

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：94112694

※ 申請日期：94.4.20

※IPC 分類：C08G64/20, 64/00(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製造聚碳酸酯之方法 (一)

PROCESS FOR THE PREPARATION OF POLYCARBONATE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

拜耳材料科學股份有限公司

BAYER MATERIALSCIENCE AG

代表人：(中文/英文)

1. 潘尼爾博士/DR. PERCHENEK, NILS

2. 柯麥克博士/DR. KLIMIUK-JAPADITA, MEIKE

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國利佛可生城 51368 號

51368 Leverkusen, Germany

國 籍：(中文/英文)

德國/Germany

三、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 柯喬夫/KIRCHHOFF, JOERG

2. 郭福斯/KOENIG, THOMAS

3. 郭格魯/KOHLGRUEBER, KLEMENS

4. 柯維林/KUEHLING, STEFFEN

5. 摩雷斯/MOETHRATH, MELANIE

6. 凡吉斯/VAN MEIRVENNE, DIRK

國 籍：(中文/英文)

1-5 為德國/Germany

6 為比利時/Belgium

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 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 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

德國；西元 2004 年 4 月 21 日；10 2004 019 295.2

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

國 籍：(中文/英文)

1-5 為德國/Germany

6 為比利時/Belgium

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 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 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

德國；西元 2004 年 4 月 21 日；10 2004 019 295.2

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種藉轉酯化法製備聚碳酸酯之方法，其係藉將一種芳族二羥基芳基化合物與一種碳酸二芳基酯於熔體中反應，繼而添加一種發泡劑後，將熔體除氣。

【先前技術】

由熔融轉酯化法製備芳族寡碳酸酯/聚碳酸酯已被充分地熟知，而且先前敘述於如：聚合物科學百科全書，第 10 冊(1969 年)，聚碳酸酯之化學與物性，聚合物回顧，H. Schnell 著，第 9 冊，John Wiley and Sons 公司出版(1964 年)，以及於 DE-C 1031512 中。

因為係化學平衡之反應，故轉酯化法總是獲得具有高殘餘單體，亦即：單羥基芳基化合物、二羥基芳基化合物、與碳酸二芳基酯，含量之產物。因此，於具有低羥基端基團含量之聚碳酸酯案例，相較於具有較高羥基端基團含量之聚碳酸酯案例，測得較高的碳酸二芳基酯含量與較低的單羥基芳基含量。於後者之案例中，碳酸二芳基酯之含量較低，但單羥基芳基與二羥基芳基化合物之含量較高。此外並觀察到：當分子量增加時，殘餘單體之含量下降，殘餘單體特別是經由除氣自熔體移除。

低殘餘單體含量為所欲，因為於聚碳酸酯加工期間，殘餘單體會使加工機器之塑模上產生塗覆物，而且

殘餘單體之熱安定性較低，故具有高殘餘單體含量之聚碳酸酯對於熱安定性顯示較差的性能。此外，殘餘單體對聚碳酸酯之機械斷裂性能有不良的影響。對於所選擇的應用，例如：於食品或醫療部門中，殘餘單體被視為困擾與不欲。

於藉熔融轉酯化法製備聚碳酸酯之案例中，最大部份之殘餘單體通常為碳酸二芳基酯組份，特別是碳酸二苯酯，因此於移除揮發性成份時，特別是意欲移除這些組份。用於光學數據載體之較佳者，其特別大數量之碳酸二芳基酯組份形態為相對地低分子量，於相對黏度自 1.18 至 1.22。

另一困擾為低分子量成份之再生成，例如：羥基芳基化合物、二羥基芳基化合物、與碳酸二酯，其係於除氣期間由聚碳酸酯經化學反應生成，此令除氣非常地困難。

藉熔融轉酯化法，及隨後經由一額外的除氣步驟移除殘餘單體，以製備聚碳酸酯之各種方法為習知，。於這些方法中，較佳者為：於除氣前先降低聚碳酸酯中殘餘催化劑之活性，降低催化劑活性之較佳途徑為添加組份，如：抑制劑，例如：磷酸、硫酸、亞硫酸、甲苯磺酸。

添加與混入此類降低催化劑活性之組份，需要增強的技術努力。此外，前述之組份對製造進行聚合反應與除氣設備所常使用之材料，具有高度的腐蝕性，而且所添加之組份，例如：磷酸，可能會於隨後的除氣步驟中，

與其他的揮發性成份自聚碳酸酯分離，積存於裝置中，經腐蝕的結果導致裝置之損壞。當揮發性成份，包括催化劑抑制之組份，其被分離後再回送至裝置之環路中，另外亦被預期對反應之進行有不良的影響，因為催化劑抑制組份會因此阻礙聚合反應之進行。

藉熔融轉酯化法製備聚碳酸酯之另一困擾為：於除氣階段中，在降低分壓下之滯留時間過長，若熔體具有足夠的反應性，此會於除氣步驟中導致分子量大幅地增加，此對除氣為不欲。

US 5852156 敘述一種藉熔融轉酯化法製備聚碳酸酯之方法，其中熔體係在氮氣線流下，但未發泡，通過一低壓區域。於此區域中滯留時間增加，因為熔體並非自由地下落，而是沿著垂直安置的金屬線向下流動，於此方法中，在除氣步驟期間，分子量大幅地增加。

EP 1095957A 與 EP 1095960A 敘述一種與 US 5852156 相似的方法：將一種惰性氣體溶解於一寡聚物熔體中，熔體隨後於低壓下驟蒸至一區域中，並且發泡，發泡促進反應產物之移除，而使聚合反應能夠進行。滯留時間經由垂直安置的金屬線而增長，其結果使得於除氣步驟中，分子量顯著地增加，熔體在驟蒸前未予加熱。

EP 914355A 敘述添加一種具有有限溶解度之分離劑，隨後將聚合物溶液於低壓下驟蒸至一分離器中，選擇地併同發泡。

分子量成份再生成，如：單羥基芳基化合物、二羥基芳基化合物、與碳酸二羥基芳基酯，於此方法中，不應發生多於 100 ppm，聚碳酸酯之分子量，於除氣期間應僅為些微地增加，亦即：不多於 2000 公克/莫耳。

本發明提供一種藉轉酯化法製備聚碳酸酯之方法，其至少包括下列步驟：

- (a) 於至少一種催化劑之存在下，將至少一種二羥基芳基化合物與一種碳酸二芳基酯於熔體中反應
- (b) 將得自步驟(a)之熔體與一種發泡劑混合
- (c) 藉將熔體通過入口諸孔洞至一分離槽中，將得自(b)之熔體除氣。

本發明之特徵在於：依照步驟(c)之除氣係連同發泡進行，熔體被入口諸孔洞分割成自 0.1 至 20 公斤/小時之部份線流，進至入口諸孔洞處之溫度為自 250 至 340 °C，分離槽中之壓力為自 0.1 至 20 毫巴。

依照步驟(a)，(b)與(c)之藉熔融轉酯化法製備聚碳酸酯之依本發明方法，可為非連續或連續式，步驟(a)，(b)與(c)之每一步驟可於單一階段或於多階段中進行。

對於依本發明方法之製程技術，步驟(a)原則上可於先前技藝所習知之條件下進行，及使用先前技藝所習知之設備。依照 DE 10114808A 或 DE 10119851A 之程序，可於此提及作為實例。較佳者為連續式程序，因其具有優良的產物品質，如：黏度之均勻性、顏色、與端基團之含量。

當至少一種二羥基芳基化合物與一種碳酸二芳基酯，以及選擇地其他的化合物，於熔體的形態，在適合催化劑之存在下，立即開始反應，轉酯化反應之轉化或聚碳酸酯之分子量即增加，直至達到聚合反應所欲之最終產物，此可促使達成，例如：於聚合反應期間，藉予以增溫與降壓以分離出單羥基芳基化合物。端基基團之性能與濃度決定於：所選擇之二羥基芳基化合物對碳酸二芳基酯之比率、碳酸二芳基酯經由蒸汽之漏失速率，其取決於用以進行聚合反應之步驟與設備、以及任何添加的化合物，例如：高沸點單羥基芳基化合物。

以連續法製備聚碳酸酯，較佳者為於多階段中進行。二羥基芳基化合物與碳酸二芳基酯，與選擇地其他的反應物，首先於使用催化劑下進行起始縮合反應，未分離所生成之單羥基芳基化合物，隨後於溫度逐步升高與壓力逐步降低之多個反應蒸發器階段中，分子量增高至所欲之數值。

適合用於個別反應蒸發器階段之裝置、設備、與反應器，已由先前技藝充分地熟知。依照製程之順序，其為：熱交換器、釋壓設備、分離器、管柱、蒸發器、攪拌容器、與反應器、或其他設備，其可於選用之溫度與壓力下，提供所需之滯留時間。選用之裝置必須容許需要引進之熱，而且其建構能適用於熔體黏度連續地增加者。

於一較佳的連續程序中，其可將諸反應物熔融在一

起，或者將固體二羥基芳基化合物溶解於碳酸二芳基酯之熔體中，或者將固體碳酸二芳基酯溶解於二羥基芳基化合物之熔體中。將各自於熔體形態之二羥基芳基化合物與碳酸二芳基酯，較佳者為直接自其製備後，併加在一起亦為可行。諸原料熔體在其併合前之滯留時間，特別是二羥基芳基化合物熔體之滯留時間，儘可能地調整至最短，另方面，諸熔體之混合物可維持一較長期間而無任何品質上的損害，因為相較於個別的原料，諸原料之混合物具有較低的熔點，而於對應較低之溫度。

將催化劑，以溶解於反應期間所生成之相同羥基芳基化合物中為較佳，加至熔體中，隨後將熔體加熱至反應溫度。於工業上重要的由 2,2-二-(4-羥基苯基)-丙烷與碳酸二苯酯製備聚碳酸酯之方法之案例中，起始溫度為自 180 至 220°C，以 185 至 210°C 為較佳，以 185 至 195°C 為非常特佳。反應平衡建立於滯留時間自 15 至 90 分鐘內，以 30 至 60 分鐘為較佳，未移除所生成之羥基芳基化合物。反應可於大氣壓力下進行，為了技術上的理由，亦可在較高的壓力下進行，於工業裝置中，較佳的壓力為自 2 至 15 絕對巴。

熔體混合物隨後驟蒸至第一個真空室中，其壓力調節為自 100 至 400 毫巴，以自 150 至 300 毫巴為較佳，而後隨即再予加熱至入口溫度，使用一適合的設備，例如：一管簇裝置，其具有垂直安置之管件，產物自頂部流動至底部。於釋壓操作期間，將生成之羥基芳基化合

物連同任何仍然存在的單體蒸發去除。在一於相同壓力與相同溫度之接收槽中，選擇地具有泵浦予以再循環，經 5 至 30 分鐘的滯留時間後，將反應混合物驟蒸至第二個真空室中，其壓力為自 50 至 200 毫巴，以自 80 至 150 毫巴為較佳，而後隨即於一適合的設備中，在相同的壓力下加熱至一自 190 至 250°C 之溫度，以自 210 至 240°C 為較佳，以自 210 至 230°C 為特佳。於此同樣地，將生成之羥基芳基化合物連同任何仍然存在的單體蒸發去除。在一於相同壓力與相同溫度之接收槽中，選擇地具有泵浦予以再循環，經 5 至 30 分鐘的滯留時間後，反應混合物驟蒸至第三個真空室中，其壓力為自 30 至 150 毫巴，以自 50 至 120 毫巴為較佳，而後隨即於一適合的設備中，在相同的壓力下加熱至一自 220 至 280°C 之溫度，以自 240 至 270°C 為較佳，以自 240 至 260°C 為特佳。於此同樣地，將生成之羥基芳基化合物連同任何仍然存在的單體蒸發去除。在一於相同壓力與相同溫度之接收槽中，選擇地具有泵浦予以再循環，經 5 至 20 分鐘的滯留時間後，反應混合物驟蒸至另外一個真空室中，其壓力為自 5 至 100 毫巴，以自 15 至 100 毫巴為較佳，以自 20 至 80 毫巴為特佳，而後隨即於一適合的設備中，在相同的壓力下加熱至一自 250 至 300°C 之溫度，以自 260 至 290°C 為較佳，以自 260 至 280°C 為特佳。於此同樣地，將生成之羥基芳基化合物連同任何仍然存在的單體蒸發去除。

這些反應蒸發器階段之數目，例如：於此案例中為 4，可為自 2 至 6。若階段之數目改變時，溫度與壓力對應地以依精於此方面技藝者所習知之方式予以調適，藉以獲得可相比擬的結果。於這些階段中，寡聚碳酸酯達成之相對黏度為自 1.04 至 1.20，以自 1.05 至 1.15 為較佳，以自 1.06 至 1.10 為特佳。

相對黏度係依聚合物溶液黏度與純溶劑黏度之比率測定，其通常在 25°C 下於二氯甲烷中測定，濃度為 1 公升之溶劑含有 5 公克聚合物。

在於具有與最後的驟蒸或蒸發階段相同壓力與相同溫度之接收槽中，選擇地具有泵浦予以再循環，經 5 至 20 分鐘的滯留時間後，將製得之寡碳酸酯餵入一盤式或籃式反應器中，並進一步予以縮合，於自 250 至 310°C，以自 250 至 290°C 為較佳，以自 250 至 280°C 為特佳，與於壓力為自 1 至 15 毫巴，以自 2 至 10 毫巴為較佳，與滯留時間為自 30 至 90 分鐘，以自 30 至 60 分鐘為較佳。聚碳酸酯達到一相對黏度自 1.12 至 1.28，以 1.13 至 1.26 為較佳，以 1.13 至 1.24 為特佳。

離開此反應器之熔體於另一盤式或籃式反應器中，使其達到所欲之最終黏度或所欲之最終分子量。溫度為自 270 至 330°C，以自 280 至 320°C 為較佳，以自 280 至 310°C 為特佳，與於壓力為自 0.01 至 3 毫巴，以自 0.2 至 2 毫巴為較佳，與滯留時間為自 60 至 180 分鐘，以自 75 至 150 分鐘為較佳。相對黏度被調整至意欲應

用之所需程度，其為自 1.18 至 1.40，以自 1.18 至 1.36 為較佳，並以自 1.18 至 1.34 為特佳。

聚碳酸酯寡聚物之聚合反應，亦可於一籃式或盤式反應器中，以單一階段進行，替代於二只接續的籃式或盤式反應器中，以二階段程序進行

得自所有程序階段之蒸汽皆立即被脫除、收集、與回收，回收通常經由蒸餾進行，藉以達到高純度之回收物料，此可依照例如：DE 10100404A 進行。由經濟與生態之觀點而言，以儘可能最純的形態回收與分離個別的單羥基芳基化合物為顯見，單羥基芳基化合物可直接用於製備一種二羥基芳基化合物或一種碳酸二芳基酯。

盤式或籃式反應器之優點在於下列事實：具有長的滯留時間，其可於真空中提供一非常大且持續更新的表面積，就幾何形狀而言，盤式或籃式反應器係依照產物之熔融黏度成形，適合的反應器敘述於如：DE 4447422C2，WO 02/44244，WO 02/85967 或 EP-A 1253163 中，或雙桿反應器，敘述於如：WO 99/28370 中。

寡碳酸酯，包括非常低分子量之寡碳酸酯與聚碳酸酯，通常經由齒輪泵浦、不同類型之螺桿、或一種特殊類型之排量泵浦予以運送。

用於製造此裝置、反應器、管件、泵浦、與閥之特別適合的材料為：鉻鎳(鉬)18/10 類型之不銹鋼與類型 C 之以鎳為基底之合金。不銹鋼可使用高至程序溫度約 290°C，以鎳為基底之合金可使用至程序溫度高於約 290

°C。

始自使用得自依照步驟(a)之聚碳酸酯熔體，依照步驟(b)，藉添加一種發泡劑，與依照步驟(c)，於至少一發泡除氣步驟中，藉將聚碳酸酯熔體分割成部份線流，以及藉降低壓力，可獲得一種具有低含量之低分子量成份的聚碳酸酯。於本發明範疇中，低含量之低分子量成份被明瞭意指一含量低於 200 ppm，較佳者為低於 100 ppm。

依照步驟(c)，待移除之低分子量成份包括：單羥基芳基化合物、二羥基芳基化合物、與碳酸二羥基芳基酯，例如：苯酚、雙酚 A、與碳酸二苯酯。

依本發明之方法容許藉降低分壓將聚碳酸酯熔體除氣，同時大幅地抑制有害諸單體之再生成，而且分子量不會顯著地增加。最大量為再生成 100 ppm 之低分子量成份，此外，於依照步驟(c)之除氣期間，聚碳酸酯之分子量最多增加 2000 公克/莫耳。當降低分壓時，熔體在真空下以短暫的滯留時間有效的除氣為可能，因為一種發泡劑被加至熔體，而且熔體線流通過一個或多個入口諸孔洞進入分離槽中(於下亦被稱為除氣槽)。藉添加發泡劑，一方面熔體之表面積顯著地增加，另一方面待移除之揮發性物質之分壓更為下降。

發泡劑通常為一種具有高蒸汽壓之易揮發物質，聚碳酸酯熔體的發泡係藉發泡劑之高蒸汽壓予以引發。發泡使得表面積大幅地增加，此對除氣十分有利。此外，

可使於分離器之氣相中，聚合物中之溶劑殘餘物或其他揮發性成份之分壓降低，而導致揮發性成份之殘餘含量降低，原則上是可預期的。

較佳者為使用一種惰性氣體、或一種惰性液體、或一種惰性氣體與/或液體之混合物作為發泡劑。適合的發泡劑實例為：氮氣、二氧化碳、水、甲烷、與氮氣，所使用的發泡劑以水、二氧化碳、或氮氣為特佳，並以氮氣為非常特佳。

於本發明範疇中另外發現：若是發泡除氣連續地進行數次，除氣之成效顯著地增加，關於此，在每次進行步驟(c)之發泡除氣前，添加一種依照步驟(b)之發泡劑。當以數階段進行除氣時，必須確保整體地維持低滯留時間，藉以防止不欲的後-聚合反應、低分子量物質之再生成、變色、與降解，短的滯留時間可藉裝置之一種適合的結構予以達成。若以數階段進行發泡除氣時，個別的階段無需以完全相同的方式進行，依其應用，亦即依產量、產物之黏度、與溫度，諸階段針對下者可不同地進行：部份線流之分割、發泡劑之用量、溫度、與出口孔洞之直徑。

於步驟(b)中，發泡劑係分散於聚碳酸酯熔體中，較佳者為使用一靜態混合器，藉以分散與溶解發泡劑。用於混合高黏度聚碳酸酯熔體之靜態混合器，其習知實例已由先前技藝被充分地熟知。較佳的靜態混合器為具有SMX混合器之結構者，其被詳述於如：Arno Signer 著，

用於合成材料加工與製造之靜態混合器，塑料加工，第 11 期(第 43 卷)，1992 年。較佳者亦可使用依照 EP 0947239 或 US 6394644B 之靜態混合器，特佳者為使用一 SMX 混合器，其活內徑係沿著混合器依不同的混合元件而變化，非常特佳者為：活內徑以類似串聯或類似臺階之方式減小，例如：於物料流動通過混合器之方向。

為改善聚碳酸酯熔體中發泡劑之分散與溶解，靜態混合器中之壓力可使用一適合的裝置，例如：壓力維持閥或節流器，予以增加。精於此方面技藝者已熟知：當壓力增加時，較大量的揮發性物質可被溶解於熔體中。

依照步驟(c)，於驟蒸前，進至入口諸孔洞處之聚碳酸酯熔體之性能，特別是存在一相或多相，對除氣之成效與程序之安定性十分重要，若在驟蒸前所有的揮發性組份，包括發泡劑，皆已完全地溶解，除氣會特別地成功。於本發明範疇中，完全地溶解意指：聚碳酸酯熔體與包含於其中之溶劑及添加之發泡劑，生成一單相混合物，聚碳酸酯熔體隨後於進至入口諸孔洞處則不會包含氣泡或小滴。

特別是，已被混入之發泡劑應完全地溶解，所選擇發泡劑之用量、壓力、與溫度需能使發泡劑完全地溶解於聚碳酸酯熔體中，使特別數量的發泡劑完全溶解所需之壓力與溫度，乃依發泡劑之性能而定。精於此方面技藝者習知：聚碳酸酯熔體於一特定的溫度下，當壓力升高時，會增加發泡劑之最大可溶解量。

應選擇發泡劑，其僅使用小量即足以使聚碳酸酯熔體在進至入口諸孔洞經釋壓後，產生大量之發泡。於依本發明方法之範疇內，將小量，意指自 0.01 至 1 重量%，以聚合物之質量為基準，之發泡劑加至熔體，以自 0.02 至 0.5 重量%為特佳，以自 0.05 至 0.3 重量%為非常特佳。除此小量的發泡劑外，驟蒸與聚碳酸酯熔體之發泡一併進行。

於除氣步驟(c)，在進至入口諸孔洞處之常用溫度與已建立的發泡劑於熔體中之濃度下，發泡劑之蒸汽壓為自 1 至 100 巴，以自 2 至 60 巴為較佳，並以自 10 至 40 巴為特佳。

於添加發泡劑之前，期間，或其後，聚碳酸酯熔體可予加熱或冷卻，以加熱為較佳。較高的溫度意指揮發性成份之較高蒸汽壓，故有助於隨後除氣時泡沫之生成，並使揮發性成份之分離更加簡單。用於加熱或冷卻聚碳酸酯熔體之適合設備對精於此方面技藝者為習知，例如：管式熱交換器、板式熱交換器、或具有靜態混合器之熱交換器。

較佳者為：自添加發泡劑之點至依照步驟(c)進至入口諸孔洞處，熔體之溫度變化不多於 100°C，以不多於 90°C 為較佳。聚碳酸酯熔體進至入口諸孔洞處之溫度以自 250°C 至 340°C 為較佳，以自 260°C 至 320°C 為特佳。進至入口諸孔洞處後到進入除氣槽，亦可再將聚碳酸酯熔體加熱，若是，例如：使用可加熱之管件作為入口諸

孔洞與驟蒸之裝置。進至入口諸孔洞處與進入分離槽處，其間較佳之溫度差為不多於 100°C ，以不多於 80°C 為特佳。

依照步驟(c)，聚碳酸酯熔體係經由入口諸孔洞引入分離槽，於部份線流為自 0.1 至 20 公斤/小時，以自 0.125 至 10 公斤/小時為較佳，並以自 0.15 至 5 公斤/小時為特佳。

聚碳酸酯熔體被驟蒸至一分離槽中，其具有一低壓為自 0.1 至 20 毫巴，以自 0.3 至 10 毫巴為較佳，並以自 0.5 至 5 毫巴為特佳。依本發明，聚碳酸酯熔體進入除氣槽處之溫度為自 250 至 340°C ，以自 260 至 320°C 為較佳，並以自 270 至 300°C 為特佳。

聚碳酸酯熔體係經由入口諸孔洞自上方引入分離槽中，因此入口諸孔洞位於分離槽之上方區域。入口諸孔洞之安置特別是於單一平面，但其亦可在分離槽之上方區域安置於不同的平面上。

入口諸孔洞係充當驟蒸裝置，這些驟蒸裝置之一重要設計準則為其所產生的壓力漏失，壓力漏失得自於聚合物熔體之黏度，其乃依下者而定：產物之類型、揮發性成份與發泡劑之溫度與濃度、驟蒸裝置之產量與幾何形狀。孔洞直徑、物質流動速率、及聚碳酸酯熔體之黏度，其與壓力漏失間之關係對精於此方面技藝者為熟知。當詮釋壓力漏失時，精於此方面技藝者可忽略發泡劑之影響，以使能夠依照技術之習知規則進行設計。壓

力漏失應為：進至入口諸孔洞處前之絕對壓力需足夠地高，以防止在進至入口諸孔洞處前即已發泡，發泡不容發生，直到熔體已進至入口諸孔洞。

適合的入口諸孔洞為如：圓孔或狹縫，於後稱為板片中之噴嘴（亦稱為噴嘴板片），較佳的噴嘴為噴嘴板片中為圓孔形態者，此板片原則上可具有任何厚度。

於一較佳的依本發明方法實例中，聚碳酸酯熔體之部份線流個別地被引導通過一板片中之噴嘴，其被水平地安置，圓孔直接開放至分離槽內，其中通常為一低壓。較佳的噴嘴直徑為自 0.8 至 5 毫米，以自 1 至 4 毫米為特佳。

管件亦可用作入口諸孔洞，管件以垂直安置為較佳，聚碳酸酯熔體自頂部流經其間至底部，較佳的管件直徑為自 4 至 20 毫米，以自 5 至 15 毫米為特佳。

於另一較佳的依本發明方法實例中，管件被用作熱交換器，關於此，其特別是於一平行捆束之形態，並被一種熱傳介質所圍繞，較佳者為一種液態熱傳油，或冷凝水蒸汽，或熱傳油蒸汽。管件之長度以自 300 至 2500 毫米為較佳，以自 500 至 2000 毫米為特佳。

管式熱交換器之管件因此直接開放至分離槽中，個別管件之成形需為：當其進入管式熱交換器時，聚碳酸酯熔體尚未發泡。管件可使用噴嘴將其窄化，藉以維持一特定的壓力漏失。於一個別管件中之壓力漏失係決定於：聚合物之性能、管件之入口與出口溫度、產量、與

揮發性成份於管件入口與出口處之比率。聚合物之發泡僅於通至分離器之管件出口側生成，亦即：於分離槽之入口諸孔洞處。管件之直徑以自 4 至 20 毫米為較佳，以自 5 至 15 毫米為特佳。被用於增加壓力漏失之噴嘴，具有直徑自 0.8 至 5 毫米，以 1 至 4 毫米為較佳，每支管件之質量流動速率為自 0.1 至 20 公斤/小時。

使用一管式熱交換器進行依本發明之方法，提供一較佳的加熱或冷卻聚碳酸酯熔體之方法，如前所述。

入口諸孔洞間之距離，由中點至中點測量，故為進入分離槽之部份線流間之距離，為自 5 至 50 毫米，以自 10 至 40 毫米為較佳，並以自 15 至 25 毫米為特佳。

於分離槽中聚碳酸酯熔體之滯留時間一方面必須足夠地長，以容許適當的除氣，而另一方面，其必須不會太長，故不致損害聚碳酸酯之品質。於步驟(c)中，分離槽內熔體之滯留時間以不多於 10 分鐘為較佳，並以不多於 5 分鐘為特佳。

於另一依本發明方法之實例中，滯留時間可被導引元件所影響，導引元件之作用為增長滯留時間，同時增加聚碳酸酯熔體之表面積。

導引元件可由下者組成，例如：穿孔之板片、具造型之板片、金屬線、金屬線網、環節之鏈、具有任何所欲橫截面之狹窄金屬長片、與類同物，導引元件以實質上水平地安置為較佳，此類導引元件之實例被敘述於如：DE-A 10144233 或 EP-A 1095960 中。特佳者為：導引

元件於金屬線之形態，實質上被水平地安置於分離槽中，聚碳酸酯熔體之除氣因而大幅地改進，而且未發生有害的聚碳酸酯降解。

金屬線事實上可依所欲予以安置，只要是金屬線未相互接觸，並且實質上水平地安置。於本發明範疇中，實質上水平地安置意指：自水平之最大偏離為 20° 。特別是，二條或多條金屬線不應，例如：經由交叉，相互接觸，其可例如：提供於許多平面上之許多金屬線，而無同一平面之金屬線，亦無不同平面之金屬線，相互地接觸。若於一平面中提供許多金屬線，其可實質上相互平行地安置，特別是同一平面上之金屬線，應具有一角度不大於 20° 。此外，若是提供許多平面的金屬線，不同平面之金屬線可於任意所欲之彼此相對的角度，較佳者為不同平面之金屬線形成一角度不大於 180° ，特佳者為自 30 至 150° ，非常特佳者為自 70 至 110° 。若是同一平面之個別金屬線未平行地伸展，則不同平面金屬線之扭曲角度係經由中線予以測定。

較佳者為金屬線，其具有一直徑自 1 毫米至 5 毫米，以自 2 毫米至 4 毫米為特佳。

金屬線實質上水平地安置，與較佳地於分離槽相對的壁間伸展，其優點為：金屬線之金屬材料與聚碳酸酯熔體間具有一最小的接觸面積，有效地表面換新，因此氣體空間與聚碳酸酯熔體間可進行良好的物料交換。對於金屬線垂直安置者，於不佳的案例中，會形成大量地

攔阻高黏度之聚合物熔體，亦即：聚合物熔體會於金屬線上聚積，此導致不利的滯留時間分配，或使聚合物降解，以及使分子量增加，與揮發性成份之再生成，所有的這些皆有害於產物之品質。實驗亦顯示：金屬線之網絡、網、編織的結構、或類同者，例如：敘述於：EP-A 1095960，具有於金屬線接合點產生大量攔阻聚碳酸酯熔體之傾向，導致聚合物之降解。此外，相較於板片與類同物，水平伸展之金屬線會使發泡線縷得到良好的分離，因而有效地增加用於物料交換之表面積。

在具有相同的導引元件下，較高黏度的聚碳酸酯熔體會導致：大量的攔阻、較大的層厚、與較長的滯留時間。

於分離槽中，聚碳酸酯熔體下落至一熔體池中，並自其取出，藉使用一合適的出料裝置，例如：齒輪泵浦或出料擠塑機，進行出料之較佳者為經由一齒輪泵浦。分離槽之底部以圓錐形態為較佳，其尖端朝下，圓錐之角度，相對於水平，以自 20 至 60° 為較佳，以自 30 至 45° 為特佳。於非常高產量之案例中(例如：每小時大於 12 公噸)，亦可選擇一種結構，其中分離槽之底部包括多個圓錐體，每個於其最深點皆有一出料裝置。

於步驟(c)分離得到之低分子量化合物可不含發泡劑，並被餵送至回收環路。由此分離得到之揮發性成份，其大幅比率包含程序中所使用之碳酸二芳基酯，可被回送至程序中，用於製備聚碳酸酯。

此外，於依本發明之方法中，自步驟(a)獲得之聚碳酸酯，其苯酚 OH 基團之濃度以自 100 至 450 ppm 為較佳。

步驟(a)中之催化劑，較佳者為去活化到至少 80 重量%之程度，特別是藉熱予以去活化。催化劑之活性因此降低，而使反應大部份被避免於步驟(b)中持續進行。

為了避免於步驟(c)中進一步地反應，於本發明之一較佳實例中，亦可添加一種抑制劑至熔體，此之進行尤其是當步驟(a)中的催化劑未被去活化到至少 80 重量%之程度。抑制劑被明瞭為化合物，其係以決定性的方式，抑制化學反應之動力學，因此可防止聚物品質降低之變化，例如：於製備聚合物後，其仍含有單體與反應產物者，一旦完成聚合反應即需添加抑制劑，藉以減少經由熱之程序產生的低分子量化合物含量。

用於藉熔融轉酯化法製備聚碳酸酯之適合抑制劑，較佳者為酸組份，如：路易士或 Brönstedt 酸，或強酸之酯類。酸之 pKa 值應不高於 5，以低於 3 為較佳。適合的酸組份實例為：正磷酸、亞磷酸、焦磷酸、次磷酸、聚磷酸、苯膦酸、磷酸二氫鈉、硼酸、芳基硼酸、鹽酸(氯化氫)、硫酸、抗壞血酸、草酸、苯甲酸、水楊酸、甲酸、乙酸、己二酸、檸檬酸、苯磺酸、甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、與所有其他苯基取代之苯磺酸、硝酸、對苯二甲酸、間苯二甲酸、硬脂酸、與其他的脂肪酸、酸氯化物，如：氯甲酸苯酯、硬脂酸氯化物、乙醯氧

基-BP-A、苯醯氯、以及酯類、半酯類、與前述酸類之架橋酯類，例如：甲苯磺酸酯、磷酸酯、亞磷酸酯、膦酸酯、硫酸二甲酯、硼酸酯、芳基硼酸酯、與其他於水之影響下會產生酸之組份，如：三異辛基膦、Ultranox 640 與 BDP(二磷酸二酚酯寡聚物)。

適合的較佳者為：正磷酸、亞磷酸、焦磷酸、次磷酸、聚磷酸、苯膦酸、磷酸二氫鈉、硼酸、芳基硼酸、苯甲酸、水楊酸、苯磺酸、甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、與所有其他苯基取代之苯磺酸、酸氯化物，如：氯甲酸苯酯、硬脂酸氯化物、乙醯氧基-BP-A、苯醯氯、以及酯類、半酯類、與前述酸類之架橋酯類，例如：甲苯磺酸酯、磷酸酯、亞磷酸酯、膦酸酯、硼酸酯、芳基硼酸酯、與其他於水之影響下會產生酸之組份，如：三異辛基膦、Ultranox 640 與 BDP。

適合的特佳者為：正磷酸、焦磷酸、聚磷酸、苯膦酸、苯甲酸、苯磺酸、甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、與所有其他苯基取代之苯磺酸、以及酯類、半酯類、與前述酸類之架橋酯類，例如：甲苯磺酸酯、磷酸酯、亞磷酸酯、膦酸酯、與其他於水之影響下會產生酸之組份，如：三異辛基膦、Ultranox 640 與 BDP。非常特佳者為使用：正磷酸、焦磷酸、苯磺酸、甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、與所有其他苯基取代之苯磺酸、以及酯類、半酯類、與前述酸類之架橋酯類，例如：甲苯磺酸酯、與磷酸酯。

抑制劑可以固體、液體、或氣體之形態添加，於一

較佳的程序中，用作抑制劑之酸組份係連續地與均質地加至未含單體之產物線流，例如：於製備程序中，緊接於達到所欲之最終分子量後，以便於後可立即開始蒸發殘餘單體。於一特佳的程序中，加入添加劑以改善個別產物之性能係於添加酸與經蒸發後進行，而不與蒸發步驟一併進行，因為常用之添加劑於真空中具有揮發性，此對蒸發十分重要，故使其隨後不易調整至聚合物中所需之濃度。酸組份以液體形態加入為較佳，因為添加之數量非常地小，故以使用酸組份之溶液為較佳。適合的溶劑為那些不會干擾程序者，其為化學惰性，並能快速地蒸發，適合的溶劑實例為水或甲醇。

下表顯示，經由實例，於依照步驟(a)藉熔融轉酯化法製得之各種聚碳酸酯樣品中，揮發性成份之濃度。苯酚為單羥基芳基化合物，碳酸二苯酯(DPC)為碳酸二芳基酯，與BPA(雙酚A)為二羥基芳基化合物。

相對黏度	ppm OH 端基團	ppm 苯酚	ppm DPC	ppm BPA
1.2	330	65	570	5
1.2	500	95	520	12
1.295	300	35	190	4
1.295	400	45	170	8

本發明亦提供藉依本發明方法可獲得之熱塑性聚碳酸酯，其具有下列殘餘含量：低於 100 ppm 之碳酸二

酯、低於 50 ppm 之羥基芳基化合物、與低於 10 ppm 之二羥基芳基化合物，並具有極低含量之陽離子與陰離子：於每個案例中不多於 60 ppb，以不多於 40 ppb 為較佳，與不多於 20 ppb 為特佳(依鈉陽離子計算)。存在之陽離子為鹼與鹼土金屬離子，源自於不純物來自所使用之原料及磷與銨鹽。其他的離子，如：鐵、鎳、鉻、鋅、錫、鉬、鋁離子，與其類同者，可能存在於原料中，或源自所使用設備之材料經磨蝕或腐蝕。此類離子之總含量不多於 2 ppm，以不多於 1 ppm 為較佳，並以不多於 0.5 ppm 為特佳。

為於聚碳酸酯中達到最小量之不純物，使用高純度之原料，此類純原料之獲得，例如：僅能經由純化程序，如：再結晶、蒸餾、沉澱及清洗、與類同者。

存在的陰離子為無機酸之陰離子與相等數量之有機酸陰離子(例如：氯化物、硫酸鹽、碳酸鹽、磷酸鹽、亞磷酸鹽、草酸鹽等)。

聚碳酸酯亦具有下列優點：事實上其不含可偵測數量之具有反應性端基團的併合分裂物或分解產物，其係於轉酯化程序中生成，此類分裂物或分解產物為例如：異丙烯基單羥基芳基或其二聚物。

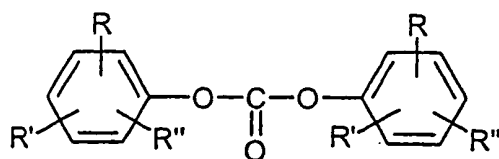
獲得之中值分子量為自 15,000 至 40,000 公克/莫耳，以自 18,000 至 36,000 公克/莫耳為較佳，以自 18,000 至 34,000 公克/莫耳為特佳。中值分子量係經由相對黏度測定，特別是，依本發明方法可獲得一相對黏度自

1.18 至 1.22 之聚碳酸酯。

依本發明可獲得之聚碳酸酯中，OH 端基團之含量為自 100 至 450 ppm，以自 150 至 400 ppm 為較佳，以自 200 至 350 ppm 為特佳。

依本發明方法獲得之聚碳酸酯可加入常用的添加劑與增添物質(例如：助劑與強化物質)，目的為改變其性能。加入添加劑與增添物質藉以：延長其使用壽命(如：水解或降解安定劑)、改善其顏色安定性(如：熱與紫外線安定劑)、簡化加工(如：脫膜劑、流動助劑)、改良其使用性能(如：抗靜電劑)、改善其阻燃性、影響視覺印象(如：有機著色劑、顏料)、或使聚合物性能可適合特殊的應力(衝擊修飾劑、細粒無機物、纖維材料、石英粉末、玻璃纖維、與碳纖維)。

適合用於與二羥基芳基化合物反應之碳酸二芳基酯為那些具下式者：



其中 R，R' 與 R'' 各自獨立地代表氫、選擇地分支之 C₁-C₃₄ 烷基/環烷基、C₇-C₃₄ 烷基芳基、或 C₆-C₃₄ 芳基，其二側可為相異。R 亦可代表 -COO-R'''，其中 R''' 可為氫、選擇地分支之 C₁-C₃₄ 烷基/環烷基、C₇-C₃₄ 烷基芳基、或 C₆-C₃₄ 芳基。

此類碳酸二芳基酯如：碳酸二苯酯、甲基苯基苯基碳酸酯、與二-(甲基苯基)碳酸酯、亦可為一種混合物形態，其中甲基基團可為於苯環上之所欲位置、以及二甲基苯基苯基碳酸酯、與二-(二甲基苯基)碳酸酯、亦可為一種混合物形態，其中甲基基團可為於苯環上之所欲位置、4-乙基苯基苯基碳酸酯、二-(4-乙基苯基)碳酸酯、4-正丙基苯基苯基碳酸酯、二-(4-正丙基苯基)碳酸酯、4-異丙基苯基苯基碳酸酯、二-(4-異丙基苯基)碳酸酯、4-正丁基苯基苯基碳酸酯、二-(4-正丁基苯基)碳酸酯、4-異丁基苯基苯基碳酸酯、二-(4-異丁基苯基)碳酸酯、4-第三丁基苯基苯基碳酸酯、二-(4-第三丁基苯基)碳酸酯、4-正戊基苯基苯基碳酸酯、二-(4-正戊基苯基)碳酸酯、4-正己基苯基苯基碳酸酯、二-(4-正己基苯基)碳酸酯、4-異辛基苯基苯基碳酸酯、二-(4-異辛基苯基)碳酸酯、4-正壬基苯基苯基碳酸酯、二-(4-正壬基苯基)碳酸酯、4-環己基苯基苯基碳酸酯、二-(4-環己基苯基)碳酸酯、4-(1-甲基-1-苯基乙基)苯基苯基碳酸酯、二-[4-(1-甲基-1-苯基乙基)苯基]碳酸酯、二苯基-4-基苯基碳酸酯、二-(二苯基-4-基)碳酸酯、4-(1-萘基)苯基苯基碳酸酯、4-(2-萘基)苯基苯基碳酸酯、二-[4-(1-萘基)苯基]碳酸酯、二-[4-(2-萘基)苯基]碳酸酯、4-苯氧基苯基苯基碳酸酯、二-(4-苯氧基苯基)碳酸酯、3-十五基苯基苯基碳酸酯、二-(3-十五基苯基)碳酸酯、4-三苯甲基苯基苯基碳酸酯、二-(4-三苯甲基苯基)碳酸酯、水楊酸甲酯苯

基碳酸酯、二-(水楊酸甲酯)碳酸酯、水楊酸乙酯苯基碳酸酯、二-(水楊酸乙酯)碳酸酯、水楊酸正丙酯苯基碳酸酯、二-(水楊酸正丙酯)碳酸酯、水楊酸異丙酯苯基碳酸酯、二-(水楊酸異丙酯)碳酸酯、水楊酸正丁酯苯基碳酸酯、二-(水楊酸正丁酯)碳酸酯、水楊酸異丁酯苯基碳酸酯、二-(水楊酸異丁酯)碳酸酯、水楊酸第三丁基酯苯基碳酸酯、二-(水楊酸第三丁基酯)碳酸酯、二-(水楊酸苯酯)碳酸酯、與二-(水楊酸苄酯)碳酸酯。

較佳之二芳基化合物為：碳酸二苯酯、4-第三丁基苯基苯基碳酸酯、二-(4-第三丁基苯基)碳酸酯、二苯基-4-基苯基碳酸酯、二-(二苯基-4-基)碳酸酯、4-(1-甲基-1-苯基乙基)苯基苯基碳酸酯、與二-[4-(1-甲基-1-苯基乙基)苯基]碳酸酯。

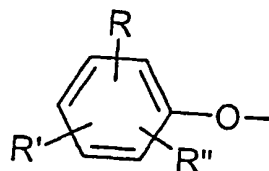
特佳者為：碳酸二苯酯。

碳酸二芳基酯，具有殘餘含量為所製自之單羥基芳基化合物者，亦可使用，其含量可至多為 20%，以 10% 為較佳，以 5% 為特佳，並以至多 2% 為非常特佳。

以二羥基芳基化合物為基準，每莫耳的二羥基芳基化合物，碳酸二芳基酯之用量為自 1.02 至 1.30 莫耳，以自 1.04 至 1.25 莫耳為較佳，以自 1.06 至 1.22 莫耳為特佳，並以自 1.06 至 1.20 莫耳為非常特佳，亦可使用前述碳酸二芳基酯之混合物。

為了影響或改變端基團，可另外使用一種單羥基芳基化合物，其尚未被用於製備所使用之碳酸二芳基酯，

可由下列通式代表：



其中 R, R' 及 R'' 與碳酸二芳基酯之定義相同，但是於此特殊案例中，R 不可為氫，雖然 R' 與 R'' 可為氫。

此類單羥基芳基化合物如：1-, 2-, 或 3-甲基苯酚、2,4-二甲基苯酚、4-乙基苯酚、4-正丙基苯酚、4-異丙基苯酚、4-正丁基苯酚、4-異丁基苯酚、4-第三丁基苯酚、4-正戊基苯酚、4-正己基苯酚、4-異辛基苯酚、4-正壬基苯酚、3-十五烷基苯酚、4-環己基苯酚、4-(1-甲基-1-苯基乙基)酚、4-苯基苯酚、4-苯氧基苯酚、4-(1-萘基)酚、4-(2-萘基)酚、4-三苯甲基苯酚、水楊酸甲酯、水楊酸乙酯、水楊酸正丙酯、水楊酸異丙酯、水楊酸正丁酯、水楊酸異丁酯、水楊酸第三丁基酯、水楊酸苯酯、與水楊酸苄酯。

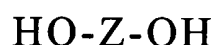
較佳者為：4-第三丁基苯酚、4-異辛基苯酚、與 3-十五烷基苯酚。

應選擇一種單羥基芳基化合物，其沸點高於製備所使用之碳酸二芳基酯，其所用之單羥基芳基化合物。單羥基芳基化合物可於反應期間之任何時間加入，較佳者為於反應開始時，或於反應期間之任何所欲點加入。單體的單羥基芳基化合物之用量，以二羥基芳基化合物為

基準，可為自 0.2 至 20 莫耳%，以自 0.4 至 10 莫耳%為較佳。

端基團亦可予以改變，藉伴隨使用一種碳酸二芳基酯，其基本單羥基芳基化合物，與所使用主要碳酸二芳基酯中之基本單羥基芳基化合物相較，具有一較高的沸點。同樣地，此處之碳酸二芳基酯可於反應期間之任何時間加入，較佳者為於反應開始時，或於反應期間之任何所欲點加入。具有較高沸點基本單羥基芳基化合物之碳酸二芳基酯，其於所使用碳酸二芳基酯總量中之比率可為自 1 至 40 莫耳%，以自 1 至 20 莫耳%為較佳，並以自 1 至 10 莫耳%為特佳。

適合用於製備聚碳酸酯之二羥基芳基化合物為那些具下式者：



其中 Z 為一具有 6 至 30 個碳原子之芳族基團，其可包含一個或多個芳族環，可為經取代，與可包含脂肪族或環脂肪族基團、或烷基芳基、或雜原子，作為架橋之成員。

二羥基芳基化合物之實例為：二羥基苯、二羥基二苯基、二(羥基苯基)鏈烷、二(羥基苯基)環鏈烷、二(羥基苯基)芳基、二(羥基苯基)醚、二(羥基苯基)酮、二(羥基苯基)硫化物、二(羥基苯基)砒、二(羥基苯基)亞砒、1,1'-二(羥基苯基)二異丙基苯、與其環上烷化與鹵化之化合物。

其他適合的二羥基芳基化合物可自先前技藝得知。

較佳之二羥基芳基化合物如：間苯二酚、4,4'-二羥基二苯基、二(4-羥基苯基)甲烷、二(3,5-二甲基-4-羥基苯基)甲烷、二(4-羥基苯基)二苯基-甲烷、1,1-二(4-羥基苯基)-1-苯基-乙烷、1,1-二(4-羥基苯基)-1-(1-萘基)乙烷、1,1-二(4-羥基苯基)-1-(2-萘基)乙烷、2,2-二(4-羥基苯基)丙烷、2,2-二(3-甲基-4-羥基苯基)丙烷、2,2-二(3,5-二甲基-4-羥基苯基)丙烷、2,2-二(4-羥基苯基)-1-苯基-丙烷、2,2-二(4-羥基苯基)六氟-丙烷、2,4-二(4-羥基苯基)-2-甲基-丁烷、2,4-二(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-2-甲基-丁烷、1,1-二(4-羥基苯基)環己烷、1,1-二-(3,5-二甲基-4-羥基苯基)環己烷、1,1-二(4-羥基苯基)-4-甲基-環己烷、1,1-二(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基-環己烷、1,3-二[2-(4-羥基苯基)-2-丙基]苯、1,1'-二(4-羥基苯基)-3-二異丙基-苯、1,1'-二(4-羥基苯基)-4-二異丙基-苯、1,3-二[2-(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-2-丙基]苯、二(4-羥基苯基)醚、二(4-羥基苯基)硫化物、二(4-羥基苯基)碲、二(3,5-二甲基-4-羥基苯基)碲、與 2,2',3,3'-四氫-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺二-[1 氫-茛]-5,5'-二醇。

特佳之二羥基芳基化合物為：間苯二酚、4,4'-二羥基二苯基、二(4-羥基苯基)-二苯基-甲烷、1,1-二(4-羥基苯基)-1-苯基-乙烷、二(4-羥基苯基)-1-(1-萘基)乙烷、二-(4-羥基苯基)-1-(2-萘基)乙烷、2,2-二(4-羥基苯基)丙烷、2,2-二(3,5-二甲基-4-羥基苯基)丙烷、1,1-二(4-羥基

苯基)環己烷、1,1-二(3,5-二甲基-4-羥基苯基)環己烷、1,1-二(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基-環己烷、1,1'-二(4-羥基苯基)-3-二異丙基-苯、與 1,1'-二(4-羥基苯基)-4-二異丙基-苯。

非常特佳者為：4,4'-二羥基二苯基、2,2-二(4-羥基苯基)丙烷、與二(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基-環己烷。

可使用一種二羥基芳基化合物生成均聚碳酸酯，或使用多種二羥基芳基化合物生成共聚碳酸酯。

替代單體二羥基芳基化合物，亦可使用低分子量，主要為 OH 端基團終止之寡碳酸酯，作為起始化合物。

亦可使用之二羥基芳基化合物，其具有所製自之單羥基芳基化合物之殘餘含量者，或低分子量寡碳酸酯，其具有殘餘含量之單羥基芳基化合物，其係於製備寡聚物時被分裂者。這些含量可至多為 20%，以 10% 為較佳，以至多 5% 為特佳，並以至多 2% 為非常特佳。

聚碳酸酯可使用特殊方式予以分支，適合的分支劑為習知用於製備聚碳酸酯之化合物，其具有三個或更多官能性基團者，以具有三個或更多羥基基團者為較佳。

可使用之一些具有三個或更多苯酚的羥基基團之化合物實例為：間苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羥基苯基)-2-庚烯、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羥基苯基)庚烷、1,3,5-三(4-羥基苯基)苯、1,1,1-三(4-羥基苯基)乙烷、三(4-羥基苯基)苯基-甲烷、2,2-二[4,4-二-(4-羥基苯基)-環己基]丙烷、2,4-二(4-羥基苯基-異丙基)酚、與四(4-羥基

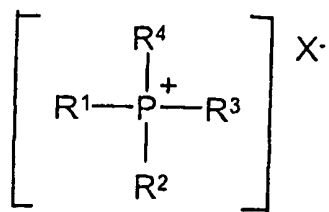
苯基)甲烷。

一些其他的三官能性化合物為:2,4-二羥基苯甲酸、苯均三酸、氰脲醯氯、與 3,3-二(3-甲基-4-羥基苯基)-2-側氧基-2,3-二氫吡啶。

分支劑之用量為自 0.02 至 3.6 莫耳%，其係以二羥基芳基化合物為基準。

較佳之分支劑為:3,3-二(3-甲基-4-羥基苯基)-2-側氧基-2,3-二氫吡啶與 1,1,1-三(4-羥基苯基)乙烷。

以熔融轉酯化法製備聚碳酸酯所使用之催化劑，為文獻中習知之鹼性催化劑，例如:鹼與鹼土氫氧化物與氧化物，以及銨或磷之鹽類，下文中稱為鎘鹽。於合成反應中，以使用鎘鹽為較佳，並以使用磷鎘鹽為特佳。於本發明範疇內，磷鎘鹽為那些具有下列通式者:



其中 R^{1-4} 可相同或相異地為: C_1 - C_{10} -烷基、 C_6 - C_{14} -芳基、 C_7 - C_{15} -芳基烷基、或 C_5 - C_6 -環烷基，較佳者為甲基或 C_6 - C_{14} -芳基、特佳者為甲基或苯基，與 X^- 可為一陰離子，如:氫氧化物、硫酸鹽、硫酸氫鹽、碳酸氫鹽、碳酸鹽、或一種鹵化物，較佳者為氯化物、或為一種烷基化物或芳基化物，其具有化學式-OR，其中 R 可為一

C₆-C₁₄-芳基、C₇-C₁₅-芳基烷基、或 C₅-C₆-環烷基，以苯基為較佳。

較佳之催化劑為：四苯基磷鎢氯化物、四苯基磷鎢氫氧化物、與苯酚四苯基磷鎢酯，以苯酚四苯基磷鎢酯為特佳。

其較佳之用量為自 10^{-8} 至 10^{-3} 莫耳，以 1 莫耳之二羥基芳基化合物為基準，特佳之用量為自 10^{-7} 至 10^{-4} 莫耳。

為增加聚縮反應之速率，可使用其他的催化劑，就其本身使用，或除使用鎢鹽外，作為共催化劑。

這些包括鹼金屬與鹼土金屬之鹼反應鹽類，例如：鋰、鈉、與鉀之氫氧化物、烷氧化物、與芳基氧化物，以鈉之氫氧化物、烷氧化物、與芳基氧化物為較佳，最佳者為：氫氧化鈉與苯酚鈉，以及 2,2-二(4-羥基苯基)丙烷之二鈉鹽。

鹼金屬與鹼土金屬之鹼反應鹽類之用量，就其本身使用，或作為一種共催化劑，可於範圍自 1 至 500 ppb，以自 5 至 300 ppb 為較佳，並以自 5 至 200 ppb 為最佳，於每個案例中皆以鈉計算，並以待生成之聚碳酸酯為基準。

鹼金屬與鹼土金屬之鹼反應鹽類可於製備寡碳酸酯期間使用，亦即於合成起始時，或者可於聚縮反應前加入，以抑制不欲的二級反應。

亦可於聚縮反應前添加補充數量之相同類型或不同類型的鎢催化劑。

催化劑係以溶液添加，以防止於添加期間發生有害的過高濃度，溶劑為於系統中與程序中已有之化合物，例如：二羥基芳基化合物、碳酸二芳基酯、或單羥基芳基化合物。特佳者為單羥基芳基化合物，因為精於此方面技藝者熟知：二羥基芳基化合物與碳酸二芳基酯容易改變與分解，甚至是於些微較高之溫度，尤其是在催化劑的作用下，聚碳酸酯的品質因此受到損害。於工業上重要的用以製備聚碳酸酯之轉酯化法中，較佳的化合物為苯酚。苯酚亦為非常適合，因為所使用之較佳催化劑苯酚四苯基磷，可與苯酚以混合結晶之形態，於製備期間予以分離。

本發明詳細說明於下，可參見附圖，其中：

圖 1 顯示一圖，其為第一實例中，供進行依本發明方法用之分離槽。

圖 2 顯示一圖，其為第二實例中所用之分離槽。

圖 1 顯示一分離槽 9，於其上部區域水平地安置一具有入口諸孔洞 8 之板 7。分離槽 9 具有一供揮發性成份用之出口 10，以及於其下部區域有一朝下的圓錐形出口 13，出口 13 裝設有一出料裝置 11。金屬線形態之導引元件 12 被置於分離槽 9 內，金屬線 12 實質上被水平地安置，於每個案例中，由多條金屬線 12 形成一平面，一平面上之諸金屬線實質上被相互平行地安置。有多個此種平行金屬線 12 之平面被使用(於圖 1 中有 3 個平面)，二個平面上之金屬線，其中之一座落於另者之上，實質上相互成一直角。

聚碳酸酯熔體藉一供應管件 1 供應至分離槽 9，發泡劑混入聚碳酸酯熔體中係經由一供應管件 2，並使用一計量裝置 3。聚碳酸酯/發泡劑混合物首先通過一靜態混合器 4，而後通過一熱交換器 6。藉使用一壓力維持閥 5，熔體於具有入口諸孔洞 8 之板 7 上流動，熔體因此被分割成部份線流。熔體之部份線流經由入口諸孔洞 8 通過進入分離槽 9，已除氣之聚碳酸酯熔體，於分離槽 9 之底部 13 經由出料裝置 11 取出。

相對於顯示於圖 1 中之實例，圖 2 顯示：於分離槽 9 之上部區域，垂直地安置一具管式熱交換器形態之熱交換器 6'，朝下的管件組成入口諸孔洞 8'。

依照圖 2，聚碳酸酯熔體藉一供應管件 1 被供應至分離槽 9，發泡劑混入聚碳酸酯熔體中係經由一供應管件 2，並使用一計量裝置 3。聚碳酸酯/發泡劑混合物首先通過一靜態混合器 4，藉使用一壓力維持閥 5，熔體隨後流動進入一管式熱交換器 6' 之入口諸孔洞 8'，熔體線流因此被分割成許多部份線流。入口諸孔洞 8' 開放通入分離槽 9 中，已除氣之聚碳酸酯熔體，於分離槽 9 之底部 13 經由出料裝置 11 取出。

【實施方式】

實例

將雙酚 A 之諸聚碳酸酯進行下列試驗，待被移除之揮發性組份為碳酸二苯酯。

導引元件包括十只水平地安置之金屬線，每只具有

一直徑 3 毫米，於入口諸孔洞下伸展，彼此相距 10 公分。二只金屬線，其中之一被旋轉 90° 水平地安置於另者之上。

表 1 綜述操作條件與試驗結果，於表 1 中，每個孔洞之質量流動速率意指一部份線流之質量流動速率，夾帶劑與發泡劑被同義地使用。分離槽被稱為分離器，並簡稱為 "sep."。導引元件被稱為擋板，及入口諸孔洞被稱為噴嘴，溫度為進至入口諸孔洞處之溫度。於第 8 欄中，敘述進至入口諸孔洞處之發泡劑條件。

表 1 顯示：於實例編號 3，4，7，10，13 與 17 中，未使用發泡劑，因此揮發性組份碳酸二苯酯之移除為非常地不適當。

於實例 1 與 2 中，在進至入口諸孔洞處，發泡劑未完全地被溶解，此導致相較於實例 8，9，11 與 12，其中發泡劑在進至入口諸孔洞處已被溶解，得到較為不佳之除氣。

實例 14，15，16 與 18，19，20 顯示導引元件具有特殊的優點。

編號	每個孔洞 之質量流 動速率	發泡劑	夾帶劑 之用量	溫度	分離 槽 壓 力	入口 壓力	發 泡 劑 入口	噴 嘴 長度	噴嘴/管 件直徑	熱 交 換器	相 對 黏度	擋板	殘餘DPC 含量	
	公斤/ 小時			℃	毫巴	巴		毫米	毫米				ppm	ppm
1	5	氮氣	0.1%	292	2	6.2	未溶解	1150	10	有	1.196	無	600	194
2	5	氮氣	0.1%	290	2	6.4	未溶解	1150	10	有	1.196	無	600	178
3	5	-	0.0%	290	2	5.5	-	1150	10	有	1.196	無	600	337
4	2	-	0.0%	290	1	35.3	-	100	3	無	1.203	無	400	285
5	2	氮氣	0.1%	290	1	34.2	溶解	100	3	無	1.205	無	400	155
6	2	氮氣	0.2%	290	1	38.1	溶解	100	3	無	1.208	無	400	100
7	1	-	0.0%	290	0.6	15.1	-	300	4	有	1.2	無	500	295
8	1	氮氣	0.1%	290	1	14.8	溶解	300	4	有	1.2	無	500	125
9	1	氮氣	0.2%	290	1.1	16.1	溶解	300	4	有	1.2	無	500	128
10	1	-	0.0%	270	0.7	30.5	-	300	4	有	1.2	無	500	300
11	1	氮氣	0.1%	270	1	27.7	溶解	300	4	有	1.2	無	500	145
12	1	氮氣	0.2%	270	1.2	27.7	溶解	300	4	有	1.2	無	500	130
13	5	-	0.0%	290	1	27.8	-	50	3.5	無	1.2	有	550	175
14	5	氮氣	0.1%	290	1.1	22.6	溶解	50	3.5	無	1.2	有	550	115
15	5	氮氣	0.2%	290	0.8	23.1	溶解	50	3.5	無	1.2	有	550	50
16	5	氮氣	0.3%	290	1	23	溶解	50	3.5	無	1.2	有	550	55
17	3	-	0.0%	270	0.8	15.2	-	50	3.5	無	1.2	有	550	125
18	3	氮氣	0.1%	270	0.8	13.7	溶解	50	3.5	無	1.2	有	550	30
19	3	氮氣	0.2%	270	0.8	14.5	溶解	50	3.5	無	1.2	有	550	30
20	3	氮氣	0.3%	270	0.7	14.1	溶解	50	3.5	無	1.2	有	550	35

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示一圖，其為第一實例中，供進行依本發明方法用之分離槽。

圖 2 顯示一圖，其為第二實例中所用之分離槽。

【主要元件符號說明】

- 1, 2 供應管件
- 3 計量裝置
- 4 靜態混合器
- 5 閥
- 6, 6' 熱交換器
- 7 板
- 8, 8' 入口孔
- 9 分離槽
- 10 出口
- 11 出料裝置
- 12 金屬線
- 13 錐形出口

五、中文發明摘要：

本發明係有關於一種藉轉酯化法製備聚碳酸酯之方法，其至少包括下列步驟：

- (a) 於至少一種催化劑之存在下，將至少一種芳族二羥基芳基化合物與一種碳酸二芳基酯於熔體中反應
- (b) 將得自步驟(a)之熔體與一種發泡劑混合
- (c) 藉將熔體通過入口諸孔洞至一分離槽中，將得自(b)之熔體除氣。

此方法之特徵在於：依照步驟(c)之除氣係連同發泡進行，熔體被入口諸孔洞分割成自 0.1 至 20 公斤/小時之部份線流，進至入口諸孔洞處之溫度為自 250 至 340°C，分離槽中之壓力為自 0.1 至 20 毫巴。

六、英文發明摘要：

The invention describes a process for the preparation of polycarbonate by the transesterification process, at least comprising the following steps:

- (a) reacting at least one aromatic dihydroxyaryl compound and a diaryl carbonate in the melt at least in the presence of a catalyst
- (b) mixing the melt obtained in step (a) with a foaming agent
- (c) degassing the melt from (b) by passing the melt through inlet openings into a separating vessel.

The process is characterized in that the degassing according to step (c) is carried out with foaming, the melt being divided by the inlet openings into partial streams of from 0.1 to 20 kg/h, the temperature on entry into the inlet openings being from 250 to 340°C and the pressure in the separating vessel being from 0.1 to 20 mbar.

圖 1

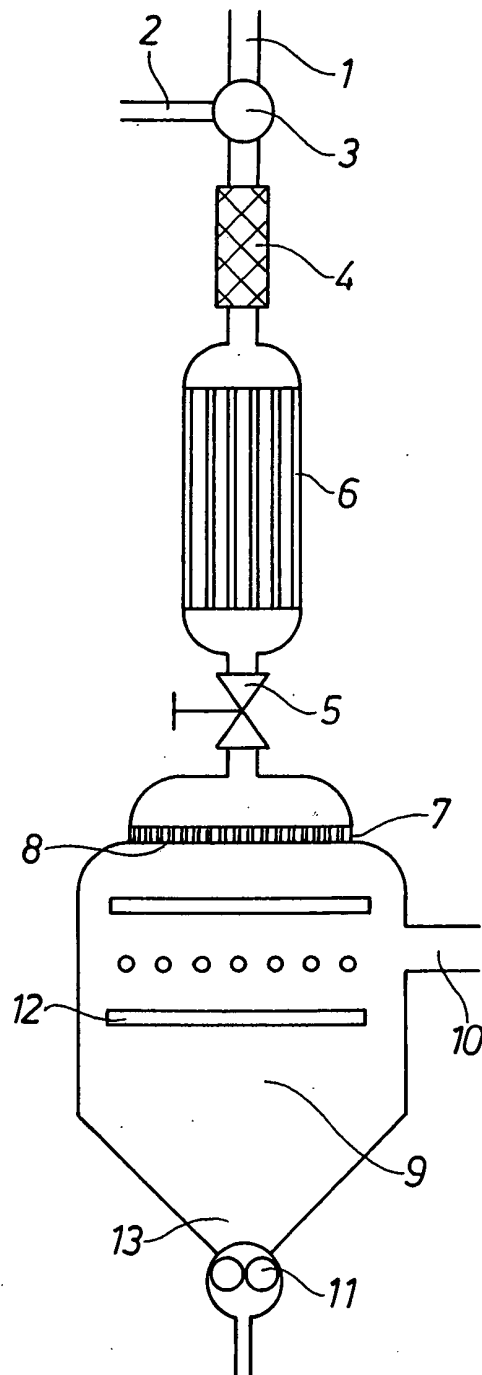
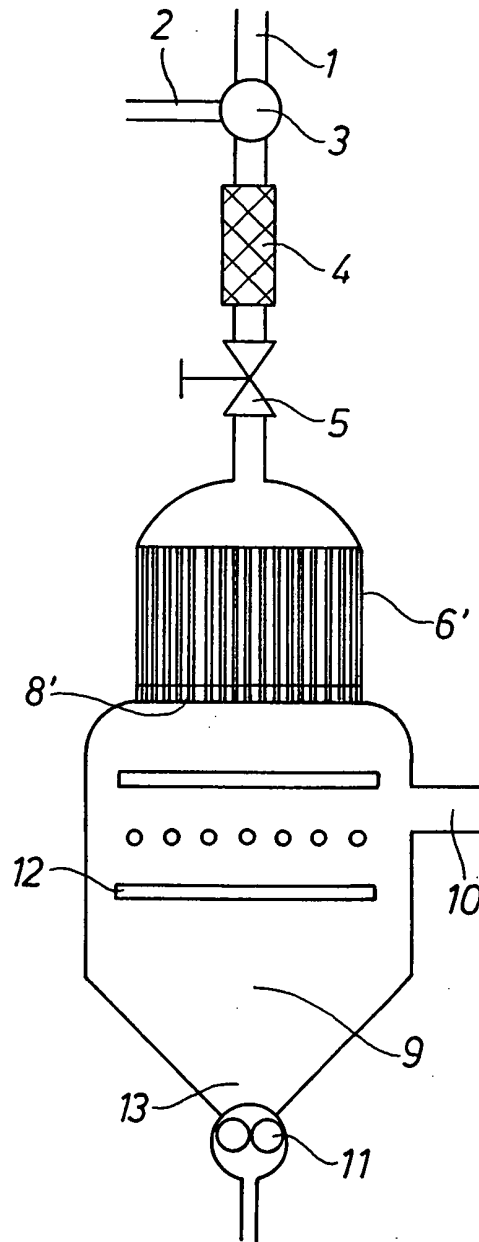


圖 2



七、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, 2	供應管件	3	計量裝置	4	靜態混合器
5	閥	6	熱交換器	7	板
8	入口孔	9	分離槽	10	出口
11	出料裝置	12	金屬線	13	錐形出口

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

101年2月15日修正替換頁

專利申請案第 94112494 號
ROC Patent Appln. No. 94112494
修正後無劃線之中文說明書替換頁第 9 頁-附件(五)
Amended Specification page 9 in Chinese - Encl. (V)
(民國 101 年 2 月 15 日送呈)
(Submitted on February 15, 2012)

US 6613128 揭示一種用於將製得之熔體形態聚碳酸酯除氣的方法，使用一雙螺桿擠塑機，但是由於所使用擠塑機之類型，使此方法十分複雜。此外，因為擠塑機具有一相對較小的面積供傳送質量，故需使用高溫以移除揮發性組份，特別是用於移除碳酸二芳基酯，高溫對產物品質具有不良的影響。

類似的缺點亦被發現於使用薄膜蒸發器之方法中，其可自如：DE 1925063A1 或 EP 0267025A1 得知。

例如，於 US4940472 中所述之在除氣離心機中的聚合物除氣為實驗室等級，且因為聚合物熔體之黏度與離心力的產生而難以擴大規模。

【發明內容】

本發明之目的為提供一種藉熔融轉酯化法製備聚碳酸酯之方法，其中聚碳酸酯具有一低的單體與其他揮發性成份之殘餘含量，例如：單羥基芳基化合物、二羥基芳基化合物、與碳酸二羥基芳基酯。於本發明範疇內，一低的單體與其他揮發性成份之殘餘含量被明瞭意指一含量低於 200 ppm，以低於 100 ppm 為較佳。若是可能，此法應在未添加抑制劑，亦即：用於催化劑去活化之化學組份，下進行，或僅使用非常小量的抑制劑。小量的抑制劑意指低於 50 ppm 之數量，以低於 20 ppm 為較佳，並以低於 5 ppm 為特佳。此外，僅有些微的低

101年2月15日修正本

專利申請案第 94112494 號
ROC Patent Appln. No. 94112494
修正後無劃線之中文申請專利範圍替換本 - 附件五
Amended Claims in Chinese - Encl. (II)
(民國 101 年 2 月 15 日送呈)
(Submitted on February 15, 2012)

十、申請專利範圍：

1. 一種藉轉酯化法製備聚碳酸酯之方法，其至少包括下列步驟：

- (a) 至少於催化劑之存在下，將至少一種芳族二羥基芳基化合物與碳酸二芳基酯於熔體中反應
- (b) 將得自步驟(a)之熔體與發泡劑混合
- (c) 藉將熔體通過入口諸孔洞至一分離槽中，將得自(b)之熔體除氣，

其特徵在於：

依照步驟(c)之除氣係連同發泡進行，熔體被入口諸孔洞分割成自 0.1 至 20 公斤/小時之部份線流，進至入口諸孔洞處之溫度為自 250 至 340°C，及分離槽中之壓力為自 0.1 至 20 毫巴。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於：依照步驟(c)之進至入口諸孔洞處，發泡劑已完全地溶解。
3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於：發泡劑為水、二氧化碳或氮氣。
4. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於：步驟(a)獲得之聚碳酸酯中，其苯酚 OH 基團之濃度為自 100 至 450 ppm。
5. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於：於依照步驟(c)之分離槽中之滯留時間不多於 10 分鐘。
6. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於：步

驟(a)中之催化劑被去活化到至少 80 重量%之程度。

7. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於：添加抑制劑。
8. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於：在依照步驟(c)進至入口諸孔洞前，熔體被加熱至自 250 至 340°C 之溫度。
9. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於：實質上為水平安置之導引元件被供給於分離槽中。