

申請日期	89.7.17
案號	2089/64/00
類別	C08G 64/00

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	生產改質之聚碳酸酯之方法
	英 文	Process for the production of modified polycarbonates
二、發明 人	姓 名	1. 柯喜克 Silke KRATSCHMER 2. 郝有為 Uwe HUCKS 3. 卜洛瑟 Lothar BUNZEL
	國 籍	1-3 皆德國
住、居所		1. 德國柯富得城安格街 19 號 Augustastr. 19, 47829 Krefeld, Germany
		2. 德國亞爾恩城安莫街 30 號 Am Marienstift 30, 46519 Alpen, Germany
		3. 德國康恩城歐特街 28 號 Otto-Hahn-Str. 28, 47906 Kempen, Germany
三、申請人	姓 名 (名稱)	德商拜耳廠股份有限公司 Bayer Aktiengesellschaft
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國利佛可生城拜耳工業區 D 51368 D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Federal Republic of Germany
代 表 人 姓 名		白羅夫 (Dr. Rolf Braun) 羅勞斯 (Dr. Klaus Reuter)

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

德 國 ( 地 區 ) 申 請 專 利 ， 申 請 日 期 ： 案 號 ：  有  無 主 張 優 先 權  
西 元 1999 年 7 月 19 日 19933132.4

有 關 微 生 物 已 寄 存 於 ： ， 寄 存 日 期 ： ， 寄 存 號 碼 ：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明（1）

本發明提供一種製造聚碳酸酯之熔融酯基轉移法。

利用熔融酯基轉移法製造芳族聚碳酸酯可由文獻獲知且被描述於例如，聚合物科學百科全書，第10冊(1969)，聚碳酸酯之化學及物理，聚合物回顧，H. Schnell，第9冊，John Wiley & Sons Inc.(1964)，及以 DE 1 031 512 為基礎，被揭示於不同的專利案中。專利案 EP 360 578 教示藉熔融酯基轉移所製造之聚碳酸酯的端基可藉添加一種鏈終止劑予以交換。然而，現已發現，僅有一部分被混入之鏈終止劑真正留下來成為聚碳酸酯中的端基。因為端基對特別是具有高鏈終止劑含量之 PC 等級（尤其是低分子量及分支等級的 PC）的機械特性有實質上的影響，理想的是能確使苯酚端基儘可能完全地被其他更多適合之苯酚所取代。而且，當聚縮合期間所產生之苯酚藉蒸餾自製程中被去除時，若鏈終止劑物質尚未完全混合，則會受其污染。因此期望不僅在有關提高反應產率方面，而且在有關藉蒸餾所去除之苯酚的再利用方面，都能確保有最完全的混合。

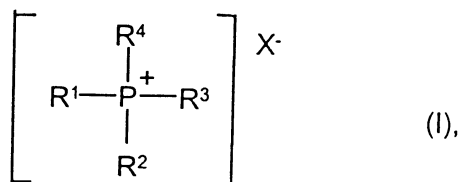
因此本發明之目的在提供一種可製造聚碳酸酯之熔融酯基轉移法，聚碳酸酯之部分端基係由苯酚以外的酚類所組成物，其中所混入之鏈終止劑應儘可能地被混合。

此目的係藉一種由雙酚（較佳為雙酚 A）及碳酸二酯，在一種適合作為鏈終止劑之苯酚的存在下來製造聚碳酸酯之方法予以達成，其中被用作鏈終止劑的苯酚可以自由形式或作為一種在合成條件下酯基可轉化的化合物被混入，該方法的特徵在於採用磷鹽（選擇地可與其他催化劑組合）

## 五、發明說明(2)

作為催化劑。

為根據本發明方法之目的，磷鹽為式(I)者，



專利代理人

其中  $R^{1-4}$  可為相同或不同之  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_6-C_{14}$  芳基、 $C_7-C_{12}$  芳烷基或  $C_5-C_6$  環烷基，較佳為甲基或  $C_6-C_{14}$  芳基，特佳為甲基或苯基，且  $X^-$  可為一種陰離子，諸如硫酸鹽、硫酸氫鹽、碳酸氫鹽、碳酸鹽、醋酸鹽、硼酸氫鹽、磷酸氫鹽；或一種鹵化物，較佳為氟化物、氯化物或溴化物；一種式 OR 之烷氧化物，其中 R 為  $C_6-C_{14}$  芳基、 $C_7-C_{12}$  芳烷基，較佳為苯基。較佳之催化劑為

氟化四苯磷

四苯基氫硼酸四苯磷

特佳為四苯基磷酚酸鹽

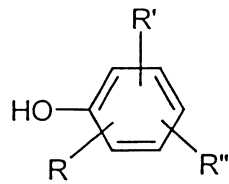
可使用之鈉離子催化劑為氫氧化物、碳酸氫鹽、烷氧化物、醋酸鹽、硼酸氫鹽、磷酸氫鹽及氫化物，較佳為氫氧化物及烷氧化物，特佳為如所述之與雙酚類及鏈終止劑有關之苯酚及雙酚之鈉鹽及苯酚本身之鈉鹽，極佳為 2,2-雙-(4-羥基苯基)丙烷。

適合作為供根據本發明目的之鏈終止劑的烷基苯酚為式(II)者，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

## 五、發明說明(3)



(II),

本行代理人  
王曾壽

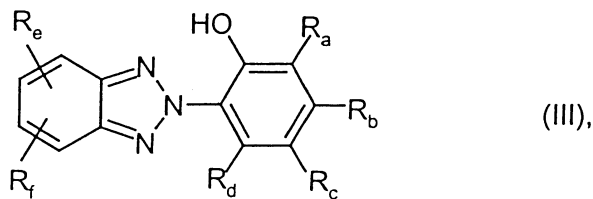
其中 R, R' 及 R'' 可互相獨立地包括 H、選擇性分支之 C<sub>1</sub>-C<sub>34</sub> 烷基／環烷基、C<sub>7</sub>-C<sub>34</sub> 烷芳基或 C<sub>6</sub>-C<sub>34</sub> 芳基，例如：

鄰-正-丁基苯酚，間-正-丁基苯酚，對-正-丁基苯酚，  
 鄰-異丁基苯酚，間-異丁基苯酚，對-異丁基苯酚，  
 鄰-第三丁基苯酚，間-第三丁基苯酚，對-第三丁基苯酚，  
 鄰-正-戊基苯酚，間-正-戊基苯酚，對-正-戊基苯酚，  
 鄰-正-己基苯酚，間-正-己基苯酚，對-正-己基苯酚，  
 鄰-環己基苯酚，間-環己基苯酚，對-環己基苯酚，  
 鄰-苯基苯酚，間-苯基苯酚，對-苯基苯酚，  
 鄰-異辛基苯酚，間-異辛基苯酚，對-異辛基苯酚，  
 鄰-正-壬基苯酚，間-正-壬基苯酚，對-正-壬基苯酚，  
 鄰-異丙苯基苯酚，間-異丙苯基苯酚，對-異丙苯基苯酚，  
 鄰-萘基苯酚，間-萘基苯酚，對-萘基苯酚，  
 2,5-二-第三丁基苯酚，2,4 二-第三丁基苯酚，3,5-二-第三  
 丁基苯酚，  
 2,5-二-異丙苯基苯酚，3,5-二-異丙苯基苯酚，  
 4-苯氧基苯酚，2-苯氧基苯酚，3-苯氧基苯酚，  
 3-十五基苯酚，2-十五基苯酚，4-十五基苯酚，  
 2-苯基苯酚，3-苯基苯酚，4-苯基苯酚，  
 三苯甲基苯酚，3-三苯基甲基苯酚，2-三苯基甲基苯酚，  
 以及通式(III)之苯駢三唑衍生物，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

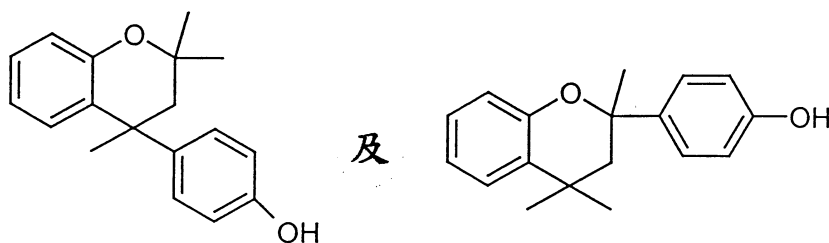
五、發明說明(4)



蔡中曾律師

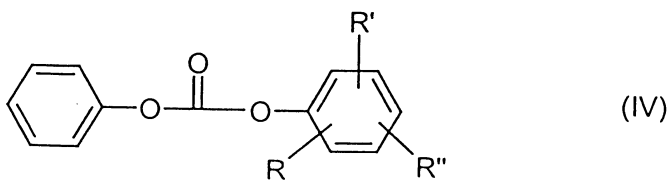
R<sub>a</sub>-R<sub>f</sub> 具有上述 R, R' 及 R'' 之定義，

及吡啶(chromane)化合物，如



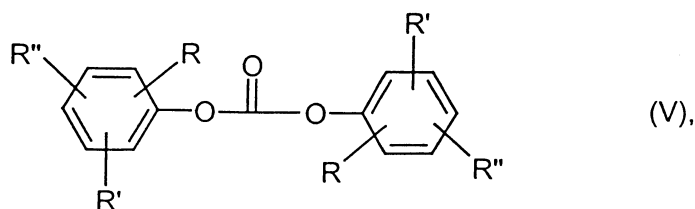
蔡中曾律師

較佳為高沸點苯酚，如三苯甲基苯酚、異丙苯基苯酚、苯氧基苯酚、十五基苯酚或吡啶，  
或者作為在合成條件下酯基可轉化之化合物，例如，碳酸鹽、草酸鹽、鄰-羧酸酯等，而較佳之化合物為自由苯酚或式(IV)之碳酸二酯



蔡中曾律師

及式(V)，



蔡中曾律師

其中 R, R' 及 R'' 相當於式(II)之 R, R' 及 R''。苯酚及酯基可

## 五、發明說明（5）

轉化的物質可單獨地或成為混合物地被添加於合成中。較佳之混合物為那些包括碳酸二苯酯者。利用根據本發明之方法，其可在反應期間之任何時點（較佳在反應開始時）添加苯酚或帶有苯酚之化合物，且添加可被分成兩部分或多部分。碳酸酯之整個比例，相對於二羥基化合物為100-130 莫耳%，較佳103-120 莫耳%。

當利用根據本發明之方法製造聚碳酸酯時，鏈終止劑較佳在0.4-17 莫耳%，宜為1.3-8.6 莫耳%（相對於二羥基化合物而言）的速率下被添加作為烷基苯酚。此添加不僅可在反應前為之，而且可在反應期間完全或部分為之。

供根據本發明方法之目的之二羥基化合物為式(VI)者，



其中 Z 為具有 6 至 30 個碳原子之芳香族基團（其殘基可包含一或多個芳香環），可被取代且可包含脂族或環脂族基團或烷芳基或雜原子作為聯結成員。

式(VI)之二羥基化合物的實例為：

氫醌

間苯二酚

二羥基聯苯

雙-(羥基苯基)烷類，

雙-(羥基苯基)環烷類，

雙-(羥基苯基)硫化物類，

雙-(羥基苯基)醚類，

雙-(羥基苯基)砜類，

## 五、發明說明(6)

雙-(羥基苯基)亞砷類，

$\alpha, \alpha'$ -雙-(羥基苯基)二異丙基苯類，

與其環-烷基化及環鹵化之化合物。

此等及進一步適合之其他雙酚被描述於例如美國專利案 3 028 365, 3 148 172, 3 275 601, 2 991 273, 3 271 367, 3 062 781, 2 970 131 及 2 999 846 中；於 DE-OS 1 570 703, DE-OS 2 063 050, DE-OS 2 063 052, DE-OS 2 211 0956, 法國專利案 1 561 518 中；及於 H.Schnell 先生之專題論文“聚碳酸酯之化學與物理”(Interscience 出版社, 紐約, 1964) 中。

較佳之雙酚為例如：

4,4'-二羥基聯苯，

2,2-雙-(4-羥基)丙烷，

2,4-雙-(4-羥基)-2-甲基丁烷，

1,1-雙-(4-羥基)環己烷，

1,1-雙-(4-羥基)-4-甲基環己烷，

$\alpha, \alpha'$ -雙-(4-羥基)-對-二異丙基苯，

$\alpha, \alpha'$ -雙-(4-羥基)-間-二異丙基苯，

雙-(4-羥基)砷，

雙-(4-羥基)甲烷，

1,1-雙-(4-羥基)-3,3,5-三甲基環己烷，

2,2-雙-(2,6-二甲基-4-羥基)-丙烷，

2,2-雙-(4-羥基)六氟丙烷，

1,1-(4-羥基)-1-苯基乙烷，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

### 五、發明說明(7)

雙-(4-羥苯基)二苯基甲烷，

二羥基二苯醚，

4,4'-硫代雙酚，

1,1-雙-(4-羥苯基)-1-(1-萘基)乙烷，

1,1-雙-(4-羥苯基)-1-(2-萘基)乙烷，

2,3-二羥基-3-(4-羥苯基)-1,1,3-三甲基-1*H*-茚-5-醇，

2,3-二羥基-1-(4-羥苯基)-1,3,3-三甲基-1*H*-茚-5-醇，

2,2',3,3'-四氫-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺接雙[1*H*-茚]-5,5'-  
二醇。

特佳之化合物為：

間苯二酚，

1,1-雙-(4-羥苯基)-1-(1-萘基)乙烷，

1,1-雙-(4-羥苯基)-1-(2-萘基)乙烷，

2,2-雙-(4-羥苯基)丙烷，

2,2-雙-(3,5-二甲基-4-羥苯基)-丙烷，

$\alpha,\alpha'$ -雙-(4-羥苯基)-對-二異丙基苯，

$\alpha,\alpha'$ -雙-(4-羥苯基)-間-二異丙基苯，

1,1-雙-(4-羥苯基)環己烷，

1,1-雙-(4-羥苯基)-3,3,5-三甲基環己烷，

雙-(4-羥苯基)二苯基甲烷，

4,4'-二羥基聯苯。

亦可能使用式(VI)之一種雙酚，其導致均聚碳酸酯之形成；及使用兩或多個式(VI)之雙酚，其導致共聚碳酸酯之形成。

## 五、發明說明（8）

在根據本發明之方法中，進一步可以 0.02 至 3.6 莫耳%（相對於二羥基化合物而言）之速率來添加分支劑。適合之分支劑為適合供製造聚碳酸酯之化合物，具有三及多個官能基，較佳為具有三或多於三個苯酚性 OH 基者。適合之分支劑的實例為：

間苯三酚，

4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羥苯基)庚烷，

1,3,5-三-(4-羥苯基)苯，

1,1,1-三-(4-羥苯基)乙烷，

三-(4-羥苯基)苯基甲烷，

2,2-雙[4,4-雙(4-羥苯基)-環己基]丙烷，

2,4-雙-(4-羥苯基異丙基)苯酚，

2,6-雙-(2-羥基-5-甲基苄基)-4-甲基苯酚，

2-(4-羥苯基)-2-(2,4-二羥苯基)丙烷，

六-[4-(4-羥苯基異丙基)苯基]-鄰對苯二甲酸酯，

四-(4-羥苯基)甲烷，

四-[4-(4-羥苯基異丙基)苯氧基]甲烷，

1,4-雙-[4',4"-二羥基三苯基]甲基]苯，

$\alpha, \alpha', \alpha''$ -三-(4-羥苯基)-1,3,4-三異丙基苯。

靛紅雙甲酚，

季戊四醇，

2,4-二羥基苯甲酸，

對稱苯甲酸，

三氯均苯三甲酸，

表

訂

線

## 五、發明說明（9）

三聚氰酸。

以 1,1,1-三-(4-羥苯基)乙烷及靛紅雙甲酚為特佳。

根據本發明之方法一般係在介於 75°C 和 325°C 之間的溫度及在 1 巴至 0.01 毫巴的壓力下實施。

根據本發明之方法，例如係在第一階段中，於 75°C 至 225°C，較佳 105 至 235°C，特佳 120 至 190°C 之溫度和標準壓力下，於 0.1 至 5 小時，較佳 0.25 至 3 小時內熔化雙酚、碳酸二酯與催化劑及選擇之烷基苯酚和分支劑來實施。然後，低聚碳酸酯之製造係藉施與真空及增加溫度蒸餾掉單酚而成。在最後步驟中，聚碳酸酯係在 <2 毫巴之壓力下進一步增加溫度至 240°C 至 325°C，藉聚縮合而製造。

根據本發明方法，可連續或批次地，例如在攪拌槽、薄膜蒸發器、系列連接之攪拌槽、擠壓機、捏合機、單板式反應器及高黏性板式反應器中進行。

根據本發明所獲得之聚碳酸酯例如藉卸料、旋轉及造粒予以分離。

利用根據本發明方法所獲得之聚碳酸酯可具有介於約 2000 和 150000，較佳介於約 4500 和 55000 之間之重量平均分子量  $M_w$ ，其中  $M_w$  係由於二氯甲烷或於等重量苯酚 / o-二氯苯之混合物中的相對溶液黏度所決定，其中校準係藉光散射予以實施。

根據本發明獲得之聚碳酸酯具有文獻上已知的 OH 端基含量，其可利用四氯化鈦以光度計測定。

利用根據本發明方法所製造之聚碳酸酯具有良好機械特

裝  
訂  
線

## 五、發明說明（10）

性，提高之透明度且不含溶劑。

導入之烷基苯酚的混合，在異丙苯基苯酚的情況中係藉<sup>13</sup>C-NMR 光譜測定，在其他烷基苯酚的情況中係藉<sup>1</sup>H-NMR 光譜測定。在此基礎下，計算所導入在聚碳酸酯中以端基存在之鏈終止劑的百分比。

根據本發明所製造之聚碳酸酯的特性可藉添加輔助物質及強化材料予以改良。其中可被考慮之此等物質及材料為：安定劑、流動促進劑、脫模劑、抑燄劑、顏料、細分散礦物、纖維性物質，熱安定劑，如烷基及芳基亞磷酸酯、磷酸酯、磷烷(phosphanes)、低分子量羧酸酯類、鹵素化合物、鹽類、白堊、石英粉、玻璃及碳纖維、顏料及其混合物。

其他聚合物，例如聚烯烴、聚胺基甲酸酯、聚酯及聚苯乙烯可與根據本發明之聚碳酸酯混合。

此等物質較佳於傳統設備中被添加至精製的聚碳酸酯中，但若需要，亦可於根據本發明方法之另一階段中被添加。

利用根據本發明方法所獲得之聚碳酸酯可利用習知方式於習知機器上（例如於擠壓機或射出成形機中）予以加工，形成任何期望的模製物件，如形成薄膜或片材。

此等聚碳酸酯模製物可於工業上，利用於光學及電工程應用上來使用。

### 實施例

#### 比較實例 1

### 五、發明說明 ( 11 )

稱重 45.60 克 ( 0.2 莫耳 ) 雙酚 A、47.08 克 ( 相對於雙酚 A 為 110 莫耳 % ) 二苯基碳酸酯、3.7 毫克 ( 相對於雙酚 A 為 0.03 莫耳 % ) 硼酸和 2.12 克 ( 相對於雙酚 A 為 5 莫耳 % ) 4-異丙苯基苯酚加至配設有一攪拌器、內部溫度計和具電橋之 Vigreux 管柱 ( 30 公分，鏡面的 ) 之 500 毫升三頸燒瓶中。藉施與真空及以氮沖氣 ( 3 次 ) 自裝置中去除大氣中的氧氣，並在 180°C 下熔化混合物並攪拌 30 分鐘。然後添加 36.5 毫克 ( 相對於雙酚 A 為 0.03 莫耳 % ) 之 15% 氫氧化銨溶液，( 如同 0.5 毫克 ( 相對於雙酚 A 為 0.003 莫耳 % ) 之碳酸氫鈉 )，並持續攪拌又 30 分鐘，將形成的苯酚藉蒸餾去除。1 小時後，增加溫度至 240°C，及在 30 分鐘後，提升真空度至 150 毫巴。又經 20 分鐘後，壓力被降低至 100 毫巴並維持此狀態 20 分鐘。然後將壓力降至 15 毫巴達 30 分鐘。隨後提升溫度至 270°C，改善真空度至 0.5 毫巴，並持續攪拌又 2 小時。結果被歸結於表 1。

#### 比較實例 2

如比較實例 1，除了添加 22 毫克 ( 相對於雙酚 A 為 0.03 莫耳 % ) 之 25% 氫氧化銨溶液及 5 毫克 ( 相對於雙酚 A 為 0.0003 莫耳 % ) 之 1% 碳酸氫鈉溶液外。結果被歸結於表 1。

#### 比較實例 3

## 五、發明說明（12）

稱重 45.66 克（0.2 莫耳）雙酚 A、47.13 克（相對於雙酚 A 為 110 莫耳%）二苯基碳酸酯、22 毫克（相對於雙酚 A 為 0.03 莫耳%）之 25% 氫氧化銨溶液、5 毫克（相對於雙酚 A 為 0.0003 莫耳%）之 1% 碳酸氫鈉溶液和 2.12 克（相對於雙酚 A 為 5 莫耳%）4-異丙苯基苯酚加至配設有一攪拌器、內部溫度計和具電橋之 Vigreux 管柱（30 公分，鏡面的）之 500 毫升三頸燒瓶中。藉施與真空及以氮沖氣（3 次）自裝置中去除大氣中的氧氣，並在 150°C 下融化混合物。提高溫度至 190°C，增加真空度至 100 毫巴並將形成的苯酚藉蒸餾去除。於 20 分鐘後，增加溫度至 235°C，及改善真空度至 60 毫巴。於 15 分鐘後，溫度被提高至 250°C，又經 25 分鐘後，真空度被增加至 5 毫巴。然後在 15 分鐘之後，溫度被提高至 280°C，壓力被降低至 0.5 毫巴。再經 15 分鐘後，在 300°C 下持續攪拌 30 分鐘。結果被歸結於表 1。

表 1

比較實例	溶液黏度	所導入之烷基苯酚[莫耳%]	發現之烷基苯酚[莫耳%]	混合之烷基苯酚[莫耳%]
1	1.142	5	3.7	74
2	1.167	5	3.5	75
3	1.146	5	3.8	76

## 實施例 1

如比較實例 2，除了添加 4.9 毫克（相對於雙酚 A 為 0.004

## 五、發明說明(13)

莫耳%)之四苯基磷酚酸鹽(被分配成含有相對於混合結晶而言為30重量%之苯酚的混合結晶)以取代四甲基氫氧化銨外。不添加碳酸氫鈉。結果被歸結於表2。

### 實施例 2

如實施例 1, 但不添加硼酸。結果被歸結於表 2。

### 實施例 3

如比較實例 3, 除了添加 45.66 克 (0.2 莫耳) 雙酚 A、46.21 克 (相對於雙酚 A 為 108 莫耳%) 二苯基碳酸酯、4.9 毫克 (相對於雙酚 A 為 0.004 莫耳%) 之四苯基磷酚酸鹽(被分配成含有相對於混合結晶而言為 30 重量%之苯酚的混合結晶)和 1.49 克 (相對於雙酚 A 為 4 莫耳%) 4-異丙苯基苯酚被稱重外。

### 實施例 4

如實施例 3, 除了 45.84 克 (相對於雙酚 A 為 107 莫耳%) 二苯基碳酸酯和 1.22 克 (相對於雙酚 A 為 2 莫耳%) 3-十五基苯酚取代 4-苯氧基苯酚被稱重外。

### 實施例 5

如實施例 3, 除了 45.51 克 (相對於雙酚 A 為 106 莫耳%) 二苯基碳酸酯和 3.32 克 (相對於雙酚 A 為 5 莫耳%) 異丙苯基苯基苯基碳酸酯取代 4-苯氧基苯酚被稱重外。結

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(14)

果被歸結於表 2。

表 2

實施例	溶液黏度	所導入之烷基苯酚[莫耳%]	發現之烷基苯酚[莫耳%]	混合之烷基苯酚[莫耳%]
1	1.134	5	4.0	80
2	1.160	5	4.2	84
3	1.158	4	3.2	80
4	1.161	2	2.0	100
5	1.113	5	4.2	84

(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：

生產改質之聚碳酸酯之方法 )

本發明包含一種製造聚碳酸酯之熔融酯基轉移法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

英文發明摘要（發明之名稱：

Process for the production of modified )  
Polycarbonates

The invention comprises a melt transesterification process for  
the production of polycarbonates.

(民國 96 年 7 月 6 日送呈)  
(Submitted on July 6, 2007)

## 六、申請專利範圍

1. 一種製造聚碳酸酯之方法，係由雙酚及碳酸二酯，在一種適合作為鏈終止劑之烷基取代苯酚的存在下來達成，其中被用作鏈終止劑的苯酚可以自由形式或作為一種在合成條件下酯基可轉化的化合物被混入，其特徵在於採用磷鹽作為催化劑。  
5
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於磷催化劑係以  $10^{-2}$  莫耳至  $10^{-6}$  莫耳之濃度（相對於 1 莫耳之雙酚而言）被使用。
3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於所使用之催化劑為四苯基磷酚酸鹽。  
10
4. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於鈉鹽係以 0 至 500 ppb 之濃度被添加。
5. 根據申請專利範圍第 4 項之方法，其特徵在於鈉鹽為苯酚鈉。
- 15 6. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於被用作鏈終止劑之苯酚被導入之用量，相對於雙酚為 0.4-17 莫耳%。
7. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於鏈終止劑為三苯甲基苯酚、異丙苯基苯酚、苯氧基苯酚或十五基  
20 苯酚。