

發明專利說明書

200304454

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92105799 ※IPC分類：C08G64/20※申請日期：92年03月17日

壹、發明名稱：

(中文)製備聚碳酸酯之方法及系統，共聚合試劑及聚碳酸酯(英文)Method and system for preparing a polycarbonate, copolymerization reagent and polycarbonate

貳、發明人(共4人)

發明人 1

姓 名：(中文)漢茲彼得·布雷克
(英文)Brack, Hans-Peter住居所地址：(中文)瑞士赫利柏格舒豪斯街六十四號
(英文)Schulhausstr. 64, CH-8704 Herrliberg, Switzerland

參、申請人(共1人)

申請人 1

姓名或名稱：(中文)通用電機股份有限公司
(英文)General Electric Company住居所地址：(中文)美國紐約州·斯克奈塔第河濱路一號
(或營業所) (英文)1 River Road, Schenectady, N.Y. 12345, USA國 籍：(中文)美國 (英文)U.S.A.代 表 人：(中文)1. 凱瑟琳·溫特
(英文)1. Winter, Catherine J.

發明人 2

姓 名：(中文) 丹尼斯·卡立克
(英文) Karlik, Dennis
住居所地址：(中文) 荷蘭卑爾根奧松姆卡茲班三十六號
(英文) Kaatsbaan 36, 4611 JX Bergen op Zoom,
the Netherlands

發明人 3

姓 名：(中文) 西多斯·賀克斯
(英文) Hoeks, Theodorus Lambertus
住居所地址：(中文) 荷蘭柏根歐蘇·賀斯特斯路三〇三號
(英文) Halstersweg 303, 4613 AS Bergen op
zoom, the Netherlands

發明人 4

姓 名：(中文) 約翰·惠特尼
(英文) Whitney, John Morgan
住居所地址：(中文) 美國紐約州尼斯卡由納翰普斯泰德路一二
六九號
(英文) 1269 Hempstead Road, Niskayuna, NY
12309, U. S. A.

捌、聲明事項

■主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1.美國 ; 2002/03/28 ; 10/107,149

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種聚碳酸酯。更明確地，其係關於一種經由將共聚合試劑加入共聚碳酸酯中而製備聚碳酸酯共聚物之方法及系統。同時，本發明係關於一種由此方法及系統製作的共聚碳酸酯。

【先前技術】

聚碳酸酯組成物展現有價值的機械性質如抗衝擊性、耐熱性及透明度。此組成物廣泛的使用於各種工程應用。在某些製程與應用如光學貯存介質中，所使用的聚碳酸酯組成物宜為透明的且展現低親水性、良好的可加工性、良好的耐熱性及低雙折射。在用作高密度光學數據貯存介質的組成物之中，親水性係特別地討厭的。濕氣可能引起紀錄層翹曲，造成不良的數據逼真性。

在典型的聚碳酸酯生產方法中，在熔融狀態酯交換之中將芳香族二羥基化合物如雙酚與二芳基碳酸酯如碳酸二苯酯反應。此方法稱為熔融聚縮合。聚碳酸酯共聚物之製作，可在熔融聚縮合之中，經由聚合碳酸二苯酯與雙酚A，合併以其它視需要的經取代的雙酚、二酯或二元酸作為等單體。

在一生產經取代的雙酚A（BPA）為主的共聚碳酸酯之方法中，在熔融酯交換方法之中，將2,2-（二-3-異丙基-4-羥基苯基）丙烷與下列各者作反應：雙酚A與碳酸

(2)

二苯酯（DPC）及四甲基-氫氧化銨（TMAH）及 NaOH 催化劑。此方法可能須要非常長的反應時間，以得到帶有甚至低分子量的共聚物。

一項有代表性的熔融酯交換工廠中，使用上方系統以蒸餾出且循環再利用有價值的酚副產物。當酚循環再利用液流中包含其它用以形成共聚物的單體時，BPA 與 DPC 單體副產物的回收將變得更困難。必須從此循環再利用液流中分離此額外的單體。若各單體的沸點及蒸汽壓力相似於其它的循環再利用液流成分，此將需要複雜的分離方法。

有代表性的熔融酯交換工廠使用連續方法，其包含數個連續的反應器與聚合器。在第一單體混合槽中，於改變進料組成物之後，可能需要數小時以得到穩定的操作。於此期間，將製作出大量的具有不良定義性質的多變組成物轉移材料。

在連續的熔融反應系統之中，有須要製作聚碳酸酯共聚物的改良方法。此外，持續須要改良的加工試劑及改良的產物，以針對特別的用途而作產物聚碳酸酯的客制化改良。

【發明內容】

〔發明簡要敘述〕

本發明提供改良的共聚合方法，共聚合試劑及產物。依據本發明，製備共聚碳酸酯之方法包含製備（A）內含

(3)

自由羟基的聚碳酸酯，且將此內含羟基的聚碳酸酯與下列兩者（（B）與（C））之混合物反應：（B）對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯及（C）視需要經取代的芳香族二羟基化合物、二醇或二元酸。

在另一具體實施例之中，本發明為一種共聚合試劑，其包含下列兩者之混合物：（B）對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯及（C）視需要經取代的芳香族二羟基化合物、二醇或二元酸。

在另一具體實施例之中，本發明包含一種製備共聚碳酸酯之方法，其包含將（i）芳香族二羟基化合物與（ii）碳酸二酯反應，以製備（A）內含自由羟基的聚碳酸酯，且將（A）內含自由羟基的聚碳酸酯與下列兩者（（B）與（C））之混合物反應：（B）對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯與（C）視需要經取代的芳香族二羟基化合物、二醇或二元酸，其中{（C）視需要經取代的芳香族二羟基化合物、二醇或二元酸}對{用於反應形成〔（A）內含自由羟基的聚碳酸酯〕之（i）芳香族二羟基化合物}的化學計量莫耳比在約 0.01 至約 0.75。

再於一項具體實施例中，本發明為一種共聚物，其包含內含（i）芳香族二羟基部分與（ii）碳酸二酯部分的〔聚碳酸酯〕x 部分；（B）〔對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯〕y 部分及（C）〔視需要經取代的芳香族二羟基化合物、二醇或二元酸〕z 部分，其中 x 為 30 至 80 莫耳百分比，y 為 10 至 35 莫耳百分比且 z 為 10 至 35 莫

(4)

耳百分比，各百分比係基於在共聚物中之莫耳百分比。

再於一項具體實施例中，本發明為一種製備共聚碳酸酯之方法，其包含：製備（A）內含自由羟基的聚碳酸酯，且相繼地在至少第一共聚合及第二共聚合中，將（A）內含自由羟基的聚碳酸酯與下列二者（（B）與（C））之混合物反應：（B）對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯，（C）視需要經取代的芳香族二羟基化合物、二醇或二元酸。

一種共聚物，包含內含（i）芳香族二羟基部分與（ii）碳酸二酯部分的（A）〔共聚碳酸酯部分〕 $\times$ ；（B）對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯部分；及（C）視需要經取代的芳香族二羟基化合物、二醇或二元酸部分，其中{（C）視需要經取代的芳香族二羟基化合物、二醇或二元酸部分}對{（i）芳香族二羟基部分}兩者的莫耳百分比比例在約 0.01 至約 0.75。

一種製備共聚碳酸酯之系統，其包含用以將（i）芳香族二羟基化合物與（ii）碳酸二酯反應以製作共聚碳酸酯的第一反應器，及用以將經化學計量控制的下列各者之混合物作反應的後續聚合器：（B）對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯及（C）視需要經取代的芳香族二羟基化合物、二醇或二元酸與此寡聚物，而製作共聚碳酸酯。

最後，建構一種光學貯存介質，經由製備（A）內含自由羟基的聚碳酸酯；將（A）內含自由羟基的聚碳酸酯與經化學計量控制的下列兩者（（B）與（C））之混合

(5)

物反應：（B）對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯，（C）視需要經取代的芳香族二羥基化合物、二醇或二元酸，以製作共聚物；將共聚物加入光學結構中作為貯存介質。

〔發明之詳細說明〕

用以生產聚碳酸酯的有代表性步驟包含界面方法及熔融製程。Kaneko 等人在 U.S. Pat. 6,300,459 中揭示生產末端嵌段的芳香族聚碳酸酯方法，經由熔融聚縮合芳香族二羥基化合物與碳酸二苯酯。在 Kaneko 等人的方法中，將特定的碳酸酯或羧酯加入反應中，以形成末端嵌段聚碳酸酯產物。

由圖示及下列實施例的詳細討論，本發明的特色將變得明顯的，各實施例並非限制描述較佳的本發明的具體實施例。

圖 1 闡明製作聚碳酸酯的整體界面方法且配料成帶有各項有價值性質之組成物。如展示於圖 1 中，方法 10 可包含由甲烷 14 與氧 16 之反應而產生一氧化碳 12，且結合氯 18 與一氧化碳以製作光氣 20。在界面設備中將光氣與二氫酚如雙酚 A（BPA）24 反應 22，其中將聚碳酸酯產物純化 26 且分離 28 成為粉末 30。經由調整二氫酚對光氣的化學計量，可變化自由羥基末端基團之水準。典型地加入單官能酚或其衍生物作為鏈終止劑。然後將粉末 30 配料 32 以製作帶有價值性質的聚碳酸酯組成物 34。

(6)

如展示於圖 2，在熔融方法 40 之中，係經由 (a) 芳香族二羥基化合物與 (b) 碳酸二酯之熔融聚縮合而製作聚碳酸酯。在圖 2 中，在酯交換反應之中，將碳酸二苯酯 (DPC) 42 與 BPA44 反應以製作聚碳酸酯 46。此反應可在鹼性催化劑 48 存在下且在批式模式中或在連續模式中執行。反應裝置可包含任何適合類型的槽、管或管柱。

圖 3 與圖 4 闡明熔融製程。

圖 3 闡明光氣為主的熔融反應 60。在圖 3 中，將甲烷 62 與氧 64 反應以形成一氧化碳 66，將其與氯氣 68 反應以製作光氣 (COCl_2) 70。將光氣 70 與酚 72 反應以製作 DPC74 及 HCl 。經由加入 NaOH 76 將 HCl 中和以生成濃鹽水溶液副產物 78，可經電解以製作 Cl_2 或回收 (未顯示出) 而用作其它用途。然後將 DPC 74 與 BPA 82 聚合 80，以製作聚碳酸酯。製作內含自由羥基的共聚碳酸酯 84 作為在此聚合中的中間物。可回收聚合反應中酚副產物 86，以進一步製作 DPC。聚碳酸酯顆粒產物 88，可直接在熔融成形方法中呈無添加劑的純樹脂 90 使用，或與其它聚合物如聚酯或丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 共聚物製作熱塑性樹脂摻合物而使用。或者，產物 88 可與添加劑作配料 92 以製作聚碳酸酯樹脂組成物 94，其可帶有額外的性質如改良的耐燃性、光或熱穩定性、或脫模性。

圖 4 闡明不含光氣的熔融反應 110，其中甲烷 112 氧化 114 為一氧化碳 116，其與額外的氧 118 及甲醇 120 反

(7)

應，以形成碳酸二甲酯（DMC）122。DMC 122 然後與酚 124 反應以製作 DPC126 及甲醇副產物，且然後回收 128 以進一步製作 DMC 122。如在圖 3 中，將 DPC126 與 BPA 132 聚合 130 且押出（未顯示出）以製作聚碳酸酯顆粒 134。典型地回收聚合反應的酚副產物 136 以進一步製作 DPC126。聚碳酸酯顆粒 134 可直接在熔融成形方法中呈無添加劑的純樹脂 138 使用，或在與其它聚合物如聚酯或丙烯腈-丁二烯-苯乙烯（ABS）共聚物製作熱塑性樹脂混合物。或者可將顆粒 134 與各種添加劑作配料 140，以製作聚碳酸酯樹脂組成物 142，其帶有額外的有價值的性質如改良的耐燃性、光、熱穩定性或脫模性。

本發明提供共聚碳酸酯之整合製作方法，其係經由將（A）內含自由羥基的聚碳酸酯與共聚合組成物反應，該共聚合組成物中包含不同物種的混合物，至少包含（B）對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯及（C）視需要經取代的芳香族二羥基化合物、二醇或二元酸。在此申請案中，術語“聚碳酸酯”包含聚碳酸酯寡聚物，且術語“共聚碳酸酯”或“聚碳酸酯共聚物”為聚碳酸酯或聚碳酸酯寡聚物與共聚合試劑（B）及（C）之反應產物。

內含自由羥基的聚碳酸酯（A）內含自由羥基的聚碳酸酯可經由熔融反應、界面反應、固相反應、薄膜反應或其類似者而製作。回收利用的聚合物亦可用作為聚碳酸酯。同時，Kaneko 等人在 U.S. Pat. 6,300,459 中揭示在酯交換催化劑的存在下，經由芳香族聚碳酸酯與活性氫化

(8)

合物之反應，而生產適合的（A）內含自由羥基的聚碳酸酯之方法。在圖 1 中，過量的二氫酚可用以增加酚系羥基末端基團之含量。在圖 2 中，可經由變化 DPC 對 BPA 的比例而控制在生成的熔融聚碳酸酯中的自由羥基含量。提高此比例可造成聚碳酸酯具有更多“加帽的”鏈末端。降低比例可造成聚碳酸酯具有更多“未加帽的”或自由羥基末端基團。

聚碳酸酯（A）可為聚碳酸酯之混合物。例如，可將經由熔融反應製作的聚合物中，混入由界面反應製作的聚合物，或混入由回收模製碟片得到聚合物中。一般而言，在聚碳酸酯中愈高的自由羥基含量，在本發明方法中有愈高的活性。經由控制反應物的化學計量，可控制羥基的含量。或者，可經由熔融平衡其具有低水準自由羥基基團的聚碳酸酯與具有較高水準自由羥基基團的聚碳酸酯，而控制羥基的含量。

聚碳酸酯可為任何之類型聚碳酸酯，且可經由熔融酯交換、固相、薄膜或界面方法，而形成單一的聚碳酸酯或不同聚合物之混合物。較佳者，聚碳酸酯經由熔融酯交換方法形成。反應可經由批式模式或連續模式執行，連接以與共聚合試劑的反應。執行此製程的裝置可為任何適合的類型之槽、管、押出機、管柱或其類似者。

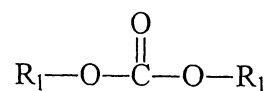
在聚碳酸酯的製備中，針對每 1 莫耳的芳香族二羥基化合物，通常約使用 0.8 莫耳至約 1.30 莫耳的碳酸二酯。在一項具體實施例之中，使用約 1.01 莫耳至約 1.20

(9)

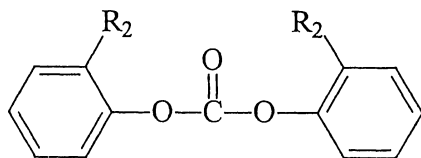
莫耳的碳酸二酯。可減低或增加碳酸二酯對芳香族二羟基化合物之比例，以使聚碳酸酯具有較高的或較低含量的反應性自由羟基末端基團。

共聚合試劑 本發明的共聚合試劑包含下列二者之混合物：（B）對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯與（C）視需要經取代的芳香族二羟基化合物、二元醇、或二元酸。

如在此使用者，術語“對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯”意指內含二酚系基而透過碳酸酯橋相聯的化合物，各個酚基團視需要經相同烷基、芳基或芳烷基取代基在任何位置上取代。許多對稱芳香族碳酸二酯可由以下通式代表：

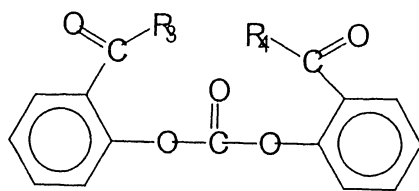


其中 R_1 選自由苯基、芳基、及芳基烷基基團所組成的類群。 R_1 可視需要以活化基團取代。許多此類對稱活化的芳香族碳酸酯可由以下通式代表：



其中 R_2 為陰電性取代基。較佳的陰電性取代基為內含羰基的基團、硝基基團、及鹵素基團。在一項具體實施例之中，碳酸二酯為帶有活化的鄰-拉電子基團的碳酸二苯酯，其結構如由以下通式展示者：

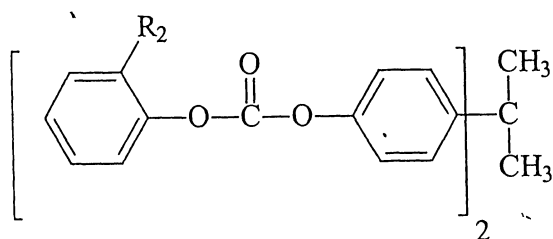
(10)



其中 R_3 及 R_4 係選自由烷氧基、苯氧基、苯甲醯氧基、芳氧基、苯基及芳基基團所組成的類群。在一項具體實施例之中， R_3 及 R_4 係選自由甲氧基、乙氧基、正丙氧基、苯甲醯氧基、苯氧基、及苯基所組成的類群。

此類型對稱活化的芳香族碳酸酯，可經由合適的鄰-取代酚與光氣之反應合成。

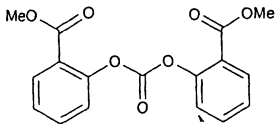
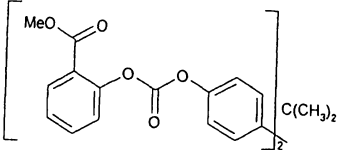
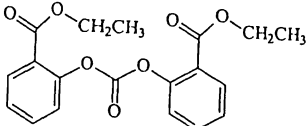
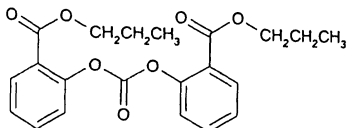
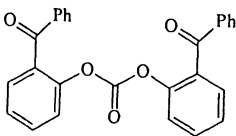
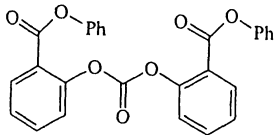
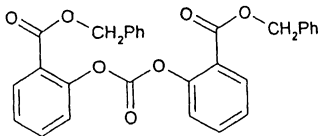
用於本發明組成物及方法的對稱活化的芳香族碳酸酯，亦可經由二當量的合適的“活化的”或鄰位取代的苯基氯甲酸酯與雙酚如雙酚 A 之反應而製作，或經由二-氯甲酸酯與二當量的“活化的”或合適的鄰-取代酚之反應而製作。當使用雙酚 A，所生成的組成物將具有以下通式：



其中 R_2 之定義如上。可使用於本發明組成物及方法之對稱活化的芳香族碳酸酯特定的實施例總結於表 1。

(11)

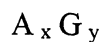
表 1. 對稱活化的碳酸酯之實施例

結構	名稱(縮寫)	數據
	水楊酸碳酸雙甲酯 (bMSC)	MW=330 mp=109°C
	BPA-水楊酸碳酸雙甲酯	MW=572
	水楊酸碳酸雙乙酯 (bESC)	MW=358
	水楊酸碳酸雙丙酯 (bPrSC)	MW=386 mp=57-58°C
	碳酸二-2-苯甲基苯酯	MW=422 mp=111-112°C
	碳酸雙-苯基柳酯 (bPhSC)	MW=454
	碳酸雙-苄基柳酯 (bBSC)	MW=482 mp=68.5-71°C

(12)

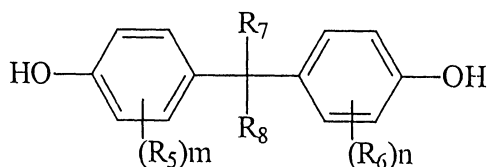
如使用於本說明中及本申請案申請專利範圍中，術語“視需要經取代的芳香族二羥基化合物、二醇或二元酸”意指內含二或更多酚系、羥基或羧酸基團的化合物。酚基團可為經取代或未取代的，其限制條件為其不包含陰電性且因此活化在鄰位位置上的取代基。

適合的芳香族二羥基化合物、二元醇及二元酸可由下式代表：



其中 A 為 C₁₋₂₀ 聚亞甲基、C₂₋₂₀ 伸烷基或亞烷基、C₅₋₃₆ 環伸烷基或環亞烷基、C₆₋₃₆ 伸芳基或烷基伸芳基、或 C₆₋₃₆ 芳基伸烷基，且 x 為 0 或整數，其中 G 為單價 C_{6-C30} 烴，其至少一個羥基或羧酸基團直接鍵結至烷基基團或芳香族或環脂肪族環，且 y 為大於或等於 1 的整數，且其中各個 G 可相同或不同。

視需要經取代的芳香族二羥基化合物可為由下式代表的雙酚：



其中 R₅ 與 R₆ 係獨立選自 C_{1-C6} 烷基、C_{3-C6} 環烷基、或苯基，m 與 n 為整數獨立為選自 0 與 4 之間，及 R₇ 與 R₈ 係獨立選自氫、C_{1-C12} 烷基、或苯基，或 R₇ 及 R₈ 聯合形成 C_{3-C12} 環烷基。

可控制 (B) 芳香族碳酸二酯對 (C) 芳香族二羥基

(13)

化合物、二醇或二元酸之莫耳比，爲了決定終產物性質。對應每 1 莫耳的 (C) 芳香族二羟基化合物、二醇或二元酸，可使用約 0.25 莫耳至約 3.0 莫耳的 (B) 碳酸二酯。較佳的比例取決於所欲求之最終分子量及所欲求之末端加帽水準與 (C) 之類型，且取決於聚碳酸酯 (A) 的末端加帽及自由羟基之水準。所欲求 (B) 對 (C) 之莫耳比爲 0.75 至 1.25，且較佳的 (B) 對 (C) 莫耳比爲 1.0 至 1.08。增加 (B) 碳酸二酯水準，將增加末端加帽水準且降低最終共聚物的自由羟基水準。降低 (B) 碳酸二酯水準將減低末端加帽水準。若二元酸爲成分 (C)，將需要額外的 (B) 碳酸二酯以驅動反應，此由於將形成中間物。較高的 (A) 聚碳酸酯自由羟基之水準將提供較高的反應性，但一般將須要加入較大量的碳酸二酯，達成最終共聚物之高末端加帽水準。

芳香族二羟基化合物之實施例包含雙 (羟基芳基) 烷如雙 (4-羟基苯基) 甲烷；1,1-雙 (4-羟基苯基) 乙烷；2,2-雙 (4-羟基苯基) 丙烷 (亦已知爲雙酚 A 或 BPA)；2,2-雙 (4-羟基苯基) 丁烷；2,2-雙 (4-羟基苯基) 辛烷；雙 (4-羟基苯基) 苯基甲烷；2,2-雙 (4-羟基-1-甲基苯基) 丙烷；1,1-雙 (4-羟基-第三丁基苯基) 丙烷；及 2,2-雙 (4-羟基-3-溴苯基) 丙烷；

雙 (羟基芳基) 環烷如 1,1- (4-羟基苯基) 環戊烷及 1,1-雙 (4-羟基苯基) 環己烷；二羟基芳基醚類如 4,4'-二羟基聯苯基醚及 4,4'-二羟基-3,3'-二甲基苯基醚；二羟基

(14)

二芳基硫化物如 4,4'-二羥基聯苯基硫化物及 4,4'-二羥基-3,3'-二甲基聯苯基硫化物；二羥基二芳基亞砷如 4,4'-二羥基聯苯基亞砷及 4,4'-二羥基-3,3'-二甲基聯苯基亞砷；及二羥基二芳基砷如 4,4'-二羥基聯苯基砷及 4,4'-二羥基-3,3'-二甲基聯苯基砷。在一項具體實施例之中，芳香族二羥基化合物為 BPA。

碳酸二酯 (ii) 之實施例包含碳酸二苯酯；碳酸二甲苯酯；碳酸雙(氯苯)酯；碳酸雙(甲基柳)酯；碳酸間-甲苯酚酯；及碳酸二萘酯。在一項具體實施例之中，使用碳酸二苯酯 (DPC)。

此碳酸二酯成分亦可包含次要的量，例如至高達約 50 莫耳%二羧酸或其視需要活化的二酯變形。有代表性的有機酸為對酞酸、1,12-十二碳基二酸、癸二酸、羥基-肉桂酸、及異酞酸二苯酯，以製備聚酯聚碳酸酯。

將共聚合試劑加入聚碳酸酯之方法未特別限制。例如，在批式反應器或連續反應器系統中。在一項具體實施例之中可將共聚合試劑加入聚碳酸酯作為反應產物，可經由靜態混合器將共聚合試劑加入，該靜態混合器係置於熔融液流中的加入點，例如在圖 5 中的 176、178 或 180。在其它具體實施例中，共聚合試劑呈融熔液流直接進料加入聚合器中或加入押出機的進料口或入口，例如在圖 5 中展示的 172，如以下記述者。

在一項具體實施例之中，於在一或更多 CSTR 反應器中起始寡聚合之後，將共聚合試劑加入聚碳酸酯寡聚物

(15)

中。此反應可為在連續反應器中執行的連續方法。此方法提供各種性質的控制改良，且累積聚合物的分子量。在一項具體實施例之中，在連續熔融反應系統中，於起始連續地攪拌槽反應器（CSTR's）（寡聚合區）之後加入共聚合試劑，其中聚碳酸酯寡聚物的重量平均分子量， M_w ，係介於約 4,000 至 40,000 道爾頓之間，宜在 6,000 至 30,000，且宜在 7,500 至 25,000 道爾頓。在此具體實施例中，共聚合試劑可在一聚合區之中介於 CSTR's 之間加入，或直接加入位於第一 CSTR 下游的 CSTR 中，或加入最終配料押出機中。

任意的終結劑/末端加帽劑 在熔融製程的一項具體實施例之中，可使用任意的終結劑或末端加帽劑。終結劑之實施例包含酚、水楊酸甲酯、對-第三丁基酚、對-茴香基酚、辛基酚、壬基酚、十二碳基酚、間位-十五烷基酚及其它末端加帽劑。此類終結劑及末端加帽劑可在反應的任何階段加入，包含單體混合、寡聚合、及聚合。終結劑及末端加帽劑亦可與一或更多的共聚合試劑成分共同加入。

任意的分枝劑 在一項本發明方法具體實施例之中，如須要可使用分枝劑。分枝劑為習知的且可包含其中至少含有三官能基團的多官能基有機化合物，其可為羥基、羧基、羧酐、及其混合物。特定的實施例包括偏苯三酸酐、三對羥基苯基乙烷、靛紅-雙酚、三酚 TC（1,3,5-三（（對-羥基苯基）異丙基）苯）、三酚 PA（4（4（1,1-雙（對-羥基苯基）-乙基） α, α -二甲基苄基）酚、及苯

(16)

甲酮四羧酸。此類藥劑可在反應中的任何階段加入，包含單體混合、寡聚合、及聚合。此藥劑亦可與一或更多之共聚合試劑成分共同加入。

任意的觸媒 聚碳酸酯方法可在催化劑之存在下執行，以促進酯交換反應。其實施例包括鹼金屬及鹼土金屬本身或其氧化物、氫氧化物、醯胺化合物、醇化物、及酚鹽。其它觸媒包含鹼性的金屬氧化物如 ZnO 、 PbO 、及 Sb_2O_3 、有機鈦化合物、可溶解的錳化合物、內含氮的鹼性化合物及鈣、鎂、鋅、鉛、錫、錳、鎘、及鈷的乙酸鹽，與化合物催化系統如內含氮的鹼性化合物及硼化合物、內含氮的鹼性化合物及鹼（鹼土）金屬化合物、內含磷的鹼性化合物及鹼（鹼土）金屬化合物、及內含氮的鹼性化合物、鹼（鹼土）金屬化合物、及硼化合物。

在一項本發明具體實施例之中，酯交換催化劑為四級銨化合物或四級磷化合物。此類化合物之非限制實施例包含四甲基氫氧化銨、四甲基乙酸銨、四甲基銨氟化物、四甲基銨四苯基硼酸鹽、四苯基磷氟化物、四苯基磷四苯基硼酸鹽、四丁基磷氫氧化物、四丁基磷乙酸酯、及二甲基聯苯基氫氧化銨。

上述的觸媒可各自單獨使用，或取決於需求而使用，可合併使用二或更多型態。當使用多於一種催化劑，各者可在反應的不同階段加入熔融物中。一或更多的觸媒或其一部分，可與共聚合試劑共同加入。

催化劑合適的水準將部分取決於如何使用許多觸媒，

(17)

例如一或二種。一般而言，催化劑的總量範圍通常在約 1×10^{-8} 至約 1.0 莫耳/每莫耳的二羥基化合物。在一項具體實施例之中，其水準範圍在約 1×10^{-5} 至約 5×10^{-2} 莫耳/每莫耳的二羥基化合物。當使用多於一催化劑，各者可在反應的不同階段加入熔融物中。一或更多的觸媒或其部分可與共聚合試劑共同加入。

在聚碳酸酯中其它任意的成分得自本發明方法的聚碳酸酯可包含觸媒抑制劑、熱安定劑、紫外線吸收劑，模製離型劑、著色劑、抗靜電劑、潤滑劑、防霧劑、天然油、合成油、蠟、有機填料或無機填料。此類其它任意的成分一般將於共聚合試劑加入之後加入。

連續聚合反應 如在圖中 5 說明的反應為連續方法，其包含多重連續的固定的攪拌反應器（CSTR's）及一或更多最終處理反應器。圖 5 中 CSTR's 為單體混合及寡聚合反應器與聚合器。在此說明書中，術語“連續的”意指下一個或接近的序列，遍佈在一未中斷序列之中接觸或連接。圖 5 顯示在連續系統 150 之中的連續無溶劑方法，以製作最終共聚碳酸酯，其具有令人滿意的性質如高光學清澈度與透明度及低微粒。在圖 5 系統中，BPA 與 DPC 係經熔融酯交換以製作聚碳酸酯。DPC 單體可經由光氣為主的（圖 3）或“不含光氣的”（圖 4）方法製備。在一連續方法之中，BPA 與 DPC 可在熔融狀態共同混合，且然後在一或更多 CSTR's 中寡聚合，且最後在另外的 CSTR's 中聚合成為高分子量。可用酯交換觸媒催化寡聚合或聚合

(18)

製程，且其一般在起始反應階段中加入單體混合筒及/或 CSTR 反應器中。一般而言，當熔融的材料自起始單體混合筒進展到最終聚合器，溫度將升高且壓力將減低。將酚副產物蒸餾至“上方”系統，且然後純化的經由在其回收之前作額外的蒸餾，以用於製作 DPC。

特別參考圖 5，將 BPA 152 及 DPC 154 及鹼性催化劑 156 連續地供入單體混合筒 158 中。在筒 158 中執行反應，其溫度典型地在約 130℃，且於一大氣壓下在氮氣毯之下。此反應製作出均勻的熔融混合物 160。將此熔融混合物連續地供入二個連續攪拌反應器 162、164 中，其各自裝有振盪葉輪而其具有垂直的旋轉軸（未顯示出）。在反應器 162 中的反應溫度約 150 至 260℃ 且氮壓力在約 300 至 6 mmHg。在反應器 164 中的反應溫度約 180 至 300℃ 且氮壓力約 50 至 1 mmHg。自反應器 164 中排出熔融的共聚碳酸酯 166，其的本性黏度約 0.1 至 0.4 dL/g。

帶有寡聚物的生產線 166 可分為二或更多最終處理線 166 與 167，其各自係由水平攪拌聚合器所組成（針對線 167 未顯示出）。展示於圖 5 中的聚合器 168 與 170，為水平高黏度熔融捏合裝置，其具有一或更多水平旋轉軸而帶有葉輪（未顯示出）。寡聚物進料口 166 形成反應熔融物，其將經由葉輪供入或抵出，而使熔融物之表面連續地復新。在聚合器 168 中的反應溫度約 240 至 320℃ 且壓力約 20 mmHg 或較低。在聚合器 170 中的反應溫度約 260 至 320℃ 且壓力約 10 mmHg 或較低。從最終聚合器 170 顯

(19)

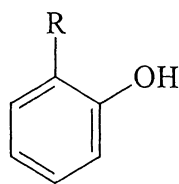
現的熔融的共聚碳酸酯 172 可直接作製粒。視需要如展示於圖 5 中，在押出機 174 中共聚碳酸酯 172 作線上配料。

本發明的共聚合試劑可使用於圖 5 的製程與系統中，以與共聚碳酸酯產物 166 的末端羥基基團快速反應，而視需要在產物共聚物中加入經取代的芳香族二羥基、二醇或二元酸部分。在圖 5 中，可經由置於熔融液流中任何加入點 176、178 或 180 的靜態混合器，而加入共聚合試劑。共聚合試劑可呈融熔液流經由管子直接進料入聚合器 176 或 178 之一，或引入押出機進料或入口 180。

本發明的共聚合試劑可與聚碳酸酯的末端羥基基團快速反應，而在產物共聚物中視需要加上經取代的芳香族二羥基化合物、二醇或二元酸部分。可經由置於熔融液流任何加入點 176、178 及/或 180 的靜態混合器，而加入共聚合試劑。共聚合試劑可呈融熔液流經由管子直接進料入各聚合器之一，或押出機 174 的進料口或入口。特別適合於於生產線分至 167 之後引入共聚合試劑，而使可在一生產線 166 上共聚物，且均聚物樹脂在相鄰的生產線 167 上可在未被妨礙的製程之中繼續製作。

可經由蒸餾而將附產物酚從聚碳酸酯共聚物中移除至上方系統 182，例如使用冷凍阱，以冷卻水作為冷凍劑）。可將酚冷凝且用以促進共聚合反應而改良產率。然而，（B）活化的芳香族碳酸二酯之反應，將產生如以下式的鄰-取代酚：

(20)



此類鄰-取代酚有較低的反應性，且若回收 182 至起始 DPC 製備反應中，可能引起不完全的反應程度或討厭的副反應。鄰-取代酚的沸點典型地大幅低於酚、DPC 及 BPA，故各種討厭的上方液流成分通常自蒸餾管柱分離，該蒸餾管柱安裝於上方系統冷凝管單位之後。在一項本發明具體實施例之中，從上方系統回收 184 如下式的鄰-取代酚之副產物且再用以製備新的共聚合試劑。

聚碳酸酯共聚物可能仍含有小量的未回收的酚及未反應的共聚合試劑，隨著副反應之副產物而進入共聚合反應中，例如產物帶有末端 2-（烷氧基羰基）苯基基團及其類似者。於共聚合反應經由有代表性的方式以改進未反應的單體及副產物的脫揮發份之後，未回收的酚、未反應的共聚合試劑及副產物之水準可能會降低，例如經由降低壓力，增加駐留時間及持續更新高表面積。經由降低在共聚合試劑中（B）對（C）的比例及經由允許共聚合試劑與共聚碳酸酯足夠的平衡，可能會降低末端 2-（烷氧基羰基）苯基基團的含量。經由在 176、178 或 180 的靜態混合器將共聚合試劑加入寡聚物熔融液流中，或經由提高共聚合試劑與共聚碳酸酯之反應的駐留時間，將可有利於平衡。經由降低製作方法之產出速率，或簡單地經由在製程中在較早的加入點（例如在 176）加入共聚合，可增加駐留時間。本發明聚碳酸酯共聚物可含有少於 500 ppm 的拉

(21)

電子性鄰-取代殘基如鄰-取代酚，較佳者在少於 100 ppm 且少於 500 ppm 的未反應的共聚合試劑，較佳者在少於 100 ppm。聚碳酸酯共聚物可含有少於 5000 ppm 末端 2-(烷氧基羰基) 苯基基團。

本發明提供共聚碳酸酯之製作整合方法，經由將至少一項 (A) 內含自由羥基的聚碳酸酯與共聚合組成物反應，該共聚合組成物中包含不同物種的混合物，至少包含 (B) 對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯及 (C) 及視需要經取代的芳香族二羥基化合物、二醇或二元酸。此外，本發明提供使用內含 (B) 及 (C) 的共聚合試劑以製作共聚碳酸酯之方法。共聚合試劑允許在可控制的方法之中“成長”聚合物鏈以製作帶有目標性質的共聚合產物。製作客制化共聚碳酸酯產物的方法。在一項具體實施例之中，產物包含共聚物而其中包含 [聚碳酸酯] x 部分，其內含 (i) 芳香族二羥基部分與 (ii) 碳酸二酯部分； (B) [對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯] y 部分及 (C) [視需要經取代的芳香族二羥基化合物、二醇或二元酸] z 部分，其中 x 為 20 至 92 莫耳百分比， y 為 4 至 40 莫耳百分比且 z 為 4 至 40 of 共聚物。合意地，此共聚物包含的各部分在一關係之中： $x=40$ 至 70， $y=15$ 至 30 及 $z=15$ 至 30 莫耳百分比，分別地在共聚物中之莫耳百分比中，且較佳者，共聚物包含的各部分呈如下的關係： $x=46$ 至 60， $y=20$ 至 27 且 $z=20$ 至 27 莫耳百分比，各百分比係基於在共聚物中之莫耳百分比。

(22)

此外，連續及持續的圖 5 方法及系統當操作依據本發明方法，可減短的操作期間之中得到且保持穩定的反應狀態在。此系統進入穩定狀態，其不隨時間函數而波動以製作合規範且可售的聚碳酸酯及各種不同之聚碳酸酯，在相較於慣常操作較短的時間內。經由改良（B）及（C）之混合物及或其加入位點，可經由介於各穩定態條件與各穩定的操作之間簡單地快速開關往復，可製作不同之產物，。

將（B）對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯與（C）視需要經取代的芳香族二羟基化合物、二元醇、或二元酸共同加入，作為共聚合試劑，將出人意外地造成熔融聚碳酸酯的快速加入。加入的共聚合試劑將允許有控制性的改良產物性質，且針對聚碳酸酯提供可控制的最終分子量。將共聚合試劑加入寡聚物聚碳酸酯中，將使聚碳酸酯產物帶有客制化有價值的性質。此外，在一連續方法之中從下游加入共聚合試劑，將可降低回收困難，因為須要的額外（B）與（C）單體僅自下游循環再利用而分離。

在一項本發明之實施例中，將聚碳酸酯（A）與共聚合試劑反應，以針對光學貯存介質應用給予有價值的性質。針對光學貯存介質應用，降低產物的熔融黏度、親水性，且維持產物的透明度及耐熱性雙折射，為令人滿意的。內含間苯二酚的聚碳酸酯共聚物，典型地帶有較低的熔融黏度，相較於相同分子量之聚碳酸酯均聚物。間苯二酚聚酯-聚碳酸酯共聚物亦具有改良的對紫外線照射降解

(23)

的抗性及其對失去光澤的抗性。此類性質可集體稱為“耐候性”。內含特定鄰位取代的雙酚 A 部分及鄰-取代螺二氫茛部分共聚物與摻合物，當暴露於水或濕氣可展現優越的尺寸穩定性，同時維持良好的可加工性與低雙折射。在許多長途通信、汽車及醫學的應用上，提高的溶劑抗性及其抗化學性係令人滿意的性質。可將氫醌、雙酚、雙酚 S，異酞酸及對酞酸部分引入聚碳酸酯聚合物，以達成此類性質。

在另一舉例的具體實施例之中，可給予聚碳酸酯有價值的性質以客制化聚合物，而在射出成形之方法之中使用，以製作光學貯存介質或用具、汽車零件或長途通信零件。同時，可改良聚碳酸酯，以在押出方法之中使用而製作外形、固體薄板、多壁片或波狀片。

【實施方式】

以下實施例係說明性的且不應解釋作為申請專利範圍的限制，除非特別列舉的限制。

在各實施例中，分子量 M_w 與分子數 M_n 係經由 GPC 測量，分析 1 毫克/毫升聚合物在二氯甲烷中的溶液，相對聚苯乙烯標準且針對聚碳酸酯作校正。

如下記述的“共聚合”實施例係使用展示於表 2 中的聚碳酸酯 A-F 執行。此類聚碳酸酯產自如展示於圖 5 的連續熔融反應系統中，BPA 與 DPC 之反應。在對應於加入點 176、178、及 180 的不同階段的反應移除聚碳酸酯，且如此其有分子量變化。在一案例之中，使用較低的 DPC 對

(24)

BPA 比例，以得到較高分子量而帶有較低的末端加帽水準的聚碳酸酯，聚碳酸酯 A。

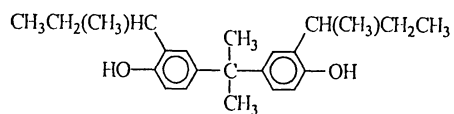
表 2

聚碳酸酯	Mw (g/莫耳)	Mn (g/莫耳)	Pd	IV (dl/G)	末端加帽水準 (%)	自由 OH (ppm)	Tg (°C)
A	19472	8624	2.26	0.413	44	2209	145.9
B	8111	4050	2.00	0.185	52.1	4020	
C	22956	10097	2.27	0.487	69.8	1016	147.6
D	8921	4535	1.97	0.209	41	4424	
E	24435	10962	2.23	0.530	74.9	779	147.7
F	118349	7595	2.42	0.362	93.3	300	141.7

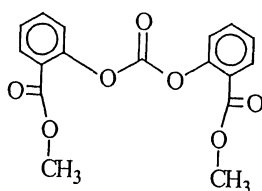
實施例 1

於氮氣下，在批式反應器管中注入 25 g 的聚碳酸酯 A，3.3470 g (9.83×10^{-3} 莫耳) 二-(鄰-第二丁基)雙酚丙酮 (dosbBPA) 及 3.2464 g (9.83×10^{-3} 莫耳) 碳酸雙(甲基柳)酯 (bMSC)。然後將聚碳酸酯加熱至 270°C 之溫度，並攪拌 20 分鐘。於熔融混合階段之後，將真空施用於此系統而使壓力在 0.5 毫巴。繼續反應額外的 40 分鐘。然後自反應管中取樣完成的聚碳酸酯聚合物，其結果展示於表 3。

(25)



二 - (鄰 - 第二 丁 基) 雙 酚 丙 酮



碳 酸 雙 (甲 基 柳) 酯 (bMSC)

實 施 例 2

重覆實施例 1 之步驟，但替代原使用的 3.3470 g (9.83×10^{-3} 莫耳) 二 - (鄰 - 第二 丁 基) 雙 酚 丙 酮 (dosbBPA) 及 3.2464 g (9.83×10^{-3} 莫耳) 碳 酸 雙 (甲 基 柳) 酯 (bMSC)，改用 1.6735 g (4.915×10^{-3} 莫耳) 二 - (鄰 - 第二 丁 基) 雙 酚 丙 酮 (dosbBPA) 及 1.6232 g (4.915×10^{-3} 莫耳) 碳 酸 雙 (甲 基 柳) 酯 (bMSC)。

實 施 例 3

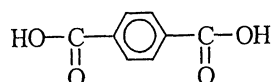
重覆實施例 1 之步驟，但取代原繼續反應 40 分鐘，改用繼續反應 20 分鐘。

實 施 例 4

重覆實施例 1 之步驟，但替代原使用的 3.3470 g

(26)

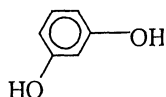
(9.83×10^{-3} 莫耳) 二 - (鄰 - 第二丁基) 雙酚丙酮 (dosbBPA) , 改用 1.6330 g (9.83×10^{-3} 莫耳) 對酞酸加入聚合物中。



對酞酸

實施例 5

重覆實施例 1 之步驟 , 但替代原使用的 3.3470 g (9.83×10^{-3} 莫耳) 二 - (鄰 - 第二丁基) 雙酚丙酮 (dosbBPA) , 將 1.0824 g (9.83×10^{-3} 莫耳) 間苯二酚加入聚合物中。



間苯二酚

實施例 6

重覆實施例 1 之步驟 , 但替代原使用的 3.3470 g (9.83×10^{-3} 莫耳) 二 - (鄰 - 第二丁基) 雙酚丙酮 (dosbBPA) 及 3.2464 g (9.83×10^{-3} 莫耳) 碳酸雙 (甲基柳) 酯 (bMSC) , 將 4.3288 g 的預先作熱平衡的間苯二酚 / 碳酸雙 (甲基柳) 酯的試樣加入聚合物中。

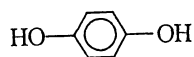
此預先作熱平衡的試樣係由 1/1 莫耳間苯二酚 / 碳酸雙 (甲基柳) 酯混合物所組成 , 其在 250×10^{-6} 莫耳

(27)

TMAH/每莫耳間苯二酚的存在下，於 180℃ 反應 10 分鐘。

實施例 7

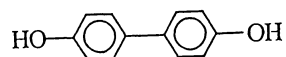
重覆實施例 1 之步驟，但替代原使用的 3.3470 g (9.83×10^{-3} 莫耳) 二-(鄰-第二丁基)雙酚丙酮 (dosbBPA)，將 1.0824 g (9.83×10^{-3} 莫耳) 氫醌加入聚合物中。



氫醌

實施例 8

重覆實施例 1 之步驟，但替代原使用的 3.3470 g (9.83×10^{-3} 莫耳) 二-(鄰-第二丁基)雙酚丙酮 (dosbBPA)，將 1.8304 g (9.83×10^{-3} 莫耳) 雙酚或 [1,1'-聯苯]-4,4'-二醇加入聚合物中。



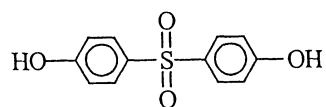
雙酚或 [1,1'-聯苯]-4,4'-二醇

實施例 9

重覆實施例 1 之步驟，但替代原使用的 3.3470 g (9.83×10^{-3} 莫耳) 二-(鄰-第二丁基)雙酚丙酮

(28)

(dosbBPA) ， 將 2.4602 g (9.83×10^{-3} 莫耳) 雙酚 磺 或 4,4'-硫 磺 二 酚 加入 聚合物 中 。



雙 酚 磺 或 4 ; 4'-硫 磺 二 酚

實施例 10

重覆實施例 1 之步驟，但替代原使用的聚碳酸酯 A，改用聚碳酸酯 C。

實施例 11

重覆實施例 1 之步驟，但替代原使用的聚碳酸酯 A，改用聚碳酸酯 E。

實施例 12

重覆實施例 1 之步驟，但替代原使用的聚碳酸酯 A，改用聚碳酸酯 B。

實施例 13

重覆實施例 1 之步驟，但替代原使用的聚碳酸酯 A，改用聚碳酸酯 D。

實施例 14

重覆實施例 1 之步驟，除了將將 5.4120 g (49.2×10^{-3}

(29)

莫耳) 氫醌及 16.2323 g (49.2×10^{-3} 莫耳) 碳酸雙(甲基柳)酯(bMSC)加入聚合物中。

實施例 15

重覆實施例 1 之步驟，除了將 5.4120 g (49.2×10^{-3} 莫耳) 氫醌及 16.2323 g (49.2×10^{-3} 莫耳) 碳酸雙(甲基柳)酯(bMSC)加入聚合物中。

實施例 16

重覆實施例 1 之步驟，除了將 4.5762 g (24.56×10^{-3} 莫耳) 雙酚及 8.1161 g (24.56×10^{-3} 莫耳) 碳酸雙(甲基柳)酯(bMSC)加入聚合物中。

實施例 17

重覆實施例 1 之步驟，除了將 7.3219 g (39.3×10^{-3} 莫耳) 雙酚或 [1,1'-聯苯]-4,4'-二醇及 12.9858 g (39.3×10^{-3} 莫耳) 碳酸雙(甲基柳)酯(bMSC)加入 25 g 的聚碳酸酯 A 中，取代 3.3470 g (9.83×10^{-3} 莫耳) 二-(鄰-第二丁基)雙酚丙酮(dosbBPA)及 3.2464 g (9.83×10^{-3} 莫耳) 碳酸雙(甲基柳)酯(bMSC)。

實施例 18

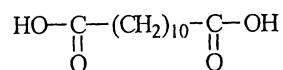
重覆實施例 1 之步驟，但將 8.3675 g (24.6×10^{-3} 莫耳) 二-(鄰-第二丁基)雙酚丙酮(dosbBPA)及 8.1161

(30)

g (24.6×10^{-3} 莫耳) 碳酸雙 (甲基柳) 酯 (bMSC) 加入 25 g 的聚碳酸酯 A 中 , 而取代 3.3470 g (9.83×10^{-3} 莫耳) 二 - (鄰 - 第二丁基) 雙酚丙酮 (dosbBPA) 及 3.2464 g (9.83×10^{-3} 莫耳) 碳酸雙 (甲基柳) 酯 (bMSC) 。

實施例 19

重覆實施例 1 之步驟 , 但將 12.2638 g (9.83×10^{-3} 莫耳) 十二酸二元酸及 3.2464 g (9.83×10^{-3} 莫耳) 碳酸雙 (甲基柳) 酯 (bMSC) 加入 25 g 的聚碳酸酯 A 中 , 而取代 3.3470 g (9.83×10^{-3} 莫耳) 二 - (鄰 - 第二丁基) 雙酚丙酮 (dosbBPA) 及 3.2464 g (9.83×10^{-3} 莫耳) 碳酸雙 (甲基柳) 酯 (bMSC) 。



十二碳二元酸

實施例 20

重覆實施例 1 之步驟 , 但將 1.6232 g (4.915×10^{-3} 莫耳) 碳酸雙 (甲基柳) 酯 (bMSC) 與 dosbBPA 加入 25 g 的聚碳酸酯 A 中 , 而取代 3.2464 g (9.83×10^{-3} 莫耳) 碳酸雙 (甲基柳) 酯 (bMSC) 。

實施例 21

重覆實施例 1 之步驟 , 但將 6.4928 g (19.66×10^{-3} 莫耳)

(31)

耳) 碳酸雙(甲基柳)酯(bMSC)與 dosbBPA 加入 25 g 的聚碳酸酯 A 中，而取代 3.2464 g (9.83×10^{-3} 莫耳) 碳酸雙(甲基柳)酯(bMSC)。

實施例 22

重覆實施例 1 之步驟，但將 3.2464 g (9.83×10^{-3} 莫耳) 碳酸雙(甲基柳)酯(bMSC) 4.7426 g (9.83×10^{-3} 莫耳) 二-(苄基柳基)碳酸酯(bBSC) 加入 25 g 的聚碳酸酯 A 中，而取代 3.3470 g (9.83×10^{-3} 莫耳) 二-(鄰-第二丁基)雙酚丙酮(dosbBPA) 及 3.2464 g (9.83×10^{-3} 莫耳) 碳酸雙(甲基柳)酯(bMSC)。

實施例 23

重覆實施例 1 之步驟，但替代原使用的聚碳酸酯 A，改用聚碳酸酯 F。

實施例 24

重覆實施例 1，但替代原使用的 3.2464 g (9.83×10^{-3} 莫耳) 碳酸雙(甲基柳)酯(bMSC)，將 2.1050 g (9.83×10^{-3} 莫耳) 碳酸二苯酯與 dosbBPA 加入聚合物中。

實施例 25

重覆實施例 24 之步驟，但取代原使用的聚碳酸酯

(32)

A，改用聚碳酸酯 B。

實施例 26

重覆實施例 24 之步驟，但取代原使用的聚碳酸酯 A，改用聚碳酸酯 C。

比較例 1

重覆實施例 1 之步驟，除了未加入共聚合試劑。

比較例 2

重覆實施例 1 之步驟，但將僅 3.3470 g (9.83×10^{-3} 莫耳) 二-(鄰-第二丁基)雙酚丙酮 (dosbBPA) 加入，而未加入任何 bMSC 在聚碳酸酯 A 中。

比較例 3

重覆實施例 4 之步驟，但僅將 1.6330 g (9.83×10^{-3} 莫耳) 對酞酸加入，而未加入任何 bMSC 在聚碳酸酯 A 中。

比較例 4

重覆實施例 7 之步驟，但僅將 1.0824 g (9.83×10^{-3} 莫耳) 氫醌加入，而未加入任何 bMSC 在聚碳酸酯 A 中。

比較例 5

(33)

重覆實施例 8 之步驟，但僅將 1.8304 g (9.83×10^{-3} 莫耳) 雙酚或 [1,1'-聯苯]-4,4'-二醇加入，而未加入任何 bMSC 在聚碳酸酯 A 中。

比較例 6

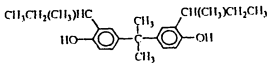
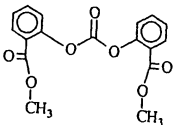
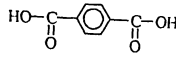
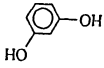
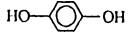
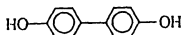
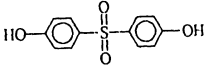
重覆實施例 9 之步驟，但僅將 2.4602 g (9.83×10^{-3} 莫耳) 雙酚砒或 4,4'-硫醯二酚加入，而未加入任何 bMSC 在聚碳酸酯 A 中。

比較例 7

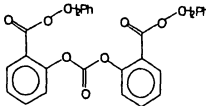
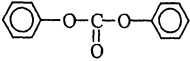
重覆實施例 1 之步驟，但替代原使用的 3.3470 g (9.83×10^{-3} 莫耳) 二-(鄰-第二丁基)雙酚丙酮 (dosbBPA) 及 3.2464 g (9.83×10^{-3} 莫耳) 水楊酸雙甲酯 (bMSC) 碳酸酯，改將 0.3779 g (2.0×10^{-3} 莫耳；0.35 莫耳對 1 莫耳的“鏈尾總末端量”) 雙酚及 0.4978 g (1.5×10^{-3} 莫耳；0.26 莫耳對 1 莫耳的“鏈尾總末端量”) 碳酸雙(甲基柳)酯 (bMSC) 加入聚合物中，此係依據由 Kaneko 等人發表的較佳的化學計量，見 U.S. Pat. 6,300,459 的第 6 段 52-59 行與第 12 段 22-26 行。“總末端鏈尾”為任何種類所有聚碳酸酯末端基團之總和，且可經由 NMR 光譜分析而測定。例如，當有 0.5 莫耳的不帶分枝的(或直鏈聚合物)聚碳酸酯，“鏈尾總末端量”為 1 莫耳。

(34)

表 3:實施例與比較例之結果

實施例	PC 型態	名稱及結構	Mw (g/莫耳)	Mn (g/莫耳)	代爾塔 IV	加入的 莫耳%	Tg (°C)
實施例 1	A	二(鄰-第二丁基)BPA  碳酸雙(甲基柳)酯 	19695	8413	-0.01	8.5	131
實施例 2	A	二(鄰-第二丁基)BPA 碳酸雙(甲基柳)酯	19993	8443	-0.01	4.6	140
實施例 3	A	二(鄰-第二丁基)BPA 碳酸雙(甲基柳)酯	31746	14876	0.31	7.9	139
實施例 4	A	對酞酸  碳酸雙(甲基柳)酯	20888	8700	0.00	3.3	151
實施例 5	A	間苯二酚  碳酸雙(甲基柳)酯	19421	7145	-0.07	7.8	142
實施例 6	A	預混合的 間苯二酚/碳酸雙(甲基柳)酯	14323	520	-0.15	7.6	137
實施例 7	A	氫醌  碳酸雙(甲基柳)酯	18359	7317	-0.07	8.8	145
實施例 8	A	雙酚  碳酸雙(甲基柳)酯	25410	10632	0.10	9.8	154
實施例 9	A	雙酚磺  碳酸雙(甲基柳)酯	11416	3571	-0.25	6.9	147
實施例 10	C	二(鄰-第二丁基)PBA 碳酸雙(甲基柳)酯	30790	13393	0.16	8.6	137

(35)

實施例 15	A	氫醌 碳酸雙(甲基柳)酯	16957	7327	-0.06	1)	138
實施例 16	A	雙酚 碳酸雙(甲基柳)酯	19336	9298	0.03	20.7	151
實施例 17	A	雙酚 碳酸雙(甲基柳)酯	2)				
實施例 18	A	二(鄰-第二丁基)BPA 碳酸雙(甲基柳)酯	16188	7398	-0.06	19.8	115
實施例 19	A	十二碳二元酸 碳酸雙(甲基柳)酯	19539	8577	0.00	8.4	123
實施例 20	A	二(鄰-第二丁基)BPA 碳酸雙(甲基柳)酯	10644	4987	-0.18	9.9	126
實施例 21	A	二(鄰-第二丁基)BPA 碳酸雙(甲基柳)酯	10283	5658	-0.15	8.7	118
實施例 22	A	二(鄰-第二丁基)BPA 二-(苄基柳基)碳酸酯 	10923	5147	-0.17	8.6	121
實施例 23	F	二(鄰-第二丁基)BPA 碳酸二-(甲基柳)酯	17876	8768	0.06	8.0	129
實施例 24	A	二(鄰-第二丁基)BPA  碳酸二苯酯	12989	6019	-0.13	8.9	123
實施例 25	B	二(鄰-第二丁基)BPA 碳酸二苯酯	14921	6983	0.15	8.9	129
實施例 26	C	二(鄰-第二丁基)BPA 碳酸二苯酯	13842	6680	-0.17	2.5	128
比較例 1	A	-	21804	9673	0.05	-	147
比較例 2	A	二(鄰-第二丁基)BPA	9076	4447	-0.21	9.3	115
比較例 3	A	對酞酸	14967	5987	-0.13	0.8	144
比較例 4	A	氫醌	8647	4152	-0.22	6.3	132
比較例 5	A	雙酚	15678	6161	-0.12	0.3	146
比較例 6	A	雙酚砒	8291	3390	-0.26	6.9	124
比較例 7	A	雙酚 碳酸雙(甲基柳)酯	20459	9184	0.03	2.0	147

1)共聚物不溶解在 MeCl₃D。2)共聚物不溶解在二氯甲烷中。MVR = 29.71 cm³/10 分鐘。(300°C /21.6kg/4 分鐘)

(36)

各實施例與比較例闡明，相較於當單獨加入單體，加入對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯（B），合併以視需要經取代的芳香族二羥基化合物、二醇或二元酸單體（C），可賦予較佳分子量累積與加入單體（B）。此改進展示了下列的比較：在介於比較例 2 與實施例 1 之間針對二-（鄰-第二丁基）雙酚丙酮，比較例 3 與實施例 4 針對對酞酸，比較例 5 與實施例 8 針對雙酚或〔1,1'-聯苯〕-4,4'-二醇，比較例 6 與實施例 9 針對雙酚磺或 4,4'-硫醯二酚。藉由實施例 1、20、及 21 之比較結果，也說明加入（B）對（C）的化學計量在控制共聚物最終分子量上與加入共單體（C）之水準是有重要性的。

各實施例與比較例亦闡明使用活性碳酸酯如碳酸雙（甲基柳）酯作為碳酸二酯，造成共聚物有較高的分子量與在加入共單體的加入量，相較於非活性碳酸酯如 DPC。此增進展示於介於實施例 24、25、及 26 及實施例 1 之間的比較。

各實施例與比較例亦闡明，如同在 Kaneko 等人（比較例 7）之方法中，可增加分子量，但同時加入大幅較大量的共單體（實施例 8 及 16），而使聚合物性質如抗化學性可作改良（實施例 15 及 17）。供選擇地，數目平均分子量或本性黏度可能保持實質上不變的，但可加入相當大量的共單體以改良聚合物性質如玻璃轉移溫度，取決於特性及加入共單體的量，可使其升高（比較實施例 4 或 16 中的開始聚碳酸酯 A）或降低（比較在實施例 1、2 或

(37)

19 中的開始聚碳酸酯 A，及比較在實施例 11 中的開始聚合物 E）。

本發明提供的方法及系統，可提供具有針對目標用途的客制化性質之聚碳酸酯產物。Kaneko 等人申明（第 12 段，16-21 行）聚合物產物的本性黏度值宜增加 0.05 或更多，更佳者為 0.07 或更多，且進一步宜在 0.1 或更多，相較於在反應之前芳香族 PC 的本性黏度。各實施例中的聚碳酸酯顯示本性黏度小幅降低，無黏度改變或黏度增加。產物的黏度為一變數，其可依據本發明而控制，且可依據其應用決定。例如，相對低 Mw（16k 至 20k）的聚碳酸酯可用於光學介質及碟片，因為彼流動較佳，而較高 Mw（22 至 35k）的聚碳酸酯可用於一般用途的如水瓶及片，因為在此類應用中較高的衝擊強度係重要的。

本發明中，經由選擇寡聚物（A）的 Mw 將可控制目標 Mw，經由選擇共聚合試劑可控制產物聚碳酸酯性質。例如，流動-柔軟性平衡，其係對光學介質，薄壁片及外形為重要的性質，其可經由特別的共聚合試劑而提供。或改良的複製或降低光學雙折射，其係光學介質重要的性質，可經由選擇的共聚合試劑而提供。或可選擇共聚合試劑，以降低水膨潤或攝入，或增加耐燃性或抗化學性。

當已記述本發明較佳的具體實施例，本發明將能變化且改良，且因此不應限於各實施例的精確細節。本發明包含落在以下申請專利範圍的範圍之中的各項改變與變更。

(38)

【圖式簡單說明】

圖 1 為由界面反應與配料以製作經配料的聚碳酸酯樹脂之圖式敘述；

圖 2 為由介於碳酸二苯酯與雙酚 A 之間的反應以製作聚碳酸酯樹脂的陳述；

圖 3 為由光氣為主的熔融反應系統與配料以製作經配料的聚碳酸酯樹脂之圖式敘述；

圖 4 為由不含光氣的熔融反應系統與配料以製作經配料的聚碳酸酯樹脂之圖式敘述；及

圖 5 為用以製備共聚碳酸酯的整體連續反應系統之圖式敘述。

【符號說明】

- 10 方法
- 12 一氧化碳
- 14 甲烷
- 16 氧
- 18 氮
- 20 光氣
- 22 反應
- 24 雙酚 A (BPA)
- 26 純化
- 28 分離
- 30 粉末

(39)

- 3 2 配 料
- 3 4 聚 碳 酸 酯 組 成 物
- 4 0 融 熔 方 法
- 4 2 碳 酸 二 苯 酯 (D P C)
- 4 4 B P A
- 4 6 聚 碳 酸 酯
- 4 8 鹼 性 催 化 劑
- 6 0 光 氣 為 主 的 熔 融 反 應
- 6 2 甲 烷
- 6 4 氧
- 6 6 一 氧 化 碳
- 6 8 氯 氣
- 7 0 光 氣
- 7 2 酚
- 7 4 D P C
- 7 6 N a O H
- 7 8 副 產 物
- 8 0 聚 合
- 8 2 B P A
- 8 4 共 聚 碳 酸 酯
- 8 6 酚 副 產 物
- 8 8 聚 碳 酸 酯 顆 粒 產 物
- 9 0 純 樹 脂
- 9 2 配 料

(40)

- 94 聚碳酸酯樹脂組成物
- 110 不含光氣的熔融反應
- 112 甲烷
- 114 氧化
- 116 一氧化碳
- 118 氧
- 120 甲醇
- 122 碳酸二甲酯 (DMC)
- 124 酚
- 126 DPC
- 130 聚合
- 132 BPA
- 134 聚碳酸酯顆粒
- 136 酚副產物
- 138 純樹脂
- 140 配料
- 142 聚碳酸酯樹脂組成物
- 152 BPA
- 154 DPC
- 156 鹼性催化劑
- 158 單體混合筒
- 160 熔融混合物
- 162 反應器
- 164 反應器

(41)

166 共聚碳酸酯

167 線

168 聚合器

170 聚合器

172 共聚碳酸酯

174 押出機

176 加入點

178 加入點

180 押出機進料口或入口

182 上方系統

184 回收

肆、中文發明摘要

發明之名稱：製備聚碳酸酯之方法及系統，共聚合試劑及聚碳酸酯

一種製備聚碳酸酯之方法，其包含製備內含自由羥基的聚碳酸酯，且將此內含羥基的聚碳酸酯與下列兩者((B)與(C))之混合物反應：(B)對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯及(C)視需要經取代的芳香族二羥基化合物、二醇或二元酸。一種共聚合試劑，包含下到各者之混合物：(B)對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯及(C)視需要經取代的芳香族二羥基化合物、二醇或二元酸。一種共聚物，包含[聚碳酸酯]_x部分；(B)[對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯]_y部分及(C)[視需要經取代的芳香族二羥基化合物、二醇或二元酸]_z部分，其中 x、y 及 z 為共聚物中之莫耳百分比。

伍、英文發明摘要

發明之名稱：

METHOD FOR PREPARING A POLYCARBONATE, COPOLYMERIZATION REAGENT AND POLYCARBONATE

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

A method for preparing a polycarbonate comprises preparing a free hydroxyl-containing polycarbonate and reacting the hydroxyl-containing polycarbonate with a mixture of (B) a symmetrical optionally activated aromatic carbonic acid diester and (C) an optionally substituted aromatic dihydroxy compound, diol or diacid. A copolymerization reagent comprises a mixture of (B) a symmetrical optionally activated aromatic carbonic acid diester and (C) an optionally substituted aromatic dihydroxy compound, diol or diacid. A copolymer comprises [polycarbonate]_x moieties; (B) [symmetrical optionally activated aromatic carbonic acid diester]_y moieties and (C) [optionally substituted aromatic dihydroxy compound, diol or diacid]_z moieties, wherein x, y and z are mole percents of the copolymer

(1)

拾、申請專利範圍

1. 一種製備聚碳酸酯之方法，其包含：製備（A）內含自由羥基的聚碳酸酯，且將（A）內含自由羥基的聚碳酸酯與（B）對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯及（C）視需要經取代的芳香族二羥基化合物、二醇或二元酸之經化學計量控制的混合物反應。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其另外包含結合（B）對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯與（C）視需要經取代的芳香族二羥基化合物、二醇或二元酸，其中（B）對（C）的化學計量莫耳比在約 0.25 至約 3.0，以形成經控制的混合物。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其另外包含結合（B）對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯與（C）視需要經取代的芳香族二羥基化合物、二醇或二元酸，其中（B）對（C）的化學計量莫耳比在介於 0.75 至 1.25 之間，以形成經控制的混合物。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其另外包含結合（B）對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯與（C）視需要經取代的芳香族二羥基化合物、二醇或二元酸，其中（B）對（C）的化學計量莫耳比在介於 1.0 至 1.08 之間，以形成經控制的混合物。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其包含經由將（i）芳香族二羥基化合物與（ii）碳酸二酯反應而製備（A）內含自由羥基的聚碳酸酯。

(2)

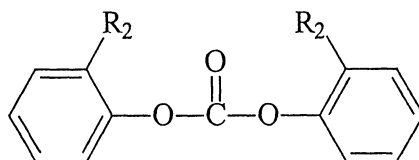
6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其包含經由將 (i) 芳香族二羥基化合物與 (ii) 碳酸二酯反應而製備 (A) 內含自由羥基的聚碳酸酯，及將 (A) 內含自由羥基的聚碳酸酯與內含 (C) 與 (i) 的混合物作反應，該混合物中 { (C) 視需要經取代的芳香族二羥基化合物、二醇或二元酸 }，對 { 經反應而形成 (A) 內含自由羥基的聚碳酸酯之 (i) 芳香族二羥基化合物 } 的化學計量莫耳比在約 0.01 至約 0.75。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其包含經由將 (i) 芳香族二羥基化合物與 (ii) 碳酸二酯反應而製備 (A) 內含自由羥基的聚碳酸酯，及將 (A) 內含自由羥基的聚碳酸酯與內含 (C) 與 (i) 的混合物作反應，該混合物中 { (C) 視需要經取代的芳香族二羥基化合物、二醇或二元酸 }，對 { 經反應而形成 (A) 內含自由羥基的聚碳酸酯之 (i) 芳香族二羥基化合物 } 的化學計量莫耳比在約 0.1 至約 0.5。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其包含經由將 (i) 芳香族二羥基化合物與 (ii) 碳酸二酯反應而製備 (A) 內含自由羥基的聚碳酸酯，及將 (A) 內含自由羥基的聚碳酸酯與內含 (C) 與 (i) 的混合物作反應，該混合物中 { (C) 視需要經取代的芳香族二羥基化合物、二醇或二元酸 }，對 { 經反應而形成 (A) 內含自由羥基的聚碳酸酯之 (i) 芳香族二羥基化合物 } 的化學計量莫耳比在約 0.2 至約 0.4。

(3)

9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯 (B) 包含：



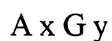
其中 R_2 為陰電性取代基。

10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中陰電性取代基 R_2 係選自硝基基團、鹵素基團及內含羰基的基團。

11. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中陰電性取代基 R_2 係選自甲氧羰基、乙氧羰基、丙氧基羰基、苯羰基、苯氧基羰基及苄氧基羰基。

12. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中陰電性取代基 R_2 為甲氧羰基。

13. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中視需要經取代的芳香族二羥基化合物、二醇或二元酸 (C) 為具有如下通式之化合物：



其中 A 為 C_{1-20} 聚亞甲基、 C_{2-20} 伸烷基、 C_{2-20} 亞烷基、 C_{5-36} 環伸烷基、 C_{5-36} 環亞烷基、 C_{6-36} 伸芳基、 C_{6-36} 烷基伸芳基或 C_{6-36} 芳基伸烷基，及 x 為 0 或整數，其中 G 為單價 C_6-C_{30} 烴，其至少一個羥基或羧酸基團直接鍵結至烷基基團、芳香環或環脂肪族環，及 y 為等於 1 或大於 1 的整數，及其中每個 G 可相同或不同。

14. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中視需要經取

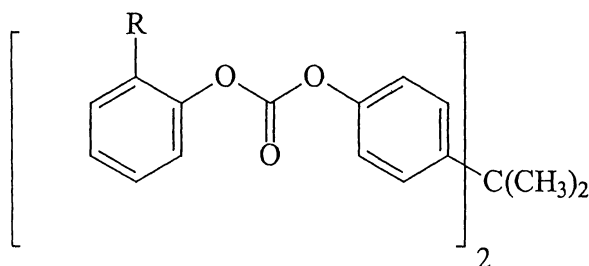
(4)

代的芳香族二羟基化合物、二醇或二元酸(C)係選自二-鄰-第二丁基-雙酚 A、對酞酸、2-甲基-2,4-戊二醇、間苯二酚、氫醌、〔1,1'-聯苯〕-4,4'-二醇及雙酚砜的化合物。

15. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中視需要經取代的芳香族二羟基化合物、二醇或二元酸(C)相對於在聚碳酸酯中雙酚含量的濃度在約 0.1 至 50 莫耳百分比。

16. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中視需要經取代的芳香族二羟基化合物、二醇或二元酸(C)相對於在聚碳酸酯中雙酚含量的濃度在約 0.1 至 20 莫耳百分。

17. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯(B)包含如下式之化合物：

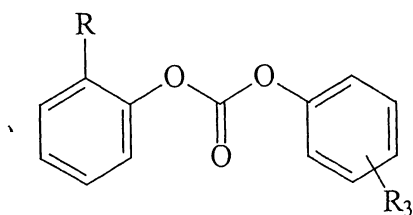


其中 R 為陰電性取代基。

18. 如申請專利範圍第 17 項之方法，其中陰電性取代基 R 係選自硝基基團、鹵素基團或內含羰基的基團。

19. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中混合物包含至少一些及至高達 25 莫耳%的非對稱活化的碳酸酯，如式：

(5)



其中 R 為陰電性取代基，及 R₃ 係選自氫、C₁ 至 C₃₆ 烷基、C₁ 至 C₃₆ 烷氧基、C₆ 至 C₃₆ 芳基、C₇ 至 C₃₆ 芳烷基及 C₇ 至 C₃₆ 芳烷氧基。

20. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中混合物包含對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯（B）及視需要經取代的芳香族二羥基化合物、二醇或二元酸（C），兩者莫耳比例為 10：90 至 90：10。

21. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中加入的混合物之量，在於可提供混合碳酸酯對混合物與聚碳酸酯中自由羥基及酸末端基團的莫耳比例為 0.5 至 3。

22. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在連續或半連續反應器系統（40，60）之中，將內含羥基的聚碳酸酯與混合物反應。

23. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在包含二或多個串聯反應器（168，170）的反應器系統（40，60）之中，將內含羥基的聚碳酸酯與混合物反應。

24. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在靜態混合器之中，將內含羥基的聚碳酸酯與混合物反應。

25. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其包含在熔融反應系統（40，60）的連續攪拌槽反應器（158，162，164）中製備內含羥基的聚碳酸酯。

(6)

26. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其包含在熔融反應系統（40，60）的連續攪拌槽反應器（158，162，164）中製備內含羥基的聚碳酸酯，且接著將所製備的內含羥基的聚碳酸酯與（B）及（C）之混合物反應。

27. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其包含在熔融反應系統（40，60）的連續攪拌槽反應器（158，162，164）中製備內含羥基的聚碳酸酯，且接著在熔融反應系統（40，60）的最終階段中，將所製備的內含羥基的聚碳酸酯與（B）及（C）之混合物反應。

28. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其包含在熔融反應系統（40，60）的連續攪拌槽反應器（158，162，164）中製備內含羥基的聚碳酸酯，且接著在一押出機（174）之中，將所製備的內含羥基的聚碳酸酯與（B）及（C）之混合物反應。

29. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其包含在熔融反應系統（40，60）的連續攪拌槽反應器（158，162，164）中製備內含羥基的聚碳酸酯，將所製備的內含羥基的聚碳酸酯送入分支生產線，在至少一分支生產線上，且在一押出機（174）之中，將所製備的內含羥基的聚碳酸酯與（B）及（C）之混合物反應。

30. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其包含將內含羥基且其分子量至少 4000 道爾頓的聚碳酸酯與（B）及（C）之混合物反應。

31. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其包含將內含羥

(7)

基且其分子量至少 24000 道爾頓的聚碳酸酯與 (B) 及 (C) 之混合物反應。

32. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其包含在熔融反應系統 (40, 60) 的連續攪拌槽反應器 (158, 162, 164) 中製備內含羥基的聚碳酸酯，且在融反應系統 (40, 60) 的最終階段中，在完全形成內含羥基的聚碳酸酯之前，開始將 (B) 與 (C) 之混合物與形成的內含羥基的聚碳酸酯之反應。

33. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中經由選擇 (A)、(B) 及 (C) 以製作具有 500 ppm 或更低的拉電子性鄰-取代基之酚系的共聚碳酸酯。

34. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中經由選擇 (A)、(B) 及 (C) 以製作具有 100 ppm 或更低的拉電子性鄰-取代基之酚系含量的共聚碳酸酯。

35. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中控制 (A)、(B) 及 (C) 之比例以製作具有 500 ppm 或更低的殘存未反應之 (B) 與 (C) 之共聚碳酸酯。

36. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中控制 (A)、(B) 及 (C) 之比例以製作具有 100 ppm 或更低的殘存未反應之 (B) 與 (C) 之共聚碳酸酯。

37. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中控制 (A)、(B) 及 (C) 之比例以製作共聚碳酸酯，該共聚碳酸酯末端 2-(烷氧基羰基) 苯基、2-(苯氧基羰基) 苯基、2-(苄氧基羰基) 苯基或 2-苯甲基苯基的含量為

(8)

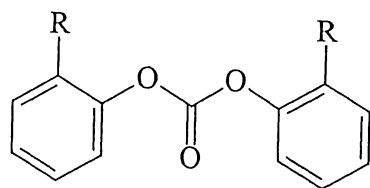
5,000 ppm 或更低。

38. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中所形成的共聚碳酸酯的末端 2-（甲氧羰基）苯基基團含量為 5000 ppm 或更低。

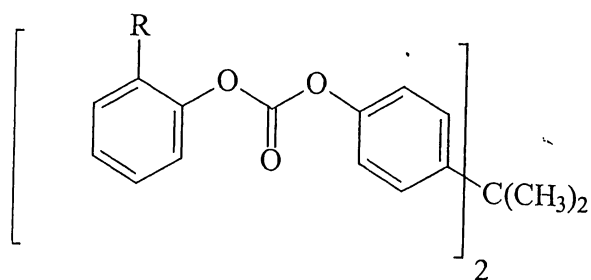
39. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中所形成的共聚碳酸酯之玻璃轉移溫度為約 120 至 150°C。

40. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該方法為熔融酯交換反應。

41. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯（B）包含：



或



其中 R 為陰電性取代基。

42. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中（A）內含自由羥基的聚碳酸酯之分子量為約 4,000 至約 40,000。

43. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中（A）內含自由羥基的聚碳酸酯之分子量為約 6,000 至約 30,000。

44. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中（A）內含

(9)

自由羟基的聚碳酸酯之分子量爲約 7,500 至約 25,000。

45. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中 (A) 內含自由羟基的聚碳酸酯是在催化劑存在下製備，且在沒有額外催化劑之下，將 (A) 內含自由羟基的聚碳酸酯與 (B) 對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯及 (C) 視需要經取代的芳香族二羟基化合物、二醇或二元酸之經化學計量控制之混合物反應以得到高分子量共聚碳酸酯。

46. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其另外包含選擇與 (A) 反應的 (B) 及 (C) 之混合物以決定產物共聚碳酸酯之性質。

47. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其另外包含選擇與 (A) 反應的 (B) 及 (C) 之混合物以決定產物共聚碳酸酯的流動-柔軟性平衡、複製、光學雙折射、水膨潤或耐燃性質。

48. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中 (A) 內含自由羟基的聚碳酸酯，係在一連續方法中被製備，及與混合反應。

49. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中 (A) 內含自由羟基的聚碳酸酯係在連續反應器中 (168, 170) 及連續方法中被製備，及與混合物反應。

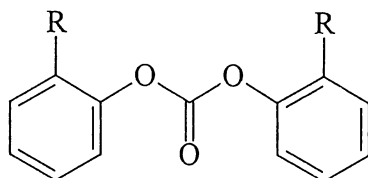
50. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其包含選擇將 (A) 與 (B) 及 (C) 之混合物反應，以製作具有適合的光學貯存介質性質之共聚碳酸酯。

51. 一種共聚合試劑，其包含 (B) 對稱的視需要活

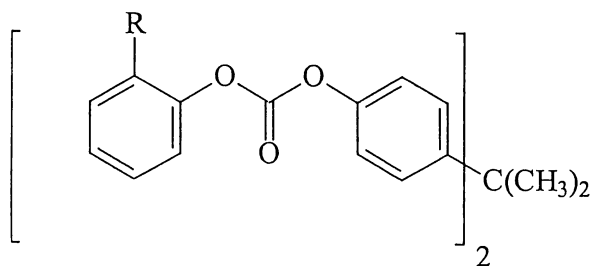
(10)

化的芳香族碳酸二酯及 (C) 視需要經取代的芳香族二羥基化合物、二醇或二元酸之混合物。

52. 如申請專利範圍第 51 項之共聚合試劑，其中對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯 (B) 包含：



或



其中 R 為陰電性取代基。

53. 如申請專利範圍第 52 項之共聚合試劑，其中陰電性取代基 R 為甲氧羰基。

54. 如申請專利範圍第 51 項之共聚合試劑，其中 R 係選自硝基基團、鹵素基團、及內含羰基的基團。

55. 如申請專利範圍第 51 項之共聚合試劑，其中陰電性取代基 R 係選自甲氧羰基、乙氧羰基、丙氧基羰基、苯羰基、苯氧基羰基及苄氧基羰基。

56. 如申請專利範圍第 51 項之共聚合試劑，其中視需要經取代的芳香族二羥基化合物、二醇或二元酸 (C) 為具有如下通式之化合物：



(11)

其中 A 為 C_{1-20} 聚亞甲基、 C_{2-20} 伸烷基、 C_{2-20} 亞烷基、 C_{5-36} 環伸烷基、 C_{5-36} 環亞烷基、 C_{6-36} 伸芳基、 C_{6-36} 烷基伸芳基或 C_{6-36} 芳基伸烷基，及 x 為 0 或整數，其中 G 為單價 C_6-C_{30} 烴，其至少一個羥基或羧基團直接鍵結至烷基基團、芳香環或環脂肪族環，及 y 為等於 1 或大於 1 的整數，及其中每個 G 可相同或不同。

57. 如申請專利範圍第 51 項之共聚合試劑，其中視需要經取代的雙酚、二醇或二元酸 (C) 係選自二-鄰-第二丁基-雙酚 A、對酞酸、2-甲基-2,4-戊二醇、間苯二酚、氫醌、〔1,1'-聯苯〕-4,4'-二醇及雙酚磺的化合物。

58. 如申請專利範圍第 51 項之共聚合試劑，其包含 (B) 對 (C) 的莫耳比例在約 0.25 至約 3.0 的 (B) 與 (C)。

59. 如申請專利範圍第 51 項之共聚合試劑，其包含 (B) 對 (C) 的莫耳比例在 0.75 至 1.25 的 (B) 與 (C)。

60. 如申請專利範圍第 51 項之共聚合試劑，其包含 (B) 對 (C) 的莫耳比例在 1.0 至 1.08 的 (B) 與 (C)。

61. 一種製備共聚碳酸酯之方法，其包含：將 (i) 芳香族二羥基化合物與 (ii) 碳酸二酯反應，以製備 (A) 內含自由羥基的聚碳酸酯，且將 (A) 內含自由羥基的聚碳酸酯與 (B) 對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯及 (C) 視需要經取代的芳香族二羥基化合物、二醇或

(12)

二元酸之混合物反應，該（C）視需要經取代的芳香族二羥基化合物、二醇或二元酸對經反應而形成（A）內含自由羥基的聚碳酸酯之（i）芳香族二羥基化合物的化學計量莫耳比在約 0.01 至約 0.75。

62. 如申請專利範圍第 61 項之方法，其包含將（A）內含自由羥基的聚碳酸酯與（B）對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯及（C）視需要經取代的芳香族二羥基化合物、二醇或二元酸之混合物反應，該（C）視需要經取代的芳香族二羥基化合物、二醇或二元酸對經反應而形成（A）內含自由羥基的聚碳酸酯之（i）芳香族二羥基化合物的化學計量莫耳比在約 0.1 至約 0.5。

63. 如申請專利範圍第 61 項之方法，其包含將（A）內含自由羥基的聚碳酸酯與（B）對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯及（C）視需要經取代的芳香族二羥基化合物、二醇或二元酸之混合物反應，該（C）視需要經取代的芳香族二羥基化合物、二醇或二元酸對經反應而形成（A）內含自由羥基的聚碳酸酯之（i）芳香族二羥基化合物的化學計量莫耳比在約 0.2 至約 0.4。

64. 如申請專利範圍第 61 項之方法，其中另外包含形成（B）對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯與（C）視需要經取代的芳香族二羥基化合物、二醇或二元酸之混合物，其中（B）對（C）的化學計量莫耳比在約 0.25 至約 3.0。

65. 如申請專利範圍第 61 項之方法，其中另外包含

(13)

形成 (B) 對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯與 (C) 視需要經取代的芳香族二羥基化合物、二醇或二元酸之混合物，其中 (B) 對 (C) 的化學計量莫耳比在介於 0.75 至 1.25 之間。

66. 如申請專利範圍第 61 項之方法，其中另外包含形成 (B) 對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯與 (C) 視需要經取代的芳香族二羥基化合物、二醇或二元酸之混合物，其中 (B) 對 (C) 的化學計量莫耳比在介於 1.0 至 1.08 之間。

67. 如申請專利範圍第 61 項之方法，其中 (A) 內含自由羥基的聚碳酸酯係在一連續方法中被製備，及與混合物反應。

68. 如申請專利範圍第 61 項之方法，其 (A) 內含自由羥基的聚碳酸酯係在連續反應器 (168, 170) 中及連續方法中被製備，及與混合物反應。

69. 如申請專利範圍第 61 項之方法，其包含將 (i) 與 (ii) 反應，採用的莫耳比例為約 0.8 莫耳至約 1.30 莫耳的碳酸二酯 (ii) 對 1 莫耳的芳香族二羥基化合物 (i)。

70. 如申請專利範圍第 61 項之方法，其包含將 (i) 與 (ii) 反應，採用的莫耳比例為約 1.01 莫耳至約 1.20 莫耳的碳酸二酯 (ii) 對 1 莫耳的芳香族二羥基化合物 (i)。

71. 一種製備共聚碳酸酯之方法，其包含：將 (i)

(14)

芳香族二羥基化合物與 (ii) 碳酸二酯反應，以製備 (A) 內含自由羥基的聚碳酸酯，及將 (A) 內含自由羥基的聚碳酸酯與 (B) 對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯及 (C) 視需要經取代的芳香族二羥基化合物、二醇或二元酸之混合物反應，其中經由變化在 (A) 的自由羥基含量，而控制在與 (B) 及 (C) 混合物反應中的 (A) 聚碳酸酯之活性。

72. 如申請專利範圍第 71 項之方法，其中經由熔融平衡具有較低水準之自由羥基含量的聚碳酸酯與具有較高水準之自由羥基含量的聚碳酸酯，而變化 (A) 中自由羥基含量。

73. 如申請專利範圍第 71 項之方法，其中經由控制 (i) 芳香族二羥基化合物對 (ii) 碳酸二酯之莫耳比，而變化 (A) 中自由羥基含量。

74. 如申請專利範圍第 71 項之方法，其包含將 (i) 與 (ii) 反應，採用的莫耳比例為約 0.8 莫耳至約 1.30 莫耳的碳酸二酯 (ii) 對 1 莫耳的芳香族二羥基化合物 (i)。

75. 如申請專利範圍第 71 項之方法，其包含將 (i) 與 (ii) 反應，採用的莫耳比例為約 1.01 莫耳至約 1.20 莫耳的碳酸二酯 (ii) 對 1 莫耳的芳香族二羥基化合物 (i)。

76. 如申請專利範圍第 71 項之方法，其包含雙酚 A 與碳酸二苯酯反應以製備 (A)，且經由控制雙酚 A 對碳

(15)

酸二苯酯之莫耳比而變化 (A) 的自由羥基含量。

77. 一種共聚物，其包含：

(A) 包含 (i) 芳香族二羥基部分與 (ii) 碳酸二酯部分的〔聚碳酸酯部分〕_x；

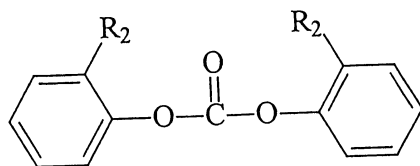
(B) 〔對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯部分〕_y；及

(C) 〔視需要經取代的芳香族二羥基化合物、二醇或二元酸部分〕_z，其中 x 為 20 至 92 莫耳百分比， y 為 4 至 40 莫耳百分比，及 z 為 4 至 40 莫耳百分比，各百分比係基於在共聚物中之莫耳百分比。

78. 如申請專利範圍第 77 項之共聚物，其中 $x = 40$ 至 70， $y = 15$ 至 30 及 $z = 15$ 至 30 莫耳百分比，各百分比係基於在共聚物中之莫耳百分比。

79. 如申請專利範圍第 77 項之共聚物，其中 $x = 46$ 至 60， $y = 20$ 至 27 及 $z = 20$ 至 27 莫耳百分比，各百分比係基於在共聚物中之莫耳百分比。

80. 如申請專利範圍第 77 項之共聚物，其中 (B) 〔對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯〕部分包含：



其中 R_2 為陰電性取代基。

81. 如申請專利範圍第 80 項之共聚物，其中陰電性取代基 R_2 係選自硝基基團、鹵素基團及內含羰基的基

(16)

團。

82. 如申請專利範圍第 80 項之共聚物，其中陰電性取代基 R_2 係選自甲氧羰基、乙氧羰基、丙氧基羰基、苯羰基、苯氧基羰基及苄氧基羰基。

83. 如申請專利範圍第 80 項之共聚物，其中陰電性取代基 R_2 為甲氧羰基。

84. 如申請專利範圍第 77 項之共聚物，其中視需要經取代的芳香族二羥基化合物、二醇或二元酸(C)為具有如下通式之化合物：

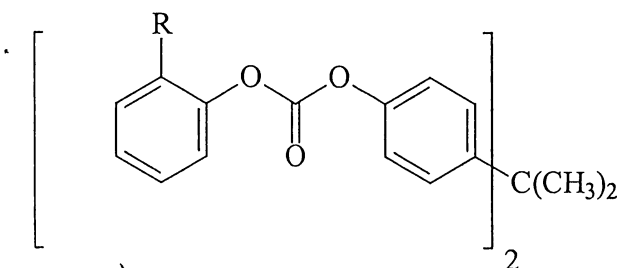


其中 A 為 C_{1-20} 聚亞甲基、 C_{2-20} 伸烷基、 C_{2-20} 亞烷基、 C_{5-36} 環伸烷基、 C_{5-36} 環亞烷基、 C_{6-36} 伸芳基、 C_{6-36} 烷基伸芳基或 C_{6-36} 芳基伸烷基，及 x 為 0 或整數，其中 G 為單價 C_6-C_{30} 烴，其至少一個羥基或羧酸基團直接鍵結至烷基基團、芳香環或環脂肪族環，及 y 為等於 1 或大於 1 的整數，及其中每個 G 可相同或不同。

85. 如申請專利範圍第 77 項之共聚物，其中視需要經取代的芳香族二羥基化合物、二醇或二元酸(C)係源自二-鄰-第二丁基-雙酚 A、對酞酸、2-甲基-2,4-戊二醇、間苯二酚、氫醌、〔1,1'-聯苯〕-4,4'-二醇及雙酚 A。

86. 如申請專利範圍第 77 項之共聚物，其中對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯部分係源自式：

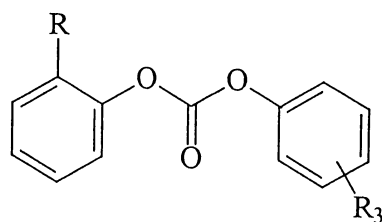
(17)



其中 R 為陰電性取代基。

87. 如申請專利範圍第 86 項之共聚物，其中陰電性取代基 R 係選自硝基基團、鹵素基團或內含羰基的基團。

88. 如申請專利範圍第 77 項之共聚物，其包含非對稱活化碳酸酯的部分，如式：



其中 R 為陰電性取代基，及 R₃ 係選自氫，C₁ 至 C₃₆ 烷基、C₁ 至 C₃₆ 烷氧基、C₆ 至 C₃₆ 芳基、C₇ 至 C₃₆ 芳烷基及 C₇ 至 C₃₆ 芳烷氧基。

89. 如申請專利範圍第 77 項之共聚物，其中該共聚碳酸酯具有 500 ppm 或更低的拉電子性鄰-取代基的酚系。

90. 如申請專利範圍第 77 項之共聚物，其中該共聚碳酸酯具有 100 ppm 或更低的拉電子性鄰-取代基的酚系。

91. 如申請專利範圍第 77 項之共聚物，其中該共聚碳酸酯具有 500 ppm 或更低的殘存未反應之 (B) 與 (C)。

(18)

92. 如申請專利範圍第 77 項之共聚物，其中該共聚碳酸酯具有 100 ppm 或更低的殘存未反應之 (B) 與 (C)。

93. 如申請專利範圍第 77 項之共聚物，其中該共聚碳酸酯的末端 2-(烷氧基羰基)苯基、2-(苯氧基羰基)苯基、2-(苄氧基羰基)苯基或 2-苯甲基苯基含量為 5,000 ppm 或更低。

94. 如申請專利範圍第 77 項之共聚物，其中該共聚碳酸酯的末端 2-(甲氧羰基)苯基基團含量為 5000 ppm 或更低。

95. 如申請專利範圍第 77 項之共聚物，其中該共聚碳酸酯之玻璃轉移溫度約在 120 至 150°C。

96. 一種製備共聚碳酸酯之方法，其包含：製備 (A) 內含自由羥基的聚碳酸酯，且相繼地使 (A) 內含自由羥基的聚碳酸酯，在至少第一共聚合及第二共聚合，且與 (B) 對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯及 (C) 視需要經取代的芳香族二羥基化合物、二醇或二元酸之混合物反應。

97. 如申請專利範圍第 96 項之方法，其另外包含針對在相應的第一與第二共聚合反應中，選擇 (C) 視需要經取代的雙酚、二醇或二元酸與 (A) 內含自由羥基的聚碳酸酯之比例，以 (a) 控制共聚碳酸酯產物的分子量，(b) 增進相對不具反應性的 (A) 聚碳酸酯之反應，(c) 促進去除副產物，(d) 增進相對不具反應性的

(19)

(B) 或 (C) 之反應，或 (e) 為 (a)、(b)、(c) 或 (d) 之組合。

98. 如申請專利範圍第 96 項之方法，其另外包含選擇 (B) 及 (C) 之混合物，以決定產物共聚碳酸酯之性質。

99. 如申請專利範圍第 96 項之方法，其另外包含 (B) 對 (C) 的化學計量莫耳比在約 0.25 至約 3.0，結合 (B) 對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯與 (C) 視需要經取代的芳香族二羥基化合物、二醇或二元酸，以形成混合物。

100. 如申請專利範圍第 96 項之方法，其另外包含 (B) 對 (C) 的化學計量莫耳比在介於 0.75 至 1.25 之間，結合 (B) 對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯與 (C) 視需要經取代的芳香族二羥基化合物、二醇或二元酸，以形成混合物。

101. 如申請專利範圍第 96 項之方法，其另外包含 (B) 對 (C) 的化學計量莫耳比在介於 1.0 至 1.08 之間，結合 (B) 對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯與 (C) 視需要經取代的芳香族二羥基化合物、二醇或二元酸，以形成混合物。

102. 一種用以製備共聚碳酸酯的系統 (40, 60)，其包含：

第一反應器反應組 (158, 162, 164)，用於將 (i) 芳香族二羥基化合物與 (ii) 碳酸二酯反應以製作聚碳酸

(20)

酯；及

後續聚合器反應器（168，170），用於將（B）對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯及（C）視需要經取代的芳香族二羥基化合物、二醇或二元酸之經化學計量控制之混合物與聚碳酸酯反應以製作共聚碳酸酯。

103. 如申請專利範圍第 102 項之系統（40，60），其包含多條進入聚合器的添加劑線路，以沿著反應器（158，162，164）與後續聚合器（168，170）的線路上多個位置上，加入經控制的混合物。

104. 如申請專利範圍第 102 項之系統（40，60），其包含一條線路以將經控制的混合物在之聚合器之前，加入聚合器中或於聚合器之後加入。

105. 如申請專利範圍第 102 項之系統（40，60），其額外地包含在聚合器（168，170）之後的押出機（174），以將添加劑配料入共聚碳酸酯中。

106. 如申請專利範圍第 102 項之系統（40，60），其額外地包含在聚合器（168，170）之後的押出機（174），以將添加劑配料入共聚碳酸酯中，及包含一條線路以將經控制的混合物在押出機之前（174）加入或加入押出機（174）中。

107. 如申請專利範圍第 102 項之系統（40，60），其包含多個聚合器（168，170）。

108. 如申請專利範圍第 102 項之系統（40，60），其包含多個相繼地安排的聚合器，及一條線路以依序列地

(21)

將經控制的混合物在最後聚合器（170）之前加入或加入最後聚合器（170）中。

109. 如申請專利範圍第 102 項之系統（40，60），其中經化學計量控制的混合物包含（B）對（C）的化學計量莫耳比在約 0.25 至約 3.0 之間的（B）及（C）。

110. 如申請專利範圍第 102 項之系統（40，60），其中經化學計量控制的混合物包含（B）對（C）的化學計量莫耳比在約 0.75 至 1.25 之間的（B）及（C）。

111. 如申請專利範圍第 102 項之系統（40，60），其中經化學計量控制的混合物包含（B）對（C）的化學計量莫耳比在約 1.0 至 1.08 之間的（B）及（C）。

112. 一種製備光學貯存介質之方法，其包含：製備（A）內含自由羥基的聚碳酸酯；

將（A）內含自由羥基的聚碳酸酯與（B）對稱的視需要活化的芳香族碳酸二酯及（C）視需要經取代的芳香族二羥基化合物、二醇或二元酸之經化學計量控制之混合物反應，以製作共聚物；及

將此共聚物加入光學結構中作為貯存介質。

圖 1

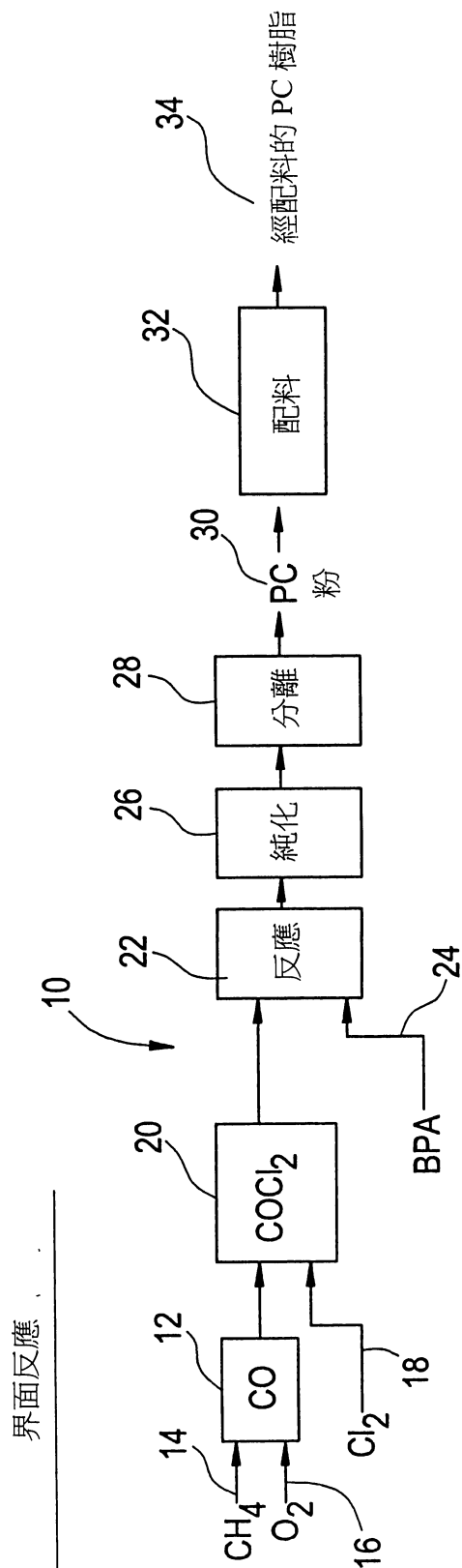
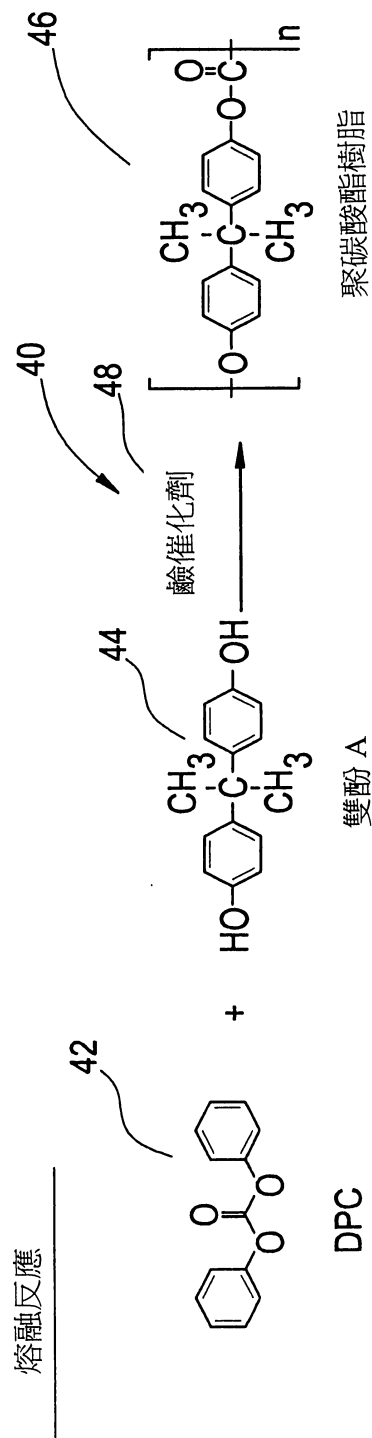


圖 2



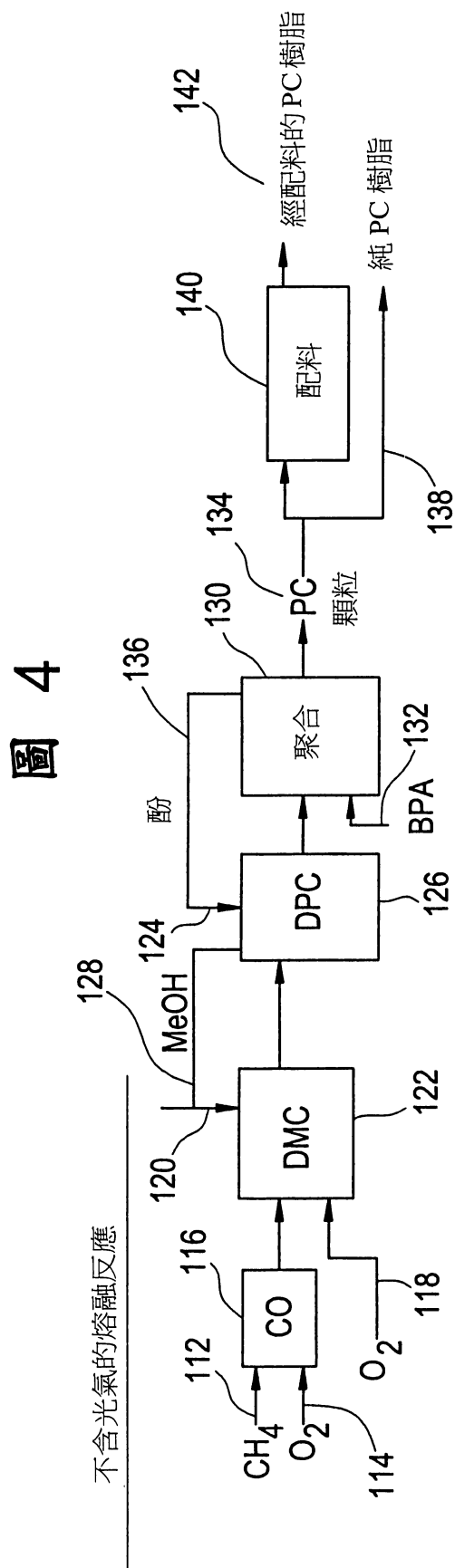
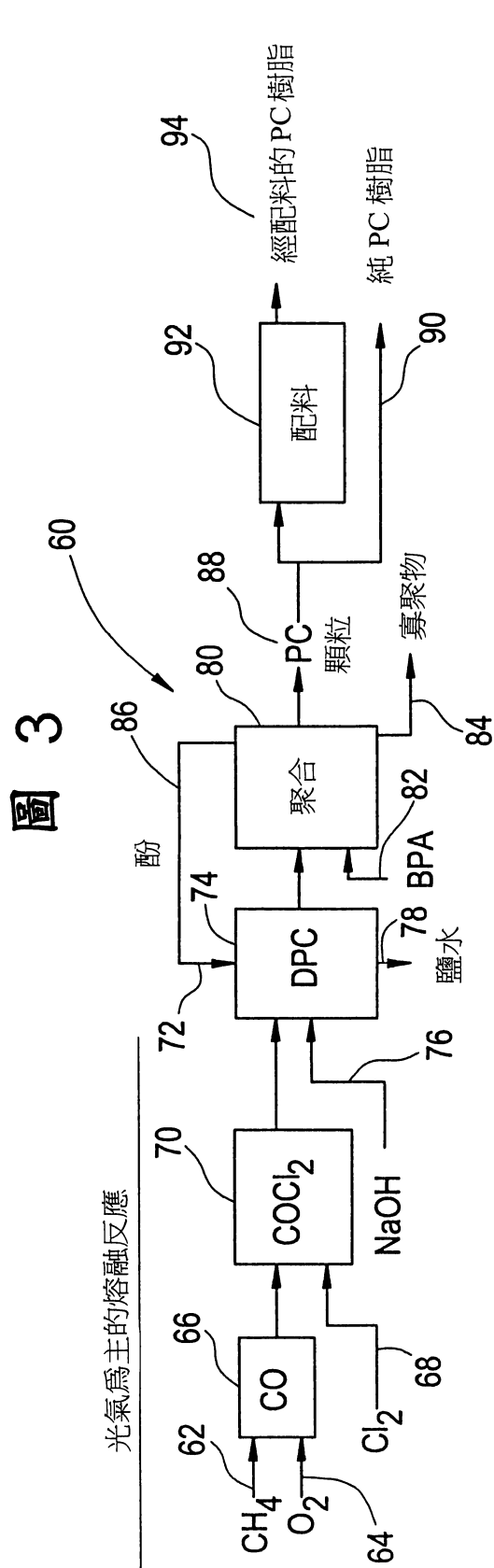
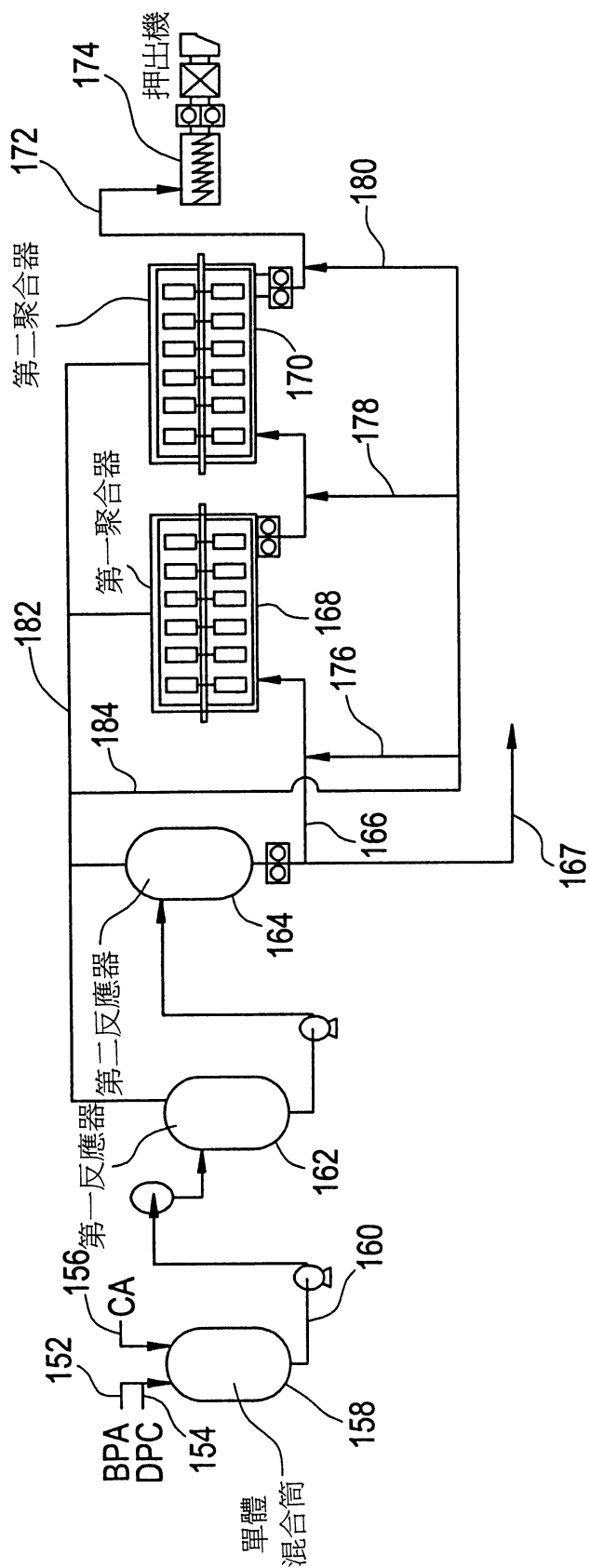


圖 5



陸、(一)、本案指定代表圖為：第 1 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

10	方法	12	一氧化碳
14	甲烷	16	氧
18	氯	20	光氣
22	反應	24	雙酚 A (BPA)
26	純化	28	分離
30	粉末	32	配料
34	聚碳酸酯組成物		

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無