



(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 I872014 B

(45) 公告日：中華民國 114 (2025) 年 02 月 11 日

(21) 申請案號：107132074

(22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 12 日

(51) Int. Cl. : C08G63/64 (2006.01)

C08G63/78 (2006.01)

C08G64/28 (2006.01)

(30) 優先權：2017/09/28 南韓

10-2017-0125987

2018/08/27 南韓

10-2018-0100605

(71) 申請人：南韓商 S K 化學公司 (南韓) SK CHEMICALS CO., LTD. (KR)

南韓

(72) 發明人：吳光世 OH, KWANG SEI (KR)

(74) 代理人：劉法正；尹重君

(56) 參考文獻：

TW 201634527A

期刊 Long, F. , et al. "A designed synthetic strategy toward poly (isosorbide terephthalate) copolymers: A combination of temporary modification, transesterification, cyclization and polycondensation." Polymer Chemistry Vol.6 no 42 02 September 2015 page: 7470-7479

審查人員：黃凱煜

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 43 頁

(54) 名稱

具有高耐熱性之聚碳酸酯及製備其之方法

(57) 摘要

本發明有關一高耐熱性之生物基質聚碳酸酯，並有關用於製備該者的方法。更詳細地，該高耐熱性生物基質聚碳酸酯在耐熱性、透明性及可加工性為優異的。

The present invention relates to a highly heat-resistant, bio-based polycarbonate ester and a process for preparing the same. In more detail, the highly heat-resistant, bio-based polycarbonate ester is excellent in heat resistance, transparency, and processability.



公告本

I872014

【發明摘要】

【中文發明名稱】

具有高耐熱性之聚碳酸酯及製備其之方法

【英文發明名稱】

POLYCARBONATE ESTER HAVING HIGH HEAT RESISTANCE AND
PROCESS FOR PREPARING THE SAME

【中文】

本發明有關一高耐熱性之生物基質聚碳酸酯，並有關用於製備該者的方法。更詳細地，該高耐熱性生物基質聚碳酸酯在耐熱性、透明性及可加工性為優異的。

【英文】

The present invention relates to a highly heat-resistant, bio-based polycarbonate ester and a process for preparing the same. In more detail, the highly heat-resistant, bio-based polycarbonate ester is excellent in heat resistance, transparency, and processability.

【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】

具有高耐熱性之聚碳酸酯及製備其之方法

【英文發明名稱】

POLYCARBONATE ESTER HAVING HIGH HEAT RESISTANCE AND PROCESS FOR PREPARING THE SAME

【技術領域】

【0001】發明領域

本發明有關一高耐熱性之生物基質聚碳酸酯，並有關於用於製備該者的方法。更詳細地，該聚碳酸酯在耐熱性、透明性及可加工性為優異的。

【先前技術】

【0002】發明背景

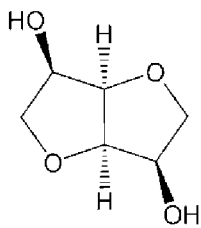
藉由1,4：3,6-二脫水己糖醇與一碳酸酯或1,4-環己烷二羧酸酯的熔融縮聚而製備的生物基質聚碳酸酯係為含有衍自於生物質(亦即1,4：3,6-二脫水己糖醇)的生物基質單體的生物塑料。該生物基質聚碳酸酯具有PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)的高透明性與雙酚A(BPA)聚碳酸酯的高耐熱性。

【0003】此種生物基質聚碳酸酯的結構特徵在於其不包含造成環境荷爾蒙的BPA。藉由共聚合具有脂族環分子結構的1,4-環己烷二羧酸酯單體，其亦可能改善歸因於1,4：3,6-二脫水己糖醇之分子結構的低延展性。此外，藉由以酯鍵替代一些碳酸酯鍵，其係可能補償碳酸酯鍵的缺

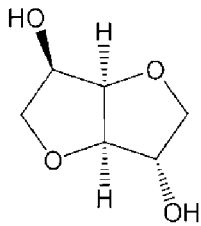
點。

【0004】1,4:3,6-二脫水己糖醇具有下列三種立體異構物類型，該等取決於該兩個羥基的相對構型具有不同的化學性質：由下列式a所代表的異甘露醇(熔點：81-85°C)、由下列式b所代表的異山梨醇(熔點：61-62°C)、及由下列式c所代表的異艾杜醇(isoidide)(熔點：64°C)。

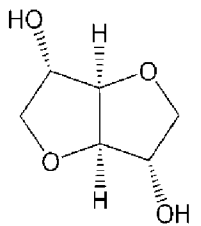
[式a]



[式b]



[式c]

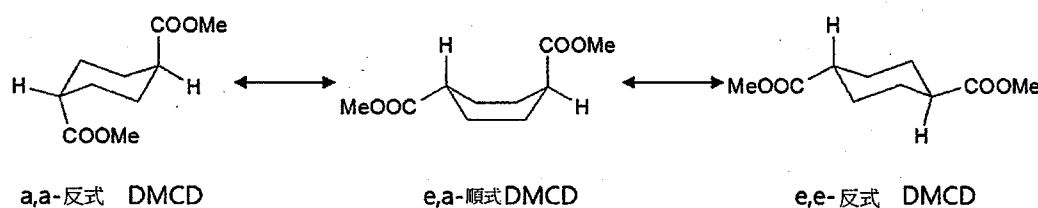


【0005】特別的，在1,4:3,6-二脫水己糖醇係使用作為製備代表性透明工程塑料之聚碳酸酯的單體的事例中，該由此製備的聚碳酸酯具有高耐熱性與透明性，以及優異的表面硬度、UV穩定性、阻燃性及耐化學性，歸功於1,4:3,6-二脫水己糖醇的分子結構特徵，即剛性稠合與融合雜環的立體結構，儘管其體積小，以及生物塑料的優點。憑

藉這些優點，1,4:3,6-二脫水己糖醇已經拓寬了其作為用於發展生物塑料的代表性原料的應用領域。

【0006】同時，1,4-二甲基-環己烷二羧酸酯(DMCD)或1,4-環己烷二羧酸(CHDA)，後者為DMCD水解產物，在其分子中心具有一環己烷環結構。因此，在其係併入一聚合物鏈的事例中，其係不僅可能改善該聚合物的UV穩定性與耐候性，但亦可能改善聚合物的這些性能，如光澤保持性、耐黃變性(yellowing resistance)、水解穩定性、耐腐蝕性、及耐化學性，由於在該分子結構中柔韌性與硬度的獨特組合。此外，DMCD或CHDA係由下列式d所代表的順式與反式形式的異構體混合物所構成。市售的DMCD具有約80/20%的順式/反式比。假若如DMCD或CHDA這樣的脂族環結構存在於一聚合物鏈中，歸因於脂族環的分子翻轉運動(molecular flip motion)的二次機械鬆弛(secondary mechanical relaxation)將會發生，從而改善該聚合物的機械性質。尤其是，它具有聚合物之衝擊強度增強的優點。

[式d]



【0007】 同時，具有170°C或更高玻璃轉化溫度(T_g)且可以應用於諸如汽車、電子裝置、工業照明、及醫療用途各種領域的高耐熱性材料隨著對其提高的需求在近幾年已經發展了。另一方面，藉由1,4:3,6-二脫水己糖醇與碳酸酯或1,4-環己烷二羧酸酯的熔融縮聚製備的生物基質聚碳酸酯具有170°C或更低之一T_g，該者對用作一高耐熱性材料要求在其耐熱性方面的增強。

【0008】 為了增強BPA聚碳酸酯的耐熱性之目的，使用具龐大與剛性結構之各種單體的共聚聚碳酸酯已經發展了。然而，具龐大與剛性結構的單體為昂貴的，因為合成它們是困難與複雜的。此外，其係必要取代大量的BPA以充分地增強耐熱性，這樣產生損害BPA聚碳酸酯優異的機械特性以及透明性與流動性的問題。

先前技藝文獻

專利文獻

(專利文獻1)韓國公開專利公開案號 2015-0012152

(專利文獻2)韓國公開專利公開案號2016-0090703

【發明內容】

技術問題

【0009】 相應地，本發明之一目的係為提供一種高耐熱性的生物基質聚碳酸酯，該者係從廉價的原料製備，其滿足耐熱性的增強與經濟效益，且能夠維持生物基質聚碳酸酯的高透明性，同時實現高流動性；並提供用於製備該者的方法。

問題的解決方案

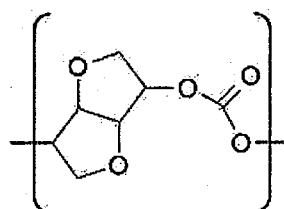
【0010】 為了達到上文目的，本發明提供一種高耐熱性之生物基質聚碳酸酯，其包含：

由下列式1所代表的重複單元1；

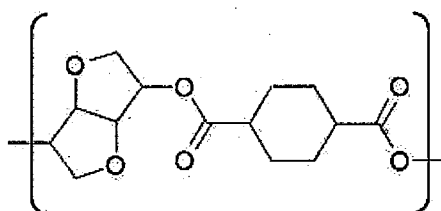
由下列式2所代表的重複單元2；及

由下列式3所代表的重複單元3：

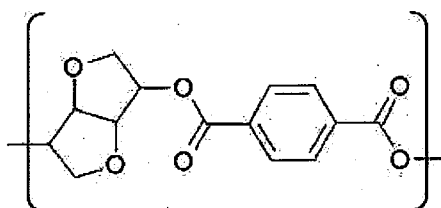
[式1]



[式2]



[式3]



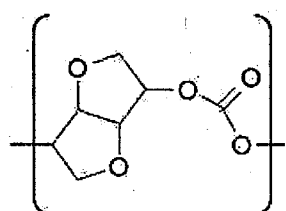
【0011】 此外，本發明提供一種用於製備高耐熱性生物基質聚碳酸酯的方法，該方法包含：

(1). 將下列式4所代表的化合物轉換為在其末端具有一鹵素官能基的中間反應物，繼之與苯酚或苯酚取代物的

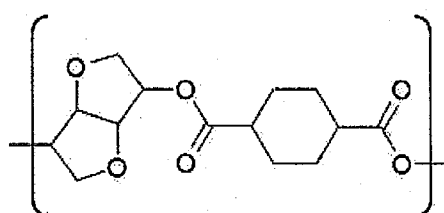
親核反應，或將下列式4所代表的一化合物與苯酚或苯酚取代物經受一轉酯化(transesterification)或酯化反應，以製備由下列式5所代表的一化合物；及

(2). 將由下列式5至式7所代表的化合物與1,4:3,6-二脫水己糖醇經受一熔融縮聚反應，以製備含有由下列式1至式3所代表的重複單元1至3的一化合物：

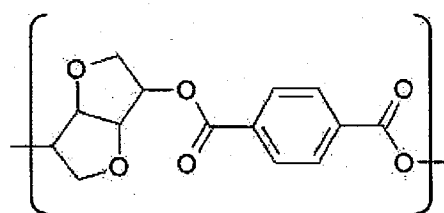
[式1]



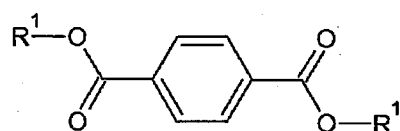
[式2]



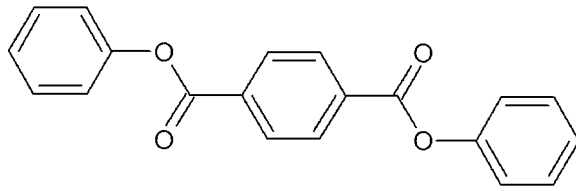
[式3]



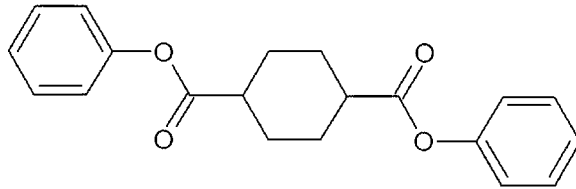
[式4]



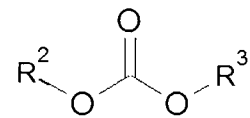
[式5]



[式6]



[式7]



【0012】在上文該等式中， R^1 為甲基或氫，且

R^2 與 R^3 每一者為具有1至18個碳原子的一烷基，或具有6至18個碳原子的一芳基，其中該芳基可能具有至少一個選自由下列所組成之群組的一取代基：具有1至18個碳原子的一烷基、具有4至20個碳原子的一環烷基、具有6至18個碳原子的一芳基、具有1至18個碳原子的一烷氧基、具有4至20個碳原子的環烷氧基、具有6至18個碳原子的一芳氧基、具有1至18個碳原子的一烷基磺醯基、具有4至20個碳原子的一環烷基磺醯基、具有6至18個碳原子的一芳基磺醯基、及一酯取代基。

本發明之有益效果

【0013】本發明之該高耐熱性生物基質聚碳酸酯具有優異的耐熱性，因為其具有 160°C 或更高的一玻璃轉化溫度，且在透明性與可加工性方面為優異的，並且為環境友善的，因為它不含雙酚。

【實施方式】

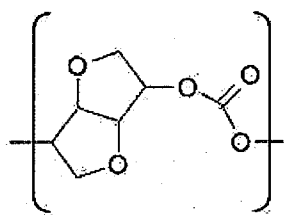
【0014】較佳實施例之詳細說明

在下文中，本發明將詳細地說明。

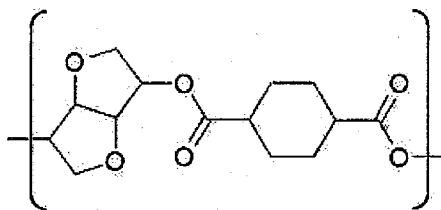
高耐熱性生物基質聚碳酸酯

【0015】本發明提供一種高耐熱性之生物基質聚碳酸酯，其包含由下列式1所代表的重複單元1；由下列式2所代表的重複單元2；及由下列式3所代表的重複單元3：

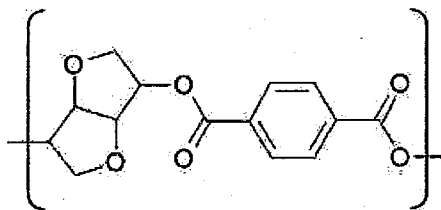
[式1]



[式2]



[式3]



【0016】該重複單元1可能從1,4：3,6-二脫水己糖醇與一碳酸酯的反應獲得，該重複單元2可能從1,4：3,6-二脫水己糖醇與1,4-環己烷二羧酸酯的反應獲得，而該重複單元3可能從1,4：3,6-二脫水己糖醇與對酞酸酯的反應獲

得。

【0017】在重複單元2中，1,4-環己烷二羧酸酯的順式/反式比可能為1/99至99/1%、20/80至80/20%、或30/70至70/30%。

【0018】1,4:3,6-二脫水己糖醇可能為異甘露醇、異山梨醇或異艾杜醇。具體地，其可能為異山梨醇。

【0019】具體地，該高耐熱性生物基質聚碳酸酯係由重複單元1至3構成。當該等重複單元1至3的莫耳分率分別為x、y與z時，x係為大於0至小於1的一實數，y係為大於0至0.7的一實數，z係為大於0至0.6的一實數，且 $x+y+z$ 可能為1。更具體地，x係為大於0至0.9或大於0至0.8的一實數，y係為大於0至0.6或大於0至0.5的一實數，z係為大於0至0.5或大於0至0.4的一實數，且 $x+y+z$ 可能為1。

【0020】當在260°C於2.16 kg之負載下測量時，該高耐熱性生物基質聚碳酸酯可能具有160至240°C之一玻璃轉化溫度，及5至150g/10min的一熔流指數(melt flow index)。具體地，該高耐熱性生物基質聚碳酸酯可能具有170至220°C或180至200°C之一T_g，且當在260°C於2.16 kg之負載下測量時，10至100g/10min或15至50g/10min之一熔流指數(MFI)。

【0021】該高耐熱性生物基質聚碳酸酯可能具有0.3至2.3 dL/g之一固有黏度(IV)。

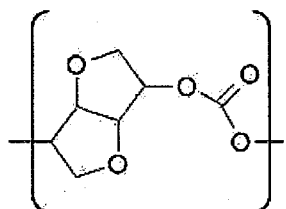
用於製備高耐熱性生物基質聚碳酸酯的方法

【0022】此外，本發明提供了一種用於製備高耐熱性

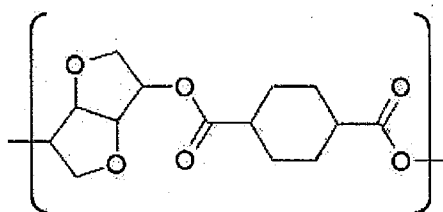
生物基質聚碳酸酯的方法，該方法包含：

- (1). 將下列式4所代表的一化合物轉換為在其末端具有一鹵素官能基的中間反應物，繼之與苯酚或苯酚取代物的親核反應，或將下列式4所代表的一化合物與苯酚或苯酚取代物經受一轉酯化或酯化反應，以製備由下列式5所代表的一化合物；及
- (2). 將由下列式5至式7所代表的化合物與1,4:3,6-二脫水己糖醇經受一熔融縮聚反應，以製備含有由下列式1至式3所代表的重複單元1至3的一化合物：

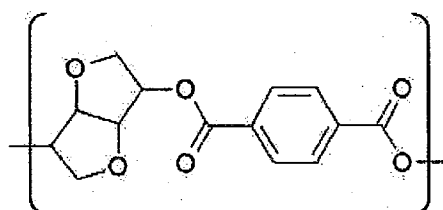
[式1]



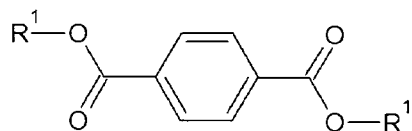
[式2]



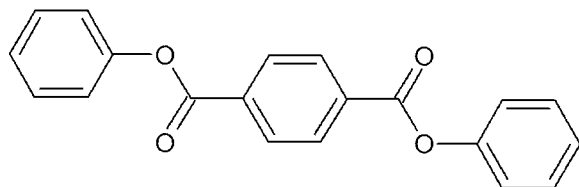
[式3]



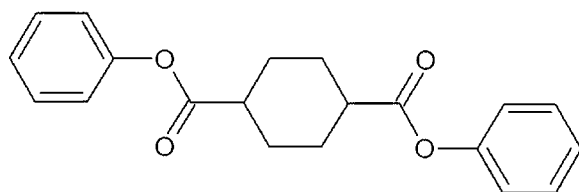
[式4]



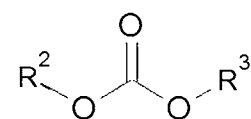
[式5]



[式6]



[式7]



【0023】在上文該等式中， R^1 為甲基或氫，且

R^2 與 R^3 每一者為具有1至18個碳原子的一烷基，或具有6至18個碳原子的一芳基，其中該芳基可能具有至少一個選自由下列所組成之群組的一取代基：具有1至18個碳原子的一烷基、具有4至20個碳原子的一環烷基、具有6至18個碳原子的一芳基、具有1至18個碳原子的一烷氧基、具有4至20個碳原子的環烷氧基、具有6至18個碳原子的一芳氧基、具有1至18個碳原子的一烷基磺醯基、具有4至20個碳原子的一環烷基磺醯基、具有6至18個碳原子的一芳基磺醯基、及一酯取代基。這裡，該酯取代基可能為具有1至18個碳原子的一烷基酯，具有4至20個碳原子的一環烷

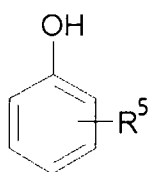
基酯，或具有6至18個碳原子的一芳基酯。

步驟(1)

【0024】在此步驟中，由上文式4所代表的一化合物係轉換為在其末端具有一鹵素官能基的中間反應物，繼之與苯酚或苯酚取代物的親核反應，或由上文式4所代表的一化合物係與苯酚或苯酚取代物經受一轉酯化或酯化反應，以製備由上文式5所代表的一化合物。

【0025】該苯酚取代物可能為由下列式9所代表的一化合物。

[式9]



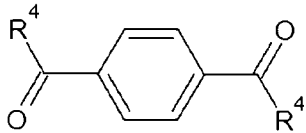
【0026】在上文式9中， R^5 係為具有1至18個碳原子的一烷基、具有4至20個碳原子的一環烷基、具有6至18個碳原子的一芳基、具有1至18個碳原子的一烷氧基、具有4至20個碳原子的環烷氧基、具有6至18個碳原子的一芳氧基、具有1至18個碳原子的一烷基磺醯基、具有4至20個碳原子的一環烷基磺醯基、具有6至18個碳原子的一芳基磺醯基、或一酯取代基。這裡，該酯取代基可能為具有1至18個碳原子的一烷基酯，具有4至20個碳原子的一環烷基酯，或具有6至18個碳原子的一芳基酯。

中間反應物

【0027】在其末端具有一鹵素官能基之該中間反應

物可能為由下列式8所代表的一化合物。

[式8]



【0028】 在上文式8中， R^4 每一者係獨立地為F、Cl或Br。

【0029】 具體地，在其末端具有一鹵素官能基之該中間反應物可能為對酞醯氯 (terephthaloyl chloride, TPC)，在該者中 R^4 係為Cl。

【0030】 此外，在其末端具有一鹵素官能基之該中間反應物可能藉由反應由上文式4所代表的一化合物(二羧酸酯或二羧酸)與一鹵化化合物而製備。

【0031】 該鹵化化合物可能為選自由光氣 (phosgene)、三光氣、亞硫醯氯 (thionyl chloride)、草醯氯 (oxalyl chloride)、三氯化磷、五氯化磷、五溴化磷及三聚氟氰 (cyanuric fluoride) 所組成之群組中的至少一者。具體地，該鹵化化合物可能為選自由光氣、亞硫醯氯及草醯氯所組成之群組中的至少一鹵化劑，從中反應副產物可以輕易地移除。此外，從商業角度來看，該鹵化化合物可能較佳的為光氣。

【0032】 加入的鹵化化合物數量可能為上文式4化合物最初採用的莫耳量的1至10倍、1.5至7.5倍、或2至5倍。

【0033】 轉換為中間反應物的反應條件與時間可能

取決於上文式4該化合物與鹵化化合物的類型而變化。具體地，至該中間反應物的轉換可能在大氣壓下於-30至150°C之溫度實行計5分鐘至48小時。更具體地，至該中間反應物的轉換可能在大氣壓下於20至100°C或40至80°C的溫度實行10分鐘至24小時。

【0034】在轉換為該中間反應物中，一有機溶劑可能使用，以溶解或分散上文式4之該化合物。在此種情況下，可能使用的有機溶劑可能是，舉例而言，苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯(mesitylene)、二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、四氯化碳、一氯苯、鄰二氯苯、四氫呋喃、二噁烷、乙腈、或之類。

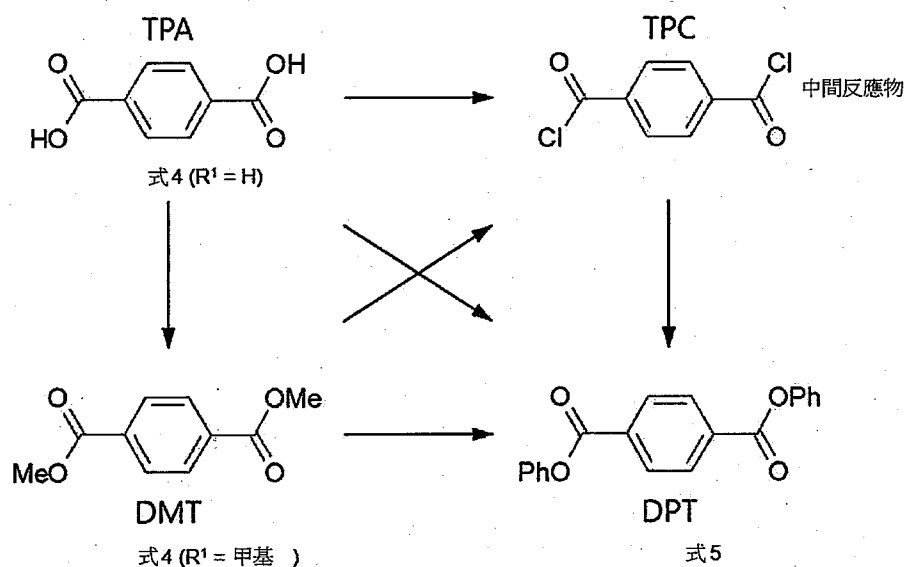
【0035】為了提高該中間反應物的轉換率與反應產率，催化劑可能使用的，取決於在轉換為該中間反應物時所使用之該上文式4化合物及鹵化化合物的種類。催化劑的類型係沒有特別限制，只要其滿足該目的即可。可能使用的有機催化劑包括二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、甲基吡咯烷酮、二甲基咪唑啉酮(dimethyl imidazolidinone)、四甲基脲、四乙基脲及四丁基脲。無機催化劑可能包括氯化鋁(AlCl_3)、氯化鐵(FeCl_3)、氯化鉍(BiCl_3)、氯化鎵(GaCl_3)、五氯化銻(SbCl_5)、三氟化硼(BF_3)、三氟甲磺酸鉍($\text{Bi}(\text{OTf})_3$)、四氯化鈦(TiCl_4)、四氯化鋯(ZrCl_4)、四溴化鈦(TiBr_4)及四溴化鋯(ZrBr_4)。在這些之中，二甲基甲醯胺、四甲基脲或二甲基咪唑啉酮可能使用作為該有機催化劑，而氯化鋁或四氯化鈦可能使用作為該無機催化劑。此外，二甲基甲醯胺可能使用作為商業上較佳的有機催化

劑，而氯化鋁可能使用作為商業上較佳的無機催化劑。

【0036】於轉換為該中間反應物中所使用催化劑數量係沒有特別限制，但取決於上文式4化合物與鹵化化合物的種類而變化。具體地，於轉換為該中間反應物中所使用催化劑數量可能在大於0至10 mol%、大於0至5 mol%、或大於0至3 mol%該範圍內，以最初採用之上文式4化合物的總莫耳數量為基準。假若於轉換為該中間反應物中所使用催化劑數量係於上文範圍內，其係可能防止反應速率降低及引起失控反應與放熱反應的問題。

【0037】在上文步驟(1)中，對酞酸(TPA)(在上文式4中 R^1 為氫的事例中)或對酞酸二甲酯(DMT)(在上文式4中 R^1 為甲基的事例中)係轉換為在其末端具有一鹵素官能基的中間反應物TPC，繼之與苯酚或苯酚取代物反應，以製備由上文式5所代表的對酞酸二苯酯(DPT)(參閱下文的反應方案1，其中Me為甲基，而Ph為苯基)。

[反應方案1]



【0038】 在上文親核反應中，由上文式8所代表的化合物與苯酚或苯酚取代物的莫耳比可能為1：1至5。具體地，在上文親核反應中，由上文式8所代表的化合物與苯酚或苯酚取代物的莫耳比可能為1：2至3。假若由上文式8所代表的化合物與苯酚或苯酚取代物在上文該親核反應中的莫耳比係於上文該範圍內，其係可能防止由上文式5所代表之該化合物(DPT)的最終產量被降低的問題，該問題可能是使用過量的苯酚或苯酚取代物造成的。

轉酯化或酯化反應

【0039】 此外，在上文步驟(1)中，TPA(在上文式4中R¹為氫的事例中)或DMT(在上文式4中R¹為甲基的事例中)係與苯酚或苯酚取代物經受一轉酯化或酯化反應，以製備由上文式5所代表的一化合物(參閱上文反應方案1)。

【0040】 轉酯化或酯化反應可能於20至300°C下實行。具體地，轉酯化或酯化反應可能在大氣壓下，於50至250°C或100至200°C，或在0.1至10kgf/cm²或1至5kgf/cm²壓力下，於50至300°C下實行。

【0041】 轉酯化或酯化反應可能實行計5分鐘至48小時或10分鐘至24小時。

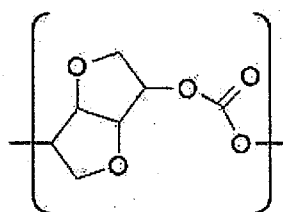
【0042】 在轉酯化或酯化反應中，由上文式4所代表之該化合物與苯酚或苯酚取代物的莫耳比可能為1：2至40。具體地，在轉酯化或酯化反應中，由上文式4所代表之該化合物與苯酚或苯酚取代物的莫耳比可能為1：3至30或1：4至20。假若由上文式4所代表之該化合物與苯酚或

苯酚取代物的莫耳比係於上文該範圍內，其係可能防止由上文式5所代表之該化合物最終產量降低的問題，該問題可能是使用少量的苯酚或苯酚取代物造成的。

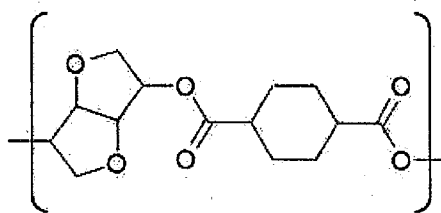
步驟(2)

【0043】在此步驟中，由下列式5至式7所代表的化合物係與1,4:3,6-二脫水己糖醇經受一熔融縮聚反應，以製備含有由下列式1至式3所代表的重複單元1至3的一化合物。

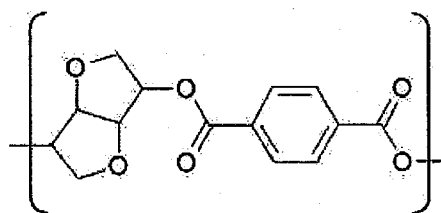
[式1]



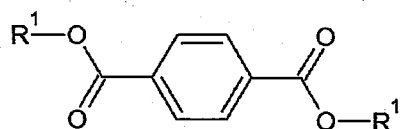
[式2]



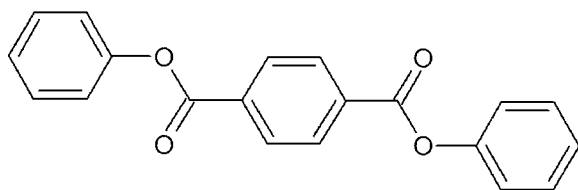
[式3]



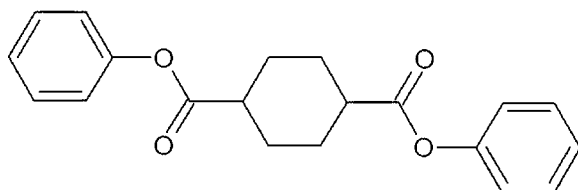
[式4]



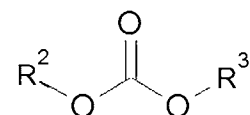
[式5]



[式6]



[式7]



【0044】 在上文該等式中， R^2 與 R^3 每一者為具有1至18個碳原子的一烷基，或具有6至18個碳原子的一芳基，其中該芳基可能具有至少一個選自由下列所組成之群組的一取代基：具有1至18個碳原子的一烷基、具有4至20個碳原子的一環烷基、具有6至18個碳原子的一芳基、具有1至18個碳原子的一烷氧基、具有4至20個碳原子的一環烷氧基、具有6至18個碳原子的一芳氧基、具有1至18個碳原子的一烷基磺醯基、具有4至20個碳原子的一環烷基磺醯基、具有6至18個碳原子的一芳基磺醯基、及一酯取代基。這裡，該酯取代基可能為具有1至18個碳原子的一烷基酯，具有4至20個碳原子的一環烷基酯，或具有6至18個碳原子的一芳基酯。

【0045】 上文式6所代表之該化合物的順式/反式比可能為1/99至99/1%，10/90至90/10%，或20/80至80/20%。

此外，在重複單元2中，1,4-環己烷二羧酸酯的順式/反式比可能為1/99至99/1%，20/80至80/20%，或30/70至70/30%。

【0046】由上文式7所代表之該化合物可能為碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二叔丁酯、碳酸二苯酯、碳酸聯甲苯酯(ditolyl carbonate)或碳酸二(甲基水楊基)酯(bis(methyl salicyl) carbonate)。

【0047】具體地，由於上文該熔融縮聚反應係在減壓下實行，碳酸二苯酯或經取代的碳酸二苯酯可能使用作為由上文式7所代表之該化合物。該經取代的碳酸二苯酯可能為碳酸聯甲苯酯或碳酸二(甲基水楊基)酯。

1,4：3,6-二脫水己糖醇

【0048】1,4：3,6-二脫水己糖醇可能為異甘露醇、異山梨醇或異艾杜醇)。具體地，其可能為異山梨醇。

【0049】同時，維持熔融縮聚中使用的1,4：3,6-二脫水己糖醇高純度係為非常重要的，以為了增強該由此製備之高耐熱性生物基質聚碳酸酯的耐熱性、透明性與機械性質。1,4：3,6-二脫水己糖醇可能為粉末、薄片或水溶液的形式。然而，假若1,4：3,6-二脫水己糖醇曝露在空氣中達很長一段時間，其可能容易被氧化並變色，這可能會產生該最終聚合物的顏色與分子量不令人滿意的問題。因此，最小化1,4：3,6-二脫水己糖醇曝露於空氣中係為必要的。一旦1,4：3,6-二脫水己糖醇曝露於空氣中，與諸如氧氣吸收劑之一脫氧劑一起儲存係為較佳的。此外，藉由移除其

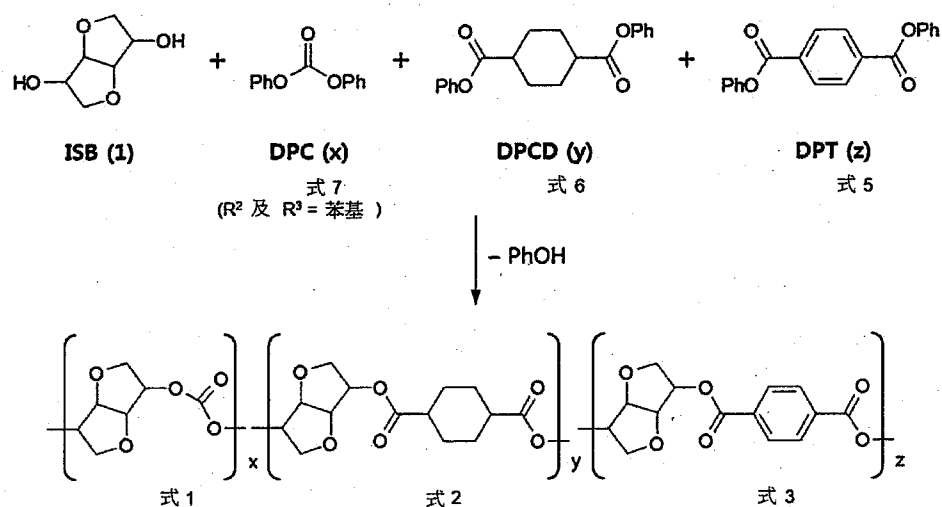
中所含的雜質以純化1,4:3,6-二脫水己糖醇係為非常重要的，以為了維持其純度，這些雜質是在製備1,4:3,6-二脫水己糖醇的多步驟製程中產生的。具體地，在藉由蒸餾純化1,4:3,6-二脫水己糖醇中，至關重要的是移除微量的酸性液體組分，這些組分可以藉由一初步分離移除，及移除鹼金屬組分，後者可藉由殘留物分離移除。該酸性液體組分與鹼金屬組分每一者可能保持在10ppm或更低、5ppm或更低、或3ppm或更低的水平。

高耐熱性生物基質聚碳酸酯

【0050】該高耐熱性生物基質聚碳酸酯可能由上文該等重複單元1至3構成。具體地，1,4:3,6-二脫水己糖醇與上文式7所代表之該化合物可能反應，以形成碳酸酯鍵(重複單元1，式1)，1,4:3,6-二羥基己糖醇與上文式6所代表之該化合物可能反應，以形成酯鍵(重複單元2，式2)，而1,4:3,6-二脫水己糖醇與上文式5所代表之該化合物可能反應，以形成酯鍵(重複單元3，式3)。

【0051】在此種事例中，當1,4:3,6-二脫水己糖醇的莫耳分率為1時，由上文式7所代表之該化合物的莫耳分率為x，由上文式6所代表之該化合物(1,4-二苯基-環己烷二羧酸酯，DPCD)的莫耳分率為y，而由上文式5所代表之該化合物(DPT)的莫耳分率為z， $x+y+z=1$ (參閱下列反應方案2，其中Ph為苯基)。

[反應方案2]



【0052】具體地，當由上文式5與式6所代表之該等化合物的數量為0時，藉由1,4：3,6-二脫水己糖醇與碳酸二苯酯(式7)的熔融縮聚製備的一聚碳酸酯具有163°C之T_g。這裡，假若由上文式5與式6所代表之該等化合物數量提高，在該聚合物鏈中的酯鍵提高。當由上文式5所代表之該化合物的數量為1時，具有215°C之一T_g的聚酯係製備。當由上文式6所代表之該化合物的數量為1時，具有132°C之一T_g的聚酯係製備。

【0053】因此，由上文式2與式3所代表之該等重複單元2與3的含量及在該聚合物鏈中所含有的碳酸酯與酯鍵數目取決於由上文式5與式6所代表之該等化合物的數量。在聚合物鏈一起含有碳酸酯與酯鍵(包括重複單元1至3)的事例中，其係可能實現適合用於各種應用的性質。特別是，本發明中作為目標的耐熱性、透明性及可加工性優異的聚合物可以被提供的。

【0054】由上文式5所代表之該化合物、由上文式6所

代表之該化合物及由上文式7所代表之該化合物的總數量可能分別為0.7至1.3 mol%、0.9至1.1 mol%、或0.95至1.05 mol%，以1 mol%的1,4：3,6-二脫水己糖醇為基準。

【0055】通常，聚碳酸酯在耐熱性與機械性質方面為優異的，但與聚酯相比，其耐化學性、殘餘應力與成形週期時間(molding cycle time)較差。然而，如上文所描述，在其單一聚合物鏈中一起含有碳酸酯與酯鍵的一聚碳酸酯將具有聚碳酸酯與聚酯的優點，同時其缺點係補償的。

熔融縮聚反應

【0056】該熔融縮聚反應可能藉由在逐步方式中升高溫度及降低壓力中實行，以從具有高黏度的熔融反應物中快速移除副產物並促進聚合反應。

【0057】具體地，在上文步驟(2)中之該熔融縮聚反應可能包含：

(2-1)一第一反應步驟，在50至700托之減壓下，於130至250°C、140至240°C、或150至230°C之溫度下計0.1至10小時或0.5至5小時；及

(2-2)一第二反應步驟，在0.1至20托之減壓下，於200至350°C、220至280°C、或230至270°C之溫度下計0.1至10小時或0.5至5小時。

【0058】具體地，該熔融縮聚反應可能包含：

(2-1)第一反應步驟，升溫至130至200°C，繼之降低壓力至200至700托，並以0.1至10°C/min的速率升溫至200至250°C，繼之降低壓力至50到180托；及

(2-2)第二反應步驟，降低壓力至1至20托，繼之以0.1至5°C/min的速率升溫至200至350°C，並降低壓力至0.1至1托。

【0059】同時，在熔融縮聚反應期間，苯酚可能作為反應副產物而產生。其係較佳的是，作為副產物產生的苯酚係從該反應系統移除，以為了偏移反應平衡朝向聚碳酸酯的生成。假若在該熔融縮聚反應中的溫度上升速率係於上文該範圍內，其係可能防止反應副產物苯酚與反應原料一起蒸發或昇華的問題。具體地，該聚碳酸酯可能在批次或連續製程中製備。

【0060】特別的，為了生產高透明性的聚合物，相對低的反應溫度係適合於使用1,4:3,6-二脫水己糖醇的熔融縮聚反應。此外，為了確保如此製備的聚合物的機械性質，其係較佳的是該熔融縮聚反應係實行至高度聚合。為了此目的，使用一高黏度聚合反應器用於該熔融縮聚反應係為有效的。熔融縮聚反應中的目標黏度可能為10,000至1,000,000泊、20,000至500,000泊、或50,000至200,000泊。

額外的二醇化合物

【0061】上文步驟(2)中之該等反應物(即上文式5至式7中所代表的化合物及1,4:3,6-二脫水己糖醇)可能包含1,4:3,6-二脫水己糖醇以外的額外二醇化合物，該額外的二醇化合物係沒有特別限制。該額外的二醇化合物可能為一初級、次級或三級二醇化合物，取決於該聚合物的目標

性質。

【0062】當該採用的額外二醇化合物的莫耳比為 q 時，所採用的1,4：3,6-二脫水己糖醇的莫耳比為 $1-q$ 。特別地，假若該額外的二醇化合物係為基於石油化學的二醇化合物，其可能使用使得在該最終聚合物中衍自於1,4：3,6-二脫水己糖醇的生物基質碳含量(ASTM-D6866)係至少1 mol%。在此種事例中， q 可能滿足 $0 \leq q < 0.99$ 。也就是說，該額外的二醇化合物可能以小於99 mol%的數量中使用，以100 mol%的1,4：3,6-二脫水己糖醇為基準。

【0063】此處，該額外的二醇化合物可能為在分子中心具有一單一脂族環或稠合的異質環的二醇化合物，以增強該由此製備的高耐熱性生物基質聚碳酸酯的耐熱性、透明性、UV穩定性及耐候性。同時，當該羥基處於對稱結構時，環大小與耐熱性成比例地提高。另一方面，光學特性不取決於該環的大小與羥基的位置，而是隨著每一原料的特性而變化。隨著環大小變大，商業化生產並利用該二醇化合物係更加困難。具體地，該額外的二醇化合物可能為選自於下列所組成之群組中的至少一者：1,2-環己烷二甲醇、1,3-環己烷二甲醇、1,4-環己烷二甲醇、三環癸烷二甲醇、五環十五烷二甲醇、十氫萘二甲醇(decalindimethanol)、三環十四烷二甲醇、降冰片烷二甲醇、金剛烷二甲醇(adamantanedimethanol)、3,9-雙(1,1-二甲基-2-羥乙基)-2,4,8,10-四氧雜螺[5,5]十一烷、雙環[2.2.2]辛烷-2,3-二甲醇、1,2-環己二醇、1,3-環己二醇、

1,4-環己二醇、2-甲基-1,4-環己二醇、三環癸烷二醇、五環十五烷二醇、十氫萘二醇、三環十四烷二醇、降冰片烷二醇、金剛烷二醇、2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷、2,2,4,4-四甲基-1,3-環丁烷二醇及5,5'-(1-甲基亞乙基)雙(2-呋喃甲醇)、四氫呋喃-2,5-二甲醇、可衍自生物基質材料的2,4 : 3,5-二-O-亞甲基-D-甘露糖醇(2,4:3,5-di-o-methylene-D-mannitol)。具體地，該額外的二醇化合物可能為1,4-環己烷二甲醇、2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷、2,2,4,4-四甲基-1,3-環丁二醇或四氫呋喃-2,5-二甲醇。

額外的二苯酯化合物

【0064】 同時，步驟(2)中的該等反應物(即，由上文式5至式7所代表之該等化合物與1,4 : 3,6-二脫水己糖醇)可能包含除了由上文式5與式6所代表化合物(為該聚合物鏈中的酯鍵單體)之外的額外二苯酯化合物，取決於聚合物的目標性質。當採用的額外二苯酯化合物的莫耳比為 p 時，由上文式5至7所代表之該等化合物採用的莫耳比為 $1-p$ 。在此種情況下， p 可能滿足 $0 \leq p < 1$ 。

【0065】 該額外的二苯酯化合物可能為一種，亦可能為二或多種的一混合物。

【0066】 該額外的二苯酯可能藉由將初級、次級或三級二羧酸酯或二羧酸(下文中稱為額外的二羧酸酯或二羧酸)與苯酚或苯酚取代物反應而製備。該額外的二苯酯可能藉由將在分子中心具有一單一脂族環或稠合的異質環的額

外二羧酸酯或二羧酸與苯酚或苯酚取代物反應而製備，以增強該由此製備之高耐熱性生物基質聚碳酸酯的耐熱性、透明性、UV穩定性及耐候性。

【0067】該額外的二羧酸酯化合物可能為選自由下列所組成之群組中的至少一者：1,2-環己烷二羧酸二甲酯、1,3-環己烷二羧酸二甲酯、十氫-2,4-萘二羧酸二甲酯、十氫-2,5-萘二羧酸二甲酯、十氫-2,6-萘二羧酸二甲酯、十氫-2,7-萘二羧酸二甲酯及四氫呋喃-2,5-二羧酸二甲酯。

【0068】該額外的二羧酸化合物可能為選自由下列所組成之群組中的至少一者：1,2-環己烷二羧酸、1,3-環己烷二羧酸、十氫-2,4-萘二羧酸、十氫-2,5-萘二羧酸、十氫-2,6-萘二羧酸、十氫-2,7-萘二羧酸及四氫呋喃-2,5-二羧酸。

【0069】具體地，該額外的二苯酯可能從可衍自生物基質材料的四氫呋喃-2,5-二羧酸二甲酯、四氫呋喃-2,5-二羧酸、十氫-2,6-萘二羧酸二甲酯或十氫-2,6-萘二羧酸製備。

用於熔融縮聚反應的催化劑

【0070】在上文熔融縮聚反應中，催化劑可能用於增強反應的反應性。該催化劑可能在任何時間加入至反應步驟，但較佳地在反應之前加入。

【0071】在聚碳酸酯熔融縮聚反應中普遍使用的鹼金屬及/或鹼土金屬催化劑可能用作該催化劑。該催化劑可

能與一鹼性銨或胺、鹼性磷或鹼性硼化合物組合使用。或者，其可能單獨使用。鹼金屬催化劑的實例可能包括氫氧化鋰(LiOH)、氫氧化鈉(NaOH)、氫氧化鉀(KOH)、氫氧化銫(CsOH)、碳酸鋰(Li₂CO₃)、碳酸鈉(Na₂CO₃)、碳酸鉀(K₂CO₃)、碳酸銫(Cs₂CO₃)、乙酸鋰(LiOAc)、乙酸鈉(NaOAc)、乙酸鉀(KOAc)、乙酸銫(CsOAc)、及之類。此外，鹼土金屬催化劑的實例可能包括氫氧化鈣(Ca(OH)₂)、氫氧化鋇(Ba(OH)₂)、氫氧化鎂(Mg(OH)₂)、氫氧化銻(Sr(OH)₂)、碳酸鈣(CaCO₃)、碳酸鋇(BaCO₃)、碳酸鎂(MgCO₃)、碳酸銻(SrCO₃)、乙酸鈣(Ca(OAc)₂)、乙酸鋇(Ba(OAc)₂)、乙酸鎂(Mg(OAc)₂)、乙酸銻(Sr(OAc)₂)、及之類。進一步，鹼金屬及/或鹼土金屬的氧化物、氫化物、醯胺或酚鹽可能用作該催化劑。其實例可能包括氧化鎂(MgO)、氧化鋇(BaO)、鋁酸鈉(NaAlO₂)、及之類。此外，氧化鋅(ZnO)、氧化紅(PbO)、二丁基氧化錫((C₄H₉)₂SnO)、三氧化銻(Sb₂O₃)可能用作該催化劑。

【0072】 在熔融縮聚反應中，該催化劑可能在一數量中使用，使得該催化劑的金屬當量大於0至5mmol，大於0至3mmol，或大於0至1mmol，以1莫耳的全部二醇化合物為基準。假若該催化劑的數量係於上文該範圍內，其係可能防止聚合度低於目標聚合度，並且副反應發生從而損害諸如透明性的目標物理性質的問題。

【0073】 此外，在製備本發明之一高耐熱性生物基質聚碳酸酯的過程中，假若必要的話，各種添加劑可能添加

至該等反應物中。舉例而言，該等添加劑可能包括一抗氧化劑或一熱穩定劑，諸如受阻酚、氫醌、亞磷酸鹽及其等之經取代化合物；一UV吸收劑，諸如間苯二酚、水楊酸酯及之類；一顏料保護劑諸如亞磷酸鹽、亞磷酸氫鹽及之類；及潤滑劑，諸如二十八酸(montanic acid)、硬脂醇及之類。進一步，染料與色素可能用作著色劑；碳黑可能用作導電劑、著色劑或成核劑；且阻燃劑、塑化劑、抗靜電劑、及之類可能使用的。前述提及該等添加劑可能以不會對該最終聚合物的性質，尤其是透明性，產生不利影響的一數量中使用。

【0074】在下文中，本發明係藉由下列實例等更詳細地說明。然而，這些實例係僅為了例示目的而提供，且本發明係不限於此。

實例

製備實例 1:從TPA製備DPT

【0075】 裝配一4葉片攪拌器、用於光氣與氮氣的入口、一氣體出口及一溫度計的1L圓底燒瓶，係裝入100g(0.60mol)的TPA(SK Chemicals)及200克甲苯。該等混合物係於室溫下攪拌。在大氣壓下，1.28mol的光氣係進料至該燒瓶中計10小時，以實行反應。其後，氮氣係進料至該燒瓶中計2小時，以移除殘餘的光氣與作為副產物生成的鹽酸氣體，從而得到透明且均勻的反應溶液。藉由該反應溶液的氣相層析(GC)分析，指出TPC的比率為49wt%，且反應產率為87%。

【0076】然後，在減壓下從該反應溶液中蒸餾出最初供應的50wt%的甲苯。其後，苯酚溶液（其中121g(1.28mol)苯酚溶解在121g甲苯中）係透過一滴液漏斗加入到該反應溶液中計2小時。該混合物係攪拌計1小時。一旦反應完成後，在減壓下從該反應溶液中蒸餾出甲苯。該由此獲得的粗DPT係藉由再結晶純化。然後，該經純化的DPT係於90°C在真空下乾燥計24小時，以獲得162g DPT。此處，反應產率為85%，而根據GC分析的DPT純度為99.8%。

製備實例2：從TPA製備DPT

【0077】製備實例1的程序係重複，以製備DPT，除了1.27g(0.017mol)的二甲基甲醯胺係採用作為有機催化劑。合成的結果為，反應產率為84%，根據GC分析的DPT純度為99.7%。

製備實例3：從DMT製備DPT

【0078】裝配一4葉片攪拌器、用於光氣與氮氣的入口、一氣體出口及一溫度計的1L圓底燒瓶，係裝入100g(0.51mol)的DMT(SK Chemicals)、2.0g(0.015mol)氯化鋁、及200克甲苯。該等混合物係於室溫下攪拌。在大氣壓下，1.10mol的光氣係進料至該燒瓶中計10小時，以實行反應。其後，氮氣係進料至該燒瓶中計2小時，以移除殘餘的光氣與作為副產物生成的鹽酸氣體，從而得到透明且均勻的反應溶液。藉由該反應溶液的氣相層析(GC)分析，指出TPC的比率為48wt%，且反應產率為89%。

【0079】然後，在減壓下從該反應溶液中蒸餾出最初供應的 50wt% 的甲苯。其後，苯酚溶液（其中 100g(1.06mol) 苯酚溶解在 100g 甲苯中）係透過一滴液漏斗加入到該反應溶液中計 2 小時。該混合物係攪拌計 1 小時。一旦反應完成後，在減壓下從該反應溶液中蒸餾出甲苯。該由此獲得的粗 DPT 係藉由再結晶純化。然後，該經純化的 DPT 係於 90°C 在真空下乾燥計 24 小時，以獲得 85g DPT。此處，DPT 的反應產率為 87%，而根據 GC 分析的 DPT 純度為 99.7%。

製備實例 4：從 TPA 製備 DPT

【0080】裝配一 4 葉片攪拌器、一冷凝器及一溫度計的 1 升高壓釜，係裝入 100g(0.6 mol) 的 TPA(SK Chemicals)、565 克(6 mol) 苯酚、及作為催化劑的 1.83 克(0.01 mol) 乙酸鋅($\text{Zn}(\text{OAc})_2$)。然後，該混合物係加熱至 100°C 並攪拌，繼之加壓至 1 kgf/cm^2 並升高溫度以在 200°C 下實行反應計 10 小時。在此種情況下，作為反應副產物生成的水係從該高壓釜排出。一旦反應完成，在減壓下蒸餾出過量添加的苯酚，以從而最終獲得一含有未反應物質的固體產物。

【0081】然後，136g 含有未反應物質的固體產物、282g 苯酚、400g 甲苯及 0.92g 的乙酸鋅係裝入如上所述之該高壓釜中，且然後於室溫下攪拌。其後，該混合物係加熱至 100°C 並於室溫下經受該反應計 10 小時。在此種情況下，作為反應副產物生成的水係從該高壓釜排出。一旦反

應完成後，該等反應物係冷卻至50°C並使用一過濾器藉由固液分離而分離。然後，使用一蒸發器，從該經分離的甲苯溶液中移除掉甲苯，並藉由再結晶純化該由此獲得的粗DPT。其後，該經純化的DPT係於90°C在真空下乾燥計24小時，以獲得80g的DPT。此處，反應產率為42%。

製備實例5：從DMT製備DPT

【0082】 裝配一4葉片攪拌器、一冷凝器及一溫度計的1升高壓釜，係裝入100g(0.51mol)的DMT(SK Chemicals)、480克(5.10 mol)苯酚、及1.72 g (0.01 mol)的對甲苯磺酸。然後，該混合物係加熱至100°C並攪拌，繼之加壓至1 kgf/cm²並升高溫度以在200°C下實行反應計10小時。在此種情況下，作為反應副產物生成的甲醇係從該高壓釜排出。一旦反應完成，在減壓下蒸餾出過量添加的苯酚，以從而最終獲得一含有未反應物質的固體產物。

【0083】 然後，140g含有未反應物質的固體產物、240g苯酚、400g甲苯及0.86g的對甲苯磺酸係裝入如上所述之該高壓釜中，且然後於室溫下攪拌。其後，該混合物係加熱至100°C並於室溫下經受該反應計10小時。在此種情況下，作為反應副產物生成的甲醇係從該高壓釜排出。一旦反應完成後，該等反應物係冷卻至室溫並使用一過濾器藉由固液分離而分離。然後，使用一蒸發器，從該經分離的甲苯溶液中移除掉甲苯，並藉由再結晶純化該由此獲得的粗DPT。其後，該經純化的DPT係於90°C在真空下乾燥計24小時，以獲得106g的DPT。此處，反應產率為65%。

實例1:製備高耐熱性生物基質聚碳酸酯

【0084】 用於縮聚的18L實驗室規模反應器係裝入1,995g(13.7mol)異山梨醇(ISB, Roquette Freres)、436g(1.37mol)製備實施例1中製備的DPT、444g(1.37mol)的DPCD(SK Chemicals)、2,345g(10.96mol)的DPC(Changfeng)、及2g的1%鋁酸鈉(NaAlO_2)水溶液。該混合物係加熱至150°C。一旦溫度達到150°C,壓力係降低至400托,且然後在1小時內將溫度上升至190°C。在溫度上升期間,苯酚係作為聚合反應的副產物生成。當溫度達到190°C時,壓力係降低至100托並維持計20分鐘,且然後在20分鐘內將溫度升至230°C。一旦溫度達到230°C,該壓力係降低至10托,且然後在10分鐘內將溫度升至250°C。在250°C下將壓力降至1托或更小,而該反應係持續直至達到目標攪拌轉矩。一旦達到該目標攪拌轉矩,終止該反應。該聚合產物係於壓力下作為線料排出,在水浴中快速冷卻,且然後切成粒料。該由此製備的聚碳酸酯具有168°C之 T_g 及0.54dL/g的IV。

實施例2至10:製備高耐熱性生物基質聚碳酸酯

【0085】 重複與實例1相同的程序,除了聚合物的原料係如下方表1中所描述外。

比較實例1:從CHDM製備生物基質聚碳酸酯

【0086】 重複與實例1相同的程序以製備聚碳酸酯,除了使用製備實例1中製備的1,623g(5.1mol)DPT、2,549g(11.9mol)DPC、1,988g(13.6mol)的ISB及

490g(3.4mol) 的 1,4- 環 己 烷 二 甲 醇 (CHDM ， SK Chemicals)，而不使用DPCD之外。該由此製備的聚碳酸酯具有155°C之T_g及0.55dL/g之IV。

比較實例2及3

【0087】重複與比較實例1相同的程序以製備聚碳酸酯，除了聚合物的原料係如下方表1中所描述外。

測試實例：物理性質的評估

【0088】實例1至10與比較實例1至3之聚碳酸酯係藉由下列方法評估其物理性質。該等經測量的物理性質係於下方表1中顯示。

測量玻璃轉化溫度(T_g)

【0089】玻璃轉化溫度係使用示差掃描型熱量計(Q20，TA Instruments)根據ASTM D3418測量。

測量透光率(T)

【0090】透光率係對於具有4mm之厚度的樣品，根據ASTM D1003，使用分光光度計(CM-3600A，Konica Minolta)測量。

測量熔流指數(MFI)

【0091】熔流指數係於260°C與2.16kg負載條件下，根據ASTM D1238使用熔融指數儀(G-01，TOYOSEIKI)測量。

[表1]

	ISB	CHDM	DPC	DPCD	DPT	T _g (°C)	T (%)	MI(g/10 min)
實例1	1	0	0.8	0.1	0.1	168	92	72
實例2	1	0	0.7	0.2	0.1	164	92	100

實例3	1	0	0.6	0.2	0.2	172	92	71
實例4	1	0	0.5	0.2	0.3	180	91	41
實例5	1	0	0.4	0.3	0.3	178	92	70
實例6	1	0	0.3	0.4	0.3	174	92	99
實例7	1	0	0.2	0.4	0.4	182	91	69
實例8	1	0	0.1	0.4	0.5	190	91	39
實例9	1	0	0.3	0.3	0.4	185	91	42
實例10	1	0	0.2	0.3	0.5	193	90	14
比較實例1	0.8	0.2	0.7	0	0.3	155	90	35
比較實例2	0.8	0.2	0.6	0.1	0.3	152	91	65
比較實例3	0.7	0.3	0.6	0	0.4	154	89	37

【0092】如上方表1中所顯示，根據本發明之方法，在實例1至10中，由式5所代表之對酞酸二苯酯(DPT)製備的該高耐熱性生物基質聚碳酸酯具有高的玻璃轉化溫度，當與常規單獨從DPC與1,4-二苯基-環己烷二羧酸酯(DPCD)共聚的生物基質聚碳酸酯相較時。因此，該高耐熱性生物基質聚碳酸酯係適合用於要求高耐熱性的應用。

【0093】此外，當DPCD重複單元含量提高(實例1、2及4至6)，該玻璃轉化溫度係降低，因為脂肪族環單體含量的提高。但熔流指數提高，引致提高的流動性。

【0094】進一步，其係證實的是，當DPT重複單元的含量提高(實例2至4與6至8)，玻璃轉化溫度係上升而熔流指數係減小。特別地，在實例3中，即使玻璃轉化溫度高於實例1者，熔流指數係相似的。在實例7中，即使玻璃轉化溫度高於實例1與3者，熔流指數係相似的。此外，在實例10中，玻璃轉化溫度在該等實例之間具有最高值，但熔流指數係相對低的，歸因於DPCD重複單元的低含量。

【0095】此外，實例1至10中的透光率值均為90%或更高，該者等於或高於具有相同耐熱性水平之BPA基質聚

碳酸酯產品的最大透光率90%。特別的，實例1至9中的透光率值更優異，為91%或更高。

【0096】同時，比較實例1至3中由1,4-環己烷二甲醇(CHDM)製備的該生物基質聚碳酸酯具有低的玻璃轉化溫度。因此，它們係不適合用於要求高耐熱性的應用。即使玻璃轉化溫度與該等實例相比係相對低的，其熔流指數係不高的。特別的，在比較實例3中，由於DPT重複單元的含量提高，透光率係降低的。

【0097】相應地，在本發明之方法中，歸功於碳酸酯鍵與酯鍵的優點及缺點，取決於其高耐熱性的目標性質，其係可能藉由調節它們的比例以及1,4-二苯基-環己烷二羧酸酯與對酞酸二苯酯之重複單元的含量而控制該生物基質聚碳酸酯的性質。藉由該方法製備的高耐熱性生物基質聚碳酸酯在耐熱性、透明性與流動性方面為優異的。因此，它們可以有利地在各種要求高耐熱性的應用中使用。

【發明申請專利範圍】

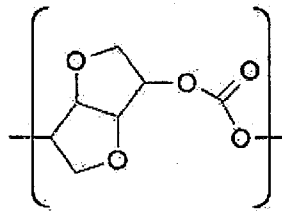
【請求項1】 一種高耐熱性生物基質聚碳酸酯，其包含：

由下列式1所代表的重複單元1；

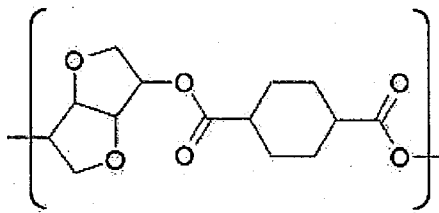
由下列式2所代表的重複單元2；及

由下列式3所代表的重複單元3：

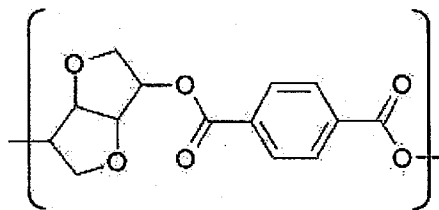
[式1]



[式2]



[式3]



其中該等重複單元1至3的莫耳分率分別為x、y與z，x係為大於0至小於1的一實數，y係為大於0至0.7的一實數，z係為大於0至0.6的一實數，且

其中該高耐熱性生物基質聚碳酸酯具有160-240°C之一玻璃轉化溫度，及當在260°C於2.16 kg之負載下測量時

為 5 至 150g/10min 之一熔流指數(melt flow index)。

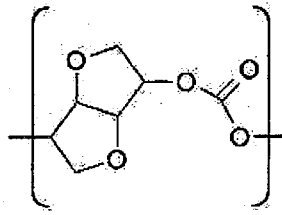
【請求項2】 如請求項1之高耐熱性生物基質聚碳酸酯，其中該重複單元1係從1,4：3,6-二脫水己糖醇與碳酸酯的反應獲得，該重複單元2係從1,4：3,6-二脫水己糖醇與1,4-環己烷二羧酸酯的反應獲得，而該重複單元3係從1,4：3,6-二脫水己糖醇與對酞酸酯的反應獲得。

【請求項3】 如請求項1之高耐熱性生物基質聚碳酸酯，其係由該等重複單元1至3所構成，其中 $x+y+z$ 為1。

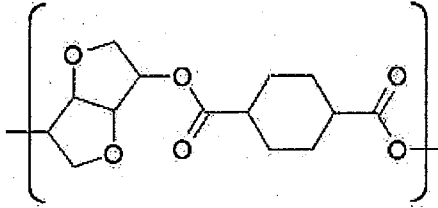
【請求項4】 一種用於製備高耐熱性生物基質聚碳酸酯的方法，該高耐熱性生物基質聚碳酸酯具有160-240°C之一玻璃轉化溫度，及當在260°C於2.16 kg之負載下測量時為5至150g/10min之一熔流指數，其中該方法包含：

- (1). 將下列式4所代表的化合物轉換為在其末端具有一鹵素官能基的中間反應物，繼之與苯酚或苯酚取代物的親核反應，或將下列式4所代表的化合物與苯酚或苯酚取代物經受一轉酯化(transesterification)或酯化反應，以製備由下列式5所代表的一化合物；及
- (2). 將由下列式5至式7所代表的化合物與1,4：3,6-二脫水己糖醇經受一熔融縮聚反應，以製備含有由下列式1至式3所代表的重複單元1至3的一化合物：

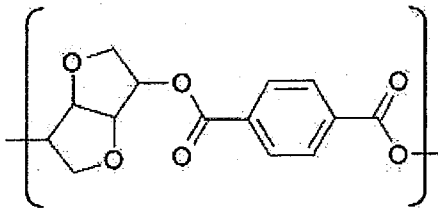
[式1]



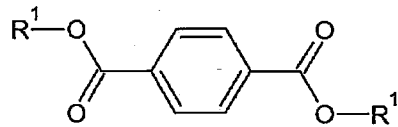
[式2]



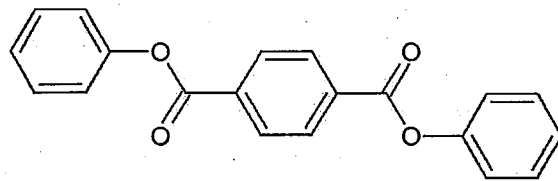
[式3]



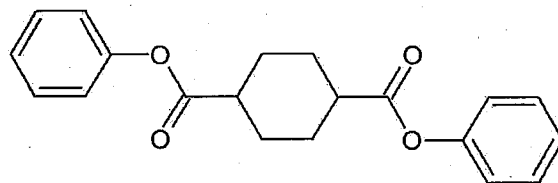
[式4]



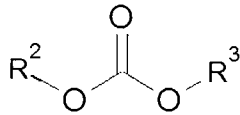
[式5]



[式6]



[式7]



其中 R^1 為甲基或氫，且

R^2 與 R^3 每一者為具有 1 至 18 個碳原子的一烷基，或具有 6 至 18 個碳原子的一芳基，其中該芳基可具有至少一個選自由下列所組成之群組的一取代基：具有 1 至 18 個碳原子的一烷基、具有 4 至 20 個碳原子的一環烷基、具有 6 至 18 個碳原子的一芳基、具有 1 至 18 個碳原子的一烷氧基、具有 4 至 20 個碳原子的環烷氧基、具有 6 至 18 個碳原子的一芳氧基、具有 1 至 18 個碳原子的一烷基磺醯基、具有 4 至 20 個碳原子的一環烷基磺醯基、具有 6 至 18 個碳原子的一芳基磺醯基、及一酯取代基，且

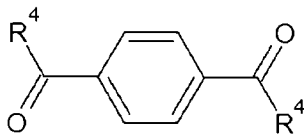
其中該等重複單元 1 至 3 的莫耳分率分別為 x 、 y 與 z ， x 係為大於 0 至小於 1 的一實數， y 係為大於 0 至 0.7 的一實數， z 係為大於 0 至 0.6 的一實數。

【請求項 5】 如請求項 4 之用於製備高耐熱性生物基質聚碳酸酯的方法，其中該高耐熱性生物基質聚碳酸酯係由該等重複單元 1 至 3 所構成，且

其中 $x+y+z$ 為 1。

【請求項 6】 如請求項 4 之用於製備高耐熱性生物基質聚碳酸酯的方法，其中在其末端具有一鹵素官能基之該中間反應物係為由下列式 8 所代表的一化合物：

[式 8]



其中R⁴每一者係獨立地為F、Cl或Br。

【請求項7】 如請求項6之用於製備高耐熱性生物基質聚碳酸酯的方法，其中在上文步驟(1)之該親核反應中，由上文式8所代表的化合物與苯酚或苯酚取代物的莫耳比為1：1至5。

【請求項8】 如請求項4之用於製備高耐熱性生物基質聚碳酸酯的方法，其中在其末端具有一鹵素官能基之該中間反應物係藉由將上文式4所代表的該化合物與一鹵化化合物反應而製備，且

該鹵化化合物係為選自由光氣(phosgene)、三光氣、亞硫醯氯(thionyl chloride)、草醯氯(oxalyl chloride)、三氯化磷、五氯化磷、五溴化磷及三聚氟氰(cyanuric fluoride)所組成之群組中的至少一者。

【請求項9】 如請求項4之用於製備高耐熱性生物基質聚碳酸酯的方法，其中在上文步驟(1)中至該中間反應物的轉換係在大氣壓下於-30至150°C之溫度實行計5分鐘至48小時。

【請求項10】 如請求項4之用於製備高耐熱性生物基質聚碳酸酯的方法，其中由上文式7所代表之該化合物係為碳酸二苯酯或經取代的碳酸二苯酯。

【請求項11】 如請求項4之用於製備高耐熱性生物基

質聚碳酸酯的方法，其中上文步驟(1)中之該轉酯化或酯化反應係於20至300°C下實行。

【請求項12】 如請求項4之用於製備高耐熱性生物基質聚碳酸酯的方法，其中在上文步驟(1)之該轉酯化或酯化反應中，由上文式4所代表的化合物與苯酚或苯酚取代物的莫耳比為1:2至40。

【請求項13】 如請求項4之用於製備高耐熱性生物基質聚碳酸酯的方法，其中在上文步驟(2)中之該熔融縮聚反應包含：

(2-1)一第一反應步驟，在50至700托之減壓下，於130至250°C之溫度下計0.1至10小時；及

(2-2)一第二反應步驟，在0.1至20托之減壓下，於200至350°C之溫度下計0.1至10小時。