公告本

申請日期	90 年 6 月 26 日
案號	90115352
類別	C08G 64/30

（以上各欄由本局填註）

A4
C4

574256

發明 新型 專利說明書

一、發明 新型 名稱	中文	作為聚合催化劑而含有至少一銫等價物之硫酸混合型二鹼金屬鹽
	英文	Mixed dialkali metal salts of sulfuric acid containing at least one cesium equivalent as polymerization catalysts
二、發明 創作 人	姓名	(1) 派崔克・麥克勞斯基 McCloskey, Patrick Joseph (2) 保羅・小史密傑奇 Smigelski, Jr., Paul Michael (3) 蒂牡棣・柏內爾 Burnell, Timothy Brydon
	國籍	(1) 美國 (2) 美國 (3) 美國
	住、居所	(1) 美國紐約州瓦特維利特麥道布克路十號 10 Meadowbrook Road, Watervliet, NY 12189 U.S.A. (2) 美國紐約州斯克奈塔第布迪克街九六六號第三公寓 966 Burdeck Street Apartment 3, Schenectady, NY 12306, USA (3) 美國紐約州斯克奈塔第雷辛琳路八路 8 Reisling Road, Schenectady, NY 12309, USA
三、申請人	姓名（名稱）	(1) 通用電機股份有限公司 General Electric Company
	國籍	(1) 美國
	住、居所（事務所）	(1) 美國紐約州・斯克奈塔第河濱路一號 1 River Road, Schenectady, N.Y. 12345, USA
	代表人姓名	(1) 雷・柴斯金 Chaskin, Jay L.

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

574256

申請日期	90 年 6 月 26 日
案號	90115352
類別	

A4
C4

（以上各欄由本局填註）

發明 新型 專利說明書

一、發明 新型 名稱	中文	
	英文	
二、發明 創作人	姓名	⑷ 亞伯特・尼索里 Nisoli, Alberto
	國籍	⑷ 義大利
	住、居所	⑷ 美國紐約州尼斯卡猶納凡安特渥普路一三六五號 1365 VanAntwerp Road, Apt. E-4, Niskayuna, NY 12309, U.S.A.
三、申請人	姓名（名稱）	
	國籍	
	住、居所（事務所）	
	代表人姓名	

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

574256

（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
美國	2000 年　7 月　6 日	09/612,652	☑有主張優先權

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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（1）

發明之範圍

本發明關於有用於熔融聚合之催化劑系統中含有至少一鉍等價物之硫酸混合型二鹼金屬鹽。本發明還關於用本發明催化劑系統製造之聚碳酸酯，以及由這些聚碳酸酯製造之物件。

發明之背景

傳統工廠藉著將二氫合成物(例如雙酚-A)之水溶液與含羰醯鹵化物(例如，光氣)之有機溶劑(例如，二氯甲烷)混合在一起合成聚碳酸酯。藉著混合不互溶的有機及水相，二氫合成物與羰醯鹵化物在相界面處反應。一般而言，相轉移觸媒，例如三級胺，係添加至水相以增強此反應。此合成方法係眾所皆知的製備聚碳酸酯用的「界面」合成法。

該製造聚碳酸酯用之界面法有數個固有的缺點。首先有一個缺點在於操作一個需要光氣作爲反應物之方法，由於顯而見的安全問題故。其次有一個缺點在於操作一個需要使用大量有機溶劑之方法，因爲必須採取昂貴的預防措施以防止任何負向的環境衝擊。第三，該界面方法需要較大量的設備及投資成本。第四，由界面方法製造之聚碳酸酯傾向具有不一致的色彩，較高的顆粒度，及較高的氯含量，可能會造成腐蝕。

有些新的工業用聚碳酸酯工廠藉著脫酯反應合成聚碳酸酯，藉以碳酸之二酯(例如，二苯基碳酸)與二氫合成物(例如，雙酚-A)縮合。此反應不用溶劑進行，而且藉著在減

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（２）

壓及高溫之下混合反應物同時藉該反應蒸餾產生的苯酚而完成。此合成技術通常意指「熔融」技術。該溶融技術係優於界面技術因爲其不需使用光氣，其不需要溶劑，而且其使用較少的設備。再者，由該熔融方法製造的聚碳酸酯不含反應物之氯污染物，具有較小的顆粒度，而且具有更一致的色彩。因此極值得將該熔融技術使用於工業製造方法中。

藉著熔融聚合法製造聚碳酸酯時，鹼金屬氫氧化物，尤其是氫氧化鈉，係用作聚合催化劑。然而鹵金屬氫氧化物係有用的聚合催化劑，其也會引起副反應造成分支型副反應產物。這會造成聚碳酸酯熔融行爲的變化，其導致加工困難度。

因此，發展一種催化劑系統其能引發熔融聚合同時將不想要的反應副產物，例如分支型副反應產物，降至最少係理想的。

發明總結

本發明關於一種藉著熔融法製造聚碳酸酯的方法，其包含使二酚及二芳基碳酸在含催化有效用量之含有至少一銫等價物之硫酸混合型二鹼金屬鹽之催化劑系統存在下反應。

發明之詳細敘述

本發明藉著參照以下的發明較佳具體例之詳細說明及

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 3 ）

包含於彼內之實施例可能更容易了解。

在本內容之組成及方法係揭示並說明之前，要了解本發明並未受限於指定的合成法或特定的配方，當然，如此可加以變化。還要了解在此使用的術語係僅用於說明特定具體例之目的而非企圖加以限制。

在以下的標準當中，將參照許多定義如以下意義之詞彙：

單數形「a」、「an」及「the」包括複數語詞除非內文清楚地指出者除外。

「任意的」或「任意地」意指大抵上說明的事件或狀況可能會也可能不會發生，而說明包括事件發生實例及未發生的實例。

如在此使用的，「熔融聚碳酸酯」該詞意指藉由碳酸二酯與二羥基合成物脫酯化製造的聚碳酸酯。

「BPA」在此定義爲雙酚 A 或2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷。

用於此「催化劑系統」意指在熔融法中催化二羥酚及碳酸二酯之脫酯之催化劑或諸催化劑。

用於此「二酚」及「二羥酚」該詞係同意的。

「混合型二鹼金屬鹽」該詞在此定義爲含兩種不同鹼金屬等價物之鹽類。

「有效催化量」意指催化劑具有催化性能之用量。

用於此「銫鹽」意指含至少一銫等價物之硫酸二鹼金屬鹽。

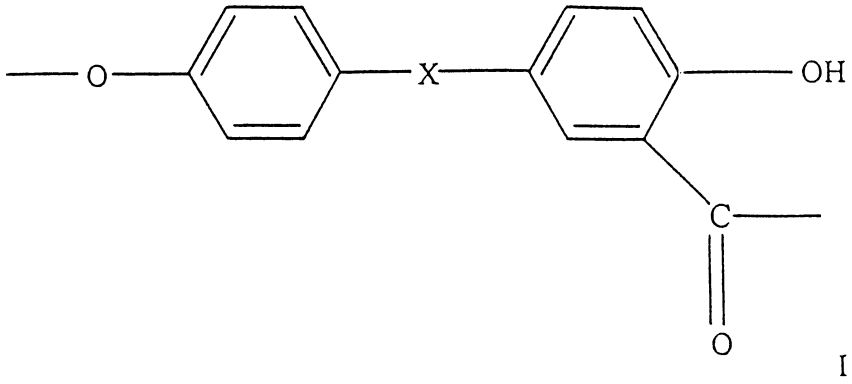
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 4 ）

在本發明中，意外地發現一種含有至少一銫等價物之硫酸混合型二鹼金屬鹽之催化劑系統會降低副反應產物，其包括「傅利斯」產物及其他分支型副反應產物。這些產物的降低提供增加延展性的優點，而且防止流變性質的降低其在不想要的副反應產物，例如傅利斯產物，出現時發生。更意外地發現一組指定的條件如本發明中說明該催化劑系統比鹼金屬氫氧化物，例如氫氧化鈉，產生更少的傅利斯。

更明確地說，本發明提供一種藉由熔融法製造聚碳酸酯用之催化劑系統，其中該聚碳酸酯具有降低含量之不想要的分支型副反應產物，尤其是傅利斯產物。理想上具有少於1000 ppm之傅利斯產物，更佳者少於900 ppm，更佳者少於500 ppm，又更佳者少於200 ppm。

藉由該熔融法製造之聚碳酸酯通常具有較高於藉由界面法製造之碳碳酸的傅利斯含量。用於此「Fries」或「fries」該詞意指具有以下化學式(I)之聚碳酸酯重覆單元：

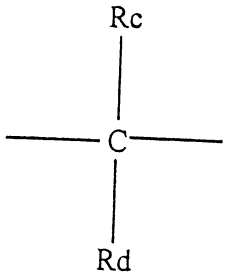


I

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 5 ）

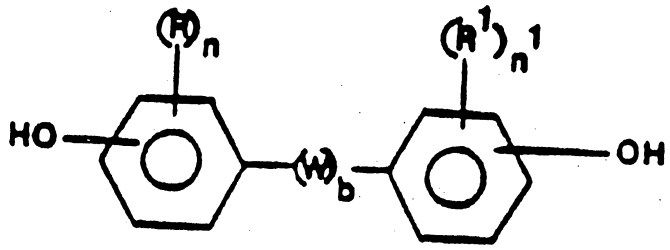
其中 X 變數代表



變數 R_c 及 R_d 各別代表氫原子或一價烴基且可能形成環狀結構。變數 R_c 係二價羥基。

極理想的是聚碳酸酯產物中具有低的傅利斯含量，因爲傅利斯會降低聚碳酸酯之性能特徵，例如延展性。更高的傅利斯含量造成較低的延展性。藉著該熔融法製造聚碳酸酯將造成傅利斯產物之形成。

本發明關於熔融聚合系統中的熔融聚合催化劑，其中二羥酚及碳酸之二酯係反應。二羥酚其係有用於製造本發明之聚碳酸酯可以由通式表示



其中：

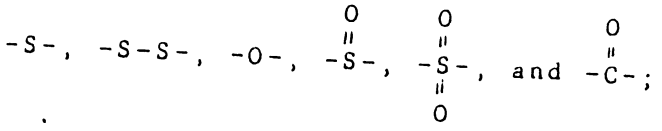
R 係單獨選自鹵素、一價烴及一價烴氧基；

R^1 係單獨選自鹵素、一價烴及一價烴氧基；

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（６）

W係選自二價烴基，



n及n^1係單獨選自數值從0自至4包括在內之整數；而b任意爲0或1。

由R及R^1代表的一價烴基包括烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烷芳基。較佳的烷基係那些含1至大約12個碳原子者。較佳的環烷基係那些含4至大約8個環碳原子者。較佳的芳基係那些含6至12個環碳原子者，亦即，苯基、奈基及二苯基。較佳的烷芳基及芳烷基係那些含7至大約14個碳原子者。

由R及R^1代表較佳的鹵基係氯及溴。

由W代表之二價烴基包括烯基、亞烷基、環烯基及環亞烷基。較佳的稀基係那些含2至大約30個碳原子者。較佳的亞烷基係那些含1至大約30個碳原子者。較佳的環烯基及環亞烷基係那些含6至大約16個環碳原子者。

由R及R^1代表的一價烴氧基可能由化學式$-OR^2$代表，其中R^2係經上文說明類型之一價烴基。較佳的一價烴氧基係烷氧基及芳氧基。

適當的二羥酚包括，但不限於，BPA；2,2-雙(3,5-二溴-4-羥苯基)丙烷；2,2-雙(3,5-二甲基-4-羥苯基)丙烷；1,1-雙(4-羥苯基)環己烷；1,1-雙(3,5-二甲基-4-羥苯基)環己烷；1,1-雙(4-羥苯基)癸烷；1,1-雙(4-羥苯基)丙烷；1,1-雙(4-羥

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 7 ）

苯基)環癸烷；1,1-雙(3,5-二甲基-4-羥苯基)環十二烷；4,4-二羥苯基醚；4,4-硫代二酚；4,4-二羥基-3,3-二氯二苯基醚；4,4-二羥基-2,5-二羥二苯基醚；BPI；1,1-雙(4-羥苯基)-1-苯基乙烷；1,1-雙(3-甲基-4-羥苯基)-1-苯基乙烷及彼之混合物。有一個具體例中，在聚碳酸酯內之二羥酚殘餘物包含100莫耳%自 BPA 衍化之殘餘物。

任意地，可以使用多官能基合成物。適用於分支型聚碳酸聚合的多官能基合成物包括，但不限於，

1,1,1-三(4-羥苯基)乙烷，

4-[4-[1,1-雙(4-羥苯基)-乙基]-二甲基苯甲基]，

苯偏三酸酐，

苯偏三酸，或其酸氯衍生物。

至於碳酸之二酯，不同的合成物可以使用，其包括，但不限於碳酸二芳酯合成物，碳酸二烷酯合成物及碳酸二烷芳酯合成物。適合的碳酸二酯包括，但不限於，碳酸二苯酯；碳酸雙(4-叔丁苯)酯；碳酸雙(2,4-二氯苯)酯；碳酸雙(2,4,6-三氯苯)酯；碳酸雙(2-氰基苯)酯；碳酸雙(鄰-硝基苯)酯；碳酸二甲苯酯；碳酸間-鄰苯二酯；碳酸二奈酯；碳酸雙(二苯)酯；碳酸二乙酯；碳酸二甲酯；碳酸二丁酯；碳酸二環己酯；及其混合物。在這些當中，碳酸二苯酯係較佳者。如果這些當中有使用兩種或更多，較佳者其中之一係碳酸二苯酯。

本發明的方法中，封端劑可以任意使用。適合的封端劑包括一價芳香族羥基合成物、一價芳香族羥基合成物之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（８）

鹵甲酸衍生物、一價羧酸、一價羧酸之鹵化物衍生物，以及其混合物。

適合的封端劑包括，但不限於苯酚、對-叔丁基酚；對-異苯丙基酚；碳酸對-異苯丙酯；十一碳酸、十二碳酸、十八碳酸；氯甲酸苯酯、氯甲酸叔丁基苯酯、氯甲酸對-異苯丙酯、氯甲酸、氯甲酸壬基苯酯或其混合物。

如果有的話，對於每1莫耳之二羥基酚封端劑宜有大約0.01至大約0.20莫耳之量，較佳者大約0.02至大約0.15莫耳，又更佳者大約0.02至大約0.10莫耳。

意外地發現含至少一銫等價物之硫酸混合型二鹼金屬鹽之催化劑系統提供的聚合速率可與鹼金屬氫氧化物，例如氫氧化鈉，相比擬，同時提供較少的不想要的分支型副產物。該分支型副產物包括，但不限於傅利斯產物。

普通讓渡的共申請案序號09/215,482「含減量傅利斯之雙酚-A聚碳酸酯的製造方法」揭示銫鹽用作有用於製造低傅利斯之催化劑。在前述申請案中沒有揭示，無論如何，含至少一銫等價物之硫酸混合型二鹼金屬鹽製造出更理想的傅利斯量。

適合的含至少一銫等價物之硫酸混合型二鹼金屬鹽包括但不限於硫酸鋰銫；硫酸鉀銫；硫酸鈉銫及其混合物。含至少一銫等價物之硫酸混合型二鹼金屬鹽在此亦意指爲「混合型硫酸銫鹽」。

在本發明其中之一具體例中，該催化劑系統除了含至少一銫等價物之硫酸混合型二鹼金屬鹽以外還包含鹼催化

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 9 ）

劑。適合的鹼催化劑包括，但不限於，銨合成物、鏻合成物及彼之混合物。較佳的合成物包括四價銨合成物、四價鏻合成物及彼之混合物。四價銨合成物之實施例包括，但不限於，氫氧化四甲銨(TMAH)；氫氧化四乙胺；氫氧化四丁銨；氫氧化三甲基苯甲基銨及彼之混合物。適當的四價鏻合成物之實施例包括，但不限於，氫氧化四甲基鏻；氫氧化四乙基鏻；氫氧化四丁基鏻及彼之混合物。

經發現鉋鹽具有不同等級的活性。舉例來說，硫酸鉋提供鉋鹽分類聚合之最佳速率。相較於氫氧化鈉，硫酸鉋提供可相比擬聚合速率含較少的分支型副產物形成，其包括傅利斯產物。硫酸鈉經發現基本上不活性。根據本發明含至少一鉋等價物之硫酸混合型二鹼金屬鹽之性能，無論如何，例如硫酸鈉鉋或鉀鉋，具有優良的聚合速率同時產生極少的副反應產物，例如傅利斯產物。這些催化劑使鉋增加的聚合活性具有驚人的效果由硫酸鈉及鉀證明較不傾向於催化分支副反應。

本發明之催化劑可以許多形式引入反應系統中。該催化劑可能以固形物添加，舉例來說粉末，或其可以溶於溶劑中，舉例來說水或醇。在一具體例中，催化劑係以水溶液的形態引入反應系統中。鹽類可以在引入反應系統之前製造，或者其可以藉著適當酸及鹼之反應而形成於溶液中。

如本發明定義之足量鹼共催化劑存在之下鉋鹽之鹼度在決定鉋鹽活性及選擇性時係重要的。想要維持酸鹼度，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 10）

與溶液之計量化學有關，儘可能低，同時維持想要的活性。較佳的酸鹼度係介於大約3.2至大約7.0之範圍內。如果酸鹼度係低於大約3.0，聚合速率會降低，而且高分子量產物無法得到。如果酸鹼度高於大約7.0，副反應更可能發生。

產物理想的分子量端視想要的用途而定。舉例來說，用於光學材料，產物之數量平均分子量宜介於大約7,500至大約9,000之範圍內；而用於板形材料數量平均分子量宜介於大約25,000至大約30,000之間。因此，在具有較低分子量之聚碳酸酯材料，舉例來說，光學材料，合成中理想上接近更酸的酸鹼度。通常，當水溶液變得更酸時，催化劑變得具選擇性，然而結果得到的產物的分子量則降低。

對，混合型硫酸銫鹽宜出現的量從10^{-8}至10^{-3}莫耳，更佳者對每1莫耳之二羥基酚合成物10^{-7}至10^{-5}莫耳。當用量少於10^{-8}莫耳時，有一個可能是催化劑不具活性。對每1莫耳之二羥基酚合成物當用量大於10^{-3}莫耳時，最終聚碳酸酯產物之性質可能產生負向影響。該鹼，例如四價銨鹽及/或鏻催化劑對每1莫耳之二羥基酚合成物，除了銫鹽以外，宜出現的量從10^{-2}至大約10^{-6}，較佳者10^{-3}至大約10^{-5}莫耳。鹼共催化劑對鹼金屬之莫耳比宜介於大約1.0至大約10,000之範圍內，更佳者從大約10至大約1000，又更佳者從大約25至大約500。

熔融聚合的反應條件並未特別限定且可以建構於寬廣的操作條件下。反應溫度通常介於大約100至大約350℃之範圍內，較佳者大約180至大約310℃。反應初始階段壓力

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 11）

可能在大氣壓力下，或從大氣壓力增壓至大約15托爾，而在爾後的階段中在減壓之下，舉例來說介於大約0.2至大約15托爾之範圍內。反應時間通常大約0.1小時至大約10小時。

熔融聚合可以一個或更多階段完成，如技藝中所習知的。非揮發性酸的鹽類及鹼可以添加至相同階段或不同階段中，如果熔融聚合係以多於一個階段引發的話。

在一具體例中，該方法係以兩階段方法進行。在該兩階段方法中，第一階段係寡聚合階段，而第二階段係聚合階段。在此具體例之第一階段中，該鹼，舉例來說四價銨或鏻合成物，係引入含二羥合成物及碳酸二酯之反應系統中。第一階段係於290℃或更低之溫度下進行，較佳者150至290℃，更佳者200至280℃。第一階段的期間在壓力從大氣壓力至100托爾下，以氮氣環境爲宜，宜爲0至5個小時，又更佳者0至3個小時。換言之，該四價銨或鏻鹽可以在第一階段之前引入，在單體混合槽中，舉例來說。從單體混合槽之內容物係裝填至第一階段，或彼間任何地方。寡聚合物之分小量係小於8,000 Mn。

混合型鉮鹽也可能在第一階段之前引入。換言之，混合型鉮鹽可能以總量在第一階段之前添加，或可以在第一、第二或任何接下來的階段中批次添加以致總量係介於前述之範圍內。

較佳者在聚縮合步驟第二及接下來的階段當中反應溫度提高同時比起第一階段反應系統係降低壓力以便移除酚

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 12）

副產物。聚合溫度可能介於280至320℃之範圍內而壓力從100至0.1托爾或更低。最後的分子量通常大於8,000 Mn。

添加物也可能加至聚碳酸酯產物只要其不會負面地影響產物的性質。這些添加物包括物質的寬廣範圍其習慣上添加至聚碳酸酯以達到許多目的。指定的實施例包括熱安定劑、環氧合成物、紫外線吸收劑、脫模劑、色料、抗靜電劑、增滑劑、抗結塊劑、潤滑劑、防霧劑、天然油類、合成油類、蠟、有機填料、耐燃劑、無機填料及任何其他一般習知的添加物類。

該反應可以批次或連續的方法進行。任何想要的設備都可以用於該反應。用於本發明之材料及反應器的結構並未特別限定只要反應器具有普通的攪拌能力。適宜者當之後反應階段中反應系統之黏度增加時，反應器可以高黏度攪拌。

實施例

以下的實施例提供那些熟於此藝之士關於在此揭示本文之組成物及方法如何實現且評核一個完整的說明，而且企圖不限制發明者看待其發明之範圍。致力於確保數字之精確度(亦即，數量、溫度，等等)但是某些誤差及偏差應該要加以考慮。除非另加指示，否則分數都以重量計，溫度單位爲℃。

分子量係記爲數量平均值(Mn)且係藉由熔融聚合製成聚碳酸酯之 GPC 分析測定。聚苯乙烯之標準物係用於建構

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 13）

一般性校正，聚碳酸酯可以仰賴彼用馬克-郝威方程式測量。管柱溫度係25℃且移動相係氯仿。

傅利斯含量係藉由樹脂之氫氧化鉀甲醇醇解且記錄爲每百萬的分數(ppm)。列於表1中每種熔融聚碳酸酯之傅利斯含量係如下測定。首先，0.50克聚碳酸酯係溶於4.0毫升THF(含對-二苯基苯爲內標準)。接著，3.0毫升之18%氫氧化鉀溶於甲醇係加至此溶液。結果的混合物係於此溫度下攪拌2小時。接著，1.0毫升之醋酸係添加，且混合物係攪拌5分鐘。醋酸鉀係結晶超過1小時。固體係過濾掉且最後的濾液係藉由液體層析法用對-二苯基苯作爲內標準分析。

以下表1中係調配劑如何製造用於實施例1之說明。其餘的樣品(實施例2-25)係藉由其他一致的步驟用其他表1中所列的催化劑製造，除外如註解的。特別的是，使用了不同的分析及不同的末端階段溫度。

以下的反應係於裝備固體鎳製螺旋攪拌器之1公升玻璃批次反應器中進行。該玻璃反應器表面係藉由酸洗、清洗及接下來在70℃下乾燥過夜使鈍化並且加蓋儲貯直到要用爲止。

反應器之溫度用流動砂浴配合 PID 控制來保持並且測量接近反應器及砂浴界面。反應器之壓力係藉著將氮氣摻入蒸餾物收集燒瓶下游之真空幫浦而控制而且在高壓(760毫米汞柱至40毫米汞柱)下用水銀氣壓表測量，較低的壓力(40毫米汞柱至1毫米汞柱)用愛德華皮拉尼壓力計。

該反應器係於組裝前填裝0.6570莫耳 BPA 及0.7096莫耳

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 14）

碳酸二苯酯。然後反應器係組裝，密封且環境用氮交換三次。隨著最後的氮氣交換，反應器係調整於大約大氣壓力且浸入180℃之流動浴中。經過5分鐘之後，攪拌係於250轉下起動。再經過10分鐘之後，反應物係完全熔融且假設係均勻的混合物。氫氧化四甲基銨(TMAH，1.32 x 10^{-4}莫耳)及氫氧化鈉(NaOH，5.00 x 10^{-7}莫耳)用18百萬歐姆純水稀釋至適當的濃度(0.220 M TMAH及5.00 x 10^{-3} M NaOH)之後緊接著添加。最後的催化劑添加以後，開始計時，且溫度在5分鐘內遽升至210℃。一旦溫度到達溫度，壓力係降至180毫米汞柱且酚蒸餾物立即形成。經過25分鐘之後，壓力再降至100毫米汞柱且保持45分鐘。

然後溫度係於5分鐘內遽升至240℃且壓力係降至15毫米汞柱。這些條件係維持45分鐘。然後溫度係於5分鐘內遽升至270℃且壓力係降至2毫米汞柱。這些條件係維持10分鐘。然後溫度係於5分鐘內遽升至最後調整的溫度且壓力係降至1.1毫米汞柱。經過30分鐘之後，反應器係自砂浴移開且熔融物係注入液態氮抑制反應。

除非另行註解，TMAH或TBPH係以2.5 x 10^{-4}莫耳/每莫耳BPA添加。「Comp」意指該實施例係比較實施例。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 15）

表 1

310℃ 下的聚合活性

實施例	催化劑	濃度 (每莫耳 BPA)	酸鹼度 (0.005M)	共催化劑	Mn	傅利斯 (ppm)
1 (comp)	NaOH	1×10^{-6}	12.00	TMAH	7597	471
2 (comp)	NaOH	5×10^{-6}	12.00	TMAH	9500	3200
3 (comp) 只有 TMAH				1400	62	
4 (comp)	Na_2SO_4	1×10^{-6}	6.22	TMAH	1200	< 25
5 (comp)	K_2SO_4	1×10^{-6}	6.08	TMAH	3058	80
6 (comp)	Cs_2SO_4	1×10^{-6}	7.00	TMAH	7824	249
7	$NaCsSO_4$	1×10^{-6}	4.73	TMAH	4957	208
8	$NaCsSO_4$	2×10^{-6}	4.73	TMAH	8000	132
9	$LiCsSO_4$	2×10^{-6}			6453	
10	$NaCsSO_4$	5×10^{-6}	4.60	TMAH	8476	209
11	$KCsSO_4$	5×10^{-6}	6.46	TMAH	8423	361
12 (comp)	Cs_2SO_4	5×10^{-6}	7.00	TMAH	9472	2136
13	$NaCsSO_4$	1×10^{-6}	4.73	TBPH	7860	203

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 16）

如表1所見的，使用硫酸鈉銫將側分支反應降至最低同時還製造高分子量聚合物。只使用一種硫酸鈉銫之等價物將導致較低於氫氧化鈉的活性，然而使用兩種硫酸鈉銫之等價物提供對氫氧化鈉之等價物比率而沒有製造更高傅利斯的缺點。硫酸鈉銫系統中以 TMAH 取代 TBPH 改良比率至一程度可與 TMAH/NaOH 系統相比擬。

本發明特別參照彼之較佳具體例詳細說明，但是要了解變化及改良可以在發明之精神及範圍內起作用。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

A5
B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：　作爲聚合催化劑而含有至少一銫等價物之硫酸混合型二鹼金屬鹽）

本發明關於有用於熔融聚合之催化劑系統中含有至少一銫等價物之硫酸混合型二鹼金屬鹽。該催化劑提供具有低分支型副反應產物及良好性質之產物。

英文發明摘要（發明之名稱：　）

MIXED DIALKALI METAL SALTS OF SULFURIC ACID CONTAINING AT LEAST ONE CESIUM EQUIVALENT AS POLYMERIZATION CATALYSTS

This invention relates to mixed dialkali metal salts of sulfuric acid containing at least one cesium equivalent useful in catalyst systems in melt polymerizations. The catalysts provide product with low branching side reaction products and good properties.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝　訂　線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

修正補充 公告本

六、申請專利範圍

附件2A：　第 90115352 號專利申請案(修正後無劃線)

中文申請專利範圍替換本

民國92年4月25日修正

1.一種藉由熔融法製造聚碳酸酯的方法，其使二酚及碳酸二芳酯在含催化有效用量之含至少一鉋等價物之硫酸混合型二鹼金屬鹽之催化劑系統存在之下反應。

2.如申請專利範圍第1項之方法，其中含至少一鉋等價物之硫酸混合型二鹼金屬鹽係選自硫酸鉀鉋；硫酸鈉鉋及彼之混合物。

3.如申請專利範圍第1項之方法，其中該催化劑系統還包含一種鹼。

4.如申請專利範圍第3項之方法，其中該鹼係四價銨合成物；四價鏻合成物；或彼之混合物。

5.如申請專利範圍第1項之方法，其中該二酚係雙酚 A。

6.一種降低聚碳酸酯之傅利斯含量的方法，其包含藉由熔融法製造聚碳酸酯，其藉著使二酚及碳酸二芳酯在含催化有效用量之含至少一種鉋等價物之硫酸混合型二鹼金屬鹽及一種鹼之催化劑系統存在之下反應。

7.如申請專利範圍第6項之方法，其中該鹼係 TMAH、TBPH、醋酸 TBP 或彼之混合物。

8.一種聚碳酸酯，其係藉由申請專利範圍第7項之方法製造。

9.一種聚碳酸酯，其係藉由申請專利範圍第1項之方法

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

製造。

10.如申請專利範圍第7項之方法，其中該二酚係雙酚 A。

11.如申請專利範圍第7項之方法，其中該聚碳酸酯之傅利斯含量係在0ppm與500 ppm間之範圍。

12.如申請專利範圍第7項之方法，其中該聚碳酸酯之傅利斯含量係在0ppm與200 ppm間之範圍。

13.一種降低聚碳酸酯之分支型副產物的方法，其包含藉由熔融法製造聚碳酸酯，其藉著使二酚及碳酸二芳酯在含催化有效用量之含至少一種銫等價物之硫酸混合型二鹼金屬鹽及一種鹼存在之下反應。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製