

306926

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

，☐有 ☐無主張優先權

日本
日本

1993 年 7 月 23 日 5-182896
1994 年 3 月 2 日 6-032115

☒無主張優先權
☒無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

本發明係有關芳香族聚碳酸酯之製法。

近年來，芳香族聚碳酸酯係做為耐熱性、耐衝擊性、透明性等極優之工程用塑膠，被廣泛地使用於許多領域。此芳香族聚碳酸酯之製法以往曾有各種研究，其中，界面縮合芳香族二羥基化合物，例如 2, 2 - 雙 (4 - 羥苯基) 丙烷 (以下稱為雙酚 A) 與碳醯氯之方法已被付諸工業化。

惟此界面縮合法中必須使用有毒之碳醯氯，常因副生之氯化氫或氯化鈉，及做為溶劑大量使用之二氯甲烷等含氯化合物而腐蝕裝置，很難分離對聚合物之物性有不良之影響的氯化鈉等雜質或殘留之二氯甲烷等問題。

另一方面，自芳香族二羥基化合物與碳酸二芳酯以製造芳香族聚碳酸酯之方法，以往習知者有例如使雙酚 A 與碳酸二芳酯成為熔融狀態予以酯交換，一邊抽出副生之酚一邊聚合之熔融聚縮合法。熔融聚合法係與界面聚縮合法不同，雖具有不必使用溶劑等有利處，但一邊進行聚合一邊還同時會提昇聚合物之粘度，很難有效率地將副生之酚抽出至系外，具有無法提高聚合度等本質上之問題。

以往製造芳香族聚碳酸酯之聚合器，習知者有各種聚合器。使用具備攪拌機之槽型聚合物的方法係一般被廣泛習知者。惟攪拌槽型之聚合器雖具有容積效率高，簡便等有利處，小規模下雖可以有效率進行聚合，但工業上大規模實施時則如上述一樣一邊進行聚合，很難同時有效率地抽出副生之酚至系外，仍有很難提昇聚合度之問題。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (2)

即，大規模之攪拌槽型聚合器係通常對於蒸發面積之液容量比率較小規模時大，會成為所謂液深度大之狀態。這時為提高聚合度即使提高真空度，攪拌槽下部仍然會因差壓而在實質上高壓力下被聚合，很難有效率地抽出酚。

為解決此問題，乃有各種設計針對解決自高粘度狀態的聚合物抽出酚。例如特公昭 5 0 - 1 9 6 0 0 號公報中係揭示具有通風孔之螺條型聚合器，又，特公昭 5 3 - 5 7 1 8 號公報中則揭示薄膜蒸發型反應器，例如螺條蒸發器或離心薄膜蒸發器等，另外，特開平 2 - 1 5 3 9 2 3 號公報中則示有使用組合薄膜型蒸發裝置與橫型攪拌聚合槽的方法。包含攪拌槽型在內，此等聚合器共具有之缺點係聚合器本身具有旋轉驅動部份，高真空下實施聚合時，此驅動部份無法完全封閉，所以無法防止微量之氧滲入，無法避免製品著色。為防止氧滲入使用封閉液時，無法避免封閉液混入，仍然無法避免降低製品品質。又，剛開始運轉封閉性佳，但持續長時間運轉之間會漸漸降低其封閉性，對其維護亦成極大之問題。

至於本體上不具有旋轉驅動部份，一邊自多孔板自由落下一邊使其聚合之方法係芳香族聚碳酸酯以外之樹脂製造中亦為人所知者，例如美國專利 3 1 1 0 5 4 7 號說明書中係揭示向著真空中以絲狀自由落下聚酯，以製所欲分子量之聚酯的方法。該說明書中記載使落下之絲再度循環時會降低聚酯之品質，所以不予循環以單程即完成聚合。惟此類方法仍被認為有許多缺點，未必為較佳之方法。例

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

如特公昭 4 8 - 8 3 5 5 號公報中對有關在真空中自紡絲模頭一邊紡絲一邊聚縮合之方法有如下之記載。即，不供給充分具有纖維形成能力者時，在反應器聚合中會極易切斷絲條，對聚縮合物之品質影響極大。自絲條飛散出之低分子量縮合物會污染模頭面，很難自模頭垂直地射出絲條，常因接觸而被切斷，集束而流下成為粗纖維狀，妨礙反應。監視窗變濛濛不清，很難進行監視。為此極易失去替換模頭之適當時期。又，該公報中係做為聚酯與聚酯的製造方法，一邊使聚合物沿著垂直地配置於反應容器內之多孔質物體，一邊使其聚合之方法，即，記載最好不是自由落下之方法，惟對芳香族聚碳酸酯並無任何記載。

又，雖不是聚合法，但美國專利 2 7 1 9 7 7 6 號說明書係記載除去聚合生成物中殘存單體的方法，採用自多孔板絲狀地使內醯胺聚合生成物落下之方法。惟此方法仍被認為有許多缺點。例如特開昭 5 3 - 1 7 5 6 9 號公報中係針對美國專利 2 7 1 9 7 7 6 號說明書之方法認為有如下之缺點。即使揮發份之蒸發少時可以形成絲狀物，但蒸發多時絲狀物會呈發泡，很難順利地運轉。為形成絲狀物只能採用比較狹小範圍之具有特定粘度之物質。塔內導入惰性氣體時會因氣流之亂流而使鄰近之絲狀物互相接觸集合。又，特開昭 5 3 - 1 7 5 6 9 號公報係為解決此等缺點提案在縱方向設置線狀支持體，沿著此物使高粘度物流下之方法，即以不是自由落下之方法以製造聚對苯二甲二乙酯、聚對苯二甲二丙酯之類的聚酯、尼龍 6、尼龍

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

像

五、發明說明 (4)

6 6 之類的聚醯胺的方法，惟亦未記載有關芳香族聚碳酸酯。

又，特公平 4 - 1 4 1 2 7 號公報中係記載有關聚酯之連續聚縮合方法，一邊自由落下一邊聚縮合之二種方法，即，自紡絲模頭紡絲之方法，自縫型模頭一邊擠製為膜狀一邊聚合之方法均很難進行聚縮合。另外，該公報中係提案不予自由落下，自縫形狀供給口在至少二條線材間保持為薄膜狀，以縱方向之單程移動予以連續聚縮合之方法。該公報中當然亦無有關芳香族聚碳酸酯之記載。

如以上所述，自多孔板自由落下同時聚合之方法係在聚酯或聚醯胺的製造方法中為習知者，但在芳香族聚碳酸酯之製造方法中卻完全不為人所知。又，聚酯或聚醯胺之製造方法中，自由落下之方法仍被提出有很多缺點，所以有各種方法被提案均不採用自由落下之方法。

本發明係藉由熔融聚縮合法以製造芳香族聚碳酸酯時，提供以高真空下封閉性極優，且易於保養之裝置，可以在高聚合速度下，長期安定性地製造不會著色之高品質芳香族聚碳酸酯之方法為目的者。

本發明人等係為解決上述課題再三深入研究之結果，發現可以藉由特定之製造方法進行聚合即可達成該目的，遂而完成本發明。

本發明之必須要件及各種較佳態樣茲列舉如下：

1 . 一種芳香族聚碳酸酯之製造方法，其係以芳香族二羥基化合物與碳酸二芳酯之熔融混合物，或芳香族二羥

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

像

五、發明說明(5)

基化合物與碳酸二芳酯反應所得聚合中間體為原料，製造芳香族聚碳酸酯的方法中，其特徵為，使該熔融混合物或聚合中間體在常壓或減壓下，於熔融狀態從多孔板落下至落下帶域中使聚合，該落下係選自自由落下，絲條接觸落下所成群之至少一種落下，該落下為絲條接觸落下之場合，對應於該多孔板之至少一孔之至少一個絲條係朝向落下帶域中下方延伸者。

2. 一種芳香族聚碳酸酯之製造，其係以芳香族二羥基化合物與碳酸二芳酯之熔融混合物，或芳香族二羥基化合物與碳酸二芳酯反應所得聚合中間體為原料，製造芳香族聚碳酸酯的方法，其特徵為，使該熔融混合物或聚合中間體在常壓或減壓下，於熔融狀態從多孔板落下至落下帶域中使聚合，該落下係選自自由落下，絲條接觸落下所成群之至少一種落下，該落下為絲條接觸落下之場合，對應於該多孔板之至少一孔之至少一個絲條係朝向落下帶域中下方延伸，將落下之聚合物一部份或全部使之循環，自該多孔板再度落下同時進行聚合。

3. 一種芳香族聚碳酸酯之製造方法，其係以連續供給之芳香族二羥基化合物與碳酸二芳酯之熔融混合物，或芳香族二羥基化合物與碳酸二芳酯反應所得聚合中間體為原料，製造芳香族聚碳酸酯的方法中，其特徵為，使該熔融混合物或聚合中間體連續地供給，在常壓或減壓下，於熔融狀態從多孔板落下至落下帶域中使聚合，該落下係選自自由落下，絲條接觸落下所成群之至少一種落下，該落

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (6)

下爲絲條接觸落下之場合，對應於該多孔板之至少一孔之至少一個絲條係朝向落下帶域中下方延伸，將落下之一部份聚合物循環，自該多孔板再次落下同時進行聚合，連續地抽出芳香族聚碳酸酯者。

4 . 一種芳香族聚碳酸酯之製造方法，其特徵爲包含：使用攪拌槽型聚合器，常壓或減壓下，於熔融狀態聚合芳香族二羥基化合物與碳酸二芳酯之熔融混合物，或芳香族二羥基化合物與碳酸二芳酯反應所得之第 1 的聚合中間體的預聚合步驟；常壓或減壓下於熔融狀態下將預聚合步驟中所得第 2 的聚合中間物自多孔板落下至落下帶域中，並聚合之後聚合步驟；

該落下係選自自由落下，絲條接觸落下所成群之至少一種落下，該落下爲絲條接觸落下之場合，對應於該多孔板之至少一孔之至少一個絲條係朝向落下帶域中下方延伸。

5 . 如申請專利範圍第 4 項之芳香族聚碳酸酯之製造方法，其中後聚合步驟爲於熔融狀態下自多孔板一邊將預聚合步驟所得之第 2 的聚合中間體落下一邊聚合，循環一部份或全部落下之聚合物，使其自多孔板再次一邊落下一邊聚合。

6 . 如申請專利範圍第 4 項之芳香族聚碳酸酯之製造方法，其中後聚合步驟爲連續地供給預聚合步驟所得之第 2 的聚合中間體，於熔融狀態下一邊自多孔板落下一邊使其混合，循環一部份落下之聚合物再次自多孔板一邊落下

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

像

五、發明說明(7)

一邊聚合，連續地抽出芳香族聚碳酸酯。

7. 一種芳香族聚碳酸酯之製造方法，其特徵為包含使用攪拌槽型聚合器，常壓或減壓下，於熔融狀態聚合芳香族二羥基化合物與碳酸二芳酯之熔融混合物，或芳香族二羥基化合物與碳酸二芳酯反應所得之第1的聚合中間體的預聚合步驟；常壓或減壓下，於熔融狀態下使預聚合步驟中所得之第2的聚合中間體一邊濕壁式地落下一邊聚合之中間聚合步驟；常壓或減壓下，於熔融狀態從多孔板落下至落下帶域中並使聚合之後聚合步驟；

該落下係選自自由落下，絲條接觸落下所成群之至少一種落下，該落下為絲條接觸落下之場合，對應於該多孔板之至少一孔之至少一個絲條係朝向落下帶域中下方延伸。

8. 如申請專利範圍第7項之芳香族聚碳酸酯之製造方法，其中後聚合步驟為於熔融狀態下自多孔板一邊將中間聚合步驟所得之第3的聚合中間體落下一邊聚合，循環一部份或全部落下之聚合物，使其自多孔板再次一邊落下一邊聚合。

9. 如申請專利範圍第7項之芳香族聚碳酸酯之製造方法，其中後聚合步驟為連續地供給中間聚合步驟所得之第3的聚合中間體，於熔融狀態下一邊自多孔板落下一邊使其混合，循環一部份落下之聚合物再次自多孔板一邊落下一邊聚合，連續地抽出芳香族聚碳酸酯。

10. 如申請專利範圍第1至9項中任一項之芳香族

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

頁

五、發明說明(8)

聚碳酸酯的製造方法，其中使其自多孔板落下之高度為 0.3 m 以上。

如上述，本體上不具有旋轉驅動部份類型的聚合器係有各種做為製造聚碳酸酯以外之樹脂製造用的聚合器為人所知，惟芳香族聚碳酸酯之熔融聚縮合反應係與聚酯或聚醯胺之熔融聚合反應有極大差異，所以很難將製造聚酯或聚醯胺用之高粘度用聚合器使用於製造芳香族聚碳酸酯之方法中。聚醯胺、聚酯與芳香族聚碳酸酯最大差異係如下者。第一、熔融聚縮合之聚合器設計中重要要件之熔融粘度係極高。即，聚醯胺、聚酯之聚合後期熔融粘度係在聚合溫度條件下通常為數百至數千泊，絕不會超出 3000 泊以上，與之相比，芳香族聚碳酸酯之聚合後期熔融粘度係可達數萬泊。第二、聚醯胺、聚酯、芳香族聚碳酸酯之熔融聚縮合雖均為平衡反應，但平衡常數卻各有極大差異。通常聚醯胺之平衡常數為 10^2 等級，聚酯之平衡常數為約 1，與之相比，芳香族聚碳酸酯之平衡常數則為 10^{-1} 等級，即使為同樣之聚縮合反應，芳香族聚碳酸酯之平衡常數極小。平衡常數小係表示若不將副生成份有效率地抽出至系外則無法進行聚合。因此芳香族聚碳酸酯之反應係比聚酯、聚醯胺反應更需要有效率地將副生成份抽出至系外，此等操作對熔融粘度高之芳香族聚碳酸酯而言極為困難。

可是依本發明時卻驚人地發現完全不會發生以往聚酯或聚醯胺之紡絲等藉自由落下之聚合方法所擁有之問題，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(9)

即可以聚合芳香族聚碳酸酯。即，不會有絲條被切斷造成品質不齊之事，所以可以安定地製造高品質之芳香族聚碳酸酯。不但如此，亦完全不會發生因低分子量縮合物而污染模頭，所以不會阻礙絲條垂直向下射出，不必因更換模頭而停止運轉。因此可以安定地極長時間運轉。

此等芳香族聚碳酸酯反應中之現象與聚酯或聚醯胺反應中之現象有如此極大之不相同，其理由並不詳。惟根據推測在芳香族聚碳酸酯反應中可能被副生之酚有效地洗淨低分子量之縮合，與副生水或乙二醇等之聚醯胺或聚酯之反應根本不相同所致，該效果係自聚酯或聚醯胺之聚合反應中完全預測得到者。

又，本發明之一邊自多孔板使其落下一邊使其聚合的方法係在聚合器的氣相部不必具有旋轉驅動部，高真空下之封閉性優，容易保養，並且還可以製造無色透明之高品質芳香族聚碳酸酯。即，依本發明之製造方法時可以完全解決以往芳香族聚碳酸酯之熔融聚合時所發生之如上述各缺點。

本發明中可以使用一座可以一邊自多孔板落下一邊聚合之聚合器以製造芳香族聚碳酸酯之方法，使用複數座可以一邊自多孔板落下一邊聚合之聚合器以製造芳香族聚碳酸酯之方法，組合一邊自多孔板落下一邊聚合之方法與其他聚合方法以製造芳香族聚碳酸酯之方法等。

組合一邊自多孔板落下一邊聚合之方法與其他方法的方法，其較佳之實施形態有組合預聚合步驟中使用攪拌槽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

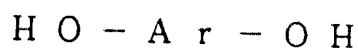
五、發明說明 (10)

型聚合器聚合之方法與後聚合步驟中一邊自多孔板落下一邊聚合之方法所成方法。藉此方法可以有效率地製造高品質之芳香族聚碳酸酯。預聚合步驟中通常不必在高真空下反應，所以藉由攪拌槽型聚合器亦不影響品質，可在高容積效率下聚合。欲更提高聚合度之後聚合工程中則一邊落下一邊聚合最為有利。藉由組合此等聚合方法，有效率地製造高品質之芳香族聚碳酸酯。

另外，組合預聚合步驟中使用攪拌槽型聚合器配合之方法，中間聚合步驟中一邊濕壁式地落下予以聚合之方法，後聚合步驟中一邊自多孔板落下予以聚合之方法所成之方法亦為本發明之較佳實施形態。如上述聚合前半之預聚合工程係通常不必在高真空實施反應，所以藉由攪拌槽型聚合器亦不影響其品質，可以高容積效率下予以聚合。聚合物之聚合度尚未太高之中間聚合步驟時若採用一邊以濕壁式落下予以聚合之方法時可以使傳熱面積增大，可以有效地賦予芳香族一羥基化合物等之蒸發潛熱，所以較為有利。必須更提高聚合度之後聚合步驟中係一邊落下一邊聚合之方法最為有利。組合此等聚合方法，即可以製造高品質之芳香族聚碳酸酯。

以下詳細說明本發明。

本發明中芳香族二羥基化合物係以下所示化合物



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (11)

(式中 A r 係表示二價之芳香族基)

2 價之芳香族基 A r 係較好爲例如以下所示者。



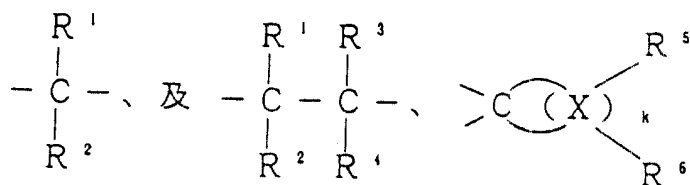
(式中 A r¹ 及 A r² 係分別獨立表示具有碳數 5 ~ 7 0 之二價碳環式或雜環式芳香族基、Y 係表示具有碳數 1 ~ 3 0 之二價鏈烷基)

二價之芳香族基 A r¹ , A r² 可以爲一個以上氫原子被不影響反應之其他取代基，例如鹵素原子，碳數 1 ~ 1 0 之烷基，碳數 1 ~ 1 0 之烷氧基、苯基、苯氧基、乙烯基、氰基、酯基、鹽胺基、硝基等所取代者。

雜環或芳香族基之較好具體例可爲具有 1 或複數之形成環的氮原子、氧原子或硫原子的芳香族基。

二價之芳香族基 A r¹ , A r² 係例如表示取代或不取代之伸苯基、取代或不取代之伸聯苯基、取代或不取代之伸吡啶基等基。在此取代基係如上述。

二價之鏈烷基 Y 係例如以下式所示有機基。



(式中 R¹ , R² , R³ , R⁴ 係各自獨立表示氫，碳數 1 ~ 1 0 之烷基，碳數 1 ~ 1 0 之烷氧基，構成環之碳數 5 ~ 1 0 之環烷基，構成環碳數 5 ~ 1 0 之碳環式芳香族基，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (12)

碳數 6 ~ 10 之碳環式芳烷基。k 係表示 3 ~ 11 整數， R^5 及 R^6 係視所列各 X 而可分別選擇，互相獨立表示氫或碳數 1 ~ 6 烷基，X 係表示碳。又， R^1 ， R^2 ， R^3 ， R^4 ， R^5 ， R^6 中在不影響反應之下，一個以上之氫原子可以被其他取代基，例如鹵素原子，碳數 1 ~ 10 烷基，碳數 1 ~ 10 之烷氧基、苯基、苯氧基、乙烯基、氰基、酯基、醯胺基、硝基等所取代，)

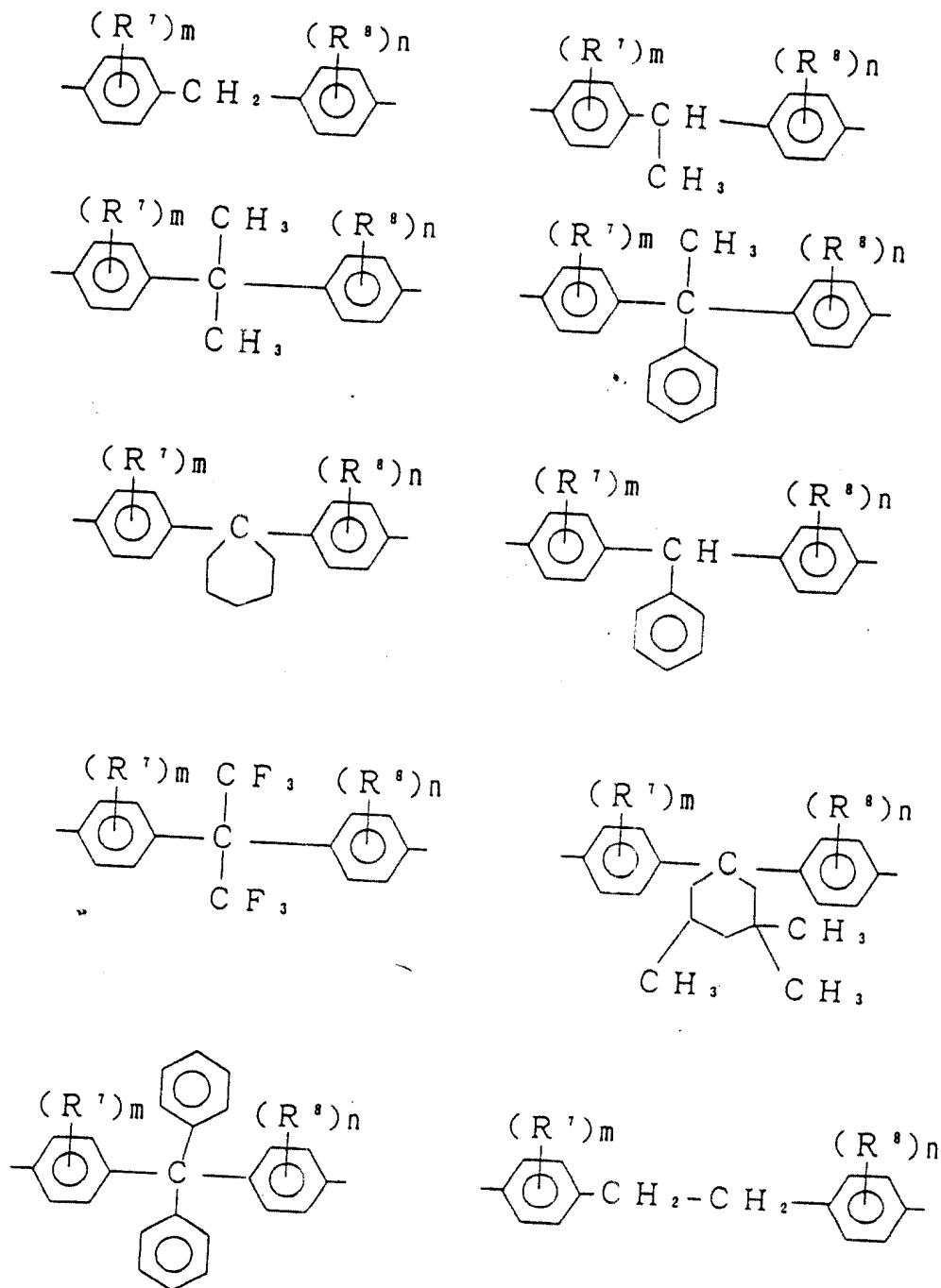
如上述之二價芳香族基 Ar 係可為如下所示者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (13)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

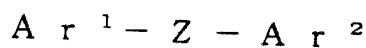
裝

訂

五、發明說明 (14)

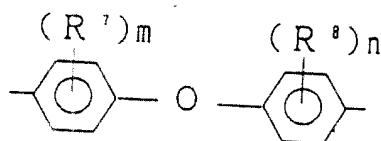
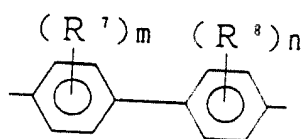
(式中 R^7 , R^8 係各自獨立表示氫原子、鹵素原子，碳數 1 ~ 10 之烷基，碳數 1 ~ 10 之烷氧基，構成環之碳數 5 ~ 10 之環烷基或苯基， m 及 n 係 1 ~ 4 之整數， m 為 2 ~ 4 時各 R^7 可以互為相同或為互不相同， n 為 2 ~ 4 時各 R^8 可互為相同或互為不相同) 。

另外，二價之芳香族基 A_r 還可為如下式所示者。

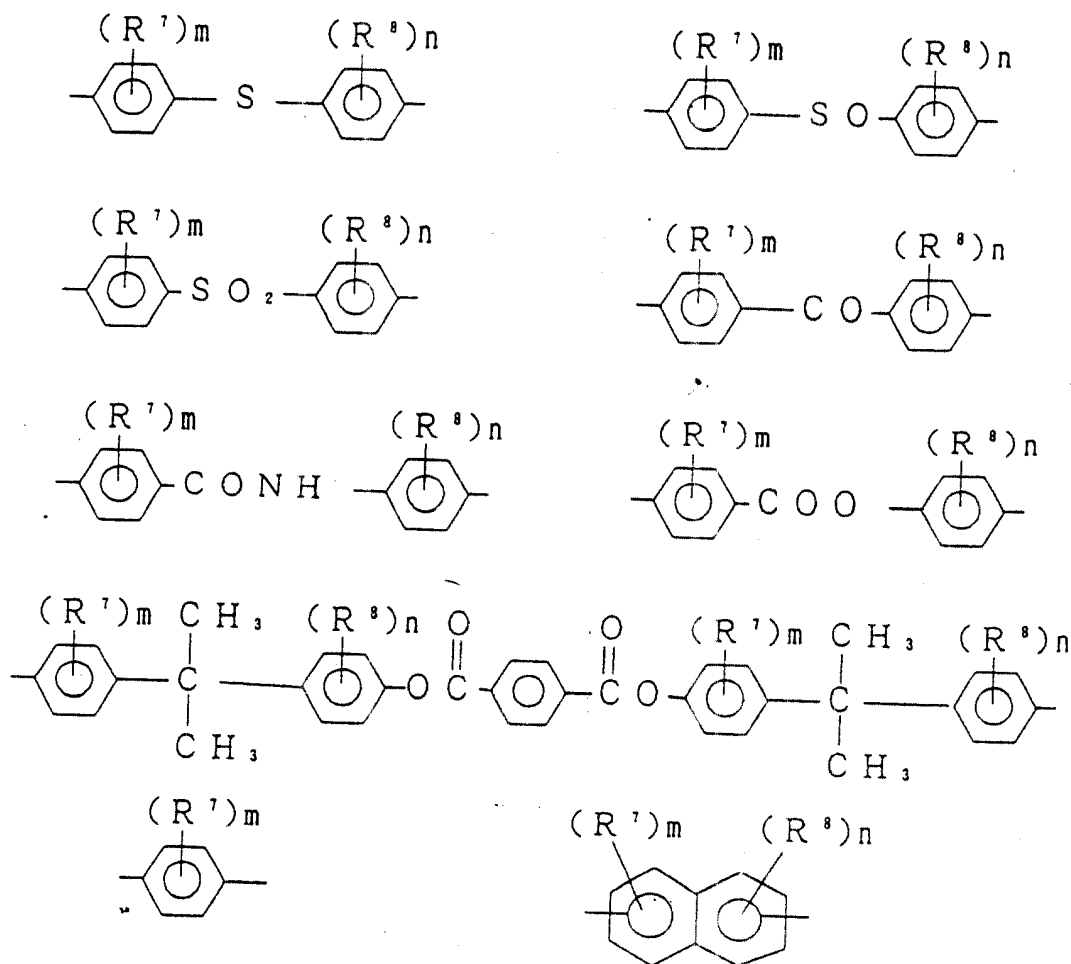


(式中 A_r^1 , A_r^2 係如上述， Z 係表示單鍵或 $-O-$, $-CO-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-SO-$, $-COO-$, $-CON(R^1)-$ 等二價基。惟 R^1 係如上述)

如上述之二價芳香族基 A_r 可為例如以下式所示者。



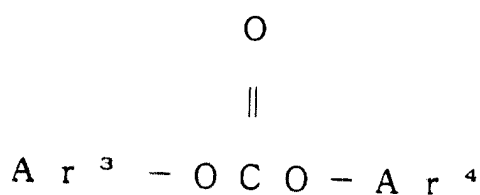
五、發明說明 (15)



(式中 R^7 , R^8 , m 及 n 係如上述) 。

本發明中所用芳香族二羥基化合物可為單一種類者，亦可為二種以上者。代表性之芳香族二羥基化合物可為例如雙酚 A。

本發明中所用碳酸二芳酯係如以下式所示者。



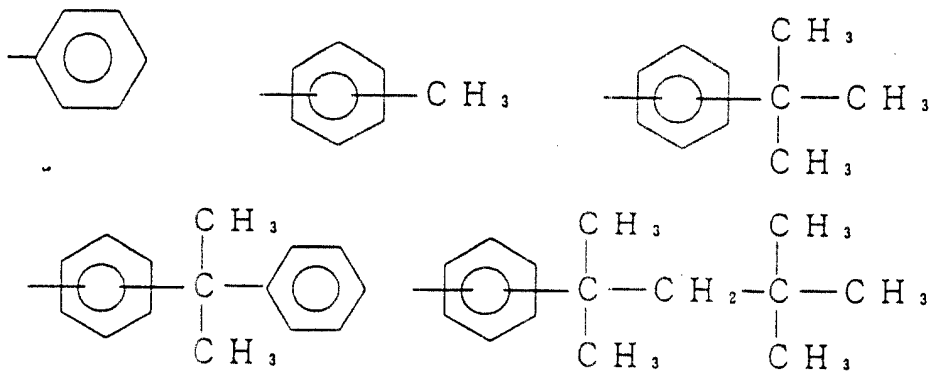
五、發明說明 (16)

(式中 $A r^3$, $A r^4$ 係分別表示一價之芳香族基)

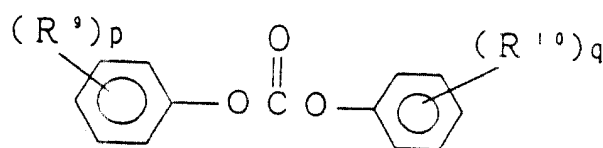
$A r^3$ 及 $A r^4$ 係表示一價之碳環式或雜環式芳香族基，此 $A r^3$, $A r^4$ 中，在不影響反應之下，一個以上之氫原子可以被其他取代基，例如鹵素原子，碳數 1 ~ 10 烷基，碳數 1 ~ 10 之烷氧基、苯基、苯氧基、乙烯基、氰基、酯基、鹽胺基、硝基等所取代。 $A r^3$, $A r^4$ 可為相同，亦可為不同。

一價之芳香族基 $A r^3$ 及 $A r^4$ 之代表例可為苯基、萘基、聯苯基、吡啶基。此等還可以被一種以上上述之取代基所取代。

較佳之 $A r^3$ 及 $A r^4$ 分別可為例如以下所示者。



代表性之碳酸二芳酯可為例如以下式所示取代或不取代之碳酸二苯酯化合物。



(式中 R^9 , R^{10} 係各自獨立表示氫原子、鹵素原子，碳數 1 ~ 10 之烷基，碳數 1 ~ 10 之烷氧基，構成環

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (17)

之碳數為 5 ~ 10 之環烷基或苯基，p 及 q 係 1 ~ 5 之整數，p 為 2 以上時各 R^9 可以互為相同或為互不相同，q 為 2 以上時各 R^{10} 可互為相同或互為不相同）。

此碳酸二苯酯化合物中亦可以不取代之碳酸二苯酯，或碳酸二甲苯酯，碳酸二第二丁酯之類的碳酸低級烷基取代二苯酯等對稱型碳酸二芳酯為宜，其中尤以簡單構造之碳數二芳酯的碳酸二苯酯為最理想。

此等碳酸二芳酯係可以單獨使用，亦可以組合二種以上使用。

芳香族二羥基化合物與碳酸二芳酯之使用比率（用料比率）係視所用芳香族二羥基化合物與碳酸二芳酯之種類，或聚合溫度及其他聚合條件而不同，對 1 莫爾芳香族二羥基化合物通常碳酸二芳酯係以 0.9 ~ 2.5 莫爾，較佳係以 0.95 ~ 2.0 莫爾，更佳係 0.98 ~ 1.5 莫爾比率使用。

本發明方法中所得芳香族聚碳酸酯之數量平均分子量係通常為 500 ~ 100000 範圍，較佳係 500 ~ 30000 範圍。

本發明中芳香族二羥基化合物與碳酸二芳酯之熔融混合物係指在加熱狀態下芳香族二羥基化合物與碳酸二芳酯被混合成為均勻之狀態而言。可以在 150 ~ 200 °C 加熱芳香族二羥基化合物與碳酸二芳酯混合物即可得該熔融混合物。又，聚合中間體係指反應芳香族二羥基化合物與碳酸二芳酯所得，分子量較本發明中所製造之。低之聚縮

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (18)

合物而言。即，本發明中所定義之聚合中間體之分子量範圍係視最後製造出之芳香族聚碳酸酯分子量而有所不同。例如製造之芳香族聚碳酸酯的數量分子量為 1 0 0 0 0 時，聚合中間體之分子量範圍係 1 0 0 0 0 以下，製造之芳香族聚碳酸酯的數量平均分子量為 2 0 0 0 0 時，聚合中間體之分子量範圍係 2 0 0 0 0 以下。

本發明係一種芳香族聚碳酸酯之製造方法，其係以芳香族二羥基化合物與碳酸二芳酯之熔融混合物，或芳香族二羥基化合物與碳酸二芳酯反應所得聚合中間體為原料，製造芳香族聚碳酸酯的方法中，其特徵為，使該熔融混合物或聚合中間體在常壓或減壓下，於熔融狀態從多孔板落下至落下帶域中使聚合，該落下係選自自由落下，絲條接觸落下所成群之至少一種落下，該落下為絲條接觸落下之場合，對應於該多孔板之至少一孔之至少一個絲條係朝向落下帶域中下方延伸。

本發明中所稱自由落下係指不與導板或壁板等可造成落下阻力之物接觸下落之狀態而言。自由落下時之該熔融混合物或或聚合中間體之形狀係呈薄膜狀、絲狀、液滴狀、霧狀等。自由落下時一邊聚縮合反應生成之酚等即被抽出。

本發明中多孔板之孔形狀並不特別受限制，通常可自圓狀、長圓狀、三角形狀、縱割狀、多角形狀、星形狀等形狀中選擇。孔的剖面積係通常為 $0.01 \sim 100 \text{ cm}^2$ ，較佳係 $0.05 \sim 10 \text{ cm}^2$ ，尤其更佳係 $0.1 \sim 5$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

c m² 範圍。又，可具備連接於孔之噴嘴或引導物，但其後必須可以自由落下。孔與孔之間隔係自孔之中心至另一孔中心之距離通常為 1 ~ 5 0 0 mm，較佳係 1 0 ~ 1 0 0 mm，尤其最好係 1 5 ~ 5 0 mm 範圍。

孔數並不特別限制，因反應溫度或壓力等條件，觸媒之量，聚合之分子量範圍等而不同，通常例如製造 1 0 0 kg / 小時之聚合物時必須有 1 0 ~ 1 0⁵ 個孔。

通過孔後使其落下之高度係較佳為 0 . 3 ~ 5 m、更佳係 0 . 5 ~ 2 0 m。

熔融混合物或聚合中間體通過孔之流量係因熔融混合物或聚合中間體之分子量而不同，通常每 1 孔，每小時為 1 0⁻⁴ ~ 1 0⁴ 公升，較佳為 1 0⁻² ~ 1 0² 公升，尤其更佳為 0 . 1 ~ 5 0 公升範圍。

落下所需時間並無特別限制，通常係 0 . 0 1 秒 ~ 1 小時範圍。

本發明中進行絲條接觸落下之情形，該至少一條絲條與多孔板之位置關係，及該至少一條絲條及多孔板之孔的位置關係，只要絲條接觸落下為可行並無特別限定。絲條及多孔板互相接觸亦可，不接觸亦可。

在使絲條對應於多孔板之孔而設置的方法例方面，有下述之四例，但並非只限定於該等者。第 1 例係將兩端固定於聚合器內壁面之支持棒設於多孔板上方，在該支持棒固定絲條之上端，在絲條貫通多孔板之孔的狀態下設置絲條之方法。第 2 例係使絲條上端固定於多孔板之孔上端之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (20)

周緣部，在絲條貫通多孔板之孔的狀態下設置絲條之方法。第3例係使絲條上端固定於多孔板下側面之方法。第4例係如上述第1例，將固定於絲條上端之支持棒，並非設於多孔板上方而是下方之方法。

又，在第4例之情形，由於絲條上端位在多孔板下方，故從多孔板之下側面至絲條上端為止之空間，首先在自由落下進行之後，則進行絲條接觸落下。

本發明中，落下後之聚合物可以直接抽出，惟還可以使其循環，再次一邊落下使其聚合，此亦為較佳之方法。這時可以配合聚縮合反應所需之反應時間，使其在落下後之液貯留部或循環線等延長滯留時間。又，由於可藉由一邊落下一邊使其循環而增加單位時間可形成之新穎液表面積，所以可以極輕易地充分聚合為所欲之分子量。

本發明之較佳實施形態係連續地供給芳香族二羥基化合物與碳酸二芳酯之熔融混合物或聚合中間體，以熔融狀態一邊自多孔板落下一邊使其聚合，一部份落下之聚合物則再循環再次使其一邊落下使其聚合，連續地抽芳香族聚碳酸酯的方法。這時多孔板不會被低聚合物所污染，長期間穩定地運轉，此亦為本發明最大有利益處之一。

本發明中使芳香族二羥基化合物與碳酸二芳酯反應以製造芳香族聚碳酸酯時，反應溫度係通常自50～350℃，較佳自100～290℃之溫度範圍選擇。

隨著反應之進行，可以生成芳香族一羥基化合物，將之除去排出於反應系列外即可以提高反應速度。因此最好

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (21)

採用導入對反應不會影響之氮、氫、氬、二氧化碳或低級烴類氣體等惰性氣體，讓生成之該芳香族一羥基化合物隨著此等氣體被除去之方法，或在減壓下進行反應之方法等。較佳之反應壓力係用熔融混合物或聚合中間體之分子量而有所不同，數量平均分子量為 1 0 0 0 以下之範圍時係 5 0 mm H g ~ 常壓範圍為宜，數量平均分子量為 1 0 0 0 ~ 2 0 0 0 範圍時係以 3 mm H g ~ 8 0 mm H g 範圍為宜，數量平均分子量為 2 0 0 0 以上範圍時係以 1 0 mm H g 以下，尤以 5 mm H g 以下為宜。

尤其最佳之方法係於減壓下，並同時導入上述之惰性氣體進行反應之方法。藉此方法時不會發生因氣流之亂流而使近鄰之絲條狀物互相接觸集合等令人困擾之事，而可以有效率地提高聚合度。

熔融聚縮合反應係不必加入觸媒即可實施，惟為提高聚合速度，可視其需要在觸媒存在下進行。聚合觸媒係只要在此領域中所用者，即不予特別限制，惟可以使用例如氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈣等鹼金屬及鹼土類金屬之氫氧化物類；氫化鋁鋰、氫化硼鈉、氫化硼四甲基鉍等硼或鋁之氫化物的鹼金屬鹽、鹼土類金屬鹽、第四級鉍鹽類；氫化鋰、氫化鈉、氫化鈣等鹼金屬及鹼土類金屬之氫化合物類；甲醇鋰、乙醇鈉、甲醇鈣等鹼金屬及鹼土類金屬之醇類；苯酚鋰、苯酚鈉、苯酚鎂、 $\text{LiO}-\text{Ar}-\text{OLi}$ ， $\text{NaO}-\text{Ar}-\text{ONa}$ (Ar 係芳基) 等鹼金屬及鹼土類金屬之芳族醚類 (aryloxide)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (22)

；乙酸鋰、乙酸鈣、苯甲酸鈉等鹼金屬及鹼土類金屬之有機酸鹽類；氧化鋅、乙酸鋅、苯酚鋅等鋅化合物類；氧化硼、硼酸、硼酸鈉、硼酸三甲酯、硼酸三丁酯、硼酸三苯酯、 $(R^1R^2R^3R^4)NB(R^1R^2R^3R^4)$ 或 $(R^1R^2R^3R^4)PB(R^1R^2R^3R^4)$ 所示之硼酸銨鹽類或硼酸鎂類 ($R^1R^2R^3R^4$ 係與上述相同) 等硼化合物類；氧化矽、矽酸鈉、四烷基矽、四芳基矽、二苯基-乙基-乙氧基矽等矽化合物類；氧化鋇、四氯化鋇、乙醇鋇、苯酚鋇等鋇化合物類；氧化錫、氧化二烷基錫、羧酸二烷基錫、乙酸錫、三丁醇乙基錫等與烷氧基或芳氧基結合之錫化合物、有機錫化合物等錫化合物類；氧化鉛、乙酸鉛、碳酸鉛、鹼式碳酸鹽、鋁及有機鉛之醇鹽或芳族醚等鉛化合物；第四級銨鹽、第四級鎂鹽、第四級鉀鹽等鎂化合物類；氧化銻、乙酸銻等銻之化合物類；乙酸錳、碳酸錳、硼酸錳等錳化合物類；氧化鈦、鈦之醇鹽或芳族醚等鈦化合物類；乙酸鈳、氧化鈳、鈳之醇鹽或芳族醚等，乙醯基丙酮鈳等鈳之化合物類等觸媒。

使用觸媒時可只用一種此等觸媒，亦可以組合二種以上使用。又，此等觸媒之使用量係通常對原料之芳香族二羥基化合物為 $10^{-8} \sim 1$ 重量%，較佳係 $10^{-7} \sim 10^{-1}$ 重量% 範圍。

根據圖面說明本發明使用之較佳聚合器一例。

圖 1 及圖 2 係可達成本發明方法之聚合體具體例。圖 1 中，芳香族二羥基化合物與碳酸二芳酯之熔融混合物或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

不

五、發明說明 (23)

反應芳香族二羥基化合物與碳酸二芳酯所得聚合物中間體係自原料供給口 1 供給，通常多孔板 3 被導入配合器內部成為薄膜狀、絲狀、液滴狀、霧狀之熔融混合物或聚合物中間體 4。聚合器內部係被控制為所定壓力，自熔融混合物或聚合中間物所餾出之芳香族一羥基化合物等，或視其需要自氣體供給口 5 被導入之氮等惰性氣體等係自通氣口 6 被排出。聚合物係以排出泵 8 自排出口 9 排出。聚合器本體 10 等係藉由加熱器或套管等加熱被保溫。

又，圖 2 中係芳香族二羥基化合物與碳酸二芳酯之熔融混合物或反應芳香族二羥基化合物與碳酸二芳酯反應所得聚合中間體係自原料供給口 1 供給予循環路線 2、通過多孔板 3 被導入配合器內部成為薄膜狀、絲狀、液滴狀、霧狀之熔融混合物或聚合物中間體 4。聚合器內部係被控制為所定壓力，自熔融混合物或聚合中間物所餾出之芳香族一羥基化合物等，或視其需要自氣體供給口 5 被導入之氮等惰性氣體等係自通氣口 6 被排出。連到聚合物底部之薄膜狀、絲狀、液滴狀、霧狀的熔融混合物或聚合中間體係通過具備有循環泵 7 之循環路線 2，再次自多孔板 3 供給予聚合器之內部，達到所定分子量之聚合物係藉排出泵 8 自排出口 9 被排出。聚合器本體 10 或循環路線 2 等係藉由加熱器或套管被加熱，且被保溫。

以分批式使用圖 2 之聚合器時係自原料供給口 1 供給全部之芳香族二羥基化合物與碳酸二芳酯之熔融混合物，或反應芳香族二羥基化合物與碳酸二芳酯所得聚合中間體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (24)

後進行聚合，達到所定聚合度後自排出口 9 抽出。連續式地使用時係自原料供給口 1 連續地供給芳香族二羥基化合物與碳酸二芳酯之熔融混合物，或反應芳香族二羥基化合物與碳酸二芳酯所得聚合中間體，一邊控制聚合器內之聚合物熔液量為一定，一邊自排出口 9 連續地抽出達到所定分子量之聚合物。本發明方法中使用之聚合器亦可以在聚合器底部具備攪拌器等，但並不特別需要。因此聚合物本體中不用旋轉驅動部，高真空下亦可以在極佳密封之條件下使其聚合。循環路線所備循環泵的旋轉驅動部之封閉性係因有液體差 (liquide head)，所以其封閉性較聚合器本體之旋轉驅動部更佳。液體落差係以具有 0 . 3 m 以上，較佳具有 0 . 5 m 以上為宜。

本發明之方法可以使用一座聚合器進行，使用二座以上亦無妨。還可以將 1 座聚合器縱式隔開或橫式隔開，做為複數之聚合器使用。

本發明中可以只用自多孔板自由落下同時聚合之方法自芳香族二羥基化合物與碳酸二芳酯之熔融混合物提高分子量成為芳香族聚碳酸酯，惟亦可以組合其他聚合方法併用進行。

其次將本發明中聚合方法之較佳組合形態示如以下，惟本發明並不僅限定於此等。例如可以組合一邊自由落下一邊使其聚合之方法，與使用薄膜式聚合器，螺條型聚合器，模型攪拌聚合器等予以聚合之方法製造芳香族聚碳酸酯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (25)

①預聚合步驟：使用攪拌槽型聚合器之方法／後聚合步驟：一邊自多孔板自由落下，一邊使其聚合之方法

本發明中聚合方法之較佳組合具體例可為組合在預聚合步驟使用攪拌型聚合器之方法，與在後聚合步驟中一邊自多孔板自由落下一邊聚合之方法。通常攪拌型聚合器係容積效率高，低粘度物質之攪拌效率亦高者，惟每單位液容量之液表面積小，所以高粘度物質之攪拌效率未必高。所以只用攪拌型聚合器製造芳香族聚碳酸酯時，聚合之後半段很難有效率地自增加粘度聚合物中抽出芳香族一羥基化合物進行聚合。又，因為在氣相部具有旋轉驅動部，高真空下聚合時會有氧氣滲入而產生降低製品品質之問題。惟在此藉由組合於預聚合步驟中使用攪拌型聚合器之方法，於後聚合步驟一邊自多孔板自由落下之方法即可以有效率地製造高品質之芳香族聚碳酸酯。即，預聚合步驟中通常不須在高真空下實施，所以不會因攪拌槽聚合器而影響品質，粘度亦較低所以可以在高攪拌效率，且以高容積效率予以聚合，另外，在後聚合步驟中則一邊自多孔板自由落下一邊聚合，所以可藉此有效率地抽出芳香族一羥基化合物等以進行聚合，高真空下亦可得極佳之封閉性，極容易製造為高品質之芳香族聚碳酸酯。

此具體例中預聚合步驟係指自芳香族二羥基化合物與二芳基化合物，製造數量平均分子量為通常 3 0 0 至 5 0 0 0 範圍之聚合中間體的步驟而言，後聚合工程係指

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

一

五、發明說明 (26)

自預聚合步驟所得聚合中間體製造提高聚合度之芳香族聚碳酸酯的步驟而言者。

攪拌槽型聚合器可以使用例如化學裝置便覽 (化學工業協會編：1989年) 11章等所記載之任一種攪拌槽。槽之形狀並不特別限制，通常係使用縱型或橫型之圓筒型者。又，攪拌葉片之形狀亦不特別限制，通常使用錨型、葉輪型、螺旋型、螺條型、雙葉片型等。

預聚合步驟之反應溫度及反應時間係通常 $50 \sim 350^{\circ}\text{C}$ ，較佳 $100 \sim 290^{\circ}\text{C}$ 範圍之溫度，通常 1 分鐘 ~ 100 小時，較佳係 30 分鐘 ~ 50 小時範圍。

預聚合步驟之反應壓力係因熔融混合物或聚合中間體之分子量而不同，通常係 $3\text{ mm Hg} \sim$ 常壓範圍為宜，更佳係 $5\text{ mm Hg} \sim$ 常壓之範圍。為使生成之芳香族一羥基化合物可以隨著反應之進行同時有效率地除去至系外，導入不影響反應之氮、氫、氬、二氧化碳或低級烴類氣體等，使生成之該芳香族一羥基化合物隨著此等氣體被除去之方法亦極適於採用。

預聚合步驟可以採用分批方式，連續方式之任一。又，預聚合步驟中可以使用一座或組合二座以上之攪拌槽型聚合器使用。

預聚合步驟係通常會發生大量之芳香族一羥基化合物，所以為使此等蒸發，視其需要設置熱交換器或氣化室等為宜。

此具體例之後聚合步驟，即一邊自多孔板自由落下一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (27)

邊使其聚合之方法中的裝置、聚合方法、聚合條件等係如上述。

其次，根據圖面說明此方式之具體例。

圖 3 係達成本發明方法之製造例。圖 3 中係在預聚合步驟中用三座，後聚合步驟中使用二座聚合器，惟此僅為一具體例而已，本發明並不限定於此。

圖 3 中係在預聚合步驟係自原料供給口 1，1' 將芳香族二羥基化合物及碳酸二芳酯化合物導入攪拌槽型第 1 (A) 聚合器 3、攪拌槽型第 1 (B) 聚合器 3'。又，攪拌槽型第 1 (B) 聚合器 3' 係與攪拌槽型第 1 (A) 聚合器完全相同者，分批式地運轉時可以替代使用。聚合器內部係為氮等惰性氣體氣氛下，通常被控制為常壓左右，餾出之芳香族一羥基化合物等係自通風口 2，2' 被排出。在攪拌下反應所定時間所得之聚合中間體 4 係自供給口 5 被排出，以移送泵 6 移送，自供給口 7 被導入攪拌槽型第 2 聚合器 8。

聚合器內係被控制為減壓下，餾出之芳香族一羥基化合物等係自通風口 9 被排出。攪拌下反應所定時間所得之聚合中間體 10 係自排出口 11 被排出，被移送泵 12 移送至後聚合步驟。

後聚合步驟中係自供給口 13 供給預聚合步驟中所製造之聚合中間體予循環路線，通過多孔板 15 被導入多孔板型第 1 聚合器 16 內部，成為薄膜狀、絲狀、液滴狀、霧狀之聚合中間體 17。聚合器內部係被控制為所定壓力

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (28)

，自聚合中間體餾出之芳香族一羥基化合物等，或視其需要自氣體供給口 1 8 被導入之氮等惰性氣體係自通風孔 1 9 被排出。以薄膜狀、絲狀、液滴狀、霧狀達到聚合器底部之聚合中間體係通過具備循環泵 2 0 之循環路線 1 4、自多孔板 1 5 再次供給予聚合器內部。達到所定分子量之聚合中間體 2 1 係藉由移送泵 2 2 自排出口 2 3 被排出，自供給口 2 4 供給，通過多孔板 2 6 被導入多孔型第 2 聚合器 2 7 之內部，成為薄膜狀、絲狀、液滴狀、霧狀之聚合中間體 2 8。聚合器內部係被控制為所定壓力，自聚合中間體餾出之芳香族一羥基化合物，或其視需要自供給口 2 9 被導入之氮等惰性氣體等係自通風口 3 0 被排出。熔融聚合物 3 2 係以排出泵 3 3 自排出口 3 4 被排出。又，預聚合步驟、後聚合步驟中之各聚合器、循環路線、移送路線、排出路線等均以套管或加熱器等加熱並且被保溫。

② 預聚合步驟：使用攪拌槽型聚合器之方法 / 中間聚合步驟：濕壁式落下同時聚合之方法 / 後聚合步驟：自多孔板落下同時聚合之方法

本發明中組合聚合方法之另一較佳具體例係組合在預聚合步驟使用攪拌槽型聚合器之方法，中間聚合步驟中使其自濕壁式地落下同時聚合之方法，後聚合步驟中自多孔板自由落下同時聚合之方法。

此具體例之中間聚合步驟中係以熔融狀態濕壁式地落

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (29)

下預聚合步驟中所得聚合中間體同時使其聚合。濕壁式地落下使其同時聚合之方法係可以增大傳熱面積、極容易有效地供給芳香族一羥基化合物等之蒸發潛熱，更可以增大蒸發面積，所以可以有效率地抽出芳香族一羥基化合物等，進行聚合。

此具體例中預聚合步驟係指自芳香族二羥基化合物與二芳基化合物製造數量平均分子量為通常 3 0 0 ~ 5 0 0 0 範圍之聚合中間體的步驟，中間聚合步驟係指製造較預聚合步驟所得聚合中間體更高分子量之聚合中間體，即，製造通常數平均分子量為至上限 1 0 0 0 0 程度的聚合中間體之步驟，後聚合步驟係指製造較中間聚合步驟所製造聚合中間體更高分子量之芳香族聚碳酸酯的步驟而言者。

預聚合步驟所用攪拌槽型聚合器，及預聚合步驟之聚合方法，聚合條件等係如上述。

中間預聚合步驟中，濕壁式地落下同時聚合之裝置可為例如化學裝置便覽（化學工業協會編：1 9 8 9 年）1 1 章 4 6 1 頁記載之反應器等。聚合器亦可以用多管式，又可以循環落下之聚合物再次濕壁式地落下同時使其聚合。

中間聚合步驟之反應溫度及反應時間係通常 5 0 ~ 3 5 0 °C，較佳 1 0 0 ~ 2 9 0 °C 範圍之溫度，通常 1 分鐘 ~ 1 0 0 小時，較佳係 3 0 分鐘 ~ 5 0 小時範圍。

中間聚合步驟之反應壓力係因熔融混合物或聚合中間

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (30)

體之分子量而不同，數量平均分子量為 1 0 0 0 以下範圍時係以 5 0 mm H g ~ 常壓範圍為宜，數量平均分子量為 1 0 0 0 ~ 2 0 0 0 範圍時係以 3 mm H g ~ 8 0 mm H g 範圍為宜，數量平均分子量為 2 0 0 0 以上時以 1 0 mm H g 以下，尤其以 5 mm H g 以下為宜。為使生成之芳香族一羥基化合物可以隨著反應之進行同時有效率地除去至系外，導入不影響反應之氮、氫、氧、二氧化碳或低級烴類氣體等，使生成之該芳香族一羥基化合物隨著此等氣體被除去之方法亦極適於採用。

中間聚合步驟可以採用分批方式，連續方式之任一。又，中間聚合步驟中可以使用一座或組合二座以上之聚合器使用。

中間聚合步驟係通常會發生大量之芳香族一羥基化合物，所以為使此等蒸發，視其需要設置熱交換器或氣化室等為宜。

此具體例之後聚合步驟，即一邊自多孔板自由落下一邊使其聚合之方法中的裝置、聚合方法、聚合條件等係如上述。

其次，根據圖面說明此方式之具體例。

圖 6 係達成本發明方法之製造例。圖 3 中係在預聚合步驟中用三座，中間聚合步驟中用一座、後聚合步驟中使用二座聚合器，惟此僅為一具體例而已，本發明並不限定於此。

圖 6 中係在預聚合步驟係自原料供給口 1，1' 將芳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (31)

香族二羥基化合物及碳酸二芳酯化合物導入攪拌槽型第 1 (A) 聚合器 3 、攪拌槽型第 1 (B) 聚合器 3' 。又，攪拌槽型第 1 (B) 聚合器 3' 係與攪拌槽型第 1 (A) 聚合器完全相同者，分批式地運轉時可以替代使用。聚合器內部係為氮等惰性氣體氣氛下，通常被控制為常壓左右，餾出之芳香族一羥基化合物等係自通風口 2 ， 2' 被排出。在攪拌下反應所定時間所得之聚合中間體 4 係自供給口 5 被排出，以移送泵 6 移送，自供給口 7 被導入攪拌槽型第 2 聚合器 8 。

聚合器內係被控制為減壓下，餾出之芳香族一羥基化合物等係自通風口 9 被排出。攪拌下反應所定時間所得之聚合中間體 10 係自排出口 11 被排出，被移送泵 12 移送至中間聚合步驟。

中間聚合步驟係自供給口 13 供給預聚合步驟中所製造之聚合中間體予循環路線 14 ，自溢流口被導入於濕壁型聚合器 16 內部成為薄膜狀之聚合中間體 17 。聚合器內部係被控制為所定壓力，自聚合中間體餾出之芳香族一羥基化合物，或視其需要自供給口 18 被導入之氮氣等惰性氣體等係自通風口 19 被排出。以薄膜狀達到聚合器底部之聚合中間體係通過具有循環泵 20 之循環路線 14 ，再次被溢流供給予聚合器內部。達到所定分子量之聚合中間體 21 係以排出泵 22 自排出口 23 被排出。

後聚合步驟中係自供給口 24 供給中間聚合步驟中所製造聚合中間體 21 予循環路線，通過多孔板 26 被導入

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (32)

多孔板型第 1 聚合器 2 7 內部，成為薄膜狀、絲狀、液滴狀、霧狀之聚合中間體 2 8。聚合器內部係被控制為所定壓力，自聚合中間體餾出之芳香族一羥基化合物等，或視其需要自氣體供給口 2 9 被導入之氮等惰性氣體係自通風孔 3 0 被排出。以薄膜狀、絲狀、液滴狀、霧狀達到聚合器底部之聚合中間體係通過具備循環泵 3 1 之循環路線 2 5、自多孔板 2 6 再次供給予聚合器內部。達到所定分子量之聚合中間體 3 2 係藉由移送泵 3 3 自排出口 3 4 被排出，自供給口 3 5 供給，通過多孔板 3 7 被導入多孔型第 2 聚合器 3 8 之內部，成為薄膜狀、絲狀、液滴狀、霧狀之聚合中間體 3 9。聚合器內部係被控制為所定壓力，自聚合中間體餾出之芳香族一羥基化合物，或視其需要自供給口 4 0 被導入之氮等惰性氣體等係自通風口 4 1 被排出。熔融聚合物 4 3 係以排出泵 4 4 自排出口 4 5 被排出。又，預聚合步驟、中間聚合步驟、後聚合步驟中之各聚合器、循環路線、移送路線、排出路線等均以套管或加熱器等加熱並且被保溫。

達成本發明方法之聚合器材質並無特別限制，通常可選擇不銹鋼或鎳、玻璃襯等。

為防止聚合器內側面附著垢污，以一部份循環之聚合物在聚合器內壁面形成濕壁亦可稱為本發明之一較佳實施形態。

圖面之簡單說明：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (33)

圖 1 與圖 2 係本發明中所用聚合器之一例。

圖 3 ~ 8 係達成本發明方法之一製程例。

各符號代表：

(圖 1 與圖 2)

1 : 原料供給口, 2 : 循環路線, 3 : 多孔板, 4 : 薄膜狀、絲狀、液滴狀、霧狀之熔融混合物或聚合中間體, 5 : 氣體供給口, 6 : 通風口, 7 : 循環泵, 8 : 排出口, 9 : 排出口, 10 : 聚合物本體。

(圖 3 、圖 4 與圖 5)

1 : 原料供給口, 1' : 原料供給口, 2 : 通風口, 2' : 通風口, 3 : 攪拌槽型第 1 聚合器 (A), 3' : 攪拌槽型第 1 聚合器 (B), 4 : 聚合中間體, 5 : 排出口, 5' : 排出口, 6 : 移送泵, 7 : 供給口, 8 : 攪拌槽型第 2 聚合器, 9 : 通風口, 10 : 聚合中間體, 11 : 排出口, 12 : 移送泵, 13 : 供給口, 14 : 循環路線, 15 : 多孔板, 16 : 多孔板型第 1 聚合器, 16' : 多孔板型聚合器, 17 : 薄膜狀、絲狀、液滴狀、霧狀之聚合中間體, 18 : 氣體供給口, 19 : 通風口, 20 : 循環泵, 21 : 聚合中間體, 22 : 移送泵, 23 : 排出口, 24 : 供給口, 25 : 循環路線, 26 : 多孔板, 27 : 多孔板型第 2 聚合器, 28 : 薄膜狀、絲狀、液滴狀、霧狀之聚合中間體, 29 : 氣體供給口, 30 : 通風

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (34)

□，3 1：循環泵，3 2：熔融聚合物，3 3：排出泵，
3 4：排出口。

(圖 6 與 圖 7)

1：原料供給口，1'：原料供給口，2：通風口，
2'：通風口，3：攪拌槽型第1聚合器(A)，3'：
攪拌槽型第1聚合器(B)，4：聚合中間體，5：排出口，
5'：排出口，6：移送泵，7：供給口，8：攪拌
槽型第2聚合器，9：通風口，10：聚合中間體，11
：排出口，12：移送泵，13：供給口，14：循環路
線，15：溢流口，16：瀰壁型聚合器，17：薄膜狀
之聚合中間體，18：氣體供給口，19：通風口，20
：循環泵，21：聚合中間體，22：移送泵，23：排
出口，24：供給口，25：循環路線，26：多孔板，
27：多孔板型第1聚合器，28：薄膜狀、絲狀、液滴
狀、霧狀之聚合中間體，29：氣體供給口，30：通風
口，31：循環泵，32：重合中間體，33：移送泵，
34：排出口，35：供給口，36：循環路線，37：
多孔板，38：多孔板型第2聚合器，39：薄膜狀、絲
狀、液滴狀、霧狀之聚合中間體，40：供給口，41：
通風口，42：循環泵，43：熔融聚合器，44：排出
泵，45：排出口。

(圖 8)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (35)

1 : 原料供給口, 1' : 原料供給口, 2 : 通風口, 2' : 通風口, 3 : 攪拌槽型第 1 聚合器 (A), 3' : 攪拌槽型第 1 聚合器 (B), 4 : 聚合中間體, 5 : 排出口, 5' : 排出口, 6 : 移送泵, 7 : 供給口, 8 : 循環路線, 9 : 溢流口, 10 : 滯壁型聚合器, 11 : 薄膜狀聚合中間體, 12 : 氣體供給口, 13 : 通風口, 14 : 循環泵, 15 : 聚合中間體, 16 : 移送泵, 17 : 排出口, 18 : 供給口, 19 : 循環路線, 20 : 多孔板, 21 : 多孔板型第 1 聚合器, 22 : 薄膜狀、絲狀、液滴狀、霧狀之聚合中間體, 23 : 氣體供給口, 24 : 通風口, 25 : 循環泵, 26 : 聚合中間體, 27 : 移送泵, 28 : 排出口, 29 : 供給口, 30 : 循環路線, 31 : 多孔板, 32 : 多孔板型第 2 聚合器, 33 : 薄膜狀、絲狀、液滴狀、霧狀之聚合中間體, 34 : 氣體供給口, 35 : 通風口, 36 : 循環泵, 37 : 熔融聚合物, 38 : 排出泵, 39 : 排出口。

以下舉實施例說明。

其中分子量係以凝膠滲透層析術 (G P C) 測定之數量平均分子量 (以下稱為 M_n)。色彩係以 C I E L A B 法, 測定 3 . 2 mm 厚試片, 以 b^* 表示黃色度。

實施例 1

使用如圖 1 所示之聚合器進行反應。此聚合器係內容積 80 公升, 具備以節距 30 mm 之六方最密配置之 50 個

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (36)

孔徑 7 . 5 mm 的多孔板，自由落下之高度係 4 m 。

以每小時 5 公升供給自雙酚 A 與碳酸二苯酯（對雙酚 A 之莫爾比 1 . 0 5 ）所製造 M n 2 4 0 0 之聚合中間體於此聚合器，於 2 5 0 °C 反應溫度，1 . 0 mm H g 反應壓力，每小時 2 公升氮氣流量之條件下進行反應。得 M n 3 1 0 0 之無色透明的芳香族聚碳酸酯（ b'' 值 3 . 1 ）。

實施例 2

使用與實施例 1 相同之裝置，以每小時 2 公升供給自雙酚 A 與碳酸二苯酯（對雙酚 A 之莫爾比 1 . 0 8 ）所製造 M n 8 9 0 0 之聚合中間體於止聚合器，於 2 5 0 °C 反應溫度，0 . 6 mm H g 反應壓力，每小時 1 公升氮氣流量之條件下進行反應。得 M n 1 1 3 0 0 之無色透明的芳香族聚碳酸酯（ b'' 值 3 . 3 ）。

實施例 3

使用如圖 2 所示之聚合器進行反應。此聚合器係內容積 8 0 公升，具備以節距 3 0 mm 之六方最密配置之 5 0 個孔徑 7 . 5 mm 的多孔板，自由落下之高度係 4 m 。

在此聚合器中放入 2 0 公升雙酚 A 與碳酸二苯酯（對雙酚 A 之莫爾比 1 . 0 5 ）之熔融混合物，於 2 5 0 °C 反應溫度，1 0 0 mm H g 反應壓力，每小時 6 0 0 公升循環流量，每小時 2 公升氮氣流量之條件進行 1 小時分批反應

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (37)

，再使反應壓力為 1 0 mm H g 進行 3 0 分鐘分批反應。結果得 M n 2 1 0 0 無色透明之芳香族聚碳酸酯 (b ⁻ 值 3 . 0) 。

實施例 4

使用實施例 3 一樣之裝置，放入 3 5 公升雙酚 A 與碳酸二苯酯 (對雙酚 A 之莫爾比 1 . 5 0 5) 所製造之 M n 8 0 0 的聚合中間體，於 2 5 0 °C 反應溫度，1 0 mm H g 反應壓力，每小時 4 0 0 公升循環流量，每小時 2 公升氮氣流量之條件下進行 1 小時分批反應。結果得 M n 2 4 0 0 之無色透明芳香族聚碳酸酯 (b ⁻ 值 3 . 0) 。

實施例 5

使用與實施例 3 一樣之裝置，放入 3 0 公升實施例 4 所得芳香族聚碳酸酯一樣之 M n 2 4 0 0 之聚合中間體，於 2 5 0 °C 反應溫度，1 . 0 mm H g 反應壓力，每小時 2 0 公升循環流量，每小時 2 公升氮氣流量之條件分批反應 1 . 5 小時。結果得 M n 4 7 0 0 之無色透明芳香族聚碳酸酯 (b ⁻ 值 3 . 2) 。

實施例 6

使用與實施例 3 一樣之裝置，放入 3 0 公升實施例 4 所得芳香族聚碳酸酯一樣之 M n 2 4 0 0 之聚合中間體，於 2 5 0 °C 反應溫度，1 . 0 mm H g 反應壓力，每小時

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (38)

4 0 0 公升循環流量，每小時 2 公升氮氣流量之條件分批反應 1 . 5 小時。結果得 M n 6 0 0 0 之無色透明芳香族聚碳酸酯 (b ⁻ 值 3 . 2) 。

實施例 7

使用與實施例 3 一樣之裝置，放入 3 0 公升實施例 4 所得芳香族聚碳酸酯一樣之 M n 2 4 0 0 之聚合中間體，於 2 5 0 °C 反應溫度，1 . 0 mm H g 反應壓力，每小時 2 5 公升循環流量，每小時 2 公升氮氣流量之條件分批反應 1 . 5 小時。結果得 M n 4 2 0 0 之無色透明芳香族聚碳酸酯 (b ⁻ 值 3 . 2) 。

實施例 8

使用與實施例 3 一樣之裝置，放入 3 0 公升實施例 5 所得芳香族聚碳酸酯一樣之 M n 4 7 0 0 之聚合中間體，於 2 5 0 °C 反應溫度，1 . 0 mm H g 反應壓力，每小時 2 0 公升循環流量，每小時 2 公升氮氣流量之條件分批反應 6 小時。結果得 M n 1 0 0 0 0 之無色透明芳香族聚碳酸酯 (b ⁻ 值 3 . 3) 。

實施例 9

使用與實施例 3 一樣之裝置，放入 3 0 公升實施例 5 所得芳香族聚碳酸酯一樣之 M n 4 7 0 0 之聚合中間體，於 2 8 0 °C 反應溫度，0 . 4 mm H g 反應壓力，每小時

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (39)

2 5 公升循環流量，每小時 2 公升氮氣流量之條件分批反應 2 . 0 小時。結果得 M_n 1 1 0 0 0 之無色透明芳香族聚碳酸酯 (b^* 值 3 . 3) 。

實施例 1 0

使用與實施例 3 一樣之裝置，放入 5 0 公升雙酚 A 與碳酸二苯酯 (對雙酚 A 之莫爾比 1 : 5) 之熔融混合物，於 2 5 0 °C 反應溫度，1 0 0 mm H g 反應壓力，每小時 6 0 0 公升循環流量，每小時 2 公升氮氣流量之條件進行 1 小時分批反應後再使反應壓力為 1 0 mm H g 每小時 4 0 0 公升循環流量以外，均與上述一樣條件再進行 1 小時分批反應。結果得 M_n 2 3 0 0 無色透明之芳香族聚碳酸酯 (b^* 值 3 . 0) 。

實施例 1 1

使用實施例 3 一樣之裝置，預先放入 3 0 公升自雙酚 A 與碳酸二苯酯 (對雙酚 A 之莫爾比 1 . 0 5) 所製造 M_n 2 2 0 0 的聚合中間體，每小時供給 6 公升與此同樣之 M_n 2 2 0 0 的聚合中間體，保持為一定之液水平，一邊於 2 5 0 °C 反應溫度，1 . 0 mm H g 反應壓力，每小時 1 0 0 公升之循環流量，每小時 2 公升氮氣流量之條件連續聚合反應 1 0 0 0 小時。結果一併列於表 1 。聚合完後在多孔板上完全未見到有低聚物等附著於其上。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (40)

實施例 1 2 ~ 1 5

以實施例 1 1 之方法，改變為各種聚合條件進行聚合。惟放入聚合器中，以及供給之聚合中間體係實施例 1 1 中於 1 0 0 0 小時後所得，與芳香族聚碳酸酯一樣之 M_n 6 0 0 0 聚合中間體。結果一併示於表 1。聚合完畢，在多孔板上均未見附著低聚物。

實施例 1 6 ~ 2 0

除改變自由落下之高度為 0 . 2 m , 0 . 5 m , 1 m , 2 m , 8 m 以外，其他均與實施例 3 之裝置一樣，完全與實施例 1 3 一樣之條件連續聚合反應 1 0 0 0 小時。結果示於表 2。聚合完後均未見低聚物附著於多孔板。

實施例 2 1

除多孔板為孔徑 4 . 4 mm、2 0 mm 節距之 1 1 0 個大方最密配置以外，其他均與實施例 3 一樣之裝置，與實施例 1 3 一樣之條件進行聚合反應。2 0 0 小時後，4 0 0 小時後，6 0 0 小時後，8 0 0 小時後及 1 0 0 0 小時後連續地自聚合器抽出所得之芳香族聚碳酸酯均為無色透明 (b'' 值 3 . 3)。 M_n 係分別為 1 5 5 0 0 , 1 5 6 0 0 , 1 5 4 0 0 , 1 5 5 0 0 , 1 5 5 0 0 , 極為穩定。聚合完後未見低聚物等附著於多孔板。

實施例 2 2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (41)

除多孔板具有 50 個寬 4 mm 長 10 mm 之長方形孔以外，其他均與實施例 3 一樣之裝置，與實施例 13 一樣之條件進行聚合反應。200 小時後，400 小時後，600 小時後，800 小時後及 1000 小時後連續地自聚合器抽出所得之芳香族聚碳酸酯均為無色透明 (b'' 值 3.3)。M_n 係分別為 13000，12900，13100，13000，13100，極為穩定。聚合完後未見低聚物等附著於多孔板。

比較例 2

代替多孔板型聚合器，使用橫型二軸攪拌型聚合器製造芳香族聚碳酸酯。此橫型二軸攪拌型聚合器係內容積 30 公升，L/D 係 6，旋轉直徑 140 mm，具有二軸攪拌葉片。

使用此裝置與實施例 15 一樣連續進行聚合反應。惟橫型二軸攪拌型聚合器之條件係 250℃ 反應溫度，0.3 mm Hg 反應壓力，10 公升內容量。在此運轉條件下連續進行 1000 小時之聚合反應。200 小時後，400 小時後，600 小時後，800 小時後及 1000 小時後連續地自聚合器抽出所得之芳香族聚碳酸酯之 b'' 值係分別為 3.6，3.7，3.8，3.9，M_n 係分別為 8500，8800，8600，8400，8300。這時分子量之上昇速度係實施例 15 之約 1/2。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (42)

實施例 2 3

使用與實施例 3 一樣之裝置，在雙酚 A 與碳酸二苯酯之熔融混合物（碳酸二苯酯對雙酚 A 之莫爾比 1 . 0 5 ）中添加對 1 莫爾雙酚 A 為 1×10^{-6} 莫爾之氫氧化鈉與 3×10^{-6} 莫爾之氫氧化四甲基銨，將此物 5 0 公升放入裝置中，於 2 5 0 °C 反應溫度，1 0 0 mm H g 反應壓力，每小時 2 0 0 公升循環流量，每小時 2 公升氮氣流量之條件，進行 3 0 分鐘分批反應後，繼而使反應壓力為 1 0 mm H g 以外其他均與上述一樣條件再進行分批反應 3 0 分鐘。結果得 M_n 2 5 0 0 之無色透明之芳香族聚碳酸酯（ b^* 值 3 . 0 ）。

實施例 2 4

使用與實施例 3 一樣之裝置，放入 3 0 公升實施例 2 3 所得芳香族聚碳酸酯一樣之 M_n 2 5 0 0 聚合中間體，於 2 5 0 °C 反應溫度，1 . 0 mm H g 反應壓力，每小時 1 0 0 公升循環流量，每小時 2 公升氮氣流量之條件進行 1 小時分批反應，繼而使循環流量為 2 5 公升，除此外其他均與上述一樣條件進行分批反應 4 小時，結果得 M_n 1 0 5 0 0 之無色透明芳香族聚碳酸酯（ b^* 值 3 . 1 ）。

實施例 2 5

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (43)

使用與實施例 3 一樣之裝置，代替雙酚 A 使用 1，1-雙(4-羥苯基)-3，3，5-三甲基環己烷以外其他均與實施例 3 一樣之條件進行 30 分鐘之反應，再與實施例 4 一樣之條件進行 30 分鐘反應。結果得 M_n 2300 無色透明之芳香族聚碳酸酯。以芳香族聚碳酸酯為聚合中間體，再以實施例 6 一樣之條件進行反應，結果得 M_n 5800 之無色透明芳香族聚碳酸酯 (b' 值 3.3)。

實施例 26

以圖 3 所示製程製造芳香族聚碳酸酯。惟預聚合步驟之攪拌槽型第 1 聚合器係 (A) 與 (B) 輪流替代使用進行分批運轉，其他聚合器係連續地運轉。攪拌槽型第 1 聚合器 (A)，(B) 之內容積係 100 公升，攪拌槽型第 2 聚合器之內容積係 50 公升，攪拌葉片係皆為錨型。

後聚合步驟之多孔板型第 1 聚合器及多孔板型第 2 聚合器係內容積為 8 公升，具備以節距 30 mm 六方最密配置 50 個孔徑 7.5 mm 之孔的多孔板，自由落下之高度係 4 m。惟循環路線係僅具有多孔板型第 1 聚合器。

此預聚合工程之攪拌槽型第 1 聚合器係 (A)、(B) 均為 180 °C 溫度，常壓之壓力，封閉氮氣流量為每小時 1 公升之條件。在攪拌槽型第 1 聚合器 (A) 中放入 80 kg 雙酚 A 與碳酸二苯酯 (對雙酚 A 莫爾比 1.10) 經 4 小時之熔融混合，以每小時 5 公升連續地供給予攪拌

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (44)

槽型第 2 聚合器。自攪拌槽型第 1 聚合器 (A) 供給予攪拌槽型第 2 聚合器之中間，在攪拌槽型第 1 聚合器 (B) 中熔融混合與攪拌槽型第 1 聚合器 (A) 一樣之雙酚 A 與碳酸二苯酯，當攪拌槽型第 1 聚合器 (A) 變空時以攪拌槽型第 1 聚合器 (B) 替換。其後同樣地分批交替地使用攪拌槽型第 1 聚合器 (A)、(B)，繼續以每小時 5 公升供給聚合中間體予攪拌槽型第 2 聚合器。攪拌槽型第 2 聚合器係內容量達 20 公升即保持此 20 公升內容量為一定，連續地供給聚合中間體予後聚合步驟之多孔板型第 1 聚合器。攪拌槽型第 2 聚合器係 230 °C 反應溫度，100 mm Hg 反應壓力，每小時 2 公升氮氣流量之條件。多孔板第 1 聚合器係達到內容量 10 公升時保持為 10 公升內容量為一定，連續地供給聚合中間體予多孔板型第 2 聚合器。多孔板型第 1 聚合器係 250 °C 反應溫度，2.0 mm Hg 反應壓力，每小時 1 公升氮氣流量，每小時 200 公升循環量之條件。多孔板型第 2 聚合器係內容量達到 2 公升後，保持一定之 2 公升內容量連續地抽出熔融聚合物。多孔板型第 2 聚合器係 280 °C 反應溫度，0.3 mm Hg 反應壓力，每小時 2 公升氮氣流量之條件。以此運轉連續聚合反應 500 小時，結果示於表 3。聚合完後多孔板上完全未見有低聚物附著。

實施例 27 ~ 29

使用與實施例 26 一樣之裝置，分別改變其聚合條件

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (45)

，以實施例 2 6 之一樣方法進行聚合反應。結果示於表 3。
。聚合完後均未見有低聚物附著於多孔板上。

實施例 3 0

以如圖 4 所示之製程製造芳香族聚碳酸酯。惟預聚合步驟係完全與圖 3 之預聚合工程相同，後聚合工程之多孔板型聚合器係完全與圖 3 之多孔板型第 1 聚合器一樣。

預聚合步驟係與實施例 2 6 一樣之條件反應。又，後聚合步驟中多孔板型聚合器係 2 9 0 °C 反應溫度，0 . 4 mm H g 反應壓力，每小時 2 公升氮氣流量，內容量 1 0 公升，每小時 4 0 0 公升循環量之條件。以此運轉條件連續聚合反應 5 0 0 小時，結果 1 0 0 小時後供給予多孔板型聚合器之聚合中間體的 M_n 係 7 0 0 。1 0 0 小時後，2 0 0 小時後，3 0 0 小時後，4 0 0 小時後及 5 0 0 小時後自多孔板型聚合器連續抽出所得芳香族聚碳酸酯均為無色透明 (b^* 值 3 . 4) ， M_n 係分別為 1 0 8 0 0 ， 1 0 9 0 0 ， 1 0 5 0 0 ， 1 0 2 0 0 ， 1 0 8 0 0 ， 極為安定。聚合完後未見多孔板上附著低聚合物。

實施例 3 1

使用與實施例 3 0 一樣之裝置，預聚合步驟係與實施例 2 6 一樣之條件反應，供給 1 0 公升聚合中間體予後聚合步驟之多孔板型聚合器。供給多孔板型聚合器之聚合中間體的 M_n 係 7 0 0 。其後在後聚合步驟之多孔板型聚合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (46)

器於 280 °C 反應溫度，0.4 mm Hg 反應壓力，每小時 2 公升之氮氣流量，每小時 300 公升之循環量條件，進行分批反應 3 小時。結果得 M_n 12400 之無色透明之芳香族聚碳酸酯 (b'' 值 3.4)。

實施例 3 2

使用與實施例 3 0 一樣之裝置，預聚合步驟係與實施例 2 6 一樣之條件反應，供給 10 公升聚合中間體予後聚合步驟之多孔板型聚合器。供給多孔板型聚合器之聚合中間體的 M_n 係 700。其後在後聚合步驟之多孔板型聚合器於 250 °C 反應溫度，1.0 mm Hg 反應壓力，每小時 4 公升之氮氣流量，每小時 600 公升之循環量條件，進行分批反應 1 小時。結果得 M_n 6700 之無色透明之芳香族聚碳酸酯 (b'' 值 3.1)。

實施例 3 3

使用與實施例 3 0 一樣之裝置，預聚合步驟係與實施例 2 8 一樣之條件反應，供給 10 公升聚合中間體予後聚合步驟之多孔板型聚合器。供給予多孔板型聚合器之聚合中間體的 M_n 係 900。其後在後聚合步驟之多孔板型聚合器於 290 °C 反應溫度，0.4 mm Hg 反應壓力，每小時 4 公升之氮氣流量，每小時 80 公升之循環量條件，進行分批反應 10 小時。結果得 M_n 23000 之無色透明之芳香族聚碳酸酯 (b'' 值 3.5)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (47)

實施例 3 4

以圖 5 所示製程，與實施例 2 6 一樣連續地製造芳香族聚碳酸酯。

惟預聚合步驟及後聚合步驟之多孔板型第 1 聚合器係分別與圖 3 之預聚合步驟及後聚合步驟之多孔板型第 1 聚合器完全相同。又，後聚合步驟之多孔板型第 2 聚合器係與圖 3 之多孔板型第 1 聚合器完全一樣。

預聚合步驟係在攪拌槽型第 1 聚合器 (A) 、 (B) 中放入雙酚 A 與碳酸二苯酯 (對雙酚 A 莫爾比 1 . 0 4) 以外，其他均與實施例 2 6 完全一樣。又，後聚合步驟中係使多孔板型第 1 聚合器係 2 4 0 °C 反應溫度， 1 . 5 mm H g 反應壓力，每小時 4 公升氮氣流量，內容量 1 0 公升，每小時 3 0 0 公升之循環量，多孔板型第 2 聚合器為 2 5 0 °C 反應溫度， 0 . 3 mm H g 反應壓力，每小時 2 公升氮氣流量，內容量 1 0 公升，每小時 1 0 0 公升循環量之條件。以此運轉條件連續聚合反應 1 0 0 0 小時，結果 2 0 0 小時後供給予多孔板型第 1 聚合器之聚合中間體的 M_n 為 7 8 0 0，供給予多孔板型第 2 聚合器之聚合中間體的 M_n 為 5 4 0 0。2 0 0 小時後，4 0 0 小時後，6 0 0 小時後，8 0 0 小時後及 1 0 0 0 小時後連續地自聚合器抽出所得之芳香族聚碳酸酯均為無色透明 (b' 值 3 . 2)， M_n 係分別為 1 2 1 0 0，1 1 8 0 0，1 1 9 0 0，1 2 3 0 0，1 2 1 0 0，極為穩定。聚合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (48)

完後未見低聚物等附著於多孔板。

實施例 3 5

使用與實施例 3 4 一樣之裝置，除在預聚合步驟中以每小時 1 0 公升供給攪拌槽型第 1 聚合器 (A) 、 (B) 之聚合中間體予攪拌槽型第 2 聚合器以外，其他均與實施例 3 4 一樣之條件聚合。以此運轉條件連續聚合反應 1 0 0 0 小時，結果 2 0 0 小時後供給予多孔板型第 1 聚合器之聚合中間體的 M_n 為 6 5 0，供給予多孔板型第 2 聚合器之聚合中間體的 M_n 為 3 9 0 0。2 0 0 小時後，4 0 0 小時後，6 0 0 小時後，8 0 0 小時後及 1 0 0 0 小時後連續地自聚合器抽出所得之芳香族聚碳酸酯均為無色透明 (b'' 值 3 . 1)， M_n 係分別為 6 8 0 0，6 9 0 0，7 1 0 0，6 7 0 0，7 1 0 0，極為穩定。聚合完後未見低聚物等附著於多孔板。

實施例 3 6

使用與實施例 3 4 一樣之裝置，除使後聚合步驟中之多孔板型第 2 聚合器為 2 9 0 °C 反應溫度，0 . 2 mm H g 反應壓力，每小時 2 公升氮氣流量，1 0 公升內容量，每小時 1 0 0 公升循環流量之條件以外，其他均與實施例 3 4 一樣進行聚合。以此運轉條件連續聚合反應 1 0 0 0 小時，結果 2 0 0 小時後供給予多孔板型第 1 聚合器之聚合中間體的 M_n 為 7 8 0，供給予多孔板型第 2 聚合器之聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (49)

合中間體的 M_n 為 5 4 0 0。2 0 0 小時後，4 0 0 小時後，6 0 0 小時後，8 0 0 小時後及 1 0 0 0 小時後連續地自聚合器抽出所得之芳香族聚碳酸酯均為無色透明 (b^* 值 3 . 5)， M_n 係分別為 2 1 1 0 0，2 1 4 0 0，2 1 9 0 0，2 2 3 0 0，2 1 6 0 0，極為穩定。聚合完後未見低聚物等附著於多孔板。

實施例 3 7

使用與實施例 3 4 一樣之裝置，在預聚合步驟於攪拌槽型第 1 聚合器 (A)、(B) 中放入雙酚 A 與碳酸二苯酯 (對雙酚 A 為 1 . 0 4 莫爾比) 中添加對 1 莫爾雙酚 A 為 1×10^{-6} 莫爾氫氧化鈉與 3×10^{-5} 莫爾氫氧化四甲銨並予以熔融混練，除此以外其他均與實施例 3 4 一樣進行聚合。以此運轉條件連續聚合反應 1 0 0 0 小時，結果 2 0 0 小時後供給予多孔板型第 1 聚合器之聚合中間體的 M_n 為 7 9 0，供給予多孔板型第 2 聚合器之聚合中間體的 M_n 為 5 8 0 0。2 0 0 小時後，4 0 0 小時後，6 0 0 小時後，8 0 0 小時後及 1 0 0 0 小時後連續地自聚合器抽出所得之芳香族聚碳酸酯均為無色透明 (b^* 值 3 . 4)， M_n 係分別為 1 3 1 0 0，1 2 7 0 0，1 3 2 0 0，1 3 1 0 0，1 3 3 0 0，極為穩定。聚合完後未見低聚物等附著於多孔板。

實施例 3 8

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (50)

使用與實施例 3 4 一樣之裝置，在預聚合步驟中代替雙酚 A 使用 1, 1 - 雙 (4 - 羥苯基) - 3, 3, 5 - 三甲基環己烷於攪拌槽第 1 聚合器 (A)、(B) 中，除此外其他均與實施例 3 4 完全一樣聚合。以此運轉條件連續聚合反應 1 0 0 0 小時，結果 2 0 0 小時後供給予多孔板型第 1 聚合器之聚合中間體的 M_n 為 5 9 0，供給予多孔板型第 2 聚合器之聚合中間體的 M_n 為 4 3 0 0。2 0 0 小時後，4 0 0 小時後，6 0 0 小時後，8 0 0 小時後及 1 0 0 0 小時後連續地自聚合器抽出所得之芳香族聚碳酸酯均為無色透明 (b'' 值 3 . 2)， M_n 係分別為 9 8 0 0，1 0 0 0 0，1 0 1 0 0，9 7 0 0，9 9 0 0，極為穩定。聚合完後未見低聚物等附著於多孔板。

實施例 3 9

如圖 6 所示製程製造芳香族聚碳酸酯。惟預聚合步驟與後聚合步驟係分別與圖 3 所示預聚合步驟及後聚合步驟完全一樣。中間聚合步驟之濕壁型聚合器係內容積 8 0 公升，具有內徑 1 3 0 mm 圓筒之濕壁，高度為 5 公尺，具有循環路線。

預聚合工程係與實施例 3 4 一樣之預聚合步驟完全一樣之條件反應。中間聚合步驟中的濕壁型聚合器為 2 4 0 °C 反應溫度，3 . 0 mm H g 反應壓力，每小時 5 公升氮氣流量，內容量 1 0 公升每小時 6 0 0 公升之循環量之條件

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (51)

。又，後聚合步驟係與實施例 26 之後聚合步驟完全相同之條件進行反應。以此運轉條件連續聚合反應 1000 小時，結果如表 4 所示。聚合完後完全沒有低聚物附著於多孔板上。

實施例 40 ~ 42

使用與實施例 39 一樣之裝置，除改變各種聚合條件以外其他均與實施例 39 一樣之方法進行聚合連續聚合反應 1000 小時。結果示於表 4。聚合完後均未見低聚物附著於多孔板。

實施例 43

如圖 7 所示製程製造芳香族聚碳酸酯。惟預聚合步驟係與圖 3 所示預聚合步驟完全相同，中間聚合步驟之濕壁型聚合器係與圖 6 之中間聚合步驟一樣。另外，後聚合步驟係與圖 5 之後聚合步驟一樣。

預聚合步驟及中間聚合步驟係完全與實施例 39 一樣之條件進行反應。除使後聚合步驟中係使多孔板型第 1 聚合器為 260℃ 反應溫度，2.0 mm Hg 反應壓力，每小時 2 公升氮氣流量，內容量 10 公升每小時 150 公升之循環量，多孔板型第 2 聚合器為 280℃ 反應溫度，0.6 mm Hg 反應壓力，每小時 2 公升氮氣流量，內容量 10 公升，每小時 100 公升循環量之條件以外，其他均與實施例 36 一樣之條件進行反應。以此運轉條件連續聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (52)

合反應 1 0 0 0 小時，2 0 0 小時後供給予濕壁型聚合器之聚合中間體的 M_n 為 7 8 0，供給予多孔板型第 1 聚合器之聚合中間體的 M_n 為 4 1 0 0，供給予多孔板型第 2 聚合器之聚合中間體的 M_n 為 1 0 1 0 0。2 0 0 小時後，4 0 0 小時後，6 0 0 小時後，8 0 0 小時後及 1 0 0 0 小時後連續地自聚合器抽出所得之芳香族聚碳酸酯均為無色透明 (b^* 值 3 . 4)， M_n 係分別為 1 8 3 0 0，1 7 9 0 0，1 8 4 0 0，1 8 2 0 0，1 8 0 0 0，極為穩定。聚合完後未見低聚物等附著於多孔板。

實施例 4 4

使用與實施例 4 3 一樣之裝置，在預聚合步驟中以每小時 1 0 公升連續地供給攪拌槽型第 1 聚合器 (A)、(B) 之聚合中間體給攪拌槽型第 2 聚合器以外，其他均與實施例 4 3 一樣進行聚合。以此運轉條件連續聚合反應 1 0 0 0 小時，2 0 0 小時後供給予濕壁型聚合器之聚合中間體的 M_n 為 6 5 0，供給予多孔板型第 1 聚合器之聚合中間體的 M_n 為 3 4 0 0，供給予多孔板型第 2 聚合器之聚合中間體的 M_n 為 7 9 0 0。2 0 0 小時後，4 0 0 小時後，6 0 0 小時後，8 0 0 小時後及 1 0 0 0 小時後連續地自聚合器抽出所得之芳香族聚碳酸酯均為無色透明 (b^* 值 3 . 2)， M_n 係分別為 1 1 8 0 0，1 2 1 0 0，1 1 9 0 0，1 2 3 0 0，1 2 2 0 0，極

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (53)

為穩定。聚合完後未見低聚物等附著於多孔板。

實施例 4 5 ~ 4 8

做為芳香族二羥基化合物，代替雙酚 A，使用雙酚 A 與雙酚 A 以外之各種芳香族二羥基化合物之混合物以外，其他均與實施例 4 4 一樣進行聚合。惟雙酚 A 與雙酚 A 以外之芳香族二羥基化合物之比率係 1 : 1 莫爾比，其合計量係實施例 4 4 之雙酚 A 的當莫爾。結果示如表 5。

實施例 4 9

使用與實施例 4 3 一樣之裝置，除使後聚合步驟中之多孔板型第 2 聚合器為 290 °C 反應溫度，0.2 mm Hg 反應壓力，每小時 2.5 公升氮氣流量，10 公升內容量，每小時 75 公升循環流量之條件以外，其他均與實施例 4 3 一樣進行聚合。以此運轉條件連續聚合反應 1000 小時，200 小時後供給予濕壁型聚合器之聚合中間體的 M_n 為 780，供給予多孔板型第 1 聚合器之聚合中間體的 M_n 為 4100，供給予多孔板型第 2 聚合器之聚合中間體的 M_n 為 10100。200 小時後，400 小時後，600 小時後，800 小時後及 1000 小時後連續地自聚合器抽出所得之芳香族聚碳酸酯均為無色透明（ b 值 3.5）， M_n 係分別為 23800，24100，23900，24800，24200，極為穩定。聚合完後未見低聚物等附著於多孔板。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

一

五、發明說明 (54)

實施例 5 0

使用與實施例 4 3 一樣之裝置，預聚合步驟，中間聚合步驟及後聚合步驟之多孔板型第 1 聚合器係與實施例 4 3 一樣之條件反應，連續供給 1 0 公升聚合中間體予後聚合步驟之多孔板型第 2 聚合器。供給多孔板型第 2 聚合器之聚合中間體的 M_n 係 1 0 1 0 0。其後在後聚合步驟之多孔板型聚合器於 2 8 0 °C 反應溫度，0 . 4 mm H g 反應壓力，每小時 2 公升之氮氣流量，每小時 1 0 0 公升之循環量條件，進行分批反應 7 小時。結果得 M_n 2 4 9 0 0 之無色透明之芳香族聚碳酸酯 (b^* 值 3 . 5)。

實施例 5 1

以圖 8 所示製程製造芳香族聚碳酸酯。圖 8 係自圖 7 中之預聚合步驟中除去攪拌槽型第 2 聚合器以外，其他均與圖 7 一樣者。

攪拌槽型第 2 聚合器以外之條件係使濕壁型聚合器之反應溫度為 2 3 0 °C，反應壓力為 1 0 0 mm H g，多孔板型第 1 聚合器之反應壓力為 5 mm H g 以外，其他均與實施例 4 3 一樣。

以此運轉條件連續地進行聚合反應 1 0 0 0 小時，結果在 2 0 0 小時後，4 0 0 小時後，6 0 0 小時後，8 0 0 小時後及 1 0 0 0 小時後連續地自聚合器抽出所得

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (55)

之芳香族聚碳酸酯均為無色透明 (b^* 值 3 . 3) , M_n 係分別為 1 4 8 0 0 , 1 4 6 0 0 , 1 4 9 0 0 , 1 4 8 0 0 , 1 4 7 0 0 , 極為穩定。聚合完後未見低聚物等附著於多孔板。

實施例 5 2

在實施例 3 所用裝置之全部 50 個孔, 自孔中心垂直地垂下 0 . 1 mm ϕ 之 SUS 3 1 6 製鐵線一直達到聚合器下部貯留液為止, 除了使其不會自由落下以外, 其他則均用同樣條件之裝置, 與實施例 9 一樣之條件分批反應該聚合中間體 2 小時。結果得 M_n 5 5 0 0 之 (b^* 值 3 . 3) 。這時之分子量上昇速度係為實施例 9 之約 1 / 8 。

產業上之利用範圍

依本發明之方法時, 可以在高真空下封閉性優, 極易保養之裝置, 以高聚合速度製造長期安定, 不會著色之高品質的芳香族聚碳酸酯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

製

五、發明說明 ()

56

表 1

			實施例11	實施例12	實施例13	實施例14	實施例15
所供給之聚合中間體分子量			2200	6000	6000	6000	6000
所供給之聚合中間體量 (ℓ)			30	30	30	30	30
所供給聚合中間體流量 (ℓ/h r)			6	4	1.5	1.2	5
反應溫度 [°C]			250	250	250	285	250
反應壓力 [mmHg]			1.0	0.4	0.4	0.4	0.3
氮氣流量 [ℓ/h r]			2	2	2	2	2
循環量 [ℓ/h r]			100	20	20	20	100
芳 香 族 聚 碳 酸 酯	200小時	Mn	6000	10810	13000	21800	12100
		b ⁻ 值	3.3	3.3	3.3	3.3	3.2
	400小時	Mn	6100	10790	13200	21800	11900
		b ⁻ 值	3.3	3.3	3.3	3.4	3.2
	600小時	Mn	6000	10800	13100	21900	12000
		b ⁻ 值	3.3	3.3	3.3	3.4	3.2
	800小時	Mn	5900	10790	13200	21700	11900
		b ⁻ 值	3.3	3.3	3.3	3.4	3.2
	1000小時	Mn	6000	10780	13200	21800	12100
		b ⁻ 值	3.3	3.3	3.3	3.4	3.2

(請先閱讀背面之注意事項再填為本頁)

裝

訂

五、發明說明 (57)

表 2

實施例	自由落下 之高度 m	芳香族聚碳酸酯 (1000小時後)	
		b [*] 值	M _n
16	0.2	3.3	7200
17	0.5	3.3	10800
18	1	3.3	12600
19	2	3.3	12900
20	8	3.3	13400

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 ()

58

表 3

				實施例26	實施例27	實施例28	實施例29
預聚合步驟	攪拌槽型第一聚合器	碳酸二苯酯／雙酚A（莫爾比）		1.10	1.20	1.05	1.05
		供給予攪拌槽型第2聚合器之供給量（ℓ／h r）		5	5	2	2
	攪拌槽型第二聚合器	內容量（ℓ）		20	20	20	20
		反應溫度（℃）		230	230	235	235
		反應壓力（mm H g）		100	100	50	50
		氮氣流量（ℓ／h r）		2	2	1	1
後聚合步驟	多孔板型第一聚合器	所供給之聚合中間體M n（1 0 0小時後）		700	670	900	900
		反應溫度（℃）		250	250	250	250
		反應壓力（mm H g）		2.0	2.5	2.5	2.5
		氮氣流量（ℓ／h r）		1	2	1	0
		內容量（ℓ）		10	10	10	10
		循環量（ℓ／h r）		200	400	300	300
	多孔板型第二聚合器	所供給之聚合中間體M n（1 0 0小時後）		5500	5200	6900	6100
		反應溫度（℃）		280	260	285	285
		反應壓力（mm H g）		0.3	0.5	0.3	0.3
		氮氣流量（ℓ／h r）		2.0	2.5	2.0	0
		內容量（ℓ）		2	2	2	2
		芳香族聚碳酸酯	1 0 0小時	M n	10300	7200	16100
b ⁺ 值	3.3			3.0	3.4	3.4	
2 0 0小時	M n		10200	7350	15700	14700	
	b ⁺ 值		3.3	3.0	3.4	3.4	
3 0 0小時	M n		10400	6950	16500	14600	
	b ⁺ 值		3.3	3.0	3.4	3.4	
4 0 0小時	M n		10100	7100	16200	14700	
	b ⁺ 值		3.3	3.0	3.4	3.4	
5 0 0小時	M n		10200	7300	16300	14600	
	b ⁺ 值		3.3	3.0	3.4	3.4	

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (59)

表 4

			實施例39	實施例40	實施例41	實施例42
預聚合步驟	攪拌槽型第一聚合器	碳酸二苯酯／雙酚A (莫爾比)	1.04	1.04	1.04	1.04
		供給予攪拌槽型第2聚合器之供給量(ℓ／h r)	5	10	5	5
	攪拌槽型第二聚合器	內容量(ℓ)	20	20	20	20
		反應溫度(℃)	230	230	230	230
		反應壓力(mmHg)	100	100	100	100
氮氣流量(ℓ／h r)		2	2	2	2	
中間聚合步驟	瀰壁型聚合器	所供給之聚合中間體Mn (100小時後)	780	650	780	780
		反應溫度	240	240	240	250
		反應壓力	3.0	3.0	3.0	2.5
		氮氣流量	5	5	5	2
		內容量	10	10	10	10
		循環量	600	600	600	800
後聚合步驟	多孔板第一聚合器	所供給之聚合中間體Mn (100小時後)	4100	3400	4100	4800
		反應溫度	250	250	270	250
		反應壓力	2.0	2.0	2.0	2.0
		氮氣流量	1	1	1	1
		內容量	10	10	10	10
		循環量	200	400	150	200
	多孔板第二聚合器	所供給之聚合中間體Mn (100小時後)	8800	7300	10400	9800
		反應溫度	280	280	290	280
		反應壓力	0.3	0.3	0.3	0.3
		氮氣流量	2.0	2.0	2.5	2.0
		內容量	2	2	2	2
芳香族聚碳酸酯	200小時	Mn	13100	9600	17200	15500
		b ⁻ 值	3.3	3.2	3.5	3.4
	400小時	Mn	12900	9800	17600	15000
		b ⁻ 值	3.3	3.2	3.5	3.4
	600小時	Mn	13200	9500	17400	14900
		b ⁻ 值	3.3	3.2	3.5	3.4
	800小時	Mn	13400	9700	17300	15300
		b ⁻ 值	3.3	3.2	3.5	3.4
1000小時	Mn	13000	9600	17700	15400	
	b ⁻ 值	3.3	3.2	3.5	3.4	

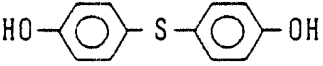
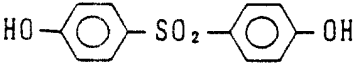
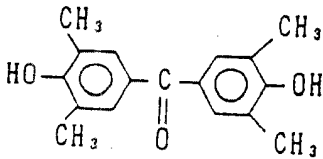
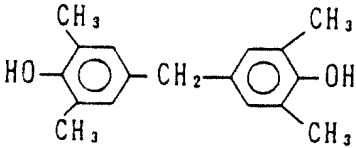
(請先閱讀背面之注意事項再填本頁)

表

訂

五、發明說明 (60)

表 5

實施例	雙酚 A 以外之芳香族二 羟基化合物	芳香族聚碳酸酯 (1000小時後)	
		b 值	M n
45		3.3	10500
46		3.3	11500
47		3.4	11000
48		3.4	12000

(請先閱讀背面之注意事項再填此頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：

芳香族聚碳酸酯之製法

本發明係以提供一種芳香族聚碳酸酯之製造方法，其特徵為使芳香族二羥基化合物與碳酸二芳酯之熔融混合物，或芳香族二羥基化合物與碳酸二芳酯反應所得聚合中，於熔融狀態一邊自多孔板落下一邊使其聚合。依本發明時可以在高真空下封閉性，且易於保養之裝置，可以在高聚合速度下，長期安定地製造不會著色之高品質芳香族聚碳酸酯。

英文發明摘要(發明之名稱：

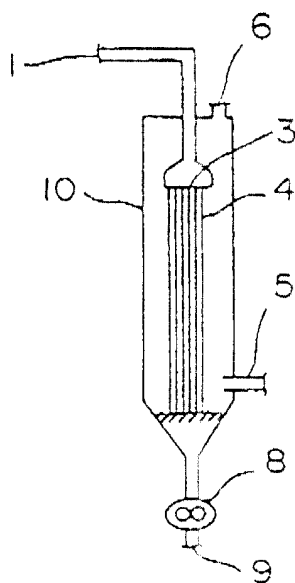
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

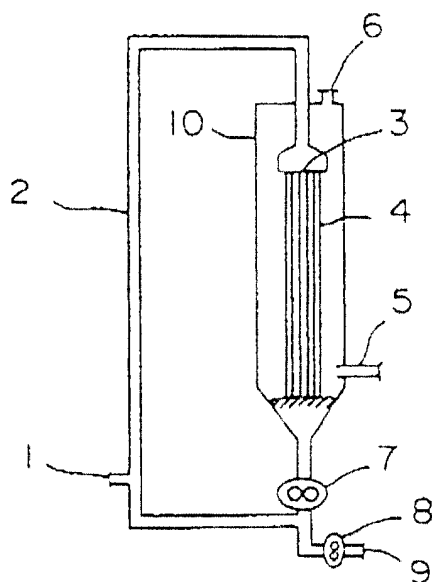
訂

線

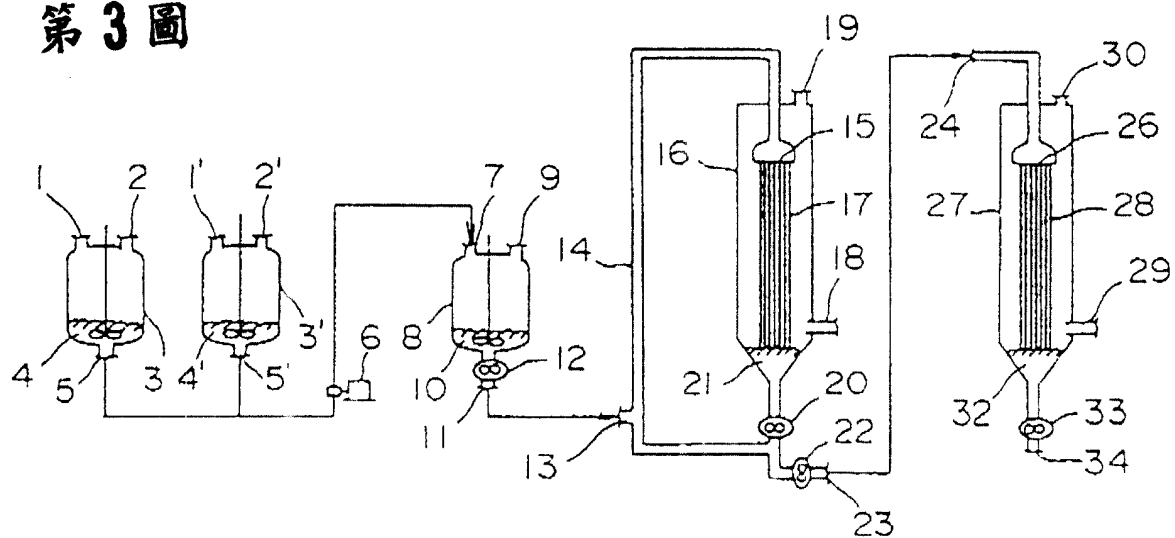
第 1 圖



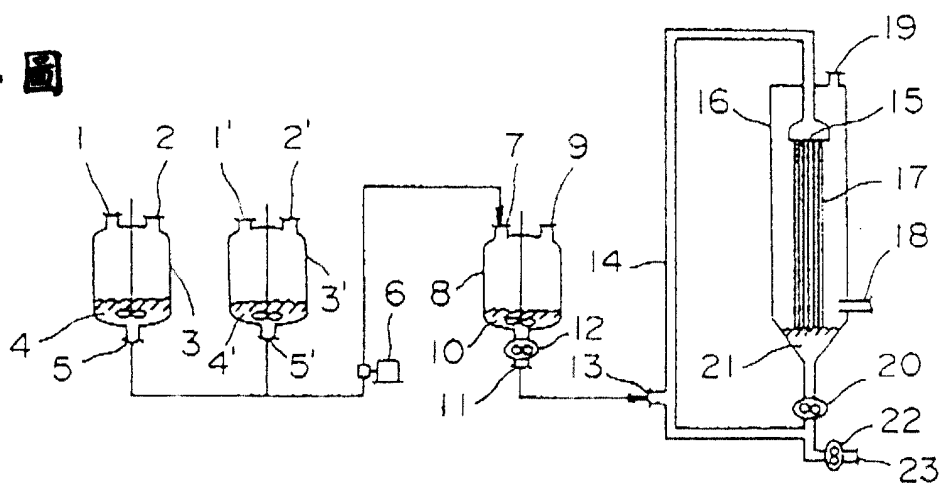
第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖

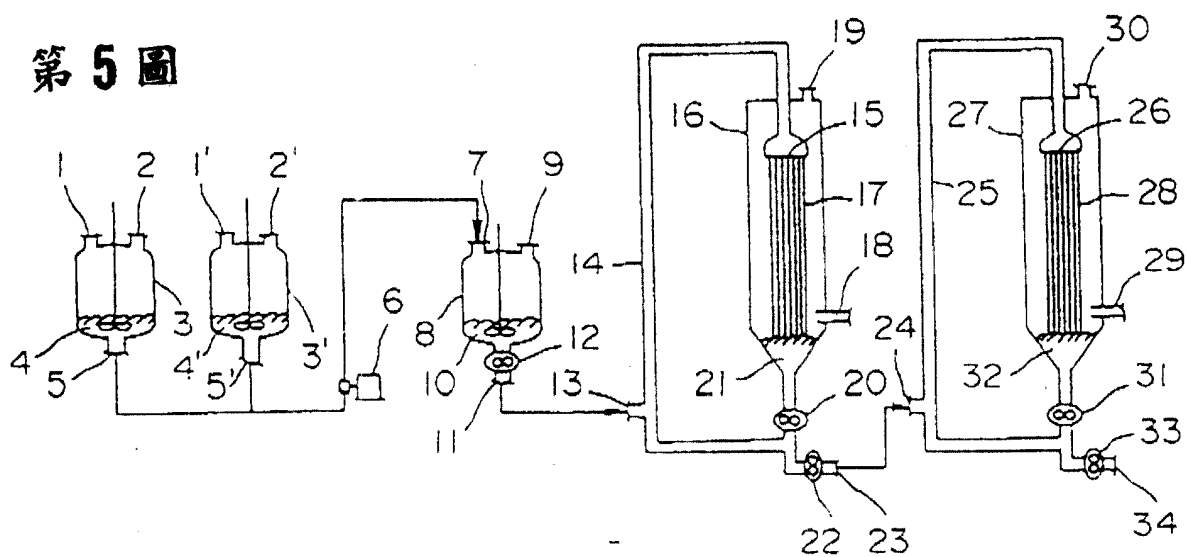


圖 6 線

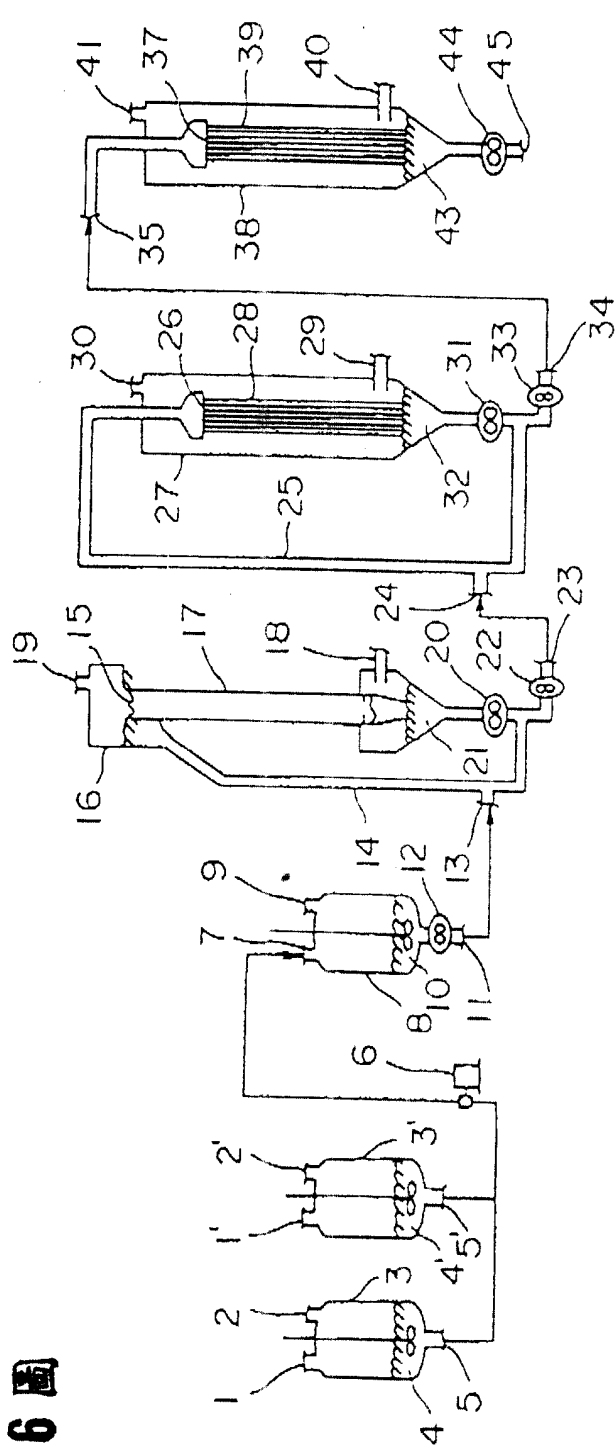
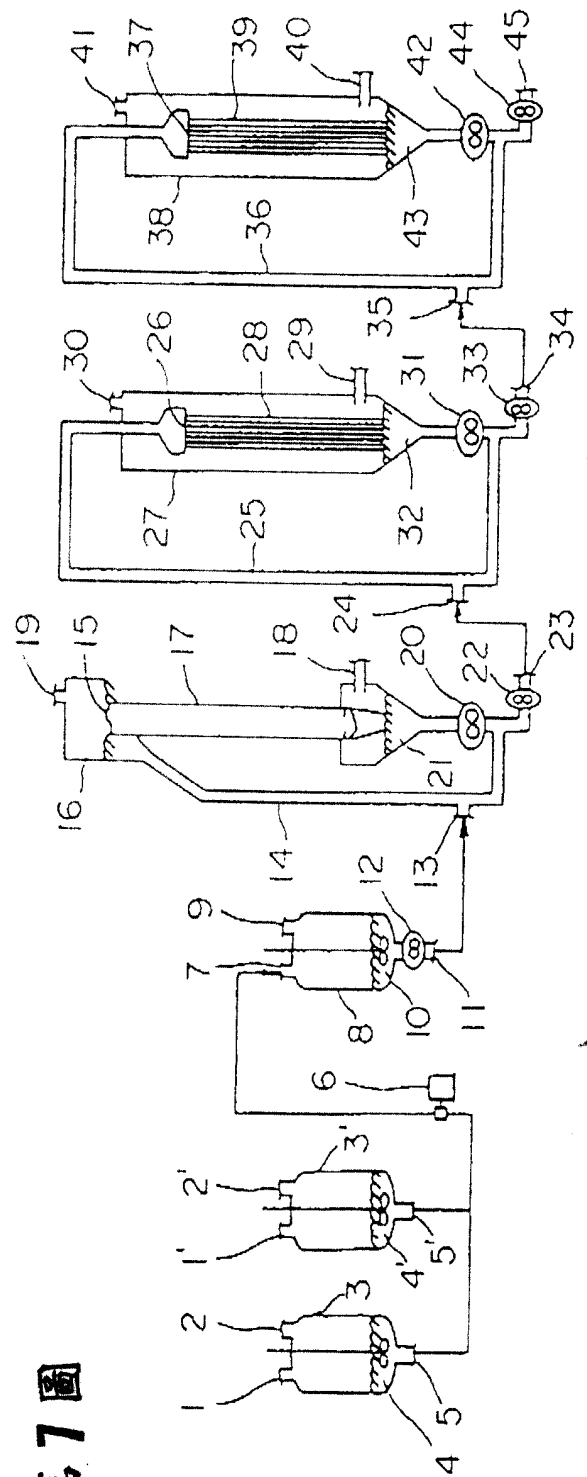
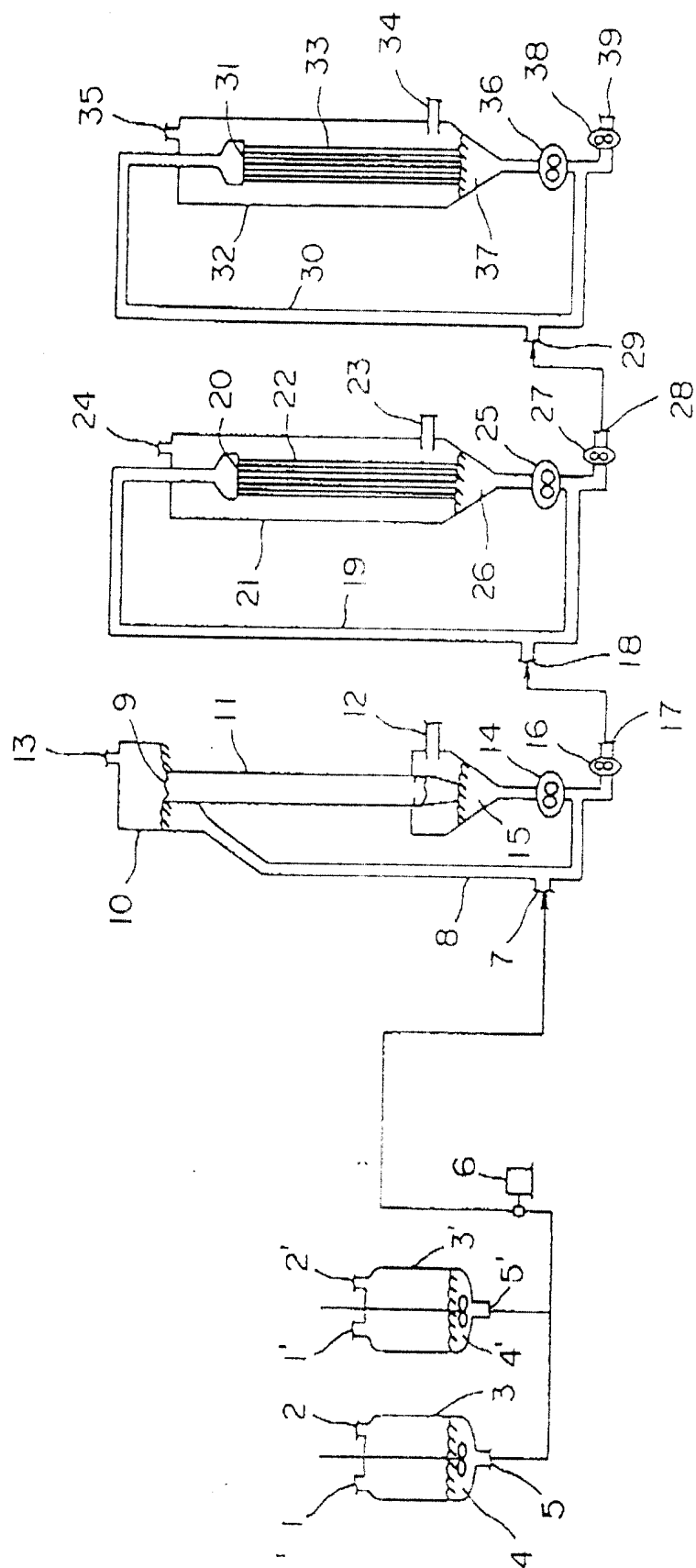


圖 7 第



第 8 圖



85. 3. 20

第83106741號專利申請案
中文說明書修正本

民國85年3月修正

申請日期	83 年 7 月 22 日
案 號	83106741
類 別	(28) 63/16 Int. Cl ⁶

A4
C4

公告本 306926

306926

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書
新 型

一、發明 名稱	中 文	芳香族聚碳酸酯之製法
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(1) 小宮強介 (2) 河上佳史 (3) 岡本裕重
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國岡山縣倉敷市神田二丁目一七番一號
		(2) 日本國岡山縣倉敷市西阿知町新田五九〇
三、申請人		(3) 日本國岡山縣岡山市大福三六五-八
	姓 名 (名稱)	(1) 旭化成工業股份有限公司 旭化成工業株式会社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國大阪府大阪市北區堂島浜一丁目二番六號
	代 表 人 姓 名	(1) 弓倉礼一

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝

訂

線

六、申請專利範圍

附件二 第 83106741 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 86 年 2 月修正

1. 一種芳香族聚碳酸酯之製造方法，其係以芳香族二羥基化合物與碳酸二芳酯之熔融混合物，或芳香族二羥基化合物與碳酸二芳酯反應所得第 1 聚合中間體為聚合原料，製造芳香族聚碳酸酯的方法，其特徵為，使該聚合原料在常壓或減壓下，於熔融狀態從多孔板落下至落下帶域中同時聚合形成聚合體，該落下係自由落下，引導物接觸落下之至少一種，但在接觸落下之場合，係對應於該多孔板之至少一孔沿著朝向落下帶域中下方延伸之至少一引導物而落下之構成。

2. 如申請專利範圍第 1 項之芳香族聚碳酸酯之製造方法，其為將落下所形成聚合物之一部份或全部使之循環，自該多孔板再度落下同時提高聚合物之聚合度者。

3. 如申請專利範圍第 1 項之芳香族聚碳酸酯之製造方法，其為使該聚合原料連續地供給至多孔板，將落下所形成之聚合物一部份予以循環，自該多孔板再次落下同時提高聚合物之聚合度，連續地抽出芳香族聚碳酸酯者。

4. 如申請專利範圍第 1、2 或 3 項之芳香族聚碳酸酯之製造方法，其為將該聚合原料在落下前，先經過使用攪拌槽型聚合器，常壓或減壓下，於熔融狀態聚合所得第 2 聚合中間體的預聚合步驟；將預聚合步驟所得第 2 聚合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

中間體落下同時聚合者。

5. 如申請專利範圍第1、2或3項之芳香族聚碳酸酯之製造方法，其為將該聚合原料在落下前，先經過使用攪拌槽型聚合器，常壓或減壓下，於熔融狀態聚合所得之第2聚合中間體的預聚合步驟；常壓或減壓下，於熔融狀態下使預聚合步驟所得之第2聚合中間體一邊濕壁式地落下一邊聚合而得到第3聚合中間體之中間聚合步驟；將中間聚合步驟所得第3聚合中間體落下同時聚合者。

6. 如申請專利範圍第1、2或3項之芳香族聚碳酸酯的製造方法，其中使其自多孔板落下之高度為0.3 m以上。

7. 如申請專利範圍第4項之芳香族聚碳酸酯之製造方法，其中自多孔板落下之高度為0.3 m以上。

8. 如申請專利範圍第7項之芳香族聚碳酸酯之製造方法，其中自多孔板落下之高度為0.3 m以上。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線