

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： 93137265

※ 申請日期： 93.12.3

※IPC 分類： C08G 64/30,

B01J 19/00

一、發明名稱：(中文/英文)

製造含低量揮發性化合物之聚碳酸酯類之轉酯化方法

TRANSESTERIFICATION PROCESS FOR THE PRODUCTION OF
POLYCARBONATES HAVING A LOW CONTENT OF VOLATILE
COMPOUNDS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

拜耳材料科學股份有限公司

BAYER MATERIALSCIENCE AG

代表人：(中文/英文)

1. 潘尼爾博士/Dr. PERCHENEK, NILS

2. 柯麥克博士/Dr. KLIMIUK-JAPADITA, MEIKE

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國利佛可生城 51368 號

51368 Leverkusen, Germany

國 籍：(中文/英文)

德國/Germany

三、發明人：(共 7 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 賀佑武/HUCKS, UWE

2. 馬蘭妮/MOETHRATH, MELANIE

3. 何有萬/HEUER, HELMUT-WERNER

4. 郭政思/KOENIG, THOMAS

5. 辛奕安/SIMON, LYDIA

6. 朱孟科/BUTS, MARC

7. 范仲恩/VANDEN EYNDE, JOHAN

國 籍：(中文/英文)

1-5 為德國/Germany

6,7 為比利時/Belgium

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

德國；西元 2003 年 12 月 6 日；10357161.2

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

5. 辛奕安/SIMON, LYDIA

6. 朱孟科/BUTS, MARC

7. 范仲恩/VANDEN EYNDE, JOHAN

國 籍：(中文/英文)

1-5 為德國/Germany

6,7 為比利時/Belgium

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

德國；西元 2003 年 12 月 6 日；10357161.2

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種製造聚碳酸酯之方法，特別是轉酯化法。

【先前技術】

於本發明之意義中，殘餘單體被明瞭為：真實的單體，亦即：二羥基芳基化合物與碳酸二芳基酯，與所有類型之揮發性組份，例如：低分子量反應產物、單羥基芳基化合物、與於轉酯化法中生成之分解與分裂產物、連同由前述原料引入之所有次級化合物。與殘餘單體相關之低分子量反應產物，應明瞭其聚縮度至多為 3，若這些分子上之端基團被考慮並加在一起，其結果正規地為一種單羥基芳基化合物、或一種二羥基芳基化合物、或一種碳酸二芳基酯。

聚碳酸酯之製造方法可自文獻得知，並敘述於許多申請書中：

聚碳酸酯可藉熔融轉酯化法製得，經由熔融轉酯化法製造芳族寡聚碳酸酯或聚碳酸酯可自文獻得知，例如敘述於：聚合物科學百科全書，第 10 冊(1969 年)、聚碳酸酯之化學與物性，聚合物回顧，H. Schnell 著，第 9 冊，John Wiley and Sons 公司出版(1964 年)、與 DE-C 1031512、US-B 3022272、US-B 5340905、與 US-B 5399659。

由界面聚縮法製得之聚碳酸酯通常具有低殘餘單體含量。

相較之下，轉酯化法總是導致產物，其具有單羥基芳基化合物、二羥基芳基化合物、與碳酸二芳基酯之殘餘單體含量。

這些殘餘單體含量對於某些應用令人困擾與不欲，例如：於食物或藥品之領域，與於光學數據載體之製造。

於轉酯化法之製造中，一旦獲得所欲之分子量，則必須使用一些方法以降低殘餘單體含量。

以轉酯化法製造聚碳酸酯時，通常使用具有鹼性效用之催化劑。生產線之設計為：其需能使用各種的催化劑或不同催化劑之組合，於變化的數量。鎘化合物，鎘化合物於後被明瞭為銨與磷化合物群組中之成員，與具有鹼性效用之鹼或鹼土化合物之組合被敘述於文獻中(DE 4312390 A1, EP 719816 B1, US 6228973 B1 引述於此作為實例)。當許多具有催化效用之鎘化合物於反應過程中多少遭到破壞，具有鹼性效用之鹼或鹼土化合物甚至在反應後仍維持於其活性形態。為了獲得具有低殘餘單體含量之聚碳酸酯，十分重要的是停止反應，或在反應過後與後續的殘餘單體分離前將催化劑中和，特別是鹼或鹼土化合物。關於此點，相對於所使用之催化劑，特別是相對於鹼或鹼土催化劑，一般使用顯著過量

之抑制劑當量。

因此 WO-A 00/77073 敘述一種用於聚碳酸酯之熔融轉酯化法，使用鎢催化劑併同鹼或鹼土化合物。為獲得具有低殘餘單體含量之聚碳酸酯，反應後必須使用顯著過量(例如:6 當量)的酸化合物，例如:磺酸酯類，相對於所使用之鹼或鹼土催化劑當量，使聚合物驟冷，以使其於擠塑機或反應器中進行之另一程序步驟中能將殘餘單體去除，同時加入少量的過渡金屬清除劑，如:正磷酸。

EP-A 1275677 敘述一種用於聚碳酸酯之鹼-催化的熔融轉酯化法，其在反應後使用 2 當量(相對於鹼催化劑當量)之磺酸酯令鹼催化劑驟冷，隨後於擠塑機中進行之另一程序步驟中將殘餘單體去除。

然而，於電子部門及儲存媒體之最新應用，其使用聚碳酸酯之目標，除具有低殘餘單體含量外，亦需實質上不含電解質，或至少具有一低電解質含量，亦即:實質上不含離子，或至少具有一低離子含量。具有一於本發明意義中低電解質含量之聚碳酸酯，為那些鹼與鹼土含量 < 60 ppb 者，以 < 40 ppb 為較佳，並以 < 20 ppb 為特佳。

然而如前所述，當鹼或鹼土催化劑殘存於聚碳酸酯中，為不純物，對於聚合物之性能具有負面效果，此類聚合物因而不適合用於製造某些產品。此外，這些聚碳酸酯通常必須使用適合的添加劑使之

安定，導致引入其他的離子。

使用一些純的鎘催化劑，而不另外使用具有鹼性效用之鹼或鹼土化合物，因此對於製造具有一低電解質含量之聚碳酸酯特別有利。相較之下，使用具有鹼性效用之鹼或鹼土化合物，甚至與鎘催化劑併用，不適合用於獲得具有一低電解質含量之聚碳酸酯。

所選擇之鎘催化劑，其特殊的優點為：由於其熱不安定性，使其於反應熔體中之濃度在製造過程之末尾大幅地下降。於選用之反應器中，使用最高純度之原料，所發生之寡聚碳酸酯縮合敘述於如：WO-A 02/077067，EP A 1253163，JP 2003155338，US 6329495，WO A 9928370，WO 02044244，與 KR 0104915。然而，如同其他的方法，依此製得之聚碳酸酯含有與聚合物達成平衡之諸殘餘單體。

緣自先前技藝，本發明目的因此為尋找一種具經濟性的方法，其可提供具有一低殘餘單體含量之聚碳酸酯，其同時為不含電解質，或至少具有一低電解質含量，並具有可能之最低技術複雜性。

【發明內容】

發明概述

本發明係揭示一種用於製造具有低單體含量之聚碳酸酯之多階段方法，此方法需依序包括：(i)於至少一種鎘催化劑之存在下，於熔體中將至少一種二

羥基芳基化合物與至少一種碳酸二芳基酯進行轉酯化，以製造一種包含單體之聚縮物，(ii)將一種抑制劑加至聚縮物中，相對於催化劑，使用一低化學計量之數量，與(iii)於一精修反應器中，降低該聚縮物中之單體含量。由此製得之聚碳酸酯，其特徵在於：其包含低於 350 ppm 之碳酸二苯酯，低於 40 ppm 之 2,2-二(4-羥基苯基)丙烷，與低於 150 ppm 之酚。

發明詳述

令人驚訝地發現：具有一低殘餘單體含量，其同時為不含電解質，或至少具有一低電解質含量之極佳品質聚碳酸酯，可藉轉酯化法製得，並且於一既有之多階段生產線中無額外的技術複雜性，其為進行一未使用鹼或鹼土催化之多階段程序，最終之分子量係於較早時期建立，意指於倒數第二個反應器中即已建立，在使用極少量的酸化化合物終止或抑制反應後，於程序之最後階段，亦即：於最後的反應器，習知為精修反應器中，存在的殘餘單體可藉蒸發予以移除。相對於所使用之催化劑數量，所需要的抑制劑用量為低化學計量，相對於所發現磷之殘餘數量亦為低化學計量。

能獲得高的產物品質著實十分令人驚訝，因為於最終或精修反應器中之滯留時間，其範圍可自 15 分鐘至數小時，然而於習知用以移除殘餘單體或揮發性不純物之設備中，如：擠塑機、擠塑蒸發器、薄

膜蒸發器(膜塑機)等，其範圍僅為數分鐘。精於此方面技藝者會預期:於長滯留時間與高溫度下，化學平衡會持續地再調整，而且分子量會增加。

對於品質、色變、與不欲的次級化合物之含量亦被預期會顯著地較差。不欲之次級化合物為例如:分支劑、與轉酯化法之分解與分裂產物，其會導致此品質下降。

然而為了操作之原因，依照先前技藝所必須之短暫滯留時間，無法被設定於用作聚縮反應之最終反應器中，因此下者絕非顯見:具有一低單體含量之優越品質的聚碳酸酯，可得自一生產線，其無用於移除殘餘單體或揮發不純物之特殊設備。

敘述於:WO-A 02/077067、EP A 1253163(美國專利 6,630,563)、JP 2003155338、US 6329495、WO A 99/28370、WO 02044244 與 KR 0104915 中之反應器為用做最終反應器之較佳者。敘述於:WO-A 02/077067、EP A 1253163、JP 2003155338、US 6329495、WO A 99/28370、與 WO 02044244 中之反應器為所使用之特佳者，與敘述於:WO-A 02/077067 與 EP A 1253163 中之反應器為最佳者，其亦被稱為籃式反應器。

於僅使用鎢催化之方法中，所使用之抑制劑數量令人驚訝地特別低，此對於產物品質特別有利，因為由催化與抑制所引起之令人困擾化合物之殘餘

物被降至最低。事實上僅使用極少量的抑制劑即足以令反應驟冷並非顯見，而且亦無法由先前技藝預見。

依先前技藝所述，對於鹼或鹼土催化劑必須使用至少化學計量之數量的驟冷劑，以確保將所有的催化活性物質去活化。令人驚訝地，於依本發明方法中，一方面相對於起始所用之催化劑用量，驟冷劑之用量為低化學計量，而且相對於所發現磷，其被當作催化劑，之殘餘量，亦為低化學計量，已經足夠。

簡言之，如此處所述之結果絕非顯見，相反的非常令人驚訝。

此外，於連續的熔融轉酯化中，生產線之產出視諸程序階段之溫度與滯留時間之圖型而定。未使用額外設備而能降低殘餘單體含量，對於產出具有不利的影響，因為最終地反應器之產能會減少，此可藉程序管理給予某些程度之補償，經由改變溫度與壓力之圖型，但是過度的改變很容易造成品質下降，然而產出減少之程度為仍能使聚碳酸酯之製造具有經濟性。

另一可能性為使用增量之催化劑進行操作，其可導致產出之改善，但會使產物具有較高的電解質含量，換言之，較差的性能。

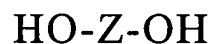
用於混合聚碳酸酯與添加劑之設備，例如：擠塑

機或靜態混合器，其通常位於緊接最終反應器之後，亦可用於所製得聚碳酸酯之最後配製(加入添加劑)，且無需增加額外的程序步驟，於此案例中為降低單體。

另一優點為：於諸設備中可製得符合不同需求之各種聚碳酸酯等級，而無需作設備的改變。

一種生產線之設計，例如：敘述於 WO 02/077067(US 2002/0177684，併入本文供參考)者，可用於進行此程序。

用於製造聚碳酸酯之適合的二羥基芳基化合物為那些具有下列化學式者：



其中 Z 為一具有 6 至 30 個碳原子之芳族基團，其可包含一個或多個芳族環，可為經取代，與可包含脂肪族或環脂肪族基團、或烷基芳基、或雜原子，作為結合之環節。

二羥基芳基化合物之實例為：二羥基苯、二羥基二苯基、二(羥基苯基)鏈烷、二(羥基苯基)環鏈烷、二(羥基苯基)芳基、二(羥基苯基)醚、二(羥基苯基)酮、二(羥基苯基)硫化物、二(羥基苯基)砜、二(羥基苯基)亞砜、1,1'-二(羥基苯基)二異丙基苯、與其環-烷化與環-鹵化之化合物。

這些與其他亦適合之二羥基芳基化合物敘述如：於美國專利說明書 2970131，2991273，2999835，

2999846, 3028365, 3062781, 3148172, 3271367, 3275601, 4982014, 於德國專利說明書 1570703, 2063050, 2036052, 2211956, 3832396, 於法國專利說明書 1561518, 及於專題著作”H. Schnell 著, 聚碳酸酯之化學與物性, Interscience 出版社, 紐約 1964 年, 第 28 頁起;第 102 頁起”;與於”D.G. Legrand, J.T. Bendler 著, 聚碳酸酯之科學與技術手冊, Marcel Dekker, 紐約, 2000 年, 第 72 頁起”。

較佳之二羥基芳基化合物如:間苯二酚、4,4'-二羥基二苯基、二-(4-羥基苯基)甲烷、二-(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-甲烷、二-(4-羥基苯基)-二苯基甲烷、1,1-二-(4-羥基苯基)-1-苯基-乙烷、1,1-二-(4-羥基苯基)-1-(1-萘基)-乙烷、1,1-二-(4-羥基苯基)-1-(2-萘基)-乙烷、2,2-二-(4-羥基苯基)-丙烷、2,2-二-(3-甲基-4-羥基苯基)-丙烷、2,2-二-(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-丙烷、2,2-二-(4-羥基苯基)-1-苯基丙烷、2,2-二-(4-羥基苯基)六氟丙烷、2,4-二-(4-羥基苯基)-2-甲基丁烷、2,4-二-(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-2-甲基丁烷、1,1-二-(4-羥基苯基)-環己烷、1,1-二-(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-環己烷、1,1-二-(4-羥基苯基)-4-甲基環己烷、1,1-二-(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷、1,3-二-[2-(4-羥基苯基)-2-丙基]苯、1,1'-二-(4-羥基苯基)-3-二異丙基苯、1,1'-二-(4-羥基苯基)-4-二異丙基苯、1,3-二-[2-(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-2-

丙基]苯、二-(4-羥基苯基)醚、二-(4-羥基苯基)硫化物、二-(4-羥基苯基)砜、二-(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-砜、與 2,2',3,3'-四氫-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺二-[1H-茛]-5,5'-二醇。

特佳之二羥基芳基化合物為：間苯二酚、4,4'-二羥基二苯基、二-(4-羥基苯基)-二苯基甲烷、1,1-二-(4-羥基苯基)-1-苯基-乙烷、二-(4-羥基苯基)-1-(1-萘基)-乙烷、二-(4-羥基苯基)-1-(2-萘基)-乙烷、2,2-二-(4-羥基苯基)-丙烷、2,2-二-(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-丙烷、1,1-二-(4-羥基苯基)-環己烷、1,1-二-(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-環己烷、1,1-二-(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷、1,1'-二-(4-羥基苯基)-3-二異丙基苯、與 1,1'-二-(4-羥基苯基)-4-二異丙基苯。

最佳者為：4,4'-二羥基二苯基、2,2-二-(4-羥基苯基)-丙烷、與二-(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷。

由一個二羥基芳基化合物生成均聚碳酸酯，與由數個二羥基芳基化合物生成共聚碳酸酯，二者皆可使用。

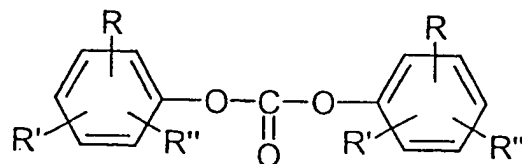
替代單體的二羥基芳基化合物，低分子量且其終端主要為 OH 端基團之寡聚碳酸酯亦可用作起始化合物。

二羥基芳基化合物，其具有所製自之單羥基芳

基化合物之殘餘含量者，亦可使用。或者亦可使用低分子量之寡聚碳酸酯，其具有殘餘含量之單羥基芳基化合物，其係於製造寡聚物時被消去者。這些含量可至多為 20%，以 10% 為較佳，以至多 5% 為特佳，並以至多 2% 為最佳(參見如:EP-A 1240232)。

所使用之二羥基芳基化合物，如同所有其他的原料，於合成時所添加之化學品與助劑，可能被源自其本身之合成、操作、與儲存之不純物所污染，雖然意欲且目標為使用儘可能地潔淨之原料，化學品，與助劑。

適合用於與二羥基芳基化合物反應之碳酸二芳基酯為那些具下式者：



其中 R, R', R'' 相互獨立地代表氫，選擇地分支之 C₁-C₃₄ 烷基/環烷基、C₇-C₃₄ 烷基芳基、或 C₆-C₃₄ 芳基。R 亦可代表 -COO-R'''，其中 R''' 可為氫、選擇地分支之 C₁-C₃₄ 烷基/環烷基、C₇-C₃₄ 烷基芳基、或 C₆-C₃₄ 芳基。

此類碳酸二芳基酯如：碳酸二苯酯、甲基苯基苯基碳酸酯、與二(甲基苯基)碳酸酯、亦可為一種混合物，其中甲基基團可於苯環上之任何位置、與二

甲基苯基苯基碳酸酯、與二(二甲基苯基)碳酸酯、亦可為一種混合物，其中甲基基團可於苯環上之任何位置、4-乙基苯基苯基碳酸酯、二-(4-乙基苯基)碳酸酯、4-正丙基苯基苯基碳酸酯、二-(4-正丙基苯基)碳酸酯、4-異丙基苯基苯基碳酸酯、二-(4-異丙基苯基)碳酸酯、4-正丁基苯基苯基碳酸酯、二-(4-正丁基苯基)碳酸酯、4-異丁基苯基苯基碳酸酯、二-(4-異丁基苯基)碳酸酯、4-第三丁基苯基苯基碳酸酯、二-(4-第三丁基苯基)碳酸酯、4-正戊基苯基苯基碳酸酯、二-(4-正戊基苯基)碳酸酯、4-正己基苯基苯基碳酸酯、二-(4-正己基苯基)碳酸酯、4-異辛基苯基苯基碳酸酯、二-(4-異辛基苯基)碳酸酯、4-正壬基苯基苯基碳酸酯、二-(4-正壬基苯基)碳酸酯、4-環己基苯基苯基碳酸酯、二-(4-環己基苯基)碳酸酯、4-(1-甲基-1-苯基乙基)苯基苯基碳酸酯、二-[4-(1-甲基-1-苯基乙基)苯基]碳酸酯、二苯基-4-基苯基碳酸酯、二-(二苯基-4-基)碳酸酯、4-(1-萘基)苯基苯基碳酸酯、4-(2-萘基)苯基苯基碳酸酯、二-[4-(1-萘基)苯基]碳酸酯、二-[4-(2-萘基)苯基]碳酸酯、4-苯氧基苯基苯基碳酸酯、二-(4-苯氧基苯基)碳酸酯、3-十五基苯基苯基碳酸酯、二-(3-十五基苯基)碳酸酯、4-三苯甲基苯基苯基碳酸酯、二-(4-三苯甲基苯基)碳酸酯、水楊酸甲酯苯基碳酸酯、二-(水楊酸甲酯)碳酸酯、水楊酸乙酯苯基碳酸酯、二-(水

楊酸乙酯)碳酸酯、水楊酸正丙酯苯基碳酸酯、二-(水楊酸正丙酯)碳酸酯、水楊酸異丙酯苯基碳酸酯、二-(水楊酸異丙酯)碳酸酯、水楊酸正丁酯苯基碳酸酯、二-(水楊酸正丁酯)碳酸酯、水楊酸異丁酯苯基碳酸酯、二-(水楊酸異丁酯)碳酸酯、水楊酸第三丁酯苯基碳酸酯、二-(水楊酸第三丁酯)碳酸酯、二-(水楊酸苯酯)碳酸酯、與二-(水楊酸苄酯)碳酸酯。

較佳之二芳基化合物為:碳酸二苯酯、4-第三丁基苯基苯基碳酸酯、二-(4-第三丁基苯基)碳酸酯、二苯基-4-基苯基碳酸酯、二-(二苯基-4-基)碳酸酯、4-(1-甲基-1-苯基乙基)苯基苯基碳酸酯、與二-[4-(1-甲基-1-苯基乙基)苯基]碳酸酯。

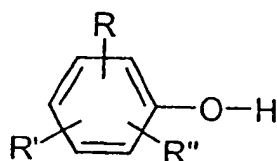
特佳者為:碳酸二苯酯。

碳酸二芳基酯，其具有殘餘含量之所製自之單羥基芳基化合物者，亦可使用，其含量可至多為20%，以10%為較佳，以至多5%為特佳，並以至多2%為特別最佳。

相對於二羥基芳基化合物，每莫耳二羥基芳基化合物，碳酸二芳基酯之用量為1.02至1.30莫耳，以1.04至1.25莫耳為較佳，以1.06至1.22莫耳為特佳，以1.06至1.20莫耳為最佳，亦可使用前述碳酸二芳基酯之混合物。

未被用於製造所使用之碳酸二芳基酯之一種單羥基芳基化合物，可另外用於影響或修飾端基團，

其可由下列通式代表：



其中 R, R', 與 R'' 同碳酸二芳基酯之定義，雖然於此特殊案例中，R 不可為氫，但是 R' 與 R'' 可為氫。

此類單羥基芳基化合物如：1-, 2-, 或 3-甲基酚、2,4-二甲基酚、4-乙基酚、4-正丙基酚、4-異丙基酚、4-正丁基酚、4-異丁基酚、4-第三丁基酚、4-正戊基酚、4-正己基酚、4-異辛基酚、4-正壬基酚、3-十五基酚、4-環己基酚、4-(1-甲基-1-苯基乙基)酚、4-苯基酚、4-苯氧基酚、4-(1-萘基)酚、4-(2-萘基)酚、4-三苯甲基酚、水楊酸甲酯、水楊酸乙酯、水楊酸正丙酯、水楊酸異丙酯、水楊酸正丁酯、水楊酸異丁酯、水楊酸第三丁基酯、水楊酸苯酯、與水楊酸苄酯。

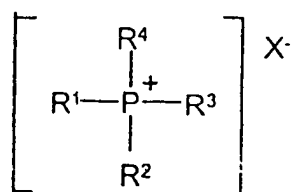
較佳者為：4-第三丁基酚、4-異辛基酚、與 3-十五基酚。

關於所使用之碳酸二芳基酯，應選擇至少一種前述之單羥基芳基化合物，其沸點高於製造碳酸二芳基酯所使用之單羥基芳基化合物(於下文中用於製造碳酸二芳基酯之依此單羥基芳基化合物將被稱為基本單羥基芳基化合物)。單羥基芳基化合物可於

反應過程中之任何時間加入，較佳者為於反應開始時，或於程序過程中之任何點加入。單體的單羥基芳基化合物相對於二羥基芳基化合物之比率為 0.2 至 20 莫耳%，以 0.4 至 10 莫耳%為較佳。

端基團亦可加以修飾，藉添加一種碳酸二芳基酯，其基本單羥基芳基化合物，與所使用主要碳酸二芳基酯中之基本單羥基芳基化合物相較，具有一較高的沸點。同樣地，此處之碳酸二芳基酯亦可於反應過程中之任何時間加入，較佳者為於反應開始時，或於程序過程中之任何點加入。具有較高沸點基本單羥基芳基化合物之碳酸二芳基酯，相對於所使用碳酸二芳基酯總量之比率可為 1 至 40 莫耳%，以 1 至 20 莫耳%為較佳，並以 1 至 10 莫耳%為特佳。

當使用熔融轉酯化法製造聚碳酸酯時，由文獻得知之鹼性催化劑，例如：鹼與鹼土氫氧化物與氧化物，與銨或磷之鹽類，下文中稱為鎘鹽，皆可用作催化劑。於合成反應中，以使用鎘鹽為較佳，以使用磷鹽為特佳。於依本發明之意義中，磷鹽為那些具有下列通式者：



其中 R^{1-4} 各自獨立地代表 C_1-C_{10} 烷基、 C_6-C_{14} 芳基、 C_7-C_{15} 芳基烷基、或 C_5-C_6 環烷基，較佳者為甲基或

C₆-C₁₄ 芳基、特佳者為甲基或苯基，與 X⁻為一陰離子，如：氫氧化物、硫酸鹽、硫酸氫鹽、碳酸氫鹽、碳酸鹽、或鹵化物，較佳者為氯化物、或為一種烷基化物或芳基化物，其具有化學式-OR，其中 R 為一 C₆-C₁₄ 芳基、C₇-C₁₅ 芳基烷基、或 C₅-C₆ 環烷基，較佳者為苯基。

較佳之催化劑為：四苯基磷氯化物、四苯基磷氫氧化物、與苯酚四苯基磷，以苯酚四苯基磷為特佳。

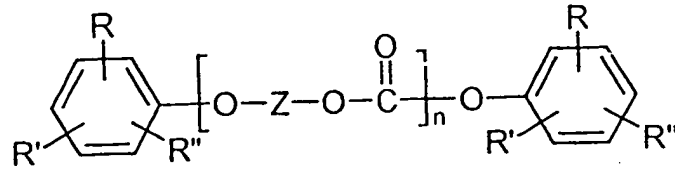
其較佳之用量為 10⁻⁸ 至 10⁻³ 莫耳，相對於 1 莫耳之二羥基芳基化合物，以用量 10⁻⁷ 至 10⁻⁴ 莫耳為特佳。

亦可於聚縮反應前，加入增補數量之一種相同或不同種類的鎘催化劑。

催化劑係以溶液加入，藉以避免於計量加入時發生不利的過高濃度。溶劑為化合物，其已是反應混合物之一部份，及於操作過程中生成者，例如：二羥基芳基化合物、碳酸二芳基酯、或單羥基芳基化合物，以單羥基芳基化合物為特佳，因為精於此方面技藝者知曉：二羥基芳基化合物與碳酸二芳基酯甚至在此微稍高的溫度下即容易地改變與斷裂，尤其是在催化劑之影響下，此會影響聚碳酸酯之品質。於製造聚碳酸酯所使用之工業轉酯化法中，較佳的化合物為酚。酚亦為符合邏輯之選擇，因為所使用之較佳催化劑苯酚四苯基磷，當以混合的結晶

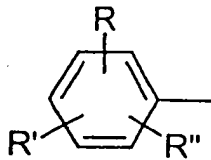
製得時，可與酚分離。

本發明亦提供以下式敘述之熱塑性聚碳酸酯。



方括弧代表一結構單元重覆 n 次。

Z 與二羥基芳基化合物於前之定義相同。



與碳酸二芳基酯於前之定義相同，其亦可為氫，諸端基團可互不相同。

聚碳酸酯具有極低的陽離子與陰離子含量，於每個案例中為低於 60 ppb，以 < 40 ppb 為較佳，與以 < 20 ppb 為特佳(依鈉陽離子計算)。鹼與鹼土金屬二者之陽離子皆存在，其可能例如：源自所使用原料之不純物，及源自磷與銨之鹽類。其他的離子如：鐵、鎳、鉻、鋅、錫、鉬、鋁離子，與其類同物，其可能包含於原料中，或者源自生產線所用建構材料之侵蝕或腐蝕。這些離子之總含量為低於 2 ppm，以低於 1 ppm 為較佳，與低於 0.5 ppm 為特佳。

得自無機酸與得自有機酸之陰離子(例如：氯化物、硫酸鹽、碳酸鹽、磷酸鹽、亞磷酸鹽、草酸鹽

等)，以與前述陽離子相等之數量存在。

因此本發明之目的為得到儘可能之最小數量，其僅能藉使用最高純度之原料達成，此類純原料之獲得僅能經由純化程序如：再結晶、蒸餾、再沉澱並清洗等。

聚碳酸酯可刻意地予以分支，適合的分支劑為化合物習知用於製造聚碳酸酯者，其具有三個或多個官能性基團，以具有三個或多個羥基基團者為較佳。

可使用之一些具有三個或多個酚的羥基基團之化合物實例為：間苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羥基苯基)-2-庚烯、4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羥基苯基)-庚烷、1,3,5-三-(4-羥基苯基)-苯、1,1,1-三-(4-羥基苯基)-乙烷、三-(4-羥基苯基)-苯基甲烷、2,2-二-[4,4-二-(4-羥基苯基)-環己基]-丙烷、2,4-二-(4-羥基苯基異丙基)-酚、與四-(4-羥基苯基)-甲烷。

一些其他的三官能性化合物為：2,4-二羥基苯甲酸、苯均三酸、氰脲醯氯、與 3,3-二-(3-甲基-4-羥基苯基)-2-側氧基-2,3-二氫吡啶。

較佳之分支劑為：3,3-二-(3-甲基-4-羥基苯基)-2-側氧基-2,3-二氫吡啶與 1,1,1-三-(4-羥基苯基)-乙烷。

分支劑之用量為 0.02 至 3.6 莫耳%，其係相對於二羥基芳基化合物。

由轉酯化法製造聚碳酸酯之程序可為連續地或批次地進行。在適合的催化劑之存在下，一旦二羥基芳基化合物與碳酸二芳基酯，選擇地與其他化合物，於熔融形態，反應立即進行。轉化或分子量會隨溫度升高或壓力下降而增加，其係於適合的設備中進行，其具有裝置可將被消除的單羥基芳基化合物移除，直至達到所欲之最終狀態。端基團之種類與濃度決定於所選擇之：二羥基芳基化合物對碳酸二芳基酯之比率、碳酸二芳基酯經由蒸汽耗損之速率，其係決定於所選擇之操作方式或用於製造聚碳酸酯之裝置、與選擇地添加之化合物，例如：一種高沸點之單羥基芳基化合物。

對製程之類型與性質、其中之裝置、與所使用之方式並無界限與限制。

此外，對於二羥基芳基化合物與碳酸二芳基酯及任何其他選擇地添加的反應物間進行之熔融轉酯化反應，所使用之溫度、壓力、與催化劑亦無特殊的界限與限制。任何條件皆可使用，其條件為：所選擇之溫度、壓力、與催化劑，容許熔融轉酯化能在將消除之單羥基芳基化合物相對地迅速移除下進行。

整個程序中之溫度為介於 180 與 330°C 之間，壓力為介於 15 絕對巴與 0.01 絕對毫巴之間。

通常選擇一種連續操作的方式，因為其對產物

之品質較為有利。

用於製造聚碳酸酯較佳的連續方法，其特徵在於：一個或多個二羥基芳基化合物與碳酸二芳基酯，選擇地亦與其他的反應物，在催化劑之存在下，進行反應使生成一種預縮合物。於預縮合反應與/或將所生成之單羥基芳基化合物分離後，於隨後之一個或多個反應-蒸發器階段中，使用漸增之溫度與漸減之壓力，使分子量增加至所欲之程度。

依照程序之過程，用於個別反應-蒸發器階段的適合裝置、設備、與反應器為：熱交換器、釋壓單元、分離器、管柱、蒸發器、攪拌之容器與反應器、或其他市售的設備，其提供於選用的溫度與壓力下所需之滯留時間者。所選擇之裝置必須容許必要的熱輸入，並且其建構應適合用於操作會連續地增加熔體黏度之物料。

所有裝置之相互連接係經由：泵浦、管件、與閥。所有單元間之管件自然應該儘可能地短，並且管件之彎度儘可能地低，以避免不必要的增加滯留時間。外在的，亦即：技術的，界面狀態與化學裝置之組合要求必須達成。

使用一較佳的連續操作方式進行程序時，反應物可熔融在一起，或者固態二羥基芳基化合物可溶解於碳酸二芳基酯熔體中，或者固態碳酸二芳基酯可溶解於二羥基芳基化合物之熔體中，或者二種原

料可較佳地直接於製造時併合成一種熔體。原料之個別熔體之滯留時間，特別是二羥基芳基化合物之熔體，應使之儘可能地短暫。另一方面，因為相較於個別原料，熔體之混合物具有較低的熔點，故其可於相對較低的溫度下滯留較長的時間，而不會降低品質。

於下一步驟中，將催化劑，較佳者為溶解於酚中，加入熔體中，並將得到的混合物加熱至反應溫度。由 2,2-二-(4-羥基苯基)丙烷與碳酸二芳基酯製造聚碳酸酯之工業方法，其起始時為 180 至 220°C，以 190 至 210°C 為較佳，以 190°C 為特佳。滯留時間為 15 至 90 分鐘，較佳者為 30 至 60 分鐘，在未將所生成之羥基芳基化合物移除下，即已達到反應平衡。反應可於常壓下，或者為了技術上的原因亦可於超壓下進行，於工業生產線中，較佳之壓力為 2 至 15 絕對巴。

熔融的混合物於第一個真空室中釋壓，其壓力設定為 100 至 400 毫巴，以 150 至 300 毫巴為較佳，隨即於一適合的設備中，在相同的壓力下再加熱至入口溫度。於釋壓的程序中，所生成之羥基芳基化合物與仍然存在的單體一同被蒸發。在相同的壓力與相同的溫度下，於一沉降槽中，選擇地具有強制循環，經 5 至 30 分鐘之滯留時間後，將反應混合物於第二個真空室中釋壓，其壓力為 50 至 200 毫巴，

以 80 至 150 毫巴為較佳，隨即於一適合的設備中，在相同的壓力下加熱至溫度 190 至 250°C，以 210 至 240°C 為較佳，以 210 至 230°C 為特佳。此處相同地，所生成之羥基芳基化合物與仍然存在的單體一同被蒸發。在相同的壓力與相同的溫度下，於一沉降槽中，選擇地具有強制循環，經 5 至 30 分鐘之滯留時間後，將反應混合物於第三個真空室中釋壓，其壓力為 30 至 150 毫巴，以 50 至 120 毫巴為較佳，隨即於一適合的設備中，在相同的壓力下加熱至溫度 220 至 280°C，以 240 至 270°C 為較佳，以 240 至 260°C 為特佳。此處相同地，所生成之羥基芳基化合物與仍然存在的單體一同被蒸發。在相同的壓力與相同的溫度下，於一沉降槽中，選擇地具有強制循環，經 5 至 20 分鐘之滯留時間後，將反應混合物於另一真空室中釋壓，其壓力為 5 至 100 毫巴，以 15 至 100 毫巴為較佳，以 20 至 80 毫巴為特佳，隨即於一適合的設備中，在相同的壓力下加熱至溫度 250 至 300°C，以 260 至 290°C 為較佳，以 260 至 280°C 為特佳。此處相同地，所生成之羥基芳基化合物與仍然存在的單體一同被蒸發。

這些階段數目，例如：於此案例中為 4，可於 2 與 6 之間變化，若是階段數目改變，溫度與壓力應隨之調整，以獲得可相匹配之結果。於這些階段中寡聚碳酸酯達到之相對黏度介於 1.04 與 1.20 之間，

以介於 1.05 與 1.15 之間為較佳，以介於 1.06 與 1.10 之間為特佳。

於一沉降槽中，選擇地具有強制循環，在與最後的驟閃/蒸發階段相同的壓力與相同的溫度下，經 5 至 20 分鐘之滯留時間後，將依此法製得之寡聚碳酸酯供應至一盤式反應器或籃式反應器，進一步於 250 至 310°C 下縮合，以 250 至 290°C 為較佳，以 250 至 280°C 為特佳，壓力為 1 至 15 毫巴，以 2 至 10 毫巴為較佳，其滯留時間為 30 至 90 分鐘，以 30 至 60 分鐘為較佳。產物達到一相對黏度為 1.12 至 1.28，以 1.13 至 1.26 為較佳，以 1.13 至 1.24 為特佳。

將離開此反應器之熔體於另一盤式或籃式反應器中調整至所欲之最終黏度或最終分子量。溫度為 270 至 330°C，以 280 至 320°C 為較佳，以 280 至 310°C 為特佳，壓力為 0.01 至 3 毫巴，以 0.2 至 2 毫巴為較佳，滯留時間為 60 至 180 分鐘，以 75 至 150 分鐘為較佳。相對黏度調整至意欲應用之所需程度，其為 1.18 至 1.40，以 1.18 至 1.36 為較佳，以 1.18 至 1.34 為特佳。

二個籃式反應器之功能亦可合併為一個籃式反應器，此為於本發明之一個較佳實例中之案例。

來自所有程序階段之蒸汽皆立即移除，收集、並予處理，此處理通常藉蒸餾進行，以獲得高純度之回收物質，此可依照如德國專利申請案號

10100404 予以達成。由經濟與生態之觀點，不言而喻者為：所脫除之單羥基芳基化合物應予回收並分離至最純的形態，單羥基芳基化合物可直接用於生產一種二羥基芳基化合物或一種碳酸二芳基酯。

盤式或籃式反應器之特徵在於：其於真空下及使用高滯留時間，可提供非常大而且連續地更新的表面。盤式或籃式反應器之幾何形狀係依照產物之熔體黏度設計，適用者如那些敘述於 DE 4447422 C2 與 EP A 1253163 之反應器，或如那些敘述於 WO A 99/28370 之雙桿反應器。

寡聚碳酸酯，甚至那些具有非常低的分子量者，與聚碳酸酯成品之運送，通常係經由齒輪泵浦、各種設計之螺桿、或特殊設計之正排量泵浦。

特別適合用於製造設備、反應器、管件、泵浦、與接頭配件之材料為鉻鎳(鉬)18/10 類型之不鏽鋼，例如：1.4571 或 1.4541(Stahlschlüssel 2001，出版商：Stahlschlüssel Wegst GmbH，Th-Heuss-Strasse 36，D-71672 Marbach)，與類型 C 以鎳為基質之合金，例如：2.4605 或 2.4610(Stahlschlüssel 2001，出版商：Stahlschlüssel Wegst GmbH，Th-Heuss-Strasse 36，D-71672 Marbach)。不鏽鋼可使用操作溫度至高約 290°C，與以鎳為基質之合金可於操作溫度高於約 290°C。

於最終或精修反應器之前的整體生產線，應選

擇製程參數如：程序起始時碳酸二芳基酯對於二羥基芳基化合物之比率、壓力、溫度、與滯留時間，以使製得產物的分子量適合用於意欲之應用，以及在反應熔體進入最終或精修反應器前具有低的 OH 端基團含量。

最終的分子量主要決定於所選擇之反應器出口溫度、壓力、與 OH 端基團之濃度，因此於倒數第二個反應器中必須選擇這些條件，以使能夠製得所欲之最終產物。

設定重量平均分子量 M_w ，以使達成最大的 M_w 為 28,000，以最大的 M_w 為 26,000 為較佳，與以最大的 M_w 為 24,000 為特佳。

聚碳酸酯中 OH 端基團之含量介於 50 與 750 ppm 之間，以介於 70 與 500 ppm 之間為較佳，以介於 90 與 400 ppm 之間為特佳，並以介於 100 與 300 ppm 之間為最佳。

於倒數第二個反應器之後，將熔體與一種適合的抑制劑強烈的混合以停止反應，隨後可將單體於精修反應器中蒸發移除。

於習知用於移除殘餘單體之設備中，滯留時間十分短暫，由於動力學甚為緩慢，因此反應無法終止，在移除殘餘單體後，若未予以適當地抑制，聚合物會於隨後的期間容易地重新生成單體，此缺點於依本發明方法中無法發生。

適合的抑制劑為酸組份，如：路易士或 Brønsted 酸、或強酸之酯類。抑制劑之 pKa 值不應超過 5，與較佳地應為小於 3，所添加之酸組份或其酯類可將反應混合物去活化，換言之，理想地為使反應完全地停止。添加之酸組份濃度為 < 20 ppm，以 < 10 ppm 為較佳，以 < 5 ppm 為特佳，並以 < 2.5 ppm 為最佳。令人驚訝地，這些數量即已足夠，雖然精於此方面技藝者認為必要量應至少等於所使用之催化劑數量，因此需予中和。事實上先前技藝，參見前述，相對於所使用之催化劑數量，甚至需用多倍過量之抑制劑。於依本發明方法之一較佳實例中，在反應前，每莫耳所使用之二羥基芳基化合物加入 0.00004 莫耳之磷催化劑，以苯酚四苯基磷為較佳。當達到所欲之分子量時，可測得之磷數量為於 1 ppm 之範圍，然而依本發明所使用之抑制劑莫耳數量，低於催化劑之殘餘莫耳數量，其可自磷值認定。

較佳、特佳、或最佳之實例，為其使用被述及為較佳、特佳、或最佳之參數、化合物、定義、與解說者。

然而於敘述中以一般詞句或較佳範圍表示之定義、參數、化合物、與解說，亦可以任何方式相互併合，換言之，於各種範圍與較佳範圍之間。

適合的酸組份實例 為：正磷酸、亞磷酸、焦磷酸、次磷酸、聚磷酸、苯膦酸、磷酸二氫鈉、硼酸、

芳基硼酸、鹽酸(氯化氫)、硫酸、抗壞血酸、草酸、苯甲酸、水楊酸、甲酸、乙酸、己二酸、檸檬酸、苯磺酸、甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、與所有其他苯基取代的苯磺酸、硝酸、對苯二甲酸、間苯二甲酸、硬脂酸、與其他的脂肪酸、酸氯化物，如：氯甲酸苯酯、硬脂酸氯化物、乙氧基-BP-A、苯醯氯、與酯類、半酯類、與前述酸類之架橋酯類，例如：甲苯磺酸酯、磷酸酯、亞磷酸酯、膦酸酯、硫酸二甲酯、硼酸酯、芳基硼酸酯、與其他在水之影響下產生酸之組份，如：三-異-辛基膦、Ultranox 640 與 BDP(二磷酸二酚酯寡聚物)。

較佳之實例為：正磷酸、亞磷酸、焦磷酸、次磷酸、聚磷酸、苯膦酸、磷酸二氫鈉、硼酸、芳基硼酸、苯甲酸、水楊酸、苯磺酸、甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、與所有其他苯基取代的苯磺酸、酸氯化物，如：氯甲酸苯酯、硬脂酸氯化物、乙氧基-BP-A、苯醯氯、與酯類、半酯類、與前述酸類之架橋酯類，例如：甲苯磺酸酯、磷酸酯、亞磷酸酯、膦酸酯、硼酸酯、芳基硼酸酯、與其他在水之影響下產生酸之組份，如：三-異-辛基膦、Ultranox 640 與 BDP。

特佳之實例為：正磷酸、焦磷酸、聚磷酸、苯膦酸、苯甲酸、苯磺酸、甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、與所有其他苯基取代的苯磺酸、與酯類、半酯類、與前述酸類之架橋酯類，例如：甲苯磺酸酯、磷酸

酯、亞磷酸酯、膦酸酯、與其他在水之影響下產生酸之組份，如：三-異-辛基膦、Ultranox 640 與 BDP。

最佳之實例為：正磷酸、焦磷酸、苯磺酸、甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、與所有其他苯基取代的苯磺酸、與酯類、半酯類、與前述酸類之架橋酯類，例如：甲苯磺酸酯、與磷酸酯。

酸組份可以固體、液體、或氣體之形態添加，於一較佳的操作方式中，酸組份係連續地與均勻地加至產物線流，其為於製造程序中緊接著達成所欲之最終分子量後尚待去除單體者，以便隨即開始蒸發殘餘單體。於一特佳的操作方式中，加入添加劑以改善個別產物之性能發生於添加酸與減少殘餘單體之後，並未與減少殘餘單體步驟合併，因為常用之添加劑於真空中具有揮發性，而真空對減少殘餘單體十分重要，故其於聚合物中建立所需之濃度非常困難。

酸組份以液體形態添加為較佳，因為待添加之數量非常地小，故以使用酸組份之溶液為較佳。

適合的溶劑為那些不會干擾程序者，其為化學地惰性並可快速地蒸發。

適合的溶劑實例為所有的有機溶劑，其於常壓下具有一沸點為 30 至 300°C，以 30 至 250°C 為較佳，並以 30 至 200°C 為特佳，以及水-包括結晶水。此類化合物可就所使用之各種程序作較佳的選擇，

依所製造產物之範圍需求，使任何的殘餘數量不致降低品質。

除水之外的溶劑為：鏈烷、環鏈烷、與芳族化合物，其亦可為經取代者。取代基可為：脂肪族、環脂肪族、或芳族基團，於各種的組合、與鹵素、或羥基基團。雜原子，例如：氧，亦可作為脂肪族、環脂肪族、或芳族基團間之結合環節，其中基團可為相同或相異。其他的溶劑亦可為有機酸之酮類與酯類，與環狀碳酸酯類。

除水之外的實例為：正戊烷、正己烷、正庚烷、與其異構物、環己烷、甲苯與二甲苯、二氯甲烷、氯乙烷、氯化乙烯、氯苯、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、與其異構物、酚、鄰-、間-、與對-甲酚、二乙醚、二甲酮、聚乙二醇、聚丙二醇、乙酸乙酯、碳酸乙烯酯、與碳酸丙烯酯。

適合用於聚碳酸酯法之較佳者為：水、酚、碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、與甲苯。

適合之特佳者為：水、酚、與碳酸丙烯酯。

可導致均勻添加之靜態混合器或其他的混合器，例如：擠塑機，適合用於有效地添加抑制劑。

引述一種較佳之操作方式作為實例，但非限制性：自倒數第二個反應器與精修反應器之間的熔融線流，使用一齒輪泵浦取出一分支線流，並將抑制劑加至此分支線流，隨後立即將混合物泵送至主線

流，通過一靜態混合器將其強烈地混合。入口點之下游另有一靜態混合器，以確保於主要熔融線流中具有均勻的分佈，隨後將其供料至最終反應器。

於最終反應器中，其係用以減少殘餘單體，殘餘單體隨後得以降低，使用溫度 260 至 310°C，以 265 至 300°C 為較佳，並以 270 至 290°C 為特佳，及使用壓力 0.01 至 3 毫巴，以 0.2 至 2.5 毫巴為較佳，並以 0.4 至 2 毫巴為特佳，最終反應器中充填程度之設定，宜為技術上儘可能地較低。

最終或精修反應器中之滯留時間為於數分鐘至數小時，以介於 15 與 180 分鐘之間為較佳，以 15 至 150 分鐘為特佳，並以 15 至 120 分鐘為最佳。

些微稍增之分子量可能發生於精修反應器中，其中被蒸發之殘餘單體可藉降低進料分子量得到平衡，其數量為在蒸發殘餘單體後，最終的分子量可準確地達成。

使用一泵浦設備將經精修之聚碳酸酯自最終反應器取出，若有需要，可依習知方法使用添加劑處理以改善性能，萃出之物如刺毛，將其冷卻並造粒。

通常使用一齒輪泵浦作為泵送設備，各種設計之螺桿或特殊設計之正排量泵浦亦可用作替代設備。

依此獲得之聚碳酸酯，理想地包含低於 350 ppm 之碳酸二苯酯(DPC)、40 ppm 之 2,2-二-(4-羥基苯基)

丙烷(BPA)、與 150 ppm 之酚，較佳者為低於 300 ppm 之 DPC、30 ppm 之 BPA、與 100 ppm 之酚，特佳者為低於 250 ppm 之 DPC、20 ppm 之 BPA、與 80 ppm 之酚，與最佳者為低於 200 ppm 之 DPC、15 ppm 之 BPA、與 70 ppm 之酚。

獲得之聚碳酸酯可使用習知添加劑與補充物質(如:助劑與強化材料)處理以修飾其性能。添加劑與填充料用以:延長使用壽命(如:水解或降解安定劑)、改善顏色安定性(如:熱與紫外線安定劑)、簡化操作(如:脫膜劑、流動控制劑)、改善官能性性能(如:抗靜電劑)、改善防燃性、影響外觀(如:有機著色劑、顏料)、或調整聚合物性能至特殊的應力(衝擊修飾劑、細粒無機物、纖維材料、二氧化矽粉、玻璃纖維、與碳纖維)。其可以任何方式組合予以調整，使達到所欲之性能。此類填充料與添加劑敘述於如:”塑料添加劑”，R. Gächter 與 Müller 著，Hanser 出版社，1983 年，塑料添加劑手冊，John Murphy 著，Elsevier 出版社，牛津，1999 年，或於塑料添加劑手冊，Hans Zweifel 著，Hanser 出版社，慕尼黑，2001 年。

這些添加劑與填充料可個別地，或於任何的混合物，或於數種不同的混合物加至聚合物熔體，直接地於分離聚合物期間，或在細粒熔解之後，於一所謂的混料階段中。

添加劑與填充料，或其混合物，可為一種固體，換言之為一種粉末，或為一種熔體，加至聚合物熔體。另外一種添加方法為使用添加劑或添加劑摻合物之諸母料或母料之混合物。

較佳者為使用習知的計量加入單元，將這些物質加至經精修之聚碳酸酯，但是視需求，其亦可於聚碳酸酯製造程序之一個不同的階段加入。與聚合物混合係於習知用作此目的之設備中進行，例如：螺桿或靜態混合器。

使用本發明所述方法獲得之聚碳酸酯，其可加工成各種模塑物件，使用習知的機器，例如：於擠塑機或注射模塑機上。

依前述發明獲得之聚碳酸酯，其可能的應用視分子量與使用任何種類添加劑所進行之處理，例如為：

- 擠塑與溶液薄膜，用於顯示器、電動馬達、滑雪板之膜、製備藥劑之包裝膜等。
- 吹塑容器，例如：1 至 5 加侖之水瓶(參見如：US 2964794)
- 光學數據儲存媒體，例如：光碟與數位影音光碟，與其他的數據儲存媒體
- 晶片盒與晶片載體
- 用於醫療之和氧器、透析器等
- 護目鏡、矯正用眼鏡、照相機與攝影機之鏡頭(參見如：DE-A 2701173)等

- 精準注射模塑部件，例如：鏡片支架，通常方便地使用經玻璃纖維強化之聚碳酸酯，其選擇地亦包含 1 至 10 重量%硫化鉬
- 光載體，如：光纖(參見如：EP-A 10089801)
- 有機光導體之載體
- 手機罩蓋，其具有改良的耐香水、刮鬍水、與皮膚流汗之性能
- 網絡介面裝置
- 電絕緣材料，用於電纜、連接器外殼、與插頭連接器
- 外罩用於如：電之分配箱、電氣裝置、家用器具
- 家庭用具之組件、電器與電子裝置
- 用於食品用途之瓶、陶器、巧克力模子等
- 廚房水槽與信箱
- 透明的洗衣機開啟口，其對於清洗溶液具有改良的耐性
- 廚房用具之燈罩，其對於廚房蒸汽，特別是油的蒸汽，具有改良的耐性
- 安全玻璃，用於：建築物、車輛、飛機、與頭盔之護罩
- 半透明板片，特別是雙壁板片，例如：用於遮蔽建築物，如：車站、大廳、與溫室
- 半透明塑膠，其包含玻璃纖維，供照明用(參見如：DE-A 1554020)

- 半透明塑膠，其包含硫酸鋇、二氧化鈦、與/或氧化鋯、或有機聚合物丙烯酸酯橡膠(參見如:EP-A 634445 與 EP-A 269324)，供製造半透明與光散射之模塑部件用。
- 泡沫塑料(參見如:DE-A 1031507)
- 線與電纜(參見如:DE-A 1137167 與 DE-A 1785137)
- 牢固的門與動物之牢籠
- 運動物件，例如:迴旋賽之用竿、滑雪鞋之鞋釘等
- 燈，例如:頭燈、散光器、內部鏡片與燈罩
- 保險桿，選擇地為與 ABS 或適合的橡膠生成之適合的摻合物形態，其可能會與燃料及潤滑油接觸
- 摩托車與安全帽
- 汽車部件，例如:窗、儀錶板、車身部件、與減震器
- 交通號誌之外罩與路標。

本發明亦提供製自依本發明聚碳酸酯之產品。

前述分析特徵之測定:

相對黏度:

相對黏度之測定為溶劑黏度與聚合物溶解於此溶劑中黏度之商數，其係在 25°C 下，於濃度為 5 公克/公升之二氯甲烷溶液中測定。

分子量:

重量平均分子量 M_w 係由測量光散射予以測定。

或者重量平均分子量 M_w 可由測量本性黏度，使用習知之 Mark-Houwink 相互關係(J. Brandrup, E.H. Immergut 著-聚合物手冊)計算獲得。於限定的分子量範圍中，可使用習知之相互關係，由相對黏度計算得到良好的重量平均分子量之約略值。

重量平均分子量 M_w 亦可由凝膠滲透色譜法(GPC)之測定計算得到，此需將測定系統以適合的聚碳酸酯標準品予以校準，或者其測定可經由另外的光散射偵測，以凝膠滲透色譜法直接測定分子量。

OH 端基團:

酚的 OH 含量可由紅外線測定獲得，關於此點，使用一種 2 公克聚合物於 50 毫升二氯甲烷溶液，相較於純的二氯甲烷，進行差別性測定，測定於 3582 公分^{-1} 之吸收差距。

殘餘單體:

殘餘單體之測定係將樣品溶解於二氯甲烷中，隨後以丙酮/甲醇使其沉澱。在分離去除沉澱的聚合物後，將濾液濃縮至小的容積，殘餘單體可藉下者予以定量:逆相色譜法，於流動的溶劑梯度 0.04%磷酸-乙腈中，藉紫外線偵測。

【實施方式】

下列實例意欲說明本發明，但不受其侷限：

實例**比較實例 1:**

將 45.66 公克(0.2 莫耳)雙酚 A, 46.27 公克(0.216 莫耳)碳酸二苯酯, 與 0.0053 公克(4×10^{-3} 莫耳%)苯酚四苯基磷之酚加合物, 相對於雙酚 A, 其包含 35% 酚, 稱重置入一具有攪拌器、內部溫度計、與含橋的 Vigreux 管柱(30 公分, 具鏡)之 500 毫升三頸瓶中, 藉施加真空與以氮氣沖洗(三次)使此裝置不含大氣中之氧, 並將混合物於 150°C 與 100 毫巴下溶解。將溫度升高至 190°C, 使所生成之酚於 30 分鐘之期間蒸出, 隨後將溫度升高至 235°C, 使所生成之酚於 10 分鐘蒸出, 而後於 10 分鐘內將真空調整至 60 毫巴, 並同時將溫度調整至 300°C。再經 10 分鐘後將真空降至 0.5 毫巴, 持續攪拌 30 分鐘。隨後在常壓下於氮氣逆流中取得樣品 1, 並由其測定相對黏度、酚的 OH 含量、端基團、與殘餘單體。

剩餘的批次隨後在無其他加料下, 於 300°C 與 0.5 毫巴再攪拌 2 小時以蒸發殘餘單體(樣品 2), 其結果顯示於表 1。

實例 1:

與比較實例 1 相同, 但於取出樣品 1 後, 添加 2.5 ppm 之 10% 磷酸水溶液, 於 300°C 與 0.5 毫巴下

持續再攪拌 2 小時以蒸發殘餘單體，其結果顯示於表 1。

比較實例 2:

將 136.98 公克(0.6 莫耳)雙酚 A，134.96 公克(0.63 莫耳)碳酸二苯酯，與 0.0159 公克(4×10^{-3} 莫耳%)苯酚四苯基磷之酚加合物，相對於雙酚 A，其包含 35% 酚，稱重置入一具有攪拌器、內部溫度計、與含橋的 Vigreux 管柱(30 公分，具鏡)之 500 毫升三頸瓶中，藉施加真空與以氮氣沖洗(三次)使此裝置不含大氣中之氧，並將混合物於 190°C 下溶解，及蒸餾去除所生成之酚。隨後施加一 100 毫巴之真空，再持續蒸餾 20 分鐘。而後將溫度升高至 235°C，使所生成之酚蒸出 15 分鐘，再於 5 分鐘內將真空調整至 60 毫巴並維持 15 分鐘。溫度升高至 250°C，於此高點維持 15 分鐘後將壓力降至 5 毫巴持續 15 分鐘，而後將溫度升高至 280°C。再經 15 分鐘後將真空降至 0.5 毫巴，持續再攪拌 15 分鐘。隨後將溫度升高至 300°C 並維持 30 分鐘，在常壓與氮氣環境下取得樣品 1，並由其測定相對黏度、酚的 OH 含量、端基團、與殘餘單體。

剩餘的批次隨後在無其他加料下，於 300°C 與 0.5 毫巴再攪拌 2 小時以蒸發殘餘單體(樣品 2)，其結果顯示於表 1。

實例 2:

與比較實例 2 相同，但於取出樣品 1 後，添加 2.5 ppm 之 10% 磷酸水溶液，於 300°C 與 0.5 毫巴下再持續攪拌 2 小時以蒸發殘餘單體，其結果顯示於表 1。

實例 3:

將 8600 公斤/小時之熔體混合物，其包括：4425 公斤碳酸二苯酯/小時(20,658 莫耳/小時)與 4175 公斤/小時雙酚 A(18,287 莫耳/小時)，並添加 0.52 公斤苯酚四苯基磷之酚加合物，其為 65.5% 苯酚四苯基磷/小時(0.786 莫耳/小時，亦即 0.0043 莫耳%)溶解於 4.5 公斤酚/小時，自一槽泵送經過一熱交換器使加熱至 190°C，及通過一於 12 巴與 190°C 下之滯留管柱，平均滯留時間為 50 分鐘。

熔體隨後通過一解壓閥至一壓力於 200 毫巴下之分離槽中，將自分離槽流出之熔體再於一同樣在 200 毫巴壓力下之降膜蒸發器中，加熱至 189°C，並收集至一槽中。經 20 分鐘的滯留時間後，將熔體泵送至其後具有相同建構之三個階段中，於第二/第三/第四階段之條件為 100/74/40 毫巴，218/251/276°C，與 22/10/10 分鐘。依此生成之寡聚物具有一相對黏度為 1.09。所有的蒸汽皆於通過調壓器後進入一於真空下的管柱，並以濃縮物取出。

隨後將寡聚物於一鄰接的籃式反應器中冷凝，

其係於 278°C 與 3.0 毫巴之下，經滯留時間 45 分鐘，生成一種較高分子量之產物，其相對黏度為 1.195，所有的蒸汽皆被冷凝。

使用一齒輪泵浦，當熔體線流通過至另一籃式反應器時，自其分支一 150 公斤/小時之分流，加入 185 公克/小時之 5% 磷酸水溶液後，通過一長度對於直徑之比率為 20 之靜態混合器，再回送至主熔體線流。二線流相遇後，立即使用另外一台靜態混合器使磷酸均勻地分佈於整體的熔體線流中。

將經此方式處理之熔體，在另一籃式反應器中曝露於 284°C 與 0.7 毫巴之操作條件下，再經平均滯留時間 130 分鐘後，取出並造粒。

所有的蒸汽隨後皆於真空裝置下予以冷凝。

獲得之聚碳酸酯具有顯示於表 1 之特性。

表 1:

		相對黏度	酚的 OH [ppm]	DPC [ppm]	BPA [ppm]	酚 [ppm]
比較實例 1	樣品 1	1.26	640	190	25	70
	樣品 2	1.31	380	68	17	45
比較實例 2	樣品 1	1.21	420	245	15	84
	樣品 2	1.25	310	192	5	36
實例 1	樣品 1	1.26	380	183	20	52
	樣品 2	1.27	330	31	18	48

實例 2	樣品 1	1.20	390	234	17	72
	樣品 2	1.20	350	64	7	39
實例 3		1.201	255	71	6	56

由諸實例可知：依本發明之方法令人驚訝地未導致進一步的增加分子量，而於最終產物中具有一低單體含量。

雖然本發明為了解說之目的已詳述於前，但需明瞭此細節僅為達此目的，其可被精於此方面技藝者，在不偏離本發明之精義，與可能受限於申請專利範圍之範疇下，而作改變。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

五、中文發明摘要：

本發明係揭示一種用於製造具有低單體含量之聚碳酸酯之多階段方法，此方法需依序包括：(i)於至少一種鎔催化劑之存在下，於熔體中將至少一種二羥基芳基化合物與至少一種碳酸二芳基酯進行轉酯化，以製造一種包含單體之聚縮物，(ii)將一種抑制劑加至聚縮物中，相對於催化劑，使用一低化學計量之數量，與(iii)於一精修反應器中，降低該聚縮物中之單體含量。由此製得之聚碳酸酯，其特徵在於：其包含低於 350 ppm 之碳酸二苯酯，低於 40 ppm 之 2,2-二(4-羥基苯基)丙烷，與低於 150 ppm 之酚。

六、英文發明摘要：

A multi stage process for the production of polycarbonates having low monomer content is disclosed. The process entails, in sequence, (i) transesterifying in the melt at least one dihydroxyaryl compound with at least one diaryl carbonate in the presence of at least one onium catalyst to produce a polycondensate that contains monomers, (ii) introducing into the polycondensate an inhibitor in an hypostoichiometric amount in relation to the catalyst and (iii) reducing in a finishing reactor the content of monomers in said polycondensate. The polycarbonate thus produced is characterized in that it contains less than 350 ppm of diphenyl carbonate, less than 40 ppm of 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)propane and less than 150 ppm of phenol.

七、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：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

100年8月30日修正本

十、申請專利範圍：

1. 一種用於製造具有低單體含量之聚碳酸酯之多階段方法，其依序包括：
 - (i) 於至少一種鎢催化劑之存在下，於熔體中將至少一種二羥基芳基化合物與至少一種碳酸二芳基酯進行轉酯化，以製造一種包含單體之聚縮物，
 - (ii) 將一種抑制劑加入聚縮物中，相對於催化劑，使用一低化學計量之數量，
 - (iii) 於一精修反應器中，降低該聚縮物中之單體含量；其中，此多階段方法未使用鹼或鹼土催化。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中聚碳酸酯具有一重量平均分子量至高為 30,000 公克/莫耳。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中聚碳酸酯之特徵在於：其 OH 端基團之含量介於 50 與 750 ppm 之間。
4. 根據申請專利範圍第 3 項之方法，其特徵在於：OH 端基團之含量介於 70 與 500 ppm 之間。
5. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中抑制劑為一種路易士或 Brønsted 酸，或為一種強酸之酯。
6. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中抑制劑具有一 pKa 值不超過 5。
7. 根據申請專利範圍第 5 項之方法，其中抑制劑為一成員，選自群組包括：正磷酸與正磷酸之酸酯。

8. 根據申請專利範圍第 5 項之方法，其中抑制劑之用量為 < 8 ppm。
9. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中降低該聚縮物中之單體含量係於溫度不超過 310°C 下進行。
10. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中於精修反應器中之滯留時間為 15 至 150 分鐘。
11. 一種聚碳酸酯，其係使用根據申請專利範圍第 1 項之方法獲得。