



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I606080 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 11 月 21 日

(21)申請案號：105104060

(22)申請日：中華民國 97 (2008) 年 12 月 12 日

(51)Int. Cl. : C08G64/30 (2006.01)

C08G64/02 (2006.01)

C08L69/00 (2006.01)

(30)優先權：2007/12/13 日本

2007-322490

2007/12/13 日本

2007-322491

(71)申請人：三菱化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION (JP)
日本(72)發明人：藤通昭 FUJI, MICHIAKI (JP)；並木慎吾 NAMIKI, SHINGO (JP)；山本正規
YAMAMOTO, MASAKI (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

(56)參考文獻：

JP 10-273528A

JP 2006-28441A

審查人員：廖學章

申請專利範圍項數：4 項 圖式數：2 共 72 頁

(54)名稱

聚碳酸酯之製造方法

PRODUCTION METHOD OF POLYCARBONATE

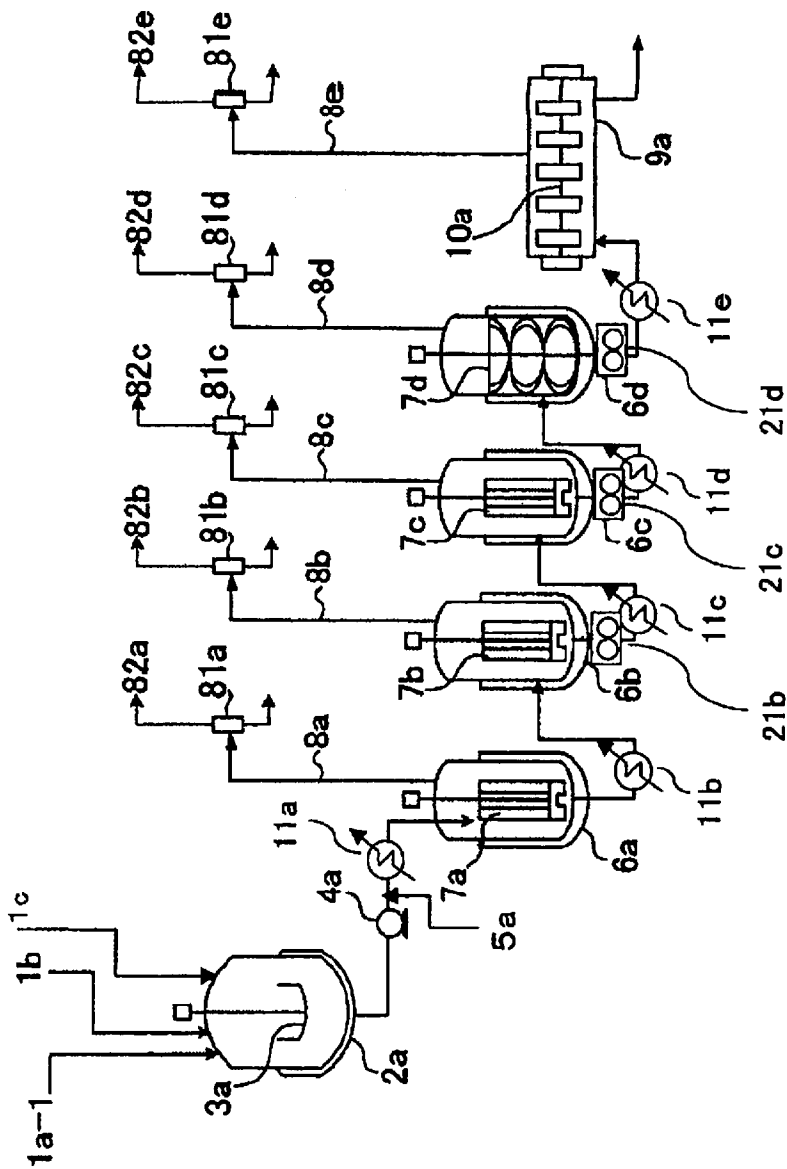
(57)摘要

本發明之課題係提供機械強度優異、具耐熱性、折射率小、阿貝值大、複折射小、透明性優異的聚碳酸酯。本發明的聚碳酸酯係將含有分子內至少具有一個連接基-CH₂-O-之二羥基化合物的二羥基化合物、與碳酸二酯進行熔融縮聚而獲得，對比黏度係 0.40dl/g 以上且 1.70dl/g 以下，甲酸含有量係未滿 5 重量 ppm。

A subject of the present invention is to provide a polycarbonate having excellent mechanical strength, heat resistance, small refractive index, large Abbe number, small birefringence and excellent transparency. The invention relates to a polycarbonate obtained by subjecting a dihydroxy compound containing a dihydroxy compound having at least one linking group -CH₂-O- in its molecule to melt polycondensation with a carbonic acid diester, wherein a reduced viscosity is 0.40dl/g or more and 1.70 or less and a formic acid content is less than 5 ppm by weight.

指定代表圖：

圖 1



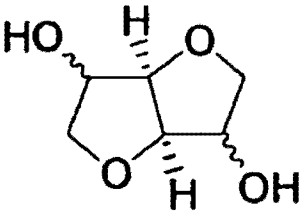
符號簡單說明：

- 1a-1 . . . 原料(碳酸二酯)供應口
- 1b . . . 原料(二羥基化合物)供應口
- 1c . . . 原料(二羥基化合物)供應口
- 2a . . . 原料混合槽
- 3a . . . 錨釘式攪拌葉片
- 4a . . . 原料供應泵
- 5a . . . 觸媒供應口
- 6a . . . 第 1 直立式攪拌反應器
- 6b . . . 第 2 直立式攪拌反應器
- 6c . . . 第 3 直立式攪拌反應器
- 6d . . . 第 4 直立式攪拌反應器
- 7a . . . 最大攪拌式葉片
- 7b . . . 最大攪拌式葉片
- 7c . . . 最大攪拌式葉片
- 7d . . . 螺帶葉片
- 8a . . . 餾出管
- 8b . . . 餾出管
- 8c . . . 餾出管
- 8d . . . 餾出管
- 8e . . . 餾出管
- 9a . . . 第 5 橫式攪拌反應器
- 10a . . . 攪拌葉片
- 11a . . . 預熱器
- 11b . . . 預熱器
- 11c . . . 預熱器
- 11d . . . 預熱器

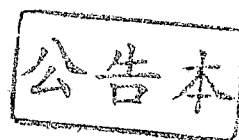
- 11e . . . 預熱器
- 21b . . . 齒輪泵
- 21c . . . 齒輪泵
- 21d . . . 齒輪泵
- 81a . . . 冷凝器
- 81b . . . 冷凝器
- 81c . . . 冷凝器
- 81d . . . 冷凝器
- 81e . . . 冷凝器
- 82a . . . 減壓裝置
- 82b . . . 減壓裝置
- 82c . . . 減壓裝置
- 82d . . . 減壓裝置
- 82e . . . 減壓裝置

特徵化學式：

[化 1]



(1)



發明摘要

※ 申請案號：

105104060 (由102140657分割)

※ 申請日：

97.12.12

※ IPC 分類：

C08G 64/30 (2006.01)

C08G 64/02 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

聚碳酸酯之製造方法

PRODUCTION METHOD OF POLYCARBONATE

【中文】

本發明之課題係提供機械強度優異、具耐熱性、折射率小、阿貝值大、複折射小、透明性優異的聚碳酸酯。本發明的聚碳酸酯係將含有分子內至少具有一個連接基-CH₂-O-之二羥基化合物的二羥基化合物、與碳酸二酯進行熔融縮聚而獲得，對比黏度係 0.40dl/g 以上且 1.70dl/g 以下，甲酸含有量係未滿 5 重量 ppm。

【英文】

A subject of the present invention is to provide a polycarbonate having excellent mechanical strength, heat resistance, small refractive index, large Abbe number, small birefringence and excellent transparency. The invention relates to a polycarbonate obtained by subjecting a dihydroxy compound containing a dihydroxy compound having at least one linking group -CH₂-O- in its molecule to melt polycondensation with a carbonic acid diester, wherein a reduced viscosity is 0.40dl/g or more and 1.70 or less and a formic acid content is less than 5 ppm by weight.

【代表圖】

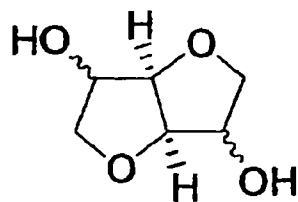
【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1a-1	原料(碳酸二酯)供應口	9a	第 5 橫式攪拌反應器
1b	原料(二羥基化合物)供應口	10a	攪拌葉片
1c	原料(二羥基化合物)供應口	11a	預熱器
2a	原料混合槽	11b	預熱器
3a	錨釘式攪拌葉片	11c	預熱器
4a	原料供應泵	11d	預熱器
5a	觸媒供應口	11e	預熱器
6a	第 1 直立式攪拌反應器	21b	齒輪泵
6b	第 2 直立式攪拌反應器	21c	齒輪泵
6c	第 3 直立式攪拌反應器	21d	齒輪泵
6d	第 4 直立式攪拌反應器	81a	冷凝器
7a	最大攪拌式葉片	81b	冷凝器
7b	最大攪拌式葉片	81c	冷凝器
7c	最大攪拌式葉片	81d	冷凝器
7d	螺帶葉片	81e	冷凝器
8a	餾出管	82a	減壓裝置
8b	餾出管	82b	減壓裝置
8c	餾出管	82c	減壓裝置
8d	餾出管	82d	減壓裝置
8e	餾出管	82e	減壓裝置

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

[化 1]



(1)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

聚碳酸酯之製造方法

PRODUCTION METHOD OF POLYCARBONATE

【技術領域】

本發明係關於含有可從生物量資源之澱粉等糖質衍生之構成單位，且耐熱性、成形性、及機械強度均優異，並具有折射率小、阿貝值大的優異光學特性之聚碳酸酯，該聚碳酸酯之製造方法、由該聚碳酸酯或其組成物構成的成形物。

【先前技術】

聚碳酸酯一般係以雙酚類為單體成分，活用透明性、耐熱性、機械強度等優越性，廣泛利用於電氣・電子零件、汽車用零件、光學記錄媒體、透鏡等光學領域等中所謂的工程塑膠。然而，最近急遽普及的平面顯示器等光學補償薄膜用途，要求低複折射與低光彈性係數等，以及更高度的光學特性，現有芳香族聚碳酸酯已無法因應此些要求。

再者，習知聚碳酸酯一般係使用從石油資源所衍生的原料進行製造。然而，近年有出現石油資源枯竭的危機，期盼提供使用從植物等生物量資源所獲得原料的聚碳酸酯。此外，因二氧化碳排放量的增加、囤積而造成的地球暖化、氣候變遷等亦會構成威脅，亦期待開發出以即使經使用後的廢棄處理仍可保持碳中和，且來自植物的單體為原料之聚碳酸酯。

習知有提案來自植物的單體係使用具有雜環構造的山梨醇，利用

與碳酸二苯酯間的酯交換而獲得聚碳酸酯(例如參照專利文獻 1)。此外，有提案山梨醇與其他二羥基化合物的共聚合聚碳酸酯，係由雙酚 A 進行共聚合的聚碳酸酯(例如參照專利文獻 2)，更企圖嘗試藉由使山梨醇與脂肪族二醇進行共聚合，而改善由山梨醇所構成同素聚碳酸酯的剛直性(例如參照專利文獻 3)。

另一方面，就由屬於脂環式二羥基化合物的 1,4-環己二醇進行聚合的聚碳酸酯，已有多數提案(例如參照專利文獻 4、5)，但該等聚碳酸酯的分子量最多亦僅為 4000 左右的較低值，因而多數係屬於玻璃轉移溫度偏低者。

由山梨醇(isosorbide)等之具有雜環式構造的單體所構成聚碳酸酯，因為透明性高、耐熱性優異、折射率小、阿貝值小，因而期待展開於光學補償薄膜等用途。然而，具有此種構造的聚碳酸酯，相較於習知由雙酚構造構成的芳香族聚碳酸酯，反應性差，且熱安定性差，習知製造方法為能獲得成形材料所需求的分子量，便有不得不犧牲色調或透明性等性能。且，因聚合反應中的熱劣化會導致甲酸等副產物產生，若其殘留於聚合物中，在成形時便會揮發而引發模具或輥遭腐蝕等等各種問題。

專利文獻 1：英國專利第 1079686 號說明書

專利文獻 2：日本專利特開昭 56-55425 號公報

專利文獻 3：國際公開第 2004/111106 號公報

專利文獻 4：日本專利特開平 6-145336 號公報

專利文獻 5：日本專利特公昭 63-12896 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

如專利文獻 1~5 所記載的聚碳酸酯，相較於來自石油原料的習知芳香族聚碳酸酯，就耐熱性、透明性、熱安定性、色調之觀點尚嫌不足，較難使用於光學材料、成形材料。所以，期待開發出在維持著芳香族聚碳酸酯的高耐熱性與透明性之情況下，折射率較小、阿貝值較小、熱安定性與色調均優異的聚碳酸酯，更期待可在不損及此種聚碳酸酯品質的情況下進行製造之方法。

本發明目的係解決上述習知問題，提供機械強度優異、具耐熱性、折射率小、阿貝值大、複折射小，且透明性、色調、熱安定性、及成形安定性均優異的聚碳酸酯，該聚碳酸酯之製造方法，以及由該聚碳酸酯或其組成物構成的成形物。

(解決問題之技術手段)

本發明者等為解決上述問題，經深入鑽研的結果發現，機械強度優異、具耐熱性、折射率小、阿貝值大、複折射小，且透明性、熱安定性、及色調均優異的聚碳酸酯及其製造方法。即，本發明主旨係如下述[1]~[20]。

[1]一種聚碳酸酯之製造方法，係當至少使用二座反應器串聯，將含有分子內至少具有一個連接基-CH₂-O-之二羥基化合物的二羥基化合物、與碳酸二酯進行熔融縮聚而製造聚碳酸酯之際，就至少一個反應器的聚合物溫度與加熱介質之溫度差，當所生成聚碳酸酯的對比黏度(reduced viscosity)係 0.10dl/g 以下時便設為 80℃ 以下，當對比黏度超過 0.10dl/g 且 0.40dl/g 以下時便設為 60℃ 以下，當對比黏度超過 0.40dl/g 時便設為 40℃ 以下。

[2]如[1]所記載的方法，其中，就第 1 段反應器的聚合物溫度與加熱介質之溫度差，當所生成聚碳酸酯的對比黏度係 0.10dl/g 以下時便

設為 80℃ 以下，當對比黏度超過 0.10dl/g 且 0.40dl/g 以下時便設為 60℃ 以下，當對比黏度超過 0.40dl/g 時便設為 40℃ 以下。

[3]如[1]或[2]所記載的方法，其中，就最終段反應器的聚合物溫度與加熱介質之溫度差，當所生成聚碳酸酯的對比黏度係 0.30dl/g 以下時便設為 60℃ 以下，當對比黏度超過 0.30dl/g 且 0.40dl/g 以下時便設為 50℃ 以下，當對比黏度超過 0.40dl/g 時便設為 40℃ 以下。

[4]一種聚碳酸酯之製造方法，係將含有分子內至少具有一個連接基-CH₂-O-之二羥基化合物的二羥基化合物、與碳酸二酯，一邊利用加熱介質進行加熱，一邊進行熔融縮聚而製造聚碳酸酯的方法；包括有：

將上述二羥基化合物與碳酸二酯的混合物，在熔融下，供應給具備有垂直旋轉軸、與在該垂直旋轉軸上所安裝攪拌葉片的直立式反應器，於溫度 150℃~270℃ 下進行縮聚反應，獲得對比黏度 0.03~0.40dl/g 之聚碳酸酯的第 1 段縮聚步驟；以及

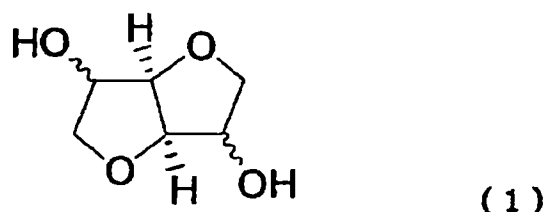
將依第 1 段縮聚步驟所獲得聚碳酸酯，供應給具備有水平旋轉軸、與大致直角安裝於該水平旋轉軸上之相互不連續攪拌葉片，且將水平旋轉軸長度設為 L、將攪拌葉片的旋轉直徑設為 D 時，L/D 為 1~15 的橫式攪拌反應器，在溫度 210℃~270℃ 下進行縮聚反應，獲得對比黏度 0.20~1.70dl/g 之聚碳酸酯的第 2 段縮聚步驟。

[5]如[1]至[4]中任一項所記載的方法，其中，二羥基化合物係更進一步含有從脂環式二羥基化合物、脂肪族二羥基化合物、氧化伸烷基二醇類、芳香族二羥基化合物、及具有環狀醚構造之二醇類所構成群組中，選擇之至少一種二羥基化合物。

[6]如[1]至[5]中任一項所記載的方法，其中，分子內至少具有一個連接基-CH₂-O-的二羥基化合物，係包括有下述一般式(1)所示二羥基化

合物：

[化 1]



[7]如[6]所記載的方法，其中，相對於總二羟基化合物，一般式(1)所示二羟基化合物的比例係 10 莫耳%以上。

[8]如[1]至[7]中任一項所記載的方法，其中，加熱介質的溫度係 270 °C 以下。

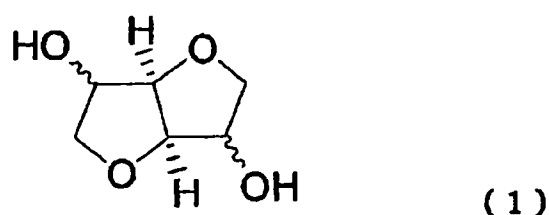
[9]一種聚碳酸酯，係將含有分子內至少具有一個連接基-CH₂-O-之二羟基化合物的二羟基化合物、與碳酸二酯，進行熔融縮聚而獲得，對比黏度係 0.40dl/g 以上、1.70dl/g 以下，且甲酸含有量未滿 5 重量 ppm。

[10]如[9]所記載的聚碳酸酯，其中，末端苯基濃度係 30μeq/g 以上。

[11]如[9]或[10]所記載的聚碳酸酯，其中，酚含有量係 500 重量 ppm 以下。

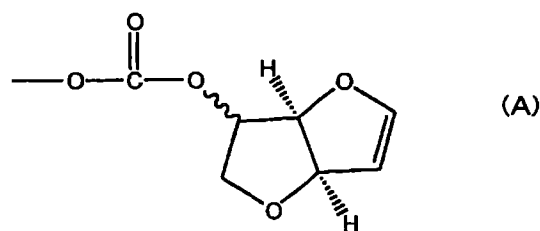
[12]如[9]至[11]中任一項所記載的聚碳酸酯，其中，分子內至少具有一個連接基-CH₂-O-的二羟基化合物係包括有下述一般式(1)所示二羟基化合物：

[化 2]



[13]如[12]所記載的聚碳酸酯，其中，下述構造式(A)所示末端雙鍵的含有量係 10μeq/g 以下。

[化 3]



[14]一種聚碳酸酯，係利用[1]至[8]中任一項所記載的方法而獲得。

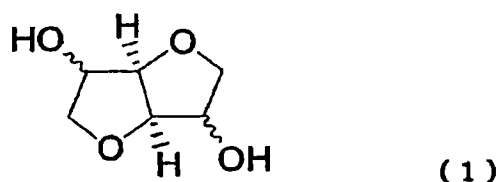
[15]如[14]所記載的聚碳酸酯，其中，對比黏度係 0.40dl/g 以上、1.70dl/g 以下，且甲酸含有量係未滿 5 重量 ppm。

[16]如[14]或[15]所記載的聚碳酸酯，其中，末端苯基濃度係 30 μ eq/g 以上。

[17]如[14]至[16]中任一項所記載的聚碳酸酯，其中，酚含有量係 500 重量 ppm 以下。

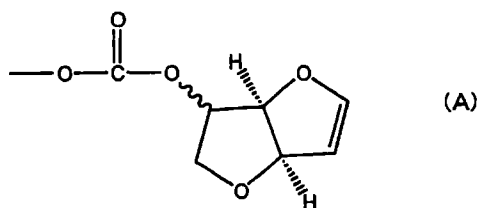
[18]如[14]至[17]中任一項所記載的聚碳酸酯，其中，含有來自下述一般式(1)所示二羟基化合物的構造。

[化 4]



[19]如[18]所記載的聚碳酸酯，其中，下述構造式(A)所示末端雙鍵的含有量係 10 μ eq/g 以下。

[化 5]



[20]一種成形物，係由[9]至[19]中任一項所記載的聚碳酸酯或其組

成物構成。

(對照先前技術之功效)。

利用本發明的方法，便可安定且有效率的製造得著色等較少的高品質聚碳酸酯。因為本發明的聚碳酸酯係熱安定性高、折射率低、阿貝值大、光學非等向性小，且機械強度、熱安定性、及色調均優異，配合用途可在例如 45℃~155℃ 間調整玻璃轉移溫度，因而可提供適於以下廣範圍領域的材料：需求柔軟性的薄膜、薄片領域；需求耐熱性的瓶、容器領域；以及照相機透鏡、探測器透鏡、CCD 或 CMOS 用透鏡等透鏡用途；液晶或電漿顯示器等所使用的相位差薄膜、擴散片、偏光膜等光學用薄膜；以及將薄片、光碟、光學材料、光學零件、色素、電荷移動劑等固定化的黏結劑用途。

【圖式簡單說明】

圖 1 為本發明聚碳酸酯之製造方法(I)的製造裝置一例圖。

圖 2 為本發明聚碳酸酯之製造方法(II)的製造裝置一例圖。

【實施方式】

以下針對本發明實施形態進行詳細說明，以下所記載的構成要件說明，係本發明實施態樣一例(代表例)，本發明在不逾越主旨之前提下，並不僅侷限於以下的內容。

本發明聚碳酸酯之製造方法(I)(以下簡稱「本發明方法(I)」)，如上述[1]，係當至少使用二座反應器串聯，將含有分子內至少具有一個連接基-CH₂-O-之二羟基化合物的二羟基化合物、與碳酸二酯進行熔融縮聚而製造聚碳酸酯之際，就至少一個反應器的聚合物溫度與加熱介質之溫度差，當所生成聚碳酸酯的對比黏度係 0.10dl/g 以下時便設為 80℃ 以下，當對比黏度超過 0.10dl/g 且 0.40dl/g 以下時便設為 60℃ 以下，

當對比黏度超過 0.40dl/g 時便設為 40℃ 以下。

再者，本發明另一態樣的聚碳酸酯之製造方法(II)(以下簡稱「本發明方法(II)」)，如上述[4]，係將含有分子內至少具有一個連接基-CH₂-O-之二羥基化合物的二羥基化合物、與碳酸二酯，一邊利用加熱介質進行加熱，一邊進行熔融縮聚而製造聚碳酸酯的方法；包括有：

將上述二羥基化合物與碳酸二酯的混合物，在熔融下，供應給具備有垂直旋轉軸、與在該垂直旋轉軸上所安裝攪拌葉片的直立式反應器，於溫度 150℃~270℃ 下進行縮聚反應，獲得對比黏度 0.03~0.40dl/g 之聚碳酸酯的第 1 段縮聚步驟；以及

將依第 1 段縮聚步驟所獲得聚碳酸酯，供應給具備有水平旋轉軸、與大致直角安裝於該水平旋轉軸上之相互不連續攪拌葉片，且將水平旋轉軸長度設為 L、將攪拌葉片的旋轉直徑設為 D 時，L/D 為 1~15 的橫式攪拌反應器，在溫度 210℃~270℃ 下進行縮聚反應，獲得對比黏度 0.20~1.70dl/g 之聚碳酸酯的第 2 段縮聚步驟。

此處，本發明中所謂「對比黏度」係指使用聚碳酸酯的酚、與 1,1,2,2-四氯乙烷的重量比 1：1 混合溶劑，於溫度 30.0℃±0.1℃ 下，依濃度 1.00g/dl 所測得的值(η_{sp}/c)。相關對比黏度的測定法，容後在實施例中詳述。

再者，本發明的聚碳酸酯，如上述[9]，係將含有分子內至少具有一個連接基-CH₂-O-之二羥基化合物的二羥基化合物、與碳酸二酯，進行熔融縮聚而獲得，對比黏度係 0.40dl/g 以上、1.70dl/g 以下，且甲酸含有量未滿 5 重量 ppm，或如上述[14]，依照本發明方法(I)或(II)所獲得。

如上述，本案發明係將使用「分子內至少具有一個連接基-CH₂-O-

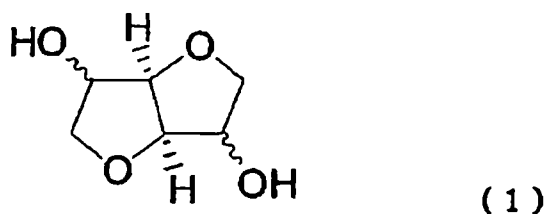
的二羟基化合物」(以下亦簡稱「二羟基化合物(I)」)設為一要件。

其中，二羟基化合物(I)係在屬於具有 2 個醇性羟基，且分子內含有具連接基-CH₂-O-的構造，在聚合觸媒存在下，能與碳酸二酯進行反應並生成聚碳酸酯的化合物之前提下，可為任何構造的化合物。

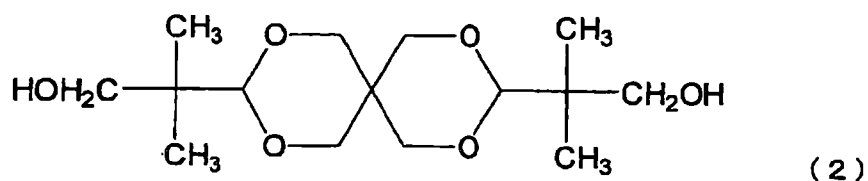
二羟基化合物(I)的「連接基-CH₂-O-」，係指與除氫原子以外的原子相鍵結而構成分子的構造。該連接基中，就至少能與氧原子鍵結的原子、或能同時與碳原子及氧原子鍵結的原子，較佳為碳原子。二羟基化合物(I)中的「連接基-CH₂-O-」數係 1 以上，較佳 2~4。

更具體而言，二羟基化合物(I)係可舉例如：9,9-雙(4-(2-羟基乙氧基)苯基)萸、9,9-雙(4-(2-羟基乙氧基)-3-甲基苯基)萸、9,9-雙(4-(2-羟基乙氧基)-3-異丙基苯基)萸、9,9-雙(4-(2-羟基乙氧基)-3-異丁基苯基)萸、9,9-雙(4-(2-羟基乙氧基)-3-第三丁基苯基)萸、9,9-雙(4-(2-羟基乙氧基)-3-環己基苯基)萸、9,9-雙(4-(2-羟基乙氧基)-3-苯基苯基)萸、9,9-雙(4-(2-羟基乙氧基)-3,5-二甲基苯基)萸、9,9-雙(4-(2-羟基乙氧基)-3-第三丁基-6-甲基苯基)萸、9,9-雙(4-(3-羟基-2,2-二甲基丙氧基)苯基)萸等，側鏈具有芳香族基，且主鏈具有鍵結著芳香族基的醚基之化合物；由下述一般式(1)所示二羟基化合物所代表的糖醇酐；下述式(2)所示螺二醇等具有環狀醚構造的二醇類。

[化 6]



[化 7]



該等二羟基化合物(I)係可單獨使用 1 種、亦可組合使用 2 種以上。另外，該等二羟基化合物(I)係除上述一般式(1)所示二羟基化合物之外，尚可使用後述「其他二羟基化合物」。

上述一般式(1)所示二羟基化合物係可舉例如具立體異構物關係的山梨醇(iso-sorbide)、1,4 : 3,6-二去水-D-甘露糖醇(isomannide)、isoidide，該等係可單獨使用 1 種、亦可組合使用 2 種以上。

該等二羟基化合物中，就取得及製造的容易度、光學特性、成形性等觀點而言，較佳為將由資源豐富存在且可輕易取得的各種澱粉所製得山梨糖醇，施行脫水縮合而獲得的山梨醇。

山梨醇會因氧而逐漸被氧化，因而當保管或製造時的處置之際，為防止因氧而遭分解，就使用脫氧劑、或在氮環境下實施之事將屬重要。若山梨醇遭氧化，便會產生諸如甲酸等分解物。例如若使用含該等分解物的山梨醇進行聚碳酸酯製造，便會成為所獲得聚碳酸酯發生著色、或物性明顯劣化的原因。此外，亦會有對聚合反應造成影響，無法獲得高分子量聚合體的情形。此外，當有添加防止甲酸發生的安定劑時，依照安定劑的種類，會有所獲得聚碳酸酯發生著色、或物性明顯劣化的情況。安定劑係使用還原劑或制酸劑，其中，還原劑係有如：硼氫化鈉、硼氫化鋰等，制酸劑係有如氫氧化鈉等鹼。此種鹼金屬鹽的添加，因為鹼金屬亦會成為聚合觸媒，因而若過剩添加，亦會有無法控制聚合反應的情況。

為能獲得未含氧化分解物的山梨醇，視需要亦可將山梨醇施行蒸

餾。此外，當為防止山梨醇遭氧化或分解而調配入安定劑時，為將該等除去，視需要亦可將山梨醇施行蒸餾。此情況，山梨醇的蒸餾係可為單蒸餾，亦可為連續蒸餾，並無特別的限制。在使環境成為氬或氮等非活性氣體環境後，於減壓下實施蒸餾。

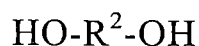
例如相關山梨醇，藉由施行此種蒸餾，便可成為甲酸含有量未滿 20ppm、較佳 10ppm 以下、更佳 5ppm 以下的高純度。本發明中，最好使用該等高純度山梨醇。另外，相關山梨醇中的甲酸含有量測定方法，容後在實施例項中詳述。

本發明中，除一般式(1)所示二羥基化合物以外的二羥基化合物，例如：脂環式二羥基化合物、脂肪族二羥基化合物、氧化伸烷基二醇、芳香族二羥基化合物、具有環狀醚構造的二醇類等，亦可使用為成為聚碳酸酯構成單位的二羥基化合物，並與一般式(1)所示二羥基化合物一起使用。該等構成單位中，特佳為脂環式二羥基化合物。

本發明中可使用的脂環式二羥基化合物並無特別的限制，通常使用含有五元環構造或六元環構造的化合物。且，六元環構造亦可利用共價鍵固定呈椅子型或船型。藉由脂環式二羥基化合物係屬於五元環或六元環構造，便可提高所獲得聚碳酸酯的耐熱性。脂環式二羥基化合物中所含的碳原子數通常係 70 以下、較佳 50 以下、更佳 30 以下。該值越大，雖耐熱性越高，但卻會有合成趨於困難、精製趨於困難、成本提高的情形。碳原子數越小，越容易精製，越容易取得。

本發明可使用含有五元環構造或六元環構造的脂環式二羥基化合物，具體係有如下述一般式(II)或(III)所示脂環式二羥基化合物。





(III)

(式(II)、(III)中， R^1 、 R^2 係指碳數 4~20 的環烷基或碳數 6~20 的環烷氧基。)

上述一般式(II)所示脂環式二羟基化合物的環己二甲醇，係包括一般式(II)中 R^1 為下述一般式(IIa)(式中， R^3 係碳數 1~12 的烷基或氫原子)所示的各種異構物。此種化合物具體係有如 1,2-環己二甲醇、1,3-環己二甲醇、1,4-環己二甲醇等。

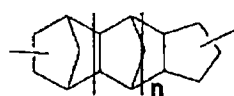
[化 8]



(IIa)

上述一般式(II)所示脂環式二羟基化合物的三環癸烷二甲醇、五環十五烷二甲醇，係包括一般式(II)中 R^1 為下述一般式(IIb)(式中， n 係 0 或 1)所示的各種異構物。

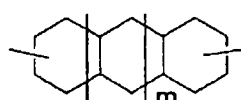
[化 9]



(IIb)

上述一般式(II)所示脂環式二羟基化合物的十氫化萘二甲醇、或三環十四烷二甲醇，係包括一般式(II)中 R^1 為下述一般式(IIc)(式中， m 為 0 或 1)所示的各種異構物。此種化合物具體係可舉例如：2,6-十氫化萘二甲醇、1,5-十氫化萘二甲醇、2,3-十氫化萘二甲醇等。

[化 10]



(IIc)

再者，上述一般式(II)所示脂環式二羟基化合物的降萜烷二甲醇，係包括一般式(II)中 R^1 為下述一般式(II d)所示的各種異構物。此種化合物具體係可舉例如：2,3-降萜烷二甲醇、2,5-降萜烷二甲醇等。

[化 11]



(II d)

一般式(II)所示脂環式二羟基化合物的金剛烷二甲醇，係包括一般式(II)中 R^1 為下述一般式(II e)所示的各種異構物。此種化合物具體係有如 1,3-金剛烷二甲醇等。

[化 12]



(II e)

再者，上述一般式(III)所示脂環式二羟基化合物的環己二醇，係包括一般式(III)中 R^2 為下述一般式(III a)(式中， R^3 係碳數 1~12 的烷基或氫原子)所示的各種異構物。此種化合物具體係可舉例如：1,2-環己二醇、1,3-環己二醇、1,4-環己二醇、2-甲基-1,4-環己二醇等。

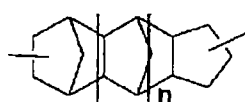
[化 13]



(III a)

上述一般式(III)所示脂環式二羟基化合物的三環癸烷二醇、五環十五烷二醇，係包括一般式(III)中 R^2 為下述一般式(III b)(式中， n 係 0 或 1)所示的各種異構物。

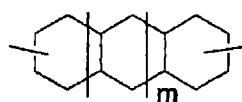
[化 14]



(III b)

上述一般式(III)所示脂環式二羟基化合物的十氢化萘二醇或三環十四烷二醇，係包括一般式(III)中 R^2 為下述一般式(IIIc)(式中， m 係 0 或 1)所示的各種異構物。此種化合物具體係可使用例如：2,6-十氢化萘二醇、1,5-十氢化萘二醇、2,3-十氢化萘二醇等。

[化 15]



(III c)

上述一般式(III)所示脂環式二羟基化合物的降萜烷二醇，係包括一般式(III)中 R^2 為下述一般式(IIId)所示的各種異構物。此種化合物具體係可使用例如：2,3-降萜烷二醇、2,5-降萜烷二醇等。

[化 16]



(III d)

上述一般式(III)所示脂環式二羟基化合物的金剛烷二醇，係包括一般式(III)中 R^2 為下述一般式(IIIe)所示的各種異構物。此種化合物具體係可使用例如 1,3-金剛烷二醇等。

[化 17]



(III e)

上述脂環式二羟基化合物的具體例中，較佳為例如：環己二甲醇類、三環癸烷二甲醇類、金剛烷二醇類、五環十五烷二甲醇類，就從取得容易度、處置容易度的觀點，較佳為 1,4-環己二甲醇、1,3-環己二

甲醇、1,2-環己二甲醇、三環癸烷二甲醇。

該等脂環式二羥基化合物係可單獨使用 1 種、亦可併用 2 種以上。

本發明中可使用的脂肪族二羥基化合物，係可舉例如：乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,2-丁二醇、1,5-庚二醇、1,6-己二醇等。

該等脂肪族二羥基化合物係可單獨使用 1 種、亦可併用 2 種以上。

本發明中可使用的氧化伸烷基二醇類，係可舉例如：二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇等。

該等氧化伸烷基二醇類係可單獨使用 1 種、亦可併用 2 種以上。

本發明中可使用的芳香族二羥基化合物，係可舉例如：2,2-雙(4-羥苯基)丙烷[=雙酚 A]、2,2-雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二乙基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-(3,5-二苯基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二溴苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥苯基)戊烷、2,4'-二羥基-二苯基甲烷、雙(4-羥苯基)甲烷、雙(4-羥基-5-硝化苯基)甲烷、1,1-雙(4-羥苯基)乙烷、3,3-雙(4-羥苯基)戊烷、1,1-雙(4-羥苯基)環己烷、雙(4-羥苯基)砒、2,4'-二羥基二苯砒、雙(4-羥苯基)硫醚、4,4'-二羥基二苯醚、4,4'-二羥基-3,3'-二氯二苯醚、4,4'-二羥基-2,5-二乙氧基二苯醚、9,9-雙(4-(2-羥基乙氧基)苯基)蒾、9,9-雙(4-(2-羥基乙氧基-2-甲基)苯基)蒾、9,9-雙(4-羥苯基)蒾、9,9-雙(4-羥基-2-甲基苯基)蒾等。

該等芳香族二羥基化合物係可單獨使用 1 種、亦可併用 2 種以上。

本發明中可使用具有環狀醚構造的二醇類，係可舉例如上述式(2)所示螺二醇、二噁烷二醇等。

該等具有環狀醚構造的二醇類係可單獨使用 1 種、亦可併用 2 種以上。

另外，上述例示化合物係本發明可使用的脂環式二羥基化合物、脂肪族二羥基化合物、氧化伸烷基二醇類、芳香族二羥基化合物、具有環狀醚構造的二醇類一例，惟並不僅侷限於該等。該等化合物亦可 1 種或 2 種以上與一般式(1)所示二羥基化合物一起使用。以下，有將該等二羥基化合物稱「其他二羥基化合物」的情況。

藉由使用該等其他二羥基化合物，便可獲得配合用途的柔軟性改善、耐熱性提升、成形性改善等效果。相對於構成本發明聚碳酸酯的總二羥基化合物，一般式(1)所示二羥基化合物的比例並無特別的限制，較佳 10 莫耳%以上、更佳 40 莫耳%以上、特佳 60 莫耳%以上，且較佳 90 莫耳%以下、更佳 80 莫耳%以下。若來自其他二羥基化合物的構成單位含有比例過多，亦會有降低原本光學特性性能的情形。

上述其他二羥基化合物中，當使用脂環式二羥基化合物的情況，相對於構成聚碳酸酯的總二羥基化合物，一般式(1)所示二羥基化合物、與脂環式二羥基化合物的合計比例並無特別的限制，較佳 80 莫耳%以上、更佳 90 莫耳%以上、特佳 95 莫耳%以上。

再者，本發明聚碳酸酯中，相關來自一般式(1)所示二羥基化合物的構成單位、與來自脂環式二羥基化合物的構成單位之含有比例，係可依任意比例選擇，來自一般式(1)所示二羥基化合物的構成單位：來自脂環式二羥基化合物的構成單位=1：99~99：1(莫耳%)、較佳為來自一般式(1)所示二羥基化合物的構成單位：來自脂環式二羥基化合物的構成單位=10：90~90：10(莫耳%)。若相較於上述範圍，來自一般式(1)所示二羥基化合物的構成單位偏多，而來自脂環式二羥基化合物的構成單位偏少，便有容易著色的傾向；反之，若來自一般式(1)所示二羥基化合物的構成單位偏少、而來自脂環式二羥基化合物的構成單位偏

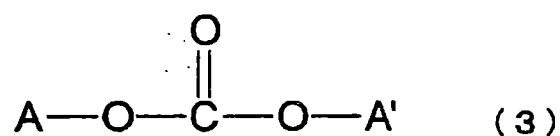
多，則會有分子量不易提高的傾向。

再者，當使用例如脂肪族二羥基化合物、氧化仲烷基二醇類、芳香族二羥基化合物、具有環狀醚構造的二醇類時，相對於構成聚碳酸酯的總二羥基化合物，一般式(1)所示二羥基化合物、與該等各二羥基化合物的合計比例並無特別的限制，可依任意比例選擇。此外，來自一般式(1)所示二羥基化合物的構成單位、與來自該等各二羥基化合物的構成單位之含有比例亦無特別的限制，可依任意比例選擇。

本發明方法(I)及(II)(以下亦將該等簡稱「本發明方法」)，係上述二羥基化合物與碳酸二酯在聚合觸媒存在下，進行熔融縮聚而生成聚碳酸酯。

該熔融聚合法所使用的碳酸二酯，通常係有如下述一般式(3)所示物：

[化 18]



[一般式(3)中，A 及 A'係亦可具有取代基的碳數 1~18 之脂肪族基、或亦可具有取代基的芳香族基，A 及 A'係可為相同、亦可互異。]

上述一般式(3)所示碳酸二酯係可例示如：諸如碳酸二苯酯、碳酸二甲苯酯等所代表的取代碳酸二苯酯、或碳酸二甲酯、碳酸二乙酯及碳酸二第三丁酯等，更佳為碳酸二苯酯及取代碳酸二苯酯。該等碳酸二酯係可單獨使用 1 種、亦可混合使用 2 種以上。

碳酸二酯係相對於反應所使用的總二羥基化合物，較佳依 0.90~1.10 莫耳比率使用，更佳 0.96~1.04 莫耳比率。若該莫耳比小於 0.90，所製得聚碳酸酯的末端 OH 基會增加，導致聚合物的熱安定性惡

化、無法獲得所需高分子量物。反之，若該莫耳比大於 1.10，在同一條件下的酯交換反應速度會降低、不僅較難製造所需分子量的聚碳酸酯，且所製得聚碳酸酯共聚合體中的殘留碳酸二酯量亦會增加，該殘留碳酸二酯亦會成為在成形時發出臭氣、或使成形品發出臭氣的肇因。

另外，一般式(1)所示二羥基化合物、脂環式二羥基化合物、及其他二羥基化合物的使用比例，如前述，係來自構成本發明聚碳酸酯的各二羥基化合物之構成單位比例。

再者，熔融聚合時的聚合觸媒(酯交換觸媒)，係使用長週期型週期表(Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC Recommendations 2005)的第 1 族金屬化合物(第 1 族金屬化合物)及/或第 2 族金屬化合物(第 2 族金屬化合物)。亦可與第 1 族金屬化合物及/或第 2 族金屬化合物一起輔助性併用鹼性硼化合物、鹼性磷化合物、鹼性銨化合物、胺系化合物等鹼性化合物，特佳為僅使用第 1 族金屬化合物及/或第 2 族金屬化合物。

可當作聚合觸媒用的第 1 族金屬化合物，係可舉例如：氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰、氫氧化銻、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀、碳酸氫鋰、碳酸氫銻、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸鋰、碳酸銻、醋酸鈉、醋酸鉀、醋酸鋰、醋酸銻、硬脂酸鈉、硬脂酸鉀、硬脂酸鋰、硬脂酸銻、氫化硼鈉、氫化硼鉀、氫化硼鋰、氫化硼銻、苯基化硼鈉、苯基化硼鉀、苯基化硼鋰、苯基化硼銻、苯甲酸鈉、苯甲酸鉀、苯甲酸鋰、苯甲酸銻、磷酸氫二鈉、磷酸氫二鉀、磷酸氫二鋰、磷酸氫二銻、苯磷酸二鈉、苯磷酸二鉀、苯磷酸二鋰、苯磷酸二銻；鈉、鉀、鋰、銻的醇鹽、酚鹽；雙酚 A 的二鈉鹽、二鉀鹽、二鋰鹽、二銻鹽等。

再者，第 2 族金屬化合物係可舉例如：氫氧化鈣、氫氧化鋇、氫

氧化鎂、氫氧化鋇、碳酸氫鈣、碳酸氫鋇、碳酸氫鎂、碳酸氫鋇、碳酸鈣、碳酸鋇、碳酸鎂、碳酸鋇、醋酸鈣、醋酸鋇、醋酸鎂、醋酸鋇、硬脂酸鈣、硬脂酸鋇、硬脂酸鎂、硬脂酸鋇等。

該等第 1 族金屬化合物及/或第 2 族金屬化合物係可單獨使用 1 種、亦可併用 2 種以上。

再者，與第 1 族金屬化合物及/或第 2 族金屬化合物併用的鹼性硼化合物具體例，係可舉例如：四甲基硼、四乙基硼、四丙基硼、四丁基硼、三甲基乙基硼、三甲基苄基硼、三甲基苯基硼、三乙基甲基硼、三乙基苄基硼、三乙基苯基硼、三丁基苄基硼、三丁基苯基硼、四苯基硼、苄基三苯基硼、甲基三苯基硼、丁基三苯基硼等鈉鹽、鉀鹽、鋰鹽、鈣鹽、鋇鹽、鎂鹽、或鋇鹽等等。

鹼性磷化合物係可舉例如：三乙基磷、三正丙基磷、三異丙基磷、三正丁基磷、三苯磷、三丁基磷、或四級磷鹽等。

鹼性銨化合物係可舉例如：氫氧化四甲銨、氫氧化四乙銨、氫氧化四丙銨、氫氧化四丁銨、氫氧化三甲基乙銨、氫氧化三甲基苄銨、氫氧化三甲基苯銨、氫氧化三乙基甲銨、氫氧化三乙基苄銨、氫氧化三乙基苯銨、氫氧化三丁基苄銨、氫氧化三丁基苯銨、氫氧化四苯銨、氫氧化苄基三苯銨、氫氧化甲基三苯銨、氫氧化丁基三苯銨等。

胺系化合物係可舉例如：4-胺基吡啶、2-胺基吡啶、N,N-二甲基-4-胺基吡啶、4-二乙基胺基吡啶、2-羥基吡啶、2-甲氧基吡啶、4-甲氧基吡啶、2-二甲基胺基咪唑、2-甲氧基咪唑、咪唑、2-硫醇咪唑、2-甲基咪唑、胺基喹啉等。

該等鹼性化合物亦係可單獨使用 1 種、亦可併用 2 種以上。

上述聚合觸媒的使用量係當使用第 1 族金屬化合物及/或第 2 族金

屬化合物的情況，相對於反應所使用的總二羥基化合物 1 莫耳，依金屬換算量計，通常使用 0.1~100 μ mol 範圍內、較佳 0.5~50 μ mol 範圍內、更佳 0.5 μ mol~10 μ mol 範圍內。若聚合觸媒的使用量過少，便無法獲得為製造所需分子量聚碳酸酯的必要聚合活性，反之，若聚合觸媒的使用量過多，會導致所獲得聚碳酸酯的色調惡化，發生副生成物或異質鍵結、異質末端，造成熱安定性或流動性降低、或凝膠產生增加，較難製造得目標品質的聚碳酸酯。

本發明中，二羥基化合物(I)(例如上述一般式(1)所示二羥基化合物)，亦可依固態形式供應，亦可經加熱而形成熔融狀態供應，亦可依水溶液形式供應。

另一方面，其他二羥基化合物亦可依固態形式供應，亦可經加熱而形成熔融狀態供應，若屬於可溶於水中，亦可依水溶液形式供應。

若該等原料二羥基化合物依熔融狀態或水溶液進行供應，當進行工業性製造時，便具有容易計量與搬送的優點。

〔本發明聚碳酸酯之製造方法(I)〕

本發明方法(I)中，利用至少由 2 座反應器串聯的 2 階段以上之多段步驟，將上述二羥基化合物與碳酸二酯在聚合觸媒存在下進行反應(熔融縮聚)而製得聚碳酸酯。

具體而言，第 1 段的反應，依通常 140~280 $^{\circ}$ C、較佳 180~240 $^{\circ}$ C 的溫度實施 0.1~10 小時、較佳 0.5~3 小時。第 2 段以後，一邊將反應系的壓力從第 1 段的壓力逐漸下降一邊將反應溫度升溫，同時一邊將所產生的酚排出於反應系外，一邊在最終的反應系壓力 200Pa 以下、通常 210~280 $^{\circ}$ C、較佳 220~260 $^{\circ}$ C 的溫度範圍下進行縮聚反應。本發明所謂「壓力」，係指以真空為基準的所謂「絕對壓力」。所產生的酚係就

從資源有效活用的觀點，視需要最好在施行精製後，再利用為碳酸二苯酯或雙酚 A 等的原料。

本發明方法(I)中，更進一步就反應器的聚合物溫度與加熱介質的溫度差，當所生成聚碳酸酯的對比黏度為 0.10dl/g 以下時便設定為 80℃ 以下，當對比黏度超過 0.10dl/g、0.40dl/g 以下時便設定為 60℃ 以下，當對比黏度超過 0.40dl/g 時便設定為 40℃ 以下。

此處所使用的反應器，如上述，至少由 2 座串聯聯結。所聯結的反應器數量並無特別的限制，較佳 2 座~7 座。反應器的種類並無特別的限制，較佳第 1 段的反應器係直立式攪拌反應器 1 座以上、第 2 段的反應器係橫式攪拌反應器 1 座以上。反應器的聯結係可直接實施，亦可視需要經由預熱器等實施。

再者，就第 1 段反應器的聚合物溫度與加熱介質之溫度差，當所生成聚碳酸酯的對比黏度 0.10dl/g 以下時通常設定為 80℃ 以下、較佳 50℃ 以下、更佳 30℃ 以下。對比黏度超過 0.10dl/g 且 0.40dl/g 以下時，通常設定為 60℃ 以下、較佳 40℃ 以下、更佳 20℃ 以下。對比黏度超過 0.40dl/g 時，通常設定為 40℃ 以下、較佳 30℃ 以下、更佳 20℃ 以下。

當直立式攪拌反應器係複數設置的情況，較佳設定為依每槽呈階段性溫度上升，並階段性減少壓力。

再者，就第 2 段反應器的聚合物溫度與加熱介質之溫度差，當所生成聚碳酸酯的對比黏度 0.30dl/g 以下時，通常設定為 60℃ 以下、較佳 40℃ 以下、更佳 20℃ 以下。當對比黏度超過 0.30dl/g 且 0.40dl/g 以下時，通常設定為 50℃ 以下、較佳 30℃ 以下、更佳 20℃ 以下。當對比黏度超過 0.40dl/g 時，通常設定為 40℃ 以下、較佳 30℃ 以下、更佳 20℃ 以下。

此處，本發明方法中，加熱介質的上限溫度通常 300℃、較佳 270℃，其中更佳為 260℃。若加熱介質的溫度過高，便會促進熱劣化，導致異質末端或甲酸等副生成物增加、色調惡化等不良情況。下限溫度係在能可維持上述反應溫度的溫度之前提下，其餘並無特別的限制。

以依此所生成聚碳酸酯的對比黏度為指標，藉由將反應器的聚合物溫度與加熱介質之溫度差保持上述既定值，便不會使反應器內的聚合物溫度急遽上升，且反應器內可實現適合該聚合物黏度的加熱狀態，因而可抑制在反應器內壁面、熱交換器表面、特別係氣液界面附近處的異質末端、副生成物、著色物質等的生成。所以，所生成的本發明聚碳酸酯係具有優異的熱安定性、透明性、色調。

為能有效地實現本發明，可在將聚合物利用預熱器施行加熱後，才供應給反應器。若採用該方法，因為預熱器與反應器二者均採階段性加熱，因而可輕易達成反應器的上述既定溫度差，且可縮小反應器的溫度差，因而反應器內均可不會有著色物質生成。且，藉由僅利用預熱器將聚合物加熱至所需聚合溫度，且使反應器保留於保溫程度的加熱，亦可更加縮小溫度差。

再者，亦可未使用預熱器，而是由至少設置二座反應器串聯實施。

本發明所使用的反應器係可為公知任何者。例如：以熱油或蒸氣為加熱介質的夾套式反應器，或內部設有線圈狀熱傳管的反應器等。

再者，預熱器係在通常使用者的前提下，可為公知任何者，例如多管式或雙層管式等熱交換器，較佳為在聚合物側不會出現氣相且亦不會有無效區者。該預熱器通常係設置於反應器的入口部。

所謂「聚合物溫度與加熱介質的溫度差」係指反應器內部的聚合物溫度、與供應給反應器的加熱介質間之溫度差。此外，該流體的溫

度係可利用任何通常使用的方法進行測定。

反應器及預熱器所使用的加熱介質係在通常使用物的前提下，可使用任何物，例如熱油、蒸氣等。

其次，針對本發明方法(I)進行更具體的說明。

本發明方法(I)係將原料單體的上述二羥基化合物，例如：山梨醇與脂環式二羥基化合物、碳酸二酯化合物的碳酸二苯酯(DPC)分別依熔融狀態調製成原料混合熔融液(原料調製步驟)，再將該等化合物在聚合觸媒存在下，依熔融狀態使用複數反應器依多階段進行縮聚反應(縮聚步驟)，藉此而實施。反應方式係可為批次式、連續式、或批次式與連續式的組合等任一形式。反應器係使用複數座直立式攪拌反應器(第 1 段縮聚步驟)及其所連接的至少 1 座橫式攪拌反應器(第 2 段縮聚步驟)。通常該等反應器係呈串聯設置，俾連續施行處理。

在第 1 段、第 2 段的縮聚步驟後便停止反應，亦可適當追加諸如：為將聚合反應液中的未反應原料與反應副產物施行脫揮除去的步驟；或者添加熱安定劑、脫模劑、色劑等的步驟；或者將所獲得聚碳酸酯形成既定粒徑顆粒的步驟等。

其次，針對製造方法的各步驟更進一步詳細說明。
(原料調製步驟)

當作聚碳酸酯原料使用的上述二羥基化合物、碳酸二酯化合物，通常係在氮、氬等非活性氣體環境下，使用批次式、半批次式或連續式攪拌槽型裝置，調製成原料混合熔融液。熔融混合的溫度係例如二羥基化合物係使用山梨醇與脂環式二羥基化合物，碳酸二酯係使用碳酸二苯酯的情況，通常選擇 90℃~180℃、較佳 100℃~120℃ 的範圍內。
(第 1 段的縮聚步驟)

首先，將上述二羥基化合物與碳酸二酯的混合物，在熔融下，供應給具備有：垂直旋轉軸、與在該垂直旋轉軸上所安裝攪拌葉片的直立式反應器，依溫度 $150^{\circ}\text{C} \sim 270^{\circ}\text{C}$ 進行縮聚反應，便獲得對比黏度 $0.03 \sim 0.40 \text{ dl/g}$ 的聚碳酸酯。

該反應通常係依 1 槽以上、較佳 2 槽~6 槽的多槽方式連續實施。反應溫度通常係 $140^{\circ}\text{C} \sim 280^{\circ}\text{C}$ 、較佳 $180^{\circ}\text{C} \sim 240^{\circ}\text{C}$ ，壓力係常壓~ 1.3 Pa 。當多槽方式的連續反應時，最好各槽的溫度依序上升，且各槽的壓力依序下降。

平均滯留時間通常係 0.1~10 小時、較佳 0.5~5 小時、更佳 0.5~3 小時。此外，對比黏度係較佳 $0.03 \sim 0.40 \text{ dl/g}$ 、更佳 $0.03 \sim 0.38 \text{ dl/g}$ 。

聚合物溫度與加熱介質的溫度差係當所生成聚碳酸酯的對比黏度為 0.10 dl/g 以下時，通常設定為 80°C 以下、較佳 50°C 以下、更佳 30°C 以下。若對比黏度超過 0.10 dl/g 且 0.40 dl/g 以下時，通常設定為 60°C 以下、較佳 40°C 以下、更佳 20°C 以下。若對比黏度超過 0.40 dl/g 時，通常設定為 40°C 以下、較佳 30°C 以下、更佳 20°C 以下。當複數設置直立式攪拌反應器時，最好依每槽設定為階段性使溫度上升，且階段性使壓力減少。

(第 2 段的縮聚步驟)

其次，將依第 1 段縮聚步驟所獲得聚碳酸酯，供應給具備有：水平旋轉軸、與大致直角安裝於該水平旋轉軸上且相互不連續的攪拌葉片，且將水平旋轉軸長度設為 L ，將攪拌葉片的旋轉直徑設為 D 時， L/D 為 1~15 的橫式攪拌反應器，並依溫度 $210^{\circ}\text{C} \sim 280^{\circ}\text{C}$ 施行縮聚反應，便獲得上述對比黏度 $0.20 \sim 1.70 \text{ dl/g}$ 的聚碳酸酯。

該反應通常係依 1 座以上、較佳 1~3 座橫式攪拌反應器連續式實

施。橫式反應器的 L/D 較佳為 2~14。且，反應溫度較佳為 220~270℃、更佳 220~260℃，壓力通常為 13.3kPa~1.3Pa、較佳 1kPa~1.3Pa，平均滯留時間通常為 0.1~10 小時、較佳 0.5~5 小時、更佳 0.5~2 小時。此外，對比黏度較佳為 0.35~1.60dl/g、更佳 0.45~1.00dl/g。

再者，就第 2 段反應器的聚合物溫度與加熱介質的溫度差，當所生成聚碳酸酯的對比黏度為 0.30dl/g 以下時，通常設定為 60℃ 以下、較佳 40℃ 以下、更佳 20℃ 以下。若對比黏度超過 0.30dl/g 且 0.40dl/g 以下時，通常設定為 50℃ 以下、較佳 30℃ 以下、更佳 20℃ 以下。若對比黏度超過 0.40dl/g 時，通常設定為 40℃ 以下、較佳 30℃ 以下、更佳 20℃ 以下。

多槽方式的各反應器，為能更有效地將隨縮聚反應進行所副產的酚排除於系統外，便在上述反應條件內，階段性設為較高溫、較高真空。此外，為能防止所獲得聚碳酸酯的色調等品質降低，最好盡可能設定低溫、短滯留時間。

當縮聚步驟係依多槽方式實施時，通常設置含有直立式攪拌反應器的複數座反應器，俾增加聚碳酸酯樹脂的平均分子量(對比黏度)。

此處，反應器係可使用例如：攪拌槽型反應器、薄膜反應器、離心式薄膜蒸發反應器、表面更新型雙螺桿混練反應器、雙螺桿橫式攪拌反應器、潤濕壁式反應器、一邊自由落體一邊進行聚合的多孔板型反應器、一邊沿鋼繩掉落一邊進行聚合的具鋼繩之多孔板型反應器等。

直立式攪拌反應器的攪拌葉片形式係可舉例如：渦輪葉片、槳葉片、Pfaudler 葉片、錨爪、FULLZONE®葉片(Shinko Pantec 公司製)、山米勒(Sanmeller)葉片(三菱重工業公司製)、最大攪拌式葉片(住友重機械工業公司製)、螺帶葉片、扭轉格子葉片(日立製作所公司製)等。

再者，所謂「橫式攪拌反應器」係指攪拌葉片的旋轉軸呈橫式(水平方向)。橫式攪拌反應器的攪拌葉片形式係可舉例如：圓板型、槳型等單軸式攪拌葉片；或者例如 HVR、SCR、N-SCR(三菱重工業公司製)、BIVOLAK®(住友重機械工業公司製)、或眼鏡式葉片、格子葉片(日立製作所公司製)等雙軸式攪拌葉片。

再者，上述二羥基化合物與碳酸二酯化合物的縮聚時所使用的聚合觸媒，通常預先準備呈水溶液。觸媒水溶液的濃度並無特別的限制，配合觸媒對水的溶解度而調整為任意濃度。此外，亦可取代水，改為選擇使用諸如丙酮、醇、甲苯、酚等其他溶劑。

觸媒溶解時所使用水的性狀，係在所含有不純物種類及濃度呈一定的前提下，其餘並無特別的限制，通常最好使用蒸餾水、脫離子水等。

(製造裝置)

其次，根據圖式，針對適用本實施形態的本發明方法(I)一例進行具體說明。

圖 1 所示係本發明方法(I)所使用製造裝置一例圖。圖 1 所示製造裝置中，本發明聚碳酸酯係經由調製原料的上述二羥基化合物及碳酸二酯化合物之原料調製步驟(圖 1 中的「原料調製步驟」)，以及將該等原料依熔融狀態使用複數反應器進行縮聚反應的第 1 段、第 2 段縮聚步驟而進行製造。

然後，停止反應，經由：將聚合反應液中的未反應原料與反應副產物施行脫揮除去的步驟(未圖示)，以及添加熱安定劑、脫模劑、色劑等的步驟(未圖示)，以及將聚碳酸酯形成既定粒徑顆粒的步驟(未圖示)，便成形為聚碳酸酯的顆粒。

原料調製步驟中，設置有：原料混合槽 2a、以及為將所調製得原料供應給縮聚步驟的原料供應泵 4a。在原料混合槽 2a 中分別設有錨釘式攪拌葉片 3a。

再者，在原料混合槽 2a 中，從供應口 1a-1 將屬於碳酸二酯的碳酸二苯酯(DPC)依熔融狀態供應，並從供應口 1b、1c 分別將屬於上述二羥基化合物的山梨醇與脂環式二羥基化合物依熔融狀態供應，並與熔融的 DPC 相混合。

其次，在縮聚步驟中，設置串聯連接的第 1 直立式攪拌反應器 6a、第 2 直立式攪拌反應器 6b、第 3 直立式攪拌反應器 6c、第 4 直立式攪拌反應器 6d，以及串聯連接於第 4 直立式攪拌反應器 6d 後段的第 5 橫式攪拌反應器 9a。

在第 1 直立式攪拌反應器 6a、第 2 直立式攪拌反應器 6b、及第 3 直立式攪拌反應器 6c 中，分別設置最大攪拌式葉片 7a、7b、7c。在第 4 直立式攪拌反應器 6d 中設置螺帶葉片 7d。此外，在第 5 橫式攪拌反應器 9a 中設置攪拌葉片 10a。

再者，設有 11a、11b、11c、11d、11e 的預熱器。且，設有 21b、21c、21d 的齒輪泵。

此外，在 5 座反應器中，分別設有為將因縮聚反應所生成的副產物等排出用的餾出管 8a、8b、8c、8d、8e。餾出管 8a、8b、8c、8d、8e 分別連接於冷凝器 81a、81b、81c、81d、81e，且各反應器利用減壓裝置 82a、82b、82c、82d、82e 保持呈既定減壓狀態。

圖 1 所示製造裝置中，氮氣環境下，依既定溫度所調製得 DPC 熔融液、與在氮氣環境下所計量得山梨醇與脂環式二羥基化合物的熔融液，分別從供應口 1a-1 與供應口 1b、1c 連續的供應給原料混合槽 2a。

其次，原料混合熔融液係經由原料供應泵 4a、預熱器 11a，連續地供應給第 1 直立式攪拌反應器 6a。此外，觸媒的水溶液狀碳酸鉀係從原料混合熔融液的輸送配管途中之觸媒供應口 5a 連續式供應。

第 1 直立式攪拌反應器 6a 中，在氮環境下，例如保持於溫度 200℃、壓力 13.33kPa(100Torr)、最大攪拌式葉片 7a 的旋轉數 160rpm，一邊將所副產的酚從餾出管 8a 中餾出一邊依平均滯留時間 80 分鐘的方式將液位保持一定，而進行縮聚反應。此時的聚合物溫度與加熱介質之溫度差係如上述。

其次，從第 1 直立式攪拌反應器 6a 所排出的聚合反應液，接著依序通過預熱器 11b 連續供應給第 2 直立式攪拌反應器 6b，並利用齒輪泵 21b 經由預熱器 11c 連續供應給第 3 直立式攪拌反應器 6c，利用齒輪泵 21c 經由預熱器 11d 連續供應給第 4 直立式攪拌反應器 6d，利用齒輪泵 21d 經由預熱器 11e 連續供應第 5 橫式攪拌反應器 9a，而進行縮聚反應。各反應器的反應條件係分別設定為隨縮聚反應的進行，成為高溫、高真空、低攪拌速度狀態。進行縮聚反應的期間，依各反應器的平均滯留時間為例如 80 分鐘左右狀態對液位進行控制，且各反應器中，副產的酚將從餾出管 8b、8c、8d、8e 餾出。

此時的各反應器、各預熱器之聚合物溫度與加熱介質的溫度差係如上述。

再者，本實施形態中，從分別安裝於第 1 直立式攪拌反應器 6a 與第 2 直立式攪拌反應器 6b 中的冷凝器 81a、81b，連續液化回收酚等副產物。81a、81b 分別分為 2 個以上的冷凝器，若使由最靠近反應器的冷凝器所冷凝的餾出物其中一部分或全部，回流於第 1 直立式攪拌反應器 6a、第 2 直立式攪拌反應器 6b 中，便可使原料莫耳比的控制趨於

容易，因而較佳。此外，在第 3 直立式攪拌反應器 6c、第 4 直立式攪拌反應器 6d、及第 5 橫式攪拌反應器 9a 中，分別於所安裝的冷凝器 81c、81d、81e 下游側設置冷阱(未圖示)，而將副產物連續性固化回收。(連續製造裝置的熔融縮聚開始)

本實施形態中，根據本發明的二羟基化合物與碳酸二酯之酯交換反應所進行的熔融縮聚，係依照以下順序開始進行。

首先，在圖 1 所示連續製造裝置中，將串聯連接的 5 座反應器(第 1 直立式攪拌反應器 6a、第 2 直立式攪拌反應器 6b、第 3 直立式攪拌反應器 6c、第 4 直立式攪拌反應器 6d、第 5 橫式攪拌反應器 9a)，預先根據酯交換反應分別設定配合熔融縮聚的內溫與壓力。

其中，各反應器的內溫、熱媒溫度及壓力並無特別的限制，通常如下述。

(預熱器 11a)180°C~230°C

(第 1 直立式攪拌反應器 6a)

內溫：150°C~250°C、壓力：常壓~13.3kPa、加熱介質溫度：220°C~280°C

(預熱器 11b)200°C~250°C

(第 2 直立式攪拌反應器 6b)

內溫：180°C~250°C、壓力：70kPa~10kPa、加熱介質溫度：220°C~280°C

(預熱器 11c)230°C~270°C

(第 3 直立式攪拌反應器 6c)

內溫：220°C~270°C、壓力：10kPa~0.1kPa、加熱介質溫度：220°C~280°C

(預熱器 11d)230℃~270℃

(第 4 直立式攪拌反應器 6d)

內溫：220℃~270℃、壓力：1000Pa~1Pa、加熱介質溫度：220℃~280℃

(預熱器 11e)230℃~270℃

(第 5 橫式攪拌反應器 9a)

內溫：220℃~270℃、壓力：500Pa~1Pa、加熱介質溫度：220~280℃

其次，另外利用原料混合槽 2a 在氮氣環境，將上述二羥基化合物與碳酸二酯依既定莫耳比進行混合，而獲得原料混合熔融液。

接著，在前述 5 座反應器的內溫與壓力分別到達設定值的-5%~+5%範圍內後，便將另外利用原料混合槽 2a 所調製得原料混合熔融液，連續供應給第 1 直立式攪拌反應器 6a 內。此外，在原料混合熔融液開始供應之同時，亦從觸媒供應口 5a 將觸媒連續供應給第 1 直立式攪拌反應器 6a 內，而開始進行根據酯交換反應的熔融縮聚。

進行熔融縮聚的第 1 直立式攪拌反應器 6a 中，聚合反應液的液位係依呈既定平均滯留時間的方式保持一定。將第 1 直立式攪拌反應器 6a 內的液位保持一定的方法，通常有如一邊利用液面等檢測液位，一邊控制著在槽底部的聚合物排出管路中所設置閥(未圖示)開度的方法。

此處，第 1 直立式攪拌反應器 6a 的平均滯留時間並無特別的限制，通常 30 分鐘~120 分鐘。

接著，聚合反應液係從第 1 直立式攪拌反應器 6a 的槽底排出，接著，逐次經由預熱器 11b 連續供應給第 2 直立式攪拌反應器 6b，利用齒輪泵 21b 通過預熱器 11c 連續供應給第 3 直立式攪拌反應器 6c，利用齒輪泵 21c 經由預熱器 11d 連續供應給第 4 直立式攪拌反應器 6d。

在該第 1 段的縮聚步驟中，獲得對比黏度 $0.03\sim 0.40\text{dl/g}$ 、較佳 $0.05\sim 0.40\text{dl/g}$ 的聚碳酸酯。

進行第 1 段縮聚步驟的反應裝置，就從聚碳酸酯的色調觀點，構成反應裝置的機器、配管等構成零件，接觸到原料單體或聚合液的部分(以下稱「接液部」)表面材料，較佳係依佔接液部總表面積至少 90% 以上的比例，由鎳含有量 10 重量%以上的不銹鋼、玻璃、鎳、鈦、鉻、鐵氟龍(註冊商標)中之 1 種或 2 種以上構成。本發明中，接液部的表面材料係只要由上述物質構成便可，亦可將由上述物質與其他物質構成的貼合材料、或將上述物質電鍍於其他物質上的材料等，使用為表面材料。

其次，將依上述第 1 段縮聚步驟所獲得聚碳酸酯，利用齒輪泵 21d 經由預熱器 11e，供應給具有水平旋轉軸、以及大致直角安裝於該水平旋轉軸上且相互不連續攪拌葉片，且將水平旋轉軸長度設為 L 、將攪拌葉片的旋轉直徑設為 D 時， L/D 為 $1\sim 15$ 的橫式攪拌反應器 9a，並在適合進行如後述第 2 縮聚反應的溫度、壓力條件下，將副產的酚及部分未反應單體，經由餾出管 8e 排出於系統外而進行縮聚反應。

該橫式攪拌反應器 9a 係具有 1 支或 2 支以上的水平旋轉軸，在該水平旋轉軸上組合著諸如圓板型、車輪型、槳型、棒型、窗框型等攪拌葉片 1 種或 2 種以上，且每旋轉軸至少設置 2 段以上，利用該攪拌葉片將反應溶液攪起或擠擴散，而執行反應溶液表面更新的橫式高黏度液處理裝置，本說明書中，上述「反應溶液表面更新」用詞係指液表面的反應溶液與液表面下方的反應溶液進行更換。依此本發明所使用的橫式攪拌反應器係具有水平軸、以及大致直角安裝於該水平軸上且相互不連續攪拌葉片的裝置，係不同於擠出機，並未設有螺桿部分。

本發明方法(I)中，最好至少使用 1 座此種橫式攪拌反應器。

上述第 2 段縮聚步驟的反應溫度，通常設定為 210~280℃、較佳 220~260℃ 範圍，反應壓力係通常 13.3kPa~1.3Pa、較佳 1kPa~1.3Pa、更佳 500Pa~10Pa。

本發明方法(I)所使用的橫式攪拌反應器，係就裝置構造上，相較於雙螺桿擠氣式擠出機之下，停滯較大，因此藉由拉長反應混合物的滯留時間，便可降低反應條件(特別係溫度)，可獲得更加改良色調且機械性質優異的聚碳酸酯。

該第 2 段縮聚步驟中，獲得對比黏度 0.20~1.70dl/g、較佳 0.35~1.60dl/g、更佳 0.45~1.00dl/g 的聚碳酸酯。

進行熔融縮聚反應的期間，各反應器的液位係控制成既定平均滯留時間狀態。其中，各反應器的平均滯留時間並無特別的限制，通常 30 分鐘~120 分鐘。

再者，各反應器進行熔融縮聚反應之同時所副產的酚，將利用各反應器中所安裝的餾出管(8a、8b、8c、8d、8e)被餾除於系統外。

依此本實施形態中，於圖 1 所示連續製造裝置中，在 5 座反應器的內溫與壓力到達既定數值後，便經由預熱器連續供應原料混合熔融液與觸媒，而開始進行根據酯交換反應的熔融縮聚。

所以，各反應器的聚合反應液平均滯留時間，係從剛開始進行熔融縮聚後起便呈與穩定運轉時同等。結果，聚合反應液便不會受到必要以上的熱經歷，可減輕所獲得聚碳酸酯樹脂中所產生的結晶化異物、凝膠或焦塵等異物。且，色調亦良好。

〔本發明聚碳酸酯之製造方法(II)〕

本發明方法(II)中，亦是如同本發明方法(I)，利用調製上述二羥基

化合物與碳酸二酯的混合熔融液(原料調製步驟)，以及將該等化合物在聚合觸媒存在下，依熔融狀態使用複數反應器進行多階段的縮聚反應(縮聚步驟)，而進行聚碳酸酯製造。

反應方式係可為批次式、連續式、或批次式與連續式的組合等任何方式。此外，反應器係使用複數座直立式攪拌反應器(第 1 段縮聚步驟)、及其所連接的至少 1 座橫式攪拌反應器(第 2 段縮聚步驟)。通常該等反應器係串聯設置，並連續式施行處理。

經第 1 段、第 2 段縮聚步驟後，便停止反應，亦可適當追加諸如：將聚合反應液中的未反應原料與反應副產物施行脫揮除去的步驟，以及添加熱安定劑、脫模劑、色劑等的步驟，以及將所獲得聚碳酸酯形成既定粒徑顆粒的步驟等。

其次，針對製造方法的各步驟進行更具體的說明。

(原料調製步驟)

當作聚碳酸酯原料使用的上述二羥基化合物與碳酸二酯，通常在氮、氬等非活性氣體環境下，使用批次式、半批次式或連續式攪拌槽型裝置，調製成原料混合熔融液。熔融混合的溫度係例如當二羥基化合物使用山梨醇與脂環式二羥基化合物，且碳酸二酯係使用碳酸二苯酯時，通常從 90℃~180℃、較佳 100℃~120℃ 範圍中選擇。

(第 1 段的縮聚步驟)

首先，將上述二羥基化合物與碳酸二酯的混合物，在熔融下，供應給具有垂直旋轉軸、以及在該垂直旋轉軸上所安裝攪拌葉片的直立式反應器，並依通常溫度 140℃~280℃ 進行縮聚反應，獲得對比黏度 0.03~0.40dl/g 的聚碳酸酯。

該反應通常係依 1 槽以上、較佳 2 槽~6 槽的多槽方式連續式實施。

反應溫度係較佳 $180^{\circ}\text{C}\sim 260^{\circ}\text{C}$ 、更佳 $180^{\circ}\text{C}\sim 240^{\circ}\text{C}$ ，壓力係常壓 $\sim 1.3\text{Pa}$ 。多槽方式連續反應時，最好將各槽的溫度逐次提升，並將各槽的壓力依序下降。

平均滯留時間係通常 $0.1\sim 10$ 小時、較佳 $0.5\sim 5$ 小時、更佳 $0.5\sim 3$ 小時。此外，對比黏度係較佳 $0.03\sim 0.40\text{dl/g}$ 、更佳 $0.03\sim 0.38\text{dl/g}$ 。

(第 2 段的縮聚步驟)

接著，將依第 1 段縮聚步驟所獲得聚碳酸酯，供應給具備有：水平旋轉軸、與大致直角安裝於該水平旋轉軸上且相互不連續的攪拌葉片，且將水平旋轉軸長度設為 L ，將攪拌葉片的旋轉直徑設為 D 時， L/D 為 $1\sim 15$ 的橫式攪拌反應器，並依溫度 $210^{\circ}\text{C}\sim 280^{\circ}\text{C}$ 進行縮聚反應，獲得對比黏度 $0.20\sim 1.70\text{dl/g}$ 的聚碳酸酯。

該反應通常係依 1 座以上、較佳 $1\sim 3$ 座橫式攪拌反應器連續式實施。橫式反應器的 L/D 較佳為 $2\sim 14$ 。且，反應溫度較佳為 $220\sim 270^{\circ}\text{C}$ 、更佳 $220\sim 260^{\circ}\text{C}$ ，壓力通常為 $13.3\text{kPa}\sim 1.3\text{Pa}$ 、較佳 $1\text{kPa}\sim 1.3\text{Pa}$ ，平均滯留時間通常為 $0.1\sim 10$ 小時、較佳 $0.5\sim 5$ 小時、更佳 $0.5\sim 3$ 小時。此外，對比黏度較佳為 $0.35\sim 1.60\text{dl/g}$ 、更佳 $0.45\sim 1.00\text{dl/g}$ 。

多槽方式的各反應器，為能更有效地將隨縮聚反應進行所副產的酚排除於系統外，便在上述反應條件內，階段性設為較高溫、較高真空。此外，為能防止所獲得聚碳酸酯的色調等品質降低，最好盡可能設定低溫、短滯留時間。

當縮聚步驟係依多槽方式實施時，如上述，設置含有直立式攪拌反應器的複數座反應器，俾增加聚碳酸酯樹脂的平均分子量(對比黏度)。

其中，直立式反應器、其攪拌葉片的形式、橫式攪拌反應器、其

攪拌葉片的形式等，均如同本發明方法(I)。

再者，上述二羥基化合物與碳酸二酯化合物的縮聚時所使用的聚合觸媒，通常預先準備呈水溶液。觸媒水溶液的濃度並無特別的限制，配合觸媒對水的溶解度而調整為任意濃度。此外，亦可取代水，改為選擇使用諸如丙酮、醇、甲苯、酚等其他溶劑。

觸媒溶解時所使用水的性狀，係在所含有不純物種類及濃度呈一定的前提下，其餘並無特別的限制，通常最好使用蒸餾水、脫離子水等。

● (製造裝置)

其次，根據圖式，針對本發明方法(II)一例進行具體說明。

圖 2 所示係本發明方法(II)所使用聚碳酸酯的製造裝置一例圖。圖 2 所示製造裝置中，經由調製原料的上述二羥基化合物及碳酸二酯化合物之原料調製步驟(圖 2 中的「原料調製步驟」)，以及將該等原料依熔融狀態使用複數反應器進行縮聚反應的第 1 段、第 2 段縮聚步驟而進行製造聚碳酸酯。

● 然後，停止反應，經由：將聚合反應液中的未反應原料與反應副產物施行脫揮除去的步驟(未圖示)，以及添加熱安定劑、脫模劑、色劑等的步驟(未圖示)，以及將聚碳酸酯形成既定粒徑顆粒的步驟(未圖示)，便成形為聚碳酸酯的顆粒。

原料調製步驟中，設置有：原料混合槽 2a、以及為將所調製得原料供應給縮聚步驟的原料供應泵 4a。在原料混合槽 2a 中分別設有錨釘式攪拌葉片 3a。

再者，在原料混合槽 2a 中，從供應口 1a-1 將屬於碳酸二酯的碳酸二苯酯(DPC)依熔融狀態供應，並從供應口 1b、1c 分別將屬於上述二

經基化合物的山梨醇與脂環式二經基化合物依熔融狀態供應，並與熔融的 DPC 相混合。

其次，在縮聚步驟中，設置串聯連接的第 1 直立式攪拌反應器 6a、第 2 直立式攪拌反應器 6b、第 3 直立式攪拌反應器 6c、第 4 直立式攪拌反應器 6d，以及串聯連接於第 4 直立式攪拌反應器 6d 後段的第 5 橫式攪拌反應器 9a。

在第 1 直立式攪拌反應器 6a、第 2 直立式攪拌反應器 6b、及第 3 直立式攪拌反應器 6c 中，分別設置最大攪拌式葉片 7a、7b、7c。在第 4 直立式攪拌反應器 6d 中設置螺帶葉片 7d。此外，在第 5 橫式攪拌反應器 9a 中設置攪拌葉片 10a。

此外，在 5 座反應器中，分別設有為將因縮聚反應所生成的副產物等排出用的餾出管 8a、8b、8c、8d、8e。餾出管 8a、8b、8c、8d、8e 分別連接於冷凝器 81a、81b、81c、81d、81e，且各反應器利用減壓裝置 82a、82b、82c、82d、82e 保持呈既定減壓狀態。

圖 2 所示製造裝置中，氮氣環境下，依既定溫度所調製得 DPC 熔融液、與在氮氣環境下所計量得山梨醇與脂環式二經基化合物的熔融液，分別從供應口 1a-1 與供應口 1b、1c 連續的供應給原料混合槽 2a。

其次，原料混合熔融液係經由原料供應泵 4a 而連續地供應給第 1 直立式攪拌反應器 6a。此外，觸媒的水溶液狀碳酸鉀係從原料混合熔融液的輸送配管途中之觸媒供應口 5a 連續式供應。

第 1 直立式攪拌反應器 6a 中，在氮環境下，例如保持於溫度 200℃、壓力 13.3kPa(100Torr)、最大攪拌式葉片 7a 的旋轉數 160rpm，一邊將所副產的酚從餾出管 8a 中餾出一邊依平均滯留時間 60 分鐘的方式將液位保持一定，而進行縮聚反應。

其次，從第 1 直立式攪拌反應器 6a 所排出的聚合反應液，接著依序連續供應給第 2 直立式攪拌反應器 6b、第 3 直立式攪拌反應器 6c、第 4 直立式攪拌反應器 6d、及第 5 橫式攪拌反應器 9a，而進行縮聚反應。各反應器的反應條件係分別設定為隨縮聚反應的進行，成為高溫、高真空、低攪拌速度狀態。進行縮聚反應的期間，依各反應器的平均滯留時間為例如 60 分鐘左右狀態對液位進行控制，且各反應器中，副產的酚將從餾出管 8b、8c、8d、8e 餾出。

再者，本實施形態中，從分別安裝於第 1 直立式攪拌反應器 6a 與第 2 直立式攪拌反應器 6b 中的冷凝器 81a、81b，連續液化回收酚等副產物。81a、81b 分別分為 2 個以上的冷凝器，若使由最靠近反應器的冷凝器所冷凝的餾出物其中一部分或全部，回流於第 1 直立式攪拌反應器 6a、第 2 直立式攪拌反應器 6b 中，便可使原料莫耳比的控制趨於容易，因而較佳。此外，在第 3 直立式攪拌反應器 6c、第 4 直立式攪拌反應器 6d、及第 5 橫式攪拌反應器 9a 中，分別於所安裝的冷凝器 81c、81d、81e 下游側設置冷阱(未圖示)，而將副產物連續性固化回收。(連續製造裝置的熔融縮聚開始)

本實施形態中，根據本發明的二羥基化合物與碳酸二酯之酯交換反應所進行的熔融縮聚，係依照以下順序開始進行。

首先，在圖 2 所示連續製造裝置中，將串聯連接的 5 座反應器(第 1 直立式攪拌反應器 6a、第 2 直立式攪拌反應器 6b、第 3 直立式攪拌反應器 6c、第 4 直立式攪拌反應器 6d、第 5 橫式攪拌反應器 9a)，預先根據酯交換反應分別設定配合熔融縮聚的內溫與壓力。此處，各反應器的內溫與壓力並無特別的限制，通常如下述。

(第 1 直立式攪拌反應器 6a)

內溫：150℃~250℃、壓力：常壓~13.3kPa

(第 2 直立式攪拌反應器 6b)

內溫：180℃~250℃、壓力：70kPa~10kPa

(第 3 直立式攪拌反應器 6c)

內溫：220℃~270℃、壓力：10kPa~0.1kPa

(第 4 直立式攪拌反應器 6d)

內溫：220℃~270℃、壓力：1000Pa~1Pa

(第 5 橫式攪拌反應器 9a)

內溫：220℃~270℃、壓力：500Pa~1Pa

其次，另外利用原料混合槽 2a 在氮氣環境，將上述二羥基化合物與碳酸二酯依既定莫耳比進行混合，而獲得原料混合熔融液。

接著，在前述 5 座反應器的內溫與壓力分別到達設定值的-5%~+5%範圍內後，便將另外利用原料混合槽 2a 所調製得原料混合熔融液，連續供應給第 1 直立式攪拌反應器 6a 內。此外，在原料混合熔融液開始供應之同時，亦從觸媒供應口 5a 將觸媒連續供應給第 1 直立式攪拌反應器 6a 內，而開始進行根據酯交換反應的熔融縮聚。

進行熔融縮聚的第 1 直立式攪拌反應器 6a 中，聚合反應液的液位係依呈既定平均滯留時間的方式保持一定。將第 1 直立式攪拌反應器 6a 內的液位保持一定的方法，通常有如一邊利用液面等檢測液位，一邊控制著在槽底部的聚合物排出管路中所設置閥(未圖示)開度的方法。

此處，第 1 直立式攪拌反應器 6a 的平均滯留時間並無特別的限制，通常 30 分鐘~120 分鐘。

接著，聚合反應液係從第 1 直立式攪拌反應器 6a 的槽底排出，接著，逐次連續供應給第 2 直立式攪拌反應器 6b、第 3 直立式攪拌反應

器 6c、第 4 直立式攪拌反應器 6d。在該第 1 段的縮聚步驟中，獲得對比黏度 0.03~0.40dl/g、較佳 0.05~0.40dl/g 的聚碳酸酯。

就從所獲得聚碳酸酯的色調觀點，構成反應裝置的機器、配管等構成零件，接觸到原料單體或聚合液的部分(以下稱「接液部」)表面材料，較佳係依佔接液部總表面積至少 90%以上的比例，由鎳含有量 10 重量%以上的不銹鋼、玻璃、鎳、鈹、鉻、鐵氟龍(註冊商標)中之 1 種或 2 種以上構成。本發明中，接液部的表面材料係只要由上述物質構成便可，亦可將由上述物質與其他物質構成的貼合材料、或將上述物質電鍍於其他物質上的材料等，使用為表面材料。

(第 2 段的縮聚反應步驟)

其次，將依上述第 1 段縮聚步驟所獲得聚碳酸酯，供應給具有水平旋轉軸、以及大致直角安裝於該水平旋轉軸上且相互不連續攪拌葉片，且將水平旋轉軸長度設為 L 、將攪拌葉片的旋轉直徑設為 D 時， L/D 為 1~15 的橫式攪拌反應器 9a，並在適合進行如後述第 2 縮聚反應的溫度、壓力條件下，將副產的酚及部分未反應單體，經由餾出管 8e 排出於系統外而進行縮聚反應。

該橫式攪拌反應器 9a 係具有 1 支或 2 支以上的水平旋轉軸，在該水平旋轉軸上組合著諸如圓板型、車輪型、槳型、棒型、窗框型等攪拌葉片 1 種或 2 種以上，且每旋轉軸至少設置 2 段以上，利用該攪拌葉片將反應溶液攪起或擠擴散，而執行反應溶液表面更新的橫式高黏度液處理裝置，本說明書中，上述「反應溶液表面更新」用詞係指液表面的反應溶液與液表面下方的反應溶液進行更換。依此本發明所使用的橫式攪拌反應器係具有水平軸、以及大致直角安裝於該水平軸上且相互不連續攪拌葉片的裝置，係不同於擠出機，並未設有螺桿部分。

本發明方法(II)中，最好至少使用 1 座此種橫式攪拌反應器。

上述第 2 段縮聚步驟的反應溫度，通常設定為 210~280℃、較佳 220~260℃ 範圍，反應壓力係通常 13.3kPa~1.3Pa、較佳 1kPa~1.3Pa、更佳 500Pa~10Pa。

本發明方法(II)所使用的橫式攪拌反應器，係就裝置構造上，相較於雙螺桿擠氣式擠出機之下，停滯較大，因此藉由拉長反應混合物的滯留時間，便可降低反應條件(特別係溫度)，可獲得更加改良色調且機械性質優異的聚碳酸酯。

該第 2 段縮聚步驟中，獲得對比黏度 0.20~1.70dl/g、較佳 0.35~1.60dl/g、更佳 0.45~1.00dl/g 的聚碳酸酯。

進行熔融縮聚反應的期間，各反應器的液位係控制成既定平均滯留時間狀態。其中，各反應器的平均滯留時間並無特別的限制，通常 30 分鐘~120 分鐘。

再者，各反應器進行熔融縮聚反應之同時所副產的酚，將利用各反應器中所安裝的餾出管(8a、8b、8c、8d、8e)被餾除於系統外。

依此本實施形態中，最好於圖 2 所示連續製造裝置中，在所有反應器的內溫與壓力到達既定數值後，便連續供應原料混合熔融液與觸媒，而開始進行根據酯交換反應的熔融縮聚。

所以，各反應器的聚合反應液平均滯留時間，係從剛開始進行熔融縮聚後起便呈與穩定運轉時同等。結果，聚合反應液便不會受到必要以上的熱經歷，可減輕所獲得聚碳酸酯樹脂中所產生的結晶化異物、凝膠或焦塵等異物。且，色調亦良好。

本發明的方法中，當聚碳酸酯係依熔融聚合法進行製造時，在防止著色之目的下，可在進行聚合時添加磷酸化合物、或亞磷酸化合物、

或該等的金屬鹽。

磷酸化合物最好使用磷酸三甲酯、磷酸三乙酯等磷酸三烷酯的 1 種或 2 種以上。該等係相對於反應所使用的總二羥基化合物，較佳添加 0.0001 莫耳%以上、0.005 莫耳%以下，更佳添加 0.0003 莫耳%以上、0.003 莫耳%以下。若磷酸化合物的添加量較少於上述下限，則防止著色效果較小，反之，若多於上述上限，便成為霧值提高的原因，反而會促進著色或耐熱性降低。

添加亞磷酸化合物時，可任意選擇使用下述所示熱安定劑。

特別係最好使用亞磷酸三甲酯、亞磷酸三乙酯、磷酸三壬基苯酯、磷酸三甲酯、磷酸參(2,4-二第三丁基苯基)酯、雙(2,4-二第三丁基苯基)季戊四醇二磷酸酯中之 1 種或 2 種以上。

該等亞磷酸化合物係相對於反應中所使用總二羥基化合物，較佳添加 0.0001 莫耳%以上、0.005 莫耳%以下，更佳添加 0.0003 莫耳%以上、0.003 莫耳%以下。若亞磷酸化合物的添加量較少於上述下限，防止著色效果較小，反之，若多於上述上限，便成為霧值提高的原因，反而會促進著色或耐熱性降低。

磷酸化合物與亞磷酸化合物或該等的金屬鹽係可併用添加，此情況的添加量係相對於磷酸化合物與亞磷酸化合物或該等的金屬鹽總量(如前述總二羥基化合物)，較佳 0.0001 莫耳%以上、0.005 莫耳%以下，更佳 0.0003 莫耳%以上、0.003 莫耳%以下。若該添加量較少於上述下限，防止著色效果較小，反之，若多於上述上限，便成為霧值提高的原因，反而會促進著色或耐熱性降低。

另外，磷酸化合物、亞磷酸化合物的金屬鹽，較佳為該等的鹼金屬鹽或鋅鹽，特佳為鋅鹽。此外，該磷酸鋅鹽中，較佳為長鏈烷基磷

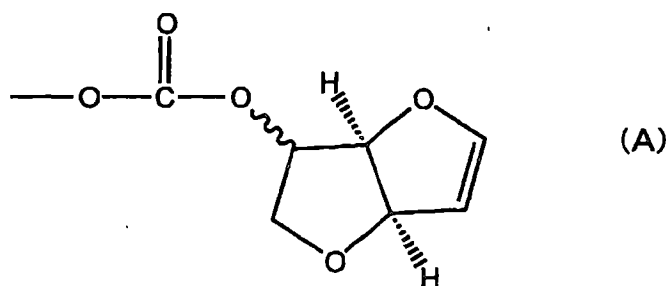
酸鋅鹽。

上述本發明的方法係為獲得本發明聚碳酸酯的實施態樣代表例，本發明的聚碳酸酯並不僅侷限於由上述方法所獲得。

本發明的聚碳酸酯係含有因聚合反應時的熱經歷而生成的甲酸。甲酸的 PKa 值較小，不僅會對反應裝置、特別係排氣管、冷凝器、冷阱、真空泵等進行腐蝕，且若含於最終所獲得成品顆粒中，便會導致射出成形時的模具、或薄膜、薄片成形時的冷卻輥等遭腐蝕，因而本發明聚碳酸酯的甲酸含有量，通常較佳未滿 5 重量 ppm、更佳 3 重量 ppm 以下。成品聚合物中的甲酸係可利用在更低溫、短時間、高真空中進行聚合反應而減少，本發明方法所使用的橫式反應器，因為蒸發界面積較大，可提升表面更新性，因而可減少聚合物中所含的甲酸。另外，聚合物中所含的甲酸係可依照實施例項目中所記載的方法進行定量。

本發明聚碳酸酯的末端存在有因副反應，可能係分子內脫水反應所生成的雙鍵，特別係當將上述一般式(1)所示二羟基化合物至少當作 1 個單體成分時，便會存在判斷由該單元脫水所生成下述構造式(A)所示雙鍵的末端。

[化 19]



因為此種雙鍵係好發分枝反應的基點、或成為著色的原因，因而本發明聚碳酸酯的上述末端雙鍵濃度係 $10\mu\text{eq/g}$ 以下、較佳 $8\mu\text{eq/g}$ 以

下、特佳 $5\mu\text{eq/g}$ 以下。該副反應係藉由依更低溫、短時間、高真空進行聚合反應便可減少，使用橫式反應器將可取得較大的蒸發界面積，俾可提升表面更新性，因為依更低溫、短時間進行聚合反應，因而可有效地減少此種末端雙鍵。另外，末端雙鍵濃度係如實施例項目中所記載，可利用 $^1\text{H-NMR}$ 進行定量。

本發明聚碳酸酯的末端苯基濃度並無特別的限制，但若過少，聚合反應的速度會變慢，結果不僅觸媒會增加、施加多餘的不必要熱經歷，且熱滯留時的著色會變大，特別係導致成形時的品質惡化，因而通常 $30\mu\text{eq/g}$ 以上、較佳 $50\mu\text{eq/g}$ 以上、更佳 $80\mu\text{eq/g}$ 以上。此外，即使末端苯基濃度過大，亦有聚合速度變慢的傾向，結果會導致熱經歷增加，導致聚合物品質惡化，因而較佳 $200\mu\text{eq/g}$ 以下、更佳 $150\mu\text{eq/g}$ 以下、特佳 $120\mu\text{eq/g}$ 以下。

在末端苯基濃度的控制時，重點不僅在正確地配合原料的二羥基化合物與碳酸二酯的莫耳比，且在初期反應槽中設置回流冷卻器，俾抑制因單體揮散所造成的莫耳比變動、將熱經歷壓抑至最小極限，俾抑制因副反應所造成的末端苯基濃度變動。因為橫式反應器的使用係可取得較大的蒸發界面積，俾可提升表面更新性，因而可有效地抑制副反應的末端苯基濃度變動。另外，末端苯基濃度係如實施例項目所記載，可利用 $^1\text{H-NMR}$ 進行定量。

本發明的聚碳酸酯係微量含有因聚合反應所副產的酚，若最終所獲得成品顆粒中的酚含有量過多，便成為成形時發生臭氣、著色的原因，因而通常 500 重量 ppm 以下、較佳 300 重量 ppm 以下、更佳 100 重量 ppm 以下、特佳 50 重量 ppm 以下。雖批次式聚合反應時較難減少酚，但使用本發明所記載橫式反應器，因為可獲得較大的蒸發界面

積，俾提升表面更新性，因而可有效地減少殘留酚。且，在聚合反應結束後，藉由使用單螺桿或雙螺桿擠出機施行脫揮處理亦可減少。殘留酚含有量係如實施例所記載，可利用液相色層分析儀進行定量。

本發明聚碳酸酯的黏度係依對比黏度計，通常 0.20dl/g 以上、較佳 0.40dl/g 以上、更佳 0.42dl/g 以上，且通常 2.00dl/g 以下、較佳 1.60dl/g 以下、更佳 1.00dl/g 以下。該聚碳酸酯的對比黏度極端低者，在成形為透鏡等之時，機械強度較弱。且，若聚碳酸酯的對比黏度變大，會有成形時的流動性降低、循環特性降低、成形品的複折射率容易變大之傾向。

再者，本發明聚碳酸酯的阿貝值較佳 50 以上、更佳 55 以上。該值越大，折射率的波長分散越小，例如依單透鏡使用時的色像差變小，俾可容易獲得鮮豔影像。阿貝值越小，折射率的波長分散變大，當依單透鏡使用時，色像差變大，影像模糊程度會增加。所以，阿貝值的數值越大越佳，上限並無特別的限制。

再者，本發明聚碳酸酯的 5%熱減量溫度係較佳 340℃ 以上、更佳 345℃ 以上。5%熱減量溫度越高，熱安定性越高，可承受更高溫下的使用。此外，製造溫度亦可提高，可擴大製造時的控制幅度，因而使製造趨於容易。越低則熱安定性越低，不易在高溫下使用。此外，製造時的控制容許幅度變狹窄，製作趨於不易。所以，5%熱減量溫度的上限並無特別的限制，越高越好，但共聚合體的分解溫度將為上限。

再者，本發明聚碳酸酯的光彈性係數，較佳 $-20 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 以上、更佳 $-10 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 以上，且較佳 $40 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 以下、更佳 $20 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 以下。例如製造光學薄膜之際，若光彈性係數值較高，則利用熔融擠出或溶液澆注法等所製得薄膜的相位差值會增加，當將其施行延伸時，僅張

力的些微振動，便會造成薄膜面內的相位差變動更大。此外，當將此種相位差薄膜進行貼合時，不僅會因貼合時的張力導致偏移所需相位差，且因貼合後的偏光板收縮等，造成相位差值容易出現變化。光彈性係數越小，相位差的變動越小。

再者，本發明聚碳酸酯的艾氏衝擊強度，較佳 30J/m^2 以上。艾氏衝擊強度越大，成形體強度越高，越不易破碎，因而上限並無特別的限制。

再者，本發明的聚碳酸酯係 110°C 下每單位面積除酚成分以外的產生氣體量(以下有簡稱「氣體產生量」的情況)，較佳 5ng/cm^2 以下，且更佳為來自除一般式(1)所示二羥基化合物以外的二羥基化合物之氣體產生量在 0.5ng/cm^2 以下。該氣體產生量越少，越適用於不期望受產生氣體影響的用途，例如：保存諸如半導體等電子零件的用途、建築物的內裝材料用途、家電製品等的框體等等。

另外，本發明聚碳酸酯的阿貝值、5%熱減量溫度、光彈性係數、艾氏衝擊強度、氣體產生量的測定方法，具體係如後述實施例項目中所示。

再者，本發明的聚碳酸酯係當施行微分掃描熱量測定(DSC)時，可提供單一玻璃轉移溫度，藉由調整一般式(1)所示二羥基化合物與脂環式二羥基化合物的種類與配合比，便可獲得配合用途，具有玻璃轉移溫度在例如 45°C 左右至 155°C 左右間之任意玻璃轉移溫度的聚合體。

例如在需求柔軟性的薄膜用途，聚碳酸酯的玻璃轉移溫度達 45°C 以上(例如 $45\sim 100^\circ\text{C}$)，且要求某程度耐熱性的瓶或包裝袋之類的成形體用途，聚碳酸酯的玻璃轉移溫度最好調整至 90°C 以上，例如 $90\sim 130^\circ\text{C}$ 。此外，若玻璃轉移溫度達 120°C 以上，便頗適用於透鏡用途。即，

若具有此種玻璃轉移溫度，即使在溫度 85℃、相對濕度 85% 的高溫高濕度下，仍不易發生變形，透鏡的面精度變動亦較少，因而屬較佳狀況。

再者，在本發明的聚碳酸酯中，為防止進行成形時等之時發生分子量降低或色調惡化，亦可調配入熱安定劑。

該熱安定劑係可舉例如：亞磷酸、磷酸、亞膦酸、膦酸及該等的酯等，具體係可舉例如：磷酸三苯酯、磷酸三壬基苯酯、磷酸三(2,4-二第三丁基苯基)酯、磷酸十三烷酯、磷酸三辛酯、磷酸三(十八烷基)酯、單苯磷酸二癸酯、單苯磷酸二辛酯、單苯磷酸二異丙酯、二苯磷酸單丁酯、二苯磷酸單癸酯、二苯磷酸單辛酯、雙(2,6-二第三丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二磷酸酯、磷酸-2,2-亞甲基雙(4,6-二第三丁基苯基)辛酯、雙(壬基苯基)季戊四醇二磷酸酯、雙(2,4-二第三丁基苯基)季戊四醇二磷酸酯、二硬脂基季戊四醇二磷酸酯、磷酸三丁酯、磷酸三乙酯、磷酸三甲酯、磷酸三苯酯、單鄰聯苯磷酸二苯酯、磷酸二丁酯、磷酸二辛酯、磷酸二異丙酯、4,4'-聯仲苯二次膦酸四(2,4-二第三丁基苯基)、苯膦酸二甲酯、苯膦酸二乙酯、苯膦酸二丙酯等。其中，較佳使用例如：磷酸三壬基苯酯、磷酸三甲酯、磷酸三(2,4-二第三丁基苯基)酯、雙(2,4-二第三丁基苯基)季戊四醇二磷酸酯、雙(2,6-二第三丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二磷酸酯、及苯膦酸二甲酯等。

該等熱安定劑係可單獨使用 1 種、亦可併用 2 種以上。

該熱安定劑係可在熔融聚合時所添加的添加量之外，更進一步追加調配入。即，調配入適當量的亞磷酸化合物或磷酸化合物，而獲得聚碳酸酯後，若再依後述調配方法更進一步調配入亞磷酸化合物，便可避免聚合時的霧值上升、著色及耐熱性降低情況發生，且可調配入

更多的熱安定劑，俾防止色調惡化。

該等熱安定劑的調配量係當將聚碳酸酯設為 100 重量份時，較佳 0.0001~1 重量份，更佳 0.0005~0.5 重量份，特佳 0.001~0.2 重量份。

再者，在本發明的聚碳酸酯中，於抗氧化目的下，亦可調配入通常周知的抗氧化劑。

該抗氧化劑係可舉例如：季戊四醇四(3-硫醇丙酸酯)、季戊四醇四(3-月桂基硫代丙酸酯)、丙三醇-3-硬脂基硫代丙酸酯、三乙二醇雙[3-(3-第三丁基-5-甲基-4-羥苯基)丙酸酯]、1,6-己二醇雙[3-(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯]、季戊四醇四[3-(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯]、十八烷基-3-(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二第三丁基-4-羥苄基)苯、N,N-六亞甲基雙(3,5-二第三丁基-4-羥基-氫肉桂酸酯)、3,5-二第三丁基-4-羥基-苄基膦酸酯-二乙酯、三(3,5-二第三丁基-4-羥苄基)三聚異氰酸酯、4,4'-聯伸苯二次膦酸四(2,4-二第三丁基苯基)、3,9-雙{1,1-二甲基-2-[β-(3-第三丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙醯氧基]乙基}-2,4,8,10-四噁螺(5,5)十一烷等中之 1 種或 2 種以上。

該等抗氧化劑的調配量係當將聚碳酸酯設為 100 重量份時，較佳調配量為 0.0001~0.5 重量份。

再者，本發明的聚碳酸酯中，為能更加提升熔融成形時從模具上的脫模性，在不損及本發明目的之範圍內，亦可調配入脫模劑。

該脫模劑係可舉例如：一元或多元醇的高級脂肪酸酯、高級脂肪酸、石蠟、蜜蠟、烯烴系蠟、含有羧基及/或羧酸酐基的烯烴系蠟、聚矽氧油、有機聚矽氧烷等。

高級脂肪酸酯較佳為碳原子數 1~20 的一元或多元醇、與碳原子數 10~30 的飽和脂肪酸之部分酯或全酯。該一元或多元醇、與飽和脂肪酸

的部分酯或全酯係可舉例如：硬脂酸單甘油酯、硬脂酸二甘油酯、硬脂酸三甘油酯、硬脂酸單山梨酯、硬脂酸硬脂酯、廿二烷酸單甘油酯、廿二烷酸廿二烷酯、季戊四醇單硬脂酸酯、季戊四醇四硬脂酸酯、季戊四醇四壬酸酯、丙二醇單硬脂酸酯、硬脂酸硬脂酯、棕櫚酸棕櫚酯、硬脂酸丁酯、月桂酸甲酯、棕櫚酸異丙酯、聯苯基聯苯酯、山梨醣醇酐單硬脂酸酯、硬脂酸-2-乙基己酯等。

其中，最好使用硬脂酸單甘油酯、硬脂酸三甘油酯、季戊四醇四硬脂酸酯、廿二烷酸廿二烷酯。

高級脂肪酸較佳係碳原子數 10~30 的飽和脂肪酸。該脂肪酸係可舉例如：肉荳蔻酸、月桂酸、棕櫚酸、硬脂酸、廿二烷酸等。

該等脫模劑係可單獨使用 1 種、亦可混合 2 種以上。該脫模劑的調配量係當將聚碳酸酯設為 100 重量份時，較佳調配量為 0.01~5 重量份。

再者，在本發明的聚碳酸酯中，於不損及本發明目的之範圍內，亦可調配入光安定劑。

該光安定劑係可舉例如：2-(2'-羥基-5'-第三辛基苯基)苯并三唑、2-(3-第三丁基-5-甲基-2-羥苯基)-5-氯苯并三唑、2-(5-甲基-2-羥苯基)苯并三唑、2-[2-羥基-3,5-雙(α,α -二甲基苄基)苯基]-2H-苯并三唑、2,2'-亞甲基雙(4-異丙苯基-6-苯并三唑苯基)、2,2'-對苯雙(1,3-苯并噁吡-4-酮)等。

該等光安定劑係可單獨使用 1 種、亦可併用 2 種以上。

該光安定劑的調配量係當將聚碳酸酯設為 100 重量份時，較佳調配量為 0.01~2 重量份。

再者，本發明的聚碳酸酯中，為抵消因聚合體或紫外線吸收劑所

造成的透鏡偏黃色，亦可調配入發藍劑(bluing agent)。發藍劑係只要屬於聚碳酸酯樹脂所使用物便可，其餘並無特別的限制。一般而言，蔥醌系染料較容易，屬較佳。

具體的發藍劑係可舉例如：一般名 Solvent Violet13[CA. No(顏料索引 No)60725]、一般名 Solvent Violet31[CA. No 68210]、一般名 Solvent Violet33[CA. No 60725]、一般名 Solvent Blue94[CA. No 61500]、一般名 Solvent Violet36[CA. No 68210]、一般名 Solvent Blue97[BAYER 公司製「Macrolex Violet RR」]、及一般名 Solvent Blue45[CA. No 61110]。

該等發藍劑係可單獨使用 1 種、亦可併用 2 種以上。

該等發藍劑通常係將聚碳酸酯設為 100 重量份時，便依 $0.1 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-4}$ 重量份的比例進行調配。

本發明的聚碳酸酯與如上述的各種添加劑之調配，係有如利用諸如顛動筒、V 型摻合機、高速混合機、諾塔混合機、班布瑞混合機、混練輥、擠出機等進行混合的方法；或在使上述各成分溶解於例如二氯甲烷等共通的良溶劑中之狀態下，進行混合的溶液摻合方法等，惟並不僅侷限於該等，只要屬於通常所使用的聚合物摻合方法便可，可使用任何方法。

依此所獲得聚碳酸酯、或者在其中調配入各種添加劑或其他樹脂而成的聚碳酸酯組成物，係可直接、或先利用熔融擠出機形成顆粒狀之後，再利用諸如射出成形法、擠出成形法、壓縮成形法等通常周知方法，便可形成各種成形物，例如：薄膜或薄片、瓶或容器；照相機鏡頭、探測器透鏡、CCD 或 CMOS 用透鏡等透鏡；液晶或電漿顯示器等所利用的相位差薄膜、擴散片、偏光膜等光學用薄膜；光碟、光導波路等其他光學材料或光學零件。

為獲得提高聚碳酸酯混合性且安定的脫模性與各物性，就熔融擠出最好使用單螺桿擠出機、雙螺桿擠出機。使用單螺桿擠出機、雙螺桿擠出機的方法，就不需使用溶劑等、對環境造成的負荷小、以及生產性的觀點，亦屬較佳選擇使用。

擠出機的熔融混練溫度係依存於聚碳酸酯的玻璃轉移溫度。當聚碳酸酯的玻璃轉移溫度低於 90℃ 時，擠出機的熔融混練溫度通常 130℃~250℃、較佳 150℃~240℃。若熔融混練溫度係低於 130℃ 的溫度，聚碳酸酯的熔融黏度便提高，對擠出機的負荷增加，導致生產性降低。若高於 250℃，聚碳酸酯的熔融黏度會降低，不易獲得顆粒，導致生產性降低。

再者，當聚碳酸酯的玻璃轉移溫度達 90℃ 以上的情況，擠出機的熔融混練溫度通常設為 200℃~300℃、較佳 220℃~260℃。若熔融混練溫度低於 200℃ 的溫度，會有聚碳酸酯的熔融黏度提高、對擠出機的負荷增加、及生產性降低的情況。若高於 300℃，會有容易引發聚碳酸酯劣化、聚碳酸酯的色澤出現變黃、以及因為分子量降低導致強度劣化的情況。

使用擠出機的情況，為能在擠出時可防止聚碳酸酯發生燒焦、異物混入的情形，最好設製過濾器。過濾器的異物去除大小(開孔度)係依存於所需求的光學精度，較佳在 100 μm 以下。特別係不希望有異物混入的情況，較佳在 40 μm 以下、更佳 20 μm 以下，更厭惡異物的情況較佳為 10 μm 以下。

聚碳酸酯的擠出係為防止擠出後的異物混入，最好在無塵室中實施。

再者，將所擠出的聚碳酸酯施行冷卻而碎片化之際，較佳係使用

諸如空冷、水冷等冷卻方法。施行空冷時所使用的空氣，最好使用事先利用空氣過濾器(hepa filter)等將空氣中的異物去除的空氣，俾可防止空氣中的異物再附著。當使用水冷之際，最好使用經利用離子交換樹脂等將水中的金屬成份去除，更利用過濾器將水中異物去除後的水。所使用過濾器的大小(開孔度)係有各種，較佳開孔度 $10\mu\text{m}\sim 0.45\mu\text{m}$ 。

擠出機施行脫揮步驟與混練步驟時，視需要亦可聯結於橫式攪拌反應器並連續式實施。

在使用本發明聚碳酸酯進行透鏡成形時，適合使用射出成形機、或射出壓縮成形機，此時的成形條件特別就模具表面溫度與樹脂溫度係屬重要。該等成形條件係依照聚碳酸酯的組成及分子量等而有所差異，無法一以概之規定，模具表面溫度較佳 30°C 以上、 170°C 以下，且此時的樹脂溫度最好設為 220°C 以上、 290°C 以下。若模具表面溫度未滿 30°C ，則樹脂的流動性與轉印性均會變差，射出成形時會殘留應力畸變，有複折射率變大的傾向，且若模具溫度高於 170°C ，雖轉印性良好，但脫模時卻容易發生變形。且，當樹脂溫度高於 290°C ，容易引發樹脂分解、成形品的強度降低、成為著色的原因。此外，成形循環亦會延長，因而不符經濟效益。

從本發明聚碳酸酯進行光學材料、光學零件的成形時，從原料投入步驟開始，經由聚合步驟、將所獲得共聚合體擠出於冷媒中並形成顆粒狀、薄片狀、薄膜狀的步驟中，最好注意不要使塵埃等進入。該潔淨度係通常光碟用的情況，依 JIS-B9920 所規定的潔淨度係等級 6，當屬更高度的資訊記錄用情況便設為等級 5 以下。

本發明的聚碳酸酯特別適用於例如：液晶顯示器所代表的相位差薄膜、視角擴大薄膜、偏光元件保護膜、稜鏡片、擴散片、反射片、

表面抗反射薄膜等構件用薄膜・薄片；或製造步驟中所使用的剝離薄膜或保護膜等光學用薄膜。

本發明的聚碳酸酯亦可使用為將諸如：薄片、光碟、光學材料、光學零件、色素、電荷移動劑等固定化的黏結劑。

本發明聚碳酸酯係可與例如：芳香族聚碳酸酯、芳香族聚酯、脂肪族聚酯、聚醯胺、聚苯乙烯、聚烯烴、丙烯酸、非晶質聚烯烴、ABS、AS 等合成樹脂；聚乳酸、聚丁烯琥珀酸酯等生物分解性樹脂；橡膠等之 1 種或 2 種以上進行混練，而形成聚合物混合體使用。該等聚合物混合體亦可使用為本發明的共聚合體組成物。

[實施例]

以下，利用實施例針對本發明進行更詳細說明，惟本發明在不逾越主旨之前提下，並不僅侷限於以下實施例。

以下中，山梨醇、聚碳酸酯的物性與特性之評估係依照如下述方法實施。

(1) 折射率及阿貝值

利用阿貝式折射儀(ATAGO 公司製「DR-M4」)，使用波長 656nm(C 線)、589nm(D 線)、546nm(e 線)、486nm(F 線)的干涉濾波器，測定各波長的折射率、 n_C 、 n_D 、 n_e 、 n_F 。

測定試料係將樹脂依 160~200℃ 施行衝壓成形，而製作厚度 80 μ m~500 μ m 的薄膜，將所獲得薄膜切取為寬約 8mm、長 10mm~40mm 的細方塊狀，並當作測定試驗片用。

測定係界面液使用 1-溴萘，並依 20℃ 實施。

阿貝值 v_d 係依下式進行計算。

$$v_d = (1 - n_D) / (n_C - n_F)$$

阿貝值越大，折射率的波長依存性越小，例如形成單透鏡時，因波長所造成的焦點偏移情形變小。

(2)玻璃轉移溫度(Tig)

使用微分掃描熱量計(Mettler 公司製「DSC822」)，將試料約 10mg 依 10°C/min 升溫速度施行加熱並進行測定，根據 JIS K 7121(1987)，求取外插玻璃轉移起始溫度 Tig，其係低溫側基線延長至高溫側的直線、與在玻璃轉移階段狀變化部分的曲線斜率最大之點處所畫出切線的交點溫度。

(3)色彩

使用色度計(日本電色公司製「300A」)，測定碎片色彩。

在玻璃槽中裝入既定量碎片，並依反射測定進行測定，而測得 b 值。

該數值越小，帶黃味越小。

(4)對比黏度

利用中央理化公司製 DT-504 型自動黏度計，使用烏伯羅德式黏度計，溶劑係使用酚與 1,1,2,2-四氯乙烷的重量比 1：1 混合溶劑，依溫度 30.0°C±0.1°C 施行測定。濃度係精密調整為 1.00g/dl。

樣品係一邊依 120°C 進行攪拌，一邊溶解 30 分鐘，經冷卻後再使用於測定。

從溶劑的通過時間 t_0 、溶液的通過時間 t ，依下式：

$$\eta_{rel} = t/t_0$$

求取相對黏度 η_{rel} ，再從相對黏度 η_{rel} 依下式：

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_0)/\eta_0 = \eta_{rel} - 1$$

求取比黏度 η_{sp} 。

將比黏度 η_{sp} 除以濃度 $c(g/dl)$ ，並依下式：

$$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$$

求取對比黏度(換算黏度) η_{red} 。

該數值越高，分子量越大。

(5)5%熱減量溫度

使用精工電子公司製「TG-DTA」(SSC-5200、TG/DTA220)，將試料 10mg 放置於鋁製容器中，於氮環境下(氮流量 200ml/分)依升溫速度 10℃/分，在 30℃~450℃範圍內測定，求取減少 5%重量時的溫度。

該溫度越高，越不易熱分解。

(6)艾氏衝擊強度

使用 Custom Scientific 公司製迷你射出成形機「CS-183MMX」，依溫度 240~300℃，射出成形出長 31.5mm、寬 6.2mm、厚 3.2mm 的試驗片，並利用缺口機形成深 1.2mm 的缺口，而形成試驗片。

針對該試驗片，使用 Custom Scientific 公司製迷你艾氏衝擊試驗機「CS-183TI 型」，測定 23℃ 下具缺口的艾氏衝擊強度。

該數值越大，耐衝擊強度越大，越不易破裂。

(7)拉伸試驗

使用上述射出成形機，依溫度 240℃~300℃ 射出成形出平行部長 9mm、平行部直徑 1.5mm 的拉伸試驗片，並使用 Custom Scientific 公司製拉伸試驗機「CS-183TE 型」，依拉伸速度 1cm/分的條件施行拉伸試驗，並分別測定降伏時拉伸、拉伸降伏強度、拉伸降伏彈性模數、及斷裂時拉伸。

各數值係越大，越具有強度、拉伸度。

(8)末端苯基及山梨醇末端雙鍵的定量

依下述方法測定 $^1\text{H-NMR}$ 而進行定量。

- 樣品調製

秤量聚合物 25mg 至 30mg，在室溫下溶解於重氯仿 0.7mL 中。重氯仿係使用加入銀箔安定劑者。

- 測定條件

將溶解的溶液裝填於外徑 5mm 的 NMR 管中，使用 Bruker 公司製 NMR(AVANCE400)，依 400MHz、 45° 脈衝、照射時間 4 秒、等待時間 6 秒、積分 256 次的條件進行測定。

- 解析方法

將 4.70ppm 至 4.46ppm 來自山梨醇主鏈的信號積分值設為 100。接著，求取 2.70ppm 至 0.50ppm 來自三環癸烷二甲醇(TCDDM)主鏈的信號積分值，並設為積分值(1)。介正重疊該領域的水積分值。

求取 7.44ppm 至 7.34ppm 來自苯基末端的信號積分值，設為積分值(2)。求取 6.63ppm 至 6.60ppm 來自山梨醇末端經脫水構造的雙鍵之信號積分值，並設為積分值(3)。

從該等積分值使用下式，計算出苯基末端基濃度及山梨醇雙鍵末端的量。

苯基末端基濃度= $((\text{積分值}(2)/2)/(100 \times \text{山梨醇主鏈單元式量} + \text{積分值}(1)/14 \times \text{TCDDM 主鏈單元式量} + \text{積分值}(2)/2 \times \text{苯基末端單元式量} + \text{積分值}(3) \times \text{山梨醇雙鍵末端單元式量})) \times 10^6$ (單位： $\mu\text{eq/g}$)

山梨醇雙鍵末端基濃度= $\{\text{積分值}(3)/(100 \times \text{山梨醇主鏈單元式量} + \text{積分值}(1)/14 \times \text{TCDDM 主鏈單元式量} + \text{積分值}(2)/2 \times \text{苯基末端單元式量} + \text{積分值}(3) \times \text{山梨醇雙鍵末端單元式量})\} \times 10^6$ (單位： $\mu\text{eq/g}$)

另外，上述末端基濃度的計算中所使用的各單元式量係如下：

山梨醇主鏈單元式量=172.14

TCDDM 主鏈單元式量=222.28

苯基末端單元式量=93.10

山梨醇雙鏈末端單元式量=155.13

(9)光彈性係數

<樣品作製>

將依 80℃ 施行 5 小時真空乾燥的聚碳酸酯樹脂樣品 4.0g，使用寬 8cm、長 8cm、厚 0.5mm 的間隔片，利用熱衝壓，依熱衝壓溫度 200~250℃、預熱 1~3 分鐘、壓力 20MPa 的條件施行 1 分鐘加壓後，依每個間隔片逐次取出，並使用水管冷卻式衝壓機，依壓力 20MPa 施行加壓冷卻 3 分鐘，便製得薄片。從該薄片切取出寬 5mm、長 20mm 的樣品。

<測定>

使用由 He-Ne 雷射、偏光元件、補償板、檢光片、及光檢測器構成的複折射測定裝置、與振動型黏彈性測定裝置(Rheology 公司製 DVE-3)之組合裝置進行測定。(詳細請參照日本 Rheology 學會誌 Vol.19, p93-97(1991)。)

將所切取的樣品固定於黏彈性測定裝置上，於 25℃ 室溫下，依頻率 96Hz 測定儲存彈性模數 E' 。同時，使所射出的雷射光依序通過偏光元件、試料、補償板、檢光片，再利用光檢測器(光二極體)拾取，通過鏈相放大器，針對角頻率 ω 或 2ω 的波形，求取相對於該振幅與畸變的相位差，而求得畸變光學係數 O' 。此時，調整成為偏光元件與檢光片的方向呈正交，且分別對試料的伸長方向呈 $\pi/4$ 角度。

光彈性係數 C 係使用儲存彈性模數 E' 與畸變光學係數 O' ，依下式進行求取。

C=O'/E'

(10)鉛筆硬度

測定裝置係使用新東科學公司製表面測定機「TRIBOGear TYPE 14DR」，根據 JIS-K 5600 依下述條件進行測定。

荷重 750g

測定速度 30mm/min

測定距離 7mm

鉛筆係使用三菱鉛筆公司製 UNI。

鉛筆硬度係使用 4H、3H、2H、H、F、HB、B、2B、3B、4B。

測定 5 次，針對有 2 次以上出現刮傷的鉛筆硬度中，將屬較軟的硬度視為測定物質的鉛筆硬度。

(11)山梨醇中所含甲酸的定量

依下述要領利用離子色層分析儀進行測定。即，精秤山梨醇約 0.5g，並採取於 50ml 定量瓶中，利用純水施行定容。標準試料係使用甲酸鈉水溶液，將滯留時間與標準試料一致的尖峰視為甲酸，並從尖峰面積依絕對檢量線法進行定量。

裝置係使用 Dionex 公司製 DX-500 型，檢測器係使用導電度檢測器。測定管柱係使用 Dionex 公司製，保護管柱係使用 AG-15，分離管係使用 AS-15。將測定試料注入 100 μ l 樣品迴路(sample loop)中，洗提液係使用 10mM-NaOH，依流速 1.2ml/min、恆溫槽溫度 35 $^{\circ}$ C 施行測定。抑制器係使用薄膜抑制器(membrane suppressor)，再生液係使用 12.5mM-H₂SO₄ 水溶液。

(12)聚碳酸酯中所含甲酸的定量

精秤試料 1g 後，溶解於氯仿 10ml 中，添加純水 20ml，並充分攪

拌，將所獲得水相依照如同上述(11)相同的方法測定離子色層分析儀而求得。

(13)聚碳酸酯中所含酚的定量

將試料 1.25g 溶解於二氯甲烷 7ml 中之後，依總量為 25ml 的方式添加丙酮並施行再沉澱處理。將溶液利用 0.2 μ m 圓板過濾器施行過濾，利用液相色層分析儀施行酚定量後，計算出殘留量。

所使用的裝置與條件係如下：

- 裝置：島津製作所製

系統控制器 CBM-20A

泵 LC-10AT

管柱烤箱 CTO-10Avp

檢測器 SPD-10Avp

分析管柱：SUPELCO Ascentis Express C18(5cm $\times$ 3.0mm、粒子尺寸 2.7 μ m)

烤箱溫度：40 $^{\circ}$ C

- 檢測器：UV213nm
- 洗提液：A)0.1%磷酸水溶液/乙腈=5/1

B)乙腈

(B 液係從 3%至 95%分級梯度)

- 試料注入量：3 μ l

另外，反應所用的山梨醇係 Rocket Fleuret 公司製，碳酸鉍係和光純藥公司製，碳酸二苯酯係三菱化學公司製，三環癸烷二甲醇係奧克塞公司製。

再者，實施例中所使用的山梨醇係利用蒸餾將甲酸含有量設為

5ppm 以下。實施例中的山梨醇蒸餾方法係如下述。

<山梨醇之蒸餾>

安定劑係預先將含磷酸氫 2Na 為 30 重量 ppm 的山梨醇(ISOB：融點 66℃)500 重量份，在氮氣流下，裝填於攪拌葉片的容器中，並利用熱媒施行加熱。在開始熔融且可進行攪拌的時點，便開始進行攪拌，使全量均勻熔融，將內溫設為 80℃。接著，將該容器的壓力逐漸下降，並施行加溫。在達內壓 133~266Pa、內溫 160℃的時點便開始溜出，採取初餾 25.5 重量份後，採取主餾的 403.5 重量份、末餾的 28.5 重量份，其餘則當作鍋底殘留並殘留於容器中。待蒸餾結束後，裝入氮，並回復至常壓。將所獲得蒸餾物在氮氣流下施行冷卻後，施行粉碎，便獲得蒸餾精製的山梨醇。將該物質於氮氣流下，與 AGELESS®(三菱瓦斯化學公司製)一起封入於鋁箔袋中，並在室溫下施行密封保管。

[實施例 1]

如前述圖 1 所示，利用具有 4 座直立式攪拌反應器及 1 座橫式攪拌反應器的連續製造裝置，依照以下的條件進行聚碳酸酯的製造。

首先，依如下述，將各反應器、各預熱器依如表 1 所示，預先設定配合反應條件的內溫、壓力。表 1 中，溫度差係各聚合反應器內的聚合物溫度、與供應給各聚合反應器的加熱介質之溫度差。

其次，將另外利用原料調製步驟在氮氣環境下，依上述施行蒸餾精製的山梨醇(ISOB)、三環癸烷二甲醇(TCDDM)、及碳酸二苯酯(DPC)，依一定莫耳比(DPC/ISOB/TCDDM=1.03/0.7/0.3)進行混合，並加熱至 140℃，而獲得原料混合熔融液。

接著，將該原料混合熔融液經由加熱至 140℃的原料導入管，連續供應給經控制在前述既定溫度、壓力的±5%範圍內之第 1 直立式攪拌

反應器 6a 內，並依平均滯留時間 60 分鐘的方式，控制著在槽底部的聚合物排出管路中所設置閥(未圖示)的開度，而將液位保持一定。

再者，在上述原料混合熔融液開始供應之同時，從觸媒供應口 5a 將觸媒的碳酸鉀水溶液，依相對於總二羥基成分 1 莫耳為 $1.0\mu\text{mol}$ 的比例，連續供應給第 1 直立式攪拌反應器 6a 內。

從第 1 直立式攪拌反應器 6a 的槽底所排出的聚合反應液(對比黏度 0.01dl/g)，接著逐次連續供應給第 2 直立式攪拌反應器 6b(對比黏度 0.13dl/g)、第 3 直立式攪拌反應器 6c(對比黏度 0.20dl/g)、第 4 直立式攪拌反應器 6d(對比黏度 0.25dl/g)、第 5 橫式攪拌反應器 9a(眼鏡式葉片、 $L/D=4$)。

在進行聚合反應的期間，依各反應器的平均滯留時間為 60 分鐘的方式進行液位控制，且施行聚合反應之同時所副產的酚餾除。

從第 5 橫式攪拌反應器中依此所獲得聚碳酸酯的對比黏度係 0.56、玻璃轉移溫度(Tig)係 129°C 、色頻 b 值係 6.5、甲酸含有量係未滿 2 重量 ppm、末端苯基濃度係 $82\mu\text{eq/g}$ 、山梨醇末端雙鍵係 $4.0\mu\text{eq/g}$ (表中記為「末端雙鍵」、酚含有量係 70 重量 ppm、5%熱減量溫度係 348°C 。該等結果整理如表 1 所示。此外，光彈性係數係 $9\times 10^{-12}\text{Pa}^{-1}$ 、鉛筆硬度係 F。且，將該聚碳酸酯共聚合體依 200°C 施行衝壓，成形厚約 $200\mu\text{m}$ 薄膜時的 d 線折射率係 1.5095，阿貝值係 62。

[實施例 2]

除將第 1 直立式攪拌反應器 6a、第 4 直立式攪拌反應器 6d、及第 5 橫式攪拌反應器 9e 的條件依如表 1 進行改變之外，其餘均如同實施例 1 般的施行聚合反應。所獲得聚碳酸酯的對比黏度係 0.56、玻璃轉移溫度(Tig)係 129°C 、色頻 b 值係 5.0、甲酸含有量係未滿 2 重量 ppm、

末端苯基濃度係 95 $\mu\text{eq/g}$ 、山梨醇末端雙鍵係 3.0 $\mu\text{eq/g}$ 、酚含有量係 50 重量 ppm、5%熱減量溫度係 350°C。該等結果整理如表 1 所示。此外，光彈性係數、d 線折射率、阿貝值係如同實施例 1。

[實施例 3]

除未使用預熱器 11a，且將第 1 直立式攪拌反應器 6a、第 4 直立式攪拌反應器 6d、及第 5 橫式攪拌反應器 9e 的條件依如表 1 進行改變之外，其餘均如同實施例 1 般的施行聚合反應。所獲得聚碳酸酯的對比黏度係 0.56、玻璃轉移溫度(Tig)係 129°C、色頻 b 值係 6.7、甲酸含有量係 4 重量 ppm、末端苯基濃度係 45 $\mu\text{eq/g}$ 、山梨醇末端雙鍵係 8.5 $\mu\text{eq/g}$ 、酚含有量係 72 重量 ppm、5%熱減量溫度係 345°C。該等結果整理如表 1 所示。此外，光彈性係數、d 線折射率、阿貝值係如同實施例 1。

[比較例 1]

除未使用預熱器 11a、11b、11c、11d、11e，且反應條件依如表 1 進行改變之外，其餘均如同實施例 1 般的施行聚合反應。

從第 5 橫式攪拌反應器中依此所獲得聚碳酸酯的對比黏度係 0.56、玻璃轉移溫度(Tig)係 129°C、色頻 b 值係 7.3、甲酸含有量係 5 重量 ppm、末端苯基濃度係 22 $\mu\text{eq/g}$ 、山梨醇末端雙鍵係 11.0 $\mu\text{eq/g}$ 、酚含有量係 75 重量 ppm、5%熱減量溫度係 342°C。該等結果整理如表 1 所示。

[比較例 2]

除未使用預熱器 11d、11e，並將第 4 直立式攪拌反應器 6d、及第 5 橫式攪拌反應器 9e 的條件依如表 1 進行改變之外，其餘均如同實施例 1 般的施行聚合反應。所獲得聚碳酸酯的對比黏度係 0.55、玻璃轉

移溫度(Tig)係 129°C、色頻 b 值係 10.5、甲酸含有量係 8 重量 ppm、
末端苯基濃度係 25µeq/g、山梨醇末端雙鍵係 15.0µeq/g、酚含有量係
150 重量 ppm、5%熱減量溫度係 338°C。該等結果整理如表 1 所示。

[表 1]

		單位	實施例1	實施例2	實施例3	比較例1	比較例2
預熱器11a出口溫度		℃	180	180	—	—	180
第1直立式攪拌反應器6a	內溫	℃	210	200	170	210	210
	加熱介質溫度	℃	270	240	210	310	270
	溫度差	℃	60	40	40	100	60
	壓力	MPa	0.101	0.101	0.101	0.101	0.101
	平均滯留時間	分	60	70	70	60	60
	對比黏度	dl/g	0.01	0.01	<0.01	0.01	0.01
預熱器11b出口溫度		℃	210	210	210	—	210
第2直立式攪拌反應器6b	內溫	℃	210	210	210	210	210
	加熱介質溫度	℃	240	240	240	275	240
	溫度差	℃	30	30	30	65	30
	壓力	kPa	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3
	平均滯留時間	分	60	60	60	60	60
	對比黏度	dl/g	0.13	0.13	0.08	0.13	0.13
預熱器11c出口溫度		℃	215	215	215	—	215
第3直立式攪拌反應器6c	內溫	℃	220	220	220	220	220
	加熱介質溫度	℃	240	240	240	250	240
	溫度差	℃	20	20	20	30	20
	壓力	kPa	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	平均滯留時間	分	60	60	60	60	60
	對比黏度	dl/g	0.20	0.20	0.16	0.20	0.20
預熱器11d出口溫度		℃	225	225	225	—	—
第4直立式攪拌反應器6d	內溫	℃	230	225	225	230	250
	加熱介質溫度	℃	240	235	235	240	315
	溫度差	℃	10	10	10	10	65
	壓力	Pa	133	133	133	133	133
	平均滯留時間	分	60	70	90	60	30
	對比黏度	dl/g	0.25	0.25	0.21	0.25	0.24
預熱器11e出口溫度		℃	230	230	230	—	—
第5橫式攪拌反應器9e	內溫	℃	230	230	230	230	245
	加熱介質溫度	℃	240	235	240	240	290
	溫度差	℃	10	5	10	10	45
	壓力	Pa	133	133	133	133	133
	平均滯留時間	分	60	70	150	60	30
聚合物	對比黏度	dl/g	0.56	0.56	0.56	0.56	0.55
	Tig	℃	129	129	129	129	129
	色頻b值	—	6.5	5.0	6.7	7.3	10.5
	甲酸含有量	重量ppm	<2	<2	4	5	8
	末端苯基	μeq/g	82	95	45	22	25
	末端雙鍵	μeq/g	4.0	3.0	8.5	11.0	15.0
	酚含有量	重量ppm	70	50	72	75	150
	熱減量溫度	℃	348	350	345	342	338

[實施例 4]

利用如前述圖 2 所示，具有 4 座直立式攪拌反應器及 1 座橫式攪拌反應器的連續製造裝置，依以下條件進行聚碳酸酯的製造。

首先，將各反應器依如表 2 所示，預先設定配合反應條件的內溫、壓力。

[表 2]

	壓力	溫度
第1直立式攪拌反應器6a	常壓	180℃
第2直立式攪拌反應器6b	13.3kPa	210℃
第3直立式攪拌反應器6c	2kPa	220℃
第4直立式攪拌反應器6d	67Pa	230℃
第5橫式攪拌反應器9a	67Pa	230℃

其次，將另外利用原料調製步驟在氮氣環境下，依上述施行蒸餾精製的山梨醇(ISOB)、三環癸烷二甲醇(TCDDM)、及碳酸二苯酯(DPC)，依一定莫耳比(DPC/ISOB/TCDDM=1.03/0.7/0.3)進行混合，並加熱至 140℃，而獲得原料混合熔融液。

接著，將該原料混合熔融液經由加熱至 140℃ 的原料導入管，連續供應給經控制在前述既定溫度、壓力的±5%範圍內之第 1 直立式攪拌反應器 6a 內，並依平均滯留時間 60 分鐘的方式，控制著在槽底部的聚合物排出管路中所設置閥(未圖示)的開度，而將液位保持一定。

再者，在上述原料混合熔融液開始供應之同時，從觸媒供應口 5a 將觸媒的碳酸鉀水溶液，依相對於總二羥基成分 1 莫耳為 1.0μmol 的比例，連續供應給第 1 直立式攪拌反應器 6a 內。

從第 1 直立式攪拌反應器 6a 的槽底所排出的聚合反應液，接著逐次連續供應給第 2 直立式攪拌反應器 6b、第 3 直立式攪拌反應器 6c、第 4 直立式攪拌反應器 6d(對比黏度 0.25dl/g)、第 5 橫式攪拌反應器 9a(眼鏡式葉片、L/D=4)。

在進行聚合反應的期間，依第 1 直立式攪拌反應器 6a 及第 2 直立式攪拌反應器 6b 的平均滯留時間為 60 分鐘的方式，且依第 4 直立式攪拌反應器 6d 及第 5 橫式攪拌反應器 9a 的平均滯留時間為 45 分鐘的方式，進行液位控制，並施行聚合反應之同時所副產的酚醌除。

從第 5 橫式攪拌反應器中依此所獲得聚碳酸酯的對比黏度係 0.60、玻璃轉移溫度(Tig)係 129°C、色頻 b 值係 5.5、甲酸含有量係未滿 2 重量 ppm、末端苯基濃度係 90 μ eq/g、山梨醇末端雙鍵係 2.5 μ eq/g、酚含有量係 40 重量 ppm、5%熱減量溫度係 350°C。此外，光彈性係數係 $9 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ ，鉛筆硬度係 F。且，將該聚碳酸酯共聚合體依 200°C 施行衝壓，成形厚約 200 μ m 薄膜時的 d 線折射率係 1.5095，阿貝值係 62。
[比較例 3]

使用由直立式 2 槽反應槽構成的批次式聚合裝置，進行聚碳酸酯的製造。在原料調製槽中，將相對於山梨醇(ISOB)26.6 重量份，為三環癸烷二甲醇(TCDDM)15.3 重量份、及碳酸二苯酯(DPC)58.0 重量份，於槽內溫度 100°C 以下投入。在氮環境下重複施行加壓、減壓，而施行氮取代。將原料調製槽施行加熱的熱媒溫度係設為 240°C 至 250°C。

然後，將槽內溫度設為 150°C，一邊施行攪拌，一邊使原料溶解(約 60 分鐘)。經溶解後，在輸送入設定為夾套熱媒溫度 240°C 的反應槽中之後，將觸媒的碳酸鉀 1.06×10^{-4} 重量份(1.34×10^{-3} 莫耳)(調整為 0.2%水溶液)投入反應槽中，而開始進行聚合反應。接著，將壓力從常壓歷時

60 分鐘減壓至 13.3kPa，然後保持此狀態。在開始減壓之同時，便一邊使反應槽內溫度從 150℃ 歷時 90 分鐘升溫至 220℃，一邊將所產生的酚抽出於反應槽外，經到達 220℃、13.3kPa 後，便保持 120 分鐘。該預聚物的對比黏度係 0.15dl/g。

第 2 段的步驟係使反應槽溫度歷時 30 分鐘升溫至 230℃。同時，將反應槽內的壓力歷時 60 分鐘減壓至 0.200kPa 以下，使所產生的酚溜出。此時將反應槽加熱的熱媒溫度係設定為 245 至 255℃。在到達既定攪拌轉矩後(從第 2 段的步驟開始起約 4 小時)，便結束反應，將所生成的反應物擠出於水中便獲得顆粒。

依此所獲得聚碳酸酯的對比黏度係 0.60、玻璃轉移溫度(Tig)係 129℃、色頻 b 值係 12.5、甲酸含有量係 10 重量 ppm、末端苯基濃度係 30 μ eq/g、山梨醇末端雙鍵係 15.5 μ eq/g、酚含有量係 970 重量 ppm、5% 熱減量溫度係 337℃。

以上，針對本發明使用特定態樣進行詳細說明，惟在不脫逸本發明主旨及範疇之前提下，可進行各種變更，此係熟習此技術者可輕易思及。

另外，本案係以 2007 年 12 月 13 日申請的日本專利申請案(特願 2007-322490)及 2007 年 12 月 13 日申請的日本專利申請案(特願 2007-322491)為基礎，且該等的整體內容均爰引於本案中。

(產業上之可利用性)

本發明的聚碳酸酯係可使用於例如：需要柔軟性的薄膜、薄片領域、需要耐熱性的瓶、容器領域、要求衝擊強度的各種構造材料，以及諸如照相機鏡頭、探測器透鏡、CCD 與 CMOS 用透鏡等透鏡用途，液晶與電漿顯示器等所使用的相位差薄膜，擴散片、偏光膜等薄膜、

薄片，光碟、薄膜、薄片、光學材料、光學零件、將色素與電荷移動劑等固定化的黏結劑等等用途。

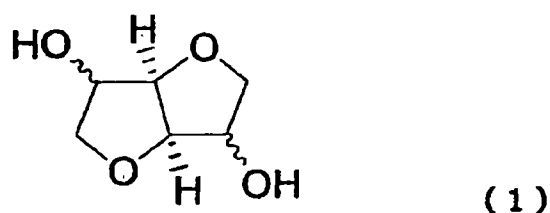
【符號說明】

1a-1	原料(碳酸二酯)供應口
1b、1c	原料(二羥基化合物)供應口
2a	原料混合槽
3a	錨釘式攪拌葉片
4a	原料供應泵
5a	觸媒供應口
6a	第 1 直立式攪拌反應器
6b	第 2 直立式攪拌反應器
6c	第 3 直立式攪拌反應器
6d	第 4 直立式攪拌反應器
7a、7b、7c	最大攪拌式葉片
7d	螺帶葉片
8a、8b、8c、8d、8e	餾出管
9a	第 5 橫式攪拌反應器
10a	攪拌葉片
11a、11b、11c、11d、11e	預熱器
21b、21c、21d	齒輪泵
81a、81b、81c、81d、81e	冷凝器
82a、82b、82c、82d、82e	減壓裝置

申請專利範圍

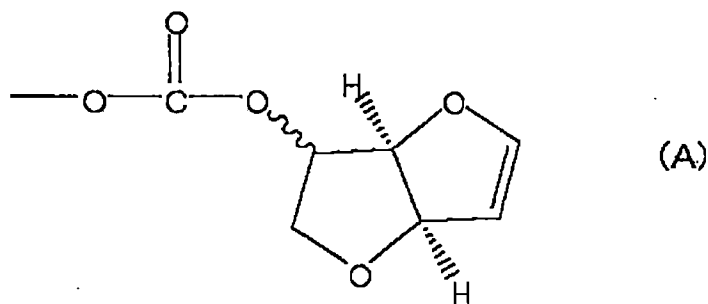
1. 一種聚碳酸酯，係具有來自下述一般式(1)所示二羟基化合物之構成單位、與來自碳酸二酯之末端苯基，且對比黏度係 0.40dl/g 以上且 1.70dl/g 以下，甲酸含有量係未滿 5 重量 ppm，該末端苯基濃度係 30 μ eq/g 以上；

[化 2]



2. 如請求項 1 之聚碳酸酯，其中，酚含有量係 500 重量 ppm 以下。
3. 如請求項 1 或 2 之聚碳酸酯，其中，下述構造式(A)所示末端雙鍵的含有量係 10 μ eq/g 以下；

[化 3]



4. 一種成形物，係由請求項 1~3 中任一項之聚碳酸酯或其組成物所形成。

圖式

圖 1

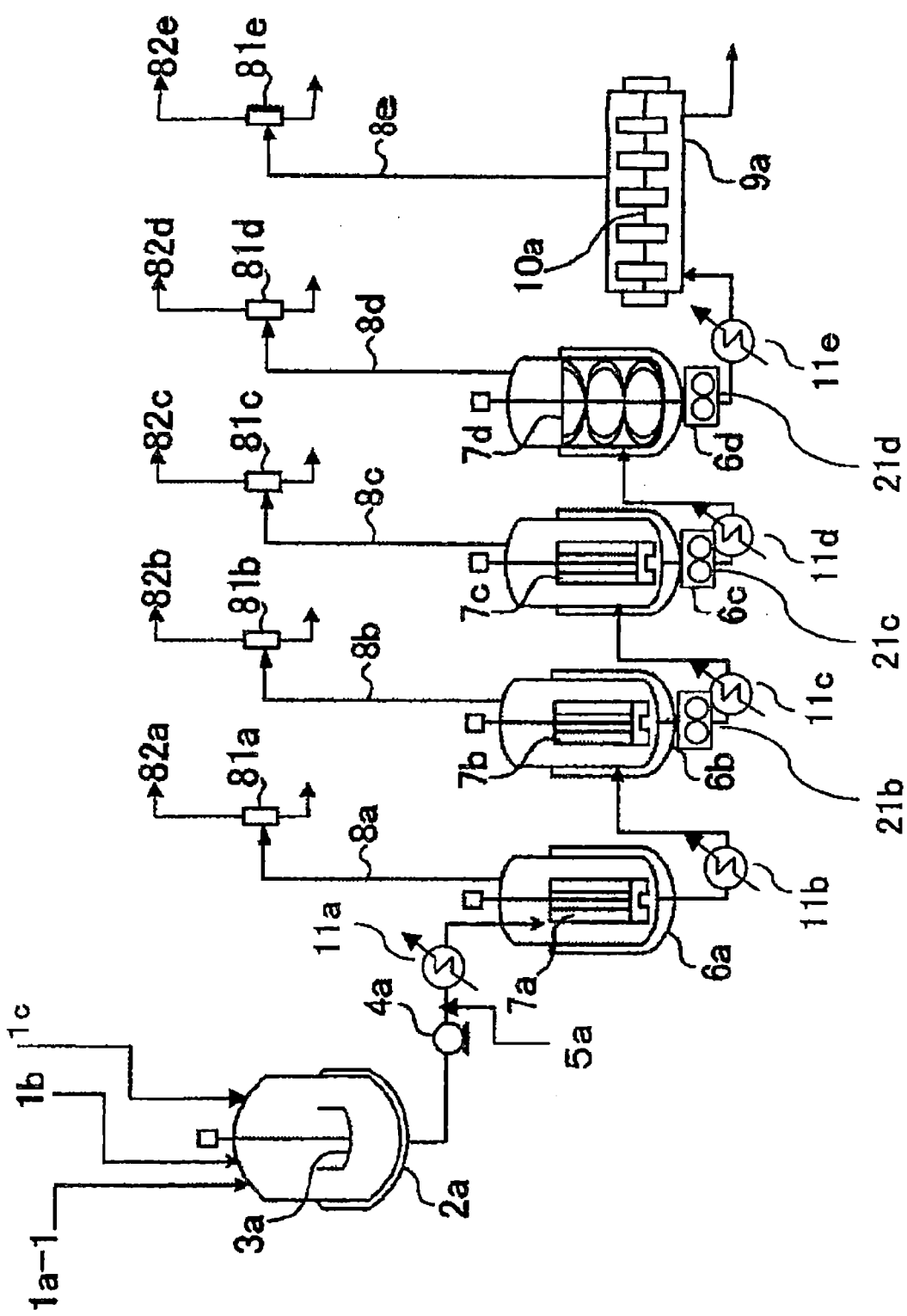


圖 2

