



(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 I589621 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：105120188

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 27 日

(51)Int. Cl. : C08G64/20 (2006.01)

C08G64/24 (2006.01)

(30)優先權：2015/07/01 南韓

10-2015-0094030

2016/06/13 南韓

10-2016-0072892

(71)申請人：L G 化學股份有限公司 (南韓) LG CHEM, LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：高雲 KO, UN (KR)；潘亨旼 BAHN, HYONG MIN (KR)；田炳圭 CHUN, BYOUNG KYU (KR)；朴正濬 PARK, JUNG JUN (KR)；李琪載 LEE, KI JAE (KR)；孫永旭 SON, YOUNG WOOK (KR)；洪武鎬 HONG, MOO HO (KR)；黃英榮 HWANG, YOUNG YOUNG (KR)；金珉錠 KIM, MIN JEONG (KR)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 1319123A

JP 2006-215437A

US 5196479

審查人員：黃晟峰

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 27 頁

(54)名稱

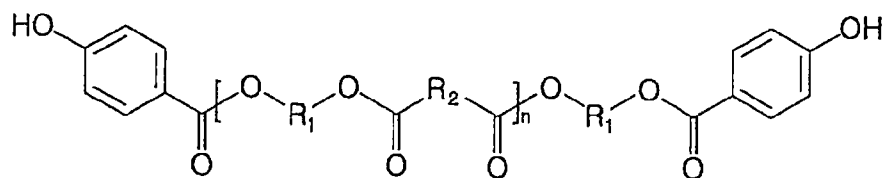
共聚碳酸酯樹脂及其製造方法

COPOLYCARBONATE RESIN AND METHOD OF PREPARING THE SAME

(57)摘要

本申請案係關於聚碳酸酯樹脂和彼之製法，更特別地，藉由聚合以雙酚為基礎的單體、以下式 1 所示共聚單體、和碳酸酯先質而製得的共聚碳酸酯樹脂，及彼之製法：

[式 1]

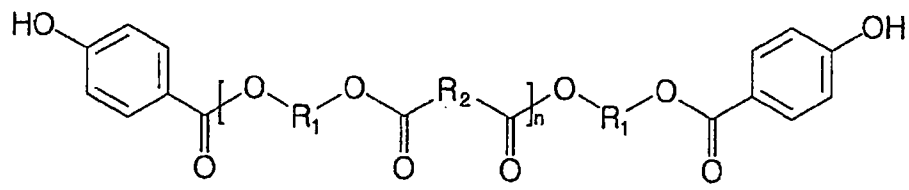


其中 R₁ 和 R₂ 各自獨立地為 C₁ 至 C₁₀ 伸烷基，n 是 1 至 50 的整數。

根據本申請案，提出聚碳酸酯樹脂，其因為應用預定的共聚單體而具有優良的耐化學品腐蝕性和耐磨性，及彼之製法。

The present disclosure relates to a polycarbonate resin and a method of preparing the same, and more particularly, a copolycarbonate resin prepared by polymerizing a bisphenol based monomer, a comonomer represented by Formula 1 below, and a carbonate precursor and a method of preparing the same:

[Formula 1]

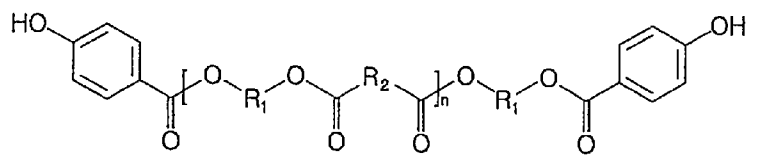


wherein R1 and R2 are each independently C₁ to C₁₀ alkylene, and n is an integer of 1 to 50.

According to the present disclosure, provided are a polycarbonate resin having superior chemical resistance and wear resistance due to application of a predetermined comonomer thereto, and a method of preparing the same.

特徵化學式：

式(1)



發明摘要

※申請案號：105120188

※申請日：105 年 06 月 27 日

※IPC 分類：C08G 64/20 (2006.01)
C08G 64/24 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

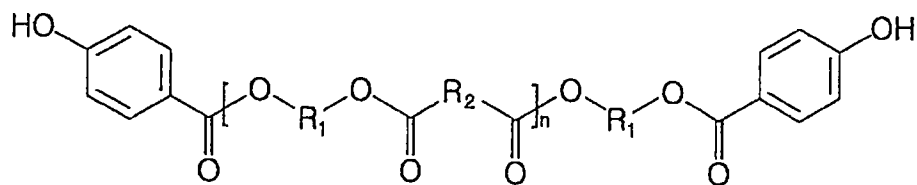
共聚碳酸酯樹脂以及其製造方法

Copolycarbonate resin and method of preparing the same

【中文】

本申請案係關於聚碳酸酯樹脂和彼之製法，更特別地，藉由聚合以雙酚為基礎的單體、以下式 1 所示共聚單體、和碳酸酯先質而製得的共聚碳酸酯樹脂，及彼之製法：

[式 1]



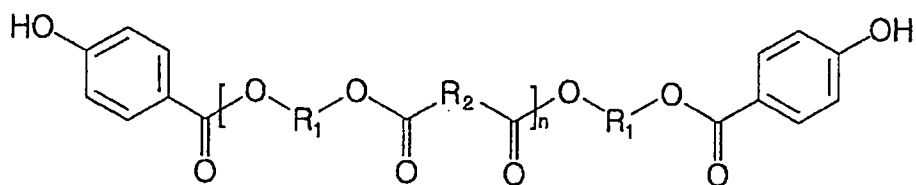
其中 R_1 和 R_2 各自獨立地為 C_1 至 C_{10} 伸烷基， n 是 1 至 50 的整數。

根據本申請案，提出聚碳酸酯樹脂，其因為應用預定的共聚單體而具有優良的耐化學品腐蝕性和耐磨性，及彼之製法。

【英文】

The present disclosure relates to a polycarbonate resin and a method of preparing the same, and more particularly, a copolycarbonate resin prepared by polymerizing a bisphenol based monomer, a comonomer represented by Formula 1 below, and a carbonate precursor and a method of preparing the same:

[Formula 1]



wherein R1 and R2 are each independently C₁ to C₁₀ alkylene, and n is an integer of 1 to 50.

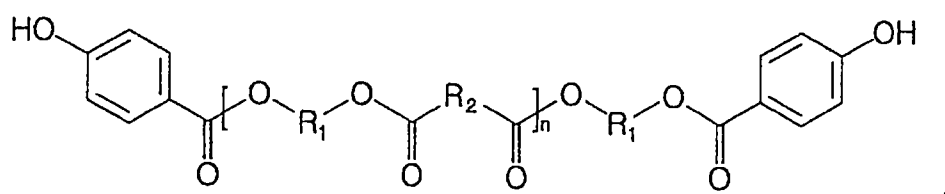
According to the present disclosure, provided are a polycarbonate resin having superior chemical resistance and wear resistance due to application of a predetermined comonomer thereto, and a method of preparing the same.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：式(1)



發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

共聚碳酸酯樹脂以及其製造方法

Copolycarbonate resin and method of preparing the same

【技術領域】

[0001] 本申請案係關於共聚碳酸酯樹脂和彼之製法，更特別地，包括預定共聚單體的共聚碳酸酯樹脂並因此具有優良的耐化學品腐蝕性和耐磨性，及彼之製法。

【先前技術】

[0002] 聚碳酸酯樹脂係藉芳族二醇(如雙酚 A)與碳酸酯先質(如光氣)之縮合—聚合反應製得。聚碳酸酯樹脂具有性質(如優良的衝擊強度、尺寸安定性、耐熱性和透光性)，並因此，用於廣泛的用途，如電力和電子產品的外部材料、汽車零件、建築材料、和光學組件。

[0003] 為了將此聚碳酸酯樹脂用於更廣泛的領域，積極研究將藉由使二或更多種具有不同結構的芳族二醇共聚而將具有不同結構的單體引至聚碳酸酯主鏈中並藉此得到所欲的性質。

[0004] 但是，此聚碳酸酯樹脂於要求耐化學品腐蝕性和耐磨性的產品之應用因為其欠佳的耐化學品腐蝕性和耐磨性而受到限制。

相關申請案之交互參照

[0005] 韓國專利申請案公開第 2002-0016922 號(2002 年 3 月 6 日)

【發明內容】

[所欲解決技術問題]

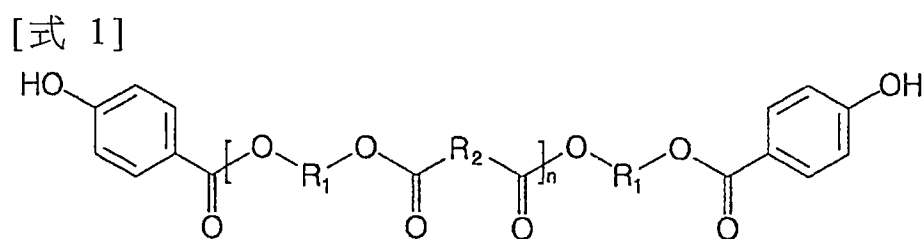
[0006] 因此，鑑於以上問題著手本發明，本發明的一個目的是提出含有預定經改質的聚(伸烷基二羧酸酯)作為共聚單體之共聚碳酸酯樹脂及彼之製法。

[0007] 本申請案的另一目的係提出自該共聚碳酸酯樹脂製得的模製物件。

[0008] 藉以下描述的本申請案可完成以上和其他目的。

[解決問題之技術手段]

[0009] 根據本發明的一個特點，提出聚合的共聚碳酸酯樹脂，其包括以雙酚為基礎的單體、以下式 1 所示共聚單體、和碳酸酯先質：



其中 R_1 和 R_2 各自獨立地為 C_1 至 C_{10} 伸烷基， n 是 1 至 50 的整數。

[0010] 根據本發明的另一特點，提出一種製造共聚碳酸酯樹脂的方法，該方法包括界面聚合以雙酚為基礎的單體、以下式 1 所示共聚單體、和碳酸酯先質。

[0011] 根據本發明的又另一特點，提出一種自該共聚碳酸酯樹脂製造的模製物件。

發明對照先前技術之功效

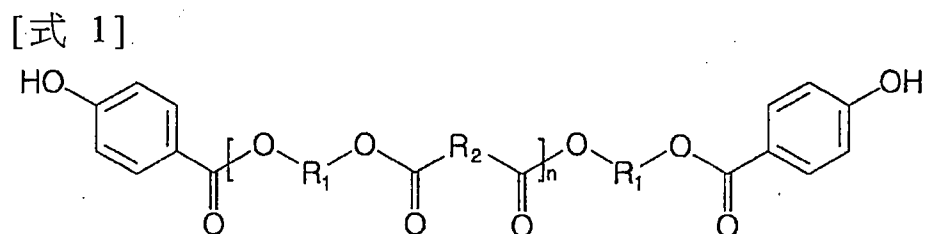
[0012] 由前述者顯見，藉由應用預定的共聚單體，本發明有利地提出具有優良的耐化學品腐蝕性和耐磨性之共聚碳酸酯樹脂，及彼之製法。

【實施方式】

[0013] 下文中，將詳細描述本申請案。

[0014] 本發明者證實，當使用藉由以 4-羥基苯甲酸修飾聚(伸烷基二羧酸酯)的兩端而製得之經改質的聚(伸烷基二羧酸酯)作為聚碳酸酯樹脂的共聚單體時，聚合的共聚碳酸酯樹脂的耐化學品腐蝕性和耐磨性獲大幅改善，藉此而完成本發明。

[0015] 本申請案之共聚碳酸酯樹脂係藉由聚合以雙酚為基礎的單體、以下式 1 所示共聚單體、和碳酸酯先質而製得：



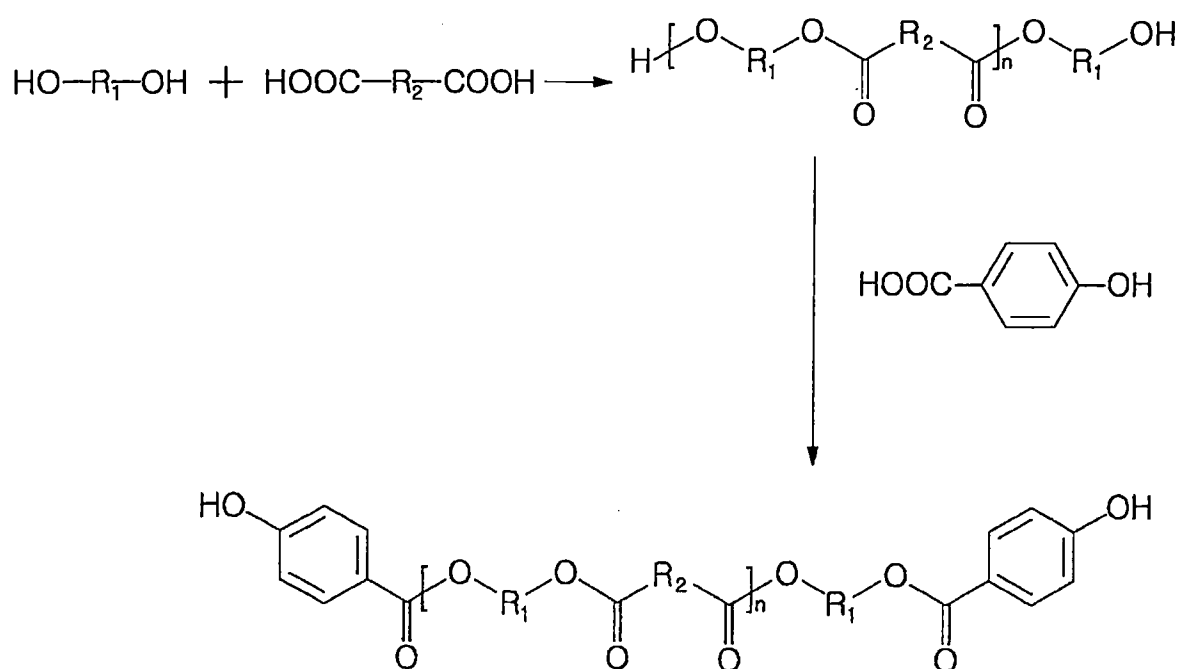
其中 R_1 和 R_2 各自獨立的為 C_1 至 C_{10} 伸烷基， n 是 1 至 50 的整數。

[0016] 例如， R_1 和 R_2 各自獨立地為 C_2 至 C_6 伸烷基，或 C_3 至 C_5 伸烷基。在此範圍內，展現優良的耐化學品腐蝕性和耐磨性。

[0017] n 是，例如，5 至 40 的整數，或 10 至 30 的整數。在此範圍內，展現優良的耐化學品腐蝕性和耐磨性。

[0018] 式 1 所示共聚單體可製自，例如，藉 1) 烷二醇與二羧酸之縮合聚合反應以合成聚(伸烷基二羧酸酯)及之後 2) 以 4-羥基苯甲酸將所合成的聚(伸烷基二羧酸酯)加以酯化，此如以下反應式 1 所示者：

[反應式 1]



[0019] 另一具體實施例中，步驟 2)的酯化可為聚(伸烷基二羧酸酯)與 4-乙醯氧基苯甲醯基氯反應及之後所得產物在鹼觸媒存在下水解，藉此將乙醯氧基轉化成羥基的步驟。

[0020] 4-乙醯氧基苯甲醯基氯可，例如，藉由將 4-乙醯氧基苯甲酸加以氯化而製得。未特定限制此氯化，只要其為氯化羧酸的一般方法即可。

[0021] 未特定限制縮合-聚合和酯化中使用的觸媒、溶劑、和其他反應條件，只要其為一般用於二醇化合物與二羧酸之縮合-聚合或酯化反應者即可。必要時，可適當地選擇觸媒、溶劑、和反應條件。

[0022] 基於以雙酚為基礎的單體和共聚單體總重，

共聚單體含量可為，例如，0.1 至 19 重量%，0.1 至 15 重量%，0.5 至 10 重量%，或 0.5 至 5 重量%。在此範圍內，展現優良的耐化學品腐蝕性和耐磨性。

[0023] 式 1 所示之共聚單體中的錫含量可為，例如，以質量計，10 ppm(以元素計)或更低，或以質量計，5 ppm(以元素計)或更低。此情況中，製得的共聚碳酸酯樹脂展現優良的熱安定性，特別是於高溫時。

[0024] 此錫含量可以，例如，藉由以含水磷酸溶液或固態吸附劑處理包括式 1 所示化合物之反應混合物而達成，但本申請案不限於此。

[0025] 以含水磷酸溶液或固態吸附劑處理時，可以使用有機層溶劑或稀釋劑，例如，二氯甲烷。

[0026] 含水磷酸溶液含量可為，例如，0.5 至 40 質量%，1.0 至 10 質量%，或 2 至 5 質量%。在此範圍內，錫化合物的萃取效能高，經濟便利性優良，且可使得環境污染最小化。

[0027] 未特定限制固態吸附劑，只要其為可吸收錫化合物的固態吸附劑即可。固態吸附劑可為，例如，活性白黏土；酸性白黏土；離子交換樹脂；鉗合樹脂；活性碳、由氧化矽、氧化鎂、氧化鋁構成的複合吸附劑等。

[0028] 另一具體實施例中，以質量計，式 1 所示共聚單體中的羥基苯甲酸含量是 500 ppm 或更低，或 100ppm 或更低。此情況中，製得的共聚碳酸酯樹脂具有優良的熱安定性，特別是於高溫時。此外，共聚碳酸酯樹

脂的界面聚合反應中，清洗程序的期間內，含水相易自有機相分離。

[0029] 另一具體實施例中，以質量計，式 1 所示共聚單體羥中的基羧酸烷酯含量可為 1.0 質量%或更低，或 0.5 質量%或更低。此情況中，製得的共聚碳酸酯樹脂展現優良的熱安定性，特別是於高溫時。此外，由於羥基苯甲酸烷酯可以在共聚碳酸酯樹脂的界面聚合反應中作為終端中止劑，所以可以使得分子量變動最小化。

[0030] 錫含量可以例如，藉誘導式偶合電漿光學發射光譜儀(ICP-OES)測定。特別的例子中，錫含量可藉 SII NanoTechnology 製造的 ICP-OES SPS-5100 根據 JIS K0116 測定。

[0031] 羥基苯甲酸和羥基苯甲酸烷酯含量可藉，例如，高效液體層析(HPLC)裝置測定。特別的例子中，羥基苯甲酸和羥基苯甲酸烷酯含量可藉由在 40℃ 的管柱溫度，包括 0.5 質量%磷酸水溶液和乙腈(以 1:2 的量混合)之混合物，1.0 ml/min 的流速(基於作為標準材料的羥基苯甲酸和羥基苯甲酸烷酯的校正曲線)的條件下，藉 GL Science 生產的 ODS-3 管柱測定。

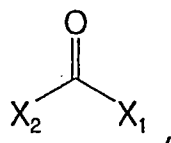
[0032] 以雙酚為基礎的單體可為，例如，選自由以下所組成之群組中之一或多者：雙(4-羥基苯基)甲烷、雙(4-羥基苯基)醚、雙(4-羥基苯基)砒、雙(4-羥基苯基)亞砒、雙(4-羥基苯基)硫醚、雙(4-羥基苯基)酮、1,1-雙(4-羥基苯基)乙烷、2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷(雙酚 A)、2,2-雙

(4-羥基苯基)丁烷、1,1-雙(4-羥基苯基)環己烷(雙酚 Z)、2,2-雙(4-羥基-3,5-二溴苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二氯苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-溴苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-氯苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)丙烷、1,1-雙(4-羥基苯基)-1-苯基乙烷、雙(4-羥基苯基)二苯基甲烷、和 α,ω -雙[3-(鄰-羥基苯基)丙基]聚二甲基矽氧烷。較佳地，以雙酚為基礎的單體是雙酚 A。此情況中，樹脂的流動性會提高。

[0033] 基於以雙酚為基礎的單體和共聚單體總重，以雙酚為基礎的單體的量可為，例如，81 至 99.9 重量%，85 至 99.9 重量%，90 至 99.5 重量%，或 95 至 99.5 重量%。在此範圍內，聚碳酸酯樹脂展現其優良的固有性質。

[0034] 碳酸酯先質可為，例如，以下式 2 所示化合物。在此範圍內，聚碳酸酯樹脂展現其優良的固有性質：

[式 2]



其中 X_1 、 X_2 各自獨立地為鹵素、鹵烷基、鹵環烷基、鹵芳基、烷氧基或鹵烷氧基。

[0035] 另一具體實施例中，碳酸酯先質可為選自由以下所組成之群組中之一或多者：碳酸二甲酯、碳酸二乙

酯、碳酸二丁酯、碳酸二環己酯、碳酸二苯酯、碳酸二甲苯酯、碳酸雙(氯苯基)酯、碳酸二-間-甲苯酚酯、碳酸二萘酯、碳酸雙(二苯基)酯、光氣、三光氣、雙光氣、溴光氣、和雙鹵甲酸酯。較佳地，碳酸酯先質是三光氣或光氣。此情況中，聚碳酸酯樹脂的固有性質可提供至彼。

[0036] 基於 100 重量份之以雙酚為基礎的單體和共聚單體總重，碳酸酯先質的量可為，例如，10 至 150 重量份，30 至 100 重量份，或 40 至 70 重量份。在此範圍內，聚碳酸酯樹脂展現其優良的固有性質。

[0037] 例如，共聚碳酸酯之聚合反應中，可另含括分子量調整劑。

[0038] 該分子量調整劑可為，例如，單烷基酚。

[0039] 該單烷基酚可為，例如，選自由以下所組成之群組中之一或多者：對-三級丁基酚、對-異丙苯基酚、癸基酚、十二烷基酚、十四烷基酚、十六烷基酚、十八烷基酚、二十烷基酚、二十二烷基酚和三十烷基酚。較佳地，該單烷基酚是對-三級丁基酚。此情況中，提供優良的分子量控制效果。

[0040] 基於 100 重量份之以雙酚為基礎的單體和共聚單體的總重，該分子量調整劑的量可為，例如，0.1 至 10 重量份，0.1 至 6 重量份，或 1 至 5 重量份。在此範圍內，可得到標的分子量。

[0041] 該共聚碳酸酯樹脂的重量平均分子量可為，例如，10,000 至 50,000 g/mol，25,000 至 45,000 g/mol，

或 20,000 至 40,000 g/mol。在此範圍內，提供優良的耐化學品腐蝕性和耐磨性。

[0042] 在該共聚碳酸酯樹脂與，例如，20 重量 % HCl 水溶液接觸 168 小時之後，其減低重量是 10 重量 %，此係根據 ASTM D543。在此範圍內，提供優良的耐化學品腐蝕性。

[0043] 在該共聚碳酸酯樹脂與，例如，甲醇接觸 168 小時之後，其減低重量是 10 重量 %，較佳地為 3 重量 % 或更低，此係據 ASTM D543。在此範圍內，提供優良的耐化學品腐蝕性。

[0044] 本申請案中，減低重量(%)是指((接觸之前的重量-接觸之後的重量)/接觸之前的重量) $\times 100$ 。

[0045] 該共聚碳酸酯樹脂的耐磨性可為，例如，1 B 或更高，此係根據 ASTM D3363。較佳地，耐磨性是 HB 或更高。在此範圍內，該共聚碳酸酯樹脂可用於要求高耐磨性的產品。

[0046] 本申請案之共聚碳酸酯樹脂組成物包括 100 重量份的共聚碳酸酯樹脂、0.005 至 0.5 重量份的二亞磷酸酯化合物、0.001 至 0.5 重量份的脂環狀環氧基化合物、和 0.01 至 1 重量份之經改質的聚矽氧。

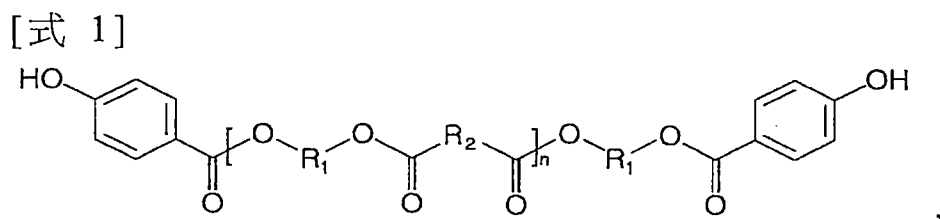
[0047] 該二亞磷酸酯化合物是，例如，雙(2,4-二異丙苯基)季戊四醇二亞磷酸酯。特別的例子中，該二亞磷酸酯化合物是 Doverphos S-9228PC，其以質量計，殘餘鈉成份的含量是 1ppm 或更低且其由 Dover Chemical 生產。

此情況中，於高溫模製時，提供優良的熱安定性和極佳的透光性、亮度和耐候性。

[0048] 該脂環狀環氧基化合物可為，例如，3,4-環氧基環己烯基甲基-3',4'-環氧基環己烯羧酸酯、1,2-環氧基-4-(2-氧呋基)環己烷和 2,2-雙(羥甲基)-1-丁醇之複合物，或其混合物。特定例子中，該脂環狀環氧基化合物可為 Daicel Chemical Industries 生產的 2021P、EHPE3150 或 EHPE3150CE。

[0049] 經改質的聚矽氧是，例如，含有官能基之經改質的聚矽氧化合物，其藉由將甲氧基、乙烯基、和苯基中之至少一種基團引至聚矽氧化合物中而製得。較佳地，該經改質的聚矽氧係具有苯基、甲氧基、和乙烯基的有機聚矽氧烷。特別的例子中，經改質的聚矽氧可為 Shin-Etsu Chemical Industry Co., Ltd.生產的 KR511。此情況中，模製時的熱安定性獲改良。

[0050] 本申請案之製造該共聚碳酸酯樹脂之方法包括界面聚合以雙酚為基礎的單體，以下式 1 所示共聚單體和碳酸酯先質的步驟：



其中 R_1 和 R_2 各自獨立地為 C_1 至 C_{10} 伸烷基，

n 是 1 至 50 的整數。

[0051] 例如， R_1 和 R_2 各自獨立地為 C_2 至 C_6 伸烷基或 C_3 至 C_5 伸烷基。在此範圍內，展現優良的耐化學品腐蝕性和耐磨性。

[0052] n 是，例如，5 至 40 的整數或 10 至 30 的整數。在此範圍內，展現優良的耐化學品腐蝕性和耐磨性。

[0053] 界面聚合可以，例如，於大氣壓和低溫進行且易控制分子量。

[0054] 例如，酸黏合劑、有機溶劑、和反應加速劑中之一或多者可另含於界面聚合中。

[0055] 界面聚合可包括，例如，在預聚反應之後餵入偶合劑，及之後再聚合的步驟。此情況中，可得到具高分子量的共聚碳酸酯樹脂。

[0056] 未特定限制界面聚合中所用的其他材料，只要其可用於聚碳酸酯的聚合反應即可。此外，可視所須地控制材料的用量。

[0057] 酸黏合劑可為，例如，鹼金屬氫氧化物(如氫氧化鈉或氫氧化鉀)或胺化合物(如吡啶)。

[0058] 未特定限制有機溶劑，只要其可用於一般的聚碳酸酯聚合反應即可。有機溶劑可為，例如，鹵化的烴，如二氯甲烷或氯苯。

[0059] 為有助於界面聚合，例如，界面聚合中可另含括反應加速劑，如三級胺化合物(如三乙胺、四正丁基溴化銨、或四正丁基溴化鎘)、四級銨化合物、或四級鎘

化合物之類。

[0060] 界面聚合的反應溫度是，例如，0 至 40℃。其反應時間是，例如，10 分鐘至 5 小時。反應期間內的較佳 pH 是，例如，9 或更高或 11 或更高。

[0061] 例如，分子量調整劑可以另含於界面聚合中。分子量調整劑之添加可於聚合反應引發之前、之時、或之後進行。

[0062] 本申請案之模製物件包括本申請案之共聚碳酸酯樹脂。

[0063] 該模製物件可為，例如，射出模製物件。

[0064] 該模製物件可以另包括，例如，選自由以下所組成之群組中之一或多者：抗氧化劑、熱安定劑、光安定劑、塑化劑、抗靜電劑、成核劑、阻燃劑、潤滑劑、衝擊修飾劑、螢光亮光劑、紫外線吸收劑、顏料、和染料。

[0065] 製造模製物件之方法可以另包括，例如，藉混合機使本申請案之共聚碳酸酯樹脂與添加劑(如抗氧化劑)均勻混合及之後藉壓出機壓出模製所得混合物以製成粒，之後乾燥該粒及藉射出模具射出經乾燥的粒。

[0066] 現將參照以下較佳實例，更詳細地描述本發明。這些實例僅用於說明之目的。可在本申請案之範圍和技術精神內作出關於此技術者顯見的各種變化和修飾。顯然此變化和修飾含括於所附申請專利範圍中。

[0067]

[實例]

[0068]

實例 1

[0069]

<經改質的聚(伸烷基二羧酸酯)共聚單體之製備>

[0070] 4-羥基苯甲酸經具有 2,000 的平均 $M_n(n=10)$ 之聚(1,4-伸丁基己二酸酯)加以酯化以製備經 4-羥基苯甲酸改質的聚(伸丁基己二酸酯)。

[0071] 藉 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 研究所製得之經 4-羥基苯甲酸改質的聚(伸丁基己二酸酯)的結構。

[0072]

<共聚碳酸酯樹脂之製備>

[0073] 2044 g 的水、140 g 的 NaOH、225.04g(對應於 97 重量%)的雙酚 A(BPA)餵入聚合反應器並在 N_2 氣氛下混合和溶化。4.6 g 的對-三級丁基酚(PTBP)和 6.96 g(對應於 3 重量%)先前製得之經 4-羥基苯甲酸改質的聚(伸丁基己二酸酯)溶於二氯甲苯(MC)中且之後餵入聚合反應器中。之後，128 g 的三光氣(TPG)溶於 MC 及之後在維持於 pH 11 或更高的同時以一小時餵入反應器中。10 分鐘之後，46 g 的三乙胺(TEA)餵至反應器中並使其進行偶合反應。共 1 小時 20 分鐘的偶合反應之後，pH 降至 4 以移除 TEA。以蒸餾水清洗三次。所製得的聚合物的 pH 調整至 6 至 7 的中性 pH。所得聚合物在甲醇和己烷之混合物中再沉澱。所得產物於 $120^\circ C$ 乾燥，藉此得到最終的共聚碳酸酯樹脂。

[0074] 藉 GPC，使用 PC 標準品，測定所得共聚碳酸酯樹脂的分子量。結果測得該共聚碳酸酯樹脂的重量平均分子量是 29,700 g/mol。

[0075]

<射出模製試樣之製備>

[0076] 0.050 重量份的參(2,4-二-三級丁基苯基)亞磷酸酯、0.010 重量份的十八烷基-3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯、和 0.030 重量份的四硬脂酸季戊四醇酯加至 100 重量份製得的共聚碳酸酯樹脂中，之後藉接上抽氣設備的 HAAK Mini CTW 將彼加以粒化。之後，於 300℃ 的筒身溫度和 120℃ 的模製溫度，藉 HAAK Minijet 射出模製機及使用 Izod 試樣和盤(高 1.5 mm，直徑 40 mm)射出模製而製得 Haze 試樣。

[0077]

實例 2

[0078] 以與實例 1 相同的方式自彼製得共聚碳酸酯和試樣，但實例 1 之共聚單體的用量是 11.6 g(對應於 5 重量%)和雙酚 A 的用量是 220.4 g(對應於 95 重量%)。

[0079] 藉 GPC，使用 PC 標準品，測定所得共聚碳酸酯樹脂的分子量。結果測得重量平均分子量是 29,800 g/mol。

[0080]

實例 3

[0081] 以與實例 1 相同的方式自彼製得共聚碳酸酯

和試樣，但實例 1 之共聚單體的用量是 23.2 g(對應於 10 重量%)和雙酚的用量是 208.8 g(對應於 90 重量%)。

[0082] 藉 GPC，使用 PC 標準品，測定所得共聚碳酸酯樹脂的分子量。結果測得重量平均分子量是 29,600 g/mol。

[0083]

比較例 1

[0084] 以與實例 1 相同的方式製備聚碳酸酯和自彼製得的試樣，但未使用實例 1 的共聚單體。

[0085] 藉 GPC，使用 PC 標準品，測定所得共聚碳酸酯樹脂的分子量。結果測得重量平均分子量是 29,700 g/mol。

[0086]

比較例 2

[0087] 以與實例 1 相同的方式製備聚碳酸酯和自彼製得的試樣，但實例 1 的共聚單體的用量是 46.4g(對應於 20 重量%)，雙酚 A 用量是 185.6 g(對應於 80 重量%)。

[0088] 藉 GPC，使用 PC 標準品，測定所得共聚碳酸酯樹脂的分子量。結果測得重量平均分子量是 29,900 g/mol。

[0089]

[實驗例]

[0090] 根據以下方法，測定根據實例 1 至 3 和比較例 1 至 2 製得之射出模製試樣的性質。結果彙整於以下的

表 1。

* 耐化學品腐蝕性：根據 ASTM D543，與溶劑接觸 168 小時之後，測定減低重量(評估標準：◎-極佳(減少 1 至 3 重量%)，○-佳(減少 3 至 10 重量%)，和△-欠佳(減少 10 重量%或更多)。HCl 濃度是 20%，NaOH 濃度是 1%。

* 耐磨性：根據 ASTM D3363 測定。

* 衝擊強度(J/m)：根據 ASTM D256(1/8 inch，Notched Izod)於 23℃ 測定。

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

【表 1】

		實例			比較例	
		1	2	3	1	2
共聚單體	重量%	3	5	10	X	20
耐化學品腐蝕性 (溶劑)	HCl	○	○	○	△	◎
	NaOH		○	○	△	○
	MeOH	○	○	◎	△	◎
	甲苯	△	○	○	△	○
耐磨性		1 B	1 B	HB	2B	HB
衝擊強度	j/m	870	870	860	880	600

[0091] 如表 1 所示者，證實相較於比較例 1 之慣用的共聚碳酸酯樹脂或比較例 2 之使用大量式 1 所示共聚單

體的共聚碳酸酯樹脂，本申請案之共聚碳酸酯樹脂(實例 1 至 3)展現改良的耐化學品腐蝕性和耐磨性且未降低衝擊強度。

[0092]

對照例 1 至 3

[0093] 證實當包括根據實例 1 得到之經 4-羥基苯甲酸改質的聚(伸丁基己二酸酯)之反應混合物經後處理，二氯甲烷作為有機層溶劑或稀釋劑，經 4-羥基苯甲酸改質的聚(伸丁基己二酸酯)共聚單體(其進行過使用 3.5 質量%的含水磷酸溶液萃取雜質的程序或使用以氧化矽氧化鎂為基礎的吸附劑(MIZUSAWA INDUSTRIAL CHEMICALS, Ltd. 生產 Mizukalife F-2G)吸附的程序)，以與實例 1 至 3 相同的方式，用於製備共聚碳酸酯樹脂時，最終製得的試樣的黃色指數的變化程度(ΔYI)顯著降低。

[0094]

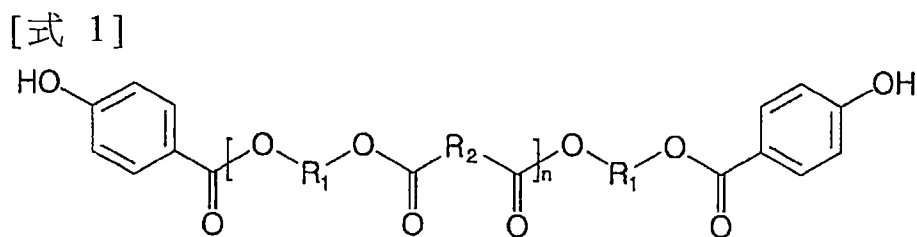
對照例 4 至 6

[0095] 已經證實，當 100 重量份根據實例 1 得到的共聚碳酸酯樹脂、0.02 重量份的雙(2,4-異丙苯基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯(Dover Chemical Corporation 生產的 Doverphos S-9228PC)、0.02 重量份的 3,4-環氧基環己烯基甲基-3',4'-環氧基環己烯羧酸酯(Daicel Chemical Industries, Ltd 生產的 2021P)、和 0.1 重量份具有苯基、甲氧基和乙烯基的有機聚矽氧烷(Shin-Etsu Chemical Industry Co., Ltd.生產的 KR511)根據實例 1 的<射出模製

試樣之製造>段落中所用的方法射出模製以製造用於測定性質的試樣時，所製得的試樣接受嚴苛的耐濕氣和熱試驗(其中使得試樣在 85℃ 和 95%RH 濕度的模製條件下靜置 500 小時)，褪色低且未形成裂紋。

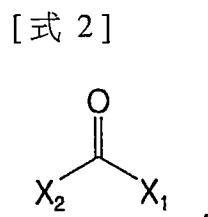
申請專利範圍

1. 一種共聚碳酸酯樹脂，其中該共聚碳酸酯樹脂係藉由使以雙酚為基礎的單體、以下式 1 所示共聚單體、和碳酸酯先質聚合而製得，基於該以雙酚為基礎的單體和該共聚單體總重計，該以雙酚為基礎的單體的量是 81 至 99.9 重量%且該共聚單體的量是 0.1 至 19 重量%；基於 100 重量份之該以雙酚為基礎的單體和該共聚單體總重，該碳酸酯先質的量是 10 至 150 重量份：



R_1 和 R_2 各自獨立地為 C_1 至 C_{10} 伸烷基， n 是 1 至 50 的整數，

其中該碳酸酯先質係以下式 2 所示化合物：



其中 X_1 、 X_2 各自獨立地為鹵素、鹵烷基、鹵環烷基、鹵芳基、烷氧基、或鹵烷氧基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之共聚碳酸酯樹脂，其中

相對於 100 重量份該以雙酚為基礎的單體和該共聚單體總重，該碳酸酯先質含量為 30 至 100 重量份。

3. 如申請專利範圍第 1 項之共聚碳酸酯樹脂，其中該以雙酚為基礎的單體係選自由以下所組成之群組中之一或多者：雙(4-羥基苯基)甲烷、雙(4-羥基苯基)醚、雙(4-羥基苯基)砒、雙(4-羥基苯基)亞砒、雙(4-羥基苯基)硫醚、雙(4-羥基苯基)酮、1,1-雙(4-羥基苯基)乙烷、2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷(雙酚 A)、2,2-雙(4-羥基苯基)丁烷、1,1-雙(4-羥基苯基)環己烷(雙酚 Z)、2,2-雙(4-羥基-3,5-二溴苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二氯苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-溴苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-氯苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)丙烷、1,1-雙(4-羥基苯基)-1-苯基乙烷、雙(4-羥基苯基)二苯基甲烷、和 α,ω -雙[3-(鄰-羥基苯基)丙基]聚二甲基矽氧烷。

4. 如申請專利範圍第 1 項之共聚碳酸酯樹脂，其中該共聚碳酸酯另包含分子量調整劑。

5. 如申請專利範圍第 4 項之共聚碳酸酯樹脂，其中該分子量調整劑是單烷基酚。

6. 如申請專利範圍第 4 項之共聚碳酸酯樹脂，其中相對於 100 重量份該以雙酚為基礎的單體和該共聚單體總重，該分子量調整劑的量是 0.1 至 10 重量份。

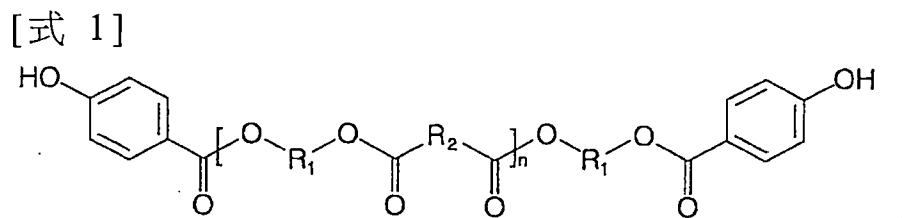
7. 如申請專利範圍第 1 項之共聚碳酸酯樹脂，其中該共聚碳酸酯樹脂的重量平均分子量是 10,000 至 50,000

g/mol。

8. 如申請專利範圍第 1 項之共聚碳酸酯樹脂，其中根據 ASTM D543，該共聚碳酸酯樹脂與 20 重量%的 HCl 水溶液接觸 168 小時之後的減低重量為 10 重量%或更低。

9. 如申請專利範圍第 1 項之共聚碳酸酯樹脂，其中根據 ASTM D3363，該共聚碳酸酯樹脂的耐磨性是 1 B 或更高。

10. 一種製造共聚碳酸酯樹脂之方法，該方法包含界面聚合以雙酚為基礎的單體，以下式 1 所示共聚單體和碳酸酯先質的步驟：

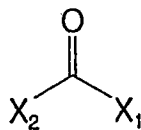


其中 R_1 和 R_2 各自獨立地為 C_1 至 C_{10} 伸烷基， n 是 1 至 50 的整數，

其中，基於該以雙酚為基礎的單體和該共聚單體總重計，該以雙酚為基礎的單體的量是 81 至 99.9 重量%且該共聚單體的量是 0.1 至 19 重量%；基於 100 重量份之該以雙酚為基礎的單體和該共聚單體總重，該碳酸酯先質的量是 10 至 150 重量份，

其中該碳酸酯先質係以下式 2 所示化合物：

[式 2]



其中 X_1 、 X_2 各自獨立地為鹵素、鹵烷基、鹵環烷基、鹵芳基、烷氧基、或鹵烷氧基。

11. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中，在界面聚合中，另包含分子量調整劑。

12. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中，在界面聚合中，另包含酸黏合劑、有機溶劑、和反應加速劑中之一或多者。

13. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中，以質量計，式 1 所示共聚單體中的錫含量是 10 ppm 或更低(以元素計)。

14. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中以質量計，式 1 所示共聚單體中的羥基苯甲酸含量是 500 ppm 或更低。

15. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中式 1 所示共聚單體中的羥基苯甲酸烷酯含量是 1.0 質量%或更低。

16. 一種共聚碳酸酯樹脂組成物，包含 100 重量份之申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之共聚碳酸酯樹脂、0.005 至 0.5 重量份的二亞磷酸酯化合物、0.001 至 0.5 重量份的脂環狀環氧基化合物和 0.01 至 1 重量份經改質的

聚矽氧。

17. 如申請專利範圍第 16 項之共聚碳酸酯樹脂組成物，其中該二亞磷酸酯化合物係雙(2,4-二異丙苯基)季戊四醇二亞磷酸酯。

18. 一種模製物件，包含如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之共聚碳酸酯樹脂。

19. 如申請專利範圍第 18 項之模製物件，其中該模製物件係射出模製物件。