

# 發明專利說明書 200403277

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92105813 ※IPC分類：681 64/00

※申請日期：92年03月17日

## 壹、發明名稱：

(中文) 製造聚酯碳酸酯共聚物的方法

(英文) Method for copolyestercarbonate synthesis

## 貳、發明人(共5人)

### 發明人 1

姓名：(中文) 詹姆士 西華

(英文) SILVA, JAMES MANIO

住居所地址：(中文) 美國紐約州克利夫頓公園北諾丁漢路二十號

(英文) 20 Nottingham Way North, Clifton Park, NY 12065, U.S.A.

## 參、申請人(共1人)

### 申請人 1

姓名或名稱：(中文) 通用電機股份有限公司

(英文) GENERAL ELECTRIC COMPANY

住居所地址：(中文) 美國紐約州·斯克奈塔第河濱路一號

(或營業所) (英文) 1 River Road, Schenectady, N.Y. 12345, USA

國籍：(中文) 美國 (英文) U.S.A.

代表人：(中文) 1. 凱瑟琳 溫特

(英文) 1. WINTER, CATHERINE J.

發明人 2

姓名：(中文) 大衛 達德瑞斯  
(英文) DARDARIS, DAVID MICHEL  
住居所地址：(中文) 美國紐約州波史東溫泉密德街六十四號  
(英文) 64 Middle Street, Ballston Spa, NY  
12020, U.S.A.

發明人 3

姓名：(中文) 格雷哥里 歐尼爾  
(英文) O'NEIL, GREGORY ALLEN  
住居所地址：(中文) 美國紐約州克利夫頓公園戴夫大道二十六號  
(英文) 26 Devoe Drive, Clifton Park, NY 12065,  
U.S.A.

發明人 4

姓名：(中文) 保羅 希伯特  
(英文) SYBERT, PAUL DEAN  
住居所地址：(中文) 美國印地安那州艾凡士維六十六號高速公路一一六二〇號  
(英文) 11620 Highway 66, Evansville, IN 47712,  
U.S.A.

發明人 5

姓名：(中文) 蘇朝暉  
(英文) SU, ZHAOHUI  
住居所地址：(中文) 美國紐約州特洛第二十五街二十九號  
(英文) 29 25th Street, Troy, NY 12180, U.S.A.

(1)

## 玖、發明說明

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製造聚酯碳酸酯共聚物之方法，其至少包含一碳酸酯嵌段與至少一聚酯嵌段而該嵌段帶有至少一個經二羥基取代的芳香族烴部分與至少一個芳香族二羧酸部分的鏈成員(以下有時稱為芳香族烴酸酯鏈成員)。在一項特殊的具體實施例之中，本發明係關於一種製造聚酯碳酸酯共聚物之方法，其至少包含一碳酸酯嵌段與至少一聚酯嵌段而其帶有源自至少一個 1,3-二羥基苯部分與至少一個芳香族二羧酸部分的鏈成員(以下有時稱為間苯二酚芳香族烴酸酯鏈成員)。

### 【先前技術】

內含聚合物的各種樹脂物品的問題在長期的顏色不穩定。在許多案例中此不穩定視為聚合物的黃化，將減低物品的吸引力，且當聚合物最初為透明時會減低透明度。在樹脂物品之中失去光澤也可能成為令人討厭的長期現象。

聚合物的黃化經常經由紫外線照射作用所導致，且該黃化頻繁地稱為"光黃化"。已使用且提出許多抑制光黃化的方式。此類中的許多者包含在聚合物中加入紫外線吸收化合物(UVA's)。針對絕大部分，UVA's 為低分子量化合物，其必須以相對低的含量使用，典型地至高達 1 %重量比，以避免聚合物物理性質之下降：如衝擊強度及高溫性質如由所熱變形溫度反映者。另一關切問題在於，聚合物

(2)

如芳香族聚碳酸酯及烯基芳香族的化合物如苯乙烯的加成聚合物，將敏感於有機液體的侵襲。

保護樹脂型物品對光黃化及失去光澤之一種方法，在於施用耐候性第二聚合物的塗層，如在此使用的術語"耐候性"表示對該現象的抗性。產自內含間苯二酚芳香族烴酸酯鏈成員之聚酯的塗層經常具有良好的耐候性質。該芳香族烴酸酯部分典型地含有異酞酸酯、對酞酸酯、且特別地異及對酞酸酯單元之混合物。

內含間苯二酚芳香族烴酸酯鏈成員之聚酯的良好耐候性質，據信大部分來自該鏈成員可提供的對紫外線(UV)光遮蔽效應。當暴露於UV光，內含間苯二酚芳香族烴酸酯鏈成員的聚合物可進行光化學 Fries 重排，將至少一部分的該鏈成員由聚酯型鏈成員轉化為鄰-羥基苯甲酮型鏈成員。該鄰-羥基苯甲酮型鏈成員將進一步遮蔽UV光且保護在內含間苯二酚芳香族烴酸酯的組成物之中的UV-敏感性成分。內含間苯二酚芳香族烴酸酯鏈成員的聚合物的良好耐候性質使其特別地可用於摻合物中及多層物品中，其中該聚合物可作為針對更多敏感性基質成分的保護層。

相較於其中包含相似於在共聚物中對應的嵌段鏈成員的母系聚酯或聚碳酸酯，此聚酯碳酸酯共聚物經常具有優良的性質。例如，源自帶有異酞酸酯與對酞酸酯鏈成員之間苯二酚混合物的組合物之聚酯碳酸酯共聚物，可帶有良好的耐候性質，且當塗覆在樹脂型基材上可提供對光黃化的保護。製造聚酯碳酸酯共聚物之方法，例如揭示於美國

(3)

專利編號 3,030,331 ; 3,169,121 ; 3,207,814 ; 4,194,038 ; 4,156,069 ; 4,238,596 ; 4,238,597 ; 4,286,083 ; 4,487,896 ; 4,506,065 ; 5,321,114 ; 及 5,807,965 。其包含間苯二酚芳香族羥酸酯鏈成員合併以碳酸酯鏈成員的嵌段聚酯碳酸酯共聚物，揭示於發表的 PCT 申請案 WO 00/26274 。此類共聚物具有卓越的耐候性且相容於摻合物中的聚碳酸酯。在一項具體實施例之中，此類嵌段聚酯碳酸酯共聚物係藉由包含下列步驟的方法所製造：(A)經由將至少一項 1,3-二羥基苯部分至少與一種芳香族二羧酸二氯化物反應而製造聚合度至少為 4 之帶有末端羥基的聚酯中間物；及(B)執行該聚酯中間物與碳酸酯前驅物之反應。聚酯中間物係經由界面方法合成，於一項具體實施例使用未取代的間苯二酚、異酞醯基二氯化物、對酞醯基二氯化物、水及二氯甲烷(其經常有選擇的機溶劑)。該帶有末端羥基的聚酯中間物包含酚系羥基末端基團(其適用於在隨後的反應步驟中與碳酸酯前驅物成長聚碳酸酯鏈)、及任意的內含二級二羥基的化合物。

Brunelle 等人在美國專利 6,265,522 中教示界面聚酯碳酸酯共聚物合成方法之光氣化步驟，其執行可在起始 pH 目標 7.5-8.5，接著緩慢提高 pH 值至目標值 10-10.5。典型地，加入光氣的總量係超過化學計量的 15%。此方法須要仔細監測反應的 pH。然而，在此界面合成中，在 pH 電極上得到的讀值經常與由指示紙讀取的 pH 值偏離一或更多 pH 單位(偏向 pH7)，指示紙其一般係實際上 pH 的更

(4)

精確指示。有誤差的或不可靠的 pH 電極讀數，將使得實施此類型苛性鈉加入在商業量產等級上為不切實際的

Silva 等人在美國專利 5,973,103 中教示一種製造聚碳酸酯均聚物之方法，其中採用水溶性苛性鈉加入速率對光氣加入速率在一固定的比例之中，將苛性鈉加入。該之比例可至高達 1.8 莫耳/莫耳。此方法的一項目標在於，在二階段聚合方法的第一階段中製作特定分子量的氯甲酸酯-末端寡聚物。此係經由加入限制量的苛性鈉，而僅允許局部的光氣進行轉化而完成。本發明係在此教示的範圍之外。

因此，發展一種製造聚酯碳酸酯共聚物之方法係維持有重要性的，該方法的進行，係於控制加入鹼的條件之下，且其對 pH 電極準確性有最小的依存性。也有須要發展一種製造聚酯碳酸酯共聚物之方法，而使光氣的使用達到最小化。

#### 【發明內容】

在一項本發明觀點之中，提供製造嵌段聚酯碳酸酯共聚物之方法，該共聚物包含至少一個經二羥基取代的芳香族烴部分與至少一個芳香族二羧酸部分的鏈成員，該聚合物實質上不含鍵聯聚酯鏈斷片上至少二個鍵節之酞鍵聯，該方法包含下列步驟

(a) 製造帶有帶有末端羥基的聚酯中間物，其包含至少一個經二羥基取代的芳香族烴部分與至少一個芳香族二

(5)

羧酸部分的結構單元；及

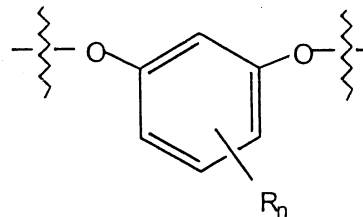
(b)在一反應混合物之中執行聚酯中間物與光氣之反應，該反應混合物中含有水、實質上不溶於水的有機溶劑、及鹼，其中在至少加入約 60%光氣總量的期間中，採用實質上固定的鹼對光氣之莫耳比，而將鹼與光氣同時加入反應混合物中。

#### 【實施方式】

在一項具體實施例之中，本發明包含一種製造聚酯碳酸酯共聚物之方法，其至少包含一碳酸酯嵌段與至少一聚酯嵌段，而該聚酯嵌段帶有至少一個經二羥基取代的芳香族烴部分與至少一個芳香族二羧酸部分的鏈成員。在本發明另一具體實施例之中，包含一種製造聚酯碳酸酯共聚物之方法，其至少包含一碳酸酯嵌段與至少一聚酯嵌段，其帶有源自至少一個 1,3-二羥基苯部分與至少一個芳香族二羧酸部分的鏈成員。在各項具體實施例中的聚酯碳酸酯共聚物係具有熱穩定的。在本發明的上下文之中熱穩定性意指於熱條件之下聚合物對分子量降低的抗性。如此，帶有不良的熱穩定性的聚合物，於熱條件之下將顯示顯著的分子量降低，例如，於壓出成形、模製、熱成形、熱加壓期間及類似條件下。分子量降低亦可由顏色形成而顯示，及/或由在其中它性質的降低而顯示，如耐候性、光澤、機械性質、及/或熱性質。分子量降低也可能引起顯著的加工條件變化，如改變聚合物的熔融黏度。

(6)

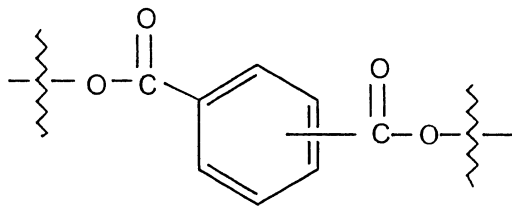
在一項觀點之中，本發明方法提供熱穩定性聚酯碳酸酯共聚物，其包含芳香族烴酸酯聚酯鏈成員。該鏈成員至少包含一個經二羥基取代的芳香族烴部分，合併以至少一個芳香族二羧酸部分。在一項特別的具體實施例之中，經二羥基取代的芳香族烴部分係源自 1,3-二羥基苯部分，如在式 (I) 中說明的結構的部分，遍佈此說明通常意指間苯二酚或間苯二酚部分。在式 (I) 中 R 至少為 C<sub>1-12</sub> 烷基或鹵素中之一者，且 n 為 0-3。應瞭解除非明確地另有說明，如在本發明上下文中使用的間苯二酚或間苯二酚部分包含未取代的 1,3-二羥基苯與經取代的 1,3-二羥基苯兩者。



式 (I)

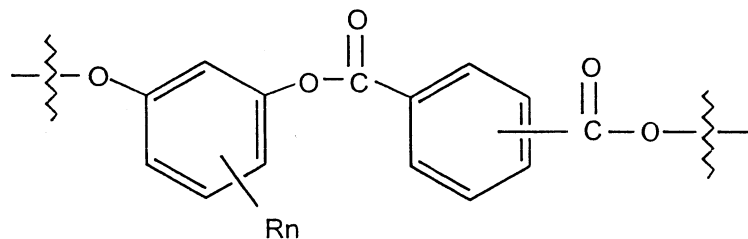
適合的二羧酸殘基包含芳香族二羧酸殘基源自單環部分，包含間酞酸、對酞酸、或間酞酸與對酞酸之混合物，或源自聚環部分。在各項具體實施例中，芳香族二羧酸殘基源自間酞酸與對酞酸之混合物，典型地如在式 (II) 中說明的結構的部分。

(7)



式 (II)

因此，在本發明一項特別的具體實施例中，提供熱穩定性聚酯碳酸酯共聚物，其包含間苯二酚芳香族烴酸酯聚酯鏈成員，典型地如在式(III)中說明的結構的部分，其中 R 與 n 如同先前的定義：

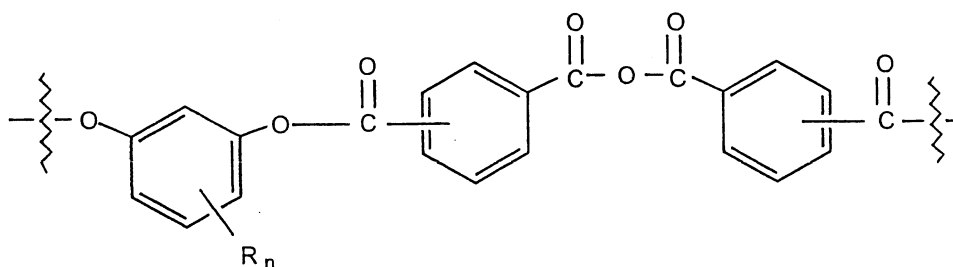


式 (III)

在某些具體實施例中，本發明嵌段聚酯碳酸酯共聚物係藉由一方法製造，該方法包含經由界面方法在一反應混合物之中製造帶有帶有末端羥基的聚酯中間物之第一步驟，該反應混合物中包含水與至少一項實質上不溶於水的有機溶劑。先前的界面方法所製造聚的酯中間物典型地提供的聚合物具有不良的熱穩定性與不可控制的分子量。本案發明人已發現不良的熱穩定性的主要原因，在於聚酯鏈斷片中存在酞鍵聯。酞鍵聯的一項特別實施例如在式(IV)中說明的結構的部分，其中 R 與 n 如同先前的定義。該酞鍵

(8)

聯在聚酯鏈斷片之中至少連接二個鏈節，且可造成二個異酞酸酯或對酞酸酯部分或其混合物之結合。雖然異酞酸酯及/或對酞酸酯展示於式(IV)，可瞭解在聚酯碳酸酯共聚物中的酞鍵聯可造成存在反應混合物之中任何適合的相似的二羧酸殘基之結合，或適合的不相類似的二羧酸殘基之混合物的結合。同時，可瞭解在式(IV)中源自間苯二酚的部分其描述係說明性的，且除所描述之源自間苯二酚的部分外可能存在一些其它經二羥基取代的芳香族烴部分，或可能代替所描述之源自間苯二酚的部分。



式(IV)

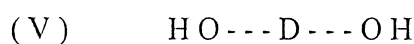
雖然本發明不受限於理論，據信該酞鍵聯代表在聚酯鏈中的弱鍵結，其可能於熱加工條件之下斷裂而造成較短的由酸末端基團結尾之鏈。依次，此類酸末端基團可加快芳香族烴酸酯部分的水解，產生額外的羧基與羥基末端基團，且進一步的貢獻於分子量降低，且將失去其它令人滿意的性質。酞鍵聯可能經由數個機構而造成。在一項機構之中，當在高 pH 之下進行酯化反應，羧醯氯可水解成羧酸。然後此羧酸或對應的羧酸酯可與另一羧醯氯反應，以產生酞鍵聯。

(9)

酐鍵聯可經由已知於那些熟悉此技藝的專業人士的方式偵測，如藉由  $^{13}\text{C}$  核磁共振光譜分析 (NMR)。例如，間苯二酚芳香族烴酸酯聚酯中，包含源自異酐酸與對酐酸之混合物的二羧酸殘基典型地顯示可歸於酐的  $^{13}\text{C}$ NMR 共振發生在 161.0 及 161.1 ppm (在氘氯仿中，相對於四甲基矽烷)，與針對聚合物羧酸及羥基末端基團的共振。於熱加工 (例如押出成形及 / 或模製) 之後，聚合物分子量減低，且酐共振典型地降低，而那些酸與羥基末端基團之共振典型地增加。

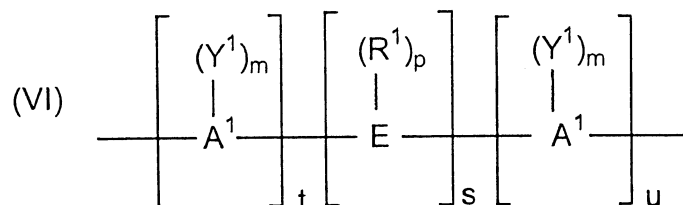
酐鍵聯，例如在內含間苯二酚芳香族烴酸酯聚酯鏈成員的聚合物中者，亦可由聚合物與親核劑如第二胺之反應而偵測到。例如，可將聚合物試樣溶在方便的溶劑如二氯甲烷之中，且在室溫下用第二胺如二丁胺或二異丁胺處理數分鐘。比較聚合物開始的分子量對胺處理之後分子量，典型地顯示分子量之降低，此分子量降低可關聯至有代表性的熱加工條件之下觀察到的對應之降低。雖然本發明未受限於理論，據信於反應條件之下，親核劑如二級胺與酐將選擇地侵襲酐鍵聯 (當相對於酯鍵聯)。因此，在與胺親核劑反應中分子量之降低，將成為在聚合物中存在酐官能性的徵兆。

針對製造帶有帶有末端羥基的聚酯中間物之適合的經二羥基取代的芳香族烴，包含那些由式 (V) 代表者：



(10)

其中 D 為二價芳香族基團。在某些具體實施例中，D 具有式 (VI) 之結構：



其中  $A^1$  代表芳香族基團如伸苯基、伸聯苯基、伸萘基等。E 可為伸烷基或亞烷基基團如亞甲基、伸乙基、亞乙基、丙烯、1-亞丙基、亞異丙基、丁烯、亞丁基，異亞丁基、伸戊基、亞戊基、亞異戊基等。其中 E 為伸烷基或亞烷基基團，其亦可由二或更多伸烷基或亞烷基基團所組成而此二者係經由不同於伸烷基或亞烷基部分如芳香族鍵聯而連接；第三胺基鍵聯；醚鍵聯；羰基鍵聯；內含矽的鍵聯；或內含硫的鍵聯如硫化物、亞碲、碲等；或內含磷的鍵聯如次磷醯基、磷醯等。此外，E 可為環脂肪族基團（例如環亞戊基、環亞己基、3,3,5-三甲基環亞己基、甲基環亞己基、2-[2.2.1]-雙環亞庚基、亞新戊基、環十五烷亞基、環十二碳亞基、金剛烷亞基等等）；內含硫的鍵聯，如硫化物、亞碲或碲；內含磷的鍵聯，如次磷醯基、磷醯；醚鍵聯；羰基基團；第三氮基團；或內含矽的鍵聯如矽烷或矽烷氧基。 $R^1$  代表氫或單價烴基團如烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、或環烷基。 $Y^1$  可為無機原子如鹵素（氟、溴、氯、碘）；無機基團如硝基；有機基團如烯基、

(11)

烯丙基、或以上的  $R^1$ ，或氧基如 OR；僅必須使  $Y^1$  對於反應物與用以製造聚酯碳酸酯共聚物的反應條件具有惰性且不受其影響。字母 "m" 代表從 0 且包含 0 至  $A^1$  位置上可得到取代數目的任何整數；"p" 代表從 0 且包含 0 至 E 位置上可得到取代數目的任何整數；"t" 代表至少等於一的整數；"s" 為 0 或 1；且 "u" 代表包含 0 的任何整數。

若 D 是由以上式 (VI) 代表時，在經二羥基取代的芳香族烴化合物中，當存在多於一個 Y 取代基，其可相同或不同。相同事實地適用於  $R^1$  取代基。其中在式 (VI) 中 "s" 為 0 且 "u" 不為 0，各芳香環直接相連而沒有亞烷基或其它橋介於其間。在芳香環之殘基  $A^1$  上，羥基基團與  $Y^1$  的位置可呈鄰位、間位、或對位位置變化，且此基團可呈鄰近的、非對稱的或對稱關係，其中在烴殘基上二或更多環碳原子經以  $Y^1$  與羥基基團取代。在一些特別的具體實施例中，參數 "t"、"s"、及 "u" 係各為一；兩個  $A^1$  基團均為未取代的伸苯基；且 E 為亞烷基基團如亞異丙基。在一些特別的具體實施例中，兩個  $A^1$  基團均為對-伸苯基，雖然兩者可為鄰-或間-伸苯基，或一為鄰-或間-伸苯基且另一者為對-伸苯基。

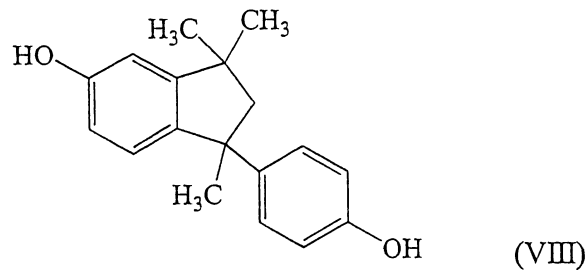
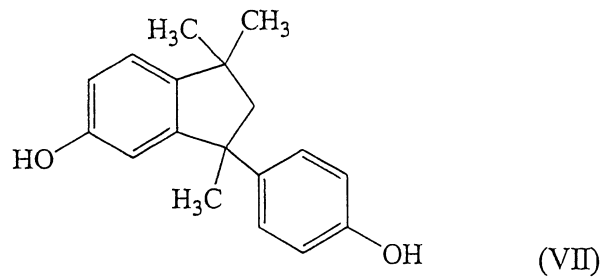
一些式 (V) 的經二羥基取代的芳香族烴之說明的、非限制性之實施例，包含由名稱或結構式 (一般的或特定的) 揭示在美國專利 4,217,438 的經二羥基取代的芳香族烴。經二羥基取代的芳香族烴之一些特別的實施例包含 4,4'-(3,3,5-三甲基環亞己基)二酚；4,4'-雙(3,5-二甲基)二酚，

(12)

1,1-雙(4-羥基-3-甲基苯基)環己烷；4,4-雙(4-羥基苯基)庚烷；2,4'-二羥基聯苯基甲烷；雙(2-羥基苯基)甲烷；雙(4-羥基苯基)甲烷；雙(4-羥基-5-硝基苯基)甲烷；雙(4-羥基-2,6-二甲基-3-甲氧基苯基)甲烷；1,1-雙(4-羥基苯基)乙烷；1,1-雙(4-羥基-2-氯苯基)乙烷；2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷(通常已知為雙酚 A)；2,2-雙(3-苯基-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-乙基苯基)丙烷；2,2-雙(4-羥基-3-異丙基苯基)丙烷；2,2-雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)丙烷；3,5,3',5'-四氯-4,4'-二羥基苯基)丙烷；雙(4-羥基苯基)環己基甲烷；2,2-雙(4-羥基苯基)-1-苯基丙烷；2,4'-二羥基苯基砜；2,6-二羥基萘；氫醌；間苯二酚；C<sub>1-3</sub> 經烷基取代的間苯二酚。

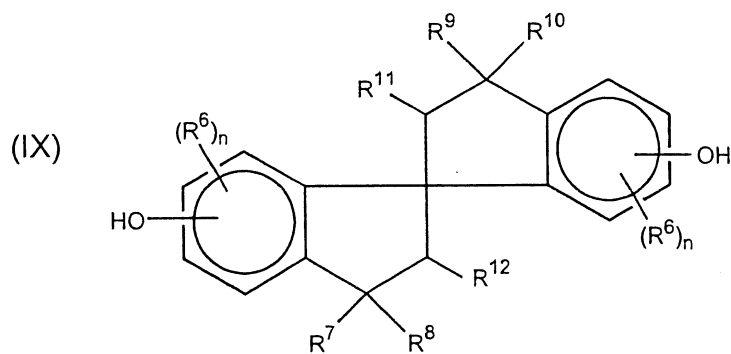
適合的經二羥基取代的芳香族烴亦包含那些內含氫節結構單元，如由式(VII)代表者，其化合物為3-(4-羥基苯基)-1,1,3-三甲基氫節-5-醇，及由式(VIII)代表者，其化合物為1-(4-羥基苯基)-1,3,3-三甲基氫節-5-醇：

(13)



在適合的經二羥基取代的芳香族烴之中亦包含  
2,2,2',2'-四氫-1,1'-螺雙[1H-茚烯]二元醇，其具有式 (IX)

:



其中各個  $R^6$  係獨立選自單價烴基團及鹵素基團；各個  $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、及  $R^{10}$  獨立為  $C_{1-6}$  烷基；各個  $R^{11}$  及  $R^{12}$  獨立為 H 或  $C_{1-6}$  烷基；且各個  $n$  係獨立選自數值在 0 至 3(內含的)的正整數。在一項特殊具體實施例之中，2,2,2',2'-四氫-1,1'-螺二[1H-茚烯]二元醇為，2,2',2'-四氫-

(14)

3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺雙[1H-茛烯]-6,6'-二醇(有時稱為 "SBI")。

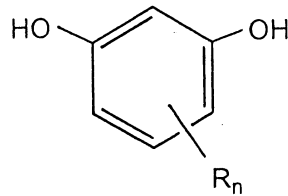
術語"烷基"，如在本發明各具體實施例中所使用者，係指正烷基、分枝烷基、芳烷基、環烷基、及雙環烷基基團。在各項具體實施例中，正與分枝烷基基團為那些內含1至約12個碳原子者，且包含作為說明的非限制實施例甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基及十二烷基。在各項具體實施例中，環烷基基團為那些內含3至約12個環碳原子者。一些此類環烷基基團之說明的非限制實施例包含環丁基、環戊基、環己基、甲基環己基、及環庚基。在各項具體實施例中，芳烷基基團為那些內含7至約14個碳原子者；此類包括但不限於苄基、苄基丁基、苄基丙基、及苄基乙基。在各項具體實施例中，芳基基團使用於本發明中的各項具體實施例為那些內含6至18個環碳原子者。一些此類芳基基團之說明性非限制性實施例包含苯基、聯苯、及萘基。

在製造聚酯碳酸酯共聚物中，上述之經二羥基取代的芳香族烴可單獨使用或呈二或更多的不同之經二羥基取代的芳香族烴之混合物使用。在一項特別的具體實施例之中，針對製造聚酯碳酸酯共聚物之適合的經二羥基取代的芳香族烴為2-雙(4-羥基苯基)丙烷(通常稱為雙酚A或"BPA")。

在另一項特別的具體實施例之中，經二羥基取代的芳

(15)

香族烴為間苯二酚部分。用於本發明方法中適合的間苯二酚部分包含式(X)的單元：



式(X)

其中 R 至少為 C<sub>1-12</sub> 烷基或鹵素中之一者，且 n 為 0-3。若存在烷基基團，其在各項具體實施例中，為直鏈、分枝的或環狀的烷基基團，且其通常位於兩個氧原子的鄰位位置，雖然也考慮其它環位置。適合的 C<sub>1-12</sub> 烷基基團包括但不限於甲基、乙基、正丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基、壬基、癸基、十二碳基及經芳基取代的烷基，包含苄基。在一項特殊具體實施例之中，適合的烷基基團為甲基。適合的鹵素基團包含溴、氯、及氟。在某些具體實施例中，內含烷基與鹵素取代基之混合物的 1,3-二羥基苯部分也適合。可在一項具體實施例之中，N 值的範圍在介於 0 與 3 之間，在另一具體實施例之中其範圍在介於 0 與 2 之間，且又於一具體實施例中，其範圍在介於 0 與 1 之間，包含其邊界值。在一項具體實施例之中，間苯二酚部分為 2-甲基間苯二酚。在另一具體實施例之中，間苯二酚部分為未取代的間苯二酚部分，其中 n 為 0。亦考慮各種聚合物，其中含有源自 1,3-二羥基苯部分之混合

(16)

物的結構單元，如未取代的間苯二酚與 2-甲基間苯二酚之混合物。

在一項具體實施例之中，當使用間苯二酚部分，將間苯二酚部分加入呈水溶液的反應混合物中，或帶有水的混合物而其中至少包含一些未溶解的間苯二酚部分。在許多情況下，內含間苯二酚部分如未取代的間苯二酚之水溶液，會隨時間而褪色。雖然本發明未相關於理論，據信至少一些在溶液中形成的顏色可能起因於間苯二酚部分物種之氧化反應。當內含間苯二酚部分的褪色溶液使用於本發明的聚合物的合成中，產物聚合物相較於所欲求者可能有較深的顏色，使得該聚合物不適合用於許多用途。已發現內含間苯二酚部分的水溶液及水混合物，可經由在一項具體實施例之中，在水溶液中提供 pH 值在約 5 或更低而抑制褪色，在另一具體實施例之中，在水溶液中約 4 或更低，且再於一具體實施例中，在水溶液中約 3 或更低。在一項具體實施例之中，當以 pH 在約 5 或更低之內含間苯二酚部分的水溶液使用於在本發明具體實施例中而合成聚合物，其產物聚合物典型地有較淡的顏色，相較於對應的使用內含間苯二酚部分的水溶液而未加入酸所製造的聚合物。在另一具體實施例之中，當使用 pH 在約 5 或更低之內含間苯二酚部分的水溶液，使用於本發明具體實施例中而合成聚合物，其產物聚合物典型地有較淡的顏色，相較於對應的使用水溶液 pH 值大於約 5 之內含間苯二酚部分的水溶液所製造的聚合物。在此顏色可由目視觀察測定，或由

(17)

已知於那些熟悉此技藝的專業人士的其它方法而測定，如分光方法。

在溶液或內含水與至少一種間苯二酚部分的混合物之中的水含量，在一項具體實施例之中其範圍在介於約 0.5 wt %與約 70 wt %之間，在另一具體實施例之中其範圍在介於約 0.5 wt %與約 30 wt %之間，在另一具體實施例之中其範圍在介於約 1 wt %與約 25 wt %之間，在另一具體實施例之中其範圍在介於約 2 wt %與約 20 wt %之間，且再於一具體實施例中其範圍在介於約 5 wt %與約 15 wt %之間。在一項特別的具體實施例之中，在溶液或內含水與至少一種間苯二酚部分的混合物之中的水含量，其範圍在介於約 50 wt %與約 60 wt %之間。

在某些具體實施例中提供約 5 或更低之 pH，可使用至少一項無機酸或至少一項有機酸，或至少一項無機酸合併以至少一項有機酸。在各項具體實施例中，無機酸包含鹽酸、磷酸、亞磷酸、硫酸、及其混合物。在各項具體實施例中，有機酸包含有機磺酸、甲烷磺酸、對-甲苯磺酸、磺酸-功能化離子交換樹脂、有機羧酸、乳酸、蘋果酸、甘油酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、檸檬酸、酒石酸、乙醇酸、硫乙醇酸，丙醇二酸、乙酸、鹵代乙酸、單氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、丙酸，葡萄糖酸、抗壞血酸、及其混合物。在某些具體實施例中，葡萄糖酸可特別地有利的，因為相較於特定其它酸其具有鐵絡合能力且沒有腐蝕性質。

(18)

在其它具體實施例中，可使用源自以內含酸的水溶液清洗內含聚合物的有機溶液，將其作循環再利用的水液流而提供 pH 在 5 或更低的水溶液。在一項特殊具體實施例之中，此循環再利用水液流係源自清洗內含聚縮合物與至少一項鹽如鹼金屬鹵化物的有機溶液。在另一項特別的具體實施例之中，此循環再利用水液流係源自使用水溶性酸性溶液清洗內含雙酚 A 聚碳酸酯聚合物的有機溶液。在另一項特別的具體實施例之中，此循環再利用水液流係源自使用水溶性酸性溶液清洗內含含有間苯二酚芳香族烴酸酯的聚合物之有機溶液。在另一項特別的具體實施例之中，此循環再利用水液流係源自使用水溶性酸性溶液清洗內含聚酯碳酸酯共聚物的有機溶液。在各項具體實施例中，適合的循環再利用水流可至少包含一種鹼金屬鹵化物，例如但不限於氯化鈉、氟化鈉、氯化鉀、或氟化鉀。在其它具體實施例中，適合的循環再利用水流可至少包含一種胺鹽，如三烷基胺氯化氫鹽。在某些具體實施例中，該胺鹽類為源自如下記述的三烷基胺類。在各項具體實施例中，適合的循環再利用水流包含至少一種鹼金屬鹵化物與至少一項胺鹽兩者。尤其適合的循環再利用水流之具體實施例包含三乙胺氯化氫及氯化鈉。在其它具體實施例中，適合的循環再利用水流可至少包含一種胺鹽而其可為四級銨鹽、四級鎘鹽、或胍鎘鹽。在某些具體實施例中，適合的四級銨鹽類、四級鎘鹽類、或胍鎘鹽類為那些如下記述者。在一項具體實施例之中，在循環再利用水中的內含間苯二

(19)

酚部分的水溶液的 pH 少於或等於約 5，在另一具體實施例之中，其 pH 少於或等於約 4，在另一具體實施例之中，其 pH 少於或等於約 3，在另一具體實施例之中，其 pH 範圍在介於約 1 與約 3 之間，在另一具體實施例之中，其 pH 範圍在介於約 1 與約 2 之間，且再於一具體實施例中，其 pH 範圍在介於約 1 與約 1.6 之間。

在那些具體實施例中，當循環再利用水液流至少包含一種選自如下類群中的成員：胺鹽、三烷基胺氫化氫鹽、四級銨鹽、四級磷鹽、及胍鎂鹽，則在一項具體實施例之中，此循環再利用水液流可作為此類物種總量至少一部分之來源，當該類其源自的物種在聚酯碳酸酯共聚物合成方法中需要作為觸媒。在其它具體實施例中，此循環再利用水液流可作為此類物種總量之來源，當需要此類物種作為觸媒。在一項特殊具體實施例之中，將針對分析循環再利用水液流中存在的催化劑物種，而且，若須要時可將額外的催化劑物種加入此循環再利用水液流中，或可用額外的水將此循環再利用水液流稀釋，以調整催化劑物種之濃度，而使加入反應混合物中的催化劑物種總量係源自此循環再利用水，而不須要分別地加入催化劑。在特別的具體實施例中，將在使用此循環再利用水以製造內含間苯二酚部分的溶液之前完成分析與任意的濃度調整。那些熟悉此技藝的專業人士將認清，內含間苯二酚部分與循環再利用水液流之成分的水溶性組成物，係可製造的且可使用於聚合反應中，即使該不含間苯二酚部分的水溶性組成物未實

(20)

際用於清洗內含聚合物的有機溶液。

內含間苯二酚部分及酸或酸性的循環再利用水液流的水溶液，可在使用之前製造，且若需要，可運至不同之位置及/或儲存一段時間。該溶液可在實質上室溫或在室溫以上之溫度。在一項內含水的間苯二酚部分之溶液的具體實施例之中，可在間苯二酚部分熔點以上之溫度，例如在未取代的間苯二酚熔點以上之溫度。

在另一具體實施例之中，經二羥基取代的芳香族烴部分如間苯二酚部分可在熔融狀態之中加入反應混合物中。在一項特殊具體實施例之中，熔融的間苯二酚部分可包含水。在另一項特別的具體實施例之中，熔融的間苯二酚部分包含水與至少一項無機酸或至少一項有機酸，或至少一項無機酸合併以至少一項有機酸。在另一項特別的具體實施例之中，熔融的間苯二酚部分係實質上不含水且至少包含一種無機酸或至少一項有機酸，或至少一項無機酸合併以至少一項有機酸。兩類型的酸可選自那些於以上揭示者。在某些具體實施例中，可選擇有機酸，此係由於其較低的腐蝕性質。在本發明上下文中，實質上不含水意指沒有故意加入的自由水，且存在的水係偶發性得到的，例如經由自環境中吸附者。在某些具體實施例中，實質上不含水意指熔融的間苯二酚部分包含少於約 0.5 wt % 水。當間苯二酚部分呈熔融狀態加入反應混合物中，酸可能存在的量，係充分使在任何期間可阻滯顏色形成，此係相較於對應的內含間苯二酚部分而未加入酸的組成物。在各項具體實

(21)

施例中，可能存在的酸之含量，在一項具體實施例之中其範圍在介於約 0.1 ppm 與約 100,000 ppm 之間，在另一具體實施例之中其範圍在介於 x 約 1 ppm 與約 10,000 ppm 之間，在另一具體實施例之中其範圍在介於約 10 ppm 與約 8,000 ppm 之間，在另一具體實施例之中其範圍在介於約 50 ppm 與約 4,000 ppm 之間，且再於一具體實施例中其範圍在介於約 100 ppm 與約 3,000 ppm 之間。

製造帶有帶有末端羥基的聚酯中間物之方法另外包含結合至少一種催化劑與反應混合物。該催化劑可能存在的總水準在一項具體實施例之中其範圍在介於約 0.1 與約 0.10 莫耳%之間，且在另一具體實施例之中其範圍在介於約 0.2 與約 6 莫耳%之間，此係基於醯氨基團的總莫耳量。適合的觸媒包含第三胺類、四級銨鹽類、四級鎘鹽類、胍鎘鹽類、及其混合物。適合的第三胺類其包含三乙胺、二甲基丁胺、二異丙基乙胺、2,2,6,6-四甲基六氫吡啶、及其混合物。其它考慮的第三胺類包含 N-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基-吡咯啶如 N-乙基吡咯啶、N-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-六氫吡啶如 N-乙基六氫吡啶、N-甲基六氫吡啶、及 N-異丙基六氫吡啶、N-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-嗎福啉如 N-乙基嗎福啉及 N-異丙基-嗎福啉、N-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-二氫吲哚、N-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-二氫異吲哚、N-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-四氫喹啉、N-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-四氫異喹啉、N-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-苯并嗎福啉、1-重氮雙環-[3.3.0]-辛烷、崑啶、N-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基-2-重氮雙環-[2.2.1]-辛烷、N-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基-2-重氮雙環-[3.3.1]-壬烷 - 及 N-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基-3-重氮雙環-[3.3.1]-壬烷、N,N,N',N'-四烷基伸烷二

(22)

胺類包含 N,N,N',N'-四乙基-1,6-己二胺。第三胺類的特別具體實施例為三乙胺及 N-乙基六氫吡啶。

當催化劑至少包含一種第三胺，則該催化劑可能存在的總水準在一項具體實施例之中其範圍在介於約 0.1 與約 10 莫耳%之間，在另一具體實施例之中其範圍在介於約 0.2 與約 6 莫耳%之間，在另一具體實施例之中其範圍在介於約 1 與約 4 莫耳%之間，且再於一具體實施例中其範圍在介於約 2 與約 4 莫耳%之間，此係基於醯氨基團的總莫耳量。在另一項特別的具體實施例之中，第三胺可能存在的總水準範圍在介於約 0.5 與約 2 莫耳之間，基於醯氨基團的總莫耳量。在一項本發明具體實施例之中，所有的至少為一種第三胺係存在於反應開始時，在將醯氨加入經二羥基取代的芳香族烴部分之前。在本發明另一具體實施例之中，所有的至少為一種第三胺係存在於反應開始時，在將醯氨加入間苯二酚部分之前。在另一具體實施例之中，一部分的任何第三胺存在於反應開始時，且一部分係於將醯氨加入經二羥基取代的芳香族烴部分之後或加入期間。再於一具體實施例中，一部分的任何第三胺存在於反應開始時，且一部分係於將醯氨加入間苯二酚部分之後或加入期間。在此後者具體實施例中，最初與經二羥基取代的芳香族烴部分存在的任何第三胺的含量範圍，在一項具體實施例之中可在約 0.005 wt.% 至約 10 wt.%，在另一具體實施例之中約在 0.01 至約 1 wt.%，且再於一具體實施例中約在 0.02 至約 0.3 wt.%，此係基於總胺量。

(23)

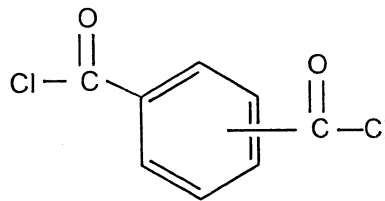
適合的四級銨鹽類與四級磷鹽類包含四級銨及四級磷鹵化物，其說明性實施例包括但不限於四乙基溴化銨、四乙基氯化銨，四丙基溴化銨、四丙基氯化銨、四丁基溴化銨、四丁基氯化銨、甲基三丁基氯化銨、苄基三丁基氯化銨、苄基三乙基氯化銨、苄基三甲基氯化銨、三辛基甲基氯化銨、鯨蠟基二甲苄基氯化銨、辛基三乙基溴化銨、癸基三乙基溴化銨、月桂基三乙基溴化銨、鯨蠟基三甲基溴化銨、鯨蠟基三乙基溴化銨、N-月桂基嘧啶氯化物、N-月桂基嘧啶溴化物、N-庚基嘧啶溴化物、三辛醯基甲基氯化銨(有時稱為 ALIQUAT 336)、甲基三-C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>-烷基-氯化銨(有時稱為 ADOGEN 464)、N,N,N',N',N'-五烷基- $\alpha, \omega$ -胺銨鹽類，如揭示於美國專利 5,821,322；四丁基磷溴化物、苄基苯基磷氯化物、三乙基十八烷基磷溴化物、四苯基磷溴化物、三苯甲基磷溴化物，三辛基乙基磷溴化物、鯨蠟基三乙基磷溴化物。適合的胍鎘鹽類包括但不限於六烷基胍鎘鹽類及  $\alpha, \omega$ -雙(五烷基胍鎘)烷鹽類，其包含六烷基胍鎘鹵化物、 $\alpha, \omega$ -雙(五烷基胍鎘)烷鹵化物、六乙基胍鎘鹵化物、及六乙基胍鎘氯化物。

適用於帶有末端羥基的聚酯中間物合成之實質上不溶於水的有機溶劑，包含於反應條件之下那些在一項具體實施例之中少於約 5 wt.%可溶解在水中者，且在另一具體實施例之中少於約 2 wt.%可溶解在水中者。適合的有機溶劑包括但不限於二氯甲烷、三氯乙烯、四氯乙烷、氯仿、1,2-二氯乙烷、三氯乙烷、甲苯、二甲苯、三甲基苯、

(24)

氯苯、鄰-二氯苯、氯甲苯、及其混合物。不溶於水的溶劑之特別具體實施例為氯化脂肪族化合物如二氯甲烷。

用於本發明方法中適合的醯氯包含二羧酸二氯化物，其中包括芳香族二羧酸二氯化物，其包含單環部分，包括異酞醯基二氯化物、對酞醯基二氯化物、或異酞醯基與對酞醯基二氯化物之混合物；或其包含聚環部分，包括聯苯基二羧酸二氯化物、聯苯基醚二羧酸二氯化物、聯苯基砜二羧酸二氯化物、聯苯基酮二羧酸二氯化物、聯苯基硫化物二羧酸二氯化物、及萘二羧酸二氯化物，如萘-2,6-二羧酸二氯化物；或其包含(內含單環部分的)芳香族二羧酸二氯化物之混合物；或(內含多環部分的)芳香族二羧酸二氯化物之混合物；或(內含單環部分與多環部分兩者的)芳香族二羧酸二氯化物之混合物。在某些具體實施例中，二羧酸二氯化物包含內含異酞醯基及/或對酞醯基二氯化物(如典型地在式(XI)說明者)之混合物。



式(XI)

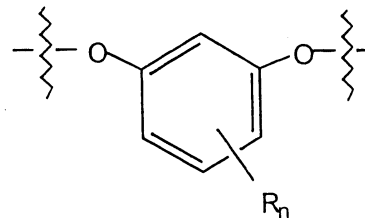
可能存在異酞醯基與對酞醯基二氯化物中之一或兩者。在各項具體實施例中，醯氯包含異酞醯基與對酞醯基二氯化物之混合物異酞醯基與對酞醯基的莫耳比，在某些具

(25)

體實施例中約 0.25-4.0 : 1。當異酞酸酯與對酞酸酯比例大於約 4.0 : 1，則可能形成不可接受水準的環寡聚物。當異酞酸酯與對酞酸酯比例少於約 0.25 : 1，則可能形成不可接受水準的不溶的聚合物。在某些具體實施例中，異酞酸酯與對酞酸酯之莫耳比約為 0.4-2.5 : 1，且在其它具體實施例中約為 0.67-1.5 : 1。

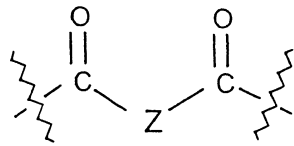
在另一具體實施例之中，本發明包括帶有末端羥基的共聚酯中間物，其包含間苯二酚芳香族烴酸酯聚酯鏈成員合併以源自二羧酸伸烷基的鏈成員或二醇伸烷基鏈成員（所謂的"柔軟-嵌段"斷片），該共聚酯中間物在聚酯斷片中實質上不含酐鍵聯。相關的內含柔軟-嵌段斷片之共聚酯揭示於共同擁有的美國專利 5,916,997。

如在此使用的術語柔軟-嵌段，顯示此類特別的聚合物之一些斷片產自非芳香族單體單元。該非芳香族單體單元一般為脂肪族且已知可將撓曲性賦予內含柔軟-嵌段的聚合物。該共聚酯中間物包含那些其內含式 (I)、(XII)、及 (XIII) 的結構單元者：

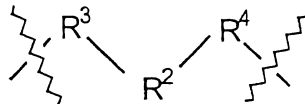


式 (I)

(26)

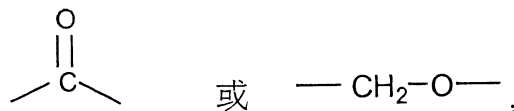


式 (XII)



式 (XIII)

其中 R 至少為 C<sub>1-12</sub> 烷基或鹵素中之一者，n 為 0-3，Z 為二價芳香族基團，R<sup>2</sup> 為 C<sub>3-20</sub> 直鏈伸烷基、C<sub>3-10</sub> 分枝的伸烷基、或 C<sub>4-10</sub> 環-或雙環伸烷基基團，且 R<sup>3</sup> 與 R<sup>4</sup> 係各自獨立代表



其中在某些具體實施例中式 (XIII) 貢獻約 1 至約 45 莫耳百分比至聚酯中間物的酯鍵聯。額外的本發明的具體實施例提供一種組成物，其中在某些具體實施例中式 (XIII) 貢獻約 5 至約 40 莫耳百分比至聚酯中間物的酯鍵聯，且在其它具體實施例中，貢獻約 5 至約 20 莫耳百分比至聚酯中間物的酯鍵聯。其它具體實施例提供一種組成物，其中 R<sup>2</sup> 代表 C<sub>3-14</sub> 直鏈伸烷基或 C<sub>5-6</sub> 環伸烷基。又其它具體實施例提供一種組成物，其中 R<sup>2</sup> 代表 C<sub>3-10</sub> 直鏈伸烷基或

(27)

C<sub>6</sub>-環伸烷基。式(XII)代表芳香族二羧酸殘基。在式(XII)中的二價芳香族基團 Z 可源自至少一項適合的如以上定義之二羧酸殘基，例如 1,3-伸苯基、1,4-伸苯基、或 2,6-伸萘基中至少一者。在某些具體實施例中，Z 至少包含約 40 莫耳百分比的 1,3-伸苯基。在內含柔軟-嵌段鏈成員的共聚酯中間物之各項具體實施例中，在式(I)中的 n 為 0。

在某些具體實施例中，其內含間苯二酚芳香族烴酸酯鏈成員的共聚酯中間物，為那些包含約 1 至約 45 莫耳% 癸二酸酯或環己烷-1,4-二羧酸酯單元者。在一項特殊具體實施例之中，其內含間苯二酚芳香族烴酸酯鏈成員的共聚酯中間物包含間苯二酚異酞酸酯及間苯二酚癸二酸酯單元，其莫耳比介於 8.5 : 1.5 與 9.5 : 0.5 之間。在一代表性步驟之中，該共聚酯中間物係使用皮脂醯基氨合併以異酞醯基二氯化物而製造。

在本發明的各項具體實施例中，提供一界面方法而製造實質上不含酞鍵聯的聚酯碳酸酯共聚物，該方法中包含製造混合物之步驟而該混合物中至少包含一種經二羥基取代的芳香族烴部分、至少一種催化劑與至少一項實質上不溶於水的有機溶劑；且在混合物中加入至少一種醯氨而維持 pH 值介於約 3 與約 8.5 之間，其中醯氨基團的總莫耳量係相對於酚基團總莫耳量在化學計量上不足的。在另一具體實施例之中，本發明提供一界面方法以製造實質上不含酞鍵聯的聚酯碳酸酯共聚物，該方法中包含製造混合物之步驟而該混合物中至少包含一種經二羥基取代的芳香族

(28)

烴部分、至少一種催化劑與至少一項實質上不溶於水的有機溶劑；在混合物中加入至少一種醯氨及鹼，在一些特定的鹼對醯氨之化學計量比例係可以或不能隨時間變化，且採用特定的速率其係可以或不能隨時間而變化，其中醯氨基團的總莫耳量係相對於酚基團總莫耳量在化學計量上不足的。

在聚酯中間物造之製方法中，在一項具體實施例之中，反應混合物的 pH 值於加入至少一種醯氨維期間係維持介於約 3 與約 8.5 之間，在另一具體實施例之中，介於約 4 與約 8.5 之間，在另一具體實施例之中，介於約 5 與約 8.5 之間，在另一具體實施例之中，介於約 5 與約 8 之間，且在另一具體實施例之中，介於約 5 與約 7.5 之間，遍佈在將大多數的至少一種醯氨加入至少一種間苯二酚部分中。典型地經使用至少一種鹼而維持此 pH。適合用以維持 pH 值的鹼包含鹼金屬氫氧化物、鹼土金屬氫氧化物、及鹼土金屬氧化物。在某些具體實施例中，該鹼為氫氧化鉀或氫氧化鈉。在一項特殊具體實施例之中，該鹼為氫氧化鈉。用以維持 pH 值的鹼可呈任何方便的形式包含在反應混合中物，如固體或液體。在一項特殊具體實施例之中，一鹼係呈水溶液而在反應混合中物中。在各項具體實施例中，分別地加入鹼與醯氨，經由在此技藝中已知的方式，包括但不限於一或更多個別地液體添加容器、重量量測進料器、液體計量泵或計量系統、熔融進料裝置及其它已知的設備。

(29)

在各項具體實施例中，與加入醯氨的同時，將鹼總量的至少一部分呈水溶液加入反應混合物中。在某些具體實施例中，於加入程序期間鹼對醯氨的化學計量比例保持在實質上固定的值。在本發明中上下文中，實質上固定的意指任何比例上的變異均為偶發性的。特別具體實施例中，於同時加入期間將鹼對醯氨的比例保持在固定值範圍在介於約 80%與約 105%的化學計量值之間。在其它特別的具體實施例中，於同時加入期間將鹼對醯氨的比例保持在固定的值，在一項具體實施例之中其範圍在介於約 85%與約 105%的化學計量值之間，在另一具體實施例之中其範圍在介於約 90%與約 105%化學計量值之間，在另一具體實施例之中其範圍在介於 90%與約 100%化學計量值之間約，且在另一具體實施例之中其範圍在介於約 90%與約 99%化學計量值之間。在其它具體實施例中，於同時加入期間將鹼對醯氨的比例變化，在某些具體實施例中其範圍在介於約 0%與約 1000%化學計量值之間，在其它具體實施例中其範圍在介於約 0%與約 500%化學計量值之間，在其它具體實施例中其範圍在介於約 0%與約 200%化學計量值之間，在其它具體實施例中其範圍在介於約 0%與約 125%的化學計量值之間，在其它具體實施例中其範圍在介於約 0%與約 105%化學計量值之間，在其它具體實施例中其範圍在介於約 85%與約 110%化學計量值之間，在其它具體實施例中其範圍在介於約 90%與約 105%化學計量值之間，在其它具體實施例中其範圍在介於約 90%與約 100%化

(30)

學計量值之間，且在其它具體實施例中其範圍在介於約 90%與約 99%化學計量值之間。當於同時加入期間採用特別高之鹼對醯氨的比例，則該高比例可能典型地用於短期間，例如在某些具體實施例中，於約 0.1%至約 5%醯氨添加量期間。任何遠為偏離化學計量的加入比例，係典型地計入在餘下的醯氨加入期間。如此，在各項具體實施例中，鹼對醯氨的平均加入比例佔全部加入醯氨之比例，例如在某些具體實施例中其範圍可在在介於約 85%與約 105%化學計量之間，而即時的加入比例可在大幅較寬的範圍之中。在某些具體實施例中，於醯氨加入期間任何殘留下未加入的鹼，將在完成醯氨加入之後再加入。在又另一具體實施例中，在開始加入鹼之前，開始加入醯氨，而使起始的鹼對醯氨的比例為 0%。在特別具體實施例中，該延遲時間可使 pH 值保持在所欲求之範圍，在一項具體實施例之中，介於約 3 與約 8.5 之間，且在另一具體實施例之中，介於約 5 與約 8.5 之間。在又另一具體實施例中，停止加入鹼，且然後於醯氨加入期間在一或更多點再開始，而使鹼對醯氨的化學計量比例暫時變為 0%。在其它特別的具體實施例中，於加入程序期間，加入鹼與加入醯氨之速率保持在實質上固定的值。在其它特別的具體實施例中，鹼或醯氨之加入速率，或鹼與醯氨兩者之加入速率，在加入程序期間作變化。

在本發明的其它具體實施例中，將鹼及醯氨同時引入反應混合物中，採用在鹼對醯氨實質上固定的莫耳比，在

(31)

一項具體之實施例期間至少在約 60%的總醃氨，在另一具體之實施例至少加入約 70%的總醃氨，在另一具體之實施例至少加入約 80%的總醃氨，在另一具體之實施例至少加入約 90%的總醃氨，在另一具體之實施例至少加入約 94%的總醃氨，在另一具體之實施例至少加入約 98%的總醃氨，在另一具體實施例中，加入大於 98%的總醃氨，且在另一具體之實施例中，加入實質上 100%的總醃氨。在其它具體實施例中，於醃氨加入期間可變化醃氨與鹼的流速，只要鹼對醃氨的平均莫耳流速比例維持於實質上固定的值，在一項具體之實施例中在一期間至少在約 60%的總醃氨，在另一具體之實施例中，至少加入約 70%的總醃氨，在另一具體之實施例中，至少加入約 80%的總醃氨，在另一具體之實施例中，至少加入約 90%的總醃氨，在另一具體之實施例中，至少加入約 94%的總醃氨，在另一具體之實施例中，至少加入約 98%的總醃氨，且在另一具體之實施例中加入大於 98%的總醃氨。

在一些特別的具體實施例中，當化學計量比例範圍在介於約 94%及 96%之間開始加入鹼與醃氨，接著於加入過程期間，連續地或在多於一步驟或在單步驟之中，將比例值範圍提高在介於約 96%與 120%之間。在一項特別的具體實施例之中，當反應混合物的 pH 值開始落在如下介於約 6 與 7.5 之間數值的範圍，將比例增加。在其它特別的具體實施例中，於加入過程期間，鹼與醃氨兩者之加入速率增加係連續地或在多於一步驟或在單步驟之中。在其

(32)

它特別的具體實施例中，於加入過程期間連續地或在多於一步驟或在單步驟之中，減低鹼與醯氨兩者之加入速率。在其它特別的具體實施例中，鹼與醯氨之加入速率係各自獨立地變化。在各項具體實施例中，可採用由多於一液體添加容器而以序列方式加入鹼，在各加容器中的鹼呈不同之濃度。在其它具體實施例中，可採用由多於一液體添加容器，採用不同加入速率而以序列方式加入鹼。在某些具體實施例中，取決於那些因子，包括但不限於反應器配置、攪拌器幾何形狀、攪拌速率、溫度、總溶劑體積、有機溶劑體積、酞濃度、pH，加入鹼與醯氨的總時間可少於約 120 分鐘，在其它具體實施例中其範圍在介於約 1 分鐘與約 60 分鐘之間，在又另一具體實施例範圍在介於約 2 分鐘與約 30 分鐘之間，且在又另一具體實施例中其範圍在介於約 2 分鐘與約 15 分之間鐘。

在本發明各種具體實施例中，以所定義的比例加入鹼與醯氨，造成反應混合物的 pH 在一項具體實施例中其範圍在介於約 3 與約 8.5 之間，且在另一具體實施例之中其範圍在介於約 5 與約 8.5 之間。因此，可經由監測加入鹼的用量而測量反應過程，以在經由測量反應混合物的 pH 之外或替代經由測量反應混合物的 pH 而監測反應。此為一項優點，當 pH 必須準確地且即時地在黏性的界面反應混合物之中測量，其可能難以完成的。

於製造聚酯中間物期間，反應混合物之溫度可為可提供適合的反應速率之任何方便的溫度，且聚酯中間物實質

(33)

上不含酞鍵聯。方便的溫度包含那些約 10°C 到反應條件之下在反應混合物中最低沸點的塊狀成分之沸點。此反應可於於壓力之下進行。在各項具體實施例中，反應器壓力的範圍可在約 0 磅每方形英寸錶計讀數 (psig) 至約 100 psig。在某些具體實施例中，反應溫度範圍可在介於常溫，與在反應條件之下水-有機溶劑混合物的沸點之間。在一項具體實施例之中，可在水-有機溶劑混合物中有機溶劑的沸點下執行反應。在一項特殊具體實施例之中，在二氯甲烷的沸點執行反應。

在各項具體實施例中，加入反應混合物中的醯氨基團的總莫耳量為化學計量上不足的，相對於酚基團的總莫耳量。該化學計量比例可令人滿意的，而使醯氨基團的水解降至最低，且使親核劑如酚及/或苯氧化物可能存在而破壞任何偶發性的酞鍵聯，若於反應條件之下有以任何形式存在。醯氨基團的總莫耳量至少包含一項二羧酸二氯化物，且可使用任何單羧醯氨基鏈終止劑及任何三-或四羧酸三-或四氯化物分枝劑。酚基團的總莫耳量包含經二羥基取代的芳香族烴部分，且可使用任何單酚鏈終止劑及任何三-或四酚分枝劑。酚基團對總醯氨基團的化學計量比例，在一項具體實施例之中其範圍在介於約 1.9 : 1 與約 1.01 : 1 之間，在另一具體實施例之中其範圍在介於約 1.5 : 1 與約 1.01 : 1 之間，在另一具體實施例之中其範圍在介於約 1.25 : 1 與約 1.01 : 1 之間，且再於一具體實施例中其範圍在介於約 1.10 : 1 與約 1.01 : 1 之間。

(34)

完成將至少一種醯氨加入至少一種經二羥基取代的芳香族烴部分之後，偶發性酞鍵聯的存在與否，將典型地取決於反應物與催化劑存在量的精確的化學計量比例，與其它變數。例如，若存在充分的莫耳過量的總酚基團，經常發現不存在酞鍵聯。在某些具體實施例中，莫耳過量至少約 1 %，且在其它具體實施例中，至少約 3%的總量酚基團，超過醯氨基團的總量，可滿足於反應條件之下排除酞鍵聯。當酞鍵聯可能存在，經常須要反應混合物的最終 pH 範圍，在一項具體實施例之中介於約 7 與約 12 之間，在另一具體實施例之中介於約 7 與約 9 之間，在另一具體實施例之中介於約 7.2 與約 8.8 之間，在另一具體實施例之中介於約 7.5 與約 8.5 之間，且再於一具體實施例中，在介於約 7.5 與約 8.3 之間，而使親核劑如酚、苯氧化物及 / 或氫氧化物可能存在而破壞任何偶發性酞鍵聯。因此，某些具體實施例中，本發明方法可另外包含在完成將至少一種醯氨加入至少一種經二羥基取代的芳香族烴部分之後，調整反應混合物的 pH 值之步驟，在一項具體實施例之中，調整值範圍在介於約 7 與約 12 之間。可經由任何方便的方法調整 pH，例如使用鹼的水溶液如氫氧化鈉水溶液。

所提供的最終反應混合物之 pH，在一項具體實施例之中其範圍在介於約 7 與約 12 之間，且在另一具體實施例之中其範圍在介於約 7 與約 9 之間，本發明方法在另一具體實施例之中，若有存在任何酞鍵聯，可另外包含將反

(35)

應混合物攪拌充分的時間以破壞任何偶發性酞鍵聯之步驟。所必須的攪拌時間將取決於反應器配置、攪拌器幾何外形、攪拌速率、溫度、總溶劑體積、有機溶劑體積、酞濃度、pH、及其它因子。適合的攪拌速率取決於相似的因子，該因子已知於那些熟悉此技藝的專業人士且可立即決定。在某些具體實施例中，適合的攪拌速率範圍在介於約 50 rpm 與約 600 rpm 之間，在其它具體實施例中其範圍在介於約 100 rpm 與約 500 rpm 之間，在其它具體實施例中其範圍在介於約 200 rpm 與約 500 rpm 之間，且在又另一具體實施例範圍在介於約 300 rpm 與約 400 rpm 之間。在一些實施例中，所必須的攪拌時間係實質上即時的，例如在數秒內將 pH 值範圍調整到介於約 7 與約 12 之間，假設任何偶發性酞鍵聯開始即存在。針對有代表性的實驗室等級反應設備，其可能需要的攪拌時間，在一項具體實施例之中至少約 1 分鐘，在另一具體實施例之中至少約 3 分鐘，且在另一具體實施例之中至少約 5 分鐘。經由此方法，若有存在任何酞鍵聯，則親核劑如酚、苯氧化物及/或氫氧化物，可有時間完全地破壞任何偶發性酞鍵聯。

至少一項鏈終止劑(以下有時也稱為加帽劑)，亦可存在於此方法中及本發明組成物中。加入至少一項鏈終止劑的一項之目的在於限制聚合物的分子量，如此提供具有可控制分子量的聚合物。在其它具體實施例中，可加入至少一些鏈終止劑，當聚酯中間物係在溶液中使用或自溶液中回收而作後續的使用，如在共聚物形成中，其在聚酯斷片

(36)

上可能須要存在反應性的末端基團，典型地為酚系羥基。鏈終止劑可為單酚化合物、單羧醯氨、及/或單氨甲酸酯中至少一者。於反應期間的任何時間加入鏈終止劑的用量係可加帽所有或至少一部分的聚合物鏈末端基團。典型地，當存在至少一項鏈終止劑，可存在 0.05 至 10 莫耳%的量，當針對單酚化合物時，此莫耳%係基於經二羥基取代的芳香族羥部分；且當針對單羧醯氨及/或單氨甲酸酯時，此莫耳%係基於酸二氯化物。

適合的單酚化合物包含單環酚，如未取代的酚、 $C_1$ - $C_{22}$  經烷基取代的酚、對-茴香基-酚、對-第三丁基酚、羥基聯苯基；二酚的單醯類，如對-甲氧基酚。經烷基取代的酚包含那些具有枝鏈烷基取代基而其帶有 8 至 9 個碳原子者，其中在某些具體實施例中約 47 至 89% 氫原子為部分的甲基基團、如敘述於美國專利 4,334,053。針對某些具體實施例，將單酚 UV 遮蔽劑用作為加帽劑。該化合物包含 4-經取代-2-羥基苯甲酮及其衍生物、芳基水楊酸鹽，二酚之單醯類，如間苯二酚單苯甲酸鹽、2-(2-羥基芳基)-苯并三唑及其衍生物、2-(2-羥基芳基)-1,3,5-三吡嗪及其衍生物、及類似化合物。在各項具體實施例中，單酚鏈終止劑為酚、對-茴香基酚、或間苯二酚單苯甲酸鹽中至少一者。

適合的單羧醯氨包含單環的單羧醯氨，如苯甲基氨、 $C_1$ - $C_{22}$  經烷基取代的苯甲基氨、甲苯甲醯基氨、經鹵素取代的苯甲基氨，溴苯甲基氨、桂皮醯基氨、4-亞胺基苯甲

(37)

基氯、及其混合物；多環的單羧醯氯，如偏苯三酸酐氯化物、及萘甲醯基氯；及單環與多環單羧醯氯之混合物。帶有至高達 22 個碳原子的脂肪族單羧酸之氯化物也是適合的。脂肪族單羧酸的功能化氯化物，如丙烯醯基氯與甲基丙烯醯基氯化物也是適合的。適合的單氯甲酸酯包含單環的單氯甲酸酯，如苯基氯甲酸酯、經烷基取代的苯基氯甲酸酯、對-茴香基苯基氯甲酸酯、甲苯氯甲酸酯、及其混合物。

可採用任何方便的方法將鏈終止劑加入反應混合物中。在某些具體實施例中，鏈終止劑可合併以經二羥基取代的芳香族烴部分，可內含在醯氯的溶液之中，可分別地由醯氯加入，或可於製作預縮合物之後加入反應混合物中。在某些具體實施例中，在加入醯氯之前至少有某些鏈終止劑存在於反應混合物中。在其它具體實施例中，在加入醯氯之前，所有鏈終止劑存在於反應混合物中。在某些具體實施例中，於加入醯氯期間，至少將某些鏈終止劑加入反應混合物中。在其它具體實施例中，於加入醯氯期間或於加入醯氯之後，將所有鏈終止劑加入反應混合物中。在其它特別的具體實施例中，於加入醯氯的過程期間，可連續地將鏈終止劑加入反應混合物中，或在多於一步驟或在單步驟之中。在一項連續加入鏈終止劑之實施例中，呈液體或熔融形式的鏈終止劑，可連續地採實質上固定的速率或採多變的速率，於加入醯氯的過程期間作計量且加入反應混合物中。在一項逐步加入之實施例中，於加入醯氯的過

(38)

程期間，固體鏈終止劑係分為許多部分而加入，或在單部分之中加入反應混合物中。若單羧醯氯及/或單氯甲酸酯用作為鏈終止劑，其在某些具體實施例中，將與以二羧酸二氯化物混合而引入。當二羧酸二氯化物已實質上反應或完成反應，也可將此類鏈終止劑加入反應混合物中。若以酚系化合物用作為鏈終止劑，在一項具體實施例之中其可於反應期間加入反應混合物中，或在另一具體實施例之中，在介於經二羥基取代的芳香族烴部分與醯氯部分之間的反應開始之前加入。當實質上須要內含帶有末端羥基的芳香族烴酸酯預縮合物或寡聚物，則鏈終止劑可以不存在，或僅以小量存在，而有助於控制寡聚物的分子量。

在另一具體實施例之中，本發明方法可包含加入至少一項分枝劑如三官能性或較高官能性羧醯氯及/或三官能性或較高官能性酚。若有包含該分枝劑，於各項具體實施例中可使用的量在 0.005 至 1 莫耳%，此係分別地基於所使用的醯氯或經二羥基取代的芳香族烴部分。適合的分枝劑包括例如三官能性或較高官能性羧醯氯，如苯三酸三氯化物、氰尿酸三氯化物、3,3',4,4'-苯甲酮四羧酸四氯化物、1,4,5,8-萘四羧酸四氯化物或焦苯六羧酸四氯化物，及三官能性或較高官能性酚，如間苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羥基苯基)-2-庚烯、4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羥基苯基)-庚烷、1,3,5-三-(4-羥基苯基)-苯、1,1,1-三-(4-羥基苯基)-乙烷、三-(4-羥基苯基)-苯基甲烷、2,2-雙-[4,4-雙-(4-羥基苯基)-環己基]-丙烷、2,4-雙-(4-羥基苯基

(39)

異丙基)-酚、四(4-羥基苯基)-甲烷、2,6-雙-(2-羥基-5-甲  
苄基)-4-甲基酚、2-(4-羥基苯基)-2-(2,4-二羥基苯基)-丙  
烷、四(4-[4-羥基苯基異丙基]-苯氧基)-甲烷、1,4-雙-  
[(4,4-二羥基苯基)甲基]-苯。在各項具體實施例中，可首  
先將酚系分枝劑引入經二羥基取代的芳香族烴部分，或於  
加入醯氯的過程期間，而醯氯分枝劑可與酸二氯化物共同  
引入。

若有需求，本發明的聚酯中間物可由本發明方法製作  
，而該方法中另外包含還原劑的加入。適合的還原劑包括  
例如亞硫酸鈉、或硼氫化物如硼氫化鈉。當存在時，任何  
還原劑典型地用量在 0.25 至 2 莫耳%，此係基於經二羥基  
取代的芳香族烴部分的莫耳。此反應混合物亦可包含金屬  
螯合劑如葡萄糖酸鈉。

在某些具體實施例中，在聚酯碳酸酯共聚物合成之前  
，可自反應混合物回收聚酯中間物。回收方法已熟知於那  
些熟悉此技藝的專業人士，且可包含一或更多酸化混合物  
之步驟，例如使用至少一項如以上記述的無機酸或有機酸  
；將此混合物作液體-液相分離；使用水及/或稀釋的酸如  
至少一項如上記述的無機酸或有機酸清洗此有機相；經由  
一般方法作沈澱，如經由使用水或反溶劑作沈澱處理，例  
如採用醇類如甲醇、乙醇、及/或異丙醇；將生成的沈澱  
物分離；且乾燥去除殘存的溶劑。然而，在此也考慮進行  
後續的加工而未作酸化反應或相分離，且此經常可能在帶  
有末端羥基的聚酯中間物上未失去產率或純度。

(40)

在另一具體實施例之中，可能將聚酯中間物保持在溶液中，以進行後續的程序步驟。在一項特殊具體實施例之中，將全部界面的反應混合物，其中包含聚酯中間物、水、及不溶於水的有機溶劑執行後續的方法步驟如光氯化，以製造嵌段聚酯碳酸酯共聚物。

在本發明另一具體實施例之中，聚酯中間物可藉由熔融態酯交換反應而製造，其中係結合至少一種經二羥基取代的芳香族烴部分與至少一項二羧酸的二酯。在一項本發明特殊具體實施例之中，內含間苯二酚芳香族烴酸酯的聚酯中間物可藉由熔融態酯交換反應而製造，其中係結合至少一項 1,3-二羥基苯部分與至少一項二羧酸的二酯。適合的二羧酸二酯包含那些對應於帶有那些針對以上記述的二羧酸二氯化物的形式上前驅物之結構的二羧酸。在一項具體實施例之中，二羧酸二酯為源自二羧酸與單羥基芳香族化合物的二芳酯，其中芳香族部分為單環或多環芳香族部分。二羧酸二芳酯的特別具體實施例說明性實施例可包含單環芳香族二羧酸二芳酯如異酞酸二芳酯、對酞酸二芳酯、或其鹵素取代的或氯取代的衍生物；或多環芳香族二羧酸二芳酯如稠合的多環芳香族二羧酸二芳酯其包含萘二芳酯；聯結的多環芳香族部分包含二芳基二芳酯或聯苯二芳酯，或式  $Ar'O-Ar-Y^1-Ar-OAr'$  的部分，其中  $Ar$  與  $Ar'$  獨立為如在此定義的芳香族部分且  $Y^1$  為  $C_{1-10}$  伸烷基、鹵伸烷基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-(R^{13})P(=O)-$ ，或  $-(R^{13})N-$ ，其中  $R^{13}$  包含烷基、鹵烷基、芳基、鹵芳基、烷

(41)

芳基、鹵素烷芳基、芳烷基、鹵芳烷基、環烷基、或鹵環烷基。在一些特別的具體實施例中，多環芳香族二羧酸二芳酯包含聯苯-4,4'-二芳基二羧酸酯、聯苯基醚-4,4'-二芳基二羧酸酯、聯苯基砜-4,4'-二芳基二羧酸酯、聯苯基酮-4,4'-二芳基二羧酸酯、聯苯基硫化物-4,4'-二芳基二羧酸酯、聯苯基甲烷-4,4'-二芳基二羧酸酯、聯苯基二氯甲烷-4,4'-二芳基二羧酸酯，或萘二芳基二羧酸酯，如萘-2,6-二芳基二羧酸酯及萘-2,7-二芳基二羧酸酯；或鹵素取代的或氯取代的該多環芳香族二羧酸二芳酯之衍生物。在其它具體實施例中，二羧酸二酯包含伸烷基二羧酸二酯，且在一項特殊具體實施例之中，為伸烷基二羧酸二芳酯，其中在各項具體實施例中伸烷基基團包含 C<sub>3-20</sub> 直鏈伸烷基、C<sub>3-20</sub> 分枝的伸烷基、或 C<sub>4-20</sub> 環或雙環伸烷基基團。在一些特別的具體實施例中，脂肪族二羧酸二酯係選由癸二酸二苯酯與聯苯基環己烷-1,4-二羧酸酯所組成的類群。

在某些具體實施例中，二羧酸二酯包含前述的伸烷基、單環與多環芳香族二羧酸二芳酯之任何組合的混合物，其用量係提供在如上記述的聚酯中間物中結構單元之比例。在各項具體實施例中，二芳酯包含聯苯酯與源自酚者。在其它具體實施例中，二芳酯包含那些源自單羥基芳香族化合物，其至少包含一拉電子基團位於相對單羥基部分的氧取代基之鄰位、間位、或對位。在另一具體實施例之中，二芳酯包含那些源自單羥基芳香族化合物，其至少包含一拉電子基團位於相對單羥基部分的氧取代基之鄰位或對

(42)

位。在另一具體實施例之中，二芳酯包含那些源自單羥基芳香族化合物，其至少包含一拉電子基團位於相對單羥基部分的氧取代基之鄰位或對位，該拉電子基團係選自由下列者所組成的類群：羰烷氧基、羰芳氧基、羰芳基、鹵素、氰基、與硝基，及其混合物。在另一具體實施例之中，二芳酯包含那些源自單羥基芳香族化合物者，而此化合物係選自由下列者所組成的類群：鄰-甲氧羰基酚、鄰-甲氧羰基甲基酚、鄰-羰乙氧基酚、鄰-羰丙氧基酚、鄰-氨基酚、鄰-羰苯基酚、鄰-羰苯氧基酚、鄰-羰苯甲醯氧基酚、及鄰-硝基酚。

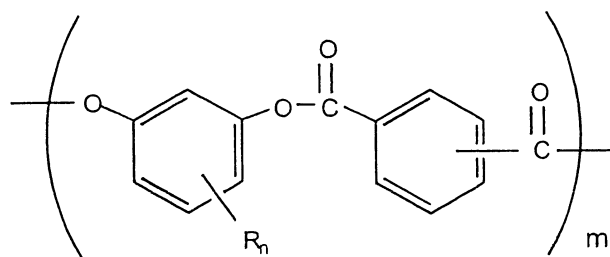
在某些具體實施例中，芳香族二羧酸二芳酯包含異酞酸二苯酯、對酞酸二苯酯、或其混合物。異酞酸酯部分與對酞酸酯部分兩者中之一或兩者可能存在。針對最多部分，兩者存在的異酞酸酯與對酞酸酯之莫耳比範圍在約 0.2-5.0 : 1。在另一具體實施例之中，異酞酸酯與對酞酸酯之莫耳比約 0.4-2.5 : 1，且在另一具體實施例之中約 0.67-1.5 : 1。

在一項具體實施例之中，所使用的經二羥基取代的芳香族烴部分對所使用的二羧酸二酯之莫耳比大於 1 : 1；在另一具體實施例中其範圍在介於約 1.01 : 1 與約 1.90 : 1 之間，在另一具體實施例中其範圍在介於約 1.01 : 1 與約 1.25 : 1 之間，且再於一具體實施例中其範圍在介於約 1.1 : 1 與約 1.2 : 1 之間。

由本發明方法製作的聚酯中間物實質上不含至少二個

(43)

聚酯鏈鍵節的酞鍵聯。在一項特殊具體實施例之中，該聚酯包含源自異酞酸與對酞酸之混合物的二羧酸殘基，及源自至少一項如在式(XIII)中說明的間苯二酚部分之經二羥基取代的芳香族烴殘基：



34

式(XIII)

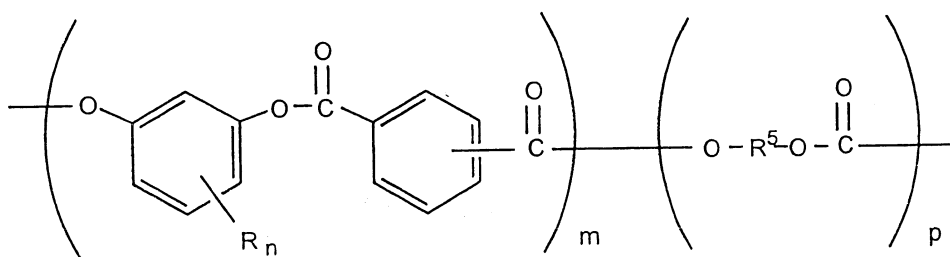
其中 R 至少為 C<sub>1-12</sub> 烷基或鹵素中之一者，n 為 0-3，且 m 至少約 8。在各項具體實施例中，n 為 0 且 m 係介於約 4 與約 300 之間。異酞酸酯與對酞酸酯之莫耳比，在一項具體實施例之中其範圍在約 0.25-4.0 : 1，在另一具體實施例之中其範圍在約 0.4-2.5 : 1，且再於一具體實施例中，其範圍在約 0.67-1.5 : 1。

在另一具體實施例之中，本發明包括熱穩定的嵌段聚酯碳酸酯共聚物，其包含聚酯嵌段斷片合併以有機碳酸酯嵌段斷片。在一項特別的具體實施例之中，聚酯嵌段斷片包含內含間苯二酚芳香族烴酸酯的鏈成員。在該共聚物中內含聚酯鏈成員的斷片實質上不含酞鍵聯。實質上不含酞鍵聯意指於約 280-290°C 之溫度將該聚酯碳酸酯共聚物加熱五分鐘，聚酯碳酸酯共聚物所顯示的分子量之降低，在

(44)

一項具體實施例之中少於 10% 且在另一具體實施例之中少於 5%。

針對一特別的具體實施例，此嵌段聚酯碳酸酯共聚物包含那些內含交替芳香族烴酸酯與有機碳酸酯嵌段，如在式 (XIV) 中說明者，其中二羧酸殘基係源自異酞酸與對酞酸之混合物的，且經二羥基取代的芳香族烴殘基係源自至少一種間苯二酚部分，其中 R 至少為 C<sub>1-12</sub> 烷基或鹵素中之一者，n 為 0-3，且 R<sup>5</sup> 至少為一種二價有機基團：



式 (XIV)

在各項具體實施例中，芳香族烴酸酯嵌段的聚合度 (DP)，由 m 所代表，在一項具體實施例之中至少約 4，在另一具體實施例之中至少約 10，在另一具體實施例之中至少約 20，且再於一具體實施例中在約 30-150。在某些具體實施例中，m 至少約 3，在其它具體實施例中，至少約 10，且在又另一具體實施例約 20-300。在其它具體實施例中，m 係介於約 20 與約 50 之間。有機碳酸酯嵌段的 DP，由 p 所代表，在一項具體實施例之中至少約 1，在另一具體實施例之中至少約 3，在另一具體實施例之中至少約 10，且再於一具體實施例中約 20-200。在其它具體實

(45)

施例中， $p$  的數值範圍在介於約 20 與約 50 之間。在本發明的上下文之中"交替碳酸酯與芳香族烴酸酯嵌段"意指聚酯碳酸酯共聚物包含至少一項碳酸酯嵌段與至少一種芳香族烴酸酯嵌段。在一項特殊具體實施例之中，嵌段聚酯碳酸酯共聚物至少包含一項芳香族烴酸酯嵌段與至少二項碳酸酯嵌段。在另一項特別的具體實施例之中，嵌段聚酯碳酸酯共聚物包含 A-B-A 結構，其至少帶有一項芳香族烴酸酯嵌段("B")與至少二項碳酸酯嵌段("A")。在另一項特別的具體實施例之中，嵌段聚酯碳酸酯共聚物包含 B-A-B 結構，其至少帶有二項芳香族烴酸酯嵌段("B")與至少一項碳酸酯嵌段("A")。帶有不同結構的嵌段聚酯碳酸酯共聚物之混合物亦在本發明範圍之中。

在本發明聚酯碳酸酯共聚物中，各嵌段的分佈可提供一種共聚物，其中具有任何所欲求之的芳香族烴酸酯嵌段對碳酸酯嵌段的重量比。不同之應用可能須要不同的芳香族烴酸酯嵌段對碳酸酯嵌段之重量比。在某些具體實施例中，一些射出成形應用可能須要 5 至 60 %重量比的芳香族烴酸酯嵌段。在其它具體實施例中，一些薄膜應用可能須要 60 至 95 %重量比的芳香族烴酸酯嵌段。在一項具體實施例之中，聚酯碳酸酯共聚物含有約 10%至約 99%重量比的芳香族烴酸酯嵌段；在另一具體實施例之中約 40%至約 99%重量比的芳香族烴酸酯嵌段；在另一具體實施例之中約 60%至約 98%重量比的芳香族烴酸酯嵌段；在另一具體實施例之中約 80%至約 96%重量比的芳香族烴酸酯嵌段

(46)

；且再於一具體實施例中約 85% 至約 95% 重量比的芳香族羧酸酯嵌段。

雖然異酞酸與對酞酸酯之混合物已在式 (XIV) 中說明，芳香族羧酸酯嵌段中的二羧酸殘基可源自任何適合的二羧酸殘基，如以上定義者，或為適合的二羧酸殘基之混合物，包含那些源自脂肪族二元酸二氯化物 (所謂的 "柔軟-嵌段" 斷片)。在某些具體實施例中， $n$  為 0 且芳香族羧酸酯嵌段包含源自異酞酸與對酞酸殘基之混合物的二羧酸殘基，其中異酞酸酯與對酞酸酯之莫耳比在一項具體實施例之中其範圍在約 0.25-4.0 : 1，在另一具體實施例之中其範圍在約 0.4-2.5 : 1，且再於一具體實施例中其範圍在約 0.67-1.5 : 1。

在有機碳酸酯嵌段中，在式 (XIV) 中各個  $R^5$  獨立為二價有機基團。在各項具體實施例中，該自由基係至少一種經二羥基取代的芳香族羧，且在聚合物中  $R^5$  基團總數的至少約 60 百分比為芳香族有機基團，且所餘下的平衡比例為脂肪族、脂環族、或芳香族基團。適合的經二羥基取代的芳香族羧包含所有那些以上記述的用於合成帶有末端羥基的聚酯中間物者。

取決於在殘留於合成帶有末端羥基的聚酯中間物後的反應混合物中是否存在任何未反應的經二羥基取代的芳香族羧，或其後將加入反應混合物中，式 (XIV) 的碳酸酯嵌段中之  $R^5$  可能包含或至少局部包含源自至少一項使用於合成帶有末端羥基的聚酯中間物之經二羥基取代的芳香族

(47)

烴之基團。在一項特殊具體實施例之中，取決於任何未反應的 1,3-二羥基苯部分是否存在於反應混合物中或其後加入反應混合物中，在式 (XIV) 的碳酸酯嵌段中的  $R^5$  可能包含或至少局部包含源自 1,3-二羥基苯部分之基團。因此，在本發明一項特別的具體實施例中，聚酯碳酸酯共聚物包含帶有  $R^5$  基團的碳酸酯嵌段，其源自相同於至少一項在聚芳香族烴酸酯嵌段的 1,3-二羥基苯部分之經二羥基取代的芳香族烴。在另一具體實施例之中，聚酯碳酸酯共聚物包含帶有  $R^5$  基團的碳酸酯嵌段，其源自不同於在聚芳香族烴酸酯嵌段中任何經二羥基取代的芳香族烴部分之經二羥基取代的芳香族烴。在另一項特別的具體實施例之中，聚酯碳酸酯共聚物包含帶有  $R^5$  基團的碳酸酯嵌段，其源自不同於在聚芳香族烴酸酯嵌段中任何 1,3-二羥基苯部分之經二羥基取代的芳香族烴。而在另一具體實施例中，聚酯碳酸酯共聚物包含帶有  $R^5$  基團的碳酸酯嵌段，其源經二羥基取代的芳香族烴，其至少一項係相同於且其至少一項係不同於在聚芳香族烴酸酯嵌段中之任何經二羥基取代的芳香族烴。而在另一特別的具體實施例中，聚酯碳酸酯共聚物包含帶有  $R^5$  基團之聚混合物的碳酸酯嵌段，該混合物源自經二羥基取代的芳香族烴，至少一者係相同於且至少一者係不同於在聚芳香族烴酸酯嵌段中之任何 1,3-二羥基苯部分。當存在源自經二羥基取代的芳香族烴之  $R^5$  基團的混合物，則相同於那些存在於聚芳香族烴酸酯嵌段中的二羥基化合物，相對於那些不同於那些存在於聚芳香

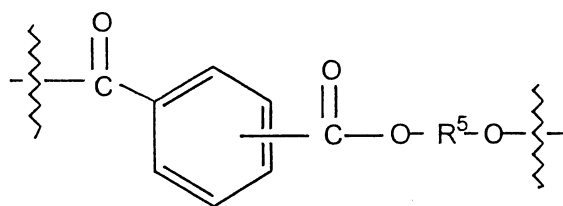
(48)

族烴酸酯嵌段的二烴基化合物，兩者之莫耳比典型地約 1 : 999 至 999 : 1。在一些特別的具體實施例中，聚酯碳酸酯共聚物包含帶有  $R^5$  基團之混合物的碳酸酯嵌段，該混合物源自未取代的間苯二酚、經取代間苯二酚、及雙酚 A 中至少一者。在其它特別的具體實施例中，聚酯碳酸酯共聚物包含帶有  $R^5$  基團之混合物的碳酸酯嵌段，該混合物源自未取代的間苯二酚、經取代間苯二酚、及雙酚 A 中的至少二者。

二嵌段、三嵌段、及多嵌段聚酯碳酸酯共聚物均包含在本發明中。介於內含芳香族烴酸酯鏈成員的嵌段與內含有機碳酸酯鏈成員的嵌段之間的化學鍵聯(如針對聚酯碳酸酯共聚物的說明，該聚酯碳酸酯共聚物包含源自異酞酸與對酞酸之混合物的鏈成員，與源自至少一種間苯二酚部分的二烴基取代的芳香族烴殘基)可包含如下至少一項

(a) 酯鍵聯，其介於適合的芳香族烴酸酯部分的二羧酸殘基，與有機碳酸酯部分的  $-O-R^5-O-$  部分之間，例如在式 (XV) 中說明者，其中  $R^5$  如同先前針對式 (XIV) 的定義

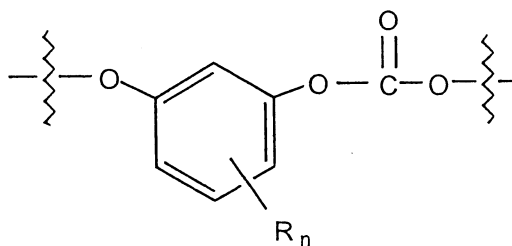
:



式 (XV)

(49)

及 (b) 碳酸酯鍵聯，介於間苯二酚芳香族烴酸酯部分的二酚殘基與有機碳酸酯部分的  $-(C=O)-O-$  部分之間，如展示於式 (XVI)，其中 R 與 n 如同先前之定義：



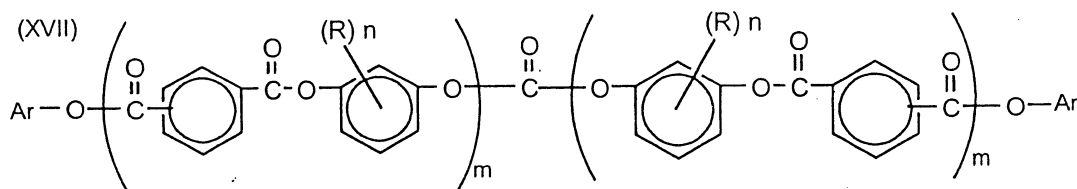
式 (XVI)

存在顯著比例的類型 (a) 酯鍵聯，可能會造成聚酯碳酸酯共聚物中形成討厭的顏色。雖然本發明不受限於理論，據信顏色可能會發生，例如當在式 (XIV) 中的  $R^5$  為雙酚 A 且式 (XIV) 的部分於後續的加工及 / 或曝光期間將經歷 Fries 重排。在一項特殊具體實施例之中，聚酯碳酸酯共聚物係實質上包括二嵌段共聚物，其帶有介於芳香族烴酸酯嵌段與有機碳酸酯嵌段之間的有碳酸酯鍵聯。在另一項特別的具體實施例之中，聚酯碳酸酯共聚物係實質上包括 A-B-A 三嵌段碳酸酯-酯-碳酸酯共聚物，其帶有介於芳香族烴酸酯嵌段與有機碳酸酯末嵌段之間的碳酸酯鍵聯。在另一項特別的具體實施例之中，嵌段聚酯碳酸酯共聚物係實質上包括 B-A-B 三嵌段酯-碳酸酯-酯共聚物，其帶有介於有機碳酸酯嵌段與芳香族烴酸酯末嵌段之間的碳酸酯鍵聯。帶有不同結構的嵌段聚酯碳酸酯共聚物之混合物，係經由碳酸酯鍵聯或酯鍵聯而聯結，或碳酸酯與酯鍵聯之混

(50)

合物亦在本發明範圍之中。

在另一具體實施例之中，聚酯碳酸酯共聚物包含複數的芳香族烴酸酯嵌段而經由碳酸酯鍵聯結，例如展示於式(XVII)之代表性結構（如針對聚酯碳酸酯共聚物說明者，其包含源自異酞酸與對酞酸之混合物的鏈成員與源自至少一種間苯二酚部分之經二羥基取代的芳香族烴殘基）：



其中 R 至少為 C<sub>1-12</sub> 烷基或鹵素中之一者，n 為 0-3，Ar 為芳香族部分，且在一項具體實施例之中各個 m 獨立地至少約 4，在另一具體實施例之中至少約 10，在另一具體實施例之中至少約 20，且再於一具體實施例中約 30-150，以及如以上針對式(X)記述的芳香族烴酸酯結構單元。在某些具體實施例中，Ar 包含源自經二羥基取代的芳香族烴部分的羥基酚殘基（如 1,3-二羥基苯部分），或源自芳香族二羧酸二芳酯的芳氧基羧基苯基殘基。在其它具體實施例中，在式(XVII)中的芳香族烴酸酯嵌段的末尾可採用例如單酚部分，如單酚鏈終止劑。包含式(XVII)的聚酯碳酸酯共聚物，可能發生自帶有末端羥基的聚酯中間物與碳酸酯前驅物之反應，在實質上沒有任何不同於帶有末端羥基的聚酯中間物的二羥基化合物之下。在其它具體實施例中，聚酯碳酸酯共聚物可包含帶有不同結構單元與不同構

(51)

造之聚酯碳酸酯共聚物之混合物，例如在此記述者。

本發明的聚酯碳酸酯共聚物，在一項具體實施例之中，係由聚酯中間物所製造，該中間物可經由本發明方法製造，且其中在鏈上至少含有一些羥基-末端位點。在某些具體實施例中，該中間物在大多數的鏈上至少含有一個且經常二個羥基-末端位點。在各項具體實施例中，該中間物可經由本發明方法製造，其中中間物的分子量與羧酸末端基團之濃度將降至最低，且酚系羥基末端基團濃度將增加至最高。該中間物的重量平均分子量(相對於聚苯乙烯標準)在一項具體實施例之中至少約 900，在另一具體實施例之中至少約 2000，且再於一具體實施例中，至少在約 4000。在特別具體實施例中，該聚酯中間物的重量平均分子量在一項具體實施例之中約 4,000 至約 40,000，在另一具體實施例之中約 10,000 至約 30,000，在另一具體實施例之中約 16,000 至約 25,000，且在另一具體實施例之中約 18,000 至約 22,000。在某些具體實施例中，該中間物具有約 300-1500 ppm 羧酸末端基團。在其它具體實施例中，該中間物具有約 2-37,000 ppm 酚系羥基末端基團，且在又另一具體實施例中約 2400-9700 ppm 酚系羥基末端基團。在許多具體實施例中，聚酯中間物具有較高濃度的酚系末端基團，相較於羧酸末端基團。羧酸末端基團可能存在，例如於反應條件之下經由醯氨基團的水解，及呈偶發性酸基團而存在於二羧酸二氯化物起始材料。

在一項本發明具體實施例之中，熱穩定性聚酯碳酸酯

(52)

共聚物，可經由將該帶有末端羥基的聚酯中間物與碳酸酯前驅物反應製得，經常是在催化劑之存在下反應。在另一具體實施例之中，熱穩定性聚酯碳酸酯共聚物可經由帶有末端羥基的聚酯中間物與碳酸酯前驅物及至少一種經二羥基取代的芳香族烴反應，經常在催化劑之存在下。在一項特別的具體實施例之中，熱穩定性聚酯碳酸酯共聚物之製造可經由內含間苯二酚芳香族烴酸酯的聚酯中間物與碳酸酯前驅物與至少一種經二羥基取代的芳香族烴反應而製得，經常在催化劑之存在下。視需要，於反應混合物可存在如上記述的分枝劑及/或鏈終止劑。

在各項具體實施例中，碳酸酯前驅物為光氣。當使用光氣，此合成步驟可依據在此技藝中已確認的界面方法（即亦在兩相系統中）而執行，使用適合的界面聚合催化劑與鹼。此界面反應程序可包含水與至少一種實質上不溶於水的有機溶劑。適合的不溶於水的溶劑包含那些以上在製造帶有末端羥基的聚酯中間物所記述者。在一項具體實施例之中，適合的不溶於水的溶劑為二氯甲烷。適合的鹼包含那些以上記述者。在一項具體實施例之中，適合的鹼為氫氧化鈉水溶液。此催化劑可為以上在製造帶有末端羥基的聚酯中間物之中記述的型態及物種。在各項具體實施例中，適合的催化劑可包含第三胺，典型為三烷基胺如三乙胺或高度親核性雜環胺如 4-二甲胺基嗎福啉，或相轉移催化劑，通常為四級銨鹽如四丁基氯化銨或四丁基氫溴化銨或四丁基鎘的氯化物或溴化物。亦可使用該觸媒之混合

(53)

物，特別為三烷基胺類與四烷基鹽之混合物。

在本發明各種具體實施例中，至少一項不同於帶有末端羥基的聚酯中間物之經二羥基取代的芳香族烴，可視需要存在於反應混合物中。當存在時，可將至少一種不同於帶有末端羥基的聚酯中間物之經二羥基取代的芳香族烴，引入針對聚酯碳酸酯共聚物合成的反應混合物中，此可經由合併任何方便的方法。在一項具體實施例之中，至少一種經二羥基取代的芳香族烴可存在作為未反應的經二羥基取代的芳香族烴，在聚酯的合成中。在一項特別的具體實施例之中至少一種經二羥基取代的芳香族烴可能存在作為未反應的 1,3-二羥基苯部分，其不同於內含間苯二酚芳香族烴酸酯的聚酯之合成中。在另一具體實施例之中至少一種經二羥基取代的芳香族烴可在聚酯合成之後加入，在聚酯碳酸酯共聚物合成中於碳酸酯前驅物反應之前或於反應期間加入，在一項特別的具體實施例之中，至少存在一個經二羥基取代的芳香族烴作為未反應的 1,3-二羥基苯部分，在內含間苯二酚芳香族烴酸酯的聚酯合成中；且至少一種經二羥基取代的芳香族烴可在聚酯合成之後加入，在聚酯碳酸酯共聚物合成中於碳酸酯前驅物反應之前或於反應期間加入，任何二羥基化合物可在聚酯合成之後加入，在聚酯碳酸酯共聚物合成中於碳酸酯前驅物反應之前或於反應期間加入，可相同於或不同於任何於起初存在聚酯中間物合成中的經二羥基取代的芳香族烴部分。在另一項特別的具體實施例之中，經二羥基取代的芳香族烴，至少包含

(54)

一未取代的間苯二酚或經取代間苯二酚，在聚酯合成中；且在聚酯合成之後加入至少一項不同於未取代的間苯二酚或經取代的間苯二酚之經二羥基取代的芳香族烴。在另一具體實施例之中，於聚酯合成中使用一莫耳過量的經二羥基取代的芳香族烴(相對於醯氯物種存在的總莫耳)，在該案例中可能殘留一些未反應的經二羥基取代的芳香族烴；且在與碳酸酯前驅物反應之前加入或於反應期間加入第二種經二羥基取代的芳香族烴，在聚酯碳酸酯共聚物合成中。在另一項特別的具體實施例之中，於聚酯合成中使用一莫耳過量的 1,3-二羥基苯(相對於醯氯物種存在的總莫耳)，在該案例中可能殘留一些未反應的 1,3-二羥基苯殘；且在與碳酸酯前驅物反應之前加入或於反應期間加入雙酚 A，在聚酯碳酸酯共聚物合成中。在聚酯合成中殘留未反應的任何經二羥基取代的芳香族烴部分(如 1,3-二羥基苯部分)之量，在一項具體實施例之中少於約 98 莫耳%，在另一具體實施例之中少於約 96 莫耳%，在另一具體實施例之中少於約 80 莫耳%，在另一具體實施例之中少於約 60 莫耳%，在另一具體實施例之中少於約 40 莫耳%，在另一具體實施例之中少於約 30 莫耳%，在另一具體實施例之中少於約 15 莫耳%，在另一具體實施例之中少於約 10 莫耳%，且再於一具體實施例中，有少於約 5 莫耳%的經二羥基取代的芳香族烴部分最初存在於聚酯合成中。在另一項特別的具體實施例之中，在聚酯合成中殘留未反應的經二羥基取代的芳香族烴部分(如 1,3-二羥基苯部分)之量，

(55)

少於約 2 莫耳%的最初存在於聚酯合成中之經二羥基取代的芳香族烴部分。在另一項特別的具體實施例之中，在聚酯合成中殘留未反應的經二羥基取代的芳香族烴部分之量，佔最初存在於聚酯合成中之經二羥基取代的芳香族烴部之量的約 2 莫耳%與約 10 莫耳%之間。

在各項具體實施例中，當以光氣用作為碳酸酯前驅物，則可視需要在光氯化之前將反應 pH 調至所欲求之值，例如數值範圍在介於約 5 與約 11 之間。在各項具體實施例中，將光氣引入反應混合物中，可採用的速率在約 0.005 莫耳光氣/每莫耳羥基基團每分鐘，至約 0.2 莫耳光氣每莫耳羥基基團每分鐘。針對加入反應混合物中光氣的總量，典型的目標值在一項具體實施例之中其範圍在介於約 100%與約 300%之間，在另一具體實施例之中其範圍在介於 110%與約 200 之間約%，在另一具體實施例之中其範圍在介於約 110%與約 170%之間，且在另一具體實施例之中其範圍在介於約 120%與約 150%之間，此係基於總羥基基團的化學計量值。各羥基基團為那些在內含羥基的化合物中者，其包含帶有末端羥基的聚酯中間物及任何經二羥取代的或經單羥基取代的芳香族烴，而不同於其可能存在於反應混合物中之帶有末端羥基的聚酯中間物。光氣之加入速率可實質上固定的或有變化的。

在本發明方法的各種具體實施例中，在加入光氣的同時將鹼引入反應混合物中。在某些具體實施例中，將鹼與光氣同時引入反應混合物中，採用實質上固定的鹼對光氣

(56)

之莫耳比。此莫耳比在一項具體實施例中其範圍可在介於約 1.8 與約 2.5 莫耳鹼 / 每莫耳光氣之間，在另一具體實施例中其範圍在介於約 1.9 與約 2.4 莫耳鹼 / 每莫耳光氣之間，且再於一具體實施例中其範圍在介於約 1.95 與約 2.2 莫耳鹼 / 每莫耳光氣之間。各比例代表在光氣化過程中的平均莫耳流速比例，其中莫耳流速比例為加入鹼的莫耳流速除以加入光氣的莫耳流速。在其它具體實施例中，於光氣化期間可變化光氣與鹼之流速，只要為鹼對光氣的平均莫耳流速比例維持在所欲求之範圍之中。在一項具體實施例之中，平均莫耳流速比例，為在光氣加入期間，針對莫耳流速比例的設定值的平均。在特別具體實施例中，平均莫耳流速比例可包含代表不注意的及短暫的脫離至所欲求之範圍之外的莫耳流速比例，只要莫耳流速比例的平均在所欲求的範圍之內。如此，依據本發明使用的鹼之比例，不是像在先前技藝之中，主要計算而保持在所建立的 pH 設定點，而是保持在所建立的相對於光氣之莫耳比。已發現於反應期間此將內在固有地足可得到 pH 而使其範圍在約 5.5 至約 11。

在各項具體實施例中，鹼對光氣之比例可在特定的界線之中有利地變化，該界線可立即經由實驗而測定。在一些特別的具體實施例中，鹼與光氣兩者之加入速率，可於加入過程期間連續地增加或在多於一步驟或在單步驟之中增加。在其它特別的具體實施例中，鹼與光氣兩者之加入速率，於加入過程期間可連續地減低或在多於一步驟或在

(57)

單步驟之中減低。當已傳送光氣的總量，可關閉光氣，且若須要時可加入充分鹼而使達到最終 pH 目標，在許多具體實施例中其範圍在約 5.5 至約 11.5，且在某些具體實施例中，介於約 7 與約 11 之間。

其亦在本發明範圍之中，於光氣加入期間監測反應 pH 且調整鹼對光氣之莫耳速率比例，以避開過度低的 pH 偏離(例如 pH 低於約 5 至 6)。此可爲了安全性原因而完成。若有需求，在某些具體實施例中可將鹼對光氣之莫耳速率比例暫時增加至介於約 2.5 與約 4 之間的範圍，以將反應 pH 帶到所欲求之範圍。此有時是必須的，例如在一項特殊具體實施例之中，於每莫耳的雙酚當量中至少約一莫耳的光氣已傳送至反應混合物中之後。相反地，若 pH 值超過高目標值(例如，針對聚酯碳酸酯共聚物光氣化的 pH 高於約 9.5)，鹼比例值可暫時減低至 0 至約 2.0 的範圍。採用最少的實驗，可發現鹼對光氣比例適合的範圍，使其不須經常脫離固定的鹼對光氣比例。其亦可注意因爲於界面條件之下 pH 電極性能經常爲不良的，經常宜依靠流速測量而不是 pH 測定，以控制鹼的加入。然而，在某些具體實施例中，其可有利的使用簡單流程，於其中監測 pH 值，且基於 pH 測量而調整鹼對光氣的比例。例如，在本發明範圍之中宜採用一系統，其中於光氣化期間，針對測量的 pH 範圍在 7.5-9.0 時鹼對光氣之莫耳速率比例的範圍在約 1.9 至 2.4，且針對測量的 pH 低於 7.5 時其範圍在約 2.4-4，且針對測量的 pH 高於 9.0 時其範圍在約

(58)

0-1.9。精確的比例及 pH 範圍可立即經由實驗而測定。

於完成起始光氯化方法之後，有時可令人滿意地實施後反應光氯化步驟。執行該步驟，可能因為例如基於試樣產物的定性或定量分析而判定起始光氯化反應為不完全的。例如，產物可能顯示有未反應的酚系羥基基團。合適的分析的方法，如那些用以偵測到未反應的羥基基團者，已熟知於那些熟悉此技藝的專業人士。後反應光氯化可於慣常的 pH 控制之下或於控制鹼加入比例之下執行。若使用控制鹼加入比例，在各具體實施例中其莫耳比範圍可在介於約 1.8 與約 4.0 莫耳鹼 / 每莫耳光氣之間。在任何任意的後反應光氯化中所加入的光氣量，在一項具體實施例之中其範圍在介於約 1 % 與約 25 % 之間，在另一具體實施例之中其範圍在介於約 2 % 與約 20 % 之間，且在另一具體實施例之中其範圍在介於約 5 % 與約 15 % 之間，此係基於在起始光氯化之前最初存在的羥基基團之化學計量。在某些具體實施例中，加入任意量的後反應光氣，與未反應的羥基基團作反應所必須的量可立即由實驗測定。

在本發明的其它具體實施例中，將鹼與光氣同時引入反應混合物中，在一段期間中採用實質上固定的鹼對光氣之莫耳比，在一項具體實施例之中該期間加入了至少約 60 % 的總光氣，在另一具體之實施例至少加入約 70 % 的總光氣，在另一具體之實施例至少加入約 80 % 的總光氣，在另一具體之實施例至少加入約 90 % 的總光氣，在另一具體之實施例至少加入約 94 % 的總光氣，在另一具體之實施例

(59)

至少加入約 98% 的總光氣，在另一具體實施例中，加入多於 98% 的總光氣，且在另一具體之實施例中，加入實質上加入 100% 的總光氣。在其它具體實施例中，於光氣化期間可變化光氣與鹼之流速，只要在一段期間中將鹼對光氣的平均莫耳流速比例維持於實質上固定的值，在一項具體實施例之中此期間內至少加入了約 60% 的總光氣，在另一具體實施例之中至少加入約 70% 的總光氣，在另一具體實施例之中至少加入約 80% 的總光氣，在另一具體實施例之中至少加入約 90% 的總光氣，在另一具體實施例之中至少加入約 94% 的總光氣，在另一具體實施例之中至少加入約 98% 的總光氣，且在另一具體之實施例中，加入多於 98% 的總光氣。

此嵌段聚酯碳酸酯共聚物可使用於溶液中，或經由任何方便的步驟轉移至某些其它溶劑中而供使用。在某些具體實施例中，經由慣常的方法將聚酯碳酸酯共聚物自溶液中回收且分離。此類方法可包含例如選自由下列各項所組成類群中的至少一項步驟：反溶劑沈澱、清洗、乾燥及去揮發-製粒或經由押出的薄膜成形。

由本發明方法製作的嵌段聚酯碳酸酯共聚物，在一項具體實施例之中具有少於約 100 ppm，在另一具體實施例之中少於約 50 ppm，且再於一具體實施例中少於約 20 ppm 的酚末端基團。在一項具體實施例之中，該共聚物含有少於約 50 ppm，且在另一具體實施例之中少於約 25 ppm 的自由 1,3-二羥基苯部分。此共聚物，在一項具體實

(60)

施例之中具有少於約 2000 ppm，在另一具體實施例之中少於約 500 ppm，在另一具體實施例之中少於約 200 ppm，在另一具體實施例之中少於約 100 ppm，且再於一具體實施例中少於約 50 ppm 的羧酸末端基團。在某些具體實施例中，聚酯碳酸酯共聚物的羧酸末端基團濃度範圍在介於 0 ppm 與約 100 ppm 之間。在聚酯碳酸酯共聚物中，羧酸末端基團之濃度典型地少於存在於帶有末端羥基的聚酯中間物內者。在該聚酯中間物中的羧酸末端基團，可與在聚酯碳酸酯共聚物中合成步驟中的碳酸酯前驅物反應。例如，當光氣為碳酸酯前驅物，羧酸基團可與其反應而形成羧醯氯，然後其可與任何存在的酚系基團（例如在聚酯中間物上的酚系末端基團），且可與任何經自由二羥基取代的芳香族羥部分（例如在帶有末端羥基的聚酯合成中殘留下者或後續加入者）反應。

在本發明製作聚酯碳酸酯共聚物之方法中，可能接著光氯化一些聚酯中間物，其不是共價鍵地結合至碳酸酯部分。例如於光氯化反應混合物中可存在至少一部分的聚酯中間物，其具有不與碳酸酯前驅物反應的末端基團。該末端基團的說明性實施例可包含羧酸、或羧醯氯、或末端加帽而無任何官能基團的物種。因此，在其另一項具體實施例中，本發明包括一種之製作本發明聚酯碳酸酯共聚物之方法，合併以聚芳香族羥酸酯（其內含包含那些在聚酯碳酸酯共聚物中的聚芳香族羥酸酯嵌段的結構單元），該聚芳香族羥酸酯係採用如聚酯碳酸酯共聚物的相同方法所製

(61)

作。當須要實質上分離純的聚酯碳酸酯共聚物，則該聚芳香族烴酸酯存在於聚酯碳酸酯共聚物中之水準，在一項具體實施例之中少於約 20 wt.%，在另一具體實施例之中少於約 10 wt.%，且再於一具體實施例中少於約 4 wt.%，以聚酯碳酸酯共聚物為計量基準。在特別具體實施例中，實質上純的分離，係使該聚芳香族烴酸酯之水準少於約 1 wt.%，此係以聚酯碳酸酯共聚物作為計量基準。經由如在此記述的方法而製造聚酯碳酸酯共聚物與聚芳香族烴酸酯之摻合物，則在該摻合物中聚酯碳酸酯共聚物之比例典型地在組成物中佔至高達約 80 wt.%，而餘下部分為聚芳香族烴酸酯。

當在至少在一種經二羥基取代的芳香族烴部分(其不同於末端羥基聚酯中間物)存在下執行聚酯碳酸酯共聚物合成，則可形成其並非共價鍵結合至聚酯中間物的聚碳酸酯。在一具體實施例中，其中至少存在二種不同的經二羥基取代的芳香族烴部分(其不同於帶有末端羥基的聚酯中間物)，則可形成聚碳酸酯共聚物。在一項特殊具體實施例之中，其中 1,3-二羥基苯部分與第二種經二羥基取代的芳香族烴均存在，則可形成一種聚碳酸酯共聚物，其帶有源自 1,3-二羥基苯部分與源自第二種經二羥基取代的芳香族烴兩者之結構單元。因此，在其另一項具體實施例中，本發明包括該聚酯碳酸酯共聚物合併以至少一種聚碳酸酯，該聚碳酸酯採用的製作方法，相同於如該聚酯碳酸酯共聚物合成中形成碳酸酯嵌段之步驟。在一項特殊具體實施

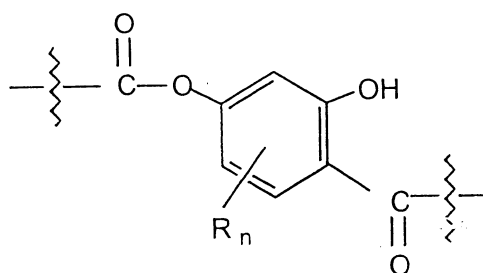
(62)

例之中形成一聚碳酸酯，其中的結構單元包含那些在聚酯碳酸酯共聚物中的聚碳酸酯嵌段。在另一項特別的具體實施例之中形成一聚碳酸酯，其中的結構單元包含那些在聚酯碳酸酯共聚物中的聚碳酸酯嵌段，及那些源自存在於反應混合物中任何的第二經二羥基取代的芳香族烴。在另一項特別的具體實施例之中，形成內含源自 1,3-二羥基苯部分的結構單元的聚碳酸酯。而在另一特別的具體實施例中，形成內含源自 1,3-二羥基苯部分及雙酚 A 的結構單元之聚碳酸酯。當須要分離實質上純聚酯碳酸酯共聚物，則存在於聚酯碳酸酯共聚物中的該聚碳酸酯之水準，在某些具體實施例中少於約 20 wt.%，在其它具體實施例中少於約 10 wt.%，且在又另一具體實施例中少於約 4 wt.%，此係以聚酯碳酸酯共聚物作為計量基準。在其它特別的具體實施例中，分離出該聚碳酸酯之水準少於約 2 wt.%(以聚酯碳酸酯共聚物作為計量基準)時，視為實質上純的。當須要經由本發明的合成方法，而製造聚酯碳酸酯共聚物與至少一聚碳酸酯之摻合物，則至少一項摻合物中的聚碳酸酯，可與聚酯碳酸酯共聚物合成中形成碳酸酯嵌段實質上同時製造。供選擇地，摻合物中的至少一種聚碳酸酯，可於嵌段聚酯碳酸酯共聚物至少局部或實質上完全形成之後再製造，例如在一項選擇中，經由加入額外的成分而該成分中包含經二羥基取代的芳香族烴部分、碳酸酯前驅物，且視需要可包含鏈終止劑。在該摻合物中聚酯碳酸酯共聚物之比例，主要地經由生成的芳香族烴酸酯嵌段之比例而測

(63)

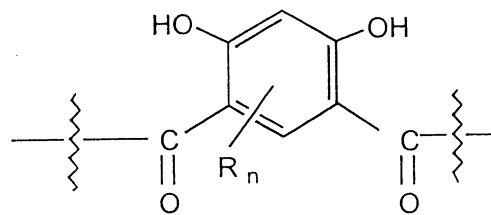
定，其中包含活性的改進耐候性本質，有代表性的比例在摻合物中提供約 10-50%重量比的芳香族烴酸酯嵌段。帶有至高達約 95 wt.%聚碳酸酯的典型聚酯碳酸酯之共聚物摻合物，可透過本發明合成方法而製造。在一項特殊具體實施例之中，內含雙酚 A 碳酸酯嵌段的聚酯碳酸酯共聚物之摻合物，可在光氣的存在下，採用內含聚碳酸酯雙酚 A 經由本發明合成方法而製造。

據信本發明聚酯碳酸酯共聚物的耐候性及特定之其它有利性質，可歸因於，至少可部分地歸因於發生熱或光化學引發的芳香族烴酸酯嵌段 Fries 重排，以產生可作為 UV 射線安定劑的鄰-羥基苯甲酮部分或其類似物。更特別地，至少一部分的芳香族烴酸酯鏈成員可作重組，以產生至少帶有一個鄰位於至少一酮基團的羥基基團之鏈成員。該重排的鏈成員典型為鄰-羥基苯甲酮型鏈成員，其經常包含一或更多的以下結構的部分(如針對聚酯碳酸酯共聚物說明者，該共聚物包含源自異酞酸與對酞酸之混合物的鏈成員，與源自至少一種間苯二酚部分之經二羥基取代的芳香族烴殘基)：

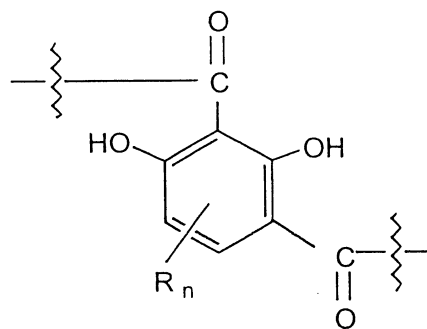


式 (XVIII)

(64)



式 (XIX)



式 (XX)

其中 R 與 n 如同先前在式 (XIV) 中的定義。其亦考慮經由合成及聚合適合的單體，在由本發明方法製作的聚酯碳酸酯共聚物中引入在式中 (XVIII)、(XIX)、及 (XX) 說明之各型的部分。在各種特別的具體實施例中，本發明提供熱穩定性聚酯碳酸酯共聚物，其包含由式 (III) 及 (XVIII) 代表的結構單元，其中由式 (III) 代表的結構單元對由式 (XVIII) 代表的結構單元之莫耳比範圍，在一項具體實施例之中約 99 : 1 至約 1 : 1，且在另一具體實施例之中約 99 : 1 至約 80 : 20。

內含由本發明方法製作的聚酯碳酸酯共聚物之物品，為本發明的另一項具體實施例。在各項具體實施例中，各種物品可包含聚酯碳酸酯共聚物，例如與在此技藝中已知

(65)

的添加劑之摻合物，如慣常的 UV 遮蔽劑，以使用於例如各種應用，如射出成形、熱成形、模內裝飾，及類似的應用。在其它具體實施例中，本發明的物品為內含二或更多層的多層物品，典型地呈連續疊置而相互地接觸。在各項具體實施例中，多層物品包含其至少包含一熱塑性聚合物、熱固性聚合物、纖維素材料、玻璃、陶瓷、或金屬的基材層，與至少一項在其上的塗覆層，該塗覆層內含由本發明方法製作的聚酯碳酸酯共聚物。視需要，各多層物品可另外包含層間層，例如膠黏劑層間層(或結合層)，介於任何基材層與任何塗覆層或其中包含由本發明方法製作的聚酯碳酸酯共聚物的薄膜之間。本發明的多層物品包括但不限於，那些其包含基材層與內含由本發明方法製作的聚酯碳酸酯共聚物之塗覆層者；那些其包含一基材層與在該基材層兩側內含該聚酯碳酸酯共聚物的塗覆層者；及那些其包含一基材層與至少一項內含由本發明方法製作的聚酯碳酸酯共聚物之塗覆層且介於基材層與塗覆層之間至少帶有一種層間層者。任何層間層可為透明的及/或可包含添加劑，例如著色劑或裝飾性材料如金屬薄片。若有需求，在內含由本發明方法製作的聚酯碳酸酯共聚物之塗覆層之上，可包含上疊層，例如用以提供磨耗或刮痕抗性。在基材層的一項具體實施例之中，內含由本發明方法製作的聚酯碳酸酯共聚物之塗覆層，與任何層間層或外塗層係呈連續的疊置而相互地接觸。在任何具體實施例中，聚酯碳酸酯共聚物層可包含在此技藝中已知的使用於慣常的聚酯碳酸

(66)

酯共聚物或聚碳酸酯之添加劑，包含慣常的 UV 遮蔽劑、熱安定劑、流動促進劑、潤滑劑、染料、顏料，及其類似者。

代表性的內含本發明組成物之多層物品，可包含飛機、汽車、貨車、軍事載具(包含汽車、飛機、及水上載具)、及機車外部與內部零件，包含板、後板、弧狀板、裝飾、擋泥板、門、底板蓋、行李箱蓋、頂蓋、帽子、屋頂、保險槓、儀錶板、擋風片、鏡子外罩、支柱、鍍層、車身側面模製品、輪蓋、輪胎蓋、門把手、擾流片、窗戶框架、頭燈盤座、頭燈、尾燈、尾燈外罩、尾燈盤座、牌照板包封外罩、頂架、及運轉板；包封外罩、外罩、板、及戶外載具及裝置之零件；針對電氣及長途通信裝置的包封外罩；戶外傢俱；船及海洋設備，包含裝飾、包封外罩、及外罩；船側馬達的外罩；深度探測器外罩、個人運動用小船；水上摩托車；游泳池；水療；熱盆；階梯；階梯覆蓋；建築及建築應用如釉層、屋頂、窗戶、地板、裝飾性窗戶塗層或處理；針對圖案、塗層、看板、及類以展示項目處理玻璃覆蓋；光學鏡片；眼科鏡片；矯正的眼科鏡片；可植入的眼科鏡片；壁板、與門；經保護的圖片；戶外及戶內標識；自動櫃員機(ATM)之包封外罩、外罩、板、及零件；除草機與花園曳引機、除草機、及工具、包含除草及花園工具的包封外罩、外罩、板、及零件；窗戶及門裝飾；運動設備及玩具；雪中摩托車之包封外罩、外罩、板、及零件；休閒載體的板及零件；遊戲場設備；產自塑膠

(67)

木材組成物的物品；高爾夫球場標識；插座外蓋；電腦外罩；桌上型電腦外罩；可攜帶的電腦外罩；膝上型電腦外罩；掌上型電腦外罩；監測器外罩；印表機外罩；鍵盤；FAX 機器外罩；複印機外罩；電話外罩；行動電話外罩；收音機發報器外罩；收音機接受器外罩；照明裝置；照明用具；網路界面裝置外罩；變壓器外罩；冷氣機外罩；針對大眾運輸的鍍層或座椅；火車、地鐵或巴士的鍍層或座椅；儀表外罩；天線外罩；人造衛星碟片的鍍層；經塗覆的頭盔及個人保護的設備；經塗覆的合成的或天然的紡織品；經塗覆的照片膜及攝影用印刷品；經塗覆的塗覆物品；經塗覆的染色物品；經塗覆的螢光物品；經塗覆的泡沫物品；及類似的應用。本發明進一步考慮在該物品上額外的製造操作，例如但不限於，模製品、模內裝飾、在塗料烤箱之中烘烤、胺化、及/或熱成形。

未作進一步的闡述，據信一位熟悉此技藝的專業人士可使用在此的描述，將本發明利用到最完整的程度。以下實施例係用以提供那些熟悉此技藝的專業人士額外的指導以實施本發明。這些實施例僅僅提供可貢獻於本發明教示的工作之代表。據此，如附加的申請專利範圍中所定義者，此類實施例並非以任何形式用以限制本發明。

#### 實施例 1 與比較例 1

將 1100 公升批式反應器中裝設攪拌器、回流冷凝管、引入光氣及水溶性苛性鈉溶液之裝置、pH 電極、及再

(68)

循環圈。此反應器係用以合成批式的聚酯碳酸酯共聚物，其起始反應物包括間苯二酚、間酞酸二氯化物及對酞酸二氯化物、酚、雙酚 A、及光氣。此合成反應中包含二種主要步驟。在第一步驟其中包含在反應器中送入間苯二酚之水溶液、二氯甲烷、酚及三乙胺催化劑。此類反應之配方見表 1。在 15 分鐘內加入間酞酸二氯化物與對酞酸二氯化物 (66 公斤；熔融物) 之 50 : 50 混合物，同時加入 49.3 公斤的 50 wt%NaOH 溶液。在結束醯氯加入時，將 pH 值保持在約 7.5-8.5 約 3-10 分鐘。此將需要另外 2.58 公斤的 50 wt%NaOH 溶液。此第一步驟適用於本發明之實施例及比較例兩者。

在第二步驟中，將 9.52 公斤的雙酚 A 及 148 公升水加入反應器中。以固定的速率加入光氣，且於 pH 控制之下或在固定在鹼對光氣的莫耳比 (本發明之實施例) 之下，而加入水溶性苛性鈉溶液。鹼對光氣的固定莫耳比之範圍在 2.18 至 2.19。分析產物中殘存的羧酸末端基團 (ppmCOOH) 與酚系末端基團 (ppmOH)。此二系列反應之結果展示於表 2。

(69)

表 1

成分	比較例 1	實施例 1
間苯二酚	39.4 公斤	39.4 公斤
水	48.5 公斤	48.5 公斤
二氯甲烷	352 公升	352 公升
酚	1.38 公斤	1.38 公斤
三乙胺	0.66 公斤	0.66 公斤

表 2

參數	比較例 1	實施例 1	實施例 2
苛性鈉之加入 模式	pH 控制	加入比例	例加入比例
批次數目	28	61	1
ppm COOH	340±300	66±85	<10
ppm OH	508±253	38±37	34
光氣 (%過量的)	200±60	94±17	83

表 2 顯示針對在實施例中 1 的光氯化步驟，使用比例苛性鈉法加入，將顯著的降低殘留的酸與殘留的酚系末端

(70)

基團兩者之含量，以及此類數值之變異性。此外，在實施例 1 中採用比例苛性鈉法加入所需要的過量光氣之量，顯著的低於在比較例 1 中採用 pH 控制法苛性鈉加入所需要的量。

## 實施例 2

採用於實施例 1 中敘述的方法，在一反應混合物之中合成聚酯碳酸酯共聚物，該反應混合物中包含間苯二酚、間酞酸二氯化物及對酞酸二氯化物、酚、雙酚 A、及光氣。在第二步驟中，將 9.52 公斤雙酚 A 及 148 公升水加入反應器中。以固定的速率加入光氣，且以固定的鹼對光氣之莫耳比加入水溶性苛性鈉溶液，若反應中 pH 值在超過 9.0 或低於 7.5(本發明之實施例)則調整其比例。鹼對光氣的固定莫耳比之範圍在 2.18 至 2.19。若 pH 值超過 9.0，則調整苛性鈉或光氣流速以使此比例為 1.63 至 1.64) 且若 pH 值低於 7.5，則調整光氣或苛性鈉流速以使此比例在 2.73 至 2.74。維持此類比例，直到 pH 的測量值介於 7.5 至 9.0 之間，於其間調整光氣或苛性鈉液流，以使其比例範圍在 2.18 至 2.19。分析產物中殘留的羧酸末端基團 (ppmCOON) 及酚系末端基團 (ppmOH)。其結果展示於表 2。表 2 顯示針對光氣化步驟，使用比例苛性鈉法加入，將顯著的降低兩者殘留的酸與殘留的酚系末端基團之含量。此外，在實施例 1 中採用比例苛性鈉法加入所需要的過量光氣之量，顯著的低於在比較例 1 中採用 pH 控制法苛

(71)

性鈉加入所需要的量。

### 實施例 3

採用於實施例 1 中敘述的方法，在一反應混合物之中合成聚酯碳酸酯共聚物，該反應混合物中包含間苯二酚、間酞酸二氯化物及對酞酸二氯化物、酚、雙酚 A、及光氣。採用固定的鹼對光氣之莫耳比在 1.89，將光氣與水溶性苛性鈉溶液加入。此聚酯碳酸酯共聚物中含有少於 25 ppm 的酚系 OH 末端基團與少於 25 ppm 的羧酸末端基團。

### 實施例 4

採用於實施例 1 中敘述的方法，在一反應混合物之中合成聚酯碳酸酯共聚物，該反應混合物中包含間苯二酚、間酞酸二氯化物及對酞酸二氯化物、酚、雙酚 A、及光氣。採用固定的鹼對光氣之莫耳比在 1.93。此聚酯碳酸酯共聚物中含有少於 25 ppm 的酚系 OH 末端基團與少於 25 ppm 的羧酸末端基團。

### 實施例 5

採用於實施例 1 中敘述的方法，在一反應混合物之中合成聚酯碳酸酯共聚物，該反應混合物中包含間苯二酚、間酞酸二氯化物及對酞酸二氯化物、酚、雙酚 A、及光氣。採用固定的鹼對光氣之莫耳比在 2.0。此聚酯碳酸酯共

(72)

聚合物中含有少於 25 ppm 的酚系 OH 末端基團與少於 25 ppm 的羧酸末端基團。

#### 實施例 6

採用於實施例 1 中敘述的方法，在一反應混合物之中合成聚酯碳酸酯共聚物，該反應混合物中包含間苯二酚、間酞酸二氯化物及對酞酸二氯化物、酚、雙酚 A、及光氣。採用固定的鹼對光氣之莫耳比在 2.07。此聚酯碳酸酯共聚物中含有少於 25 ppm 的酚系 OH 末端基團與少於 25 ppm 的羧酸末端基團。

#### 比較例 6

採用於實施例 1 中敘述的方法，在一反應混合物之中合成聚酯碳酸酯共聚物，該反應混合物中包含間苯二酚、間酞酸二氯化物及對酞酸二氯化物、酚、雙酚 A、及光氣。以固定的速率加入光氣，且依據 pH 測量值而加入鹼的水溶液。圖 1 顯示針對此光氣化反應以 pH 測量值對時間作圖。在此反應中，所使用的光氣莫耳對化學計量上需要的光氣莫耳之比例為 3.10。

#### 實施例 7

採用於實施例 1 中敘述的方法，在一反應混合物之中合成聚酯碳酸酯共聚物，該反應混合物中包含間苯二酚、間酞酸二氯化物及對酞酸二氯化物、酚、雙酚 A、及光氣

(73)

。採用固定的鹼對光氣之莫耳比，加入光氣與水溶性苛性鈉溶液。表 3 顯示光氣加入準則的細節。

表 3

批次 編號	起初加入 的光氣之 公斤數	針對起始加入 光氣的鹼/光氣 莫耳速率比	每莫耳雙酚 A 當 量中加入的光氣 莫耳數	起始加入之後 所加入的光氣 之公斤數	起始加入之後針對加 入的光氣所採用的鹼 /光氣莫耳速率比	在後反應中 加入的光氣 之公斤數	加入的光氣 總公斤數	加入的光氣之總莫耳 ，以每莫耳的雙酚 A 當量計
796	12.3	2.18	1.57	1.22	3.03	1.77	15.3	1.95
798	12.9	2.18	1.64	0.39	3.32	2.04	15.3	1.95
799	13.6	2.19	1.73	--	--	--	13.6	1.73
840	15.9	2.19	2.03	--	--	--	15.9	2.03

在表中的批次 796 中，在反應起始期間鹼對光氣之莫耳速率比例固定在 2.18，對應於每莫耳雙酚 A 當量有 1.57 莫耳光氣加入量，其中雙酚 A 當量包含在反應混合物中全部的芳香族羥基基團除以二。於此起始光氣加入之後，針對最後 1.22 公斤的光氣，將鹼對光氣之莫耳速率比例增加至 3.03。最後，在後反應步驟之中加入額外 1.77 公斤的光氣。在表中的批次 798 中，在反應起始期間鹼對光氣之莫耳速率比例固定在 2.18，對應於每莫耳雙酚 A 當量有 1.64 莫耳光氣加入量。於此起始光氣加入之後，針對最後 0.39 公斤的光氣，將鹼對光氣之莫耳速率比

(74)

例增加至 3.32。最後，在後反應步驟之中加入額外的 2.04 公斤光氣。在表中的批次 799 與 840 中，針對全部反應期間將鹼對光氣之莫耳速率比例固定在 2.19，且在後反應步驟之中沒有加入光氣。

圖 2 顯示針對表 3 中四項光氯化反應將 pH 測量值對時間作圖，其中於遍佈全反應中以固定的對光氣莫耳比加入鹼的水溶液。可看出在此 pH 隨時間有較小範圍的波動，相較於如展示於圖 1 中當依據 pH 測量值而加入鹼。表 3 中四項光氯化反應中，所使用光氣之莫耳對化學計量上需要的光氣之莫耳的比例，針對此四項反應其範圍在 1.68 至 2.01。使用經控制的化學計量加入，取代依據 pH 測量值而加入鹼，將允許在光氯化反應中有更高效率的光氣使用。

當於有代表性的具體實施例中已說明且敘述本發明，其並非用以限制所展示的細節，因為可作各種改良與取代而未以任何方式偏離本發明的精神。例如，針對在此揭示的本發明所作的進一步改良及其相當者，可發生於熟悉此技藝的專業人士，而須使用例行的實驗，且所有該改良及其相當者據信均在由以下申請專利範圍所定義的本發明之精神及範圍之中。所有在此引用的美國專利及美國專利申請案，在此加入作為參考文獻。

#### 【圖式簡單說明】

圖 1 顯示針對光氯化反應中測量的 pH 值相對於反應

(75)

時間的作圖，其中對應於 pH 測量值而將鹼的水溶液加入反應中。

圖 2 顯示針對四種光氯化反應中測量的 pH 值相對於反應時間的作圖，其中在反應全程中將對光氣有固定莫耳比鹼的水溶液加入反應中。

### 伍、中文發明摘要

發明之名稱：製造聚酯碳酸酯共聚物的方法

熱穩定的嵌段聚酯碳酸酯共聚物，其包含至少一個經二羥基取代的芳香族烴部分與至少一個芳香族二羧酸部分的鏈成員，該聚合物實質上不含鏈聯聚酯鏈斷片上至少二個鏈節之酐鍵聯，此熱穩定的嵌段聚酯碳酸酯共聚物係藉由包含下列步驟的方法所製造：(a)製造帶有末端羥基的聚酯中間物，其包含至少一個經二羥基取代的芳香族烴部分與至少一個芳香族二羧酸部分的結構單元；及(b)在一反應混合物之中執行聚酯中間物與光氣之反應，該反應混合物中含有水、實質上不溶於水的有機溶劑、及鹼，其中在至少加入約 60%光氣總量的期間中，採用實質上固定的鹼對光氣之莫耳比，而將鹼與光氣同時加入反應混合物中。

### 陸、英文發明摘要

發明之名稱：

#### METHOD FOR COPOLYESTERCARBONATE SYNTHESIS

Thermally stable block copolyestercarbonates comprising chain members derived from at least one dihydroxy-substituted aromatic hydrocarbon moiety and at least one aromatic dicarboxylic acid moiety, said polymer being substantially free of anhydride linkages linking at least two mers of the polyester chain segments, are prepared by a method comprising the steps of : (a) preparing a hydroxy-terminated polyester intermediate comprising structural units derived from at least one dihydroxy-substituted aromatic hydrocarbon moiety and at least one aromatic dicarboxylic acid moiety; and (b) conducting a reaction of the polyester intermediate with phosgene in a reaction mixture comprising water, a substantially water-immiscible organic solvent, and a base, wherein base and phosgene are added simultaneously to the reaction mixture at a substantially constant molar ratio of base to phosgene for a time period of at least about 60% of the total amount of phosgene added.

(1)

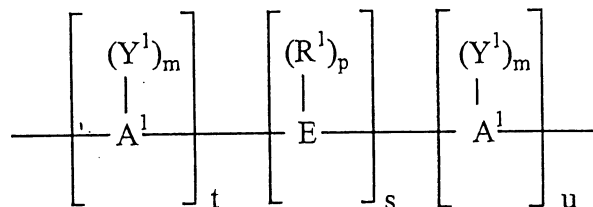
## 拾、申請專利範圍

1. 一種製造嵌段聚酯碳酸酯共聚物之方法，該共聚物包含衍生自至少一個經二羥基取代的芳香烴部分與至少一個芳香族二羧酸部分之鏈成份，該聚合物實質上不含鍵聯聚酯鏈片段上至少二個單元之酞鍵聯，該方法包含下列步驟：

(a) 製造帶有末端羥基的聚酯中間物，其包含衍生自至少一個經二羥基取代的芳香族烴部分與至少一個芳香族二羧酸部分的結構單元；及

(b) 在一反應混合物之中使該聚酯中間物與光氣進行反應，該反應混合物中含有水、實質上與水不互溶的有機溶劑、及鹼，其中該鹼與光氣係以實質上固定的鹼對光氣之莫耳比而同時加入反應混合物中，持續時間至至少加入光氣總量的約 60%。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該至少一種經二羥基取代的芳香族烴部分具有 HO-D-OH 結構，其中 D 為具有如下結構式之二價芳香族基團：



其中  $\text{A}^1$  為芳香族基團；E 為至少一種伸烷基、亞烷基、或環脂肪族基團；內含硫的鍵聯；內含磷的鍵聯；醚鍵聯

(2)

； 羰基基團； 第三氮基團； 或內含矽的鍵聯；  $R^1$  為氫或單價烴基團；  $Y^1$  係選自氫、單價烴基團、烯基、烯丙基、鹵素、溴、氯； 硝基； 及 OR 所組成的類群，其中 R 為單價烴基團； "m"代表從 0 且包含 0 至  $A^1$  上可供取代之位置數目的任何整數； "p"代表一從 0 且包含 0 至 E 上可供取代之位置數目的整數； "t"代表至少等於一的整數； "s"為 0 或 1； 且 "u"代表包含 0 的任何整數。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該經二羥基取代的芳香族烴部分為如下各者所組成類群中選出的至少一者： 3-(4-羥基苯基)-1,1,3-三甲基氫蒽-5-醇； 1-(4-羥基苯基)-1,3,3-三甲基氫蒽-5-醇； 6,6'-二羥基-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺二氫蒽； 4,4'-(3,3,5-三甲基環亞己基)二酚； 4,4'-雙(3,5-二甲基)二酚， 1,1-雙(4-羥基-3-甲基苯基)環己烷； 4,4-雙(4-羥基苯基)庚烷； 2,4'-二羥基聯苯基甲烷； 雙(2-羥基苯基)甲烷； 雙(4-羥基苯基)甲烷； 雙(4-羥基-5-硝基苯基)甲烷； 雙(4-羥基-2,6-二甲基-3-甲氧基苯基)甲烷； 1,1-雙(4-羥基苯基)乙烷； 1,1-雙(4-羥基-2-氯苯基)乙烷； 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷； 2,2-雙(3-苯基-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-乙基苯基)丙烷； 2,2-雙(4-羥基-3-異丙基苯基)丙烷； 2,2-雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)丙烷； 3,5,3',5'-四氯-4,4'-二羥基苯基)丙烷； 雙(4-羥基苯基)環己基甲烷； 2,2-雙(4-羥基苯基)-1-苯基丙烷； 2,4'-二羥基苯基砒； 2,6-二羥基萘； 氫醌； 間苯二酚； 及  $C_{1-3}$  經烷基取代的間苯二

(3)

酚。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該芳香族二羧酸部分包含芳香族二羧酸二氯化物或芳香族二羧酸二酯。

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該芳香族二羧酸部分為芳香族二羧酸二氯化物，其係選自異酞醯二氯、對酞醯二氯、萘-2,6-二羧酸二氯化物、及其混合物所組成的類群。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該二羧酸二氯化物為異酞醯二氯與對酞醯二氯之混合物。

7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中異酞醯二氯與對酞醯二氯之比例在約 0.25-4.0 : 1。

8. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中異酞醯二氯與對酞醯二氯之比例在約 0.67-1.5 : 1。

9. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該芳香族二羧酸部分為芳香族二羧酸二酯，其係選自異酞酸二苯酯、對酞酸二苯酯、萘-2,6-二羧酸二苯酯、及其混合物所組成的類群。

10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該二羧酸二酯為異酞酸二苯酯與對酞酸二苯酯之混合物。

11. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中異酞酸二苯酯相對於對酞酸二苯酯之比例在約 0.25-4.0 : 1。

12. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中異酞酸二苯酯相對於對酞酸二苯酯之比例在約 0.67-1.5 : 1。

(4)

13. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該鹼為鹼金屬氫氧化物、鹼土金屬氫氧化物、或鹼土金屬氧化物中的至少一者。

14. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該鹼為氫氧化鈉水溶液。

15. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該有機溶劑係選自氯仿、氯苯、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、二氯苯、甲苯、二甲苯、三甲基苯、及其混合物所組成的類群。

16. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該聚酯中間物與光氣之反應另包含至少一種選自三級胺類、四級銨鹽類、四級鎘鹽類，六烷基胍鎘鹽類、及其混合物所組成類群的催化劑。

17. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中該催化劑係選自下列各者所組成的類群：三乙胺、二甲基丁胺，N-乙基六氫吡啶、N-甲基六氫吡啶、二異丙基乙胺、2,2,6,6-四甲基六氫吡啶、溴化四丙基銨、溴化四丁基銨、氯化四丁基銨、氯化甲基三丁銨、氯化苄基三乙基銨、溴化鯨蠟基三甲銨、溴化四丁基鎘、氯化六乙基胍鎘、及其混合物。

18. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中該催化劑為至少一種第三胺。

19. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中聚酯中間物與光氣之反應，係在存在至少有一部分的聚酯中間物具有不與光氣反應之末端基團的情況下進行。

(5)

20. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中聚酯中間物與光氣之反應另包含至少一種不同於帶有末端羥基聚酯中間物之經二羥基取代的芳香族烴部分。

21. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其中該至少一種不同於帶有末端羥基聚酯中間物之經二羥基取代的芳香族烴部分，係相同於該至少一種於聚酯中間物合成中所使用之經二羥基取代的芳香族烴部分。

22. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其中該至少一種經二羥基取代的芳香族烴部分，係不同於在聚酯中間物合成中所使用之任何經二羥基取代的芳香族烴部分。

23. 如申請專利範圍第 22 項之方法，其中經二羥基取代的芳香族烴部分為雙酚 A。

24. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其中至少一種聚碳酸酯係在聚酯碳酸酯共聚物的存在下製造，或與聚酯碳酸酯共聚物同時製造。

25. 如申請專利範圍第 24 項之方法，其中經二羥基取代的芳香族烴部分為雙酚 A。

26. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其中聚酯中間物與光氣之反應，係在經二羥基取代的芳香族烴部分之混合物的存在下進行，該經二羥基取代的芳香族烴部份中至少一者係相同於且至少一者係不同於在聚酯中間物合成中所使用之任何經二羥基取代的芳香族烴部分。

27. 如申請專利範圍第 26 項之方法，其中經二羥基取代的芳香族烴部分之混合物中的至少一者係由雙酚 A

(6)

所組成。

28. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中鹼與光氣係以實質上固定的鹼對光氣之莫耳比同時加入反應混合物中，持續時間至加入光氣總量至少 80%。

29. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中鹼與光氣係以實質上固定的鹼對光氣之莫耳比同時加入反應混合物中，持續時間至超過加入光氣總量的 98%。

30. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在加入實質上 100%光氣總量的期間中，將鹼與光氣以實質上固定的鹼對光氣之莫耳比同時加入反應混合物中。

31. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中鹼對光氣之化學計量比例範圍在介於約 1.8 與約 2.5 莫耳鹼 / 每莫耳光氣之間。

32. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中於加入程序期間該鹼的水溶液與光氣兩者之加入速率均有變動，但仍以實質上固定的莫耳比。

33. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中自反應混合物中回收聚酯碳酸酯共聚物。

34. 一種製造嵌段聚酯碳酸酯共聚物之方法，該共聚物包含源自至少一個 1,3-二羥基苯部分與至少一個芳香族二羧酸部分的鏈成份，該聚合物實質上不含鍵聯聚酯鏈片段上至少二個單元之酞鍵聯，該方法包含下列步驟：

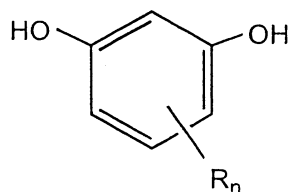
(a)製造帶有末端羥基的聚酯中間物，其包含源自至少一個 1,3-二羥基苯部分與至少一個芳香族二羧酸部分的

(7)

結構單元；及

(b)在一反應混合物之中使該聚酯中間物與光氣進行反應，該反應混合物中含有水、實質上與水不互溶的有機溶劑、及鹼，其中該鹼與光氣係以實質上固定的鹼對光氣之莫耳比而同時加入反應混合物中，持續時間至至少加入光氣總量的約 60%。

35. 如申請專利範圍第 34 項之方法，其中 1,3-二羥基苯部分為選自如下式各化合物所組成類群中之至少一者：



其中 R 至少為一個 C<sub>1-12</sub> 烷基或鹵素，且 n 為 0-3。

36. 如申請專利範圍第 35 項之方法，其中 1,3-二羥基苯部分係選自未取代的間苯二酚、2-甲基間苯二酚、及其混合物所組成的類群。

37. 如申請專利範圍第 36 項之方法，其中 1,3-二羥基苯部分為未取代的間苯二酚。

38. 如申請專利範圍第 34 項之方法，其中芳香族二羧酸部分包含芳香族二羧酸二氯化物或芳香族二羧酸二酯。

39. 如申請專利範圍第 38 項之方法，其中芳香族二

(8)

羧酸部分為芳香族二羧酸二氯化物，其係選自異酞醯基二氯、對酞醯基二氯、萘-2,6-二羧酸二氯化物、及其混合物所組成的類群。

40. 如申請專利範圍第 39 項之方法，其中另包含至少一種脂肪族二羧酸二氯化物。

41. 如申請專利範圍第 40 項之方法，其中該脂肪族二羧酸二氯化物係選自癸二醯氯及環己烷-1,4-二羧酸二氯化物所組成的類群。

42. 如申請專利範圍第 39 項之方法，其中二羧酸二氯化物為異酞醯二氯與對酞醯二氯之混合物。

43. 如申請專利範圍第 42 項之方法，其中異酞醯二氯與對酞醯二氯之比例在約 0.25-4.0 : 1。

44. 如申請專利範圍第 42 項之方法，其中異酞醯二氯與對酞醯二氯之比例在約 0.67-1.5 : 1。

45. 如申請專利範圍第 38 項之方法，其中芳香族二羧酸部分為芳香族二羧酸二酯，其係選自異酞酸二苯酯、對酞酸二苯酯、萘-2,6-二羧酸二苯酯、及其混合物所組成的類群。

46. 如申請專利範圍第 45 項之方法，其另包含至少一種脂肪族二羧酸二酯。

47. 如申請專利範圍第 46 項之方法，其中該脂肪族二羧酸二酯係選自癸二酸二苯酯與環己烷-1,4-二羧酸二苯酯所組成的類群。

48. 如申請專利範圍第 45 項之方法，其中二羧酸二

(9)

酯為異酞酸二苯酯與對酞酸二苯酯之混合物。

49. 如申請專利範圍第 48 項之方法，其中該異酞酸二苯酯相對於對酞酸二苯酯之比例在約 0.25-4.0 : 1。

50. 如申請專利範圍第 48 項之方法，其中該異酞酸二苯酯相對於對酞酸二苯酯之比例在約 0.67-1.5 : 1。

51. 如申請專利範圍第 34 項之方法，其中該鹼為鹼金屬氫氧化物、鹼土金屬氫氧化物、或鹼土金屬氧化物中的至少一者。

52. 如申請專利範圍第 51 項之方法，其中該鹼為氫氧化鈉水溶液。

53. 如申請專利範圍第 34 項之方法，其中該有機溶劑係選自氯仿、氯苯、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、二氯苯、甲苯、二甲苯、三甲基苯、及其混合物所組成的類群。

54. 如申請專利範圍第 34 項之方法，其中聚酯中間物與光氣之反應另包含至少一種其係選自三級胺類、四級銨鹽類、四級鎘鹽類，六烷基胍鎘鹽類、及其混合物所組成類群的催化劑。

55. 如申請專利範圍第 54 項之方法，其中該催化劑係選自三乙胺、二甲基丁胺，N-乙基六氫吡啶、N-甲基六氫吡啶、二異丙基乙胺、2,2,6,6-四甲基六氫吡啶、溴化四丙基銨、溴化四丁基銨、氯化四丁基銨、氯化甲基三丁銨、氯化苄基三乙基銨、溴化鯨蠟基三甲銨、溴化四丁基鎘、氯化六乙基胍鎘、及其混合物所組成的類群。

56. 如申請專利範圍第 54 項之方法，其中該催化劑

(10)

為至少一種第三胺。

57. 如申請專利範圍第 34 項之方法，其中聚酯中間物與光氣之反應，係在存在至少有一部分的聚酯中間物具有不與光氣反應之末端基團的情況下進行。

58. 如申請專利範圍第 34 項之方法，其中聚酯中間物與光氣之反應，另包含至少一種不同於帶有末端羥基聚酯中間物之經二羥基取代的芳香族烴部分。

59. 如申請專利範圍第 58 項之方法，其中該至少一種不同於帶有末端羥基聚酯中間物之經二羥基取代的芳香族烴部分，係相同於該至少一種於合成聚酯中間物中使用的 1,3-二羥基苯部分。

60. 如申請專利範圍第 59 項之方法，其中經二羥基取代的芳香族烴部分為未經取代的間苯二酚。

61. 如申請專利範圍第 58 項之方法，其中該至少一種經二羥基取代的芳香族烴部分，不同於任何於合成聚酯中間物中使用的 1,3-二羥基苯部分。

62. 如申請專利範圍第 61 項之方法，其中經二羥基取代的芳香族烴部分為雙酚 A。

63. 如申請專利範圍第 58 項之方法，其中至少一種聚碳酸酯係在聚酯碳酸酯共聚物的存在下製造，或與聚酯碳酸酯共聚物同時製造。

64. 如申請專利範圍第 63 項之方法，其中經二羥基取代的芳香族烴部分為雙酚 A。

65. 如申請專利範圍第 58 項之方法，其中聚酯中間

(11)

物與光氣之反應，係在經二羥基取代的芳香族烴部分之混合物的存在下進行，該經二羥基取代之芳香族烴部份中至少一者係相同於且至少一者係不同於任何於聚酯中間物合成中使用的 1,3-二羥基苯部分。

66. 如申請專利範圍第 65 項之方法，其中經二羥基取代的芳香族烴部分之混合物係由未經取代的間苯二酚與雙酚 A 組成。

67. 如申請專利範圍第 34 項之方法，其中鹼與光氣係以實質上固定的鹼對光氣之莫耳比而同時加入反應混合物中，持續時間至加入至少光氣總量的 80%。

68. 如申請專利範圍第 34 項之方法，其中鹼與光氣係以實質上固定的鹼對光氣之莫耳比而同時加入反應混合物中，持續時間至加入大於光氣總量的 98%。

69. 如申請專利範圍第 34 項之方法，其中在加入實質上 100%光氣總量的期間中，以實質上固定的鹼對光氣之莫耳比，而將鹼與光氣同時加入反應混合物中。

70. 如申請專利範圍第 34 項之方法，其中鹼對光氣之化學計量比例範圍在介於約 1.8 與約 2.5 莫耳鹼 / 每莫耳光氣之間。

71. 如申請專利範圍第 34 項之方法，其中於加入程序期間該鹼的水溶液與光氣兩者之加入速率均有變動，但仍以實質上固定的莫耳比。

72. 如申請專利範圍第 34 項之方法，其中自反應混合物中回收聚酯碳酸酯共聚物。

(12)

73. 一種製造嵌段聚酯碳酸酯共聚物的界面方法，該共聚物包含帶有源自對酞醯二氯及異酞醯二氯之混合物（其莫耳比範圍在約 0.4-2.5 : 1）與未經取代的間苯二酚的鏈成份之聚酯嵌段片段，及帶有源自未經取代的間苯二酚及雙酚 A 中至少一者之鏈成份的聚碳酸酯片段；

其中該聚酯碳酸酯共聚物係實質上不含鍵聯聚酯嵌段中至少二個單元之酞鍵聯，該方法包含下列步驟：

(a) 製造聚合度至少為 4 之帶有末端羥基的聚酯中間物；及

(b) 在一反應混合物之中使該聚酯中間物與光氣進行反應，該反應混合物中包含水、二氯甲烷、至少一種催化劑、及鹼，其中將鹼與光氣以實質上固定的鹼對光氣之莫耳比而同時加入反應混合物中，持續時間至至少加入約光氣總量的 60%。

74. 如申請專利範圍第 73 項之方法，其中聚酯中間物之合成及聚酯碳酸酯共聚物之合成，兩者均係在包含水相與二氯甲烷的二相系統中進行。

75. 如申請專利範圍第 74 項之方法，其中該聚酯中間物並未在該聚酯中間物與光氣進行反應之前從溶液中分離出來。

76. 如申請專利範圍第 73 項之方法，其中聚酯中間物與光氣之反應，係在存在至少有一部分的聚酯中間物具有不與光氣反應之末端基團的情況下進行。

77. 如申請專利範圍第 73 項之方法，其中至少一種

(13)

聚碳酸酯係在聚酯碳酸酯共聚物的存在下製造，或與聚酯碳酸酯共聚物同時製造。

78. 如申請專利範圍第 77 項之方法，其中聚碳酸酯包含源自雙酚 A 的鏈成份。

79. 如申請專利範圍第 73 項之方法，其中鹼對光氣之化學計量比例範圍在介於約 1.8 與約 2.5 莫耳鹼/每莫耳光氣之間。

80. 如申請專利範圍第 73 項之方法，其中自反應混合物中回收聚酯碳酸酯共聚物。

81. 一種製造嵌段聚酯碳酸酯共聚物的界面方法，該共聚物包含帶有源自對醯醯二氯與異醯醯二氯之混合物（其莫耳比範圍在約 0.4-2.5 : 1）與未經取代的間苯二酚的鏈成份之聚酯嵌段片段，及帶有源自未經取代的間苯二酚及雙酚 A 中至少一者之鏈成份的聚碳酸酯片段；

其中該聚酯碳酸酯共聚物係實質上不含鍵聯聚酯嵌段中至少二個單元之酞鍵聯，該方法包含下列步驟：

(a) 在水與至少一種實質上與水不互溶的有機溶劑之混合物中，結合至少一者 1,3-二羥基苯部分與至少一催化劑；

(b) 在得自 (a) 的混合物中加入經控制化學計量比例的至少一種醯氯與至少一種鹼，同時將 pH 值維持在約 5 與約 8.5 之間，及

(c) 在完成加入醯氯之後，調整反應混合物的 pH 值使其範圍在約 7 至約 9，並將反應混合物充分攪拌一段時間

(14)

足以破壞在聚合物鏈中的任何酐鍵聯，如此製造聚酯中間物；及

(d)在一反應混合物之中使該聚酯中間物與光氣進行反應，該反應混合物中包含水、二氯甲烷、至少一種催化劑、及鹼，其中於加入程序期間，將鹼與光氣以實質上固定的鹼對光氣之莫耳比在範圍介於約 1.8 與約 2.5 莫耳鹼 / 每莫耳光氣之間，同時加入反應混合物中。

82. 如申請專利範圍第 81 項之方法，其中該聚酯中間物之合成及聚酯碳酸酯共聚物之合成，兩者均係在包含水相與二氯甲烷的二相系統中進行。

83. 如申請專利範圍第 81 項之方法，其中聚酯中間物並未在該聚酯中間物與光氣進行反應之前從溶液中分離出來。

84. 如申請專利範圍第 81 項之方法，其中聚酯中間物與光氣之反應，係在存在至少有一部分的聚酯中間物具有不與光氣反應之末端基團的情況下進行。

85. 如申請專利範圍第 81 項之方法，其中至少一種聚碳酸酯係在聚酯碳酸酯共聚物的存在下製造，或與聚酯碳酸酯共聚物同時製造。

86. 如申請專利範圍第 85 項之方法，其中聚碳酸酯包含源自雙酚 A 的鏈成份。

87. 如申請專利範圍第 81 項之方法，其中自反應混合物中回收聚酯碳酸酯共聚物。

88. 一種製造嵌段聚酯碳酸酯共聚物之方法，該共聚

(15)

物實質上不含鍵聯聚合物鏈中至少二個單元之酞鍵聯，該方法包含下列步驟：

(a)於酯交換條件之下，在熔融反應混合物之中製造帶有末端羥基的聚酯中間物，該混合物中包含至少一 1,3-二羥基苯部分與至少一種芳香族二羧酸二芳酯，該聚酯中間物的聚合度至少為 4；從反應混合物中回收聚酯碳酸酯共聚物；及

(b)在一反應混合物之中使該聚酯中間物與光氣進行反應，該反應混合物中包含水、二氯甲烷、至少一種催化劑、及鹼，其中以實質上固定的鹼對光氣之莫耳比，而將鹼與光氣同時加入該反應混合物中。

89. 如申請專利範圍第 88 項之方法，其中該二羧酸二酯為異酞酸二苯酯與對酞酸二苯酯之混合物。

90. 如申請專利範圍第 88 項之方法，其中該異酞酸二苯酯相對於對酞酸二苯酯之比例在約 0.25-4.0 : 1。

91. 如申請專利範圍第 88 項之方法，其中該異酞酸二苯酯相對於對酞酸二苯酯之比例在約 0.67-1.5 : 1。

92. 如申請專利範圍第 88 項之方法，其中鹼對光氣之化學計量比例範圍在介於約 1.8 與約 2.5 莫耳鹼 / 每莫耳光氣之間。

93. 如申請專利範圍第 88 項之方法，其中至少一種聚碳酸酯係在聚酯碳酸酯共聚物的存在下製造，或與聚酯碳酸酯共聚物同時製造。

94. 如申請專利範圍第 93 項之方法，其中該聚碳酸

(16)

酯包含源自雙酚 A 的鏈成份。

95. 如申請專利範圍第 88 項之方法，其中自反應混合物中回收聚酯碳酸酯共聚物。

9-105813

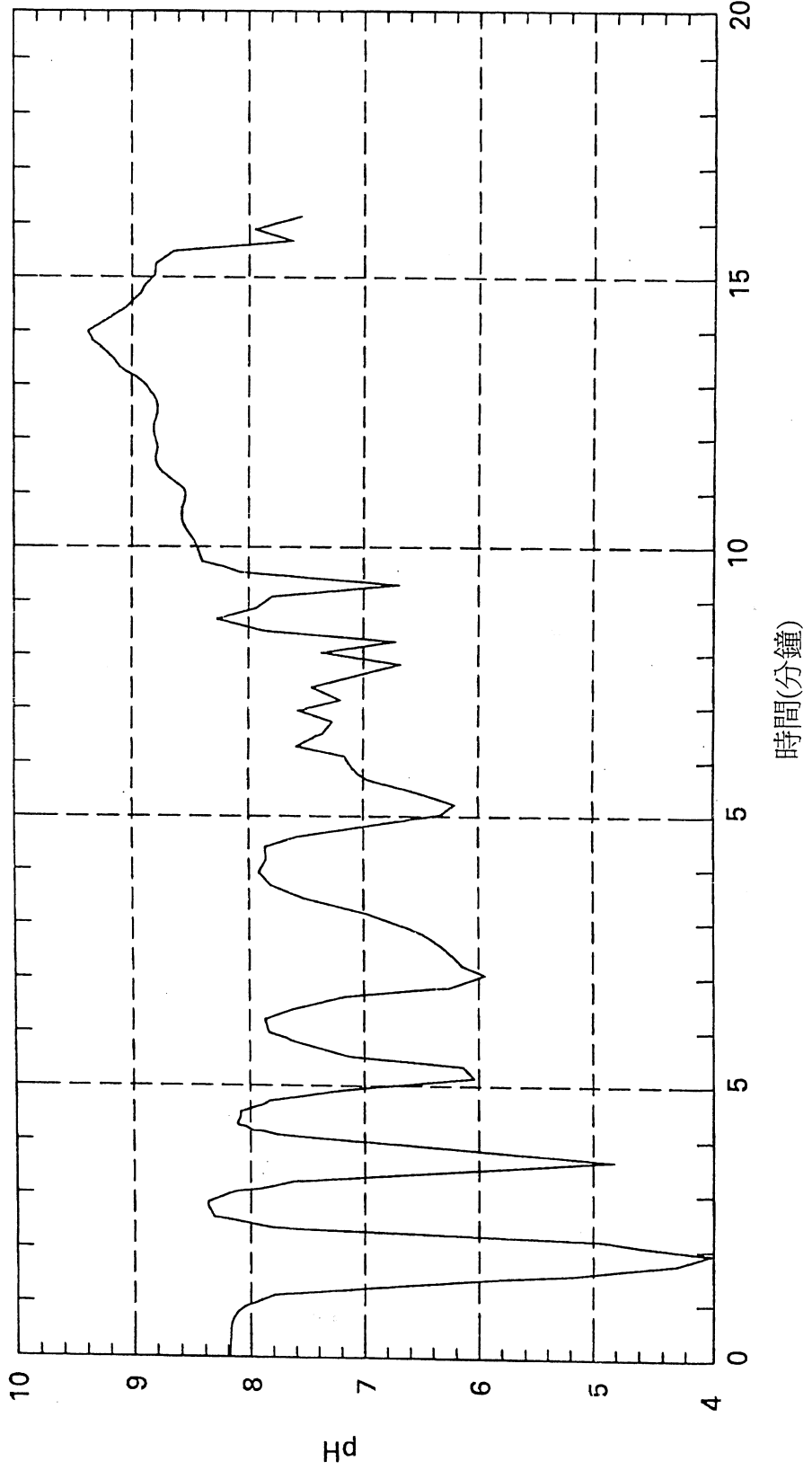


圖1

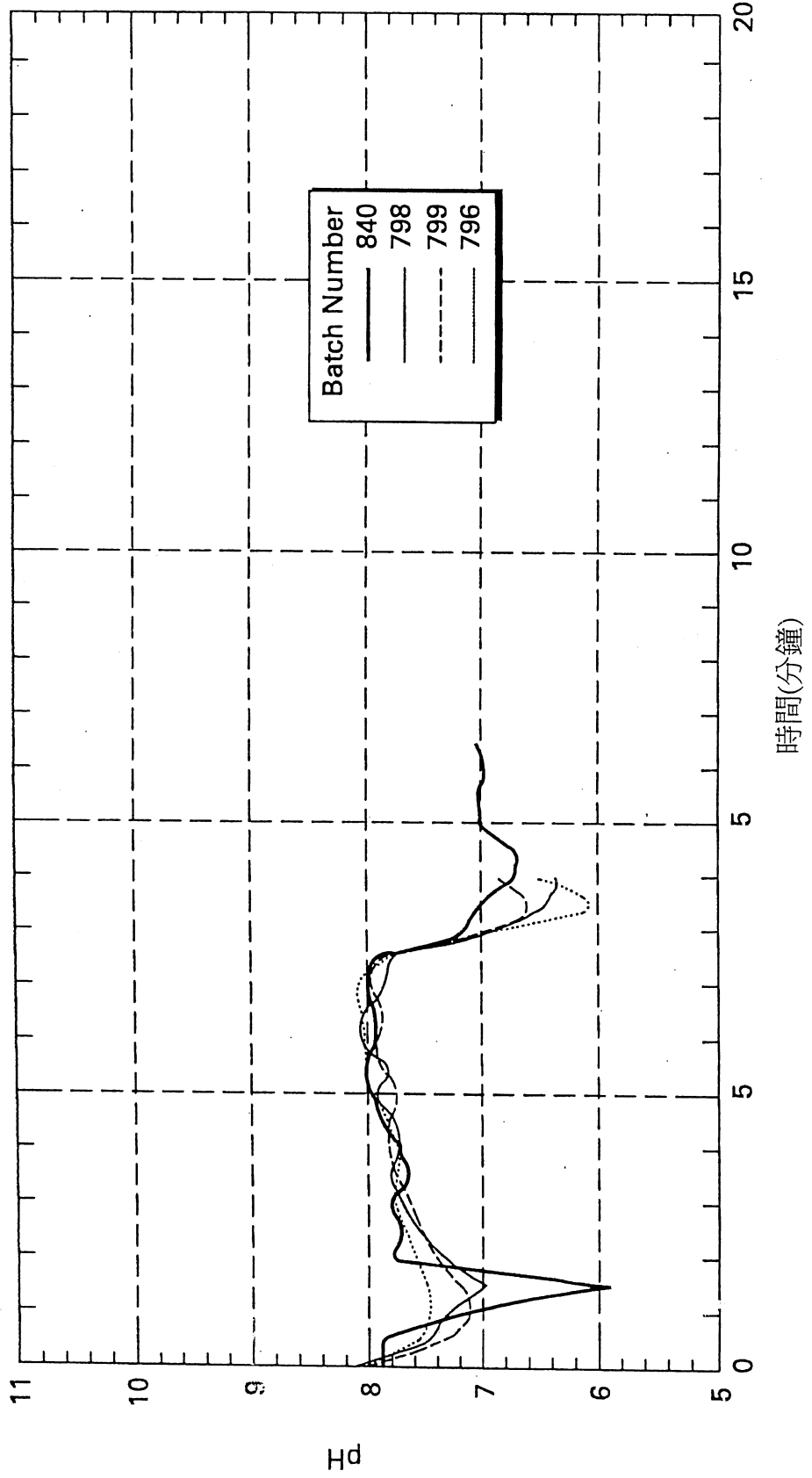
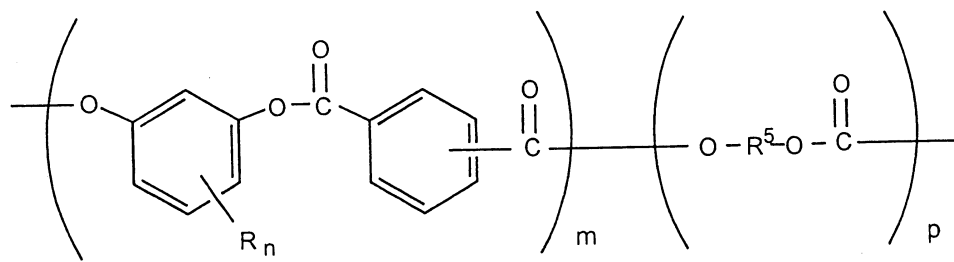


圖2

陸、(一)、本案指定代表圖為：第 2 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明： 無

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(XIV)