

發明專利說明書

200415174

(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：92127682

※ 申請日期：92-10-06 ※IPC 分類：C08G 64/28

壹、發明名稱：(中文/英文)

製備聚碳酸酯之方法

METHOD OF MAKING POLYCARBONATE

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商奇異電器公司

GENERAL ELECTRIC COMPANY

代表人：(中文/英文)

史考特 R. 海登

SCOTT R. HAYDEN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國紐約州司安納他地市河道路 1 號

ONE RIVER ROAD SCHENECTADY, NEW YORK 12345, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

參、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1.詹姆士 馬尼歐 西爾伐

JAMS MANIO SILVA

2.皮爾-安德列 布依

PIERRE-ANDRE BUI

3.湯瑪斯 約瑟夫 菲維

THOMAS JOSEPH FYVIE

4.大衛 麥可 達達利斯

DAVID MICHEL DARDARIS

住居所地址：(中文/英文)

1.美國紐約州克里夫頓公園市諾汀漢道北 20 號

20 NOTTINGHAM WAY NORTH, CLIFTON PARK, NY 12065, U.S.A.

2.美國紐約州克里夫頓公園市鹿徑區 59 號

59 DEER RUN HOLLOW, CLIFTON PARK, NY 12065, U.S.A.

3.美國紐約州司安納他地市貝德佛路 831 號

831 BEDFORD ROAD, SCHENECTADY, NY 12308, U.S.A.

4.美國紐約州貝斯頓市中央街 64 號

64 MIDDLES STREET, BALLSTON SPA, NY 12020, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

1.3.4.均美國 U.S.A.

2.法國 FRANCE

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☒ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 2002 年 10 月 16 日 10/271,363
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

☒ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 2002 年 10 月 16 日 10/271,363
- 2.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.
- 3.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種界面聚合低聚物氯甲酸酯類成為產物聚碳酸酯之方法。本發明進一步係有關一種連續界面聚合低聚物氯甲酸酯類而獲得芳香族聚碳酸酯之有效方法。

【先前技術】

聚碳酸酯之價值在於其透明、韌性、成本相對較低，因此全球每年產量規模超過十億磅。由於聚碳酸酯面臨全球材料市場的激烈競爭，因此迫切需要尋求新穎且更有效的合成聚碳酸酯之途徑並不出人意外。眾所周知多種聚碳酸酯製備方法，特別芳香族聚碳酸酯如雙酚A聚碳酸酯之製備方法。芳香族聚碳酸酯曾經藉兩種主要途徑亦即「熔化」法及「界面」法製備，目前仍然係藉此二種方法製備。界面法之特徵典型在於雙酚A與光氣於界面條件下反應，換言之反應條件通常包含於水不溶混溶劑如二氯甲烷，於酸受體(如鹼金屬氫氧化物水溶液)以及催化劑存在下進行，催化劑典型為第三級胺(如三乙基胺)，或第三級胺組合一或多種相轉移催化劑(如四丁基溴化銨)。

製備聚碳酸酯之界面法之一項變化方法為貳氯甲酸酯方法，偶爾稱作「BCF」方法，其中低分子量低聚物氯甲酸酯之氯甲酸根於下述條件下選擇性水解，當氯甲酸根被水解時獲得帶負電荷之氧原子鍵聯至該低聚物，帶負電荷之氧原子以實質上比氯甲酸根進行水解速率更快的速率，而與其餘氯甲酸根之一反應。此種反應速率差異結果為，低

聚物氯甲酸酯進行鏈延長，製造具有足夠分子量之聚碳酸酯。雖然曾經相當努力研究於發展此種「BCF」方法用於聚碳酸酯，且已經達成令人注目的成就，但仍然需要進一步改良此種方法。舉例言之，高度希望提供一種方法，其中低聚物氯甲酸酯可連續轉成高分子量產物聚碳酸酯，未依賴產物接觸超出低聚物聚碳酸酯製備時採用的光氣用量以外之額外光氣，獲得一種產物聚碳酸酯，其只含有極低濃度羥基、起始單體以及鏈中止劑。但經常「BCF」方法獲得一種產物聚碳酸酯，該聚碳酸酯具有非期望之高濃度羥基，含有高濃度殘餘單體及鏈中止劑，通常不適合用於聚碳酸酯之連續製備。本發明可解決此等及其它至今為止仍然為「BCF」辦法製造聚碳酸酯時長久以來所特有的穩定。

【發明內容】

一方面，本發明提供一種製造一種芳香族聚碳酸酯之方法，該方法包含於界面聚合條件下，接觸一種含低聚物氯甲酸酯之溶液與一種酸受體及一種催化劑，該低聚物氯甲酸酯溶液具有粗濃度之氯甲酸根、總濃度之芳香族羥基、以及淨濃度之氯甲酸根，該淨濃度之氯甲酸根係與該粗濃度之氯甲酸根以及總濃度之芳香族羥基不同，該淨濃度之氯甲酸根之值係大於約每升溶液0.04莫耳氯甲酸根。

另一方面，本發明係有關一種經由本發明方法製備之聚碳酸酯、以及包含該聚碳酸酯之物件。

【實施方式】

經由參照後文本發明之較佳具體實施例之詳細說明及其中含括之實施例將更易了解本發明。後文說明書及申請專利範圍，將參照多個術語作說明，各術語定義為具有下述定義。

單數形「一」、「一」及「該」除非另行明白指示，否則包括述及複數形。

「選擇性」或「選擇性地」表示隨後說明之事件或情況可能出現或可能不出現，該項說明包括事件發生之情況以及事件未發生之情況。

用於此處「聚碳酸酯」一詞表示結合衍生自一或多個二羥基芳香族結構單元之聚碳酸酯，且包括共聚碳酸酯及聚酯碳酸酯。

用於此處「熔體聚碳酸酯」一詞表示經由至少一個二芳基碳酸酯與至少一個二羥基芳香族化合物轉移酯化製造之聚碳酸酯。

「BPA」用於此處定義為雙酚A，也稱作2,2-貳(4-羥基苯基)丙烷、4,4'-亞異丙基二酚及p,p-BPA。

用於此處「雙酚A聚碳酸酯」表示其中大致上全部重複單元皆包含雙酚A殘餘。

用於此處，「產物聚碳酸酯」表示具有重量平均分子量 M_w 大於15,000道耳吞之聚碳酸酯產物。

用於此處「低聚物」表示具有複數個重複單元以及重量平均分子量 M_w 小於15,000道耳吞之聚合物。

用於此處，「端基百分比」表示非屬羥基之聚碳酸酯鏈端

基之百分比。以由碳酸二苯酯及雙酚A製備之雙酚A聚碳酸酯為例，「端基百分比」值約為75%表示全部聚碳酸酯端基中約有75%含苯氧基，約有25%端基含有羥基。「端基百分比」以及「加端基百分比」二詞於此處互換使用。

用於此處，「鏈中止劑」、「鏈中止劑」、「加端基劑」以及「端基」具有相同定義，表示用來於產物聚碳酸酯形成之聚合反應期間，控制產物聚碳酸酯分子量之對異丙苯基酚。

用於此處，「羥基」及「羥基」等詞具有相同定義且表示附接至一個有機分子之OH基，該有機分子可具有於甲醇分子量與聚碳酸酯所能達成的最高分子量間之任何分子量。典型地用於此處，該詞表示附接至起始物料低聚物氯甲酸酯之OH基，或附接至產物聚碳酸酯之OH基。

用於此處，「芳香族基團」一詞表示具有價數至少為1且包含至少一個芳香環之基團。芳香族基團例如包括苯基、吡啶基、呋喃基、噻吩基、萘基、伸苯基及聯苯。芳香族基團一詞包括含有芳香族成分及脂肪族成分二者之基團，例如苄基、苯乙基或萘甲基。該詞也包括含芳香族基團及環脂族基團之基團，例如4-環丙基苯基以及1,2,3,4-四氫萘-1-基。

用於此處「脂肪族基團」表示具有價數至少為1且由非環狀之線性或分支原子陣列組成。原子陣列包括雜原子如氮、硫及氧，或可排它地由碳及氫組成。脂肪族基團包括甲基、亞甲基、乙基、伸乙基、己基、六亞甲基等。

用於此處「環脂族基團」表示具有價數至少為1之基團，

該基團包含環狀原子陣列，但非芳香族原子陣列，且未進一步包含一個芳香環。該原子陣列包括雜原子如氮、硫及氧，或可排它地由碳及氫組成。環脂族基團例如包括環丙基、環戊基、環己基、2-環己基乙-1-基、四氫呋喃基等。

本發明係有關一種製備聚碳酸酯之方法，其中低聚物氯甲酸酯於溶液於界面條件下，與酸受體以及催化劑反應而生成高分子量聚碳酸酯。低聚物氯甲酸酯包含羥基端基以及氯甲酸根(ClOCO)端基二者。出乎意外地發現當存在於低聚物氯甲酸酯溶液，於界面條件下進行聚合反應之氯甲酸根端基及羥基端基濃度適當平衡時，產物聚碳酸酯具有改良性質，例如含有較低量殘餘單體及鏈中止劑。此外，如此製備之產物聚碳酸酯含有較低量羥基端基。適當平衡一詞表示，羥基及氯甲酸根之相對濃度以及於溶液中進行聚合反應之羥基及氯甲酸根之實際濃度二者，讓低聚物氯甲酸酯溶液之氯甲酸根「淨濃度」於聚合反應開始時係大於0.04莫耳氯甲酸根/升溶液。「淨濃度」一詞用於此處定義為氯甲酸根總濃度「粗濃度」與聚合反應開始時存在於低聚物氯甲酸酯之羥基濃度間之差異。較佳氯甲酸根淨濃度係於約0.04至約1.2莫耳氯甲酸根/升溶液之範圍。須強調「淨濃度」係基於氯甲酸根「粗濃度」與存在於低聚物氯甲酸酯溶液之羥基濃度間之差異；此等濃度係以溶液容積為基準，該溶液主要係由反應開始時含低聚物氯甲酸酯之水不溶混溶劑組成。

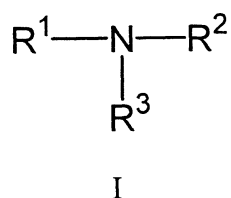
如前述，聚合係於界面聚合條件下進行，表示反應混合

物包含水，至少一種與水不相溶混之溶劑，一種酸受體，一種催化劑以及進行聚合之低聚物氯甲酸酯。

可用於本發明之界面反應條件下之適當水不溶混溶劑例如為氯化脂肪族烴類例如二氯甲烷、四氯化碳、二氯乙烷、三氯乙烷、及四氯乙烷；經取代之芳香族烴類如氯苯、鄰二氯苯及各種氯甲苯類。以氯化脂肪族烴類特別以二氯甲烷為特佳。

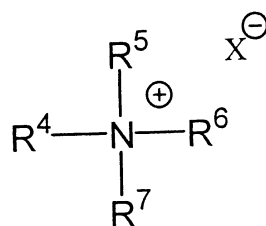
適當酸受體包括可於界面反應條件下用作為酸受體之鹼金屬氫氧化物或鹼土金屬氫氧化物，例如氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀及氫氧化鈣。以氫氧化鈉及氫氧化鉀且特別以氫氧化鈉為佳。

催化劑包含一或多種具有結構式I之胺催化劑



其中 R^1 至 R^3 各自分別為鍵結、 C_1 - C_{20} 脂肪族基、 C_4 - C_{20} 環烷基脂肪族基或 C_4 - C_{20} 芳香族基。具有結構式I之胺例如為三乙基胺、三丁基胺、N-丁基-N,N-二甲基胺、漢尼鹼(Hönig's Base)、N-甲基哌啶、4-(N,N-二甲基胺基)吡啶、N-乙基嗎啉、1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷、1,5-二氮雜雙環[4.3.0]壬-5-烯等。

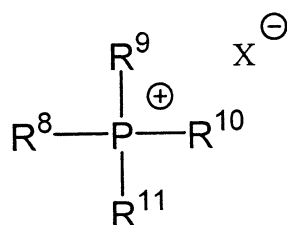
催化劑進一步包含一種具有結構式II之第四銨化合物



II

其中 R^4 至 R^7 各自分別為鍵結、 C_1 - C_{20} 脂肪族基、 C_4 - C_{20} 環脂族基或 C_4 - C_{20} 芳香族基；以及 $\text{X}^{\ominus}$ 為有機陰離子或無機陰離子。典型地陰離子 $\text{X}^{\ominus}$ 係選自由氫氧陰離子、鹵陰離子、羧酸根、苯氧陰離子、磺酸根、硫酸根、碳酸根、及碳酸氫根組成的組群。經常以氫氧陰離子為佳。具有結構式II之第四銨鹽例如為四甲基氫氧化銨、四丁基氫氧化銨等。

本發明之另一具體實施例中，催化劑進一步包含具有結構式III之第四鎘化合物



III

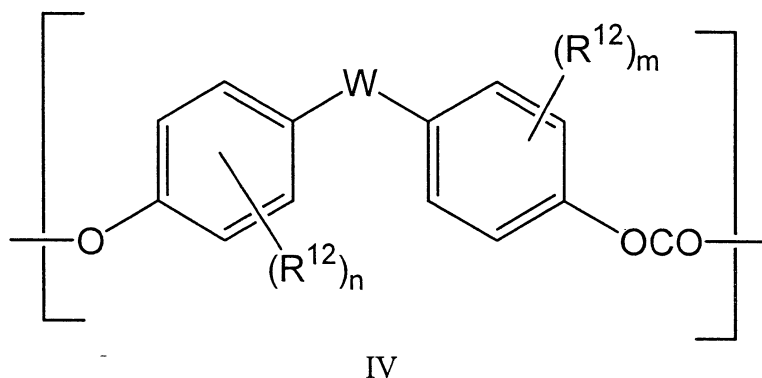
其中 R^8 至 R^{11} 各自分別為鍵結、 C_1 - C_{20} 脂肪族基、 C_4 - C_{20} 環脂族基或 C_4 - C_{20} 芳香族基；以及 $\text{X}^{\ominus}$ 為有機陰離子或無機陰離子。典型地陰離子 $\text{X}^{\ominus}$ 係選自由氫氧陰離子、鹵陰離子、羧酸根、苯氧陰離子、磺酸根、硫酸根、碳酸根、及碳酸氫根組成的組群。經常以氫氧陰離子為佳。具有結構式III之第四鎘鹽例如為四丁基氫氧化鎘、四辛基氫氧化鎘、四丁基乙酸鎘等。

結構式 II 及 III 中，陰離子 X^- 典型為選自由氫氧陰離子、鹵陰離子、羧酸根苯氧陰離子、磺酸根、硫酸根、碳酸根及碳酸氫根組成的組群之陰離子。至於包含鎔鹽之催化劑，例如結構式 II 及 III，此處 X^- 為多價陰離子例如碳酸根或硫酸根，須了解結構式 II 及 III 之正電荷與負電荷適當平衡。例如四丁基碳酸鎂中，此處結構式 III 之 R^8-R^{11} 各自分別為丁基以及 X^- 表示碳酸根陰離子，須了解 X^- 表示 $1/2$ (CO_3^{-2})。

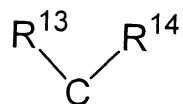
根據本發明方法使用之低聚物氯甲酸酯可為包含芳香族重複單元或脂肪族重複單元或其組合之低聚物氯甲酸酯。包含脂肪族重複單元之低聚物氯甲酸酯例如為由脂肪族二醇製備之低聚物氯甲酸酯，例如由 1,6-己二醇製備之具有低聚合度約 10 之低聚物氯甲酸酯。

包含芳香族重複單元之低聚物氯甲酸酯幾乎可由任一種二羥基芳香族化合物可單獨使用或呈二羥基芳香族化合物之混合物使用而製備。二羥基芳香族化合物例如為雙酚類如 BPA、及二羥基苯類如間苯胺酚、氫醌及甲基氫醌。

本發明之一具體實施例中，低聚物氯甲酸酯包含具有結構式 IV 之重複單元

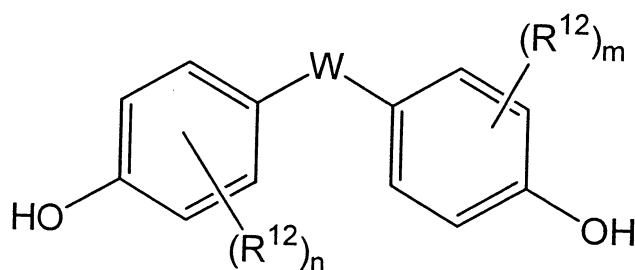


此處 R^{12} 於各次出現時分別為鹵原子、硝基、氰基、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 環烷基或 C_6 - C_{20} 芳基； n 及 m 分別為整數 0-4；以及 W 為鍵結、氧原子、硫原子、 SO_2 基、 C_1 - C_{20} 脂肪族基、 C_6 - C_{20} 芳香族基、 C_6 - C_{20} 環脂族基或基團



其中 R^{13} 及 R^{14} 各自分別為氫原子、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 環烷基或 C_6 - C_{20} 芳基；或 R^{13} 及 R^{14} 共同形成一個 C_4 - C_{20} 環脂族環，該環脂族環選擇性經以一或多個 C_1 - C_{20} 烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_5 - C_{21} 芳烷基、 C_5 - C_{20} 環烷基或其組合取代。

包含結構單元 IV 之低聚物氯甲酸酯典型係由雙酚類製備，例如具有結構式 V 之雙酚類



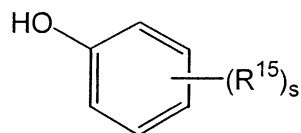
V

其中 R^{12} 、 n 、 m 及 W 定義如結構式 IV。

具有結構式 V 之雙酚例如為雙酚 A；2,2-貳(4-羥基-3-甲基苯基)丙烷；2,2-貳(4-羥基-2-甲基苯基)丙烷；2,2-貳(3-氯-4-羥基苯基)丙烷；2,2-貳(3-溴-4-羥基苯基)丙烷；2,2-貳(4-羥基-3-異丙基苯基)丙烷；1,1-貳(4-羥基苯基)環己烷；1,1-貳(4-羥基-3-甲基苯基)環己烷；1,1-貳(4-羥基苯基)-3,3,5-

三甲基環己烷；4,4'-二羥基-1,1-聯苯；4,4'-二羥基-3,3'-二甲基-1,1-聯苯；4,4'-二羥基-3,3'-二辛基-1,1-聯苯；4,4'-二羥基二苯基醚；4,4'-二羥基二苯基硫醚；1,3-貳(2-(4-羥基苯基)-2-丙基)苯；1,3-貳(2-(4-羥基-3-甲基苯基)-2-丙基)苯；1,4-貳(2-(4-羥基苯基)-2-丙基)苯；以及1,4-貳(2-(4-羥基-3-甲基苯基)-2-丙基)苯。

典型地，低聚物氯甲酸酯之製備方法，係經由結構式V雙酚與過量光氣於界面反應條件下反應而製備，該界面反應條件中pH係略低於(pH約7至約9)典型用於雙酚與光氣之界面聚合反應之pH(pH為約10至約12)。美國專利第4,737,573及5,973,103號舉例說明於pH經過控制且比例經過控制之苛性添加下連續製備以及以批次方式合成低聚物氯甲酸酯之製法。過量光氣表示相對於使用之雙酚莫耳數約3莫耳至約200莫耳百分比過量之光氣之光氣用量。經常希望於低聚物氯甲酸酯製備期間希望含括鏈中止劑。另外，低聚物氯甲酸酯聚合期間可添加鏈中止劑。若干具體實施例中，低聚物氯甲酸酯製備期間可添加部分鏈中止劑，以及於低聚物氯甲酸酯製備期間可添加第二部分。於鏈中止劑添加至低聚物氯甲酸酯混合物之具體實施例中，較佳唯有於低聚物氯甲酸酯混合物大致不含光氣之後才添加鏈中止劑，表示以有機溶液之重量為基準，有機溶液含有少於10 ppm光氣。鏈中止劑典型為單官能酚例如對異丙基苯基酚。具有結構式VI之單官能酚



VI

其中 R^{15} 為 C_1 - C_{20} 脂肪族基、 C_4 - C_{20} 芳香族基或 C_3 - C_{20} 環脂族基，以及

s 為 0-5 之整數，

適合用於製備低聚物氯甲酸酯。鏈中止劑之用量典型以使用之雙酚之莫耳數為基準，相當於約 0.1 至約 7 莫耳百分比。

適當單官能酚例如(但非限制性)包括下列：酚；4-苯基酚、卡達酚(cardanol)、丁子香酚、4-第三丁基酚；對異丙苯基酚；3,5-二甲基酚以及2,4-二甲基酚。

雖然本發明方法可於任一種適當反應容器如攪拌槽反應器進行，或於反應容器之任一種組合於批次法或半批次法進行，但本發明方法特別適合用於一或多個連續流反應器。流反應器並無特殊限制，可為任一種可提供「上游」反應導入物(低聚物氯甲酸酯及酸受體)、催化劑、溶劑及水，以及「下游」去除產物聚碳酸酯之任一種反應器系統。適當流反應器系統包括管狀反應器、連續攪拌槽反應器(CSTRs)、迴路反應器、管柱反應器及其組合。流反應器可包含一系列流反應器元件，例如一系列CSTRs排列成第一CSTR之流出流提供第二CSTR之輸入流等等。各種流反應器元件的組合例如為第一CSTR耦聯至下游管柱反應器，於下游，CSTR之輸出作為管柱反應器的進料。此外，根據本

發明方法使用之流反應器包含以並聯或網路方式排列的流反應器元件，例如反應物被導入單一CSTR，該CSTR產物被導入兩個或兩個以上之管狀反應器的並聯陣列。此種組配狀態之優點為經由例如將不同比例的鏈中止劑導入管狀反應器的進料，而同時製作多個等級。本發明之一具體實施例中，流反應器包含一系列管狀反應器。另一具體實施例中，流反應器包括一系列連續攪拌的槽反應器。反應物可經由一或多個附接於流反應器系統的進料口而導入流反應器系統。典型地，較佳反應物、溶劑及水可經由至少兩個進料口而導入流反應器內，例如低聚物氯甲酸酯於有機溶劑(如二氯甲烷及水性鹼金屬氫氧化物)之溶液、以及催化劑於有機溶劑之溶液係經由位於或接近管狀反應器上游端的兩個分開進料口而被導入。另一種配置亦屬可能，其中一或多種反應物於順著流反應器的各點經由複數個進料口被導入。典型地，流反應器內存在的反應物相對含量係藉其導入速率控制。例如反應物可經由幫浦而被導入流反應器，該幫浦經校準而每單位時間可輸送特定莫耳數反應物。

一具體實施例中，本發明方法包含下列步驟：

步驟(a)一流反應器內，連續導入一種含低聚物氯甲酸酯之溶液，該溶液具有粗濃度之氯甲酸根、總濃度之芳香族羥基、以及淨濃度之氯甲酸根，該淨濃度之氯甲酸根係與該粗濃度之氯甲酸根以及總濃度之芳香族羥基不同，該淨濃度之氯甲酸根之值係大於約每升溶液0.04莫耳氯甲酸根；

步驟(b)於該流反應器內，連續導入一種酸受體以及一種催化劑；以及

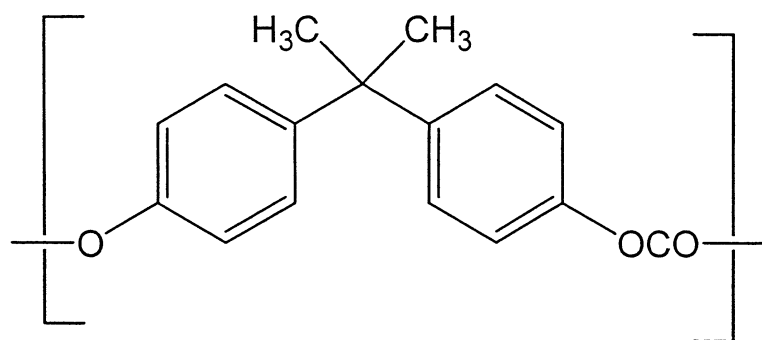
步驟(c)連續去除一種包含芳香族聚碳酸酯產物之流出流。

一具體實施例中，該氯甲酸根之淨濃度係於約0.04莫耳至約0.12莫耳氯甲酸根/升溶液之範圍。

一具體實施例中，該流反應器系統包含至少一個管狀反應器、至少一個連續攪拌槽反應器、至少一個迴路反應器、至少一個管柱反應器或其組合。

又另一具體實施例中，本發明提供一種製備雙酚A聚碳酸酯之方法，該方法包含

步驟(a)一流反應器內，連續導入一種含低聚物氯甲酸酯之二氯甲烷溶液，該溶液具有粗濃度之氯甲酸根、總濃度之芳香族羥基、以及淨濃度之氯甲酸根，該淨濃度之氯甲酸根係與該粗濃度之氯甲酸根以及總濃度之芳香族羥基不同，該淨濃度之氯甲酸根之值係大於約每升溶液0.04莫耳至約0.12莫耳氯甲酸根，該低聚物氯甲酸酯包含具有結構式VII之重複單元



VII

步驟(b)該流反應器內，連續導入氫氧化鈉及水之溶液，以及三乙基胺催化劑於二氯甲烷溶液；以及

步驟(c)連續去除一種包含芳香族聚碳酸酯產物之流出流。

本發明之一具體實施例中，並無任何鏈中止劑用於製備低聚物氯甲酸酯。但鏈中止劑、酸受體、催化劑以及包含重複單元IV之大致不含光氣之低聚物氯甲酸酯被導入流聚合反應器內，且於界面條件下連續聚合。

實施例

列舉下列實施例對熟諳技藝人士提供如何進行以及評比此處請求專利之方法之細節說明，但絕非意圖限制發明人之發明之範圍。除非另行指示，否則份數係以重量計，溫度係以 $^{\circ}\text{C}$ 表示。

分子量係以數目平均分子量(M_n)或重量平均分子量(M_w)報告，係使用聚苯乙烯(PS)分子量標準品藉凝膠滲透層析術(GPC)測定。

氯甲酸酯低聚物係於連續攪拌槽反應器(CSTR)，使用「BPA油」作為雙酚進料而製備。「BPA油」之製法係將BPA薄片(4千克)以及去離子水(4千克)饋至五加侖加壓反應容器，反應容器裝配有加熱器、攪拌器、上方空間氮氣進氣口、壓力表、以及位在反應器底部的產物去除口。BPA於水混合前，水係使用惰性氣體滌氣。容器經過密封，固體BPA與水之混合物未經攪動加熱至 120°C 歷約2小時時間。2小時後，大部分雙酚固體已經融化，獲得大致為二相系統，

二相系統係由兩個液相、一富水上相以及一富BPA下相組成。富BPA相稱作為「BPA油」。若水用量較少，則只獲得單相亦即底BPA油相。啟動攪動器來輔助任何剩餘固體BPA的熔化。攪動器以低速約30 rpm操作，以防BPA油與富水相的乳化作用。攪動器有二槳葉，各個槳葉裝配有四個間距葉片。氮氣氣氛維持於反應混合物上方，壓力足夠防止水沸騰。當BPA油相被饋至反應器時，選擇性繼續攪動或中止攪動。傳輸管線經加熱且維持於125°C。

實施例1: 氯甲酸酯低聚物「A」、「B」及「C」之製備

用於製備包含氯甲酸酯(CF)低聚物「A」之二氯甲烷溶液採用的條件示於下表1。包含低聚物氯甲酸酯「B」及「C」之二氯甲烷溶液係以類似方式製備。

表1 : CF-低聚物「A」之製備操作條件

1500毫升 反應器容積

4.20	莫耳%對異丙苯基酚端基(相對於BPA衍生重複單元莫耳數)
200	濃度以三乙基胺(TEA)於二氯甲烷進料之ppm表示
0.2	重量分量水於BPA油進料
20	濃度氫氧化鈉進料，以重量百分比NaOH表示
5.15	克/分鐘光氣進料速率
18.9	克/分鐘氫氧化鈉溶液進料速率
14.0	克/分鐘BPA油進料速率
66.9	克/分鐘二氯甲烷/TEA進料速率

反應器包含1.5升玻璃容器，玻璃容器裝配有循環回路以及相關循環幫浦、有雙重平坦葉片槳葉的攪拌器、以及回流冷凝器。反應器具有用於添加光氣(接近槳葉之表面下方添加)、苛性物質(高於表面添加)、二氯甲烷以及三乙基胺溶液、以及BPA油(80 wt% BPA及20 wt% H₂O)之進料埠口。冷凝器通風至苛性滌氣器，苛性滌氣器又通風至通風良好的煙罩的大氣。含三乙基胺之二氯甲烷進料被導入反應器作為經由反應器上方空間輸送的進料流。BPA油係經由位於循環回路的入口而被導入反應器。此種添加點的選擇提供BPA油進料系統的反壓，防止水蒸氣由BPA油溶液閃蒸，藉此防止BPA於傳輸管線內固化。測試其它進料選項，例如於高於反應器液體表面饋送油混合物。如此由於水蒸氣的閃蒸，以及由於傳輸管線內BPA的固化而導致管線的阻塞。最初反應器含有二氯甲烷及水之容積比為約2比1，二氯甲烷及水混合物於反應器總容積約為1升。然後啟動循環回路幫浦，隨後進料係以下列順序開始進料：首先二氯甲烷、然後BPA油然後苛性溶液(20 wt%氫氧化鈉)及最後為光氣。全部進料皆係於流量控制之下添加，表示各反應物之用量係由反應物的導入順序控制。反應器pH經監視但未經控制。反應器壓力係維持於略高於通風滌氣器內存在的水柱的大氣壓。反應器內之反應混合物容積係經由位在循環回路的出口連續去除部分反應器內容物而維持。出口係位在循環回路下游點，循環回路上游之進料入口係導入BPA油。低聚物氯甲酸酯產物收集於1N鹽酸來防止任何進一步

反應。資料顯示於表2，表2決定低聚物氯甲酸酯「A」產物特徵，以粗氯甲酸根濃度(「粗[CF]」)以及淨氯甲酸根濃度(「淨[CF]」)以及重量平均分子量(M_w)表示。表2中，低聚物氯甲酸酯「A」之分子量係以使用聚苯乙烯分子量標準品，藉凝膠滲透層析術測量之重量平均分子量(M_w)表示。「淨」及「粗」氯甲酸酯濃度係以氯甲酸根($ClCOO$)/升低聚物氯甲酸酯於二氯甲烷溶液表示。其它低聚物氯甲酸酯「A」、「B」及「C」之資料示於表3。

表2:低聚物氯甲酸酯「A」之特徵

7,080道耳吞 M_w (聚苯乙烯標準品)

0.048 M 淨氯甲酸酯濃度

0.179 M 粗氯甲酸酯濃度

實施例2-11:低聚物氯甲酸酯之聚合

低聚物氯甲酸酯「A」及「B」之聚合反應係於模擬柱塞流反應器(實施例2-10)進行。低聚物氯甲酸酯「A」也於管狀連續流反應器(實施例11)聚合。實施例2-11所得結果與低聚物氯甲酸酯「C」之聚合(比較例1)作比較，以及與於標準批次反應條件下，雙酚A與光氣之聚合反應(比較例2-7)作比較。一般根據本發明方法連續聚合低聚物氯甲酸酯之尋常操作條件以及較佳操作條件示於表3。

表3 連續聚合之操作條件

參數	範圍	較佳範圍
CF低聚物Mw	2,000-10,000道耳吞	4,000-8,000道耳吞
「淨」氯甲酸酯	0.04-0.12 M ^a	0.045-0.08 M ^a
三乙基胺催化劑	0.5-3.0莫耳% ^b	0.8-1.2莫耳% ^b
水相分量	0.25-0.40 ^c	0.28-0.38 ^c
%過量NaOH	5-15% ^d	5-15% ^d
Wt%固體	5-25%(相對於二氯甲烷)	12-22%
溫度	20-50°C	30-45°C
壓力	0-200 psig	0-100 psig

^aM=莫耳氯甲酸根/升有機相。^b莫耳百分比表示以雙酚A衍生重複單元的莫耳百分比表示之三乙基胺莫耳數。^c水相容積以占總容積的百分比表示。^d莫耳百分比超過每莫耳羥基1莫耳氫氧化鈉+每莫耳低聚物進料混合物之淨氯甲酸根2莫耳氫氧化鈉之化學計算量需求。

「模擬柱塞流反應器」用來驗證本發明方法。反應係於500毫升經過攪動之摩頓瓶(Morton flask)進行，摩頓瓶裝配有加熱罩斗或水浴、鐵氟龍槳形攪動器、回流冷凝器、pH電極以及快速添加苛性溶液(氫氧化鈉溶液)及催化劑的埠口。反應器最初被饋進100毫升低聚物氯甲酸酯溶液「A」、「B」或「C」(預先製備)，使用加熱罩斗或水浴將反應器調整至預定起始反應溫度。開始攪動。於時間0，反應器內快速饋進含氯化鈉以及全部用於聚合的氫氧化鈉及三乙基

胺催化劑之水溶液。每30秒抽樣一次，直至使用光氣的商業用檢測酯未偵測得任何殘餘氯甲酸酯為止。此種進行聚合反應之方法定名為「模擬柱塞流反應」，原因在於反應器內容物通過柱塞流反應器時呈現流體封包。聚合時間取作未偵測得氯甲酸酯的第一樣本時間。各個樣本於1N鹽酸淬熄，俾抑制氯甲酸根與芳香族羥基間的可能發生的反應，且迫使全部殘餘單體及端基進入有機相。然後有機相藉GPC分析獲得使用聚苯乙烯標準品的重量平均分子量(M_w)以及數目平均分子量(M_n)值。樣本於使用2-氯-1,3,2-二氧雜磷戊環衍生之後，藉 ^{31}P -NMR檢定分析殘餘芳香族羥基以及自由態BPA。實施例2-10及比較例1之資料收集於表4。數值係以「每百萬份之份數」(ppm)表示，表示每千克經過分離、乾燥的固體樹脂之該成分之毫克數。聚碳酸酯係經由於高切變條件下，於熱水蒸發去除二氯甲烷而由二氯甲烷溶液分離。結果顯示聚合反應可於多種操作條件下進行，來獲得產物，產物於相對短反應時間(約10分鐘或以下)實質不含芳香族羥基。資料進一步顯示於界面聚合步驟淨氯甲酸根濃度超過約0.04莫耳氯甲酸根/升使用的溶劑的重要性(比較例2-10與比較例1)。

表 4: 於模擬柱塞流聚合條件下氯甲酸酯低聚物之聚合

實施例	CF	粗[CF] ^a	淨[CF] ^b	起始低 聚物M _w	攪動 速率 ^c	莫耳 %TEA ^d	%過量 NaOH ^e	溫度 °C
2	A	0.179	0.048	7,080	320	0.8	5	35
3	A	0.179	0.048	7,080	320	1.2	5	20
4	A	0.179	0.048	7,080	170	0.8	5	20
5	A	0.179	0.048	7,080	170	1.2	15	20
6	A	0.179	0.048	7,080	205	1	10	27.5
7	B	0.234	0.124	3,900	320	1.2	15	35
8	B	0.234	0.124	3,900	320	0.8	5	35
9	B	0.234	0.124	3,900	320	0.8	15	20
10	B	0.234	0.124	3,900	320	1.2	5	20
CE-1	C	0.150	0.034	6,650	320	1.0	10	20-25

^a莫耳氯甲酸根/升有機相。^b氯甲酸根莫耳數減羥基莫耳數/升有機相。^c攪動速度以每分鐘轉速(rpm)表示。^d莫耳%TEA(三乙基胺)/莫耳BPA衍生重複單元。^e莫耳百分比超過每莫耳羥基1莫耳氫氧化鈉+每莫耳低聚物進料混合物之淨氯甲酸根2莫耳氫氧化鈉之化學計算量需求。

表 4: 續

實施例	容積分量 水性 ^e	聚合時 間(分鐘)	產物M _w	M _w /M _n	ppm殘餘 OH	ppm殘餘 BPA
2	0.33	4	36,970	2.64	<5	<30
3	0.25	4	37,010	2.65	<5	<30
4	0.33	12	35,460	2.59	<5	<30
5	0.33	7.5	36,590	2.61	<5	<30
6	0.29	7	36,040	2.60	<5	40
7	0.25	7	34,640	2.68	<5	<30
8	0.25	5.5	36,190	2.65	<5	<30
9	0.33	4	37,180	2.65	6	<30
10	0.33	4	38,310	2.69	11	<30
CE-1 ^f	0.33	2	31,890	2.58	>500 ^g	10,000 ^h

^e水相容積分量相對於反應混合物總容積。^f「CE-1」為比較例1。^g存在大於500 ppm殘餘芳香族OH基。^h以GPC面積數目為基準:BPA相對於聚合物。

實施例11 於管狀反應器連續聚合

採用的管狀反應器包含九個混合區段，各個區段之後接著有一個「停駐時間」區段。混合區段及其沿管狀反應器長度方向之位置為：混合區段1及2各自包含3/16吋外徑(3/16吋外部直徑)x 4-7/8吋長可福羅(KO-FLO®)坎尼斯(KENICS®)混合器，接著為1/4吋外徑x7吋長可福羅靜態混合器；混合區段3-7(5個區段)各自包含一個7吋長之1/8吋內

徑鐵氟龍管，各鐵氟龍管裝配有可產生高切變的鐵氟龍混合插件；混合區段8及9(兩個區段)，各區段包含一個1/4吋外徑可福羅混合器。「停駐時間」區段接在所述各混合區段之後。前八個「停駐時間」區段係由一根10呎長銅管具有外徑(o.d.)1/4吋(0.25吋)組成；第九個停駐時間區段係由外徑1 1/4吋(0.25吋)及長18呎的鐵氟龍管組成。包含九個混合區段以及九個「停駐時間」區段之管狀反應器系統總容積為465毫升。管狀反應器並無任何部分絕緣。可福羅靜態混合器主要係設計用於攪混，而非用以達成高強度混合。此外，管狀反應器的「停駐時間」區段提供的額外混合可資忽略。管狀反應器係於混合區段1結束時連續進料。導入三種分開進料流：進料1號，實施例1製備之低聚物氯甲酸酯「A」二氯甲烷溶液；進料2號，氫氧化鈉與氯化鈉水溶液；以及進料3號，催化劑流(三乙基胺於二氯甲烷溶液)。選擇性地，反應器可由連續低聚合反應器被饋進二相混合物以及額外苛性流及催化劑流。表5顯示實施例11反應使用之操作條件。全部進料皆係經由泵送幫浦於周圍溫度(22°C)輸送。含產物聚碳酸酯之反應物流出流係於最末停駐時間區段結束時收集且使用1N鹽酸淬熄。然後有機相藉GPC決定分子量分佈特徵。經過分離且經乾燥的聚碳酸酯產物藉³¹P-NMR檢定分析殘餘芳香族羥基含量、殘餘BPA含量及對異丙苯基酚端基含量。

表5:實施例11使用之操作條件

進料1號(有機進料)： 0.775克-莫耳重複單元/升有機進料

淨 [CF]:0.048克 - 莫耳 / 升

粗 [CF]:0.179克 - 莫耳 / 升

4.2 莫耳 % 端基相對於重複單元 (添加至低聚合器)

76克 / 分鐘進料速率

進料2號(水性進料): 1.6 wt% NaOH

17 wt% NaCl

36.7±1.1克 / 分鐘水性進料速率

1.069倍化學計算之NaOH進料速率

進料3號(催化劑進料): 0.0157克三乙基胺 / 克TEA之二氯甲烷溶液

3.9±0.8克 / 分鐘催化劑溶液進料速率

1.037莫耳 % 相對於重複單元

水相分量: 0.33

壓降: 95-100 psig

停駐時間: 4.8分鐘

於含實施例11之實驗過程中，含聚碳酸酯組合物產物之流出流被抽樣三次。聚碳酸酯產物資料收集如下表6。三個樣本皆耗時超過8分鐘時間。

表6:實施例11，聚碳酸酯產物性質

M_w	35,760-36,020道耳吞(PS標準品)
M_w/M_n	2.66-2.67
殘餘 ArOH	7-25 ppm (wt/wt固體聚合物)
殘餘 BPA	228-1150 ppm

殘餘PCP端基 <60 ppm

如此此種方法可於少於10分鐘的停駐時間製造完全加端基的聚合物。發明人斷言經由使用略高的淨氯甲酸根濃度，將獲得殘餘BPA濃度低於30 ppm偵測限度。「殘餘ArOH」表示經過分離且經乾燥之聚碳酸酯產物之總殘餘芳香族羥基含量。同理，「殘餘BPA」及「殘餘PCP端基」分別表示於經過分離且經乾燥之聚碳酸酯產物之雙酚A濃度及對異丙苯基酚濃度。

比較例2-7批次聚合

下列實驗說明比較例3、5及7進行之各步驟。比較例2、4及5係以相同方式進行，但未採用「再光氯化反應」步驟。

裝配如實施例1之反應器內，饋進BPA (165克)、二氯甲烷(572毫升)、水(325毫升)、對異丙苯基酚(6.907克)、三乙基胺(0.73克)及50 wt%氫氧化鈉(5克)。混合物內以5.0克/分鐘速率添加光氣經歷15.7分鐘時間。光氣添加期間逐滴加入50%重量比氫氧化鈉於水溶液(50 wt% NaOH)，俾維持pH於設定點10.5。光氣添加完成時，去除反應混合物樣本，且以1N鹽酸淬熄。此樣本定名為「反應結束」樣本。然後對實施例3、5及7，將額外光氣(5克)導入反應混合物內。再度添加足量50 wt% NaOH來維持pH約為10.5。此第二次添加光氣完成後，取出反應混合物第二樣本且以1N鹽酸淬熄。此樣本定名為「再光氯化反應」樣本。比較例2-7資料收集如後。比較例2-7中，對每莫耳BPA採用1.07莫耳光氣，而未考慮於比較例3、5及7進行的第二光氯化步驟(「再光

氯化反應」)期間採用的光氣。比較例3、5及7中，共使用1.14莫耳光氣/莫耳BPA。於表7，標頭「ppm殘餘OH」指示於分離及乾燥後以羥基重量表示的濃度(以聚碳酸酯產物之ppm表示)。同理，標頭「ppm殘餘BPA」指示聚碳酸酯產物之BPA存在量，該BPA量係以經過分離且經乾燥之聚碳酸酯產物的BPA ppm表示。

表7比較例

實施例	再光氯化?	M _w	M _w /M _n	ppm殘餘OH	ppm殘餘BPA
CE-2	否	39320	2.61	47	<30
CE-3	是	38920	2.58	9	<30
CE-4	否	38780	2.63	16	<30
CE-5	是	39230	2.60	13	<30
CE-6	否	38540	2.61	25	<30
CE-7	是	39010	2.61	27	<30

表7資料顯示於模擬柱塞流反應以及於管反應二者所得多分散性(M_w/M_n)可媲美於批次條件下所得的多分散性。也發現於批次條件下，即使採用顯著過量光氣，仍然存在有殘餘芳香族羥基。如此可知本發明方法提供限制須使用之過量光氣的額外效果，俾達成低度殘餘羥基濃度。

已經參照較佳具體實施例說明本發明之細節，但業界人士須了解可於本發明之精髓及範圍內執行多種變化及修改。

伍、中文發明摘要：

本發明提供一種將低聚物氯甲酸酯類轉成高分子量聚碳酸酯之新穎方法。經由小心控制存在於低聚物聚碳酸酯之羥基及氯甲酸根之相對濃度及含量，本發明方法提供有效製備聚碳酸酯，同時將光氣用量減至最低。藉本發明方法製備之產物聚碳酸酯完全未以超過製備低聚物氯甲酸酯起始物料需要的光氣以外之額外光氣為端基。本發明方法提供聚碳酸酯，該聚碳酸酯具有無法檢測濃度(<5 ppm)之芳香族羥基端基、低多分散性以及低濃度殘餘單體及端基，如此免除單體以及端基循環利用的需求。

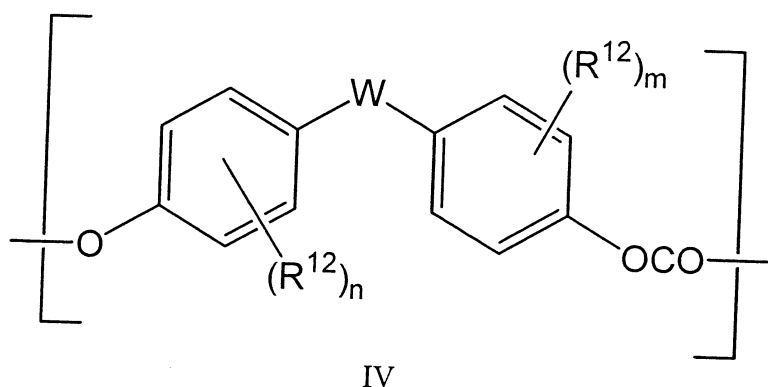
陸、英文發明摘要：

A new method of converting oligomeric chloroformates to high molecular weight polycarbonate is presented. By carefully controlling the relative concentrations and amounts of hydroxyl and chloroformate groups present in the oligomeric polycarbonate, the method of the invention provides for the efficient preparation of polycarbonate while minimizing phosgene usage. The product polycarbonates prepared by the method of the invention are fully capped with no additional phosgene required beyond that needed to prepare the oligomeric chloroformate starting material. The method of the present invention provides polycarbonates having non-detectable levels (<5 ppm) of aromatic hydroxyl endgroups, low polydispersity, and low levels of residual monomer and endcap, thereby obviating the need for monomer and endcap recycle.

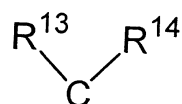
拾、申請專利範圍：

1. 一種製造芳香族聚碳酸酯之方法，該方法包含於界面聚合條件下，接觸含低聚物氯甲酸酯之溶液與酸受體及催化劑，該低聚物氯甲酸酯溶液具有粗濃度之氯甲酸根、總濃度之芳香族羥基、以及淨濃度之氯甲酸根，該淨濃度之氯甲酸根係與該粗濃度之氯甲酸根以及總濃度之芳香族羥基之差，該淨濃度之氯甲酸根之值係大於約每升溶液0.04莫耳氯甲酸根。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該淨濃度之氯甲酸根係於約0.04至約0.12莫耳氯甲酸根/升溶液之範圍。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該接觸係於連結反應器系統進行。
4. 如申請專利範圍第3項之方法，其中該連結反應器系統包含至少一個管狀反應器、至少一個連續攪拌槽反應器、至少一個迴路反應器、至少一個管柱反應器或其組合。
5. 如申請專利範圍第3項之方法，其中該連結反應器系統包含至少一個連續攪拌的槽反應器。
6. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該連結反應器系統包含至少一個連續攪拌的槽反應器。
7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該接觸係於批次反應器系統進行。
8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中該批次反應器系統為攪拌槽反應器。

9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該低聚物氯甲酸酯包含具有結構式IV之重複單元

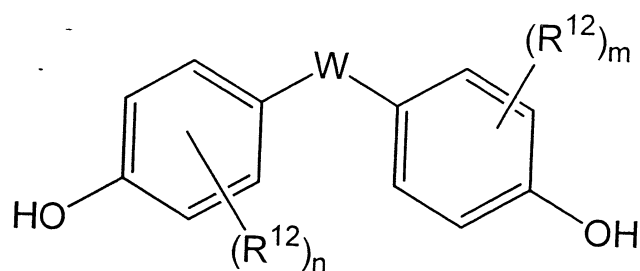


此處 R^{12} 於各次出現時分別為鹵原子、硝基、氰基、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 環烷基或 C_6 - C_{20} 芳基； n 及 m 分別為整數 0-4；以及 W 為鍵結、氧原子、硫原子、 SO_2 基、 C_1 - C_{20} 脂肪族基、 C_6 - C_{20} 芳香族基、 C_6 - C_{20} 環脂族基或基團



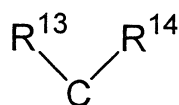
其中 R^{13} 及 R^{14} 各自分別為氫原子、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 環烷基或 C_4 - C_{20} 芳基；或 R^{13} 及 R^{14} 共同形成一個 C_4 - C_{20} 環脂族環，該環脂族環選擇性經以一或多個 C_1 - C_{20} 烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_5 - C_{21} 芳烷基、 C_5 - C_{20} 環烷基或其組合取代。

10. 如申請專利範圍第9項之方法，其中該包含重複單元IV之低聚物氯甲酸酯係經由於界面條件下以光氣與至少一種具有結構式V之雙酚反應而製備



V

此處 R^{12} 於各次出現時分別為鹵原子、硝基、氰基、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 環烷基或 C_6 - C_{20} 芳基； n 及 m 分別為整數 0-4；以及 W 為鍵結、氧原子、硫原子、 SO_2 基、 C_1 - C_{20} 脂肪族基、 C_6 - C_{20} 芳香族基、 C_6 - C_{20} 環脂族基或基團

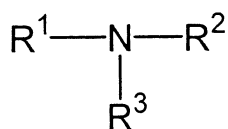


其中 R^{13} 及 R^{14} 各自分別為氫原子、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 環烷基或 C_6 - C_{20} 芳基；或 R^{13} 及 R^{14} 共同形成一個 C_4 - C_{20} 環脂族環，該環脂族環選擇性經以一或多個 C_1 - C_{20} 烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_5 - C_{21} 芳烷基、 C_5 - C_{20} 環烷基或其組合取代。

11. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該具有結構式V之雙酚係選自下列化合物組成的組群：雙酚A；2,2-貳(4-羥基-3-甲基苯基)丙烷；2,2-貳(4-羥基-2-甲基苯基)丙烷；2,2-貳(3-氯-4-羥基苯基)丙烷；2,2-貳(3-溴-4-羥基苯基)丙烷；2,2-貳(4-羥基-3-異丙基苯基)丙烷；1,1-貳(4-羥基苯基)環己烷；1,1-貳(4-羥基-3-甲基苯基)環己烷；1,1-貳(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；4,4'-二羥基-1,1-

聯苯；4,4'-二羥基-3,3'-二甲基-1,1-聯苯；4,4'-二羥基-3,3'-二辛基-1,1-聯苯；4,4'-二羥基二苯基醚；4,4'-二羥基二苯基硫醚；1,3-貳(2-(4-羥基苯基)-2-丙基)苯；1,3-貳(2-(4-羥基-3-甲基苯基)-2-丙基)苯；1,4-貳(2-(4-羥基苯基)-2-丙基)苯；以及1,4-貳(2-(4-羥基-3-甲基苯基)-2-丙基)苯。

12. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該酸受體係選自由鹼金屬氫氧化物、鹼土金屬氫氧化物及其混合物組成的組群。
13. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該鹼金屬氫氧化物係選自氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀及其混合物組成的組群。
14. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該催化劑係選自由第三級胺類、第四銨鹽、第四鎂鹽及其混合物組成的組群。
15. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該催化劑為至少一種具有結構式I之第三胺



I

其中 R^1 至 R^3 各自分別為鍵結、 C_1 - C_{20} 脂肪族基、 C_4 - C_{20} 環烷基脂肪族基或 C_4 - C_{20} 芳香族基。

16. 如申請專利範圍第15項之方法，其中該第三胺係選自三

乙基胺、三丁基胺、N-丁基-N,N-二甲基胺、漢尼鹼 (Hönig's Base)、N-甲基哌啶、4-(N,N-二甲基胺基)吡啶、N-乙基嗎啉、1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷、1,5-二氮雜雙環[4.3.0]壬-5-烯組成的組群。

17. 一種聚碳酸酯，係經由如申請專利範圍第1項之方法製備。
18. 一種成形物件，包含經由如申請專利範圍第1項之方法製造的共聚物產物。

19. 一種製造芳香族聚碳酸酯之方法，該方法包含：

步驟(a)一流反應器內，連續導入一種含低聚物氯甲酸酯之溶液，該溶液具有粗濃度之氯甲酸根、總濃度之芳香族羥基、以及淨濃度之氯甲酸根，該淨濃度之氯甲酸根係與該粗濃度之氯甲酸根以及總濃度之芳香族羥基之差，該淨濃度之氯甲酸根之值係大於約每升溶液0.04莫耳氯甲酸根；

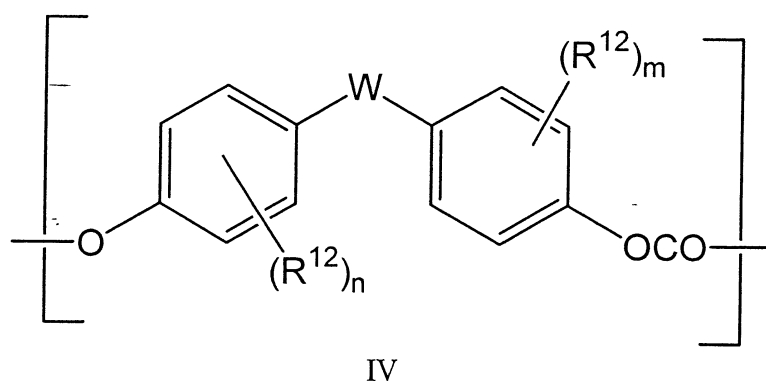
步驟(b)於該流反應器內，連續導入一種酸受體以及一種催化劑；以及

步驟(c)連續去除一種包含芳香族聚碳酸酯產物之流出流。

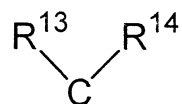
20. 如申請專利範圍第19項之方法，其中該淨濃度之氯甲酸根係於約0.04至約0.12莫耳氯甲酸根/升溶液之範圍。
21. 如申請專利範圍第20項之方法，其中該連結反應器系統包含至少一個管狀反應器、至少一個連續攪拌槽反應器、至少一個迴路反應器、至少一個管柱反應器或其組

合。

22. 如申請專利範圍第20項之方法，其中該連結反應器系統包含至少一個連續攪拌的槽反應器。
23. 如申請專利範圍第20項之方法，其中該連結反應器系統包含至少一個連續攪拌的槽反應器。
24. 如申請專利範圍第19項之方法，其中該低聚物氯甲酸酯包含具有結構式IV之重複單元



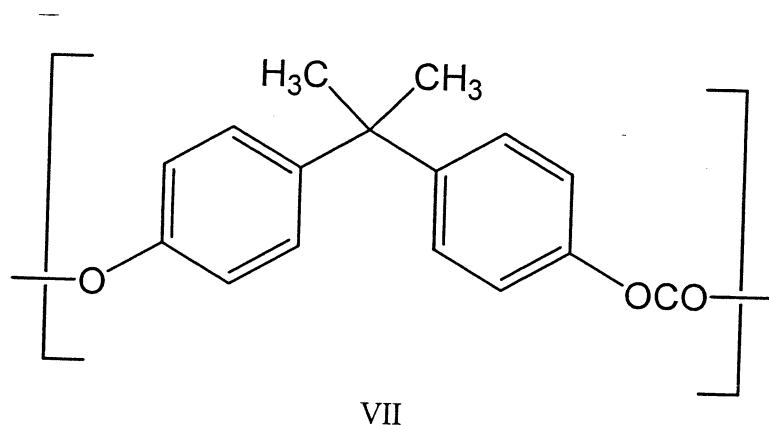
此處 R^{12} 於各次出現時分別為鹵原子、硝基、氰基、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 環烷基或 C_6 - C_{20} 芳基； n 及 m 分別為整數0-4；以及 W 為鍵結、氧原子、硫原子、 SO_2 基、 C_1 - C_{20} 脂肪族基、 C_6 - C_{20} 芳香族基、 C_6 - C_{20} 環脂族基或基團



其中 R^{13} 及 R^{14} 各自分別為氫原子、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 環烷基或 C_4 - C_{20} 芳基；或 R^{13} 及 R^{14} 共同形成一個 C_4 - C_{20} 環脂族環，該環脂族環選擇性經以一或多個 C_1 - C_{20} 烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_5 - C_{21} 芳烷基、 C_5 - C_{20} 環烷基或其組合取代。

25. 一種製備雙酚 A 聚碳酸酯之方法，該方法包含

步驟(a)一流反應器內，連續導入一種含低聚物氯甲酸酯之二氯甲烷溶液，該溶液具有粗濃度之氯甲酸根、總濃度之芳香族羥基、以及淨濃度之氯甲酸根，該淨濃度之氯甲酸根係與該粗濃度之氯甲酸根以及總濃度之芳香族羥基之差，該淨濃度之氯甲酸根之值係大於約每升溶液 0.04 莫耳至約 0.12 莫耳氯甲酸根，該低聚物氯甲酸酯包含具有結構式 VII 之重複單元



步驟(b)該流反應器內，連續導入氫氧化鈉及水之溶液，以及三乙基胺催化劑於二氯甲烷溶液；以及
 步驟(c)連續去除一種包含芳香族聚碳酸酯產物之流出流。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第()圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

