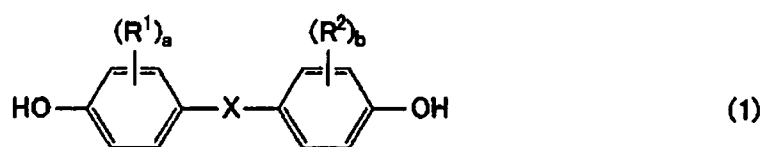
$\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、碳數1~6之烷基、碳數1~6之烷氧基或碳數6~12之芳基，Y表示單鍵、包含脂肪族或芳香族之有機殘基，n為平均重複數]；

[化2]



[式中， $R^3 \sim R^6$ 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、碳數1~6之烷基、碳數1~6之烷氧基或碳數6~12之芳基，Y表示單鍵、包含脂肪族或芳香族之有機殘基，n為平均重複數，Z表示鹵素原子、 $-R^7OH$ 、 $-R^7-Z'-R^8-OH$ 、 $-R^7COOH$ 、 $-R^7NH_2$ 、 $-COOH$ 或 $-SH$ ，上述 R^7 表示經取代或未經取代之伸烷基、經取代或未經取代之伸環烷基、或者經取代或未經取代之伸芳基，上述 R^8 表示成環碳數6~12之伸芳基，上述 Z' 表示碳數1~8之伸烷基、碳數2~8之亞烷基、碳數5~10之伸環烷基、碳數5~10之亞環烷基，m表示0或1]

[化3]



[式中， R^1 及 R^2 分別獨立地表示鹵素原子、碳數1~6之烷基或碳數1~6之烷氧基，X表示單鍵、碳數1~8之伸烷基、碳數2~8之亞烷基、碳數5~15之伸環烷基、碳數5~15之亞環烷基、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 或 $-CO-$ ，a及b分別獨立地表示0~4之整數]。

2. 如請求項1之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物之製造方法，其中上述步驟(i)中使用之聚碳酸酯低聚物之末端為氯甲酸酯基。
3. 如請求項1或2之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物之製造方法，其中步驟(ii)中使用之聚合觸媒為三級胺或四級銨鹽

或該等之二氯甲烷溶液。

4. 如請求項1或2之聚碳酸酯-聚有機矽氧烷共聚物之製造方法，其中上述非水溶性有機溶劑為二氯甲烷。

八、圖式：

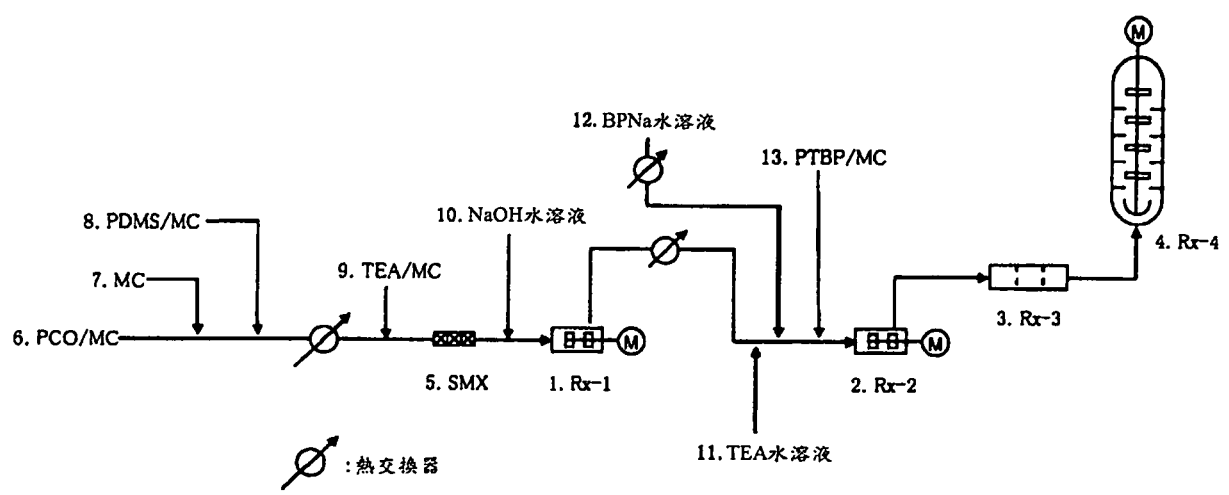


圖 1