

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於製備聚碳酸酯的方法，其中採用二羟基芳香族化合物與酯取代的碳酸二芳酯作熔融反應。更特別地，本發明係關於於聚碳酸酯的溫和條件之下形成，其具有極度低的含量的弗瑞士重排產物，且其中具有高含量的末端加帽。

【先前技術】

聚碳酸酯，如雙酚 A 聚碳酸酯，典型地由界面或熔融聚合方法所製備。有代表性的界面方法為雙酚如雙酚 A (BPA) 與光氣之反應，其係在下列各項的存在下反應：水、溶劑如二氯甲烷、鹼受體如氫氧化鈉及相轉移觸媒如三乙胺。目前所使用有代表性的熔融聚合方法，為在高溫下在觸媒如氫氧化鈉之存在下，將雙酚 A 與碳酸酯單位來源如碳酸二苯酯進行反應。各方法可在商業上大規模實施，且各自展現顯著的缺點。

製作聚碳酸酯的界面方法具有數個與生俱來的缺點。第一項缺點為，在其操作方法須要光氣作為反應物，而涉及明顯的安全性。其第二項缺點在於為操作方法，其須要使用大量之有機溶劑，而涉及採取防護任何有不利環境衝擊的昂貴且必須的預防措施。第三，界面方法須要相對大量的設備及資本投資。第四，由界面方法製作的聚碳酸酯傾向於具有不一致的顏色，較高的微粒含量，及較高的氯

(2)

化物含量，而可能引起腐蝕性。

針對熔融方法，雖然消除對光氣或溶劑如二氯甲烷之需求，但須要高溫與相對地長反應時間。結果，在高溫下可能形成副產物，如經由隨著聚合物鏈成長所發生碳酸酯單位弗瑞士重排所產生的產物。弗瑞士重排將造成不希望得到的及無法控制的聚合物分枝，其可能不利地衝擊聚物流動性質及性能。

幾年前，在美國專利 4,323,668 中有報導聚碳酸酯可於之下相對地的溫和條件形成，經由將雙酚如 BPA 與（經由光氣與柳酸甲酯之反應所形成的）碳酸二芳酯反應。該方法使用相對高含量的酯交換觸媒如硬脂酸鋰，以達成高分子量的聚碳酸酯。在熔融聚碳酸酯反應中，高觸媒含量係特別討厭的，因為反應後觸媒將保持在聚碳酸酯產物中。在聚碳酸酯之中存在酯交換觸媒可能會經由促進增加吸水性、在高溫下的聚合物降解及褪色，而縮短在由彼製作的物品之壽命。

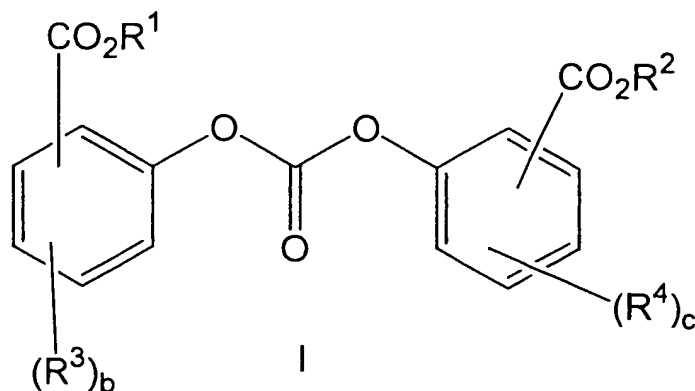
因此，又針對由雙酚與經以酯取代的碳酸二芳酯如碳酸二（柳酸甲酯）酯，採用熔融方法製備聚碳酸酯，將觸媒用量降至最低將會令人滿意。相較於經由熔融聚合方法而製備聚碳酸酯，本發明提供的方法將可賦予此類及其它優點。

【發明內容】

本發明提供製備聚碳酸酯的方法，該方法中包含將內

(3)

含下到各項的混合物加熱：觸媒，至少一種帶有結構 I 的碳酸二芳酯



其中 R^1 與 R^2 獨立為 C_1-C_{20} 烷基基團、 C_4-C_{20} 環烷基基團、或 C_4-C_{20} 芳香族基團，

R^3 與 R^4 在各案例中獨立為鹵原子、氰基基團、硝基基團、 C_1-C_{20} 烷基基團、 C_4-C_{20} 環烷基基團、 C_4-C_{20} 芳香族基團、 C_1-C_{20} 烷氧基基團、 C_4-C_{20} 環烷氧基基團、 C_4-C_{20} 芳氧基基團、 C_1-C_{20} 烷基硫基團、 C_4-C_{20} 環烷基硫基團、 C_4-C_{20} 芳基硫基團、 C_1-C_{20} 烷基亞磺醯基基團、 C_4-C_{20} 環烷基亞磺醯基基團、 C_4-C_{20} 芳基亞磺醯基基團、 C_1-C_{20} 烷基磺醯基基團、 C_4-C_{20} 環烷基磺醯基基團、 C_4-C_{20} 芳基磺醯基基團、 C_1-C_{20} 烷氧基羰基基團、 C_4-C_{20} 環烷氧基羰基基團、 C_4-C_{20} 芳氧基羰基基團、 C_2-C_{60} 烷胺基基團、 C_6-C_{60} 環烷胺基基團、 C_5-C_{60} 芳基胺基基團、 C_1-C_{40} 烷胺基羰基基團、 C_4-C_{40} 環烷胺基羰基基團、 C_4-C_{40} 芳基胺基羰基基團、或 C_1-C_{20} 醯基胺基基團，且 b 與 c 獨立為整數 0-4；

與至少一種由下列各者所組成的類群中所選出的二羧

(4)

基芳香族化合物：間苯二酚、甲基間苯二酚、氫醌、甲基氫醌，該觸媒中至少包含一種鹼土離子或鹼金屬離子的來源，與至少一種四級銨化合物、四級磷化合物、或其混合物，該鹼土離子或鹼金屬離子的來源所佔含量係使得介於約 1×10^{-5} 與約 1×10^{-8} 莫耳之間的鹼土金屬離子或鹼金屬離子存在混合物中，以使用的每莫耳二羥基芳香族化合物計，該四級銨化合物、四級磷化合物、或其混合物的存在含量在介於約 2.5×10^{-3} 與約 1×10^{-6} 莫耳之間，以所使用每莫耳的二羥基芳香族化合物計，而提供一種聚碳酸酯產物，該產物聚碳酸酯中包含的重覆單元係源自由間苯二酚、甲基間苯二酚、氫醌、甲基氫醌所組成類群中至少一項成員。

本發明進一步係關於一種經由酯取代的碳酸二芳酯之反應，而形成聚碳酸酯的方法，其中在產物聚碳酸酯中弗瑞士重排產物之含量少於約每百萬份中 1000 份 (ppm)，且在產物聚碳酸酯中內酯碳酸酯鍵聯之含量少於約百分比之一的所使用二羥基芳香族化合物之總數莫耳，且在產物聚碳酸酯中末端羥酯基團之含量少於約百分比之一的所使用二羥基芳香族化合物之總數莫耳。

發明之詳細說明

經由參考以下本發明較佳實施例之詳細描述及包含於其中的實施例，更可立即瞭解本發明。在以下說明及其所伴隨的申請專利範圍中，將引用許多具有以下定義意義的

(5)

術語：

除非其上下文另有清楚地指出，單數形式"一"及"該"包含複數的指示對象。

"任意的"或"視需要"意指所記述的情況可能會發生或可能不會發生，且描述中包含該情況發生的實例，且該情況不發生的實例。

如在此使用的術語"聚碳酸酯"意指聚碳酸酯加入了源自一或更多二羥基芳香族化合物的結構單元，且包含共聚碳酸酯及聚酯碳酸酯。

如在此使用者，術語"熔融聚碳酸酯"意指由碳酸二芳酯與至少一種二羥基芳香族化合物進行酯交換作用所製作的聚碳酸酯。

"BPA"在此的定義為雙酚 A 或 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷。

如在此使用的術語"4,4'-二羥基-1,1-雙酚及"4,4'-雙酚"帶有相同意義，且意指相同化合物(CAS No.92-88-6)。

如在此使用的術語"甲基間苯二酚"意指三種甲基間苯二酚之異構物：2-甲基間苯二酚、4-甲基間苯二酚、及 5-甲基間苯二酚中任何一項。間苯二酚之 5-甲基異構物，5-甲基間苯二酚，也稱為苔黑酚。

在此使用的"觸媒系統"意指能在熔融方法中催化雙酚與碳酸二芳酯的酯交換反應之一種或多種觸媒。

如在此使用者，術語"二羥基芳香族化合物"、"雙酚"、"二酚"及"二氫酚"有相同意義。

(6)

"觸媒有效量"意指可展現催化性能的用量觸媒。

如在此使用的術語"弗瑞士產物"，定義為產物聚碳酸酯的結構單元，其於產物聚碳酸酯的水解中，可造成羧基-取代二羥基芳香族化合物，在該羧基-取代二羥基芳香族化合物羥基基團的相鄰於一邊或兩邊帶有羧基基團。例如，在發生弗瑞士反應的經由熔融反應方法製備雙酚 A 聚碳酸酯之中，可，在產物聚碳酸酯內的各種弗瑞士產物之中有一些結構單元，例如以下的結構 VIII，於產物聚碳酸酯完全水解時其將造成 2-羧基雙酚。

術語"弗瑞士產物"與"弗瑞士基團"在此可交替使用。

術語"弗瑞士反應"與"弗瑞士重排"在此可交替使用。

如在此使用的術語"脂肪族基團"意指一種基團，其帶有至少一種不是環的內含線性或分枝原子排列之價組。此排列中可包含雜原子如氮、硫及氧或其中只包含碳及氫。脂肪族基團之實施例包含甲基、亞甲基、乙基、伸乙基、己基、五亞甲基及其類似者。

如在此使用的術語"芳香族基團"意指一種基團，其帶有至少一個內含芳香族基團的價組。芳香族基團之實施例包含苯基、吡啶基、呋喃甲醯基、噻吩基、萘基、伸苯基、及聯苯。術語包含基團而該基團內含兩者芳香族及脂肪族成分，例如苄基基團。

如在此使用的術語"環脂肪族基團"意指一種基團，其帶有至少一種一種內含環狀原子排列但不是芳香族之價組。此排列可包含雜原子如氮、硫及氧或其中只包含碳及氫。

(7)

。環脂肪族基團之實施例包含環丙基、環戊基環己基、四氫呋喃甲醯基及其類似者。

本發明中已發現可使用極低含量的觸媒，該由酯取代的碳酸二芳酯與二羥基芳香族化合物的熔融反應以製備聚碳酸酯。由至少二個觀點來看，使用非常低觸媒含量係令人滿意的。首先，於熔融聚合期間使用低觸媒含量將傾向抑制不希望得到的弗瑞士重排產物之形成。其次，因為存在於聚合物中殘存的觸媒，會藉由增強吸水性、降低熱穩定性及促進褪色，而傾向降低產製的物品之使用壽期，須要殘存的觸媒降至最低量。經由本發明方法所製備的聚碳酸酯，典型地不含弗瑞士重排產物，或含有無法偵測含量之弗瑞士重排產物。此外，當缺少加入的外源單官能酚，產物聚碳酸酯將會非常高度封端，而有少於 50% 末端基團為自由羥基基團。當外源單官能酚加入聚合混合物中，可觀察到該酚高比例的合併。採用此方法，在熔融反應中可控制聚合物末端基團特性與聚合物分子量兩項。

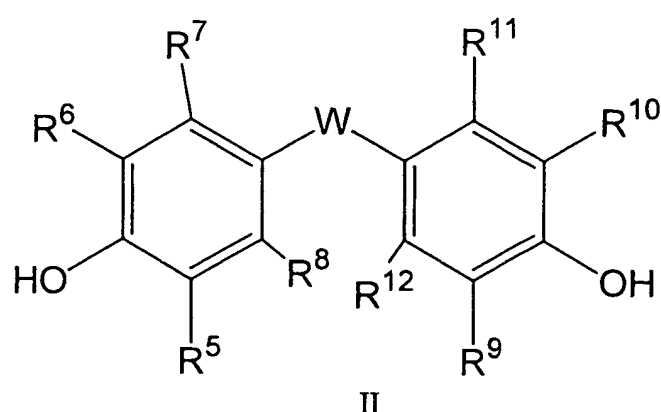
在本發明方法中，具有結構 I 的酯-取代碳酸二芳酯在熔融反應條件下與一種二羥基芳香族化合物反應，此反應至少一種下列來源的存在下進行：鹼土離子或鹼金屬離子，及有機鉍化合物或有機鎘化合物，或其組合物。酯取代的碳酸二芳酯 I 可舉例如碳酸二（柳酸甲酯）酯（CAS 登記編號 82091-12-1）、碳酸二（柳酸乙酯）酯、碳酸二（柳酸丙酯）酯、碳酸二（柳酸丁酯）酯、碳酸二（柳酸苄酯）酯、碳酸二（4-氯柳酸甲酯）酯及其類似者

(8)

。典型地以碳酸二（柳酸甲酯）酯為較佳的。

依據本發明方法所使用的二羥基芳香族化合物至少包含一種由下列各者所組成的類群中所選出的二羥基芳香族化合物：間苯二酚、甲基間苯二酚、氫醌、甲基氫醌。依據本發明方法製備的產物聚碳酸酯如此包含的重覆單元係源自由間苯二酚、甲基間苯二酚、氫醌、甲基氫醌所組成類群中至少一項成員。本發明提供製備下列兩項產物之方法：均聚碳酸酯，及內含源自二或更多二羥基芳香族化合物的重覆單元源之聚碳酸酯。

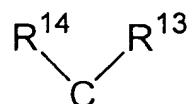
依據本發明方法製備的聚碳酸酯，可另外包含源自除下列各項之外的各種二羥基芳香族化合物之重覆單元：間苯二酚、甲基間苯二酚、氫醌、甲基氫醌。例如，依據本發明方法製備的聚碳酸酯亦可包含各種重覆單元，其係源自由下列各者所組成的類群中所選出的二羥基芳香族化合物：具有結構 II 的雙酚，



其中 R^5 - R^{12} 獨立為氫原子、鹵原子、硝基基團、氰基基團、 C_1 - C_{20} 烷基基團、 C_4 - C_{20} 環烷基基團、或 C_6 - C_{20} 芳基基團，

(9)

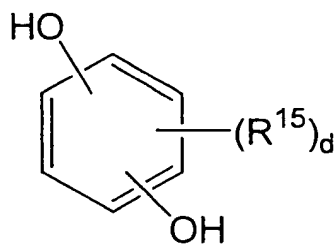
W 為一鍵結、氧原子、硫原子、SO₂ 基團、C₆-C₂₀ 芳香族基團、C₆-C₂₀ 環脂肪族基團、或如下基團



其中 R¹³ 與 R¹⁴ 獨立為氫原子、C₁-C₂₀ 烷基基團、C₄-C₂₀ 環烷基基團、或 C₄-C₂₀ 芳基基團、或

R¹³ 與 R¹⁴ 共同形成 C₄-C₂₀ 環脂肪族環，其視需要而經取代以一或更多 C₁-C₂₀ 烷基、C₆-C₂₀ 芳基、C₅-C₂₁ 芳烷基、C₅-C₂₀ 環烷基基團、或其組合物；

具有結構 III 的二羟基苯

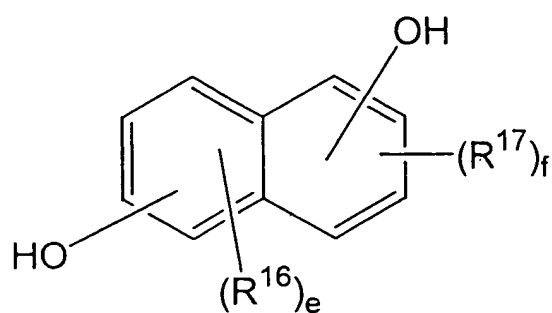


III

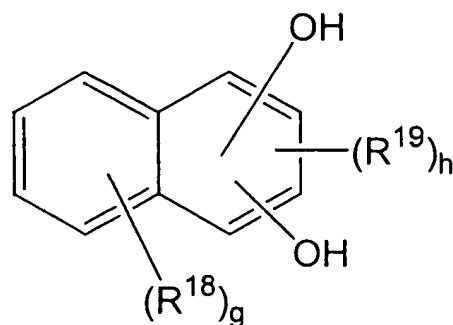
其中 R¹⁵ 在各案例中獨立為氫原子、鹵原子、硝基基團、氰基基團、C₂-C₂₀ 烷基基團、C₄-C₂₀ 環烷基基團、或 C₄-C₂₀ 芳基基團，且 d 為 1 至 4 之整數；

及具有結構 IV 與 V 的二羟基萘

(10)



IV



V

其中 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 及 R^{19} 在各案例中獨立為氫原子、鹵原子、硝基基團、氰基基團、 C_1 - C_{20} 烷基基團、 C_4 - C_{20} 環烷基基團、或 C_4 - C_{20} 芳基基團，且 f 為 0 至 3 之整數， g 為 0 至 4 之整數，且 h 為 0 至 2 之整數。

適合的雙酚 II 可由下列各項說明：2,2-雙（4-羥基苯基）丙烷（雙酚 A）；2,2-雙（3-氯-4-羥基苯基）丙烷；2,2-雙（3-溴-4-羥基苯基）丙烷；2,2-雙（4-羥基-3-甲基苯基）丙烷；2,2-雙（4-羥基-3-異丙基苯基）丙烷；2,2-雙（3-第三丁基-4-羥基苯基）丙烷；2,2-雙（3-第二丁基-4-羥基苯基）丙烷；2,2-雙（3-苯基-4-羥基苯基）丙烷；2,2-雙（3,5-二氯-4-羥基苯基）丙烷；2,2-雙（3,5-二溴-4-羥基苯基）丙烷；2,2-雙（3,5-二甲基-4-羥基苯基）丙烷；2,2-雙（3-氯-4-羥基-5-甲基苯基）丙烷；2,2-雙（3-溴-4-羥基-5-甲基苯基）丙烷；2,2-雙（3-氯-4-羥基-5-異丙基苯基）丙烷；2,2-雙（3-溴-4-羥基-5-異丙基苯基）丙烷；2,2-雙（3-第三丁基-5-氯-4-羥基苯基）丙烷；2,2-雙（3-溴-5-第三丁基-4-羥基苯基）丙烷；2,2-雙（3-氯-5-苯基-4-羥基苯基）丙烷；2,2-雙（3-溴-5-苯基-4-羥

(11)

基苯基)丙烷; 2,2-雙(3,5-二異丙基-4-羥基苯基)丙烷;
 ; 2,2-雙(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙烷; 2,2-雙(3,5-聯苯-4-羥基苯基)丙烷; 2,2-雙(4-羥基-2,3,5,6-四氯苯基)丙烷; 2,2-雙(4-羥基-2,3,5,6-四溴苯基)丙烷;
 ; 2,2-雙(4-羥基-2,3,5,6-四甲基苯基)丙烷; 2,2-雙(2,6-二氯-3,5-二甲基-4-羥基苯基)丙烷; 2,2-雙(2,6-二溴-3,5-二甲基-4-羥基苯基)丙烷; 1,1-雙(4-羥基苯基)環己烷;
 1,1-雙(3-氯-4-羥基苯基)環己烷; 1,1-雙(3-溴-4-羥基苯基)環己烷; 1,1-雙(4-羥基-3-甲基苯基)環己烷;
 1,1-雙(4-羥基-3-異丙基苯基)環己烷; 1,1-雙(3-第三丁基-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(3,5-二氯-4-羥基苯基)環己烷; 1,1-雙(3,5-二溴-4-羥基苯基)環己烷; 1,1-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)環己烷;
 1,1-雙(3-氯-4-羥基-5-甲基苯基)環己烷; 1,1-雙(3-溴-4-羥基-5-甲基苯基)環己烷;
 1,1-雙(3-氯-4-羥基-5-異丙基苯基)環己烷; 1,1-雙(3-溴-4-羥基-5-異丙基苯基)環己烷;
 1,1-雙(3-第三丁基-5-氯-4-羥基苯基)環己烷; 1,1-雙(3-溴-5-第三丁基-4-羥基苯基)環己烷;
 1,1-雙(3-氯-5-苯基-4-羥基苯基)環己烷; 1,1-雙(3-溴-5-苯基-4-羥基苯基)環己烷;
 1,1-雙(3,5-二異丙基-4-羥基苯基)環己烷; 1,1-雙(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)環己烷;
 1,1-雙(3,5-聯苯-4-羥基苯基)環己烷; 1,1-雙(4-羥基-2,3,5,6-四氯苯基)環己烷;
 1,1-雙(4-羥基-2,3,5,6-四溴苯基)環己烷; 1,1-雙(

(12)

4-羥基-2,3,5,6-四甲基苯基)環己烷；1,1-雙(2,6-二氯-3,5-二甲基-4-羥基苯基)環己烷；1,1-雙(2,6-二溴-3,5-二甲基-4-羥基苯基)環己烷；1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(3-氯-4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(3-溴-4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(4-羥基-3-甲基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(4-羥基-3-異丙基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(3-第三丁基-4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(3-苯基-4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(3,5-二氯-4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(3,5-二溴-4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(3-氯-4-羥基-5-甲基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(3-溴-4-羥基-5-甲基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(3-氯-4-羥基-5-異丙基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(3-溴-4-羥基-5-異丙基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(3-第三丁基-5-氯-4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(3-溴-5-第三丁基-4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；雙(3-氯-5-苯基-4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(3-溴-5-苯基-4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(3,5-二異丙基-4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(3,5-聯苯基-4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(4-羥基-2,3,5,6-四氯苯基

(13)

) -3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(4-羥基-2,3；5,6-四溴苯基) -3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(4-羥基-2,3,5,6 四甲基苯基) -3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(2,6-二氯-3,5-二甲基-4-羥基苯基) -3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(2,6-二溴-3,5-二甲基-4-羥基苯基) -3,3,5-三甲基環己烷；4,4'-二羥基-1,1-聯苯(4,4'-雙酚)；4,4'-二羥基-3,3'-二甲基-1,1-聯苯；4,4'-二羥基-3,3'-二辛基-1,1-聯苯；4,4'-二羥基聯苯基醚；4,4'-二羥基聯苯基硫醚；1,3-雙(2-(4-羥基苯基)-2-丙基)苯；1,3-雙(2-(4-羥基-3-甲基苯基)-2-丙基)苯；1,4-雙(2-(4-羥基苯基)-2-丙基)苯、1,4-雙(2-(4-羥基-3-甲基苯基)-2-丙基)苯；雙(4-羥基苯基)甲烷；1,1-雙(4-羥基苯基)乙烷；2,2-雙(4-羥基苯基)丁烷；2,2-雙(4-羥基苯基)辛烷；及 1,1-雙(4-羥基苯基)環戊烷；

適合的二羥基苯 III 可由下列各項說明：5-苯基間苯二酚、5-丁基間苯二酚、2-己基間苯二酚、4-己基間苯二酚、5-己基間苯二酚、乙基氫醌、丁基氫醌、己基氫醌、苯基氫醌、4-苯基間苯二酚、及 4-乙基間苯二酚。

適合的二羥基萘 IV 可由下列各項說明：2,6-二羥基萘；2,6-二羥基-3-甲基萘；及 2,6-二羥基-3-苯基萘。

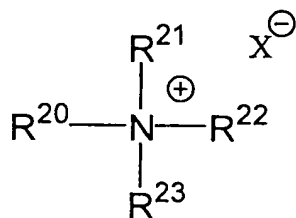
適合的二羥基萘 V 可由下列各項說明：1,4-二羥基萘；1,4-二羥基-2-甲基萘；1,4-二羥基-2-苯基萘及 1,3-二羥基萘。

本發明方法使用的觸媒至少包含一種鹼土離子或鹼金

(14)

屬離子的來源，與至少一種四級銨化合物、四級磷化合物、或其混合物，該鹼土離子或鹼金屬離子的來源用量，在使得存在於反應混合物的土或鹼金屬離子含量範圍在介於約 1×10^{-5} 與約 1×10^{-8} 莫耳鹼土或鹼金屬離子之間，以每莫耳的二羟基芳香族化合物計。

四級銨化合物係選自下列類群：具有結構 VI 的有機銨化合物



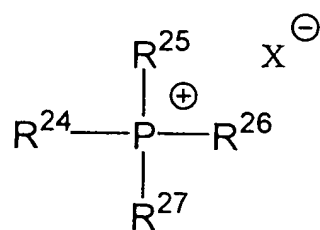
VI

其中 R^{20} - R^{23} 獨立為 C_1 - C_{20} 烷基基團、 C_4 - C_{20} 環烷基基團、或 C_4 - C_{20} 芳基基團，且 $\text{X}^{\ominus}$ 為有機或無機陰離子。在一項本發明具體實施例之中，陰離子 $\text{X}^{\ominus}$ 係選自由下列各者所組成的類群：氫氧根、鹵離子、羧酸根、磷酸根、硫酸根、甲酸根、碳酸根、及碳酸氫根。

適合的內含結構 VI 的有機銨化合物可由下列各項說明：四甲基氫氧化銨、四丁基氫氧化銨、四甲基乙酸銨、四甲基甲酸銨及四丁基乙酸銨。

四級磷化合物係選自下列類群：具有結構 VII 的有機磷化合物

(15)



VII

其中 $R^{24}-R^{27}$ 獨立為 C_1-C_{20} 烷基基團、 C_4-C_{20} 環烷基基團、或 C_4-C_{20} 芳基基團，且 $X^{\ominus}$ 為有機或無機陰離子。在一項本發明具體實施例之中，陰離子 $X^{\ominus}$ 為由下列各者所組成的類群中所選出的陰離子：氫氧根、鹵離子、羧酸根、磺酸根、硫酸根、甲酸根、碳酸根、及碳酸氫根。

適合的內含結構 VII 的有機磷化合物可由下列各項說明：四甲基氫氧化磷、四甲基乙酸磷、四甲基甲酸磷、四丁基氫氧化磷、及四丁基乙酸磷。

其中 $X^{\ominus}$ 為多價陰離子如碳酸根或硫酸根，可瞭解在結構 VI 及 VII 中正電荷與負電荷係適當地平衡。例如，在結構 VI 中 $R^{20}-R^{23}$ 係各自為甲基基團，且 $X^{\ominus}$ 為碳酸根，可瞭解 $X^{\ominus}$ 代表 $1/2 (CO_3^{-2})$ 。

鹼土離子的適合來源包指鹼土氫氧化物如氫氧化鎂及氫氧化鈣。鹼金屬離子的適合來源包含鹼金屬氫氧化物，可舉例氫氧化鋰、氫氧化鈉、及氫氧化鉀。鹼土與鹼金屬離子的其它來源包含羧酸鹽類如乙酸鈉，及乙胺四乙酸 (EDTA) 之衍生物如 EDTA 四鈉鹽及 EDTA 鎂二鈉鹽。

在本發明方法中，在適用於進行熔融聚合的反應器之中，將酯取代的碳酸二芳酯 I、至少一種二羥基芳香族化

(16)

合物（其由下列各者所組成的類群中所選出：間苯二酚、甲基間苯二酚、氫醌及甲基氫醌）、與觸媒接觸。酯取代的碳酸二芳酯與二羥基芳香族化合物的相對用量，係使碳酸二芳酯 I 對二羥基芳香族化合物之莫耳比範圍在介於約 1.20 與約 0.8 之間，較佳介於約 1.10 與約 0.9 間，且更佳在介於約 1.05 與約 1.01 之間。

觸媒的用量係使得存在於反應混合物中的鹼土金屬離子或鹼金屬離子莫耳比範圍在介於約 1×10^{-5} 與約 1×10^{-8} 之間，較佳介於約 5×10^{-5} 與約 1×10^{-7} 之間，且更佳介於約 5×10^{-5} 與約 5×10^{-7} 之間，相對於每莫耳所使用的二羥基芳香族化合物。四級銨化合物、四級磷化合物或其混合物的相對用量約 2.5×10^{-3} 及 1×10^{-6} 莫耳，相對於每莫耳所使用的二羥基芳香族化合物。

典型地，在一反應器中將酯取代的碳酸二芳酯、一或更多二羥基芳香族化合物及觸媒混合，該反應器係已作處理而去除各種偶發性污染物，該污染物包括能催化酯交換，及催化在未受抑制的碳酸二芳酯與二羥基芳香族化合物之熔融聚合中可觀察到的弗瑞士反應。黏附在壁搪瓷反應器上的污染物如鈉離子為有代表性的污染物，且可移除經由將反應器浸泡在溫和的酸中，例如浸泡在標準鹽酸中，接著去除酸且將反應器浸泡在高純度水如去離子水中。

在一項本發明具體實施例之中，將下列各項注入反應器中：酯取代的碳酸二芳酯如碳酸二（柳酸甲酯）酯、一或更多二羥基芳香族化合物、及觸媒其中包含鹼金屬離子

(17)

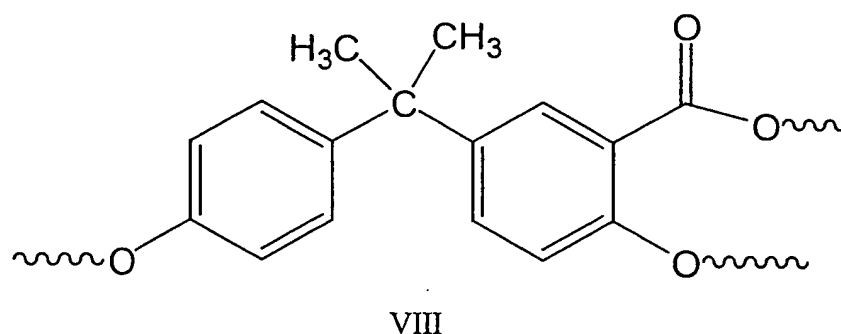
如氫氧化鈉、及四級銨化合物如四甲基氫氧化銨、或四級磷化合物如四丁基乙酸磷，且使用惰性氣體如氮或氬清洗反應器。然後將反應器加熱至約 100°C 與約 340°C 的溫度範圍，較佳介於約 100°C 與約 280°C 之間，且更佳介於約 140°C 與約 240°C 之間，加熱期間在約 0.25 至約 5 小時，較佳又為約 0.25 至約 2 小時，且更佳在約 0.25 小時至約 1.25 小時。於加熱反應混合物期間，逐步將反應混合物上方氣壓由常壓降至約 0.001mmHg 與約 400mmHg 的最終壓力範圍，較佳為 0.01mmHg 與約 100mmHg 之間，且更佳約 0.1mmHg 與約 10mmHg 之間。

控制反應混合物上方氣壓，將允許依序去除所形成的酚系副產物，該副產物係當二羥基芳香族化合物與能釋放酚系副產物的物種經歷酯交換反應而形成，例如碳酸二（柳酸甲酯）酯或成長中的被甲基柳基基團封端的聚合物鏈。如以上指出，此反應可在低於常壓下進行。在一項供選擇的本發明具體實施例之中，此反應可在稍微升高的壓力下進行，例如在介於約 1 與約 2 大氣壓之間的壓力範圍。

如在以上指出，使用過量的觸媒可前將有害地影響在熔融聚合條件下製備的聚碳酸酯之結構與性質。本發明提供一種使用高效觸媒系統的熔融聚合方法，其中至少包含一種鹼土或鹼金屬離子來源，及四級銨化合物或四級磷化合物，或其混合物，該觸媒在非常低觸媒濃度下可提供有用的反應速率，從而使殘留在在產物聚碳酸酯中的觸媒殘存量達到最小化。依據本發明方法限制所使用的觸媒用

(18)

量，可提供新且有用的方式，亦可控制產物聚碳酸酯結構的完整性。如此，在一項具體實施例之中，本發明方法提供一種產物聚碳酸酯，其經由凝膠滲透層析法所測定的重量平均分子量其範圍在介於約 10,000 與約 100,000 道耳吞之間，較佳介於約 15,000 與約 60,000 道耳吞之間，且更佳介於約 15,000 與約 505000 道耳吞之間。



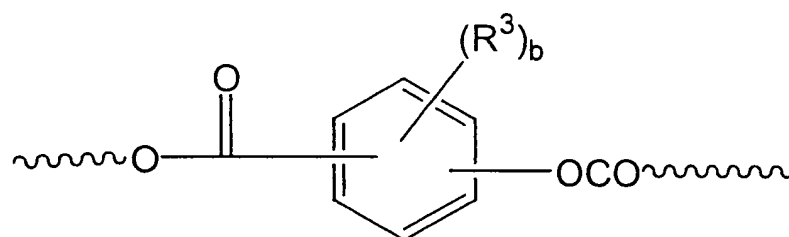
該產物聚碳酸酯中含有的弗瑞士產物少於約 1000，較佳為少於約 500，且更佳在少於約 100 份，以每百萬份計 (ppm)。結構 VIII 闡明 F 存在由雙酚 A 製備的聚碳酸酯之中的弗瑞士產物結構。

如以上指出，弗瑞士產物可作為聚合物分枝的位點，波浪線意指聚合物鏈結構。

除提供一種僅含有非常低含量弗瑞士產物的產物聚碳酸酯之外，本發明方法提供的聚碳酸酯內含非常低量的其它討厭的結構，該類討厭的結構係由熔融聚合期間介於酯取代的碳酸二芳酯 I 與二羥基芳香族化合物之間發生的副反應所產生。該討厭結構的一項特色在於具有結構 IX 且稱為內酯-碳酸酯鍵聯。在結構 IX 中，"R³"與"b"如同在結構 1 中的定義。結構 IX 推測為經由酯取代的酚副產物

(19)

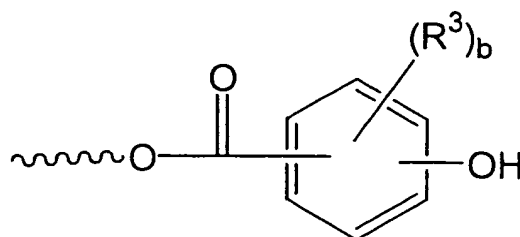
例如柳酸甲酯之反應所產生，用其酯羰基基團與成長聚合物鏈上的二羟基芳香族化合物或羟基基團反應。酯取代的酚系羟基基團的進一步反應將導致形成一種碳酸酯鍵聯。



IX

如此，酯取代的碳酸二芳酯與二羟基芳香族化合物之反應的酯取代的酚副產物，可加入線性聚碳酸酯的主鏈中。在聚碳酸酯聚合物鏈中存在未控制量酯碳酸酯鍵聯係討厭的。

存在於介於酯取代的碳酸二芳酯與二羟基芳香族化合物之間熔融聚合反應中的另一項討厭的結構為帶有結構 X 的酯聯結的末端基團，其中具有自由羟基基團。在結構 X 中，"R³"與"b"定義為在結構中 I。結構 X 推測為經由如結構 IX 相同方法所產生，但而未進一步反應酯取代的酚系羟基基團。



X

(20)

存在未控制含量的羥基結束基團如 X 係討厭的。在結構 VIII、IX 及 X 中，表示為



的波浪線代表產物聚碳酸酯聚合物鏈結構。

鮮明地對比已知的進行酯取代的碳酸二芳酯與二羥基芳香族化合物之熔融聚合方法，本發明提供一種方式，可限制於熔融聚合期間形成具有結構 IX 的內酯-碳酸酯鍵聯，與帶有結構 X 之酯聯結的末端基團。如此在使用本發明方法製備的產物聚碳酸酯結構之中，若存在有 IX 及 X，其含量將少於 1 莫耳百分比，以存在於產物聚合物中所有結構單元總量計，該產物聚合物係源自採用二羥基芳香族化合物作為起始材料的聚合物合成。

相較於先前熔融聚合酯取代的碳酸二芳酯與二羥基芳香族化合物之方法，本發明方法的一項額外優點，在於事實上，產物聚合物有採用酯-取代的苯氧基末端基團封端，且含有非常低含量，少於約 50 百分比，較佳為少於約 10 百分比，且更佳在少於約 1 百分比，的聚合物鏈末端帶有自由羥基基團。此酯取代末端基團具有充分地反應性，允許其與其它酚如對-茴香基酚置換。如此，在熔融聚合之後，可用一或更多外源酚處理此產物聚碳酸酯，以得到加入源自外源酚的末端基團之聚碳酸酯。酯經取代末端基團與外源酚之反應可在首先形成的聚合物熔融體中進行，或在一分隔步驟之中進行。

在一項本發明具體實施例之中，將外源單官能酚例如

(21)

對-茴香基酚，加入介於酯取代的碳酸二芳酯與二羥基芳香族化合物之間的最初反應中。然後產物聚碳酸酯中含有源自外源單官能酚的末端基團。此外源單官能酚可提供兩電作用：控制產物聚碳酸酯之分子量，且決定聚合物末端基團之特性。此外源單官能酚可加入的量介於約 0.1 至約 10 莫耳百分比，較佳為約 0.5 至約 8 莫耳百分比，且更佳在約 1 至約 6 莫耳百分比，此係基於使用於聚合中二羥基芳香族化合物之總莫耳數。除了加入使進行聚合反應有效量的觸媒，不需要額外的觸媒。適合的外源單官能酚可舉例如對-茴香基酚；2,6-二甲苯酚；4-第三丁基酚；對-甲酚；1-萘酚；2-萘酚；卡丹酚（支鏈為十五個碳含不飽和雙鍵的酚類,cardanol）；3,5-二-第三丁基酚；對-壬基酚；對-十八烷基酚；及酚。在本發明供選擇的具體實施例中，可在聚合中間階段或於聚合完成之後加入外源單官能酚。在該項供選擇的具體實施例中，外源酚可發揮控制產物聚碳酸酯的分子量，且可控制聚合物末端基團之特性。

本發明可用以製備聚碳酸酯產物，其中僅帶有非常低含量（少於 1 ppm）的微量污染物如鐵、氯化物離子、及鈉離子。其中該極度低的含量在微量污染物為有需要的，可使用下列起始材料而充分實施本發明：酯-取代的雙芳基碳酸酯與二羥基芳香族化合物，而其具有對應地低含量的微量污染物。例如，製備內含少於 1 ppm 的各項鐵、氯化物離子及鈉離子之雙酚 A 聚碳酸酯，可由本發明方法製作，且使用的起始材料碳酸二（柳酸甲酯）酯與內含少

(22)

於 1 ppm 鐵、氯化物離子及鈉離子的雙酚 A。

本發明方法可採用批式或連續方法進行。任何所需要之裝置均可用於此反應。使用於本發明的材料與反應器結構未特別地限制，只要反應器具有一般的攪拌能力，可控制存在的偶發性觸媒。當反應稍後階段中反應系統黏度在增加時，此反應器須能夠在高黏度條件之下攪拌。

使用本發明方法製備的聚碳酸酯，可摻入慣常的添加劑如熱安定劑、模製離型劑及 UV 安定劑，且可模製成爲各種模製物品如光碟、光學鏡片、汽車燈零件及其類似者。此外，使用本發明方法製備的聚碳酸酯可摻入其它聚合物材料，例如其它聚碳酸酯、聚酯碳酸酯、聚酯及烯烴聚合物如 ABS。在一項具體實施例之中，由本發明方法製備之聚碳酸酯可摻入一或更多聚合物質以形成聚合物摻合物，然後其可模製成爲模製物品。如此，在一項特色之中，本發明包含由聚合物摻合製備的模製物品，該聚合物摻合中包含由本發明方法製備之聚碳酸酯。模製物品可舉例如光碟片、汽車頭燈罩、美式足球頭盔及其類似者。

【實施方式】

實施例

以下實施例的敘述係使用詳細的描述而提供那些一般熟悉此技藝的專業人士，在此申請的本方法是如何作評估，但並非用以限制本案發明人對此發明的範圍。除非另有指出，份爲重量比，溫度爲℃。

(23)

通用實驗方法

分子量是採用數目平均 (M_n) 或重量平均 (M_w) 分子量報導，且經由凝膠滲透層析法 (GPC) 而測定，而且，除非另外指出，其測定係使用聚碳酸酯分子量標準，對測定分子量的聚合物構築寬廣的標準校正曲線。凝膠滲透管柱之溫度約 25°C 且動相為氯仿。

經由 KOH 甲醇化樹脂而測量弗瑞士含量，且採用每百萬份 (ppm) 報導。列於表 1 中針對各熔融聚碳酸酯的弗瑞士含量之測定如下。首先，取 0.50 克的聚碳酸酯溶於 4.0 毫升的 THF (內含對-聯三苯作為內標準) 中。接著，將 3.0 毫升在甲醇中的 18% KOH 加入此溶液。在室溫下將所生成的混合物攪拌二小時。接著，加入 1.0 毫升的乙酸，且將混合物攪拌 5 分鐘。在 1 小時內允許乙酸鉀副產物結晶。將此固體過濾，經由液相色層分析法使用對-聯三苯作為內標準而分析生成的濾液。

經由 ^{13}C -及 ^{31}P -NMR 分別地測量內酯-碳酸酯及末端羥基-酯基團。末端羥酯基團首先 derivatized 使用 2-氯-1,3,2-二氧雜弗斯藍 (phospholane) (Aldrich)。

熔融聚合反應典型地在 100 毫升的適合於減壓蒸餾之玻璃反應器中進行。該反應器裝有固體鎳螺旋狀攪拌器。反應器的安裝係使副產物酚或柳酸甲酯可自反應容器中蒸餾出，且冷凝在冷卻接受容器之中。在使用之前，先將反應器浸泡在 3N HCl 中 12 小時，且然後浸泡在去離子水 (18-Mohm) 中額外的 12 小時，並放置在乾燥烤箱之中過

(24)

夜。經由將反應器浸沒在裝有 PID 溫度控制器的流化沙浴之中而控制反應溫度。從反應器沙浴界面監測沙浴之溫度。經由聯接至氮流的真空泵而控制反應容器之壓力。使用 MKS pirani 真空錶測量反應器中壓力。氫氧化鈉 (J. T. Baker, 1×10^{-6} 莫耳/每莫耳二羥基芳香族化合物) 及四甲基氫氧化銨 (Sachem, 2.5×10^{-4} 莫耳/每莫耳二羥基芳香族化合物) 或四丁基乙酸鎂 (Sachem, 2.5×10^{-4} 莫耳/每莫耳二羥基芳香族化合物) 呈溶液而加入去離子水 (18 Mohm) 中。在觸媒引入步驟中，當觸媒含量變化，可調整觸媒溶液之濃度而使引入水的體積保持固定。

實施例 1-3 與比較例 1-4

在室溫下與常壓下，將固體雙酚 A (General Electric Plastics Japan 公司，0.08761 莫耳) 及固體碳酸二 (柳酸甲酯) 酯 (0.0880-0.0916 莫耳) 或固體碳酸二苯酯 (General Electric Plastics Japan 公司，0.0945 莫耳) 注入反應器中。在一些實例中加入單官能酚如對-茴香基酚 (0.0027-0.0088 莫耳)，以限制聚合物之分子量且控制鏈末端基團特性。然後將觸媒注射入雙酚 A 層且組裝反應器。然後將反應器抽氣簡暫地且再次將氮引入。將此步驟重覆三次。然後將反應器降低到維持於 180°C 的沙浴上。於採用 250 rpm 速率攪拌五分鐘期間之後起始反應。於總共 10 分鐘之後，反應混合物完全熔融。在五分鐘期間內將沙浴溫度上升至 210°C。然後使反應器中壓力降至

(25)

180mmHg，酚系副產物開始自反應容器蒸餾入接受容器中。於 210°C 且 180mmHg 將反應混合物保持 20 分鐘。然後將壓力降至 100mmHg，額外攪拌 20 分鐘，之後在五分鐘期間內將溫度上升至 240°C。然後將壓力降至 15mmHg，且於 240°C 與 15mmHg 之下將反應混合物攪拌 20 分鐘。然後在五分鐘期間內將溫度上升至 270°C，且然後將壓力降至 2mmHg。於 270°C 與 2mmHg 之下將將反應混合物攪拌 10 分鐘。然後在十分鐘期間內將溫度上升至 310°C 且將壓力降至 1.1mmHg。於 310°C 與 1.1mmHg 之下將反應混合物攪拌 30 分鐘，之後將反應容器自沙浴中升起，且自反應容器中將熔融的產物聚合物舀入液態氮浴中，以抑制反應。

實施例 1-3 及比較例 1-5 的數據收集在表 1 中，且闡明本發明方法的效用。在比較例 1-5 及實施例 1-3 中，未加入對-茴香基酚加入作為鏈終止劑。管柱標題 "DAC" 意指使用碳酸二芳酯。"DPC" 為使用於比較-實施例 1 (CE-1) 中的碳酸二苯酯。"BMSC" 為碳酸二(柳酸甲酯)酯。"DAC/BPA" 的比例代表使用於反應中碳酸二芳酯對雙酚 A 的起始莫耳比。" M_n " 代表產物聚合物之數目平均分子量。"弗瑞士濃度" 意指弗瑞士重排產物存在於產物聚合物中之濃度。弗瑞士之含量係經完全溶劑解離 (KOH 催化醇解離) 的產物聚合物而測定，且定量測量弗瑞士產物含量、2-羧基雙酚 A (CAS No.101949-49-9) 含量，由 HPLC 表示。"EC (%)" 代表聚合物鏈末端未終止的羥基基團之百

(26)

分比。羥基末端基團濃度係經由定量的紅外線光譜分析而測定。酚及柳基末端基團係於產物作溶劑解離之後經由 HPLC 分析而測定。

表 1 BPA 與碳酸二芳酯 (DAC) 的反應

實施例	DAC	DAC/BPA	M _n	弗瑞士濃度	EC (%)
CE-1	DPC	1.08	6250	946	41%
實施例 1	BMSC	1.08	4293	未偵測	>99%
實施例 2	BMSC	1.04	8499	未偵測	>99%
實施例 3	BMSC	1.02	13762	未偵測	98%
CE-2 ¹	BMSC	1.04	7683	43	
CE-3 ²	BMSC	1.04	7892	282	
CE-4 ³	BMSC	1.04	凝膠	8502	
CE-5 ³	BMSC	1.0	5910	98	47%

¹ 觸媒為 NaOH，其濃度為 1×10^{-6} 莫耳/每莫耳的 BPA

² 觸媒為四丁基乙酸鎂，其濃度為 2.5×10^{-4} 莫耳/每莫耳的 BPA

³ 觸媒為硬脂酸鋰，其濃度為 1×10^{-3} 莫耳/每莫耳的 BPA

比較例 1 可突顯介於 DPC 及 BMSC 在與雙酚 A 反應中熔融聚合行為之間的差異。使用 BMSC (實施例 1) 的熔融聚合足可造成無法偵測含量的弗瑞士產物且有非常高水準的末端加帽，而使用 DPC 的熔融聚合於相同條件之下使用如實施例 1 所用相同觸媒，將導致高含量 (946

(27)

ppm) 的弗瑞士產物與遠遠較低的末端加帽水準。實施例 1-3 闡明依據本發明方法的 BMSC 與 BPA 之熔融聚合，足可形成內含無法偵測含量之弗瑞士產物的聚碳酸酯，且有非常高末端加帽比例。

依據本發明方法該觸媒至少包含一種鹼土離子或鹼金屬離子的來源，與至少一種四級銨化合物、四級磷化合物、或其混合物。比較例 2 及 3 闡明此需求。在比較例中 2，存在鹼金屬離子的來源，NaOH，但不存在四級銨化合物或四級磷化合物。在比較例中 3，存在四級磷化合物，四丁基-乙酸磷，但不存在鹼金屬離子的來源。在此二實例中約觀察到可偵測含量的弗瑞士產物。

在表 1 中的數據進一步闡明本發明方法比使用 BMSC 的先前聚合方法之優越性。比較例 4 及 5 顯示使用硬脂酸鋰之效應，其濃度 (1×10^{-3} 莫耳/每莫耳的 BPA)，由 US 專利 4,323,668 教示。比較例 4 採用用於實施例 1-3 中準則進行，且產物聚碳酸酯顯示有高含量之弗瑞士產物，由於其中發生非常高比例的分枝而無法測定其分子量。產物聚碳酸酯呈凝膠回收，不能溶解而用於凝膠滲透層析法。比較例 5 是在相較於實施例 1-3 及比較例 1-4 中更溫和的溫度範圍之下進行，最高溫度為 260°C (參見下文)，然而產物聚合物中含有顯著量的弗瑞士產物，98 ppm。

比較例 5 (CE-5, 表 1)

如上述者裝設反應器且作鈍化，在室溫下及壓力注入

(28)

固體雙酚 A (General Electric Plastics Japan 公司, 0.100 莫耳) 及固體碳酸二(柳酸甲酯)酯 (0.100 莫耳)。加入呈固體的硬脂酸鋰觸媒 (Kodak, 1×10^{-3} 莫耳/每莫耳雙酚 A), 且組裝反應器。然後將反應器抽氣簡短地且再次引入氮。將此除氣步驟重覆三次。然後將反應器降低放入維持於 150°C 的中沙浴。於採用 250 rpm 速率攪拌五分鐘期間之後起始反應。將此類條件維持 60 分鐘。然後將沙浴之溫度上升至 260°C 。然後將反應器中壓力降至 10 mmHg, 此時柳酸甲酯副產物開始自反應容器蒸餾入接受容器中。於 260°C 與 10 mmHg 將此反應混合物保持 10 分鐘, 之後自沙浴中將反應容器上升, 且自反應容器中將熔融的產物聚合物舀入液態氮浴物而快速終止反應。經由凝膠滲透層析法鑑定產物聚碳酸酯的 $M_w = 14353$ 且 $M_n = 5910$ 。弗瑞士產物之含量測定為 98 ppm。

如在以上指出, 據發現在依據本發明方法的雙酚與酯取代的碳酸二芳酯之熔融反應中, 包含外源酚如對-茴香基酚, 可獲得內含對-茴香基酚末端基團的聚碳酸酯。其數據收集在表 2 中, 顯示此轉形令人驚異的效率, 相對於使用碳酸二苯酯 (DPC) 的類似反應。比較例 7 闡明, 當採用雙酚、DPC 及末端加帽試藥、對-茴香基酚 (PCP) 之混合物進行熔融反應, 在產物聚碳酸酯中發生低含量的 PCP。相反地, 利用本發明方法進行的實施例 5, 顯示高含量的 PCP。經由 NMR 測試發現, 在比較例 7 中形成的聚碳酸酯產物大略有半數的末端基團源自 PCP 且有半數

(29)

源自酚。

表 2 在 PCP 存在下 BPA 與 DAC 的反應

實施例	DAC	DAC/BPA	PCP	Mn	EC (%)	%PCP
CE-6	DPC	1.08	---	6250	41%	---
CE-7	DPC	1.08	3.05	5674	60%	25%
實施例 4	BMSC	1.04	---	8499	100%	---
實施例 5	BMSC	1.03	5.07	9744	99%	97%

實施例 6-12 聚碳酸酯的形成（BPA-間苯二酚）

實施例 6

採用如在通用實驗方法一節中敘述裝設的，已事先經由酸清洗、漂洗且用氮氣乾操作鈍化的玻璃反應器中，注入 12.15 g 的 BPA、1.46 g 的間苯二酚、25.01 g 的 BMSC、及 100 μ l 的 TMAH 水溶液（ 2.5×10^4 莫耳/每莫耳合併的 BPA 與間苯二酚）及 NaOH（ 1.5×10^{-6} 莫耳/每莫耳合併的 BPA 與間苯二酚）。如在實施例 1-3 中敘述的在以下階段中進行聚合：階段（1）15 分鐘（min），180℃，一大氣壓下，階段（2）45 分鐘，230℃，170 毫巴，階段（3）30 分鐘，270℃，20 毫巴，及階段（4）30 分鐘，300℃，0.5-1.5 毫巴。於最終反應階段之後，自反應管中取樣聚合物。間苯二酚（間苯二酚在此視為共單體）加入產物聚碳酸酯中的百分比的測定，係經由將產物聚碳酸酯完全水解且接著用 HPLC 測定在水解產物中間苯二酚及

(30)

BPA 的含量。此項 HPLC 測定之結果，與內含源自 BPA 與間苯二酚（其莫耳比約 82 百分比的 BPA 與約 18 百分比間苯二酚）重覆單元的聚碳酸酯相一致。如此，大約有 90.3 百分比的間苯二酚單體加入產物聚碳酸酯中。此產物聚碳酸酯可再用凝膠滲透層析法鑑定。

實施例 7

採如在實施例 6 中相同方法進行聚合反應，但使用不同的 BMSC 用量且使用又同的聚合條件。使用的試劑為 12.15 g 的 BPA、1.47 g 的間苯二酚、及 22.60 g 的 BMSC。將觸媒加入 100 μ l 的四丁基乙酸鎂（TBPA， 2.5×10^{-4} 每莫耳合併的 BPA 與間苯二酚）與氫氧化鈉（NaOH， 1.5×10^{-6} 每莫耳合併的 BPA 與間苯二酚）之水溶液中。在以下階段中進行聚合：階段（1）15 分鐘，180°C，一大氣壓下，階段（2）15 分鐘，220°C，100 毫巴，及階段（3）10 分鐘，280°C，0.5-1.5 毫巴。採用凝膠滲透層析法鑑定產物聚碳酸酯。所測得的加入產物聚碳酸酯中之間苯二酚的百分比如實施例 6。此項 HPLC 測定之結果，與內含源自 BPA 與間苯二酚（其莫耳比約 81 百分比的 BPA 與約 19 百分比間苯二酚）重覆單元的聚碳酸酯相一致。如此，大約 94 百分比的間苯二酚單體加入產物聚碳酸酯中。

比較例 8

(31)

如在實施例 7 進行聚合，然而使用碳酸二苯酯（DPC）丙取代 BMSC。各試藥的用量為 19.73 g 的 BPA、2.38 g 的間苯二酚、及 25.00 g 的 DPC。觸媒為 TMAH（ 2.5×10^{-4} 每莫耳合併的 BPA 與間苯二酚）及氫氧化鈉（NaOH， 1.5×10^{-6} 每莫耳合併的 BPA 與間苯二酚）。在四階段中進行聚合：階段（1）15 分鐘， 180°C ，一大氣壓下，階段（2）60 分鐘， 230°C ，170 毫巴，階段（3）30 分鐘， 270°C ，20 毫巴，及階段（4）30 分鐘， 300°C ，0.5-1.5 毫巴。

採用如在實施例 6 中的方法鑑定產物聚碳酸酯。此項 HPLC 測定之結果，與內含源自 BPA 與間苯二酚（其莫耳比約 87 百分比的 BPA 與約 13 百分比間苯二酚）重覆單元的聚碳酸酯相一致。如此，大約有 65 百分比的間苯二酚單體加入產物聚碳酸酯中，與約 35 百分比的間苯二酚單體呈酚散失，且過量的碳酸二苯酯從聚合混合物中蒸餾出。

實施例 8

如在通用實驗方法一節敘述的經鈍化且裝設的玻璃反應器中，注入 158.37 g 的 BPA、19.10 g 的間苯二酚、及 295.00 g 的 BMSC。觸媒是由乙二胺四羧酸二鈉鎂鹽（EDTAMgNa₂）與 TBPA 所組成。加入的 EDTAMgNa₂（173 μl ）呈現在水中的 0.001 莫耳溶液。TBPA 的加入用量，可對應至約 2.5×10^{-4} 莫耳 TBPA 每莫耳合併的 BPA 與間

(32)

苯二酚。在以下階段中將各反應物作寡聚合：在階段（1）於惰性氣體之下將反應物加熱，且在約 220℃ 在一大氣壓下攪拌 30 分鐘。此接著進行階段（2），其中將溫度維持於約 220℃ 而逐步地降低反應器中壓力，於 20 至 30 分鐘期間內降壓至約 30 毫巴，且得到在柳酸甲酯中的寡聚型聚碳酸酯溶液。（形成的柳酸甲酯係寡聚合反應之副產物）於 220℃ 及 30 毫巴將混合物加熱，直到大約移除 80% 的柳酸甲酯副產物。採用如在實施例 6 中方法測定加入產物寡聚型聚碳酸酯中的間苯二酚共單體之百分比。此項 HPLC 測定之結果，與內含源自 BPA 與間苯二酚（其莫耳比約 81 百分比的 BPA 與約 19 百分比間苯二酚）重覆單元的寡聚型聚碳酸酯相一致。如此，大約有 95 百分比的間苯二酚單體加入產物寡聚型聚碳酸酯中。再用凝膠滲透層析法鑑定此產物寡聚型聚碳酸酯，且展示其重量平均分子量， M_w 約 8800 道耳吞，相對於聚苯乙烯分子量標準。

實施例 9

如在實施例 8 中方法製備的寡聚型聚碳酸酯（但採用較大型尺寸），其重量平均分子量， M_w ，在約 8800 道耳吞，經磨成粉末且在具有溫度範圍在約 275℃ 至約 300℃ 的三段加熱區之 WE 20mm 雙螺桿押出機上作押出。此押出機裝有二個真空通風孔以去除柳酸甲酯副產物。產物聚碳酸酯在押出機模口表面之溫度約為 300℃。在押出機中

(33)

的駐留時間大約 2 分鐘，於此期間較低分子量的寡聚型聚碳酸酯將轉化為較高分子量的聚碳酸酯。採用凝膠滲透層析法鑑定產物聚碳酸酯，且發現其重量平均分子量約 20,000 道耳吞。

實施例 10

取實施例 9 中押出成形所製備之聚碳酸酯（聚碳酸酯押出物）（35.0 g）放置在如在通用實驗方法一節作鈍化且裝設的玻璃反應器之中，且於以下條件之下再作熔融聚合：階段（1）15 分鐘，260℃，一大氣壓下，階段（2）15 分鐘，280℃，20-0 毫巴，及階段（3）30 分鐘，280℃，0.5 毫巴。採用凝膠滲透層析法鑑定產物聚碳酸酯，且發現其重量平均分子量約 26,400 道耳吞。

實施例 11

重覆在實施例 10 中之步驟，採用完全相同式樣，除了將額外量的內含金屬離子觸媒成分（ $30 \mu\text{l DDTAMgNa}_2$ （0.001 M））加入反應中。採用凝膠滲透層析法鑑定產物聚碳酸酯，且發現其重量平均分子量約 35,900 道耳吞。

實施例 12

取實施例 8 中製備的寡聚型聚碳酸酯（ $M_w = 8800$ 道耳吞，35.0 g）放置在如在通用實驗方法一節作鈍化且裝

(34)

設的玻璃反應器之中，且於以下條件之下再作熔融聚合：階段（1）15分鐘，260℃，一大氣壓下，階段（2）15分鐘，280℃，20-0毫巴，及階段（3）30分鐘，280℃，0.5毫巴。採用凝膠滲透層析法鑑定產物聚碳酸酯，且發現其重量平均分子量約20,800道耳吞。

表 3 製備 BPA-間苯二酚 聚碳酸酯

實施例	共單體	%BPA： %共單體	DAC	DAC/DHA ¹	MNw ²	加入的% 共單體
實施例 6	間苯二酚	80：20	BMSC	1.14	8400	90.3%
實施例 7	間苯二酚	80：20	BMSC	1.03	37200	94.0%
CE-8	間苯二酚	80：20	DPC	1.08	36500	65.4%
實施例 8	間苯二酚	80：20	BMSC	1.03	8800	95.2%
實施例 9 ³	---	---	---	---	20000	---
實施例 10 ⁴	---	---	---	---	26400	---
實施例 11 ⁵	---	---	---	---	35900	---
實施例 12 ⁶	---	---	---	---	20800	---

¹ 碳酸二芳酯（DAC）對最初注入的所有二羥基芳香族化合物（DHA）的莫耳數比例。

² 相對於聚苯乙烯分子量標準的以道耳吞表現之重量平均分子量。

³ 起始材料為在實施例 8 中製備的寡聚型聚碳酸酯。

⁴ 起始材料為在實施例 9 中製備的押出聚碳酸酯。

⁵ 起始材料為在實施例 9 中製備的其中額外加入觸媒的押出聚碳酸酯。

⁶ 起始材料為在實施例 8 中製備的相同寡聚型聚碳酸酯。

(35)

實施例 6-8 與比較例 8 闡明本發明方法的重要優點。當依據本發明方法而使用酯取代的碳酸二芳酯 BMSC，觀察到有非常高含量的共單體加入產物聚碳酸酯中（實施例 6：90.3%，實施例 7：94%，實施例 8：95.2%）。儘管間苯二酚有高揮發性，仍可達成在產物聚碳酸酯加入高含量的共單體。實施例 6-8 之結果與比較例 8（CE-8）結果顯示尖銳對比，在比較例 8 中許多最初注入的間苯二酚共單體在其可反應且加入產物聚碳酸酯中之前，即隨著副產物酚逸出反應混合物。如此，當使用碳酸二苯酯（DPC）而代替酯取代的碳酸二芳酯如 BMSC，僅 65.4 百分比之最初注入的間苯二酚加入產物聚碳酸酯中。

實施例 13-18 與比較例 9 及 10 形成聚碳酸酯（BPA-氫醌）

於製備內含源自 BPA 及氫醌（HQ）結構單元的聚碳酸酯時，使用以下通用實驗步驟。在如在通用實驗方法一節作鈍化且裝設的玻璃反應器之中，進行熔融聚合反應。在室溫下將各的反應物，BMSC、BPA 與 HQ 注入反應器。然後將反應器抽氣且灌入氮氣三次。在表 4 中所予的莫耳比，係表現為每莫耳合併的 BPA 與 HQ 中之 BMSC 莫耳數。針對實施例，進行聚合反應中使用了 1.5 莫耳的碳酸二（柳酸甲酯）酯（BMSC）、1.3 莫耳的雙酚 A（BPA）、及 0.17 莫耳的氫醌（HQ），則每莫耳合併的 BPA 與 HQ 中之 BMSC 莫耳比將為（1.5 莫耳 BMSC）/（1.3 莫耳

(36)

BPA + 0.17 莫耳 HQ) , 或 1.02 莫耳 BMSC/每莫耳 "合併的" BPA 與 HQ。在實施例 13-18 中, BMSC 對合併 BPA 與 HQ 之莫耳比範圍分佈在 1.017-1.038 莫耳的 BMSC/每莫耳的合併 BPA 與 HQ。注入反應器中各反應物合併的重量, 將可充分製作約 100 至約 200 克 (g) 的產物聚碳酸酯。加入反應器中的內含鹼金屬離子的觸媒成分呈 0 : 005 莫耳 EDTAMgNa₂ 在水中之溶液, 其用量所對應的濃度為 1×10^{-6} 莫耳 EDTAMgNa₂/每莫耳合併的 BPA 與 HQ。加入的四級磷化合物觸媒成分呈 40 重量百分比的 TBPA 在水中之溶液, 其用量對應到 2.5×10^{-4} 莫耳的 TBPA/每莫耳合併的 BPA 與 HQ。在如下各階段中進行熔融聚合反應: 階段 (1) 將各反應物熔融, 且於一大氣壓下在氮氣下在約 180 至約 220°C 使其平衡, 階段 (2) 施用真空且自反應混合物中將柳酸甲酯蒸餾出, 階段 (3) 經由於高真空 (少於 1 陶爾) 之下在約 280 與約 300°C 之間的最終溫度範圍加熱而 "結束" 聚合反應。分子量是以道耳吞表示, 且由凝膠滲透層析法 (GPC) 測定相對於聚碳酸酯分子量標準。其中有大於約 40 百分比重覆單元源自 HQ 的組成物, 可充分溶解在氯仿中而允許經由 GPC 測量分子量, 不須在內含產物聚碳酸酯與氯仿的分析試樣中加入六氟異丙醇。由氣相色層分析法測定在產物聚碳酸酯中殘存的柳酸甲酯之含量。由 ¹H-NMR 測定加在產物聚碳酸酯中的氫醌共單體之百分比。

實施例 13-18 與比較例 9 及 10 的數據收集在如下表

(37)

4 中。該數據顯示，BPA 對最初注入反應器中氫醌的比例，會在聚碳酸酯組成物中忠實地再現。通常在聚碳酸酯中觀察到高含量的相對具揮發性的 HQ。製備的聚碳酸酯組成物中，約 10 與約 50 之莫耳百分比的所有重覆單元係源自 HQ。已發現當聚碳酸酯中所有重覆單元中大於約 50 莫耳百分比為源自 HQ 的重覆單元時，此類內含 BPA 與 HQ 的聚碳酸酯組成物為結晶型。此數據進一步顯示僅相對低含量的殘存柳酸甲酯，存在於產物聚碳酸酯中。可經由使用於實施例 13-18 中相同的通用方法，製備比較例 9 及 10 之聚碳酸酯，除了使用碳酸二苯酯（DPC）取代 BMSC。

(38)

表 4 製 備 BPA-氫 醌 聚 碳 酸 酯

實施例	%BPA %HQ ¹	DAC/ DHA ²	MW ³	Mn ³	Mw/Mn	Tg°C	%EC ⁴ (ppm)	MS ⁵	加入的 %%共單體
實施例 13	90:10	1.017	38000	15900	2.39	149	97	19	92%
實施例 14	80:20	1.028	29300	11800	2.48	144	>99	Nd ⁶	95%
實施例 15	80:20	1.030	23900	1020	2.34	142	>99	nd	95%
實施例 16	80:20	1.033	21100	9300	2.27	139	nd	nd	100%
實施例 17	60:40	1.035	19800	9000	2.20	133	>99	15	94%
實施例 18	50:50	1.038	20900	6900	3.03	136	nd	nd	nd
CE-9	80:20	1.100	16200	7200	2.11	nd	87	15 ⁷	100%
CE-10	80:20	1.030	20200	10100	2.00	nd	42	20 ⁷	100%

¹ 最初注入反應器中 BPA 與 HQ 之莫耳百分比。

² 碳酸二芳酯 (DAC) 對最初注入的所有二羟基芳香族化合物 (DHA) 的莫耳數比例。

³ 以道耳吞表現的相對於聚苯乙烯分子量標準之重量平均與數目平均分子量。

⁴ "%EC" 意指鏈末端未由羟基基團結束的產物聚合物之百分比。

⁵ "MS (ppm)" 意指存在於產物聚碳酸酯中殘存的柳酸甲酯 (MS) 副產物之含量，以每百萬份中的份數 (ppm) 表示。

⁶ "nd" 針對指定的聚碳酸酯無法測定其值。

⁷ 針對使用碳酸二苯酯代替 BMSC 而製備的比較例 9 與 10 (CE-9 及 CE-10)，於標題 "MS (ppm)" 之下顯現之值，係指存在於產物聚碳酸酯中殘存的酚副產物之含量，以每百萬份中的份數 (ppm) 表示。

(39)

實施例 19-26 聚碳酸酯三聚物（間苯二酚、氫醌、4,4'-雙酚、甲基氫醌、BPA）

使用在實施例中 13-18 記述的相同通用方法製備聚碳酸酯三聚物，其中包含的重覆單元係源自由下列各者所組成的類群中所選出的至少三種二羥基芳香族化合物：間苯二酚、氫醌、4,4'-雙酚、甲基氫醌、及雙酚 A。此組成物的製備條件及相關的物理數據收集於如下表 5 中。

表 5 製備聚碳酸酯三聚物

實施例	莫耳	莫耳%	莫耳%	莫耳%	莫耳%	Mw,Mn ⁴	Tg,Tm(°C)
	%R ¹	%HQ	BiP ²	MHQ ³	BPA		
實施例 19	20	20	0	60	0	nd ⁵	93,244
實施例 20	20	40	0	40	0	nd	97,265
實施例 21	0	33	0	33	34	25200,11200	125,無 Tm ⁶
實施例 22	0	60	0	10	30	nd	131,320
實施例 23	0	0	33	33	34	34500,15900	141,無 Tm
實施例 24	0	0	20	60	20	25200,11500	117,無 Tm
實施例 25	10	50	0	0	40	18400,7300	125,290
實施例 26	20	40	0	0	40	21300,9100	121,無 Tm

¹ "RW"意指間苯二酚。

² "BiP"意指 4,4'-雙酚。

³ "MHQ"意指甲基氫醌。

⁴ M_w 與 M_n 分別地代表產物三聚物相對於聚苯乙烯分子量標準的重量平均分子及數目平均分子量，且其值以道耳吞表示。

⁵ "nd"針對指定的聚碳酸酯三聚物無法測定其值。

⁶ 術語 "無 Tm"係用以指出聚碳酸酯三聚物為非結晶型的且因此具沒有熔點（Tm）。

(40)

此三聚物的數據，闡明本發明製備的內含源自至少三種不同之二羥基芳香族化合物的重覆單元之聚碳酸酯的一般應用。此數據顯示本方法可用以製備結晶型（實施例 19、20、22、及 25）與非結晶型（實施例 21，23，及 26）的聚碳酸酯三聚物。此聚碳酸酯三聚物具有高水準的末端加帽與非常低的弗瑞士產物含量。

經特別參照其較佳的具體實施例，已詳細敘述本發明，但其將由那些熟悉此技藝的專業人士瞭解，在本發明的精神與範圍之中可進行變化與改良。

伍、中文發明摘要

發明之名稱：製備聚碳酸酯的方法

內含低含量或無法偵測含量的弗瑞士 (Fries) 重排產物且內含源自間苯二酚、氫醌、甲基氫醌、雙酚 A、及 4,4'-雙酚中的一或更多項之重覆單元的聚碳酸酯，已可經由將一或更多的上述的二羥基芳香族化合物與酯取代的碳酸二芳酯如碳酸二 (柳酸甲酯) 酯作熔融反應而製備。當合併下列兩項之結果，將可在聚碳酸酯之產物中發現低含量的，或在許多實例無法偵測含量之弗瑞士重排產物：(1) 會抑制弗瑞士反應的高度有效觸媒系統，與 (2) 使用相對於針對使用碳酸二苯酯類似的聚合反應所需要溫度的較低熔融聚合溫度。

陸、英文發明摘要

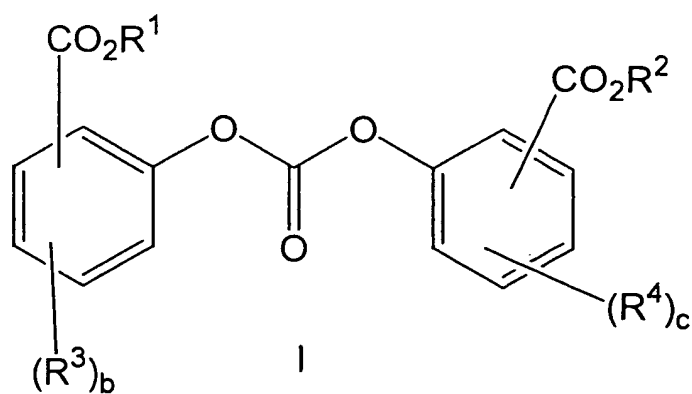
發明之名稱：Method of polycarbonate preparation

Polycarbonates containing low or undetectable levels of Fries rearrangement products and comprising repeat units derived from one or more of resorcinol, hydroquinone, methylhydroquinone, bisphenol A, and 4,4'-biphenol have been prepared by the melt reaction of one or more of the aforementioned dihydroxy aromatic compounds with an ester-substituted diaryl carbonate such as bis-methyl salicyl carbonate. Low, or in many instances undetectable, levels of Fries rearrangement products are found in the product polycarbonates obtained as the combined result of a highly effective catalyst system which suppresses the Fries reaction and the use of lower melt polymerization temperatures relative to temperatures required for the analogous polymerization reactions using diphenyl carbonate.

- 柒、(一)、本案指定代表圖為：第____圖
 (二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

- 捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

公告本

發明專利說明書

842687
97.7.31
年 月 日修正替換頁

民國97年7月 修正

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92135845

※申請日期：92年12月17日

※IPC分類：(08 G 64/00 (2006.01))

壹、發明名稱：

(中) 製備聚碳酸酯的方法

(英) Method of polycarbonate preparation

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 薩比克創新塑膠有限公司

(英) SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP BV

代表人：(中) 1. 凱薩琳 克萊漢

(英) 1. CLAPHAM, KATHERINE

地 址：(中) 荷蘭貝亨奧普佐姆塑膠巷一號

(英) Plasticslaan 1, 4612 PX Bergen op Zoom, The Netherlands

國籍：(中英) 荷蘭 NETHERLANDS

參、發明人：(共 9 人)

1. 姓 名：(中) 派崔克 麥克勞斯基

(英) MCCLOSKEY, PATRICK JOSEPH

地 址：(中) 美國紐約州瓦特維利特麥道布克路十號

(英) 10 Meadowbrook Road, Watervliet, NY 12189 U.S.A.

2. 姓 名：(中) 詹 普魯恩 藍斯

(英) LENS, JAN-PLEUN

地 址：(中) 荷蘭布列達卡那瑞斯街十二號

(英) Kanariestraat 12, 4815 ED Breda, the Netherlands

3. 姓 名：(中) 詹姆士 席拉

(英) CELLA, JAMES ANTHONY

地 址：(中) 美國紐約州克里夫頓公園萊斯巷三〇號

(英) 30 Lace Lane, Clifton Park, NY 12065, U.S.A.

4. 姓 名：(中) 珍 肯帕斯

(英) KAMPS, JAN HENK

地 址：(中) 荷蘭卑爾根奧松姆卡茲班七十六號

(英) Kaatsbaan 76, 4611 JX Bergen op Zoom, the Netherlands

5. 姓名：(中) 卡斯林 洛里
(英) LONGLEY, KATHRYN LYNN
地址：(中) 美國紐約州沙拉托加泉特洛丁罕路三十九號
(英) 39 Trottingham Road, Saratoga Springs, NY 12866, U. S. A.

6. 姓名：(中) 納拿洋 萊米
(英) RAMESH, NARAYAN
地址：(中) 美國印第安那州艾凡士維凱利度歐五四三四號
(英) 5434 Calle De Oro, Evansville, IN 47712, USA

7. 姓名：(中) 華倫 雷利
(英) REILLY, WARREN WILLIAM
地址：(中) 美國紐約州諾斯維二一五六號信箱R D 2
(英) RD 2, Box 2156, Northville, NY 12134, U. S. A.

8. 姓名：(中) 保羅 小史密傑奇
(英) SMIGELSKI, JR., PAUL MICHAEL
地址：(中) 美國紐約州斯克內塔第赤普斯多路二一〇四號
(英) 2104 Chepstow Road, Schenectady, NY 12303, U. S. A.

9. 姓名：(中) 瑪可 威斯努戴爾
(英) WISNUDEL, MARC BRIAN
地址：(中) 美國紐約州克里夫頓公園艾米堤波因特廣場四號
(英) 4 Amity Pointe Court, Clifton Park, NY 12065, U.S.A.

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2002/12/23 ; 10/326,933 ☒ 有主張優先權

(英) Kaatsbaan 76, 4611 JX Bergen op Zoom, the Netherlands

5. 姓名：(中) 卡斯林 洛里
(英) LONGLEY, KATHRYN LYNN
地址：(中) 美國紐約州沙拉托加泉特洛丁罕路三十九號
(英) 39 Trottingham Road, Saratoga Springs, NY 12866, U. S. A.

6. 姓名：(中) 納拿洋 萊米
(英) RAMESH, NARAYAN
地址：(中) 美國印第安那州艾凡士維凱利度歐五四三四號
(英) 5434 Calle De Oro, Evansville, IN 47712, USA

7. 姓名：(中) 華倫 雷利
(英) REILLY, WARREN WILLIAM
地址：(中) 美國紐約州諾斯維二一五六號信箱R D 2
(英) RD 2, Box 2156, Northville, NY 12134, U. S. A.

8. 姓名：(中) 保羅 小史密傑奇
(英) SMIGELSKI, JR., PAUL MICHAEL
地址：(中) 美國紐約州斯克內塔第赤普斯多路二一〇四號
(英) 2104 Chepstow Road, Schenectady, NY 12303, U. S. A.

9. 姓名：(中) 瑪可 威斯努戴爾
(英) WISNUDEL, MARC BRIAN
地址：(中) 美國紐約州克里夫頓公園艾米堤波因特廣場四號
(英) 4 Amity Pointe Court, Clifton Park, NY 12065, U.S.A.

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2002/12/23 ; 10/326,933 ☒ 有主張優先權

99年8月18日(電)止替換頁

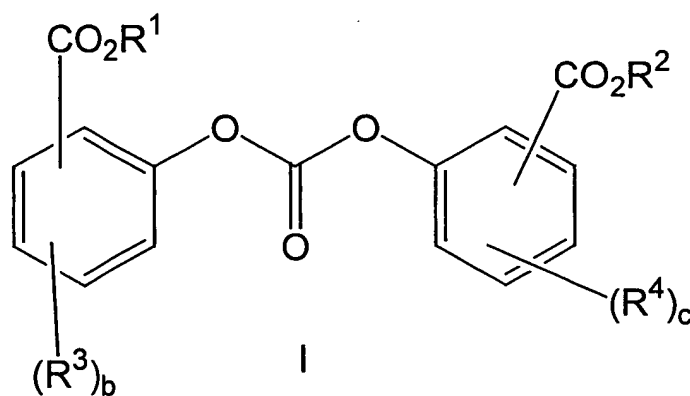
拾、申請專利範圍

附件 3A： 第 92135845 號 專利 申請 案

中文 申請 專利 範圍 替換 本

民國 99 年 8 月 18 日 修正

1. 一種製備聚碳酸酯之方法，其包含將內含下到各項的混合物加熱：觸媒、至少一種帶有結構 I 的碳酸二芳酯



其中 R^1 與 R^2 獨立為 C_1 - C_{20} 烷基基團、 C_4 - C_{20} 環烷基基團、或 C_4 - C_{20} 芳香族基團，

R^3 與 R^4 在各案例中獨立為鹵原子、氰基基團、硝基基團、 C_1 - C_{20} 烷基基團、 C_4 - C_{20} 環烷基基團、 C_4 - C_{20} 芳香族基團、 C_1 - C_{20} 烷氧基基團、 C_4 - C_{20} 環烷氧基基團、 C_4 - C_{20} 芳氧基基團、 C_1 - C_{20} 烷基硫基團、 C_4 - C_{20} 環烷基硫基團、 C_4 - C_{20} 芳基硫基團、 C_1 - C_{20} 烷基亞磺基基團、 C_4 - C_{20} 環烷基亞磺基基團、 C_4 - C_{20} 芳基亞磺基基團、 C_1 - C_{20} 烷基磺基基團、 C_4 - C_{20} 環烷基磺基基團、 C_4 - C_{20} 芳基磺基基團、 C_1 - C_{20} 烷氧基羰基基團、 C_4 - C_{20} 環烷氧

99年8月18日(原)止替換頁

基羰基基團、 C_4-C_{20} 芳氧基羰基基團、 C_2-C_{60} 烷胺基基團、 C_6-C_{60} 環烷胺基基團、 C_5-C_{60} 芳基胺基基團、 C_1-C_{40} 烷胺基羰基基團、 C_4-C_{40} 環烷胺基羰基基團、 C_4-C_{40} 芳基胺基羰基基團、或 C_1-C_{20} 醯基胺基基團，且 b 與 c 獨立為整數 0-4；

及至少一種由下列各者所組成的類群中所選出的二羥基芳香族化合物：間苯二酚、甲基間苯二酚、氫醌、甲基氫醌，該觸媒中至少包含一種鹼土離子或鹼金屬離子的來源，與至少一種四級銨化合物、四級磷化合物，或其混合物，該鹼土離子或鹼金屬離子的來源所佔含量係使得介於約 1×10^{-5} 與約 1×10^{-8} 莫耳之間的鹼土金屬離子或鹼金屬離子存在混合物中，以使用的每莫耳二羥基芳香族化合物計，該四級銨化合物、四級磷化合物、或其混合物所佔含量在介於約 2.5×10^{-3} 與約 1×10^{-6} 莫耳之間，以所使用每莫耳的二羥基芳香族化合物計，從而提供一種產物聚碳酸酯，該產物聚碳酸酯中內含的重覆單元係源自由間苯二酚、甲基間苯二酚、氫醌、甲基氫醌所組成類群中至少一者。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該產物聚碳酸酯包含源自間苯二酚的重覆單元。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該產物聚碳酸酯包含源自甲基間苯二酚的重覆單元。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該產物聚碳酸酯包含源自氫醌的重覆單元。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該產物聚碳酸酯包含源自甲基氫醌的重覆單元。

99年8月18日 修正替換頁

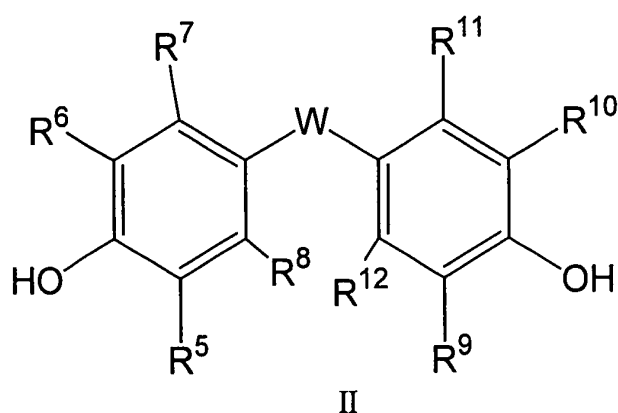
酸酯包含源自甲基氫醌的重覆單元。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該產物聚碳酸酯包含源自間苯二酚與氫醌的重覆單元。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該產物聚碳酸酯包含源自間苯二酚、氫醌、甲基氫醌的重覆單元。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該產物聚碳酸酯包含源自氫醌與甲基氫醌的重覆單元。

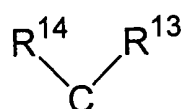
9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該產物聚碳酸酯另外包含的重覆單元係源自至少一種由下列各者所組成的類群中所選出的二羟基芳香族化合物：具有結構 II 的雙酚



其中 R^5 - R^{12} 獨立為氫原子、鹵原子、硝基基團、氰基基團、 C_1 - C_{20} 烷基基團、 C_4 - C_{20} 環烷基基團、或 C_6 - C_{20} 芳基基團，

W 為一鍵結、氧原子、硫原子、 SO_2 基團、 C_6 - C_{20} 芳香族基團、 C_6 - C_{20} 環脂肪族基團、或如下基團

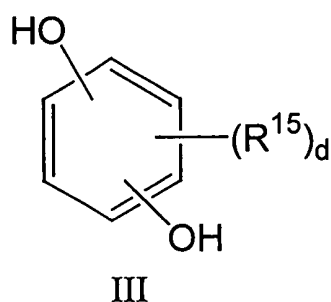
99年8月18日修(更)正替換頁



其中 R^{13} 與 R^{14} 獨立為氫原子、 C_1 - C_{20} 烷基基團、 C_4 - C_{20} 環烷基基團、或 C_4 - C_{20} 芳基基團、或

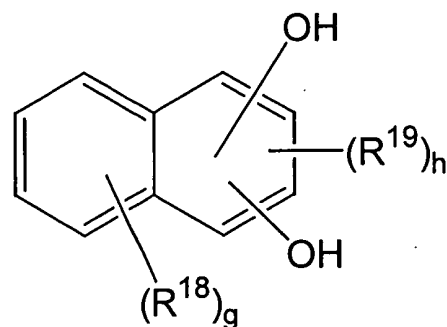
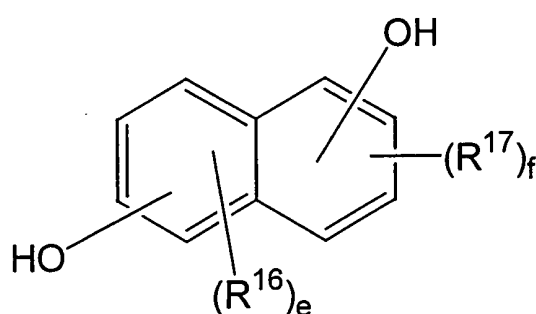
R^{13} 與 R^{14} 共同形成 C_4 - C_{20} 環脂肪族環，其視需要而經取代以一或更多 C_1 - C_{20} 烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_5 - C_{21} 芳烷基、 C_5 - C_{20} 環烷基基團、或其組合；

具有結構 III 的二羟基苯



其中 R^{15} 在各案例中獨立為鹵原子、硝基基團、氰基基團、 C_2 - C_{20} 烷基基團、 C_4 - C_{20} 環烷基基團、或 C_4 - C_{20} 芳基基團，且 d 為 1 至 4 之整數；及

具有結構 IV 與 V 的二羟基萘



29年8月18日(便)正替換頁

其中 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 及 R^{19} 在各案例中獨立為鹵原子、硝基基團、氰基基團、 C_1 - C_{20} 烷基基團、 C_4 - C_{20} 環烷基基團、或 C_4 - C_{20} 芳基基團，且 e 與 f 為 0 至 3 之整數， g 為 0 至 4 之整數，且 h 為 0 至 2 之整數。

10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中雙酚 II 係選自由下列各者所組成的類群：2,2-雙（4-羥基苯基）丙烷（雙酚-A）；雙（4-羥基-3-甲基苯基）環己烷；2,2-雙（4-羥基-3-甲基苯基）丙烷；雙（4-羥基苯基）甲烷；1,1-雙（4-羥基苯基）乙烷；2,2-雙（4-羥基苯基）丁烷；2,2-雙（4-羥基苯基）辛烷；2,2-雙（3-第三丁基-4-羥基-苯基）丙烷；1,1-雙（3-第二丁基-4-羥基苯基）丙烷；2,2-雙（4-羥基-3-溴苯基）丙烷；1,1-雙（4-羥基苯基）環戊烷；1,1-雙（4-羥基苯基）環己烷；及 4,4'-二羥基二苯基醚。

11. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中具有結構 II 的二羥基芳香族化合物係選自由下列各者所組成的類群：雙酚 A 與 4,4'-雙酚。

12. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該具有結構 III 的二羥基苯係選自由下列各者所組成的類群：5-苯基間苯二酚、5-丁基間苯二酚、4-己基間苯二酚、5-己基間苯二酚、乙基氫醌、丁基氫醌、及苯基氫醌。

13. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該聚碳酸酯包含源自氫醌與雙酚 A 的重覆單元。

14. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該聚碳酸

99年8月8日修(更)正替換頁

酯包含源自間苯二酚與雙酚 A 的重覆單元。

15. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該聚碳酸酯包含源自甲基氫醌與雙酚 A 的重覆單元。

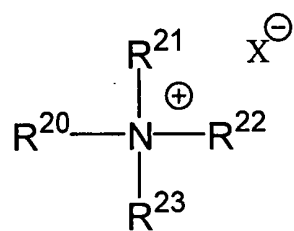
16. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該聚碳酸酯包含源自甲基間苯二酚與雙酚 A 的重覆單元。

17. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該聚碳酸酯包含源自間苯二酚、氫醌及雙酚 A 的重覆單元。

18. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該聚碳酸酯包含源自間苯二酚、氫醌、甲基氫醌及雙酚 A 的重覆單元。

19. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該聚碳酸酯包含源自 4,4'-雙酚的重覆單元。

20. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該四級銨化合物包含結構 VI



VI

其中 $\text{R}^{20}-\text{R}^{23}$ 獨立為 C_1-C_{20} 烷基基團、 C_4-C_{20} 環烷基基團、或 C_4-C_{20} 芳基基團，且 X^- 為有機或無機陰離子。

21. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其中 $\text{R}^{20}-\text{R}^{23}$ 獨立為 C_1-C_5 烷基。

22. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中 $\text{R}^{20}-\text{R}^{23}$ 係

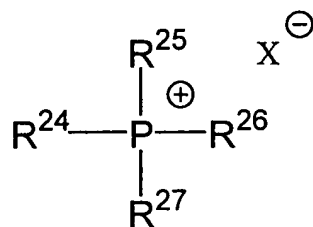
19年8月18日修(更)正替換頁

各自為甲基基團。

23. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其中該陰離子係選自由下列各者所組成的類群：氫氧根、鹵離子、羧酸根、磺酸根、硫酸根、碳酸根、及碳酸氫根。

24. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該四級銨化合物為四甲基氫氧化銨。

25. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該磷化合物包含結構 VII



VII

其中 $\text{R}^{24}-\text{R}^{27}$ 獨立為 C_1-C_{20} 烷基基團、 C_4-C_{20} 環烷基基團、或 C_4-C_{20} 芳基基團，且 X^- 為有機或無機陰離子。

26. 如申請專利範圍第 25 項之方法，其中 $\text{R}^{24}-\text{R}^{27}$ 獨立為 C_1-C_5 烷基。

27. 如申請專利範圍第 26 項之方法，其中 $\text{R}^{24}-\text{R}^{27}$ 係各自為甲基基團。

28. 如申請專利範圍第 25 項之方法，其中該陰離子係選自由下列各者所組成的類群：氫氧根、鹵離子、羧酸根、磺酸根、硫酸根、碳酸根、及碳酸氫根。

29. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該四級磷化合物為四丁基乙酸磷。

99年8月18日修(更)正替換

30. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該鹼土或鹼金屬離子的來源為鹼金屬氫氧化物、鹼土金屬氫氧化物、或其混合物。

31. 如申請專利範圍第 30 項之方法，其中該鹼金屬氫氧化物為氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、或其混合物。

32. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該鹼土或鹼金屬離子的來源為 EDTA 的鹽。

33. 如申請專利範圍第 32 項之方法，其中該 EDTA 的鹽為 EDTA 鎂二鈉鹽。

34. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該混合物係加熱至介於約 100°C 與約 340°C 之間的溫度範圍。

35. 如申請專利範圍第 34 項之方法，其中該混合物係加熱至介於約 100°C 與約 280°C 之間的溫度範圍。

36. 如申請專利範圍第 35 項之方法，其中該混合物係加熱至介於約 140°C 與約 240°C 之間的溫度範圍。

37. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在低於常壓下將該混合物加熱。

38. 如申請專利範圍第 37 項之方法，其中該壓力範圍在介於約 0.00001 與約 0.9 大氣壓之間。

39. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在常壓或高於常壓下將該混合物加熱。

40. 如申請專利範圍第 39 項之方法，其中壓力範圍在介於約 1 與約 2 大氣壓之間。

89年8月8日(修更)正替換頁

41. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該結構式 I 的碳酸二芳酯為碳酸二（柳酸甲酯）酯，且該產物聚碳酸酯包含甲基柳基末端基團。

42. 如申請專利範圍第 1 項製備聚碳酸酯之方法，該混合物中另外至少包含一種外源單官能酚。

43. 如申請專利範圍第 42 項之方法，其中該聚碳酸酯包含源自該外源單官能酚的末端基團。

44. 如申請專利範圍第 43 項之方法，其中該外源單官能酚係選自由下列各者所組成的類群：2,6-二甲苯酚，對-第三丁基酚、對-甲酚、卡丹酚（支鏈為十五個碳含不飽和雙鍵的酚類，cardanol）、對-茴香基酚、對-壬基酚、對-十八烷基酚，1-萘酚、及 2-萘酚。

45. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該二羟基芳香族化合物含有每百萬份中少於 1.0 份的各個鈉離子、鐵及氯化物。

46. 如申請專利範圍第 45 項之方法，其中該聚碳酸酯含有每百萬份中少於 1.0 份的各個鈉離子、鐵及氯化物。

47. 如申請專利範圍第 46 項之方法，其中該產物聚碳酸酯包含每百萬份中少於 100 份的酯經取代酚副產物。

48. 一種製備內含源自間苯二酚與雙酚 A 的重覆單元之聚碳酸酯之方法，該方法中包含加熱間苯二酚與雙酚 A 之混合物，內含約 0.8 至約 1.10 莫耳的碳酸二（柳酸甲酯）酯/每莫耳合併的雙酚 A 與間苯二酚，其溫度範圍在

99年8月18日(更)止替換頁

介於約 140°C 與約 240°C 之間，且壓力範圍在介於約 0.01mmHg 與約 760mmHg 之間，所用的觸媒包含氫氧化鈉與四級銨化合物或四級磷化合物，該氫氧化鈉所佔含量範圍在介於約 1×10^{-5} 與約 1×10^{-8} 莫耳之間的氫氧化鈉/每莫耳合併的雙酚 A 與間苯二酚，該四級銨化合物或四級磷化合物所佔含量在介於約 2.5×10^{-3} 與約 2.5×10^{-6} 莫耳之間的四級銨化合物或四級磷/每莫耳合併的雙酚 A 與間苯二酚。

49. 如申請專利範圍第 48 項之方法，其中四級銨化合物為四甲基氫氧化銨。

50. 如申請專利範圍第 49 項之方法，其中四級磷化合物為四丁基乙酸磷。

51. 一種製備內含源自間苯二酚、氫醌及雙酚 A 的重覆單元的聚碳酸酯三聚物之方法，該方法中包含加熱間苯二酚、氫醌及雙酚之混合物，內含約 0.8 至約 1.10 莫耳的碳酸二（柳酸甲酯）酯/每莫耳合併的雙酚 A、氫醌、與間苯二酚，其溫度範圍在介於約 140°C 與約 240°C 之間，且壓力範圍在介於約 0.01mmHg 與約 760mmHg 之間，所用的觸媒包含氫氧化鈉與四級銨化合物或四級磷化合物，該氫氧化鈉所佔含量範圍在介於約 1×10^{-5} 與約 1×10^{-8} 莫耳之間的氫氧化鈉/每莫耳合併的雙酚 A、氫醌、與間苯二酚，該四級銨化合物或四級磷化合物所佔含量在介於約 2.5×10^{-3} 與約 2.5×10^{-6} 之間莫耳的四級銨化合物或四級磷/每莫耳合併的雙酚 A、氫醌、與間苯二酚。