



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：94136835

※申請日期：94.10.21

※IPC 分類：C08G 64/18, 77/448
C08L 69/00

一、發明名稱：(中文/英文)

聚碳酸酯樹脂的製造方法

METHOD OF PREPARING POLYCARBONATE RESIN

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

LG 化學股份有限公司

LG CHEM, LTD.

☐ 指定 為應受送達人

代表人：(中文/英文) 盧岐鎬/NO, KI HO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

大韓民國漢城市永登浦區汝矣島洞 20 番地

20 YOIDO-DONG, YOUNDUNGPO-GU, SEOUL, REPUBLIC OF
KOREA

國 籍：(中文/英文) 韓國/KR

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文) ID :

1. 洪美貞/HONG, MIJEUNG

2. 金鍾勳/KIM, JONG HUN

3. 朴聖圭/PARK, SUNG KYOU

4. 禹富坤/WOO, BOO GON

國 籍：(中文/英文) 1-4. 韓國/KR

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：

1. 韓國；2004/10/21；10-2004-0084355

2. 韓國；2004/12/03；10-2004-0101103

☐ 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：

對相關專利申請案之交叉引用

本申請案主張於 2004 年 10 月 21 號向韓國智慧財產局提出申請之韓國專利申請案第 10-2004-0084355 號，及於 2004 年 12 月 3 號向韓國智慧財產局提出申請之韓國專利申請案第 10-2004-0101103 號的優先權，該專利申請案所揭露之內容係完整結合於本說明書中。

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製造聚碳酸酯樹脂（polycarbonate resin）之方法，該方法包括縮合聚合，以減少存在於未反應之碳酸二芳酯中（diarylcarbonate）及存在於經由轉酯化作用（transesterification）所生成之聚合度小於 3 之反應副產物端基中之碳酸芳酯（arylcarbonate）莫耳分率，因而使經由固態聚合（solid state polymerization）所生成之聚碳酸酯樹脂，諸如基於矽氧烷之聚碳酸酯（siloxane-based polycarbonate）或聚酯碳酸酯（polyester carbonate）之分子量的增加最大化，並大體上減少聚碳酸酯樹脂之製造時間。

【先前技術】

聚碳酸酯樹脂具有優良的耐熱性、抗衝擊性、機械強度、以及透明度。由於該等優點，聚碳酸酯樹脂可用於各種應用中，例如壓縮光碟、透明薄片、包裝材料、汽車保險桿、以及防紫外（UV）膜，因此對聚碳酸酯樹脂之需求不斷增加。

然而，聚碳酸酯在低溫下具有低的耐溶劑性及低的抗衝擊性。舉例而言，當將聚碳酸酯曝露於通用溶劑時，會產生裂紋或破裂。為克服該等問題已做出很多努力，且已開發出各種改質聚碳酸酯。詳言之，基於矽氧烷之聚碳酸酯及聚酯碳酸酯顯示出優良的低溫抗衝擊性、成型性及流動性。

可將習知之聚碳酸酯製法分為使用碳醯氯(phosgene)之界面聚合法，及不使用碳醯氯之熔融縮合聚合法與固態聚合法。

如美國專利第 5,530,083 號中所揭示之界面聚合法包括使芳族羥基化合物、二羥基化合物、碳醯氯、及催化劑與羥基芳基封端之聚二有機基矽氧烷(polydiorganosiloxane)反應之操作。在此情況下，可藉由一連續製程相對容易地生成高分子量基於矽氧烷之聚碳酸酯樹脂。然而，該製程伴隨著由於使用有毒氣體及為環境污染物之基於氯化物的有機溶劑而導致之風險，因此製造成本高。

如美國專利第 6,252,013 號與第 6,232,429 號中所揭示之熔融縮合聚合法包括在溶解起始物質後執行聚合操作以生成聚酯碳酸酯。因為未使用有毒物質，所以熔融縮合聚合法相對穩定。然而，為生成用於擠壓之高分子量聚碳酸酯，具有高黏度之成分間的反應必須在高溫及高真空下進行，而該等條件會造成聚碳酸酯之低品質。

固態聚合法是使低分子量聚碳酸酯預聚物結晶且使該

結晶預聚物在低於該結晶預聚物熔點之溫度下聚合之方法。在此情況下，未使用有毒物質，且因為聚合發生於固態下，可保證獲得之聚碳酸酯的品質。然而一般而言，執行該結晶作用與固態聚合時而沒有移除聚合度小於 3 之反應副產物及與相對低分子量預聚物（重量平均分子量為 2000 至 20000 克/莫耳 (g/mol)）共存之未反應的碳酸二芳酯。因而，芳族基團與碳酸芳酯基團之莫耳數間的差異增加，因此延長了高分子量聚碳酸酯之製造時間。

因此，需要開發一種聚碳酸酯之製造方法，該方法穩定、保證品質、且僅需短時間即可生成高分子量聚碳酸酯。

【發明內容】

本發明提供一種製造聚碳酸酯樹脂之方法。該方法由於使用減壓縮合而對於固態聚合而言具有短的反應時間，因為未使用有毒之碳醯氯，所以該方法沒有風險，並保證品質。

本發明亦提供使用該方法生成之聚碳酸酯樹脂。

根據本發明之一態樣，提供製造聚碳酸酯樹脂之方法，該方法包括：在催化劑存在下使碳酸二芳酯、芳族二羥基化合物、及聚矽氧烷轉酯化，以生成重量平均分子量（Mw）為 1,500 至 20,000 克/莫耳之低分子量非晶形聚碳酸酯預聚物；使該低分子量非晶形聚碳酸酯預聚物縮合聚合以生成重量平均分子量為 10,000 至 30,000 克/莫耳之中等分子量非晶形聚碳酸酯；使該中等分子量非晶形聚碳酸酯結晶以生成結晶聚碳酸酯；以及使該結晶聚碳酸酯固態

聚合以生成重量平均分子量為 20,000 至 200,000 克/莫耳之高分子量聚碳酸酯。

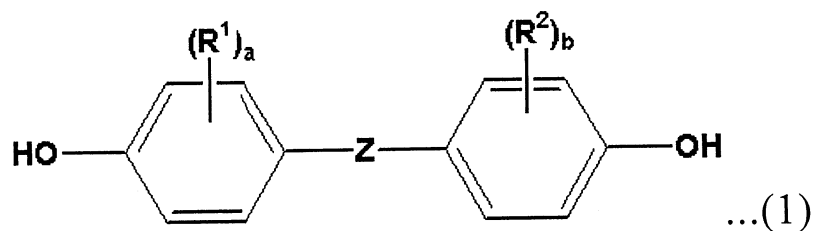
根據本發明之另一態樣，提供製造聚碳酸酯樹脂之方法，該方法包括：在催化劑存在下使碳酸二芳酯、芳族二羥基化合物、及二羧酸化合物轉酯化，以生成重量平均分子量 (Mw) 為 1,500 至 20,000 克/莫耳之低分子量非晶形聚碳酸酯預聚物；使該低分子量非晶形聚碳酸酯預聚物縮合聚合以生成重量平均分子量為 10,000 至 30,000 克/莫耳之中等分子量非晶形聚碳酸酯；使該中等分子量非晶形聚碳酸酯結晶以生成結晶聚碳酸酯；以及使該結晶聚碳酸酯固態聚合以生成重量平均分子量為 20,000 至 200,000 克/莫耳之高分子量聚碳酸酯。

【實施方式】

本發明之發明者已經研究在短時間內增加聚碳酸酯分子量之方式，並發現當在減壓或氮氣氛下於一溫度執行縮合聚合製程時，存在於由於轉酯化而獲得之聚合度小於 3 之反應副產物的端基中及存在於未反應之碳酸二芳酯中的碳酸芳酯的莫耳分率減少。因而，可最大化固態聚合後聚碳酸酯分子量的增加，且在大體上短的時間內可生成高分子量之聚碳酸酯。

步驟 1：轉酯化製程

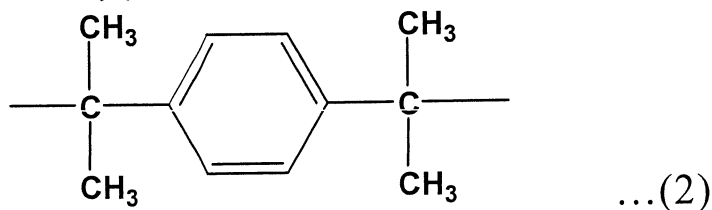
根據本發明之一實施例，為起始物質之芳族二羥基化合物可為由式(1)所表示之化合物：

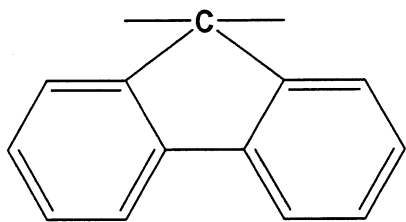


其中 R^1 與 R^2 各自獨立為鹵素原子或 C1-C8 烷基，其中該鹵素原子可為氟 (F)、氯 (Cl)、溴 (Br)、或碘 (I)，且該 C1-C8 烷基可為甲基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、環己基、庚基、或辛基；

Z 為單鍵 (single bond)、C1-C8 伸烷基 (alkylene group)、C2-C8 亞烷基 (alkylen group)、C5-C15 伸環烷基 (cycloalkylenegroup)、C5-C15 亞環烷基 (cycloalkylidene group)、硫基 (-S-)、亞硫氧基 (-SO-)、硫氧基 (-SO₂-)、氧基 (-O-)、羰基 (-CO-)、由式(2)所表示之化合物、或由式(3)所表示之化合物，其中該 C1-C8 伸烷基或 C2-C8 亞烷基可為亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基、伸己基、亞乙基、亞異丙基、或其類似物，且 C5-C15 伸環烷基或 C5-C15 亞環烷基可為伸環戊基、伸環己基、亞環戊基、或亞環己基；且

a 與 b 各自獨立為 0 到 4 之整數：





...(3)。

由式(1)所表示之芳族二羥基化合物可為雙(羥基芳基)烷，例如雙(4-羥苯基)甲烷、雙(3-甲基-4-羥苯基)甲烷、雙(3-氯-4-羥苯基)甲烷、雙(3,5-二溴-4-羥苯基)甲烷、1,1-雙(4-羥苯基)乙烷、1,1-雙(2-第三丁基-4-羥基-3-甲基苯基)乙烷、2,2-雙(4-羥苯基)丙烷(雙酚 A)、2,2-雙(3-甲基-4-羥苯基)丙烷、2,2-雙(2-甲基-4-羥苯基)丙烷、2,2-雙(3,5-二甲基-4-羥苯基)丙烷、1,1-雙(2-第三丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙烷、2,2-雙(3-氯-4-羥苯基)丙烷、2,2-雙(3-氟-4-羥苯基)丙烷、2,2-雙(3-溴-4-羥苯基)丙烷、2,2-雙(3,5-二氟-4-羥苯基)丙烷、2,2-雙(3,5-二氯-4-羥苯基)丙烷、2,2-雙(3,5-二溴-4-羥苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥苯基)丁烷、2,2-雙(4-羥苯基)辛烷、2,2-雙(4-羥苯基)苯基甲烷、2,2-雙(4-羥基-1-甲基苯基)丙烷、1,1-雙(4-羥基-第三丁基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-溴苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-氯苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二氯苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二溴苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二溴苯基)丙烷、2,2-雙(3-溴-4-羥基-5-氯苯基)丙烷、2,2-雙(3-苯基-4-羥苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥苯基)丁烷、2,2-雙(3-甲基-4-羥苯基)丁烷、1,1-雙(2-丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丁烷、1,1-雙(2-第三丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丁烷、1,1-雙(2-第三丁基-4-羥基-5-甲

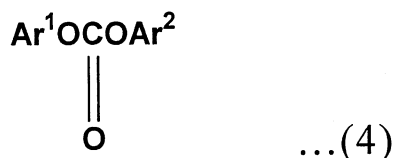
基苯基)異丁烷、1,1-雙(2-第三戊基-4-羥基-5-甲基苯基)丁烷、2,2-雙(3,5-二氯-4-羥基苯基)丁烷、2,2-雙(3,5-二溴-4-羥基苯基)丁烷、4,4-雙(4-羥基苯基)庚烷、1,1-雙(2-第三丁基-4-羥基-5-甲基苯基)庚烷、2,2-雙(4-羥基苯基)辛烷、1,1-(4-羥基苯基)乙烷、或其類似物；雙(羥基芳基)環烷，例如 1,1-雙(4-羥基苯基)環戊烷、1,1-雙(4-羥基苯基)環己烷、1,1-雙(3-甲基-4-羥基苯基)環己烷、1,1-雙(3-環己基-4-羥基苯基)環己烷、1,1-雙(3-苯基-4-羥基苯基)環己烷、1,1-雙(4-羥基苯基)-3,5,5-三甲基環己烷、或其類似物；雙(羥基芳基)醚，例如雙(4-羥基苯基)醚、雙(4-羥基-3-甲基苯基)醚、或其類似物；雙(羥基芳基)硫 (bis(hydroxyaryl)sulfide)，例如雙(4-羥基苯基)硫、雙(3-甲基-4-羥基苯基)硫、或其類似物；雙(羥基芳基)亞碲，例如雙(羥基苯基)亞碲、雙(3-甲基-4-羥基苯基)亞碲、雙(3-苯基-4-羥基苯基)亞碲、或其類似物；雙(羥基芳基)碲，例如雙(4-羥基苯基)碲、雙(3-甲基-4-羥基苯基)碲、雙(3-苯基-4-羥基苯基)碲、或其類似物；或二羥基聯苯，例如 4,4'-二羥基聯苯、4,4'-二羥基-2,2'-二甲基聯苯、4,4'-二羥基-3,3'-二甲基聯苯、4,4'-二羥基-3,3'-二環己基聯苯、3,3'-二氯-4,4'-二羥基聯苯、或其類似物。

除由式(1)所表示之化合物之外，芳族二羥基化合物可為經二羥基苯、鹵素、或烷基取代之二羥基苯。例如，該芳族二羥基化合物可為間苯二酚、3-甲基間苯二酚、3-乙基間苯二酚、3-丙基間苯二酚、3-丁基間苯二酚、3-第三丁基間苯二酚、3-苯基間苯二酚、3-異丙基間苯二酚、

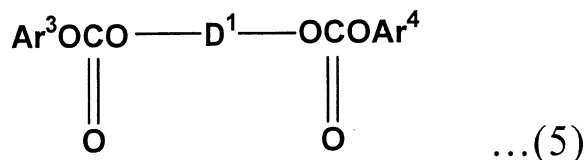
2,3,4,6-四氟間苯二酚、2,3,4,6-四溴間苯二酚、鄰苯二酚、對苯二酚、3-甲基對苯二酚、3-乙基對苯二酚、3-丙基對苯二酚、3-丁基對苯二酚、3-第三丁基對苯二酚、3-苯基對苯二酚、3-異丙苯基對苯二酚、2,5-二氯對苯二酚、2,3,5,6-四甲基對苯二酚、2,3,5,6-四-第三丁基對苯二酚、2,3,5,6-四氟對苯二酚、2,3,5,6-四溴對苯二酚、或其類似物。

根據本發明之一實施例之芳族二羥基化合物可為雙酚 A。

根據本發明之一實施例之碳酸二芳酯可為由式(4)所表示之化合物或由式(5)所表示之化合物：



其中 Ar^1 與 Ar^2 各自獨立為芳基，及



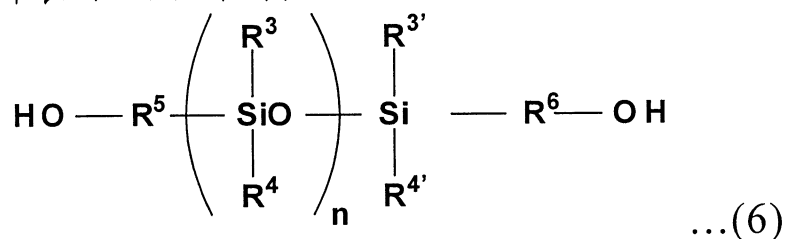
其中 Ar^3 與 Ar^4 各自獨立為芳基，且 D^1 為藉由從式(1)所表示之芳族二羥基化合物中移除兩個羥基所得之殘基。

由式(4)或式(5)所表示之碳酸二芳酯可為碳酸二苯酯 (diphenyl carbonate)、碳酸二甲苯酯 (ditolyl carbonate)、碳酸雙(氯苯)酯 (bis(chlorophenyl) carbonate)、碳酸雙(間甲苯)酯 (bis(m-cresyl)carbonate)、碳酸二萘酯 (dinaphtyl carbonate)、碳酸雙(二苯)酯 (bis(diphenyl)carbonate)、雙酚 A-雙酚碳酸酯 (bisphenol A-bisphenolcarbonate)、或

其類似物。

該碳酸二芳酯較佳為碳酸二苯酯。

根據本發明之一實施例之聚矽氧烷化合物可為由式(6)所表示之化合物：



其中 n 為 1 至 500 之整數；

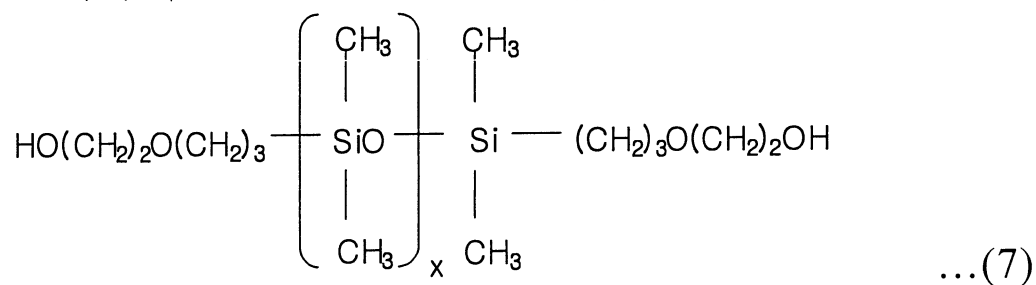
R^3 、 $\text{R}^{3'}$ 、 R^4 與 $\text{R}^{4'}$ 各自獨立為氫原子或 C1-C20 烷基，其中該烷基之某些或全部氫原子可經鹵素原子取代；

R^5 與 R^6 各自獨立為線性或分枝 C1-C20 伸烷基、單環或多環 C6-C30 伸芳基，或 $-\text{R}^7-\text{X}-\text{R}^8-$ ，其中 R^7 與 R^8 各自獨立為經取代或未經取代之 C1-C20 伸烷基或經取代或未經取代之 C6-C30 伸芳基；且

X 為氧基 ($-\text{O}-$)、硫基 ($-\text{S}-$)、亞硫氧基 ($-\text{SO}-$)、硫氧基 ($-\text{SO}_2-$)、或羰基 ($-\text{CO}-$)。

由式(6)所表示之聚矽氧烷化合物可為聚二烷基矽氧烷-雙烷氧基醇 (polydialkylsiloxane-bisalkyloxyalcohol) 或其類似物。

聚矽氧烷化合物可為由式(7)所表示之化合物：



其中 x 為 1 至 500 之整數。

根據本發明之一實施例之二羧酸可為由式(8)所表示之化合物：



其中 R^9 為經取代或未經取代之 C4-C30 芳基、經取代或未經取代之 C1-C10 烷基、或經取代或未經取代之 C5-C30 環烷基。

該二羧酸可為選自由 1,10 二羧酸 (1,10-decandicarboxylic acid)、草酸 (oxalic acid)、丁二酸 (succinic acid)、戊二酸 (glutaric acid)、己二酸 (adipic acid)、庚二酸 (pimelic acid)、癸二酸 (decandionic acid)、十二烷二酸 (dodecanedionic acid)、對苯二甲酸 (terephthalic acid)、間苯二甲酸 (isophthalic acid)、及該等酸之組合所組成之族群的酸。

舉例而言，該二羧酸可為 1,10-癸二羧酸。

該二羧酸之濃度基於 1 莫耳碳酸二芳酯可在 10^{-4} 至 1 莫耳範圍內，較佳為 10^{-3} 至 0.5 莫耳，更佳為 0.05 至 0.1 莫耳。當該二羧酸濃度在此範圍外時，聚酯碳酸酯不會表現出想要之物理性質。

碳酸二芳酯之濃度基於 1 莫耳二羥基化合物可在 1.0 至 1.5 莫耳範圍內，較佳為 1.0 至 1.3 莫耳，更佳為 1.0 至 1.2 莫耳。當該碳酸二芳酯濃度在此範圍外時，由下列等式所給出之聚合度較低：

[等式 1]

$$\overline{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp}$$

其中 r 為羥基化合物相對於碳酸根基 (carbonate group) 之莫耳比, X_n 為聚合度, 且 p 為反應程度。當 p 為 1.0 時, 等式 1 變為等式 2。在此情況下, 當 r 非常接近 1.0 時, 該聚合度可在短時間內最大化:

[等式 2]

$$\overline{X}_n = \frac{1+r}{1-r}$$

在聚矽氧烷化合物中, 矽氧烷重複單元的量基於 1 莫耳二羥基化合物可在 0.01 至 20 莫耳百分比範圍內, 較佳為 0.1 至 15 莫耳百分比, 且更佳為 0.5 至 5 莫耳百分比。當該矽氧烷重複單元的量小於 0.01 莫耳百分比時, 不發生影響。當矽氧烷重複單元的量大於 20 莫耳百分比時, 聚矽氧烷之濃度局部增加且該聚矽氧烷膠凝化。此膠凝化會對反應生成不利影響。

當前實施例中使用之聚合催化劑可為金屬化合物催化劑、非金屬化合物催化劑、或此二者之組合。該金屬化合物催化劑可為鹽化合物, 例如鹼金屬或鹼土金屬之氫氧化物、乙酸鹽、烷氧化物、碳酸鹽、氫化物、水合物、或氧化物; 含有諸如鋅、鎘、鈦、或鉛之過渡金屬之有機金屬化合物; 氫化鋁; 或硼氫化物。

該非金屬化合物催化劑可為四級銨鹽, 例如氫氧化四甲基銨、乙酸四甲基銨、甲酸四甲基銨、碳酸四甲基銨、氫氧化四乙基銨、氫氧化四丙基銨、氫氧化四丁基銨、氫

氧化四苯基銨、氫氧化三甲基苯基銨、或其類似物；四級磷鹽，例如氫氧化四甲基磷、乙酸四甲基磷、甲酸四甲基磷、碳酸四甲基磷、氫氧化四乙基磷、氫氧化四丙基磷、氫氧化四丁基磷、氫氧化四苯基磷、氫氧化三甲基苯基磷、或其類似物；一級胺、二級胺、或三級胺化合物；或含氮芳族衍生物、例如吡啶。

在本發明之當前實施例中，非金屬化合物催化劑之濃度基於 1 莫耳用作轉酯化製程起始物質之二羥基化合物可在 10^{-6} 至 10^{-1} 莫耳範圍內，較佳為 10^{-5} 至 10^{-2} 莫耳且更佳為 10^{-4} 至 10^{-3} 莫耳。當非金屬化合物催化劑之濃度基於 1 莫耳二羥基化合物小於 10^{-6} 莫耳時，該非金屬化合物催化劑在反應開始時不能充分發揮其活性。當非金屬化合物催化劑之濃度基於 1 莫耳二羥基化合物大於 10^{-1} 莫耳時，生產成本較高。

含鹼金屬或鹼土金屬之化合物可為，但不限於，含有鋰 (Li)、鈉 (Na)、鉀 (K)、銣 (Rb)、銫 (Cs)、鈹 (Be)、鎂 (Mg)、鈣 (Ca,)、鋇 (Sr,)、鋇 (Ba)、或其類似金屬之氫氧化物、碳酸鹽、乙酸鹽、烷氧化物、或硼氫化物化合物。

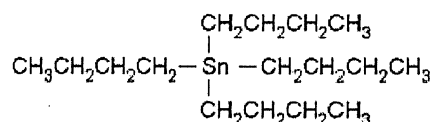
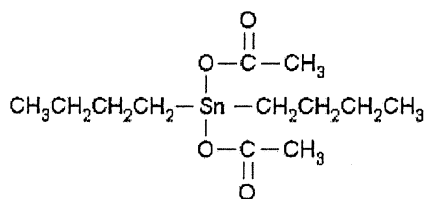
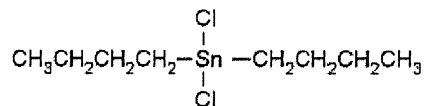
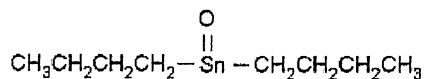
在本發明之當前實施例中，含鹼金屬或鹼土金屬化合物之濃度基於 1 莫耳用作轉酯化製程起始物質之二羥基化合物可在 10^{-8} 至 10^{-3} 莫耳範圍內，較佳為 10^{-7} 至 10^{-4} 莫耳，且更佳為 10^{-6} 至 10^{-5} 莫耳。當含鹼金屬或鹼土金屬化合物的濃度基於 1 莫耳二羥基化合物小於 10^{-8} 莫耳時，該催化

劑在反應後不能充分發揮其活性。當含鹼金屬或鹼土金屬之化合物濃度大於 10^{-3} 莫耳時，生產成本較高，且為最終產物之基於矽氧烷的聚碳酸酯樹脂之物理性質，諸如耐熱性及耐水解性，可能會受影響。

同時，當經由轉酯化碳酸二芳酯、芳族二羥基化合物及二羧酸生成聚碳酸酯預聚物時，使用之聚合催化劑可為基於錫之催化劑。

該基於錫之催化劑可為選自由三氯化二烷基錫、二氯化二烷基錫、氧化二烷基錫、二烷氧化二烷基錫 (dialkyltin dialkoxide)、二羧酸二烷基錫 (dialkyltin dicarboxylate)、及四烷基錫所組成之族群的錫化合物，其中烷基可為 C1-C20 烷基，較佳為 C1-C10 烷基，且更佳為 C1-C6 烷基。

該基於錫之催化劑可為由



所表示之化合物中之一，且較佳為氧化二丁基錫。

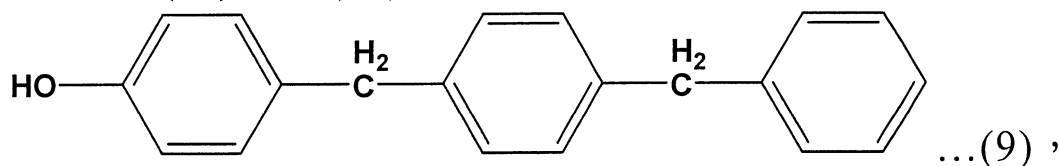
基於錫之催化劑比鹼土金屬催化劑、四級銨鹽催化劑、及基於銻之催化劑在顏色、透明性及反應性方面更合適。

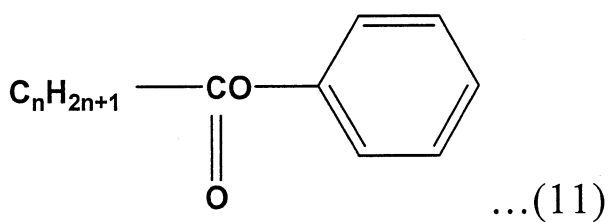
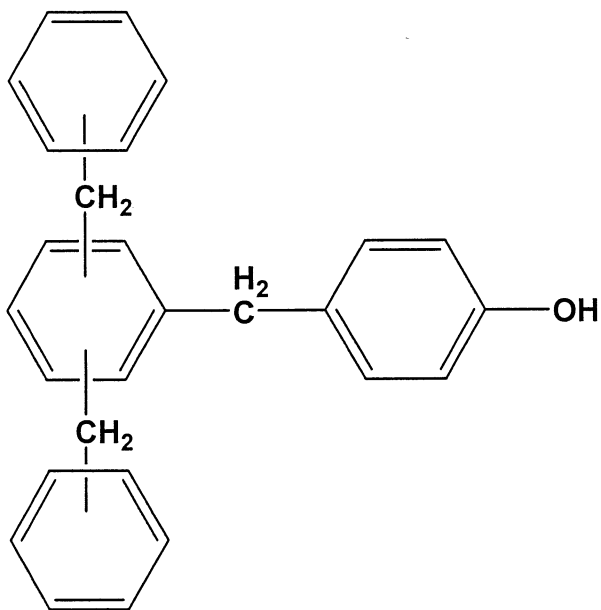
基於錫之催化劑之濃度基於 1 莫耳二羥基化合物可在 10^{-6} 至 10^{-1} 莫耳範圍內，較佳為 10^{-5} 至 10^{-2} 莫耳，更佳為

10^{-4} 至 10^{-3} 莫耳。當基於錫之催化劑濃度基於 1 莫耳二羥基化合物小於 10^{-6} 莫耳時，該基於錫之催化劑在反應開始時不能充分發揮其活性。當基於錫之催化劑濃度基於 1 莫耳二羥基化合物大於 10^{-1} 莫耳時，生產成本較高。

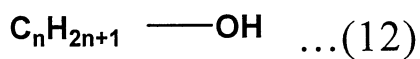
當聚碳酸酯樹脂經由轉酯化製程生成時，需要時可另外使用添加劑，包括終止劑、抗氧化劑、或其類似物。

該終止劑可為鄰正丁基苯酚、間正丁基苯酚、對正丁基苯酚、鄰異丁基苯酚、間異丁基苯酚、對異丁基苯酚、鄰第三丁基苯酚、間第三丁基苯酚、對第三丁基苯酚、鄰正戊基苯酚、間正戊基苯酚、對正戊基苯酚、鄰正己基苯酚、間正己基苯酚、對正己基苯酚、鄰環己基苯酚、間環己基苯酚、對環己基苯酚、鄰苯基苯酚、間苯基苯酚、對苯基苯酚、鄰正壬基苯酚、間正壬基苯酚、對正壬基苯酚、鄰異丙苯基苯酚、間異丙苯基苯酚、對異丙苯基苯酚、鄰萘基苯酚、間萘基苯酚、對萘基苯酚、2,6-二第三丁基苯酚、2,5-二第三丁基苯酚、2,4-二第三丁基苯酚、3,5-二第三丁基苯酚、3,5-二異丙苯基苯酚、3,5-二異丙苯基苯酚、由式(9)所表示之化合物、由式(10)所表示之化合物、由式(11)所表示之化合物、由式(12)所表示之化合物、由式(13)所表示之化合物、由式(14)所表示之化合物、或單價苯酚，例如由式(15)或式(16)所表示之克拉曼 (croman) 衍生物：

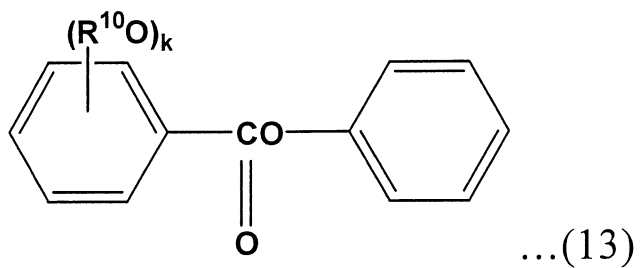




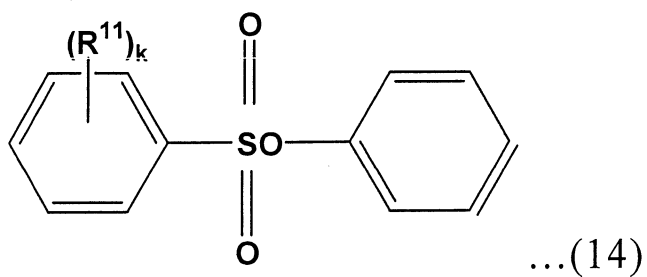
其中 n 為 7 至 30 之整數，



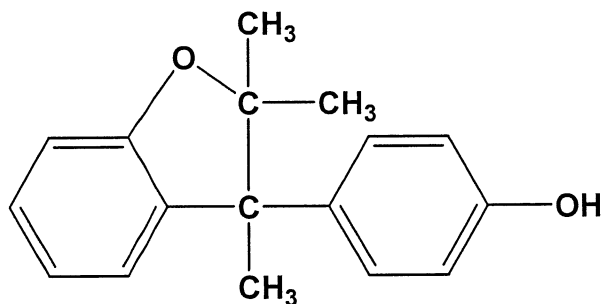
其中 n 為 7 至 30 之整數，



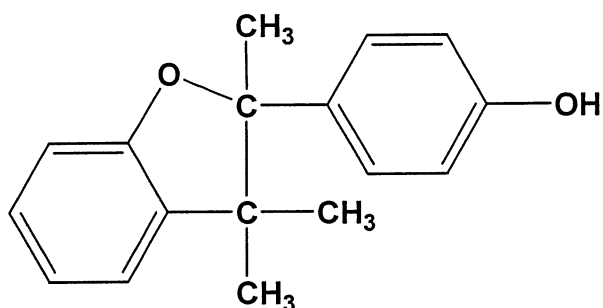
其中 R¹⁰ 為 C1-C12 烷基且 k 為 1 至 3 之整數，



其中 R^{11} 為 C1-C12 烷基且 k 為 1 至 3 之整數，



(15)，以及



...(16)。

該終止劑較佳為對第三丁基苯酚、對異丙苯基苯酚、對苯基苯酚、及由式(13)至式(16)所表示之化合物中之一。

在本發明之當前實施例中，該終止劑之濃度基於 1 莫耳用作轉酯化製程之起始物質的芳族二羥基化合物可在 0.01 至 10 莫耳百分比範圍內。

可將全部量之終止劑在轉酯化作用開始時加入。或者，可將該終止劑在整個轉酯化過程中逐份加入。或者，可在轉酯化芳族二羥基化合物與碳酸二芳酯開始後之一特定時間加入全部量之終止劑。

抗氧化劑可為磷基抗氧化劑。該磷基抗氧化劑可為亞磷酸三烷基酯，例如亞磷酸三甲酯、亞磷酸三乙酯、亞磷酸三丁酯、亞磷酸三辛酯、亞磷酸三壬酯、亞磷酸三癸酯、

亞磷酸三(十八烷基)酯、二(十八烷基)異戊四醇二亞磷酸酯 (distearyl pentaerythritol diphosphite)、亞磷酸三(2-氯乙基)酯、或亞磷酸三(2,3-二氯丙基)酯、或其類似物；亞磷酸三環烷基酯，例如亞磷酸三環己酯、或其類似物；亞磷酸三芳基酯，例如亞磷酸三苯酯、亞磷酸三甲苯酯、亞磷酸三(乙苯基)酯、亞磷酸三(丁苯基)酯、亞磷酸三(壬苯基)酯、亞磷酸三(癸苯基)酯、或其類似物；亞磷酸單烷基二芳基酯，例如亞磷酸-2-乙基己基二苯酯，或其類似物；磷酸三烷基酯，例如磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三辛酯、磷酸三癸酯、磷酸三(十八烷基)酯、二(十八烷基)異戊四醇二磷酸酯 (distearyl pentaerythritol diphosphate)、磷酸三(2-氯乙基)酯、磷酸三(2,3-二氯丙基)酯、或其類似物；磷酸三環烷基酯，例如磷酸三環己酯、或其類似物；或磷酸三芳基酯，例如磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三(壬基苯基)酯、磷酸(2-乙基苯基)二苯酯或其類似物。

根據生成根據本發明之一實施例的聚碳酸酯樹脂之方法，芳族二羥基化合物與碳酸二芳酯在聚合催化劑存在下進行轉酯化作用。在此情況下，可另外加入添加劑，包括終止劑、分枝劑、抗氧化劑、及其類似物。

加入之終止劑、分枝劑、及抗氧化劑可為粉末態、液態或氣態。使用終止劑、分枝劑、及抗氧化劑對基於矽氧烷之聚碳酸酯樹脂之品質有幫助。

儘管轉酯化之溫度不受限制，然轉酯化作用可在 100

至 330°C 發生，較佳在 180 至 300°C，且更佳在自 180 至 300°C 一逐漸增加之溫度下發生。當反應溫度低於 100°C 時，轉酯化作用緩慢發生。當反應溫度高於 330°C 時，可能會發生副反應，或生成之基於矽氧烷之聚碳酸酯樹脂可能會被染色。

轉酯化作用之壓力不受限制，且可根據使用之單體的蒸氣壓力及反應溫度而加以控。在轉酯化作用開始時，壓力在 1 至 10 大氣壓 (atm) (加壓狀態) 範圍內，且在轉酯化作用結束時，壓力減少至 0.1 至 100 毫巴 (mbar) (減壓狀態)。

可延長轉酯化反應時間直至獲得想要的分子量。轉酯化反應時間通常可在 0.2 至 10 小時範圍內。

所要之重量平均分子量 (M_w) 可在 1,500 至 20,000 克/莫耳範圍內。更特定言之，當生成基於矽氧烷之聚碳酸酯時， M_w 在 1,500 至 20,000 克/莫耳範圍內，且當生成聚酯碳酸酯時， M_w 在 1,500 至 20,000 克/莫耳範圍內。

通常，轉酯化作用在不存在惰性溶劑時發生。然而，若需要則轉酯化作用在基於 100 重量份生成之聚碳酸酯樹脂存在 1 至 150 重量份惰性溶劑時發生。惰性溶劑可為芳族化合物，例如二苯基醚 (diphenyl ether)、鹵代二苯基醚、二苯甲酮 (benzophenone)、聚苯醚 (polyphenylene ether)、二氯苯 (dichlorobenzene)、甲基萘 (methylnaphthalene)、或其類似物；或環烷烴，例如三環(5,2,10)癸烷、環辛烷、環癸烷、或其類似物。

在某些情況下，該轉酯化作用可發生於惰性氣體氛圍中。惰性氣體可為諸如氬氣、二氧化碳、一氧化二氮、或氮氣之氣體；氯氟烴（chlorofluoro hydrocarbonate）；烷烴，例如乙烷或丙烷；或烯烴，例如乙烯或丙烯。

由於上述條件下之轉酯化作用，自反應成分中分離出對應於所使用之碳酸二芳酯之酚或其酯、或惰性溶劑。可將該等分離之成分分離、純化、及再生。分批或連續使用一預定裝置，可執行該轉酯化作用。在此情況下，用於轉酯化之反應器可為任一具有混合功能之反應器。例如，因為在該反應之後期，反應成分之黏度增加，所以該反應器可能具有高黏度型混合功能。

該反應器可能具有所用之容器或擠壓設備之形狀。

步驟 2：縮合聚合

將經由轉酯化製造的 M_w 為 1,500 至 20,000 克/莫耳之低分子量聚碳酸酯預聚物在高溫減壓下或在氮氣氛下進行縮合聚合。由於縮合聚合，在轉酯化過程中未反應之碳酸二芳酯、聚合度小於 3 之反應副產物、及反應過程中生成之反應副產物被移除，且生成具有比低分子量非晶形聚碳酸酯預聚物更高分子量之非晶形聚碳酸酯。

經由該縮合聚合，使苯酚、未反應之碳酸二芳酯、及聚合度小於 3 之反應副產物蒸發以將其萃取至該反應器外。該移除製程有效提供高分子量的經由固態聚合生成之結晶聚碳酸酯，其比習知製程具有更大之分子量。

在習知製程中，在轉酯化製程中未使用之過量碳酸二

芳酯及聚合度小於 3 之反應副產物在固態聚合前不是經由縮合聚合製程移除。另外，當該預聚物之分子量增加時，位於所生成之預聚物末端之碳酸芳酯莫耳數與芳族羥基化合物莫耳數間的差異增加。因此，經由固態聚合製程生成高分子量之聚碳酸酯需要長時間。

根據本發明當前實施例之縮合聚合可使用習知縮合反應器，諸如旋轉碟式反應器、旋轉籠式反應器、或薄膜反應器執行。

該縮合聚合可在 180 至 330°C 時執行，且較佳在 200 至 300°C 時執行。

在縮合聚合製程中，將轉酯化後存在之未反應碳酸二烷基(芳基)酯、聚合度小於 3 之反應副產物、及為轉酯化之副產物的酚在 0-50 毫米汞柱 (mmHg)，較佳為 0-20 毫米汞柱之低壓下，在上述高溫範圍內移除。

根據本發明之一實施例，可用氮氣注入來代替減壓以移除反應副產物。在此情況下，注入之氮氣量在 0.01 至 1.0 標準立方米/公斤·小時 (Nm³/kg·h) 範圍內。反應時間可根據反應條件變動，且可在 2 至 120 分鐘範圍內。

在上述製程中製造之中等分子量非晶形聚碳酸酯之 Mw 可在 3,000 至 30,000 克/莫耳範圍內。

當生成基於矽氧烷之聚碳酸酯時，其 Mw 可在 10,000 至 30,000 克/莫耳範圍內，且當生成聚酯碳酸酯時，其 Mw 可在 10,000 至 30,000 克/莫耳範圍內。

步驟 3：結晶及固態聚合製程

將經由縮合聚合製造的 M_w 為 3,000 至 30,000 克/莫耳之非晶形聚碳酸酯進行固態聚合製程以生成聚碳酸酯樹脂。

在惰性氣體氣氛下或在減壓下，將經由轉酯化及縮合聚合所獲得之預聚合聚碳酸酯加熱成為固態。就是說，該預聚合聚碳酸酯經由固態聚合變成高分子量聚碳酸酯。

用於固態聚合之中等分子量聚碳酸酯的 M_w 可在 3,000 至 30,000 克/莫耳範圍內，且較佳在 5,000 至 25,000 克/莫耳範圍內。當該中等分子量聚碳酸酯之 M_w 小於 3,000 克/莫耳時，固態聚合被延長。

無論如何，在執行固態聚合前使該非晶形聚碳酸酯結晶。該結晶製程可增加該聚碳酸酯之熔點，且當固態聚合進行時會阻止聚碳酸酯之熔合。

結晶方法未受到限制。例如可使用溶劑加工法或加熱結晶法。

根據溶劑加工法，將非晶形聚碳酸酯溶於一合適之溶劑中，且接著蒸發所所用之溶劑。然後，將對於該非晶形聚碳酸酯而言之非溶劑加入以使固體非晶形聚碳酸酯沉澱。或者，對於該非晶形聚碳酸酯而言具有低溶解度之液體或蒸氣溶劑接觸非晶形聚碳酸酯以使該非晶形聚碳酸酯浸漬於該溶劑中並因此結晶。

對於該非晶形聚碳酸酯而言，適合於溶劑加工法之溶劑可為脂族鹵代烴，例如氯甲烷、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、氯乙烷、二氯乙烷、三氯乙烷、三氯乙烯、四氯乙

烷、或其類似物；芳族鹵代烴，例如氯苯、二氯苯、或其類似物；醚化合物，例如四氫呋喃（tetrahydrofuran）、二噁烷（dioxane）、或其類似物；酯化合物，例如乙酸甲酯、乙酸乙酯、或其類似物；酮化合物，例如丙酮或甲基乙基酮或其類似物；或為芳烴，例如苯、甲苯、二甲苯、或其類似物。

適合於溶劑加工法之溶劑量可取決於該非晶形聚碳酸酯或溶劑之種類、所需要之結晶度、加工溫度、或其它條件。更特定言之，適合於溶劑加工法之溶劑量可為該非晶形聚碳酸酯量之 0.05 至 100 倍，且較佳為 0.1 至 50 倍。

根據加熱結晶法，將該非晶形聚碳酸酯加熱至一溫度，該溫度等於或大於所要的聚碳酸酯樹脂之玻璃態化溫度（glass transition temperature）且小於該非晶形聚碳酸酯之熔點。因為該非晶形碳酸酯僅可藉由加熱而結晶，所以易於使用該加熱結晶法。

該加熱結晶法之溫度 T_c ($^{\circ}\text{C}$) 可在所要的聚碳酸酯樹脂之玻璃態化溫度 T_g 至非晶形聚碳酸酯之熔化溫度 T_m ($^{\circ}\text{C}$) 之範圍內。詳言之，因為該非晶形碳酸酯在低溫下緩慢結晶，所以 T_c ($^{\circ}\text{C}$) 可在由不等式 3 所表示之範圍內：

[不等式 3]

$$T_m - 50^{\circ}\text{C} \leq T_c \leq T_m。$$

T_c 可在不等式 3 之範圍內恆定，或可連續或不連續地改變。或者， T_c 可使用該等方法之組合來加以控制。特定言之，當改變 T_c 時， T_c 以相對於該非晶形聚碳酸酯之熔點

增加的速率來增加。一般而言，當加熱結晶進行時，該非晶形聚碳酸酯之熔點增加。

當以變化之溫度使用加熱結晶法時，與以恆定溫度使用該加熱結晶法相比，該非晶形聚碳酸酯可更快地結晶且具有更高之熔點。

執行該加熱結晶法之時間長度取決於該非晶形聚碳酸酯之化學組成、使用或不使用催化劑、結晶溫度、結晶方法、或其它條件。特定言之，執行該加熱結晶法之時間長度可在 1 至 200 小時範圍內。

因為用於預聚合之催化劑仍保留著，所以不用添加催化劑就可進行該固態聚合。另外，可將由於固態聚合所生成之單羥基化合物或碳酸芳酯萃取至該反應系統外，藉此促進該反應。舉例而言，可使用惰性氣體，諸如氮氣、氬氣、氬氣、或二氧化碳、或低級烴（hydrocarboante）氣體來移除該單羥基化合物及碳酸芳酯，或者可在減壓下移除該單羥基化合物及該碳酸芳酯。或者，可使用該等方法之組合來移除該單羥基化合物及該碳酸芳酯。當使用該氣體（惰性氣體、低級烴氣體）時，可在將該氣體加入之前將其加熱至接近反應溫度的溫度。

用於固態聚合之聚碳酸酯的形狀並不受限。舉例而言，該聚碳酸酯可為丸粒狀、珠狀、或顆粒狀，或可以粉末態形成，因為具有大而不規則形狀之聚碳酸酯會阻止該反應，且其難於進行操作。另外，可使用裂化為預定尺寸之固體碳酸酯。詳言之，因為聚碳酸酯通常以顆粒狀或作

為粉末而生成，所以需要在預聚合後使用溶劑而結晶之聚碳酸酯。另外，因為該聚碳酸酯為多孔的，所以可易於萃取為反應副產物之單羥基化合物或碳酸芳酯。

另外，當需要時，可將諸如粉末、液體或氣體終止劑、分枝劑、抗氧化劑、及其類似物之添加劑用於固態聚合。該等添加劑可增加得到之聚碳酸酯樹脂之品質。

固態聚合溫度 T_p ($^{\circ}\text{C}$) 及固態聚合時間可由該聚碳酸酯之種類（化學結構、分子量、或其類似物）或形狀、催化劑之種類或數量、該聚碳酸酯之結晶度、該聚碳酸酯之熔點 T_m' ($^{\circ}\text{C}$)、將得到之聚碳酸酯之聚合度、或其它條件所決定。詳言之， T_p 可在將得到之聚碳酸酯樹脂之玻璃態化溫度 T_g 至該聚碳酸酯不溶解且以固態存在之溫度的範圍內。例如，該固態聚合可在由下列不等式 4 所表達之 T_p 時執行，歷經 1 分鐘至 100 小時，且較佳歷經 0.1 分鐘至 50 小時：

[不等式 4]

$$T_m' - 50 \leq T_p \leq T_m'.$$

當生成雙酚 A 之聚碳酸酯樹脂時，該固態聚合可在溫度 150 至 260 $^{\circ}\text{C}$ 時執行，且較佳在 180 至 230 $^{\circ}\text{C}$ 時執行。

可使用各種混合方法來執行該固態聚合以均勻加熱聚合物或用以輕易萃取為反應副產物之單羥基化合物或碳酸芳酯。可藉由使用混合風扇、旋轉反應器、或加熱氣體之循環來實現該混合。

經由固態聚合生成之聚碳酸酯樹脂的 M_w 可在 15,000

至 200,000 克/莫耳範圍內，較佳在 30,000 至 100,000 克/莫耳範圍內。

舉例而言，當使用基於矽氧烷之聚碳酸酯時，其 Mw 可在 20,000 至 200,000 克/莫耳範圍內，而當使用聚碳酸酯時，該基於聚碳酸酯之碳酸酯的 Mw 可在 20,000 至 200,000 克/莫耳範圍內。

根據本發明之一實施例的具有上述 Mw 之聚碳酸酯樹脂可適於工業用途。

經由固態聚合生成之聚碳酸酯的形狀可根據所用聚碳酸酯之形狀而改變。一般而論，所生成之聚碳酸酯可為珠狀的或顆粒狀的，或可為粉末。另外，生成之聚碳酸酯可比典型之聚碳酸酯具有更高結晶度。即，根據本發明之一實施例生成之聚碳酸酯樹脂以粉末形式形成。此外，經由固態聚合以均勻粉末形式形成為預定分子量之結晶樹脂可無需冷卻即直接引入一加壓設備中以形成丸粒。或者，可將該結晶樹脂直接引入一模具中以其無需冷卻即成型為一預定形狀。

用於執行預聚合、結晶、及固態聚合以生成根據本發明之一實施例的聚碳酸酯樹脂之反應器可為分批型反應器、連續型反應器、或此等兩者之組合。與用於生成相對低分子量聚碳酸酯預聚物之習知預聚合相比，根據本發明之一實施例使用轉酯化作用之預聚合不需要昂貴反應器以生成用於高溫熔融縮合聚合的高黏性流體，且結晶作用可藉由用溶劑來加工非晶形聚碳酸酯，或藉由加熱該非晶形

聚碳酸酯來實現，其中不需要任何特別設備。此外，可使用任何可加熱聚碳酸酯且可移除反應副產物單羥基化合物或碳酸芳酯的設備來執行該固態聚合。

根據下列實例，將進一步詳細描述本發明。該等實例僅供說明之目的，並非用以限定本發明之範圍。

實例

實例 1

（生成非晶形基於矽氧烷之聚碳酸酯預聚物）

將 1,484 克（6.50 莫耳）雙酚-A、1,478 克（6.90 莫耳）碳酸二苯酯、5.08 克（ 1.13×10^{-3} 莫耳）聚矽氧烷（道康寧（Dow Corning）3058）混合並在氮氣氛中注入一反應器中。每莫耳雙酚-A 加入用作聚合催化劑之 1×10^{-6} 莫耳乙酸鈉與 2.5×10^{-4} 莫耳氫氧化四丁基磷至該反應器，混合並在夾套溫度為 230°C 時反應 5 分鐘，接著，在 1 至 4 毫米汞柱之減壓下，執行酯化反應與轉酯化反應歷時 30 分鐘。結果，生成 Mw 為 9,095 克/莫耳之低分子量非晶形基於矽氧烷之聚碳酸酯預聚物。

（經由縮合聚合生成非晶形基於矽氧烷之聚碳酸酯）

然後將製得之低分子量非晶形基於矽氧烷之聚碳酸酯預聚物在溫度為 300°C ，反應壓力等於或小於 1 毫米汞柱下置於一薄膜反應器中歷時 30 分鐘，在此期間發生縮合聚合。結果，生成 Mw 為 15,659 克/莫耳之中等分子量非晶形基於矽氧烷之聚碳酸酯。

（生成結晶之基於矽氧烷之聚碳酸酯）

將製得之中等分子量非晶形基於矽氧烷之聚碳酸酯在室溫下二氯甲烷中溶解至濃度為 0.15 克/毫升，並接著使用 100% 甲醇作為非溶劑以使結晶之基於矽氧烷之聚碳酸酯以粉末形式沉澱。

（生成高分子量結晶之基於矽氧烷之聚碳酸酯）

將製得之基於矽氧烷之聚碳酸酯粉末置於一固態聚合反應器中，並接著在 200°C，1 毫米汞柱之減壓下執行固態聚合製程。結果之 Mw 示於表 1 中。

比較實例 1

（生成結晶之基於矽氧烷之聚碳酸酯）

除了未執行縮合聚合製程之外，以與實例 1 中相同之方式生成結晶的基於矽氧烷之聚碳酸酯粉末。

（生成高分子量之基於矽氧烷之聚碳酸酯樹脂）

使製得之結晶的基於矽氧烷之聚碳酸酯以與實例 1 中相同之方式進行固態聚合。結果之 Mw 示於表 1 中。

實例 2

（生成非晶形聚碳酸酯預聚物）

將 1,500 克（6.57 莫耳）雙酚-A、1,463 克（6.83 莫耳）碳酸二苯酯、15.89 克（ 6.9×10^{-2} 莫耳）1,10-癸二羧酸混合並在氮氣氛中注入一反應器中。每莫耳雙酚-A 加入用作聚合催化劑之 2.5×10^{-4} 莫耳氧化二丁基錫至該反應器，混合並在夾套溫度為 230°C 時反應 5 分鐘。接著，在 1 至 4 毫米汞柱之減壓下，執行酯化反應與轉酯化反應歷時 30 分鐘。結果，生成 Mw 為 5,908 克/莫耳之低分子量非晶形聚

酯碳酸酯預聚物。

(經由縮合聚合生成非晶形聚酯碳酸酯)

將以上製得之低分子量非晶形聚酯碳酸酯預聚物置於一薄膜反應器中，其中溫度為 300°C，反應壓力等於或小於 1 毫米汞柱，持續歷時 30 分鐘以發生縮合聚合。結果，生成 Mw 為 9,576 克/莫耳之中等分子量非晶形聚酯碳酸酯。

(生成結晶之聚酯碳酸酯)

將製得之中等分子量非晶形聚酯碳酸酯在室溫下溶於二氯甲烷中至濃度為 0.15 克/毫升，並接著使用 100% 甲醇作為非溶劑以使結晶之聚酯碳酸酯以粉末形式沉澱。

(生成高分子量結晶之聚酯碳酸酯)

將製得之聚酯碳酸酯粉末置於一固態聚合反應器中，並接著在 200°C，1 毫米汞柱之減壓下執行固態聚合製程。結果之 Mw 示於表 1 中。

比較實例 2

(生成結晶之聚酯碳酸酯)

除了未執行縮合聚合製程之外，以與實例 2 中相同之方式生成結晶聚酯碳酸酯粉末。

(生成高分子量之聚酯碳酸酯樹脂)

使製得之結晶聚酯碳酸酯以與實例 2 中相同之方式進行固態聚合。結果示於表 1 中。

(圓括號中之值表示數量平均分子量)

表 1

固態聚合時間	實例 1	比較實例 1	實例 2	比較實例 2
0	15,659	9,095	9,576 (5,269)	5,908 (3,589)
2	33,227	30,448	21,398 (11,817)	16,451 (10,551)
4	35,767	31,356	25,043 (15,463)	17,930 (12,019)
6	37,817	33,693	26,121 (16,548)	18,191 (12,285)
8	37,914	34,246	27,379 (17,808)	18,567 (12,660)
10	38,726	34,734	29,245 (19,663)	18,874 (12,966)
12	39,124	34,932	29,849 (20,265)	18,690 (12,743)

比較實例 3

除了加入基於 1 莫耳雙酚-A 為 1×10^{-6} 莫耳乙酸鈉與 2.5×10^{-4} 莫耳氫氧化四丁基鎂作為聚合催化劑之外，以與實例 2 中相同之方式生成非晶形聚酯碳酸酯。

該非晶形聚酯碳酸酯之 Mw 為 2,943 克/莫耳，且其色彩強度降低。

比較實例 4

除了加入基於 1 莫耳雙酚-A 為 2.5×10^{-4} 莫耳氧化銻作為聚合催化劑之外，以與實例 2 中相同之方式生成非晶形聚酯碳酸酯。

該非晶形聚酯碳酸酯之 Mw 為 2,542 克/莫耳，且其色彩強度降低，且透明度降低。

將根據實例 1 製得之高分子量基於矽氧烷之聚碳酸酯與根據比較實例 1 製得之高分子量基於矽氧烷之聚碳酸酯進行比較，前者是藉由使低分子量非晶形基於矽氧烷之聚

碳酸酯預聚物縮合聚合且然後執行固態聚合來生成，而後者經由沒有縮合聚合之固態聚合來生成。根據本發明，Mw 為 35,000 克/莫耳或更大之基於矽氧烷之聚碳酸酯樹脂可在少於 4 小時內生成。通常，根據習知之固態聚合，Mw 為 35,000 克/莫耳或更大之基於矽氧烷之聚碳酸酯樹脂在少於 10 小時的反應時間內不可能生成。

同樣，將實例 2 中製得之聚碳酸酯與比較實例 2 中製得之聚碳酸酯進行比較，後者未經縮合聚合來執行固態聚合。結果，Mw 為 15,000 克/莫耳或更大之基於矽氧烷之聚碳酸酯可在 4 小時內生成。Mw 為 15,000 克/莫耳或更大之基於矽氧烷之聚碳酸酯在 10 小時或更短之反應時間內不可能經由固態聚合生成。

製造根據本發明之聚碳酸酯的方法包括減壓縮合方法以減少固態聚合製程之反應時間。另外，由於未使用有毒之碳醯氯，該方法更穩定。此外，該方法保證聚碳酸酯具有高品質。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

五、中文發明摘要：

本發明提供一種製造高分子量聚碳酸酯樹脂之方法。在該方法中，使用縮合聚合製程以減少由於轉酯化作用而得到之聚合度小於3之反應副產物端基中以及未反應碳酸二芳酯中存在的碳酸芳酯莫耳分率。結果，可藉由固態聚合獲得高分子量之聚碳酸酯。與經由固態聚合而非縮合聚合生成之聚碳酸酯相比，可在一大體上短的時間內生成具有相同分子量之聚碳酸酯。另外，不使用有毒之碳醯氯對穩定性有幫助。此外，可保證聚碳酸酯品質。

六、英文發明摘要：

A method of preparing a high molecular weight polycarbonate resin is provided. In the method, a condensation polymerization process is used so that a mole fraction of arylcarbonate existing in a terminated group of a reaction side product having a degree of polymerization of less than 3 obtained as a result of transesterification and in a non-reacted diarylcarbonate is reduced. As a result, a high molecular weight polycarbonate can be obtained by solid state polymerization. A polycarbonate with an identical molecular weight can be produced in a substantially short time, compared with a polycarbonate produced through solid state polymerization without condensation polymerization. In addition, the non-use of a poisonous phosgene contributes to stability. Furthermore, quality polycarbonate may be guaranteed.

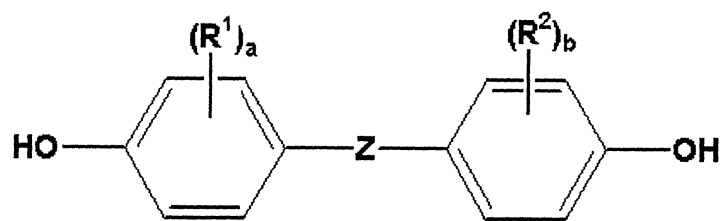
七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無

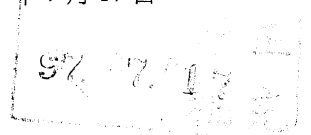
(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



...(1)



十、申請專利範圍：

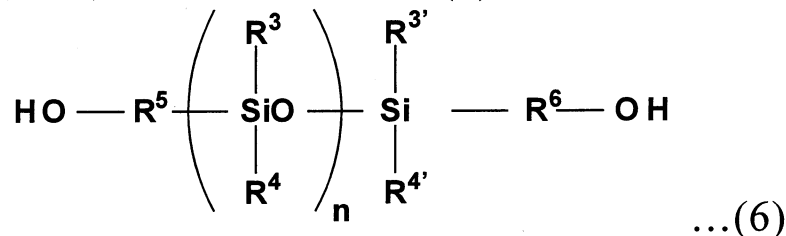
1. 一種聚碳酸酯樹脂的製造方法，包括：

在催化劑存在下使碳酸二芳酯、芳族二羥基化合物、及聚矽氧烷轉酯化以生成重量平均分子量為 1,500 至 20,000 克/莫耳之一低分子量非晶形聚碳酸酯預聚物；

使該低分子量非晶形聚碳酸酯預聚物縮合聚合以生成重量平均分子量為 10,000 至 30,000 克/莫耳之一中等分子量非晶形聚碳酸酯；

使該中等分子量非晶形聚碳酸酯結晶以生成一結晶聚碳酸酯；以及

使該結晶聚碳酸酯固態聚合以生成重量平均分子量為 20,000 至 200,000 克/莫耳之一高分子量聚碳酸酯，其中該聚矽氧烷化合物為由式(6)所表示之化合物：



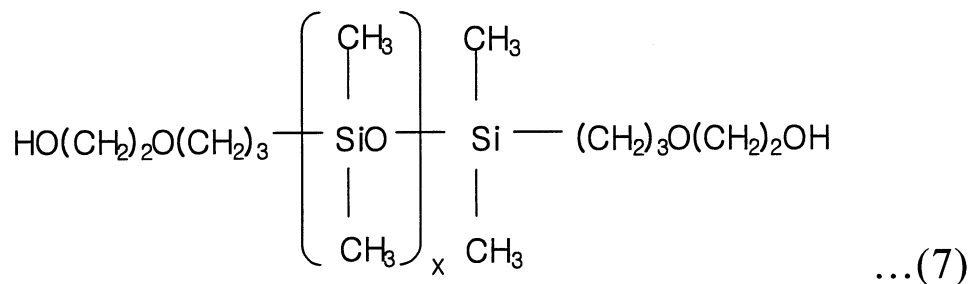
其中 n 為 1 至 500 之整數；

R^3 、 $\text{R}^{3'}$ 、 R^4 及 $\text{R}^{4'}$ 各自獨立為氫原子及 C1-C20 烷基，其中該烷基之某些或所有全部氫原子可由鹵素原子取代；

R^5 與 R^6 各自獨立為線性或分枝 C1-C20 伸烷基、單環或多環 C6-C30 伸芳基，或 $-\text{R}^7-\text{X}-\text{R}^8-$ ，其中 R^7 與 R^8 各自獨立為經取代或未經取代之 C1-C20 伸烷基或經取代或未經取代之 C6-C30 伸芳基；以及

X 為氧基、硫基、亞硫氧基、硫氧基、或羰基。

2.如申請專利範圍第 1 項所述之聚碳酸酯樹脂的製造方法，其中該聚矽氧烷化合物由式(7)表示：



其中 x 為 1 至 500 之整數。

3.如申請專利範圍第 1 項所述之聚碳酸酯樹脂的製造方法，其中該碳酸二芳酯之濃度基於 1 莫耳該二羥基化合物是在 1.0 至 1.5 莫耳百分比範圍內。

4.如申請專利範圍第 1 項所述之聚碳酸酯樹脂的製造方法，其中該聚矽氧烷化合物之濃度基於 1 莫耳該二羥基化合物是在 0.01 至 20 莫耳百分比之範圍內。

5.一種聚碳酸酯樹脂的製造方法，該包括：

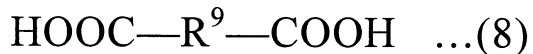
在催化劑存在下使碳酸二芳酯、芳族二羥基化合物、及二羧酸化合物轉酯化以生成重量平均分子量為 1,500 至 20,000 克/莫耳之一低分子量非晶形聚碳酸酯預聚物；

使該低分子量非晶形聚碳酸酯預聚物縮合聚合以生成重量平均分子量為 10,000 至 30,000 克/莫耳之一中等分子量非晶形聚碳酸酯；

使該中等分子量非晶形聚碳酸酯結晶以生成一結晶聚碳酸酯；以及

使該結晶聚碳酸酯固態聚合以生成重量平均分子量為 20,000 至 200,000 克/莫耳之一高分子量聚碳酸酯。

6.如申請專利範圍第 5 項所述之聚碳酸酯樹脂的製造方法，其中該二羧酸化合物為由式(8)所表示之化合物：



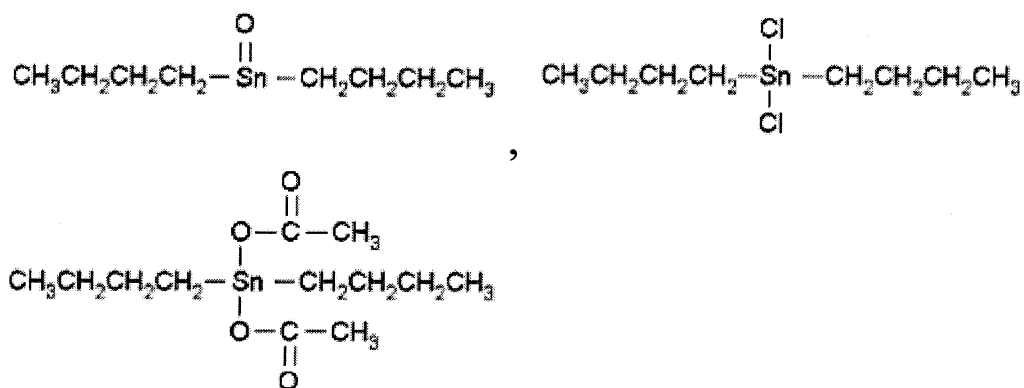
其中 R^9 為經取代或未經取代之 C4-C30 芳基、經取代或未經取代之 C1-C10 烷基、或經取代或未經取代之 C5-C30 環烷基。

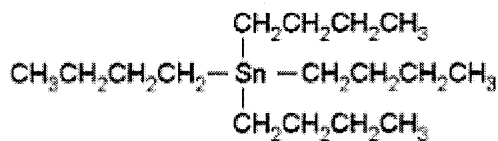
7.如申請專利範圍第 5 項所述之聚碳酸酯樹脂的製造方法，其中該二羧酸之濃度基於 1 莫耳該碳酸二芳酯化合物是在 10^{-4} 至 1 莫耳範圍內。

8.如申請專利範圍第 5 項所述之聚碳酸酯樹脂的製造方法，其中該催化劑為基於錫之催化劑。

9.如申請專利範圍第 8 項所述之聚碳酸酯樹脂的製造方法，其中該基於錫之催化劑為選自由三氯化二烷基錫、二氯化二烷基錫、氧化二烷基錫、二烷氧化二烷基錫、二羧酸二烷基錫、以及四烷基錫所組成之族群的錫化合物。

10.如申請專利範圍第 8 項所述之聚碳酸酯樹脂的製造方法，其中該基於錫之催化劑為由

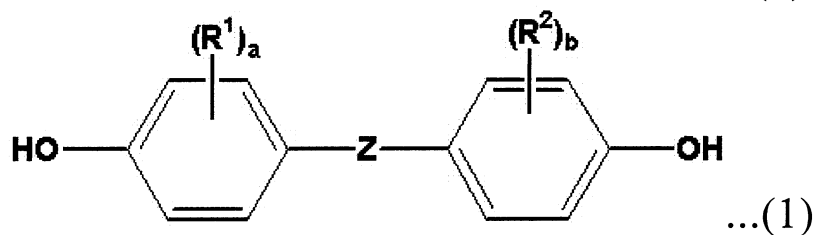




所表示之化合物。

11.如申請專利範圍第 5 項所述之聚碳酸酯樹脂的製造方法，其中該催化劑之濃度基於 1 莫耳該芳族二羥基化合物為 10^{-6} 至 10^{-1} 莫耳。

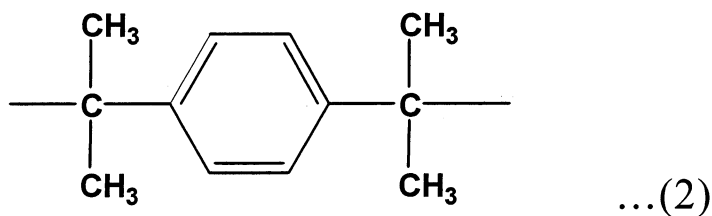
12.如申請專利範圍第 1 項所述之聚碳酸酯樹脂的製造方法，其中該芳族二羥基化合物由式(1)所表示：

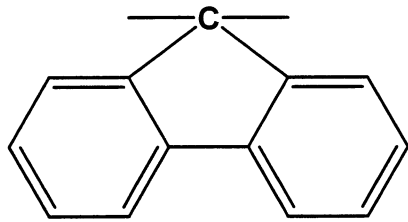


其中 R^1 與 R^2 各自獨立為鹵素原子或 C1-C8 烷基；

a 與 b 各自獨立為 0 到 4 之整數；且

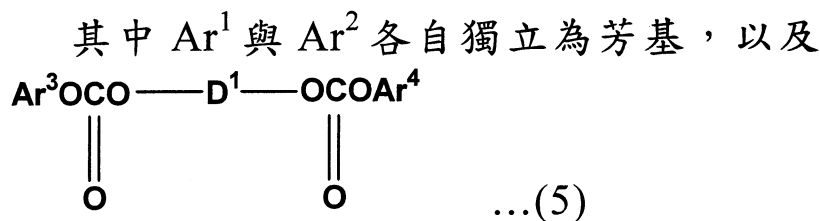
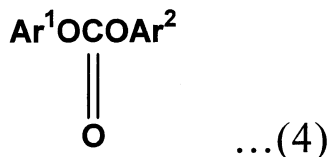
Z 為 C1-C8 伸烷基、C2-C8 亞烷基、C5-C15 伸環烷基、C5-C15 亞環烷基、硫基、亞硫氧基、硫氧基、氧基、羰基、由式(2)所表示之化合物、或由式(3)所表示之化合物：





...(3)。

13.如申請專利範圍第 1 項所述之聚碳酸酯樹脂的製造方法，其中該碳酸二芳酯為由式(4)或式(5)所表示之化合物：



其中 Ar^3 與 Ar^4 各自獨立為芳基，且 D^1 為藉由從式(1)所表示之芳族二羥基化合物中移除兩個羥基所得到之殘基。

14.如申請專利範圍第 1 項所述之聚碳酸酯樹脂的製造方法，其中該催化劑可為金屬化合物催化劑、非金屬化合物催化劑、該等催化劑之組合中之一。

15.如申請專利範圍第 14 項所述之聚碳酸酯樹脂的製造方法，其中該金屬化合物催化劑為選自由下列各物所組成之族群的化合物：選自由鹼金屬或鹼土金屬之氫氧化物、乙酸鹽、烷氧化物、碳酸鹽、氫化物、水合物、或氧

化物所組成之族群的鹽化合物；含有選自由鋅、鎘、鈦、以及鉛所組成之族群的過渡金屬之有機金屬化合物；或氫化鋁或硼氫化物。

16.如申請專利範圍第 14 項所述之聚碳酸酯樹脂的製造方法，其中該非金屬化合物催化劑為選自由氫氧化四甲基銨、乙酸四甲基銨、甲酸四甲基銨、碳酸四甲基銨、氫氧化四乙基銨、氫氧化四丙基銨、氫氧化四丁基銨、氫氧化四苯基銨、氫氧化三甲基苯基銨所組成之族群的四級銨鹽；選自由氫氧化四甲基磷、乙酸四甲基磷、甲酸四甲基磷、碳酸四甲基磷、氫氧化四乙基磷、氫氧化四丙基磷、氫氧化四丁基磷、氫氧化四苯基磷、氫氧化三甲基苯基磷所組成之族群的四級磷鹽；一級、二級、或三級胺化合物；或吡啶。

17.如申請專利範圍第 14 項所述之聚碳酸酯樹脂的製造方法，其中該金屬化合物催化劑之濃度基於 1 莫耳該芳族二羥基化合物為 10^{-8} 至 10^{-3} 莫耳，且該非金屬化合物催化劑之濃度基於 1 莫耳該芳族二羥基化合物為 10^{-6} 至 10^{-1} 莫耳。

18.如申請專利範圍第 1 項所述之聚碳酸酯樹脂的製造方法，其中在選自由旋轉碟式反應器、旋轉籠式反應器、以及薄膜反應器所組成之族群的反應器中執行縮合聚合操作。