



(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 I473857 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：100133386

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 16 日

(51)Int. Cl. : C08L69/00 (2006.01) C08L85/02 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/16 美國 61/383,697

2010/09/16 美國 61/383,686

(71)申請人：法克斯聚合物股份有限公司 (美國) FRX POLYMERS, INC. (US)

美國

拜耳材料科學公司 (德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)

德國

(72)發明人：弗雷塔格 迪特爾 FREITAG, DIETER (US)；哥 平 GO, PIN (ID)；卡剛巴 勞維諾 KAGUMBA, LAWINO (KE)；康洛德 史蒂芬 KONRAD, STEPHAN (DE)；赫爾 赫穆特 沃納雅 HEUER, HELMUT-WERNER (DE)；克羅特 貝里特 KRAUTER, BERIT (DE)；歐姆斯 彼得 OOMS, PIETER (NL)；普雷因 麥可 PREIN, MICHAEL (DE)；里奇那 約翰 RECHNER, JOHANN (DE)

(74)代理人：憚軼群；陳文郎

(56)參考文獻：

CN 101321804A

JP 2003-206350A

審查人員：陳依微

申請專利範圍項數：25 項 圖式數：0 共 42 頁

(54)名稱

高分子量、無規、以雙酚為主之共聚（磷酸酯碳酸酯）

HIGH MOLECULAR WEIGHT, RANDOM, BISPHENOL BASED COPOLY (PHOSPHONATE CARBONATE) S

(57)摘要

揭露具有高分子量及窄分子量分佈之無規共聚(磷酸酯碳酸酯)，其展現與習知技藝相比之較佳性質組合。

Disclosed are random copoly(phosphonate carbonate)s with the high molecular weight and narrow molecular weight distribution exhibiting a superior combination of properties compared to prior art.

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100133386

※申請日：

100.9.16

※IPC 分類：

C08L69/00

(2006.01)

85/2

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

高分子量、無規、以雙酚為主之共聚(磷酸酯碳酸酯)

HIGH MOLECULAR WEIGHT, RANDOM, BISPHENOL BASED
COPOLY(PHOSPHONATE CARBONATE)S

二、中文發明摘要：

揭露具有高分子量及窄分子量分佈之無規共聚(磷酸酯碳酸酯)，其展現與習知技藝相比之較佳性質組合。

三、英文發明摘要：

Disclosed are random copoly(phosphonate carbonate)s with the high molecular weight and narrow molecular weight distribution exhibiting a superior combination of properties compared to prior art.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

相關申請案之對照參考資料：

本申請案請求於2010年9月16日申請，名稱為“具有特定磷酸酯含量及窄分子量分佈之線性、高分子量、無規、以雙酚A為主之共聚(磷酸酯碳酸酯)之合成及組成物”之美國臨時申請第61/383,697號案，及2010年9月16日申請，名稱為“高分子量、無規、以雙酚為主之共聚(磷酸酯碳酸酯)”之美國臨時申請案第61/383,686號案之優先權，其等在此完整併入本案以為參考資料。

政府利益：不適用

共同研發合約方：不適用

光碟片呈送之資料併入以為參考資料：不適用

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於高分子量、無規、以雙酚為主之共聚(磷酸酯碳酸酯)。

【先前技術】

不適用

【發明內容】

發明概要

本發明之各實施例係有關於阻燃性無規共聚(磷酸酯碳酸酯)，其係衍生自以轉酯化組份DPP及二苯基碳酸酯(DPC)之總量為基準係至少20莫耳%之二苯基甲基磷酸酯(DPP)，及雙酚A(BPA)及一特定之揮發性轉酯化催化劑，具有高分子量及窄分子量分佈。各種之其它實施例係有關於

使用高純度DPP，及至少一特定之揮發性、無金屬之催化劑，例如，四苯基磷酚鹽(TPPP)製造此等之一程序及方法。

其它實施例提供阻燃性工程無規共聚(磷酸酯碳酸酯)及包含此等無規共聚(磷酸酯碳酸酯)及另外之寡聚物或聚合物之聚合物組成物。此等共聚(磷酸酯碳酸酯)及聚合物組成物一般可展現包括良好熔融加工處理性、良好機械性質、良好水解穩定性，及藉由熱變形溫度(HDT)測量之良好熱穩定性之性質之優異組合。

另外之其它實施例係有關於自本發明之無規共聚(磷酸酯碳酸酯)與包括本發明之無規共聚(磷酸酯碳酸酯)及另外之寡聚物或聚合物之聚合物組成物製備之製造物件。本發明之阻燃性工程無規共聚(磷酸酯碳酸酯)及聚合物組成物可作為塗料，或其等可用以製造黏著配製物、纖維強化之預漬體、獨立膜、纖維、發泡體、模製物件，及纖維強化之複合物。其等可單獨或與其它單體、聚合物、共聚物、寡聚物、催化劑，及填料之任何組合而使用。阻燃性工程無規共聚(磷酸酯碳酸酯)及聚合物組成物可因而作為多種複合裝置，諸如，消費性電子產品(例如，電視、電腦、印表機、影印機、傳真機、放影機、電子遊戲系統、數據機、手機，及各種其它電子裝置及組件)之組件、次組件，或零件。

圖式簡單說明：不適用

【實施方式】

詳細說明

本發明之上述概要非用以說明本發明之每一例示實施例或每一可能操作。下列之詳細說明係特別例示此等實施例。

於說明本組成物及方法前，需瞭解其等非被限於所述之特別組成物、方法，或方案，因為其等係可變化。亦需瞭解說明中使用之用辭係僅用於說明特別型式或實施例，且非用以限制僅係藉由所附申請專利範圍所限制之其範圍。

亦需注意於此處及於所附申請專利範圍中使用時，單數型式“一”、“一個”，及“此”係包括複數提及物，除非內容以其它方式明確規定。除非以其它方式定義，此處使用之所有技術及科學用辭係具有與熟習此項技藝者所普遍瞭解者相同之意義。雖然與此處所述者相似或相等之任可方法及材料可用以實施或測試所揭露之實施例，較佳之方法、裝置，及材料現將被說明。

“選擇性”或“選擇性地”意指其後說明之情況或事項可能發生或不能不發生，且說明係包括此情況發生之例子及其未發生之例子。

“實質上無”係意指於某些實施例，其後說明之情況可於最多約少於10%之時間發生，或其後說明之組份可為總組成物之最多約少於10%，且於其它，係最多約少於5%，且於其它者，係最多約少於1%。

“碳酸酯”一辭於此處使用係以其慣用意義提供，例如，含有二價負基團CO之碳酸之鹽，或此酸之不帶電荷之

酯。“二芳基碳酸酯”係具有至少二個與CO基團結合之芳基基團之碳酸酯，二芳基碳酸酯之最主要例子係二苯基碳酸酯；但是，二芳基碳酸酯之定義不限於此特別例子。

“芳香族二氫氧化物”一辭係意指包括具有至少二個結合羥基取代之任何芳香族化合物。“芳香族氫氧化物”之例子不受限地包括苯二醇，諸如，氫醌及任何雙酚或含雙酚之化合物。

“烷基”或“烷基基團”之用辭係指1至20個碳原子之一分支或未分支之烴或基團，不受限地諸如，甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、辛基、癸基、十四烷基、十六烷基、二十烷基、二十四烷基等。“環烷基”或“環烷基基團”係所有或一些碳係以一環配置之分支或未分支之烴，不受限地諸如，環戊基、環己基、甲基環己基等。“較低烷基”一辭包括1至10個碳原子之烷基基團。

“芳基”或“芳基基團”一辭係指由其中至少一環於性質係芳香族之或多個稠合環所構成之單價芳香族烴基或基團。芳基可不受限地包括苯基、萘基、聯苯環系統等。芳基基團可為未經取代或以不受限地包括烷基、烯基、鹵化物、苯甲基、烷基或芳香族醚、硝基、氰基等，及其等之組合之各種取代基取代。

“取代基”係指取代一化合物內之一氫的一分子基團，且可不受限地包括三氟甲基、硝基、氰基、C₁-C₂₀烷基、芳香族或芳基、鹵化物(F、Cl、Br、I)、C₁-C₂₀烷基醚、苯甲

基鹵化物、苯甲醚、芳香族或芳基醚、羥基、烷氧基、胺基、烷基胺基(-NHR')、二烷基胺基(-NR'R'')，或不會干擾二芳基烷基磷酸酯之形成之其它基團。

於此處定義時，“芳基醇”或“芳基醇基團”係於芳基環上具有一羥基，OH，基團取代基之芳基基團。芳基醇之非限制性例子係酚、萘等。廣泛之各種芳基醇可用於本發明之實施例，且係可購得。

“烷醇”或“烷醇基團”一辭係指具有至少一羥基基團取代基之包括具1至20個碳原子或更多之烷基之化合物。烷醇之例子不受限地包括甲醇、乙醇、1-及2-丙醇、1,1-二甲基乙醇、己醇、辛醇等。烷醇基團可選擇性地以上述取代基取代。

“烯醇”或“烯醇基團”一辭係指具有至少一羥基基團取代基之包括具2至20個碳原子或更多之烯之化合物。羥基可以任一異構物組態(順式或反式)配置。烯醇可進一步以一或多個如上所述之取代基取代，且於本發明之某些實施例可用以替代烷醇。烯醇係熟習此項技藝者已知，且可輕易購得。

“阻燃性”、“耐燃性”、“耐火性”或“耐火”之用辭於此處使用時係意指組成物展現至少27之限氧指數(LOI)。此外，此等用辭可有關於V0、V1，或V2之電子組成物之火焰參考標準UL-94。

“水解穩定性”一辭於此處使用時係定義為於水煮試驗中聚合物耐水解之能力。耐水解之能力可藉由曝置後相對

黏度之變化而測量，此係分子量變化之指示。例如，一淨樹脂樣品可置於一般壓力之迴流條件下之純水(三度蒸餾)內持續最高達168小時。樣品可週期性移除，且相對黏度($\eta_{\text{相對}}$)可藉由以0.5克聚合物/公升之濃度將樣品溶於25° C之二氯甲烷且以Ubbelohde黏度計測量此溶液而決定。水沸騰後於 $\eta_{\text{相對}}$ 值之顯著改變指示聚合物分子量由於水解作用而改變。具有良好水解穩定性之聚合物於此測試結果於 $\eta_{\text{相對}}$ 不會展現顯著變化。

“分子量”於此處使用時可藉由相對黏度($\eta_{\text{相對}}$)及/或凝膠滲透層析術(GPC)測定。聚合物之“相對黏度”係藉由於固定溫度將一已知量之聚合物溶於一溶劑且比較此溶液及淨溶劑行經一特別設計之毛細管(黏度計)所花費之時間而測量。相對黏度係指示一聚合物之分子量之測量。亦已知係相對黏度降低係指示分子量降低，且分子量降低造成諸如強度及韌性之機械性質降低。GPC提供有關於聚合物之分子量及分子量分佈之資訊。已知聚合物之分子量分佈對於諸如熱氧化穩定性(由於不同量之端基團)、韌性、熔融流動，及耐火性之性質係重要，例如，低分子量之聚合物於燃燒時係滴下更多。

“韌性”一辭於此處使用時係於一膜或一模製樣本上定量測定。

聚碳酸酯(PC)係突出之工程熱塑性材料，其具有優異之性質組合，諸如，高的熱變形溫度(HDT)、低顏色、透明、熔融加工處理性，及突出之韌性。此等材料被用於廣泛之

各種應用，且係大規模商業生產。但是，聚碳酸酯缺乏必要之耐燃性，且具有需求且仍需要亦維持其它有利性質之耐燃性PCs。各種方式已被進行以賦予此等材料耐燃性，但此等方法未重大地成功，因為其減損PC擁有之重要固有性質。

於有關於來自DPC、DPP及BPA之熔融聚縮合反應之無規共聚(磷酸酯碳酸酯)之所有習知技藝，產生具有窄分子量分佈之僅以BPA為主之無規高分子量共聚物尚未被達成。自使用DPP與聚碳酸酯組合而產生之另外經常性問題係合成產物之降低的水解穩定性。因此，製備展現優於此項技藝狀態所知之材料之增強的水解穩定性之含有大量DPP之共聚(磷酸酯碳酸酯)之新穎程序及方法。

本發明之實施例一般係有關於無規共聚(磷酸酯碳酸酯)及其經由熔融聚縮合反應而製備之程序及方法。於某些實施例，此等無規共聚(磷酸酯碳酸酯)可包括至少20莫耳%之高純度之二芳基烷基磷酸酯或選擇性經取代之二芳基烷基磷酸酯、一或多種二芳基碳酸酯，及一或多種芳香族二氫氧化物，高純度之二芳基烷基磷酸酯之莫耳百分率係以轉酯化組份，即，全部之二芳基烷基磷酸酯及全部之二芳基碳酸酯，之總量為基準。當以“無規”一辭指示時，各實施例之共聚(磷酸酯碳酸酯)之單體係無規地併納於聚合物內。因此，聚合物可包括藉由一芳香族二氫氧化物及/或各種區段連接之交替的磷酸酯及碳酸酯單體，其中，數個磷酸酯或數個碳酸酯單體形成寡聚磷酸酯或聚磷酸酯或寡聚

碳酸酯或聚碳酸酯區段。另外，各種寡聚或聚磷酸酯或寡聚或聚碳酸酯區段之長度可於個別共聚(磷酸酯碳酸酯)內變化。

共聚(磷酸酯碳酸酯)之磷酸酯及碳酸酯含量可於實施例間變化，且實施例係不受磷酸酯及/或碳酸酯含量或磷酸酯及/或碳酸酯含量之範圍所限制。例如，於某些實施例，共聚(磷酸酯碳酸酯)可具有總共聚(磷酸酯碳酸酯)之約1重量%至約20重量%之磷含量，其係指示磷酸酯含量，且於其它實施例，本發明之共聚(磷酸酯碳酸酯)之磷含量可為總聚合物之約2重量%至約10重量%。

各種實施例之共聚(磷酸酯碳酸酯)展現高分子量及窄分子量分佈(即，低的多分散性)。例如，於某些實施例，共聚(磷酸酯碳酸酯)可具有藉由 $\eta_{\text{相對}}$ 或 GPC 測定之約10,000克/莫耳至約100,000克/莫耳之重量平均分子量(Mw)，且於其它實施例，共聚(磷酸酯碳酸酯)可具有藉由 $\eta_{\text{相對}}$ 或 GPC 測定之約12,000至約80,000克/莫耳之Mw。此等實施例之數平均分子量(Mn)可為約5,000克/莫耳至約50,000克/莫耳，或約8,000克/莫耳至約15,000克/莫耳，且某些實施例，Mn可大於約9,000克/莫耳。此等共聚(磷酸酯碳酸酯)之窄分子量分佈(即，Mw/Mn)於某些實施例可為約2至約7，且其它實施例可為約2至約5。於其它實施例，無規共聚(磷酸酯碳酸酯)可具有約1.10至約1.40之相對黏度。

雖不欲受理論所限，於製備本發明之共聚(磷酸酯碳酸酯)使用高純度之二芳基烷基磷酸酯或選擇性經取代之二

芳基烷基磷酸酯，及於特別實施例之高純度DPP，可提供優於習知之無規共聚物之改良性質。各種實施例之“高純度”之二芳基烷基磷酸酯或選擇性經取代之二芳基烷基磷酸酯及DPP可包括少於約0.15重量%，少於約0.10重量%，且於某些實施例係少於約0.05重量%之總酸性組份。此等酸性組份係此項技藝已知，且可不受限地包括磷酸、磷酸、甲基磷酸，及甲基磷酸單苯基酯。因為用於製備本發明之無規共聚物之二芳基烷基磷酸酯或選擇性經取代之二芳基烷基磷酸酯或DPP包括低含量之此等酸性組份，使用此等高純度之磷酸酯單體產生之無規共聚(磷酸酯碳酸酯)可包含明顯降低量之酸性組份污染物。於某些實施例，無規共聚(磷酸酯碳酸酯)可實質上未包括酸性組份污染物，且於其它實施例，無規共聚(磷酸酯碳酸酯)可包括，例如，少於約0.15重量%，少於約0.10重量%，且於某些實施例係少於約0.05重量%之總酸性組份。

本發明之無規共聚(磷酸酯碳酸酯)一般展現高分子量及窄的分子量分佈，其因而可賦予較佳之性質組合。例如，實施例之無規共聚(磷酸酯碳酸酯)一般係具韌性，格外之阻燃性，且展現較佳之水解穩定性。此外，實施例之共聚(磷酸酯碳酸酯)一般展現包括，例如，良好熱及機械性質之加工處理特性之優異組合。

於某些實施例，本發明之無規共聚(磷酸酯碳酸酯)可單獨作為工程聚合物，且於其它實施例，無規共聚(磷酸酯碳酸酯)可作為與其它聚合物組合之添加劑，以於未減損其它

重要性質而提供耐燃性。某些實施例包括自單獨或與另外聚合物組合之本發明之無規共聚(磷酸酯碳酸酯)製備之製造物件及塗料。於其它實施例，本發明之無規共聚(磷酸酯碳酸酯)之工程聚合物及包括本發明之無規共聚(磷酸酯碳酸酯)之聚合物組成物可與諸如玻璃、碳、碳化矽、有機纖維等及其等之組合之強化材料組合，以產生具有耐火性及尺寸穩定性之有利組合且同時維持接近未經改質之工程聚合物之高HDT之複合物。

其它實施例係有關於製備無規共聚(磷酸酯碳酸酯)之方法及程序。例如，於某些實施例，此等方法可包括步驟：將一或多種二芳基烷基磷酸酯或選擇性經取代之二芳基烷基磷酸酯、一或多種二芳基碳酸酯、一或多種芳香族二氫氧化物，及一轉酯化催化劑組合，及使此一或多種二芳基烷基磷酸酯或選擇性經取代之二芳基烷基磷酸酯、一或多種二芳基碳酸酯、一或多種芳香族二氫氧化物，及轉酯化催化劑以熔融物反應。於此等實施例，二芳基烷基磷酸酯可為高純度之二芳基烷基磷酸酯，且以與雙酚BPA組合之轉酯化組份二芳基烷基磷酸酯及二芳基碳酸酯之總量為基準，可以至少20莫耳%提供。於某些實施例，二芳基烷基磷酸酯可為DPP。如上所探討，各種實施例之高純度之二芳基烷基磷酸酯或選擇性經取代之二芳基烷基磷酸酯可包括少於約0.15重量%，少於約0.10重量%，且於某些實施例係少於約0.05重量%之總酸性組份。

各種實施例之聚縮合反應係藉由於真空下實行之熔融

轉酯化方法產生。雖不欲受理論所限制，於真空下進行轉酯化能移除揮發性副產物。熔融轉酯化可以連續或多步驟(非連續)方法進行，且於某些實施例，熔融轉酯化可以連續方法進行。用於芳香族聚碳酸酯及共聚(磷酸酯碳酸酯)之熔融轉酯化方法之二芳基碳酸酯之製備，例如，藉由相邊界方法，主要係描述於文獻，例如，Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell，第9冊，John Wiley and Sons, Inc. (1964)，50/51頁，其在此完整併入本案以為參考資料。

熔融轉酯化可以單步驟或以多步驟進行。例如力於某些實施例，此方法可包括一預縮合反應步驟，其中，二羥基芳基化合物(雙酚)與二芳基碳酸酯及二芳基烷基磷酸酯係使用至少一揮發性催化劑而反應，且分離於縮合反應期間形成之酚，且於某些實施例，此方法包括一後反應步驟，其中，縮合物之分子量依循使用一或多個反應蒸發器階段之預聚合反應而增加。反應階段之數量不受限制，且於各種實施例，反應階段之數量可為2至10，3至8，且於某些實施例，係5至7。

於某些實施例，此方法之每一步驟之反應溫度可為約150° C至約400° C，且於其它實施例，此方法之每一步驟之反應溫度可為約180° C至約330° C。於此等實施例，每一步驟之滯留時間可為約15分鐘至約6小時，且每一步驟之壓力可為約250毫巴至約0.01毫巴。於某些實施例，反應溫度可從一步驟增加至其它步驟，且壓力可從一步驟減少至下一

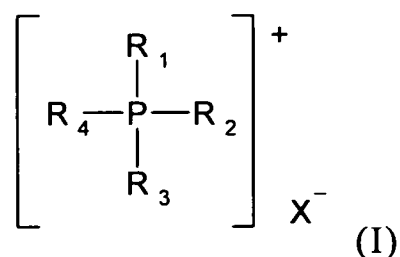
步驟。於包含二步驟之方法的實施例，芳香族二氫氧化物、二芳基碳酸酯、二芳基烷基磷酸酯，及至少一催化劑於熔融物之轉酯化反應較佳係以二階段實行。於第一階段，芳香族二氫氧化物、二芳基碳酸酯，及二芳基烷基磷酸酯之熔融可於從約80° C至約250° C，約100° C至約230° C，且於某些實施例係從約120° C至約190° C之溫度實行。第一階段可於大氣壓下實行，且可實行約0小時至約5小時，且於某些實施例，係約0.25小時至約3小時。熔融後，催化劑可添加至熔融物，且共寡聚(磷酸酯碳酸酯)可自芳香族二氫氧化物、二芳基碳酸酯，及二芳基烷基磷酸酯藉由施加真空(最高達約2 mmHg)，增加溫度(最高達約260° C)，且蒸餾以聚縮合反應副產物產生之單酚而製備。因而製備之共寡聚(磷酸酯碳酸酯)可具有於約2000至約18,000，且於某些實施例係約4000至約15,000之範圍之平均分子量Mw(藉由測量於二氯甲烷或於等重量之酚/鄰-二氯酚之混合物內之相對溶液黏度而決定，藉由光散射校正)。於此等實施例，最高達約80%之單酚可自此方法移除。

於第二階段，共聚(磷酸酯碳酸酯)可自第一步驟製備之共寡聚(磷酸酯碳酸酯)藉由將反應溫度增至約250° C至320° C或約270° C至約295° C及將壓力降至少於約2 mmHg而製備。副產物單酚可於第二步驟回收。第二步驟產生之單酚的量可為少於第一步驟產生之單酚的量，因為單酚係於反應中喪失共寡聚(磷酸酯碳酸酯)及共聚(磷酸酯碳酸酯)中之端基團的結果。例如，產生之單酚的量可為第一步驟

產生之單酚的量之少於約5%，少於約2%，或少於約1%。

各種實施例之方法可於，例如，攪拌槽、薄膜蒸發器、降膜蒸發器、攪拌槽串列、擠拌機、捏合機、簡單之碟式反應器、用於高黏度物質之碟式反應器，及其等之組合中以批式或連續式實行。適於個別反應蒸發器階段之器具、裝置，及反應器可依此程序之過程而定，且可不受限地包括熱交換器、閃式裝置、分離器、塔柱、蒸發器、攪拌容器、反應器，及於選擇之溫度及壓力提供所需滯留時間之任何其它可購得之裝置。選擇之裝置需容許所需之熱輸入，且需被設計使得其係適於連續增加之熔融黏度。各種裝置可經由泵、管線、閥等及此等之組合彼此連接。所有設備間之管線較佳係儘可能短，且管線之變曲數係保持儘可能小，以避免不必要之延長滯留時間。

本發明之實施例不限於一特別轉酯化催化劑，且此項技藝已知之任何轉酯化催化劑可用於上述方法。但是，於某些實施例，催化劑可為一揮發性催化劑，且於其它實施例，係一無金屬之揮發性催化劑。於特別實施例，催化劑可為通式I之揮發性化合物：



其中

R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 每一者獨立地係 C_1 至 C_{18} 伸烷基、 C_6 至

C₁₀芳基，或C₅至C₆環烷基；且

X係一陰離子，其中，相對應之酸-鹼對 $H^+ + X^- \rightarrow HX$ 具有<11之pK_b。

落於化學式I所包含之化合物內之催化劑之非限制性例子不受限地包括四苯基磷氟化物、四苯基磷四苯基硼酸鹽，及四苯基磷酚鹽。於某些實施例，催化劑可為四苯基磷酚鹽。提供至此反應之化學式I之催化劑之量可於實施例間變化，且可為，例如，每莫耳之芳香族二氫氧化物為 10^{-2} 至 10^{-8} 莫耳或每莫耳之芳香族二氫氧化物為 10^{-3} 至 10^{-6} 莫耳。

於某些實施例，反應可進一步包括一或多種共催化劑，其可於除一或多種催化劑外另外被提供，以增加聚合化速率。此等共催化劑可為，例如，鹼土屬鹽及鹼土金屬鹽之鹽類，諸如，鋰、鈉，及鉀之氫氧化物、烷氧化物，及芳基氧化物。於某些實施例，鹼金屬鹽可為之氫氧化物、烷氧化物，或芳基氧化物，且於某些實施例，共催化劑可為氫氧化鈉及酚鈉。提供之共催化劑之量可改變且可為，例如，約1 μg/kg至約200 μg/kg，5 μg/kg至150 μg/kg，且於某些實施例係約10 μg/kg至約125 μg/kg，其於每一情況，係以使用之芳香族二氫氧化物之質量為基準，於每一情況係以鈉計算。於某些實施例，本發明之共聚(磷酸酯碳酸酯)可於無共催化劑時製備。

雖不欲受理論限制，於製備共聚(磷酸酯碳酸酯)使用高純度之二芳基烷基磷酸酯可提供特別有利之性質，包括優於使用先前所述之較不純二芳基烷基磷酸酯製備之共聚

(磷酸酯碳酸酯)之改良的熔融加工處理性、改良的機械性質、改良的水解穩定性，及以熱變形溫度(HDT)測量之改良的熱穩定性，且改良之性質係比以共聚(磷酸酯碳酸酯)之先前所明為基準而預期者更佳。上述之用於實施例之高純度二芳基烷基磷酸酯可具有少於約0.15重量%，少於約0.10重量%，且於某些實施例係少於約0.05重量%之總酸性組份，而先前使用之二芳基烷基磷酸酯具有大於約0.20重量%或約0.19重量%之總酸性組份。於特別實施例，共聚(磷酸酯碳酸酯)可以至少20莫耳%之高純度二芳基烷基磷酸酯製備，其係以轉酯化組份(二芳基烷基磷酸酯及二芳基碳酸酯)之總量為基準。於某些實施例，此等共聚(磷酸酯碳酸酯)可以揮發性轉酯化催化劑製備，且本發明之共聚(磷酸酯碳酸酯)之性質於雙酚僅係BPA時可進一步增強。

於某些實施例，於生產共聚(磷酸酯碳酸酯)中於芳香族二氫氧化物、二芳基碳酸酯、二芳基烷基磷酸酯之轉酯化期間除去之單酚可於用於二芳基碳酸酯合成前被純化及隔離。轉酯化期間隔離之粗製單酚可依轉酯化條及蒸餾條件而定受二芳基碳酸酯、二芳基烷基磷酸酯、芳香族二氫氧化物、水楊酸、異丙烯基酚、苯基苯氧基苯甲酸、氧蒽酮、羥基單芳基碳酸酯等污染。純化作用可藉由慣用之純化方法產生，例如，蒸餾或再結晶。純化後之單酚之純度可大於99%，大於99.8%，或大於99.95%。

本發明之無規共聚(磷酸酯碳酸酯)可單獨或與包括相同或其它材料之寡聚物、共聚物，及聚合物之其它聚合物

材料組合地使用。例如，於某些實施例，本發明之共聚(磷酸酯碳酸酯)可於未大量減損加工處理特性或熱穩定性與一或多種消費品工程塑料組合以賦予耐火性。此處使用之工程塑料包括熱塑性材料及熱固性樹脂，且可不受限地包括聚碳酸酯類、環氧化物類、衍生之聚合物、聚環氧化物類(例如，自一或多種環氧單體或寡聚物與一或多種鏈增長劑或固化劑，諸如，單或多官能性之酚、胺、苯并噁吡、酐或其等之組合，反應形成之聚合物)、苯并噁吡類、聚丙烯酸酯類、聚丙烯腈類、聚酯類，諸如，聚(對苯二甲酸乙二酯)、聚(對苯二甲酸三甲酯)，及聚(對苯二甲酸丁二酯)]、不飽和聚酯類、聚醯胺類、聚苯乙烯類，包括高衝擊強度之聚苯乙烯，聚尿素類、聚胺甲酸酯類、聚磷酸酯類、聚磷酸鹽類、聚(丙烯腈丁二烯苯乙烯)類、聚醯亞胺類、聚芳酯類、聚(伸芳基醚)類、聚乙烯類、聚丙烯類、聚苯硫類、聚(乙烯基酯)類、聚氯乙烯類、雙馬來醯亞胺聚合物類、聚酐類、液晶聚合物類、纖維素聚合物類，或其等之任何組合(個別係可購自，例如，Sabic Plastics, Pittsfield, MA；Rohm & Haas Co., Philadelphia, PA；Bayer Corp. - Polymers, Akron, OH；Reichold；DuPont；Huntsman LLC, West Deptford, NJ；BASF Corp., Mount Olive, NJ；Dow Chemical Co., Midland, MI；GE Plastics；DuPont；Bayer；Dupon；ExxonMobil Chemical Corp., Houston, TX；ExxonMobil；Mobay Chemical Corp., Kansas City, KS；Goodyear Chemical, Akron, OH；BASF Corp.；3M Corp., St. Paul, MN；Solutia,

Inc., St. Louis, MO ; DuPont ; 及 Eastman Chemical Co., Kingsport, TN)。於特別實施例，本發明之共聚(磷酸酯碳酸酯)可與聚環氧化物組合。

於其它實施例，本發明之工程聚合物組成物，其包含單獨之本發明之共聚(磷酸酯碳酸酯)或與諸如上述者之另外工程聚合物組合之本發明之共聚(磷酸酯碳酸酯)，可包括與此等材料共同使用之一或多種另外之組份或添加劑，諸如，填料、纖維、表面活性劑、有機結合劑、聚合物結合劑、交聯劑、偶合劑、防滴劑，諸如，氟化聚烯烴、聚矽氧，及芳香族聚醯胺纖維，潤滑劑、脫模劑，諸如，新戊四醇四硬脂酸酯，成核劑、抗靜電劑，諸如，導電碳黑、碳纖維、碳奈米管，及有機抗靜電劑，諸如，聚伸烷基醚、烷基磺酸酯，及含聚醯胺之聚合物)、催化劑、著色劑、墨水、染料、抗氧化劑、穩定劑等，及其等之組合。於此等實施例，此一或多種另外之組份或添加劑可構成約0.001重量%至約1重量%，約0.005重量%至約0.9重量%，約0.005重量%至約0.8重量%，約0.04重量%至約0.8重量%，且於特別實施例係約0.04重量%至約0.6重量%，其係以總組成物為基準，於其它實施例，諸如玻璃纖維或其它填料之另外組份可以較高濃度提供。例如，於某些實施例，共聚(磷酸酯碳酸酯)可包括最高達約30重量%之玻璃纖維，且於其它實施例，本發明之共聚(磷酸酯碳酸酯)可包括約5重量%至約30重量%，約10重量%至約25重量%，或約15重量%至約20重量%之玻璃纖維。

包括共聚(磷酸酯碳酸酯)及其它工程聚合物及/或另外組份或添加劑之組成物可藉由傳統手段製備。例如，於某些實施例，個別組份可以一已知方式混合，且於諸如內部捏合機、擠塑機，或雙螺桿裝置之慣用聚集機內於諸如約200° C至約400° C 接受熔融化合及/或熔融擠塑。將個別組份混合可連續或同時且於約室溫(約20° C)或較高溫度作用。例如，於某些實施例，工程塑料及/或所有另外組份或添加劑可藉由化合而引至共聚(磷酸酯碳酸酯)內。於其它實施例，個別組份可於製備方法之不同階段個別地引至熔融共聚(磷酸酯碳酸酯)內。因此，例如，添加劑可於芳香族二氫氧化物與有機碳酸酯及二苯基甲基磷酸酯之轉酯化期間或結束時，於共寡聚(磷酸酯碳酸酯)形成之前或期間，或共寡聚(磷酸酯碳酸酯)聚縮合成熔融共聚(磷酸酯碳酸酯)之前或之後被引入。依據本發明之化合物之添加型式不受限制。例如，工程塑料及/或另外組份或添加劑可以固體，諸如，粉末，以於溶液內之聚碳酸酯粉末內之濃縮物添加。於產業實施例，一側擠塑機可以，例如，200-1000公斤之共聚(磷酸酯碳酸酯)/小時之通量操作。

本發明之聚合物組成物可作為塗料或黏著劑，或可用以製造物件，諸如，獨立之膜、預浸體、纖維、發泡體、模製物件，及纖維強化之複合物。於纖維強化之複合物之情況，強化可呈連續、編織，或短切之不受限地包括玻璃、碳、碳化矽，及有機纖維或此等之組合之纖維型式。此等物件可極適於作為需符合UL或其它標準化耐火性標準之

支撐零件、電組件、電連接器、印刷線路層合板、外殼、消費性產品之次組件及組件之各種應用。

如上所述般製備之無規共聚(磷酸酯碳酸酯)，或包括本發明之無規共聚(磷酸酯碳酸酯)及工程聚合物之工程聚合物組成物s一般係自行熄滅，即，其於自火焰移開時停止燃燒，且於火焰停止燃燒藉由熔融產生之任何滴液幾乎係立即熄滅，且不會輕易使火焰漫延至任何周圍材料。再者，於施加火焰時，此等聚合物組成物不會釋放顯著煙霧。

實施例

雖然本發明已參考其某些較佳實施例相當詳細地說明，其它變化係可能。因此，所附申請專利範圍之精神及範圍不應被限於此說明書中所含之說明及較佳型式。本發明之各方面將參考下列非限制性實施例作例示說明。下列實施例僅係用於例示說明，且不被解釋為以任何方式限制本發明。

分析特性

二苯基甲基磷酸酯(DPP)內之酸性組份之量係藉由氣相層析術(GC)，於一非極性管柱(Optima 5)上，以個別GC波峰下之面積為基準，於以MSTFA(N-甲基-N-(三甲基矽烷基)三氟乙醯胺)衍生化後分析樣品而決定。

分子量分佈係藉由凝膠滲透層析術(GPC)以UV檢測(於254 nm)測量於二氯甲烷內之0.2%聚合物溶液而決定。儀器之校正係已具已知分子量之線性聚碳酸酯標準物進行。重量平均(Mw)、數平均(Mn)及多分散性(Mw/Mn)，稱

為PD，係藉由使用WinGPC軟體自層析圖評估。

水解穩定性之決定係使用水沸騰測試進行。由10克之丸粒所構成之無規共聚(磷醯基-碳酸酯)樣品於迴流條件下於大氣壓力下置入100毫升之純水(三重蒸餾)持續最高達168小時。樣品週期性移除，且相對黏度($\eta_{\text{相對}}$)係以Ubbelohde黏度計於25 °C於二氯甲烷內之0.5g/l之濃度測量。由於水沸騰測試之 $\eta_{\text{相對}}$ 之變化被測量且用以評估水解穩定性。

範例1

嵌段共聚(磷酸酯碳酸酯)，依據美國專利第7,645,850號案之比較例

嵌段共聚(磷酸酯碳酸酯)係經由二個別反應器產生之寡聚磷酸酯及寡聚碳酸酯之反應而合成。於裝設一機械式攪拌器及一迴流管柱之一6L之不銹鋼反應器內，於氮氣下添加2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷(BPA)(1140克，5.000莫耳)、二苯基碳酸酯(DPC)(1110克，5.187莫耳)，及催化劑，四苯基磷酚鹽(TPPP，0.3克，於酚內70%，0.49毫莫耳)。單體/催化劑之混合物於些微減壓(933毫巴)下加熱至250 °C。於250 °C經15分鐘後，壓力降至667毫巴，然後，於2小時45分鐘之總時間逐漸降至13毫巴。副產物酚藉由蒸餾移除，且收集於分度接收燒瓶內。收集總量為860毫升之酚。

於裝設一機械式攪拌器及呈串聯之二個迴流管柱之一第二12 L不銹鋼反應器內，於氮氣下添加2,2-雙-(4-羥基苯基)丙烷(BPA，554克，2.430莫耳)、二苯基甲基磷酸酯

(DPP)(603.0 克，2.431 莫耳)及催化劑，四苯基磷酚鹽 (TPPP，0.192 克，70% 酚，0.310 毫莫耳)。於實施此反應前分析 DPP 指示此批次物含有 0.02% 之酸性組份。單體/催化劑之混合物於些微減壓(933 毫巴)下加熱至 265 °C。於 265 °C 經 15 分鐘後，壓力降至 280 毫巴，然後，於 5 小時之總時間逐漸降至 5.3 毫巴。副產物酚藉由蒸餾移除，且收集於分度接收燒瓶內。收集總量 390 毫升之酚。寡聚磷酸酯產物經由一不銹鋼橋轉移至含有維持於 265 °C 之寡聚碳酸酯產物之 6L 不銹鋼反應器。添加另外之催化劑、四苯基磷酚鹽 (TPPP，0.450 克，於酚內 70%，0.80 毫莫耳)。30 分鐘後，反應溫度增至 305 °C，且壓力降至 <0.4 毫巴。使寡聚物反應至達到 11.30 Nm 之扭距為止(6 小時 15 分鐘)。最終產物經由位於反應器底部之模具擠塑蚌一水浴內，且使用粒化機丸粒化。

範例 2 及 3

無規共聚(磷酸酯碳酸酯)，比較例

無規共聚(磷鹽基-碳酸酯)係以多步驟之方法合成。首先，單體 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷(BPA)(79.67 克=0.349 莫耳)、二苯基碳酸酯(DPC)(55.033 克，0.257 莫耳)、二苯基甲基磷酸酯(DPP)(27.329 克，0.110 莫耳)及催化劑，四苯基磷酚鹽(TPPP，0.0943 克，於酚內 68%，0.148 毫莫耳)被置於裝設一蒸餾橋及一機械式攪拌器之一個三頸燒瓶內。於實施此反應前分析 DPP 指示此批次物含有 0.19% 之酸性組份。單體/催化劑之混合物於大氣壓及氮氛圍下加熱至 190

°C之溫度而將固體熔融。熔融後，混合物以400轉/分鐘(rpm)之速率攪拌45分鐘。於190 °C攪拌45分鐘後，溫度增至200 °C。於達200 °C後，壓力降至200毫巴。反應開始且副產物酚藉由蒸餾移除，且收集於藉由冰水保持冷卻之接收燒瓶內。20分鐘之駐留時間後，壓力降低至100毫巴，且溫度增至215 °C。另外之20分鐘駐留時間後，壓力降低至50毫巴，且溫度增至250 °C。於另外之20分鐘駐留時間後，壓力降低至25毫巴，且溫度增至260 °C。於20分鐘之駐留時間後，壓力降低至4毫巴，且溫度增至290 °C。於5分鐘之駐留時間後，攪拌器之速度降至250 rpm。於另外之20分鐘駐留時間後，攪拌器之速度降至100 rpm。於另外之20分鐘駐留時間後，壓力降至1毫巴，且溫度增至310 °C。於另外之45分鐘駐留時間後，攪拌器之速度降低至50 rpm。於另外之15分鐘駐留時間後，第一樣品被移除以作分析(1h樣品意指於1毫巴之高真空階段1小時)。於310 °C，1毫巴及50 rpm之速度另外1小時後，第二樣品被移除以作分析(2h樣品意指於1毫巴之高真空階段2小時)。

範例4

無規共聚(磷酸酯碳酸酯)，比較例

範例4係重複範例2，但使用之DPP含有0.337%之酸性組份。

範例2-3係用於比較，且係使用本發明之合成條件但以較低純度之DPP(約0.19%之酸性組份)產生。

範例5-11

無規共聚(磷酸酯碳酸酯)，本發明

對於範例5-11，使用具有 $\leq 0.12\%$ 之酸性組份之高純度DPP批次物。此外，改變使用之催化劑的量。範例5-11之反應條件相同且係如下所述。

無規共聚(磷酸酯碳酸酯)係以一多步驟方法合成。首先，單體2,2-雙(4-羥陸苯基)丙烷(BPA)(79.67克 = 0.349莫耳)、二苯基碳酸酯(DPC)(55.033克，0.257莫耳)、二苯基甲基磷酸酯(DPP)(27.329克，0.110莫耳)及催化劑，四苯基磷酚鹽(TPPP，0.0943克，於酚內68%，0.148毫莫耳)置於裝設一蒸餾橋及一機械式攪拌器之一個三頸燒瓶內。於實施此反應前分析DPP指示此批次物含有0.12%之酸性組份。單體/催化劑之混合物於大氣壓及氮氛圍下加熱至 190°C 之溫度而將固體熔融。熔融後，混合物以400轉/分鐘(rpm)之速率攪拌45分鐘。於 190°C 攪拌45分鐘後，溫度增至 200°C 。於達 200°C 後，壓力降至200毫巴。反應開始且副產物酚藉由蒸餾移除，且收集於藉由冰水保持冷卻之接收燒瓶內。20分鐘之駐留時間後，壓力降低至100毫巴，且溫度增至 215°C 。另外之20分鐘駐留時間後，壓力降低至50毫巴，且溫度增至 250°C 。於另外之20分鐘駐留時間後，壓力降低至25毫巴，且溫度增至 260°C 。於20分鐘之駐留時間後，壓力降低至4毫巴，且溫度增至 290°C 。於5分鐘之駐留時間後，攪拌器之速度降至250 rpm。於另外之20分鐘駐留時間後，攪拌器之速度降至100 rpm。於另外之20分鐘駐留時間後，壓力降至1毫巴，且溫度增至 310°C 。於另

外之45分鐘駐留時間後，攪拌器之速度降低至50 rpm。於另外之15分鐘駐留時間後，第一樣品被移除以作分析(1h樣品意指於1毫巴之高真空階段1小時)。於310 °C，1毫巴及50 rpm之速度另外1小時後，第二樣品被移除以作分析(2h樣品意指於1毫巴之高真空階段2小時)。

所有反應物之起始重量及DPP內之酸性副產物之量之真確說明係描述於第1表中。

範例12-17

無規共聚(磷酸酯碳酸酯)：本發明

用於範例12-17之DPP含有最大為0.034 %之總酸性組份。

無規共聚(磷酸酯碳酸酯)係以一多步驟方法合成。首先，單體BPA(9000 ± 200克)、DPC(6500 ± 200克)、DPP(2900 ± 100克)及催化劑TPPP(10.8 ± 0.2克，於酚內68 %)置於一混合容器內，且於大氣壓及氮氛圍下加熱至190 °C。固體熔融且反應混合物以400 rpm攪拌45分鐘。相對於反應開始時之1.0之BPA濃度，(DPP+DPC)/BPA之莫耳比率個別係1.06及1.07。DPP之量係以使DPP對DPP+DPC總和之比率以質量為基準係31 %之方式固定。具有所有起始重量之每一組成物之正確說明係描述於第2表。

於190 °C於大壓力下45分鐘反應時間後，反應混合物轉移至一降膜蒸發器之底部。降膜蒸發器具有190 °C之溫度，且係於大氣壓於氮氣下。完全轉移後，降膜蒸發器之壓力降至200毫巴。反應混合物於自外側加熱之向下流管循

環泵取。於此循環泵水之量於整個實驗係維持固定，且於開始時係增加至最高達每小時為原始轉移至降膜蒸發器之液體量之四倍。於反應期間產生之酚藉由蒸餾移除，且收集於一個別容器內，藉此，將其自反應混合物移除。於20分鐘之駐留時間後，壓力降至100毫巴，且溫度增至220 °C。一直地，反應混合物係於向下流管循環泵取。於20分鐘之駐留時間後，壓力降至50毫巴，且溫度上升至250 °C，同時使反應混合物持續於向下流管循環泵取。於20分鐘之駐留時間後，壓力降至35毫巴，且溫度上升至265 °C，同時使反應混合物持續於向下流管循環泵取。於20分鐘之駐留時間後，反應混合物泵取至一盤反應器。於此盤反應器，聚合化反應係於270 °C於4毫巴之壓力下以2.5 rpm之盤旋轉速度持續。一直地，於反應期間產生之酚藉由蒸餾移除。於45分鐘之駐留時間後，壓力降至1毫巴，且溫度上升至305 °C，且盤之旋轉速率降至1 rpm。反應持續至達成最終黏度為止(詳情先第2表)。於達到最終黏度後，聚合物係經由一模具自反應器泵取至一水浴內。然後，固體聚合物使用粒化機丸粒化。

範例18-20

無規共聚(磷酸酯碳酸酯)：本發明

依據溫度、壓力、攪拌器速度及駐留時間之反應條件係完全如用於範例5-11，但以不同之DPP/(DPP+DPC)比率，見第3表。

用於此等範例之所有單體之起始重量及DPP內之酸性

副產物之量係描述於第3表中。

範例21-24

範例21-24係以於內部製造或自 Rhodia 獲得之 DPP 進行。於內部製造之 DPP 含有 0.03% 之酸性組份。自 Rhodia 獲得之 DPP 含有 0.92% 之酸性組份。

範例21. 於裝設一蒸餾管柱及機械攪拌器之 6 L 反應器內，置放 2,2-雙-(4-羥基苯基)丙烷(雙酚A，1.411公斤，6.19莫耳)、高純度之甲基膦酸二苯基酯(DPP)(0.50公斤，2.013莫耳)、二苯基碳酸酯(0.929公斤，4.34莫耳)及 1.67 克之四苯基膦酚鹽(TPPP)催化劑(於酚內 70%)。於實施此反應前分析 DPP 指示此批次物含有 0.03 % 之酸性組份。約 5 小時期間，混合物加熱至 250°C，同於壓力從 700 降至 4 mm Hg。收集之蒸餾液係 1101 克。此混合物之產物係寡聚碳酸酯磷酸酯。

然後，於約 5 小時期間，混合物從 250 加熱至 300°C，同時壓力從 10 降至 1.5 mm Hg。約 138 克之蒸餾液於此反應期間收集。共聚碳酸酯/磷酸酯產物自反應器擠塑至一水浴內形成一股材，且其後丸粒化。自反應器之共聚物產物之產量係 1586 克。共聚物係透明、微黃色且具韌性。

範例22係依據對於範例21所述之相同程序實施。替代 TPPP，酚鈉被作為催化劑。

範例23. 於裝設一蒸餾管柱及機械式攪拌器之 6 L 反應器內，置放 2,2-雙-(4-羥基苯基)丙烷(雙酚A，1.411公斤，6.19莫耳)、高純度之甲基膦酸二苯基酯(DPP)(0.50公斤，

2.013 莫耳)、二苯基碳酸酯(0.929 公斤, 4.34 莫耳)及 1.67 克之四苯基磷酚鹽(TPPP)催化劑(於酚內 70%)。DPP 係自 Rhodia 獲得, 且於實施此反應前分析 DPP 指示此批次物含有 0.92 % 之酸性組份。於約 5 小時期間, 混合物加熱至 250°C, 同時壓力從 700 降至 4 mm Hg。收集之蒸餾液係 1130 克。此混合物之產物係寡聚碳酸酯磷酸酯。

然後, 於約 1 小時期間, 混合物從 250 加熱至 300°C, 同時將壓力從 10 降至 1.5 mm Hg。於最後半小時觀察到黏度激烈增加。約 133 克之蒸餾液於此反應期間收集到。共聚碳酸酯/磷酸酯產物由於高黏度及橡膠似之行為而不能以股材型式自反應器擠塑出。自反應器之共聚物產物之產量係 1492 克。

範例 24 係依據用於範例 23 相同程序實施。替代 TPPP, 酚鈉被作為催化劑。

此等範例之組成物及分析特性之結果係呈現於第 1-4 表。

第1表．範例1-11之組成物及特性

範例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
單體											
BPA [克]	1694	79.67	79.67	79.67	79.67	79.67	79.67	79.67	79.67	79.67	79.67
DPC [克]	1110	55.033	55.033	55.033	55.033	55.033	55.033	55.033	55.033	55.033	55.033
DPP [克]	603	27.33	27.33	27.33	27.33	27.33	27.33	27.33	27.33	27.33	27.33
TPPP [克]	0.942**	0.0943	0.0943	0.0943	0.0943	0.1509	0.0943	0.0472	0.0472	0.0283	0.066
DPP 內之酸性 組份[%]	0.02	0.19	0.19	0.337	0.12	0.12	0.033	0.033	0.033	0.033	0.033
DPP (DPP+DPC) [質量-%]	35.2	33.2	33.2	33.2	33.2	33.2	33.2	33.2	33.2	33.2	33.2

DPP (DPP+DPC) [莫耳/莫耳]	31.9	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
(DPP+DPC)/ BPA [莫耳/莫耳]	1.026	1.052	1.052	1.052	1.052	1.052	1.052	1.052	1.052	1.052	1.052	1.052
1 毫巴階段 310 °C 之時間 [小時]		1	2	1	2	2	2	2	1	2	2	2
H _{相對}	1.268	1.075	1.087	1.086	1.283	1.263	1.261	1.218	1.24	1.233	1.252	
Mw [克/莫耳]	29800	5451	6886	6395	29207	33919	28413	22359	28169	26270	29532	
PD (Mw/Mn)	2.23	2.586	2.543	2.423	2.67	2.93	2.45	2.42	2.56	2.55	2.67	

n.d.: 未決定

* 於DPP內之酸性組份：磷酸、磷酸、甲基磷酸及甲基磷酸單苯基酯之總合。

** 起始TPPP量係0.492克，0.450克係於後縮合步驟期間添加。

第2表. 範例12-17之組成物及特性

範例	12	13	14	15	16	17
單體						
BPA[克]	8872	9192	8869	8869	8973	9142
DPC[克]	6419	6650	6417	6417	6492	6553
DPP[克]	2884	2987.8	2882.8	2882.8	2916.6	2944
TPPP[克]	10.6	11.0	10.6	10.6	10.7	10.9
DPP 內之酸性組份 s*[%]	0.031	0.03	0.034	0.029	0.022	0.013
DPP / (DPP+DPC) [質量-%]	31.0	31.0	31.0	31.0	31.0	31.0
DPP / (DPP+DPC) [莫耳-%]	27.9	27.9	27.9	27.9	27.9	27.9
(DPP+DPC) /BPA [莫耳/ 莫耳]	1.070	1.070	1.070	1.070	1.070	1.060
1 毫巴階段 305 °C 之時間[小時]	2.5	2.8	2.25	2.18	3.45	4.28
H _{相對}	1.28	1.282	1.287	1.280	1.276	1.312
Mw [克/莫耳]	32564	33973	34401	33693	32405	37643
PD	2.63	2.74	2.80	2.90	2.56	2.80

n.d.: 未決定

* 於DPP內之酸性組份：磷酸、磷酸、甲基磷酸及甲基磷
酸單苯基酯之總合。

第3表. 範例18-20之組成物及特性

範例	18	19	20
單體			
BPA[克]	79.67	79.67	79.67
DPC[克]	74.69	62.895	43.24
DPP[克]	4.55	18.23	40.99
TPPP[克]	0.04715	0.0943	0.1886
於 DPP 內之酸性組份 s*[%]	0.007	0.007	0.007
DPP / (DPP+DPC) [質 量-%]	5.7	22.5	48.7
DPP / (DPP+DPC) [莫 耳-%]	5.0	20.0	45.0
(DPP+DPC)/BPA [莫 耳/莫耳]	1.052	1.052	1.051
1 毫巴階段 305 °C 之 時間 [小時]	2	2	2
H _{相對}	1.23	1.246	1.231
Mw[克/莫耳]	21674	26403	42820
PD	2.21	2.43	3.89

* 於DPP內之酸性組份：磷酸、磷酸、甲基磷酸及甲基磷
酸單苯基酯之總合。

第4表. 範例21-24之組成物及特性

範例	21	22	23	24
單體				
BPA[克]	1411	1411	1411	1411
DPC[克]	929	929	929	929
DPP[克]	500	500	500	500
TPPP[克]	1.67		1.67	
Na 酚鹽[克]		0.05		0.05
DPP 內之酸性組份 s*[%]	0.03	0.03	0.92	0.92
DPP / (DPP+DPC) [質量%]	35	35	35	35
DPP / (DPP+DPC) [莫耳%]	31.7	31.7	31.7	31.7
(DPP+DPC)/BPA [莫耳/莫耳]	1.027	1.027	1.027	1.027
總反應時間[分]	615	615	355	356
反應結束時之扭矩[Nm]	8.4	10.7	8.9	11.1
H _{相對}	1.237	1.25	1.247	1.232
Mw[克/莫耳]	26715	28900	31900	30700
Mn[克/莫耳]	11400	12600	7600	7900
PD	2.34	2.29	4.18	3.91

* 於DPP內之酸性組份：磷酸、磷酸、甲基磷酸及甲基磷
酸單苯基酯之總合。

於分析各種範例之結果，比較例1係一嵌段共聚物且使用高純度之DPP(0.02%之酸性組份)。此嵌段共聚(磷酸酯碳酸酯)展現高Mw及2.23之多分散性(PD)值。範例1於168小時水沸騰測試後展現相對較差之水解穩定性，具有0.196之相對黏度降低(第1表)。

範例2-4係自至少20%之DPP、DPC、BPA及TPPP製備之無規共聚(磷酸酯碳酸酯)，但DPP之純度較低，對於範例

2及3係0.19之酸性組份，且對於範例4係0.337之酸性組份(第1表)。如第1表所示，此三個比較例未獲得藉由溶液黏度及GPC測量而決定之高分子量。因此，此方法不能以產業規格於此等條件下合理進行。

對於範例 5-11，其等係代表本發明，高純度之 DPP($\leq 0.15\%$ 之酸性組份)被用以合成無規共聚(磷酸酯碳酸酯)。於所有七個範例，範圍從約22,000至34,000克/莫耳之 Mw被達成。多分散性，PD，範圍係從2.42至2.93。水解穩定性係優異，於168小時之水沸騰測試後，相對黏度之降低範圍係從約0.06至0.10(第1表)。

對於範例 12-17，其等係表示本發明，高純度之 DPP(0.034%之酸性組份)被用於以多步驟方法合成無規共聚(磷酸酯碳酸酯)。首先，反應物及催化劑係於一混合容器內一起熔融，然後，轉移至一降膜蒸發器，其助於酚之移除。此步驟完全後，反應混合物轉移至一盤反應器以完成聚合化反應。於所有六個範例，範圍從約32,400至37,600克/莫耳之高Mw被達成。多分散性範圍係從2.56至2.90。水解穩定性係優異，168小時水沸騰測試後，相對黏度降低範圍係從約0.06至0.10(第2表)。

對於範例 18-20，其係表示本發明，高純度之 DPP($\leq 0.15\%$ 之酸性組份)被用於依循用於範例 5-11之相同方法合成無規共聚(磷酸酯碳酸酯)。但是，於此三個範例，使用不同比例之單體(第3表)。於所有此三個範例，範圍從約21,000至42,000克/莫耳之高Mw被達成。多分散性，PD，

範圍係2.21至3.89。水解穩定性係優異，168小時之水沸騰測試後，相對黏度之降低範圍係從約0.007至0.15 (第3表)。

將範例21及22與範例23及24比較顯示藉由使用具有足夠低之酸性組份含量之DPP，具有足夠高之 $M_n(>10,000$ 克/莫耳)及小於3之窄多分散性之聚合物被獲得。當使用具有相對較高之酸性組份含量(差不多1%)之DPP，用以攪拌反應混合物之攪拌器之扭矩(其係測量混合物之黏度，及因而之反應混合物之 M_w)快速增加。因此，反應需於僅~6小時後結束，以便能自反應器移除物料。但是，雖然可與使用高純度之DPP之反應相比擬之 M_w 被獲得， M_n 係不足夠高(例如，高於9,000克/莫耳)。因而之約4的高多分散性指示一分支或交聯之物料。相對較高含量之酸性組份會誘發導致此高PD之副反應。

【圖式簡單說明】

(無)

【主要元件符號說明】

(無)

第 100133386 號專利申請案 申請專利範圍替換本 103 年 9 月 15 日

七、申請專利範圍：

1. 一種無規共聚(磷酸酯碳酸酯)，包含自碳酸酯及磷酸酯單體衍生之無規地分佈的單體單元，且當藉由凝膠滲透層析術決定時，具有從約10,000克/莫耳至約100,000克/莫耳之重量平均分子量，及一從約2至約7之多分散性。
2. 如申請專利範圍第1項之無規共聚(磷酸酯碳酸酯)，其中，當藉由凝膠滲透層析術決定時，該無規共聚(磷酸酯碳酸酯)包含從約5,000克/莫耳至約50,000克/莫耳之數平均分子量。
3. 如申請專利範圍第1項之無規共聚(磷酸酯碳酸酯)，其中，該無規共聚(磷酸酯碳酸酯)包含從約2至約4之多分散性。
4. 如申請專利範圍第1項之無規共聚(磷酸酯碳酸酯)，其中，該無規共聚(磷酸酯碳酸酯)包含總無規共聚(磷酸酯碳酸酯)之約2重量%至約10重量%之磷含量。
5. 如申請專利範圍第1項之無規共聚(磷酸酯碳酸酯)，其中，該無規共聚(磷酸酯碳酸酯)包含少於約0.15重量%之自磷酸酯單體衍生之總酸性組份。
6. 如申請專利範圍第1項之無規共聚(磷酸酯碳酸酯)，包含自二苯基甲基磷酸酯、二苯基碳酸酯，及2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷衍生之單體單元。
7. 如申請專利範圍第1項之無規共聚(磷酸酯碳酸酯)，其中，該無規共聚磷酸酯不包含自一分支劑衍生之單體單元。

第 100133386 號專利申請案 申請專利範圍替換本 103 年 9 月 15 日

8. 如申請專利範圍第 1 項之無規共聚(磷酸酯碳酸酯)，進一步包含填料、纖維、表面活性劑、有機結合劑、聚合物結合劑、交聯劑、偶合劑、防滴劑、潤滑劑、脫模劑、成核劑、抗靜電劑、催化劑、著色劑、墨水、染料、抗氧化劑、穩定劑，或其等之組合。
9. 一種聚合物摻合物，包含：
一種無規共聚(磷酸酯碳酸酯)，包含自碳酸酯及磷酸酯單體衍生之無規地分佈的單體單元，且具有總無規共聚(磷酸酯碳酸酯)之約 2 重量%至約 10 重量%之磷含量；及包含少於約 0.15 重量%之自磷酸酯單體衍生之總酸性組份；及至少一其它之聚合物、寡聚物，或其等之組合，以製造一摻合物或混合物。
10. 如申請專利範圍第 9 項之聚合物摻合物，其中，該其它之聚合物、寡聚物，或其等之組合包含碳酸酯類、環氧化物類、苯并噁吡類、丙烯酸酯類、丙烯腈類、酯類、對苯二甲酸酯類，或其等之組合。
11. 如申請專利範圍第 9 項之聚合物摻合物，其中，該其它之聚合物、寡聚物，或其等之組合包含聚碳酸酯、不飽和聚酯、聚醯胺、聚苯乙烯(包括高衝擊強度之聚苯乙烯)、聚尿素、聚胺甲酸酯、聚磷酸酯、聚(丙烯腈丁二烯苯乙烯)、聚醯亞胺、聚芳酯、聚(伸芳基醚)、聚(對苯二甲酸乙二酯)、聚(對苯二甲酸三甲酯)、聚(對苯二甲酸丁二酯)、聚乙烯、聚丙烯、聚苯硫、聚(乙烯基酯)、聚氯乙烯、雙馬來醯亞胺聚合物、聚酞、液晶聚合物、

第 100133386 號專利申請案 申請專利範圍替換本 103 年 9 月 15 日

纖維素聚合物，或其等之任何組合。

12. 如申請專利範圍第9項之聚合物摻合物，進一步包含填料、纖維、表面活性劑、有機結合劑、聚合物結合劑、交聯劑、偶合劑、防滴劑、潤滑劑、脫模劑、成核劑、抗靜電劑、催化劑、著色劑、墨水、染料、抗氧化劑、穩定劑，或其等之組合。

13. 一種聚合物摻合物，包含：

無規共聚(磷酸酯碳酸酯)，其包含衍生自碳酸酯及磷酸酯單體之無規分佈之單體單元，且當藉由凝膠滲透層析術決定時，具有從約10,000克/莫耳至約100,000克/莫耳之重量平均分子量，及一從約2至約7之多分散性；及至少一其它之聚合物、寡聚物，或其等之組合，以製造一摻合物或混合物。

14. 如申請專利範圍第13項之聚合物摻合物，其中，該其它之聚合物、寡聚物，或其等之組合包含碳酸酯類、環氧化物類、苯并噁吡類、丙烯酸酯類、丙烯腈類、酯類、對苯二甲酸酯類，或其等之組合。

15. 如申請專利範圍第13項之聚合物摻合物，其中，該其它之聚合物、寡聚物，或其等之組合包含聚碳酸酯、不飽和聚酯、聚醯胺、聚苯乙烯(包括高衝擊強度之聚苯乙烯)、聚尿素、聚胺甲酸酯、聚磷酸酯、聚(丙烯腈丁二烯苯乙烯)、聚醯亞胺、聚芳酯、聚(伸芳基醚)、聚(對苯二甲酸乙二酯)、聚(對苯二甲酸三甲酯)、聚(對苯二甲酸丁二酯)、聚乙烯、聚丙烯、聚苯硫、聚(乙烯基酯)、

第 100133386 號專利申請案 申請專利範圍替換本 103 年 9 月 15 日

聚氯乙烯、雙馬來醯亞胺聚合物、聚酞、液晶聚合物、纖維素聚合物，或其等之任何組合。

16. 如申請專利範圍第13項之聚合物摻合物，進一步包含填料、纖維、表面活性劑、有機結合劑、聚合物結合劑、交聯劑、偶合劑、防滴劑、潤滑劑、脫模劑、成核劑、抗靜電劑、催化劑、著色劑、墨水、染料、抗氧化劑、穩定劑，或其等之組合。
17. 一種製造物件，包含無規共聚(磷酸酯碳酸酯)，其包含衍生自碳酸酯及磷酸酯單體之無規分佈之單體單元，且當藉由凝膠滲透層析術決定時，具有從約10,000克/莫耳至約100,000克/莫耳之重量平均分子量，及一從約2至約7之多分散性。
18. 如申請專利範圍第17項之製造物件，其中，該無規共聚(磷酸酯碳酸酯)包含總無規共聚(磷酸酯碳酸酯)之約2重量%至約10重量%之磷含量。
19. 如申請專利範圍第17項之製造物件，其中，該無規共聚(磷酸酯碳酸酯)包含少於約0.15重量%之自磷酸酯單體衍生之總酸性組份。
20. 如申請專利範圍第17項之製造物件，其中，該無規共聚(磷酸酯碳酸酯)係一摻合物或混合物，包含至少一其它之聚合物、寡聚物，或其等之組合。
21. 如申請專利範圍第20項之製造物件，其中，該其它之聚合物、寡聚物，或其等之組合包含碳酸酯類、環氧化物類、苯并噁吡類、丙烯酸酯類、丙烯酸腈類、酯類、對苯

第 100133386 號專利申請案 申請專利範圍替換本 103 年 9 月 15 日

二甲酸酯類，或其等之組合。

22. 如申請專利範圍第20項之製造物件，其中，該其它之聚合物、寡聚物，或其等之組合包含不飽和聚酯、聚醯胺、聚苯乙烯(包括高衝擊強度之聚苯乙烯)、聚尿素、聚胺甲酸酯、聚磷酸酯、聚(丙烯腈丁二烯苯乙烯)、聚醯亞胺、聚芳酯、聚(伸芳基醚)、聚(對苯二甲酸乙二酯)、聚(對苯二甲酸三甲酯)、聚(對苯二甲酸丁二酯)、聚乙烯、聚丙烯、聚苯硫、聚(乙烯基酯)、聚氯乙烯、雙馬來醯亞胺聚合物、聚酞、液晶聚合物、纖維素聚合物，或其等之任何組合。
23. 如申請專利範圍第17項之製造物件，進一步包含填料、纖維、表面活性劑、有機結合劑、聚合物結合劑、交聯劑、偶合劑、防滴劑、潤滑劑、脫模劑、成核劑、抗靜電劑、催化劑、著色劑、墨水、染料、抗氧化劑、穩定劑，或其等之組合。
24. 如申請專利範圍第17項之製造物件，其中，該製造物件包含一塗料、黏著劑、預浸體、發泡體、膜、纖維、模製物件、纖維強化之層合物，或此等之組合。
25. 如申請專利範圍第17項之製造物件，其中，該製造物件包含一消費性產品或其組份或部份。