



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I862680 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 11 月 21 日

(21)申請案號：109131797

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 09 月 16 日

(51)Int. Cl. : C08G64/24 (2006.01)

C08G64/06 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

(30)優先權：2019/09/18 日本

2019-169653

(71)申請人：日商三菱瓦斯化學股份有限公司(日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (JP)

日本

(72)發明人：石川駿 ISHIKAWA, SHUN (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

US 5409975A

審查人員：王鼎瀚

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：1 共 43 頁

(54)名稱

聚碳酸酯樹脂之製造方法，及成形體

(57)摘要

本發明提供具有優異性狀之聚碳酸酯樹脂之新穎製造方法。

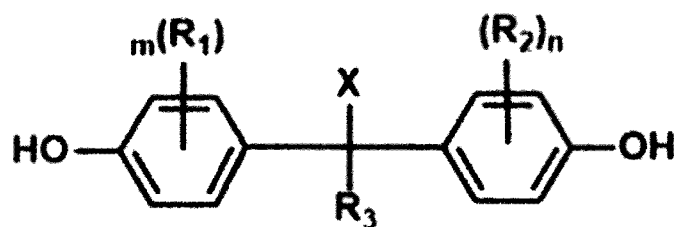
上述課題可藉由下述聚碳酸酯之製造方法而解決，該聚碳酸酯之製造方法係製造包含來自下述式

(1)所表示之芳香族二羥基化合物的結構單位之聚碳酸酯樹脂的方法，其

具有使前述式(1)之芳香族二羥基化合物聚合之聚合步驟，

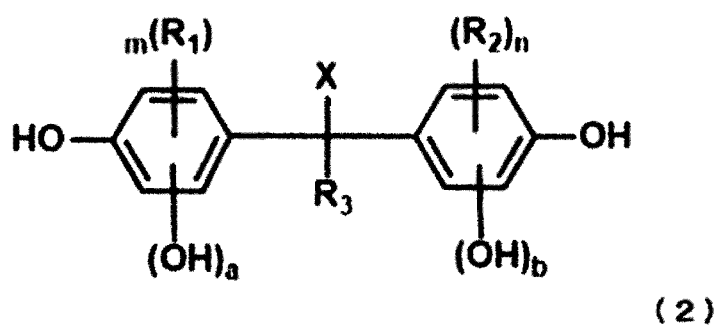
前述聚合步驟中，係使用以前述式(1)之芳香族二羥基化合物與前述式(2)之化合物的合計重量為基準，雜質之下述式(2)所表示之化合物的濃度為 80ppm 以下之原料物質，

【化1】



(1)

【化2】



(式(1)及式(2)中之 $R_1 \sim R_3$ 、 X 、 a 、 b 、 m 及 n 如本說明書之記載)。



I862680

【發明摘要】

【中文發明名稱】

聚碳酸酯樹脂之製造方法，及成形體

【中文】

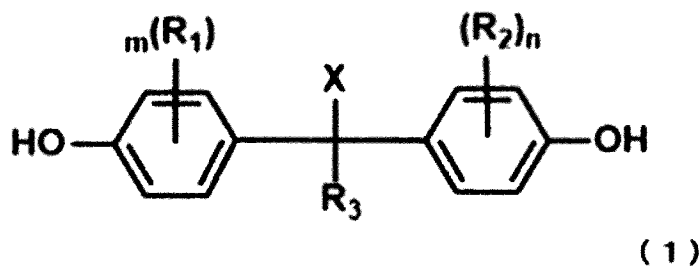
本發明提供具有優異性狀之聚碳酸酯樹脂之新穎製造方法。

上述課題可藉由下述聚碳酸酯之製造方法而解決，該聚碳酸酯之製造方法係製造包含來自下述式(1)所表示之芳香族二羥基化合物的結構單位之聚碳酸酯樹脂的方法，其

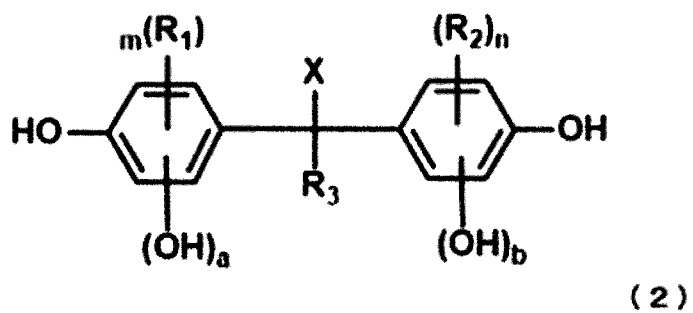
具有使前述式(1)之芳香族二羥基化合物聚合之聚合步驟，

前述聚合步驟中，係使用以前述式(1)之芳香族二羥基化合物與前述式(2)之化合物的合計重量為基準，雜質之下述式(2)所表示之化合物的濃度為80ppm以下之原料物質，

【化1】



【化2】



(式(1)及式(2)中之 $R_1 \sim R_3$ 、 X 、 a 、 b 、 m 及 n 如本說明書之記載)。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

聚碳酸酯樹脂之製造方法，及成形體

【技術領域】

【0001】本發明有關聚碳酸酯樹脂之製造方法等。

【先前技術】

【0002】以往，作為聚碳酸酯樹脂之製造方法，已知有包含使原料單體的雙酚化合物聚合之步驟等(例如，專利文獻1)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻1] 日本特開2003-286213號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0004】藉由以往之聚碳酸酯樹脂之製造方法，有所得聚碳酸酯樹脂之性狀並非必然充分滿足之情況。例如藉由以往製法，有製造出色相、熔融張力等之性狀較差的聚碳酸酯樹脂之情況。

【0005】因此，要求開發可確實生成具有優異性狀之聚碳酸酯樹脂之新穎製造方法。

[用以解決課題之手段]

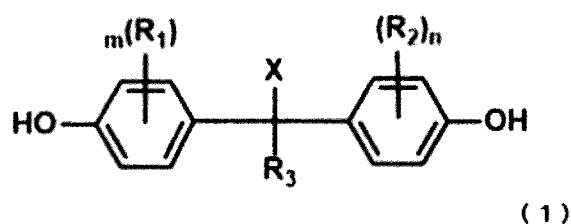
【0006】本發明提供以下之聚碳酸酯樹脂之製造方法等。

(I)一種聚碳酸酯樹脂之製造方法，其係製造包含來自下述式(1)所表示之芳香族二羟基化合物的結構單位之聚碳酸酯樹脂的方法，其特徵為，

具有使前述式(1)之芳香族二羟基化合物聚合之聚合步驟，

前述聚合步驟中，使用以前述式(1)之芳香族二羟基化合物與前述式(2)之化合物的合計重量作為基準，雜質之下述式(2)所表示之化合物的濃度為80ppm以下之原料物質，

【化1】



(式(1)中，

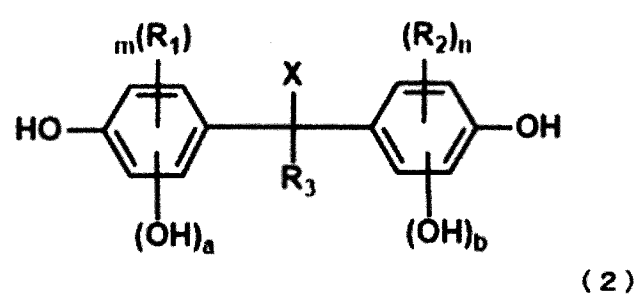
R_1 及 R_2 各自獨立，表示氫原子、鹵素原子、可取代且可分支之碳數1以上20以下之烷基、或可取代之碳數6以上30以下之芳基，

R_3 表示氫原子、可取代且可分支之碳數1以上20以下之烷基、或可取代之碳數6以上30以下之芳基，

X 表示可以鹵素原子取代且可分支之碳數1以上20以下

之烷基、碳數1以上20以下之炔基、碳數1以上20以下之烯基、或碳數6以上30以下之芳基，

m及n各自獨立，表示0~2之整數)
【化2】



(式(2)中，

R₁及R₂各自獨立，表示氫原子、鹵素原子、可取代且可分支之碳數1以上20以下之烷基、或可取代之碳數6以上30以下之芳基，

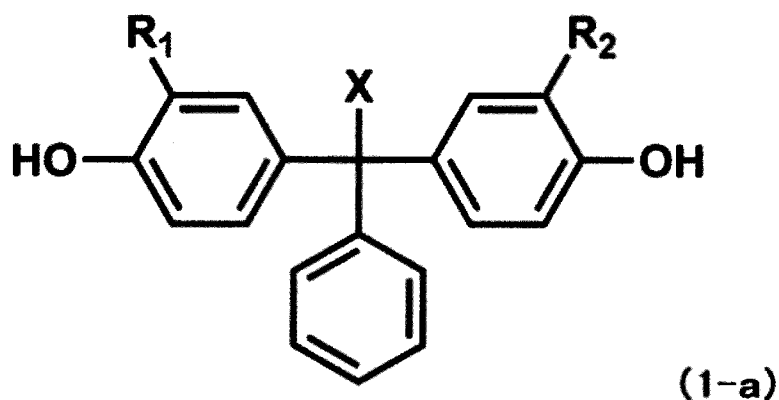
R₃表示氫原子、可取代且可分支之碳數1以上20以下之烷基、或可取代之碳數6以上30以下之芳基，

X表示可以鹵素原子取代且可分支之碳數1以上20以下之烷基、碳數1以上20以下之炔基、碳數1以上20以下之烯基、或碳數6以上30以下之芳基，

a及b各自獨立，表示0~3之整數，但，a及b不皆為0，
m及n各自獨立，表示0~2之整數，
但，(a+m)之值為4以下之整數，(b+n)之值為4以下之整數)。

(II)如上述(I)之製造方法，其中，前述式(1)所表示之芳香族二羥基化合物為下述式(1-a)所表示，

【化3】

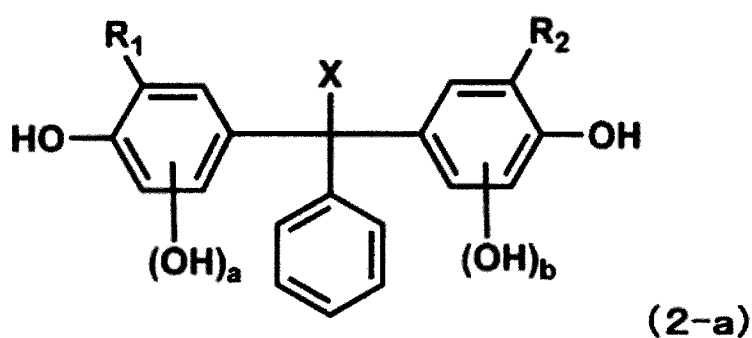


(式(1-a)中，

R_1 、 R_2 、及、 X 分別與式(1)相同)。

(III)如上述(I)之製造方法，其中，前述式(2)所表示之化合物為下述式(2-a)所表示，

【化4】



(式(2-a)中， R_1 、 R_2 、 a 、 b 、及、 X 分別與式(2)相同)。

(IV)如上述(I)之製造方法，其中，前述式(1)及(2)中之 R_1 及 R_2 為氫， X 為甲基，

前述式(2)中之 a 為1， b 為0。

(V)如上述(I)之製造方法，其中，前述式(1)及前述式(2)中之 R_3 為苯基。

(VI)如上述(I)~(V)之任一項之製造方法，其中，前述

聚碳酸酯樹脂之極限黏度為0.2dl/g以上且1.0dl/g以下。

(VII)如上述(I)~(VI)之任一項之製造方法，其中，前述聚碳酸酯樹脂之7質量%二氯甲烷溶液中，5cm溶液之 b^* 值為2.3以下。

(VIII)如上述(I)~(VII)之任一項之製造方法，其中，於前述聚合步驟之前，進一步具有算出前述式(1)的芳香族二羥基化合物的濃度、與前述式(2)的化合物的濃度之濃度算出步驟。

(IX)如前述(I)~(VIII)之任一項之製造方法，其中，進一步具有由前述原料物質中，移除至少一部份前述式(2)的化合物之雜質移除步驟。

(X)如上述(I)~(IX)之任一項之製造方法，其中，前述聚合步驟中，藉由界面縮聚法使前述式(1)之芳香族二羥基化合物聚合。

(XI)一種包含由上述(I)~(X)之任一項之製造方法所獲得的聚碳酸酯樹脂之成形體。

(XII)如上述(XI)之成形體，其中，前述成形體為薄膜。

[發明效果]

【0007】藉由本發明之聚碳酸酯樹脂之製造方法，可製造具有優異性狀之聚碳酸酯樹脂。亦即，藉由具有使特定種類之雜質濃度低的芳香族二羥基化合物聚合之聚合步驟的本發明之製造方法，可確實製造色相等之性狀優異之

聚碳酸酯樹脂。

【圖式簡單說明】

【0008】

[圖1]係顯示各實施例及比較例之原料物質中之特定雜質濃度與生成的聚碳酸酯樹脂之 b^* 值的關係之圖表。

【實施方式】

【0009】以下詳細說明本發明。又，本發明並非限定於以下實施形態，於具有發明效果之範圍內，可任意變更實施。

【0010】

[1.聚碳酸酯樹脂之製造方法]

本發明之聚碳酸酯之製造方法包含使上述之式(1)之芳香族二羥基化合物聚合之聚合步驟，所製造之聚碳酸酯包含來自式(1)之芳香族二羥基化合物之結構單位。

聚合步驟中，使用雜質之含量經抑制之原料物質。亦即，原料物質中，以上述之式(2)表示之化合物的濃度，以芳香族二羥基化合物與式(2)之化合物的合計重量為基準，為80ppm以下。

以下針對本發明之製造方法的原料物質、各步驟、所製造之聚碳酸酯樹脂等加以說明。

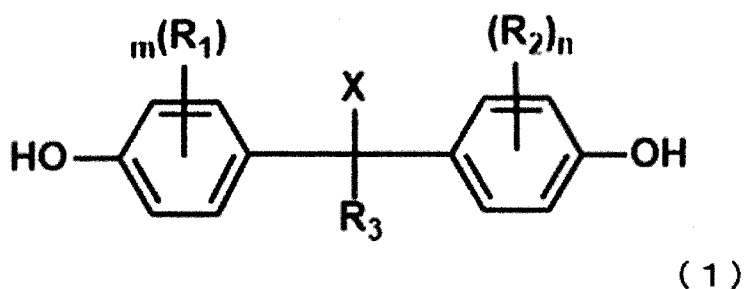
【0011】

1-1.原料物質

(a)原料單體

聚碳酸酯之製造中，使用用以形成聚碳酸酯之聚合物鏈之結構單位的原料物質。原料物質包含下述式(1)之芳香族二羥基化合物作為原料單體，較佳下述式(1)之芳香族二羥基化合物為原料物質之主成分。

【化5】



(式(1)中， R_1 及 R_2 各自獨立，表示氫原子、鹵素原子、可取代且可分支之碳數1以上20以下之烷基、或可取代之碳數6以上30以下之芳基，

R_1 及 R_2 係

較佳為氫原子、可取代且可分支之碳數1以上10以下之烷基、或可取代之碳數6以上16以下之芳基，

更佳為氫原子、可取代且可分支之碳數1以上6以下之烷基、或可取代之碳數6以上12以下之芳基，

特佳為氫原子、可取代且可分支之碳數1以上3以下之烷基、或可取代之碳數6以上8以下之芳基。

作為 R_1 及 R_2 之較佳具體例舉例為氫原子、甲基、異丙基、苯基、羥基苯基，其中較佳為氫原子。

又作為烷基或芳基之 R_1 及 R_2 的取代基舉例為鹵原子、羥基等。又上述碳數係包含取代基之碳數的合計碳數。

【0012】式(1)中， R_3 表示氫原子、可取代且可分支之碳數1以上20以下之烷基、或可取代之碳數6以上30以下之芳基。

R_3 係

較佳為氫原子、可取代且可分支之碳數1以上10以下之烷基、或可取代之碳數6以上16以下之芳基，

更佳為氫原子、可取代且可分支之碳數1以上6以下之烷基、或可取代之碳數6以上12以下之芳基，

特佳為氫原子、可取代且可分支之碳數1以上3以下之烷基、或可取代之碳數6以上8以下之芳基。

作為 R_3 較佳具體例舉例為氫原子、甲基、苯基，其中較佳為苯基。

又作為烷基或芳基之 R_3 的取代基舉例為鹵原子、羥基等。又上述碳數係包含取代基之碳數的合計碳數。

【0013】式(1)中， X 表示可以鹵素原子取代且可分支之碳數1以上20以下之烷基、碳數1以上20以下之炔基、碳數1以上20以下之烯基、或碳數6以上30以下之芳基。

X 係

較佳為可取代且可分支之碳數1以上10以下之烷基、或可取代之碳數6以上16以下之芳基，

更佳為可取代且可分支之碳數1以上6以下之烷基、或可取代之碳數6以上12以下之芳基，

特佳為可取代且可分支之碳數1以上3以下之烷基、或可取代之碳數6以上8以下之芳基。

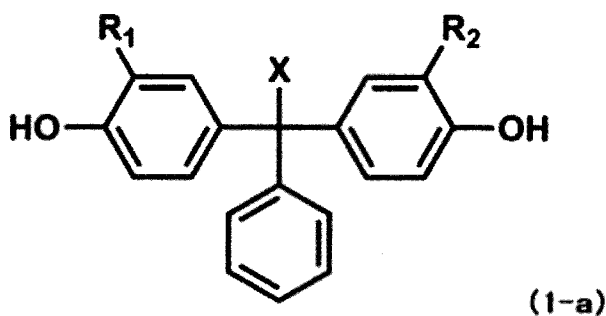
作為X之較佳具體例舉例為甲基、苯基，其中較佳為甲基。

又，作為烷基或芳基之X的取代基舉例為鹵原子、羥基等。又上述碳數係包含取代基之碳數的合計碳數。

【0014】式(1)中，m及n各自獨立，表示0~2之整數。m及n較佳各自獨立為0或1，更佳為1。

【0015】作為式(1)之芳香族二羥基化合物之較佳形態之例，舉例為下述式(1-a)表示者。

【化6】



式(1-a)中， R_1 、 R_2 、及、X分別與上述式(1)相同。

【0016】作為原料物質中作為原料單體而含有之芳香族二羥基化合物之具體例，可舉例為1-苯基-1,1-雙(4-羥基苯基)乙烷[=雙酚AP]、2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷[=雙酚A]、雙(4-羥基苯基)-對-二異丙基苯、4,4'-二羥基聯苯、2,2-雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二乙基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-乙基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二苯基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-苯基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二溴苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-溴苯基)丙烷、2,2-雙(4-

經基苯基)戊烷、2,4'-二經基-二苯基甲烷、雙-(4-經基-3-甲基苯基)甲烷、雙-(4-經基-3-硝基苯基)甲烷、1,1-雙-(4-經基苯基)乙烷、1,1-雙-(4-經基-3-甲基苯基)乙烷、3,3-雙(4-經基苯基)戊烷、1,1-雙(4-經基苯基)環己烷[=雙酚Z]、雙(4-經基苯基)砒、2,4'-二經基二苯基砒、雙(4-經基苯基)硫醚、4,4'-二經基二苯基醚、4,4'-二經基-3,3'-二甲基二苯基醚、4,4'-二經基-2,5-二乙氧基二苯基醚、1,1-雙(4-經基-3-甲基苯基)環己烷、1-苯基-1,1-雙(4-經基-3-甲基苯基)乙烷、雙(4-經基苯基)二苯基甲烷、雙(4-經基-3-甲基苯基)二苯基甲烷、9,9-雙(4-經基苯基)蒾、9,9-雙(4-經基-3-甲基苯基)蒾、2,2-雙(4-經基苯基)六氟丙烷等，較佳為雙(4-經基苯基)烷類，特佳為1-苯基-1,1-雙(4-經基苯基)乙烷[=雙酚AP]。該等芳香族二經基化合物可單獨使用，或可混合2種以上使用。

聚碳酸酯樹脂可為均聚物亦可為共聚物。

【0017】除芳香族二經基化合物以外，作為導入聚碳酸酯樹脂之聚合物鏈中所含之結構單位之原料單體，亦可於原料物質中含有分支化劑例如1,1,1-三(4-經基苯基)乙烷等。但，原料物質中，以原料物質之總重量為基準，較佳含有95質量%以上之芳香族二經基化合物，更佳含有98質量%以上之芳香族二經基化合物，特佳含有99質量%以上之芳香族二經基化合物。又，分支化劑以原料物質之總重量為基準，較佳於原料物質中含有未達5質量%，較佳未達2質量%，更佳未達1質量%。

【 0018 】

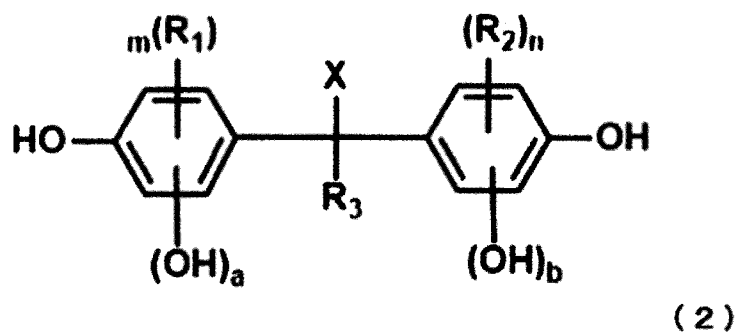
(b)原料物質之雜質

原料物質中，較佳將雜質含量抑制為較低。

本說明書中所謂雜質係為了形成所製造之聚碳酸酯樹脂之結構單位之原料單體以外之成分，並未相當於添加劑等之用於特定目的而刻意添加者，係指原料物質中之微量成分。

關於下述式(2)表示之化合物，由於係成為藉由原料化合物之聚合所得之聚碳酸酯樹脂之著色原因，認為有使色相惡化之傾向，故於原料物質中之含量較低較佳。

【化7】



【 0019 】 式(2)中之 $R_1 \sim R_3$ 及 X 分別與上述式(1)之 $R_1 \sim R_3$ 及 X 相同。

式(2)中之 a 及 b 各獨立表示 $0 \sim 3$ 之整數，但 a 及 b 不皆為 0 。式(2)中之 a 及 b 各獨立較佳為 $1 \sim 3$ ，更佳為 2 或 3 。如此，酚性羥基較多之式(2)之雜質中，酚性羥基之一部分於聚合步驟中成為未反應，此等游離羥基之酮化認為可能為著色或非刻意之分支鏈形成之原因。因此，酚性羥基較多之式(2)之雜質例如三元醇體、具有其以上之數的酚性

經基者，尤其較佳於原料單體中之含量抑制為較低。

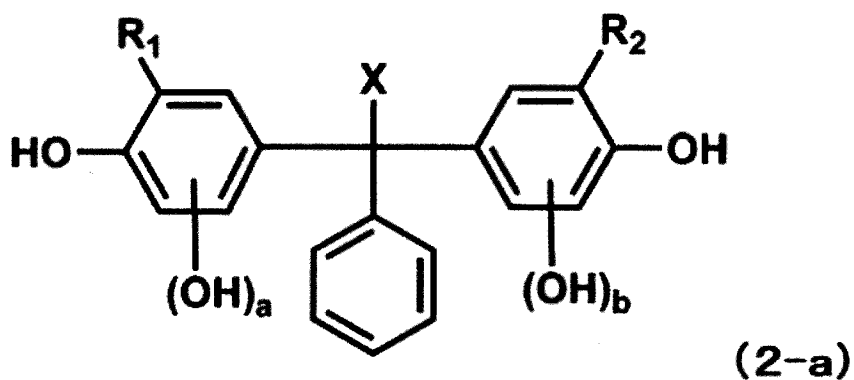
但，式(1)之芳香族二經基化合物中，式(2)中 a 及 b 之任一者為 1 另一者為 0 的化合物有容易作為雜質而混入存在之傾向。因此，重要的是將式(2)中 a 為 1 且 b 為 0 者，或 a 為 0 且 b 為 1 之化合物確實去除。

式(2)之 m 及 n 各獨立表示 0~2 之整數，較佳各獨立為 0 或 1，更佳為 1。

但，式(2)中，(a+m)之值為 4 以下之整數，(b+n)之值為 4 以下之整數。又，式(2)中，(a+m)之值與 (b+n)之值較佳各獨立為 3 以下，更佳為 2 以下。

【0020】如此，作為雜質之式(2)表示之化合物(以下稱為特定雜質)之例，舉例為下述式(2-a)表示者。

【化 8】



式(2-a)中， R_1 、 R_2 、a、b 及 X 分別與式(2)相同。

【0021】聚合步驟中所用之原料物質所含之特定雜質濃度，以式(1)之芳香族二經基化合物與特定雜質亦即式(2)之化合物之合計重量為基準，為 80 質量 ppm 以下。

更佳以式(1)之芳香族二經基化合物與特定雜質之合計重量為基準，特定雜質之濃度較佳為 75 質量 ppm 以下，

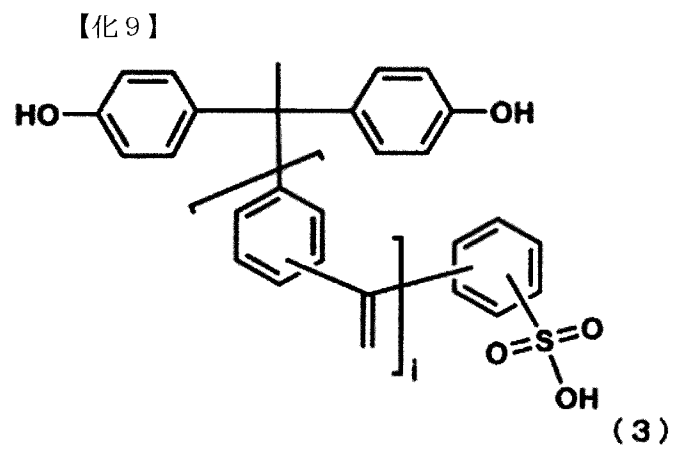
更佳為72質量ppm以下，又更佳為70質量ppm以下。且作為上述特定雜質之濃度之較佳例為60質量ppm以下或50質量ppm以下。

且，原料物質為含有式(1)之芳香族二羥基化合物以外之二羥基化合物等之原料單體之情況下，特定雜質之濃度為，以原料物質之全部重量為基準，較佳為80ppm以下，更佳為75質量ppm以下，又更佳為72質量ppm以下，特佳為70質量ppm以下。且，作為上述特定雜質之濃度之較佳例可為60質量ppm以下或50質量ppm以下。

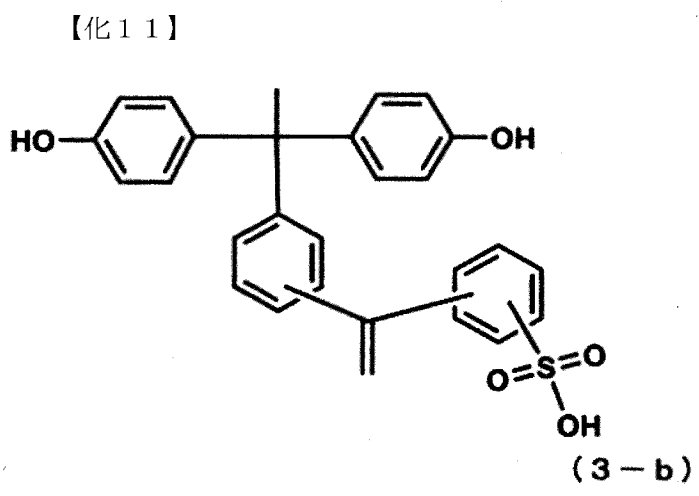
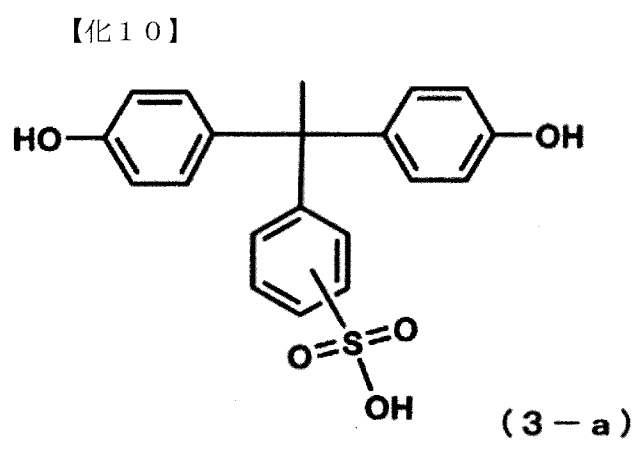
【0022】又，特定雜質如上述可能成為聚碳酸酯樹脂之著色原因，因此較佳將原料物質中之濃度抑制為較低。因此，關於原料物質中之特定雜質濃度，下限值之設定雖不重要，但若使用完全不含特定雜質之原料物質製造聚碳酸酯樹脂，則自該樹脂例如進行膜成形之際，亦有熔融張力降低之可能性。基於該等觀點，原料物質中之特定雜質濃度之下限值例如為0.01質量ppm、0.1質量ppm或1.0質量ppm等。

【0023】原料物質中之特定雜質濃度例如為0.01~70質量ppm，較佳0.1ppm~50質量ppm，又更佳1~40質量ppm。

【0024】原料物質中亦可含有上述特定雜質以外之雜質。作為與特定雜質不同之雜質化合物舉例為以下之式(3)~(6)表示者。



式(3)中， i 為0~5之整數，關於 $i=0$ 之下述式(3-a)之化合物或 $i=1$ 之下述式(3-b)之化合物，確認存在於詳細於後述之比較例之原料物質中。

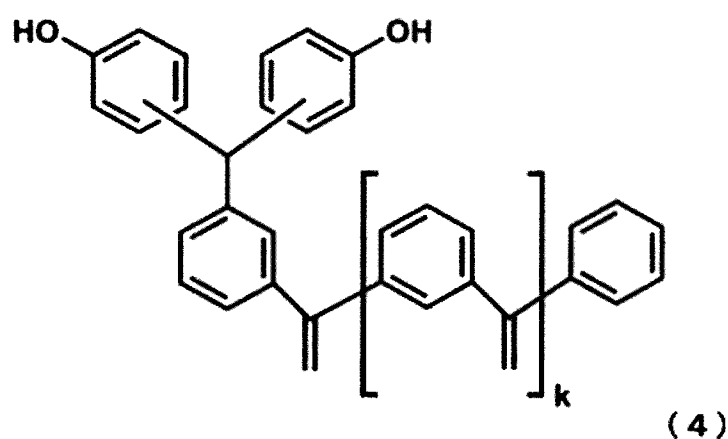


【0025】原料物質中之式(3)之化合物濃度較佳為400質量ppm以下，更佳為300質量ppm以下，又更佳為250質

量 ppm 以下，特佳為 200 質量 ppm 以下，例如 150 質量 ppm 以下，或 120 質量 ppm 以下。

【0026】原料物質中可含之式(4)之化合物如以下。

【化 1 2】

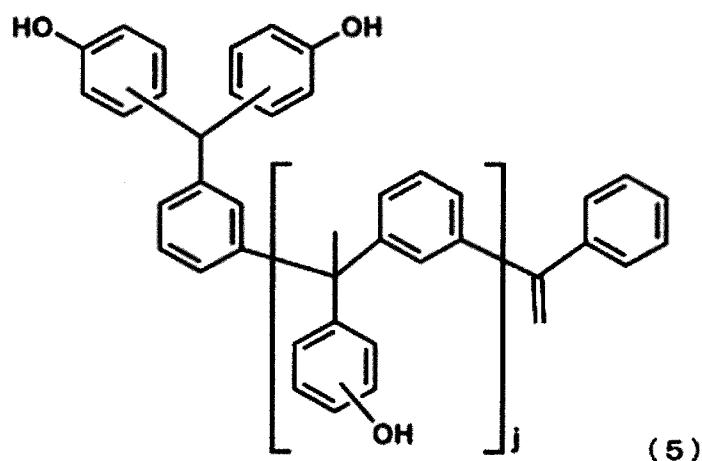


式(4)中， k 為 0~5 之整數，關於 $k=0$ 及 $k=1$ 的化合物，確認存在於詳細於後述之實施例之原料物質中。

【0027】原料物質中之式(4)之化合物濃度較佳為 500 質量 ppm 以下，更佳為 400 質量 ppm 以下，又更佳為 300 質量 ppm 以下，特佳為 250 質量 ppm 以下，例如 200 質量 ppm 以下，或 180 質量 ppm 以下。

【0028】原料物質中可含之式(5)之化合物如以下。

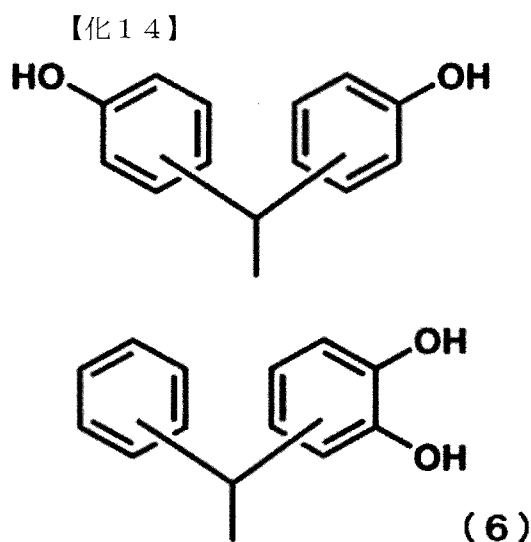
【化 1 3】



式(5)中， j 為1~5之整數，關於 $j=2$ 之化合物，確認存在於詳細於後述之實施例之原料物質中。

【0029】原料物質中之式(5)之化合物濃度較佳為300質量ppm以下，更佳為250質量ppm以下，又更佳為200質量ppm以下，特佳為150質量ppm以下，例如120質量ppm以下，或100質量ppm以下。

【0030】原料物質中可含之式(6)之化合物為以下2種化合物之混合物或僅任一者之化合物。



關於式(6)之化合物，確認存在於詳細於後述之實施例之原料物質中。

【0031】原料物質中之式(6)之化合物濃度較佳為30質量ppm以下，更佳為25質量ppm以下，又更佳為20質量ppm以下，特佳為15質量ppm以下，例如12質量ppm以下，或10質量ppm以下。

【0032】與特定雜質同樣，關於特定雜質以外之雜質，亦較佳將原料物質中之濃度抑制為較低。因此，原料

物質中之總雜質濃度，亦即原料物質中之特定雜質與其他雜質之合計濃度，以原料物質之總重量為基準，較佳為2.0質量%以下，更佳為1.5質量%以下，又更佳為1.0質量%以下，特佳為0.8質量%(或8,000質量ppm)以下，例如0.6質量%(或6,000質量ppm)以下，或0.5質量%(或5,000質量ppm)以下。

因此，原料物質之純度，亦即自原料物質去除雜質之合計量(特定雜質與其他雜質之合計量)之重量，於原料物質之全體重量中所佔之比例較佳高於98.0質量%，更佳高於98.5質量%，又更佳高於99.0質量%，特佳超過99.2質量%，例如超過99.4質量%，超過99.5質量%。

又，總雜質濃度之下限值設定不特別重要，但總雜質濃度之下限值為例如0.01質量ppm、0.1質量ppm或1.0質量ppm等。

又，關於特定雜質以外之雜質，針對酚性羥基較多之化合物例如三元醇體、具有其以上數之酚性羥基者，亦較佳於原料單體中之含量抑制為較低。

【0033】

(c)原料物質以外之成分

藉由界面縮聚法製造聚碳酸酯樹脂之情況，亦使用聚碳酸酯結合劑、末端終止劑、相移動觸媒等作為原料物質以外之成分。

【0034】聚碳酸酯結合劑係使用於使源自原料單體之結構單位結合，而於聚碳酸酯樹脂之聚合物鏈形成羧

基(-C(=O)-)。作為聚碳酸酯結合劑係使用碳醯氯、三碳醯氯、碳酸二酯及一氧化碳或二氧化碳等之羰基化合物。

作為碳酸二酯舉例為碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二-第三丁酯等之碳酸二烷酯化合物、碳酸二苯酯或碳酸二-對-甲苯基酯、碳酸苯酯對-甲苯基酯、碳酸二-對-氯苯基酯等之碳酸之取代二苯基酯等。其中較佳為碳酸二苯酯、碳酸之取代二苯酯，特佳為碳酸二苯酯。該等碳酸二酯化合物可單獨使用或混合2種以上使用。

【0035】聚碳酸酯樹脂之製造中，碳酸酯結合劑只要相對於原料物質(原料單體)使用過量即可，但原料物質與碳酸酯結合劑之使用量的莫耳比之較佳範圍為1：1.1~1：5，更佳為1：1.2~1：3，又更佳為1：1.3~1：2，例如1：1.4。

【0036】末端終止劑係用以使原料單體之聚合反應停止而形成聚碳酸酯之聚合物鏈末端基。作為末端終止劑適宜使用1價酚。

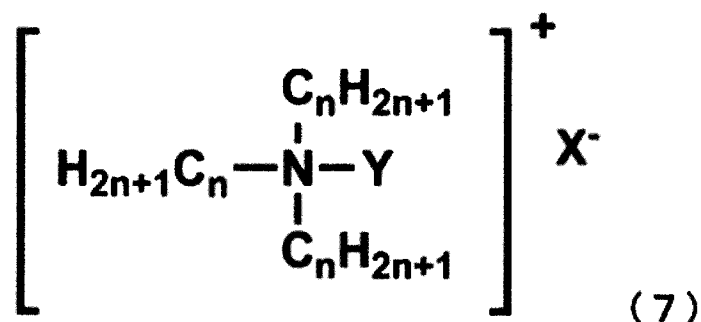
作為末端終止劑舉例為酚、對-甲酚、鄰-甲酚、2,4-二甲酚、對-第三丁基酚、鄰-烯丙基酚、對-烯丙基酚、對-羥基苯乙烯、對-羥基- α -甲基苯乙烯、對-丙基酚、對-異丙基苯基酚、對-苯基酚、鄰-苯基酚、對-三氟甲基酚、對-壬基酚、對-十二烷基酚、丁香油酚、戊基酚、己基酚、庚基酚、辛基酚、壬基酚、癸基酚、十二烷基酚、肉豆蔻基酚、棕櫚基酚、硬脂基酚、山箭基酚等之烷基酚及對羥基苯甲酸之甲酯、乙酯、丙酯、丁酯、戊酯、己酯、庚酯

等之對羥基苯甲酸烷酯。且上述1價酚之任一者亦可併用2種以上使用。

【0037】末端終止劑之使用量，係根據聚碳酸酯樹脂之成為目的之分子量等適當決定，但原料物質與末端終止劑之使用量的莫耳比之較佳範圍為100：1~10：1，更佳為50：1~15：1，又更佳為40：1~20：1，例如25：1。

【0038】又，界面聚縮法之聚合步驟中，較佳使用相轉移觸媒。相轉移觸媒係與原料單體、碳酸酯結合劑一起混合而生成溶液例如水溶液，該溶液使用於聚合反應。作為相轉移觸媒之具體例，舉例為下述通式(7)表示之含氮化合物。

【化15】



通式(7)中，n表示2、3及4之任一者。Y表示乙基、丙基、丁基或苄基。X表示Cl、Br、OH或HSO₄。

【0039】作為此等含氮化合物之具體例，舉例為氯化三乙基苄基銨(TEBAC)、氯化三丁基苄基銨(TBBAC)等，較佳使用為氯化三乙基苄基銨(TEBAC)。

【0040】前述通式(7)表示之含氮化合物的相轉移觸媒之使用量，較佳為少量。具體而言，相轉移觸媒之使用

量，以原料物質(原料單體)與相轉移觸媒之合計重量為基準，較佳未達0.10質量%，更佳未達0.05質量%，特佳未達0.02質量%。藉由使用適量之相轉移觸媒，可防止最終所得之聚碳酸酯樹脂中之寡聚物的生成，可安定地製造目的之聚碳酸酯樹脂。認為聚合反應之反應系內之相轉移觸媒若過度存在，則成為與末端終止劑同樣的角色，促進寡聚物之產生。

【0041】為了確保聚合反應之進行，相轉移觸媒之使用量的下限值，以原料物質(原料單體)與相轉移觸媒之合計重量為基準，較佳0.001質量%以上，更佳0.005質量%以上，特佳0.01質量%以上。

【0042】又，聚碳酸酯樹脂亦可藉由酯交換法製造。酯交換法中，作為原料物質之成分，亦可使用碳酸二酯、以鹼性化合物觸媒與酯交換觸媒為首之觸媒等。

【0043】作為碳酸二酯舉例為碳酸二苯酯、碳酸二甲苯酯、碳酸雙(氯苯基)酯、碳酸間-甲苯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丁酯、碳酸二環己酯等。該等中尤其是碳酸二苯酯基於反應性與純度之觀點而較佳。

碳酸二酯相對於原料物質(原料單體)1莫耳較佳以0.60~1.30莫耳之比率使用，又更佳以0.70~1.20莫耳之比率使用，特佳以1.00~1.20莫耳之比率使用。藉由調整該等莫耳比率，可將聚碳酸酯樹脂之分子量控制於較佳範圍。

【0044】作為鹼性化合物觸媒，舉例為鹼金屬化合

物、鹼土類金屬化合物及含氮化合物。

作為鹼金屬化合物舉例為鹼金屬之有機酸鹽、無機鹽、氧化物、氫氧化物、氫化物或烷氧化物等。基於對於觸媒效果、價格、流通量、樹脂之色相的影響之觀點，較佳為碳酸鈉及碳酸氫鈉。

作為鹼土類金屬化合物舉例為例如鹼土類金屬化合物之有機酸鹽、無機鹽、氧化物、氫氧化物、氫化物或烷氧化物等。

作為含氮化合物舉例為4級銨氫氧化物及該等之鹽、胺類等。

【0045】 作為酯交換觸媒較佳使用鋅、錫、銻、鉛之鹽，該等可單獨使用或組合使用。且亦可與上述之鹼金屬化合物或鹼土類金屬化合物組合使用。

作為酯交換觸媒具體舉例為乙酸鋅、苯甲酸鋅、2-乙基己酸鋅、氯化錫(II)、氯化錫(IV)、乙酸錫(II)、乙酸錫(IV)、二丁基錫二月桂酸鹽、二丁基錫氧化物、二丁基錫二甲氧化物、乙醯基丙酮酸銻、氧基乙酸銻、四丁氧化銻、乙酸鉛(II)、乙酸鉛(IV)、乙酸銻、四丁氧化鈦等。其中，較佳為乙酸鋅、乙酸銻及四丁氧化鈦，更佳為四丁氧化鈦。

【0046】 鹼性化合物及酯交換觸媒之合計使用量，相對於原料物質(原料單體)之合計1莫耳，以 $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-3}$ 莫耳之比率使用，較佳以 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ 莫耳之比率使用。

【0047】

1-2. 聚合步驟

聚合步驟中，使原料物質之主成分的原料單體聚合。原料物質由於含有上述芳香族二羥基化合物，故至少於聚合步驟中芳香族二羥基化合物被聚合。

聚合步驟中，如上述，除了界面縮聚法以外，亦可採用使芳香族二羥基化合物在觸媒存在下與碳酸二酯反應之酯交換法。

【0048】界面縮聚法之聚合反應溫度較佳於 $5\sim 60^{\circ}\text{C}$ 之範圍內，更佳為 $15\sim 50^{\circ}\text{C}$ ，又更佳為 $20\sim 40^{\circ}\text{C}$ ，例如 30°C 。

又，界面縮聚法之聚合反應較佳於常壓下進行。

【0049】作為用於界面縮聚法之聚合反應之觸媒係使用烷胺等，作為烷胺例如可適宜使用三乙胺。

且，作為用於酯交換法之聚合反應之觸媒，係使用鹼金屬化合物、鹼土類金屬化合物等，例如可適當使用碳酸氫鈉、碳酸銨、碳酸鈉。

【0050】又，酯交換法之聚合反應較佳以下述條件進行。亦即，酯交換法之聚合反應於 $120\sim 350^{\circ}\text{C}$ ，較佳 $180\sim 260^{\circ}\text{C}$ 之溫度進行 $0.1\sim 5$ 小時，較佳 $0.5\sim 3$ 小時。其次邊提高反應系之減壓度邊提高反應溫度，進行二醇化合物與碳酸二酯之反應，最終於 1mmHg 以下之減壓下，於 $200\sim 350^{\circ}\text{C}$ 之溫度進行 $0.05\sim 2$ 小時縮聚反應。此等反應可以連續式進行，亦可以批式進行。

酯交換法之聚合反應中使用之反應裝置可為裝備有錨型攪拌翼、MAXBLEND攪拌翼、螺旋肋型攪拌翼等之縱

型，亦可為裝備有槳翼、格子翼、眼鏡型翼等之橫型，亦可為裝備有螺桿之擠出機型。又，探討使該等聚合而成之目的物的聚碳酸酯樹脂之黏度，較佳使用適當組合之反應裝置。

【0051】聚合步驟中，較佳採用界面縮聚法(界面法、界面聚合法)。其原因係若藉由界面縮聚法使包含上述之式(1)表示之芳香族二羥基化合物之原料單體聚合，則所生成之聚碳酸酯樹脂之色相有比藉由其他方法例如熔融法所生成之聚碳酸酯樹脂更為優異之傾向。

【0052】

1-3.濃度算出步驟

聚碳酸酯樹脂之製造方法中，於聚合步驟之前，較佳事先算出原料物質或雜質之濃度。亦即，於聚合步驟之前，較佳實施算出原料物質之芳香族二羥基化合物之濃度，亦即算出原料物質之純度與式(2)之化合物的特定雜質之濃度的濃度算出步驟。

原料物質之純度與特定雜質之濃度係基於依據習知方法測定之原料物質、原料單體及特定雜質之質量而算出，較佳以原料物質之質量為基準之質量%或質量ppm而算出。

【0053】濃度算出步驟中，較佳算出原料單體中之至少式(1)之芳香族二羥基化合物之濃度。又較佳算出原料物質所含之特定雜質以外之雜質濃度。

【0054】

1-4. 雜質去除步驟

聚碳酸酯樹脂之製造方法中，於進行原料單體之聚合反應之前，較佳實施自原料物質去除式(2)之化合物的特定雜質之至少一部分的雜質去除步驟。雜質去除步驟中，較佳基於原料物質之晶析等自原料物質去除特定雜質。雜質去除步驟中，進而較佳洗淨以原料物質之晶析所得之結晶，較佳重複晶析與洗淨之步驟。但，雜質去除步驟亦可包含基於上述濃度算出步驟而算出之結果，於某原料物質中混合特定雜質濃度更低之原料物質而使雜質濃度降低之步驟。

且，雜質去除步驟中，較佳亦去除特定雜質以外之雜質。

【0055】依據上述雜質去除步驟，可提高原料物質之原料單體的純度，而改善所製造之聚碳酸酯樹脂之色相。

又，亦可純化由聚合反應生成之聚碳酸酯樹脂，但亦有若上述雜質組入聚合物鏈中，則即使藉由此等純化步驟亦無法獲得充分之色相改善效果之可能性。相對於此，依據以原料物質為對象之雜質去除步驟，可確實去除可能使色相惡化之雜質。

又，雜質去除步驟中，藉由參考由濃度算出步驟所算出之各成分之純度或濃度之結果，可有效率地去除雜質。

【0056】

[2. 聚碳酸酯樹脂]

以下針對藉由藉由上述方法所得之聚碳酸酯樹脂加以

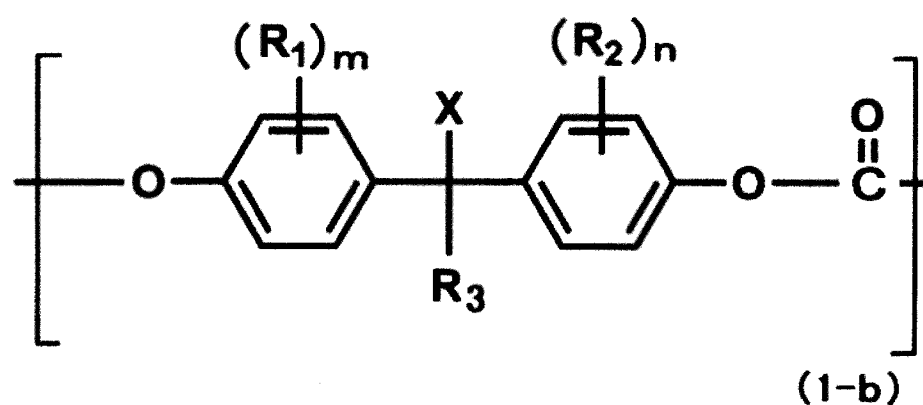
說明。

【0057】

2-1.聚碳酸酯樹脂之結構單位

藉由至少包含式(1)之芳香族二羥基化合物之原料物質之聚合反應而製造之聚碳酸酯樹脂中，包含源自該式(1)之芳香族二羥基化合物之以下述式(1-b)表示之結構單位。

【化16】



(式(1-b)中， $R_1 \sim R_3$ 、 m 、 n 及 X 分別與式(1)相同。)

【0058】又，以共聚物獲得之聚碳酸酯樹脂中，亦可包含源自式(1)表示之複數種芳香族二羥基化合物之結構單位或源自式(1)之芳香族二羥基化合物之結構單位以外之結構單位。

又，聚碳酸酯樹脂可為無規共聚物，亦可為嵌段共聚物。

【0059】

2-2.聚碳酸酯樹脂之性狀

聚碳酸酯樹脂中，依據JIS K-7367-1藉後述方法測定之極限黏度之值較佳為0.2dl/g以上且1.0dl/g以下。聚碳酸

酯樹脂之極限黏度之值更佳為0.3dl/g以上且0.7dl/g以下，又更佳為0.4dl/g以上且0.5dl/g以下，特佳為0.41dl/g以上且0.49dl/g以下。

【0060】聚碳酸酯樹脂中，依據JIS 7136之 b^* 值，亦即聚碳酸酯樹脂之7質量%二氯甲烷溶液中之5cm溶液的 b^* 值較佳為2.3以下。該 b^* 值更佳為2.0以下，又更佳為1.8以下，特佳為1.6以下，例如1.4以下。

依據上述製法，如此，可製造 b^* 值低、色相優異之聚碳酸酯樹脂。

【0061】聚碳酸酯樹脂較佳具有10,000~60,000之範圍內的黏度平均分子量(M_v)，更佳黏度平均分子量(M_v)之值為14,000~40,000，又更佳為16,000~25,000。

【0062】上述聚碳酸酯樹脂之黏度平均分子量(M_v)係基於以下測定條件測定之值。

<黏度平均分子量(M_v)測定條件>

測定機器：Ubbelohde毛細管黏度計

溶劑：二氯甲烷

樹脂溶液濃度：0.5g/分升

測定溫度：25℃

以上述條件測定、以Huggins常數0.45求出極限黏度 $[\eta]$ dl/g，由下述式算出。

【0063】

【數 1】

$$\eta = 1.23 \times 10^{-4} \times Mv^{0.83}$$

【0064】聚碳酸酯樹脂較佳具有100℃~250℃之範圍內之玻璃轉移點。聚碳酸酯樹脂之玻璃轉移點更佳為140℃~200℃，又更佳為160℃~190℃。

【0065】上述聚碳酸酯樹脂之玻璃轉移點係使用示差掃描熱量計藉以下條件測定之值。

<玻璃轉移點之測定條件>

測定機器：島津製作所股份有限公司製示差掃描熱量測定機(DSC-50)

加溫速度：10℃/min

氣體流動環境：氮氣20ml/min

試料前處理：300℃加熱熔解

【0066】

[3.成形體]

本發明之成形體包含藉由上述製造方法所得之聚碳酸酯樹脂。

【0067】作為成形體之具體例，舉例為薄片、膜等，此外舉例為熱成形體等。作為熱成形體具體可舉例為電氣電子機器、OA機器、資訊終端機器、機械零件、家電製品、車輛零件、建築構件、各種容器、休閒娛樂用品、雜貨類、照明機器等之零件、各種家庭用電氣製品等之零

件、電氣器具之外殼、容器、蓋、收納部、箱、照明器具之蓋或箱等。作為電氣電子機器可舉例為例如個人電腦、遊戲機、電視受像機、液晶顯示裝置或電漿顯示裝置等之顯示器裝置、印表機、影印機、掃描機、傳真機、電子記事本或PDA、電子式桌上計算機、電子辭典、相機、攝影機、行動電話、智慧型手機、平板、電池包、記錄媒體之驅動器或讀取裝置、滑鼠、數字鍵、CD播放器、MD播放器、攜帶式影音播放器等。

【0068】又，作為成形體亦可舉例為電飾看板、液晶背光單元、照明顯示器、交通標誌、招牌、螢幕、反射板或儀表零件等之汽車零件、玩具、裝飾品等。

[實施例]

【0069】以下，顯示實施例針對本發明更具體說明。但，本發明並非解釋為限定於以下實施例。

【0070】首先，針對聚碳酸酯樹脂之製造所用之原料物質(原料單體)所含之雜質之測定方法加以說明。

<原料單體中雜質之測定方法>

(1)校正線之製作

使用本州化學公司製雙酚AP作為原料單體之純物，將雙酚AP量取200mg於10mL量瓶中，調製以甲醇定容之溶液(20mg/mL甲醇溶液)。將該溶液作為原液，以甲醇稀釋，調整校正線用試料(0.50、1.0、2.5、5.0 μ g/mL)。該等

溶液藉由後述測定進行分析，製作校正線。

【0071】

(2)測定溶液之調整

將原料單體量取200mg於10mL量瓶中，調製以甲醇定容之溶液(20mg/mL甲醇溶液)，該等溶液藉由後述測定進行分析。

(3)測定

藉由LC-Tof-MS(ESI-)測定。裝置及測定條件記於以下。

裝置：Waters H-class

管柱：Waters ACQUITY UPLC BEH C18(內徑2.1mm，長100mm，粒徑1.7 μ m)

溶離液：H₂O/MeCN=50/50(0→5min)、50/50→5/95(5→10min)、5/95(10→15min)

流量：0.3mL/min

PDA：210~500nm

管柱溫度：40℃

源溫度：120℃

去溶劑化溫度：450℃

毛細管電壓：3kV

取樣錐電壓：40V

源補償：80

錐氣體流速：50L/h

去溶劑化氣體流速：500L/h

注入量：0.5 μ L(TIC)、1 μ L(PDA層析圖)

離子化法：ESI-

測定模式：解析

質量掃描範圍：m/z 50~1000

掃描時間：0.5s

鎖定質量：m/z554.2615(亮胺酸腦啡肽(Leucine Enkephalin))

後述實施例及比較例中之各雜質濃度係由上述方法所得之校正線以雙酚AP換算之濃度算出。

【0072】其次，針對顯示聚碳酸酯樹脂之性狀的參數測定方法加以說明。

<極限黏度>

依據JIS K-7367-1測定極限黏度之值。亦即，將聚碳酸酯樹脂以濃度5.0g/L溶解於二氯甲烷，於25℃、Huggins常數為0.45，使用Ubbelohde黏度管，求出極限黏度之值。

【0073】

<b*值測定>

依據JIS K7136測定。亦即將聚碳酸酯樹脂以濃度70g/L溶解於二氯甲烷，所得聚碳酸酯樹脂溶液放入5cm寬之容器中，使用日本電色製色差計SD6000，自其透過率求出b*值。

【0074】其次，針對使用作為聚碳酸酯樹脂之原料單體的雙酚AP試料之製造方法加以說明。

作為雙酚AP試料，使用由酚及苯乙酮合成者及市售之雙酚AP。

雙酚AP之合成係藉由日本專利第4168646(日本特開2003-286213)中記載之方法進行。亦即，於具備溫度計及攪拌機之高壓釜中，饋入苯乙酮與酚及作為觸媒之丁基硫醇，慢慢攪拌並加熱，保持於50~60℃。隨後提高攪拌速度，投入氯化氫氣體，以內壓0.05MPa~0.10MPa反應6小時。自反應液脫溶劑，作成雙酚AP試料。

【0075】

[實施例1]

(步驟1)

於9w/w%之氫氧化鈉水溶液600ml中，添加含有36ppm之具有式(2-a)之分子構造之特定雜質之雙酚AP(BPAP)100g與亞硫酸氫鹽0.5g並溶解。於該溶液中添加二氯甲烷360ml，邊攪拌邊將溶液溫度設定於20℃，進而以30分鐘吹入碳醯氯47.9g。

(步驟2)

吹入碳醯氯結束後，添加已溶解於二氯甲烷50ml之對-第三丁基酚(PTBP)2g，激烈攪拌7分鐘使乳化後，添加作為聚合觸媒之0.5ml之三乙胺，聚合約30分鐘。

(後步驟)

將聚合液分離為水層與有機層，有機層以磷酸中和，純粹重複水洗直至洗液之 pH 成為 pH=7.0。自該經純化之聚碳酸酯樹脂蒸發餾除有機溶劑，獲得聚碳酸酯樹脂粉末。使聚碳酸酯樹脂粉末於 120℃ 乾燥 24 小時，使溶劑完全餾除。

(分析結果)

所得聚碳酸酯樹脂之極限黏度為 0.431dl/g，b* 值為 0.84。且黏度平均分子量 (M_v) 為 20,600，玻璃轉移點為 182℃。

【0076】

[實施例 2]

除了 PTBP 量為 2.21g 以外，與實施例 1 同樣合成聚碳酸酯樹脂。

(分析結果)

所得聚碳酸酯樹脂之極限黏度為 0.405dl/g，b* 值為 0.91。且黏度平均分子量 (M_v) 為 19,200，玻璃轉移點為 181℃。

【0077】

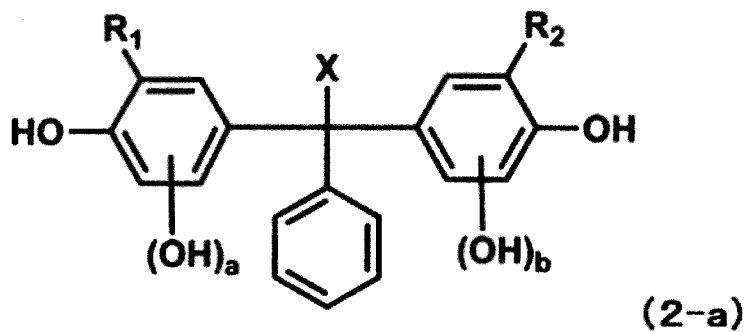
[實施例 3、比較例]

使用以表 1 所示之值含有具有式 (2-a) 之分子構造之特定雜質之雙酚 AP，與實施例 1 同樣進行聚碳酸酯樹脂之合

成及分析。結果示於表 1。

又，實施例 1~3 及比較例所用之雙酚 AP 中之特定雜質確認具有下述式 (2-a) 中，a 及 b 之一者為 1，另一者為 0，且 R_1 及 R_2 為氫，X 為甲基之分子構造。

【化 1 7】



又，實施例 3 所得之聚碳酸酯樹脂之黏度平均分子量 (M_v) 為 20,000，玻璃轉移點為 184°C 。且比較例所得之聚碳酸酯樹脂之黏度平均分子量 (M_v) 為 19,200，玻璃轉移點為 178°C 。

【表 1】

原料單體 純度 (質量%)	原料單體所含之雜質							PC樹脂之性狀	
	式(2-a)之 化合物濃度 (質量 ppm)	式(3)之 化合物濃度 (合計) (質量 ppm)	式(3-a)之 化合物濃度 (質量 ppm)	式(3-b)之 化合物濃度 (質量 ppm)	式(4)之 化合物濃度 (質量 ppm)	式(5)之 化合物濃度 (質量 ppm)	式(6)之 化合物濃度 (質量 ppm)	極限黏度 (dl/g)	b* 值
實施例 1	38	---	---	---	---	---	---	0.431	0.84
實施例 2	38	---	---	---	---	---	---	0.405	0.91
實施例 3	67	---	---	---	150	91	8.3	0.420	1.25
比較例	82	113	76	37	---	---	---	0.405	2.32

【0078】如由下述實施例及比較例之結果所示，藉由

本發明之製造方法，可提供色相等之性狀優異之聚碳酸酯樹脂。

【發明申請專利範圍】

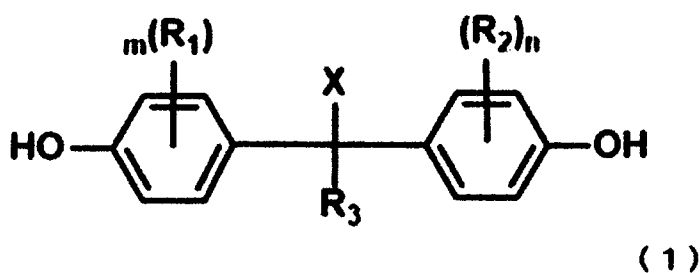
【請求項 1】一種聚碳酸酯樹脂之製造方法，其係製造包含來自下述式(1)所表示之芳香族二羥基化合物的結構單位之聚碳酸酯樹脂的方法，其特徵為，

具有使前述式(1)之芳香族二羥基化合物聚合之聚合步驟，

前述聚合步驟中，雜質之下述式(2)所表示之化合物的濃度為，相對前述式(1)之芳香族二羥基化合物與前述式(2)之化合物的合計重量作為標準，

使用 80ppm 以下，超過 0ppm 之原料物質，

前述聚碳酸酯樹脂之 7 質量 % 二氯甲烷溶液中，5cm 溶液之 b^* 值為 2.3 以下，



(式(1)中，

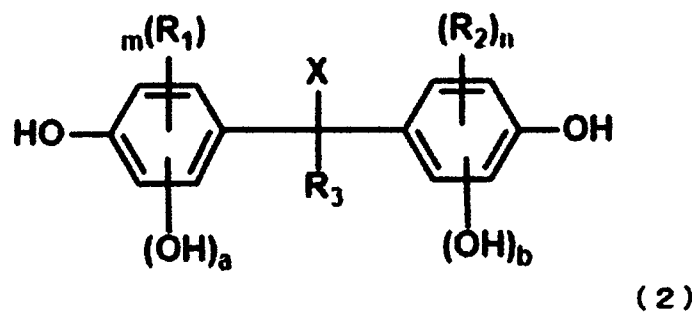
R_1 及 R_2 各自獨立，表示氫原子、鹵素原子、可取代且可分支之碳數 1 以上 20 以下之烷基、或可取代之碳數 6 以上 30 以下之芳基，

R_3 表示氫原子、可取代且可分支之碳數 1 以上 20 以下之烷基、或可取代之碳數 6 以上 30 以下之芳基，

X 表示可以鹵素原子取代且可分支之碳數 1 以上 20 以下

之烷基、碳數 1 以上 20 以下之炔基、碳數 1 以上 20 以下之烯基、或碳數 6 以上 30 以下之芳基，

m 及 n 各自獨立，表示 0~2 之整數)



(式 (2) 中，

R_1 及 R_2 各自獨立，表示氫原子、鹵素原子、可取代且可分支之碳數 1 以上 20 以下之烷基、或可取代之碳數 6 以上 30 以下之芳基，

R_3 表示氫原子、可取代且可分支之碳數 1 以上 20 以下之烷基、或可取代之碳數 6 以上 30 以下之芳基，

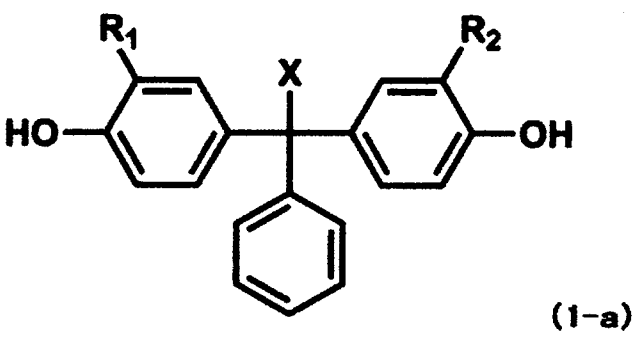
X 表示可以鹵素原子取代且可分支之碳數 1 以上 20 以下之烷基、碳數 1 以上 20 以下之炔基、碳數 1 以上 20 以下之烯基、或碳數 6 以上 30 以下之芳基，

a 及 b 各自獨立，表示 0~3 之整數，但，a 及 b 皆不為 0，

m 及 n 各自獨立，表示 0~2 之整數，

但， $(a+m)$ 之值為 4 以下之整數， $(b+n)$ 之值為 4 以下之整數)。

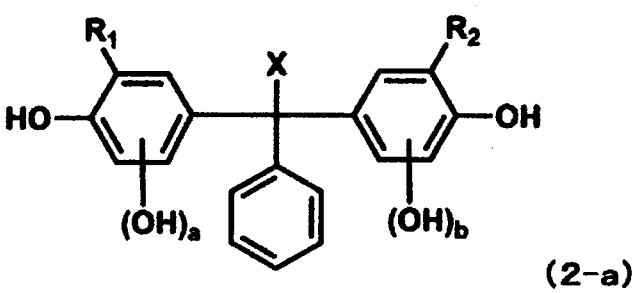
【請求項 2】如請求項 1 之製造方法，其中，前述式 (1) 所表示之芳香族二羟基化合物為下述式 (1-a) 所表示，



(式 (1-a) 中，

R_1 、 R_2 、及、 X ，與式 (1) 各自相同)。

【請求項 3】如請求項 1 之製造方法，其中，前述式 (2) 所表示之化合物為下述式 (2-a) 所表示，



(式 (2-a) 中， R_1 、 R_2 、 a 、 b 、及、 X ，與式 (2) 各自相同)。

【請求項 4】如請求項 1 之製造方法，其中，前述式 (1) 及 (2) 中之 R_1 及 R_2 為氫， X 為甲基，

前述式 (2) 中之 a 為 1， b 為 0。

【請求項 5】如請求項 1 之製造方法，其中，前述式 (1) 及前述式 (2) 中之 R_3 為苯基。

【請求項 6】如請求項 1~5 之任一項之製造方法，其中，前述聚碳酸酯樹脂之極限黏度為 0.2dl/g 以上且 1.0dl/g 以下。

【請求項 7】如請求項 1~5 之任一項之製造方法，其

中，前述聚碳酸酯樹脂之 7 質量 % 二氯甲烷溶液中，5 cm 溶液之 b^* 值為 2.0 以下。

【請求項 8】如請求項 1~5 之任一項之製造方法，其中，於前述聚合步驟之前，進一步具有算出前述式(1)的芳香族二羥基化合物的濃度、與前述式(2)的化合物的濃度之濃度算出步驟。

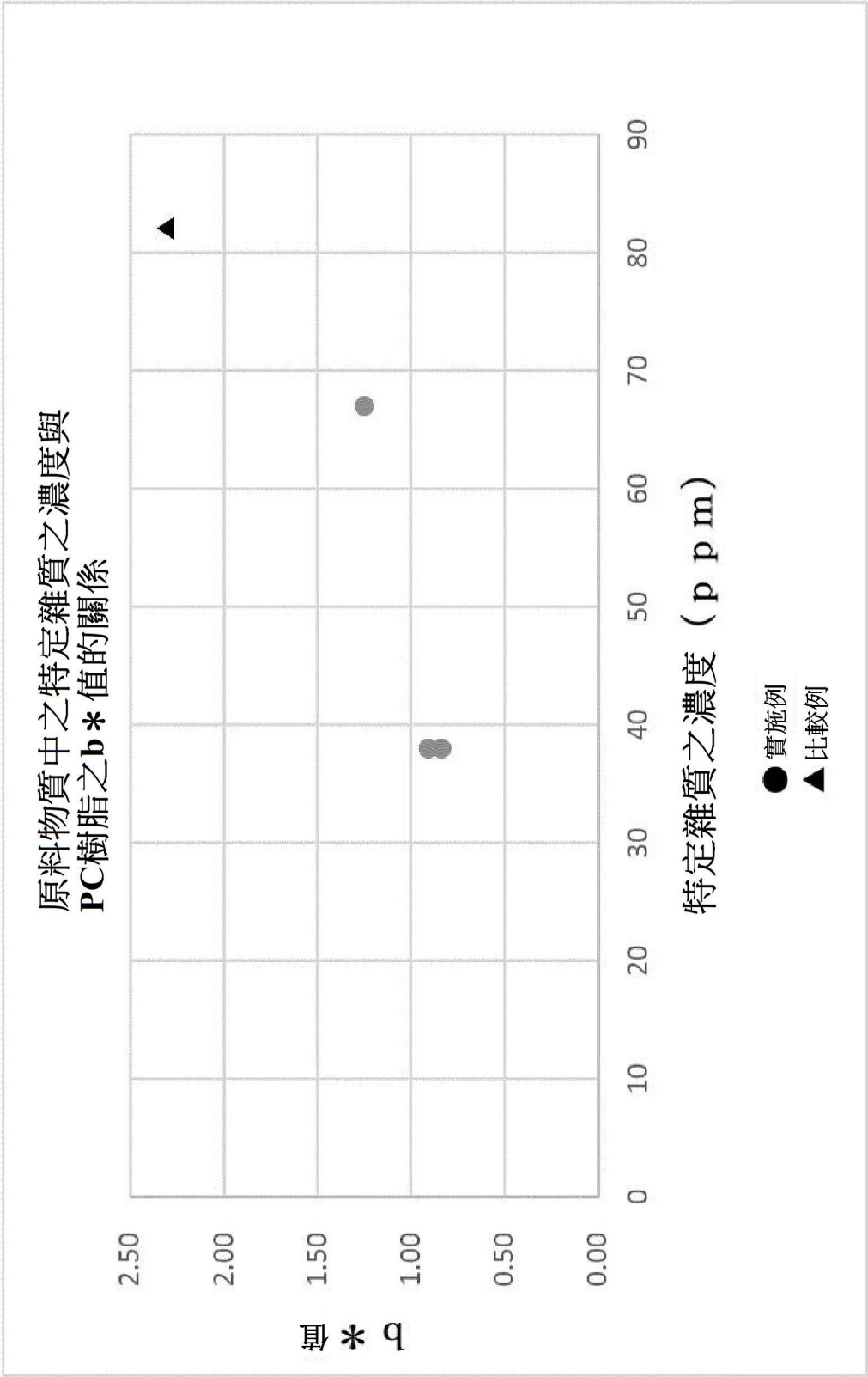
【請求項 9】如請求項 1~5 之任一項之製造方法，其中，進一步具有由前述原料物質中，移除至少一部份前述式(2)的化合物之雜質移除步驟。

【請求項 10】如請求項 1~5 之任一項之製造方法，其中，前述聚合步驟中，藉由界面縮聚法使前述式(1)之芳香族二羥基化合物聚合。

【請求項 11】一種包含由請求項 1~10 之任一項之製造方法所獲得的聚碳酸酯樹脂之成形體。

【請求項 12】如請求項 11 之成形體，其中，前述成形體為薄膜。

【發明圖式】



【圖 1】