

發明專利說明書

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號：9212846 ※IPC分類：C08G 64/20※申請日期：92.10.14

壹、發明名稱

(中文) 高分子量聚碳酸酯樹脂之製造方法(英文) PREPARATION METHOD OF HIGH MOLECULAR WEIGHT
POLYCARBONATE RESIN貳、發明人(共4人)發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)姓名：(中文) 金 鐘 勳(英文) KIM, Jong-Hun住居所地址：(中文) 大韓民國 305-752 大田廣域市 儒城區 松江洞
8-2 松江卻龍所公寓 101-1507(英文) 101-1507 Songgangcheongsol apt., 8-2 Songgang-
dong, Yuseong-gu, 305-752 Daejeon-city, Korea國籍：(中文) 韓 國 (英文) KOREA參、申請人(共1人)申請人 1 (如發明人超過一人，請填說明書申請人續頁)姓名或名稱：(中文) LG 化學股份有限公司(英文) LG CHEM, Ltd.住居所或營業所地址：(中文) 大韓民國 150-721 漢城市 永登浦區
汝矣島洞 20 番地 LG 雙塔(英文) LG Twin Tower, Yoido-dong 20, Youngdungpo-ku, Seoul, 150-721, Korea.國籍：(中文) 韓 國 (英文) KOREA代表人：(中文) 盧 岐 鎬(英文) NO, Ki-Ho☐ 續發明人或申請人續頁 (發明人或申請人欄位不敷使用時，請註記並使用續頁)

發明人 2姓名：(中文) 禹 富 坤(英文) WOO, Boo-Gon住居所地址：(中文) 大韓民國 305-340 大田廣域市 儒城區 道龍洞LG 社員公寓 8-401(英文) 8-401 LG employee's apt., Doryong-dong, Yuseong-
gu, 305-340 Daejeon-city, Korea國籍：(中文) 韓 國 (英文) KOREA發明人 3姓名：(中文) 朴 恩 德(英文) PARK, Eun-Duck住居所地址：(中文) 大韓民國 405-732 仁川廣域市 南東區 九月 1 洞258 熊貓公寓 4-510(英文) 4-510 Panda apt., 258 Guwol 1-dong, Namdong-gu,
405-732 Incheon-city, Korea國籍：(中文) 韓 國 (英文) KOREA發明人 4姓名：(中文) 洪 美 貞(英文) HONG, Mi-Jeung住居所地址：(中文) 大韓民國 305-345 大田廣域市 儒城區新城洞 140-9 番地(英文) 140-9 Sinseong-dong, Yuseong-gu, 305-345
Daejeon-city, Korea國籍：(中文) 韓 國 (英文) KOREA

捌、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：_____

☐ 本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☒ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. 韓國； 2002/11/07； 2002-0068853

2. 韓國； 2002/11/07； 2002-0068854

3. _____

4. _____

5. _____

6. _____

7. _____

8. _____

9. _____

10. _____

☐ 主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 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】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明

(發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明)

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種高分子量聚碳酸酯樹脂的製造方法，尤指一種能製成分子量分佈窄和物理性質均勻的高分子量聚碳酸酯樹脂，且能在短時間內以低成本從事大量
5 射出與擠壓作業的高分子量聚碳酸酯樹脂之製造方法。

【先前技術】

由於聚碳酸酯樹脂具有極佳的耐熱性，耐衝擊性，機械強度與透明性等，所以它們已被廣泛用於製造光碟，透
10 明片材，包裝材料，車用保險桿，和紫外線阻隔膜等，因而其需求正日益迅速增加中。

聚碳酸酯樹脂的習用製程可分成採用光氣的界面聚合，以及不使用光氣的熔融聚合與固態聚合。

界面聚合是種把諸如雙酚 A 之類芳香族羥基化合物的
15 含水溶液與氣態光氣混合在一有機溶劑中，以便可在含水溶液層與有機溶劑層之間的界面發生聚合反應的製程。

這製程能以較易方式連續製成高分子量聚碳酸酯，但因它採用毒性氣體和屬於有毒物質的氯式有機溶劑，所以風險很高，必須投入極大的設施成本。

20 熔融聚合是種使用熔態起始單體進行聚合的製程，它因為不使用毒性材料，所以具有風險低的優點，但為能生產可供射出或擠壓作業所用的高分子量聚碳酸酯，在處理

☒ 續次頁 (發明說明頁不敷使用時，請註記並使用續頁)

高黏性的反應物時，便需高溫，高真空的設施，以致減損品質。固態聚合是種在低分子量聚碳酸酯預聚物結晶後即以低於熔融溫度的溫度進行聚合的製程，它未使用毒性材料，也因反應是以固態發生，所以能防止品質的減損。

5 在美國第 4,948,871 號及第 5,214,073 號專利中揭示的固態聚合，是以結晶溫度對非晶狀聚碳酸酯進行長時間的熱處理(熱處理式結晶系統)，或將其溶解於一溶劑中再以一種非溶劑使其沉澱(非溶劑沉澱法)，據以製成一種能以固態方式聚合的結晶狀聚碳酸酯。

10 在熱處理式結晶系統中，需要長時間(72 小時或以上)且結晶度較低，因而難以製成適於固態聚合的晶狀聚碳酸酯。

 在非溶劑沉澱式的結晶系統中，因為採用二種溶劑，這些溶劑應在結晶後完全分離，而早期及最終製程之間的
15 結晶狀態也可能因為溶劑與非溶劑之間在沉澱期間的比率差異而不同。

 美國第 6,031,063 號及第 6,222,001 號專利所揭示的固態聚合，係採用一種使球團狀態的非晶狀聚碳酸酯在其結晶溫度以氣態或液態與一溶劑接觸一定時間而進行的結晶
20 系統。此系統能在較短時間內製成適於固態聚合的晶狀聚碳酸酯，但它卻有在結晶前必須先從事切粒或粉碎作業的問題。

因此，為製成能以合乎經濟效益方式從事固態聚合所需的晶狀聚碳酸酯(crystalline polycarbonates)，即需研究如何在前述的結晶製程中排除或簡化粉碎及乾燥步驟，以便將固態聚合所需的時間減至最低程度，為此必須開發一種
5 能控制晶狀聚碳酸酯的粒度及分佈，以便製出最適於固態聚合之晶狀聚碳酸酯的結晶製程。

美國第 4,948,871 號，第 5,214,073 號，第 5,717,056 號，及第 5,905,135 號專利所揭示的固態聚合均包括下列三個階段：

10 第一階段：使一種二烷基(芳香基)碳酸酯與一種芳香族羥基化合物進行酯交換反應(ester-exchange reaction)，據以製成一種低分子量聚碳酸酯預聚物；

第二階段：使第一階段的低分子量聚碳酸酯預聚物結晶，據以製成一種晶狀聚碳酸酯；以及

15 第三階段：使第二階段的晶狀聚碳酸酯進行固態聚合，據以製成一種高分子量聚碳酸酯。

然而，這些方法也有問題，那就是在經過 8 小時以上的固態聚合後，因為反應副產品和未反應的二芳基碳酸酯與低分子量非晶狀預聚物共同存在，以致芳香基碳酸酯基
20 與芳香族羥基之間的克分子比差異大，使得最大的分子量頂多達到 38,000 g/mol。

此外，由於這種莫耳比差異應會隨著預聚物分子量的

增加而成正比的增加，以致增進聚碳酸酯的性質，但其縱然可能對性質有利，卻也基於同理而對固態聚合的分子量增加造成不良影響。再者，為進行固態聚合，應將非晶狀聚碳酸酯轉換成晶狀聚碳酸酯，就此而言，前述的製造方法係在固態聚合之前另採用一道結晶製程。作為前述各製程中之結晶製程的範例，其可包括一種在非晶狀聚碳酸預聚物之結晶溫度的條件下，對其長時間熱處理的方法，和一種在將非晶狀聚碳酸酯溶解於一溶劑中之後，以一種非溶劑使其沉澱而可於固態進行聚合之晶狀聚碳酸酯的製造方法。

在熱處理式結晶系統中，需要長時間(72 小時或以上)且結晶度較低，因而難以製成適於固態聚合的晶狀聚碳酸酯。

在非溶劑沉澱式的結晶系統中，因為採用二種溶劑，這些溶劑應在結晶後完全分離，而早期及最終製程之間的結晶狀態也可能因為溶劑與非溶劑之間在沉澱期間的比率差異而不同。

因此，為能經由固態聚合而製成高分子量聚碳酸酯，必須在固態聚合期間使分子量的增加率達到最大程度，並將可區分成結晶與固態聚合的主製程階段，和諸如個別粉碎步驟，和乾燥步驟之類的其它製程步驟加以改進而簡化整體製程，以求大幅減低反應時間。同時，也需有效控制

固態聚合所用之聚碳酸酯的分佈，粒度及結晶度，使固態聚合製成之高子量聚碳酸酯的性質均勻。

【發明內容】

5 本發明的用意是解決前述各問題，其目的在於提供一種聚碳酸酯的結晶方法，該方法能製成一種不需另經個別粉碎作業便可固態聚合，是以分子量分佈窄，物理性質均勻，並能在短時間內以低成本用於大量射出及擠壓作業的高分子量聚碳酸酯樹脂。

10 本發明的另一目的是提供一種依前述方法製成的晶狀聚碳酸酯。

 本發明的再一目的是提供一種對前述方法製成的晶狀聚碳酸酯進行固態聚合，據以製成高分子量聚碳酸酯樹脂的方法。

15 本發明的再一目的是提供一種依據前述方法所製成的高分子量聚碳酸酯。

 本發明的又一目的是提供一種高分子量聚碳酸酯樹脂的方法，該方法能對非晶狀聚碳酸酯同時進行結晶化與固態聚合而在短時間內有效製成大量的高分子量聚碳酸酯
20 樹脂，其係在一固態聚合反應器中經由熔融聚縮合而同時製成，不需另增一道個別結晶過程，另在連續發生酯交換反應與短時間縮合聚合 (short-time condensation

polymerization) 的 熔 融 聚 縮 合 階 段 (melt polycondensation)，利用消除未反應的反應作用物與低分子量副產品的方式而使該非晶狀聚碳酸酯樹脂的反應端基群之間的莫耳比(molar ratio)最佳化，據以在固態聚合期間能使聚碳酸酯樹脂分子量的增加率達到最大程度。

本發明的另一目的是提供一種依前述方法製成的高分子量聚碳酸酯。

為達成這些目的，本發明提供一種非晶狀聚碳酸酯的結晶方法，其特徵在於採用一種噴射結晶方法，該方法包括(a) 使重均分子量為 1,500 到 30,000 g/mol 的一種非晶狀聚碳酸酯溶解於一溶劑中；(b) 將這聚碳酸酯溶液傳送到一乾燥室內，再使用一噴嘴在乾燥室內噴射；和(c) 使噴射的溶液與一高溫氣體接觸而讓溶劑蒸發，據以獲得一種晶狀聚碳酸酯。

另外，本發明也提供一種依前述方法製成的晶狀聚碳酸酯。

再者，本發明提供一種高分子量聚碳酸酯樹脂的製造方法，其包括(a) 以前述方法製成一種晶狀聚碳酸酯；和(b) 對步驟(a)所製成的晶狀聚碳酸酯進行固態聚合，據以製成一種重均分子量為 35,000 到 200,000 g/mol 的高分子量聚碳酸酯樹脂。

此外，本發明亦提供一種依前述方法製成的高分子量

聚碳酸酯樹脂。

再者，本發明提供一種高分子量聚碳酸酯樹脂的製造方法，其特徵在於該方法包括(a) 在存有一催化劑時將一種二烷基(芳香基)碳酸酯與一種芳香族羥基化合物進行熔融聚縮合(melt polycondensation)，據以製成一種重均分子量為 1,500 到 30,000 g/mol 的非晶狀聚碳酸酯；(b) 將這非晶狀聚碳酸酯溶解於一溶劑中，據以製成一種非晶狀聚碳酸酯溶液；和(c) 將這非晶狀聚碳酸酯溶液傳送到一固態聚合反應器中，再進行密集固態聚合，其中係同時進行結晶化與固態聚合，據以製成一種重均分子量為 35,000 到 200,000 g/mol 的高分子量聚碳酸酯樹脂。

另外，本發明也提供一種依前述方法製成的高分子量聚碳酸酯樹脂。

15 【圖式說明】

第一圖所示者係一聚碳酸酯的結晶反應器；

第二圖所示者係聚碳酸酯之密集固態聚合所用的裝置；以及

第三圖係一圖表，顯示出依範例 3 和比較範例 3 之方法製成之聚碳酸酯分子量的增加情形。

【圖式中所用主要參照號碼的說明】

1 溶解槽 2 聚碳酸酯溶液傳送管

- 3 乾燥室 4 壓縮空氣注射管(使用氣力噴嘴時)
- 5 噴射噴嘴 6 高溫氣體注射管
- 7 晶狀聚碳酸酯附聚室
- 8 非晶狀聚碳酸酯附聚旋風筒
- 5 101 溶解槽 102 聚碳酸酯溶液
- 103 壓縮氣體(使用氣力噴嘴時) 104 噴射噴嘴
- 105 密集固態聚合反應器 106 聚碳酸酯細密粒子
- 107 噴射溶液及粒子流動方向 108. 高溫氮氣流動方向
- 109 副產品 110. 回流氮氣
- 10 111 回流溶劑 112 高分子量聚碳酸酯

【實施方式】

現將本發明詳予說明於後。

- 在研究增進固態聚合加工效率和對固態聚合之非
- 15 晶狀聚碳酸酯的結晶予以簡化而增加經濟效益的過程中，本案發明人已發現若使用噴射結晶法將重均分子量為 1,500 到 30,000 g/mol 的非晶狀聚碳酸酯予以結晶，就可輕易製備一種適於固態聚合的晶狀聚碳酸酯，另發現如將這方法最佳化，就可利用固態聚合而在短時間內製
- 20 備重均分子量為 35,000 到 200,000 g/mol 的高分子量聚碳酸酯樹脂。本發明即以前述發現為基礎。

本發明之非晶狀聚碳酸酯的結晶化，其特徵在於如

後一系列的反應。

第一，先將重均分子量為 1,500 到 30,000 g/mol 的非晶狀聚碳酸酯溶解於一溶劑中(步驟(a))。這種非晶狀聚碳酸酯宜從藉由界面聚合作用、藉由二烷基(芳香基)碳酸與芳香族二羥基化合物的酯交換反應，或者藉由一酯交換反應與一縮合反應而製備的那些非晶狀聚碳酸酯中選出使用。

此外，該非晶狀聚碳酸酯宜為一種線性聚碳酸酯、一種在總單體(支鏈聚碳酸酯形式或交聯聚碳酸酯)中含有數量為 0.1 到 5.0 wt% (重量百分比)之多官能單體的支鏈聚碳酸酯，或其混合物。

製備該非晶狀聚碳酸酯溶液所用的溶劑宜為二氯甲烷，三氯甲烷，四氫呋喃，甲基甲酚(methacresol)，環己烷，二噁烷(dioxane)，二甲基甲醛，吡啶，或其混合物。

此外，該聚碳酸酯溶液的濃度宜為 5.0 到 50.0 wt%，若為 10.0 到 30.0 wt%者更佳。如果聚碳酸酯溶液的濃度低於 5.0 wt%，製成的聚碳酸酯便無法用於製備高分子量聚碳酸酯樹脂，另如超過 50.0 wt%，該聚碳酸酯溶液的黏度即變高，因而不能順利進行噴射作業。

其次，將步驟(a)製成的聚碳酸酯溶液傳送到一個乾燥室，並在這乾燥室內利用一噴嘴噴射(步驟(b))。採用

壓力噴嘴(pressure nozzle)的噴射法，以及另用氣力噴嘴(pneumatic nozzle)射出高壓氣體的方法，均為宜採用的二種方法。

步驟(b)所用的噴嘴宜為一種壓力噴嘴或氣力噴嘴。

5 如採用壓力噴嘴，噴射壓力宜為 2.0 到 51.0 kgf/cm²。如果噴射壓力低於 2.0 kgf/cm²，則在噴射聚碳酸酯溶液時，易使噴嘴入口阻塞，反之噴射壓力若超過 51.0 kgf/cm²，所噴出的聚碳酸酯溶液數量就大於下一步驟(步驟(c))所能蒸發的數量，因而未蒸發之剩餘溶劑的
10 含量就過高，所以不宜。

 如採用氣力噴嘴，壓縮空氣的射出速率宜為 200 到 800 升/小時，若為 300 到 800 升/小時更佳。如果壓縮空氣的射出速率低於 200 升/小時，製成之晶狀聚碳酸酯粒子內的未蒸發溶劑含量便增加，反之壓縮空氣的射出
15 速率若超過 800 升/小時，製成的晶狀粒子大部份都會變成粒徑小於 80μm 的粉料，以致結晶度變成低於 5%。

 接著，使噴射的溶液與一高溫氣體接觸，讓溶劑蒸發，據以獲得一種晶狀聚碳酸酯(步驟(c))。

 高溫氣體宜朝著一個與噴射相反的方向流動。如果
20 高溫氣體的流向與聚碳酸酯的噴射方向和粒子的流向相同，溶劑的蒸發速率就高，因而顯著減低所製成之聚碳酸酯粒子的結晶度。

採用噴射結晶法來製備晶狀聚碳酸酯，可讓聚碳酸酯的結晶與乾燥同時進行，因而具有反應過程簡易和節省生產成本的優點。

蒸發聚碳酸酯溶液所用的氣體宜為氮氣，空氣，二氧化碳，或其混合氣體。氣體的溫度宜為能使聚碳酸酯溶液中之溶劑充分蒸發的 40 到 250 °C，如為 60 到 150 °C 更佳。

如果高溫氣體的溫度低於 40 °C，溶劑的蒸發速率就低，使溶劑未充分蒸發，因而若不另加一道乾燥過程便無法立即應用到固態聚合。反之若是超過 250 °C，溶劑的蒸發速率就太快，使結晶度變低，因而難以將其立即應用到固態聚合，亦即應用到本發明的高分子量聚碳酸酯樹脂的製造方法。

溶劑蒸發後剩餘晶狀聚碳酸酯粒子的平均粒徑宜為 80 到 3,000 μm ，而該等聚碳酸酯粒子的變化量 (variation) 宜在 20% 以內。

以噴射結晶法製成之晶狀聚碳酸酯粒子的粒徑若是小於 80 μm 或大於 3,000 μm ，這聚碳酸酯的結晶度即變的太低或太高，以致不適於固態聚合期間的氮氣輸入或減低壓力條件。

另外，溶劑蒸發後剩餘晶狀聚碳酸酯的粒徑變化如果超過 20%，即會降低晶狀聚碳酸酯的物理性質。

依本發明前述方法製成的聚碳酸酯粒子，具有均勻的粒度和變化很小的均勻粒度分佈，因而適於後續的固態聚合，以致不需粉碎而可用低成本製成高分子量聚碳酸酯樹脂。

5 現請參閱第一圖，以下詳予說明本發明之晶狀聚碳酸酯的製造方法。

先在裝有一種溶劑的溶解槽(1)中攪拌非晶狀聚碳酸酯，使其溶解。

其次，經由一傳送管(2)把聚碳酸酯溶液傳送到一乾燥室(3)內，同時將諸如氮氣之類的壓縮氣體經由一壓縮氣體射出管(4)注入乾燥室(3)內，再經由一噴嘴(5)噴射聚碳酸酯溶液。把壓縮氣體注入噴嘴內的最佳射出速率因溶液的濃度而異。如果以壓力噴嘴取代氣力噴嘴，那麼便不用壓縮氣體，改將聚碳酸酯的射出壓力升高到 2.0
10 kgf/cm² 以上，再噴射。

高溫氣體係經由一高溫氣體射出管(6)朝著一個與聚碳酸酯之噴射相反的方向注入乾燥室(3)內，以便蒸發聚碳酸酯溶液中的溶劑。讓蒸發的溶劑和高溫氣體分成液態溶劑與氣體，再使溶劑回流到溶解槽(1)內，而氣體
20 則於再度加熱後輸入乾燥室(3)內。

晶狀聚碳酸酯經凝聚而送入一晶狀聚碳酸酯凝聚室(7)內，未結晶的非晶狀聚碳酸酯則經凝聚而送入非晶

狀聚碳酸酯凝聚旋風器(8)內。

另外，本發明也提供一種對前述方法製成之晶狀聚碳酸酯進行固態聚合，據以製成一種重均分子量為 35,000 到 200,000 g/mol 的高分子量聚碳酸酯樹脂之方法。

以前述方法製成之本發明的高分子量聚碳酸酯樹脂，其分子量宜為 35,000 到 200,000 g/mol。如果這種高分子量聚碳酸酯樹脂的分子量低於 35,000 g/mol 或高於 200,000 g/mol，便不宜用於射出或壓出(extrusion)作業。

10 固態聚合方法有兩種。一種是把晶狀聚碳酸酯射進固態聚合反應器內，並連續射入氮氣，另一種是以固態聚合製成一種重均分子量為 35,000 到 200,000 g/mol 的高分子量聚碳酸酯樹脂，同時在 0 到 50 mmHg，但若為 0 到 20 mmHg 更佳的減低壓力條件下消除反應副產品。

15 使用晶狀聚碳酸酯時，不需另增粉碎及乾燥步驟。這種固態聚合是在等溫或昇溫條件下進行，以致固態聚合溫度(T_p)可滿足下列公式 1 (T_m =融解溫度)。

[公式 1]

$$T_m - 50 \leq T_p \leq T_m$$

20 經由前述各步驟製成之本發明的聚碳酸酯樹脂具有 35,000 到 200,000 g/mol 的重均分子量，因而宜用於射出及壓出作業。

出重均分子量為 35,000 到 200,000 g/mol 的高分子量聚碳酸酯樹脂。

此外，依據本發明的製造方法，結晶化與固態聚合是在一固態反應器中同時進行，不必另增一道結晶過程，因而顯著減少了製程。再者，本案發明已發現，如採用一種經由噴嘴噴入固態聚合反應器上部的噴射結晶法，那麼高分子量聚碳酸成品的物理性質，例如結晶度及分子量，就變的非常均勻。本發明即以前述發現為基礎。

10 本發明之高分子量聚碳酸酯樹脂的製造方法，其特徵在於包括如後一系列的反應。

第一，在存有催化劑時將一種二烷基(芳香基)碳酸酯與一種芳香族羥基化合物進行熔融聚縮合，據以製備一種重均分子量為 1,500 到 30,000 g/mol 的非晶狀聚碳酸酯(步驟(a))。

步驟(a)之熔融聚縮合反應的特徵在於酯交換反應與縮合反應係連續發生。

首先，將二烷基(芳香基)碳酸酯與芳香族羥基化合物以 1:1 到 1.1:1 的莫耳分子比混合，再在氮氣環境下溫度保持為 150 到 200 °C 的熔融室內，以高溫進行熔融。

在步驟(a)的熔融聚縮合反應中，二烷基(芳香基)碳

酸酯與芳香族羥基化合物的混合比宜為 1:1 到 1.1:1。如果二烷基(芳香基)碳酸酯與芳香族羥基化合物的莫耳分子比超出 1:1 到 1.1:1 的範圍，製成之聚碳酸酯的分子量就變低，或反應可能提早結束。

- 5 熔融後，將材料進給到一個使其夾套溫度保持為 180 到 250 °C 的攪拌反應器內。為防止這些高溫反應物與氧氣接觸，反應器內的空氣改用氮氣取代。

射入反應料後，即射入酯交換作用所用的催化劑而開始進行反應。在氮氣環境下以大氣壓力或加壓多少進行了一些反應後，如在 1 到 100 mmHg 的減低壓力下進行蒸發，即會消除反應期間所產生的副產品，例如酚。

由於二烷基(芳香基)碳酸酯這種反應料可隨著蒸發的反應副產品一起蒸發，並在附著到反應器的一回流柱內冷凝，然後再回流到反應器，所以只有在回流柱內未液化的反應副產品會在冷凝器中冷凝，再將它們排放到
15 反應器外面而消除。

前述反應的產品接著被傳送到下一反應器，即縮合反應器內，於該處將未反應的二烷基(芳香基)碳酸酯和 3 以下的低聚合度反應副產品，以及這反應期間新產生的新反應副產品，例如酚，用高溫減低壓力條件消除，或
20 在室內壓力條件下射入氮氣而在短時間內消除，據以製備一種與初始產品相比，分子量多少增加一些的非晶狀

聚碳酸酯。

反應溫度宜為 180 到 400 °C，如為 200 到 350 °C 者更佳。以未反應狀態存在的二烷基(芳香基)碳酸酯，聚合度在 3 以下的反應副產品，和酚這種新產生的副產品，可在前述的高溫和 0 到 50 mmHg，但如為 0 到 20 mmHg 者更佳的減低壓力條件下消除，或用射入氮氣的方式取代減低壓力，亦可消除。

射入的氮氣用量宜為 0.1 Nm³/kg·h 以上。如果射入的氮氣用量低於 0.1 Nm³/kg·h，便不易消除反應副產品。

10 在前述程序中，除了新產生的酚副產品外，聚合度在 3 以下的副產品，和因相對上沸騰溫度較低而未參與反應的未反應二烷基(芳香基)碳酸酯都可利用蒸發方式隨著酚一起被排放到反應器外面。相較於習用的製程(美國第 4,948,871 號專利和美國第 5,214,073 號專利所揭示者)，這現象具有使聚碳酸酯的分子量在固態聚合中加速增加的作用。

在習用的製程中，於初始反應步驟用量過度的二芳香基碳酸酯及聚合度在 3 以下的副產品，跟本發明不一樣，它們不會在固態聚合之前被消除，以致在產生之預聚物端基處的芳香族烴基與芳香基碳酸酯的莫耳分子比會依據這預聚物之分子量的增加而增加，因而在後續的固態聚合中要花較長的時間方可製成高分子量聚碳酸

酯。

也就是說，當預聚物的分子量增加時，則如下列公式 2 所示，端基的芳香基碳酸酯也以逐漸增加的過度數量存在，因而這對分子量的增加具有不良影響。

5 [公式 2]

當 $2,000 \leq M_w \leq 5,000$ 時， $50 < X \leq 100$ ；

當 $5,000 \leq M_w \leq 20,000$ 時， $0.002M_w + 40 \leq X \leq 100$ ；

其中 M_w 是預聚物的分子量，以及 X 是總端基中所
10 含芳香基碳酸酯的莫耳分子比。

步驟(a)的熔融聚縮合反應宜在一個其中係將設有一回流柱與一冷凝器的普通攪拌反應器，和一諸如旋轉盤式反應器，旋轉籠式反應器，或一薄膜反應器之類的普通縮合反應器被連續連結的反應器內進行。

15 作為二烷基(芳香基)碳酸酯，宜用二苯碳酸酯，雙氯苯碳酸酯，間甲苯碳酸酯，二萘碳酸酯，二甲基碳酸酯，二環己基碳酸酯，或其混合物。

另外，作為芳香族羥基化合物，宜用雙(4-羥苯基)-甲烷，2,2-雙(4-羥苯基)-丙烷，2,2-雙(4-羥基-3,5-二溴苯基)-丙烷，1,4-二羥基-3-甲基-苯，雙(4-羥苯基)硫化物，
20 或其混合物。

再者，催化劑宜為鹼金屬催化劑，氮基催化劑，酸

性催化劑等。尤其，鹼金屬催化劑宜為氫化鈉，氫化鉀，氫化鋰，碳酸鈉，碳酸鉀，和碳酸鋰等；氮基催化劑宜為氫氧化四甲銨 $((\text{CH}_3)_4\text{NOH})$ ，氫氧化四丁銨 $((\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH})$ 等；而酸性催化劑則宜為硼酸，磷酸等。

- 5 其次，將非晶狀聚碳酸酯溶解於一溶劑中，據以製備一種非晶狀聚碳酸酯溶液(步驟(b))。

如第二圖所示，把前步驟(a)製備的分子量為 1,500 到 30,000 g/mol 的熔融或固態非晶狀聚碳酸酯溶解於一個裝有溶劑的溶解槽內，同時攪拌。

- 10 溶劑宜為二氯甲烷，三氯甲烷，四氫呋喃，甲基甲酚，環己烷，環氧己烷，二甲基甲醛，吡啶等，而溶劑槽的溫度為室溫，因此不需為了控制溫度而加熱或冷卻。在溶劑槽內蒸發的溶劑係在附著於其上的回流中冷凝，再回流到溶解槽內。以重量為準，溶解之聚碳酸酯
- 15 溶劑的濃度宜為 5.0 到 50.5%，但若為 10.0 到 30.0% 者更佳。

- 接著，把非晶狀聚碳酸酯傳送到一個固態聚合反應器內，再按照一種同時進行結晶與固態聚合的密集固態聚合過程，製備出分子量為 35,000 到 200,000 g/mol 的高
- 20 分子量聚碳酸酯(步驟(c))。

如第二圖所示，溶解槽(101)內的聚碳酸酯溶液係被傳送到一固態聚合反應器(105)的上部內，於該處經由一

噴射及乾燥部中的噴嘴(104)予以噴射，利用朝著相反方向流動的高溫氮氣使溶劑蒸發，並把粒子形式的晶狀聚碳酸酯匯集在反應器下部的聚合室內，據以進行固態聚合。

5 固態聚合反應器上部所用的噴嘴，其形式宜為壓力噴嘴及氣力噴嘴。為求能調整匯集在固態聚合之聚合室內的晶狀聚碳酸酯粒子的粒度與結晶度，就氣力噴嘴而言，要將壓縮氮氣的流率，乾燥室的溫度，和射入噴嘴之聚碳酸酯溶液的射出速率予以最佳化。

10 壓縮氮氣的流率宜為 200 到 800 升/小時，若為 300 到 600 升/小時更佳。如果壓縮氮氣的流率超過 800 升/小時，乾燥後的晶狀粒子大部份都會變成粒徑小於 80 μm 的細粉料和被匯集在一旋風器中，以致結晶度變成低於 5%。反之，壓縮氮氣的流率若是低於 200 升/小時，在
15 製成之晶狀粒子內的未蒸發溶劑含量便大幅增加。

 壓力噴嘴可經由溶液壓力的控制而控制粒子的粒度和結晶度。調整高溫氮氣流入之溫度控制設備的長度，就可控制噴射及乾燥室的溫度，其溫度宜為 40 到 250 $^{\circ}\text{C}$ ，但如為 60 到 150 $^{\circ}\text{C}$ 者更佳。如果超出這溫度範圍，溶劑的蒸發率便不合宜，以致結晶度太低或溶劑含
20 量變高，結果難以立即將其應用於固態聚合。

 聚碳酸酯注入噴嘴的最佳射出速率因溶液的濃度

而異。結果，匯集在聚合室內之晶狀聚碳酸酯粒子的粒度宜為 80 到 3,000 μm ，且粒度的變化宜在 20% 以內。粒度小於 80 μm 的聚碳酸酯粒子不但結晶度低，而且也不適於聚合室內的氮氣輸入條件，以致在它們匯集於旋風
5 器內之後，便使其回流到溶解槽內。

另外，前步驟(c)所製成之高分子量聚碳酸酯的多分散性指數宜低於 2.5，而與固態聚合前的數值相比，它的增加率宜在 10% 以內。

不同於前述的習用製程，本發明是將初始反應期間
10 進給量略微過度和在反應結束後存在的未反應二烷基(芳香基)碳酸酯，以及聚合度在 3 以下的反應副產品，於進行固態聚合之前先消除。結果，聚合度可由下列公式 3 表示：

[公式 3]

$$15 \quad X_n = \{1+r\} / \{1+r-2rp\}$$

其中 X_n 是聚合度，

r 是有關非晶狀聚碳酸酯溶液中之二烷基(芳香基)碳酸酯基與芳香族羥基化合物基的莫耳分子比，以及
 p 是聚合反應程度。

20 如果反應程度 p 的數值為 1.0，前述公式 3 就可用下列的公式 4 表示，因而將 r 的數值控制到接近 1.0，就可在短時間內使聚合度達到最大程度。

[公式 4]

$$X_n = \{1+r\} / \{1-r\}$$

其中 X_n 是聚合度，以及

r 是有關非晶狀聚碳酸酯溶液中之二烷基(芳香基)

5 碳酸酯基與芳香族羥基化合物基的莫耳分子比。

在本發明中，係經由熔融聚合過程而明確將 r 的數值控制在下公式 5 的範圍內，因而在短時間內達到固態聚合的最大聚合度。

[公式 5]

10 $0.991 \leq r \leq 1.000$

其中 r 是有關非晶狀聚碳酸酯溶液中之二烷基(芳香基)碳酸酯基與芳香族羥基化合物基的莫耳分子比。

舉例來說，習用固態聚合製備分子量為 40,000 之高分子量聚碳酸酯所需的時間要 8 小時以上，反之本發明的固態聚合時間則為一小時半，因此本發明具有時間減少 5 倍以上的作用。

匯集在聚合室中的聚碳酸酯粒子係於短時間內經由固態聚合而製成重均分子量為 35,000 到 200,000 g/mol 的高分子量晶狀聚碳酸酯。

20 為求有效消除反應副產品，便經由設在聚合室下方部位的一分配器連續射出高溫氮氣。氮氣的溫度宜被控制成與聚合室的溫度相當。至於聚合室的溫度，則使用

室壁外側的夾套將其控制在等溫或昇溫條件下，以便符合下列公式 1，據以進行固態聚合。

[公式 1]

$$T_m - 50 \leq T_p \leq T_m$$

- 5 其中 T_p 是固態聚合溫度，和
 T_m 是非晶狀聚碳酸酯的熔融溫度。

此外，本發明也提供一種以一連串前述製程所製造的高分子量聚碳酸酯樹脂。

- 10 以前述方法製成的聚碳酸酯樹脂是依照所要的高分子量而經過一定滯留時間後，從聚合室的下方部位所獲得。製成之高分子量聚碳酸酯的重均分子量為 35,000 到 200,000 g/mol，可供用於射出及擠壓作業。

- 15 相較於習用的固態聚合製程，本發明不需另設結晶裝置，而且它也具有不像習用者那樣需要粉碎(切料)和乾燥過程等的優點。

- 20 此外，以習用製程所製備的高分子量聚碳酸酯，它的多分散性指數若與固態聚合之前相比，增加率為 15% 到 25%，反之以本發明製備的高分子量聚碳酸酯，如與固態聚合之前的數值相比，增加率僅為 5.5%，其原因在於固態聚合反應器中的結晶過程是以噴射結晶方式進行，與習用製程相比，此法減低到 1/4，因而可製備分子量及物理性質均勻的高分子量聚碳酸酯。

以下是本發明的若干範例及比較範例。下列的範例及比較範例僅供較清楚的說明本發明而已，並非用以限制本發明。

5 【實例】

範例 1

晶狀聚碳酸酯的製備

利用雙酚 A 及二苯碳酸酯的酯交換反應而製成重均分子量為 8,840 g/mol (多分散性指數(Poly Dispersity Index), PDI=1.84)的非晶狀聚碳酸酯後，使用三氯甲烷作為溶劑，將這聚碳酸酯溶解於 2 公升的溶解槽內，據以製備一種 20 wt%的溶液。如第一圖所示，把這製備的溶劑噴入乾燥室的頂部，同時經由設在乾燥室下方部位的一噴嘴，以 300 升/小時的流率將 120 °C 的高溫氮氣
10 射出於其內，使所有溶劑蒸發，以致從乾燥室下方部位產生出一種屬於乾燥粒子形式的晶狀聚碳酸酯。

在上述程序中，蒸發的溶劑與高溫氮氣二者通過附著於上部那邊的旋風器，再經由一冷凝器而分離液態溶劑與氣態氮氣，接著讓溶劑回流到溶解槽，和經由一壓縮機使氮氣回流到加熱室。在乾燥室中，可獲得少量粒
20 徑小於 80 μ m 和結晶度甚低(在 10%以內)的粒子，它們將

全都匯集到上部那邊的旋風器內，再使其回流到溶解槽中。利用電子顯微鏡及影像分析儀對獲自乾燥室下方部位的晶狀聚碳酸酯分析之後，查知其粒徑為 $300 \pm 27 \mu\text{m}$ ，粒度也均勻，以致不需對固態聚合另增一道粉碎作業。

- 5 此外，經採用示差掃描量熱計之後，確認結晶度為 26.5%，熔點則為 221.56°C 。

高分子量晶狀聚碳酸酯樹脂的製備

- 不需另採取粉碎及乾燥過程，直接把前述製成的晶狀聚碳酸酯射出進固態聚合反應器內，接著在 200°C 的
10 等溫條件下進行固態聚合反應，同時以每分鐘 3 公升的速率，連續射出氮氣。結果，經反應 15 小時後，即產生重均分子量為 $31,751 \text{ g/mol}$ 和多分散性指數為 1.94 的高分子量聚碳酸酯樹脂。

15 範例 2

晶狀聚碳酸酯的製備

- 除了經由酯交換反應與縮合反應來製備結晶所用的非晶狀聚碳酸酯，其分子量為 $24,000 \text{ g/mol}$ (多分散性指數， $\text{PDI}=1.92$)，和從噴嘴輸入之氮氣的流率為 400 升/小時
20 外，其餘均以如同範例 1 的方法來製備晶狀聚碳酸酯。

結果，製成之晶狀聚碳酸酯粒子的粒徑為

350±31 μm，粒度也均勻，以致不需對固態聚合另增一道粉碎作業。此外，經採用示差掃描量熱計之後，確認結晶度為 37.5%，熔點則為 225.74 °C。

高分子量晶狀聚碳酸酯樹脂的製備

- 5 按照如同範例 1 的方法，對前述製成的晶狀聚碳酸酯進行固態聚合，即製成重均分子量為 101,751 g/mol 和多分散性指數為 2.01 的高分子量聚碳酸酯樹脂。

比較範例 1

晶狀聚碳酸酯的製備

- 10 利用雙酚 A 及二苯碳酸酯的酯交換反應而製成重均分子量為 6,951 g/mol (多分散性指數，PDI=1.88) 的非晶狀聚碳酸酯後，將這聚碳酸酯溶解於三氯甲烷中，使其濃度變成 0.1 g/mL，再使用數量為製成溶液之 200% 的甲醇作為非溶劑，取得一種粉末晶狀聚碳酸酯作為沉澱物。
- 15 前述晶狀聚碳酸酯的平均粒度為 550 μm，其中有很大一部份是以粒徑超過 10 mm 的團塊形式存在，因而需經粉碎始可進行固態聚合。隨後，粉碎後粒子的粒徑為 150±22 μm，而採用示差掃描量熱計所確認的結晶度則為 26.1%。

- 20 高分子量晶狀聚碳酸酯樹脂的製備

按照如同範例 1 的方法，對前述製成的晶狀聚碳酸

酯進行固態聚合，即製成重均分子量為 30,072 g/mol，多分散性指數為 2.26，和分子量分布擴大到相當程度的高分子量聚碳酸酯樹脂。

比較範例 2

5 晶狀聚碳酸酯的製備

除了經由酯交換反應與縮合聚合反應來製備結晶所用的非晶狀聚碳酸酯，其分子量為 24,000 g/mol (多分散性指數，PDI=1.92)外，其餘均以如同比較範例 1 的方法來製備晶狀聚碳酸酯。

10 前述晶狀聚碳酸酯的平均粒度為 590 μ m，其中有很大一部份是以粒徑超過 10 mm 的團塊形式存在，因而需經粉碎始可進行固態聚合。隨後，粉碎後粒子的粒徑為 200 $\pm$ 18 μ m，而採用示差掃描量熱計所確認的結晶度則為 21.1%。

15 高分子量晶狀聚碳酸酯樹脂的製備

按照如同範例 1 的方法，對前述製成的晶狀聚碳酸酯進行固態聚合，即製成重均分子量為 92,700 g/mol，多分散性指數為 2.49，和分子量分布大的高分子量聚碳酸酯樹脂。

20 由前述範例 1 與比較範例 1，以及範例 2 與比較範例 2 的比較中可看出，因為按照本發明將高溫氮氣的流

率，乾燥室的溫度，和利用非晶狀聚碳酸酯之噴射結晶法而將射入噴嘴之聚碳酸酯溶液的射出速率最佳化，據以製備晶狀聚碳酸酯，結果，製成之晶狀聚碳酸酯的結晶度在 20%和 30%之間，適於固態聚合。此外，不同於
5 以往的結果，不需粉碎經由控制噴射條件，可獲得粒度分布甚窄，亦即 80 到 3,000 μ m 的數值內，而且變化範圍在 10%以內的粒子。

此外，在本發明的固態聚合之後，因為可排除乾燥過程及粉碎作業，所以結晶階段過後的加工時間與作業
10 成本的節省相當可觀，同時在經固態反應 15 小時後，製成之高分子量聚碳酸酯樹脂的重均分子量也可提升到最大 101,751 g/mol 的程度。

再者，製成之高分子量聚碳酸酯樹脂的多分散性指數，相較於固態聚合前的數值，其增加率僅為 5.4%，只
15 不過是依前述方式之比較範例所示 20.9%的 1/4 左右。

因此，由這可看出，對於量產時因多分散性指數高而可能產生之性質不佳的低級聚碳酸酯，本發明可預防其發生，而且能以穩定方式大量製成分子量及性質均勻的樹脂產品。

20 以下是關於本發明另一實施例的範例，亦即同時進行結晶與固態聚合而製備一種高分子量聚碳酸酯的方

法。

範例 3

熔融聚合製程 - 非晶狀聚碳酸酯的製備

將二苯碳酸酯及雙酚 A 按 1.05 : 1 的莫耳分子比混合並在氮氣環境下射入一反應器後，再以 230 °C 的夾套溫度邊攪拌邊反應 5 分鐘。接著，等作用物在 2 mmHg 的減低壓力條件下進行 30 分鐘的酯交換反應後，將它們傳送到到一旋轉盤式反應器內，於該處對聚碳酸酯進行 80 分鐘的縮合聚合反應，同時連續將氮氣射出於其內，以致製備一種重均分子量為 23,600 g/mol 的中分子量非晶狀聚碳酸酯。

密集固態聚合製程 - 高分子量聚碳酸酯的製備

將前述熔融聚合作用所製備，重均分子量為 23,600 g/mol (多分散性指數，PDI=1.92) 的非晶狀聚碳酸酯溶解於使用三氯甲烷作為溶劑的 2 公升溶解槽中而製備一種 20 wt.% 的溶液後，如第二圖所示，把製成的溶液隨同經由噴嘴而以 400 升/小時之流率射入的高溫氮氣一起噴射進一具密集固態聚合反應器內，所有溶劑在與從聚合室下方部位供應的氮氣接觸時即被蒸發，接著在屬於乾燥粒子形式之晶狀聚碳酸酯匯集於聚合室之內後，便進行固態聚合反應。

對於聚合室下方部位所供應的溫度為 200 °C 的高溫氮氣，以溫度控制設備使其冷卻到 120 °C，再使其與溶液接觸。所有高溫氮氣以及在乾燥室中蒸發的溶劑於通過一個附著於上方部位那邊的旋風器後，即經由一冷
5 凝器而被分離成液態溶劑和氣態氮氣，接著讓再度溶劑回流到一溶解槽內，另讓氮氣經由一縮壓機而回流到加熱室。

在乾燥室內，可獲得少量粒徑小於 80 μm 且結晶度甚低(在 10%內)的粒子，所有該等粒子均被匯集在上方
10 部位那邊的旋風器內，再回流到溶解槽中。利用電子顯微鏡及影像分析儀對落入聚合室內的晶狀聚碳酸酯分析之後，查知其粒徑為 $350 \pm 31 \mu\text{m}$ ，粒度也均勻。此外，經採用示差掃描量熱計之後，確認結晶度為 26.5%，熔點則為 221.56 °C。

15 在聚合室中經 15 小時滯留時間之後所獲得的高分子量聚碳酸酯，對其加以分析而查知的重均分子量為 102,800 g/mol，多分散性指數則為 2.01。

比較範例 3

酯交換反應 - 低分子量聚碳酸預聚物的製備

20 將二苯碳酸酯及雙酚 A 按 1.05 : 1 的莫耳分子比混合並在氮氣環境下射入一反應器後，再以 230 °C 的夾套

溫度邊攪拌邊反應 5 分鐘。接著，等作用物在 2 mmHg 的減低壓力條件下進行 30 分鐘的酯交換反應後，即製備一種重均分子量 8,840 g/mol 的低分子量非晶狀聚碳酸預聚物。

5 結晶製程 - 晶狀聚碳酸酯的製備

將前述製程所製備的低分子量非晶狀聚碳酸酯(多分散性指數，PDI=1.88)溶解於三氯甲烷中，使其濃度變成 0.1 g/mL，再使用數量為製成溶液之 200% 的甲醇作為非溶劑，取得一種粉末晶狀聚碳酸酯作為沉澱物。前述
10 晶狀聚碳酸酯的平均粒度為 550 μm ，其中有很大一部份是以粒徑超過 10 mm 的團塊形式存在，因而需經粉碎始可進行固態聚合。隨後，粉碎後粒子的粒徑為 $150 \pm 22 \mu\text{m}$ ，而採用示差掃描量熱計所確認的結晶度則為 26.1%。

15 固態聚合製程 - 高分子量聚碳酸酯的製備

將前述製備的晶狀聚碳酸酯射出到一普通圓筒式固態反應器內之後，即在 200 °C 的等溫條件下進行固態聚合，同時連續從反應器的上部以每分鐘 3 公升的速率射出氮氣。結果，經反應 15 小時後，即產生出重均分子
20 量為 31,751 g/mol，多分散性指數為 2.26，和分子量分佈顯著擴大的高分子量聚碳酸酯樹脂。

從前述的範例 3 和比較範例 3 可看出，依本發明而從非晶狀聚碳酸酯的熔融聚縮合及其固態聚合而獲得的範例 3 的高分子量晶狀聚碳酸酯，若與依照習用製程的酯交換反應與固態聚合反應(在固態聚合反應 15 小時後) 5 所製成之比較範例 3 的高分子量晶狀聚碳酸酯相比，重均分子量較其高出 3.2 倍。

此外，製成具有相同分子量之聚碳酸酯所需的時間減少 1/3 到 1/5，另如第三圖所示，也可在 15 小時內獲得習用製程無法在 15 小時內獲得的 100,000 g/mol 以上 10 的高分子量聚碳酸酯樹脂，還可在 2 小時內製成重均分子量為 40,000 g/mol 的聚碳酸酯樹脂。

再者，對於採用密集固態聚合的範例 3，和依習用方式而採用結晶製程與一般固態聚合製程的比較範例 3，經比較後可看出，依本發明之非晶狀聚碳酸酯密集固 15 態聚合製程而在聚合室中以固態方式聚合之晶狀粒子的結晶度是 20%到 30%，因而適於固態聚合。此外，不同於比較範例 3 所示的前述結果，不需經由粉碎作業，本發明依據噴射條件的控制，顯示出粒度的分佈相當窄，平均粒徑在 80 到 3,000 μm 內，變化範圍是在 10%內。

20 另外，因為本發明不需習用製程所需的乾燥裝置，粉碎裝置，或增設的結晶裝置，所以能節省可觀的加工

時間及作業成本，且在固態反應 15 小時後，高分子量聚碳酸酯樹脂的重均分子量可提升至最高 102,800 g/mol 的程度。相較於固態聚合前的數值，製成之高分子量聚碳酸酯樹脂的多分散性指數的增加率僅為 4.7%，只不過是
5 依習用方式的比較範例 3 中所示之 20.2% 的 1/4。

因此，對於量產時因多分散性指數高而可能產生之性質不佳的低級聚碳酸酯，本發明可預防其發生，而且能以穩定方式大量製成分子量及性質均勻的樹脂產品。

如前所述，因為本發明之非晶狀聚碳酸酯的結晶方法不需另增一道粉碎步驟就可從事固態聚合，所以能製成一種分子量分佈窄和性質均勻，應用在短時間內以低成本從事大量射出與壓出作業的高分子量聚碳酸酯樹脂。
10

此外，依本發明的另一實施例，亦即同時進行結晶與固態聚合而製造一種高分子量聚碳酸酯樹脂的方法，
15 就能對非晶狀聚碳酸酯同時進行結晶與固態聚合而在短時間內有效製成大量的分子量聚碳酸酯樹脂，其係在固態聚合反應器中經由熔融聚縮合而同時製成，不需另增一道結晶過程，另在連續發生酯交換反應與短時間縮
20 合聚合的熔融聚縮合階段，利用消除未反應作用物與低分子量副產品的方式，而使非晶狀聚碳酸酯的反應端基

之間的莫耳分子比最佳化，據以在固態聚合期間使聚碳酸酯分子量的增加率達到最大程度。

【圖式之簡單說明】

第一圖所示者係一聚碳酸酯的結晶反應器；

第二圖所示者係聚碳酸酯之密集固態聚合所用的裝置；以及

5 第三圖係一圖表，顯示出依範例 3 和比較範例 3 之方法製成之聚碳酸酯分子量的增加情形。

【圖式符號說明】

- | | |
|--------------------|---------------|
| 1 溶解槽 | 2 聚碳酸酯溶液傳送管 |
| 10 3 乾燥室 | |
| 4 壓縮空氣注射管(使用氣力噴嘴時) | |
| 5 噴射噴嘴 | 6 高溫氣體注射管 |
| 7 晶狀聚碳酸酯附聚室 | |
| 8 非晶狀聚碳酸酯附聚旋風筒 | |
| 15 101 溶解槽 | 102 聚碳酸酯溶液 |
| 103 壓縮氣體(使用氣力噴嘴時) | |
| 104 噴射噴嘴 | 105 密集固態聚合反應器 |
| 106 聚碳酸酯細密粒子 | |
| 107 噴射溶液及粒子流動方向 | 108 高溫氮氣流動方 |
| 20 109 副產品 | 110 回流氮氣 |
| 111 回流溶劑 | 112 高分子量聚碳酸酯 |

肆、中文發明摘要

高分子量聚碳酸酯樹脂之製造方法

本發明係有關於一種高分子量聚碳酸酯樹脂的製造方法，尤指一種在製成晶狀聚碳酸酯後使用固態聚合法，或在製成晶狀聚碳酸酯的同時對其進行固態聚合，據以製成
5 高分子量聚碳酸樹脂的方法。依據本發明的高分子量聚碳酸酯樹脂之製造方法，能製成一種分子量分佈窄和性質均勻，可應用在短時間內以低成本從事大量射出與擠壓作業的高分子量聚碳酸酯樹脂。

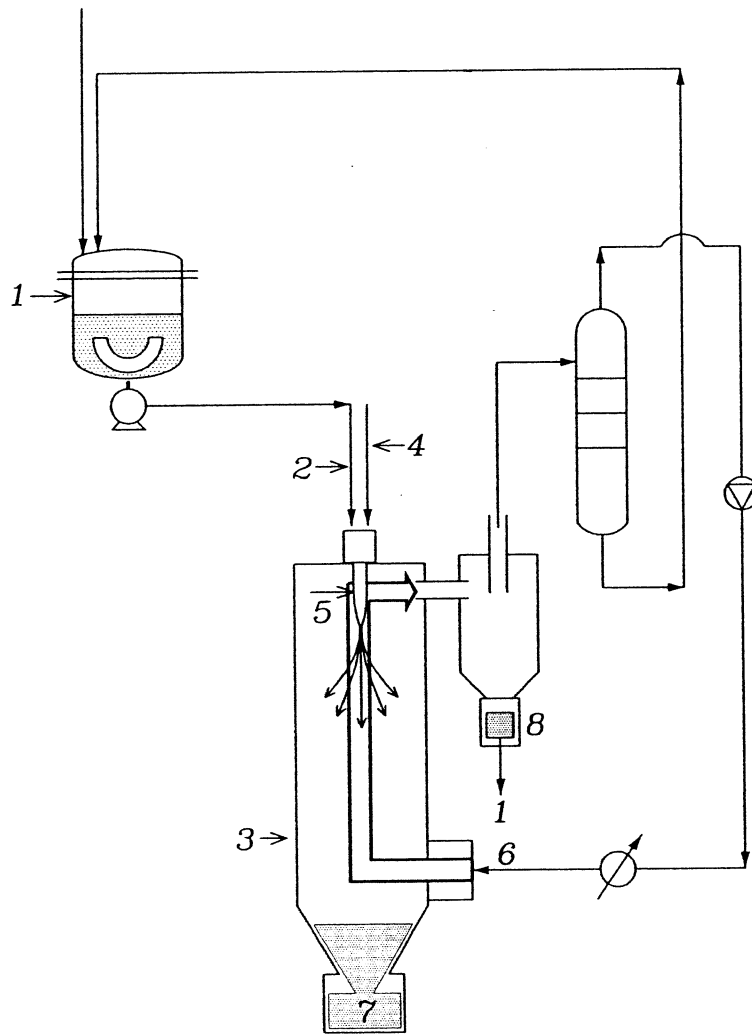
10

伍、英文發明摘要

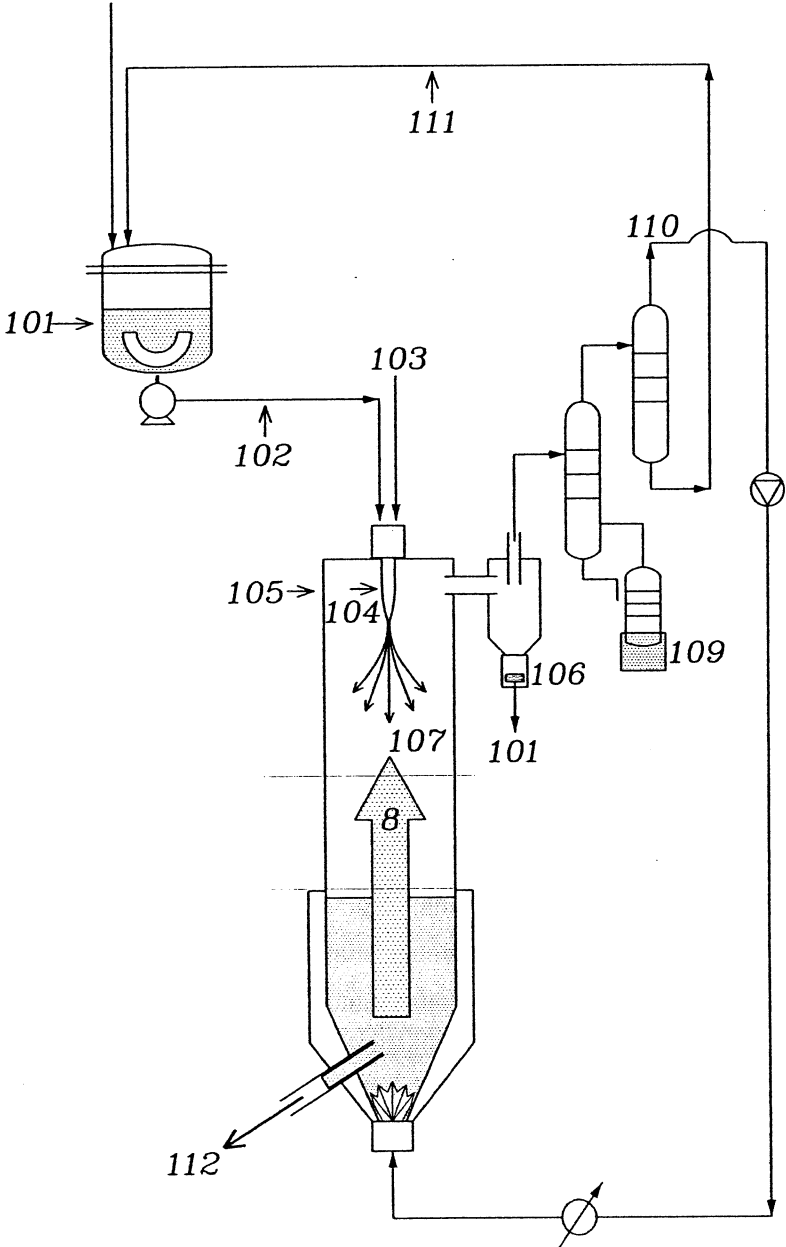
PREPARATION METHOD OF HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYCARBONATE RESIN

15

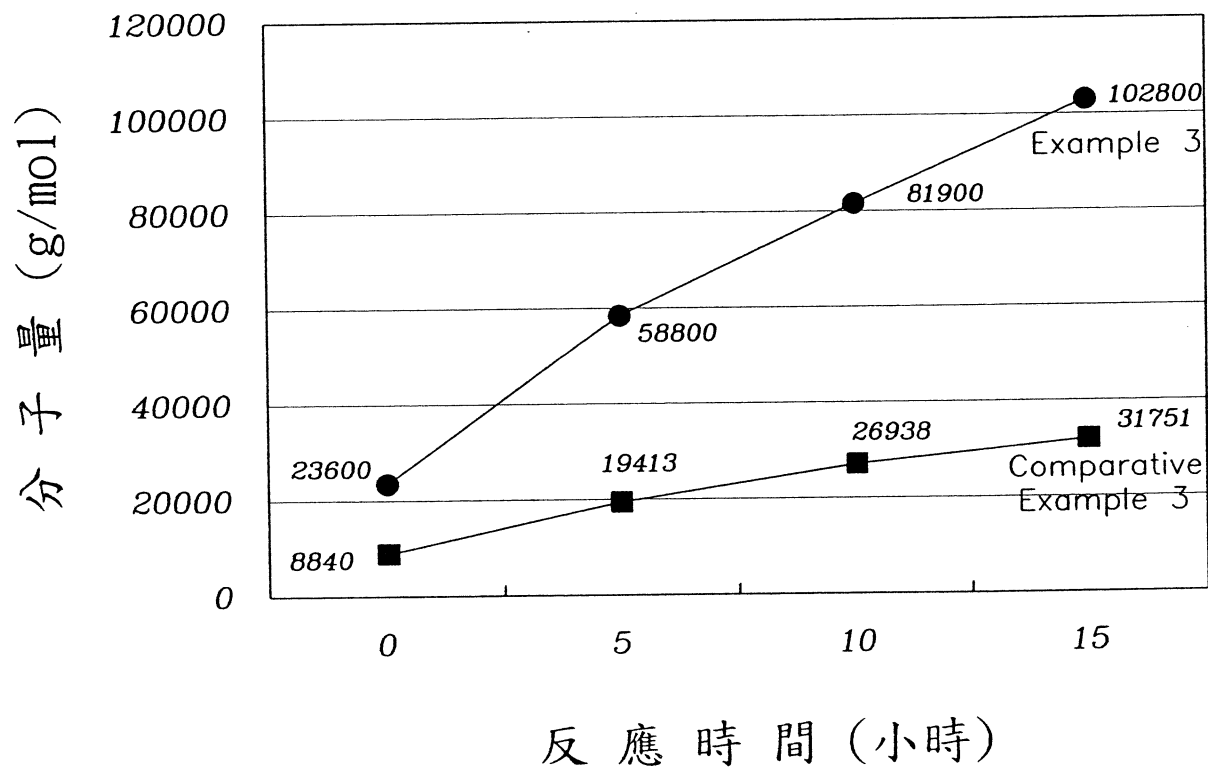
The present invention relates to a method for the preparation of a high molecular weight polycarbonate resin, and more particularly to a method for preparing a high molecular weight polycarbonate resin using a solid state polymerization method after the preparation of a
20 crystalline polycarbonate or conducting the preparation of the crystalline polycarbonate and the solid state polymerization thereof simultaneously. According to the method for the preparation of a high molecular weight polycarbonate resin of the invention, it is possible to produce a high molecular weight polycarbonate resin having a narrow
25 molecular weight distribution and uniform properties and that is applicable to injection and extrusion in large quantities with a low cost within a short time.



第一圖



第二圖



第三圖

陸、(一)、本案指定代表圖爲：第三圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

94年1月28日(八)五合沙天

此外，若對採取習用結晶方式所製成的晶狀聚碳酸酯進行固態聚合，相較於這固態聚合之前的數值，多分散性指數(poly dispersity index) 增加 15%到 25%。另一方面，如採取本發明製成的晶狀聚碳酸酯來進行固態聚合，粒度與結晶度都均勻，固態聚合後之多分散性指數的增加也在 5.5%以內，所以與習用結晶方式相比，已大幅降低，因而可製備一種具有均勻分子量及物理性質的高分子量聚碳酸酯樹脂。

如前所述，本發明的非晶狀聚碳酸酯結晶方法，使得不需另加一道粉碎步驟就可進行固態聚合，因而可在短時間內以低成本大量生產分子量分佈窄和物理性質均勻，適於射出及擠壓作業的高分子量聚碳酸酯樹脂。

以下是本發明的另一實施例，亦即同時進行結晶與固態聚合而製造一種高分子量聚碳酸酯的方法。

在研究一種能於短時間內高度增加聚碳酸酯之分子量和大幅縮短製程之方法的過程中，本案發明人已確認，若經由熔融聚合，在連續發生二烷基(芳香基)碳酸酯與芳香族羥基化合物的酯交換反應以及短時間的縮合聚合中，因消除未反應的二烷基(芳香基)碳酸酯和聚合度低於 3 以下之低聚合度的副產品的結果，可將總端基內之芳香基碳酸酯的莫耳分子比降低到約 50.0 到 50.2%的程度，而於後續的固態聚合步驟中，就可在短時間內生產

1. 一種高分子量聚碳酸酯樹脂之製造方法，包含有下列步驟：

a) 以噴射結晶方法製備一種晶狀聚碳酸酯，該噴射結晶方法包含有下列步驟：

5 i) 將重均分子量為 1,500 到 30,000 g/mol 的一非晶狀聚碳酸酯溶解於一溶劑中；

ii) 將步驟 i) 製備的聚碳酸酯溶液傳送到一乾燥室內，並使用一噴嘴在乾燥室內噴射；以及

10 iii) 使噴射的溶液與一高溫氣體接觸而讓該溶劑蒸發，據以獲得一晶狀聚碳酸酯；以及

b) 對步驟 a) 所製成的晶狀聚碳酸酯進行固態聚合，據以製成一種重均分子量為 35,000 到 200,000 g/mol 的高分子量聚碳酸酯樹脂。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的高分子量聚碳酸酯樹脂之製造方法，其中步驟 b) 所進行的固態聚合，係將步驟 a) 所製成的晶狀聚碳酸酯射出到一固態聚合反應器內，再連續將氮氣射出於該反應器內，或在聚合的同時，於 0 到 50 mmHg 的減低壓力條件下消除反應副產品。

20 3. 如申請專利範圍第 1 項所述的高分子量聚碳酸酯樹脂之製造方法，其中步驟 b) 的固態聚合溫度符合下列公式 1：

☒ 續次頁 (申請專利範圍頁不敷使用時，請註記並使用續頁)

[公式 1]

$$T_m - 50 \leq T_p \leq T_m$$

其中 T_p 是固態聚合溫度，以及

T_m 是該晶狀聚碳酸酯的熔融溫度。

- 5 4. 一種高分子量聚碳酸酯樹脂之製造方法，包含有下列步驟：

(a) 在存有催化劑時將一種二烷基(芳香基)碳酸酯與一種芳香族羥基化合物進行熔融聚縮合，據以製成一重均分子量為 1,500 到 30,000 g/mol 的非晶狀聚碳酸酯；

- 10 其中在該熔融聚縮合中，一酯交換反應與一縮合反應係連續發生；以及

 以未反應狀態存在的二烷基(芳香基)碳酸酯和聚合度低於 3 以下的低聚合度反應副產品，是在 0 到 50 mmHg 的減低壓力條件下以 180 到 400 °C 的溫度，或利用射出
15 0.1 Nm³/kg·h 或以上之氮氣的方式去除；

(b) 將這非晶狀聚碳酸酯溶解於一溶劑中，據以製成一非晶狀聚碳酸酯溶液；以及

- (c) 將這非晶狀聚碳酸溶液傳送到一固態聚合反應器中，再進行一密集固態聚合，其中係同時進行結晶與
20 固態聚合，據以製成一種重均分子量為 35,000 到 200,000 g/mol 的高分子量聚碳酸酯樹脂；

 其中一壓縮氣體是從該反應器的下方部位以 200 到

800 升/小時的速率射入；以及

該密集固態聚合係經由設在該固態聚合反應器上方部位的一噴嘴來噴射步驟 a) 製成的非晶狀聚碳酸酯而據以進行者。

5 5. 如申請專利範圍第 4 項所述的高分子量聚碳酸酯樹脂之製造方法，其中在步驟 a) 的熔融聚縮合中，該二烷基(芳香基)碳酸酯與該芳香族羥基化合物的混合比為 1:1 到 1.1:1。

10 6. 如申請專利範圍第 4 項所述的高分子量聚碳酸酯樹脂之製造方法，其中該二烷基(芳香基)碳酸酯係從二苯碳酸酯，雙氯苯基碳酸酯，間甲苯碳酸酯，二萘碳酸酯，二甲基碳酸酯，和二環己基碳酸酯所構成之群組中選出使用者。

15 7. 如申請專利範圍第 4 項所述的高分子量聚碳酸酯樹脂之製造方法，其中該芳香族羥基化合物係從雙(4-羥苯基)-甲烷，2,2-雙(4-羥苯基)-丙烷，2,2-雙(4-羥基-3,5-二溴苯基)-丙烷，1,4-二羥基-3-甲基-苯，和雙(4-羥苯基)硫化物所構成之群組中所選用者。

20 8. 如申請專利範圍第 4 項所述的高分子量聚碳酸酯樹脂之製造方法，其中該催化劑係從選自氫氧化鈉，氫氧化鉀，氫氧化鋰，碳酸鈉，碳酸鉀，或碳酸鋰的鹼金屬催化劑；選自氫氧化四甲銨 $((\text{CH}_3)_4\text{NOH})$ 或氫氧化

四丁銨 $((C_4H_9)_4NOH)$ 的氮基催化劑；和選自硼酸或磷酸的酸性催化劑等所構成之群組中所選用者。

9. 如申請專利範圍第 4 項所述的高分子量聚碳酸酯樹脂之製造方法，其中步驟 a) 的熔融聚縮合是在一旋轉盤式反應器，旋轉籠式反應器，或薄膜反應器中進行。

10. 如申請專利範圍第 4 項所述的高分子量聚碳酸酯樹脂之製造方法，其中步驟 b) 在該非晶狀聚碳酸酯溶液中的聚碳酸酯含量為 5.0 到 50.0 wt%。

11. 如申請專利範圍第 4 項所述的高分子量聚碳酸酯樹脂之製造方法，其中步驟 c) 之固態聚合反應器的溫度為 40 到 250 °C。

12. 如申請專利範圍第 4 項所述的高分子量聚碳酸酯樹脂之製造方法，其中該噴嘴是種壓力噴嘴或氣力噴嘴。

13. 如申請專利範圍第 4 項所述的高分子量聚碳酸酯樹脂之製造方法，其中在步驟 c)，落入該固態聚合反應器下方部位內的晶狀聚碳酸酯具有 80 到 3,000 μm 的平均粒徑，而粒徑分佈的變化則低於 20%。

14. 如申請專利範圍第 4 項所述的高分子量聚碳酸酯樹脂之製造方法，其中步驟 c) 製成的高分子量聚碳酸酯樹脂具有 2.5 以下之多分散性指數，在相較於固態聚合前，其多分散性指數的增加率則在 10% 以下。

15. 如申請專利範圍第 4 項所述的高分子量聚碳酸酯樹脂之製造方法，其中該固態聚合反應的聚合度符合下列公式 3：

[公式 3]

5
$$X_n = \{1+r\} / \{1+r-2rp\}$$

其中 X_n 是聚合度，

r 係在該非晶狀聚碳酸酯溶液中之二烷基(芳香基)碳酸酯基與芳香族羥基化合物基的莫耳分子比，以及
 p 是聚合反應程度。

10 16. 如申請專利範圍第 4 項所述的高分子量聚碳酸酯樹脂之製造方法，其中固態聚合溫度符合下列公式 1：

[公式 1]

$$T_m - 50 \leq T_p \leq T_m$$

其中 T_p 是固態聚合溫度，以及

15 T_m 是非晶狀聚碳酸酯的熔融溫度。