

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92115108

※申請日期：92-06-03

※IPC 分類：(0851<sup>64/20</sup>)

壹、發明名稱：(中文/英文)

製造聚碳酸酯之方法

METHOD OF POLYCARBONATE PREPARATION

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商奇異電器公司

GENERAL ELECTRIC COMPANY

代表人：(中文/英文)

史考特 R. 海登

SCOTT R. HAYDEN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國紐約州司安納他地市河道路1號

ONE RIVER ROAD SCHENECTADY, NEW YORK 12345, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

參、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1.派屈克 約瑟夫 麥克羅斯基

PATRICK JOSEPH MCCLOSKEY

2.威倫 威廉 瑞利

WARREN WILLIAM REILLY

3.布萊恩 詹姆士 葛利蒙

BRIAN JAMES GRIMMOND

住居所地址：(中文/英文)

1.美國紐約州瓦特維利特市米鐸溪路10號

10 MEADOWBROOK ROAD, WATERVLIET, NY 12189, U.S.A.

2.美國紐約州北維爾市第二公路郵政信箱2156號

RD 2, BOX 2156, NORTHVILLE, NY 12134, U.S.A.

3.美國紐約州克利夫頓公園市倫敦廣場街2010號

2010 LONDON SQUARE DRIVE, CLIFTON PARK, NY 12065,  
U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

1.美國 U.S.A.

2.美國 U.S.A.

3.美國 U.S.A.

## 肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☒ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1. 美國；2002年06月12日；10/167,965

2.

3.

4.

5.

☒ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國；2002年06月12日；10/167,965

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

## 玖、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用來製備聚碳酸酯之方法。更特別的是，該方法係關於一種利用至少一種二羥基芳香族化合物與至少一種二芳基碳酸鹽之熔融反應來製備聚碳酸酯之方法，該熔融反應由酯基交換作用觸媒主導，該酯基交換作用觸媒包含至少一種磷酸的混合鹼金屬鹽及共觸媒。

### 【先前技術】

傳統上，聚碳酸酯可藉由在包含酸接受者(諸如氫氧化鈉)與有機溶劑(諸如二氯甲烷)之水相的存在下，讓二羥基芳香族化合物(諸如雙酚A)與氯化碳醃反應而製備。典型地，會將相轉換觸媒(諸如四級銨化合物或低分子量的三級胺(諸如三乙基胺))加入至水相，以提高聚合反應速率。此合成方法對製備聚碳酸酯來說通常熟知為"界面"方法。

用來製造聚碳酸酯的界面方法具有一些固有的缺點。首先，其不利的是需操作一需要氯化碳醃作為反應物之製程，此由於明顯的安全性考量。其次，其不利的是需操作一需要使用大量有機溶劑的製程，因為此必需採取煞費苦心的預防措施來防止該揮發性溶劑偶發地釋放至環境。第三，此界面方法需要相當大量的設備及資本投資。第四，此由界面方法製造的聚碳酸酯易於具有不一致的顏色、較高程度的微粒狀物質及較高的氯含量(此會造成腐蝕)。

新近，聚碳酸酯已以商業規模的無溶劑方法來製備，其包括於酯基交換作用觸媒之存在下，在二羥基芳香族化合

物(例如雙酚A)與二芳基碳酸鹽(例如，碳酸二苯酯)間之酯基交換作用反應。此反應在缺乏溶劑的熔融狀態下進行，且藉由在減壓及高溫下混合該些反應物，同時蒸發由該反應所產生的酚副產物來驅動反應而完成。此製備聚碳酸酯之方法指為"熔融"方法。在某些方面上，此熔融方法優於界面方法，因為其不使用氯化碳鹽、不需要溶劑且使用較少設備。再者，利用此熔融方法所製造的聚碳酸酯不包含來自反應物的氯污染物、具有較低的微粒程度及具有更均勻的顏色。因此，高度想要的是當製造聚碳酸酯時，將此熔融方法使用在商業製造方法中。

已評估廣泛多種可使用熔融方法來製備聚碳酸酯的酯基交換作用觸媒。鹼金屬氫氧化物類(特別是氫氧化鈉)已証明可特別有效地作為酯基交換作用觸媒。但是，雖然鹼金屬氫氧化物類為有用的聚合反應觸媒，它們亦熟知會沿著生長的聚碳酸酯鏈促進弗萊斯反應，此會造成產生分枝的聚碳酸酯產物。存在於聚碳酸酯鏈中的分枝位置可造成該聚碳酸酯的熔融流行為改變，而此會導致處理困難。

因此，想要的是發展一種會影響熔融聚合反應同時可減少不想要的反應產物(諸如分枝的側反應產物)之觸媒系統。

#### 【發明內容】

在一個觀點中，本發明提供一種製備聚碳酸酯之方法，該方法包括於酯基交換作用觸媒之存在下，在熔融聚合反應條件下，讓至少一種二羥基芳香族化合物與至少一種二芳基碳酸鹽反應，該酯基交換作用觸媒包含至少一種磷酸

的混合鹼金屬鹽與至少一種共觸媒，該共觸媒包含一四級銨鹽、一四級鎘鹽或其混合物。

在另一個觀點中，本發明係關於一種利用本發明之方法所製備的聚碳酸酯，該些聚碳酸酯具有比利用習知的熔融聚合反應方法所製備之聚碳酸酯還低程度的弗萊斯產物。

### 【實施方式】

本發明可藉由參考在下列詳細說明之本發明的較佳具體實施例及包含於本文的實例而更容易地了解。在此專利說明書中及在所遵循的申請專利範圍中，將參考一些應該經定義而具有下列意義之名稱。

單一形式"一"、"一種"及"該"，除非上下文有明顯地規定，否則包括複數個指示對象。

"可選擇的"或"選擇性地"意謂著隨後描述的事件或情況可發生或可不發生，且該描述包括發生例子及不發生例子的事件。

如使用於本文，名稱"聚碳酸酯"指為摻入來自於一種或多種二羥基芳香族化合物之結構單元的聚碳酸酯類，且包括共聚碳酸酯類及聚酯碳酸酯類。

如使用於本文，名稱"熔融的聚碳酸酯"指為一種聚碳酸酯，其可藉由至少一種碳酸二芳酯與至少一種二羥基芳香族化合物之酯基交換作用而製得。

"BPA"於本文中定義為雙酚A，亦熟知為2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、4,4'-亞異丙基雙酚及p,p-BPA。

如使用於本文，名稱"雙酚A聚碳酸酯"指為一種聚碳酸酯

，其中全部的重覆單元基本上皆包含一雙酚A殘基。

如使用於本文，名稱"聚碳酸酯"包括高分子量聚碳酸酯及寡聚性聚碳酸酯二者。如定義於本文，高分子量聚碳酸酯具有大於8000道耳吞的數均分子量( $M_n$ )，寡聚性聚碳酸酯則定義為數均分子量( $M_n$ )少於8000道耳吞。

如使用於本文，名稱"封端百分比"指為聚碳酸酯鏈末端不為羥基的百分比。在從碳酸二苯酯與雙酚A所製備的雙酚A聚碳酸酯之實例中，約75%的"封端百分比"值意謂著全部的聚碳酸酯鏈末端有約75百分比包含苯氧基，同時該些鏈末端有約25%包含羥基。名稱"封端(endcap)百分比"及"封端(endcapping)百分比"可交替使用。

如使用於本文，名稱"芳香族基團"指為具有至少一價的基團且包含至少一個芳香環。芳香族基團的實例包括苯基、吡啶基、呋喃基、噻吩基、萘基、亞苯基及聯苯。該名稱包括包含芳香族與脂肪族組分二者之基團，例如苄基、苯乙基或萘基甲基。該名稱亦包括包含芳香族與環脂族基團二者之基團，例如4-環丙基苯基及1,2,3,4-四氫萘-1-基。

如使用於本文，名稱"脂肪族基團"指為具有至少一價的基團且由非為環狀的線性或分枝原子配置所組成。該配置可包括雜原子(諸如氮、硫及氧)或可唯一地由碳及氫組成。脂肪族基團之實例包括甲基、亞甲基、乙基、亞乙基、己基、六亞甲基及其類似物。

如使用於本文，名稱"環脂族基團"指為具有至少一價的基團，而包含一為環狀但是不為芳香族且不進一步包含芳

香環原子之配置。該配置可包括雜原子(諸如氮、硫及氧)或可唯一地由碳及氫組成。環脂族基團的實例包括環丙基、環戊基、環己基、2-環己基乙-1-基、四氫呋喃基及其類似物。

如使用於本文，名稱"弗萊斯產物"定義為聚碳酸酯產物的一種結構單元，其在該聚碳酸酯產物水解後會獲得一經羧基取代而承載一與該經羧基取代的二羥基芳香族化合物之一個或二個羥基毗連的羧基之二羥基芳香族化合物。例如，在利用熔融反應方法(其中發生弗萊斯反應)所製備的雙酚A聚碳酸酯中，該弗萊斯產物包括在該聚碳酸酯產物完成水解後會獲得2-羧基雙酚A之聚碳酸酯的那些結構特徵。

名稱"弗萊斯產物"及"弗萊斯族群"於本文中可交替使用。

名稱"弗萊斯反應"及"弗萊斯重組"於本文中可交替使用。

如使用於本文，名稱"弗萊斯程度"指為存在於聚碳酸酯產物中的弗萊斯產物之量。

如所提及，本發明係關於一種製備聚碳酸酯之方法，該方法包括於酯基交換作用觸媒存在下，在熔融聚合反應條件下，讓至少一種二羥基芳香族化合物與至少一種碳酸二芳酯反應，該酯基交換作用觸媒包含至少一種磷酸的混合鹼金屬鹽與至少一種共觸媒，該共觸媒包含一四級銨鹽、一四級鎂鹽或其混合物。該混合的鹼金屬鹽包含至少二種選自於由下列所組成之群的不同鹼金屬離子：銨離子、鈉離子及鉀離子。此些混合的鹼金屬磷酸鹽觸媒可方便地藉由將第一鹼金屬氫氧化物加入至一磷酸水溶液，接著將第

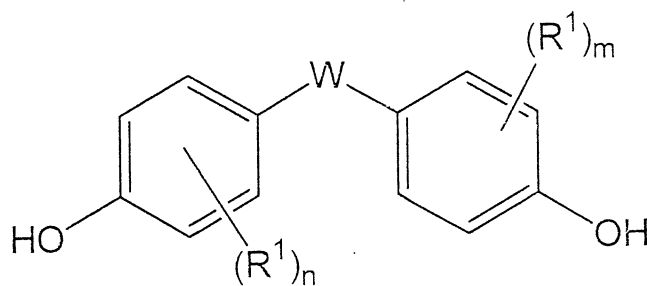
二鹼金屬氫氧化物加入至該混合物而製備。此些加入可方便地以滴定法來進行，其中所加入的鹼金屬氫氧化物量可藉由該磷酸溶液之pH改變來監視。例如，首先將磷酸水溶液以約0.95當量的氫氧化鈉處理，隨後以0.6當量的氫氧化鈉。所產生的水溶液包含該混合的鹼金屬磷酸鹽 $\text{CsNaHPO}_4$ ，其已發現擁有超過其它僅包含單一鹼金屬離子物種的鹼金屬磷酸鹽類之經改善的催化性質。典型地，將該混合的鹼金屬磷酸鹽觸媒以水溶液加入至該聚合反應。因此，本發明之混合的鹼金屬磷酸鹽觸媒之製備及使用特別方便。

當該混合的鹼金屬磷酸鹽觸媒包含鈉與鉀離子時，已經發現當該觸媒其每磷酸當量包含在約0.85至約1.0當量間的鈉與在約0.1至約0.6當量間的鉀時，該催化活性最理想。當該混合的鹼金屬磷酸鹽觸媒包含鉀與鈉離子時，已經發現當該觸媒其每磷酸當量包含在約0.85至約1.0當量間的鉀與在約0.1至約1當量間的鈉時，該催化活性最理想。

在一種或多種二羥基芳香族化合物與一種或多種二芳基碳酸酯之熔融聚合反應中，該磷酸的混合鹼金屬鹽之典型使用量則與每莫耳的二羥基芳香族化合物約為 $1 \times 10^{-8}$ 至約 $1 \times 10^{-3}$ (較佳為約 $1 \times 10^{-6}$ 至約 $2.5 \times 10^{-4}$ )莫耳的磷酸混合鹼金屬鹽相符合。

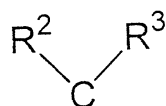
根據本發明之方法所使用的二羥基芳香族化合物可為二羥基苯類，例如氫醌(HQ)、2-甲基氫醌、間苯二酚、5-甲基間苯二酚及其類似物；二羥基萘類，例如1,4-二羥基萘、2,6-二羥基萘及其類似物；及雙酚類，例如雙酚A及4,4'-碲

基雙酚。該二羥基芳香族化合物典型地包含至少一種具有結構I的雙酚：



I

其中 $R^1$ 在每個事件中各自獨立地為鹵素原子、硝基、氰基、 $C_1$ - $C_{20}$ 烷基、 $C_4$ - $C_{20}$ 環烷基或 $C_6$ - $C_{20}$ 芳基； $n$ 及 $m$ 各自獨立地為整數0-4；及 $W$ 為一鍵結、氧原子、硫原子、 $SO_2$ 基團、 $C_1$ - $C_{20}$ 脂肪族基團、 $C_6$ - $C_{20}$ 芳香族基團、 $C_6$ - $C_{20}$ 環脂族基團或下列基團

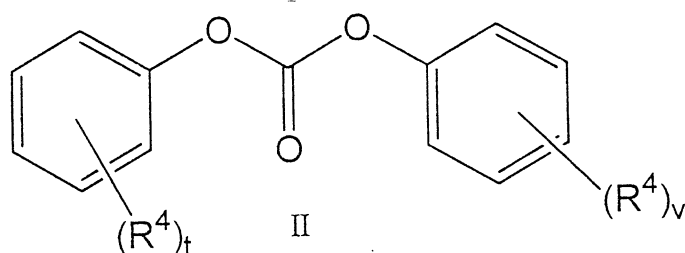


其中 $R^2$ 及 $R^3$ 各自獨立地為氫原子、 $C_1$ - $C_{20}$ 烷基、 $C_4$ - $C_{20}$ 環烷基或 $C_4$ - $C_{20}$ 芳基；或 $R^2$ 及 $R^3$ 可一起形成 $C_4$ - $C_{20}$ 環脂族環，且其可選擇性地由一個或多個 $C_1$ - $C_{20}$ 烷基、 $C_6$ - $C_{20}$ 芳基、 $C_5$ - $C_{21}$ 芳烷基、 $C_5$ - $C_{20}$ 環烷基或其組合取代。

具有結構I之雙酚類可由下列實例闡明：雙酚A；2,2-雙(4-羥基-3-甲基苯基)丙烷；2,2-雙(3-氯-4-羥基苯基)丙烷；2,2-雙(3-溴-4-羥基苯基)丙烷；2,2-雙(4-羥基-3-異丙基苯基)丙烷；1,1-雙(4-羥基苯基)環己烷；1,1-雙(4-羥基-3-甲基苯基)

環己烷；1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷及其類似物。

典型來說，所使用的碳酸二芳酯為至少一種具有結構II的碳酸二芳酯：

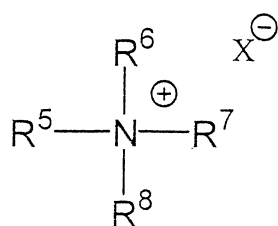


其中 $R^4$ 在每個事件中各自獨立地為鹵素原子、硝基、氰基、 $C_1$ - $C_{20}$ 烷基、 $C_1$ - $C_{20}$ 烷氧基羰基、 $C_4$ - $C_{20}$ 環烷基或 $C_6$ - $C_{20}$ 芳基；及 $t$ 及 $v$ 各自獨立地為整數0-5。

碳酸二芳酯II可由下列實例闡明：碳酸二苯酯、碳酸雙(4-甲基苯基)酯、碳酸雙(4-氯苯基)酯、碳酸雙(4-氟苯基)酯、碳酸雙(2-氯苯基)酯、碳酸雙(2,4-二氯苯基)酯、碳酸雙(4-硝基苯基)酯、碳酸雙(2-硝基苯基)酯、碳酸雙(甲基水楊基)酯及其類似物。

根據本發明之方法所使用的酯基交換作用觸媒包含至少一種共觸媒，該共觸媒之存在量與每莫耳所使用的二羥基芳香族化合物含有約 $1 \times 10^{-6}$ 至約 $1 \times 10^{-2}$ (較佳為約 $1 \times 10^{-5}$ 至約 $2.5 \times 10^{-4}$ )莫耳之共觸媒相符合。典型地，該共觸媒為至少一種四級銨鹽、至少一種四級鎘鹽或其混合物。

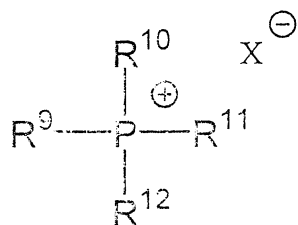
在本發明之一個具體實施例中，該共觸媒為一種具有結構III的四級銨化合物：



III

其中  $R^5$ - $R^8$  各自獨立地為  $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_4$ - $C_{20}$  環烷基或  $C_4$ - $C_{20}$  芳基；及  $X^-$  為有機或無機陰離子。該陰離子  $X^-$  典型地可選自於由下列所組成之群：氫氧化物、鹵化物、羧酸鹽、苯酚鹽、磺酸鹽、硫酸鹽、碳酸鹽及碳酸氫鹽。氫氧化物時常較佳。具有結構 III 之四級銨鹽的闡明例有氫氧化四甲基銨、氫氧化四丁基銨及其類似物。

在本發明的另一個具體實施例中，該共觸媒為一種具有結構 IV 的四級磷化合物



IV

其中  $R^9$ - $R^{12}$  各自獨立地為  $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_4$ - $C_{20}$  環烷基或  $C_4$ - $C_{20}$  芳基；及  $X^-$  為有機或無機陰離子。該陰離子  $X^-$  典型地可選自於由下列所組成之群：氫氧化物、鹵化物、羧酸鹽、苯酚鹽、磺酸鹽、硫酸鹽、碳酸鹽及碳酸氫鹽。氫氧化物時常較佳。具有結構 IV 之四級磷鹽的闡明例有氫氧化四丁基磷、氫氧化四辛基磷、醋酸四丁基磷及其類似物。

在結構III及IV中，該陰離子 $X^-$ 典型地為選自於由下列所組成之群的陰離子：氫氧化物、鹵化物、羧酸鹽、苯酚鹽、磺酸鹽、硫酸鹽、碳酸鹽及碳酸氫鹽。關於包含具有結構III及IV的共觸媒(其中 $X^-$ 為一多價的陰離子，諸如碳酸鹽或硫酸鹽)之酯基交換作用觸媒，經了解在結構III及IV中之正及負電荷已經適當地平衡。例如，在碳酸四丁基鏷(其中在結構IV中， $R^9-R^{12}$ 每個皆為丁基，且 $X^-$ 代表碳酸鹽陰離子)中，經了解 $X^-$ 代表 $\frac{1}{2}(\text{CO}_3^{-2})$ 。

名稱"熔融聚合反應條件"經了解指為於酯基交換作用觸媒之存在下，會影響在碳酸二芳酯與二羥基芳香族化合物間之反應所需的那些條件。該反應溫度的典型範圍約 $100^\circ\text{C}$ 至約 $350^\circ\text{C}$ ，更佳為約 $180^\circ\text{C}$ 至約 $310^\circ\text{C}$ 。在反應的起始階段中，該壓力可為大氣壓、超大氣壓或從大氣壓至約15托耳的範圍壓力，且在後階段時則於低壓下，例如在約0.2至約15托耳的範圍。反應時間通常約0.1小時至約10小時。

本發明之方法可以批次製程或以連續製程進行。在任一實例中，所使用的熔融聚合反應條件可包含二個或多個可區別的反應階段，例如，第一反應階段為讓該起始碳酸二芳酯與二羥基芳香族化合物轉換成寡聚性聚碳酸酯，第二反應階段為讓該在第一反應階段所形成的寡聚性聚碳酸酯轉換成高分子量聚碳酸酯。此"已階段化的"聚合反應條件特別合適於使用在連續聚合反應系統，其中該起始單體在第一反應容器中寡聚化，且將在其中所形成的寡聚性聚碳酸酯連續地轉移至一個或多個下游反應器，於此反應器中

該寡聚性聚碳酸酯會轉換成高分子量聚碳酸酯。在該寡聚反應階段中，所產生的寡聚性聚碳酸酯典型地具有從約1000至約7500道耳吞的數均分子量。在一個或多個隨後的聚合階段中，該聚碳酸酯的數均分子量會增加至在約8000至約25000道耳吞之間。

在一個具體實施例中，該方法可以二階段製程來進行。在此具體實施例的第一階段中，將該共觸媒(例如氫氧化四甲基銨)引進該包含二羥基芳香族化合物與碳酸二芳酯的反應系統。第一階段在270°C或較低的溫度下進行，較佳為在約150°C至約250°C之間，更佳為在約150°C至約230°C之間。第一階段期間較佳為約2分鐘至約5小時，甚至更佳為約2分鐘至約3小時，壓力從大氣壓至100托耳。通常較佳的是，在寡聚反應及隨後的聚合反應階段期間，將氧從該反應混合物中排除。氧排除可使用熟知的技術而方便地獲得，例如，在排空之前及之後於系統中維持正的氮壓力。

在第一階段中，可將該磷酸的混合鹼金屬鹽與共觸媒一起加入。再者，可將該磷酸的混合鹼金屬鹽引進來自第一階段的產物，且進行進一步的縮聚作用。該磷酸的混合鹼金屬鹽之鹽可在第二階段中加入其全部量，或可在第二及隨後的階段中成批加入，所以總量可在先前提及的範圍中。

較佳的是，當該反應系統壓力減低(與第一階段比較)時，提高在該縮聚步驟中第二與任何隨後階段的反應溫度。典型地，在該聚合反應的晚期中，將該反應混合物在減低的壓下(約5毫米Hg或較少，較佳為1毫米Hg或較少)，而加

熱至在約 240°C 至 320°C 間之溫度範圍。

在本發明的一個具體實施例中，於酯基交換作用觸媒的存在下，在熔融聚合反應條件中，於分枝劑之存在下，讓至少一種二羥基芳香族化合物與至少一種碳酸二芳酯反應，以產生一分枝的聚碳酸酯產物。該分枝劑典型地可為三酚，諸如 1,1,1-三(4-羥基苯基)乙烷、THPE。其它合適於使用在根據本發明之方法的分枝劑包括三酸類，諸如偏苯三酸、9-羧基十八烷二酸及其相符合的苯基酯類。該分枝劑的使用量典型地與每莫耳的二羥基芳香族化合物約為 0.001 至約 0.03 莫耳之分枝劑相符合。

額外地，本發明之方法可於一封端劑存在下進行。因此，在熔融聚合反應條件下，反應至少一種封端劑、至少一種二羥基芳香族化合物、至少一種碳酸二芳酯與至少一種酯基交換作用觸媒(該酯基交換作用觸媒包含至少一種磷酸的混合鹼金屬鹽與至少一種共觸媒)，以提供一種包含來自於封端劑之末端基團的聚碳酸酯產物。該封端劑典型為一種單官能基的酚，諸如豆蔻醇、對-甲酚、對-三級丁基酚及對-枯基酚。例如，當使用對-三級丁基酚作為該封端劑產物時，根據本發明之方法所製備的聚碳酸酯包含對-三級丁基苯氧基末端。

在某些觀點中，本發明之方法在所使用之混合的鹼金屬磷酸鹽觸媒共觸媒組合之影響下，於發生聚合反應的速度上優於較早期的熔融聚合方法。因此，可在較短的時間週期內獲得較高分子量的聚碳酸酯產物。額外地，根據本發

明之方法所製備的聚碳酸酯產物典型地比使用習知的觸媒系統，在可比較的條件(反應時間、反應溫度、觸媒負載及其類似條件)下所製備之聚碳酸酯產物，擁有較低程度的弗萊斯產物。通常來說，想要的是最大可能程度地限制存在於聚碳酸酯產物中的弗萊斯產物之量，因為高弗萊斯程度會產生變色且提供作為未經控制的聚合物分枝之位置(此會影響聚碳酸酯產物的熔融流性質)。通常來說，存在於根據本發明之方法所製備的高分子量聚碳酸酯中之弗萊斯重組產物程度少於每百萬約1000份，較佳為少於每百萬500份。

經了解(特別是對存在於本發明中的熔融反應型式來說)，所使用的單體純度會強烈地影響該聚碳酸酯產物的性質。因此，時常想要的是，所使用之單體無(或僅包含非常限制的量)污染物，諸如金屬離子、鹵化物離子、酸性污染物及其它有機物種。此在諸如光學碟片(例如光碟)之應用中特別真實，因為存在於該聚碳酸酯中的污染物會影響碟片性能。存在於該單體中的金屬離子(例如鐵、鎳、鈷、鈉及鉀)濃度典型地應該少於約10 ppm，較佳為少於約1 ppm及仍然更佳為少於約每十億100份(ppb)。應該最小化存在於該聚碳酸酯中的鹵化物離子(例如氟化物、氯化物及溴化物離子)量，以抑制該聚碳酸酯產物吸收水和避免鹵化物離子在使用來製備該聚碳酸酯的設備上之腐蝕效應。某些應用(例如光學碟片)需要非常低程度的鹵化物離子污染物。較佳地，存在於所使用的每種單體中之鹵化物離子程度應該

少於約 1 ppm。應該最小化所存在之酸性雜質(例如有機磺酸類，其會存在於諸如 BPA 的雙酚類中)，因為在寡聚反應及隨後的聚合反應步驟中僅使用微小量的鹼觸媒。甚至少量的酸性雜質亦會在寡聚反應及聚合反應的速率上有大的影響，因為其會中和一實質部分所使用的鹼共觸媒。最近，聚碳酸酯在高溫(例如在鑄塑期間)下老化伴隨著損失分子量及變色的傾向，強烈地與存在於該聚碳酸酯中之污染物種有關。通常來說，使用諸如本發明之熔融反應方法所製備的聚碳酸酯產物之純化程度將緊密地反映出起始單體的純化程度。

由本發明之方法所製得的聚碳酸酯可選擇性地與任何習知的添加劑(包括(但是非為限制)染料類、UV 安定劑類、抗氧化劑類、熱安定劑類及脫模劑類)摻合，以使所鑄塑的物件容易形成及使用。特別來說，較佳的是形成一由本發明之方法所製造的聚碳酸酯與添加劑(其可在鑄塑製程期間提供作為製程輔助劑，且其可在鑄塑的物件上授予額外的穩定性)之摻合物。此摻合物可選擇性地包含從約 0.0001 至約 10 重量%之想要的添加劑，更佳為約 0.0001 至約 1.0 重量%之想要的添加劑。

可加入至本發明之聚碳酸酯的物質或添加劑包括(但是非為限制)耐熱的安定劑類、UV 吸收劑類、脫模劑類、抗靜電劑類、助滑劑類、防阻塞劑類、潤滑劑類、抗懸濁劑類、著色劑類、天然油類、合成油類、蠟類、有機充填劑類、無機充填劑類及其混合物。

先前提及之耐熱的安定劑實例包括(但是非為限制)酚安定劑類、有機硫醚安定劑類、有機亞磷酸鹽安定劑類、阻滯胺安定劑類、環氧基安定劑類及其混合物。該耐熱的安定劑可以固體或液體形式加入。

該UV吸收劑之實例包括(但是非為限制)水楊酸UV吸收劑類、二苯甲酮UV吸收劑類、苯并三唑UV吸收劑類、氰基丙烯酸酯UV吸收劑類及其混合物。

該脫模劑之實例包括(但是非為限制)天然及合成的烷烴石蠟類、聚乙烯蠟類、碳氟化合物類及其它烴脫模劑類；硬脂酸、羥基硬脂酸及其它較高的脂肪酸類、羥基脂肪酸類及其它脂肪酸脫模劑類；硬脂酸醯胺、亞乙基雙硬脂醯胺及其它脂肪酸醯胺類、亞烷基雙脂肪酸醯胺類及其它脂肪酸醯胺脫模劑類；硬脂醇、十六烷醇及其它脂肪族醇類、多羥醇類、聚乙二醇類、聚甘油類及其它含酒精的脫模劑類；硬脂酸丁酯、四硬脂酸季戊四醇酯及其它脂肪酸的較低醇酯類、脂肪酸的多羥基醇酯類、脂肪酸的聚乙二醇酯類及其它脂肪酸酯脫模劑類；矽酮油及其它矽酮脫模劑類；及先前提及的任何混合物。

該著色劑可為顏料或染料。在本發明中，可分別地使用或組合著使用無機著色劑及有機著色劑。

#### 實例

提出下列實例以提供熟知技藝之人士如何進行及評估於本文中所聲稱的方法一詳細說明，而不意欲限制本發明家所考慮之本發明的範圍。除非其它方面有指出，否則份為

以重量計，溫度為 $^{\circ}\text{C}$ 。

分子量以數均( $M_n$ )或重量平均( $M_w$ )分子量報導，且利用凝膠滲透層析法(GPC)相對於熟知分子量的聚碳酸酯標準物來測量。

弗萊斯含量則利用樹脂的KOH甲醇分解作用來測量，而以每百萬份(ppm)來報導。弗萊斯含量如下測量。首先，將0.50克的聚碳酸酯產物溶解在4.0毫升的THF(其包含對-三聯苯作為內部標準)中。其次，將3.0毫升18%在甲醇中的KOH加入至此溶液。將所得的混合物在室溫下攪拌二小時。其次，加入1.0毫升的醋酸並攪拌該混合物5分鐘。讓醋酸鉀副產物結晶超過1小時。過濾掉該固體，利用高性能液相層析法(HPLC)，使用對-三聯苯作為內部標準分析所產生過濾液。

包含磷酸的混合鹼金屬鹽類之觸媒溶液可藉由以二種鹼金屬氫氧化物溶液來滴定一磷酸溶液而製備。例如，使用CsOH水溶液(每升 $1 \times 10^{-1}$ 莫耳的CsOH)，以在0.85至0.95當量間之氫氧化鉯處理一磷酸溶液(每升 $1 \times 10^{-3}$ 莫耳的 $\text{H}_3\text{PO}_4$ )。然後，加入在0至約1當量間之氫氧化鈉或氫氧化鉀至所產生的溶液。NaOH或KOH以NaOH或KOH的水溶液加入，該溶液之濃度為每升約 $1 \times 10^{-1}$ 莫耳的NaOH或KOH。然後記錄該觸媒溶液的pH。該觸媒溶液包含 $\text{CsNaHPO}_4$ 或 $\text{CsKHPO}_4$ (磷酸的混合鹼金屬鹽)，且其將使用在熔融聚合反應中來形成聚碳酸酯。

此反應在配備有一固態鎳螺旋攪拌器之1升玻璃批次反

應器中進行。該玻璃反應器的內部表面已藉由將該反應器浸入一稀氫氯酸中過夜，以去離子水完全沖洗該反應器(18百萬歐姆)，且在70℃的乾燥烘箱中乾燥過夜而鈍化。在聚合反應期間，該反應器利用一具有PID控制器的流動沙浴加熱。在該反應器的外部靠近在反應器壁與沙浴間之界面處測量該反應器的溫度。該反應器配備有一蒸餾頭及收集容器。利用滲入真空泵的氮來控制該反應器的內部壓力，而該泵則透過冷捕集器連接至收集容器。以汞氣壓計測量較高的壓力(760毫米Hg至40毫米Hg)，以愛德華-皮拉尼(Edward pirani)計量器測量較低的壓力(40毫米Hg至1毫米Hg)。將該反應器充入0.6570莫耳的BPA及0.7096莫耳的碳酸二苯酯，且以氮清洗(藉由抽空反應器，然後引入氮氣)。重覆此氮清洗程序三次。在最後的氮交換後，在氮氣中將該反應器帶至約大氣壓，且將其浸入180℃的流動浴中。在5分鐘後，以250 rpm開始攪動。在額外的10分鐘後，該反應物完全熔融且該混合物為均相。相繼地加入該磷酸的混合鹼金屬鹽觸媒(每莫耳BPA為 $1.00 \times 10^{-6}$ 莫耳)與氫氧化四甲基銨共觸媒(TMAH，每莫耳BPA為 $2.4 \times 10^{-4}$ 莫耳)水溶液。所加入的磷酸混合鹼金屬鹽觸媒之溶液體積約為600微升。氫氧化四甲基銨共觸媒的溶液體積約為148微升。當觸媒之加入與共觸媒之加入完成時，開始計時，且以超過5分鐘的時期將溫度跳至240℃。當溫度到達240℃時，將反應器中的壓力減低至180毫米Hg。當壓力減低時，酚會開始蒸發。在25分鐘後，將該壓力再次減低至100毫米Hg，讓該

反應混合物維持在240°C及100毫米Hg下45分鐘。然後，以超過5分鐘的時期將溫度跳躍至260°C，將該壓力進一步減低至15毫米Hg。將該反應混合物維持在260°C及15毫米Hg下45分鐘。然後，以超過5分鐘的時期將溫度跳躍至270°C，且將該壓力降低至2毫米Hg。維持這些條件10分鐘。然後，以超過5分鐘將溫度跳躍至最後"完成溫度"，將該壓力減低至1.1毫米Hg。該完成溫度在約280°C至約310°C之間(參見下表)。在30分鐘後，將該反應器從沙浴中移出，且將該熔融的聚碳酸酯產物傾入液態氮中以中止反應。

除非其它方面有提到，否則每莫耳的BPA加入 $1.0 \times 10^{-6}$ 莫耳之磷酸混合鹼金屬鹽觸媒，且每莫耳BPA加入 $2.5 \times 10^{-4}$ 莫耳的TMAH。

#### 比較例 1-6

在比較例 1-6 中，該觸媒為磷酸銫溶液，其可使用0.1莫耳濃度的氫氧化銫(CsOH)溶液來滴定 $1 \times 10^{-3}$ 莫耳濃度的磷酸水溶液而製備。可變化觸媒溶液之pH及存在的銫離子當量數。如在通用的實驗說明中所描述般進行比較例 1-6 之聚合反應。可使用TMAH(每莫耳BPA為 $2.5 \times 10^{-4}$ 莫耳)作為共觸媒。表 1 中的資料闡明增加銫離子濃度對聚合反應速率(可由聚碳酸酯產物的分子量判斷)與聚碳酸酯產物中的弗萊斯程度之影響。

表 1 鉯離子濃度對聚合反應速率與弗萊斯選擇性(觸媒 =  $\text{CsOH} + \text{H}_3\text{PO}_4$ ，共觸媒 = TMAH)之影響

| 實例   | "Cs"的當量 | 觸媒溶液的<br>pH <sup>a</sup> | 完成溫度  | 產物M <sub>n</sub> | 弗萊斯程度<br>(ppm) |
|------|---------|--------------------------|-------|------------------|----------------|
| CE-1 | 0.855   | 3.20                     | 310°C | 2199             | 無觀察            |
| CE-2 | 0.900   | 3.42                     | 310°C | 8774             | 377            |
| CE-3 | 0.940   | 3.72                     | 310°C | 10045            | 536            |
| CE-4 | 0.975   | 4.40                     | 310°C | 10104            | 1167           |
| CE-5 | 0.990   | 5.03                     | 310°C | 11222            | 1152           |
| CE-6 | 01.145  | 6.30                     | 310°C | 11448            | 1682           |

<sup>a</sup>無共觸媒存在於這些觸媒溶液中。

#### 比較例 7-12

提供比較例 7-12 以闡明由氫氧化鈉(每莫耳 BPA 為  $1 \times 10^{-6}$  莫耳)與 TMAH 共觸媒(每莫耳 BPA 為  $2.5 \times 10^{-4}$  莫耳)一起組成之觸媒系統的行為，相對於比較例 1-6 及所存在的操作實例 1-32。使用氫氧化鈉取代本發明之混合鹼金屬鹽磷酸鹽觸媒，如在通用的實驗說明中所描述般進行聚合反應。最後的"完成溫度"則編列在表 2。

表 2 闡明由氫氧化鈉+TMAH催化之聚合反應的比較例

| 實例    | NaOH的當量 <sup>a</sup> | 完成溫度  | 產物M <sub>n</sub> | 弗萊斯程度(ppm) |
|-------|----------------------|-------|------------------|------------|
| CE-7  | 1.0                  | 280°C | 6784             | 288        |
| CE-8  | 0.4                  | 280°C | 5551             | 72         |
| CE-9  | 1.0                  | 295°C | 8500             | 622        |
| CE-10 | 0.1                  | 310°C | 2403             | 無觀察        |
| CE-11 | 0.2                  | 310°C | 4241             | ---*       |
| CE-12 | 1.0                  | 310°C | 9155             | 1195       |

<sup>a</sup>1.0當量的NaOH為每莫耳BPA有 $1 \times 10^{-6}$ 莫耳的NaOH。\*無測量到弗萊斯程度

如可由表1及2的比較資料看見，使用多於0.94當量的鉍(CE-3，觸媒溶液pH=3.72)，就弗萊斯選擇性而言並無提供超過氫氧化鈉的優點。使用從磷酸水溶液與0.94當量的氫氧化鉍或較少所製備之觸媒溶液(比較例1-3)，會產生較低量的弗萊斯產物，但是亦會降低整體聚合反應速率(此會產生較低分子量的聚碳酸酯產物)。高分子量的聚碳酸酯可使用從磷酸水溶液與多於0.94當量的氫氧化鉍所製備之觸媒溶液而獲得(比較例4-6)，但是當聚碳酸酯產物的分子量如此增加時，弗萊斯產物的程度也會增加。

#### 實例 1-32

使用磷酸的混合鈉-鉍鹽類之熔融聚合反應資料則提供在下列表3。實例1-15與比較例一起提供的資料可說明在從氫氧化鉍與磷酸所製備的觸媒系統("磷酸鉍"觸媒)中鈉離子的協同效應。

表 3 氫氧化鈉在 "磷酸鈉" 觸媒中的協同效應 (TMAH 存在於全部的實例中)

| 實例    | "Cs" 的當量 | 觸媒溶液的 pH <sup>a</sup> | 加入的 NaOH 當量      | 觸媒溶液 + NaOH 的 pH | 完成溫度  | 產物 Mn | 弗萊斯程度 (ppm)       |
|-------|----------|-----------------------|------------------|------------------|-------|-------|-------------------|
| CE-13 | 0.900    | 3.42                  | ---              | ---              | 280°C | 1638  | n.d. <sup>c</sup> |
| 1     | 0.900    | 3.42                  | 0.2              | 5.79             | 280°C | 6066  | 42                |
| 2     | 0.900    | 3.42                  | 0.4              | 6.13             | 280°C | 6493  | 50                |
| 3     | 0.900    | 3.42                  | 0.6              | 6.63             | 280°C | 7088  | 88                |
| CE-7  | 0        | ---                   | 1.0 <sup>b</sup> | ---              | 280°C | 6784  | 288               |
| CE-14 | 0.900    | 3.42                  | 0                | ---              | 295°C | 5854  | 31                |
| 4     | 0.900    | 3.42                  | 0.2              | 5.79             | 295°C | 8145  | 238               |
| 5     | 0.900    | 3.42                  | 0.4              | 6.13             | 295°C | 8246  | 315               |
| 6     | 0.900    | 3.42                  | 0.6              | 6.63             | 295°C | 8773  | 250               |
| CE-9  | 0        | ---                   | 1.0 <sup>b</sup> | ---              | 295°C | 8500  | 622               |
| CE-2  | 0.900    | 3.42                  | 0                | ---              | 310°C | 8774  | 377               |
| 7     | 0.900    | 3.42                  | 0.2              | 5.79             | 310°C | 9369  | 467               |
| 8     | 0.900    | 3.42                  | 0.4              | 6.13             | 310°C | 8992  | 608               |
| 9     | 0.900    | 3.42                  | 0.6              | 6.63             | 310°C | 9808  | 796               |
| CE-12 | 0        | ---                   | 1.0 <sup>b</sup> | ---              | 310°C | 9155  | 1195              |
| CE-15 | 0.940    | 3.72                  | 0                | ---              | 280°C | 3478  | <20               |
| 10    | 0.940    | 3.72                  | 0.1              | 5.42             | 280°C | 4466  | <20               |
| 11    | 0.940    | 3.72                  | 0.2              | 6.00             | 280°C | 5806  | <20               |
| 12    | 0.940    | 3.72                  | 0.3              | 6.30             | 280°C | 6802  | 42                |
| CE-16 | 0.940    | 3.72                  | 0                | ---              | 295°C | 6957  | 45                |
| 13    | 0.940    | 3.72                  | 0.1              | 5.42             | 295°C | 8307  | 222               |
| 14    | 0.940    | 3.72                  | 0.2              | 6.00             | 295°C | 8759  | 380               |
| CE-3  | 0.940    | 3.72                  | 0                | ---              | 310°C | 10045 | 536               |
| 15    | 0.940    | 3.72                  | 0.1              |                  | 310°C | 10171 | 444               |

<sup>a</sup> TMAH 無存在於這些觸媒溶液中；<sup>b</sup> 1.0 當量的 NaOH 為每莫耳 BPA 有  $1 \times 10^{-6}$  莫耳的 NaOH；<sup>c</sup> "n.d." = 無偵測到

使用磷酸的混合鈉-鉀鹽類之熔融聚合反應資料則提供在下列表4中。實例16-32與比較例一起所提供的資料可闡明在從氫氧化鉀與磷酸所製備的觸媒系統("磷酸鉀"觸媒)中鈉離子的協同效應。

表4氫氧化鈉在"磷酸鉀"觸媒中的協同效應(TMAH存在於全部的實例中)

| 實例    | "K"的當量 | 觸媒溶液的pH <sup>a</sup> | 加入的NaOH當量 <sup>b</sup> | 觸媒溶液+NaOH之pH | 完成溫度  | 產物Mn | 弗萊斯程度(ppm) <sup>c</sup> |
|-------|--------|----------------------|------------------------|--------------|-------|------|-------------------------|
| 16    |        | 3.7                  | 0.6                    |              | 295°C | 7490 | 102                     |
| 17    |        | 3.7                  | 0.6                    |              | 310°C | 9556 | 407                     |
| CE-17 | 1.0    | 4.8                  | 0                      | ---          | 280°C | 1550 | n.d. <sup>c</sup>       |
| 18    | 1.0    | 4.8                  | 0.4                    | 6.5          | 280°C | 4459 | 41                      |
| 19    | 1.0    | 4.8                  | 0.6                    | 6.83         | 280°C | 5542 | 25                      |
| 20    | 1.0    | 4.8                  | 0.8                    | 7.38         | 280°C | 6430 | 62                      |
| 21    | 1.0    | 4.8                  | 1.0 <sup>b</sup>       |              | 280°C | 6870 | 80                      |
| 22    | 1.0    | 4.8                  | 0.6                    | 6.83         | 295°C | 6909 | 97                      |
| 23    | 1.0    | 4.8                  | 0.8                    | 7.38         | 295°C | 7893 | 141                     |
| 24    | 1.0    | 4.8                  | 1.0 <sup>b</sup>       |              | 295°C | 8168 | 203                     |
| CE-18 | 1.0    | 4.8                  | 0                      | ---          | 310°C | 6279 | 109                     |
| 24    | 1.0    | 4.8                  | 0.6                    | 6.83         | 310°C | 8874 | 242                     |
| 25    | 1.0    | 4.8                  | 0.8                    | 7.38         | 310°C | 9070 | 364                     |
| CE-19 |        | 5.2                  | 0                      | ---          | 280°C | 1699 | n.d. <sup>c</sup>       |
| 26    |        | 5.2                  | 0.6                    |              | 280°C | 7039 | 56                      |
| 27    |        | 5.2                  | 0.6                    |              | 295°C | 8173 | 215                     |
| 28    |        | 5.2                  | 0.6                    |              | 310°C | 9473 | 414                     |

| 實例    | "K"的當量 | 觸媒溶液的pH <sup>a</sup> | 加入的NaOH當量 <sup>b</sup> | 觸媒溶液+NaOH之pH | 完成溫度  | 產物Mn | 弗萊斯程度(ppm) <sup>c</sup> |
|-------|--------|----------------------|------------------------|--------------|-------|------|-------------------------|
| 29    |        | 6.0                  | 0.4                    |              | 280°C | 6189 | 69                      |
| CE-20 |        | 6.5                  | 0                      | ---          | 280°C | 2216 | n.d. <sup>c</sup>       |
| 30    |        | 6.5                  | 0.4                    |              | 280°C | 6507 | 93                      |
| 31    |        | 6.5                  | 0.4                    |              | 295°C | 8047 | 292                     |
| 32    |        | 6.5                  | 0.4                    |              | 310°C | 9762 | 457                     |
| CE-7  | 0      | ---                  | 1.0                    | ---          | 280°C | 6784 | 288                     |
| CE-9  | 0      | ---                  | 1.0                    | ---          | 295°C | 8500 | 622                     |
| CE-12 | 0      | ---                  | 1.0                    | ---          | 310°C | 9155 | 1195                    |

<sup>a</sup>TMAH無存在於這些觸媒溶液中；<sup>b</sup>1.0當量的NaOH為每莫耳BPA有 $1 \times 10^{-6}$ 莫耳的NaOH；<sup>c</sup>"n.d."=無偵測到

在表3及4中的資料闡明，當熔融聚合反應時，該磷酸的混合鹼金屬鹽類之效率與反應溫度和所使用的鹼金屬相依。比較例17闡明由1當量的氫氧化鉀處理之磷酸水溶液所製備的觸媒( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )之行為。因此，在 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (pH=4.8)鹽形成的化學計量等當量點處，此觸媒對作為熔融聚合反應觸媒來說並無效果，甚至是於共觸媒(TMAH)的存在下。類似地， $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 對作為熔融聚合反應觸媒來說並無效果，儘管於氫氧化四甲基銨(TMAH)或氫氧化四丁基磷共觸媒的存在下，甚至當使用如310°C一般高的最後完成溫度時。在該些簡單的單鹼金屬磷酸鹽類( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 及 $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ )中，僅有單鉀鹽相對於氫氧化鈉可有效作為聚合反應觸媒(參見表1的比較例3-6，相對於表2的比較例12)。

在研究實驗範圍中，已發現雖然磷酸的二鈉鹽在於此描述之熔融反應條件下作為聚合反應觸媒並無效果，二鉀鹽( $K_2PO_4$ )則可提供優良的聚合反應速率。如闡明在表3及4的實例中，當(除了合適地調整氫氧化鈉或氫氧化鉀與磷酸之比率外)將在約0.1當量至約1.0當量間之氫氧化鈉加入至該觸媒溶液時，可獲得高反應速率及低弗萊斯程度。氫氧化鈉的當量可參照磷酸。1當量的氫氧化鈉與每1莫耳磷酸1莫耳的氫氧化鈉相符合。在本文顯現的實驗中，氫氧化鈉或氫氧化鉀與磷酸之比率可由從磷酸水溶液與氫氧化鈉或氫氧化鉀所製備之混合物的起始pH(參見表3及4標題為"觸媒溶液的pH"列)反映出來。當使用少於1當量的氫氧化鈉來製備起始的觸媒溶液(磷酸鈉溶液)時，使用鈉鹽最理想。將在0.1至約0.6當量間之NaOH加入至該起始的觸媒溶液，以提供該包含鈉及鈉離子二者的混合鹼金屬磷酸鹽觸媒。使用該混合的鹼金屬磷酸鹽觸媒可提供高分子量而包含減低程度的弗萊斯產物之聚碳酸酯產物(例如表3之比較實例15與比較例3及12)，且准許最大化聚合反應速率同時保持所形成的弗萊斯產物最小。

鉀鹽類(表4)似乎比特徵列在表3的鈉鹽類固有地具有較少的觸媒活性，當其加入稍微較大量的氫氧化鈉而使用來產生一混合的鹼金屬磷酸鹽觸媒(其比表3具有約相同活性之相符合的觸媒具有稍微較豐富的鈉離子)時，可注意到一有用的協同效應。最後，應注意的是所包含的聚碳酸酯產物分子量和弗萊斯產物程度會反映在聚合反應中所使用的

"完成溫度"(即，最後的聚合反應溫度)上。

#### 酯基交換作用的動力學模型系統

在反應系統模型中製得一系列的動力學測量，以探測該混合的鹼金屬磷酸鹽觸媒固有的催化活性。在這些反應模型中無使用共觸媒。評估在本發明中所使用的一些觸媒系統之速率常數及活化能。以稀的HCl水溶液清洗在此動力學研究中所使用的全部玻璃器皿，以去離子水沖洗，然後浸泡在去離子水中12小時，接著乾燥。從熱的己烷類中再結晶對-三級辛基酚("OP")(1克：10毫升)至少三次。從最小量的沸騰乙醇中再結晶碳酸雙(對-枯基苯基)酯("PCPC")。藉由將2：1莫耳濃度的"OP"與"PCPC"之混合物加熱至240℃ 5分鐘、220℃ 10分鐘或200℃ 15分鐘，以檢驗該辛基酚的純度；然後利用HPLC分析該反應混合物。若該起始材料與該酯基相互交換產物(碳酸(對-枯基苯基 4-三級辛基苯基)酯及碳酸雙(4-三級辛基苯基)酯)的轉換少於1%時，則該辛基酚的純度視為足夠。

在液化的酚(9：1(以體積計)之酚：H<sub>2</sub>O混合物)中製備觸媒樣品。以CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>+0.6當量的NaOH(240℃)如下進行動力學測量。將對-三級辛基酚(1.86克，9.0毫莫耳)與碳酸雙(對-枯基苯基)酯(PCPC)的樣品載入單頸圓底燒瓶。然後，以氮清洗該反應容器，且將其浸入已預先平衡的240℃矽油浴中5分鐘。然後，利用移液管採取"零時間"的液份，接著利用注射器加入觸媒溶液(45微升2毫莫耳濃度的溶液，20 ppm相對於PCPC)。週期性地採樣超過40分鐘的反應時期，

且利用 HPLC 分析。資料顯示出本發明之混合的鹼金屬磷酸鹽觸媒，相對於單獨包含磷酸鈯的觸媒，具有較高的速率常數。

表 5 包含鈯及鈉的混合鹼金屬磷酸鹽觸媒之反應動力學模型

| 觸媒             | 溫度 $^{\circ}\text{C}$ | 觸媒負載 (ppm) | 速率常數 <sup>a</sup> $k_1$ | Ea (千卡/莫耳) | A([升/莫耳] <sup>2</sup> /分鐘) | 預測的 <sup>a</sup> $k^{300}$ |
|----------------|-----------------------|------------|-------------------------|------------|----------------------------|----------------------------|
| A <sup>b</sup> | 240                   | 20         | 2918                    | 25.58      | $2.27 \times 10^{14}$      | 40168                      |
| A              | 220                   | 20         | 1049                    |            |                            |                            |
| A              | 200                   | 20         | 350                     |            |                            |                            |
| B <sup>c</sup> | 240                   | 20         | 1095                    | 18.37      | $1.01 \times 10^{11}$      | 10044                      |
| B              | 220                   | 20         | 649                     |            |                            |                            |
| B              | 200                   | 20         | 352                     |            |                            |                            |
| C <sup>d</sup> | 240                   | 20         | 1210                    | 21.52      | $1.76 \times 10^{12}$      | 10928                      |
| C              | 220                   | 20         | 499                     |            |                            |                            |
| C              | 200                   | 20         | 203                     |            |                            |                            |
| D <sup>e</sup> | 240                   | 20         | 349                     | 12.30      | $6.1 \times 10^7$          | 1248                       |
| D              | 220                   | 20         | 220                     |            |                            |                            |
| D              | 200                   | 20         | 126                     |            |                            |                            |

<sup>a</sup>每 ppm 單位觸媒的速率常數 (升<sup>2</sup>/[莫耳<sup>2</sup>.分鐘])；<sup>b</sup>觸媒 A = CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + 0.6 當量的 NaOH；<sup>c</sup>觸媒 B = CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + 0.4 當量的 NaOH；<sup>d</sup>觸媒 C = CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + 0.2 當量的 NaOH；<sup>e</sup>觸媒 D = CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 沒有加入氫氧化鈉

下列表 6 提供包含鉀及鈉的混合鹼金屬磷酸鹽觸媒之類似的動力學資料。如表 5，此資料說明該混合的鹼金屬磷酸鹽，相對於包含單一鹼金屬離子的磷酸鹽，固有地具有較大的催化活性。

表 6 包含鉀及鈉的混合鹼金屬磷酸鹽觸媒之反應動力學模型

| 觸媒             | 溫度°C | 觸媒負載 (ppm) | 速率常數 <sup>a</sup> k <sub>1</sub> | Ea (千卡/莫耳) | A([升/莫耳] <sup>2</sup> /分鐘) | 預測的 <sup>a</sup> k <sup>300</sup> |
|----------------|------|------------|----------------------------------|------------|----------------------------|-----------------------------------|
| E <sup>b</sup> | 240  | 56         | 5973                             | 1946       | $1.12 \times 10^{12}$      | 42634                             |
| E              | 220  | 56         | 2606                             |            |                            |                                   |
| E              | 200  | 56         | 1118                             |            |                            |                                   |
| F <sup>c</sup> | 240  | 56         | 40                               |            |                            |                                   |

<sup>a</sup> 每 ppm 單位觸媒的速率常數 (升<sup>2</sup>[莫耳<sup>2</sup>.分鐘])；<sup>b</sup> 觸媒 E=KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>+0.8 當量的 NaOH；<sup>c</sup> 觸媒 F=KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 沒有加入氫氧化鈉

本發明已特別詳細地參考至其較佳的具體實施例來說明，但是將由熟知此技藝之人士了解的是可在本發明之精神及範圍內進行變化及改質。

### 伍、中文發明摘要：

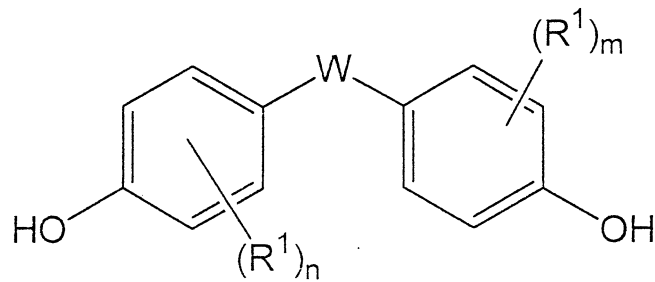
與共觸媒(諸如氫氧化四甲基銨(TMAH))組合之磷酸的混合鹼金屬鹽類為優良的酯基交換作用觸媒，其可用於自雙酚A與碳酸二苯酯製備聚碳酸酯。該些混合的鹼金屬磷酸鹽可由動力學測量(其可在由對-三級辛基酚與碳酸雙(對-枯基苯基)酯所組成之模型系統中製得)顯示出較包含單一鹼金屬離子的磷酸鹽類更固有地為強效性觸媒。除了提供較高的聚合反應速率外，相對於由習知的觸媒系統(諸如氫氧化鈉與TMAH共觸媒一起)所催化之聚合反應，此新型的觸媒顯示出可提供包含減低程度的弗萊斯(Fries)重組產物之聚碳酸酯類。

### 陸、英文發明摘要：

Mixed alkali metal salts of phosphoric acid in combination with a co-catalyst such as tetramethylammonium hydroxide (TMAH) are excellent transesterification catalysts for use in the preparation of polycarbonate from bisphenol A and diphenyl carbonate. The mixed alkali metal phosphate salts were shown by kinetic measurements made on a model system composed of p-tert-octylphenol and bis(p-cumylphenyl) carbonate to be inherently more potent catalysts than salts of phosphoric acid comprising a single alkali metal ion. In addition to providing higher rates of polymerization, the new catalysts were shown to provide polycarbonates containing reduced levels of Fries rearrangement product relative to polymerization reactions catalyzed by conventional catalyst systems such as sodium hydroxide together with TMAH co-catalyst.

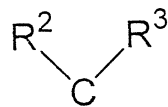
## 拾、申請專利範圍：

1. 一種製造聚碳酸酯之方法，該方法包括於酯基交換作用觸媒的存在下，在熔融聚合反應條件中，讓至少一種二羥基芳香族化合物與至少一種碳酸二芳酯反應，該酯基交換作用觸媒包含至少一種磷酸的混合鹼金屬鹽及至少一種共觸媒，該共觸媒包含四級銨鹽、四級鎘鹽或其混合物。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該混合的鹼金屬鹽包含至少二種選自於由銨、鈉及鉀鹼金屬離子所組成之群的鹼金屬離子。
3. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該鹽其每磷酸當量包含在約0.85至約1.0當量間的銨與在約0.1至約0.6當量間的鈉。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該混合的鹼金屬鹽包含鉀及鈉離子。
5. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該鹽其每磷酸當量包含在約0.85至約1當量間的鉀及在約0.1至約1.0當量間的鈉。
6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該磷酸的混合鹼金屬鹽之使用量與每莫耳的二羥基芳香族化合物為在 $1 \times 10^{-8}$ 至 $1 \times 10^{-3}$ 莫耳間的磷酸混合鹼金屬鹽相符合。
7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該二羥基芳香族化合物為具有結構I的雙酚：



I

其中  $R^1$  在每個事件中各自獨立地為鹵素原子、硝基、氰基、 $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_4$ - $C_{20}$  環烷基或  $C_6$ - $C_{20}$  芳基； $n$  及  $m$  各自獨立地為整數 0-4；及  $W$  為鍵結、氧原子、硫原子、 $SO_2$  基團、 $C_1$ - $C_{20}$  脂肪族基團、 $C_6$ - $C_{20}$  芳香族基團、 $C_6$ - $C_{20}$  環脂族基團或下列基團

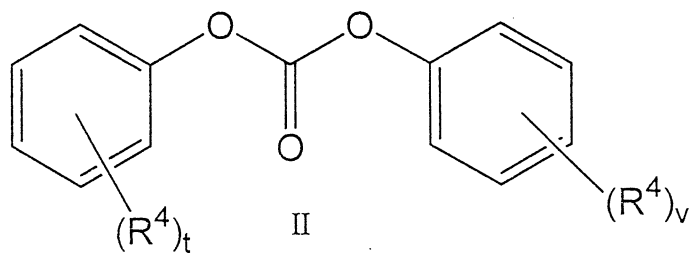


其中  $R^2$  及  $R^3$  各自獨立地為氫原子、 $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_4$ - $C_{20}$  環烷基或  $C_6$ - $C_{20}$  芳基；或  $R^2$  與  $R^3$  一起形成  $C_4$ - $C_{20}$  環脂族環，且其可選擇性地由一或多個  $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_6$ - $C_{20}$  芳基、 $C_5$ - $C_{21}$  芳烷基、 $C_5$ - $C_{20}$  環烷基或其組合取代。

8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該雙酚選自於由下列所組成之群：雙酚 A；2,2-雙(4-羥基-3-甲基苯基)丙烷；2,2-雙(3-氯-4-羥基苯基)丙烷；2,2-雙(3-溴-4-羥基苯基)丙烷；2,2-雙(4-羥基-3-異丙基苯基)丙烷；1,1-雙(4-羥基苯基)環己烷；1,1-雙(4-羥基-3-甲基苯基)環己烷；及 1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷。

9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該碳酸二芳酯具有

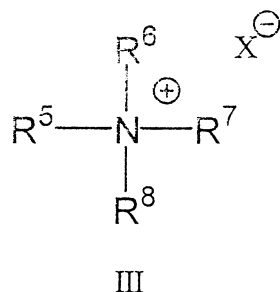
## 結構 II



其中  $R^4$  在每個事件中各自獨立地為鹵素原子、硝基、氰基、 $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_1$ - $C_{20}$  烷氧基羰基、 $C_4$ - $C_{20}$  環烷基或  $C_6$ - $C_{20}$  芳基；及  $t$  及  $v$  各自獨立地為整數 0-5。

10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該碳酸二芳酯可選自於由下列所組成之群：碳酸二苯酯、碳酸雙(4-甲基苯基)酯、碳酸雙(4-氯苯基)酯、碳酸雙(4-氟苯基)酯、碳酸雙(2-氯苯基)酯、碳酸雙(2,4-二氟苯基)酯、碳酸雙(4-硝基苯基)酯、碳酸雙(2-硝基苯基)酯及碳酸雙(甲基水楊基)酯。

11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該四級銨化合物具有結構 III



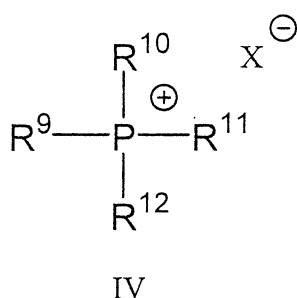
其中  $R^5$ - $R^8$  各自獨立地為  $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_4$ - $C_{20}$  環烷基或  $C_4$ - $C_{20}$  芳基；及  $X^-$  為有機或無機陰離子。

12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該陰離子可選自於

由氫氧化物、鹵化物、羧酸鹽、苯酚鹽、磺酸鹽、硫酸鹽、碳酸鹽及碳酸氫鹽所組成之群。

13. 如申請專利範圍第11項之方法，其中該四級銨化合物為氫氧化四甲基銨。

14. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該磷離子化合物具有結構IV



其中  $\text{R}^9$ - $\text{R}^{12}$  各自獨立地為  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  烷基、 $\text{C}_4$ - $\text{C}_{20}$  環烷基或  $\text{C}_4$ - $\text{C}_{20}$  芳基；及  $\text{X}^-$  為有機或無機陰離子。

15. 如申請專利範圍第14項之方法，其中該陰離子可選自於由氫氧化物、鹵化物、羧酸鹽、苯酚鹽、磺酸鹽、硫酸鹽、碳酸鹽及碳酸氫鹽所組成之群。

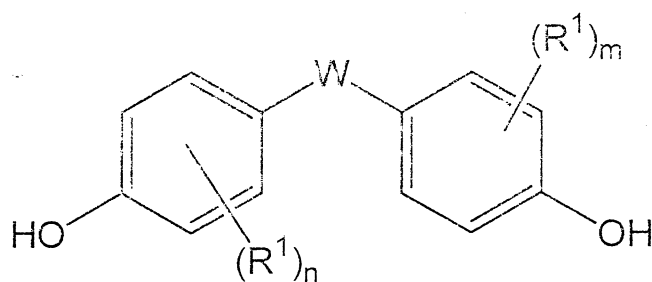
16. 如申請專利範圍第14項之方法，其中該四級磷離子化合物為氫氧化四丁基磷。

17. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該反應於酯基交換作用觸媒的存在下，在熔融聚合反應條件中，於一或多種分枝劑的存在下，由至少一種二羥基芳香族化合物與至少一種碳酸二芳酯來進行。

18. 如申請專利範圍第17項之方法，其中該分枝劑為1,1,1-三(4-羥基苯基)乙烷。

19. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該反應於酯基交換作用觸媒的存在下，在熔融聚合反應條件中，於至少一種封端劑的存在下，由至少一種二羥基芳香族化合物與至少一種碳酸二芳酯來進行。
20. 如申請專利範圍第19項之方法，其中該封端劑為羥基芳香族化合物。
21. 如申請專利範圍第20項之方法，其中該羥基芳香族化合物可選自於由酚、對-三級丁基酚、對-枯基酚及豆蔻醇所組成之群。
22. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該聚碳酸酯產物包含每百萬少於約1000份的弗萊斯產物。
23. 如申請專利範圍第1項之方法，其為連續製程。
24. 如申請專利範圍第1項之方法，其為批次製程。
25. 一種製造聚碳酸酯之方法，該方法包括在熔融聚合反應條件中，於酯基交換作用觸媒之存在下，讓至少一種二羥基芳香族化合物與至少一種碳酸二芳酯接觸，該酯基交換作用觸媒包含至少一種磷酸的混合鹼金屬鹽及至少一種共觸媒，該共觸媒包含四級銨鹽、四級磷鹽或其混合物，該接觸以至少二個階段進行。
26. 如申請專利範圍第25項之方法，其中該二階段由寡聚反應階段(其可提供一數均分子量從約1000至約7500道耳吞的寡聚性聚碳酸酯)及隨後至少一個聚合反應階段(其中該寡聚性聚碳酸酯會轉換成具有數均分子量從約8000至約25000道耳吞的高分子量聚碳酸酯)所組成。

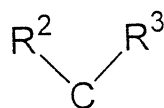
27. 如申請專利範圍第26項之方法，其中該混合的鹼金屬鹽包含至少二種選自於由銫、鈉及鉀鹼金屬離子所組成之群的鹼金屬離子。
28. 如申請專利範圍第27項之方法，其中該鹽其每磷酸當量包含在約0.85至約1.0當量間的銫及在約0.1至約0.6當量間的鈉。
29. 如申請專利範圍第28項之方法，其中該混合的鹼金屬鹽之使用量與每莫耳的二羥基芳香族化合物為在 $1 \times 10^{-8}$ 至 $1 \times 10^{-3}$ 莫耳間的混合鹼金屬鹽觸媒相符合。
30. 如申請專利範圍第26項之方法，其中該碳酸二苯酯的使用量與每莫耳之二羥基芳香族化合物為在約0.95莫耳至約1.1莫耳間之碳酸二芳酯相符合。
31. 如申請專利範圍第26項之方法，其中該二羥基芳香族化合物為具有結構I的雙酚



I

其中 $R^1$ 在每個事件中各自獨立地為鹵素原子、硝基、氰基、 $C_1$ - $C_{20}$ 烷基、 $C_4$ - $C_{20}$ 環烷基或 $C_6$ - $C_{20}$ 芳基； $n$ 及 $m$ 各自獨立地為整數0-4；及 $W$ 為鍵結、氧原子、硫原子、 $SO_2$ 基團、 $C_1$ - $C_{20}$ 脂肪族基團、 $C_6$ - $C_{20}$ 芳香族基團、 $C_6$ - $C_{20}$

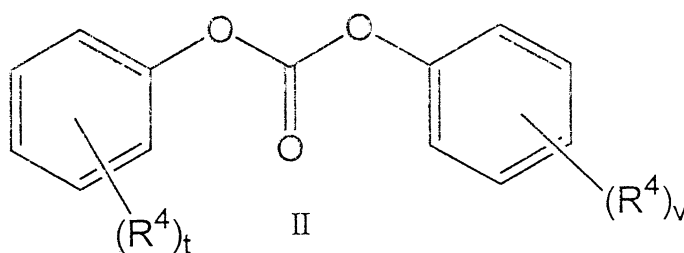
環脂族基團或下列基團



其中  $R^2$  及  $R^3$  各自獨立地為氫原子、 $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_4$ - $C_{20}$  環烷基或  $C_4$ - $C_{20}$  芳基；或  $R^2$  及  $R^3$  可一起形成  $C_4$ - $C_{20}$  環脂族環，且其可選擇性地由一或多個  $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_6$ - $C_{20}$  芳基、 $C_5$ - $C_{21}$  芳烷基、 $C_5$ - $C_{20}$  環烷基或其組合取代。

32. 如申請專利範圍第31項之方法，其中該雙酚可選自於由下列所組成之群：雙酚A；2,2-雙(4-羥基-3-甲基苯基)丙烷；2,2-雙(3-氯-4-羥基苯基)丙烷；2,2-雙(3-溴-4-羥基苯基)丙烷；2,2-雙(4-羥基-3-異丙基苯基)丙烷；1,1-雙(4-羥基苯基)環己烷；1,1-雙(4-羥基-3-甲基苯基)環己烷；及1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷。

33. 如申請專利範圍第26項之方法，其中該碳酸二芳酯具有結構II



其中  $R^4$  在每個事件中各自獨立地為鹵素原子、硝基、氰基、 $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_1$ - $C_{20}$  烷氧基羰基、 $C_4$ - $C_{20}$  環烷基或  $C_6$ - $C_{20}$  芳基；及  $t$  及  $v$  各自獨立地為整數 0-5。

34. 如申請專利範圍第33項之方法，其中該碳酸二芳酯可選

自於由下列所組成之群：碳酸二苯酯、碳酸雙(4-甲基苯基)酯、碳酸雙(4-氯苯基)酯、碳酸雙(4-氟苯基)酯、碳酸雙(2-氯苯基)酯、碳酸雙(2,4-二氟苯基)酯、碳酸雙(4-硝基苯基)酯、碳酸雙(2-硝基苯基)酯及碳酸雙(甲基水楊基)酯。

35. 如申請專利範圍第26項之方法，其中該聚碳酸酯產物包含每百萬少於約1000份的弗萊斯產物。

36. 如申請專利範圍第26項之方法，其中該碳酸二芳酯為碳酸二苯酯，且該二羥基芳香族化合物為雙酚A。

37. 一種製造聚碳酸酯之方法，該方法包括於酯基交換作用觸媒之存在下，在約180°C至約310°C的溫度範圍間及在約760至約1托耳的壓力範圍間，讓碳酸二苯酯與雙酚A接觸以獲得雙酚A聚碳酸酯產物，該酯基交換作用觸媒包含至少一種磷酸的混合鹼金屬鹽及至少一種共觸媒，該共觸媒包含四級銨鹽、四級磷鹽或其混合物。

38. 如申請專利範圍第37項之方法，其中該混合的鹼金屬鹽包含至少二種選自於由銨、鈉及鉀鹼金屬離子所組成之群的鹼金屬離子。

39. 如申請專利範圍第38項之方法，其中該鹽其每磷酸當量包含在約0.85至約1.0當量間的銨及在約0.1至約0.6當量間的鈉。

40. 如申請專利範圍第37項之方法，其中該混合的鹼金屬鹽包含鉀及鈉離子。

41. 如申請專利範圍第40項之方法，其中該鹽其每磷酸當量

包含在約 0.85 至約 1 當量間的鉀及在約 0.1 至約 1.0 當量間的鈉。

42. 如申請專利範圍第 37 項之方法，其中該混合的鹼金屬鹽之使用量與每莫耳的雙酚 A 為在  $1 \times 10^{-8}$  至  $1.0 \times 10^{-3}$  莫耳間的混合鹼金屬鹽觸媒相符合。

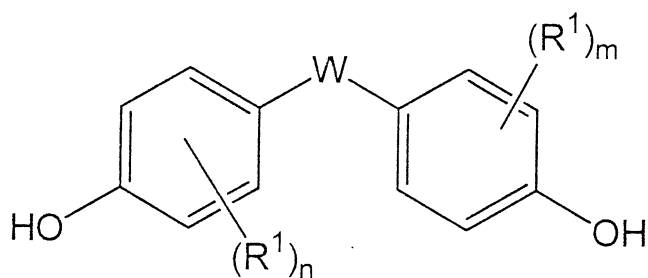
43. 如申請專利範圍第 31 項之方法，其中該接觸在第一與第二階段中進行，該第一階段為寡聚反應階段，其可獲得一具有數均分子量從約 1000 至約 7500 道耳吞的寡聚性聚碳酸酯；該第二階段包括將在該第一階段中所形成之寡聚性聚碳酸酯轉換成具有數均分子量從約 8000 至約 25000 道耳吞的高分子量聚碳酸酯。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 ( ) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



I