

公告本

申請日期	91 年 7 月 19 日
案 號	91116165
類 別	C08G 64/00

A4
C4

548292

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	擠壓製造聚碳酸酯的方法
	英 文	Extrusion method for making polycarbonate
二、發明人 創作	姓 名	(1) 諾伯托·席爾維 Silvi, Norberto (2) 派崔克·麥克勞斯基 McCloskey, Patrick Joseph (3) 詹姆斯·戴 Day, James
	國 籍	(1) 美國紐約州克利夫頓公園瑪費爾德路十號 10 Muirfield Lane, Clifton Park, NY 12065, U. S. A.
	住、居所	(2) 美國紐約州瓦特維利特麥道布克路十號 10 Meadowbrook Road, Watervliet, NY 12189 U.S.A. (3) 美國紐約州史考堤亞噴泉路一三六號 136 Spring Road, Scotia, NY 12302, USA
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 通用電機股份有限公司 General Electric Company
	國 籍	(1) 美國
	住、居所 (事務所)	(1) 美國紐約州·斯克奈塔第河濱路一號 1 River Road, Schenectady, N.Y. 12345, USA
	代 表 人 姓 名	(1) 凱瑟琳·溫特 Winter, Catherine J.

裝

訂

線

申請日期	91 年 7 月 19 日
案 號	91116165
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 馬克·賈馬提 Giammattei, Mark Howard
	國 籍	(4) 美國紐約州塞爾克市福斯路二十一號 21 Fox Street, Selkirk, New York 12158, U. S. A.
	住、居所	
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

美國	2001 年 7 月 24 日	09/911,439	☒ 有主張優先權
美國	2002 年 6 月 12 日	10/167,903	☒ 有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明 (1)

相關申請案

本申請案係同在申請中之於2001年7月24日申請的美國專利申請案第09/911,439之部份連續申請案。

發明背景

本發明係關於一種供製備聚碳酸酯之方法，其係藉使用擠壓機將各組份單體、經酯基取代之二芳基碳酸酯及二羟基芳族化合物轉化成產物聚碳酸酯。本發明進一步係關於聚碳酸酯之製備，其中一含有經酯基取代之苯氧基端基的前驅物聚碳酸酯將進行擠壓以產生具有較高分子量之聚碳酸酯。更特定言之，本發明係關於在溫和條件下生成具有相當低量之弗利斯重排產物並擁有高度末端封罩之聚碳酸酯。

聚碳酸酯，如雙酚甲烷 A 聚碳酸酯典型地可藉由界面或熔融聚合法來製備。在水、溶劑如二氯甲烷、酸接受劑如氫氧化鈉及相轉移觸媒如三乙胺存在下，雙酚如雙酚甲烷 A(BPA)與光氣之反應典型地係一界面方法理論。在觸媒如氫氧化鈉存在下並於高溫下令雙酚甲烷 A 與碳酸酯單元之來源如二苯基碳酸酯反應係典型常用之熔融聚合方法。每一方法皆已商業上大規模製造，但每一方法也都存在著顯著缺點。

供製造聚碳酸酯之界面法本就具有數個固有之缺點。基於顯見之安全考量，第一個缺點是操作過程中需要光氣做為反應物。第二個缺點是操作過程中需要使用大量的有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (2)

機溶劑，因此必須付出昂貴的防範費用以防衛免於不利的环境衝擊。第三是界面法需要大量的設備及資金投資。第四是由界面法所製之聚碳酸酯易傾向具有不協調的顏色、高量之微粒子、及較高之氯含量，進而引起腐蝕。

熔融法雖然避免了光氣或溶劑如二氯甲烷的需求，但卻需要高溫及相當長的反應時間。結果，在高溫下會生成副產物，如碳酸酯單元沿著成長之聚合物鏈並經由弗利斯重排而產之產物。弗利斯重排作用會引起不想要及無法控制之聚合物分歧，進而負面地衝擊到聚合物的流動特性及性能。另外，熔融法又需要使用可在高溫及低壓下操作，且在相當長之反應期間內(爲了達到高分子量)能充份攪動高黏稠之聚合物熔融物的複雜處理設備。

數年前，美國專利第 4,323,668案號已揭示聚碳酸酯可在相當溫和條件下令雙酚甲烷如 BPA 與二芳基碳酸酯(藉使光氣與水楊酸甲酯反應所生成)反應而生成。爲了達成高分子量聚碳酸酯，此方法使用相當高量之酯基轉移觸媒如硬脂酸鋰。在熔融聚碳酸酯反應中，特別不希望高觸媒負荷量，因爲觸媒會留在產物聚碳酸酯內而跟著反應。酯基轉移觸媒存在於聚碳酸酯中會經由促進增加水吸收、高溫下聚合物降解作用及變色而縮短藉此形成之物件的有效使用壽命範圍。

所以，所樂見的是在來自雙酚甲烷與經酯基取代之二芳基碳酸酯，如雙(甲基水楊基)碳酸酯(BMSC)的聚碳酸酯熔融製備法中，使所需之觸媒量減至最低。此外，也冀求

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (3)

於提供一藉使用簡易熔融混合裝備如擠壓機的聚碳酸酯熔融製備法。

發明摘述

本發明係關於一種供製備聚碳酸酯之方法，該方法包括在酯基轉移觸媒存在下，並在溫度範圍內之一或多個溫度下，以螺旋速度範圍內的一或多個速度，擠壓至少一個選自下列族群之起始物質

(A)一包含經酯基取代之二芳基碳酸酯及至少一個二羥基芳族化合物之固體混合物；以及

(B)至少一個含有經酯基取代之苯氧基端基的前驅物聚碳酸酯。

本發明進一步係關於一種供製備高度末端封罩，且具有非常低量弗利斯重排產物之聚碳酸酯的單一步驟法，該聚碳酸酯含有經酯基取代之苯氧基端基。

圖之簡略說明

圖1係顯示一可用來演練本發明之具有14個桶形排氣口且配備有螺旋設計的擠壓機。

主要元件對照

- | | |
|----|--------|
| 20 | 雙螺旋擠壓機 |
| 21 | 桶1 |
| 22 | 桶2 |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (4)

- 25 進料入口
- 30 螺旋設計
- 32 輸送螺旋元件
- 34 熔融部份
- 36 密集混合區(揉合部份)
- 40 大氣壓排氣口
- 42 大氣壓排氣口
- 43 真空排氣口
- 44 真空排氣口
- 45 真空排氣口
- 46 第四個真空排氣口
- 50 歧管
- 52 殼管式冷凝器
- 53 冷凝散熱器入口
- 54 揮發性副產物蒸氣濃縮物
- 55 冷凝散熱器出口
- 56 已冷凝揮發性副產物液體
- 57 真空來源
- 58 真空泵
- 61 反應區域
- 62 反應區域
- 63 反應區域
- 64 反應區域
- 70 聚合物股條

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (5)

發明說明

本發明可參可下列本發明之較佳具體實施例的詳細說明及隨附之實施例而更輕易地明瞭。在下列之專利說明書及緊接著之專利申請範圍中，若干名詞將定義為下列含意：

單數形態“一”及“該”，除非在內文中別方面已明白指示，否則都涵蓋複數指示物。

“視情況”或“視情況地”係表示隨後所述之事件或境況可能或不會發生，同時也表示是事件發生之實例或事件沒發生之實例的描述。

本文所用之“聚碳酸酯”一詞係表示合併了衍生自一或多個二羥基芳族化合物之結構單元的聚碳酸酯，同時也涵蓋共聚碳酸酯及聚酯碳酸酯。

本文所用之“熔融聚碳酸酯”一詞係表示藉由二芳基碳酸酯與二羥基芳族化合物之酯基轉移作用所製得之聚碳酸酯。

本文所用之“前驅物聚碳酸酯”一詞係表示在酯基轉移觸媒存在下進行擠壓時可提供分子量比擠壓前之聚碳酸酯還高的聚碳酸酯。

本文中之“BPA”係定義為雙酚甲烷 A 或 2,2-雙(4-羥苯基)丙烷。

本文所用之“觸媒系統”係表示在熔融法中能催化雙酚甲烷與二芳基碳酸酯之觸媒。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(6)

“催化上有效量”係表示催化性能展現時之觸媒量。

本文所用之“弗利斯產物”一詞係定義為一經水解會提供經羧基取代之二羥基芳族化合物(即在該經羧基取代之二羥基芳族化合物的一或兩個羥基鄰位有一羧基)的產物聚碳酸酯之結構單元。舉例之，在由熔融反應(其中會發生弗利斯反應)所製得之雙酚甲烷 A 聚碳酸酯中，弗利斯產物包含如下之結構 VIII，其一但完全水解可提供 2-羧基雙酚甲烷。

“弗利斯產物”及“弗利斯基”在本文中可互換使用。

“弗利斯反應”及“弗利斯重排作用”在本文中可互換使用。

“二螺旋擠壓機”及“雙螺旋擠壓機”在本文中可互換使用。

本文所用之“單官能酚”一詞係含有單一個反應性羥基之酚。

“排氣口”及“排氣”在本文中可互換使用。

本文所用之“脂族基”一詞係表示至少一個含有直鏈或支鏈排列，但非環狀之具有原子價的基。此排列可包括雜原子如氮、硫及氧或者可排除由碳及氫所組成者。脂肪族基之實例包括甲基、亞甲基、乙基、乙撐、己基、己撐及其類似物。

本文所用之“芳族基”一詞係表示至少一個含有至少一個芳族基之有原子價的基。芳族基之實例包括苯基、吡啶基、呋喃基、噻吩基、萘基、苯撐、及聯苯基。此一名詞還涵蓋含有芳族及脂族組份之基，例如苄基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(7)

本文所用之“環脂族基”一詞係表示至少一個含有環狀原子排列但非芳族之具有原子價的基。此排列可包括雜原子如氮、硫及氧或者可排除由碳及氫所組成者。環脂族基之實例包括環丙基、環戊基、環己基、四氫呋喃基及其類似物。

根據本發明之方法，在相轉移觸媒存在下擠壓一起始物質(A)，包含經酯基取代之二芳基碳酸酯及至少一個二羥基芳族化合物的固體混合物；或一起始物質(B)，至少一個含有經酯基取代之苯氧基端基的前驅物聚碳酸酯；以產生產物聚碳酸酯。在某些實例之中，如本發明之方法係使用起始物質(A)和(B)二者，舉例之，經酯基取代之二芳基碳酸酯、二羥基芳族化合物、及含有經酯基取代之苯氧基端基的前驅物聚碳酸酯、以及酯基轉移觸媒是在 Henschel 混合器中混合以形成含有起始物質(A)和(B)之粉末，然後，將該粉末擠壓以產生聚碳酸酯。

在本發明的方向之一中，產物聚碳酸酯之製備係藉由將經酯基取代之二芳基碳酸酯、至少一個二羥基芳族化合物及酯基轉移觸媒放入一擠壓機以形成熔融混合物，而在擠壓機內碳酸酯基會與羥基反應產生聚碳酸酯產物及經酯基取代之酚類副產物。擠壓機可裝設用來除去經酯基取代之酚類副產物的真空排氣，進而驅使聚合反應朝向完成的一方。聚碳酸酯產物之分子量可藉由控制一些因素來調節，在其他因素之中，可操作的有反應物之進料速率、擠壓機型態、擠壓機之螺旋設計及構造、擠壓機之逗留時間、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

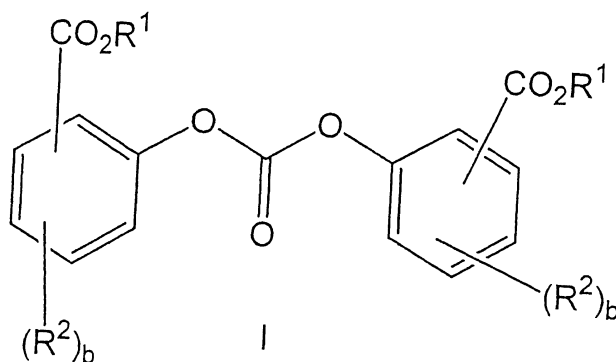
裝

訂

五、發明說明(8)

反應溫度及存在於擠壓機上之真空排氣口數目、及該等真空排氣口處的壓力。聚碳酸酯之分子量也可視反應物，經酯基取代之二芳基碳酸酯、二羥基芳族化合物的結構，及所用之酯基轉移觸媒而定。

如本發明之經酯基取代之二芳基碳酸酯包括具下列結構 I 之二芳基碳酸酯



其中 R^1 各別獨立地表示 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 環烷基或 C_4 - C_{20} 芳基， R^2 各別獨立地表示鹵素原子、氰基、硝基、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 環烷基、 C_4 - C_{20} 芳基、 C_1 - C_{20} 烷氧基、 C_4 - C_{20} 環烷氧基、 C_4 - C_{20} 芳氧基、 C_1 - C_{20} 烷硫基、 C_4 - C_{20} 環烷硫基、 C_4 - C_{20} 芳硫基、 C_1 - C_{20} 烷亞砷基、 C_4 - C_{20} 環烷亞砷基、 C_4 - C_{20} 芳亞砷基、 C_1 - C_{20} 烷磺醯基、 C_4 - C_{20} 環烷磺醯基、 C_4 - C_{20} 芳磺醯基、 C_1 - C_{20} 烷氧羰基、 C_4 - C_{20} 環烷氧羰基、 C_4 - C_{20} 芳氧羰基、 C_2 - C_{60} 烷胺基、 C_6 - C_{60} 環烷胺基、 C_5 - C_{60} 芳胺基、 C_1 - C_{40} 烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

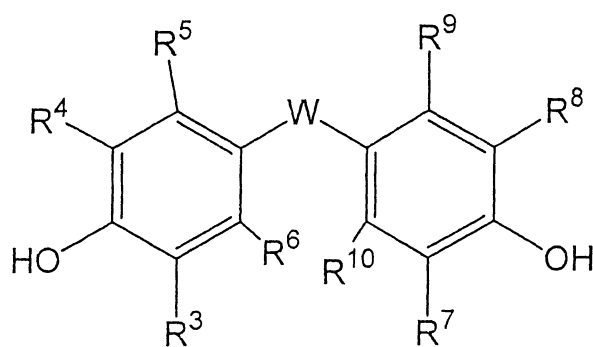
裝

五、發明說明 (9)

胺羰基、 C_4 - C_{40} 環烷胺羰基、 C_4 - C_{40} 芳胺羰基、及 C_1 - C_{20} 醯胺基；以及 b 各別獨立地表示 0-4 之整數。

經酯基取代之二芳基碳酸酯 I 之實例有雙(甲基水楊基)碳酸酯(CAS 登記號碼 82091-12-1)、雙(乙基水楊基)碳酸酯、雙(丙基水楊基)碳酸酯、雙(丁基水楊基)碳酸酯、雙(苄基水楊基)碳酸酯、雙(甲基 4-氯基水楊基)碳酸酯及其類似物。典型地，以雙(甲基水楊基)碳酸酯較佳。

如本發明之二羥基芳族化合物包括具下列結構 II 之雙酚甲烷



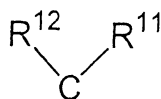
II

其中 R^3 - R^{10} 獨立地表示氫原子、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； W 表示鍵結、氧原子、硫原子、 SO_2 基、 C_1 - C_{20} 脂族基、 C_6 - C_{20} 芳族基、 C_6 - C_{20} 環脂族基、或如下之基，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (10)



其中 R^{11} 及 R^{12} 及獨立地表示氫原子、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 環烷基、或 C_4 - C_{20} 芳基；或者 R^{11} 及 R^{12} 可一起形成 C_4 - C_{20} 環脂族基，其視情況可經一或多個 C_1 - C_{20} 烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_5 - C_{21} 芳烷基、 C_5 - C_{20} 環烷基或彼等之組合物取代。

合適之雙酚甲烷 II 可舉例有 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷(雙酚甲烷 A)；2,2-雙(3-氯基-4-羥基苯基)丙烷；2,2-雙(3-溴基-4-羥基苯基)丙烷；2,2-雙(4-羥基-3-甲基苯基)丙烷；2,2-雙(4-羥基-3-異丙基苯基)丙烷；2,2-雙(3-第三-丁基-4-羥基苯基)丙烷；2,2-雙(3-苯基-4-羥基苯基)丙烷；2,2-雙(3,5-二氯基-4-羥基苯基)丙烷；2,2-雙(3,5-二溴基-4-羥基苯基)丙烷；2,2-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)丙烷；2,2-雙(3-氯基-4-羥基-5-甲基苯基)丙烷；2,2-雙(3-溴基-4-羥基-5-甲基苯基)丙烷；2,2-雙(3-氯基-4-羥基-5-異丙基苯基)丙烷；2,2-雙(3-溴基-4-羥基-5-異丙基苯基)丙烷；2,2-雙(3-第三-丁基-5-氯基-4-羥基苯基)丙烷；2,2-雙(3-溴基-5-第三-丁基-4-羥基苯基)丙烷；2,2-雙(3-氯基-5-苯基-4-羥基苯基)丙烷；2,2-雙(3-溴基-5-苯基-4-羥基苯基)丙烷；2,2-雙(3,5-二異丙基-4-羥基苯基)丙烷；2,2-雙(3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)丙烷；2,2-雙(3,5-二苯基-4-羥基苯基)丙烷；2,2-雙(4-羥基-2,3,5,6-四

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (11)

氯基苯基)丙烷；2,2-雙(4-羥基-2,3,5,6-四溴基苯基)丙烷；
 2,2-雙(4-羥基-2,3,5,6-四甲基苯基)丙烷；2,2-雙(2,6-二氯基-
 3,5-二甲基-4-羥基苯基)丙烷；2,2-雙(2,6-二溴基-3,5-二甲
 基-4-羥基苯基)丙烷；1,1-雙(4-羥基苯基)環己烷；1,1-雙(3-
 氯基-4-羥基苯基)環己烷；1,1-雙(3-溴基-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-3-異
 丙基苯基)環己烷；1,1-雙(3-第三-丁基-4-羥基苯基)環己烷
 ；1,1-雙(3-苯基-4-羥基苯基)環己烷；1,1-雙(3,5-二氯基-4-
 羥基苯基)環己烷；1,1-雙(3,5-二溴基-4-羥基苯基)環己烷；
 1,1-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)環己烷；1,1-雙(3-氯基-4-羥
 基-5-甲基苯基)環己烷；1,1-雙(3-溴基-4-羥基-5-甲基苯基)
 環己烷；1,1-雙(3-氯基-4-羥基-5-異丙基苯基)環己烷；1,1-
 雙(3-溴基-4-羥基-5-異丙基苯基)環己烷；1,1-雙(3-第三-丁
 基-5-氯基-4-羥基苯基)環己烷；1,1-雙(3-溴基-5-第三-丁基-
 4-羥基苯基)環己烷；1,1-雙(3-氯基-5-苯基-4-羥基苯基)環
 己烷；1,1-雙(3-溴基-5-苯基-4-羥基苯基)環己烷；1,雙(3,5-
 二異丙基-4-羥基苯基)環己烷；1,1-雙(3,5-二-第三-丁基-4-
 羥基苯基)環己烷；1,1-雙(3,5-二苯基-4-羥基苯基)環己烷；
 1,1-雙(4-羥基-2,3,5,6-四氯基苯基)環己烷；1,1-雙(4-羥基-
 2,3,5,6-四溴基苯基)環己烷；1,1-雙(4-羥基-2,3,5,6-四甲基
 苯基)環己烷；1,1-雙(2,6-二氯基-3,5-二甲基-4-羥基苯基)環
 己烷；1,1-雙(2,6-二溴基-3,5-二甲基-4-羥基苯基)環己烷；
 1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(3-氯基-4-
 羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(3-溴基-4-羥基苯基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (12)

) -3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(4-羥基-3-甲基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(4-羥基-3-異丙基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(3-第三-丁基-4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(3-苯基-4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(3,5-二氯基-4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(3,5-二溴基-4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(3-氯基-4-羥基-5-甲基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(3-溴基-4-羥基-5-甲基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(3-氯基-4-羥基-5-異丙基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(3-溴基-4-羥基-5-異丙基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(3-第三-丁基-5-氯基-4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(3-溴基-5-第三-丁基-4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(3-氯基-5-苯基-4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(3-溴基-5-苯基-4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(3,5-二異丙基-4-羥基苯基)環己烷-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(3,5-二苯基-4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(4-羥基-2,3,5,6-四氯基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(4-羥基-2,3,5,6-四溴基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(4-羥基-2,3,5,6-四甲基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(2,6-二氯基-3,5-二甲基-4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-雙(2,6-二溴基-3,5-二甲基-4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷；4,4'-二羥基-1,1-聯苯；4,4'-二羥基-3,3'-二甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

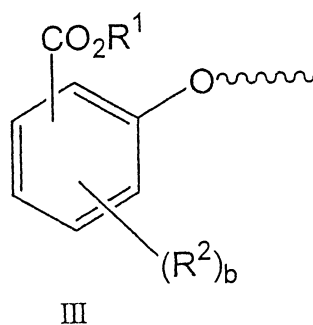
裝

訂

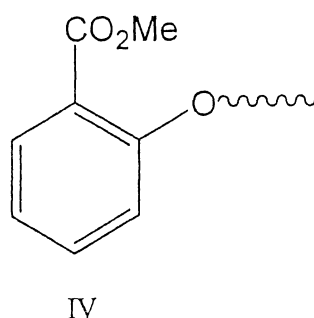
五、發明說明 (13)

基-1,1-聯苯；4,4'-二羥基-3,3'-二辛基-1,1-聯苯；4,4'-二羥基二苯基醚；4,4'-二羥基二苯基硫醚；1,3-雙(2-(4-羥基苯基)-2-丙基)苯；1,3-雙(2-(4-羥基3-甲基苯基)-2-丙基)苯；1,4-雙(2-(4-羥基苯基)-2-丙基)苯；1,4-雙(2-(4-羥基3-甲基苯基)-2-丙基)苯。雙酚甲烷 A 是較佳的。

如本發明方法所製備之聚碳酸酯含有具下列結構 III 之經酯基取代之苯氧基端基



其中 R^1 及 R^2 乃如結構 I 之定義，而 b 表示 0-4 之整數；或者是衍生自結構 III 之端基，例如，藉由單官能酚如對-枯基酚來置換具有結構 III 之經酯基取代之苯氧基端基而導入的端基。在本發明之一個具體實施例中，結構 III 是甲基水楊基 IV 基。而甲基水楊基 IV 端基係較佳的。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (14)

本發明係提供一種供製備聚碳酸酯之方法，該方法包括在相轉移觸媒存在下，擠壓至少一個選自下列之起始物質：(A)一包含經酯基取代之二芳基碳酸酯及至少一個二羥基芳族化合物之固體混合物；以及(B)至少一個含有經酯基取代之苯氧基端基的前驅物聚碳酸酯。該擠壓機係在溫度範圍內之一或多個溫度下操作，該溫度中有至少一個溫度足以促進起始物質中之羥基與碳酸酯基的反應，藉此使聚合物鏈成長。本發明方法可以壓出物方式提供產物聚碳酸酯。羥基與碳酸酯基之反應可藉由酯基轉移觸媒而有利地被催化。在使用起始物質(A)之情況下，酯基轉移觸媒是連同該經酯基取代之二芳基碳酸酯及至少一個二羥基芳族化合物一起導入擠壓機中。在使用起始物質(B)之情況下，除了將前驅物聚碳酸酯導入擠壓機內之外，還要再加入酯基轉移觸媒。然而，前驅物聚碳酸酯本身通常係藉在酯基轉移觸媒存在下，藉由經酯基取代之二芳基碳酸酯與至少一個二羥基芳族化合物之間的熔融反應而製得。摻有經酯基取代之苯氧基端基的前驅物聚碳酸酯可藉在150℃至200℃之溫度範圍及約1mmHg至100mmHg之壓力下，及於酯基轉移觸媒如醋酸四丁基鎘存在下，加熱一含有至少一個二羥基芳族化合物如雙酚甲烷 A，及經酯基取代之二芳基碳酸酯如雙(甲基水楊基)碳酸酯的混合物，同時除去副產物經酯基取代之酚而輕易地製備；該酯基轉移觸媒係以相當於約 1×10^{-8} 至 1×10^{-3} 莫耳觸媒對每莫耳二羥基芳族化合物之量來使用。適合供含有經酯基取代之端基之前驅物聚碳酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (15)

酯的熔融製備所用的酯基轉移觸媒包括那些本文所述之觸媒，舉例之，有醋酸四丁基鎂與氫氧化鈉之混合物。此類酯基轉移觸媒在前驅物聚碳酸酯之熔融製備條件下係相當安定的。因此，前驅物聚碳酸酯可含有充足的殘留之酯基轉移觸媒，如此在擠壓前驅物聚碳酸酯以使實質之分子量增加時，通常就不需要額外之酯基轉移觸媒。根據本發明之方法，前驅物聚碳酸酯，即起始物質(B)可以各種形式加入擠壓機中，包括無定形粉末、部份結晶粉末及熔融物。

根據本發明之方法，酯基轉移觸媒之量係在約 1×10^{-8} 至約 1×10^{-3} ，較佳地約 1×10^{-7} 至約 1×10^{-3} ，更佳地約 1×10^{-6} 至約 5×10^{-4} 莫耳觸媒每莫耳二羥基芳族化合物(若是使用起始物質(A)時)，或是每莫耳存在於前驅物聚碳酸酯且衍生自二羥基芳族化合物之結構單元(在起始物質(B)的情況)。在含有數個組份如氫氧化鈉及醋酸四丁基鎂之觸媒系統中，酯基轉移觸媒之量是以觸媒系統中每一組份之莫耳數總和，相對於每莫耳二羥基芳族化合物(在使用起始物質(A)之情況下)，或是每莫耳存在於前驅物聚碳酸酯且衍生自二羥基芳族化合物之結構單元(在起始物質(B)之情況)。

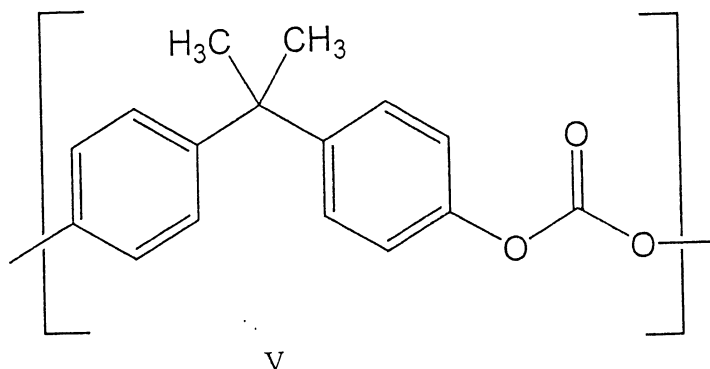
在本發明之具體實施例之一中，含有下式重複單元 V 之前驅物聚碳酸酯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

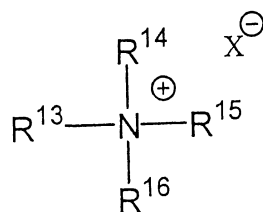
訂

五、發明說明 (16)



可使用做為起始物質(B)，其中該前驅物聚碳酸酯包含殘留之酯基轉移觸媒，且該觸媒之存在量是酯基轉移觸媒對雙酚甲烷 A 所衍生之結構單元 V 的莫耳比為約 1×10^{-8} 至約 1×10^{-3} ，較佳地約 1×10^{-7} 至約 1×10^{-3} ，更佳地約 1×10^{-6} 至約 5×10^{-4} 。

根據本發明之方法，合適之酯基轉移觸媒包括鹼土金屬之鹽類、鹼金屬之鹽類、季銨化合物、季磷離子、及彼等之混合物。合適之酯基轉移觸媒包括含有結構 VI 之季銨化合物



其中 R^{13} - R^{16} 各別地表示 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 環烷基或 C_4 - C_{20} 芳基，而 X^- 表示有機或無機陰離子。陰離子 X^- 包括氫氧化物、鹵化物、羧酸鹽、酚鹽、磺酸鹽、硫酸鹽、碳酸鹽、及酸式碳酸鹽。在本發明之具體實施例之一中，酯基轉移觸媒包含氫氧化四甲銨。

合適之酯基轉移觸媒包括含有結構 VII 之季磷化合物

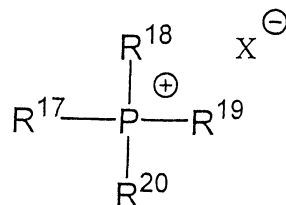
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)



VII

其中 R^{17} - R^{20} 各別地表示 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 環烷基或 C_4 - C_{20} 芳基，而 X^- 表示如結構 VI 所定義之有機或無機陰離子。在本發明之具體實施例之一中，酯基轉移觸媒包含醋酸四丁基鎂。

當 X^- 係多價陰離子時，如碳酸鹽或硫酸鹽，須明瞭的是結構 VI 及結構 VII 中之正電荷及負電荷應完全平衡。舉例說明之，在結構 VII 中之 R^{17} - R^{20} 每一個都為甲基且 X^- 是碳酸鹽的情況中，可理解的是 X^- 代表 $1/2(CO_3^{2-})$ 。

根據本發明之方法，酯基轉移觸媒除了季銨化合物如 VI、季鎂化合物如 VII、或彼等之混合物外，還可包含至少一個鹼金屬氫氧化物、鹼土金屬氫氧化物、或彼等之混合物。氫氧化鈉與醋酸四丁基鎂之組合便可舉例為此混合之觸媒系統。在含有季“鎂”化合物如 VI 或 VII 與金屬氫氧化物如氫氧化鈉的觸媒系統中，較佳的是，“鎂”化合物的量係以相對於金屬氫氧化物為過量的方式存在，較佳地係相當於約 10 至約 250 倍金屬氫氧化物之使用量。

在本發明之具體實施例之一中，酯基轉移觸媒包含至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (18)

少一個鹼金屬羧酸鹽、鹼土金屬羧酸鹽、或彼等之混合物。頃發現，四羧酸乙二胺(EDTA)之鹽類特別有效用，在這些之中有 Na_2MgEDTA 。

在本發明之另一具體實施例中，酯基轉移觸媒含有非揮發性無機酸之鹽。關於“非揮發性”一詞係表示該相關之化合物在常溫及常壓下並沒有任何些許的蒸氣壓。特定而言，這些化合物在進行典型之聚碳酸酯熔融聚合的溫度下並不會揮發。根據本發明，非揮發性酸之鹽類有鹼金屬亞磷酸鹽、鹼土金屬亞磷酸鹽、鹼金屬磷酸鹽、鹼土金屬磷酸鹽。合適之非揮發性酸之鹽類包括 NaH_2PO_3 、 NaH_2PO_4 、 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_3$ 、 KH_2PO_4 、 CsH_2PO_4 、 $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ 、以及彼等之混合物。在具體實施例之一中，非揮發性酸之鹽是 CsH_2PO_4 。在本發明之具體實施例之一中，酯基轉移觸媒包含非揮發性酸之鹽及鹼性輔觸媒如鹼金屬氫氧化物。

在本發明之具體實施例之一中，起始物質(A)含有約0.9至約1.25，較佳地約0.95至約1.05莫耳之經酯基取代之二芳基碳酸酯相對於每莫耳存在於混合物中之二羥基芳族化合物，而酯基轉移觸媒之使用量是約 1×10^{-8} 至約 1×10^{-3} ，較佳地約 1×10^{-6} 至約 5×10^{-4} 莫耳酯基轉移觸媒對每莫耳存在於混合物中之二羥基芳族化合物。

起始物質(A)；經酯基取代之二芳基碳酸酯，至少一個二羥基芳族化合物，酯基轉移觸媒，及視情況之單官能酚可經由相同或不同之進料口導入擠壓機中，而該等組份及該視情況之單官能酚的導入速率可改變以控制反應物之莫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (19)

耳比，並依此控制產物聚碳酸酯之物理特性如分子量及端基密度。因此，本發明方法可允許在連續之過程中調整產物聚碳酸酯的分子量。舉例說明之，在連續擠壓操作期間可輕微調整經酯基取代之二芳基碳酸酯、二羥基芳族化合物及視情況之單官能酚的相對應導入速率，以便輕微地改變產物聚碳酸酯的分子量。反過來說，大幅度地改變產物聚碳酸酯之分子量，亦即聚合物級的改變也可藉由更大量地調整經酯基取代之二芳基碳酸酯、二羥基芳族化合物及視情況之單官能酚的相對應導入速率而進行。

根據本發明方法所用之擠壓機係在約100℃至約400℃範圍內，較佳地約200℃至約350℃範圍內的一或多個溫度下操作。

擠壓機可為單螺旋或多螺旋擠壓機，其係在螺旋速度範圍內的一或多個螺旋速度下操作。該範圍是約50轉數每分鐘(rpm)至約1200rpm，較佳地約約50 rpm至約500rpm。高rpm擠壓機之例子是某些種類的雙螺旋擠壓機。

擠壓機操作的一般性原則是，當進料速率增加時，則螺旋速度也必須相對應地增高以容納送進之額外的物料。而且，螺旋速度可決定送進擠壓機之物料(此處所指乃為反應物(A)或(B)或反應物(A)及(B)連同酯基轉移觸媒之混合物)的逗留時間。因此，螺旋速度與進料速率典型地係相互依賴的。較有效的是將進料速率與螺旋速度之間的關係表現成比率。典型地，擠壓機之操作係將導入擠壓機之起始物料速率(以每小時磅表示)對螺旋速度(以 rpm 表示)的比定在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (20)

約 0.01 至約 100，較佳地 0.05 至 1 的範圍內。舉例之，在起始物質 (A) 及酯基轉移觸媒是以 1000 每小時磅導入在 400rpm 下運轉之擠壓機內的情況，則進料速率對螺旋速度之比係為 2.5。最大值及最小值之進料速率與擠壓機螺旋速度可由擠壓機尺寸等因素來決定，一般規則是擠壓機愈大，最大值及最小值之進料速率也愈高。

如上述，擠壓機可裝置一或多個真空排氣。在擠壓期間會有大量經酯基取代之酚副產物產生的情況，即使用起始物質 (A) 時，就需要真空排氣。若是在副產物經酯基取代之酚的總量相當少的情況下，即擠壓一含有經酯基取代之苯氧基端基 IV 的前驅物聚碳酸酯 (該前驅物聚碳酸酯具有相當的分子量，例如重量平均分子量至少約 16000 道爾頓，相對於聚碳酸酯標準物) 時，真空排氣之使用就可視情況的需要而定。然而，通常都可發現到在演練本發明方法時，較有利地係讓擠壓機含有至少一個真空排氣口。通常較佳地是有二或多真空排氣口。更一般性地，本發明方法係使用一裝備設有足夠數量之真空排氣口的擠壓機，以便將起始物質轉化成具有所需分子量之聚碳酸酯。真空排氣係在減壓下，通常係在約 1 至約 700mmHg，較佳地約 10 至約 50mmHg 的範圍下操作。

產物聚碳酸酯係以壓出物方式從擠壓機中壓擠出來，其再進一步使用前可先製成丸粒並乾燥之。在某些例子中，儘管在最初之擠壓機中已有真空排氣的作用，但產物聚碳酸酯還是會含有超過最大量的之殘留副產物如經酯基取

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (21)

代之酚，因而使聚碳酸酯不能立即用於特殊應用，例如，模塑成形應用，其經酯基取代之酚的殘留量應小於約500百萬分之一(ppm)，相對於產物聚碳酸酯重量。在此類例子中，可行的是，藉使產物聚碳酸酯進行額外的擠壓步驟以進一步減少存在之經酯基取代之酚的殘留量。因此，該將物質(A)或(B)導入之擠壓機可接連到第二個擠壓機，該第二擠壓機則裝備有一或多個真空或大氣壓排氣口以除去殘留之經酯基取代之酚。第二擠壓機可緊密地連接到最初之擠壓機，藉此避免任何中間的隔離及再熔化步驟。在高吞吐速率下操作(即反應物在最初擠壓機中的逗留時間不足而無法達到所需低殘留量之經酯基取代之酚副產物)時，依此方式使用之第二擠壓機將特別有利益。第二擠壓機除了可進一步除去殘留之經酯基取代之酚副產物外，其通常還具有增加產物聚碳酸酯之分子量的效果。

根據本發明方法可用之擠壓機包括同向旋轉、互相嚙合雙螺旋擠壓機；反向旋轉、不互相嚙合雙螺旋擠壓機；單螺旋往復式擠壓機，及單螺旋非往復式擠壓機。

圖1係解說本發明的一個方向，其中經酯基取代之二芳基碳酸酯、二羥基芳族化合物及酯基轉移觸媒將經由進料入口25而送入具有十四個桶之雙螺旋擠壓機20內。擠壓機桶是以片段來表示，例如桶1係標示為21，桶二係標示為22(其餘之桶則未標示)。擠壓機具有一螺旋設計30，其係由圖示為32之輸送螺旋元件及涵蓋了最初揉合與熔融部份34之揉合部份以及密集混合區36所組成。擠壓機裝置著兩個大

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (22)

氣壓排氣口 40 及 42，該排氣口連接到一歧管 50 上以從聚合反應中除去揮發性副產物，主要是經酯基取代之酚蒸氣。經酯基取代之酚蒸氣及其他蒸氣副產物是在殼管式冷凝器 52 內冷凝，再於冷凝散熱器入口 53 處導入散熱器內，並於冷凝散熱器出口 55 處排除。以熱方式釋出之揮發性副產物蒸氣濃縮物是以標示為 54 之粗體箭體來表示。已冷凝之揮發性副產物則以液體方式收集於 56 處。擠壓機可進一步裝配四個真空排氣口 43-46。三個真空排氣口 43、44 及 45 是連接到歧管上，其冷凝器系統係與連接到大氣壓排氣口 40 及 42 上的相同，但除外的是其真空來源 57 是附在冷凝器的下游。合適之真空來源 57 包括附加在“房子”上之真空管線、水吸氣器、或一專用之真空泵。第四個真空排氣口 46 則附接在一專門之真空泵。於如上所述，擠壓機包含四個揉合部份可提供擠壓機內容物緊密混合。這些區域係以標示為 36 之揉合部份而顯現於螺旋設計 30 中。在螺旋設計 30 中，揉合部份 36 乃相當於擠壓機的反應區域 61-64，該等反應區域可提供起始物質二芳基碳酸酯之經酯基取代之苯氧羰基，以增加起始物質二羥基芳族化合物之羥基與正成長之聚合物鏈之間的反應速率，進而加長聚合物鏈。咸信，在反應區域 61-64、密集混合區發生之反應速率會高於擠壓機輸送區 32 的相對應反應速率。產物聚碳酸酯則以聚合物股條 70 從擠壓機中壓出來。直接位於每一反應區域 61-64 下游之真空排氣口 43-46 乃作用為除去在反應區內所生成的經酯基取代之酚副產物，並藉此使聚合反應驅向完成。

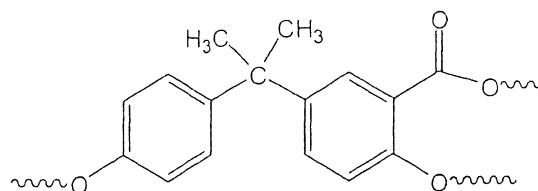
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (23)

在本發明之具體實施例之一中，導入擠壓機內之混合物可進一步含有止鏈劑。此止鏈劑可包含起始物質(A)或起始物質(B)或彼之混合物，並可用來限制產物聚合物的分子量或者改變其物理特性，如玻璃轉化溫度或靜電攜帶特性。合適的止鏈劑包括單官能酚，如對-枯基酚、2,6-二甲苯酚、4-第三-丁基酚、對-甲酚、1-萘酚、2-萘酚、碳纖維、3,5-二-第三-丁基酚、對-壬基酚、對-十八烷基酚、以及苯酚。在本發明之另一可選擇具體實施例中，單官能酚可在聚合的中間階段或聚合完成後添加，且係在用於導入起始物質(A)或(B)之進料入口的下游加入。在此可選擇具體實施例中，止鏈劑對產物聚碳酸酯的分子量有控制效果，並且可控制聚合物端基的同一性。

本發明方法可提供產物聚碳酸酯具有重量平均分子量在約 10,000 至約 100,000 道爾頓，較佳地在約 15,000 至約 60,000 道爾頓，更佳地在約 15,000 至約 50,000 道爾頓，其是藉由凝膠滲透層析法所測量；該產物聚碳酸酯具有小於約 1000，較佳地小於約 500，更佳地小於約 100 百萬分之一 (ppm) 之弗利斯產物。下列之結構 VIII 乃表示在雙酚甲烷 A 所製備之聚碳酸酯中所存在的弗利斯產物。如所示般，弗利斯產物可充當為聚合物分歧的一個定點，結構 VIII 之波狀線表示聚合物鏈結構。



VIII

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (24)

藉用本發明方法所製備之聚碳酸酯可與習知之添加劑如熱安定性劑、脫模劑及 UV 安定劑摻合，並可模塑成各種模製物件如光碟、光學透鏡、汽車燈組件及其類似物。再者，藉用本發明方法所製備之聚碳酸酯也可與其他聚合物材料如其他之聚碳酸酯、聚酯碳酸酯、聚酯及烯烴聚合物如 ABS 摻合。

實施例

下列實施例係提供熟諳此藝者如何評估本申請如申請專利範圍之方法的詳細說明，並且不意圖限制本發明人之發明範圍。除非別方面有指示，否則份數係表示重量份，溫度表示℃。

分子量係報導為數均(M_n)或重量平均(M_w)分子量，其係藉由凝膠滲透層析法(GPC)並使用聚碳酸酯分子量標準物以建構出相對於待測量之聚合物分子量的寬廣標準校正曲線。滲透柱的溫度係約25℃，而移動相是三氯甲烷。

弗利斯含量係藉由樹脂之 KOH 甲醇分解作用而測量，並以百萬分之一份(ppm)來表示。聚碳酸酯之弗利斯產物含量乃測量如下：首先，將0.5克聚碳酸酯溶解於4.0毫升 THF(含有對-聯三苯做為內在標準物)。接著，將3.0毫升18%之 KOH 甲醇溶液加入於此溶液中。在此溫度下攪拌所得之混合物達2小時。接下來，加入1.0毫升醋酸，並再攪拌此溶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (25)

液 5 分鐘。1 小時後醋酸鉀副產物會結晶析出。濾掉此固體，藉由液體色層分析法並使用對-聯三苯做為內在標準物以分析所得之濾出液中的弗利斯產物，即 2-羧基雙酚甲烷 A。在表 3 之實施例 6-9 中沒有偵測到任何弗利斯產物。

實施例 1-2 及比較性實施例 1

在進料速率約 3 至約 6 每小時磅之範圍內將雙酚甲烷 A、BMSC 或二苯基碳酸酯、及醋酸四丁基鎂 (2.5×10^{-4} 莫耳觸媒每莫耳 BPA) 導入在約 25mmHg 運轉下且裝配有 4 個真空排氣口之反向旋轉非互相嚙合雙螺旋擠壓機的 20mm 喉管中，此擠壓機之區域溫度係在約 260°C 至 300°C，且是在約 50 至約 350rpm 範圍內的螺旋速度下操作，當使用 BMSC 時此擠壓機可提供具有相當分子量之聚碳酸酯。二芳基碳酸酯 (DPC 或 BMSC) 對 BPA 之比，即 "DAC/BPA" 乃如表 1 所示，並表示為二芳基碳酸酯對所用之 BPA 的莫耳比。"%EC" 表示產物聚碳酸酯之端基為非羥基的百分比，而 T_g °C 是以攝氏度數表示之玻璃轉化溫度。名稱 "CE-1" 是表示比較性實施例 1。表 1 之實施例 1-2 中所提供之資料係解說本發明方法之具體實施例。在實施例 1-2 中可獲得具有重量平均分子量超過 20,000 道耳頓之聚碳酸酯。比較性實施例 1 則是說明了所用之二芳基碳酸酯是二苯基碳酸酯時所得到的結果。使用二苯基碳酸酯只能提供低分子量之寡聚物物質，且由於未反應之二苯基碳酸酯及雙酚甲烷 A 的逗留過久，使得大量的進料輸入量在真空排氣口處損失了。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (26)

表 1. 雙酚甲烷 A 與 BMSC 之直接聚合

實施例	DAC/BPA	Mw	Mn	%EC	T _g °C
實施例 1	1.017	21489	9410	96.3	147
實施例 2	1.017	23789	9937	76.2	
CE-1	1.08	2369	1797		115

除了實施例 1 及 2 所述之方法外，本發明還可以兩步驟方法製備聚碳酸酯，其中係先將經酯基取代之二芳基碳酸酯與至少一個二羥基芳族化合物熔融聚合以獲得具有較低分子量之前驅物聚碳酸酯。然後擠壓該前驅物聚碳酸酯以提供實質上較高之分子量的聚碳酸酯。本發明的這些方面係於實施例 3-5 中解說。

實施例 3-5 之前驅物聚碳酸酯是藉在觸媒醋酸四丁基鎂及乙二胺四醋酸二鈉鎂存在下藉使 BMSC 與 BPA 熔融反應而製備。實施例 5 之熔融聚合反應是在 5.07 莫耳百分比對-枯基酚存在下進行。此熔融聚合反應是依下述進行：將部份結晶之前驅物聚碳酸酯放入適於在減壓下蒸餾之 4 升玻璃反應瓶內。此玻璃反應瓶裝備有不銹鋼攪拌器、水冷卻冷凝器及逐漸冷凍之接收瓶。使用前先將反應瓶用濃縮之硫酸洗清，再用去離子水 (18-Mohm) 沖洗直到洗液是中性為止。然後，在乾燥烤箱中使反應瓶乾燥至過夜。藉由裝配有 PID 溫度控制器之電子加熱罩加熱反應容器。罩的溫度可在罩--反應容器界面處測量。反應容器內部之壓力是藉由真空泵

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (27)

控制。

在常溫常壓下將固體雙酚甲烷 A(General Electric Plastics Japan Ltd., 4.976莫耳)及固體雙(甲基水楊基)碳酸酯(5.064莫耳)，及視情況之單官能酚末端封套劑放入反應容器內。以水溶液方式加入觸媒醋酸四丁基鎂(2.5×10^{-4} 莫耳/莫耳 BPA)及輔觸媒 EDTA MgNa_2 (1.0×10^{-6} 莫耳/莫耳 BPA)，將反應容器架裝好，然後暫時地抽空反應容器，再引入氮氣。此步驟可重複三次。接著，將反應容器加熱至 190°C ，而壓力降至小於約10mmHg。20分鐘後，反應物已充分熔化並可攪拌。一旦開始蒸餾，便可將溫度減至 170°C 。維持這些條件直到有25百分比的目標餾出液以收集好為止。然後，將壓力增高到30至40 mmHg 之間。在30分鐘內，反應容器的內容物會轉成白色，且一旦30%理論值的餾出液已收集好，即可關掉罩式加熱器並將壓力增高至500mmHg。在收集之前先將該等寡聚物靜置冷卻至過夜，再研磨以供擠壓用。表2係提供經由此一方法所製備之前驅物聚碳酸酯的資料。在實施例3-5中所製備之前趨驅物聚碳酸酯中並沒有偵測到任何弗利斯重排產物。標題為"%ESEG"之欄係表示前驅物聚碳酸酯其端基是結構 III 之"經酯基取代之端基"的百分比。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (28)

表 2. 前驅物聚碳酸酯之熔融製備

實施例	DAC/BPA	Mw	Mn	%EC	%ESEG
實施例 3	1.017	16566	7592	75	75%
實施例 4	1.017	16784	7519	75	75%
實施例 5	1.017	14022	6774	66	33%

將實施例 3-5 中所製備之部份結晶的前驅物聚碳酸酯分成多批次，並在 Henschel 混合器中研磨成粉末。在 Henschel 混合器中於研磨期間將額外之醋酸四丁基鎂 (TBPA) 觸媒，以 150ppm 相對於前驅物聚碳酸酯總重量加入於其中一個批次內 (參考實施例 9)。在別方面，擠壓期間存在之唯一觸媒則還殘留在來自熔融聚合反應之前驅物聚碳酸酯中。在比較性實施例 2 中，前驅物聚碳酸酯係無定形的，且係藉由二苯基碳酸酯與雙酚甲烷 A 之熔融反應而製得。接著，在進料速率約每小時 3-6 磅下，將前驅物聚碳酸酯導入在約 25mmHg 運轉且裝配有 2-4 個真空排氣口之雙螺旋擠壓機的 20mm 喉管中，且該擠壓機之區域溫度係在約 260℃ 至 300℃ 之間。此擠壓機是在約 350rpm 之螺旋速度下操作。頃發現，從擠壓機中壓出之聚碳酸酯相對於該由熔融反應製得之前驅物聚碳酸酯，具有實質增加的分子量。產物聚碳酸酯之資料係列於表 3 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (29)

表 3. 經由擠壓將前驅物聚碳酸酯轉化成產物聚碳酸酯

實施例	TBPA	Mw 前驅物	Mw 前驅物	弗利斯值	[OH]	%EC
實施例 6	0	16566	26820	n.d.	157	94.6
實施例 7	0	16566	32395	n.d.	40	98.4
實施例 8	0	16784	31561	n.d.	45	98.2
實施例 9	150	16784	32980	n.d.	38	98.4
實施例 10	0	14022	16852	---	863	80.2
CE-2	0	6535	10467	---	813	75.5

表 3 的資料說明了本發明方法可用來從具有較低分子量之前驅物聚碳酸酯中製備相當高分子量之聚碳酸酯。標題為 "TBPA" 之欄係表示加入前驅物聚碳酸酯中之單位為百萬分之一 (ppm) 的 TBPA 觸媒量。"弗利斯值" 是表示弗利斯產物在產物聚碳酸酯中的濃度。符號 "n.d." 則表示 "沒偵測到"，即意謂沒有弗利斯產物。標題 "[OH]" 代表 OH 基在產物聚碳酸酯中的總濃度。"EC%" 表示聚合物鏈之端基為非羥基之百分比。羥基端基濃度可藉由定量紅外線光譜學來測量。單官能酚及水楊端基濃度可在產物溶劑分解之後藉由 HPLC 分析來測量。

實施例 6-9 解說了摻入經酯基取代之苯氧基端基之前驅物聚碳酸酯進行擠壓時，可使分子量實質地增加。具有相當程序之末端封蓋、%EC，但缺少經酯基取代之苯氧基端基的聚碳酸酯，例如比較性實施例 2，在擠壓後則只顯示出中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (30)

程度的分子量增加。除此之外，摻入相當量之非經酯基取代之苯氧基端基的前驅物聚碳酸酯，例如實施例10，一經擠壓則顯現比基本上所有非羥基端基都是經酯基取代之苯氧基端基的前驅物聚碳酸酯具有更受到限制的分子量增加。表3之資料可進一步說明本發明方法可允許製備基本上都不含弗利斯重排產物的聚碳酸酯。因此，可先製得前驅物聚碳酸酯，隨後再擠壓以提供沒有弗利斯重排產物形成之高分子量聚碳酸酯。

實施例 11-40

實施例 11-40係在一具有長度對直徑比(L/D)為約56之25公釐直徑的雙螺旋、同向旋轉、相互嚙合之擠壓機中操作。將起始物質與觸媒之粉末狀混合物送入擠壓機內，該粉末狀混合物之製備係藉在高剪切混合器(Henschel 混合器)中將單體及酯基轉移觸媒混合以產生單體與觸媒均勻分散之粉末。該粉末狀混合物是由雙(甲基水楊基)聚碳酸酯(BMSC)、至少一個雙酚甲烷及含有醋酸四丁基鎂(TBPA)與氫氧化鈉之酯基轉移觸媒所組成。在所有例子中，BMSC對雙酚甲烷之莫耳比是1.015。(在使用一個以上之雙酚甲烷的情況下，BMSC對雙酚甲烷A之比則是表示所用之BMSC莫耳數對所有雙酚甲烷A之總莫耳數的比)。酯基轉移觸媒中兩個組份之量是約 2.5×10^{-4} 莫耳TBPA每莫耳所用之雙酚甲烷，及約 2.0×10^{-6} 莫耳氫氧化鈉每莫耳所用之雙酚甲烷。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (31)

擠壓機含有14個片段之桶(每個桶之長-對-直徑之比約4)，及6個可除去副產物水楊酸甲酯之排氣口。兩個排氣口(V1及 V2)係設定在常壓下操作，而四個排氣口(V3、V4、V5及 V6)是設定在真空壓下操作。實務上，頃發現到將 V2關閉來運轉擠壓機會較便利。因此，只有實施例39及40是在 V2打開下運轉。聚合反應發生時所生成之水楊酸甲酯可藉由兩個分開的冷凝器(殼管式熱交換器是操作為冷凝器)來收集，一個冷凝器是接連到排氣口 V1及 V2，而第二個則與 V3-V6相連接。

擠壓機係在溫度條件、逗留時間及混合強度足以促進聚合反應下進行的。擠壓機的螺旋設計包括在進料入口及所有排氣口下的輸送元件。此擠壓機也在上游桶(桶2及3)中裝設有一系列螺旋揉合塊狀物以使在桶1之進料中出現的單體熔化，並提供熔融之單體充分混合，進而開始反應。該擠壓機同時也包括4個下游之反應區(反應區1-4)，每一區都包含有螺旋揉合塊狀物以便促進擠壓機內容物之緊密混合，及起始物質中羥基之間的反應，並且以起始物質 BMSC 中存在之甲基水楊基碳酸酯基使聚合物鏈成長，進而促進聚合物鏈之加長。每一下游反應區，各別座落在桶6(反應區1)、8(反應區2)、10(反應區3)、12(反應區4)，彼等係沿著一排氣口而接續到反應區的下游，該排氣口係在真空下操作以促使聚合反應中所生成之水楊酸甲酯副產物排除。

本發明之反應性擠壓法可提供不同分子量之聚碳酸酯，端視所用之擠壓條件而定。擠壓機是在進料速率每小時

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (32)

約 10 至 35 磅單體與觸媒的粉末狀混合物之速率下操作。使用 "重量減低自流式供料裝置" (取自 K-Tron Inc., Pitman, New Jersey USA 公司) 將單體與觸媒的粉末狀混合物導入在桶 1 之擠壓機中。擠壓機螺旋速度係在約 70 至約 450rpm 之間。熔融溫度係在約 290 至約 340°C，而真空排氣係在約 10 至約 25 英吋汞柱高 (在真空計，而非壓力計上測得) 的真空下操作。大氣壓排氣口 V1 及 V2 則設定在大氣壓力或微低於大氣壓力下，並藉助於附屬在冷凝器出口 (和 V1 及 V2 連接的冷凝器) 之文氏管裝置來操作。頃發現，實施例 11-40 所製備之聚碳酸酯具有在約 15,000 至 43,000 道爾頓之重量平均分子量 (Mw)，其是由凝膠滲透層析法 (GPC) 測得。

在實施例 11-21 中改變了進料速率以便確定可允許高進料速率且同時還能提供相當高分子量之產物聚碳酸酯的操作條件。如表 4 之實施例 21 所說明般，縱使在每小時 35 磅起始物質與觸媒的粉末狀混合物之進料速率下，也能達成具有相當高分子量之產物聚碳酸酯。V1 及 V2 始終都是關閉的。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (33)

表 4 可驗證高進料速率之實施例

實施例	真空@排氣口(英吋汞柱高)						物質流速(磅/小時)	轉矩(%)	熔融溫度(°C)	螺旋速度(rpm)
	V1	V2	V3	V4	V5	V6				
11	Atm	V	20	20	20	20	20	8	311	210
12	Atm	E	20	20	20	20	18	6	309	203
13	Atm	N	20	20	20	20	16	10	313	174
14	Atm	T	20	20	20	20	15	6	320	151
15	Atm		20	20	20	20	13	17	316	125
16	Atm	C	20	20	20	20	13	11	310	100
17	Atm	L	20	20	20	20	22	9	319	206
18	Atm	O	20	20	20	20	24	8	317	206
19	Atm	S	20	20	20	20	28	6	316	206
20	Atm	E	20	20	20	20	28	7	320	299
21	Atm	D	20	20	20	20	35	5	316	299

五、發明說明 (34)

表 4 (續)

實施例	模 壓 (psi)	實 際 桶 溫 (°C)	分 子 量 Mn/PDI
11	106	215/268/271/319/320/322/323/323/271	19900/8300/2.4
12	60	210/271/276/322/322/320/321/321/270	17500/7500/2.3
13	111	210/271/276/321/321/320/337/333/270	21400/9400/2.3
14	46	211/271/276/320/321/320/350/348/270	15700/6600/2.3
15	288	215/271/274/320/320/320/331/330/269	29000/12200/2.4
16	188	215/270/274/320/320/320/328/329/270	22800/9600/2.4
17	135	206/266/272/318/319/320/329/330/271	21000/9200/2.3
18	120	202/266/271/318/319/320/329/330/270	20800/9100/2.3
19	84	198/265/270/319/320/320/330/330/270	19300/8500/2.3
20	74	196/267/272/320/320/320/330/330/270	18700/8400/2.2
21	46	193/263/270/318/319/320/330/329/269	16400/7000/2.3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

裝

五、發明說明 (35)

實施例 22-23 之操作可測量以本發明方法製造聚碳酸酯的程序穩定性。在實驗中，粉末狀始起物質是在約 90 分鐘的周期內以一定之速率(每小時 13 磅)送進擠壓機中。在初期的平衡後，於 60 分鐘的周期內每 5 分鐘取樣該從擠壓機中壓出之產物聚碳酸酯。然後經由凝膠滲透層析法評估此產物聚碳酸酯試樣。此聚碳酸酯試樣有一等於約 5 百分比該所得之分子量平均值的標準誤差，此顯示了相當穩定之程序。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (36)

表5反應性擠壓製造法隨著時間的穩定性

實施例	真空@排氣口(英吋汞柱高)						物質流速(磅/小時)	轉矩(%)	熔融溫度(°C)	螺旋速度(rpm)
	V1	V2	V3	V4	V5	V6				
22	Atm	V	20	20	20	20	13	14	317	115
23	Atm	E	15	15	15	15	13	13	314	115
24	Atm	N	20	20	20	20	13	13	314	115
25	Atm	T	20	20	20	20	13	14	313	115
26	Atm		20	20	20	20	13	16	314	115
27	Atm		20	20	20	20	13	16	313	115
28	Atm	C	20	20	20	20	13	15	314	115
29	Atm	L	20	20	20	20	13	17	314	115
30	Atm	O	20	20	20	20	13	16	314	115
31	Atm	S	20	20	20	20	13	15	313	115
32	Atm	E	20	20	20	20	13	15	313	115
33	Atm	D	20	20	20	20	13	14	313	115

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

裝

五、發明說明 (37)

表 5 (續)

實施例	模壓 (psi)	實際桶溫 (°C)	分子量 Mn/PDI
22	234	211/268/267/322/324/330/337/336/271	26100/10800/2.4
23	138	210/269/266/320/324/330/334/333/270	24400/10400/2.3
24	216	212/270/268/323/323/330/330/331/270	25600/10900/2.3
25	220	212/270/268/322/322/322/330/329/269	27800/11700/2.4
26	256	213/270/269/321/321/330/329/330/270	27200/11800/2.3
27	301	213/271/270/320/320/330/330/330/270	29000/12000/2.4
28	301	214/270/269/320/320/330/330/330/270	28400/11700/2.4
29	296	215/270/270/320/320/330/330/330/270	27900/11800/2.4
30	252	216/270/270/320/320/330/330/330/270	27000/11100/2.4
31	294	215/270/270/320/320/330/330/330/270	27700/11600/2.4
32	230	216/270/269/320/320/330/330/330/270	26000/10800/2.4
33	288	216/270/269/320/320/330/330/330/270	28400/11700/2.4

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

裝

五、發明說明 (38)

實施例 34 及 35 則解說了應用本發明方法來製備共聚物。在實施例 34 中，是將粉末狀起始物質送入除了雙酚甲烷 A (BPA) 外還含有 20 莫耳百分比 4,4'-二羥基聯苯 (聯酚) 的擠壓機內。20 莫耳百分比係表示所有存在之雙酚甲烷類總莫耳數的百分比。在實施例 35 中，粉末狀起始物質含有 40 莫耳百分比聯酚。在實施例 34 及 35 所產生之產物聚碳酸酯中搜集到的資料是與摻有衍生自雙酚甲烷 A 及聯酚之重複單元的共聚碳酸酯一致。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (39)

表 6 衍生自聯酚 (BP) 與 BPA 之共聚碳酸酯

實施例	真空 @ 排氣口 (英吋汞柱高)						物質流速 (磅/小時)	轉矩 (%)	熔融溫度 (°C)	螺旋速度 (rpm)
	V1	V2	V3	V4	V5	V6				
34	Atm		15	15	18	15	12	5	308	84
35	Atm		20	20	20	20	13	4	307	94

表 6 (續)

實施例	模壓 (psi)	實際桶溫 (°C)	分子量 Mn/PDI
34	41	218/270/364/309/310/330/331/330/270	22200/10300/2.1
35	38	229/289/279/329/330/330/330/331/271	13300/5800/2.3

五、發明說明 (40)

實施例 37 及 38 是解說應用本發明方法來製備有支鏈之聚碳酸酯。實施例 36 表示不含分歧劑之對照組。在實施例 37 及 38 中，分歧劑 1,1,1-三(4-羥基苯基)乙烷 (THPE) 係包含在粉末狀起始物質內而一起送進擠壓機中，分歧劑的量各別為 0.5 及 1.0 莫耳百分比。THPE 莫耳百分比是表示 THPE 的莫耳數，相對於粉末狀起始物質中之 BPA 莫耳數。欲製得含有 2 莫耳百分比 THPE 之聚碳酸酯的嘗試必須放棄，原因是非常高黏度的產物聚碳酸酯無法擠壓出來。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (41)

表 7 有支鏈聚碳酸酯之製備

實施例	真空 @ 排氣口 (英吋汞柱高)						物質流速 (磅 / 小時)	轉矩 (%)	熔融溫度 (°C)	螺旋速度 (rpm)
	V1	V2	V3	V4	V5	V6				
36	Atm		20	20	20	18	13	18	315	109
37	Atm		20	20	20	22	18	28	323	118
38	Atm		21	21	21	23	18	38	341	154

表 7 (續)

實施例	模壓 (psi)	實際桶溫 (°C)		分子量 Mn/PDI
36	232	211/271/270/320/320/330/331/331/271		28000/11800/2.4
37	646	205/269/270/320/320/330/331/330/270		39400/12700/3.1
38		204/270/270/320/320/330/330/290		43000/11700/3.7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (42)

實施例 39 及 40 是解說第二次擠壓產物聚碳酸酯的效果，並證明了額外的分子量建立可藉由對最初製得之聚合物進行第二次擠壓的簡易權宜之計而達成。第二次擠壓可在第一次反應性擠壓所用之相同擠壓機中進行，或者在緊接於第一個擠壓機之第二個擠壓機內進行。需注意的是，實施例 39 及 40 是在實施例 11-40 中其第二個大氣壓排氣口 V2 是打開著的唯一實施例。收集實施例 39 中所獲得之產物聚碳酸酯，並製成丸粒，然後在於實施例 40 中再擠壓。如此，可觀察到在第二次擠壓時分子量顯著增加。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (43)

表 8 擠壓之效果

實施例	真空 @ 排氣口 (英吋汞柱高)						物質流速 (磅 / 小時)	轉矩 (%)	熔融溫度 (°C)	螺旋速度 (rpm)
	V1	V2	V3	V4	V5	V6				
39	Atm	Atm	10	10	10	25	20	40		230
40	Atm	Atm	20	20	20	20	22	75	322	432

表 8 (續)

實施例	模壓 (psi)	實際桶溫 (°C)	分子量 Mn/PDI
39	137	236/316/317/320/322/300/303/272	16100/7024/2.29
40	190	240/260/280/297/301/300/300/299/269	24500/10100/2.42

五、發明說明 (44)

實施例 41

在 Henschel 混合器中將雙酚甲烷 A、BMSC、及聚合度為約 50 之羥基端基聚二甲基矽氧烷組合好，並與醋酸四丁基鎘 (TBPA, 2.5×10^{-4} 莫耳每莫耳 BPA) 及氫氧化鈉 (2.0×10^{-6} 莫耳每莫耳 BPA) 混合一起。聚二甲基矽氧烷的使用量是 5 重量百分比，相對於 BPA 重量。然後，將所得之粉末送入如實施例 11-40 所設定之有 14 個桶、直徑 25 公釐之反向旋轉非互相嚙合雙螺旋擠壓機中。在如實施例 11-40 之條件下進行此反應性擠壓，而產物矽氧烷聚碳酸酯之分子量特性乃如表 9 所示。如在實施例 11-40 般，排氣口 V2 在整個反應性擠壓中都是關閉。此資料係說明應用本發明之方法來製備矽氧烷共聚碳酸酯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (45)

表9矽氧烷共聚碳酸酯之製備

實施例	真空@排氣口(英吋汞柱高)						物質流速(磅/小時)	轉矩(%)	熔融溫度(°C)	螺旋速度(rpm)
	V1	V2	V3	V4	V5	V6				
41	Atm	X	19	19	19	19	15	6	307	107

表9(續)

實施例	模壓(psi)	實際桶溫(°C)	分子量 Mn/PDI
41	38	208/264/242/321/301/320/313/324/271	18498/8078/2.29

五、發明說明 (46)

實施例 42

如實施例 11-40 所述製備雙酚甲烷 A、雙(甲基水楊基)碳酸酯及酯基轉移觸媒之粉末狀混合物。依此，該粉末狀混合物之 BPA 與 BMSC 之莫耳比為 1.015 莫耳 BMSC 每莫耳 BPA。酯基轉移觸媒的兩個組份之量係約 2.5×10^{-4} 莫耳 TBPA，及約 2.0×10^{-6} 莫耳氫氧化鈉每莫耳存在於該粉末狀混合物之 BPA。然後，將觸媒及起始物質之混合物送入兩個并聯操作之有排氣口的雙螺旋擠壓機，每一該擠壓機乃如圖 1 之配置。每一擠壓機的進料速率基本上是相同的，且都是每小時約 20 磅，每一擠壓機之螺旋速度是約 230 轉數每分鐘，且每一擠壓機之桶溫基本上是相同的，且皆在約 230 至約 330℃ 之間。將兩個擠壓機中壓出之最初產物聚碳酸酯直接送入第三個擠壓機，第三個擠壓機也乃如圖 1 之配置。第三個擠壓機之進料速率是在約 100 百分比至 150 百分比進料速率，相對於前兩個擠壓機。第三個擠壓機係以螺旋速度在約 100 至 500rpm，桶溫在約 230 至約 330℃ 之方式操作。

本發明已參考較佳具體實施例而詳細說明，但熟諳此藝者需明瞭的是，在本發明之精神及範圍內可進行變異或更改。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

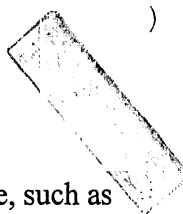
四、中文發明摘要 (發明之名稱：擠壓製造聚碳酸酯的方法)

本發明係關於擠壓一含有經酯基取代之二芳基碳酸酯如雙(甲基水楊基)碳酸酯、二羥基芳族化合物如雙酚甲烷 A 及酯基轉移觸媒如醋酸四丁基磷(TBPA)的混合物，以便提供具有重量平均分子量大於20,000道爾頓之聚碳酸酯。擠壓機裝備有一或多個真空排氣口以排除副產物，如經酯基取代之酚。同樣地，具有經酯基取代之苯氧基端基(如甲基水楊基端基)之前驅物聚碳酸酯，若進行擠壓時也能提供具有顯著增加分子量(相對於前驅物聚碳酸酯)之聚碳酸酯。欲經反應以形成較高分子量之聚碳酸酯時，可藉由前驅物聚碳酸酯中殘留之酯基轉移觸媒來催化，或者是藉由任何殘留之觸媒與擠壓步驟時才加入之另一觸媒如 TBPA 的組合物來催化。在產物聚碳酸酯中並沒有觀察到弗里斯重排產物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱：EXTRUSION METHOD FOR MAKING POLYCARBONATE)



Extrusion of a mixture of an ester-substituted diaryl carbonate, such as bis(methyl salicyl) carbonate, a dihydroxy aromatic compound such as bisphenol A and a transesterification catalyst such as tetrabutylphosphonium acetate (TBPA) affords polycarbonate having a weight average molecular weight of greater than 20,000 daltons. The extruder is equipped with one or more vacuum vents to remove by-product ester-substituted phenol. Similarly, a precursor polycarbonate having ester-substituted phenoxy endgroups, for example methyl salicyl endgroups, when subjected to extrusion affords a polycarbonate having a significantly increased molecular weight relative to the precursor polycarbonate. The reaction to form a higher molecular weight polycarbonate may be catalyzed by residual transesterification catalyst present in the precursor polycarbonate, or by a combination of any residual catalyst and an additional catalyst such as TBPA introduced in the extrusion step. Fries rearrangement products are not observed in the product polycarbonates.

訂

線

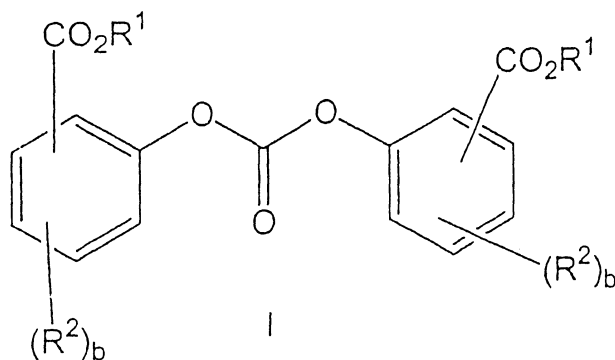
六、申請專利範圍 1

1.一種製備聚碳酸酯之方法，彼包含在 100°C 至 350°C 之溫度範圍內的一或多個溫度，及在每分鐘50至500轉數之螺旋速度範圍內的一或多個螺旋速度下，並於酯基轉移觸媒存在下，擠壓至少一個選自下列族群之起始物質

(A)一包含經酯基取代之二芳基碳酸酯及至少一個二羥基芳族化合物之混合物；以及

(B)至少一個含有經酯基取代之苯氧基端基的前驅物聚碳酸酯。

2.如申請專利範圍第1項之方法，其中該經酯基取代之二芳基碳酸酯具有如下結構 I



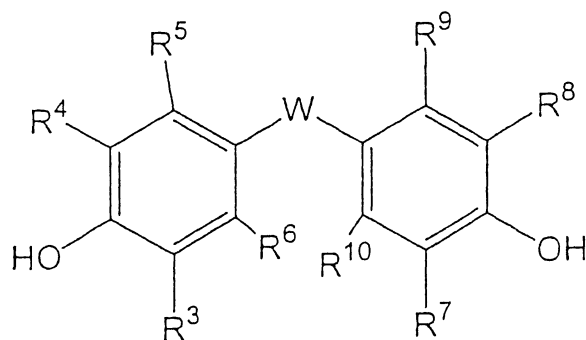
其中 R^1 各別獨立地表示 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 環烷基或 C_4 - C_{20} 芳基， R^2 各別獨立地表示鹵素原子、氰基、硝基、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 環烷基、 C_4 - C_{20} 芳基、 C_1 - C_{20} 烷氧基、 C_4 - C_{20} 環烷氧基、 C_4 - C_{20} 芳氧基、 C_1 - C_{20} 烷硫基、 C_4 - C_{20} 環烷硫基、 C_4 - C_{20} 芳硫基、 C_1 - C_{20} 烷亞砷基、 C_4 - C_{20} 環烷亞砷基、 C_4 - C_{20} 芳亞砷基、 C_1 - C_{20} 烷磺醯基、 C_4 - C_{20} 環烷磺醯基、 C_4 - C_{20} 芳磺

六、申請專利範圍 2

醯基、 C_1-C_{20} 烷氧羰基、 C_4-C_{20} 環烷氧羰基、 C_4-C_{20} 芳氧羰基、 C_2-C_{60} 烷胺基、 C_6-C_{60} 環烷胺基、 C_5-C_{60} 芳胺基、 C_1-C_{40} 烷胺羰基、 C_4-C_{40} 環烷胺羰基、 C_4-C_{40} 芳胺羰基、及 C_1-C_{20} 醯胺基；以及 b 各別獨立地表示 0-4 之整數。

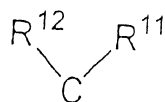
3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該經酯基取代之二芳基碳酸酯係選自雙((甲基水楊基)碳酸酯、雙(丙基水楊基)碳酸酯以及雙(苄基水楊基)碳酸酯。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該二羟基芳族化合物係具有如下結構 II 之雙酚甲烷



II

其中 R^3-R^{10} 獨立地表示氫原子、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； W 表示鍵結、氧原子、硫原子、 SO_2 基、 C_1-C_{20} 脂族基、 C_6-C_{20} 芳族基、 C_6-C_{20} 環脂族基、或如下之基

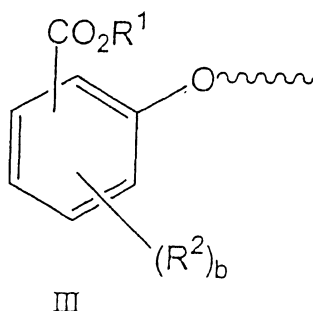


六、申請專利範圍 3

其中 R^{11} 及 R^{12} 及獨立地表示氫原子、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 環烷基、或 C_4 - C_{20} 芳基；或者 R^{11} 及 R^{12} 可一起形成 C_4 - C_{20} 環脂族基，其視情況可經一或多個 C_1 - C_{20} 烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_5 - C_{21} 芳烷基、 C_5 - C_{20} 環烷基或彼等之組合所取代。

5. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該雙酚甲烷係雙酚甲烷 A。

6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該前驅物聚碳酸酯包含具下列結構 III 之經酯基取代之苯氧基端基



其中 R^1 各別獨立地表示 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 環烷基或 C_4 - C_{20} 芳基， R^2 各別獨立地表示鹵素原子、氰基、硝基、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 環烷基、 C_4 - C_{20} 芳基、 C_1 - C_{20} 烷氧基、 C_4 - C_{20} 環烷氧基、 C_4 - C_{20} 芳氧基、 C_1 - C_{20} 烷硫基、 C_4 - C_{20} 環烷硫基、 C_4 - C_{20} 芳硫基、 C_1 - C_{20} 烷亞砷基、 C_4 - C_{20} 環烷亞砷基、 C_4 - C_{20} 芳亞砷基、 C_1 - C_{20} 烷磺醯基、 C_4 - C_{20} 環烷磺醯基、 C_4 - C_{20} 芳磺醯基、 C_1 - C_{20} 烷氧羰基、 C_4 - C_{20} 環烷氧羰基、 C_4 - C_{20} 芳氧羰基、 C_2 - C_{60} 烷胺基、 C_6 - C_{60} 環烷胺基、 C_5 - C_{60} 芳胺基、 C_1 - C_{40} 烷胺羰基、 C_4 - C_{40} 環烷胺羰基、 C_4 - C_{40} 芳胺羰基、及 C_1 - C_{20} 醯胺基；以及 b 各別獨立地表示 0-4 之整數。

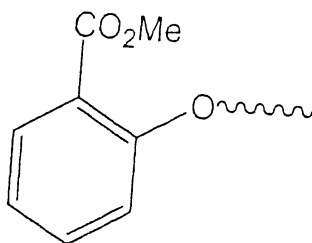
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍 4

7.如申請專利範圍第6項之方法，其中該前驅物聚碳酸酯包含具下列結構 IV 之經酯基取代之苯氧基端基

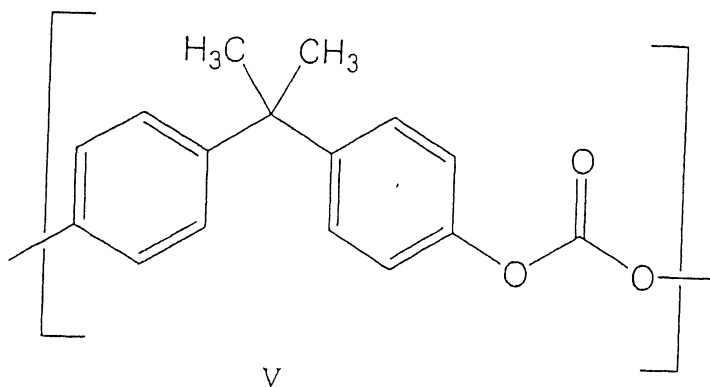


IV

8.如申請專利範圍第7項之方法，其中該前驅物聚碳酸酯是部份結晶。

9.如申請專利範圍第8項之方法，其中該前驅物聚碳酸酯具有約10至40百分比的結晶度。

10.如申請專利範圍第6項之方法，其中該前驅物聚碳酸酯包含下列之雙酚甲烷 A 重複單元 V



V

11.如申請專利範圍第1項之方法，其中該酯基轉移觸媒

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

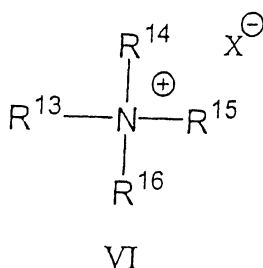
訂

線

六、申請專利範圍 5

包含一季銨化合物、季磷離子或彼等之混合物。

12.如申請專利範圍第11項之方法，其中該季銨化合物具有下列結構 VI

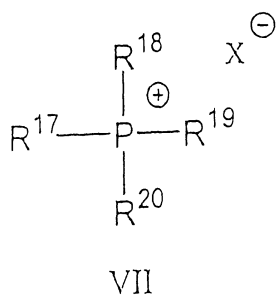


其中 R^{13} - R^{16} 各別地表示 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 環烷基或 C_4 - C_{20} 芳基，而 X^- 表示有機或無機陰離子。

13.如申請專利範圍第12項之方法，其中該陰離子係選自氫氧化物、鹵化物、羧酸鹽、酚鹽、磷酸鹽、硫酸鹽、碳酸鹽、及酸式碳酸鹽所組成之群。

14.如申請專利範圍第12項之方法，其中該季銨化合物係氫氧化四甲銨。

15.如申請專利範圍第11項之方法，其中該季磷化合物含有下列結構 VII



六、申請專利範圍 6

其中 R^{17} - R^{20} 獨立地表示 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 環烷基或 C_4 - C_{20} 芳基，而 X^- 表示有機或無機陰離子。

16. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中該陰離子係選自氫氧化物、鹵化物、羧酸鹽、酚鹽、磷酸鹽、硫酸鹽、碳酸鹽、及酸式碳酸鹽所組成之群。

17. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中該季磷化合物係醋酸四丁基磷。

18. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該酯基轉移觸媒可進一步包含至少一個鹼金屬氫氧化物、鹼土金屬氫氧化物或彼等之混合物。

19. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該酯基轉移觸媒包含至少一個鹼金屬氫氧化物、鹼土金屬氫氧化物或彼等之混合物。

20. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中該鹼金屬氫氧化物係氫氧化鈉。

21. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該酯基轉移觸媒包含至少一個鹼金屬羧酸鹽、或鹼土金屬羧酸鹽、或彼等之混合物。

22. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該鹼金屬羧酸鹽係 $Na_2MgEDTA$ 。

23. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該酯基轉移觸媒包含至少一個非揮發性無機酸之鹽。

24. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中該非揮發性無機酸之鹽係選自 NaH_2PO_3 、 NaH_2PO_4 、 $Na_2H_2PO_3$ 、 KH_2PO_4 、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍 7

CsH_2PO_4 、以及 $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ 所組成之群。

25. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該混合物包含對每莫耳存在於混合物中之二羥基芳族化合物 0.9 至 1.25 莫耳之經酯基取代之二芳基碳酸酯，及對每莫耳存在於混合物中之二羥基芳族化合物 1×10^{-8} 至 1×10^{-3} 莫耳之酯基轉移觸媒。

26. 如申請專利範圍第25項之方法，其中該混合物包含每莫耳存在於混合物中之二羥基芳族化合物 0.95 至 1.05 莫耳之經酯基取代之二芳基碳酸酯，及對每莫耳存在於混合物中之二羥基芳族化合物 1×10^{-6} 至 5×10^{-4} 莫耳之酯基轉移觸媒。

27. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該擠壓製造係在一裝設有至少一個真空排氣口之擠壓機中進行。

28. 如申請專利範圍第27項之方法，其中該擠壓機係選自同向旋轉、互相嚙合雙螺旋擠壓機；反向旋轉、不互相嚙合雙螺旋擠壓機；單螺旋往復式擠壓機，及單螺旋非往復式擠壓機所組成之群。

29. 如申請專利範圍第1項之方法，其中起始物質(A)及(B)可進一步含有單官能酚之止鏈劑。

30. 如申請專利範圍第29項之方法，其中該止鏈劑係對-枯基酚。

31. 一種製備聚碳酸酯之方法，彼包含在 100°C 至 350°C 之範圍內的一或多個溫度，及在 50rpm 至 500rpm 之範圍內的一或多個螺旋速度下擠壓一含有雙酚甲烷 A、雙(甲基水

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍 8

楊基)碳酸酯及酯基轉移觸媒之固體混合物，以生成產物聚碳酸酯，該混合物含有對每莫耳存在於混合物中之二羥基芳族化合物 0.95 至 1.05 莫耳之雙(甲基水楊基)碳酸酯。

32. 如申請專利範圍第 31 項之方法，其中該混合物含有對每莫耳導入之雙酚甲烷 A 1×10^{-8} 至 1×10^{-3} 莫耳之酯基轉移觸媒。

33. 如申請專利範圍第 31 項之方法，其中該產物聚碳酸酯之分子量係藉由調節雙酚甲烷 A 對雙(甲基水楊基)碳酸酯之相對量來控制。

34. 如申請專利範圍第 31 項之方法，其中該酯基轉移觸媒係選自季銨化合物、季磷化合物、鹼金屬及鹼土金屬之羧酸鹽、鹼金屬及鹼土金屬之氫氧化物、非揮發性酸之鹽類；以及彼等之混合物。

35. 如申請專利範圍第 34 項之方法，其中該酯基轉移觸媒包含醋酸四丁基銨。

36. 一種製備聚碳酸酯之方法，彼包括下列步驟：

步驟(I) 在 150°C 至 200°C 範圍之溫度及 1mmHg 至 100mmH 之壓力下，加熱一含有雙酚甲烷 A、雙(甲基水楊基)碳酸酯及酯基轉移觸媒之混合物，同時除去副產物水楊酸甲酯，以提供部份結晶之前驅物聚碳酸酯；

步驟(II) 研磨該部份結晶之前驅物聚碳酸酯；以及

步驟(III) 在 100°C 至 350°C 之範圍內的一或多個溫度，及在 50 至 500rpm 之範圍內的一或多個螺旋速度下擠壓該部份結晶之前驅物聚碳酸酯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍 9

37.如申請專利範圍第36項之方法，其中該混合物含有對每莫耳雙酚甲烷 A 0.95至1.05莫耳之雙(甲基水楊基)碳酸酯，及對每莫耳存在於該混合物中之雙酚甲烷 A 1×10^{-8} 至 1×10^{-3} 莫耳之酯基轉移觸媒。

38.如申請專利範圍第37項之方法，其中該混合物可進一步包含對每莫耳雙酚甲烷 A 0.001至0.05莫耳之對-枯基酚。

39.如申請專利範圍第37項之方法，其中該酯基轉移觸媒係選自季銨化合物、季磷化合物、鹼金屬及鹼土金屬之羧酸鹽、鹼金屬及鹼土金屬之氫氧化物、非揮發性酸之鹽類；以及彼等之混合物。

40.一種製備聚碳酸酯之方法，彼包括下列步驟：

步驟(I) 在 150°C 至 200°C 範圍之溫度及1mmHg至100mmH之壓力下，加熱一含有雙酚甲烷 A、雙(甲基水楊基)碳酸酯及酯基轉移觸媒之混合物，同時除去副產物水楊酸甲酯，以提供一前驅物聚碳酸酯；

步驟(II) 在 100°C 至 350°C 之範圍內的一或多個溫度，及在50至500rpm之範圍內的一或多個螺旋速度下擠壓該前驅物聚碳酸酯。

41.如申請專利範圍第40項之方法，其中該前驅物聚碳酸酯係一熔融物。

42.如申請專利範圍第40項之方法，其中該前驅物聚碳酸酯係一無定型固體。

43.一種製備聚碳酸酯之方法，彼包含在 100°C 至 350°C

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍 10

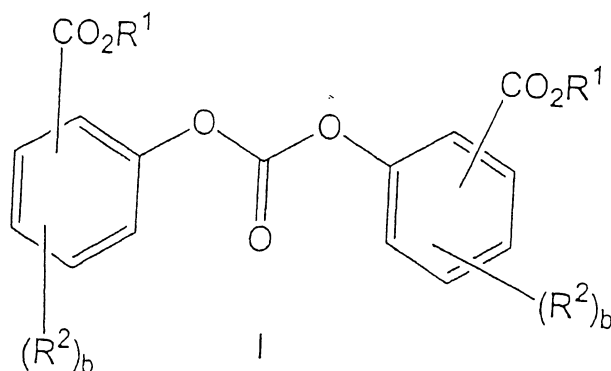
之溫度範圍內之一或多個溫度下，並於酯基轉移觸媒存在下，擠壓至少一個選自下列族群之起始物質

(A)一包含經酯基取代之二芳基碳酸酯及至少一個二羥基芳族化合物之混合物；以及

(B)至少一個含有經酯基取代之苯氧基端基的前驅物聚碳酸酯；

該擠壓製造係在一具有螺旋速度之擠壓機中進行，該起始物質係在一進料速率下導入該擠壓機內，該進料速率與螺旋速度有一比率，該擠壓機係以導入擠壓機之起始物質(單位為每小時磅)對螺旋速度(以每分鐘轉數表示)之比是在0.01至100之範圍內的方式操作。

44.如申請專利範圍第43項之方法，其中該經酯基取代之二芳基碳酸酯具有如下結構 I



其中 R^1 各別獨立地表示 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 環烷基或 C_4 - C_{20} 芳基， R^2 各別獨立地表示鹵素原子、氰基、硝基、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 環烷基、 C_4 - C_{20} 芳基、 C_1 - C_{20} 烷氧基、 C_4 - C_{20} 環烷氧基、 C_4 - C_{20} 芳氧基、 C_1 - C_{20} 烷硫基、 C_4 - C_{20} 環烷硫基、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

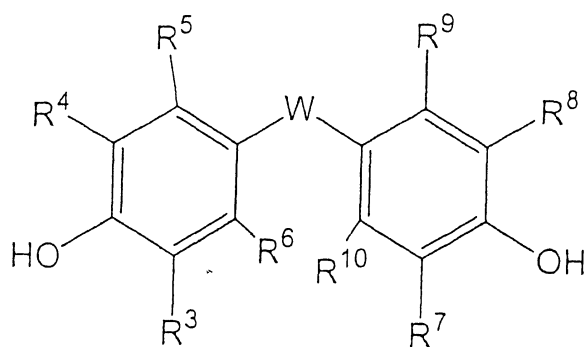
線

六、申請專利範圍 11

C₄-C₂₀芳硫基、C₁-C₂₀烷亞砷基、C₄-C₂₀環烷亞砷基、C₄-C₂₀芳亞砷基、C₁-C₂₀烷磺醯基、C₄-C₂₀環烷磺醯基、C₄-C₂₀芳磺醯基、C₁-C₂₀烷氧羰基、C₄-C₂₀環烷氧羰基、C₄-C₂₀芳氧羰基、C₂-C₆₀烷胺基、C₆-C₆₀環烷胺基、C₅-C₆₀芳胺基、C₁-C₄₀烷胺羰基、C₄-C₄₀環烷胺羰基、C₄-C₄₀芳胺羰基、及 C₁-C₂₀醯胺基；以及 b 各別獨立地表示 0-4 之整數。

45. 如申請專利範圍第 44 項之方法，其中該經酯基取代之二芳基碳酸酯係選自雙((甲基水楊基)碳酸酯、雙(丙基水楊基)碳酸酯以及雙(苄基水楊基)碳酸酯所組成之群。

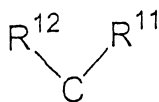
46. 如申請專利範圍第 43 項之方法，其中該二羥基芳族化合物係具有如下結構 II 之雙酚甲烷



II

其中 R³-R¹⁰ 獨立地表示氫原子、鹵素原子、硝基、氰基、C₁-C₂₀烷基、C₄-C₂₀環烷基、或 C₆-C₂₀芳基；

W 表示鍵結、氧原子、硫原子、SO₂基、C₁-C₂₀脂族基、C₆-C₂₀芳族基、C₆-C₂₀環脂族基、或如下之基



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

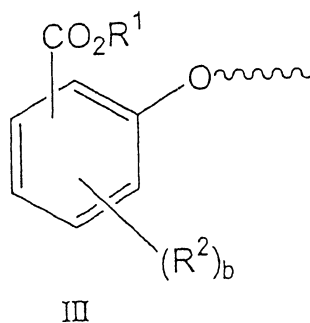
線

六、申請專利範圍 12

其中 R^{11} 及 R^{12} 係獨立地表示氫原子、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 環烷基、或 C_4 - C_{20} 芳基；或者 R^{11} 及 R^{12} 可一起形成 C_4 - C_{20} 環脂族基，其視情況可經一或多個 C_1 - C_{20} 烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_5 - C_{21} 芳烷基、 C_5 - C_{20} 環烷基或彼等之組合所取代。

47. 如申請專利範圍第 46 項之方法，其中該雙酚甲烷係雙酚甲烷 A。

48. 如申請專利範圍第 43 項之方法，其中該前驅物聚碳酸酯包含具下列結構 III 之經酯基取代之苯氧基端基



其中 R^1 各別獨立地表示 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 環烷基或 C_4 - C_{20} 芳基， R^2 各別獨立地表示鹵素原子、氰基、硝基、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 環烷基、 C_4 - C_{20} 芳基、 C_1 - C_{20} 烷氧基、 C_4 - C_{20} 環烷氧基、 C_4 - C_{20} 芳氧基、 C_1 - C_{20} 烷硫基、 C_4 - C_{20} 環烷硫基、 C_4 - C_{20} 芳硫基、 C_1 - C_{20} 烷亞砷基、 C_4 - C_{20} 環烷亞砷基、 C_4 - C_{20} 芳亞砷基、 C_1 - C_{20} 烷磺醯基、 C_4 - C_{20} 環烷磺醯基、 C_4 - C_{20} 芳磺醯基、 C_1 - C_{20} 烷氧羰基、 C_4 - C_{20} 環烷氧羰基、 C_4 - C_{20} 芳氧羰基、 C_2 - C_{60} 烷胺基、 C_6 - C_{60} 環烷胺基、 C_5 - C_{60} 芳胺基、 C_1 - C_{40} 烷胺羰基、 C_4 - C_{40} 環烷胺羰基、 C_4 - C_{40} 芳胺羰基、及 C_1 - C_{20} 醯胺基；以及 b 各別獨立地表示 0-4 之整數。

49. 如申請專利範圍第 48 項之方法，其中該前驅物聚碳

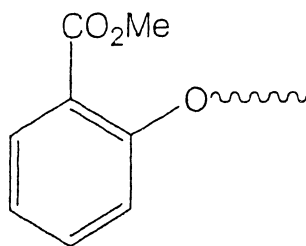
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍 13

酸酯包含具下列結構 IV 之經酯基取代之苯氧基端基

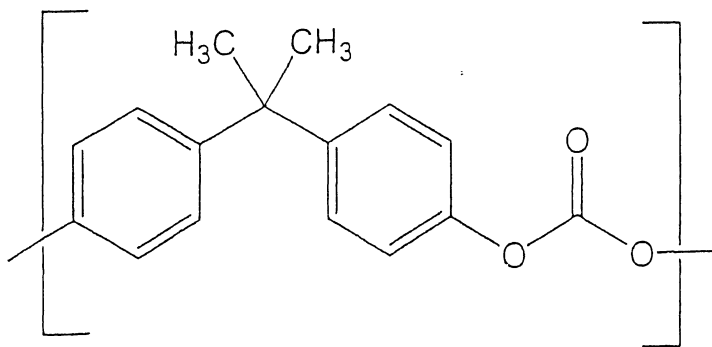


IV

50.如申請專利範圍第49項之方法，其中該前驅物聚碳酸酯是部份結晶。

51.如申請專利範圍第50項之方法，其中該前驅物聚碳酸酯具有約10至40百分比的結晶度。

52.如申請專利範圍第49項之方法，其中該前驅物聚碳酸酯包含具有下列之雙酚甲烷 A 重複單元 V



V

53.如申請專利範圍第43項之方法，其中該酯基轉移觸媒包括季銨化合物、季磷離子或彼等之混合物。

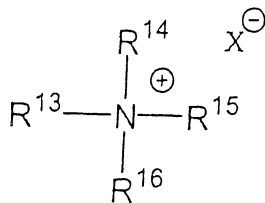
54.如申請專利範圍第53項之方法，其中該季銨化合物具有下列結構 VI

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍 14



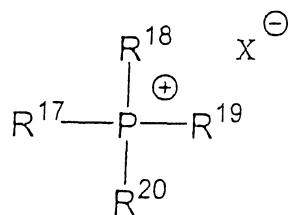
VI

其中 R^{13} - R^{16} 各別地表示 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 環烷基或 C_4 - C_{20} 芳基，而 $X^{\ominus}$ 表示有機或無機陰離子。

55. 如申請專利範圍第 54 項之方法，其中該陰離子係選自氫氧化物、鹵化物、羧酸鹽、酚鹽、磺酸鹽、硫酸鹽、碳酸鹽、及酸式碳酸鹽所組成之群。

56. 如申請專利範圍第 54 之方法，其中該季銨化合物係氫氧化四甲銨。

57. 如申請專利範圍第 53 項之方法，其中該季磷化合物含有下列結構 VII



VII

其中 R^{17} - R^{20} 各別地表示 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 環烷基或 C_4 - C_{20} 芳基，而 $X^{\ominus}$ 表示有機或無機陰離子。

58. 如申請專利範圍第 57 項之方法，其中該陰離子係選

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍 15

自氫氧化物、鹵化物、羧酸鹽、酚鹽、磺酸鹽、硫酸鹽、碳酸鹽、及酸式碳酸鹽所組成之群。

59.如申請專利範圍第57項之方法，其中該季磷化合物係醋酸四丁基磷。

60.如申請專利範圍第53項之方法，其中該酯基轉移觸媒可進一步包含至少一個鹼金屬氫氧化物、鹼土金屬氫氧化物或彼等之混合物。

61.如申請專利範圍第43項之方法，其中該酯基轉移觸媒包含至少一個鹼金屬氫氧化物、鹼土金屬氫氧化物或彼等之混合物。

62.如申請專利範圍第61項之方法，其中該鹼金屬氫氧化物係氫氧化鈉。

63.如申請專利範圍第43項之方法，其中該酯基轉移觸媒包含至少一個鹼金屬羧酸鹽、或鹼土金屬羧酸鹽、或彼等之混合物。

64.如申請專利範圍第63項之方法，其中該鹼金屬羧酸鹽係 Na_2MgEDTA 。

65.如申請專利範圍第43項之方法，其中該酯基轉移觸媒包含至少一個非揮發性無機酸之鹽。

66.如申請專利範圍第65項之方法，其中該非揮發性無機酸之鹽係選自 NaH_2PO_3 、 NaH_2PO_4 、 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_3$ 、 KH_2PO_4 、 CsH_2PO_4 、以及 $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ 所組成之群。

67.如申請專利範圍第43項之方法，其中該混合物包含對每莫耳存在於混合物中之芳族二羥基化合物0.9至1.25莫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍 16

耳之經酯基取代之二芳基碳酸酯，及對每莫耳存在於混合物中之芳族二羥基化合物 1×10^{-8} 至 1×10^{-3} 莫耳之酯基轉移觸媒。

68. 如申請專利範圍第 67 項之方法，其中該混合物包含對每莫耳存在於混合物中之芳族二羥基化合物 0.95 至 1.05 莫耳之經酯基取代之二芳基碳酸酯，及對每莫耳存在於混合物中之芳族二羥基化合物 1×10^{-6} 至 5×10^{-4} 莫耳之酯基轉移觸媒。

69. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該擠壓製造係在一裝設有至少一個真空排氣口之擠壓機中進行。

70. 如申請專利範圍第 69 項之方法，其中該擠壓機係選自同向旋轉、互相嚙合雙螺旋擠壓機；反向旋轉、不互相嚙合雙螺旋擠壓機；單螺旋往復式擠壓機，及單螺旋非往復式擠壓機所組成之群。

71. 如申請專利範圍第 43 項之方法，其中起始物質(A)及(B)可進一步含有單官能酚之止鏈劑。

72. 如申請專利範圍第 71 項之方法，其中該止鏈劑係對-枯基酚。

73. 如申請專利範圍第 43 項之方法，彼可進一步包括從該擠壓機中除去產物聚碳酸酯。

74. 如申請專利範圍第 73 項之方法，其中該產物聚碳酸酯係在一進料速率下導入第二個擠壓機內，第二個擠壓機具有螺旋速度，該進料速率與該螺旋速度有一比率，第二個擠壓機係在 100°C 至 400°C 之範圍的溫度下操作，該擠壓

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍 17

機係以進料速率(以每小時磅表示)對螺旋速度(以每分鐘轉數表示)之比是在0.01至100之範圍內的方式操作。

75.如申請專利範圍第74項之方法，其中該螺旋速度係在50至1200每分鐘轉數的範圍內。

76.如申請專利範圍第43項之方法，其中該螺旋速度係在50至1200每分鐘轉數的範圍內。

77.一種製備聚碳酸酯之方法，彼包括：

(A)在100°C至350°C之範圍內的一或多個溫度下，擠壓一含有雙酚甲烷 A、雙(甲基水楊基)碳酸酯及酯基轉移觸媒之混合物，該混合物含有對每莫耳存在於混合物中之二羥基芳族化合物0.95至1.05莫耳之雙(甲基水楊基)碳酸酯，該擠壓製造係在一具有螺旋速度之擠壓機中進行，該混合物係在一進料速率下導入該擠壓機內，該進料速率與該螺旋速度有一比率，該擠壓機係以進料速率(以每小時磅表示)對螺旋速度(以每分鐘轉數表示)之比是在0.01至100之範圍內的方式操作；以及

(B)回收產物聚碳酸酯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

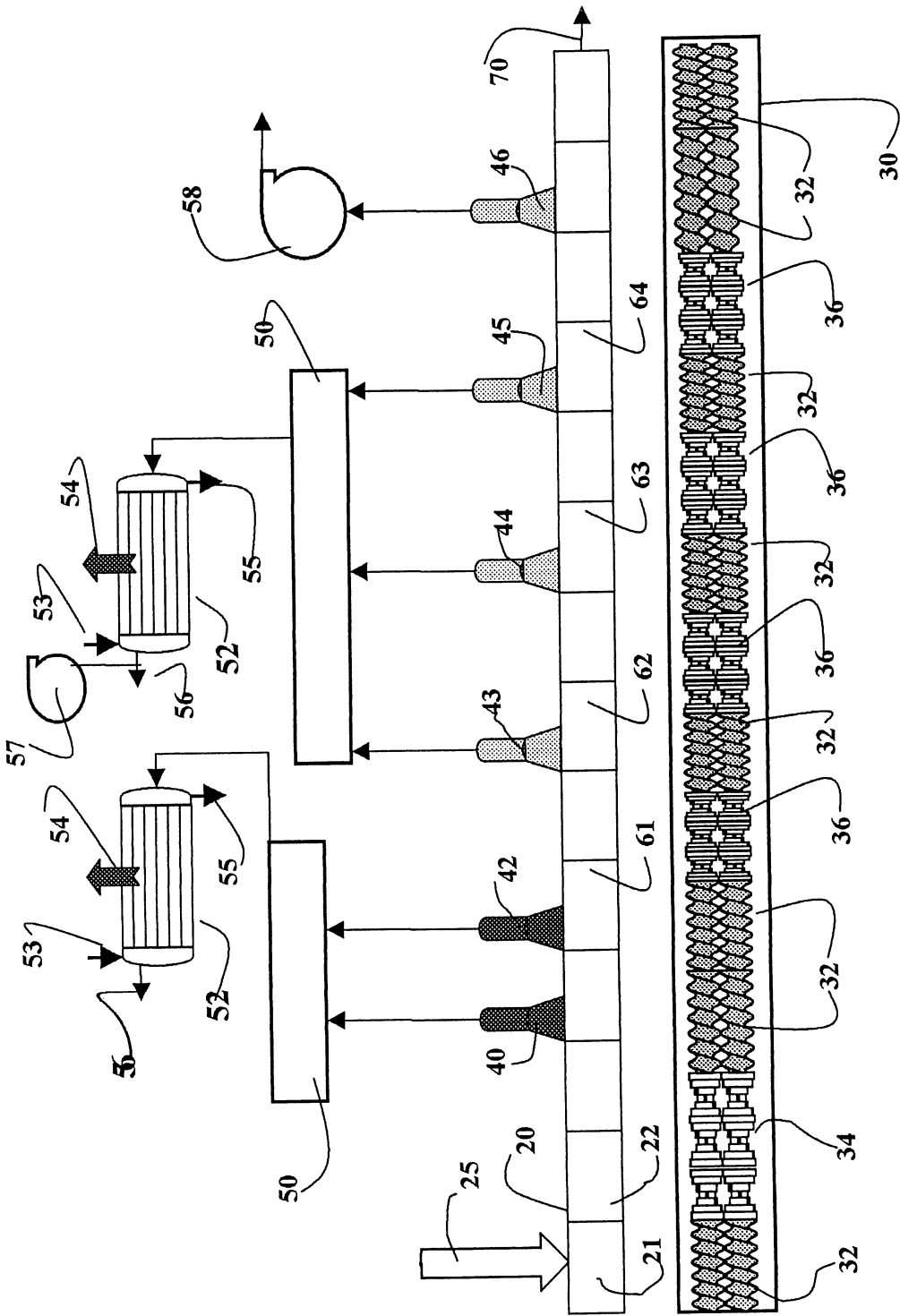


圖 1