

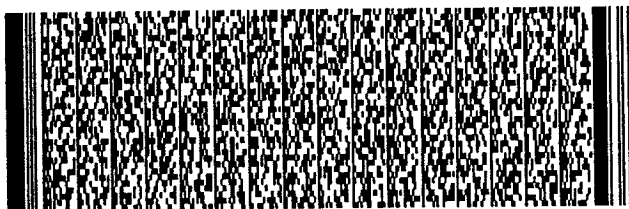
858本0314

申請日期:	P1.3.25	案號:	P1105682
類別:	C08G64/30 (2006.01)		

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中文	寡碳酸酯之製法
	英文	Process for producing oligocarbonates
二、發明人	姓名 (中文)	1. 休克斯 2. 巴奇曼 3. 雷法蘭
	姓名 (英文)	1. Uwe HUCKS 2. Rolf BACHMANN 3. Franz Ferdinand RHIEL
	國籍	1. 德國 2. 德國 3. 德國
	住、居所	1. 德國艾爾本城瑪林街30號 (Am Marienstift 30, 46519 Alpen, Germany) 2. 德國柏格城史汀城路35號 (Steinenkamp 35, 51469 Bergisch Gladbach, Germany) 3. 德國多瑪根城佛恩街26號 (Pfauenstr. 26, 41540 Dormagen, Germany)
三、申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 德商拜耳廠股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. Bayer Aktiengesellschaft
	國籍	1. 德國
	住、居所 (事務所)	1. 德國利佛可生城拜耳工業區D51368
	代表人 姓名 (中文)	1. 白羅夫、羅勞斯
	代表人 姓名 (英文)	1. Dr. Rolf Braun, Dr. Klaus Reuter



申請日期：	案號：
類別：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人	姓 名 (中文)	4. 菲斯契 5. 卡其瑪
	姓 名 (英文)	4. Thomas FISCHER 5. Silke KRATSCHMER
	國 籍	4. 德國 5. 德國
	住、居所	4. 德國克里夫城艾咪街2號 (Emil-Feinendegen-Str. 2, 47809, Krefeld, Germany) 5. 德國克里夫城奧斯塔街19號 (Augustastr. 19, 47829 Krefeld, Germany)
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	
	姓 名 (名稱) (英文)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓 名 (中文)	
	代表人 姓 名 (英文)	



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

德國 DE

2001/03/26 10114808.9

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明(/)

發明領域

本申請案係有關於一種藉熔融酯轉化法之連續製造寡碳酸酯之方法。

發明總論

5 本發明揭示一種以連續方式製造寡碳酸酯之方法，此方法需具下列之依序步驟：a)將二羥基芳基化合物與二芳基碳酸酯於觸媒之存在下進行反應以獲得一種熔體，並且避免將釋出之單羥基芳基化合物移除，與 b)藉急驟蒸發取出單羥基芳基化合物，與 c)於一具有接收槽之蒸發器中，
10 將獲得之熔體於真空下加熱，與 d)在緩慢增加溫度與壓力漸減下，至少重覆一次步驟 b)與隨後之步驟 c)。

發明背景

寡碳酸酯為製造聚碳酸酯第一步驟之組成，並可於一種或多種觸媒之存在下，由二羥基芳基化合物與二芳基碳酸酯製得。寡碳酸酯具有重量平均分子量(M_w) 3,000 至
15 20,000，以 3,000 至 15,000 為較佳，並且縮合以生成聚縮合物，具有分子量 M_w 15,000 至 40,000。

藉熔融酯轉化法製造寡碳酸酯理論上為習知。一種非連續法敘述於如：DE-A 4312390，熔融酯轉化法進一步的細節敘述於文獻中(參見如：Hermann Schnell，聚碳酸酯之化學與物性，聚合物回顧，第 9 卷 1964 年，第 44 至 51 頁、
20 DE-A 1031512、US 3,022,272、US 5,340,905 與 US 5,399,659)。

關於連續式技術，數種反應容器通常被用於製備寡碳

五、發明說明(2)

酸酯，這些反應容器係以批次交替地操作，以使隨後得到連續的產品出料，此種方法敘述於如：US 5,912,318、US 5,932,683、US 5,912,289、WO 00/26276 或 EP-A 620240。然而，此製程含有缺點，批次操作的容器具有 1 至 20 小時的長滯留時間，導致寡聚物的不同品質，而對聚縮合反應時造成不良影響。此外，容器內的溫度或真空，如 EP-A 620240 所述，隨著每批次緩慢增加，以便移除釋出之單羥基芳基化合物，這需要額外的時間與能量，因為容器必須為下一批次再行冷卻，而且攪拌容器之放大設計很快地達到受限的係數，因為所具有的物質傳輸表面積隨著容積比例之增大而穩定地減少。

因此，本發明之目的為找出一種製造寡碳酸酯之方法，其可連續地操作，並且能使達成較佳之熱傳送以及於反應容器內較短的滯留時間。

發明之詳述

令人驚訝地發現，此目的可藉二羥基芳基化合物與二芳基碳酸酯，於觸媒之存在下，製造寡碳酸酯之方法達成，其特徵為：於一連續的製程中，

- a) 二羥基芳基化合物首先與二芳基碳酸酯反應，而未將釋出之單羥基芳基化合物移除，與
- b) 藉急驟蒸發移除單羥基芳基化合物，與
- c) 隨後於一具有接收槽之蒸發器中，將獲得之熔體於真空下加熱，與

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(3)

d) 對於 b)與 c)，進行數次連續的操作，其溫度緩慢增加與壓力緩步降低。

進行操作時，可將共-反應物一同熔解，或將固體二羥基芳基化合物溶解於二芳基碳酸酯熔體中，或將固體二芳基碳酸酯溶解於二羥基芳基化合物熔體中，或將兩種起始物料以熔體形態一同混合，而以直接來自生產線為較佳。將不同起始物料熔體之滯留時間，特別是二羥基芳基化合物熔體，儘可能地調整至最短。混合熔體甚至可於較低溫度下承受較起始物料更長的滯留時間而不會遭到破壞，由於混合物具有較個別起始物料為低的熔點。隨後將溶解於單羥基芳基化合物之催化劑混入，並將熔體加熱至反應溫度。對於技術上十分重要的由雙酚 A 與碳酸二苯酯製造聚碳酸酯方法之起始時，此溫度為 180 至 220°C，以 190 至 210°C 為較佳，並以 190 至 200°C 為較最佳。反應達到平衡係於滯留時間 15 至 90 分鐘，以 30 至 60 分鐘為較佳，未將釋出之單羥基芳基化合物移除。反應可於大氣壓力下進行，但是為了技術上的原因，亦可於較高壓力下進行，生產工廠中較佳的壓力為 2 至 12 巴。

熔體混合物於第一個真空室中膨脹，其壓力調整至 100 至 400 毫巴，以 150 至 300 毫巴為較佳，隨後緊接地於一適合的裝置中，於相同壓力下再加熱至進料溫度，於此膨脹過程中，釋出之單羥基芳基化合物與殘留的單體化合物形成混合物蒸出。

於接收槽中經過滯留時間 5 至 45 分鐘，以 5 至 30 分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(4)

鐘為較佳，選擇地使用一循環泵浦裝置，於固定的壓力與溫度下，反應混合物於第二個真空室中膨脹，其壓力為 50 至 200 毫巴，以 80 至 150 毫巴為較佳，隨後緊接地於一適合的裝置中，於相同壓力下加熱至 190 至 250°C，以 210 至 240°C 為較佳，以 210 至 230°C 為最佳。於此膨脹過程中，釋出之單羥基芳基化合物與殘留的單體化合物亦形成混合物蒸出。

於接收槽中經過滯留時間 5 至 45 分鐘，以 5 至 30 分鐘為較佳，選擇地使用一循環泵浦裝置，於固定的壓力與溫度下，反應混合物於第三個真空室中膨脹，其壓力為 30 至 150 毫巴，以 50 至 120 毫巴為較佳，隨後緊接地於一適合的裝置中，於相同壓力下加熱至 220 至 280°C，以 240 至 270°C 為較佳，以 240 至 260°C 為最佳。於此膨脹過程中，釋出之單羥基芳基化合物與殘留的單體化合物亦形成混合物蒸出。

於接收槽中經過滯留時間 5 至 30 分鐘後，以 5 至 20 分鐘為較佳，選擇地使用一循環泵浦裝置，於固定的壓力與溫度下，反應混合物於另一真空室中膨脹，其壓力為 5 至 100 毫巴，以 15 至 100 毫巴為較佳，以 20 至 80 毫巴為最佳，隨後緊接地於一適合的裝置中，於相同壓力下加熱至 250 至 300°C，以 260 至 290°C 為較佳，以 260 至 280°C 為最佳。於此膨脹過程中，釋出之單羥基芳基化合物與殘留的單體化合物形成混合物蒸出。

由此得到之寡聚物於滯留時間 5 至 30 分鐘後，以 5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(5)

至 20 分鐘為較佳，可進一步聚縮合。

這些步驟之數目-例如:此處之 4-可於 2 與 6 間變化，並以 3 或 4 為較佳，所顯示之滯留時間、溫度與壓力同樣僅視為實例，可適應步驟之數目或所欲之黏度而予調整，溫度與壓力可作改變，但在所有的步驟中，需維持於 180 與 300°C 之間，各自地於 400 與 5 毫巴之間。這些步驟中寡聚物達到的相對黏度於 1.03 與 1.20 間，以 1.06 與 1.15 間為較佳，以 1.06 與 1.10 間為最佳。相對黏度之訂定為溶劑黏度與聚合物溶於此溶劑之黏度的商數，黏度係在 25 °C 下，於二氯甲烷中之濃度為 5 公克/公升時測定。

由此製得之寡聚物可於習知的反應設備中，使用較高的溫度與較低的壓力，選擇地另外添加催化劑，進行縮合反應以生成分子量較高之聚碳酸酯。

亦為特別有利的是聚碳酸酯可於未具有化學工廠所建造典型基礎建設的場地進行製造。為達此目的，將寡碳酸酯於適合的設備中溶解，例如:擠塑機，與選擇地加入調整莫耳比率用之單體以及或許是催化劑後，輸送至適合的聚縮合設備中，並予縮合。被分裂之單羥基芳基化合物數量不多，因此不成問題。起始物料之製造，通常具有高環境污染之風險，由於如:氯、一氧化碳、光氣、鹵化溶劑、排放物與大量的單羥基芳基化合物，可於其他地點進行。

適合用於個別操作步驟之設備與反應器，依製程之順序為:熱交換器、可提供於定溫下所需滯留時間之設備或攪拌槽、膨脹設備，如:大筒槽、分離器或旋風分離器、攪拌

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)

槽、循環蒸發器、降膜蒸發器或其他可購得且能得到所需輸入熱量之設備，以及在反應融體加熱後，可確保得到所需滯留時間之容器。

5 當然，連接設備的管線應該儘可能地短，而且管線之彎度應該儘可能地小，關於此點，應顧及由工廠建造之外部結構所造成之情況。

10 特別適合用以製造設備、反應器、管線、泵浦與接頭之材料為鉻鎳(鉬)18/10 類型之不鏽鋼，例如：1.4571 或 1.4541(Stahlschlüssel 2001，出版社：Stahlschlüssel Wegst GmbH，Th-Heuss-Strasse 36，D-71672 Marbach)與以鎳為基底之 C 類型合金，如：2.4605 或 2.4610(Stahlschlüssel 2001，出版社：Stahlschlüssel Wegst GmbH，Th-Heuss-Strasse 36，D-71672 Marbach)。不鏽鋼用於製程溫度直至約 290°C 與以鎳為基底之合金用於製程溫度高於約 290°C。

15 進行操作時以使用傳統的熱交換器加熱包含起始原料之熔體為較佳。使用一穿孔板管柱作為滯留槽以建立反應平衡。穿孔板管柱為垂直安置的大直徑管件，其中含有一或多個孔之穿孔板以規則的間隔安置。板中一孔或多孔的表面積相對於穿孔板總面積之比率需善加選取，以避免因流經一孔或多孔時的速度過高而造成反應熔體之倒混合。這些特點可確保於穿孔板管柱中串聯形態之操作，並能使具有最短的滯留時間，因此可提供一種對產品具有保護性能之製程。

五、發明說明(7)

膨脹過程，亦即急驟蒸發，於分離槽中進行，以旋風分離器、離心分離器或擋板分離器為較佳，使用較原先步驟為低的絕對壓力。經由壓力控制將上升的酚蒸氣引開，而將分離得到之液體引入一降膜蒸發器中。旋風分離器、離心分離器或擋板分離器最好藉水壓並使用接收槽與降膜蒸發器分開。為達到平均分配至下側各管，可使用液體分配器，其必須依幾何原理設計，並且顧及流體力學，使之不會含有任何促成熔體滯留時間過長之區域，亦即，以令分配發生於降膜蒸發器上方之分配器中為較佳，而且已顧及流體力學，故無任何死角空間。於降膜蒸發器中，加入熱能以提升熔體之溫度。降膜蒸發器包括一或多管，管之周圍供加熱介質流動，熔體於管內往下流動，並且收集至一經回火的接收槽。選用的管件直徑為 25 至 150 毫米，以 50 至 100 毫米為較佳，管件長度為 4 至 20 公尺，以 8 至 16 公尺為較佳。為了改善膜流動與增加表面積與管中產品之含量，以使用螺旋形管代替直形管較為有利。收集至接收槽之熔體流經過 5 至 30 分鐘滯留時間後，流至下一反應步驟。為使接收槽內之熔體徹底地混合，將輸送至下一步驟之熔體取一支流回送則為有利，特別有利者為將自降膜蒸發器流出之熔體回送，並使用循環泵浦裝置經由一分配器，其包括格子結構或填充管柱，以增加接收槽上部，於流入接收槽底部前之表面積。

有利的格子建構設計為具有垂直穿孔板之結構形式，熔體沿之流下。板中孔洞有利地設計成圓形、三角形、正

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(8)

方形、縱長方形或六角形之形式，六角形為特別有利之選擇。孔洞之直徑，定義為：相等面積之圓之直徑 D ，應有利地符合下列公式 $D = x(\eta^2 / (\text{公斤}^2 \text{公尺}^{-5} \text{秒}^{-2}))^{1/3}$ ，其中 η 為熔體黏度，單位為 Pa.s 。無因次之係數 x 以於 0.009 與 0.21 之間變化為較佳，以於 0.013 與 0.11 之間為更佳，以於 0.017 與 0.07 之間為最佳。有利之空隙面積與總面積比率為 0.5 與 0.95 之間，最有利者於 0.7 與 0.9 之間。穿孔板可依幾何形狀排列，例如：以一或多個同心圓筒之形式，或者平行底或放射狀地，而以圓筒形式或放射狀排列為較佳。達成有利的分配可借助令流體無死角空間之分配器，每單位長度之負載可於廣大範圍內變化：於 0.05 與 5 立方公尺/(公尺*小時) 之間，以於 0.1 與 4 立方公尺/(公尺*小時)之間為較佳，並以 0.5 與 3 立方公尺/(公尺*小時)之間為最佳。

急驟蒸發器與降膜蒸發器之數目為 2 至 6，以 3 或 4 為較佳。已發現此數目對二芳基碳酸酯之過量有明確的影響力，在熔融酯轉化反應中，二芳基碳酸酯總是必須存在的。當所使用之起始物料為雙酚 A 與二苯基碳酸酯時，過量為 2 至 30 莫耳%，以 4 至 25 莫耳%為較佳，以 6 至 22 莫耳%為最佳，以 6 至 20 莫耳%為特別最佳，並且亦決定於 OH 端基團之含量，其可由此寡碳酸酯製得之聚碳酸酯中得到。若是藉隨後添加之二芳基碳酸酯以修正 OH 端基團含量時，這些數值則會不同。

將酚之蒸汽連同二芳基碳酸酯，係自急驟蒸發與降膜蒸發步驟中藉壓力控制獲得，與由於平衡反應與熱力學之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(9)

數據而不可避免地部份蒸發得到，以及其他化合物，由起始物料所生成者、催化劑與由副反應與分解反應所產生之寡聚物、以及起始物料中之不純物、催化劑之分解產物、寡聚物等有利地通過一蒸餾管柱，但未於熱交換器中冷凝，以於頂部分離出酚之純物料。經適當地選用管柱之操作變數，可使酚達到可直接用於合成雙酚 A 或二苯基碳酸酯之品質，此對環境保護與經濟效益皆屬必須與合理。

熔融酯轉化反應使用二羥基芳基化合物、二芳基碳酸酯與選擇地分枝劑與/或單羥基芳基化合物為習知。

依本發明方法適合的二羥基芳基化合物為具有式(I)者



其中 Z 為一芳族基團具有 6 至 30 個碳原子，以 6 至 25 個碳原子為較佳，其可包含一或多個芳族環，可被取代與可包含脂肪族或環脂肪族基團，或烷基芳基或雜原子作為橋形態之交聯。

二羥基芳基化合物具式(I)之實例為：

氫醌，

間苯二酚，

二羥基二苯基，

雙(羥基苯基)烷類，

雙(羥基苯基)環烷類，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(10)

雙(羥基苯基)硫化物，

雙(羥基苯基)醚類，

雙(羥基苯基)酮類，

雙(羥基苯基)砒類，

5 雙(羥基苯基)亞砒類，

α, α' -雙(羥基苯基)二異丙基苯類與其環-烷化與環-鹵化之化合物。

10 這些與其他適合的二羥基芳基化合物敘述於如:US 3,028,365、3,148,172、3,275,601、2,991,273、3,271,367、3,062,781、2,970,131 與 2,999,846，並於:DE-A 1570703、2063050、2063052、22110956，於法國專利 1561518，以及於 H. Schnell 之專題著作"聚碳酸酯之化學與物性"，Interscience 出版社，1964 年於紐約出版。

較佳之二羥基芳基化合物如：

15 4,4'-二羥基二苯基，

2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷，

2,4-雙(4-羥基苯基)-2-甲基丁烷，

1,1-雙(4-羥基苯基)環己烷，

1,1-雙(4-羥基苯基)-4-甲基環己烷，

20 α, α' -雙(4-羥基苯基)-對-二異丙基苯，

α, α' -雙(4-羥基苯基)-間-二異丙基苯，

1,3-雙[2-(4-羥基苯基)異丙基]苯，

1,4-雙[2-(4-羥基苯基)異丙基]苯，

雙(4-羥基苯基)砒，

五、發明說明(11)

雙(4-羥基苯基)甲烷，

1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷，

雙(2,6-二甲基-4-羥基苯基)丙烷，

雙(4-羥基苯基)六氟丙烷，

5 雙(4-羥基苯基)-1-苯基乙烷，

雙(4-羥基苯基)二苯基甲烷，

二羥基二苯基醚，

4,4'-硫代雙酚，

雙(4-羥基苯基)-1-(1-萘基)乙烷，

10 雙(4-羥基苯基)-1-(2-萘基)乙烷，

二羥基-3-(4-羥基苯基)-1,1,3-三甲基-1 氫-茛-5-醇，

二羥基-1-(4-羥基苯基)-1,3,3-三甲基-1 氫-茛-5-醇，

2,2',3,3'-四氫-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺二[1 氫-茛]-5,5'-二醇。

15 下列為特佳：

間苯二酚，

雙(4-羥基苯基)-1-(1-萘基)乙烷，

雙(4-羥基苯基)-1-(2-萘基)乙烷，

2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷，

20 α, α' -雙(4-羥基苯基)-對-二異丙基苯，

α, α' -雙(4-羥基苯基)-間-二異丙基苯，

1,3-雙[2-(4-羥基苯基)異丙基]苯，

1,4-雙[2-(4-羥基苯基)異丙基]苯，

1,1-雙(4-羥基苯基)環己烷，

五、發明說明(12)

雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷，

雙(4-羥基苯基)二苯基甲烷。

下列為最佳：

雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷，

5 4,4'-二羥基二苯基，

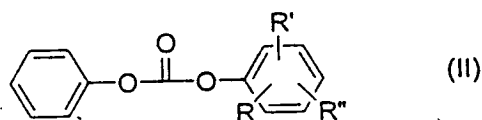
2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷。

可使用具式(I)之二羥基芳基化合物以生成均質寡碳酸酯，或使用數個具式(I)之二羥基芳基化合物以生成共寡碳酸酯。

10 亦可使用二羥基芳基化合物含有其殘餘數量的前驅物單羥基芳基化合物，這些數量可高至 20%，以 10% 為較佳，以 5% 為最佳，並以至高 2% 為特別最佳，所有顯示之百分率為重量百分率。

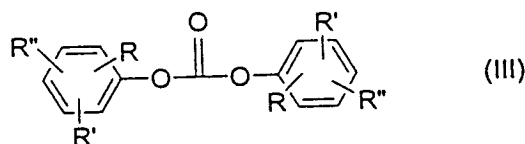
為了本發明目的，二芳基碳酸酯為二芳基酯具有式(II)

15



與式(III)，

20



五、發明說明(13)

其中 R,R'與 R"各自獨立，代表氫、選擇地分枝的 C₁-C₃₄-烷基/環烷基、C₇-C₃₄-烷芳基或 C₆-C₃₄-芳基，例如：

二苯基碳酸酯，

丁基苯基苯基碳酸酯，

5 二丁基苯基碳酸酯，

異丁基苯基苯基碳酸酯，

二異丁基苯基碳酸酯，

第三丁基苯基苯基碳酸酯，

二第三丁基苯基碳酸酯，

10 正-戊基苯基苯基碳酸酯，

二(正-戊基苯基)碳酸酯，

正-己基苯基苯基碳酸酯，

二(正-己基苯基)碳酸酯，

環己基苯基苯基碳酸酯，

15 二環己基苯基碳酸酯，

苯基酚苯基碳酸酯，

二苯基酚碳酸酯，

異辛基苯基苯基碳酸酯，

二異辛基苯基碳酸酯，

20 正-壬基苯基苯基碳酸酯，

二(正-壬基苯基)碳酸酯，

枯基苯基苯基碳酸酯，

二枯基苯基碳酸酯，

萆基苯基苯基碳酸酯，

五、發明說明(14)

二萆基苯基碳酸酯，

二第三丁基苯基苯基碳酸酯，

二(二-第三丁基苯基)碳酸酯，

二枯基苯基苯基碳酸酯，

5 二(二枯基苯基)碳酸酯，

4-苯氧基苯基苯基碳酸酯，

二(4-苯氧基苯基)碳酸酯，

3-十五基苯基苯基碳酸酯，

二(3-十五基苯基)碳酸酯，

10 三苯甲基苯基苯基碳酸酯，

二三苯甲基苯基碳酸酯，

較佳者為：

二苯基碳酸酯，

15 第三丁基苯基苯基碳酸酯，

二第三丁基苯基碳酸酯，

苯基酚苯基碳酸酯，

二苯基酚碳酸酯，

枯基苯基苯基碳酸酯，

20 二枯基苯基碳酸酯，

最佳者為二苯基碳酸酯。

亦可使用二芳基碳酸酯含有其殘餘數量的前驅物單羥

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

封

五、發明說明(15)

基芳基化合物。這些數量可高至 20%，以 10% 為較佳，以 5% 為最佳，並以至高 2% 為特別最佳，所有顯示之百分率為重量百分率。

5 二芳基碳酸酯之使用量，每莫耳二羥基芳基化合物使用 1.02 至 1.30 莫耳，以 1.04 至 1.25 莫耳為較佳，以 1.06 至 1.22 莫耳為最佳，並以 1.06 至 1.20 莫耳為特別最佳。

亦可使用前述二芳基碳酸酯之混合物。

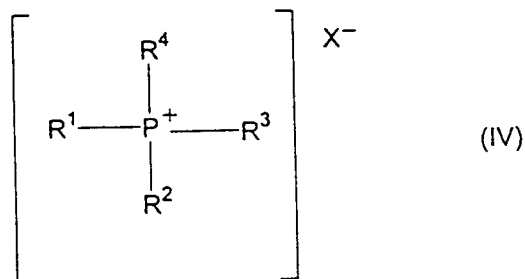
10 此外，碳酸酯形態之酚類化合物亦可直接作為單羥基芳基化合物，與前述之一種碳酸酯同時使用，以影響寡碳酸酯或聚碳酸酯之端基。為了此目的，此種單羥基芳基化合物必須選擇具有沸點高於製程中所使用作為二芳基碳酸酯前驅體之單羥基芳基化合物。較佳之混合物為含有二苯基碳酸酯者。依本發明方法，單羥基芳基化合物可於反應中任何點加入，於起始時或反應中，而以反應起始時為較佳，亦可分成數份添加。純單羥基芳基化合物之含量可為 15 0.4 至 17 莫耳%，以 1.3 至 8.6 莫耳% 為較佳(以二羥基芳基化合物為基準)。

20 銨催化或磷催化劑可用於依本發明之合成反應，為了此應用之目的，這些統稱為鎘化合物，其使用量以一莫耳二羥基芳基化合物為基準，以 10^{-8} 至 10^{-3} 莫耳為較佳，以 10^{-7} 至 10^{-4} 莫耳之量為最佳。

磷鹽可用作製造依本發明寡碳酸酯之催化劑，選擇地與其他適合的催化劑，如：其他鎘化合物、鹼金屬化合物或鹼土金屬化合物，合併使用。

五、發明說明(16)

為本發明目的之磷鹽為具有式(IV)者，



其中 R^{1-4} 可為相同或相異之 C_1-C_{10} -烷基、 C_6-C_{10} -芳基、 C_7-C_{10} -芳烷基或 C_5-C_6 環烷基，以甲基或 C_6-C_{14} -芳基為較佳，以甲基或苯基為最佳，以及 X^- 為一種陰離子，例如：氫氧化物、硫酸鹽、硫酸氫鹽、碳酸氫酯、碳酸酯、一種鹵化物，以氯為較佳、或一種具有式 OR 之醇化物，其中 R 可為 C_6-C_{14} -芳基或 C_7-C_{12} -芳烷基，以苯基為較佳。較佳的催化劑為：

氯化四苯基磷，

氫氧化四苯基磷，

酚化四苯基磷，

以酚化四苯基磷為最佳。

磷鹽催化劑較佳的使用量為 10^{-2} 至 10^{-8} 莫耳，每莫耳二羥基芳基化合物以 10^{-3} 至 10^{-8} 為較佳，並以 10^{-4} 至 10^{-6} 之催化劑量為最佳，每莫耳二羥基芳基化合物以 10^{-4} 至 10^{-7} 莫耳為特別最佳。除了磷鹽外，可選擇地使用其他共催化劑，以增進聚合速率，這些包括鹼金屬與鹼土金屬之鹽，例如：鋰、鈉與鉀之氫氧化物、烷氧化物與芳氧化物，以氫氧化鈉、烷氧化鈉或芳氧化鈉為較佳，並以氫氧化鈉

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(17)

與酚鈉與雙酚鈉為最佳。共催化劑用量可於 1 至 2,000 ppb 之範圍內，以 5 至 1000 ppb 為較佳，以 10 至 500 ppb 為最佳，每個案例中以鈉計算，並相對於所得到之聚碳酸酯量。

5 寡碳酸酯可藉使用少量的(0.02 至 3.6 莫耳%，以二羥基芳基化合物為基準)分枝劑予以刻意地分枝。適合的分枝劑為適合用於製造聚碳酸酯之化合物，並且具有三個或多於三個官能基，以具有三個或多於三個 OH 基團者，例如：1,1,1-三(4-羥基苯基)乙烷與靛紅雙甲酚。

10 得到的寡碳酸酯可使用習知方法縮合生成聚碳酸酯。於縮合前，可將二芳基碳酸酯或二羥基芳基化合物混合以修正酚的 OH 端基對芳基碳酸酯端基之比率，而使能得到最終聚碳酸酯中所欲之端基比率。芳基碳酸酯之端基可藉混合取代的單羥基芳基化合物與選擇地其二芳基碳酸酯，予以部份地改質。可添加其他鎔化合物，如：銨或磷化合物或鹼性的鹼金屬或鹼土金屬鹽類，以增進反應速度。

此外，寡碳酸酯於其他預聚物或聚合物存在下，亦可進一步縮合至所需之分子量，以得到具有特定與有利性能之摻合物，例如：曾被提及於 ABS 之存在下進行縮合。

20 習知用於聚碳酸酯組成與增強劑之助劑可與本發明之寡碳酸酯於合成之前或之後混合，以改良性能，這些包括熱安定劑與 UV 安定劑、流體控制劑、脫模劑、耐火劑、顏料、細粒之無機物、纖維材料，如：烷基與芳基亞磷酸鹽、烷基與芳基磷酸鹽、烷基與芳基磷酸鹽、低分子量碳酸酯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(18)

類、鹵素化合物、鹽類、白堊、石英粉、玻璃纖維與碳纖維、顏料，與前者之組合。這類化合物敘述於如：WO-A 99/55772，第 15 至 25 頁，與“塑膠添加物”，R. Gachter 與 H. Muller，Hanser 出版社，1983 年，併入本文供參考。

5

實例

10

將 94.7 公斤/小時之熔融混合物，包括：49.8 公斤/小時 (232.7 莫耳/小時) 二苯基碳酸酯與 44.9 公斤/小時 (196.9 莫耳/小時) 雙酚，加入溶解於 0.1 公斤/小時酚之 0.0034 公斤/小時 (0.0079 莫耳/小時) 酚化四苯基磷，自一接收槽以泵浦送經一熱交換器，使加熱至 190°C，再通過一滯留管柱，滯留管柱為一支管柱，其中於相等距離置放穿孔隔板，使形成相等容積之室，此種安置可避免倒流之發生。

15

熔體隨後經由膨脹閥送入一分離槽，其壓力低於 200 毫巴。流下之熔體於一降膜蒸發器中再加熱至 190°C，同樣低於 200 毫巴，並且收集於接收槽中。經過 20 分鐘的滯留時間後，將熔體以泵浦送至三個接續的並且相同組織的步驟中，第二/三/四步驟之操作條件為 80/50/25 毫巴；225/250/270°C 與 20/10/10 分鐘。所生成之寡聚物具有相對黏度 1.068，OH 端基含量為 0.69%。所有的蒸汽經由壓力控制送入處於真空下之管柱，而且以冷凝液的形態移去。

20

雖然本發明為了解說之目的已詳述於前，但需明瞭此細節僅為達此目的，其可被精於此方面技藝者，在不偏離

五、發明說明(19)

本發明之精義，與可能受限於申請專利範圍之範疇下，而作改變。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：寡碳酸酯之製法)

本發明係揭示一種以連續方式製造寡碳酸酯之方法，此方法需具下列之依序步驟：a)將二羥基芳基化合物與二芳基碳酸酯於觸媒之存在下進行反應以獲得一種熔體，並且避免將釋出之單羥基芳基化合物移除，與 b)藉急驟蒸發取出單羥基芳基化合物，與 c)於一具有接收槽之蒸發器中，將獲得之熔體於真空下加熱，與 d)在緩慢增加溫度與壓力漸減下，至少重覆一次步驟 b)與隨後之步驟 c)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱：

Process for producing oligocarbonates)

A continuous process for producing oligocarbonate is disclosed. The process entails in sequence the steps of a) reacting a dihydroxyaryl compound with a diaryl carbonate in the presence of a catalyst to obtain a melt and avoiding removal of released monohydroxyaryl compound and b) withdrawing the monohydroxyaryl compound by flash evaporation and c) heating the melt obtained under vacuum in an evaporator equipped with sump receiver and d) repeating at least once steps b) and then c) each at gradually increased temperatures and lowered pressures.

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種連續式製造寡碳酸酯之方法，包括依序之步驟：

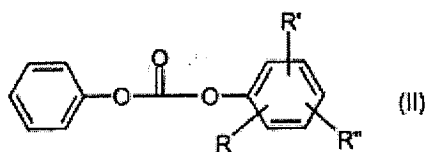
- a) 將二羥基芳基化合物與二芳基碳酸酯於觸媒之存在下進行反應以獲得一種熔體，並且避免將釋出之單羥基芳基化合物移除，與
- b) 藉急驟蒸發取出單羥基芳基化合物，與
- c) 於一具有接收槽之蒸發器中，將獲得之熔體於真空下加熱，與
- d) 在增加溫度範圍為 10-90°C 與壓力漸減範圍為 20-350 毫巴下，至少重覆一次步驟 b) 與隨後之步驟 c)，其中在所有步驟中之溫度及壓力可分別在介於 180 至 300°C 間及 400 至 5 毫巴間變化或維持，且步驟 b) 與 c) 之次數係於 2 至 6 間變化，及

其中二羥基芳基化合物為式(I)：



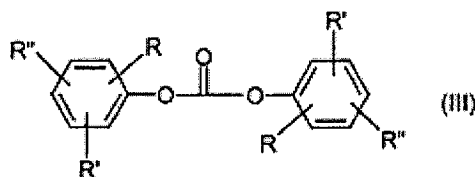
其中 Z 為具有 6 至 30 個碳原子之芳基(可含有一或多個芳環)，可經取代及可含有脂族或環脂族或烷芳基或雜原子作為橋型交聯劑；及

二芳基碳酸酯為式(II)：



或式(III)：

六、申請專利範圍



或其混合物

其中 R, R' 及 R'' 彼此獨立代表 H, 選擇性分支的 C₁-C₃₄-烷基/環烷基, C₇-C₃₄-烷芳基或 C₆-C₃₄-芳基。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法, 其中該步驟 a) 係於一具穿孔板之管柱中進行, 與步驟 b) 係於一離心式或擋板分離器中進行, 與步驟 c) 係於一具有接收槽之降膜蒸發器中進行。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法, 其中急驟蒸發係藉水壓以與具接收槽之蒸發器分開。
4. 根據申請專利範圍第 2 項之方法, 其中離心式或擋板分離器係藉水壓與具有接收槽之降膜蒸發器分開。
5. 根據申請專利範圍第 2 項之方法, 其中熔體之分配發生於降膜蒸發器上方之分配器中, 其顧及流體力學而致無任何死角空間。
6. 根據申請專利範圍第 2 項之方法, 其中降膜蒸發器包含具有直徑 25 至 150 毫米之管件。
7. 根據申請專利範圍第 6 項之方法, 其中管件具有長度 4 至 20 公尺。
8. 根據申請專利範圍第 6 項之方法, 其中管件為螺管。
9. 根據申請專利範圍第 1 項之方法, 其中步驟 b) 與 c) 之次數為 3 或 4。

六、申請專利範圍

10. 根據申請專利範圍第 9 項之方法，其中步驟 b) 與 c) 之次數為 4 且其反應溫度分別為 180-220°C，190-250°C，220-280°C 及 250-300°C 與其反應壓力分別為 100-400 毫巴，50-200 毫巴，30-150 毫巴及 5-100 毫巴。
11. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中混合係於接收槽中進行，而且其中之混合受到熔體經由反應容器上部的格子結構或填充管柱，回送至接收槽之影響。
12. 根據申請專利範圍第 11 項之方法，其中格子結構每單位長度之負載於 0.05 與 5 立方公尺/(公尺*小時) 之間。
13. 一種使用根據申請專利範圍第 1 項之方法製備之寡碳酸酯之方法，其係包含製造聚碳酸酯。
14. 根據申請專利範圍第 13 項之方法，其中寡碳酸酯與聚碳酸酯之製造係於不同之場所進行。

裝

訂

線