

公告本

附件 2

第 85101540 號專利申請案

中文說明書(含申請專利範圍)修正本

民國 88 年 2 月 修正

申請日期	85 年 2 月 6 日
案 號	85101546
類 別	C02G 69/02

A4
C4

467926

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	聚碳酸酯之製造方法
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(1) 久世茂樹 (2) 田中謙次 (3) 菅浩一
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國千葉縣袖ヶ浦市上泉一二八〇番地 出光興産株式會社內 (2) 日本國千葉縣袖ヶ浦市上泉一二八〇番地 出光興産株式會社內 (3) 日本國千葉縣袖ヶ浦市上泉一二八〇番地 出光興産株式會社內
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 出光興産股份有限公司 出光興産株式會社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都千代田區丸の内三丁目一番一號
	代 表 人 姓 名	(1) 出光裕治

裝

訂

線

467926

申請日期	85 年 2 月 6 日
案 號	85101546
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) 清野美勝 (5) 穴倉昭弘 (6) 久西律行
	國 籍	(4) 日本 (5) 日本 (6) 日本 (4) 日本國千葉縣袖ヶ浦市上泉一二八〇番地 出光興産株式会社内
	住、居所	(5) 日本國千葉縣袖ヶ浦市長浦駅前二一一五-三 -B二〇二 (6) 日本國千葉縣市原市青葉台一一九-六-B三 〇四
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

467926

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC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

日本
日本

1995 年 1 月 31 日 7-14483
1995 年 6 月 26 日 7-159486

☒無主張優先權
☒無主張優先權

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS) A4規格 (210×297公釐)

五、發明說明(1)

〔技術領域〕

本發明係關於聚碳酸酯之製造方法。詳言之，係關於酯交換反應，例如使用二羥基化合物及碳酸二酯，藉酯交換反應製造聚碳酸酯之際，藉由使用特定之聚合觸媒，或者，藉由將酯交換反應或界面縮聚法之預聚合所得之聚碳酸酯預聚物，使用特定觸媒，在固相狀態下聚合，而可在短反應時間內，有效率地製造高品質聚碳酸酯之方法。

〔背景技術〕

聚碳酸酯為透明性、耐熱性或耐衝擊性優異之工程塑膠，目前廣泛使用於電氣・電子領域，汽車領域，光學零件領域，及其他工業領域。

該聚碳酸酯之製法，有各種技術被研究過，至目前周知為芳香族二羥基化合物及光氣之直接反應法（界面縮聚法），或使芳香族二羥基化合物及碳酸二酯在熔融狀態下進行酯交換反應之方法（熔融聚合法）。

在該聚碳酸酯之製法中，界面縮聚法係使聚合物溶解於溶劑並使聚合，以製造高聚合度之芳香族聚碳酸酯時，因溶液粘度非常高，故在洗淨、中和等之聚合物精製，需要極多勞力及時間。而且，精製並不易充分，又，由所得之聚合物，在獲得固體聚合物之際，若單由加熱或減壓等手段來除去溶劑，濃縮聚合物溶液會變成糊狀，處理很困難。因此，例如加上沈澱劑使聚合物析出後，除去殘存於聚合物中之溶劑及沈澱劑等之複雜操作為必要（日本特

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(2)

開昭51-67394號公報)等,有極多缺點。

一方面,酯交換反應法(熔融聚合法),並無界面縮聚法所有之上述問題,與界面縮聚法比較具有可廉價製造聚碳酸酯之優點。

然而,通常為在280~310℃之高溫下作長時間反應,會有所得到的聚碳酸酯無法避免著色之大缺點。又,多為使用鹼性觸媒,如此結果所得到聚碳酸酯之耐水解性差之問題亦存在。

因此,在酯交換反應法(熔融聚合法)中,為解決該等之問題,有提議例如使用特定觸媒之方法(日本特開昭61-39972號公報,日本特開昭63-223036號公報等),在反應後期添加防氧化劑之方法(日本特開昭61-151236號公報,日本特開昭62-158719號公報等),進行以對甲苯磺酸之酸來中和,將過剩的酸以環氧化合物中和之技術(日本特開平4-175368號公報等)等,但仍未充分解決問題。

再者,酯交換反應法(熔融聚合法)具有無法得到高分子量物之問題,為解決此問題,有提議在反應後期使用2軸通氣(vent)式混煉擠壓機(日本特開昭61-62522號公報等)或橫型攪拌聚合槽(日本特開平2-153925號公報等),然而仍未充分解決問題。又,雖有提議固相聚合法(日本特開平1-158033號公報,日本特公平6-99553號

五、發明說明(3)

公報等)，但作觸媒用之酯酸鋅或酯酸錫等之觸媒殘渣所致品質之惡化並無法改善，一方面為維持良好之品質，在無觸媒下進行聚合時，會有反應速度非常慢之問題。

〔發明之揭示〕

本發明為解決此等習知聚碳酸酯製法所具有之問題，其目的在於提供有效率地製造品質優異之聚碳酸酯的製造方法。

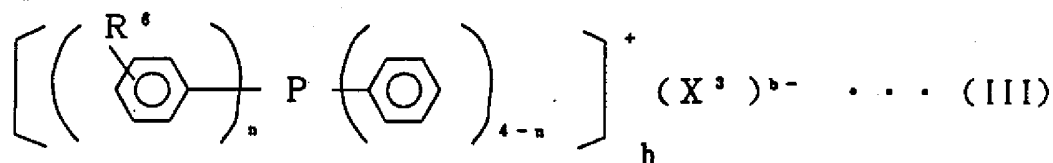
本發明人等，為達成前述目的孜孜研究之結果，發現使用二羥基化合物及碳酸二酯等進行酯交換反應時，藉特定觸媒之使用，從酯交換反應初期至後期具有充分的觸媒活性，且在反應之最後階段可熱分解，不會造成聚合物品質降低，而可達成本發明目的。再者，將酯交換反應或界面縮聚法之預聚合所得之聚碳酸酯預聚物，使用特定之觸媒，在固相狀態下聚合，可在短反應時間內有效地得到品質優異之聚碳酸酯，而達成本發明之目的。本發明係根據此等卓見而完成者。

亦即，本發明為提供：

(1) 一種聚碳酸酯之製造方法，其特徵為，由酯交換反應製造聚碳酸酯時，可使用(a)含氮有機鹼性化合物及(b)四級磷鹽之組合作為聚合觸媒(第1發明)。

(2) 一種聚碳酸酯之製造方法，其特徵為在藉酯交換反應製造聚碳酸酯時，使用式(Ⅲ)

五、發明說明(4)



[式中， R^6 示有機基， $\text{R}^6\text{---Ph}$ (Ph ；苯基) 為複數時，各 $\text{R}^6\text{---Ph}$ 可互為相同或相異、 X^3 示鹵原子、羥基、烷氧基、芳氧基、烷羧氧基、芳羧氧基、 BR^7_4 (R^7 示氫原子或羥基、四個 R^7 可互為相同或相異)， HCO_3 或 CO_3 ； b 在 X^3 為 CO_3 時示 2，在其他場合時示 1， n 為 0 ~ 4 之整數]，

所示之四級磷酸作為聚合觸媒者 (第 2 發明)。

(3) 一種聚碳酸酯之製造方法，其特徵為藉酯交換反應製造聚碳酸酯時，可使用含分支鏈烷基之四級磷酸作為聚合觸媒 (第 3 發明)。

(4) 一種聚碳酸酯之製造方法，其特徵為，藉預聚合調製聚碳酸酯預聚物後，以四級磷鹽作為觸媒使該預聚物在固相狀態下聚合者 (第 4 發明)。

[圖示之簡單說明]

圖 1 係表示第 4 發明中，球狀預聚物之製造及使用該預聚物，藉固相聚合連續地製造聚碳酸酯方法的一例概略說明圖；圖 2 係粉體流動性試驗用圓筒傾斜型裝置之說明圖。符號 A 為造粒容器，B 為預聚物之有機溶媒溶液，C 為結晶化劑，D 為有機溶媒回收製程，E 為預乾燥機，F 為有機溶媒回收製程，G 為球狀預聚物，H 為固相聚合反

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(5)

應器，J 為氮氣吸入口，K 為氮氣體回收製程，L 為聚碳酸酯，W 為傾斜型之圓筒容器，V 為傾斜圓筒部，X 為排出口，1 為攪拌機，2 為攪拌葉片，3 為套 (jacket) (造粒容器用)，4 為排出閥 (球狀預聚物用)，5 為套 (固相聚合反應器用) 及 6 為排出閥 (聚碳酸酯用)。

〔實施發明之最佳形態〕

在第 1 發明，第 2 發明及第 3 發明中，可藉酯交換反應製程聚碳酸酯。

關於該酯交換法所用之原料，並無特別限制，可使用供通常酯交換法製造之各種化合物。

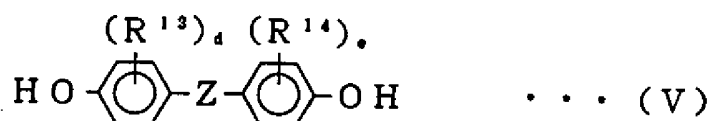
例如在酯交換反應中，有① (A) 成份之二羥基化合物及 (B) 成份之碳酸二酯，② (A) 成份之二羥基化合物之二酯及 (B) 成份之碳酸二酯，③ (A) 成份之二羥基化合物之二碳酸酯及 (B) 成份之碳酸二酯，④ 二羥基化合物之二碳酸酯 (自縮合)，⑤ 二羥基化合物之單碳酸酯 (自行酯交換) 等。

在該等中，較佳是使用① (A) 成份之二羥基化合物及 (B) 成份之碳酸二酯。

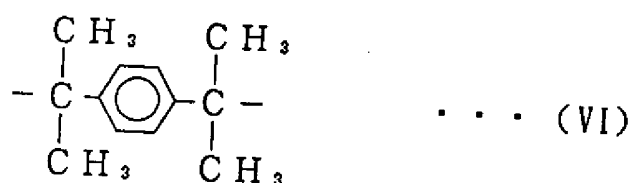
在此，使用於酯交換反應較佳之 (A) 成份二羥基化合物，有芳香族二羥基化合物，脂肪族二羥基化合物等，從該等選出之至少一種化合物。

所用該 (A) 成份一種之芳香族二羥基化合物，係式 (V)

五、發明說明(6)



所示之化合物。在上式(V)中，R¹³及R¹⁴各表示氟、氯、溴、碘之鹵原子或碳數1~8之烷基，例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、環己基、庚基、辛基等。R¹³及R¹⁴可互為相同或相異。又，R¹³為複數時，複數之R¹³可為相同或相異，R¹⁴為複數時，複數之R¹⁴可為相同或相異。d及e各為0~4之整數。再者，Z表示單結合，碳數1~8之伸烷基，碳數2~8之亞烷基，碳數5~15之環伸烷基，碳數5~15之環亞烷基，或-S-，-SO-，-SO₂-，-O-，-CO-結合或者式(VI)，(VI')



所示之結合。碳數1~8之伸烷基，碳數2~8之亞烷基有亞甲基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、亞乙基、異丙叉基等，碳數5~15之環伸烷基，碳數5~15之環亞烷基，有環戊烯基、環己烯基、環戊叉基、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(7)

環己叉基等。

上述式(V)所示之芳香族二羟基化合物，有雙(4-羟基苯基)甲烷；雙(3-甲基-4-羟基苯基)甲烷；雙(3-氯-4-羟基苯基)甲烷；雙(3,5-二溴-4-羟基苯基)甲烷；1,1-雙(4-羟基苯基)乙烷；1,1-雙(2-特丁基-4-羟基-3-甲基苯基)乙烷；1,1-雙(2-特丁基-4-羟基-3-甲基苯基)乙烷；1-苯基-1,1-雙(3-氟-4-羟基-3-甲基苯基)乙烷；2,2-雙(4-羟基苯基)丙烷(通稱雙酚A)；2,2-雙(3-甲基-4-羟基苯基)丙烷；2,2-雙(2-甲基-4-羟基苯基)丙烷；2,2-雙(3,5-二甲基-4-羟基苯基)丙烷；1,1-雙(2-特丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙烷；2,2-雙(3-氯-4-羟基苯基)丙烷；2,2-雙(3-氟-4-羟基苯基)丙烷；2,2-雙(3-溴-4-羟基苯基)丙烷；2,2-雙(3,5-二氟-4-羟基苯基)丙烷；2,2-雙(3,5-二氯-4-羟基苯基)丙烷；2,2-雙(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷；2,2-雙(4-羟基苯基)丁烷；2,2-雙(4-羟基苯基)辛烷；2,2-雙(4-羟基苯基)苯甲烷；2,2-雙(4-羟基-1-甲基苯基)丙烷；1,1-雙(4-羟基-特-丁基苯基)丙烷；2,2-雙(4-羟基-3-溴基苯基)丙烷；2,2-雙(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷；2,2-雙(4-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(8)

羥基 - 3 - 氯苯基) 丙烷; 2, 2 - 雙(4 - 羥基 - 3, 5 - 二氯苯基) 丙烷; 2, 2 - 雙(4 - 羥基 - 3, 5 - 二溴苯基) 丙烷; 2, 2 - 雙(3 - 溴 - 4 - 羥基 - 5 - 氯苯基) 丙烷; 2, 2 - 雙(3 - 苯基 - 4 - 羥基苯基) 丙烷; 2, 2 - 雙(4 - 羥基苯基) 丁烷; 2, 2 - 雙(3 - 甲基 - 4 - 羥基苯基) 丁烷; 1, 1 - 雙(2 - 丁基 - 4 - 羥基 - 5 - 甲基苯基) 丁烷; 1, 1 - 雙(2 - 特丁基 - 4 - 羥基 - 5 - 甲基苯基) 丁烷; 1, 1 - 雙(2 - 特丁基 - 4 - 羥基 - 5 - 甲基苯基) 異丁烷; 1, 1 - 雙(2 - 特戊烷基 - 4 - 羥基 - 5 - 甲基苯基) 丁烷; 2, 2 - 雙(3, 5 - 二氯 - 4 - 羥基苯基) 丁烷; 2, 2 - 雙(3, 5 - 二溴 - 4 - 羥基苯基) 丁烷; 4, 4 - 雙(4 - 羥基苯基) 庚烷; 1, 1 - 雙(2 - 特丁基 - 4 - 羥基 - 5 - 甲基苯基) 庚烷; 2, 2 - 雙(4 - 羥基苯基) 辛烷; 1, 1 - (4 - 羥基苯基) 乙烷等之雙(羥基芳基) 鏈烷類; 1, 1 - 雙(4 - 羥基苯基) 環戊烷; 1, 1 - 雙(4 - 羥基苯基) 環己烷; 1, 1 - 雙(3 - 甲基 - 4 - 羥基苯基) 環己烷; 1, 1 - 雙(3 - 環己基 - 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(4 - 羥基苯基) - 3, 5, 5 - 三甲基環己烷等之雙(羥基芳基) 環鏈烷類; 雙(4 - 羥基苯基) 醚; 雙(4 - 羥基 - 3 - 甲基苯基) 醚等之雙(羥基芳基) 醚類; 雙(4 - 羥基苯基) 硫化物; 雙(3 - 甲基 - 4 - 羥基苯基) 硫化物等之雙(羥基芳基) 硫化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(9)

物類：雙(4-羥基苯基)亞碲；雙(3-甲基-4-羥基苯基)亞碲；雙(3-苯基-4-羥基苯基)亞碲等之雙(羥基芳基)亞碲類；雙(4-羥基苯基)碲；雙(3-甲基-4-羥基苯基)碲；雙(3-苯基-4-羥基苯基)碲等之雙(羥基芳基)碲類，4，4'-二羥基聯苯；4，4'-二羥基-2，2'-二甲基聯苯；4，4'-二羥基-3，3'-二甲基聯苯；4，4'-二羥基-3，3'-二環己基聯苯；3，3'-二氟-4，4'-二羥基聯苯等之二羥基聯苯類。

上式(V)以外之芳香族二羥基化合物，可為：二羥基苯類，鹵原子及烷基取代二羥基苯類等。例如，間苯二酚，3-甲基間苯二酚，3-乙基間苯二酚，3-丙基間苯二酚，3-丁基間苯二酚，3-特丁基間苯二酚，3-苯基間苯二酚，3-茴香基間苯二酚；2，3，4，6-四氟間苯二酚；2，3，4，6-四溴間苯二酚；鄰苯二酚，對苯二酚，3-甲基對苯二酚，3-乙基對苯二酚，3-丙基對苯二酚，3-丁基對苯二酚，3-特丁基對苯二酚，3-苯基對苯二酚，3-茴香基對苯二酚；2，5-二氟對苯二酚；2，3，5，6-四甲基對苯二酚；2，3，5，6-四-特丁基對苯二酚；2，3，5，6-四氟對苯二酚；2，3，5，6-四溴對苯二酚等。

又，作為(A)成份之一所使用之脂肪族二羥基化合物有多種。例如：丁烷-1，4-二元醇；2，2-二甲基丙烷-1，3-二元醇；己烷-1，6-二元醇；二甘

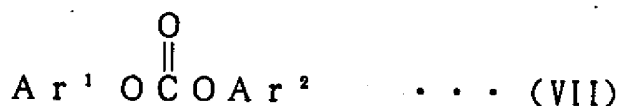
五、發明說明(10)

醇三甘醇；四甘醇；八甘醇；二丙二醇；N-甲基乙醇胺；環己烷-1,3-二元醇；環己烷-1,4-二元醇；1,4-二羥甲基環己烷；對苯二甲醇；2,2-雙-(4-羥基環己基)-丙烷，進而為二價乙醇或二價苯酚之環氧乙烷或者環氧丙烷加成物，具體而言為雙酚A之環氧乙烷加成物，四氟雙酚A之環氧乙烷加成物，四氟對苯二酚之環氧乙烷加成物等。

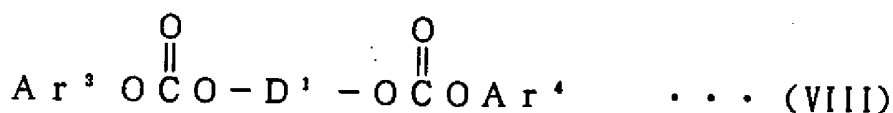
在第1~第3發明之較佳製法中，作為(A)成份之二羥基化合物可適宜選擇上述化合物之一種或二種以上使用，在該等之中，以選擇芳香族二羥基化合物之雙酚A使用較佳。

一方面，在第1~第3發明中，作為(B)成份使用之碳酸二酯有多種。例如選自碳酸二芳酯化合物，碳酸二烷酯化合物或碳酸烷基芳基化合物之至少一種化合物。

作為該(B)成份之一種使用之碳酸二芳酯化合物係式(VII)



(式中，Ar¹及Ar²各表示芳基，該等可互為相同或相異)所示之化合物，或式(VIII)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

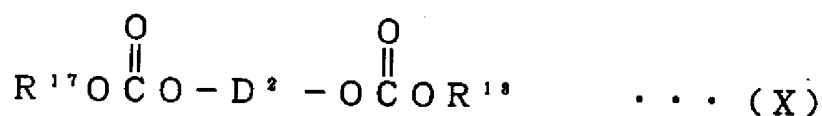
五、發明說明(11)

(式中， Ar^3 及 Ar^4 各表示芳基，該等可互為相同或相異， D^1 表示由前述芳香族二羟基化合物除去2個羟基之殘基)所示之化合物。

又，碳酸二烷酯化合物係式(IX)

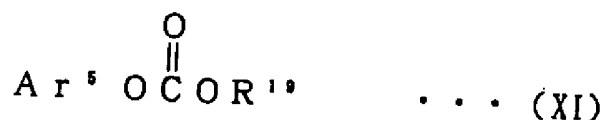


(式中， R^{15} 及 R^{16} 各表示碳數1~6之烷基或碳數4~7之環烷基，該等可互為相同或相異)所示之化合物，或式(X)



(式中， R^{17} 及 R^{18} 分別表示碳數1~6之烷基或碳數4~7之環烷基，該等可互為相同或相異， D^2 表示由前述芳香族二羟基化合物除去2個羟基之殘基)所示之化合物。

其後，碳酸烷芳酯化合物係式(XI)



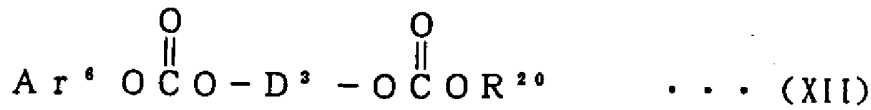
(式中， Ar^5 為芳基， R^{19} 為碳數1~6之烷基或碳數4~7之環烷基。)

所示之化合物，或式(XII)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(12)



(式中， Ar^6 為芳基， R^{20} 為碳數 1 ~ 6 之烷基或碳數 4 ~ 7 之環烷基， D^3 表示由前述芳香族二羥基化合物除去 2 個羥基之殘基。)

所示之化合物。

在此，碳酸二芳酯化合物可為：碳酸二苯酯，碳酸二甲苯酯，雙(氯苯基)碳酸酯，雙(m-甲酚)碳酸酯，碳酸二萘酯，雙(二苯基)碳酸酯，雙酚 A 雙苯基碳酸酯。

又，作為碳酸二烷酯化合物，有碳酸二乙酯，碳酸二甲酯，碳酸二丁酯，碳酸二環己酯，雙酚 A 雙甲基碳酸酯等。

接著，作為碳酸烷芳酯化合物，有甲基苯基碳酸酯，乙基苯基碳酸酯，丁基苯基碳酸酯，環己基苯基碳酸酯，雙酚 A 甲基苯基碳酸酯等。

在第 1 ~ 第 3 發明中，作為(B)成份之碳酸二酯，可適當選擇上述化合物之一種或二種以上使用，在該等中，使用碳酸二苯酯較佳。

其次，作為第 1 ~ 第 3 發明所用之前述二羥基化合物及前述碳酸二酯以外之原料，列舉如下。

亦即，作為二羥基化合物之二酯類，有例如：雙酚 A 之二乙酸酯，雙酚 A 之二丙酸酯，雙酚 A 之二丁酸酯，雙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

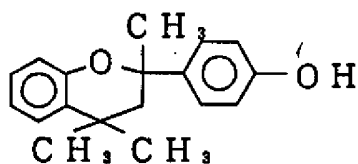
五、發明說明(13)

酚 A 之苯甲酸酯等。

又，作為二羥基化合物之二碳酸酯類，有例如雙酚 A 之雙甲基碳酸酯，雙酚 A 之雙乙基碳酸酯，雙酚 A 之雙苯基碳酸酯等。

再者，作為二羥基化合物之單碳酸酯類，有例如雙酚 A 單甲基碳酸酯，雙酚 A 單乙基碳酸酯，雙酚 A 單丙基碳酸酯，雙酚 A 單苯基碳酸酯等。

再者，在第 1 ~ 第 3 發明之製法中，可因需要使用末端停止劑。該末端停止劑有例如鄰正丁基苯酚；間正丁基苯酚；對正丁基苯酚；鄰異丁基苯酚；間異丁基苯酚；對異丁基苯酚；鄰特丁基苯酚；間特丁基苯酚；對特丁基苯酚；鄰正苄基苯酚；間正苄基苯酚；鄰正苄基苯酚；鄰正己基苯酚；間正己基苯酚；鄰正己基苯酚；鄰環己基苯酚；間環己基苯酚；鄰環己基苯酚；鄰苯基苯酚；間苯基苯酚；對苯基苯酚；鄰正壬基苯酚；間正壬基苯酚；鄰正壬基苯酚；鄰茴香基苯酚；間茴香基苯酚；對茴香基苯酚；鄰萘基苯酚；間萘基苯酚；對萘基苯酚；2，6-二-特丁基苯酚；2，5-二-特丁基苯酚；2，4-二-特丁基苯酚；3，5-二-特丁基苯酚；2，5-二茴香基苯酚；3，5-二茴香基苯酚；式

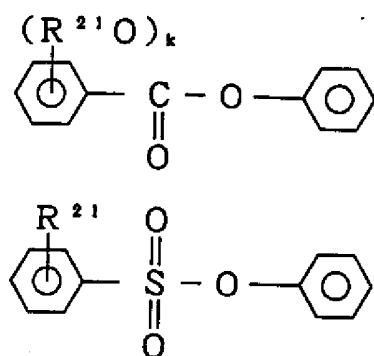
Oc1ccc(cc1)Cc2ccc(cc2)Cc3ccc(cc3)Cc4ccc(cc4)Cc5ccc(cc5)Cc6ccc(cc6)Cc7ccc(cc7)Cc8ccc(cc8)Cc9ccc(cc9)Cc10ccc(cc10)Cc11ccc(cc11)Cc12ccc(cc12)Cc13ccc(cc13)Cc14ccc(cc14)Cc15ccc(cc15)Cc16ccc(cc16)Cc17ccc(cc17)Cc18ccc(cc18)Cc19ccc(cc19)Cc20ccc(cc20)Cc21ccc(cc21)Cc22ccc(cc22)Cc23ccc(cc23)Cc24ccc(cc24)Cc25ccc(cc25)Cc26ccc(cc26)Cc27ccc(cc27)Cc28ccc(cc28)Cc29ccc(cc29)Cc30ccc(cc30)Cc31ccc(cc31)Cc32ccc(cc32)Cc33ccc(cc33)Cc34ccc(cc34)Cc35ccc(cc35)Cc36ccc(cc36)Cc37ccc(cc37)Cc38ccc(cc38)Cc39ccc(cc39)Cc40ccc(cc40)Cc41ccc(cc41)Cc42ccc(cc42)Cc43ccc(cc43)Cc44ccc(cc44)Cc45ccc(cc45)Cc46ccc(cc46)Cc47ccc(cc47)Cc48ccc(cc48)Cc49ccc(cc49)Cc50ccc(cc50)Cc51ccc(cc51)Cc52ccc(cc52)Cc53ccc(cc53)Cc54ccc(cc54)Cc55ccc(cc55)Cc56ccc(cc56)Cc57ccc(cc57)Cc58ccc(cc58)Cc59ccc(cc59)Cc60ccc(cc60)Cc61ccc(cc61)Cc62ccc(cc62)Cc63ccc(cc63)Cc64ccc(cc64)Cc65ccc(cc65)Cc66ccc(cc66)Cc67ccc(cc67)Cc68ccc(cc68)Cc69ccc(cc69)Cc70ccc(cc70)Cc71ccc(cc71)Cc72ccc(cc72)Cc73ccc(cc73)Cc74ccc(cc74)Cc75ccc(cc75)Cc76ccc(cc76)Cc77ccc(cc77)Cc78ccc(cc78)Cc79ccc(cc79)Cc80ccc(cc80)Cc81ccc(cc81)Cc82ccc(cc82)Cc83ccc(cc83)Cc84ccc(cc84)Cc85ccc(cc85)Cc86ccc(cc86)Cc87ccc(cc87)Cc88ccc(cc88)Cc89ccc(cc89)Cc90ccc(cc90)Cc91ccc(cc91)Cc92ccc(cc92)Cc93ccc(cc93)Cc94ccc(cc94)Cc95ccc(cc95)Cc96ccc(cc96)Cc97ccc(cc97)Cc98ccc(cc98)Cc99ccc(cc99)Cc100ccc(cc100)Cc101ccc(cc101)Cc102ccc(cc102)Cc103ccc(cc103)Cc104ccc(cc104)Cc105ccc(cc105)Cc106ccc(cc106)Cc107ccc(cc107)Cc108ccc(cc108)Cc109ccc(cc109)Cc110ccc(cc110)Cc111ccc(cc111)Cc112ccc(cc112)Cc113ccc(cc113)Cc114ccc(cc114)Cc115ccc(cc115)Cc116ccc(cc116)Cc117ccc(cc117)Cc118ccc(cc118)Cc119ccc(cc119)Cc120ccc(cc120)Cc121ccc(cc121)Cc122ccc(cc122)Cc123ccc(cc123)Cc124ccc(cc124)Cc125ccc(cc125)Cc126ccc(cc126)Cc127ccc(cc127)Cc128ccc(cc128)Cc129ccc(cc129)Cc130ccc(cc130)Cc131ccc(cc131)Cc132ccc(cc132)Cc133ccc(cc133)Cc134ccc(cc134)Cc135ccc(cc135)Cc136ccc(cc136)Cc137ccc(cc137)Cc138ccc(cc138)Cc139ccc(cc139)Cc140ccc(cc140)Cc141ccc(cc141)Cc142ccc(cc142)Cc143ccc(cc143)Cc144ccc(cc144)Cc145ccc(cc145)Cc146ccc(cc146)Cc147ccc(cc147)Cc148ccc(cc148)Cc149ccc(cc149)Cc150ccc(cc150)Cc151ccc(cc151)Cc152ccc(cc152)Cc153ccc(cc153)Cc154ccc(cc154)Cc155ccc(cc155)Cc156ccc(cc156)Cc157ccc(cc157)Cc158ccc(cc158)Cc159ccc(cc159)Cc160ccc(cc160)Cc161ccc(cc161)Cc162ccc(cc162)Cc163ccc(cc163)Cc164ccc(cc164)Cc165ccc(cc165)Cc166ccc(cc166)Cc167ccc(cc167)Cc168ccc(cc168)Cc169ccc(cc169)Cc170ccc(cc170)Cc171ccc(cc171)Cc172ccc(cc172)Cc173ccc(cc173)Cc174ccc(cc174)Cc175ccc(cc175)Cc176ccc(cc176)Cc177ccc(cc177)Cc178ccc(cc178)Cc179ccc(cc179)Cc180ccc(cc180)Cc181ccc(cc181)Cc182ccc(cc182)Cc183ccc(cc183)Cc184ccc(cc184)Cc185ccc(cc185)Cc186ccc(cc186)Cc187ccc(cc187)Cc188ccc(cc188)Cc189ccc(cc189)Cc190ccc(cc190)Cc191ccc(cc191)Cc192ccc(cc192)Cc193ccc(cc193)Cc194ccc(cc194)Cc195ccc(cc195)Cc196ccc(cc196)Cc197ccc(cc197)Cc198ccc(cc198)Cc199ccc(cc199)Cc200ccc(cc200)Cc201ccc(cc201)Cc202ccc(cc202)Cc203ccc(cc203)Cc204ccc(cc204)Cc205ccc(cc205)Cc206ccc(cc206)Cc207ccc(cc207)Cc208ccc(cc208)Cc209ccc(cc209)Cc210ccc(cc210)Cc211ccc(cc211)Cc212ccc(cc212)Cc213ccc(cc213)Cc214ccc(cc214)Cc215ccc(cc215)Cc216ccc(cc216)Cc217ccc(cc217)Cc218ccc(cc218)Cc219ccc(cc219)Cc220ccc(cc220)Cc221ccc(cc221)Cc222ccc(cc222)Cc223ccc(cc223)Cc224ccc(cc224)Cc225ccc(cc225)Cc226ccc(cc226)Cc227ccc(cc227)Cc228ccc(cc228)Cc229ccc(cc229)Cc230ccc(cc230)Cc231ccc(cc231)Cc232ccc(cc232)Cc233ccc(cc233)Cc234ccc(cc234)Cc235ccc(cc235)Cc236ccc(cc236)Cc237ccc(cc237)Cc238ccc(cc238)Cc239ccc(cc239)Cc240ccc(cc240)Cc241ccc(cc241)Cc242ccc(cc242)Cc243ccc(cc243)Cc244ccc(cc244)Cc245ccc(cc245)Cc246ccc(cc246)Cc247ccc(cc247)Cc248ccc(cc248)Cc249ccc(cc249)Cc250ccc(cc250)Cc251ccc(cc251)Cc252ccc(cc252)Cc253ccc(cc253)Cc254ccc(cc254)Cc255ccc(cc255)Cc256ccc(cc256)Cc257ccc(cc257)Cc258ccc(cc258)Cc259ccc(cc259)Cc260ccc(cc260)Cc261ccc(cc261)Cc262ccc(cc262)Cc263ccc(cc263)Cc264ccc(cc264)Cc265ccc(cc265)Cc266ccc(cc266)Cc267ccc(cc267)Cc268ccc(cc268)Cc269ccc(cc269)Cc270ccc(cc270)Cc271ccc(cc271)Cc272ccc(cc272)Cc273ccc(cc273)Cc274ccc(cc274)Cc275ccc(cc275)Cc276ccc(cc276)Cc277ccc(cc277)Cc278ccc(cc278)Cc279ccc(cc279)Cc280ccc(cc280)Cc281ccc(cc281)Cc282ccc(cc282)Cc283ccc(cc283)Cc284ccc(cc284)Cc285ccc(cc285)Cc286ccc(cc286)Cc287ccc(cc287)Cc288ccc(cc288)Cc289ccc(cc289)Cc290ccc(cc290)Cc291ccc(cc291)Cc292ccc(cc292)Cc293ccc(cc293)Cc294ccc(cc294)Cc295ccc(cc295)Cc296ccc(cc296)Cc297ccc(cc297)Cc298ccc(cc298)Cc299ccc(cc299)Cc300ccc(cc300)Cc301ccc(cc301)Cc302ccc(cc302)Cc303ccc(cc303)Cc304ccc(cc304)Cc305ccc(cc305)Cc306ccc(cc306)Cc307ccc(cc307)Cc308ccc(cc308)Cc309ccc(cc309)Cc310ccc(cc310)Cc311ccc(cc311)Cc312ccc(cc312)Cc313ccc(cc313)Cc314ccc(cc314)Cc315ccc(cc315)Cc316ccc(cc316)Cc317ccc(cc317)Cc318ccc(cc318)Cc319ccc(cc319)Cc320ccc(cc320)Cc321ccc(cc321)Cc322ccc(cc322)Cc323ccc(cc323)Cc324ccc(cc324)Cc325ccc(cc325)Cc326ccc(cc326)Cc327ccc(cc327)Cc328ccc(cc328)Cc329ccc(cc329)Cc330ccc(cc330)Cc331ccc(cc331)Cc332ccc(cc332)Cc333ccc(cc333)Cc334ccc(cc334)Cc335ccc(cc335)Cc336ccc(cc336)Cc337ccc(cc337)Cc338ccc(cc338)Cc339ccc(cc339)Cc340ccc(cc340)Cc341ccc(cc341)Cc342ccc(cc342)Cc343ccc(cc343)Cc344ccc(cc344)Cc345ccc(cc345)Cc346ccc(cc346)Cc347ccc(cc347)Cc348ccc(cc348)Cc349ccc(cc349)Cc350ccc(cc350)Cc351ccc(cc351)Cc352ccc(cc352)Cc353ccc(cc353)Cc354ccc(cc354)Cc355ccc(cc355)Cc356ccc(cc356)Cc357ccc(cc357)Cc358ccc(cc358)Cc359ccc(cc359)Cc360ccc(cc360)Cc361ccc(cc361)Cc362ccc(cc362)Cc363ccc(cc363)Cc364ccc(cc364)Cc365ccc(cc365)Cc366ccc(cc366)Cc367ccc(cc367)Cc368ccc(cc368)Cc369ccc(cc369)Cc370ccc(cc370)Cc371ccc(cc371)Cc372ccc(cc372)Cc373ccc(cc373)Cc374ccc(cc374)Cc375ccc(cc375)Cc376ccc(cc376)Cc377ccc(cc377)Cc378ccc(cc378)Cc379ccc(cc379)Cc380ccc(cc380)Cc381ccc(cc381)Cc382ccc(cc382)Cc383ccc(cc383)Cc384ccc(cc384)Cc385ccc(cc385)Cc386ccc(cc386)Cc387ccc(cc387)Cc388ccc(cc388)Cc389ccc(cc389)Cc390ccc(cc390)Cc391ccc(cc391)Cc392ccc(cc392)Cc393ccc(cc393)Cc394ccc(cc394)Cc395ccc(cc395)Cc396ccc(cc396)Cc397ccc(cc397)Cc398ccc(cc398)Cc399ccc(cc399)Cc400ccc(cc400)Cc401ccc(cc401)Cc402ccc(cc402)Cc403ccc(cc403)Cc404ccc(cc404)Cc405ccc(cc405)Cc406ccc(cc406)Cc407ccc(cc407)Cc408ccc(cc408)Cc409ccc(cc409)Cc410ccc(cc410)Cc411ccc(cc411)Cc412ccc(cc412)Cc413ccc(cc413)Cc414ccc(cc414)Cc415ccc(cc415)Cc416ccc(cc416)Cc417ccc(cc417)Cc418ccc(cc418)Cc419ccc(cc419)Cc420ccc(cc420)Cc421ccc(cc421)Cc422ccc(cc422)Cc423ccc(cc423)Cc424ccc(cc424)Cc425ccc(cc425)Cc426ccc(cc426)Cc427ccc(cc427)Cc428ccc(cc428)Cc429ccc(cc429)Cc430ccc(cc430)Cc431ccc(cc431CC1(C)OC2=CC=CC=C2C1(C)C3=CC=C(C=C3)O

此等苯酚類中，在本發明並無特別限定，而以對特丁基苯酚，對茴香基苯酚，對苯基苯酚較佳。

$$\begin{array}{c} \text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{OH} \end{array}$$

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS) A4規格 (210×297公釐)

五、發明說明(15)



(式中， R^{21} 表示碳數1~12之烷基， k 為1~3之整數)

所示之化合物等。

再者，本發明可因需要使用間苯二酚；偏苯三酸；1,1,1-參(4-羥基苯基)乙烷；1-[α -甲基- α -(4'-羥基苯基)乙基]-4-[α' , α' -雙(4''-羥基苯基)乙基]苯； α , α' , α'' -參(4-羥基苯基)-1,3,5-三異丙基苯；靛紅雙(鄰甲酚)等作為支化劑(branching agent)。

首先，在第一發明中，在酯交換反應之際，有必要使用(a)含氮有機鹼性化合物及(b)四級磷鹽之組合作為聚合觸媒。

上述(a)成份之含氮有機鹼性化合物並無特別限制，可使用多種。例如，三甲基胺，三乙基胺，三丙基胺，三丁基胺，三苄基胺，三己基胺，二甲基苄基胺等之脂肪族第三級胺化合物，三苯基胺等之芳香族第三級胺化合物，N,N-二甲基-4-氨基吡啶等之二甲基氨基吡啶，4-二乙基氨基吡啶，4-吡咯啶吡啶，4-氨基吡啶，

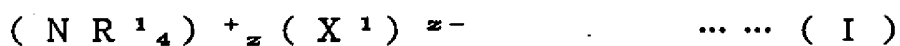
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(16)

2-氨基吡啶，2-羥基吡啶，4-羥基吡啶，2-甲氧基吡啶，4-甲氧基吡啶，咪唑，2-甲基咪唑，4-甲基咪唑，2-二甲基氨基咪唑，2-甲氧基咪唑，2-巰基咪唑，氨基喹啉，二氮雜雙環辛烷(DABCO)等之含氮複數環化合物。

再者，有如式(I)



所示之四級銨鹽。

在上述式(I)中， R^1 表示有機基，例如甲基，乙基，丙基，丁基，戊基，己基，辛基，環己基等之直鏈或分支鏈之烷基或環烷基，苯基，甲苯基，萘基，聯苯基等具有或不具取代基之芳基，苄基等具有或不具取代基之芳烷基等。四個 R^1 可互為相同或相異，又，二個 R^1 結合形成環構造亦可。 X^1 表示鹵原子，羥基，烷氧基，芳氧基，烷羧基，芳羧基， HCO_3 、 CO_3 或 BR^2_4 。在此， R^2 為氫原子或烷基，芳基等之羥基，4個 R^2 可互為相同或相異。又， z 在 X^1 為 CO_3 時表示2，在其他之情形表示1。

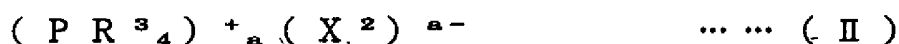
此等四級銨鹽，有氫氧化四甲基銨，氫氧化四乙基銨，氫氧化四丁基銨，氫氧化三甲基苄基銨等之烷基，芳基，芳烷基等之氫氧化銨類，四甲基銨氫硼化物，四丁基銨氫硼化物，四丁基銨硼酸四苯酯，四甲基銨硼酸四苯酯等之鹼性鹽。又，在上述式(I)中， z 為2之四級銨鹽有例如雙(四甲基銨)碳酸酯。

五、發明說明(17)

在該等含氮有機鹼性化合物中，從觸媒活性高，且熱分解容易，難以殘留於聚合物中之點而言，以上述式(I)所示之四級銨鹽，具體而言為氫氧化四甲基銨、氫氧化四丁基銨、四甲基銨氫硼化物、四丁基銨氫硼化物為佳，尤其是氫氧化四甲基銨最佳。

該(a)成份之含氮有機鹼性化合物可使用一種，或組合二種以上使用。

一方面，(b)成份之四級磷鹽，並無特別限制，可有多種，例如使用式(II)



所示之化合物較佳。

上述式(II)中， R^3 表示有機基，該有機基可與上述式(I)之 R^1 說明中所例示者相同。4個 R^3 可互為相同或相異，又2個 R^3 結合形成環構造亦可。 X^2 表示鹵原子、羥基、烷氧基、芳氧基、烷羧氧基、芳羧氧基、 $(R^4O)_2P(=O)O$ ， BR^5_4 ， HCO_3 或 CO_3 。在此， R^4 表示烷基或芳基等之烴基，2個 R^4O 可互為相同或相異。又 R^5 表示氫原子或烷基、芳基等之烴基，4個 R^5 可互為相同或相異。 a 在 X^2 為 CO_3 時表示2，其他情形則表示1。

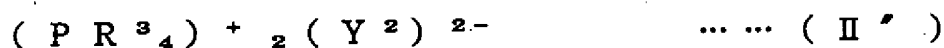
上述式(II)所示之四級磷鹽，在 X^2 為鹵原子，羥基、烷氧基、芳氧基、烷羧氧基、芳羧氧基、

$(R^4O)_2P(=O)$ ， BR^5_4 或 HCO_3 之一價物(以 Y^1 表示)時，表示式(II')

五、發明說明(18)



X^2 爲 CO_2 之二價物 (以 Y^2 表示) 時, 則以式 (II')



表示。

此等之四級磷鹽, 有氫氧化四苯基磷、氫氧化四苄基磷、四(氯苯基)磷氫氧化物、四(聯苯基)磷氫氧化物、氫氧化四甲苄基磷、氫氧化四甲基磷、氫氧化四乙基磷、氫氧化四丁基磷、氫氧化四己基磷等之四(芳基或烷基)磷氫氧化物類,

氫氧化甲基三苯基磷、氫氧化乙基三苯基磷、氫氧化丙基三苯基磷、氫氧化丁基三苯基磷、氫氧化辛基三苯基磷、氫氧化四癸基三苯基磷、氫氧化苄基三苯基磷、氫氧化乙氧基苄基三苯基磷、氫氧化甲氧基甲基三苯基磷、氫氧化乙醯氧基甲基三苯基磷、氫氧化苯醯甲基三苯基磷、氫氧化氯甲基三苯基磷、氫氧化溴甲基三苯基磷、氫氧化聯苯三苯基磷、氫氧化苄基三苯基磷、氫氧化氯苄基三苯基磷、氫氧化苯氧基苄基三苯基磷、氫氧化甲氧基苄基三苯基磷、氫氧化乙醯氧基苄基三苯基磷、氫氧化苄基苄基三苯基磷等之單(芳基或烷基)三苯基磷氫氧化物類,

氫氧化乙基三甲基磷、氫氧化己基三甲基磷、氫氧化辛基三甲基磷、氫氧化苯基三甲基磷、氫氧化聯苯三甲基磷、氫氧化甲基三己基磷、氫氧化乙基三己基磷、氫氧化辛基三己基磷、氫氧化硬脂醯基三己基磷、氫氧化苯基三

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明(19)

己基磷、氫氧化聯苯三苯氧基磷等之單(芳基或烷基)三烷基磷氫氧化物類，

氫氧化二甲基二苯基磷、氫氧化二乙基二苯基磷、氫氧化二甲基二乙基磷、氫氧化二甲基二己基磷、氫氧化二(聯苯)二苯基磷等之二(芳基或烷基)二(芳基或烷基)磷類。

再者，四苯基磷硼酸四苯酯、四苯基磷硼酸四苯酯、四(氯苯基)磷硼酸四苯酯、四(聯苯)磷硼酸四苯酯、四甲基磷硼酸四苯酯、四乙基磷硼酸四苯酯、四丁基磷硼酸四苯酯、四己基磷硼酸四苯酯、四辛基磷硼酸四苯酯等之四(芳基或烷基)磷硼酸四苯酯類，

甲基三苯基磷硼酸四苯酯、乙基三苯基磷硼酸四苯酯、丙基三苯基磷硼酸四苯酯、丁基三苯基磷硼酸四苯酯、辛基三苯基磷硼酸四苯酯、四癸基三苯基磷硼酸四苯酯、苄基三苯基磷硼酸四苯酯、乙氧基苄基三苯基磷硼酸四苯酯、甲氧基甲基三苯基磷硼酸四苯酯、乙醯氧基甲基三苯基磷硼酸四苯酯、苯醯甲基三苯基磷硼酸四苯酯、氯甲基三苯基磷硼酸四苯酯、溴甲基三苯基磷硼酸四苯酯、聯苯三苯基磷硼酸四苯酯、苯基三苯基磷硼酸四苯酯、氯苯基三苯基磷硼酸四苯酯、苯氧基苯基三苯基磷硼酸四苯酯、乙醯氧基苯基三苯基磷硼酸四苯酯、苯基苯基三苯基磷硼酸四苯酯等之單(芳基或烷基)三苯基磷硼酸四苯酯，

乙基三甲基磷硼酸四苯酯、己基三甲基磷硼酸四苯酯

五、發明說明(20)

、辛基三甲基磷硼酸四苯酯、苯基三甲基磷硼酸四苯酯、聯苯三甲基磷硼酸四苯酯、甲基三己基磷硼酸四苯酯、乙基三己基磷硼酸四苯酯、辛基三己基磷硼酸四苯酯、硬脂鹽三己基磷硼酸四苯酯、苯基三己基磷硼酸四苯酯、聯苯三苯氧基磷硼酸四苯酯等之單(芳基或烷基)三烷基磷硼酸四苯酯，

二甲基二苯基磷硼酸四苯酯、二乙基二苯基磷硼酸四苯酯、二甲基二乙基磷硼酸四苯酯、二甲基二己基磷硼酸四苯酯、二(聯苯)二苯基磷硼酸四苯酯等之二(芳基或烷基)二(芳基或烷基)磷硼酸四苯酯類，

再者，作為對陰離子，代替上述氫氧化物或硼酸四苯酯，有酚鹽等之芳氧基、甲醇鹽、乙醇鹽等之烷氧基、乙酸酯等之烷羧氧基、苯鹽等之芳羧氧基，使用氯、溴等鹵原子之上述四級磷鹽。

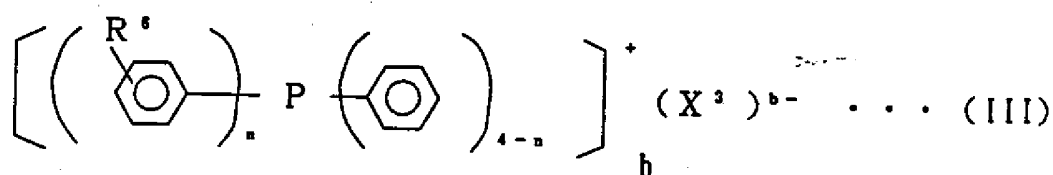
又，具有2價對陰離子者，有雙(四苯基磷)碳酸酯，雙(聯苯三苯基磷)碳酸酯等之四級磷鹽，進而為例如2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷之雙四苯基磷鹽、二溴化乙烯雙(三苯基磷)、三亞甲基雙(三苯基磷)-雙(硼酸四苯酯)等。

該等四級磷鹽中，由觸媒活性高，且熱分解容易下，難以殘留於聚合物內之點觀之，以四苯基磷硼酸四苯酯，四苯基磷酚鹽及氫氧化四苯基磷為佳。

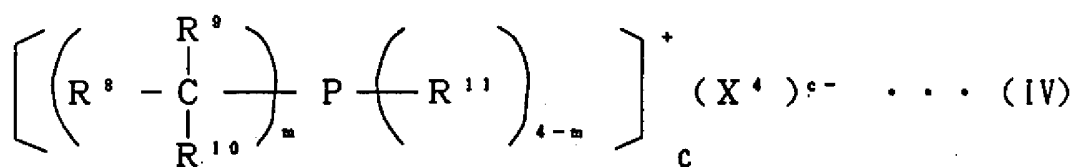
再者，前述式(Ⅱ)所示之四級磷鹽，為含有式(Ⅲ

五、發明說明(21)

)



所示之化合物，及分支鏈烷基者，具體而言，以含有式(IV)



所示之分支鏈烷基之化合物較佳。

上述式(III)中， R^6 表示有機基， $\text{R}^6 - \text{Ph}$ (Ph ：苯基)為複數時，各 $\text{R}^6 - \text{Ph}$ 可互為相同或相異。 X^3 可為鹵原子、羥基、烷氧基、芳氧基、烷羧氧基、芳羧氧基， BR^7_4 (R^7 為氫原子或羥基，4個 R^7 可互為相同或相異)， HCO_3 或 CO_3 。 b 在 X^3 為 CO_3 時表示2，其他情形則表示1， n 為0~4之整數。

一方面在上述式(IV)中， R^8 ， R^9 及 R^{10} 各表示氫原子，烷基或芳基，該等可互為相同或相異，又其中之至少2個結合形成環構造亦可，其中之二個或三個並非同時為氫原子。 $\text{R}^8 \text{R}^9 \text{R}^{10} \text{C}$ 為複數時，各 $\text{R}^8 \text{R}^9 \text{R}^{10} \text{C}$ 可互為相同或相異。 R^{11} 表示烷基或芳基， R^{11} 為複數時，各 R^{11} 可互為相同或相異。 X^4 可為鹵原子、羥基、烷氧基、芳氧基、烷羧氧基、芳羧氧基、 BR^{12}_4 (R^{12} 表示氫原子或羥基，4個 R^{12} 可互為相同或相異)，

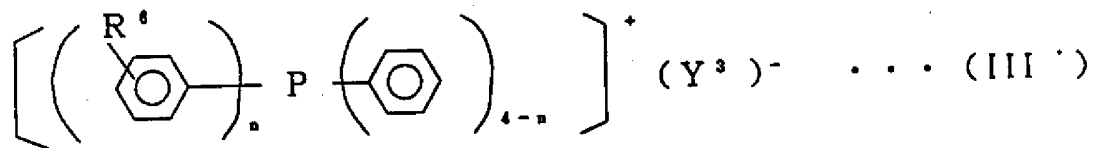
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

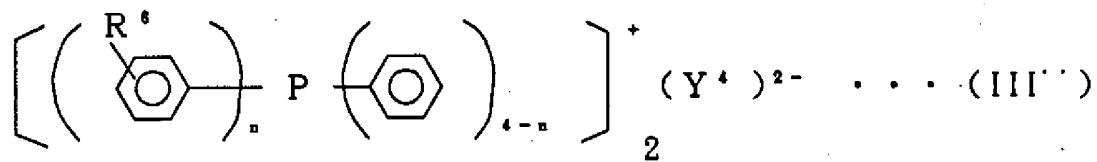
五、發明說明(22)

HCO_3 或 $\text{CO}_3 \cdot \text{C}$ 在 X^4 為 CO_3 時為 2，在其他情形為 1， m 示 1 ~ 4 之整數。

上述式(III)所示之四級磷鹽，若 X^3 為鹵原子、羥基、烷氧基、芳氧基、烷羧氧基、芳羧氧基、 BR^{74} 或 HCO_3 之一價物（以 Y^3 表示），則以式(III')

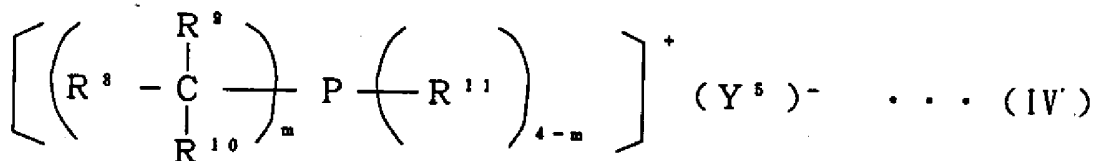


表示， X^3 為 CO_3 之二價物（以 Y^4 表示）時，則以式(III'')



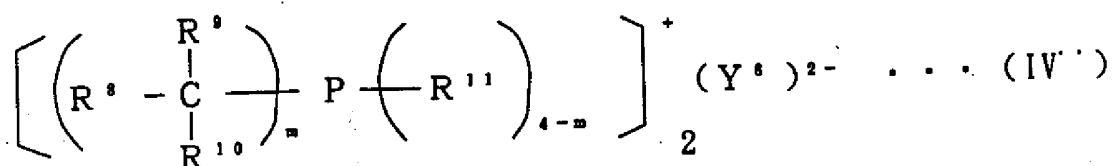
表示。

一方面，式(IV)所示含有分支鏈烷基之四級磷鹽，若 X^4 為鹵原子、羥基、烷氧基、芳氧基、烷羧氧基、芳羧氧基、 BR^{124} 或 HCO_3 之一價物（以 Y^5 表示）時，則以式(IV')



表示， X^4 為 CO_3 之二價物（以 Y^6 表示）時，則以式(IV'')

五、發明說明 (23)



表示。

上述式 (III) 中，陽離子部份，亦即，磷離子之例有：
聯苯基三苯基磷、甲氧基苯基三苯基磷、苯氧基苯基三
苯基磷、萘基苯基三苯基磷等之磷離子。又，陰離子部份
，亦即 $(X^3)^{b-}$ 之例有 Cl^- ， F^- ， OPh^- ，
 CH_3COO^- ， $CH_3CH_2COO^-$ ， BH_4^- ， BPh_4^- ，
 HCO_3^- ， CO_3^{2-} 等。

式 (III) 所示之四級磷鹽，可適當選擇上述陽離子及
陰離子而組合之各種化合物，具體而言，有氫氧化四苯基
磷、氫氧化聯苯基三苯基磷、氫氧化甲氧基苯基三苯基磷
、氫氧化苯氧基苯基三苯基磷、氫氧化萘基苯基三苯基磷
、四苯基磷硼酸四苯酯、聯苯基三苯基磷硼酸四苯酯、甲
氧基苯基三苯基磷硼酸四苯酯、苯氧基苯基三苯基磷硼酸
四苯酯、萘基苯基三苯基磷硼酸四苯酯、四苯基磷酚鹽、
聯苯基三苯基磷酚鹽、甲氧基苯基三苯基磷酚鹽、苯氧基
苯基三苯基磷酚鹽、萘基苯基三苯基磷酚鹽、氯化四苯基
磷、氯化聯苯基三苯基磷、氯化甲氧基苯基三苯基磷、氯
化苯氧基苯基三苯基磷，或氯化萘基苯基三苯基磷。

一方面，在上述式 (IV) 中，陽離子部份，亦即磷離
子之例，有異丙基三甲基磷；異丙基三乙基磷；異丙基三
丁基磷；異丙基三苯基磷；四異丙基磷；環己基三乙基磷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(24)

；環己基三甲基磷；環己基三丁基磷；環己基三苯基磷；四環己基磷；1, 1, 1-三苯基甲基三甲基磷；1, 1, 1-三苯基甲基三乙基磷；1, 1, 1-三苯基甲基三丁基磷；1, 1, 1-三苯基甲基三苯基磷等之磷離子等。又，陰離子部份，亦即 $(X^4)^{-}$ 之例有 Cl^- ， F^- ， OH^- ， OPh^- ， CH_3COO^- ， $CH_3CH_2COO^-$ ， BH_4^- ， BPh_4^- ， HCO_3^- ， CO_3^{2-} 等。

式(IV)所示之含分支鏈烷基的四級磷，可適當選擇上述陽離子及陰離子加以組合之各種化合物，具體而言，以氫氧化異丙基三甲基磷；異丙基三甲基磷酚鹽；異丙基三甲基磷硼酸四苯酯；氯化異丙基三甲基磷；異丙基三甲基磷乙酸鹽；雙(異丙基三甲基磷)碳酸酯鹽；氫氧化異丙基三甲基磷；異丙基三乙基磷酚鹽；異丙基三乙基磷硼酸四苯酯；氯化異丙基三乙基磷；異丙基三乙基磷乙酸鹽；雙(異丙基三乙基磷)碳酸酯；氫氧化環己基三苯基磷；環己基三苯基磷酚鹽；環己基三苯基磷硼酸四苯酯；氯化環己基三苯基磷；環己基三苯基磷乙酸鹽；雙(環己基三苯基磷)碳酸酯；氫氧化環戊基三苯基磷；環戊基三苯基磷酚鹽；環戊基三苯基磷硼酸四苯酯；氯化環戊基三苯基磷；環戊基三苯基磷乙酸鹽；雙(環戊基三苯基磷)碳酸酯；1, 1, 1-三苯基甲基三乙基磷氧化物；1, 1, 1-三苯基甲基三乙基磷酚鹽；1, 1, 1-三苯基甲基三乙基磷硼酸四苯酯；1, 1, 1-三苯基甲基三乙基磷氯化物；1, 1, 1-三苯基甲基三乙基磷乙酸鹽；雙(

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(25)

1, 1, 1 - 三苯基甲基三乙基磷) 碳酸酯等。在該等中，以效果而言，尤以環己基三苯基磷硼酸四苯酯，環戊基三苯基磷硼酸四苯酯最佳。

又，四級磷鹽中，除上述化合物以外，有例如 2 - 雙(4 - 羥苯基)丙烷之雙 - 四苯基磷鹽，乙烯雙(三苯基磷)二溴化物，三亞甲基雙(三苯基磷) - 雙(硼酸四苯酯)等。

可使用該(b)成份四級磷鹽之一種，亦可組合二種以上使用。

又該等含氮有機鹼性化合物及四級磷鹽，金屬不純物之含量儘量少較佳，尤其是鹼金屬及鹼土金屬化合物之含量在 50 ppm 以下為佳。

在該第 1 發明中，作為聚合觸媒之前述(a)成份之含氮有機鹼性化合物及(b)成份之四級磷鹽之使用量在做為酯交換反應之原料而使用二羥基化合物之情形，相對於其之 1 莫耳，使用該(a)成分 $10^{-1} \sim 10^{-6}$ 莫耳，較佳為 $10^{-2} \sim 10^{-5}$ 莫耳，更佳為 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 莫耳之比率，且(b)成分為 $10^{-3} \sim 10^{-8}$ 莫耳，較佳為 $10^{-4} \sim 10^{-7}$ 莫耳，更佳為 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 之比率較有利。(a)成份之使用量未滿 10^{-6} 莫耳時有反應初期之觸媒活性不充分之虞，又超過 10^{-1} 莫耳時會使成本提高故不適宜。一方面，(b)成份之使用量未滿 10^{-8} 莫耳時有反應後期之觸媒活性不充分之情形，又超過 10^{-3} 莫耳時會使成本提高故不適宜。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(26)

又，該聚合觸媒相對於作為原料之羥基化合物 1 莫耳，(a) 成份及 (b) 成份之合計量通常以 $10^{-1} \sim 10^{-8}$ 莫耳，較佳為 $10^{-2} \sim 10^{-7}$ 莫耳，更佳為 $10^{-3} \sim 10^{-6}$ 莫耳之比率下被添加。該觸媒之添加量在未滿 10^{-8} 莫耳時，無法產生觸媒效果。又超過 10^{-1} 莫耳時，會招致成為最終成品之碳酸酯物性，尤其是耐熱性，耐水解性降低，又，由於成本會提高，並不會加到超過。

其次，在第 2 發明中，在酯交換反應之際，作為聚合觸媒，可單獨使用前述式 (III) 所示之四級鎂鹽。該四級鎂鹽可使用一種，或組合二種以上使用。

又，該四級鎂鹽，金屬不純物之含量儘可能低較佳，尤其是鹼金屬及鹼土類金屬化合物之含量在 50 ppm 以下更佳。

該第 2 發明中，上述四級鎂鹽之使用量，作為酯交換反應之原料使用二羥基化合物時，相對於其之一莫耳，較佳是 $10^{-3} \sim 10^{-8}$ 莫耳，更佳是 $10^{-4} \sim 10^{-7}$ 莫耳之範圍。該四級鎂鹽之使用量在未滿 10^{-8} 莫耳時，反應後期之觸媒活性不充分，又超過 10^{-3} 時會使成本提高，並不佳。

再者，在第 3 發明中，在酯交換反應之際，作為聚合觸媒，係使用含分支鏈烷基之四級鎂鹽，較佳是單獨使用含前述式 (IV) 所示之分支鏈烷基之四級鎂鹽。該四級鎂鹽可使用一種，或二種以上之組合。

又，該四級鎂鹽，金屬不純物之含量以儘量少為佳，

五、發明說明(27)

尤其是鹼金屬及鹼土金屬化合物之含量在 50 ppm 以下更佳。

該第 3 發明中，上述四級磷鹽之使用量，在使用羥基化合物作為酯交換反應之原料時，相對於其一莫耳，可選擇較佳為 $10^{-1} \sim 10^{-8}$ 莫耳，更佳為 $10^{-2} \sim 10^{-7}$ 莫耳之範圍。該四級磷鹽之使用量未滿 10^{-8} 莫耳時無法充分發揮觸媒效果，又超過 10^{-1} 莫耳時會有聚碳酸酯物性，尤其是耐熱性或耐水解性降低之情形，又會使成本增高，並不佳。

在第 1 ~ 第 3 發明中，係使用供通常酯交換法之聚碳酸酯製造之原料，較佳為因應需要使用末端停止劑或支化劑進行 (A) 成份之二羥基化合物及 (B) 成份之碳酸二酯之酯交換反應，可得到品質優異之聚碳酸酯。具體而言，可依據習知之酯交換法進行反應。

以下，具體說明該酯交換法之較佳製法的順序及條件。

首先，在相對於二羥基化合物碳酸二酯為 0.9 ~ 1.5 倍莫耳程度之比率下進行 (A) 成份之二羥基化合物及 (B) 成份之碳酸二酯之酯交換反應。又，因應狀況之不同，亦可成為 0.95 ~ 1.2 倍莫耳，進而為 0.98 ~ 1.2 倍莫耳。

在進行上述酯交換反應時，由前述一價酚等所成之末端停止劑之存在量，相對於 (A) 成份之二羥基化合物，在 0.05 ~ 10 莫耳 % 之範圍時，由於所得之聚碳酸酯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(28)

之羥基末端被封閉，故可得耐熱性及耐水性充份優異之聚碳酸酯。

此等由前述一價酚所成之末端停止劑，可預先全量添加於反應系。又，在預先添加一部份於反應系時，隨反應之進行添加剩餘部份亦可。再者，依場合而定，進行一部份前述(A)成份之二羥基化合物及(B)成份之碳酸二酯之酯交換反應後，亦可全量添加於反應系統。

在進行該酯交換反應時，反應過度並無特別限定，通常可選擇100~330℃之範圍，較佳為180~300℃之範圍，更佳為隨著反應之進行較次提高溫度過度至180~300℃之方法。該酯交換反應之溫度未滿100℃時反應速度變慢，一方面超過330℃時會引起前反應，或產生之聚碳酸酯著色之問題，並不佳。

又，反應壓力可因應使用之單體之蒸氣壓或反應溫度來設定，此若設定為使反應有效地進行為佳，並無特別限定。通常在反應初期，在1~50 atm (760~38,000托耳)範圍之大氣壓(常壓)乃至加壓狀態時，在反應後期，成為減壓狀態，最好是最終時為0.01~100托耳之情形較多。

再者，反應時間進行至目標之分子量為止較佳，通常需0.2~10小時左右。

其後，上述之酯交換反應，可在通常惰性溶劑之不存在下進行，可因需要，在所得聚碳酸酯之1~150重量%之惰性溶劑之存在下進行亦可。在此，惰性溶劑有二苯

五、發明說明(29)

酚，鹵化二苯醚，苯酮，聚苯醚，二氯苯，甲基苯等之芳香族化合物，三環(5, 2, 10)發現，環辛烷，環癸烷等之環鏈烷等。又，可應需要在惰性氣體雰囲気下進行，在此，惰性氣體有例如氬，二氧化碳，一氧化二氮，氮等之氣體，含氯氟烴，乙烷或丙烷等之鏈烷，乙烯或丙烯等之鏈烯類等各種。

又，在該酯交換反應中，可因需要，在反應系添加防氧化劑。防氧化劑以磷系防氧化劑較佳，例如磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三辛酯、磷酸三壬酯、磷酸三癸酯、磷酸三辛癸酯、二硬脂醯基季戊四醇基二磷酸酯、參(2-氯乙基)磷酸酯、參(2, 3-二氯丙基)磷酸酯等之三烷基磷酸酯、三環己基磷酸酯等之三環烷基磷酸酯、三苯基磷酸酯、三甲酚基磷酸酯、參(乙基苯基)磷酸酯、參(丁基苯基)磷酸酯、參(壬基苯基)磷酸酯、參(癸基苯基)磷酸酯等之三芳基磷酸酯、2-乙基己基二苯基磷酸酯等之單烷基二芳基磷酸酯、三甲基磷酸酯、三乙基磷酸酯、三丁基磷酸酯、三辛基磷酸酯、三癸基磷酸酯、三辛癸基磷酸酯、二硬脂醯基季戊四醇基二磷酸酯、參(2-氯乙基)磷酸酯、參(2, 3-二氯丙基)磷酸酯等之三烷基磷酸酯、三環己基磷酸酯等之三環烷基磷酸酯、三苯基磷酸酯、三甲酚基磷酸酯、參(壬基苯基)磷酸酯、2-乙基苯基二苯基磷酸酯等之三芳基磷酸酯等。

在進行酯交換反應之同時，對應於所使用之碳酸二酯

五、發明說明(30)

之酚類，醇類或該等之酯類及惰性溶劑係自反應器脫離。該等脫離物可分離、精製亦可作再生使用。有除去該等之設備較好。

其後，該酯交換反應可進行批次式或連續式，且可使用任意裝置。又，以連續式製造之情形，係至少使用二基以上之反應器，設定上述反應條件較佳。

第1～第3發明所使用之反應器，其材質或構造並無特別限制，具有通常之攪拌機能即可。但在反應後段，由於粘度上升故具有高粘度型之攪拌機能較佳。再者，反應器之形狀不僅為槽型，亦可為擠壓機型之反應器。

在第1～第3發明中，在酯交換反應完成後，為使所得之聚碳酸酯之品質（著色）良好，使反應物在觸媒分解溫度以上，較佳是300℃前後進行熱處理，熱分解除去觸媒較佳。

如上述所得之聚碳酸酯，可照樣製粒，或使用擠壓機等予以成形。

以上，第1～第3發明係由酯交換反應製造聚碳酸酯之方法，下列所示之第4發明，首先，藉預聚合來調製聚碳酸酯預聚物後，使四級磷鹽做為觸媒在固相狀態下使該預聚物聚合，來製造聚碳酸酯之方法。

以下說明第4發明。

在第4發明中，有必要藉預先預聚合調製聚碳酸酯預聚物（以下簡稱預聚物）。該預聚物之調製方法可使用（1）酯交換反應之調製方法，及（2）藉界面縮聚合之調

五、發明說明(31)

製法之任一種。

上述(1)酯交換反應之預聚物之調製法中，關於使用原料並無特別限制，可使用通常供酯交換反應製造之各種化合物。例如與上述第1～第3發明同樣，①(A)成份為二羥基化合物及(B)成份為碳酸二酯、②(A)成份為二羥基化合物之二酯及(B)成份為碳酸二酯、③(A)成份為二羥基化合物之二碳酸酯及(B)成份為碳酸二酯，④二羥基化合物之二碳酸酯(自縮合)，⑤二羥基化合物之單碳酸酯(自行酯交換)等。

在該等中，較佳是使用①(A)成份之二羥基化合物及(B)成份之碳酸二酯。

作為上述(A)成份之二羥基化合物，(B)成份之碳酸二酯及該等以外之原料，係如前述第1～第3發明所說明者相同。

又，在酯交換反應之預聚物之製造，可因應需要使用末端停止劑或支化劑，該末端停止劑或支化劑係與前述第1～第3發明所說明者相同。

在藉酯交換反應之預聚合來調製預聚物時，可依照周知之酯交換法進行。例如原料可使用(A)成份之二羥基化合物及(B)成份之碳酸二酯，將該等因應需要與末端停止劑或支化劑，觸媒等混合，加熱處理，使對應於碳酸二酯之單羥基化合物等脫離，並藉進行酯交換反應來調製預聚物。

此時，觸媒可使用含氮有機鹼性化合物。又，在該第

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(32)

4 發明中，在預聚物固相狀態下之聚合中，有必要使用四級磷鹽，使該四級磷鹽在調製預聚物之預聚合時，與上述含氮有機鹼性化合物一起，添加固相狀態下聚合所必須量之一部份或全部。含氮有機鹼性化合物，在前述第 1 ~ 3 之發明中，係與 (a) 成分觸媒所說明之化合物相同者。該含氮有機鹼性化合物可使用一種，或二種以上組合使用。又，四級磷鹽方面，在前述第 1 ~ 3 發明中，可為與 (b) 成份觸媒所說明者相同。可使用該四級磷鹽之一種，或二種以上組合使用。又，作為觸媒使用之含氮有機鹼性化合物或四級磷鹽，金屬不純物之含量盡量少為佳，尤其是鹼金屬及鹼土金屬化合物之含量在 50 ppm 以下較佳。

上述含氮有機鹼性化合物之使用量，相對於原料之二羥基化合物 1 莫耳，可在較佳為 $10^{-2} \sim 10^{-8}$ 莫耳，更佳為 $10^{-3} \sim 10^{-7}$ 莫耳之範圍內選擇。此量在未滿 10^{-8} 莫耳時觸媒之效果無法充分發揮，又，超過 10^{-2} 時因成本提高，故不佳。一方面，四級磷鹽並無必要使用於該預聚合，而係如前述，將往後製程固相狀態下之聚合所使用量之一部份或全部添加於該預聚合亦可。

關於藉該酯交換反應之聚碳酸酯預聚物製造中，二羥基化合物及碳酸二酯之使用比率，會因所用之二羥基化合物及碳酸二酯之種類或反應溫度等之反應條件而異，而該碳酸二酯，相對於二羥基化合物 1 莫耳，可在通常 0.9 ~ 2.5 莫耳，較佳為 0.95 ~ 2 莫耳，更佳為

五、發明說明(33)

0.98 ~ 1.5 莫耳之比率下使用。

又，反應溫度依原料或觸媒之種類，量，其他之條件而有不同，較佳為 50 ~ 350 °C，更佳為 100 ~ 320 °C，更佳為 100 ~ 300 °C，尤其佳為 150 ~ 280 °C，反應時之壓力較好為 1 托耳 ~ 5 kg / cm² G，更佳為 10 托耳 ~ 2 kg / cm² G。反應溫度比上述範圍低時，無法充分進行酯交換反應，相反地，反應溫度高時，與為原料之碳酸二酯所副產之單羥基化合物一起自反應系被餾除，故不佳。又，反應時之壓力比上述範圍高時所副產之單羥基化合物並不被餾除，故會影響反應之進行並不佳。反之，反應時之壓力比上述範圍低時為原料之碳酸二酯被餾除，使反應系內之組成產生變動故亦不佳。反應時間受反應條件及其他條件所左右，並非一概而論，較佳為 1 分 ~ 100 小時，更佳為 2 分 ~ 10 小時之範圍下選擇。

為不使預聚物著色，在儘可能低溫，且短時間下進行預聚合反應為所望，尤其佳之條件係在反應溫度 150 ~ 280 °C 之範圍，且反應時間為數分 ~ 數小時之範圍作選擇。此方法中，係以該預聚合製造比較低分子量之預聚物較佳，而在前述條件下可容易得到具有必要聚合度之無色透明預聚物。

在該預聚合反應中，隨著反應之進行，可生成對應於碳酸二酯之單羥基化合物，而使其從反應系外除去，藉以提高其速度，故可有效地進行攪拌，同時導入氮，氬，氦

五、發明說明(34)

，二氧化碳等之惰性氣體或低級烴氣體等，使產生之單烴基化合物伴同該等氣體而除去之方法，在減壓下進行反應之方法，或併用該等之方法等均可使用。

該預聚合反應在熔融狀態下實施較佳。當然，反應可使用惰性溶媒，例如二氯甲烷，氯仿，1，2-二氯乙烷，四氯乙烷，二氯苯，四氫呋喃，二苯甲烷，二苯醚等亦可，通常在無溶媒且熔融狀態下實施。

此等在酯交換反應之預聚物之製造過程中所用之反應器，若為習知之聚合反應器則均可使用，例如以套，外部熱交換器等予以溫度控制之附有攪拌機之縱型反應器或橫型反應器較佳。反應製程可為一般，或分為好幾段製造。又，反應器可將一座以上之反應器予以串聯或並聯連接使用。其製造可使用批次法或連續法，或兩種併用之方法，任一種均可，而為得到均勻之預聚物，以連續法較佳。

在製造該預聚物時，防止碳酸二酯類往系外餘除為重要，因此首先將為原料之二烴基化合物及碳酸二酯類一起或各別熔融，以供給於反應器，或者在已熔融之二烴基化合物添加碳酸二酯之粉末而得到原料之熔融物為所望。又，未反應碳酸二酯類之餾去，在高溫，高真空之下易於除去，由於與溫度及壓力密切相關，故為控制反應器之溫度及壓力條件，可從單烴基化合物之餘除速度或預聚物之粘度演算反應進行度，使該等反饋控制較佳。再者，為提高餾除單烴基化合物之回收效率，在反應器及冷凝器間設置充填塔或蒸餾塔，可減少碳酸二酯類之餾餘。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(35)

如此所得預聚物之分子量，可在粘度平均分子量 (M_v) 較佳是 1000 ~ 30000，再佳是 1500 ~ 30000，更佳是 3000 ~ 2000 之範圍選擇。該粘度平均分子量未滿 1000 時固相狀態下之聚合需要長時間，且由於融點低故保持固相狀態有困難。又，粘度平均分子量超過 30000 者，在此情況一般可作為聚碳酸酯使用，除此以外不需要高分子量化之場合較多。又，預聚物之末端比率（莫耳比），較佳為碳酸酯末端：羥基末端 = 1 : 4 ~ 4 : 1，再佳為 1 : 1.5 ~ 1.5 : 1，更佳為 1 : 1 ~ 1 : 1 之範圍。末端比率在上述範圍以外時，最終達到之分子量會有限制，而謀求高分子量化會有困難。

又，在該酯交換之預聚物製造中，可應需要，添加防氧化劑於反應系。作為該防氧化劑以防磷系氧化劑為佳，例如可與前述第 1 ~ 第 3 之發明所例示者相同。

一方面，(2) 之界面縮聚法之預聚物調製法並無特別限制，例如依習知之方法，將二羥基化合物及光氣在末端停止劑，依期望所用之支化劑，酸結合劑及溶劑之存在下，反應之方法進行亦可。該二羥基化合物及支化劑可為前述第 1 ~ 3 發明中說明者相同。又，末端停止劑可使用酚等含有一價羥基之化合物等。該酸結合劑可使用例如 5 ~ 10 重量 % 之鹼性水溶液或吡啶等之第三級胺。又，作為溶劑，可使用通常二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、四氯乙烯、氯苯、二甲苯等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(36)

光氣為氣體化，可吹入二羥基化合物，酸結合劑、末端停止劑、溶劑之混合物中，或者溶解於溶劑，藉由滴下於混合物中來添加於反應系為有利。再者，前述末端停止劑在光氣反應前、反應中、反應後之任一時期均可添加，而反應前或反應中添加為所望。

如此所得預聚物之分子量及末端比率為與前述酯交換反應所得預聚物之場合相同。

在該第4發明中，將藉由酯交換反應之預聚合所得之預聚物，或界面縮聚之預聚合所得之預聚物，在固相狀態下以四級磷鹽為觸媒加以聚合，高分子量化後製造聚碳酸酯。此固相狀態下聚合系中觸媒之四級磷鹽存在量，相對於原料之二羥基化合物1莫耳，在較佳為 $10^{-2} \sim 10^{-6}$ 莫耳，更佳為 $10^{-3} \sim 10^{-7}$ 莫耳之範圍選擇。此量在未滿 10^{-6} 莫耳時觸媒效果無法充分發揮，又超過 10^{-2} 莫耳時所得之聚碳酸酯之品質會降低，因成本提高故並不佳。

在第4發明中，該固相狀態之聚合方法，①在惰性氣體氛圍下或減壓下，於固相狀態下加熱預聚物使聚合之所謂固相聚合法，及②在溶脹溶媒氣體氛圍下，或溶脹溶媒氣體及，弱溶媒氣體或惰性氣體或者該兩種之混合氣體氛圍下，在溶脹固相狀態下加熱預聚物使聚合之溶脹固相聚合法，二種方法可適當選用。又，以下，固相聚合法係指上述①之方法，而溶脹固相聚合法係指上述②之方法。

首先說明上述①之固相聚合法。

五、發明說明(37)

在該固相聚合法中，所用預聚物之重量平均分子量較佳為2000~20000，再佳為2500~15000，更佳為4000~12000之範圍。該聚合平均分子量在未滿2000時，固相聚合之反應時間變長，並不佳。一方面，較20000為大之必要性較少。在固相聚合之前，在該預聚物應需要施以結晶化處理。該結晶化處理係由結晶化使預聚物之融點上升，而在固相聚合中，係使預聚物不會產生融著等所作之處理。

關於該結晶化處理法並無特別限制，可使用各種方法，尤其是溶媒處理法及加熱結晶化法較佳。作為前者之溶媒處理法，例如使預聚物溶解於適當之溶媒後，使溶媒蒸發，或相對於預聚物添加弱溶媒等，使固體之預聚物析出之方法，或在相對於預聚物溶劑力為小之液狀溶媒或溶媒蒸氣使預聚物接觸，在預聚物中使溶媒滲透而結晶化之方法等。使用於此等預聚物溶媒處理之較佳溶媒有例如，氯代甲烷、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、氯代乙烷、二氯乙烷（各種）、三氯乙烷（各種）、三氯乙烯、四氯乙烷（各種）等之脂肪族鹵化烴類；氯苯、二氯苯等之芳香族鹵化烴類；四氫呋喃、二噁烷等之醚化合物類；乙酸甲酯、乙酸乙酯等之酯化合物類；丙酮、甲基乙基酮等之酮化合物類；苯、甲苯、二甲苯等之芳香族烴類等。

該等溶媒可使用一種或兩種以上混合使用。

使用於預聚物溶媒處理之溶媒使用量，依預聚物或溶媒種類，或必要結晶化度、處理溫度等而不同，較佳是對

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(38)

預聚物在重量基準之 0.05 ~ 100 倍，更佳是 0.1 ~ 50 倍之範圍下選擇。

一方面，加熱結晶化法係藉以該預聚物為目的之聚碳酸酯之玻璃轉移溫度以上，且該預聚物未滿開始熔融溫度範圍之溫度予以加熱，使結晶化之方法。此方法僅是使預聚物在加熱下保持，而可結晶化，故極易在工業上實施。

關於進行該加熱結晶化之溫度 T_c ($^{\circ}\text{C}$)，在為目的之聚碳酸酯之玻璃轉移溫度以上，且未滿該預聚物之熔融溫度 T_m ($^{\circ}\text{C}$) 為佳，並無特別限制，而低溫下，因預聚物之結晶化速度慢，故特別佳之加熱結晶化溫度 T_c ($^{\circ}\text{C}$) 係在式

$$T_m - 50 \leq T_c < T_m$$

所示之範圍選擇。

該預聚物之加熱結晶化可保持於前述範圍中之一定溫度實施，可使溫度連續或不連續變化並實施，又亦可以組合該等之方法實施。使溫度變化並實施之方法，係隨著加熱結晶化之進行，一般預聚物之熔融溫度會上升，故在與此上升速度同樣之速度下使溫度上升並加熱結晶化之方法尤其佳。

如此，使溫度變化並加熱結晶化之方法，與一定溫度下之加熱結晶化法比較，可使預聚物之結晶化速度加快，且其熔融溫度更高。加熱結晶化之時間依預聚物之化學組成或觸媒之有無，結晶化溫度或結晶化方法等不同，較佳在 1 ~ 200 小時之範圍。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(39)

此等由結晶化處理之預聚物結晶化，可由該預聚物之失去透明性而且可容易判定，當然亦可由X光繞射來確認。

在固相聚合法中，將四級磷鹽用作觸媒進行聚合，而藉由反應所副產之單羥基化合物、碳酸二酯或使該兩者被抽出於系外，可促進其反應。因此，導入氮、氫、氦、二氧化碳等之惰性氣體或低級烴氣體等，使碳酸二酯或單羥基化合物伴隨該等氣體而除去之方法，在減壓下進行反應之方法，或併用此二種方法等均可使用。又，在導入伴同用之氣體時，使該等氣體加熱至反應溫度附近之溫度為所望。

關於實施該固相聚合反應時之預聚物之形狀，並無特別限制，而大塊狀之物反應速度慢，且處理煩雜，故不佳，而切片(pellet)狀、玻璃珠狀、顆粒狀、粉末狀等之形狀較佳。又，使固體狀之預聚物破碎成適當大小者亦適於使用。藉溶媒處理所結晶化之預聚物，通常得到為多孔質之顆粒狀或粉末狀，此等多孔質之預聚物，在固相聚合之際所副產之單羥基化合物或碳酸二酯之抽出容易故較佳。

又，在該固相聚合之反應觸媒，可使用四級磷鹽及應需要之其他觸媒，或在預聚物製造過程添加，可將殘存之物照樣使用，或再度在粉末、液體或氣體狀態下添加末端停止劑或防氧化劑，藉以提高所得到之聚碳酸酯之品質。末端停止劑及防氧化劑，可為與前述第1～第3發明中所

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(40)

說明者相同。

關於實施該固相聚合反應時之反應溫度 T_p ($^{\circ}\text{C}$) 及反應時間，因預聚物之種類(化學構造，分子量等)或形狀、觸媒之種類或量、預聚物結晶化之程度或熔融溫度 T_m ($^{\circ}\text{C}$) 之差異，為目的之聚碳酸酯之必要聚合度、或其他之反應條件等而不同，較佳是在為目的之聚碳酸酯玻璃轉移溫度以上，且固相聚合中之預聚物不熔融而保持固相狀態範圍之溫度，再佳為式

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

所示範圍之溫度中，1分~100小時，更佳為在0.1~50小時左右加熱，來進行固相聚合反應。

此等溫度範圍，例如在製造雙酚A之聚碳酸酯時，以約150~260 $^{\circ}\text{C}$ 較佳，180~230 $^{\circ}\text{C}$ 尤佳。

在該固相聚合法中，為在聚合中之聚合物儘量給與均勻之熱，或者有利地進行副產之單經基化合物或碳酸二酯之抽出，故有效之攪拌方法有例如攪拌翼之方法，使用反應器本身有迴轉構造之反應器的方法，或藉加熱氣體使流動之方法等均可使用。

又，預聚物之結晶化在藉加熱結晶化實施之情形，連續進行到達規定結晶化度用之單純加熱操作，使系統減壓，或導入伴隨用之加熱氣體於系中，藉以從系中抽出單經基化合物或碳酸二酯，而可進行固相聚合。

一般工業上有用之聚碳酸酯之重量平均分子量為6000~20萬左右，較佳為1萬~5萬左右，更佳為

五、發明說明(41)

1萬5000~4萬左右，藉由實施上述之固相聚合法可容易得到此種聚合度之聚碳酸酯。

此等固相聚合法所製造之聚碳酸酯之形狀，雖有依所用預聚物形狀而定之情形，而通常為玻璃珠狀，顆粒狀，粉末狀等之粉體。藉由預聚物之固相聚合所得到聚碳酸酯之結晶化度，通常比原來的預聚物結晶化度更為增大，故在此方法，通常可得到結晶性聚碳酸酯粉體。當然，藉固相聚合並不冷卻與規定分子量一致之結晶性聚碳酸酯粉體，而可照樣導入於擠壓機並使其切片化，亦可不予冷卻而直接導入成形機成形。

依該方法，藉由預聚合及固相聚合，可製造具有所望平均分子量之聚碳酸酯，可使有助於聚合之預聚合及固相聚合之比率在廣範圍變動。

在實施本發明時，所使用反應裝置之形式，在預聚合，結晶化及固相聚合之任一製程，可使用批次式，流通式及兩種併合之方式等，任一方式均可。

又，在預聚合製程，由於只製造比較低分子量之預聚物，故稱為熔融法之所謂酯交換法等之高溫熔融聚合為必要之高粘度流體用之高價反應裝置並不需要。再者，在結晶化製程，單純使預聚物進行溶媒處理或加熱處理亦可結晶化，故無需任何特別裝置。又，在固相聚合製程中，實質上可加熱預聚物，若為可除去副產之單羥基化合物或碳酸二酯之裝置，亦可進行聚合。

在該固相聚合法中，作為預聚物可使用球形度換算成

五、發明說明(42)

Wede 11 之珠形度而為 0.8 ~ 1.0 之結晶化球狀物，尤其是粒徑在 0.5 ~ 3 mm 之範圍，可提高流動性，且附著或塊狀化少，可進行有效之固相聚合。

該等球狀預聚物，例如在預先攪拌之預聚物粉體為存在之造粒容器上，供給預聚物之有機溶媒溶液，使該有機溶媒溶液與預聚物粉體接觸，並蒸發有機溶媒，藉造粒成結晶化之球狀預聚物，而可調製。此時，所用有機溶媒溶液中之預聚物濃度較佳為 1 ~ 50 重量%，更佳為 5 ~ 45 重量%之範圍。該濃度未滿 1 重量%時，造粒製程所蒸發之有機溶媒之量會過於多量故不佳。如此之情形，預先將預聚物之有機溶媒溶液濃縮於所期望之濃度為所望。一方面超過 50 重量%時預聚物之有機溶媒溶液之粘度會過高對造粒容器供給困難，故不佳。

如此所得球狀預聚物之粘度平均分子量在 1000 ~ 25000 之範圍較佳，1000 以下時結晶化之粉體易破壞，聚碳酸酯之固相聚合下之處理變得困難，又聚合時間變長並不合適。一方面超過 25000 時，實質上進行固相聚合使分子量提高之必要性會較少。

調製該球狀聚合物之具體方法，首先在造粒容器裝入預聚物粉體，成為攪拌狀態。其次，在預先攪拌之預聚物粉體為存在之造粒容器，供給前述預聚物之有機溶媒溶液。在此，供給造粒容器之有機溶媒溶液，與攪拌之預聚物粉體接觸，並在粉體上使有機溶媒蒸發，繼續攪拌混合，來造粒，可得到接近結晶化球形狀 (sphericity) 之球狀

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(43)

預聚物。

造粒容器內所造粒之球狀預聚物，可藉適當方法自造粒容器取出，在次一製程，則供固相聚合製造碳酸酯用。

在造粒操作，在粒狀化之前，在造粒容器內預先裝入，成為攪拌狀態之預聚物粉體，可使用以習知之方法可獲得者。例如，使用捏合機等，亦可使用濃縮粉碎之物。在此進行造粒化，隨著從造粒容器取出球狀預聚物，並使造粒之球狀預聚物，被預先成攪拌狀態之預聚物粉體取代，作同樣之機能，而可連續製造球狀預聚物。

預先裝入造粒容器內之預聚物粉體之粒徑，並無特別限制，較好是一致於0.5~3mm左右為所望。粒徑在此以上或以下時，易於產生凝集體故不佳。

又，其裝入量並無特別限制，至少在運轉攪拌葉片時預聚物粉體可流動，可均勻攪拌之量為所望。

其後，供給於造粒容器之預聚物有機溶媒溶液之供給量，相對於在造粒容器內預先攪拌而均勻存在之預聚物粉體之保持量，為每小時500重量%以下，較佳為每小時300重量%以下。供給量少時生產性會降低，又，供給量變多時，所得到球狀預聚物中殘存溶媒量增大，故不佳。

對造粒容器供給預聚物之有機溶媒溶液之方法，並無特別限制，相對於被攪拌之預聚物粉體，可滴下或流下方式供給預聚物之有機溶媒溶液較佳。或者，加壓加熱預聚物之有機溶媒溶液，在容器內閃蒸(flash)亦可。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

泉

五、發明說明(44)

又，對造粒容器供給預聚物之有機溶媒溶液之際，作為結晶化劑，同時供給聚碳酸酯之非溶媒或弱溶媒時，可更有效地造粒化。在此，作為結晶化劑有例如、戊烷、己烷、庚烷、辛烷等之直鏈狀或環狀鏈烷類、丙酮、甲基乙基酮等之酮類、苯、甲苯、二甲苯等之芳香族化合物等。該等結晶化劑可分別單獨使用，或二種以上混合使用。

在該等中、戊烷、己烷、庚烷等之鏈烷類及丙酮、甲基乙基酮等之酮類，在操作上，成本方面，可容易地自球狀預聚物除去，故較佳。

同時供給結晶化劑時，相對於預聚物有機溶媒溶液之結晶化劑之混入量，係相對於該有機溶媒溶液中之預聚物量，較佳為5～50重量%，更佳為10～50重量%。

該結晶化劑之混入量，在未滿5重量%時球狀預聚物之乾燥性會惡化並不佳。又，超過50重量%時乾燥後之容積密度會降低，並不佳。

其後，造粒容器內球狀預聚物之滯留時間，與預聚物有機溶媒溶液之供給量有關係，通常為0.2～6小時左右。滯留時間短時造粒之球狀預聚物之保持量少，故無法期待充分的攪拌、混合，並不佳。又，滯留時間長時，不必要之大容器變成有必要，在成本方面並不利，故不佳。

又，在造粒容器內造粒球狀預聚物時，其溫度在預聚物之有機溶媒溶液之有機溶媒蒸發，而保持於無障礙之霧圍溫度為所望。詳細言之，由於有機溶媒之沸點約5～150℃，通常係保持於35～200℃。該溫度不滿

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(45)

35℃時，有機溶媒無法有效地被蒸發除去，故不佳。又，超過200℃時，被造粒之球狀預聚物融著，造粒變得困難。

其後，造粒容器內之壓力，可保持於較佳為-500 mmHg ~ 10 kg / cm² G，更佳為-200 mmHg ~ 3 kg / cm² G而造粒。尤其佳為，造粒在常壓附近進行為所望。壓力未滿-500 mmHg時，在真空操作會影響成本，故不佳。又，超過10 kg / cm² G時，造粒並無特別問題，但有有機溶媒容器內之凝縮問題，同時耐壓性之容器為必要，成本方面並不利。

實際操作上實施造粒化時，機器可適當使用例如捏合機，手動混合機，旋鼓型混合器，螺條乾燥機(ribbon dryer)，圓盤型乾燥器(disk dryer)等。又，攪拌用之機器有例如Hanshel混合機〔三井三池化工器(公司)製〕，Nauta混合機〔細川微米(公司)製〕，TURBOSPHERE混合機〔住友重機械工業(公司)製〕，Turbyulizer(細川微米(公司)製)等。再者，攪拌機方面合適的有螺旋翼、槳式翼、格子翼及櫛型翼等。

尤其是，具備縱型螺旋螺條或槳型混合器者較佳。又，為加熱造粒容器，較佳是附有套者。

如此，將造粒成球形狀之球狀預聚物用於固相聚合，流動性變佳，而不具攪拌混合機能之固相聚合反應器在使用時，附著或塊狀化少，可進行有效地固相聚合。又，因其充填效率高，故可使裝置成本廉價化。

五、發明說明(46)

圖 1 係表示球狀預聚物之製法，及使用該預聚物，藉固相聚合連續地製造聚碳酸酯方法之一例的概略說明圖。

造粒容器 A 裝備有攪拌預聚物粉體用之攪拌機 1（具有攪拌葉片 2），及溫度調節造粒容器 A 用之套 3。在藉由套 3 加熱至所要溫度之造粒容器 A，存在有藉攪拌機 1 所預先攪拌之預聚物粉體（圖未示出），並供給預聚物之有機溶媒溶液 B，及因應需要之結晶化劑 C。

在該造粒容器 A，所供給之預聚物有機溶媒溶液 B，與被攪拌之預聚物粉體接觸並使有機溶媒溶液之有機溶媒蒸發，使預聚物造粒成球狀。在此，蒸發之有機溶媒，被導入溶媒回收製程 D 並被回收，而可循環使用。

所造粒之球狀預聚物 G，由造粒容器 A 下部利用閥 4 取出，可因應需要以預備乾燥機 E 乾燥後，送入固相聚合反應器 H。在該預備乾燥機 E 隨著乾燥而蒸發之有機溶媒，被導入溶媒回收製程 F 而回收。

又，造粒化在進行，而從造粒容器 A 取出球狀預聚物時，存在於造粒容器內之預聚物粉體，被生成之球狀預聚物所取代，其次，生成之球狀預聚物，係與預聚物之有機溶媒溶液體接觸，使有機溶媒蒸發，以達成造粒機能，可使造粒化連續地進行。當然，在造粒容器內預先使預聚物粉體存在，以批次式進行造粒化亦可。

在固相聚合反應器 H，裝備有套 5，又亦裝備有氮氣體之吹入口 J。

在套 5 加熱至所要溫度之固相聚合反應器 H，氮氣被

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(47)

吹入，進行從造粒容器 A 送入之球狀預聚物之固相聚合，可得到聚碳酸酯 L。

在固相聚合反應器 H 內，藉固相聚合所產生之聚碳酸酯 L，在回相聚合反應器之下部，利用閥 6 而連續地或分批地被排出。

如此所得到之聚碳酸酯 L，可以適當的擠壓機造粒，因應各種用途而供成形用。

又，吹入固相聚合反應器 H 之氮氣體，隨著固相聚合之進行，在氮氣回收製程 K 從固相聚合反應器 H 回收，可循環使用。

從上述之製造方法，在聚碳酸酯預聚物之固相聚合製程中，可謀求操作性之提高，問題較難產生，同時可使固相聚合之製程能源成本降低及工程簡略化。

其次，說明前述②之溶脹固相聚合法。

該溶脹固相聚合法係將前述預聚合所得之預聚物，在溶脹溶媒氣體氛圍下，或溶脹溶媒氣體與弱溶媒氣體或惰性氣體或者兩者之混合氣體氛圍下，在溶脹固相狀態下予以加熱聚合，藉以製造高分子量之聚碳酸酯者。

此方法在藉酯交換反應製造聚碳酸酯之方法中，將副產之酚之低分子化合物揮脫或抽出除去之情形，從藉溶脹氣體成為溶脹狀態之高分子（預聚物），使低分子化合物揮脫或抽出除去之方法，比從高粘度熔融高分子或結晶化之固體的揮脫或抽出除去，可使物質移動速度更快，在高效率下反應。

五、發明說明(48)

該溶脹固相聚合法中，所用之預聚物之粘度平均分子量，較好是1500~30000，更好是3000~20000之範圍。粘度平均分子量在未滿1500時融點低，有降低溶脹固相聚合溫度之必要，故不佳。一方面，超過30000時進行溶脹固相聚合之必要性減少之情形較多。首先，對預聚合所得之該預聚物因應需要施以造粒處理，調製操作性優良形狀者。造粒法有例如轉動造粒法、擠壓造粒法、壓縮造粒法、熔融造粒法、噴霧乾燥造粒法、流動層造粒法、破碎造粒法、攪拌造粒法、液相造粒法或真空凍結造粒法等，可因情況之不同而使用。

預聚物之形狀並無特別限制，從操作性而言，以切片、玻璃珠狀、顆粒狀、粉末狀較佳。再者以微細粒子之凝集體或多孔質體較佳，在熔融酯交換反應下製造預聚物之情形，以生成或凝集微細粒子之方法較佳。在此，粒子之比表面積最好為 $0.15 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上。

又，在溶脹固相聚合所使用之溶脹溶媒，係一次溶解預聚物，在此並混合相對預聚物之弱溶媒，使粉體析出之攪拌造粒法等為有效。又，在聚合之際，預聚物之乾燥並非特別必要。

預聚物之粒徑，依操作性及溶脹固相聚合中溶脹溶媒氣體流通速度而定，通常為10微米~10cm左右之範圍，較佳為100微米~1cm之範圍。粒徑較上述範圍過於微細時，與溶脹溶媒氣體之流通同時，伴同有微粒，或閥或配管之閉塞及溶媒回收製程會產生不良影響。又，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(49)

粒徑比上述範圍為大時，溶媒之擴散距離增大，由於得不到溶脹效果，故反應會長時間化。

造粒條件會因預聚物分子量或造粒法，或在使用溶媒之系，因溶媒種類及沸點而不同，較佳範圍之例可為溫度 20°C 以上之範圍。在此造粒操作，並無特別必要如通常之固相聚合所要求之結晶化操作。當然，結晶化後，可進行造粒，或與造粒同時進行結晶化亦可。

其次，將如此方式所造粒之預聚物，溶脹固相聚合並高分子量化。在溶脹固相重量中，於溶脹溶媒氣體之存在下在固相狀態進行聚合，可藉溶脹效果，將副產之單經基化合物或碳酸二酯有效地除去。因此，與通常之熔融酯交換反應比較，低溫化為可行，再者，與通常之固相聚合或酯交換反應比較，可大幅縮短反應時間。

在此所使用之溶脹溶媒，係表示在以下所示反應條件下在可溶脹之單一溶脹溶媒，該等之單一溶脹溶媒之混合物，或在單一溶脹溶媒或該等之混合物，以單一或數種之混合物混合聚碳酸酯之弱溶媒者。亦即，在使用溶脹溶媒下，經常在以下之反應條件下可溶脹之溶媒，係存在於系內。又，在溶脹溶媒中，相對於聚碳酸酯之弱溶媒可為混合者，此係為了控制溶脹狀態。

又，本發明中之溶脹狀態，在以下所示反應條件之範圍中，係指將為反應原料之預聚物，在體積或重量上增加至熱溶脹值以上之狀態，溶脹溶媒係指，在下述反應條件之範圍中，具有完全氣化之沸點，或通常為 50 mm Hg 以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(50)

上，較佳是具有 200 mm Hg 以上蒸氣壓之單一化合物或該等之混合物，同時，可形成上述之溶脹狀態者。

此等溶脹溶媒若能滿足上述溶脹條件，則無特別限制。相當於在通常溶解度參數為 $4 \sim 20$ (cal / cm^3)^{1/2} 之範圍，較佳是 $7 \sim 14$ (cal / cm^3)^{1/2} 範圍之芳香族化合物或含氧化合物。又，超過 150 °C 之條件，由於在酯交換反應溶媒為相關之可能性，故不應使用具有羥基、羧基、胺基、鹽胺基、氰基、硝基等氫結合性較高之官能基的溶媒。再者，從環境面而言，鹵系溶媒之使用並不佳。

具體之溶脹溶媒有例如苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、二乙基苯、丙基苯、二丙基苯等之芳香族烴；四氫呋喃，二噁烷等之醚類；甲基乙基酮、甲基異丙基酮等之酮類。在該等中，碳數 6 ~ 20 之芳香族烴之單一化合物或該等之混合物為佳。

又，作為與溶脹溶媒混合之弱溶媒之條件，係在下述之反應條件下對溶媒之聚碳酸酯之溶解度在 0.1 重量% 以下，與反應相關之可能性少的直鏈或分支鏈之碳數 4 ~ 18 之飽和烴化合物，或碳數 4 ~ 18 下且低度不飽和烴化合物較佳。溶脹溶媒及弱溶媒之沸點均超過 250 °C 時會使殘留溶劑之除去困難，品質會有降低之可能故不佳。

如此，混合弱溶媒及溶脹溶媒使用之情形，在其混合溶媒中溶脹溶媒含有 1 重量% 以上較佳，較佳為在混合溶媒中存在 5 重量% 以上之溶脹溶媒。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(51)

在溶脹固相聚合中，反應溫度較佳為 $100 \sim 240$ ℃，較佳為 $150 \sim 220$ ℃，反應時之壓力較佳為 10 托耳 $\sim 5 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ ，尤佳為在大氣壓下實施。反應溫度較上述範圍低時，無法進行酯交換反應，反應溫度在超過預聚物融點之高溫條件下，無法維持固相狀態，而在粒子間產生融著等之現象，使運轉操作性顯著降低。因此，反應溫度有必要在融點以下。

在該溶脹固相聚合之反應觸媒，可使用四級鎂鹽及因應需要之其他觸媒，在預聚物製造過程添加，若照樣使用殘存之物，或者將前述觸媒再次在粉末、液體或氣體狀態下添加亦可。又，可因需要以粉體、液體或氣體狀態添加前述末端停止劑或防氧化劑，藉以提高所得到之聚碳酸酯之品質。末端停止劑及防氧化劑可與前述第1～第3發明所說明者相同。

溶脹溶媒氣體之供給，可在液體狀態下供給反應器，即使在反應器內氣化，預先藉熱交換器給氣化後，供給反應器亦可。又，溶脹溶媒氣體之流通方向，若可以預聚物之雰圍氣體置換，可從垂直方向之上方或下方，或者往水平方向流通。此時，依反應器之形狀，氣體之供給口可在一處或二處以上，可組合流通方向或限定流通處所。

溶脹溶媒氣體之流通速度，在 $1 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ 以上為佳，較佳為 $1 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ 以上。又，氣體供給量可供給反應器每預物 1 g ， 0.5 升（標準狀態）/h以上之氣體。溶脹溶媒氣體之流通量與反應速度密接

五、發明說明(52)

相關，由於與單羥基化合物或碳酸二酯除去效果同時可獲得熱媒體之作用，故伴隨氣體流通量之增加來提高反應速度。又，藉由熱媒體效果，可減少套等之傳熱部及內部粉體溫度差，故可防止傳熱部之融著現象等。

關於此等溶脹固相聚合所用之反應器，並無特別限制，可使用例如攪拌槽型反應器、轉鼓型、窩型、漿式乾燥型、螺旋輸送機型、振動型、流動床型、固定床型、移動床型等之反應器，該等可單獨使用，或組合使用。

前述溶脹溶媒氣體，或溶脹溶媒氣體與弱溶媒氣體之混合氣體，可應需要混入惰性氣體。該惰性氣體並無特別限制，例如氮、二氧化碳、氬、氦，其他有甲烷、乙烷、丙烷、乙烯、丙烯等之飽和或不飽和之低級烴等、該等氣體可為單一成份，或二以上成份所成之混合氣體。

此等惰性氣體及溶脹溶媒氣體之混合比，在其混合氣體中溶脹溶媒氣體含有1重量%以上為佳，較佳為在混合氣體中含有5容量%以上之溶脹溶媒氣體。

依上述之溶脹固相聚合法，反應速度不論是否較通常之熔融酯交換法更為低溫，仍為高速，而可使熔融酯交換法之反應時間容易化縮短成通常之1/2以下。其後，可製造品質優良，粘度平均分子量10萬左右之聚碳酸酯。

高分子量化之聚碳酸酯之乾燥及切片化製程，可使用習知之方法，並無特別限制。又，可依要求，混合添加劑時，在乾燥前後，塗覆添加劑粉末於聚碳酸酯，或以液體噴霧，以氣體吸收較佳，在切片化時，可以擠壓機混合。

五、發明說明(53)

如此，本發明之方法，亦即第1～第4發明之方法所得之聚碳酸酯，可配合可塑劑、顏料、潤滑劑、脫模劑、安定劑、無機填充劑等之周知添加劑而使用。

再者，該聚碳酸酯可與聚烯烴、聚苯乙烯、聚酯、聚磺酸鹽、聚醯胺、聚亞苯醚等之聚合物摻合。尤其是與末端具有OH基、COOH基、NH₂基等之聚亞苯醚，聚醚腈、末端變性聚矽氧烷化合物、變性聚丙烯、變性聚苯乙烯等併用，極為有效。

依本發明，在酯交換反應之聚碳酸酯之製造中，藉由使用特定之聚合觸媒，可充分提高觸媒活性，並提高反應速度，同時在反應最後階段可藉該狀態之熱分解除去，可有效地製造耐熱性或耐水解性等優良，色調良好之高品質聚碳酸酯。

又，將預聚合所得之預聚物使用特定之觸媒，在固相狀態下聚合，可在比較低溫下聚合，且可提高反應速度，故可有效地製造耐熱性或耐水解性等優異，色調良好之高品質聚碳酸酯。

上述方式所得之聚碳酸酯，其耐蒸汽性試驗（例如，在121℃之蒸汽暴露48小時，求得粘度平均分子量降低之方法）中，為分子量降低率（ $\Delta M / M_0 \times 100\%$ ：M₀為初期分子量， ΔM 為分子量降低）為10%以下，耐水解性等優異之聚碳酸酯。

其次，根據實施例詳細說明本發明，但本發明並非受該等例之任何限定者。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(54)

實施例 1

在內容積 100 毫升之附有攪拌機鍍鋼製壓熱器 (Autoclave)，裝入雙酚 A (BPA) 22.8 g (0.1 莫耳)，碳酸二苯酯 23.5 g (0.11 莫耳) 及第 1 表所示種類及量之觸媒，進行 5 次氫取代。使混合物加熱至 180℃，在氫氛圍下反應 30 分鐘。其次升溫至 210℃，漸次提高真空度至 100 mm Hg，反應 30 分，進而升溫至 240℃，慢慢地提高真空度至 10 mm Hg 反應 30 分，其次升溫至 270℃，使真空度升至 2 mm Hg，反應 30 分後，在真空度 0.3 mm Hg 下反應 30 分，並完成反應。

其次在壓熱器內之粘稠下，求得透明縮合物 (聚碳酸酯) 之粘度平均分子量，同時壓製成形該縮合物，製成厚度 1 mm，直徑 10 mm 之板 (plate)，使其暴露於 121℃ 之蒸汽 48 小時，求得外觀及粘度平均分子量之降低，評價耐蒸汽性。如果如第 2 表所示。

又，粘度平均分子量 M_v 係求得 20℃ 二氯甲烷中之極限粘度 $[\eta]$ ，由式

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} \times M_v^{0.83}$$

算出。

實施例 2 ~ 6 及比較例 1 ~ 3

在實施例 1 中，除了使用第 1 表所示之種類及量之觸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

衣

訂

五、發明說明(55)

媒以外，其他與實施例 1 同樣製造聚碳酸酯，並評價之。
結果如第 2 表所示。

實施例 7 ~ 12 及比較例 4 ~ 6

除了在實施例 1 中，使用第 1 表所示種類及量之觸媒，且在真空度 0.3 mm Hg 之階段替代 270 °C 而為 290 °C 以外，其餘與實施例 1 同樣，製造聚碳酸酯，並評價之。結果如第 2 表所示。

實施例 13 ~ 14

除了在實施例 1 中，使用第一表所示種類及量之觸媒，且在 270 °C，真空度 0.3 mm Hg 下反應 30 分後，進而在 290 °C，真空度 0.3 mm Hg 下進行 10 分鐘熱處理以外，其餘與實施例 1 同樣，製造聚碳酸酯，並評價之。結果如第 2 表所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(56)

第 1 表

		聚合觸媒			
		含氮有機鹼性化合物		四級磷鹽，其他	
		種類	使用量 (莫耳/莫耳BPA)	種類	使用量 (莫耳/莫耳BPA)
實 施 例	1	TMAH	2.5×10^{-4}	TPTB	1×10^{-5}
	2	TMAH	2.5×10^{-4}	TPTB	1×10^{-5}
	3	TMAH	2.5×10^{-4}	TBPH	1×10^{-5}
	4	TMAH	2.5×10^{-4}	MTPTB	1×10^{-5}
	5	TBAH	2.5×10^{-4}	TPTB	1×10^{-5}
	6	TBAB	2.5×10^{-4}	TPTB	1×10^{-5}
比 較 例	1	TMAH	2.5×10^{-4}	—	—
	2	TMAH	2.5×10^{-4}	NaOH	1×10^{-5}
	3	—	—	TPTB	1×10^{-5}
實 施 例	7	TMAH	2.5×10^{-4}	BPTB	1×10^{-5}
	8	TMAH	2.5×10^{-4}	POPTB	1×10^{-5}
	9	TMAH	2.5×10^{-4}	MOPTB	1×10^{-5}
	10	TMAH	2.5×10^{-4}	BPPO	1×10^{-5}
	11	TMAH	2.5×10^{-4}	POPPO	1×10^{-5}
	12	TMAH	2.5×10^{-4}	MOPPO	1×10^{-5}
比 較 例	4	TMAH	2.5×10^{-4}	—	—
	5	TMAH	2.5×10^{-4}	NaOH	1×10^{-5}
	6	—	—	TPTB	1×10^{-5}
實 施 例	13	TMAH	2.5×10^{-4}	TPTB	1×10^{-5}
	14	TMAH	2.5×10^{-4}	BPTB	1×10^{-5}

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

表

五、發明說明(57)

〔注〕

TMAH：氫氧化四甲基鉍 (Na < 1 p p b ,
Ca < 1 p p b , K < 1 p p b)

TBAH：氫氧化四丁基鉍 (Na < 5 p p m ,
K < 10 p p m)

TBAB：四丁基鉍氫硼化物 (Na < 50 p p m)

TPTB：四苯基磷硼酸四苯酯
(Na < 1 p p m , Mg < 1 p p m)

MTPTB：甲基三苯基磷硼酸四苯酯
(Na < 7 p p m , Mg < 5 p p m)

TBPH：氫氧化四丁基磷 (Na < 40 p p m ,
K < 5 p p m)

BPTB：聯苯基三苯基磷硼酸四苯酯
(Na < 1 p p m , Ca < 1 p p m , K < 1 p p m)

POPTB：苯氧基苯基三苯基磷硼酸四苯酯
(Na < 1 p p m , Ca < 1 p p m , K < 1 p p m)

MOPTB：甲氧基苯基三苯基磷硼酸四苯酯
(Na < 1 p p m , Mg < 1 p p m)

BPPO：聯苯基三苯基磷酚鹽 (Na < 1 p p m ,
Ca < 1 p p m , K < 1 p p m)

POPPO：苯氧基苯基三苯基磷酚鹽
(Na < 1 p p m , Ca < 1 p p m , K < 1 p p m)

MOPPO：甲氧基苯基三苯基磷酚鹽
(Na < 1 p p m , Ca < 1 p p m , K < 1 p p m)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(58)

第 2 表

	聚碳酸酯		
	粘度平均分子量 〔M _v 〕	耐蒸汽性	
		外觀	分子量降低〔ΔM _v 〕
實施例 1	1 9 1 0 0	透明	1 2 0 0
實施例 2	1 6 1 0 0	透明	1 0 0 0
實施例 3	1 8 1 0 0	透明	1 8 0 0
實施例 4	1 7 0 0 0	透明	6 0 0
實施例 5	1 8 9 0 0	透明	1 8 0 0
實施例 6	1 9 9 0 0	透明	1 8 0 0
比較例 1	4 8 0 0	—	—
比較例 2	1 8 0 0 0	透明	2 8 0 0
比較例 3	6 6 0 0	—	—
實施例 7	2 1 5 0 0	透明	3 0 0
實施例 8	2 1 0 0 0	透明	4 0 0
實施例 9	1 9 0 0 0	透明	5 0 0
實施例 10	2 0 5 0 0	透明	4 0 0
實施例 11	2 0 5 0 0	透明	5 0 0
實施例 12	1 9 5 0 0	透明	6 0 0
比較例 4	4 8 0 0	—	—
比較例 5	2 0 0 0 0	透明	2 9 0 0
比較例 6	6 7 0 0	透明	—
實施例 13	2 1 5 0 0	透明	3 0 0
實施例 14	2 0 5 0 0	透明	3 0 0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(59)

實施例 15

在內容積 100 毫升之鎳鋼製壓熱器(附攪拌機)，投入雙酚 A (BPA) 22.8 g (0.1 莫耳) 及碳酸二苯酯 23.5 g (0.11 莫耳)。在此觸媒係添加第 3 表所示種類及量之觸媒，進行 5 次氮取代。使混合物加熱至 180℃，在氬氛圈下進行反應 30 分。其次，使溫度升溫至 210℃，漸漸使真空度提高至 100 mm Hg 反應 30 分，再次升溫至 240℃，慢慢的上升至 10 mm Hg，反應 30 分。再者，使溫度提高至 270℃，真空提高至 2 mm Hg，反應 30 分後，在溫度 290℃，真空度 0.3 mm Hg 反應 30 分，並完成反應。

其次關於如此所得到之聚碳酸酯，與實施例 1 同樣求得粘度平均分子量及耐蒸汽性。結果如第 3 表所示。

實施例 16 ~ 20 及比較例 7 ~ 10

除了在使用 15 中，使用第 3 表所示種類及量之觸媒以外，其餘與實施例 15 相同製造聚碳酸酯，並予評價，結果如第 3 表所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(60)

第 3 表

		聚合觸媒		聚碳酸酯		
		種類	使用量 (莫耳/莫耳BPA)	粘度平均 分子量 [Mv]	耐水解性	
					外觀	[ΔMv]
實 施 例	15	BPTB	1×10^{-4}	19000	透明	900
	16	BPPO	1×10^{-4}	18800	透明	700
	17	POPTB	1×10^{-4}	18500	透明	700
	18	MOPTB	1×10^{-4}	17000	透明	600
	19	POPPO	1×10^{-4}	18400	透明	800
	20	MOPPO	1×10^{-4}	17100	透明	700
比 較 例	7	—	—	4800	—	—
	8	NaOH	1×10^{-5}	19300	白濁	6,600
	9	TPTB	1×10^{-4}	10500	白點	1,800
	10	MTPTB	1×10^{-4}	8500	—	—

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(61)

〔注〕

B P T B : 聯苯基三苯基磷硼酸四苯酯

(Na, Ca, K < 1 ppm)

B P P O : 聯苯基三苯基磷酚鹽

(Na, Ca, K < 1 ppm)

P O P T B : 苯氧基苯基三苯基磷硼酸四苯酯

(Na, Ca, K < 1 ppm)

M O P T B : 甲氧基苯基三苯基磷硼酸四苯酯

(Na, Ca, K < 1 ppm)

P O P P O : 苯氧基苯基三苯基磷酚鹽

(Na, Ca, K < 1 ppm)

M O P P O : 甲氧基苯基三苯基磷酚鹽

(Na, Ca, K < 1 ppm)

T P T B : 四苯基磷硼酸四苯酯

(Na, Ca, K < 1 ppm)

M T P T B : 甲基三苯基磷硼酸四苯酯

(Na < 7 ppm, Mg < 1 ppm)

實施例 2.1

在內容積 100 毫升附有攪拌裝置之鍍鋼製壓熱器裝入規定量之雙酚 A (BPA) 22.8 g (0.1 莫耳), 碳酸二苯酯 23.5 g (0.11 莫耳) 及第 4 表所示之觸媒, 進行 5 次氮取代。使聚合物加熱至 180°C, 在氫氛圍下反應 30 分。其次升溫至 210°C, 逐漸使真空

五、發明說明(62)

度上升至 100 mm Hg，反應 30 分，進而升溫至 240℃，漸漸地使真空度上升至 10 mm Hg，反應 30 分後，使真空度升至 2 mm Hg，進而反應 30 分。接著加熱至 260℃，反應 30 分後，升溫至 270℃，使真空度上升至 0.3 mm Hg，進而反應 30 分，完成反應。

其次關於如此所得之聚碳酸酯，與實施例 1 同樣求得粘度平均分子量及耐蒸汽性。再者，將與耐蒸汽性評價所用者相同形狀之成形品，在氮氣氣流下於 340℃ 下加熱 1.5 小時後，在二氯甲烷溶解成 8 重量%，使用光程 (optical path) 長 57 mm 之石英容器 (quartz cell)，藉色量計 - SM - 3 (suga 試驗機 (公司) 製)，測定 YI，評價耐滯留燃燒性。其結果如第 5 表所示。

實施例 22 ~ 25 及比較例 11, 12

除了使用實施例 21 中，第 4 表所示之種類及量之觸媒以外，其他則與實施例 21 同樣製造聚碳酸酯，並評價之。結果如第 5 表所示。

實施例 26 及 27

使用第 4 表所示種類及量之觸媒，且在實施例 21 中，升溫至 240℃，漸漸地使真空度上升至 10 mm Hg，反應 30 分後之反應條件，替代以使真空度上升至 2 mm Hg，在 270℃ 中進而反應 30 分，接著升溫至 290℃，使真空度提高至 0.5 mm Hg，進而反應 30

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(63)

分。除此條件以外，則與實施例 2 1 同樣製造聚碳酸酯，並評價之，結果如第 5 表所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(64)

第 4 表

	聚合觸媒			
	含分支鏈烷基 4 級磷鹽 、其他		含氮有機鹼性化合物	
	種類	使用量 (莫耳/莫耳BPA)	種類	使用量 (莫耳/莫耳BPA)
實施例21	H P T B	2.5×10^{-4}	—	—
實施例22	P P T B	2.5×10^{-4}	—	—
實施例23	H P T B	5×10^{-5}	TMAH	2.5×10^{-4}
實施例24	P P T B	5×10^{-5}	TMAH	2.5×10^{-4}
實施例25	I P P B	5×10^{-5}	TMAH	2.5×10^{-4}
實施例26	P P P P	5×10^{-5}	TMAH	2.5×10^{-4}
實施例27	H P P P	5×10^{-5}	TMAH	2.5×10^{-4}
比較例11	—	—	TMAH	2.5×10^{-4}
比較例12	N a O H	1×10^{-6}	TMAH	2.5×10^{-4}

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(65)

〔注〕

H P T B : 環己基三苯基磷硼酸四苯酯

(N a < 1 0 p p m , M g < 1 0 p p m ,

C a < 1 0 p p m , K < 1 0 p p m)

P P T B : 環戊基三苯基磷硼酸四苯酯

(N a < 1 0 p p m , M g < 1 0 p p m ,

C a < 1 0 p p m , K < 1 0 p p m)

I P P B : 異丙基三苯基磷硼酸四苯酯

(N a < 1 0 p p m , M g < 1 0 p p m ,

C a < 1 0 p p m , K < 1 0 p p m)

P P P P : 環戊基三苯基磷酚鹽

(N a < 1 0 p p m , M g < 1 0 p p m ,

C a < 1 0 p p m , K < 1 0 p p m)

H P P P : 環己基三苯基磷酚鹽

(N a < 1 0 p p m , M g < 1 0 p p m ,

C a < 1 0 p p m , K < 1 0 p p m)

T M A H : 氫氧化四甲基鉍

(N a < 1 p p b , C a < 1 p p b , K < 1 p p b

)

五、發明說明(66)

第 5 表

	聚碳酸酯			
	粘度平均分子量 [Mv]	耐蒸汽性		耐滯留燃燒性 [YI(Sol.)1]
		外觀	[Δ Mv]	
實施例21	18100	透明	400	9.5
實施例22	17800	透明	300	9.9
實施例23	15100	透明	100	8.4
實施例24	15900	透明	200	8.1
實施例25	15000	透明	200	8.5
實施例26	18800	透明	300	9.0
實施例27	19200	透明	200	8.9
比較例11	5400	—	—	8.0
比較例12	18600	透明	2800	22.5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(67)

實施例 28

在內容積 1 升之附攪拌機鍍鋼製壓熱器，添加雙酚 A (BPA) 228 g (1.0 莫耳)，碳酸二苯酯 225 g (1.05 莫耳)，氫氧化四甲基銨 (0.5 毫莫耳)，四苯基磷硼酸四苯酯 (0.01 微莫耳)，進行 5 次氫取代。其後，使混合物加熱至 190℃，在氫氛圍下反應 30 分。其次使溫度漸漸上升至 235℃，同時，使真空度提高至 60 mm Hg，反應 60 分，再者使溫度漸漸升溫至 270℃，同時，使真空度提高至 10 mm Hg，並反應 120 分。其次使溫度升至 270℃，真空度升至 1 mm Hg，反應 30 分後，真空度升至 0.5 mm Hg，進而反應 30 分。反應完成後，以氫使反應器內回復至大氣壓，取出為內容物之預聚物，並粉碎之。

該預聚物之數平均分子量 (由 $^1\text{H-NMR}$ 算出) 為 300，羥基末端之末端分率為 49 莫耳%。

將如此所得之預聚物溶解於二氯甲烷，添加正庚烷，析出粉體後，並濃縮乾固後，使真空乾燥而得到預聚物粉體。將該粉體 3 g 裝入直徑 10 mm，長度 200 mm 之不銹鋼鋼管，在 220℃ 下使氮以 100 ml / 分之速度流動，觸媒係藉預聚物合成反應後之殘渣之四苯基磷硼酸四苯酯，實施 3 小時固相聚合，得到聚碳酸酯。

將得到之聚碳酸酯壓製成形，評價耐蒸汽性。在此，耐蒸汽性之評價，係使厚度 1 mm，直徑 10 mm 之板 (plate)，暴露於 121℃ 之蒸汽 48 小時，進行外觀及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(68)

粘度平均分子量降低 (ΔM_v) 之評價。

結果如第 6 表所示。

實施例 29 ~ 33 及比較例 13 ~ 15

在內容積 1 升之附攪拌機鍍鋼製壓熱器，添加雙酚 A (BPA) 228 g (1.0 莫耳)，碳酸二苯酯 225 g (1.05 莫耳) 及氫氧化四甲基銨 (0.5 毫莫耳)，進行 5 次氫取代。其後，將混合物加熱至 190℃，在氫氛圈下反應 30 分。其次使溫度漸漸上升至 235℃，同時，使真空度上升至 60 mm Hg，反應 60 分，再者，使溫度漸次升溫至 270℃ 同時，提高真空度至 10 mm Hg，反應 120 分。其次，使溫度升至 270℃，真空度升至 1 mm Hg，反應 60 分後，升高真空度至 0.5 mm Hg，進而反應 60 分。在反應完成後，以氫使反應器內回復至大氣壓，取出為內容物之預聚物，並粉碎之。

該預聚物之數平均分子量 (由 $^1\text{H-NMR}$ 算出) 為 3330，羥基末端之末端分率為 48 莫耳%。

將如此所得到之預聚物溶解於二氯甲烷，如第 6 表所示，添加觸媒後，添加正庚烷使粉體析出，濃縮乾固後，真空乾燥之以得到預聚物。使該粉體 3 g 裝入直徑 10 mm 長度 200 mm 之不銹鋼鋼管，在 220℃ 下使氮以 100 ml / 分之速度流動，實施 3 小時固相聚合，得到聚碳酸酯。

將所得到之聚碳酸酯壓製成形，與實施例 28 同樣，

五、發明說明(69)

評價耐蒸汽性・結果如第6表所示・

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(70)

第 6 表

			粘度平均 分子量 [M _v]	耐蒸汽性 [ΔM _v]
	種類	使用量 (莫耳/莫耳BPA)		
實施例28	T P T B	— —	18900	300
實施例29	T P T B	1.0×10^{-5}	18000	300
實施例30	H P T B	1.0×10^{-5}	21500	200
實施例31	B P T B	1.0×10^{-5}	17800	300
實施例32	T P P H	1.0×10^{-5}	18100	400
實施例33	T P P O	1.0×10^{-5}	20500	400
比較例13	— —	— —	4800	—
比較例14	N a O H	1.0×10^{-5}	18000	2800
比較例15	T M A H	1.0×10^{-5}	5800	—

注)

T P T B : 四苯基磷硼酸四苯酯

H P T B : 環己基三苯基磷硼酸四苯酯

B P T B : 聯苯基三苯基磷硼酸四苯酯

T P P H : 氫氧化四苯基磷

T P P O : 四苯基磷酚鹽

T M A H : 氫氧化四甲基鉍

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(71)

上表中，粘度平均分子量 M_v ，係求得 20°C 二氯甲烷中之極限粘度 $[\eta]$ ，由式 $[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} \times M_v^{0.83}$ 算出。

實施例 34

在內容積 1 升之附攪拌機鍍鋼製壓熱器，添加雙酚 A (BPA) 228 g (1.0 莫耳)，碳酸二苯酯 225 g (1.05 莫耳) 及第 7 表所示之觸媒 A 後，進行 5 次氫取代。其後，使混合物加熱至 190°C ，在氫氛圍下反應 30 分。其次使溫度漸次升至 235°C ，同時，使真空度上升至 60 mm Hg，反應 60 分，再者使溫度漸次升至 270°C ，同時，使真空度升至 10 mm Hg，反應 120 分。其次使溫度升至 270°C 真空度升至 1 mm Hg，反應 30 分後，真空度升至 0.5 mm Hg，進而反應 30 分。反應完成後，以氫使反應器內回復至大氣壓，取出為內容物之預聚物共粉碎之。

將如此所得之預聚物溶解於二氯甲烷，添加如第 7 表所示之觸媒 B 後，添加正庚烷使粉體析出，濃縮乾固後，真空乾燥並得到預聚物粉體。使該粉體 3 g 裝入直徑 10 mm，長度 200 mm 之不銹鋼鋼管，在 220°C ，將第 7 表所示之氣體在 100 ml / 分之速度下流動，實施 1.5 小時固相聚合，得到聚碳酸酯。

將得到之聚碳酸酯壓製成形，與實施例 28 同樣，評價耐蒸汽性。結果如第 7 表所表示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(72)

實施例 3 5 ~ 4 1 及比較例 1 6 ~ 1 8

在實施例 3 4 中，除了在 2 7 0 °C，真空度 1 mm Hg 及真空度 0 . 5 mm Hg 之反應時間分別為 6 0 分以外，其餘與實施例 3 4 同樣實施，結果如第 7 表所示。

實施例 4 2

在內容積 5 0 升之附攪拌機容器，裝入作為二價酚之雙酚 A 9 . 2 莫耳，2 . 0 N 氫氧化鈉水溶液 9 . 4 升及二氯甲烷 8 升並攪拌之，在此，吹入光氣 3 0 分鐘，使其成為充分過剩量。

其次，使酚 0 . 1 8 莫耳反應，再者，添加雙酚 A 0 . 4 莫耳，三乙基胺 0 . 0 2 2 莫耳，0 . 2 N 氫氧化鈉水溶液 4 . 5 升，反應 4 0 分後，分離水相及有機相。如此，可得到聚碳酸齊聚物 (oligomer) (PC 齊聚物) 之二氯甲烷溶液。

將該 PC 齊聚物之二氯甲烷溶液 8 升及雙酚 A 2 . 5 莫耳，氯甲酸甲酯 0 . 1 8 莫耳，7 . 2 5 重量 % 之氫氧化鈉水溶液 4 0 0 g，三甲基胺 0 . 0 1 7 莫耳及二氯甲烷 8 升加以混合，在 5 0 0 r p m 攪拌，使反應 6 0 分。

反應後，分離水相及有機相，得到有機相被水，鹼 (0 . 0 1 N 氫氧化鈉水溶液)，酸 (0 . 1 N) 鹽酸) 及純水順序洗淨之聚碳酸酯預聚物之有機溶媒溶液。使其一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(73)

部份除去二氯甲烷，得到預聚物粉體，粘度平均分子量測定時為8,700。

從如此所得之預聚物之有機溶媒溶液，蒸發除去二氯甲烷，並粉碎之，以得到預聚物粉體。

除了使用如此所得之預聚物以外，其他與實施例31同樣實施，得到聚碳酸酯。

將所得之聚碳酸酯壓製成形，與實施例28同樣，評價耐蒸汽性。結果如第7表所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(74)

第 7 表-1

	聚合觸媒 A		聚合觸媒 B	
	種類	使用量 (莫耳/莫耳BPA)	種類	使用量 (莫耳/莫耳BPA)
實施例34	TMAH TPTB	2.5×10^{-4} 1.0×10^{-5}	—	—
實施例35	TMAH	2.5×10^{-4}	TPTB	1.0×10^{-5}
實施例36	TMAH	2.5×10^{-4}	HPTB	1.0×10^{-5}
實施例37	TMAH	2.5×10^{-4}	BPTB	1.0×10^{-5}
實施例38	TMAH	2.5×10^{-4}	TPPH	1.0×10^{-5}
實施例39	TMAH	2.5×10^{-4}	TPPO	1.0×10^{-5}
實施例40	TMAH	2.5×10^{-4}	HPTB	1.0×10^{-5}
實施例41	TMAH	2.5×10^{-4}	HPTB	1.0×10^{-5}
實施例42	—	—	TPTB	1.0×10^{-5}
比較例16	TMAH	2.5×10^{-4}	—	—
比較例17	TMAH	2.5×10^{-4}	NaOH	1.0×10^{-6}
比較例18	TMAH	2.5×10^{-4}	TMAH	1.0×10^{-5}

注)

TPTB：四苯基磷硼酸四苯酯

HPTB：環己基三苯基磷硼酸四苯酯

BPTB：聯苯基三苯基磷硼酸四苯酯

TPPH：氫氧化四苯基磷

TPPO：四苯基磷酚鹽

TMAH：氫氧化四甲基銨

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(75)

第 7 表-2

	氣體成分 〔混合氣體 容量比 1 / 1〕	聚碳酸酯		
		粘度平均 分子量 〔M _v 〕	耐蒸汽性	
			外觀	〔ΔM _v 〕
實施例 34	對二甲苯 / 正庚烷	19000	透明	300
實施例 35	對二甲苯 / 正庚烷	18700	透明	100
實施例 36	對二甲苯 / 正庚烷	19500	透明	100
實施例 37	對二甲苯 / 正庚烷	18500	透明	300
實施例 38	對二甲苯 / 正庚烷	18800	透明	200
實施例 39	對二甲苯 / 正庚烷	19000	透明	100
實施例 40	對二甲苯 / 氮	19300	透明	100
實施例 41	對二甲苯	18000	透明	100
實施例 42	對二甲苯 / 正庚烷	19000	透明	100
比較例 16	對二甲苯 / 正庚烷	4800	—	—
比較例 17	對二甲苯 / 正庚烷	20000	透明	2800
比較例 18	對二甲苯 / 正庚烷	5800	—	—

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(76)

實施例 43 ~ 46 及比較例 19 ~ 21

在內容積 1 升之附攪拌機鍍鋼製壓熱器，添加雙酚 A (BPA) 228 g (1.0 莫耳)，碳酸二苯酯 225 g (1.05 莫耳) 及氫氧化四甲基銨 (0.5 毫莫耳)，進行 5 次氫取代。其後混合物加熱至 190 °C，在氫氛圈下反應 30 分。其後使溫度漸次升高至 235 °C，同時使真空度上升至 60 mm Hg，反應 60 分，進而使溫度漸次上升至 270 °C，同時，使真空度上升至 10 mm Hg，反應 120 分。其次使溫度升至 270 °C，真空度升至 1 mm Hg，反應 60 分後，使真空度上升至 0.5 mm Hg，進而反應 60 分。反應完成後，以氫使反應器內回復至大氣壓，取出為內容物之預聚物，並予粉碎。

該預聚物之數平均分子量 (由 $^1\text{H-NMR}$) 算出為 3330，羥基末端之末端分率為 48 莫耳%。

藉此方法調製多量之預聚物，使其溶解於二氯甲烷，並調製預聚物之有機溶媒溶液，添加第 8 表所示之觸媒後，以下述之方法求得球狀預聚物。

亦即，將所得到之預聚物粉體 100 g，預先裝入內容積 1 升之附有加熱裝置之攪拌容器。

加熱該攪拌容器之同時，在 250 rpm 下攪拌。預先裝入攪拌容器內之預聚物粉體之溫度在成為約 60 °C 時，在 1 升/小時時投入前述預聚物之有機溶媒溶液，同時在 200 cc/小時之比率供給庚烷，進行造粒。造粒中之內部溫度為 60 °C。

五、發明說明(77)

攪拌容器內所造粒之預聚物逐次取出，得到球狀預聚物 5 升（約 2.3 kg）容積密度 0.46 g/cc）。

如此所得之球狀預聚物之球形度，換算成華得爾（Wadell）之球形度為 0.89，球形度極高。又，其平均粒徑為 1.2 mm。

其後測定球狀預聚物之處理（handling）特性，亦即靜止角及排出速度。

其結果，依常法所測定之靜止角為 31°，又，排出速度如圖 2 所示，由料斗（hopper）測定。亦即，圖 2 所示之傾斜型圓筒容器（60 mm ϕ 下全體具有 500 mm 之長度，60° 之傾斜圓筒部 V，繼之並具有在短邊 45° 排出壁之垂直圓筒部及其前端具有 20 mm ϕ 之排出口），投入球狀預聚物 500 cc，測定其排出速度時為 8.2 秒。

將上述所得之球狀預聚物 3 g 裝入直徑 10 mm，長度 200 mm 之不銹鋼鋼管，在 220°C 以 100 ml/分 之速度流通氮氣，實施 2 小時固相聚合，得到聚碳酸酯。

將所得到之聚碳酸酯壓製成形，與實施例 28 同樣，評價耐蒸汽性。結果如第 8 表所示。

五、發明說明(78)

第 8 表

	聚合觸媒		粒度平均 分子量 [M _v]	耐蒸汽性 [ΔM _v]
	種類	使用量 (莫耳/莫耳BPA)		
比較例43	T P T B	1.0×10^{-5}	19000	300
比較例44	H P T B	1.0×10^{-5}	22000	200
比較例45	B P T B	1.0×10^{-5}	17600	300
比較例46	T P P H	1.0×10^{-5}	18000	500
比較例19	—	—	5100	—
比較例20	N a O H	1.0×10^{-5}	18100	2800
比較例21	T M A H	1.0×10^{-5}	6800	—

注)

T P T B : 四苯基鎂硼酸四苯酯

H P T B : 環己基三苯基鎂硼酸四苯酯

B P T B : 聯苯基三苯基鎂硼酸四苯酯

T P P H : 氫氧化四苯基鎂

T M A H : 氫氧化四甲基銨

五、發明說明(79)

產業上可利用性

依本發明之方法，可極有效率之製造外觀及耐熱性或耐水解性等優異之商品質聚碳酸酯。

由本發明方法所得之聚碳酸酯，如上述因品質優異，可適當地使用於電氣・電子領域，汽車領域，光學零件領域，及其他工業領域。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

聚碳酸酯之製造方法

本發明為在藉酯交換反應製造聚碳酸酯時，使用(1)含氮有機鹼性化合物及第四級磷鹽之組合，(2)特定構造之四芳基磷鹽或(3)含分支鏈烷基之特定構造之四級磷鹽，作為聚合觸媒之聚碳酸酯之製造方法，及藉預聚合，在調製聚碳酸酯預聚物後，以四級磷鹽為觸媒，在固相狀態使該預聚物聚合之聚碳酸酯之製造方法。

藉使用該等方法，可極有效地製造外觀及耐熱性或耐水解性等優良之高品質聚碳酸酯。

英文發明摘要(發明之名稱：)

99.12.3

補充

六、申請專利範圍

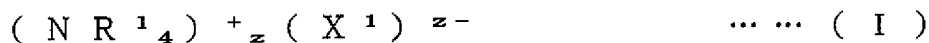
附件 1a:

第 85101546 號專利申請案

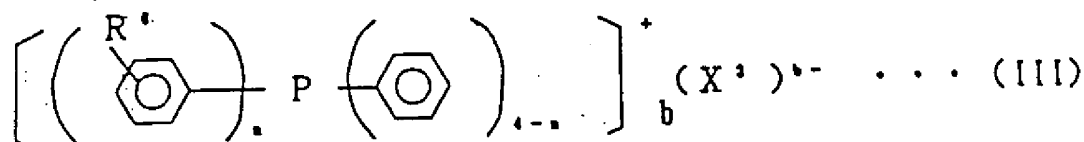
中文申請專利範圍修正本

民國 90 年 1 月修正

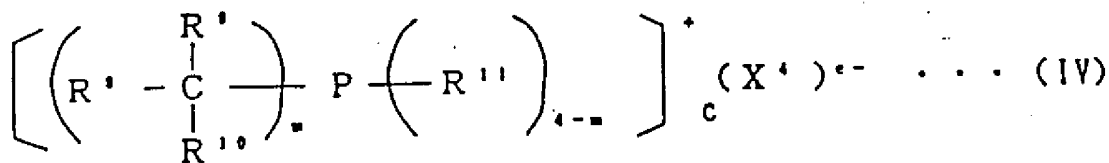
1. 一種聚碳酸酯之製造方法，其特徵係藉由酯交換反應製造聚碳酸酯時，聚合觸媒係使用 (a) 含氮有機鹼性化合物與 (b) 四級磷鹽之組合者，其中含氮有機鹼性化合物為一般式 (I)



[式中， R^1 為碳數 1 ~ 4 之烷基，4 個 R^1 可互為相同或相異； X^1 為羥基或 BR^2_4 (R^2 示氫原子)； z 為 1] 所示之四級銨鹽，其中四級磷鹽為一般式 (III)



[式中， R^6 為苯基、苯氧基或甲氧基， $R^6 - Ph$ (Ph ；苯基) 為複數時，各 $R^6 - Ph$ 可互為相同或相異、 X^3 示羥基、苯氧基， BR^7_4 (R^7 係苯基、四個 R^7 可互為相同或相異)； b 表示 1， n 為 0 或 1 之整數]，
所示之化合物，或一般式 (IV)



[式中， R^8 、 R^9 及 R^{10} 各為氫原子或碳數 1 ~ 6 之烷基

(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

、該等可互為相同或相異，又其中至少 2 個可結合而形成環構造，其中 2 個或 3 個不可同時為氫原子； R^8 及 R^9 $R^{10}C-$ 為複數時，各 R^8 R^9 $R^{10}C-$ 可互為相同或相異； R^{11} 為碳數 1 ~ 4 之烷基， R^{11} 為複數時，各 R^{11} 可為相同或相異； X^4 為苯氧基， BR^{12}_4 (R^{12} 為氫原子或苯基， C 係表示 1， m 示 1 ~ 4 之整數) 所示之化合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之聚碳酸酯之製造方法，其係藉由酯交換反應製造聚碳酸酯時，可使用 (a) 成份為氫氧化四甲基鉍，(b) 成份為選自四苯基磷硼酸四苯酯、四苯基磷酸鹽，或氫氧化四苯基磷，氫氧化四丁基磷，甲基三苯硼酸三苯酯，聯苯基三苯基磷硼酸四苯酯、苯氧基苯基三苯基磷硼酸四苯酯、甲氧基苯基三苯基磷硼酸四苯酯、聯苯基三苯基磷酚鹽、苯氧基苯基三苯基磷酚鹽、甲氧基苯基三苯基磷酚鹽，聯苯基三苯基磷硼酸四苯酯、聯苯基三苯基磷酚鹽、苯氧基苯基三苯基磷硼酸四苯酯、苯氧基苯基三苯基磷酚鹽、甲氧基苯基三苯基磷硼酸四苯酯，甲氧基苯基三苯基磷酚鹽所成群之四級磷酸鹽之組合作為聚合觸媒，對 1 莫爾原料之二羥基化合物使用 $10^{-1} \sim 10^{-6}$ 莫爾 (a) 成份，以及 $10^{-3} \sim 10^{-8}$ 莫爾該 (b) 成分。

3. 如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中酯交換反應之原料為 (A) 雙酚 A 及 (B) 二苯基碳酸酯。

4. 如申請專利範圍第 1 項之聚碳酸酯之製造方法，

六、申請專利範圍

其係藉由酯交換反應製造聚碳酸酯時，聚合觸媒係至少一種選自聯苯基三苯基磷硼酸四苯酯、聯苯基三苯基磷酚鹽、苯氧基苯基三苯基磷硼酸四苯酯、苯氧基苯基三苯基磷酚鹽、甲氧基苯基三苯基磷硼酸四苯酯及甲氧基苯基三苯基磷酚鹽所成群之四級磷鹽，對1莫爾原料之二羥基化合物使用 $10^{-3} \sim 10^{-8}$ 莫爾該四級磷鹽者。

5. 如申請專利範圍第4項之製造方法，其中酯交換反應之原料為(A)雙酚A及(B)之苯基碳酸酯。

6. 如申請專利範圍第1項之聚碳酸酯之製造方法，其係藉由酯交換反應製造聚碳酸酯時，可使用含分支鏈烷基之四級磷酸作為聚合觸媒，對1莫爾原料之二羥基化合物使用 $10^{-1} \sim 10^{-8}$ 莫爾該四級磷鹽者。

7. 一種聚碳酸酯之製造方法，其特徵為藉預聚合調製聚碳酸酯預聚物後，以如申請專利範圍第1項之四級磷鹽作為觸媒使該預聚物在固相狀態下聚合，對於二羥基化合物1莫爾使用0.9~2.5莫爾該碳酸二酯。

8. 如申請專利範圍第7項之製造方法，其中使二羥基化合物及碳酸二酯進行酯交換反應來調製聚碳酸酯預聚物者。

9. 如申請專利範圍第7項之製造方法，其中以含氮有機鹼性化合物為觸媒來調製聚碳酸酯預聚物，對1莫爾原料之二羥基化合物使用 $10^{-2} \sim 10^{-8}$ 莫爾該含氮有機鹼性化合物者。

10. 如申請專利範圍第7項之製造方法，其中使二

六、申請專利範圍

羥基化合物及光氣界面縮聚，來調製聚碳酸酯預聚物者。

1 1 . 如申請專利範圍第 7 項之製造方法，其中在溶脹溶媒氣體雰圍下，或溶脹溶媒氣體和弱溶媒氣體或惰性氣體或者該兩種之混合氣體雰圍下，於溶脹固相狀態以四級磷鹽為觸媒來聚合聚碳酸酯預聚物者。

1 2 . 如申請專利範圍第 7 項之製造方法，其中在預先攪拌之聚碳酸酯預聚物粉體為存在之造粒容器，供給聚碳酸酯預聚物之有機溶媒溶液，將該有機溶媒溶液與前述聚碳酸酯預聚物粉體接觸，並蒸發有機溶媒來造粒之球狀聚碳酸酯預聚物，以四級磷鹽為觸媒在固相狀態下被聚合者。

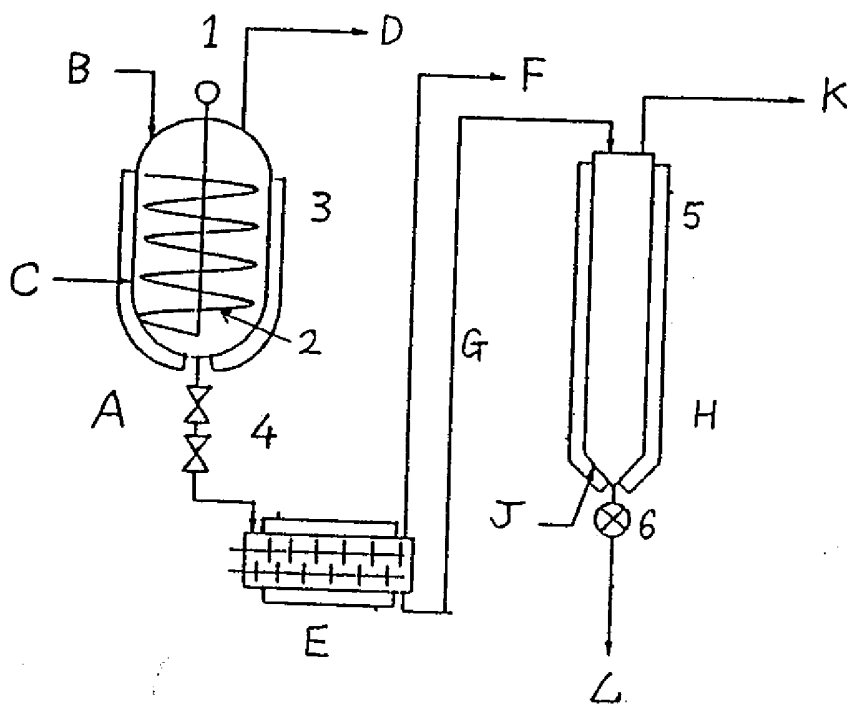
1 3 . 如申請專利範圍第 1 項之聚碳酸酯之製法，其中在所得之聚碳酸酯之耐蒸汽性試驗中，分子量降低率為 1 0 % 以下者。

裝

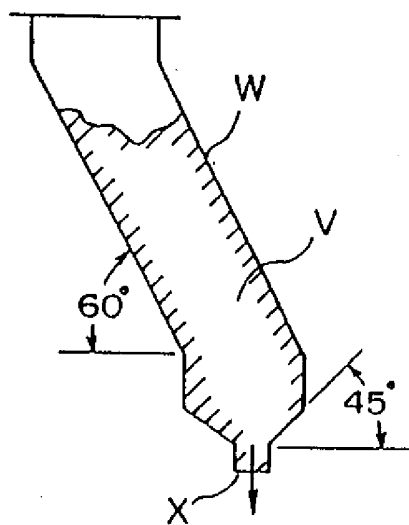
訂

線

第 1 圖



第 2 圖



公告本

附件 2

第 85101540 號專利申請案

中文說明書(含申請專利範圍)修正本

民國 88 年 2 月 修正

申請日期	85 年 2 月 6 日
案 號	85101546
類 別	C02G 69/02

A4
C4

467926

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	聚碳酸酯之製造方法
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(1) 久世茂樹 (2) 田中謙次 (3) 菅浩一
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國千葉縣袖ヶ浦市上泉一二八〇番地 出光興産株式会社内 (2) 日本國千葉縣袖ヶ浦市上泉一二八〇番地 出光興産株式会社内 (3) 日本國千葉縣袖ヶ浦市上泉一二八〇番地 出光興産株式会社内
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 出光興産股份有限公司 出光興産株式会社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都千代田區丸の内三丁目一番一號
	代 表 人 姓 名	(1) 出光裕治

裝

訂

線

99.12.3

補充

六、申請專利範圍

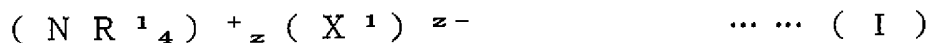
附件 1a:

第 85101546 號專利申請案

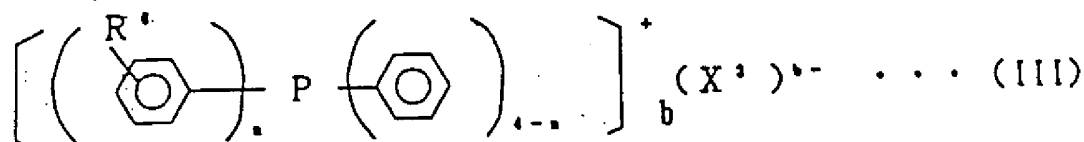
中文申請專利範圍修正本

民國 90 年 1 月修正

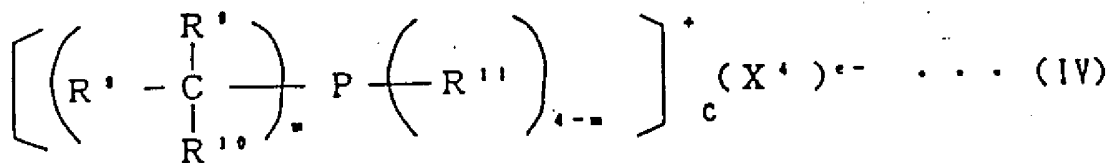
1. 一種聚碳酸酯之製造方法，其特徵係藉由酯交換反應製造聚碳酸酯時，聚合觸媒係使用 (a) 含氮有機鹼性化合物與 (b) 四級磷鹽之組合者，其中含氮有機鹼性化合物為一般式 (I)



[式中， R^1 為碳數 1 ~ 4 之烷基，4 個 R^1 可互為相同或相異； X^1 為羥基或 BR^2_4 (R^2 示氫原子)； z 為 1] 所示之四級銨鹽，其中四級磷鹽為一般式 (III)



[式中， R^6 為苯基、苯氧基或甲氧基， $R^6 - Ph$ (Ph ；苯基) 為複數時，各 $R^6 - Ph$ 可互為相同或相異、 X^3 示羥基、苯氧基， BR^7_4 (R^7 係苯基、四個 R^7 可互為相同或相異)； b 表示 1， n 為 0 或 1 之整數]，
所示之化合物，或一般式 (IV)



[式中， R^8 、 R^9 及 R^{10} 各為氫原子或碳數 1 ~ 6 之烷基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線