



(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 I772677 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：108132988

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 09 月 12 日

(51)Int. Cl. : C07C43/295 (2006.01)

C08G64/04 (2006.01)

C08G64/30 (2006.01)

(30)優先權：2018/09/14 南韓

10-2018-0110537

(71)申請人：南韓商 L G 化學股份有限公司 (南韓) LG CHEM, LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：黃英榮 HWANG, YOUNG YOUNG (KR)；洪武鎬 HONG, MOO HO (KR)；李琪載 LEE, KI JAE (KR)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

EP 0467826A2

JP 2015-151513A

審查人員：陳依微

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：8 共 39 頁

(54)名稱

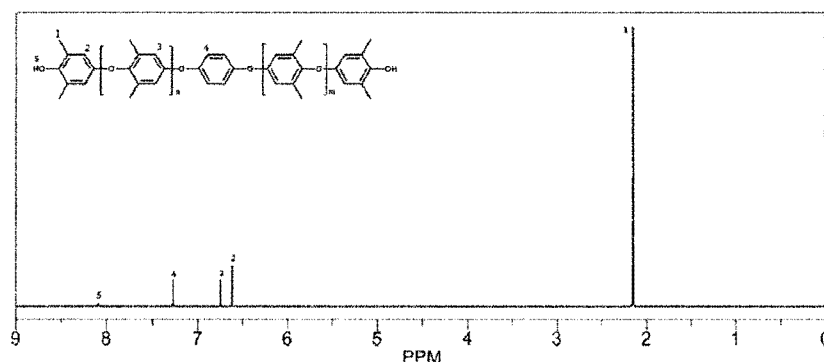
二醇化合物、聚碳酸酯及其製法

(57)摘要

本揭示內容係關於能製備具有優異阻燃性、耐熱性、透明度、硬度、及衝擊強度同時展現優異機械性質之聚碳酸酯的二醇化合物，使用其製備之聚碳酸酯，及其製法。

The present disclosure relates to a diol compound capable of preparing a polycarbonate having excellent flame retardance, heat resistance, transparency, hardness, and impact strength while exhibiting excellent mechanical properties, a polycarbonate prepared using the same, and a preparation method of the same.

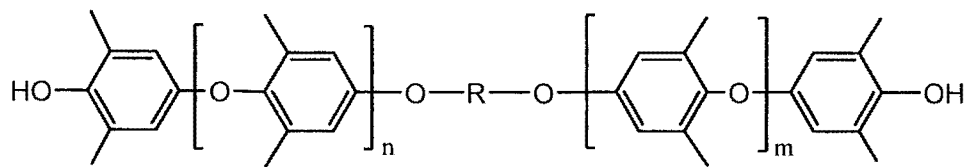
指定代表圖：



【圖 1】

特徵化學式：

化學式 1





I772677

公告本

【發明摘要】

【中文發明名稱】

二醇化合物、聚碳酸酯及其製法

【英文發明名稱】

DIOL COMPOUND, POLYCARBONATE, AND PREPARATION
METHOD OF THE SAME

【中文】

本揭示內容係關於能製備具有優異阻燃性、耐熱性、透明度、硬度、及衝擊強度同時展現優異機械性質之聚碳酸酯的二醇化合物，使用其製備之聚碳酸酯，及其製法。

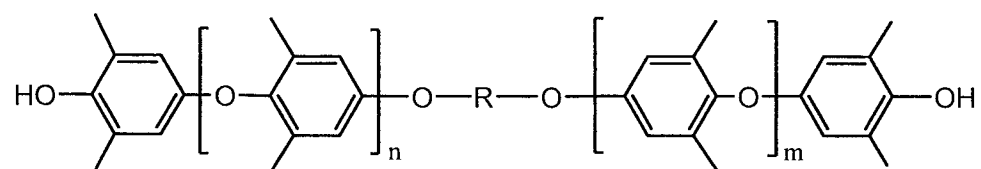
【英文】

The present disclosure relates to a diol compound capable of preparing a polycarbonate having excellent flame retardance, heat resistance, transparency, hardness, and impact strength while exhibiting excellent mechanical properties, a polycarbonate prepared using the same, and a preparation method of the same.

【指定代表圖】第(1)圖。

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】化學式1



【發明說明書】

【中文發明名稱】

二醇化合物、聚碳酸酯及其製法

【英文發明名稱】

DIOL COMPOUND, POLYCARBONATE, AND PREPARATION
METHOD OF THE SAME

【技術領域】

相關申請案之交互參照

【0001】本申請案主張2018年9月14日向韓國智慧財產局(Korean Intellectual Property Office)提出申請之韓國專利申請案10-2018-0110537號的權益，其揭示內容係整體以引用方式併入本文中。

【0002】本揭示內容係關於二醇化合物、聚碳酸酯及其製法。更具體而言，其係關於能製備具有改良之阻燃性、耐熱性、透明度、硬度等同時展現優異機械性質之具新穎結構的聚碳酸酯之二醇化合物，使用其製備之聚碳酸酯，及其製法。

【先前技術】

【0003】聚碳酸酯樹脂為聚合物材料，歸功於其物理性質諸如優異衝擊強度、尺寸穩定性、耐熱性、透明度等，已用於各種領域諸如電器設備及電子設備之外部材

料、汽車零件、建築材料、光學組件等。

【0004】隨著該聚碳酸酯樹脂近來擴展至更多應用領域諸如玻璃及透鏡，需要發展具有改良耐候性、折射率等同時維持聚碳酸酯樹脂固有的物理性質之具新穎結構的聚碳酸酯。

【0005】因此，許多研究中已嘗試藉由共聚二或更多種具有不同結構之芳族二醇而將具有不同結構之單體引入聚碳酸酯的主鏈，因而獲得所希望的物理性質。然而，大部分技術的限制在於生產成本高，以及提高化學抗性、衝擊強度等導致透明度降低，而提高透明度造成化學抗性、衝擊強度等下降。

【0006】因此，仍需要研發具有優異阻燃性、耐熱性、透明度、硬度、及衝擊強度同時展現優異機械性質諸如硬度等之具新穎結構的聚碳酸酯。

【發明內容】

【0007】本揭示內容係關於能製備具有優異阻燃性、耐熱性、硬度、及衝擊強度同時展現優異機械性質之聚碳酸酯的二醇化合物，使用其製備之聚碳酸酯，及其製法。

【0008】本揭示內容提供以下列化學式1表示之二醇化合物。

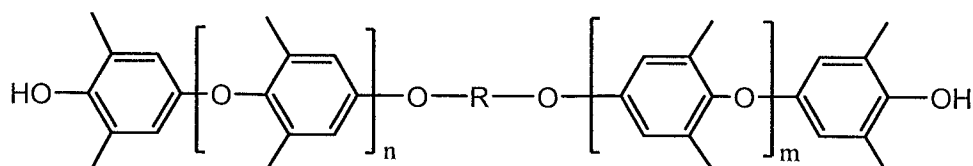
【0009】本揭示內容亦提供包括以下列化學式1表示之二醇化合物、以下列化學式2表示之化合物、及衍生自碳酸酯前驅物之重複單元的聚碳酸酯。

【0010】本揭示內容亦提供聚碳酸酯之製法，其包括下列步驟：聚合含有以下列化學式1表示之化合物、以下列化學式2表示之芳族二醇化合物及碳酸酯前驅物之組成物。

【0011】下文茲將詳細說明根據本發明之具體實施態樣的二醇化合物、聚碳酸酯及其製法。

【0012】根據本揭示內容一實施態樣，提供以下列化學式1表示之二醇化合物：

[化學式1]



化學式1中，

R為苯、聯苯、聯三苯、或萘之二價基團，未經取代或經C₁₋₁₀烷基取代之C₃₋₂₀伸環烷基(C₃₋₂₀ cycloalkylene)，或未經取代或經C₁₋₁₀烷基取代之C₃₋₂₀伸雜環烷基(C₃₋₂₀ heterocycloalkylene)，及

n及m各自獨立地為1至1,000之整數。

【0013】以化學式1表示之二醇化合物為聚苯醚系化合物(polyphenylene ether-based compound)，且其兩端係以羥基改質以作為聚碳酸酯聚合中之二醇單體化合物。以化學式1表示之化合物包括各種伸芳基(arylene)、伸環烷基(cycloalkylene)、或伸雜環烷基(heterocycloalkylene)官能基，因而視官能基之特性而於聚碳酸酯聚合時可具有改

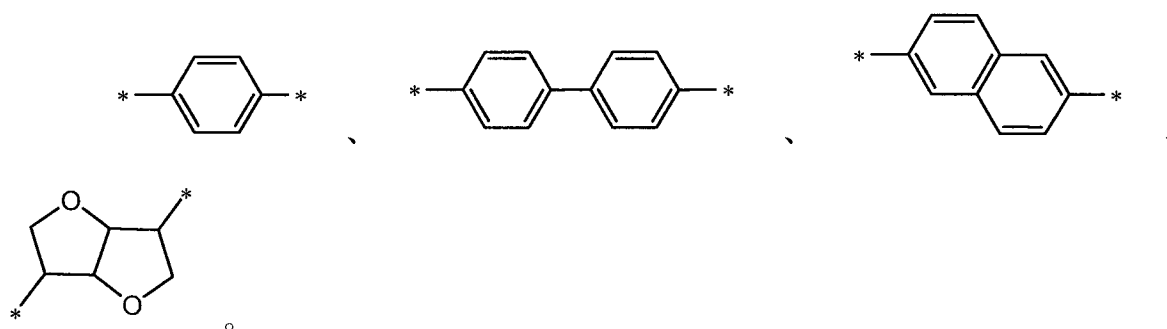
善物理性質的效果，特別是，可賦予優異阻燃性、耐熱性、透明度、耐衝擊性等。

【0014】本揭示內容中，烷基可為具有1至10個碳原子、或1至5個碳原子之直鏈或支鏈烷基。作為烷基之具體實例者為甲基、乙基、丙基、正丙基、異丙基、丁基、正丁基、異丁基、第三丁基、第二丁基、1-甲基-丁基、1-乙基-丁基、戊基、正戊基、異戊基、新戊基、第三戊基、己基、正己基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、4-甲基-2-戊基、3,3-二甲基丁基、2-乙基丁基、庚基、正庚基、1-甲基己基、辛基、正辛基、第三辛基、1-甲基庚基、2-乙基己基、2-丙基戊基、正壬基、2,2-二甲基庚基、1-乙基-丙基、1,1-二甲基-丙基、異己基、2-甲基戊基、4-甲基己基、5-甲基己基等，但不限於此。

【0015】本揭示內容中，伸環烷基(cycloalkylene)可為具有3至20個碳原子或3至15個碳原子之單環、多環、或縮合(condensed)之伸環烷基。作為伸環烷基之具體實例者為環丙烷、環丁烷、環戊烷、環己烷、環庚烷、環辛烷、環癸烷等，但不限於此。

【0016】本揭示內容中，伸雜環烷基(heterocycloalkylene)意指其中至少一構成伸環烷基之碳原子係經選自由N、O、P、Si、S及其組合所組成之群組中之至少一雜原子取代的伸環烷基。

【0017】化學式1中，R之具體實例包括下列化合物，但本揭示內容不限於此：



【0018】化學式1之化合物為其兩端係以經基改質之聚苯醚系化合物，且於聚碳酸酯聚合中可單獨使用或與其他二醇化合物組合使用。聚苯醚(polyphenylene ether)可改善耐熱性，而R之各種取代基結構可改善硬度。

【0019】更具體而言，包括衍生自本揭示內容之以化學式1表示之二醇化合物的重複單元之聚碳酸酯除了已知之聚碳酸酯結構以外亦包括衍生自化學式1之經改質聚苯醚結構之重複單元。因此，聚碳酸酯鏈之自由體積(free volume)可減少以改善耐熱性，同時，R取代基之鏈段旋轉(segment rotation)會受聚苯醚限制，從而改善聚碳酸酯之硬度。

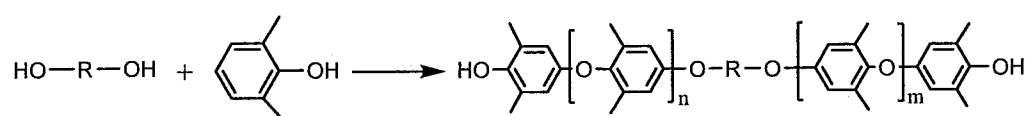
【0020】根據本揭示內容之一實施態樣，考慮改善聚碳酸酯之耐熱性及硬度的效果，化學式1之n及m可各為5或更大、10或更大、或14或更大之整數，且為1,000或更小、500或更小、300或更小、或100或更小之整數。n及m太大時，化學式1之化合物的溶解度會下降，此可能不利於聚碳酸酯之生產力或加工性。反之，n及m太小時，聚碳酸酯之耐熱性及/或硬度可能不足。

【0021】根據本揭示內容之一實施態樣，化學式1之

化合物之重量平均分子量(Mw)可基於其目的及用途而適當地調整，藉由GPC使用PS標準品(PS Standard)測量時，重量平均分子量(Mw)可為500 g/mol或更大、1,000 g/mol或更大、或1,500 g/mol或更大，且為10,000 g/mol或更小、5,000 g/mol或更小、或3,000 g/mol或更小。

【0022】化學式1之化合物可根據用於製備有機化合物之已知方法製備，以及例如可藉由根據下列反應式1之氧化偶合聚合(oxidative coupling polymerization)製備。下列實施例中將更詳細說明化學式1之化合物之製法。

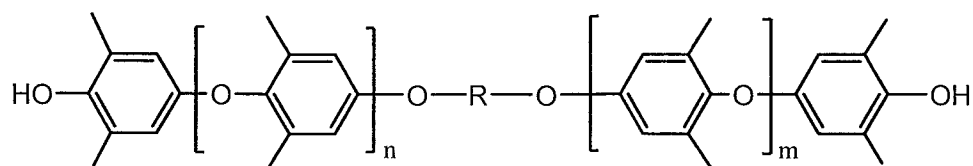
【0023】[反應式1]



上述反應式1中，R、n及m係如化學式1中所定義。

【0024】根據本揭示內容另一實施態樣，提供包括以下列化學式1表示之二醇化合物、以下列化學式2表示之化合物、及衍生自碳酸酯前驅物(carbonate precursor)之重複單元的聚碳酸酯：

[化學式1]



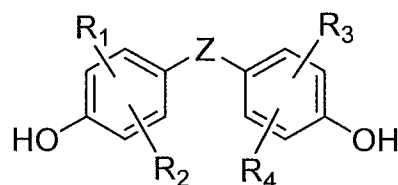
化學式1中，

R為苯、聯苯、聯三苯、或萘之二價基團，未經取代或經C₁₋₁₀烷基取代之C₃₋₂₀伸環烷基，或未經取代或經C₁₋₁₀

烷基取代之 C_{3-20} 伸雜環烷基，及

n 及 m 各自獨立地為 1 至 1,000 之整數，

[化學式 2]



化學式 2 中，

R_1 至 R_4 各自獨立地為氫、 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 烷氧基、或鹵素，及

Z 為未經取代或經苯基取代之 C_{1-10} 伸烷基、未經取代或經 C_{1-10} 烷基取代之 C_{3-15} 伸環烷基、 O 、 S 、 SO 、 SO_2 、或 CO 。

【0025】化學式 1 及其具體實例之說明係如前文所述。

【0026】本揭示內容之聚碳酸酯可僅由衍生自以化學式 1 及 2 表示之化合物的重複單元構成。或者，其可進一步包括衍生自其他芳族二醇化合物之重複單元。

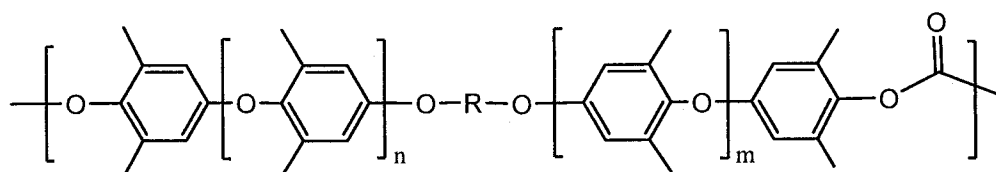
【0027】化學式 2 中， R_1 至 R_4 各自獨立地為氫、或 C_{1-4} 烷基。較佳的， R_1 至 R_4 可各自獨立地為氫、甲基、氯基 (chloro)、或溴基 (bromo)。

【0028】此外，化學式 2 中， Z 各自獨立為未經取代或經苯基取代之直鏈或支鏈 C_{1-10} 伸烷基，更佳可為亞甲基、乙烷 -1,1-二基 (ethane-1,1-diyl)、丙烷 -2,2-二基 (propane-2,2-diyl)、丁烷 -2,2-二基 (butane-2,2-diyl)、1-苯基乙烷 -

1,1- 二 基 (1-phenylethane-1,1-diyl) 、 或 二 苯 亞 甲 基 (diphenylmethylene)。

【0029】根據本揭示內容一實施態樣之聚碳酸酯可包括以下列化學式3表示之重複單元：

[化學式3]

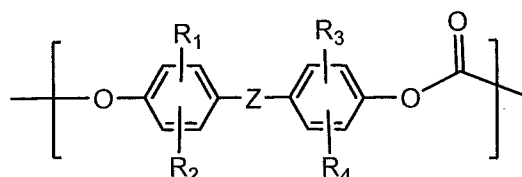


化學式3中，

R、n、及m係如化學式1中所定義。

【0030】此外，根據本揭示內容一實施態樣之聚碳酸酯可包括以下列化學式4表示之重複單元：

[化學式4]



化學式4中，

R₁至R₄、及Z係如化學式1中所定義。

【0031】以化學式1表示之重複單元的特徵為優異耐熱性、硬度、及阻燃性，而以化學式2表示之重複單元的特徵為優異透明度。藉由控制以化學式1及2表示之重複單元的莫耳比，可製備具有所希望物理性質之聚碳酸酯。

【0032】本揭示內容之聚碳酸酯除了以化學式1表示之重複單元以外進一步包括以化學式2表示之重複單元時，其莫耳比無特別限制。例如，以化學式1表示之重複

單元與以化學式2表示之重複單元的莫耳比可為99：1至1：99。於一具體實施態樣中，以化學式1表示之重複單元與以化學式2表示之重複單元的莫耳比可為50：50至3：97、30：70至5：95、或15：85至10：90。當化學式1之莫耳比過低時，聚碳酸酯之耐熱性、硬度及阻燃性可能不足。反之，當化學式1之莫耳比過高時，聚碳酸酯之透明度或衝擊強度(impact strength)會下降或反應性會降低，從而降低聚碳酸酯的生產力。

【0033】聚碳酸酯之重量平均分子量(Mw)可基於其目的及用途而適當調整，藉由GPC使用PS標準品測量時，重量平均分子量(Mw)可為15,000 g/mol或更大、20,000 g/mol或更大、或28,000 g/mol或更大，且為50,000 g/mol或更小、40,000 g/mol或更小、或33,000 g/mol或更小。當重量平均分子量(Mw)太低時，聚碳酸酯之機械性質可能不足，而當重量平均分子量(Mw)太高時，聚碳酸酯之生產力會下降。

【0034】此外，根據ASTM D1238(300℃，1.2 kg條件)測量之聚碳酸酯之熔融指數(melt index)可基於其目的及用途而適當調整，以及可為1 g/10min或更高、3 g/10min或更高、或8 g/10min或更高，且為100 g/10min或更低、30 g/10min或更低、或15 g/10min或更低。

【0035】此外，聚碳酸酯可具有根據ASTM D256(1/8英吋，切口(Notched)艾氏(Izod))在23℃測量時之室溫艾氏衝擊強度(Izod impact strength)為100 J/m或更高、130 J/m

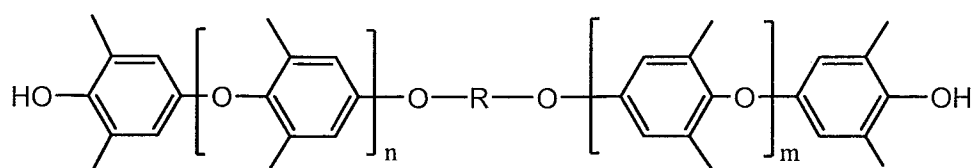
或更高、140 J/m或更高、145 J/m或更高、或 150 J/m或更高，且為1,000 J/m或更低、500 J/m或更低、300 J/m或更低、250 J/m或更低、或200 J/m或更低。

【0036】此外，聚碳酸酯可具有玻璃轉移溫度(glass transition temperature)(T_g)為153℃或更高、154℃或更高、或155℃或更高，且為190℃或更低、180℃或更低、170℃或更低、168℃或更低、或165℃或更低，其意指高耐熱性。

【0037】此外，聚碳酸酯可具有根據ASTM D3363於45度角以50 g負重(load)測量時之鉛筆硬度為B或HB。

【0038】並且，根據本揭示內容之另一實施態樣，可提供聚碳酸酯之製法，其包括下列步驟：聚合含有以下列化學式1表示之化合物、以下列化學式2表示之芳族二醇化合物及碳酸酯前驅物之組成物：

[化學式1]

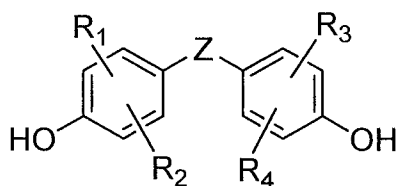


化學式1中，

R為苯、聯苯、聯三苯、或萘之二價基團，未經取代或經C₁₋₁₀烷基取代之C₃₋₂₀伸環烷基，或未經取代或經C₁₋₁₀烷基取代之C₃₋₂₀伸雜環烷基，及

n及m各自獨立地為1至1,000之整數，

[化學式 2]

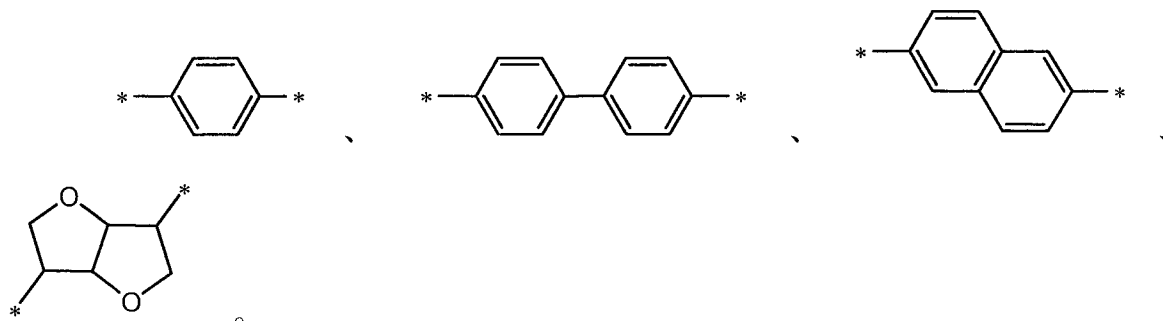


化學式 2 中，

R_1 至 R_4 各自獨立地為氫、 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 烷氧基、或鹵素，及

Z 為未經取代或經苯基取代之 C_{1-10} 伸烷基、未經取代或經 C_{1-10} 烷基取代之 C_{3-15} 伸環烷基、 O 、 S 、 SO 、 SO_2 、或 CO 。

【0039】化學式 1 中， R 之具體實例包括下列化合物，但本揭示內容不限於此：



【0040】化學式 1 及其具體實例之說明係如前文所述。

【0041】以化學式 2 表示之芳族二醇化合物的具體實例可包括選自由下列所組成之群組的至少一化合物：雙(4-羥苯基)甲烷(bis(4-hydroxyphenyl)methane)、雙(4-羥苯基)醚(bis(4-hydroxyphenyl)ether)、雙(4-羥苯基)磺(bis(4-hydroxyphenyl)sulfone)、雙(4-羥苯基)亞磺(bis(4-

hydroxyphenyl)sulfoxide)、雙(4-羥苯基)硫醚(bis(4-hydroxyphenyl)sulfide)、雙(4-羥苯基)酮(bis(4-hydroxyphenyl)ketone)、1,1-雙(4-羥苯基)乙烷(1,1-bis(4-hydroxyphenyl)ethane)、2,2-雙(4-羥苯基)丙烷(2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane)(雙酚A(bisphenol A))、2,2-雙(4-羥苯基)丁烷(2,2-bis(4-hydroxyphenyl)butane)、1,1-雙(4-羥苯基)環己烷(1,1-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane)(雙酚Z(bisphenol Z))、2,2-雙(4-羥基-3,5-二溴苯基)丙烷(2,2-bis(4-hydroxy-3,5-dibromophenyl)propane)、2,2-雙(4-羥基-3,5-二氯苯基)丙烷(2,2-bis(4-hydroxy-3,5-dichlorophenyl)propane)、2,2-雙(4-羥基-3-溴苯基)丙烷(2,2-bis(4-hydroxy-3-bromophenyl)propane)、2,2-雙(4-羥基-3-氯苯基)丙烷(2,2-bis(4-hydroxy-3-chlorophenyl)propane)、2,2-雙(4-羥基-3-甲基苯基)丙烷(2,2-bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)propane)、2,2-雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)丙烷(2,2-bis(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)propane)、及1,1-雙(4-羥苯基)-1-苯乙烷(1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenylethane)。

【0042】此外，碳酸酯前驅物用以使以化學式1表示之化合物與以化學式2表示之化合物彼此連結。碳酸酯前驅物之具體實例可為光氣(phosgene)、三光氣(triphosgene)、雙光氣(diphosgene)、溴光氣(bromophosgene)、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丁酯、碳酸二環己酯、碳酸二苯酯、碳酸二苄酯(ditolyl

carbonate)、碳酸雙(氯苯基)酯(bis(chlorophenyl) carbonate)、碳酸間甲苯酯(m-cresyl carbonate)、碳酸二萘酯(dinaphthylcarbonate)、碳酸雙(二苯基)酯(bis(diphenyl) carbonate)、或雙鹵代甲酸酯(bishaloformate)。

【0043】根據一實施態樣，作為使用除了化學式1表示之化合物以外還含有以化學式2表示之芳族二醇化合物及碳酸酯前驅物之組成物聚合聚碳酸酯的方法，聚合程序可以含有三種前驅物化合物之組成物一次進行。

【0044】本文中，以100 wt%之組成物為基準計，可使用1 wt%或更多、2 wt%或更多、或3 wt%或更多，且為15 wt%或更少、12 wt%或更少、或10 wt%或更少之以化學式1表示之化合物。

【0045】此外，以100 wt%之組成物為基準計，可使用40 wt%或更多、50 wt%或更多、或55 wt%或更多，且為80 wt%或更少、75 wt%或更少、或70 wt%或更少之以化學式2表示之化合物。

【0046】此外，以100 wt%之組成物為基準計，可使用10 wt%或更多、15 wt%或更多、或20 wt%或更多，且為50 wt%或更少、40 wt%或更少、或35 wt%或更少之碳酸酯前驅物。

【0047】此時，聚合可藉由界面聚合法(interfacial polymerization method)或熔融聚合法(melt polymerization method)之任何方法進行。

【0048】較佳係於0℃至40℃進行界面聚合10分鐘至5

小時。此外，較佳係於反應期間pH維持在9或更高，或11或更高。

【0049】可於聚合中使用任何溶劑而無特別限制，只要此溶劑係在本領域中用於聚碳酸酯的聚合即可。作為實例，可使用鹵化烴類(halogenated hydrocarbons)諸如二氯甲烷、氯苯等。

【0050】此外，較佳係於酸黏合劑(acid binder)存在下進行聚合。作為酸黏合劑，可使用下列：鹼金屬氫氧化物諸如氫氧化鈉、氫氧化鉀等，或胺化合物諸如吡啶等。

【0051】此外，較佳為聚合作用係於分子量調節劑(molecular weight modifier)存在下進行，以於聚合期間控制聚碳酸酯之分子量。作為分子量調節劑，可使用C₁₋₂₀烷基苯酚(C₁₋₂₀ alkylphenol)。作為其具體實例，可有對第三丁基苯酚(p-tert-butylphenol)、對異丙基苯酚(p-cumylphenol)、癸基苯酚(decylphenol)、十二基苯酚(dodecylphenol)、十四基苯酚(tetradecylphenol)、十六基苯酚(hexadecylphenol)、十八基苯酚(octadecylphenol)、二十基苯酚(eicosylphenol)、二十二基苯酚(docosylphenol)、或三十基苯酚(triacontylphenol)。分子量調節劑可於聚合開始之前、期間或之後添加於其中。分子量調節劑之用量可為每100重量份之芳族二醇化合物為0.01至10重量份，較佳為0.1至6重量份，在該範圍內可獲得所希望之分子量。

【0052】此外，可進一步使用反應催速劑(reaction

accelerator)諸如三級胺化合物、四級銨化合物、四級磷化合物(quaternary phosphonium compound)等，例如三乙胺、溴化四正丁銨(tetra-n-butylammonium bromide)、溴化四正丁磷(tetra-n-butylphosphonium bromide)等，以加速聚合反應。

【0053】較佳的，聚合可藉由熔融聚合法進行。

【0054】界面聚合(interfacial polymerization)中，聚合係於將聚合物溶於溶劑中時進行，因此需要額外工作及時間以進行聚合物之純化、中和等。然而，熔融聚合為藉由轉酯化反應之聚合方法，以及可以低於界面聚合之較低成本製備聚碳酸酯。此外，由於界面聚合因不使用有毒材料諸如光氣或二氯甲烷而對環境友善，因此該方法近年來受到注目。

【0055】藉由熔融聚合之聚碳酸酯之製法可藉由在高溫及減壓條件下於觸媒存在下使二醇化合物與碳酸二酯反應以進行轉酯化反應(transesterification reaction)而進行。作為觸媒，可使用金屬化合物觸媒系統及非金屬化合物觸媒系統中之已知觸媒。

【0056】可用作轉酯化之起始材料的碳酸二酯之具體實例可包括二芳基化合物之碳酸酯、二烷基化合物之碳酸酯、及烷基芳基化合物之碳酸酯，但本揭示內容不限於此。

【0057】可包括二醇化合物及碳酸二酯以使碳酸二酯/二醇化合物之莫耳比符合0.9至1.5，較佳為0.95至1.20，

更佳為0.98至1.20。

【0058】本揭示內容經由轉酯化製備聚碳酸酯樹脂時，本揭示內容中可額外使用添加劑，諸如終止劑(terminating agent)、分支劑(branching agent)及抗氧化劑。

【0059】終止劑、分支劑、及抗氧化劑可呈粉末、液體、氣體等形式添加，此等添加劑改善待獲得之聚碳酸酯樹脂的品質。

【0060】轉酯化之反應壓力無特別限制，可視所使用之單體的蒸氣壓及反應溫度而調整。通常，壓力係先調整至1至10 atm(大氣壓力)之加壓狀態，以及於反應結束時調整至0.1至100 mbar之減壓狀態。

【0061】轉酯化可進行至獲得所希望分子量為止。通常，轉酯化係進行0.2至10小時。

【0062】轉酯化經常於無惰性溶劑(inert solvent)存在下進行，但視需要，亦可於以所獲得之聚碳酸酯樹脂為基準計為1至150 wt%之惰性溶劑存在下進行。作為惰性溶劑，可使用芳族化合物諸如二苯醚、鹵化二苯醚(halogenated diphenyl ether)、二苯基酮(benzophenone)、聚苯醚(polyphenylene ether)、二氯苯及甲萘；環烷諸如三環(5,2,10)癸烷(tricyclo(5,2,10)decane)、環辛烷及環癸烷等。

【0063】此外，轉酯化可於惰性氣氛中進行。作為惰性氣體，可使用氬、二氧化碳、一氧化二氮、氮、氯氟烴

(chlorofluoro hydrocarbon)、烷諸如乙烷及丙烷、烯諸如乙烯及丙烯等。

【0064】轉酯化於上述條件下進行時，從反應器排出對應於所使用之碳酸二酯之其酚類、醇類或酯類以及惰性溶劑。該等物質可經分離、純化、及再生。轉酯化可使用任何裝置以批次製程(batchwise process)或連續製程(continuous process)操作。

【0065】配備一般攪拌器之任何反應器可用於轉酯化。因黏度隨著反應進程而提高，故以能於高黏度下攪拌之反應器為佳。

【0066】較佳的，反應器為容器或擠出機。

【0067】預聚合(pre-polymerization)較佳係於反應壓力為0.1 mbar至100 mbar、更佳為1 mbar至10 mbar進行。反應壓力在0.1至100 mbar時，為起始材料之碳酸二酯不因蒸餾而去除，因而轉酯化系統之組成不改變。此外，為副產物之一羥基化合物(monohydroxy compound)係藉由蒸餾而去除，因此反應平順地進行。

【0068】根據本揭示內容另一實施態樣，可提供使用聚碳酸酯所製備之模製物件。如上述，包括以化學式1表示之重複單元的聚碳酸酯亦具有改良之阻燃性、耐熱性、及透明度同時具有優異機械性質，因而相較於包括現有聚碳酸酯之模製物件具有更廣的應用領域。此外，具有所希望物理性質之聚碳酸酯可藉由調整以化學式1及2表示之重複單元的莫耳比而製備。

【0069】除了根據本揭示內容之聚碳酸酯以外，模製物件可視需要含有選自由下列所組成之群組中之至少一者：抗氧化劑、塑化劑、抗靜電劑、成核劑、阻燃劑、潤滑劑、耐衝擊性改質劑 (impact modifier)、螢光增白劑 (fluorescence brightening agent)、紫外線吸收劑、顏料及染料。

【0070】作為模製物件之製法之一實例，可包括以混合器充分混合根據本揭示內容之聚碳酸酯與其他添加劑、然後以擠出機進行擠製成形以製造丸粒、接著乾燥丸粒、然後以射出成形機進行射出之步驟。

【圖式簡單說明】

【0071】

[圖1]為實施例1中所製備之化合物的¹H-NMR圖。

[圖2]為實施例1中所製備之共聚碳酸酯的¹H-NMR圖。

[圖3]為實施例2中所製備之化合物的¹H-NMR圖。

[圖4]為實施例2中所製備之共聚碳酸酯的¹H-NMR圖。

[圖5]為實施例3中所製備之化合物的¹H-NMR圖。

[圖6]為實施例3中所製備之共聚碳酸酯的¹H-NMR圖。

[圖7]為實施例4中所製備之化合物的¹H-NMR圖。

[圖8]為實施例4中所製備之共聚碳酸酯的¹H-NMR

圖。

【0072】本揭示內容可提供具有改良之阻燃性、耐熱性、衝擊強度、及硬度同時展現優異機械性質之具新穎結構的聚碳酸酯，以及其製法。

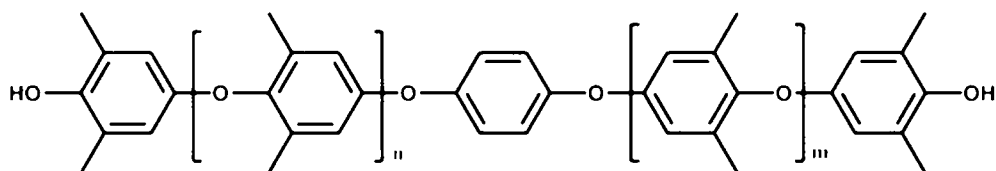
【實施方式】

【0073】本揭示內容將經由下列實施態樣更詳細說明。然而，下列實施態樣僅供舉例說明本揭示內容之目的，因而本揭示內容不限於此。

<實施例>

實施例 1

(1)單體 4,4'-(((1,4-伸苯基雙(氧基))雙(2,6-二甲基-4,1-伸苯基))雙(氧基))雙(2,6-二甲苯酚)之製備



【0074】於 1.5 L 圓底燒瓶中，將 300 ml 之甲苯(溶劑)及 40 ml 之吡啶添加至 0.6 g 之溴化銅(CuBr)，然後於注入氧的同時於室溫攪拌約 5 小時。之後，將 40.1 g 之 2,6-二甲苯酚及 2.6 g 之氫醌添加至燒瓶中之 40 ml 之甲苯，然後於注入氧的同時於約 30°C 反應一夜。接著將反應物置於分離漏斗(separation funnel)中，並進一步添加 200 ml 之甲苯及 200 ml 之水以分離有機層反應物。將所獲得之有機物質添

加至 1500 ml 之甲醇及 5 ml 之 35% HCl 溶液的混合溶劑，以使反應物沉澱。將沉澱之反應物置於 110°C 真空乾燥烘箱中以完全去除溶劑，以獲得呈約 34.2 g 之白色粉末形式的具有上述結構之化合物 ($M_w=2,000$ g/mol, n 、 $m=14\sim 18$)。

【0075】化合物之 $^1\text{H-NMR}$ 顯示於圖 1。

(2) 共聚碳酸酯之製備

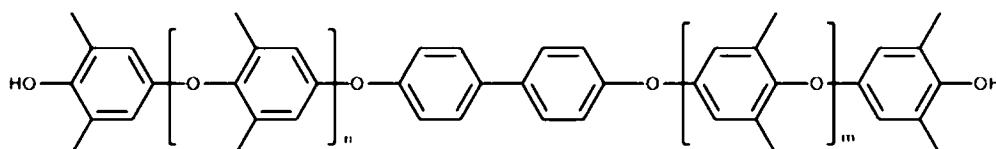
【0076】將 1784 g 之水、385 g 之 NaOH、及 233 g 之 BPA(雙酚 A) 添加至配備氮沖洗(nitrogen purge)和冷凝器(condenser)以及可以循環器(circulator)保持於室溫之 2 L 聚合反應器，然後於氮氣氛中混合及溶解。4.3 g 之 PTBP(對第三丁苯酚(para-tert butylphenol))及 26.3 g 之步驟(1)中所製備的 4,4'-(((1,4-伸苯基雙(氧基))雙(2,6-二甲基-4,1-伸苯基))雙(氧基))雙(2,6-二甲苯酚)(4,4'-(((1,4-phenylenebis(oxy)))bis(2,6-dimethyl-4,1-phenylene))bis(oxy)))bis(2,6-dimethylphenol))分別溶於 MC(二氯甲烷)並添加至聚合反應器。接著，將 130 g 之 TPG(三光氣(triphosgene))溶於 MC，並將溶液緩慢添加其中達 1 小時，同時以 20% NaOH 水溶液使 pH 維持於 11 或更高。在 10 分鐘後，添加 46 g 之 TEA(三乙胺(triethylamine))以進行偶合反應(coupling reaction)。於總共 1 小時 20 分鐘後，藉由用 35% HCl 溶液將 pH 降至 4 或更低以去除 TEA，並以蒸餾水清洗 3 次以將所製造之聚合物的 pH 調整至 6 至 7(中性)。如此製造之聚合物係藉由在甲醇與己烷之混合溶液中再沉澱而獲得，然後於

120℃ 乾燥以製備最終共聚碳酸酯(化學式 1：化學式 2 之莫耳比=約 10：90)。

【0077】如此製備之共聚碳酸酯的 $^1\text{H-NMR}$ 顯示於圖 2。

實施例 2

(1) 單體 4,4'-((((1,1'-聯苯基)-4,4'-二基雙(氧基))雙(2,6-二甲基-4,1-伸苯基))雙(氧基))雙(2,6-二甲苯酚)之製備



【0078】具有上述結構之化合物係以與實施例 1 中之相同方式、但使用 4.5 g 之 (1,1'-聯苯基)-4,4'-二醇 ((1,1'-biphenyl)-4,4'-diol) 代替前文實施例 1 之 (1) 單體之製備中的 1.3 g 之氫醌而製備成約 32.1 g 之黃色粉末形式 ($M_w=2,200$ g/mol, n 、 $m=12\sim18$)。

【0079】化合物之 $^1\text{H-NMR}$ 顯示於圖 3。

(2) 共聚碳酸酯之製備

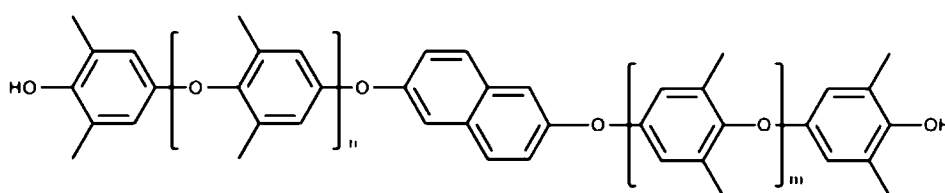
【0080】共聚碳酸酯樹脂係以與實施例 1 中之相同方式、但使用 26.3 g 之 4,4'-((((1,1'-聯苯基)-4,4'-二基雙(氧基))雙(2,6-二甲基-4,1-伸苯基))雙(氧基))雙(2,6-二甲苯酚) (4,4'-((((1,1'-biphenyl)-4,4'-diylbis(oxy))bis(2,6-dimethyl-4,1-phenylene))bis(oxy))bis(2,6-dimethylphenol)) 代替前文

實施例1之(2)共聚碳酸酯之製備中的26.3 g之4,4'-(((1,4-伸苯基雙(氧基))雙(2,6-二甲基-4,1-伸苯基))雙(氧基))雙(2,6-二甲苯酚)而製備(化學式1：化學式2之莫耳比=約10：90)。

【0081】如此製備之共聚碳酸酯的 $^1\text{H-NMR}$ 顯示於圖4。

實施例3

(1)單體4,4'-(((萘-2,6-二基雙(氧基))雙(2,6-二甲基-4,1-伸苯基))雙(氧基))雙(2,6-二甲苯酚)之製備



【0082】具有上述結構之化合物係以與實施例1中之相同方式、但使用1.9 g之萘-2,6-二醇(naphthalene-2,6-diol)代替前文實施例1之(1)單體之製備中的1.3 g之氫醌而製備成約32.9 g之黃色粉末形式($M_w=2,100 \text{ g/mol}$ ， n 、 $m=14\sim 18$)。

【0083】化合物之 $^1\text{H-NMR}$ 顯示於圖5。

(2)共聚碳酸酯之製備

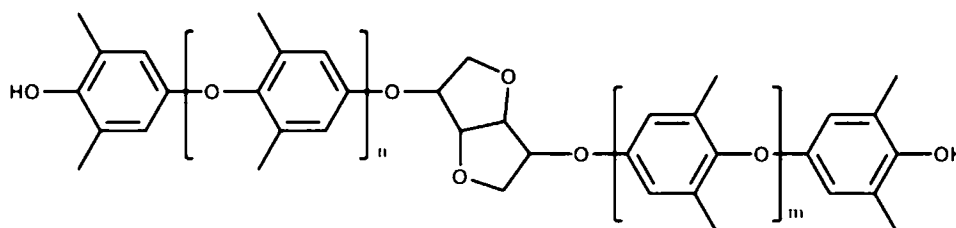
【0084】共聚碳酸酯樹脂係以與實施例1中之相同方式、但使用26.3 g之4,4'-(((萘-2,6-二基雙(氧基))雙(2,6-二甲基-4,1-伸苯基))雙(氧基))雙(2,6-二甲苯酚) (4,4'-

((naphthalene-2,6-diylbis(oxy))bis(2,6-dimethyl-4,1-phenylene))bis(oxy))bis(2,6-dimethylphenol)) 代替前文實施例1之(2)共聚碳酸酯之製備中的26.3 g之4,4'-(((1,4-伸苯基雙(氧基))雙(2,6-二甲基-4,1-伸苯基))雙(氧基))雙(2,6-二甲苯酚)而製備(化學式1：化學式2之莫耳比=約10：90)。

【0085】如此製備之共聚碳酸酯的¹H-NMR顯示於圖6。

實施例4

(1)單體4,4'-((((六氫呋喃并[3,2-b]呋喃-3,6-二基)雙(氧基))雙(2,6-二甲基-4,1-伸苯基))雙(氧基))雙(2,6-二甲苯酚)之製備



【0086】具有上述結構之化合物係以與實施例1中之相同方式、但使用1.8 g之異山梨醇(isosorbide)(roquette, POLYSORB®)代替前文實施例1之(1)單體之製備中的1.3 g之氫醌而製備成約35.3 g之白色粉末形式($M_w=2,000$ g/mol, n 、 $m=14\sim18$)。

【0087】化合物之¹H-NMR顯示於圖7。

(2)共聚碳酸酯之製備

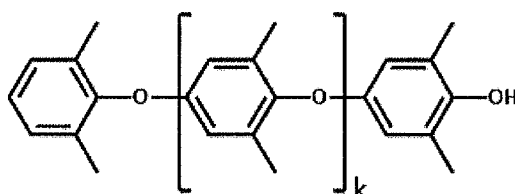
【0088】共聚碳酸酯樹脂係以與實施例1中之相同方式、但使用26.3 g之4,4'-((((六氫呋喃并[3,2-b]呋喃-3,6-二基)雙(氧基))雙(2,6-二甲基-4,1-伸苯基))雙(氧基))雙(2,6-二甲苯酚)(4,4'-((((hexahydrofuro[3,2-b]furan-3,6-diyl)bis(oxy))bis(2,6-dimethyl-4,1-phenylene))bis(oxy))bis(2,6-dimethylphenol))代替前文實施例1之(2)共聚碳酸酯之製備中的26.3 g之4,4'-(((1,4-伸苯基雙(氧基))雙(2,6-二甲基-4,1-伸苯基))雙(氧基))雙(2,6-二甲苯酚)而製備(化學式1：化學式2之莫耳比=約10：90)。

【0089】如此製備之共聚碳酸酯的¹H-NMR顯示於圖8。

比較例1

【0090】將90 wt%之商購之聚碳酸酯(LUPOY PC P1300-10，由LG Co.製造)與10 wt%之下列化學式5之一般PPO(聚苯醚(polyphenylene oxide)，Mw=2,000 g/mol)混合並使用HAAKE Mini CTW擠出機粒化(pelletize)。

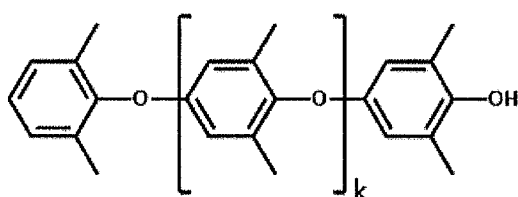
[化學式5]



比較例2

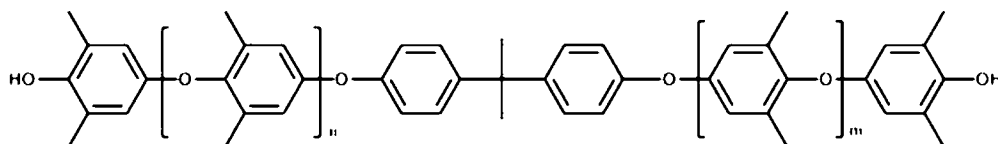
【0091】共聚碳酸酯樹脂係以與實施例1中之相同方式、但使用26.3 g之下列化學式5之一般PPO(聚苯醚)代替前文實施例1之(2)共聚碳酸酯之製備中的26.3 g之4,4'-(((1,4-伸苯基雙(氧基))雙(2,6-二甲基-4,1-伸苯基))雙(氧基))雙(2,6-二甲苯酚)而製備。

[化學式5]



比較例3

(1)單體4,4'-((((丙烷-2,2-二基雙(4,1-伸苯基))雙(氧基))雙(2,6-二甲基-4,1-伸苯基))雙(氧基))雙(2,6-二甲苯酚)之製備



【0092】具有上述結構之化合物係以與實施例1中之相同方式、但使用2.7 g之雙酚A(BPA)代替前文實施例1之(1)單體之製備中的1.3 g之氫醌而製備成約37.8 g之白色粉末形式($M_w=2,300 \text{ g/mol}$, n 、 $m=14\sim 18$)。

(2)共聚碳酸酯之製備

【0093】共聚碳酸酯樹脂係以與實施例1中之相同方

式、但使用 26.3 g 之 4,4'-((((丙烷-2,2-二基雙(4,1-伸苯基))雙(氧基))雙(2,6-二甲基-4,1-伸苯基))雙(氧基))雙(2,6-二甲苯酚)(4,4'-((((propane-2,2-diylbis(4,1-phenylene))bis(oxy))bis(2,6-dimethyl-4,1-phenylene))bis(oxy))bis(2,6-dimethylphenol)))代替前文實施例 1 之 (2) 共聚碳酸酯之製備中的 26.3 g 之 4,4'-(((1,4-伸苯基雙(氧基))雙(2,6-二甲基-4,1-伸苯基))雙(氧基))雙(2,6-二甲苯酚)而製備。

實驗實例：聚碳酸酯之物理性質之評估

【0094】將 0.050 重量份之參(2,4-二-第三丁基苯基)亞磷酸酯(tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite)、0.010 重量份之十八基-3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯(octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate)、及 0.030 重量份之新戊四醇四硬脂酸酯(pentaerythritol tetrastearate)添加至 100 重量份之實施例及比較例中所製備的各聚碳酸酯樹脂，並使用具有通氣孔(vent)之 HAAKE Mini CTW 粒化。然後，使用 HAAKE Minijet 射出成形機於桶溫(cylinder temperature)為 300 °C 及模具溫度(mold temperature)為 120 °C 下將其射出成形以製備試樣。

【0095】射出成形試樣(injection-molded specimen)或共聚碳酸酯之特性係利用下列方法測量，且結果顯示於表 1。

*重複單元：藉由 $^1\text{H-NMR}$ 使用 Varian 500MHz 測量。

*重量平均分子量(g/mol)：使用 Agilent 1200 系列測量

且以聚苯乙烯標準品(PS標準品)校正。

* 流動性 (Flowability)(MI)：根據 ASTM D1238 (300℃，1.2kg條件)測量。

* 艾氏衝擊強度 (Izod impact strength)(J/m)：根據 ASTM D256(1/8英吋，切口(Notched)艾氏(Izod))於23℃測量。

* 玻璃轉移溫度 (Glass transition temperature) (T_g，℃)：使用 DSC(由 TA Instrument製造)測量。

* 鉛筆硬度 (Pencil hardness)：使用鉛筆硬度試驗器 (pencil hardness tester)(由 Cometech製造)，以 2B、B、HB 強度之鉛筆，根據 ASTM D3363於45度角以50 g負重(load)測量。

【表 1】

	Mw (g/mol)	MI (g/10min)	艾氏衝擊強度 (J/m)	Tg (℃)	鉛筆 硬度
實施例 1	30,800	10.1	330	155	B
實施例 2	31,300	9.4	280	153	B
實施例 3	31,000	9.9	350	161	B
實施例 4	30,500	10.6	250	156	HB
比較例 1	31,100	9.7	340	147	2B
比較例 2	28,300	14.7	230	149	2B
比較例 3	30,800	10.1	320	152	2B

【0096】參見表1，確認本揭示內容之包括衍生自化學式1之二醇化合物的重複單元之聚碳酸酯展現153℃或更高之極高玻璃轉移溫度，因而相較於只摻合一般PPO之比較例1及使用不包括取代基R之單純PPO之比較例2，具有顯著改良之耐熱性。

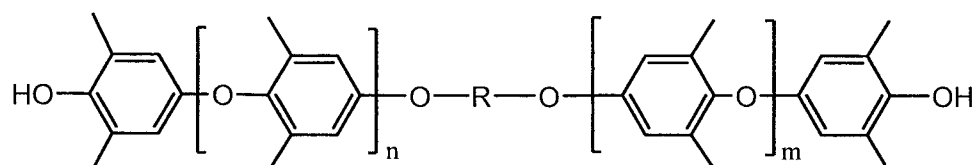
【0097】此外，雖然比較例1至3具有鉛筆硬度為2B，本揭示內容之聚碳酸酯展現B或HB之高硬度。

【0098】因此，可確認本揭示內容之包括衍生自化學式1之二醇化合物的重複單元之聚碳酸酯，相較於摻合或聚合一般PPO與聚碳酸酯所獲得之化合物，可同時獲致改良之耐熱性、耐衝擊性、及高硬度。

【發明申請專利範圍】

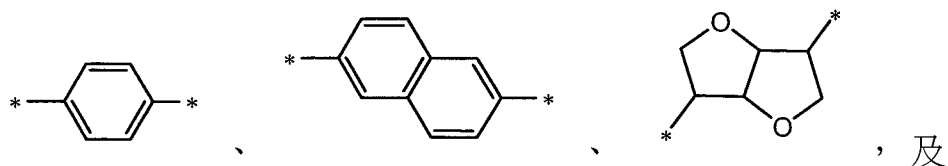
【請求項 1】一種以下列化學式 1 表示之二醇化合物：

[化學式 1]



化學式 1 中，

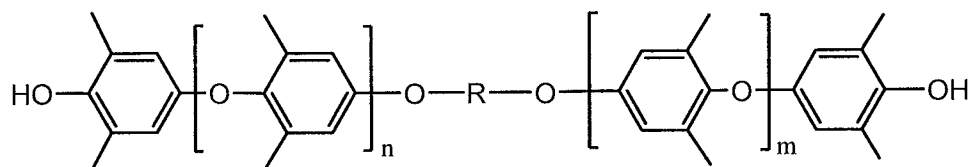
R 係以下列式之一表示：



n 及 m 各自獨立地為 1 至 1,000 之整數。

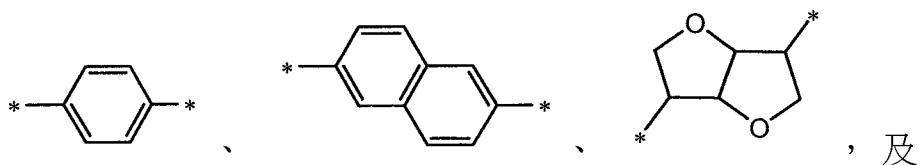
【請求項 2】一種聚碳酸酯，其包含衍生自以下列化學式 1 表示之二醇化合物的重複單元、衍生自以下列化學式 2 表示之化合物的重複單元、及衍生自碳酸酯前驅物之重複單元：

[化學式 1]



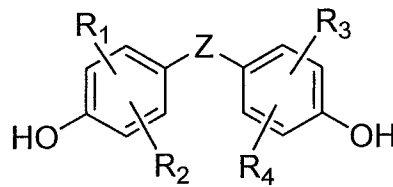
化學式 1 中，

R 係以下列式之一表示：



n及m各自獨立地為1至1,000之整數，

[化學式2]



化學式2中，

R₁至R₄各自獨立地為氫、C₁₋₁₀烷基、C₁₋₁₀烷氧基、或鹵素，及

Z為未經取代或經苯基取代之C₁₋₁₀伸烷基、未經取代或經C₁₋₁₀烷基取代之C₃₋₁₅伸環烷基、O、S、SO、SO₂、或CO。

【請求項3】如請求項2之聚碳酸酯，

其中，R₁至R₄各自獨立地為氫、或C₁₋₄烷基。

【請求項4】如請求項2之聚碳酸酯，

其中，衍生自以化學式1表示之化合物的重複單元與衍生自以化學式2表示之化合物的重複單元之莫耳比為99：1至1：99。

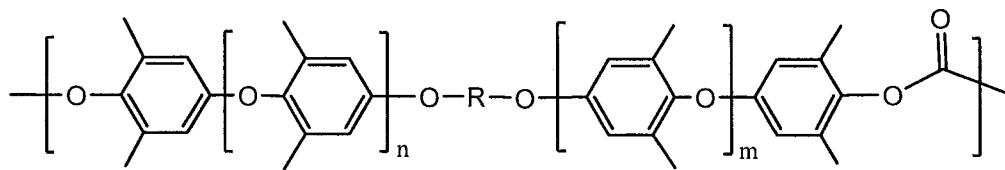
【請求項5】如請求項2之聚碳酸酯，

其中，該聚碳酸酯具有藉由GPC使用PS標準品所測量之重量平均分子量(M_w)為15,000至50,000 g/mol。

【請求項6】如請求項2之聚碳酸酯，

其包含以下列化學式3表示之重複單元：

[化學式 3]



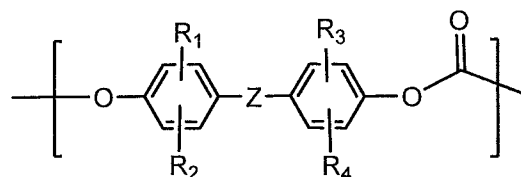
化學式 3 中，

R、n、及 m 係如化學式 1 中所定義。

【請求項 7】如請求項 2 之聚碳酸酯，

其包含以下列化學式 4 表示之重複單元：

[化學式 4]



化學式 4 中，

R₁至 R₄、及 Z 係如化學式 1 中所定義。

【請求項 8】如請求項 2 之聚碳酸酯，

其中，該聚碳酸酯具有根據 ASTM D256(1/8 英吋，切口 (Notched) 艾氏 (Izod)) 在 23℃ 測量之室溫艾氏衝擊強度 (Izod impact strength) 為 100 至 1,000 J/m。

【請求項 9】如請求項 2 之聚碳酸酯，

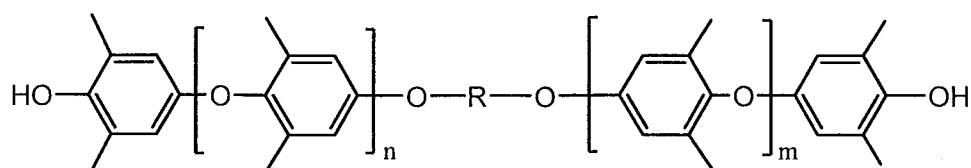
其中，該聚碳酸酯具有 153 至 190℃ 之玻璃轉移溫度 (T_g)。

【請求項 10】如請求項 2 之聚碳酸酯，

其中，該聚碳酸酯具有根據 ASTM D3363 於 45 度角以 50 g 負重 (load) 測量之鉛筆硬度為 B 或 HB。

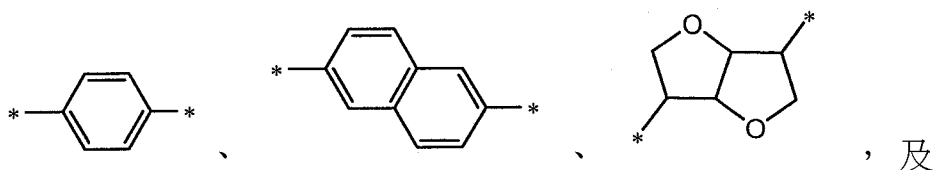
【請求項 11】一種聚碳酸酯之製法，其包含下列步驟：聚合 (polymerizing) 含有以下列化學式 1 表示之化合物、以下列化學式 2 表示之芳族二醇化合物及碳酸酯前驅物之組成物：

[化學式 1]



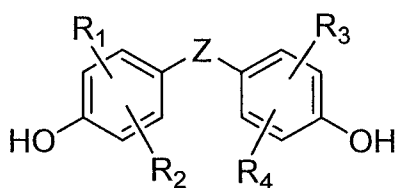
化學式 1 中，

R 係以下列式之一表示：



n 及 m 各自獨立地為 1 至 1,000 之整數，

[化學式 2]



化學式 2 中，

R₁ 至 R₄ 各自獨立地為氫、C₁₋₁₀ 烷基、C₁₋₁₀ 烷氧基、或鹵素，及

Z 為未經取代或經苯基取代之 C₁₋₁₀ 伸烷基、未經取代或經 C₁₋₁₀ 烷基取代之 C₃₋₁₅ 伸環烷基、O、S、SO、SO₂、或 CO。

【請求項 12】如請求項 11 之聚碳酸酯之製法，

其中，以化學式 2 表示之芳族二醇化合物為選自由下列所組成之群組的至少一化合物：雙(4-羥苯基)甲烷、雙(4-羥苯基)醚、雙(4-羥苯基)砜、雙(4-羥苯基)亞砜、雙(4-羥苯基)硫醚(bis(4-hydroxyphenyl)sulfide)、雙(4-羥苯基)酮、1,1-雙(4-羥苯基)乙烷、2,2-雙(4-羥苯基)丙烷(雙酚 A)、2,2-雙(4-羥苯基)丁烷、1,1-雙(4-羥苯基)環己烷(雙酚 Z)、2,2-雙(4-羥基-3,5-二溴苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二氯苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-溴苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-氯苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)丙烷、及 1,1-雙(4-羥苯基)-1-苯乙烷。

【請求項 13】如請求項 11 之聚碳酸酯之製法，

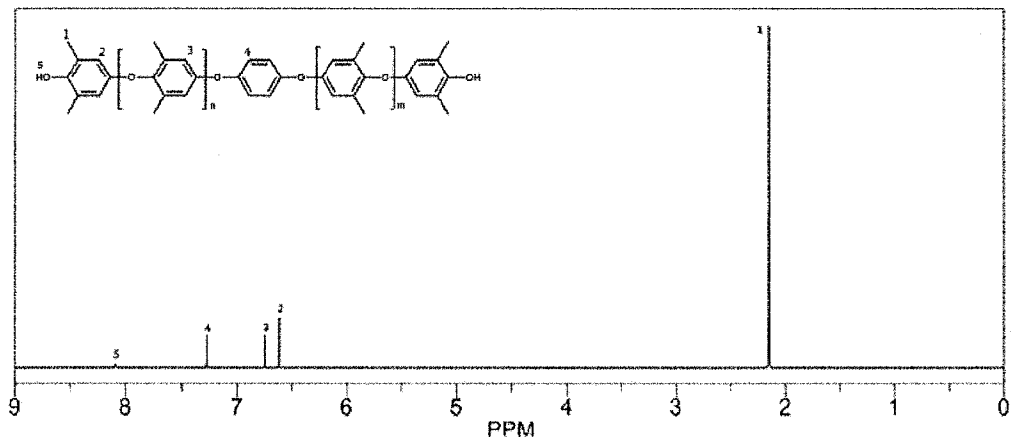
其中，聚合係藉由熔融聚合法進行。

【請求項 14】如請求項 13 之聚碳酸酯之製法，

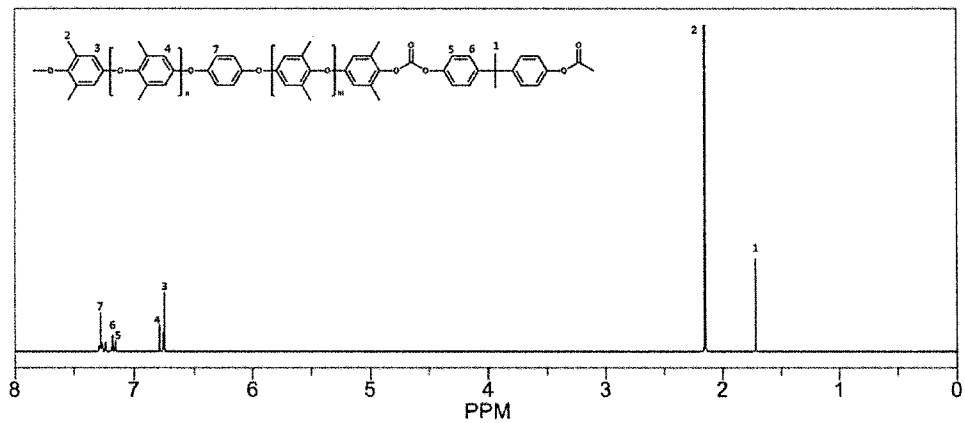
其中，使用碳酸二酯化合物作為熔融聚合期間之該碳酸酯前驅物。

【請求項 15】一種模製物件，其係使用如請求項 2 至 10 中任一項之聚碳酸酯所製備。

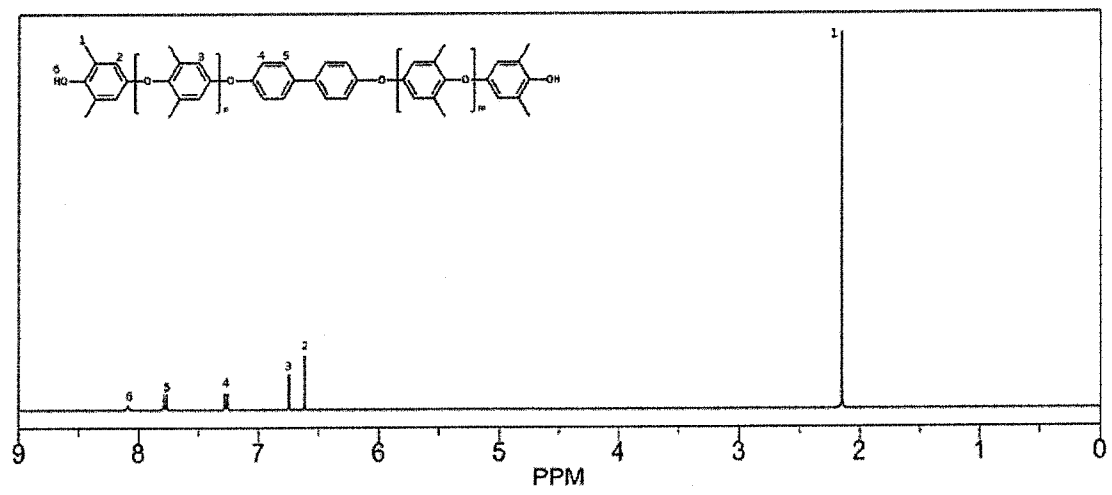
【發明圖式】



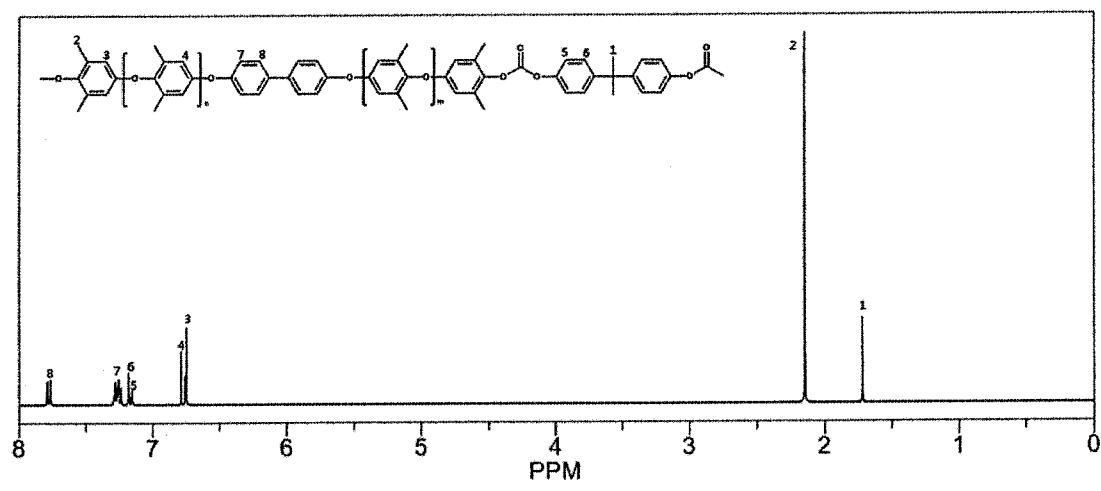
【圖 1】



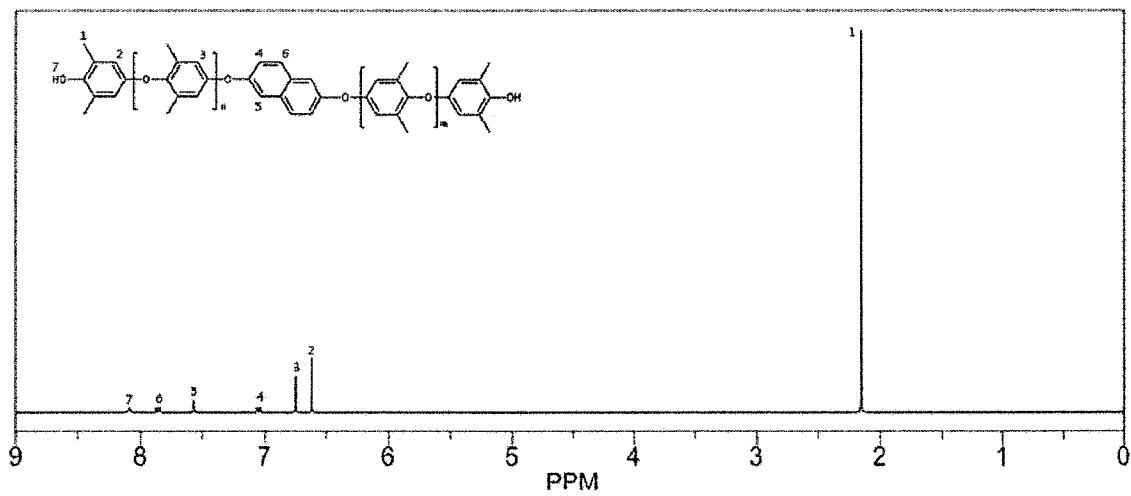
【圖 2】



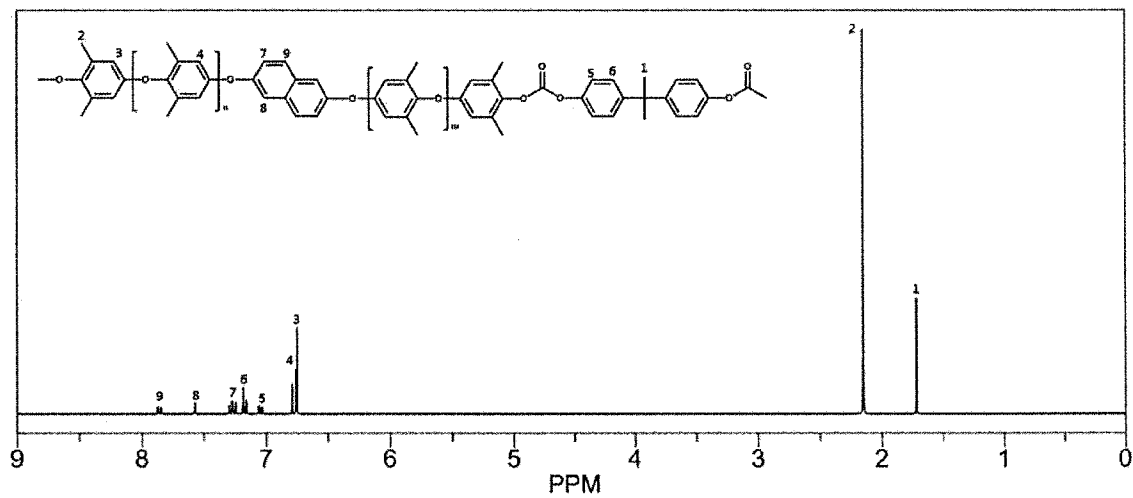
【圖 3】



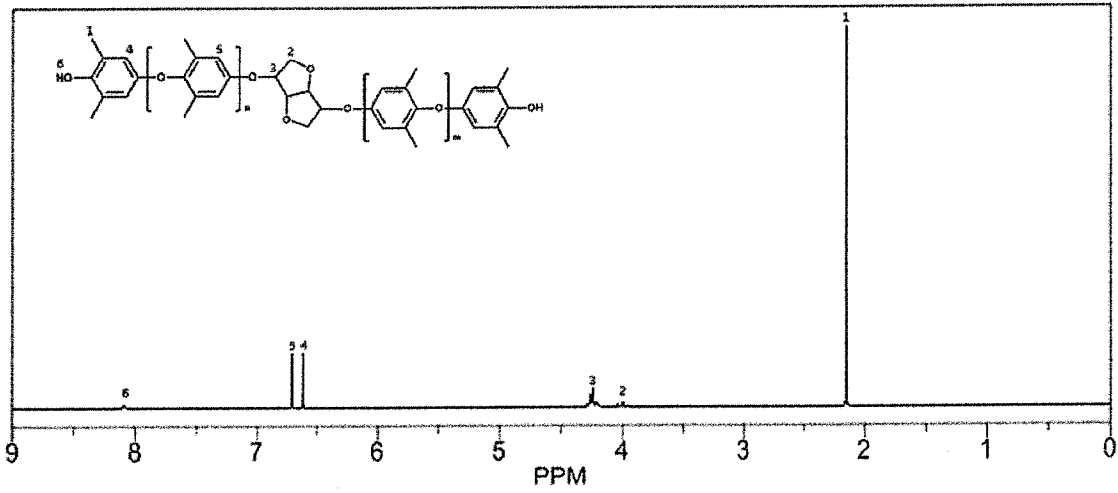
【圖 4】



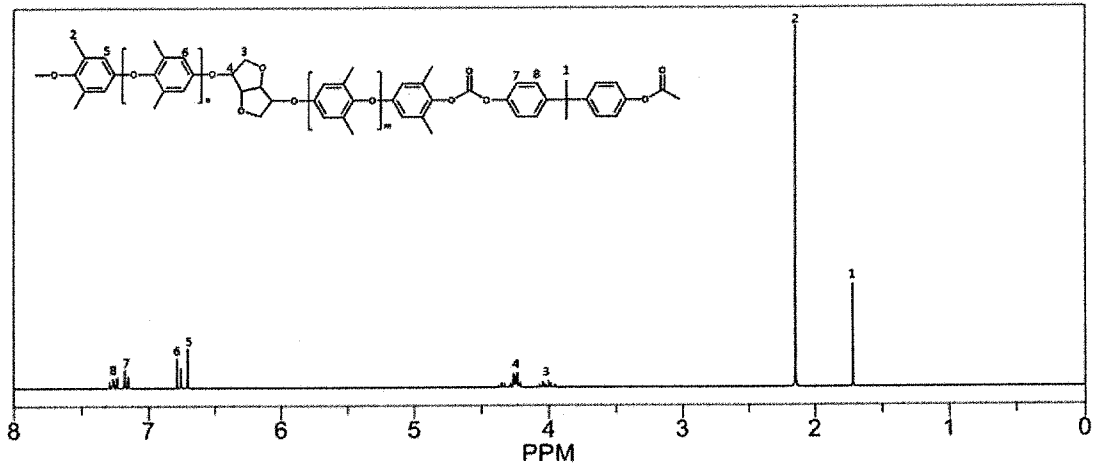
【圖 5】



【圖 6】



【圖 7】



【圖 8】