



(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 I709596 B

(45) 公告日：中華民國 109 (2020) 年 11 月 11 日

(21) 申請案號：106135657

(22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 10 月 18 日

(51) Int. Cl. : C08G77/24 (2006.01)

C08G77/04 (2006.01)

C08G64/04 (2006.01)

C08L69/00 (2006.01)

(30) 優先權：2016/10/20 南韓

10-2016-0136729

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

南韓

(72) 發明人：朴正濬 PARK, JUNG JUN (KR)；黃英榮 HWANG, YOUNG YOUNG (KR)；洪武鎬 HONG, MOO HO (KR)；潘亨旻 BAHN, HYONG MIN (KR)；李琪載 LEE, KI JAE (KR)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

CN 105899575A

審查人員：黃晟峰

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：2 共 29 頁

(54) 名稱

共聚碳酸酯及含彼的組成物

(57) 摘要

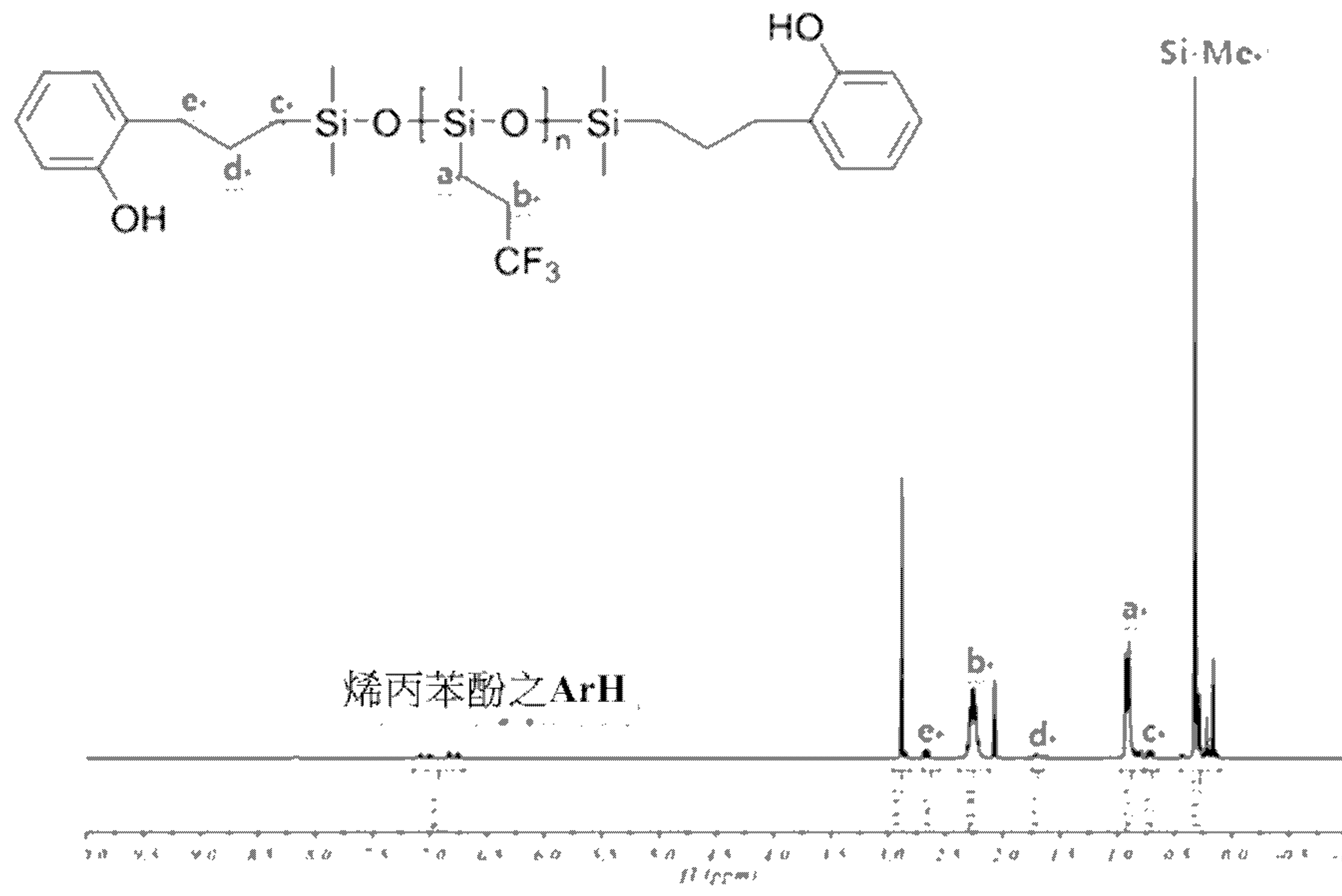
本發明揭示係關於同時具有經改良之低溫耐衝擊強度及 YI (黃色指數) 的共聚碳酸酯，以及含彼之組成物。

The present disclosure relates to a copolycarbonate having improved impact strength at low temperature and YI (Yellow Index) simultaneously, and a composition including the same.

指定代表圖：

圖 1

Si-F-PDMS .





I709596

【發明摘要】

【中文發明名稱】

共聚碳酸酯及含彼的組成物

【英文發明名稱】

Copolycarbonate and composition comprising the same

【中文】

本發明揭示係關於同時具有經改良之低溫耐衝擊強度及 YI (黃色指數) 的共聚碳酸酯，以及含彼之組成物。

【英文】

The present disclosure relates to a copolycarbonate having improved impact strength at low temperature and YI (Yellow Index) simultaneously, and a composition including the same.

【指定代表圖】第(1)圖。

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

共聚碳酸酯及含彼的組成物

【英文發明名稱】

Copolycarbonate and composition comprising the same

【技術領域】

[相關申請案交互參考]

[0001] 本申請案主張2016年10月20日向韓國智慧財產局(Korean Intellectual Property Office)提出申請之韓國專利申請案10-2016-0136729號的權益，該案揭示係以全文引用方式併入本文中。

[0002] 本發明揭示係關於同時具有經改良之低溫耐衝擊強度及YI(黃色指數)的共聚碳酸酯，以及含彼之組成物。

【先前技術】

[0003] 聚碳酸酯樹脂係藉由芳族二醇(諸如雙酚A)與碳酸酯前驅物(諸如光氣)之縮聚作用製備，且具有優異耐衝擊強度、尺寸穩定性及透明度。因此，聚碳酸酯樹脂應用在廣泛用途，諸如電器產品及電子產品之外部材料、汽車零件、建築材料、及光學組件等。

[0004] 近來，為了將此等聚碳酸酯樹脂應用於更多

不同領域，已進行許多研究藉由將二或多種具有彼此不同之結構的芳族二醇化合物共聚合並將具有不同結構之單元引入該聚碳酸酯之主鏈以獲得所希望物理性質。

[0005] 尤其是，已進行將聚矽氧烷結構引入聚碳酸酯之主鏈的研究，但大部分該等技術具有生產成本高，以及當耐衝擊強度(特別是低溫耐衝擊強度)提高時其他性質(諸如 YI (黃色指數))變差的缺點。

[0006] 因此，本發明人已藉由解決上述缺點而研究同時具有經改良之低溫耐衝擊強度及 YI (黃色指數)的共聚碳酸酯樹脂，並且發現如下述在聚碳酸酯之主鏈中引入特殊聚矽氧烷結構的共聚碳酸酯可以符合上述條件，從而完成本發明。

【發明內容】

[0007] 本發明目的係提供同時具有經改良之低溫耐衝擊強度及 YI (黃色指數)的共聚碳酸酯。

[0008] 本發明另一目的係提供包含該共聚碳酸酯之組成物。

[0009] 為了獲致上述目的，本發明提供包含以芳族聚碳酸酯為底的第一重複單元、具有至少一個矽氧烷鍵之以芳族聚碳酸酯為底的第二重複單元、及具有至少一個含有經氟取代的 C₁₋₁₅ 烷基之矽氧烷鍵的以芳族聚碳酸酯為底的第三重複單元，

其中該共聚碳酸酯具有根據 ASTM D1925 為 1 至 3.9 之

YI (黃色指數)，及具有 700 至 1000 J/m 之低溫耐衝擊強度，其係根據 ASTM D256 (1/8 英寸，凹口艾氏衝擊試驗) 在 -30°C 下測量。

[0010] 較佳的，YI (黃色指數) 為 1 或更高、1.5 或更高、2 或更高、2.2 或更高、2.3 或更高、或 2.5 或更高，且為 3.9 或更低、3.8 或更低、或 3.7 或更低。

[0011] 較佳的，低溫耐衝擊強度 (J/m) 為 700 或更高、710 或更高、720 或更高、730 或更高、740 或更高、或 750 或更高。此外，由於較高之低溫耐衝擊強度評估為更佳，故無特定上限。然而，上限可為例如 970 或更低、960 或更低、或 950 或更低。

[0012] 較佳的，根據本發明之共聚碳酸酯具有 800 至 1100 J/m 之室溫耐衝擊強度，其係根據 ASTM D256 (1/8 英寸，凹口艾氏衝擊試驗) 在 23°C 下測量。更佳的，室溫耐衝擊強度 (J/m) 為 810 或更高、820 或更高、830 或更高、840 或更高、或 850 或更高。此外，由於較高之室溫耐衝擊強度評估為更佳，故無特定上限。然而，上限可為例如 1050 或更低、1040 或更低、1030 或更低、1020 或更低、1010 或更低、1000 或更低、或 990 或更低。

[0013] 此外，該共聚碳酸酯之重量平均分子量 (g/mol) 為 1,000 至 100,000，較佳為 10,000 至 50,000，更佳為 20,000 至 40,000 及，又更佳為 25,000 至 35,000。

[0014] 該聚碳酸酯樹脂係藉由芳族二醇 (諸如雙酚 A) 與碳酸酯前驅物 (諸如光氣) 之縮聚作用製備，且其本身具

有優異機械性質，但視應用領域而定，其不必同時符合各種不同物理性質。特別是，該聚碳酸酯樹脂可藉由改變該聚碳酸酯樹脂的結構而改善特定物理性質。然而，在大部分情況下，當改善該等物理性質之一時，其他性質會變差。

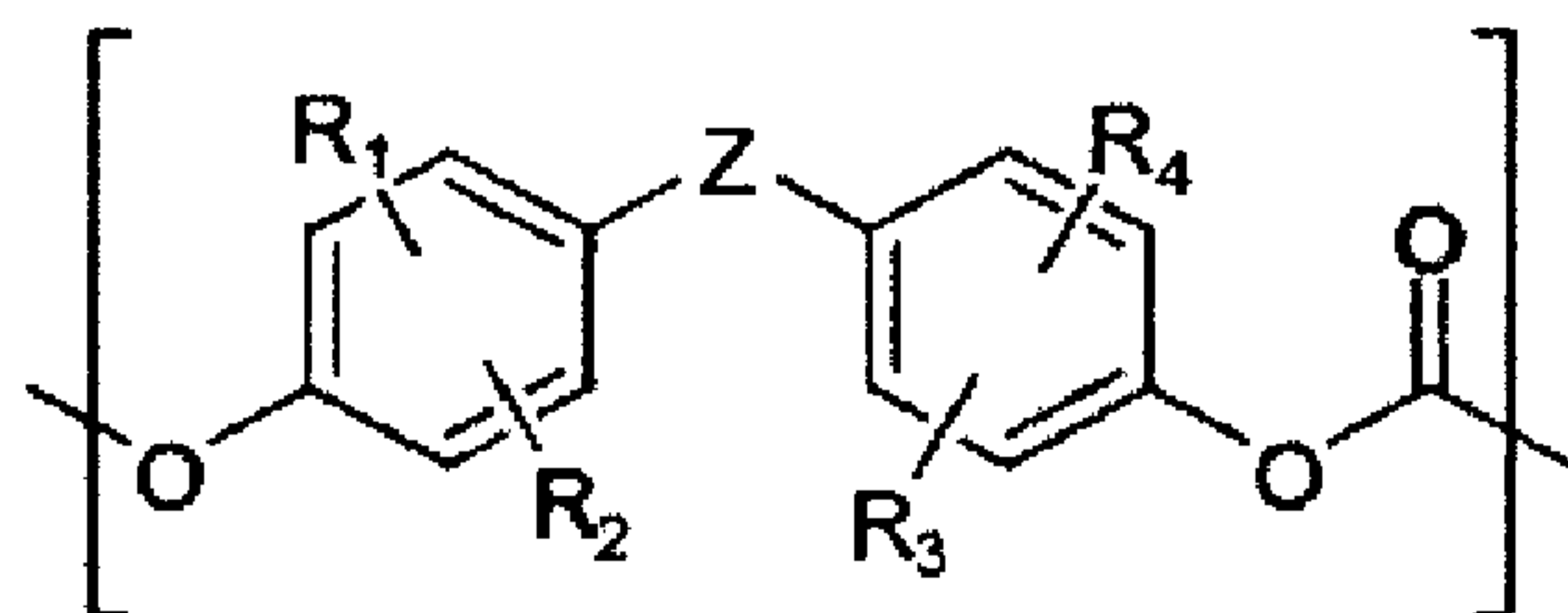
[0015] 因此，除了慣用聚碳酸酯結構之外，本發明還引入具有至少一個矽氧烷鍵之重複單元及具有至少一個含有經氟取代的 C₁₋₁₅ 烷基之矽氧烷鍵的重複單元以改善低溫耐衝擊強度及 YI (黃色指數)。藉由引入上述的第二及第三重複單元，可改善該聚碳酸酯之各種不同物理性質而不會使其他物理性質變差。

[0016] 下文，將更詳細描述根據本發明明具體實施態樣之共聚碳酸酯及包含彼之組成物。

第一重複單元

[0017] 以芳族聚碳酸酯為底的第一重複單元形成本發明之共聚碳酸酯樹脂的基本結構，且係藉由使芳族二醇化合物及碳酸酯前驅物反應而形成。該第一重複單元可以下示化學式 1 表示：

[化學式 1]



在化學式 1 中，

R_1 至 R_4 各自獨立地為氫、 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 烷氧基、或鹵素，及

Z 為未經取代或經苯基取代之 C_{1-10} 伸烷基、未經取代或經 C_{1-10} 烷基取代之 C_{3-15} 伸環烷基、 O 、 S 、 SO 、 SO_2 、或 CO 。

[0018] 在化學式 1 中，較佳的， R_1 至 R_4 各獨立地為氫、甲基、氨基、或溴基。

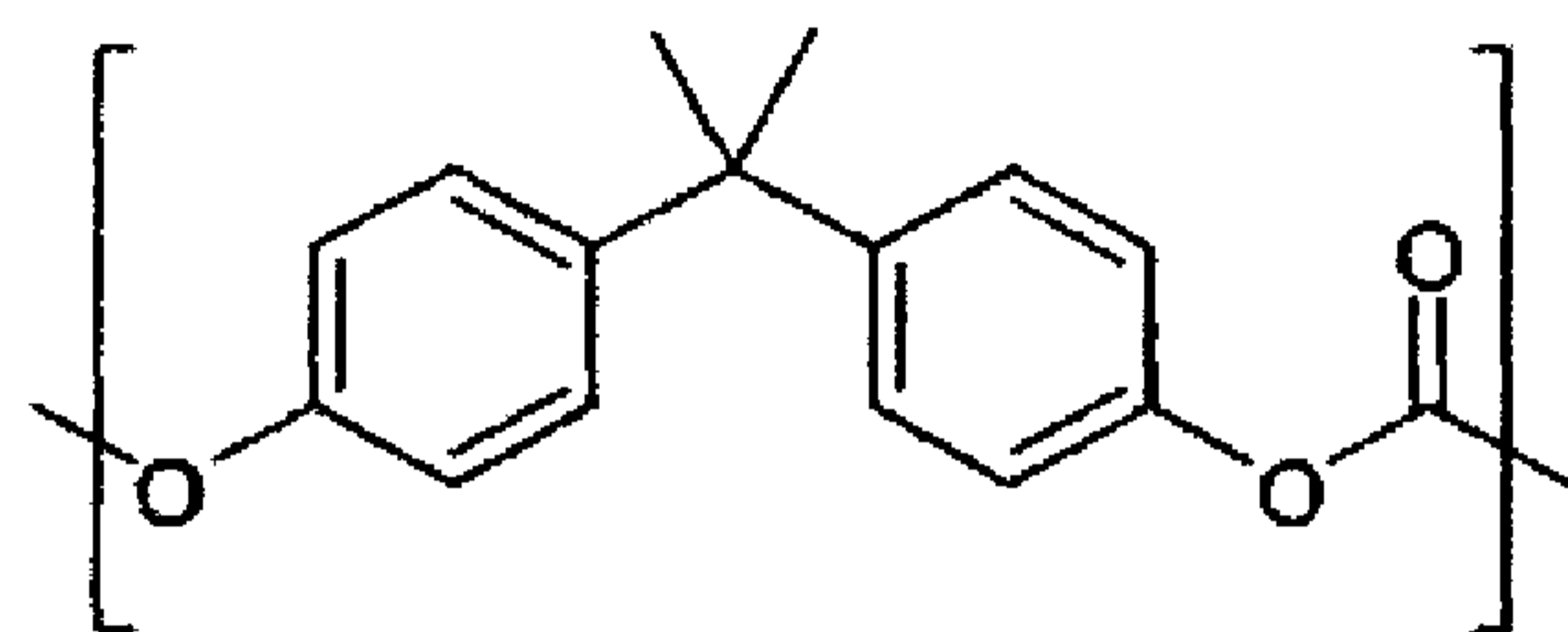
[0019] 又較佳的， Z 為未經取代或經苯基取代之直鏈或支鏈 C_{1-10} 伸烷基，更佳為亞甲基、乙烷-1,1-二基、丙烷-2,2-二基、丁烷-2,2-二基、1-苯基乙烷-1,1-二基、二苯亞甲基。另外，較佳的， Z 為環己烷-1,1-二基、 O 、 S 、 SO 、 SO_2 、或 CO 。

[0020] 較佳的，以化學式 1 表示之重複單元可衍生自一或多種選自由下列所組成之群組的芳族二醇化合物：雙(4-羥苯基)甲烷、雙(4-羥苯基)醚、雙(4-羥苯基)砜、雙(4-羥苯基)亞砜、雙(4-羥苯基)硫醚、雙(4-羥苯基)酮、1,1-雙(4-羥苯基)乙烷、雙酚 A、2,2-雙(4-羥苯基)丁烷、1,1-雙(4-羥苯基)環己烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二溴苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二氯苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-溴苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-氯苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-甲苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二甲苯基)丙烷、1,1-雙(4-羥苯基)-1-苯基乙烷、雙(4-羥苯基)二苯甲烷、及 α,ω -雙[3-(鄰羥苯基)丙基]聚二甲基矽氧烷。

[0021] 如本文所使用之「衍生自芳族二醇化合物」意指芳族二醇化合物之羥基與碳酸酯前驅物反應而形成以化學式1表示的重複單元。

[0022] 例如，當為芳族二醇化合物之雙酚A與為碳酸酯前驅物之三光氣聚合時，以化學式1表示之重複單元係以下示化學式1-1表示：

[化學式1-1]

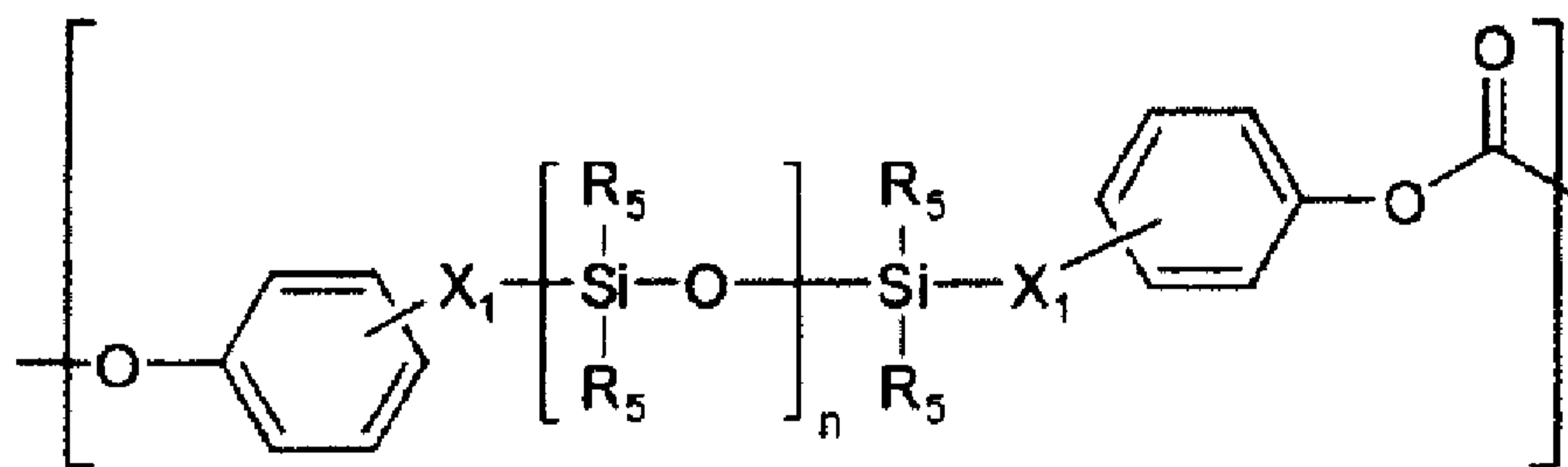


[0023] 本文所使用之碳酸酯前驅物可包含選自由下列所組成之群組中之一或多者：碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丁酯、碳酸二環己酯、碳酸二苯酯、碳酸二甲苯酯、碳酸雙(氯苯基)酯、碳酸二間甲苯酯、碳酸二萘酯、碳酸雙(二苯基)酯、光氣、三光氣、二光氣、溴光氣及雙鹵代甲酸酯。較佳的，可使用三光氣或光氣。

第二重複單元

[0024] 可將具有至少一個矽氧烷鍵之以芳族聚碳酸酯為底的第二重複單元引入共聚碳酸酯以改善各種不同物理性質。該第二重複單元可以下示化學式2表示：

[化學式 2]



在化學式 2 中，

X_1 各自獨立地為 C_{1-10} 伸烷基，

R_5 各自獨立地為氫；未經取代或經環氧乙烷基 (oxiranyl)、經環氧乙烷基取代之 C_{1-10} 烷氧基、或 C_{6-20} 芳基取代之 C_{1-15} 烷基；鹵素； C_{1-10} 烷氧基；烯丙基； C_{1-10} 鹵烷基；或 C_{6-20} 芳基，及

n 為 10 至 200 之整數。

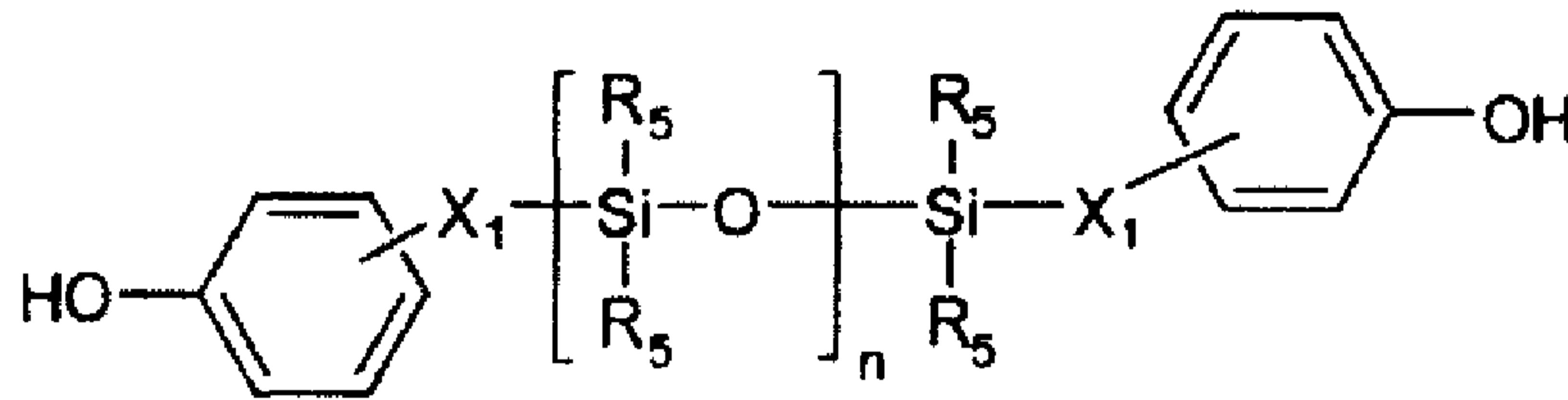
[0025] 在化學式 2 中， X_1 各自獨立地較佳為 C_{2-10} 伸烷基，更佳為 C_{2-4} 伸烷基，及最佳為丙烷-1,3-二基。

[0026] 而且，較佳的， R_5 各自獨立地為氫、甲基、乙基、丙基、3-苯丙基、2-苯丙基、3-(環氧乙烷基甲氧基)丙基、氟基、氯基、溴基、碘基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、烯丙基、2,2,2-三氟乙基、3,3,3-三氟丙基、苯基、或萘基。此外， R_5 各自獨立地較佳為 C_{1-10} 烷基，更佳為 C_{1-6} 烷基，更佳為 C_{1-3} 烷基，及最佳為甲基。

[0027] 較佳的， n 為 10 或更大、15 或更大、20 或更大、25 或更大、30 或更大、31 或更大、或 32 或更大，且為 50 或更小、45 或更小、40 或更小、39 或更小、38 或更小、或 37 或更小之整數。

[0028] 以化學式2表示之重複單元係衍生自以下示化學式2-1表示之矽氧烷化合物：

[化學式2-1]



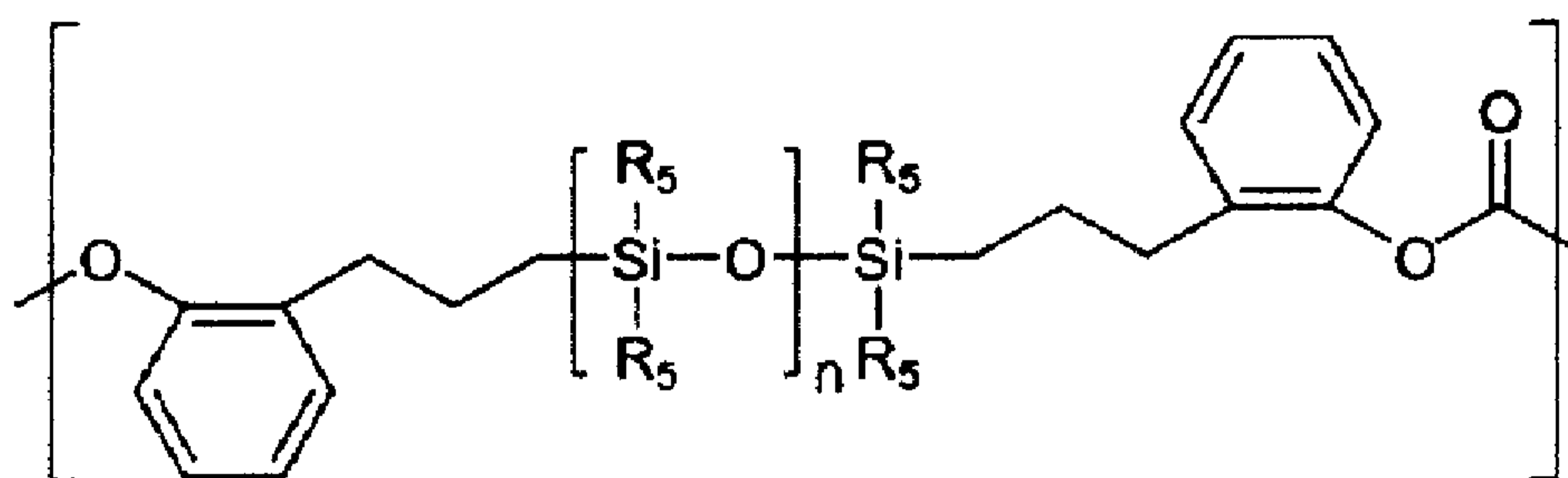
在化學式2-1，

X_1 、 R_5 及 n 係與前述定義相同。

[0029] 如本文所使用之「衍生自矽氧烷化合物」意指個別矽氧烷化合物之羥基與碳酸酯前驅物反應而形成以化學式2表示的重複單元。另外，可用於形成以化學式2表示之重複單元的碳酸酯前驅物與上述之可用於形成以化學式1表示之重複單元的碳酸酯前驅物相同。

[0030] 較佳的，以化學式2表示之重複單元係以下示化學式2-2表示：

[化學式2-2]

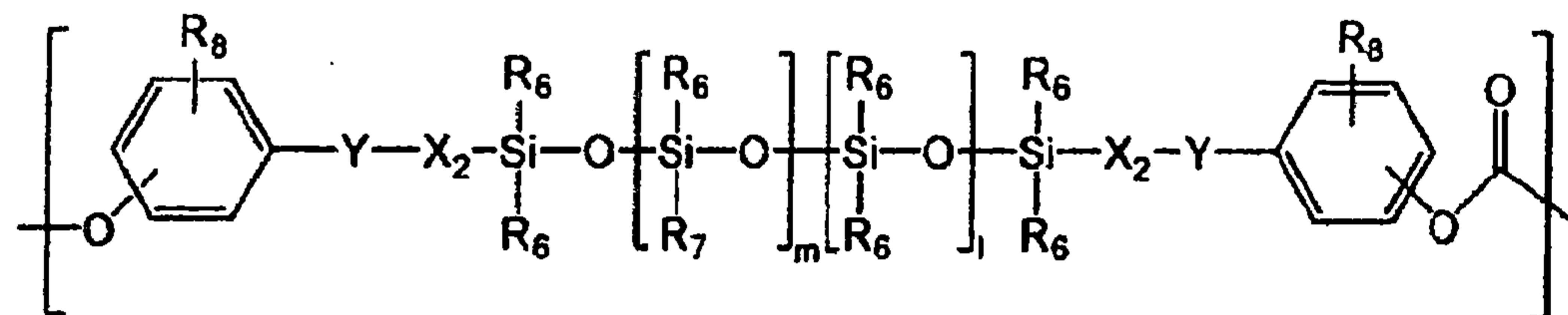


在化學式2-2中， R_5 及 n 係與前述定義相同。較佳的 R_5 為甲基。

第三重複單元

[0031] 可將具有至少一個含有經氟取代的 C₁₋₁₅ 烷基之矽氧烷鍵的以芳族聚碳酸酯為底的第三重複單元引入共聚碳酸酯以改善 YI。該第三重複單元可以下示化學式 3 表示：

[化學式 3]



在化學式 3 中，

X₂各自獨立地為 C₁₋₁₀ 伸烷基，

Y各自獨立地為單鍵或 COO，

R₆各自獨立地為氫；未經取代或經環氧乙烷基、經環氧乙烷基取代之 C₁₋₁₀ 烷氧基、或 C₆₋₂₀ 芳基取代之 C₁₋₁₅ 烷基；鹵素；C₁₋₁₀ 烷氧基；烯丙基；C₁₋₁₀ 鹵烷基；或 C₆₋₂₀ 芳基，

R₇為經一至三個氟基取代之 C₁₋₁₅ 烷基，

R₈各自獨立地為氫、C₁₋₁₀ 烷基、C₁₋₁₀ 烷氧基、C₆₋₂₀ 芳基、羥基、或鹵素，及

m及1各自獨立地為 1 至 200 之整數。

[0032] 在化學式 3 中，較佳的，R₆各自獨立地為氫、甲基、乙基、丙基、3-苯丙基、2-苯丙基、3-(環氧乙烷基甲氧基)丙基、氟基、氯基、溴基、碘基、甲氧基、乙氧

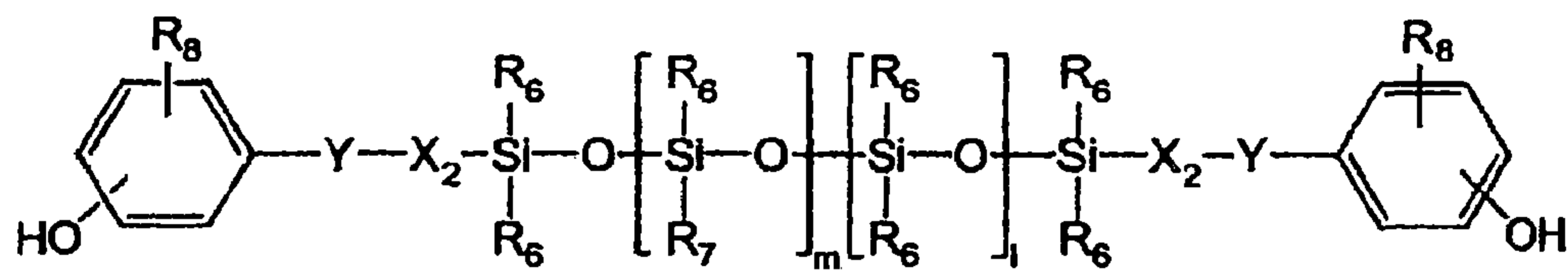
基、丙氧基、烯丙基、2,2,2-三氟乙基、3,3,3-三氟丙基、苯基、或萘基。此外， R_6 各自獨立地較佳為 C_{1-10} 烷基，更佳為 C_{1-6} 烷基，更佳為 C_{1-3} 烷基，及最佳為甲基。

[0033] 此外， R_7 較佳為 $-(CH_2)_pCH_qF_r$ ，其中 p 為 0 至 10 之整數， q 及 r 各自獨立地為 0 至 3 之整數，且 $q+r$ 為 3。

[0034] 較佳的， m 及 l 的總和為 30 或更大、35 或更大、40 或更大、45 或更大、46 或更大、47 或更大、或 48 或更大，且為 70 或更小、65 或更小、60 或更小、55 或更小、54 或更小、或 53 或更小之整數。

[0035] 以化學式 3 表示之重複單元係衍生自以下示化學式 3-1 表示之矽氧烷化合物：

[化學式 3-1]

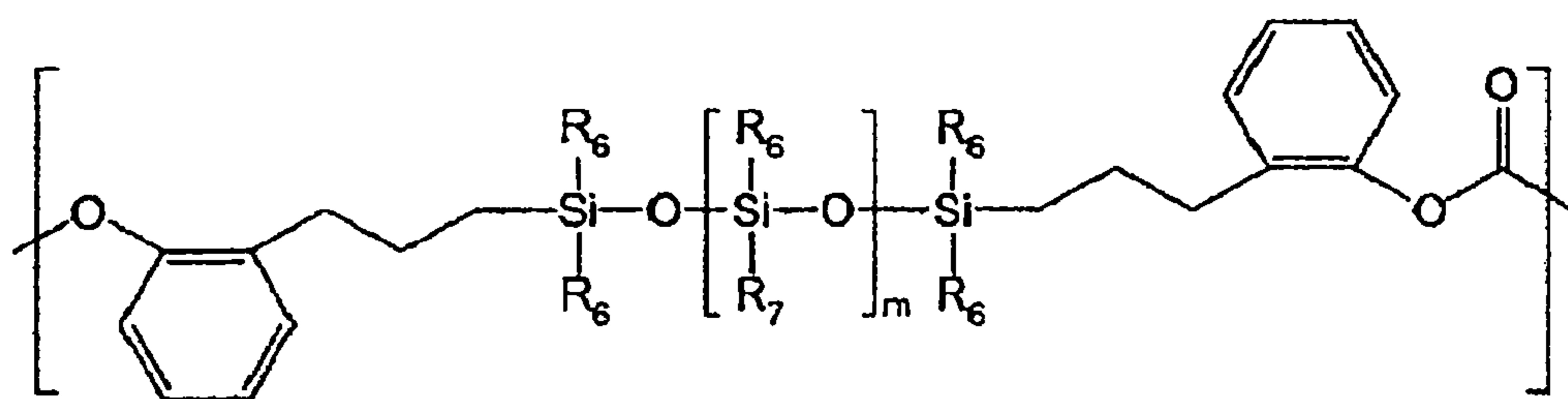


在化學式 3-1，

X_2 、 Y 、 R_6 至 R_8 、 m 及 l 係與前述定義相同。

[0036] 較佳的，以化學式 3 表示之重複單元係以下示化學式 3-2 表示：

[化學式 3-2]



在化學式 3-2，

R_6 至 R_7 、及 m 係與前述定義相同。較佳的， R_6 為甲基，且 R_7 為 $-(CH_2)_2CF_3$ 。

共聚碳酸酯

[0037] 根據本發明之共聚碳酸酯包含第一重複單元、第二重複單元、及第三重複單元，及較佳包含以化學式 1 表示之重複單元、以化學式 2 表示之重複單元、及以化學式 3 表示之重複單元。較佳的，該共聚碳酸酯為隨機共聚物。

[0038] 此外，該共聚碳酸酯之各種不同性質可藉由控制各重複單元的含量而同時改善。具有至少一個矽氧烷鍵之以芳族聚碳酸酯為底的第二重複單元與具有至少一個含有經氟取代的 C_{1-15} 烷基之矽氧烷鍵的以芳族聚碳酸酯為底的第三重複單元之間的重量比可為 99:1 至 1:99。較佳的，該重量比為 99:1 至 70:30，及更佳為 99:1 至 80:20。上述重複單元之重量比對應於矽氧烷化合物，例如以化學式 2-1 表示之矽氧烷化合物與化學式 3-1 表示之矽氧烷化合物的重量比。

[0039] 根據本發明之共聚碳酸酯可藉由包括將芳族二醇化合物、碳酸酯前驅物、及兩種矽氧烷化合物聚合的步驟之方法製備。

[0040] 該芳族二醇化合物、該碳酸酯前驅物、及該矽氧烷化合物係與前述相同。

[0041] 此外，聚合作用可藉由界面聚合法進行。在此情況下，具有該聚合反應可在大氣壓力及低溫下進行，以及容易控制分子量的優點。界面聚合作用較佳係在酸結合劑及有機溶劑的存在下進行。另外，界面聚合作用可包含例如預聚合，及隨後引入偶合劑，然後再次聚合。在此情況下，可獲得高分子量之共聚碳酸酯。

[0042] 界面聚合作用中所使用之材料無特別限制，只要其可用於聚碳酸酯之聚合即可，且其數量可視需要予以調整。

[0043] 例如，該酸結合劑可為鹼金屬氫氧化物，諸如氫氧化鈉或氫氧化鉀，或胺化合物，諸如吡啶。

[0044] 有機溶劑無特別限制，只要其為通常可用於聚碳酸酯之聚合的溶劑即可。例如，可使用鹵化烴，諸如二氯甲烷或氯苯。

[0045] 此外，可另外使用反應加速劑，例如三級胺化合物，諸如三乙胺、溴化四正丁銨及溴化四正丁鎘，四級銨化合物、或四級鎘化合物以加速界面聚合反應。

[0046] 反應溫度較佳為 0°C 至 40°C ，且反應時間較佳為10分鐘至5小時。此外，在界面聚合反應期間，pH較佳係維持在9或更高、或11或更高。

[0047] 此外，界面聚合作用可另外包含分子量修飾劑(molecular weight modifier)來進行。該分子量修飾劑可在聚合作用開始之前、在聚合作用開始期間、或在聚合作用開始之後添加。

[0048] 作為上述之分子量修飾劑，可使用單烷基酚。例如，分子量修飾劑可為選自由下列所組成之群組中的一或多者：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、及三十烷基酚。較佳的，其為對三級丁基酚，及在此情況下，控制分子量的效果大。

[0049] 該分子量修飾劑的包含量以100重量份之該芳族二元醇化合物計為例如0.01重量份或更多，0.1重量份或更多，或1重量份或更多，以及10重量份或更少，6重量份或更少，或5重量份或更少。在此範圍內，可獲得所需之分子量。

聚碳酸酯組成物

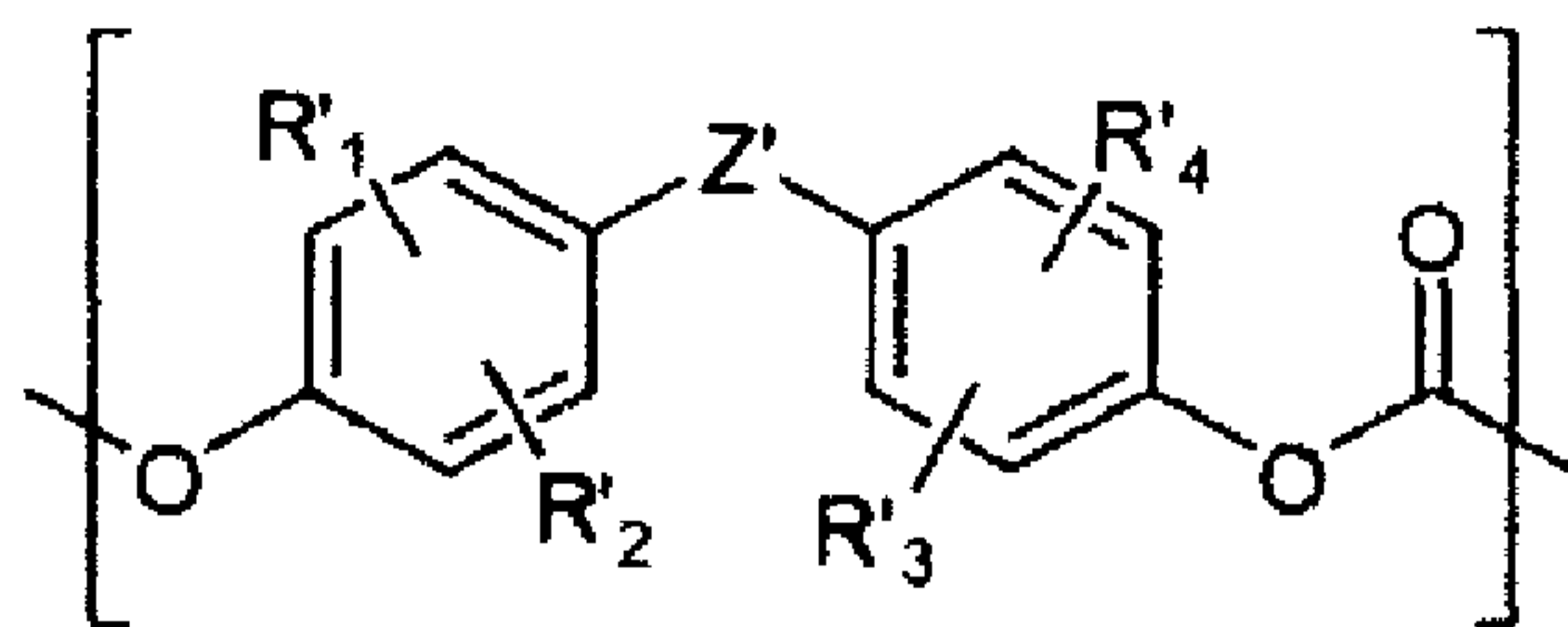
[0050] 此外，本發明提供包含前文提及之共聚碳酸酯及聚碳酸酯的聚碳酸酯組成物。

[0051] 共聚碳酸酯可單獨使用，但其可視需要與聚碳酸酯一起使用以控制該共聚碳酸酯的物理性質。

[0052] 上述聚碳酸酯與根據本發明之共聚碳酸酯的區別在於聚矽氧烷結構不引入在該聚碳酸酯的主鏈中。

[0053] 較佳的，上述聚碳酸酯包含以下示化學式4表示之重複單元：

[化學式 4]



在化學式 4 中，

R'_1 至 R'_4 各自獨立地為氫、 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 烷氧基、或鹵素，及

Z' 為未經取代或經苯基取代之 C_{1-10} 伸烷基、未經取代或經 C_{1-10} 烷基取代之 C_{3-15} 伸環烷基、 O 、 S 、 SO 、 SO_2 、或 CO 。

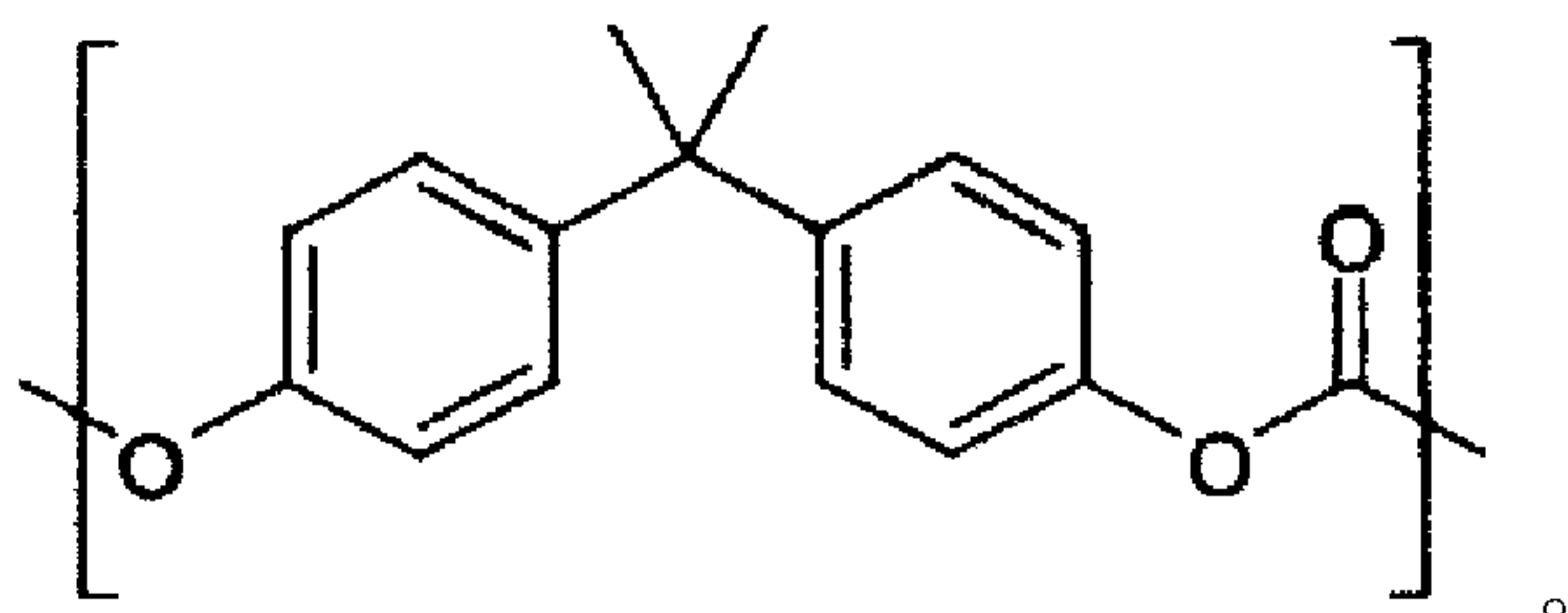
[0054] 此外，上述聚碳酸酯的重量平均分子量較佳為 1,000 至 100,000 g/mol，更佳為 10,000 至 35,000 g/mol。

[0055] 以化學式 4 表示之重複單元係藉由使芳族二醇化合物與碳酸酯前驅物反應而形成。本文中可使用之芳族二醇化合物及碳酸酯前驅物係與上述之以化學式 1 表示之重複單元相同。

[0056] 較佳的，化學式 4 中之 R'_1 至 R'_4 及 Z' 分別與前述化學式 1 中之 R_1 至 R_4 及 Z 相同。

[0057] 此外，較佳的，以化學式 4 表示之重複單元係以下示化學式 4-1 表示：

[化學式 4-1]



[0058] 此外，聚碳酸酯組成物可另外包含選自由下列所組成之群組中的一或多者：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、耐衝擊性強化劑、螢光增亮劑、紫外線吸收劑、顏料及染料。

[0059] 此外，本發明提供包含前文提及之聚碳酸酯組成物的物件。較佳的，該物件為射出成型物件。

[0060] 用於製備該物件之方法可包括下列步驟：使用混合機混合根據本發明之聚碳酸酯組成物與其他添加劑(若必要)、用擠出機將該混合物擠製成型以製造丸粒、乾燥該丸粒、然後使用射出成型機射出該經乾燥之丸粒。

[0061] 如上述，根據本發明之共聚碳酸酯可將特定聚矽氧烷結構引入聚碳酸酯的主鏈中，從而改善化學抗性同時維持該聚碳酸酯的優異物理性質。

【圖式簡單說明】

[0062] 圖 1 為製備例 2 中所製備之化合物的 ^1H NMR 圖表。

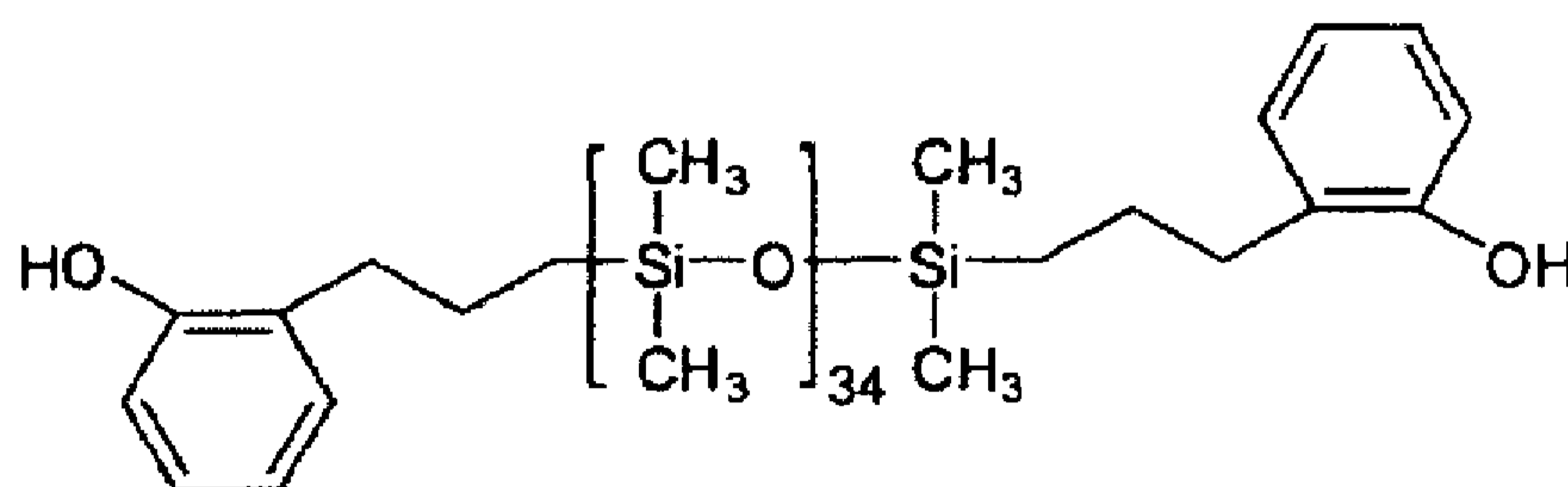
[0063] 圖 2 為製備例 1 中所製備之化合物的 ^1H NMR 圖

表(上圖)，及實施例1中使用彼所製備之共聚碳酸酯的¹H NMR圖表(下圖)。

【實施方式】

[0064] 茲參考以下實施例更詳細描述本發明。然而，以下實施例僅供說明目的，且不希望本發明受到以下實施例限制。

製備例1：AP-PDMS(n=34)

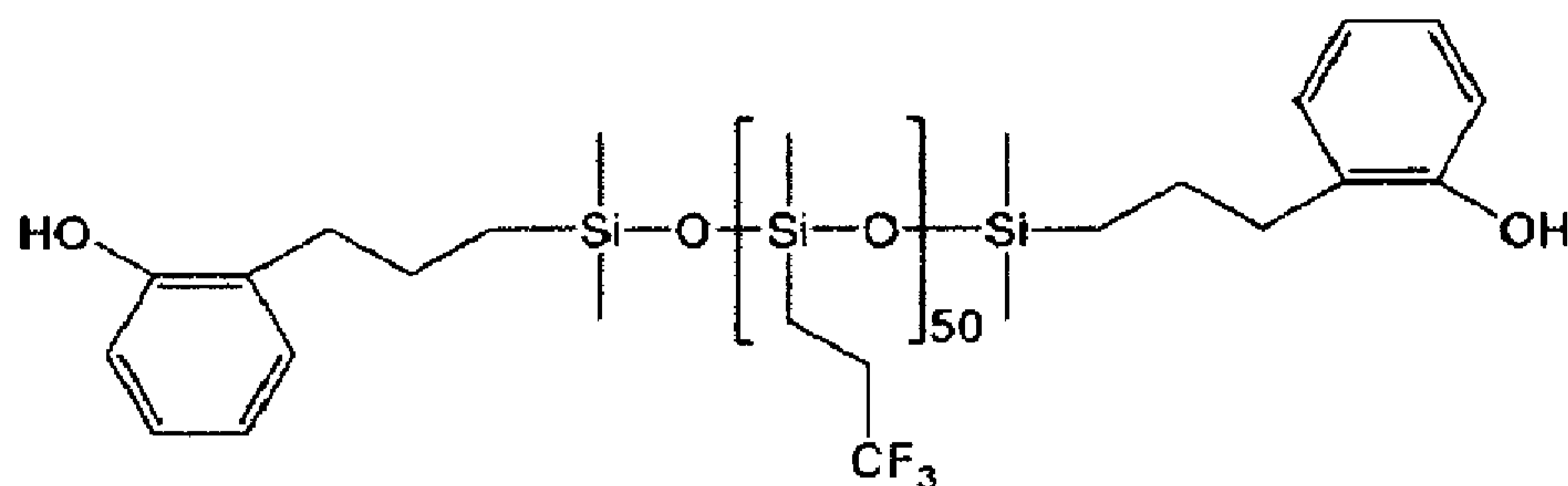


[0065] 將47.60 g (160 mmol)之八甲基環四矽氧烷與2.40 g (17.8 mmol)之四甲基二矽氧烷混合。然後將該混合物與相對於100重量份之八甲基環四矽氧烷為1重量份之酸性黏土(DC-A3)一起置於3L燒瓶中，並在60°C反應4小時。在該反應完成之後，用乙酸乙酯稀釋反應產物並使用矽藻土快速過濾。當經由¹H NMR確認時，如此製備之未改質聚有機矽氧烷的重複單元(n)為34。

[0066] 於所得之末端未改質的聚有機矽氧烷中，添加4.81 g (35.9 mmol)之2-烯丙基酚及0.01 g (50 ppm)之Karstedt氏鉑觸媒並在90°C反應3小時。在該反應完成之後，藉由在120°C及1 torr之條件下進行蒸發來移除未反應

的矽氧烷。如此製備之末端經改質的聚有機矽氧烷稱為 AP-PDMS ($n=34$)。AP-PDMS 為淺黃色油，及當經由 ^1H NMR 使用 Varian 500MHz 確認時，重複單元 (n) 為 34，且不需要進一步純化。

製備例 2：Si-F-PDMS ($m+l=50$)



[0067] 將總和為 35.70 g 之八甲基環四矽氧烷和聚(甲基-三氟丙基)二甲基矽氧烷與 2.40 g (17.8 mmol) 之四甲基二矽氧烷混合，並將該混合物與相對於 100 重量份之八甲基環四矽氧烷及聚(甲基-三氟丙基)二甲基矽氧烷為 1 重量份之酸性黏土 (DC-A3) 一起引入 3L 燒瓶，且在 60°C 反應 4 小時。在該反應完成之後，用乙酸乙酯稀釋反應產物並使用矽藻土快速過濾。當經由 ^1H NMR 確認時，如此製備之末端未改質的聚有機矽氧烷之重複單元 (m 及 l 的總和) 為 50。

[0068] 於所得之末端未改質的聚有機矽氧烷中添加 0.01 g (50 ppm) 之 Karstedt 氏鉑觸媒，並在 90°C 反應 1 小時。然後，於其中另外添加 4.81 g (35.9 mmol) 之 2-烯丙基酚並反應 3 小時。在該反應完成之後，藉由在 120°C 及 1 torr 之條件下進行蒸發來移除未反應的矽氧烷。以此方式，獲得液態淺黃色透明之末端經改質的聚有機矽氧烷。

[0069] 然後，將 1,000 mL (以氣相為基礎)之氯仿(CHCl_3)添加至可回流 2,000 mL 三頸燒瓶，並在維持氮氣氛的同時在室溫(20至 26°C)下溶解 7.1 g 之對酞醯氯 1 小時。然後，將 25 g 之三乙胺添加於其中並反應 1 小時。將 175 g 之末端經改質的聚有機矽氧烷添加於其中，並充分反應以製備藉由上式所表示的化合物，並藉由 ^1H NMR 確認。

實施例 1

[0070] 將 1784 g 之水、385 g 之 NaOH 及 232 g 之 BPA(雙酚 A)添加至聚合反應器，並在 N_2 氣氛下混合及溶解。將 4.3 g 之 PTBP (對三級丁基酚)、16.7 g 之製備例 1 中所製備的 AP-PDMS ($n=34$) 及 0.17 g 之 Si-F-PDMS ($m + 1=50$) (重量比為 99: 1) 溶解於 MC (二氯甲烷)，並添加於其中。之後，將 128 g 之 TPG (三光氣) 溶解於 MC 中，並在 pH 維持於 11 或更高的同時將此添加於其中以進行反應 1 小時。在 10 分鐘後，添加 46 g 之 TEA(三乙胺)於其中以進行偶合反應。在 1 小時又 20 分鐘之總反應時間之後，將 pH 降至 4 以移除 TEA，並以蒸餾水清洗三次以將所得聚合物之 pH 調整為中性的 6 至 7。以甲醇及己烷之混合溶液再沉澱所獲得之聚合物，然後在 120°C 乾燥以獲得最終共聚碳酸酯。

實施例 2

[0071] 以與實施例1相同方式製備共聚碳酸酯，惟使用16g之量的AP-PDMS，以及使用0.85g之量的Si-F-PDMS(重量比為95:5)。

實施例3

[0072] 以與實施例1相同方式製備共聚碳酸酯，惟使用15.2g之量的AP-PDMS，以及使用1.69g之量的Si-F-PDMS(重量比為90:10)。

實施例4

[0073] 以與實施例1相同方式製備共聚碳酸酯，惟使用14.3g之量的AP-PDMS，以及使用2.54g之量的Si-F-PDMS(重量比為85:15)。

實施例5

[0074] 以與實施例1相同方式製備共聚碳酸酯，惟使用15.2g之量的AP-PDMS，以及使用1.69g之量的Si-F-PDMS(重量比為90:10)。然後，上述共聚碳酸酯及分子量為約29,000的一般PC(對照例1)係以重量比為8:2混合。

對照例1

[0075] 將1784 g之水、385 g之NaOH及232 g之BPA(雙酚A)添加至聚合反應器，並在N₂氣氛下混合及溶解。將4.86 g之PTBP(對三級丁基酚)溶解於MC(二氯甲

烷)，且添加於其中。之後，將128 g之TPG（三光氣）溶解於MC中，並在pH維持於11或更高的同時將此添加於其中以進行反應1小時。在10分鐘後，添加46 g之TEA（三乙胺）於其中以進行偶合反應。在1小時又20分鐘之總反應時間之後，將pH降至4以移除TEA，並以蒸餾水清洗三次以將所得聚合物之pH調整為中性的6至7。以甲醇及己烷之混合溶液再沉澱所獲得之聚合物，然後在120°C乾燥以獲得最終共聚碳酸酯。

對照例2

[0076] 將1784 g之水、385 g之NaOH及232 g之BPA（雙酚A）添加至聚合反應器，並在N₂氣氛下混合及溶解。將4.3 g之PTBP（對三級丁基酚）及16.9 g之製備例1中所製備的AP-PDMS（n=34）溶解於MC（二氯甲烷），且添加於其中。之後，將128 g之TPG（三光氣）溶解於MC中，並在pH維持於11或更高的同時將此添加於其中以進行反應1小時。在10分鐘後，添加46 g之TEA（三乙胺）於其中以進行偶合反應。在1小時又20分鐘之總反應時間之後，將pH降至4以移除TEA，並以蒸餾水清洗三次以將所得聚合物之pH調整為中性的6至7。以甲醇及己烷之混合溶液再沉澱所獲得之聚合物，然後在120°C乾燥以獲得最終共聚碳酸酯。

實驗例

[0077] 以下示方法測量各性質。該等結果示於下表 1。

1) 重量平均分子量(Mw)：藉由 GPC 採用 PS 標準使用 Agilent 1200 系列測量。

2) 室溫及低溫耐衝擊強度：根據 ASTM D256 (1/8 英寸，凹口艾氏衝擊試驗)在室溫及 -30°C 下測量。

3) 流動性(熔融指數；MI)：根據 ASTM D1238(300°C，1.2kg 條件)測量。

4) YI (黃色指數)：根據 ASTM D1925 測量。

[表 1]

	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	對照例1	對照例2
Mw(g/mol)	30,000	30,000	30,000	30,000	28,000	30,000	30,000
室溫耐衝擊強度(J/mol)	900	950	980	990	850	870	750
低溫耐衝擊強度(J/mol)	850	910	940	950	750	200	600
YI	3.2	3.3	3.5	3.7	2.5	1.2	4

[0078] 參考表 1，確認相較於對照例 1 之一般聚碳酸酯及對照例 2 之在聚碳酸酯的主鏈中引入一種聚矽氧烷結構之共聚碳酸酯，實施例 1 至 5 中所製備之在聚碳酸酯的主鏈中引入兩種特殊聚矽氧烷結構之共聚碳酸酯展現相同水準之室溫及低溫耐衝擊強度。

[0079] 此外，確認相較於對照例 2 之在聚碳酸酯的主鏈中引入一種聚矽氧烷結構之共聚碳酸酯，實施例 1 至 5 中

所製備之共聚碳酸酯展現經改良的 YI(黃色指數)。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種共聚碳酸酯，其包含：

以芳族聚碳酸酯為底的第一重複單元，

具有至少一個矽氧烷鍵之以芳族聚碳酸酯為底的第二重複單元，及

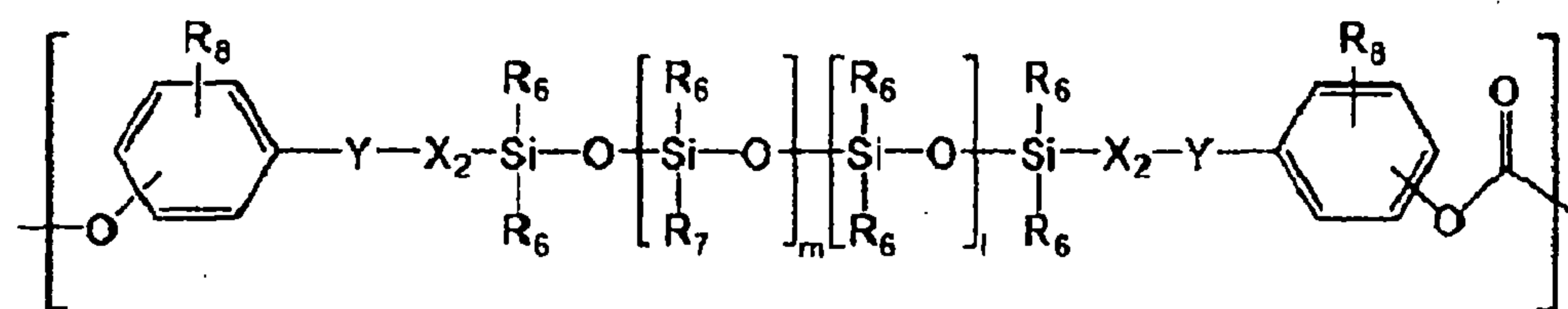
具有至少一個含有經氟取代的 C₁₋₁₅ 烷基之矽氧烷鍵的以芳族聚碳酸酯為底的第三重複單元，

其中該第三重複單元係以下示化學式 3 表示，

其中該共聚碳酸酯具有根據 ASTM D1925 為 1 至 3.9 之 YI (黃色指數)，及

該共聚碳酸酯具有 700 至 1000 J/m 之低溫耐衝擊強度，其係根據 ASTM D256 (1/8 英吋，凹口艾氏衝擊試驗 (Notched Izod)) 在 -30°C 下測量，

[化學式 3]



在化學式 3 中，

X₂ 各自獨立地為 C₁₋₁₀ 伸烷基，

Y 各自獨立地為單鍵，

R₆ 各自獨立地為氫；未經取代或經環氧乙烷基 (oxiranyl)、經環氧乙烷基 (oxiranyl) 取代之 C₁₋₁₀ 烷氧基、或 C₆₋₂₀ 芳基取代之 C₁₋₁₅ 烷基；鹵素；C₁₋₁₀ 烷氧基；烯丙

基； C_{1-10} 鹵烷基；或 C_{6-20} 芳基，

R_7 為經一至三個氟基取代之 C_{1-15} 烷基，

R_8 各自獨立地為氫、 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 烷氧基、 C_{6-20} 芳基、羥基、或鹵素，及

m 及 l 各自獨立地為1至200之整數。

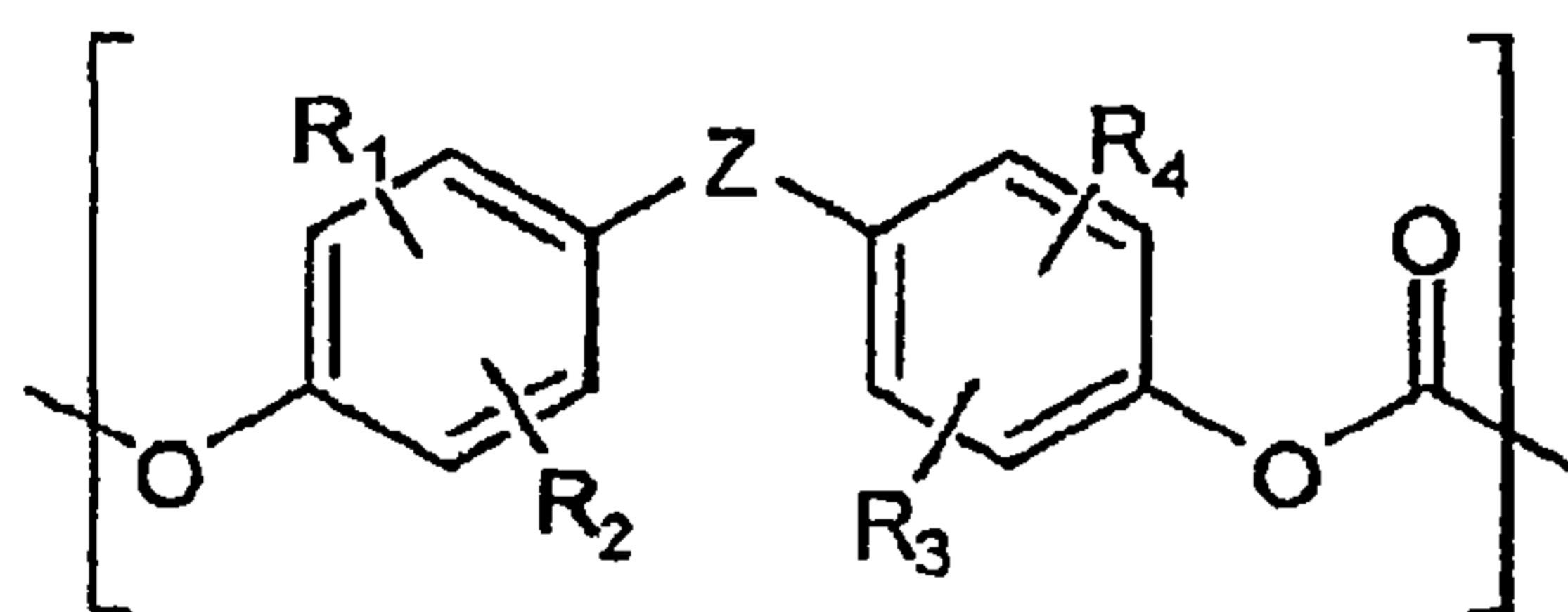
【請求項2】如請求項1之共聚碳酸酯，其中該共聚碳酸酯具有800至1100 J/m之室溫耐衝擊強度，其係根據ASTM D256 (1/8英吋，凹口艾氏衝擊試驗)在23°C下測量。

【請求項3】如請求項1之共聚碳酸酯，其中重量平均分子量為1,000至100,000 g/mol。

【請求項4】如請求項1之共聚碳酸酯，其中該第二重複單元與該第三重複單元之重量比為1:99至99:1。

【請求項5】如請求項1之共聚碳酸酯，其中該第一重複單元係以下示化學式1表示：

[化學式1]



在化學式1中，

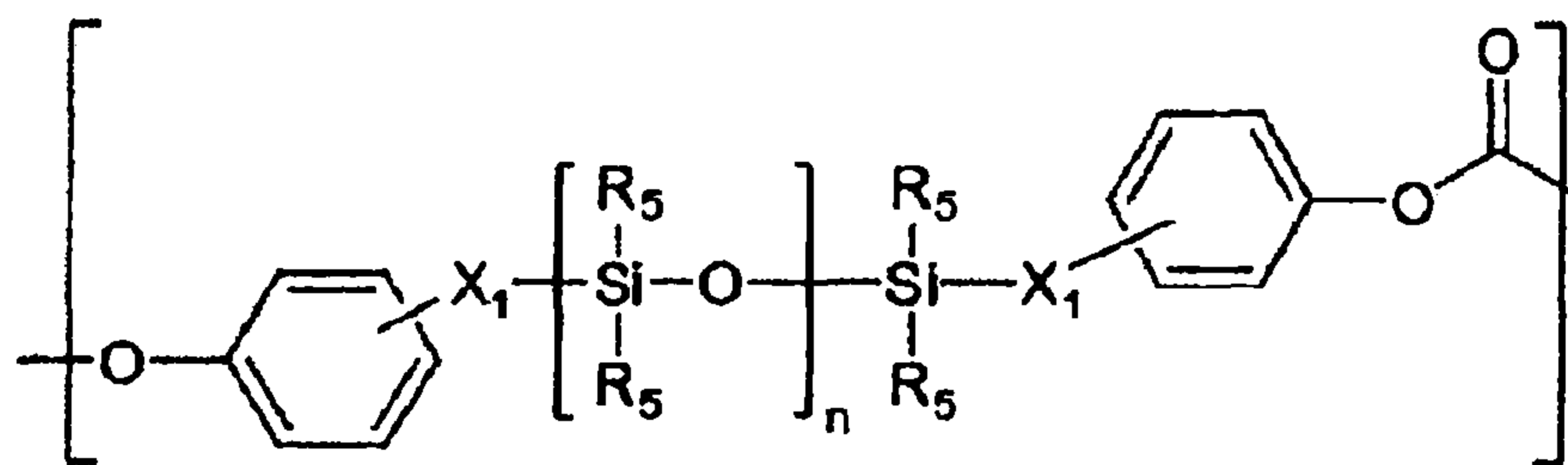
R_1 至 R_4 各自獨立地為氫、 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 烷氧基、或鹵素，及

Z 為未經取代或經苯基取代之 C_{1-10} 伸烷基、未經取代

或經 C₁₋₁₀ 烷基取代之 C₃₋₁₅ 伸環烷基、O、S、SO、SO₂、或 CO。

【請求項 6】如請求項 1 之共聚碳酸酯，其中該第二重複單元係以下示化學式 2 表示：

[化學式 2]



在化學式 2 中，

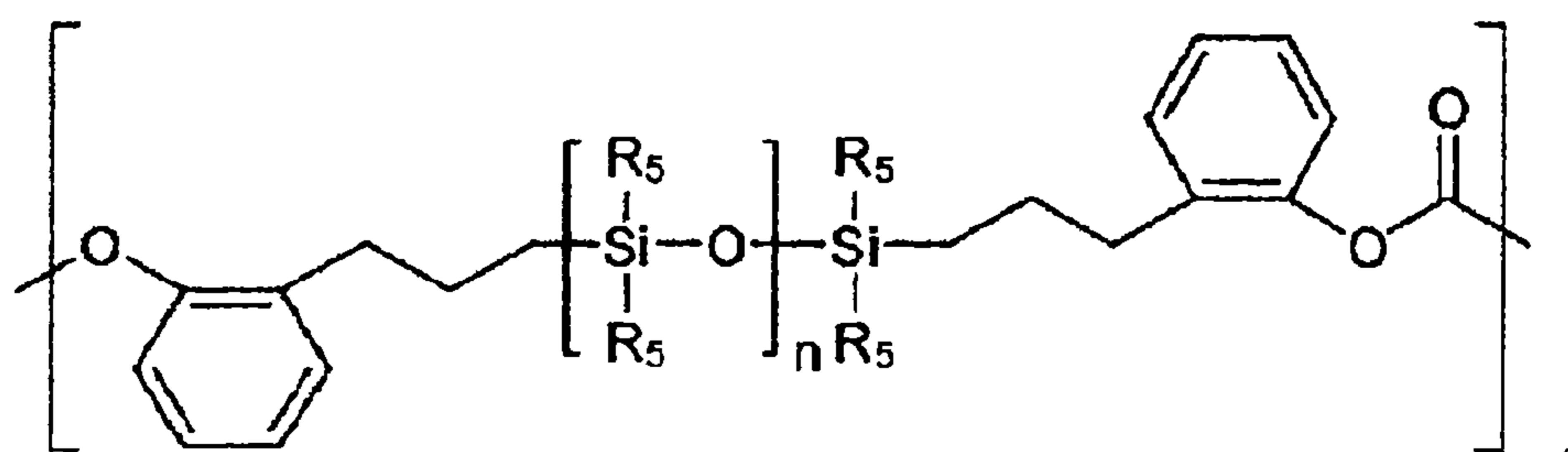
X₁ 各自獨立地為 C₁₋₁₀ 伸烷基，

R₅ 各自獨立地為氫；未經取代或經環氧乙烷基 (oxiranyl)、經環氧乙烷基 (oxiranyl) 取代之 C₁₋₁₀ 烷氧基、或 C₆₋₂₀ 芳基取代之 C₁₋₁₅ 烷基；鹵素；C₁₋₁₀ 烷氧基；烯丙基；或 C₆₋₂₀ 芳基，及

n 為 10 至 200 之整數。

【請求項 7】如請求項 6 之共聚碳酸酯，其中該以化學式 2 表示之重複單元係以下示化學式 2-2 表示：

[化學式 2-2]



【請求項 8】如請求項 6 之共聚碳酸酯，其中 n 為 10 至 50 之整數。

【請求項 9】如請求項 1 之共聚碳酸酯，

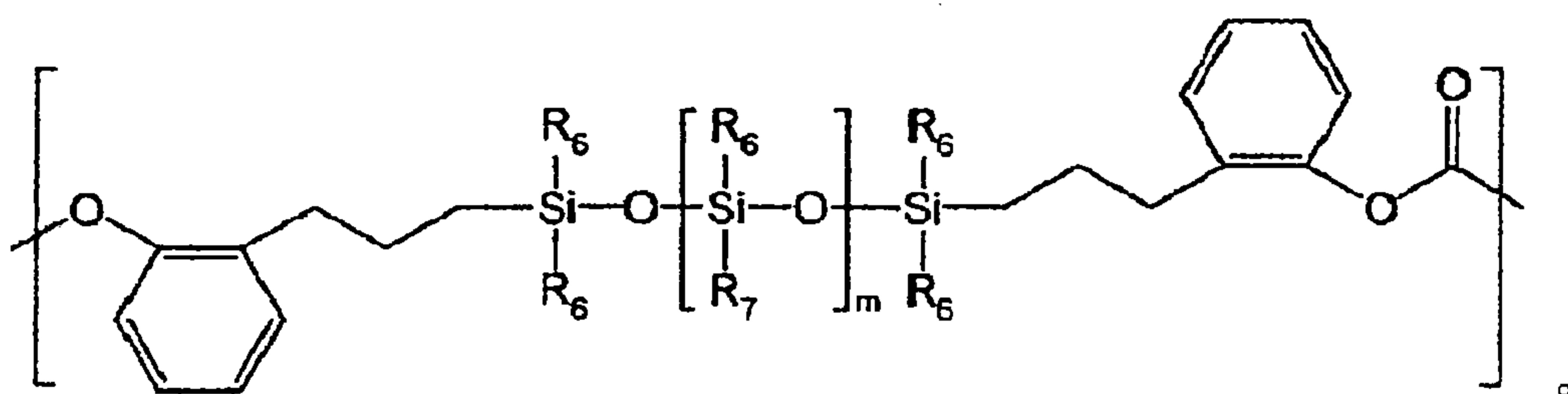
其中， R_7 為 $-(CH_2)_pCH_qF_r$ ，

在該化學式中， p 為 0 至 10 之整數，

q 及 r 各自獨立地為 0 至 3 之整數，且 $q+r$ 為 3。

【請求項 10】如請求項 1 之共聚碳酸酯，其中該以化學式 3 表示之重複單元係以下示化學式 3-2 表示：

[化學式 3-2]



【請求項 11】如請求項 1 項之共聚碳酸酯，其中 m 及 l 的總和為 30 至 70 之整數。

【請求項 12】一種聚碳酸酯組成物，其包含如請求項 1 至 11 中任一項之共聚碳酸酯、及聚碳酸酯。

【請求項 13】如請求項 12 之聚碳酸酯組成物，其中聚矽氧烷結構不引入該聚碳酸酯之主鏈中。

【發明圖式】

圖 1

Si-F-PDMS

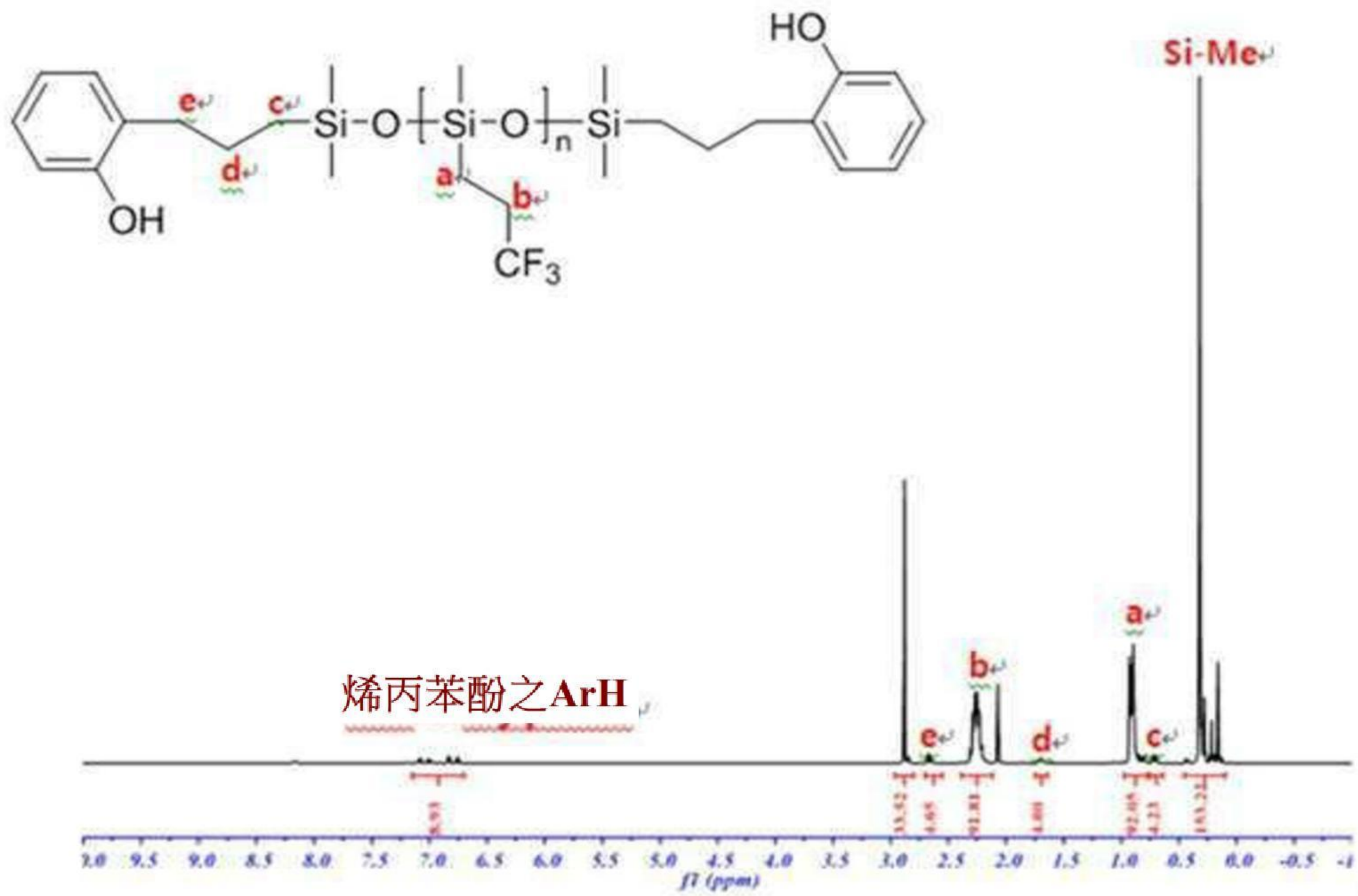


圖 2

