



(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 I845228 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：112111306

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 03 月 25 日

(51)Int. Cl. : C08G64/02 (2006.01)

C08G64/30 (2006.01)

(30)優先權：2022/03/25 南韓

10-2022-0037040

(71)申請人：南韓商韓華思路信股份有限公司 (南韓) HANWHA SOLUTIONS CORPORATION
(KR)

南韓

(72)發明人：李鎮瑞 LEE, JIN SEO (KR)；金杜耿 KIM, DO KYOUNG (KR)；徐到鉉 SEO, DO
HYUN (KR)；鄭敏在 JEONG, MIN JAE (KR)；文勝煥 MOON, SEUNG HWAN
(KR)

(74)代理人：洪澄文；洪茂

(56)參考文獻：

CN 102276821A

JP 2017-031346A

審查人員：呂易理

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 32 頁

(54)名稱

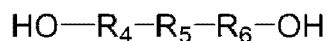
聚碳酸酯共聚物與其製備方法與組成物

(57)摘要

本發明的聚碳酸酯共聚物為含有自至少一種一級二羥基化合物衍生的單元以及自至少兩種二級二羥基化合物衍生的單元的聚碳酸酯共聚物，其中聚碳酸酯共聚物根據鉛筆硬度測試(ISO 15184)所量測的樣品鉛筆硬度為 H 或更高，而依據 ISO11357 量測的玻璃轉移溫度(Tg)為 90℃至 160℃。聚碳酸酯共聚物具有良好特性如耐熱性、耐刮擦性、成型性、耐光性、耐候性、透明性、機械強度、與類似特性。

A polycarbonate copolymer of the present invention is a polycarbonate copolymer including a unit derived from at least one primary dihydroxyl compound; and units derived from at least two secondary dihydroxyl compounds, wherein the polycarbonate copolymer has a specimen pencil hardness of H or more as measured according to a pencil hardness test (ISO 15184) and a glass transition temperature (Tg) of 90 to 160 as measured according to ISO 11357. The polycarbonate copolymer has good properties in terms of heat resistance, scratch resistance, formability, light resistance, weather resistance, transparency, mechanical strength, and the like.

特徵化學式：





I845228

【發明摘要】

【中文發明名稱】聚碳酸酯共聚物與其製備方法與組成物

【英文發明名稱】POLYCARBONATE COPOLYMER, METHOD
FOR PREPARING THE SAME AND COMPOSITION
COMPRISING THE SAME

【中文】

本發明的聚碳酸酯共聚物為含有自至少一種一級二羥基化合物衍生的單元以及自至少兩種二級二羥基化合物衍生的單元的聚碳酸酯共聚物，其中聚碳酸酯共聚物根據鉛筆硬度測試(ISO 15184)所量測的樣品鉛筆硬度為H或更高，而依據ISO11357量測的玻璃轉移溫度(T_g)為90°C至160°C。聚碳酸酯共聚物具有良好特性如耐熱性、耐刮擦性、成型性、耐光性、耐候性、透明性、機械強度、與類似特性。

【英文】

A polycarbonate copolymer of the present invention is a polycarbonate copolymer including a unit derived from at least one primary dihydroxyl compound; and units derived from at least two secondary dihydroxyl compounds, wherein the polycarbonate copolymer has a specimen pencil hardness

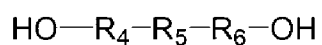
of H or more as measured according to a pencil hardness test (ISO 15184) and a glass transition temperature (T_g) of 90 to 160 as measured according to ISO 11357. The polycarbonate copolymer has good properties in terms of heat resistance, scratch resistance, formability, light resistance, weather resistance, transparency, mechanical strength, and the like.

【指定代表圖】 無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】聚碳酸酯共聚物與其製備方法與組成物

【英文發明名稱】POLYCARBONATE COPOLYMER, METHOD FOR PREPARING THE SAME AND COMPOSITION COMPRISING THE SAME

【技術領域】

【0001】 本發明關於聚碳酸酯共聚物、其製備方法、與含有其之組成物。更具體而言，本發明關於具有良好特性如耐熱性、耐刮擦性、成型性、耐光性、耐候性、透明性、機械強度、與類似特性的聚碳酸酯共聚物、其製備方法、與含有其之組合物。

【先前技術】

【0002】 聚碳酸酯為主鏈中的重複單元含有碳酸酯的熱塑性聚合物。現有的聚碳酸酯的主要製備方法為雙酚 A 與光氣的反應。雖然這些聚碳酸酯具有良好的耐熱性、耐衝擊性、與阻燃性，但具有不良的耐光性、透明性、與耐刮擦性。

【0003】 此外，由於現有的聚碳酸酯具有芳環作為重複結構，含紫外光的陽光可能使其黃化而降低一些波長範圍的透明性並破壞一些聚合物鏈，因此難以應用在需要耐候性的領域。

【0004】 與此同時，當雙酚 A 的單體殘留於聚碳酸酯中，已知其可作為體內的內分泌干擾物。因此針對接觸人體的產品(如嬰兒產品或醫療產品)，正在加強各種法規對現有聚碳酸酯的限制。

第 1 頁，共 25 頁(發明說明書)

P230083500TWF1

【0005】 此外，光氣是環保法規限制的劇毒物質，其儲存與管理難度大，需要單獨的冷卻裝置儲存。

【0006】 因此需要一種聚碳酸酯以克服現有聚碳酸酯的上述缺點，且具有良好特性如耐熱性、耐刮擦性、成型性、耐光性、耐候性、透明性、機械強度、與類似特性。

【發明內容】

【0007】 本發明一方面提供聚碳酸酯共聚物，其具有良好特性如耐熱性、耐刮擦性、成型性、耐光性、耐候性、透明度、機械強度、與類似特性。

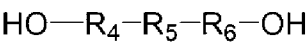
【0008】 本發明另一個目的為提供聚碳酸酯共聚物的製備方法。

【0009】 本發明另一方面提供含有聚碳酸酯共聚物的組成物。

【0010】 1. 本發明一方面關於聚碳酸酯共聚物。聚碳酸酯共聚物包括衍生自至少一種一級二羥基化合物的單元；以及衍生自至少兩種二級二羥基化合物的單元，其中聚碳酸酯共聚物依據鉛筆硬度測試(ISO 15184)量測的鉛筆硬度大於 H，而依據 ISO 11357 量測的玻璃轉換溫度(T_g)為 90°C 至 160°C 。

【0011】 2. 在實施例 1 中，基於衍生自所有二羥基化合物的單元，聚碳酸酯共聚物包括 1 mol% 至 30 mol% 的衍生自二級二羥基化合物的單元，且二級二羥基化合物的結構為式 4b，

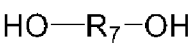
[式 4b]



在式 4b 中， R_4 及 R_6 各自獨立地為具有 4 至 10 個碳原子的環烷撐基或環烷氧撐基，而 R_5 為具有 1 至 10 個碳原子的直鏈或支鏈的烷撐基。

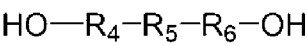
【0012】 3. 在實施例 1 或 2 中，基於衍生自所有二羥基化合物的單元，聚碳酸酯共聚物包括：5 mol% 至 45 mol% 的衍生自一級二羥基化合物的單元；45 mol% 至 85 mol% 的衍生自二級二羥基化合物的單元，且二級二羥基化合物的結構為式 4a；以及 1 mol% 至 30 mol% 的衍生自二級二羥基化合物的單元，且二級二羥基化合物的結構為式 4b，

[式 4a]



在式 4a 中， R_7 為具有 4 至 20 個碳原子的取代或未取代的環烷撐基，或具有 4 至 20 個碳原子的取代或未取代的環烷氧撐基；

[式 4b]

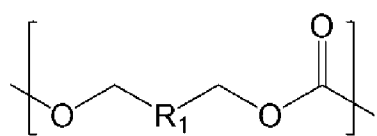


在式 4b 中， R_4 及 R_6 各自獨立地為具有 4 至 10 個碳原子的環烷撐基或環烷氧撐基，而 R_5 為具有 1 至 10 個碳原子的直鏈或支鏈的烷撐基。

【0013】 4. 本發明一方面關於聚碳酸酯共聚物。聚碳酸酯共聚物包括 5 mol% 至 95 mol% 的至少一種第一重複單元，其結構為

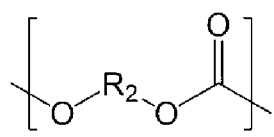
式 1；以及 5 mol% 至 95 mol% 的至少兩種第二重複單元，其結構為式 2，

[式 1]



在式 1 中，R₁ 為單鍵、具有 1 至 20 個碳原子的取代或未取代的烷撐基、具有 2 至 20 個碳原子的取代或未取代的烷氧撐基、具有 4 至 20 個碳原子的取代或未取代的環烷撐基、或具有 4 至 20 個碳原子的取代或未取代的環烷氧撐基；

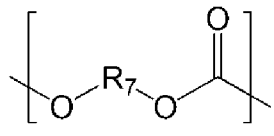
[式 2]



在式 2 中，R₂ 為具有 4 至 20 個碳原子的取代或未取代的環烷撐基，或具有 4 至 20 個碳原子的取代或未取代的環烷氧撐基。

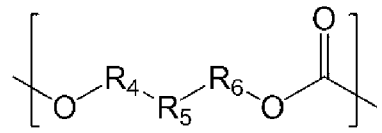
【0014】 5. 在實施例 4 中，聚碳酸酯共聚物可包括 5 至 45 mol% 的第一重複單元；45 mol% 至 85 mol% 的第二重複單元，其結構為式 2a；以及 1 mol% 至 30 mol% 的第二重複單元，其結構為式 2b，

[式 2a]



在式 2a 中， R_7 為具有 4 至 20 個碳原子的取代或未取代的環烷撐基，或具有 4 至 20 個碳原子的取代或未取代的環烷氧撐基；

[式 2b]



在式 2b 中， R_4 及 R_6 各自獨立地為具有 4 至 10 個碳原子的環烷撐基或環烷氧撐基，而 R_5 為具有 1 至 10 個碳原子的直鏈或支鏈的烷撐基。

【0015】 6. 在實施例 4 或 5 中，第一重複單元可衍生自一級二羥基化合物與至少一碳酸二酯化合物，且一級二羥基化合物包括乙二醇、1,3-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、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇、1,12-十二烷二醇、1,13-十三烷二醇、1,14-十四烷二醇、1,15-十五烷二醇、1,16-十六烷二醇、三乙二醇、四乙二醇、五乙二醇、六乙二醇、七乙二醇、八乙二醇、九乙二醇、十乙二醇、十一乙二醇、十二乙二醇、1,2-環己烷二甲醇、1,3-環己烷二甲醇、1,4-環己烷二甲醇、三環癸烷二甲醇、五環十五烷二甲醇、十氫萘二甲醇、三環十四烷二甲醇、降冰片二甲醇、金剛烷二甲醇、3,9-雙(1,1-二甲基-2-羥乙基)-2,4,8,10-四氧雜螺[5.5]十一烷、與雙環[2.2.2]辛烷-2,3-二甲醇的一或多者。

【0016】 7. 在實施例 4 至 6 的任一者中，第二重複單元衍生自二級二羥基化合物與至少一碳酸二酯化合物，且二級二羥基化合

物包括 1,4:3,6-二脫水己糖醇、1,2-環己二醇、1,3-環己二醇、1,4-環己二醇、2-甲基-1,4-環己二醇、三環癸二醇、五環十五烷二醇、十氫萘二醇、三環十四烷二醇、降冰片二醇、金剛烷二醇、2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷、與 2,2,4,4-四甲基-1,3-環丁二醇的兩者或多者。

【0017】 8. 在實施例 4 至 7 的任一者中，聚碳酸酯共聚物更包括第三重複單元，其衍生自至少一三級二羥基化合物與至少一碳酸二酯化合物。

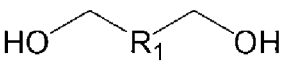
【0018】 9. 在實施例 4 至 8 的任一者中，聚碳酸酯共聚物依據鉛筆硬度測試(ISO 15184)量測的鉛筆硬度可大於 H；以及聚碳酸酯共聚物依據 ISO 11357 量測的玻璃轉換溫度(T_g)可為 90°C 至 160°C，且 ISO 11357 將 10mg 樣品在 220°C 下以 10°C/分鐘的升溫速率保持 1 分鐘，然後以 10°C/分鐘的降溫速率降溫，接著以相同的升溫速率升至 220°C。

【0019】 10. 在實施例 4 至 9 的任一者中，0.5 g 的樣品溶於 14.5 g 的六氟異丙醇與二氯甲烷的混合溶劑中以得溶液，且採用 Brookfield 動態黏度計於 25°C 下量測溶液的動態黏度為 8.5 cps 至 16 cps。

【0020】 11. 本發明另一方面關於聚碳酸酯共聚物的製備方法。製備方法包括熔融二羥基化合物與至少一種碳酸二酯化合物以得熔融物，且二羥基化合物含有 5 mol% 至 95 mol% 的至少一種一

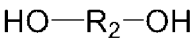
級二羟基化合物，其結構為式 3；以及 5 mol% 至 95 mol% 的至少兩種二級二羟基化合物，其結構為式 4；以及在觸媒的存在下聚縮合熔融物，

[式 3]



在式 3 中，R₁ 為單鍵、具有 1 至 20 個碳原子的取代或未取代的烷撐基、具有 2 至 20 個碳原子的取代或未取代的烷氧撐基、具有 4 至 20 個碳原子的取代或未取代的環烷撐基、或具有 4 至 20 個碳原子的取代或未取代的環烷氧撐基；

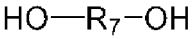
[式 4]



在式 4 中，R₂ 為具有 4 至 20 個碳原子的取代或未取代的環烷撐基，或具有 4 至 20 個碳原子的取代或未取代的環烷氧撐基。

【0021】 12. 在實施例 11 中，二羟基化合物可包括 5 mol% 至 45 mol% 的一級二羟基化合物；45 mol% 至 85 mol% 的二級二羟基化合物，其結構為式 4a；以及 1 mol% 至 30 mol% 的二級二羟基化合物，其結構為式 4b，

[式 4a]



在式 4a 中，R₇ 為具有 4 至 20 個碳原子的取代或未取代的環烷撐基，或具有 4 至 20 個碳原子的取代或未取代的環烷氧撐基；

[式 4b]



在式 4b 中， R_4 及 R_6 各自獨立地為具有 4 至 10 個碳原子的環烷撐基或環烷氧撐基，而 R_5 為具有 1 至 10 個碳原子的直鏈或支鏈的烷撐基。

【0022】 13. 在實施例 11 或 12 中，二羥基化合物可更包括至少一種三級二羥基化合物，且三級二羥基化合物可包括 1,1'-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷、雙(4-羥基苯基)環己烷、與雙(4-羥基苯基)環戊烷的一或多者。

【0023】 14. 如實施例 11 至 13 的任一者中，碳酸二酯化合物包括碳酸二苯酯、碳酸二甲苯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、與碳酸二第三丁酯的一或多者。

【0024】 15. 本發明又一方面關於組成物，其含有聚碳酸酯共聚物。組成物包括實施例 1 至 10 的任一者中的聚碳酸酯共聚物。

【圖式簡單說明】

【0025】

無。

【實施方式】

【0026】 本發明將詳述如下。

【0027】 在本發明內容中，"a 至 b"指的數字範圍定義為"大於或等於 a 且小於或等於 b"。

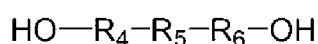
【0028】 聚碳酸酯共聚物

【0029】 本發明一實施例自三種或更多種具有少量(或更佳沒有)芳環結構、雙鍵、或三鍵的二羥基化合物單體製備聚碳酸酯共聚物，以排除對環境不友善的雙酚 A。

【0030】 本發明一實施例的聚碳酸酯共聚物包括衍生自至少一種一級二羥基化合物的單元；以及衍生自至少兩種二級二羥基化合物的單元，其中聚碳酸酯共聚物依據鉛筆硬度測試(ISO 15184)量測的鉛筆硬度大於 H，而依據 ISO 11357 量測的玻璃轉換溫度(T_g)為 90°C 至 160°C。

【0031】 在一實施例中，聚碳酸酯共聚物基於衍生自二羥基化合物的所有單元，可包括 1 mol% 至 30 mol% 的衍生自結構為式 4b 的二級二羥基化合物所衍生的單元。

【0032】 [式 4b]



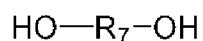
【0033】 在式 4b 中，R₄ 及 R₆ 各自獨立地為具有 4 至 10 個碳原子的環烷撐基或環烷氧撐基，而 R₅ 為具有 1 至 10 個碳原子的直鏈或支鏈的烷撐基。

【0034】 在一實施例中，聚碳酸酯共聚物基於衍生自二羥基化合物的所有單元，可包括 5 mol% 至 45 mol% 的衍生自一級二羥基化合物的單元；45 mol% 至 85 mol% 的衍生自結構為式 4a 的二級二羥基化合物的單元；以及 1 mol% 至 30 mol% 的衍生自結構為式 4b 的二級二羥基化合物的單元。

【0035】 [式 4a]

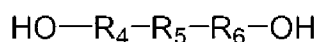
第 9 頁，共 25 頁(發明說明書)

P230083500TWF1



【0036】 在式 4a 中， R_7 為具有 4 至 20 個碳原子的取代或未取代的環烷撐基，或具有 4 至 20 個碳原子的取代或未取代的環烷氧撐基。

【0037】 [式 4b]



【0038】 在式 4b 中， R_4 及 R_6 各自獨立地為具有 4 至 10 個碳原子的環烷撐基或環烷氧撐基，而 R_5 為具有 1 至 10 個碳原子的直鏈或支鏈的烷撐基。

【0039】 在一實施例中，結構為式 4a 的二級二羥基化合物與結構為式 4b 的二級二羥基化合物的莫耳比例可為 2:1 至 8.5:1，比如 5:1 至 8.2:1，特別是 6:1 至 8:1。

【0040】 在一實施例中，基於所有二羥基化合物的 100 mol%，可包含 5 mol% 至 45 mol%、比如 8 mol% 至 40 mol%，特別是 10 mol% 至 35 mol% 的一級二羥基化合物。

【0041】 在一實施例中，一級二羥基化合物(如結構為式 3 的一級二羥基化合物)與結構為 4a 的二級二羥基化合物的莫耳比例可為 1:1.2 至 1:8。

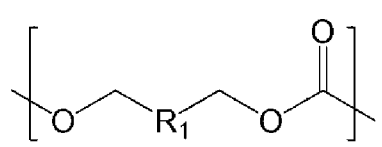
【0042】 在一實施例中，一級二羥基化合物(如結構為式 3 的一級二羥基化合物)與結構為 4b 的二級二羥基化合物的莫耳比例可符合等式 1。

【0043】 [等式 1]

一級二羥基化合物的含量 $\geq$ 結構為式 4b 的二級二羥基化合物的含量

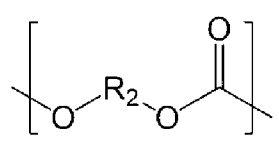
【0044】 此外，本發明一實施例的聚碳酸酯共聚物可包括至少一種第一重複單元，其結構為式 1；以及至少兩種第二重複單元，其結構為式 2。

【0045】 [式 1]



【0046】 在式 1 中，R₁ 為單鍵、具有 1 至 20 個碳原子的取代或未取代的烷撐基、具有 2 至 20 個碳原子的取代或未取代的烷氧撐基、具有 4 至 20 個碳原子的取代或未取代的環烷撐基、或具有 4 至 20 個碳原子的取代或未取代的環烷氧撐基。

【0047】 [式 2]



【0048】 在式 2 中，R₂ 為具有 4 至 20 個碳原子的取代或未取代的環烷撐基，或具有 4 至 20 個碳原子的取代或未取代的環烷氧撐基。

【0049】 此處的"取代"指的是氫原子被具有 1 至 10 個碳原子的烷基、鹵素原子、硝基、氰基、羥基、胺基、具有 3 至 10 個碳

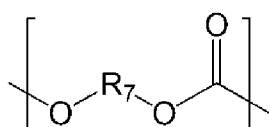
原子的環烷基、具有 3 至 10 個碳原子的雜環烷基、或上述之組合所取代。

【0050】 此外，"烷基"、"烷氧基"、與其他含有"烷基"部分的替代品可包括直鏈或支鏈的形式，而"環烷基"包括所有的多環結構形式如具有 4 至 20 個碳原子的飽和單環或飽和雙環。

【0051】 在一實施例中，聚碳酸酯共聚物基於所有重複單元的 100 mol%，可具有 5 mol%至 95 mol%的第一重複單元與 5 mol%至 95 mol%的第二重複單元。在上述範圍中，聚碳酸酯共聚物可具有優異的耐熱性、耐刮擦性、成型性、耐光性、耐候性、透明度、機械強度、與類似特性。

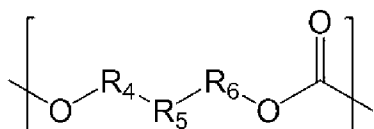
【0052】 在一實施例中，聚碳酸酯共聚物可包括 5 mol%至 45 mol%的第一重複單元；45 mol%至 85 mol%的第二重複單元，其結構為式 2a；以及 1 mol%至 30 mol%的第二重複單元，其結構為式 2b。

【0053】 [式 2a]



【0054】 在式 2a 中，R₇ 為具有 4 至 20 個碳原子的取代或未取代的環烷撐基，或具有 4 至 20 個碳原子的取代或未取代的環烷氧撐基。

【0055】 [式 2b]



【0056】 在式 2b 中， R_4 及 R_6 各自獨立地為具有 4 至 10 個碳原子的環烷撐基或環烷氧撐基，而 R_5 為具有 1 至 10 個碳原子的直鏈或支鏈的烷撐基。

【0057】 在一實施例中，第一重複單元可衍生自一級二羥基化合物與至少一碳酸二酯化合物，且一級二羥基化合物包括乙二醇、1,3-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、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇、1,12-十二烷二醇、1,13-十三烷二醇、1,14-十四烷二醇、1,15-十五烷二醇、1,16-十六烷二醇、三乙二醇、四乙二醇、五乙二醇、六乙二醇、七乙二醇、八乙二醇、九乙二醇、十乙二醇、十一乙二醇、十二乙二醇、1,2-環己烷二甲醇、1,3-環己烷二甲醇、1,4-環己烷二甲醇、三環癸烷二甲醇、五環十五烷二甲醇、十氫萘二甲醇、三環十四烷二甲醇、降冰片二甲醇、金剛烷二甲醇、3,9-雙(1,1-二甲基-2-羥乙基)-2,4,8,10-四氧雜螺[5.5]十一烷、與雙環[2.2.2]辛烷-2,3-二甲醇的一或多者，但不限於此。

【0058】 在一實施例中，第二重複單元可衍生自二級二羥基化合物與至少一碳酸二酯化合物，且二級二羥基化合物包括 1,4:3,6-二脫水己糖醇、1,2-環己二醇、1,3-環己二醇、1,4-環己二醇、2-甲基-1,4-環己二醇、三環癸二醇、五環十五烷二醇、十氫萘二醇、三環十四烷二醇、降冰片二醇、金剛烷二醇、2,2-雙(4-

經基環己基)丙烷、與 2,2,4,4-四甲基-1,3-環丁二醇的兩者或多者，但不限於此。

【0059】 在一實施例中，-二級二經基化合物可包括 1,4:3,6-二脫水己糖醇、1,2-環己二醇、1,3-環己二醇、1,4-環己二醇、2-甲基-1,4-環己二醇、三環癸二醇、五環十五烷二醇、十氫萘二醇、三環十四烷二醇、降冰片二醇、金剛烷二醇、2,2-雙(4-經基環己基)丙烷、與 2,2,4,4-四甲基-1,3-環丁二醇、與類似物的一或多者。此處的 1,4:3,6-二脫水己糖醇可為異甘露醇、異山梨醇、及/或異艾杜糖醇，較佳為異山梨醇。

【0060】 在一實施例中，第二重複單元可包括結構為式 2a 的重複單元與結構為式 2b 的重複單元，且式 2a 的重複單元與式 2b 的重複單元的莫耳比為 2:1 至 8.5:1，比如 5:1 至 8.2:1，特別式 6:1 至 8:1，但不限於此。

【0061】 在一實施例中，聚碳酸酯共聚物可進一步包括自至少一三級二經基化合物與至少一碳酸二酯化合物衍生的第三重複單元。

【0062】 在一實施例中，三級二經基化合物可包括 1,1'-雙(4-經基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷、雙(4-經基苯基)環己烷、雙(4-經基苯基)環戊烷、或上述之組合。

【0063】 在一實施例中，基於第一重複單元、第二重複單元、與第三重複單元合計的 100 mol%，單元第三重複單元的含量可為

0 mol% 至 20 mol%。含有第三重複單元的聚碳酸酯共聚物可具有較佳耐熱性。

【0064】 在一實施例中，依據鉛筆硬度測試(ISO 15184)量測聚碳酸酯共聚物的鉛筆硬度如高於 H。

【0065】 在一實施例中，依據 ISO11357 量測轉換點的玻璃轉換溫度(T_g)如 90°C 至 160°C (如 100°C 至 155°C)，比如將 10mg 樣品在 220°C 下以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 的升溫速率保持 1 分鐘，然後以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 的降溫速率降溫，並以相同的升溫速率升至 220°C 。

【0066】 在一實施例中，0.5 g 的樣品溶解於 14.5 g 的六氟異丙醇與二氯甲烷的混合溶劑以得溶液，並採用 Brookfield 動態黏度計於 25°C 下量測溶液的動態黏度如 8.5 cps 至 16 cps (如 9 cps 至 12 cps)。

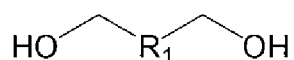
【0067】 如上所述，本發明的聚碳酸酯共聚物為多組成的共聚物，其必然由共聚一級二羥基化合物與二羥基化合物的二羥基化合物而得，其中聚碳酸酯共聚物可解決只採用二級二羥基化合物所造成的脆裂問題，且可同時改善耐熱性與耐刮擦性。

【0068】 聚碳酸酯共聚物的製備方法

【0069】 本發明一實施例製備聚碳酸酯的方法包括：(1)熔融二羥基化合物與至少一種碳酸二酯化合物以得一熔融物，且二羥基化合物含有 5 mol% 至 95 mol% 的至少一種一級二羥基化合物，其

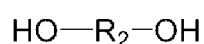
結構為式 3；以及 5 mol% 至 95 mol% 的至少兩種二級二羥基化合物，其結構為式 4；以及(2)在觸媒存在下聚縮合熔融物。

【0070】 [式 3]



【0071】 在式 3 中， R_1 為單鍵、具有 1 至 20 個碳原子的取代或未取代的烷撐基、具有 2 至 20 個碳原子的取代或未取代的烷氧撐基、具有 4 至 20 個碳原子的取代或未取代的環烷撐基、或具有 4 至 20 個碳原子的取代或未取代的環烷氧撐基；

【0072】 [式 4]



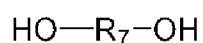
【0073】 在式 4 中， R_2 為具有 4 至 20 個碳原子的取代或未取代的環烷撐基，或具有 4 至 20 個碳原子的取代或未取代的環烷氧撐基。

【0074】 步驟(1)

【0075】 在步驟(1)中，熔融二羥基化合物與至少一種碳酸二酯化合物，且二羥基化合物含有至少一種一級二羥基化合物與至少兩種二級二羥基化合物。

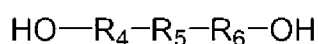
【0076】 在一實施例中，二羥基化合物可包括 5 mol% 至 45 mol% 的一級二羥基化合物；45 mol% 至 85 mol% 的二羥基化合物，其結構為式 4a；以及 1 mol% 至 30 mol% 的二級二羥基化合物，其結構為式 4b。

【0077】 [式 4a]



【0078】 在式 4a 中， R_7 為具有 4 至 20 個碳原子的取代或未取代的環烷撐基，或具有 4 至 20 個碳原子的取代或未取代的環烷氧撐基。

【0079】 [式 4b]



【0080】 在式 4b 中， R_4 及 R_6 各自獨立地為具有 4 至 10 個碳原子的環烷撐基或環烷氧撐基，而 R_5 為具有 1 至 10 個碳原子的直鏈或支鏈的烷撐基。

【0081】 在一實施例中，二羥基化合物除了一級二羥基化合物與二級二羥基化合物，可進一步包括三級二羥基化合物。

【0082】 在一實施例中，碳酸二酯化合物的結構為式 5。

【0083】 [式 5]



【0084】 在式 5 中，A 及 A' 各自獨立地為具有 1 至 18 個碳原子的取代或未取代的烷基，或具有 1 至 18 個碳原子的取代或未取代的芳基。

【0085】 在一實施例中，碳酸二酯化合物可包括碳酸二苯酯、碳酸二甲苯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、與碳酸二第三丁酯的一或多者，但不限於此。碳酸二酯化合物較佳為碳酸二苯酯。

【0086】 在一實施例中，基於 1 mole 的二羥基化合物，碳酸二酯化合物的含量可為 0.9 至 1.1 mole。在上述範圍中，聚碳酸酯

共聚物可具有優異的耐熱性、耐刮擦性、成型性、耐光性、耐候性、透明度、機械強度、與類似特性。

【0087】 在一實施例中，上述化合物的熔融溫度為 150°C 至 250°C ，但溫度範圍不限於此，只要能充分熔融這些化合物即可。

【0088】 步驟(2)

【0089】 在上述步驟(2)中，在觸媒存在下聚縮合步驟(1)所得的熔融物。

【0090】 在一實施例中，觸媒可包括鹼金金屬觸媒、鹼土金屬觸媒、或上述之混合物。

【0091】 在一實施例中，鹼金金屬觸媒可包括氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化銨、碳酸鋰、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸銨、醋酸鋰、醋酸鈉、醋酸鉀、與醋酸銨的一或多者，但不限於此。

【0092】 在一實施例中，鹼土金屬觸媒可包括氫氧化鈣、氫氧化鋇、氫氧化鎂、氫氧化鋁、碳酸鈣、碳酸鋇、碳酸鎂、碳酸鋁、醋酸鈣、醋酸鋇、醋酸鎂、與醋酸鋁的一或多者，但不限於此。

【0093】 在一實施例中，基於 1 mole 的所有二羥基化合物，觸媒含量可為 50 ppm 至 2000 ppm。在上述範圍中，聚碳酸酯共聚物具有良好的耐熱性、耐刮擦性、成型性、耐光性、耐候性、透光度、機械強度、與類似特性。

【0094】 與此同時，鹼金及/或鹼土金屬觸媒可搭配鹼性觸媒如鹼性的銨或胺、鹼性的磷、或鹼性的硼化合物。鹼性觸媒可組合或單獨使用，且使用量無特別限制。

【0095】 此外，在熔融聚縮合時，若必要則可添加添加劑如抗氧化劑與熱穩定劑。

【0096】 在一實施例中，抗氧化劑與熱穩定劑的例子可包括立體障礙大的酚、氫醌、亞磷酸鹽、或其取代化合物。

【0097】 在一實施例中，聚縮合可包括(2-1)在 0.5 bar 至 5.0 bar 的壓力與 150°C 至 250°C 的溫度下，進行 0.5 小時至 5.0 小時的一級反應；以及(2-2)在 0.001 bar 至 0.5 bar 的壓力與 190°C 至 250°C 的溫度下，進行 0.5 小時至 5.0 小時的二級反應。在經由步驟 2-1 的反應充分反應二羥基化合物與碳酸二酯化合物之後，可進行步驟 2-2 的反應以增加單體轉換速率並合成較高分子量的共聚物。具體而言，當初始反應溫度高時較佳進行兩步反應，因為高溫可能加速單體與聚合物的熱分解。

【0098】 組成物

【0099】 本發明一實施例的組成物包括聚碳酸酯共聚物。舉例來說，可進一步添加額外組成或添加劑至聚碳酸酯共聚物，以製備組成物。

【0100】 在一實施例中，添加劑可包括抗氧化劑、熱穩定劑、光吸收劑、成色劑、潤滑劑、著色劑、導電劑、成核劑、阻燃劑、塑化劑、抗靜電劑、或上述之組合，但不限於此。

【0101】 在一實施例中，抗氧化劑與熱穩定劑可與製備聚碳酸酯共聚物的方法所述的抗氧化劑與熱穩定劑相同或不同。

【0102】 在一實施例中，可採用間苯二酚、水楊酸鹽、或類似物作為光吸收劑。

【0103】 在一實施例中，可採用亞磷酸鹽、亞磷酸鹽、次磷酸鹽、或類似物作為成色劑。

【0104】 在一實施例中，可採用褐煤酸、硬脂醇、或類似物作為潤滑劑。

【0105】 在一實施例中，可採用染料與顏料作為著色劑。

【0106】 在一實施例中，可採用碳黑或類似物作為導電劑或成核劑。

【0107】 此處的添加劑種類與含量無特別限制，只要不損害製備的聚碳酸酯共聚物的物理特性(特別是透明度)即可。

【0108】 在一實施例中，製備聚碳酸酯共聚物組成物的方法無特別限制，且可採用本技術領域中已知的方法或適當調整的方法製備聚碳酸酯組成物。可自由選擇上述樹脂成分與添加劑，並以所需順序混合而無任何特定的順序限制。舉例來說，熔融上述樹脂與

添加劑，並採用單螺桿級/或雙螺桿押出機於 160°C 至 270°C 押出所需量的熔融物，以製備顆粒狀的聚碳酸酯共聚物組成物。

【0109】 成型物品

【0110】 依據本發明實施例的成型物品的組成可為聚碳酸酯共聚物，或含有聚碳酸酯共聚物的組成物。製造成型物品的方法無特別限制，且可採用本技術領域已知的方法。舉例來說，成型物品的製造方法可採用習知方法(如射出成型、押出成型、鑄模成型、吹塑成型、旋轉成型、膜成型、或類似方法)，以成型聚碳酸酯共聚物或含有聚碳酸酯共聚物的組成物。

【0111】 在一實施例中，成型物品的組成可為聚碳酸酯共聚物或含有聚碳酸酯共聚物的組成物，且可具有優異的耐熱性、耐刮擦性、成型性、耐光性、耐候性、透明度、機械強度、與類似特性。綜上所述，成型物品可作為醫療用品、生活用品、食品容器、嬰兒用品、汽車內外部材料、電子產品外部材料、光學材料、玻璃替代材料、太陽能材料、手機材料、智慧手錶材料、安全產品、工業材料、3D 列印材料、建築材料、化妝品容器、與類似物。

【0112】 下述內容將依實施例更詳細地說明本發明，但這些實施例僅用於說明目的而非侷限本發明。

[實施例]

【0113】 實施例 1

二羥基化合物含有 10 mol% 的 1,4-丁二醇作為一級二羥基化合物，以及 80 mol% 的異山梨醇以及 10 mol% 的 2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷作為二級二羥基化合物。以二羥基化合物的總量為 1 mol，採用 1 mol 的碳酸二苯酯作為碳酸二酯化合物。將二羥基化合物與碳酸二酯化合物填入架設攪拌器的反應器，並加入 500 ppm 的碳酸鈉(作為催化劑，基於 1 mol 的二羥基化合物總量)以及 0.1 重量% 的亞磷酸三苯酯(作為熱穩定劑)，接著升溫至 180°C 使其熔融，並攪拌 1 小時。之後可升溫至 200°C 並減壓至 0.1 bar 以進行一級聚合，逐步升溫至 250°C 並進一步減壓至 0.0013 bar 以進行二級聚合。製備的聚碳酸酯共聚物的物理特性可由下述方法評估，其結果如表 1 所示。

【0114】 實施例 2

製備聚碳酸酯共聚物的方式與實施例 1 相同，差別在於採用 20 mol% 的 1,4-丁二醇作為一級二羥基化合物，以及 70 mol% 的異山梨醇以及 10 mol% 的 2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷作為二級二羥基化合物。製備的聚碳酸酯共聚物的物理特性可由下述方法評估，其結果如表 1 所示。

【0115】 實施例 3

製備聚碳酸酯共聚物的方式與實施例 1 相同，差別在於採用 35 mol% 的 1,4-丁二醇作為一級二羥基化合物，以及 50 mol% 的異山梨醇以及 15 mol% 的 2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷作為二級二羥基

化合物。製備的聚碳酸酯共聚物的物理特性可由下述方法評估，其結果如表 1 所示。

【0116】 比較例 1

製備聚碳酸酯共聚物的方式與實施例 1 類似，差別在於採用 20 mol% 的 1,4-丁二醇作為一級二羥基化合物，以及 80 mol% 的異山梨醇作為二級二羥基化合物。製備的聚碳酸酯共聚物的物理特性可由下述方法評估，其結果如表 1 所示。

【0117】 比較例 2

製備聚碳酸酯共聚物的方式與實施例 1 類似，差別在於不採用一級二羥基化合物，並採用 80 mol% 的異山梨醇以及 20 mol% 的 2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷作為二級二羥基化合物。製備的聚碳酸酯共聚物的物理特性可由下述方法評估，其結果如表 1 所示。

【0118】 比較例 3

製備聚碳酸酯共聚物的方式與實施例 1 類似，差別在於不採用一級二羥基化合物，並採用 100 mol% 的異山梨醇作為二級二羥基化合物。製備的聚碳酸酯共聚物的物理特性可由下述方法評估，其結果如表 1 所示。

【0119】 量測物理特性的方法

【0120】 (1) 耐刮擦性評估:經由鉛筆硬度測試(ISO 15184)評估樣品的鉛筆硬度。

【0121】 (2)玻璃轉換溫度(Tg，單位為°C):依據 ISO11357 量測轉換點的玻璃轉換溫度(Tg)，比如採用微示差掃描熱卡分析儀(DSC)將 10mg 樣品在 220°C 下以 10°C/分鐘的升溫速率保持 1 分鐘，然後以 10°C/分鐘的降溫速率降溫，並以相同的升溫速率升至 220°C。

【0122】 (3)動態黏度計(單位:cps): 0.5 g 的聚碳酸酯共聚物樣品溶解於 14.5 g 的六氟異丙醇與二氯甲烷的混合溶劑以得溶液，並採用 Brookfield 的動態黏度計(DV-II+Pro 黏度計)量測 25°C 的溶液的動態黏度。

【0123】 表 1

分類	二羥基化合物(mol%)			鉛筆硬度	玻璃轉換溫度	動態黏度(cps)
	1,4-丁二醇	異山梨醇	2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷			
實施例 1	10	80	10	3H	153	9.89
實施例 2	20	70	10	2H	120	9.36
實施例 3	35	50	15	H	105	9.12
比較例 1	20	80	0	F	118	9.43
比較例 2	0	80	20	不可量測	157	9.18
比較例 3	0	100	0	不可量測	160	9.36

【0124】 由上述結果可見，本發明的聚碳酸酯共聚物(實施例 1 至 3)為多組成的共聚物，其必需由一級二羥基化合物與至少兩種二級二羥基化合物(一起作為二羥基化合物)共聚而成，其中聚碳酸酯共聚物可解決只採用一種二級二羥基化合物的耐刮擦性劣化問題(如比較例 1)，以及只採用二級二羥基化合物的脆裂問題(如比較例

2 及 3)，且可同時改善耐熱性(玻璃轉換溫度)與耐刮擦性。此外，已確認本發明的聚碳酸酯共聚物具有良好的成型性(動態黏度)、耐光性、耐候性、透明度、機械強度、與類似特性。

【0125】 到目前為止，主要由例子理解本發明。本技術領域中具有通常知識者應理解，可在不脫離本發明的基本特性的情況下實施本發明的調整。因此應當由說明性而非限制性的角度考慮揭露的例子。本發明的範疇由申請專利範圍而非上述內容表示，應理解均等範疇內的差異均包含於本發明中。

【符號說明】

【0126】

無。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種聚碳酸酯共聚物，包括：

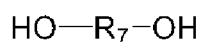
基於衍生自二羥基化合物的單元，包括：

5 mol%至45 mol%的衍生自一級二羥基化合物的單元；

45 mol%至85 mol%的衍生自二級二羥基化合物的單元，且二級二羥基化合物的結構為式4a；以及

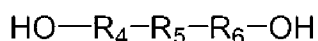
1 mol%至30 mol%的衍生自二級二羥基化合物的單元，且二級二羥基化合物的結構為式4b，

[式4a]



在式4a中， R_7 為具有4至20個碳原子的取代或未取代的環烷撐基，或具有4至20個碳原子的取代或未取代的環烷氧撐基；

[式4b]



在式4b中， R_4 及 R_6 各自獨立地為具有4至10個碳原子的環烷撐基或環烷氧撐基，而 R_5 為具有1至10個碳原子的直鏈或支鏈的烷撐基；

其中該聚碳酸酯共聚物依據鉛筆硬度測試(ISO 15184)量測的鉛筆硬度大於H，而依據ISO 11357量測的玻璃轉換溫度(T_g)為 90°C 至 160°C 。

【請求項2】一種聚碳酸酯共聚物，包括：

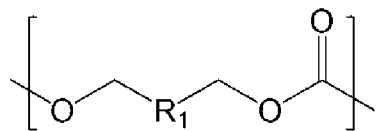
5 mol%至45 mol%的至少一種第一重複單元，其結構為式1；

第1頁，共5頁(發明申請專利範圍)

P230083500TWF1

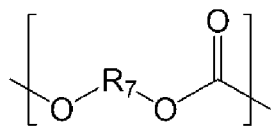
45 mol%至85 mol%的第二重複單元，其結構為式2a；以及
1 mol%至30 mol%的第二重複單元，其結構為式2b，

[式1]



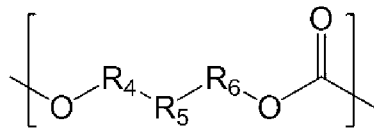
在式1中，R₁為單鍵、具有1至20個碳原子的取代或未取代的
烷撐基、具有2至20個碳原子的取代或未取代的烷氧撐基、具有4至
20個碳原子的取代或未取代的環烷撐基、或具有4至20個碳原子的
取代或未取代的環烷氧撐基；

[式2a]



在式2a中，R₇為具有4至20個碳原子的取代或未取代的環烷撐
基，或具有4至20個碳原子的取代或未取代的環烷氧撐基；

[式2b]



在式2b中，R₄及R₆各自獨立地為具有4至10個碳原子的環烷撐
基或環烷氧撐基，而R₅為具有1至10個碳原子的直鏈或支鏈的烷撐
基。

【請求項3】如請求項2之聚碳酸酯共聚物，其中該第一重複單元衍生自一級二羥基化合物與至少一碳酸二酯化合物，且一級二羥基化合物包括乙二醇、1,3-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、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇、1,12-十二烷二醇、1,13-十三烷二醇、1,14-十四烷二醇、1,15-十五烷二醇、1,16-十六烷二醇、三乙二醇、四乙二醇、五乙二醇、六乙二醇、七乙二醇、八乙二醇、九乙二醇、十乙二醇、十一乙二醇、十二乙二醇、1,2-環己烷二甲醇、1,3-環己烷二甲醇、1,4-環己烷二甲醇、三環癸烷二甲醇、五環十五烷二甲醇、十氫萘二甲醇、三環十四烷二甲醇、降冰片二甲醇、金剛烷二甲醇、3,9-雙(1,1-二甲基-2-羥乙基)-2,4,8,10-四氧雜螺[5.5]十一烷、與雙環[2.2.2]辛烷-2,3-二甲醇的一或多者。

【請求項4】如請求項2之聚碳酸酯共聚物，其中該第二重複單元衍生自二級二羥基化合物與至少一碳酸二酯化合物，且二級二羥基化合物包括1,4:3,6-二脫水己糖醇、1,2-環己二醇、1,3-環己二醇、1,4-環己二醇、2-甲基-1,4-環己二醇、三環癸二醇、五環十五烷二醇、十氫萘二醇、三環十四烷二醇、降冰片二醇、金剛烷二醇、2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷、與2,2,4,4-四甲基-1,3-環丁二醇的兩者或多者。

【請求項5】如請求項2之聚碳酸酯共聚物，更包括一第三重複單元，其衍生自至少一三級二羥基化合物與至少一碳酸二酯化合物。

【請求項6】如請求項2之聚碳酸酯共聚物，

其中該聚碳酸酯共聚物依據鉛筆硬度測試(ISO 15184)量測的鉛筆硬度大於H；以及

該聚碳酸酯共聚物依據ISO 11357量測的玻璃轉換溫度(T_g)為90°C至160°C，且ISO 11357將10mg樣品在220°C下以10°C/分鐘的升溫速率保持1分鐘，然後以10°C/分鐘的降溫速率降溫，接著以相同的升溫速率升至220 °C。

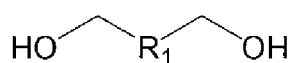
【請求項7】如請求項2之聚碳酸酯共聚物，其中0.5 g的樣品溶於14.5 g的六氟異丙醇與二氯甲烷的混合溶劑中以得一溶液，且依據Brookfield動態黏度計於25°C下量測溶液的動態黏度為8.5 cps至16 cps。

【請求項8】一種聚碳酸酯共聚物的製備方法，包括：

熔融二羥基化合物與至少一種碳酸二酯化合物以得一熔融物，且二羥基化合物含有5 mol%至45 mol%的至少一種一級二羥基化合物，其結構為式3；45 mol%至85 mol%的二級二羥基化合物，其結構為式4a；以及1 mol%至30 mol%的二級二羥基化合物，其結構為式4b；以及

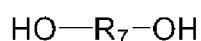
在觸媒的存在下聚縮合該熔融物，

[式3]



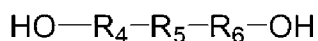
在式 3 中， R_1 為單鍵、具有 1 至 20 個碳原子的取代或未取代的烷撐基、具有 2 至 20 個碳原子的取代或未取代的烷氧撐基、具有 4 至 20 個碳原子的取代或未取代的環烷撐基、或具有 4 至 20 個碳原子的取代或未取代的環烷氧撐基；

[式 4 a]



在式 4 a 中， R_7 為具有 4 至 20 個碳原子的取代或未取代的環烷撐基，或具有 4 至 20 個碳原子的取代或未取代的環烷氧撐基；

[式 4 b]



在式 4 b 中， R_4 及 R_6 各自獨立地為具有 4 至 10 個碳原子的環烷撐基或環烷氧撐基，而 R_5 為具有 1 至 10 個碳原子的直鏈或支鏈的烷撐基。

【請求項 9】如請求項 8 之聚碳酸酯共聚物的製備方法，其中二羥基化合物更包括至少一種三級二羥基化合物，且三級二羥基化合物包括 1,1'-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷、雙(4-羥基苯基)環己烷、與雙(4-羥基苯基)環戊烷的一或多者。

【請求項 10】如請求項 8 之聚碳酸酯共聚物的製備方法，其中碳酸二酯化合物包括碳酸二苯酯、碳酸二甲苯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、與碳酸二第三丁酯的一或多者。

【請求項 11】一種組成物，包括請求項 1 至 7 中任一項的聚碳酸酯共聚物。