



(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 I549986 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：101117403

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 16 日

(51)Int. Cl. : C08G64/06 (2006.01) C08G64/30 (2006.01)
C08G64/40 (2006.01) C08L69/00 (2006.01)

(30)優先權：2011/05/19 日本 2011-112087
2011/05/19 日本 2011-112933

(71)申請人：三菱瓦斯化學股份有限公司(日本)MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.
(JP)

日本

(72)發明人：伊佐早禎則 ISAHAYA, YOSHINORI (JP)；平島敦 HIRASHIMA, ATSUSHI (JP)；
原田英文 HARADA, HIDEFUMI (JP)；伊藤真樹 ITO, MAKI (JP)；早川淳也
HAYAKAWA, JUN-YA (JP)；磯部剛彥 ISOBE, TAKEHIKO (JP)；德竹大地
TOKUTAKE, TAICHI (JP)；新開洋介 SHINKAI, YOUSUKE (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 1352660A

CN 101541856A

審查人員：翁啟達

申請專利範圍項數：48 項 圖式數：7 共 193 頁

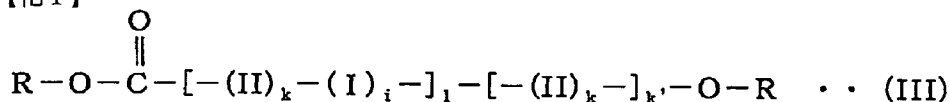
(54)名稱

高流動性聚碳酸酯共聚物，高分子量化之芳香族聚碳酸酯樹脂之製造方法，及芳香族聚碳酸酯化合物

(57)摘要

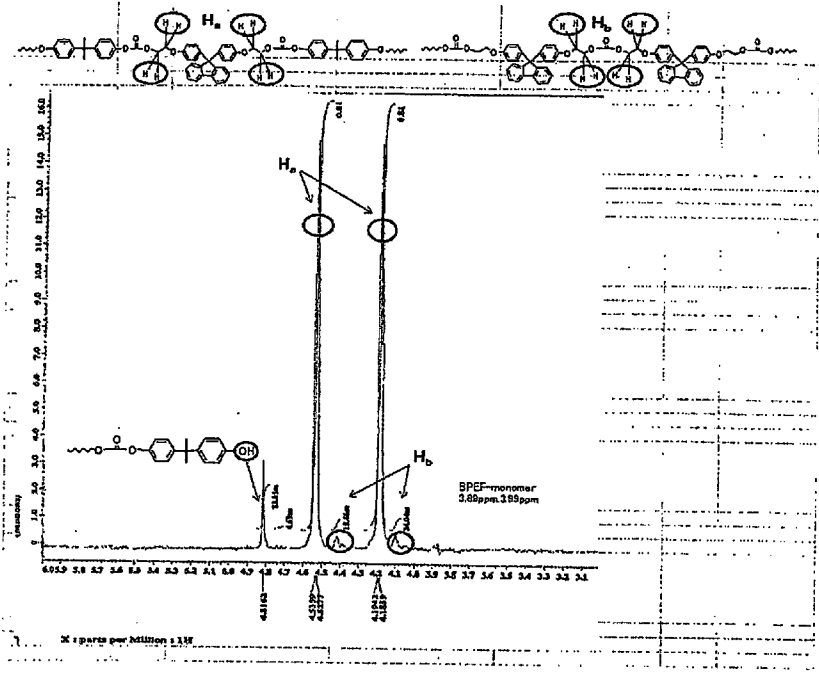
本發明係提供由具有鍵結於末端羥基之脂肪族烴基之脂肪族二醇化合物所衍生的結構單位與由芳香族二羥基化合物所衍生的結構單位所構成，具有以一般式(III)表示的結構，由脂肪族二醇化合物所衍生之結構單位的比例為 1~30 莫耳%，Q 值(280°C、160kg 荷重)為 0.02~1.0ml/s，Mw 為 30,000~100,000 的高分子量，且具有高流動性之新穎的聚碳酸酯共聚物、及適合作為高流動性聚碳酸酯共聚物製造用預聚合物之由芳香族二羥基化合物所衍生之結構單位所構成的芳香族聚碳酸酯化合物、及包含使芳香族聚碳酸酯與脂肪族二醇化合物在酯交換觸媒之存在下進行反應，同時將副生成之環狀碳酸酯去除至反應系外之步驟之高分子量化之芳香族聚碳酸酯樹脂的製造方法。

【化 1】



指定代表圖：

圖 1



發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101117403

C08G 64/06 (2006.01)

※申請日：101 年 05 月 16 日

※IPC 分類：

64/30 (2006.01)

64/40 (2006.01)

C08L 69/06 (2006.01)

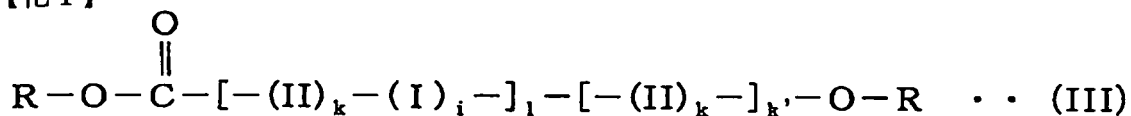
一、發明名稱：(中文／英文)

高流動性聚碳酸酯共聚合物，高分子量化之芳香族聚碳酸酯樹脂之製造方法，
及芳香族聚碳酸酯化合物

二、中文發明摘要：

本發明係提供由具有鍵結於末端羥基之脂肪族羥基之脂肪族二醇化合物所衍生的結構單位與由芳香族二羥基化合物所衍生的結構單位所構成，具有以一般式(III)表示的結構，由脂肪族二醇化合物所衍生之結構單位的比例為1~30 莫耳%，Q 值(280℃、160kg 荷重)為 0.02~1.0ml/s，Mw 為 30,000~100,000 的高分子量，且具有高流動性之新穎的聚碳酸酯共聚合物、及適合作為高流動性聚碳酸酯共聚合物製造用預聚合物之由芳香族二羥基化合物所衍生之結構單位所構成的芳香族聚碳酸酯化合物、及包含使芳香族聚碳酸酯與脂肪族二醇化合物在酯交換觸媒之存在下進行反應，同時將副生成之環狀碳酸酯去除至反應系外之步驟之高分子量化之芳香族聚碳酸酯樹脂的製造方法。

【化1】



三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關新穎的高流動性聚碳酸酯共聚合物。更詳細而言，本發明係有關一種雖是高分子量(高聚合度)，仍顯示高流動性之具有特定結構的聚碳酸酯共聚合物。

此外，本發明係有關新穎之高分子量聚碳酸酯樹脂的製造方法。更詳細而言，本發明係有關一種使芳香族聚碳酸酯與特定結構之脂肪族二醇化合物進行反應，將副生成之環狀碳酸酯除去，形成高分子量化之高分子量聚碳酸酯樹脂的製造方法。

本發明係有關新穎之芳香族聚碳酸酯化合物。更詳細而言，本發明係有關適合包含與特定之脂肪族二醇化合物反應，形成高分子量化步驟之高分子量芳香族聚碳酸酯樹脂製造用之末端羥基濃度低的芳香族聚碳酸酯化合物及含有該化合物的預聚合物材料。

【先前技術】

聚碳酸酯係因耐熱性、耐衝擊性、透明性優異，因此近年來廣泛地被使用於許多領域。

此聚碳酸酯之製造方法，以往已有許多研究探討。其中，芳香族二羥基化合物，例如由 2,2-雙(4-羥苯基)丙烷(以下稱為「雙酚 A」)所衍生的聚碳酸酯，可藉由界面聚合法或熔融聚合法這兩種方法，可以工業化製造。

依據此界面聚合法時，聚碳酸酯係由雙酚 A 與光氣

所製造，但是必須使用有毒的光氣。此外，產生副生成物之氯化氫或氯化鈉及大量使用之二氯甲烷等含氯化合物作為溶劑，有腐蝕裝置或影響聚合物物性之氯化鈉等雜質或殘留的二氯甲烷，不易被除去等的問題。

另一方面，由芳香族二羥基化合物與二芳基碳酸酯製造聚碳酸酯的方法，例如將雙酚 A 與碳酸二苯酯在熔融狀態進行酯交換反應，除去副生成物之芳香族單羥基化合物，同時進行聚合的熔融聚合法，以前已為人知。熔融聚合法與界面聚合法不同，具有不使用溶劑等的優點，但是在進行聚合的同時，系統內之聚合物黏度急劇上昇，不易有效地將副生成物芳香族單羥基化合物去除至系統外，反應速度極度降低，具有變得難以提高聚合度之本質上的問題點。

了解決此問題，因而檢討為了由高黏度狀態的聚合物中取出芳香族單羥基化合物的各種努力。例如專利文獻 1(日本特公昭 50-19600 號公報)中揭示了一種具有通氣部位的螺旋型聚合器，而專利文獻 2(日本特開平 2-153923 號公報)則揭示了一種使用薄膜蒸發裝置與橫式聚合裝置之組合的方法。

另外，專利文獻 3(美國專利第 5,521,275 號公報)中揭示了一種方法，其係在觸媒的存在下，使用具有聚合物密封部位及通氣部位的擠出機，在減壓條件進行芳香族聚碳酸酯的分子量轉換。

然而，此等公報所揭示的方法無法充分使聚碳酸酯的

分子量增加。藉由大量使用如上述之觸媒量的方法或藉由如提供高剪切之嚴苛條件實施高分子量化時，會產生樹脂之色相劣化或對交聯反應進行等的樹脂的影響變大的問題。

此外，在熔融聚合法中，藉由在反應系統中添加聚合促進劑，提高聚碳酸酯之聚合度已為人知。藉由較短反應滯留時間及較低反應溫度，增加分子量，可提高聚碳酸酯的產量，特別是可簡單設計廉價的反應器。

專利文獻 4(歐洲專利第 0595608 號公報)中揭示在分子量轉換時，使一些二芳基碳酸酯反應的方法，然而無法得到顯著的分子量增加。另外，專利文獻 5(美國專利第 5,696,222 號)中揭示藉由添加某種聚合促進劑，例如以雙(2-甲氧基苯基)碳酸酯、雙(2-乙氧基苯基)碳酸酯、雙(2-氯苯基)碳酸酯、雙(2-甲氧基苯基)對苯二甲酸酯及雙(2-甲氧基苯基)己二酸酯為首的碳酸及二羧酸之芳酯化合物，製造聚合度提高的聚碳酸酯的方法。前述專利文獻 5 係揭示使用酯作為聚合促進劑時，而導入酯鍵，結果產生聚酯碳酸酯共聚物(取代均聚合物)，水解安定性低。

專利文獻 6(日本特許第 4112979 號公報)中揭示了為了增加芳香族聚碳酸酯之分子量，使一些水楊基碳酸酯進行反應的方法。

專利文獻 7(日本特表 2008-514754)中揭示將聚碳酸酯寡聚物與雙水楊基碳酸酯等導入擠出機，進行高分子量化的方法。

另外，在專利文獻 8(日本特許第 4286914 號公報)中揭示藉由活性氫化合物(二羥基化合物)增加末端羥基量，然後藉由水楊酸酯衍生物，進行末端羥基量增加之芳香族聚碳酸酯之偶合的方法。

然而，使聚碳酸酯的末端羥基增加所需之上述公報所揭示的方法需要與活性氫化合物之反應步驟及與水楊酸酯衍生物之反應步驟，因此步驟繁雜，且羥基末端較多的聚碳酸酯之熱安定性低，且具有物性降低的危險性。此外，藉由活性氫化合物增加羥基量係如非專利文獻 1~2 所示，引發一部分鏈切斷反應，造成分子量分布擴大。再者，爲了得到充分的反應速度，因此必須使用較多的觸媒，可能會導致成形加工時的物性降低。

另外，提案將二醇化合物添加於反應系中，製造聚碳酸酯的方法有幾個提案。例如專利文獻 9(日本特公平 6-94501 號公報)中揭示藉由導入 1,4-環己二醇而製造高分子聚碳酸酯的方法。然而，在此所揭示的方法係將 1,4-環己二醇與芳香族二羥基化合物一同，從聚縮合反應系統之開始即投入，因此 1,4-環己二醇在聚碳酸酯化反應中較先被消耗(寡聚物化)，其後芳香族二羥基化合物反應進行高分子量化。因此有反應時間較長，色相等外觀物性容易降低的缺點。

另外，專利文獻 10(日本特開 2009-102536 號公報)中記載使特定之脂肪族二醇與醚二醇共聚合之聚碳酸酯的製造方法。但是在此所揭示的聚碳酸酯主要構造爲異山梨醇

(Isosorbide)骨架，因此並未具有芳香族聚碳酸酯所要求的優異耐衝擊性。

又，反應系中添加環狀碳酸酯化合物的方法(專利文獻 11；日本專利第 3271353 號公報)、反應系中添加羥基之鹼性為使用之二羥基化合物以上之二醇的方法(專利文獻 12；日本專利第 3301453 號公報、專利文獻 13；日本專利第 3317555 號公報)等已有提案，但是均無法得到具有可充分滿足之物性的高分子量聚碳酸酯樹脂。

如此，以往高分子量芳香族聚碳酸酯的製造方法具有許多問題，保持聚碳酸酯本來的良好品質，且對於可達成充分高分子量化之改良後的製造法仍有要求。

又，聚碳酸酯有流動性差的缺點，精密零件或薄物之射出成形困難。為了改良流動性，必須提高成形溫度、模具溫度。因此，有成形循環(cycle)變長，成形成本提高或成形中，聚碳酸酯產生劣化等的問題。

為了改良流動性，例如有降低聚碳酸酯之重量平均分子量的方法。但是此方法所得的聚碳酸酯有耐衝擊性、耐應力龜裂試驗(stress cracking)性大幅降低，且耐溶劑性變差的缺點。而藉由混合分子量不同之聚碳酸酯，擴大分子量分布，欲改良流動性的方法(專利文獻 14；美國專利第 3166606 號說明書、專利文獻 15；日本特開昭 56-45945 號公報)。

此等方法具有非牛頓流體性，可得到離模膨脹(die swell)較大的聚碳酸酯樹脂組成物。但是此聚碳酸酯在高

剪切應力下的流動性係與具有通常分子量分布者相同程度，但是低剪切應力下的流動性係比具有通常分子量分布者低。即，此等聚碳酸酯樹脂組成物確實具有非牛頓流體性(高剪切應力下與低剪切應力下之流動性的比較大)，但是流動性本身並不優於以往者。又，成為分子量分布較寬的組成物，因此藉由低分子量成分所得之成形體的機械強度降低，或為了得到所要之分子量的聚碳酸酯，而使用具有高的分子量域的聚碳酸酯時，來自相對較長滯留時間之著色成分變多，可能導致成形體之色相惡化。

又，藉由導入 1,4-環己二醇製造高分子聚碳酸酯的方法之上述專利文獻 9，雖記載伸張強度的資訊，但是未揭示聚碳酸酯之重要特性的耐衝擊性、流動性的資訊。

其他也提案使聚碳酸酯形成高流動化之各種方法。例如聚碳酸酯中添加低分子量寡聚物或界定該寡聚物的含量，形成高流動化的方法，例如有專利文獻 16~18 記載的方法。藉由控制製造條件，形成高流動化的方法，例如有專利文獻 19~20 記載的方法。

聚碳酸酯中添加其他樹脂或進行共聚合，形成高流動化的方法，例如有專利文獻 21~27 記載的方法。藉由改變聚碳酸酯之聚合體分子結構，形成高流動化的方法，例如有專利文獻 28~30 記載的方法。改變聚碳酸酯樹脂之末端結構，再添加其他樹脂或添加劑，形成高流動化的方法，例如有專利文獻 31~33 記載的方法。藉由改良添加劑形成高流動化的方法，例如有專利文獻 34~36。聚碳酸酯之流

動改質劑或使用該流動改質劑提高流動性的方法，例如有專利文獻 37~39。

但是上述任一技術可能高流動化，但是同時具有損害聚碳酸酯樹脂本來的物性，追加混練操作等步驟，製造步驟煩雜，脫模性等之流動性以外的成形性惡化，使用對象受限定，毒性可能變強等的缺點。因此，不易得到保持芳香族聚碳酸酯之有用的物性之耐衝擊性，機械強度或耐熱性，且具有高流動性的聚碳酸酯樹脂。

本發明人等首先發現達成高速的聚合速度，得到良好品質之芳香族聚碳酸酯的方法為藉由脂肪族二醇化合物連結芳香族聚碳酸酯之封端末端，進行鏈延長的方法(專利文獻 40；WO2011/062220)。依據此方法時，藉由脂肪族二醇化合物連結芳香族聚碳酸酯之封端末端，進行鏈延長，可在短時間製造 Mw 為 30,000~100,000 程度之高聚合度的芳香族聚碳酸酯樹脂。此方法係藉由高速的聚合反應製造聚碳酸酯，因此可抑制因長時間之熱滯留等所產生之分支·交聯化反應，避免色相等之樹脂劣化。

此外，本發明人等首先提案藉由將導入有分支結構之芳香族聚碳酸酯預聚合物與脂肪族二醇化合物，在酯交換觸媒之存在下，在減壓條件下進行酯交換反應的步驟，具有所要分支化度之分支化芳香族聚碳酸酯樹脂的製造方法(專利文獻 41；PCT/JP2012/052988)。

又，作為適合製造使用這種脂肪族二醇化合物之高分子量聚碳酸酯樹脂之原料化合物(預聚合物)的芳香族聚碳

酸酯化合物，必須具備一定末端羥基濃度等特定的物性。

降低作為芳香族聚碳酸酯樹脂製造用原料化合物之聚碳酸酯預聚合物之末端羥基濃度的方法，例如有專利文獻 42(使用組合鹼性氮化合物與鹼金屬或鹼土金屬的觸媒)、專利文獻 43(添加特定的酯化合物)、專利文獻 44(使過量之芳香族碳酸二酯反應)、專利文獻 45(限定聚縮合步驟的條件)、專利文獻 46(使末端羥基進行烷基醚化)等提案。

以往高分子量芳香族聚碳酸酯之製造方法具有許多問題，因此期待進一步開發保持聚碳酸酯本來之良好品質，且達成充分高分子量化的聚碳酸酯樹脂及高分子量聚碳酸酯樹脂的製造法。

[先行技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本特公昭 50-19600 號公報

[專利文獻 2]日本特開平 2-153923 號公報

[專利文獻 3]美國專利第 5,521,275 號說明書

[專利文獻 4]歐洲專利第 0595608 號公報

[專利文獻 5]美國專利第 5,696,222 號說明書

[專利文獻 6]日本專利第 4112979 號公報

[專利文獻 7]日本特表 2008-514754

[專利文獻 8]日本專利第 4286914 號公報

[專利文獻 9]日本特公平 6-94501 號公報

[專利文獻 10]日本特開 2009-102536 號公報

[專利文獻 11]日本專利第 3271353 號公報

- [專利文獻 12]日本專利第 3301453 號公報
- [專利文獻 13]日本專利第 3317555 號公報
- [專利文獻 14]美國專利第 3,166,606 號說明書
- [專利文獻 15]日本特開昭 56-45945 號公報
- [專利文獻 16]日本專利第 3217862 號公報
- [專利文獻 17]日本特開平 5-186676
- [專利文獻 18]日本專利第 3141297 號公報
- [專利文獻 19]日本專利第 3962883 號公報
- [專利文獻 20]日本專利第 3785965 號公報
- [專利文獻 21]日本特開 2008-037965 號公報
- [專利文獻 22]日本特開 2008-115249 號公報
- [專利文獻 23]日本特開平 8-003397 號公報
- [專利文獻 24]日本特表 2006-509862 號公報
- [專利文獻 25]日本特開平 6-157891 號公報
- [專利文獻 26]日本特開平 6-073280 號公報
- [專利文獻 27]日本特開平 5-140435 號公報
- [專利文獻 28]日本專利第 4030749 號公報
- [專利文獻 29]日本特開 2005-060540 號公報
- [專利文獻 30]日本專利第 2521375 號公報
- [專利文獻 31]日本專利第 3874671 號公報
- [專利文獻 32]日本特開平 7-173277 號公報
- [專利文獻 33]日本特開 2003-238790 號公報
- [專利文獻 34]日本特開 2004-035587 號公報
- [專利文獻 35]日本特再公表 2007-132596 號公報

[專利文獻 36]日本特開 2007-039490 號公報

[專利文獻 37]日本特開平 11-181198 號公報

[專利文獻 38]日本特開昭 61-162520 號公報

[專利文獻 39]日本特開 2005-113003 號公報

[專利文獻 40]WO2011/062220

[專利文獻 41]PCT/JP2012/052988

[專利文獻 42]日本特開平 5-39354 號公報

[專利文獻 43]日本特開平 6-228301 號公報

[專利文獻 44]日本特開平 8-81552 號公報

[專利文獻 45]日本專利第 3379265 號

[專利文獻 46]日本特開平 4-366128 號公報

[非專利文獻]

[非專利文獻 1]

“聚碳酸酯手冊”(日刊工業新聞社)， p.344

[非專利文獻 2]

“聚碳酸酯樹脂”(日刊工業新聞社)， 塑膠材料講座 5，
p.144

【發明內容】

[發明概要]

[發明欲解決的問題]

本發明欲解決的問題係提供一種不使用其他樹脂或添加劑等，保持聚碳酸酯本來的良好品質，且雖高分子量也具有高流動性之新穎的聚碳酸酯共聚合物。

又，本發明欲解決的問題係提供一種可保持芳香族聚碳酸酯樹脂之良好的品質，且可達成充分之高分子量化，經改良之高分子量芳香族聚碳酸酯樹脂的製造方法。

又，本發明欲解決的問題係提供一種作為適合於使用脂肪族二醇化合物之高分子量聚碳酸酯製造用之預聚合物的芳香族聚碳酸酯化合物。

[解決問題的手段]

本發明人等為了解決上述問題而精心檢討結果，發現含有藉由具有一定以上長度之芳香族聚碳酸酯鏈與由特定之脂肪族二醇化合物所衍生之結構單位所形成的結構，具有高分子量，且高流動性等特徵之新穎的聚碳酸酯共聚物，遂達成本發明。

又，本發明人等為了解決上述問題而精心檢討結果，發現將芳香族聚碳酸酯與特定結構之脂肪族二醇化合物在酯交換觸媒之存在下進行反應，芳香族聚碳酸酯形成高分子量化，同時將該反應所產生之副生成物環狀碳酸酯之至少一部份去除至反應系統外，可得到不僅高分子量，且高流動性，品質優異，且與藉由界面法所得者幾乎相同結構，具有良好耐熱性的聚碳酸酯樹脂，遂達成本發明。

又，本發明人等為了解決上述問題而精心檢討結果，發現具有一定範圍之末端羥基濃度及末端苯基濃度之新穎的芳香族聚碳酸酯化合物，遂達成本發明。

換言之，本發明係有關以下所示之高流動性聚碳酸酯

共聚合物、高分子量化之芳香族聚碳酸酯樹脂之製造方法、及芳香族聚碳酸酯化合物。

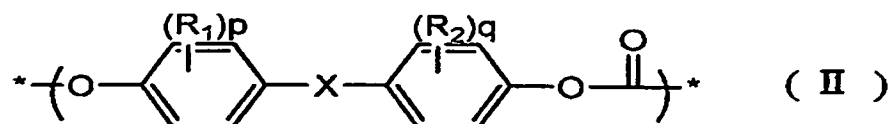
(1)一種高流動性聚碳酸酯共聚合物，其特徵係實質上由具有鍵結於末端羥基之脂肪族烴基之脂肪族二醇化合物所衍生之以下述一般式(I)表示之結構單位與以下述一般式(II)表示之結構單位形成所成，且滿足以下的條件(a)~(d)。

【化1】



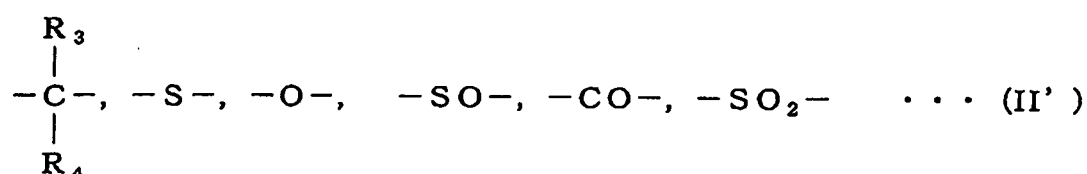
(一般式(I)中，Q係表示可含不同原子之碳數3以上之烴基， $R_1 \sim R_4$ 係各自獨立表示選自氫原子、碳數1~30之脂肪族烴基、及碳數1~30之芳香族烴基所成群的基團。 n 及 m 係各自獨立表示0~10之整數。但是Q不包含鍵結於末端羥基的脂肪族烴基時， n 及 m 係各自獨立表示1~10之整數。 R_1 及 R_2 之至少一方與 R_3 及 R_4 之至少一方係各自選自氫原子及脂肪族烴基所成群。)

【化2】



(一般式(II)中， R_1 及 R_2 係各自獨立表示鹵素原子、碳數 1~20 之烷基、碳數 1~20 之烷氧基、碳數 6~20 之環烷基、碳數 6~20 之芳基、碳數 6~20 之環烷氧基、或碳數 6~20 之芳氧基。 p 及 q 係表示 0~4 之整數。 X 係僅表示鍵結或選自以下述一般式(II')表示之二價有機基群的基團。

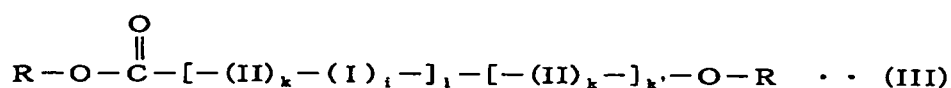
【化3】



(一般式(II')中， R_3 及 R_4 係各自獨立表示氫原子、碳數 1~10 之烷基、或碳數 6~10 之芳基， R_3 與 R_4 可鍵結形成脂肪族環。)

(a)具有以下述一般式(III)表示的結構。

【化4】



(一般式(III)中， k 係表示 4 以上之整數， i 係表示 1 以上之整數， l 係表示 1 以上之整數， k' 係表示 0 或 1 的整數。 R 係表示直鏈或分支之烴基、可含氟之苯基或氫原子。但是前述共聚合物全量中，70 重量%以上為 $i=1$ 。)

(b)相對於構成前述聚碳酸酯共聚合物之結構單位全量，以一般式(I)表示之結構單位的比例為 1~30 莫耳%，

以一般式(II)表示之結構單位的比例為 99~70 莫耳 %。

(c)流動性指標的 Q 值 (280℃、160kg 荷重) 為 0.02~1.0ml/s。

(d)重量平均分子量(Mw)為 30,000~100,000。

(2)如前述(1)項之高流動性聚碳酸酯共聚合物，其中以下述數式(1)表示的 N 值(結構黏性指數)為 1.25 以下。

[數 1]

$$N\text{值} = (\log(Q_{160}\text{值}) - \log(Q_{10}\text{值})) / (\log 160 - \log 10) \quad \cdots (1)$$

(3)如前述(1)項之高流動性聚碳酸酯共聚合物，其中前述 Mw 與 Q 值為滿足下述數式(2)者，

[數 2]

$$4.61 \times \text{EXP}(-0.0000785 \times \text{Mw}) < Q(\text{ml/s}) \quad \cdots (2)$$

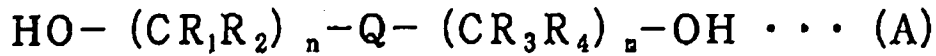
(4)如前述(1)項之高流動性聚碳酸酯共聚合物，其中前述 Mw 與 Q 值為滿足下述數式(3)者，

[數 3]

$$4.61 \times \text{EXP}(-0.0000785 \times \text{Mw}) < Q(\text{ml/s}) < 2.30 \times \text{EXP}(-0.0000310 \times \text{Mw}) \quad \cdots (3)$$

(5)如前述(1)項之高流動性聚碳酸酯共聚合物，其中衍生前述以一般式(I)表示之結構單位的脂肪族二醇化合物為以下述一般式(A)表示的化合物，

【化5】



(一般式(A)中，Q係表示可含不同原子之碳數3以上之烴基。R₁、R₂、R₃及R₄係各自獨立表示選自氫原子、碳數1~30之脂肪族烴基、及碳數6~20之芳香族烴基所成群之基團。n及m係各自獨立表示0~10的整數。但是Q不包含鍵結於末端烴基的脂肪族烴基時，n及m係各自獨立表示1~10之整數。R₁及R₂之至少一方與R₃及R₄之至少一方係各自獨立選自氫原子及脂肪族烴基所成群)。

(6)如前述(5)項之高流動性聚碳酸酯共聚合物，其中前述脂肪族二醇化合物為以下述一般式(i)表示的化合物，

【化6】



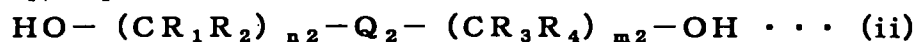
(一般式(i)中，Q₁係表示含有芳香環之碳數6~40的烴基。R₁、R₂、R₃及R₄係各自獨立表示選自氫原子、碳數1~30之脂肪族烴基、及碳數6~20之芳香族烴基所成群之基團。n₁及m₁係各自獨立表示1~10之整數)。

(7)如前述(6)項之高流動性聚碳酸酯共聚合物，其中前述脂肪族二醇化合物為選自4,4'-雙(2-羥基乙氧基)聯苯、2,2'-雙[(2-羥基乙氧基)苯基]丙烷、9,9-雙[4-(2-羥基乙氧基)苯基]蒽、9,9-雙(羥基甲基)蒽、9,9-雙(羥基乙基)

第、第乙二醇 (glycol)、及第乙二醇所成群的化合物。

(8)如前述(5)項之高流動性聚碳酸酯共聚合物，其中前述脂肪族二醇化合物為以下述一般式(ii)表示的化合物，

【化7】



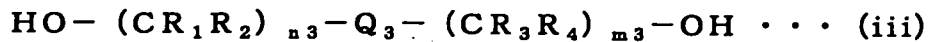
(一般式(ii)中， Q_2 係表示可含有雜環之直鏈狀或分支狀之碳數 3~40 之烴基。 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 係各自獨立表示選自氫原子、碳數 1~30 之脂肪族烴基、及碳數 6~20 之芳香族烴基所成群之基團。 n_2 及 m_2 係各自獨立表示 0~10 之整數)。

(9)如前述(8)項之高流動性聚碳酸酯共聚合物，其中前述 Q_2 表示具有不含雜環之分支的碳數 6~40 之鏈狀脂肪族烴基。

(10)如前述(9)項之高流動性聚碳酸酯共聚合物，其中前述脂肪族二醇化合物為選自 2-丁基-2-乙基丙烷-1,3-二醇、2,2-二異丁基丙烷-1,3-二醇、2-乙基-2-甲基丙烷-1,3-二醇、2,2-二乙基丙烷-1,3-二醇、及 2-甲基-2-丙基丙烷-1,3-二醇所成群。

(11)如前述(5)項之高流動性聚碳酸酯共聚合物，其中前述脂肪族二醇化合物為以下述一般式(iii)表示的化合物，

【化8】



(一般式(iii)中， Q_3 係表示碳數 6~40 之環狀烴基。 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 係各自獨立表示選自氫原子、碳數 1~30 之脂肪族烴基、及碳數 6~20 之芳香族烴基所成群之基團。 n_3 及 m_3 係各自獨立表示 0~10 之整數)。

(12)如前述(11)項之高流動性聚碳酸酯共聚合物，其中前述脂肪族二醇化合物為選自五環十五烷二甲醇、1,4-環己烷二甲醇、1,3-金剛烷二甲醇、十氫萘-2,6-二甲醇、及三環癸烷二甲醇所成群之至少一個化合物。

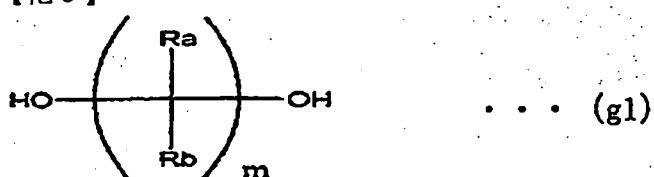
(13)如前述(5)~(12)項中任一項之高流動性聚碳酸酯共聚合物，其中前述脂肪族二醇化合物的沸點為 240℃以上。

(14)一種成形體，其特徵係使用如前述(1)項之聚碳酸酯共聚合物，藉由選自由射出成形、吹塑成形、擠出成形、射出吹塑成形、旋轉成形、及壓縮成形所成群的成形法進行成形所成。

(15)一種成形體，其特徵係由如前述(1)項之聚碳酸酯共聚合物所構成，選自薄片及薄膜所成群。

(16)一種高分子量化之芳香族聚碳酸酯樹脂之製造方法，其特徵係包含使芳香族聚碳酸酯與以下述一般式(g1)表示之脂肪族二醇化合物，在酯交換觸媒之存在下進行反應，形成高分子量化的高分子量化步驟，

【化9】

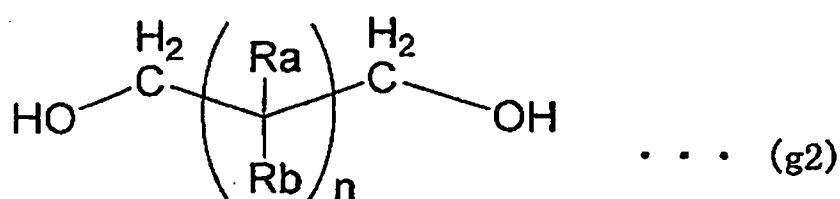


(一般式(g1)中，Ra 及 Rb 係各自獨立表示氫原子、碳數 1~12 之直鏈或分支之烷基或苯基。m 係表示 1~30 之整數)。

(17)如前述(16)項之製造方法，其中前述一般式(g1)中之 m 為 2~8 之整數。

(18)如前述(16)項之製造方法，其中前述以一般式(g1)表示之脂肪族二醇化合物為以下述一般式(g2)表示的化合物，

【化10】

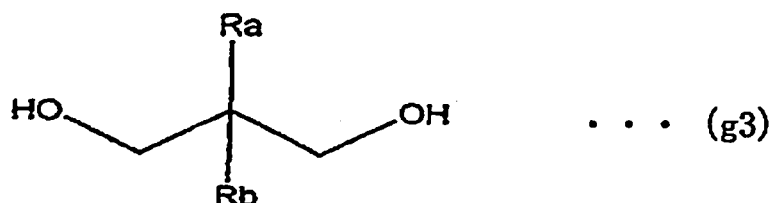


(一般式(g2)中，Ra 及 Rb 係各自獨立表示氫原子、碳數 1~12 之直鏈或分支之烷基或苯基。n 係表示 1~28 之整數)。

(19)如前述(18)項之製造方法，其中前述一般式(g2)中之 n 為 1~6 之整數。

(20)如前述(18)項之製造方法，其中前述以一般式(g2)表示之脂肪族二醇化合物為以下述一般式(g3)表示的化合物，

【化11】



(一般式(g3)中，Ra及Rb係各自獨立表示氫原子、碳數1~12之直鏈或分支之烷基或苯基)。

(21)如前述(20)項之製造方法，其中前述一般式(g3)中，Ra及Rb係各自獨立表示氫原子或碳數1~5之直鏈或分支之烷基。

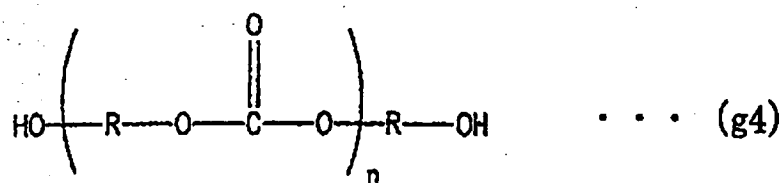
(22)如前述(20)項之製造方法，其中前述一般式(g3)中，Ra及Rb係各自獨立表示碳數1~4之直鏈或分支之烷基。

(23)如前述(22)項之高分子量化之芳香族聚碳酸酯樹脂之製造方法，其中前述脂肪族二醇化合物為選自2-丁基-2-乙基丙烷-1,3-二醇、2,2-二異丁基丙烷-1,3-二醇、2-乙基-2-甲基丙烷-1,3-二醇、2,2-二乙基丙烷-1,3-二醇、及2-甲基-2-丙基丙烷-1,3-二醇所成群。

(24)一種高分子量化之芳香族聚碳酸酯樹脂之製造方法，其特徵係包含使芳香族聚碳酸酯與以下述一般式(g4)

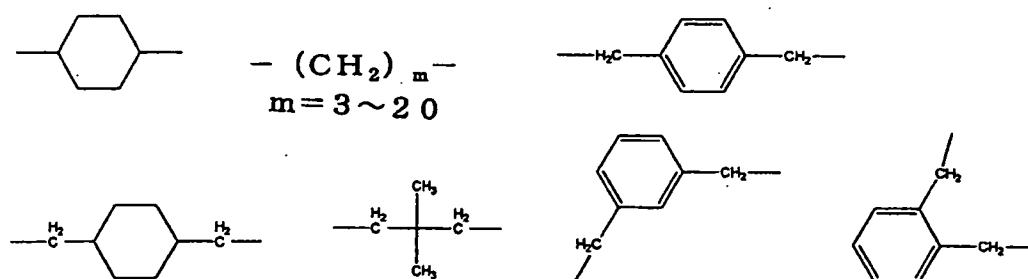
表示之脂肪族二醇化合物，在酯交換觸媒之存在下進行反應，形成高分子量化之高分子量化步驟，

【化12】



(一般式(g4)中，R係表示選自以下述式表示之結構所成群的二價烴基。n係表示1~20之整數)

【化13】



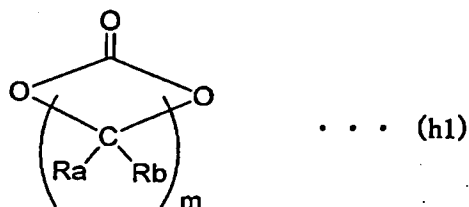
(25)如前述(24)項之製造方法，其中前述一般式(g4)中，R係以 $-(\text{CH}_2)_m-$ 表示之二價烴基(m係3~20之整數)或 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ ，n為1~3。

(26)如前述(16)或(24)項之製造方法，其係包含使芳香族聚碳酸酯與脂肪族二醇化合物，在酯交換觸媒之存在下進行反應形成高分子量化之高分子量化步驟及將前述高分子量化步驟副生成之環狀碳酸酯之至少一部份去除至反

應系外的環狀碳酸酯除去步驟。

(27)如前述(26)項之製造方法，其中前述環狀碳酸酯為以下述一般式(h1)表示的化合物，

【化14】

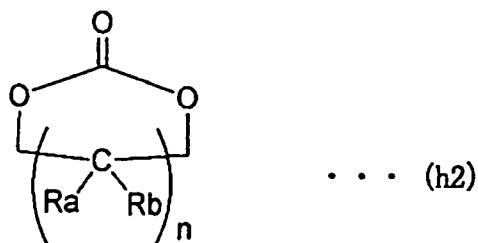


(一般式(h1)中，Ra及Rb係各自獨立表示氫原子、碳數1~12之直鏈或分支之烷基或苯基。m係表示1~30之整數)。

(28)如前述(27)項之製造方法，其中前述一般式(h1)中之m為2~8之整數。

(29)如前述(27)項之製造方法，其中前述以一般式(h1)表示之環狀碳酸酯為以下述一般式(h2)表示的化合物，

【化15】



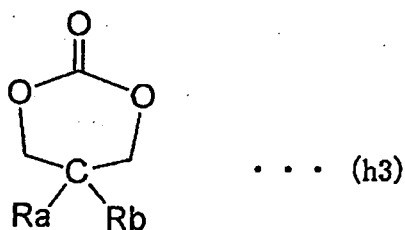
(一般式(h2)中，Ra及Rb係各自獨立表示氫原子、碳數1~12之直鏈或分支之烷基或苯基。n係表示1~28之整數)。

數)。

(30)如前述(29)項之製造方法，其中前述一般式(h2)中之 n 為 1~6 之整數。

(31)如前述(29)項之製造方法，其中前述以一般式(h2)表示之環狀碳酸酯為以下述一般式(h3)表示的化合物，

【化1.6】



(一般式(h3)中，Ra 及 Rb 係各自獨立表示氫原子、碳數 1~12 之直鏈或分支之烷基或苯基)。

(32)如前述(31)項之製造方法，其中前述一般式(h3)中，Ra 及 Rb 係各自獨立表示氫原子或碳數 1~5 之直鏈烷基。

(33)如前述(16)或(24)項之製造方法，其中脂肪族二醇化合物之使用量係相對於前述高分子量化步驟中之反應前芳香族聚碳酸酯的全末端量 1 莫耳，為 0.01~1.0 莫耳。

(34)如前述(16)或(24)項之製造方法，其中前述高分子量化步驟中之反應前的芳香族聚碳酸酯為至少一部份被末端封端。

(35)如前述(16)或(24)項之製造方法，其中前述高分

子量化步驟中之反應前的芳香族聚碳酸酯為藉由芳香族二羥基化合物與碳酸二酯之反應所得之被末端封端的預聚合物。

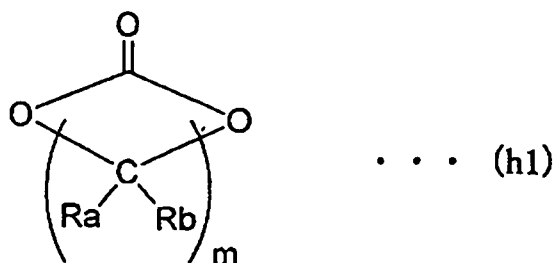
(36)如前述(16)或(24)項之製造方法，其中前述高分子量化步驟中之反應前的芳香族聚碳酸酯之羥基末端濃度為 1500ppm 以下。

(37)如前述(16)或(24)項之製造方法，其中前述高分子量化步驟中之反應後之高分子量化之芳香族聚碳酸酯樹脂的重量平均分子量(Mw)比該高分子量化步驟中之反應前之芳香族聚碳酸酯的重量平均分子量(Mw)高 5,000 以上。

(38)如前述(16)或(24)項之製造方法，其中前述高分子量化步驟中之反應前之芳香族聚碳酸酯的重量平均分子量(Mw)為 5,000~60,000。

(39)一種聚碳酸酯樹脂組成物，其特徵係以如前述(16)或(24)項之製造方法所得之高分子量化的芳香族聚碳酸酯樹脂為主體，且含有 3000ppm 以下之以下述一般式(h1)表示的環狀碳酸酯，

【化17】

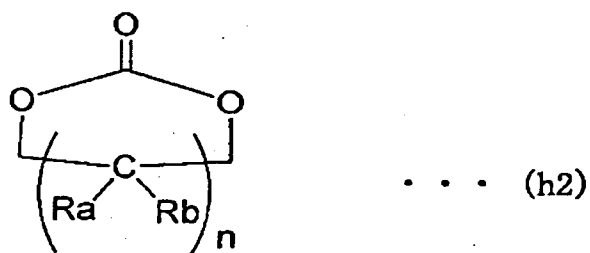


(一般式(h1)中，Ra 及 Rb 係各自獨立表示氫原子、碳數 1~12 之直鏈或分支之烷基或苯基。m 係表示 1~30 之整數)。

(40)如前述(39)項之聚碳酸酯樹脂組成物，其中前述一般式(h1)中之 m 為 2~8 之整數。

(41)如前述(39)項之聚碳酸酯樹脂組成物，其中前述以一般式(h1)表示的環狀碳酸酯為以下述一般式(h2)表示的化合物，

【化18】

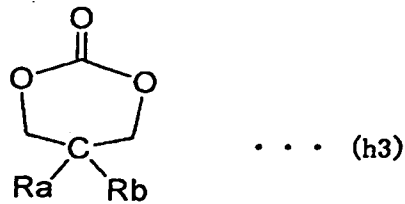


(一般式(h2)中，Ra 及 Rb 係各自獨立表示氫原子、碳數 1~12 之直鏈或分支之烷基或苯基。n 係表示 1~28 之整數)。

(42)如前述(41)項之聚碳酸酯樹脂組成物，其中前述一般式(h2)中之 n 為 1~6 之整數。

(43)如前述(41)項之聚碳酸酯樹脂組成物，其中前述以一般式(h2)表示的環狀碳酸酯為以下述一般式(h3)表示的化合物，

【化 19】



(一般式(h3)中，Ra 及 Rb 係各自獨立表示氫原子、碳數1~12之直鏈或分支之烷基或苯基)。

(44)如前述(43)項之聚碳酸酯樹脂組成物，其中前述一般式(h3)中，Ra 及 Rb 係各自獨立表示氫原子或碳數1~5之直鏈烷基。

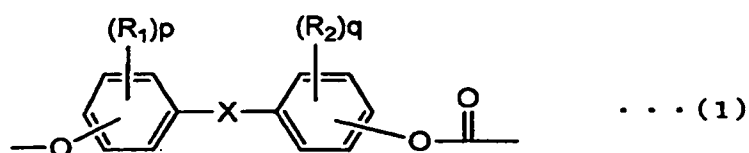
(45)如前述(39)項之聚碳酸酯樹脂組成物，其中前述高分子量化之芳香族聚碳酸酯樹脂之以下述數式(1)表示的N值(結構黏性指數)為1.25以下，

[數 4]

$$N\text{值} = (\log(Q160\text{值}) - \log(Q10\text{值})) / (\log 160 - \log 10) \quad \dots (1)$$

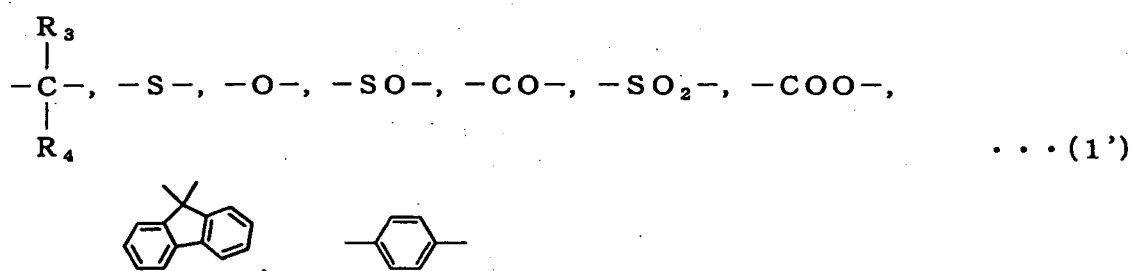
(46)一種芳香族聚碳酸酯化合物，其特徵係實質上由以下述一般式(1)表示的結構單位形成所成，且滿足以下條件(A)~(C)，

【化 20】



(一般式(1)中， R_1 及 R_2 係各自獨立表示鹵素原子、碳數 1~20 之烷基、碳數 1~20 之烷氧基、碳數 6~20 之環烷基、碳數 6~20 之芳基、碳數 6~20 之環烷氧基、或碳數 6~20 之芳氧基。 p 及 q 係表示 0~4 之整數。 X 係僅表示鍵結或選自以下述一般式(1')表示之二價有機基群的基團。

【化 2 1】



(上述一般式(1')中， R_3 及 R_4 係各自獨立表示氫原子、碳數 1~10 之烷基、或碳數 6~10 之芳基， R_3 與 R_4 可鍵結形成脂肪族環)

(A)重量平均分子量(Mw)為 5,000~60,000。

(B)末端羥基濃度為 1500ppm 以下。

(C)末端苯基濃度為 2 莫耳%以上。

(47)如前述(46)項之芳香族聚碳酸酯化合物，其特徵係在酯交換觸媒之存在下，使芳香族二羥基化合物與碳酸二酯，以碳酸二酯/芳香族二羥基化合物=1.0~1.3(莫耳比)的比例進行反應所得。

(48)如前述(46)或(47)項之芳香族聚碳酸酯化合物，其中結構黏性指數(N 值)為 1.25 以下。

(49)如前述(46)或(47)項之芳香族聚碳酸酯化合物，其係使用分支化劑導入分支結構，且結構黏性指數(N 值)超過 1.25。

(50)一種高分子量芳香族聚碳酸酯樹脂製造用預聚合物材料，其特徵係包含使芳香族聚碳酸酯預聚合物與具有鍵結於末端羥基之脂肪族烴基之脂肪族二醇化合物，在酯交換觸媒之存在下，在減壓條件下進行酯交換反應之步驟的高分子量芳香族聚碳酸酯樹脂製造用的該芳香族聚碳酸酯預聚合物，以如前述(46)或(47)項之芳香族聚碳酸酯化合物為主體，剩餘碳酸酯單體量為 3000ppm 以下。

(51)如前述(50)項之高分子量芳香族聚碳酸酯樹脂製造用預聚合物材料，其中前述脂肪族二醇化合物為以下述一般式(A)表示的化合物，

【化22】



(一般式(A)中，Q 係表示可含不同原子之碳數 3 以上之烴基， $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ 係各自獨立表示選自氫原子、碳數 1~30 之脂肪族烴基、及碳數 6~20 之芳香族烴基所成群的基團。 n 及 m 係各自獨立表示 0~10 的整數，但是 Q 不包含鍵結於末端羥基的脂肪族烴基時。 n 及 m 係各自獨立表示 1~10 之整數。 R_1 及 R_2 之至少一方與 R_3 及 R_4 之至少一方係各

自選自氫原子及脂肪族烴基所成群)。

[發明效果]

本發明之新穎的聚碳酸酯共聚合物係具有下述特徵：具有藉由具有一定以上之長度的芳香族聚碳酸酯鏈與特定脂肪族二醇化合物所衍生的結構單位所形成的結構者，高分子量，且高流動性，此外幾乎不含分支結構(N值低)。

具有這種特徵的聚碳酸酯共聚合物，以往並不存在。即使為具有由相同之芳香族二羥基化合物所衍生的芳香族聚碳酸酯形成單位與脂肪族二醇化合物所衍生之結構單位的共聚合物，未具有如本發明藉由一定以上之長度的芳香族聚碳酸酯鏈與由脂肪族二醇化合物所衍生的結構單位所形成的結構者，無法同時滿足高分子量與高流動性的條件。使用添加劑等之流動性改良方法，不易在保持聚碳酸酯樹脂之本來物性的狀態下，形成高流動化。

如上述，本發明之聚碳酸酯共聚合物係即使不使用添加劑，也可在保持芳香族聚碳酸酯之有用物性的耐衝擊性、耐摩耗性、耐延伸龜裂性等之機械強度、良好的色相、光學特性、低平衡吸水率、耐熱性、尺寸安定性、透明性、耐候性、耐水解性、難燃性等的物性狀態下，可達成高分子量且高流動性的聚碳酸酯樹脂。此外，不僅高分子量且高流動性，而且為分支(branch)結構或異種結構較少(N值小)的聚碳酸酯樹脂。

又，依據本發明之新穎的製造方法時，藉由芳香族聚

碳酸酯(預聚合物)與特定結構之脂肪族二醇化合物的反應，使芳香族聚碳酸酯形成高分子量化，同時將副生成物之環狀碳酸酯排除至反應系外，經高分子量化之芳香族聚碳酸酯樹脂的主鏈中，幾乎未納入脂肪族二醇化合物。因此，所得的高分子量芳香族聚碳酸酯樹脂，在鏈中幾乎未殘留連結部位，結構上，幾乎與以往之界面法或熔融法所得的聚碳酸酯相同。例如由芳香族二羥基化合物為使用雙酚 A(BPA)的芳香族聚碳酸酯預聚合物，可得到具有與來自一般雙酚 A 之聚碳酸酯樹脂(BPA-PC)幾乎相同化學結構的聚合物。如此所得之聚碳酸酯樹脂具有與以往界面法所得之聚碳酸酯同等的物性，將脂肪族二醇化合物用於連結劑，進行高速、高分子量化者，因此不僅分支度小，異種結構較少等品質上的優點，且不含來自脂肪族二醇化合物所構成之連結劑的骨架，因此由大幅改善高溫下的熱安定性(耐熱性)。

此外，本發明之新穎的芳香族聚碳酸酯化合物係具有特定末端物性者，特別適合藉由與具有鍵結於末端羥基之脂肪族羥基之特定的脂肪族二醇化合物的酯交換反應，製造聚碳酸酯樹脂。

具有這種特徵的芳香族聚碳酸酯化合物與特定脂肪族二醇化合物藉由酯交換反應，可保持芳香族聚碳酸酯樹脂之良好品質，且以簡便的方法達成充分的高分子量化。特別是雖為高分子量，仍具備高流動性，且可不使用添加劑等，製造不含分支結構的聚碳酸酯共聚合物。而前述芳香

族聚碳酸酯化合物使用所定量的分支化劑，導入分支結構時，可簡單製造具有所望分支化度的芳香族聚碳酸酯樹脂。

[實施發明的形態]

I. 高流動性聚碳酸酯共聚合物

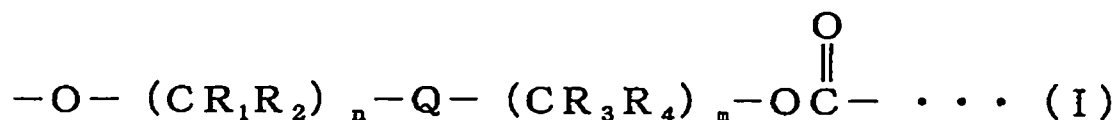
本發明之高流動性聚碳酸酯共聚合物，實質上由上述一般式(I)表示之結構單位與一般式(II)表示之結構單位所形成。

(1) 一般式(I)表示之結構單位

一般式(I)表示之結構單位係由脂肪族二醇化合物所衍生者。其中，本發明所謂的脂肪族二醇化合物係具有鍵結於末端羥基之脂肪族烴基的化合物。末端羥基係指參與藉由酯交換反應形成與芳香族聚碳酸酯預聚合物間之碳酸酯鍵的羥基。

脂肪族烴基例如有伸烷基及伸環烷基，此等之一部分可被芳香族基、含雜環基等取代。

【化23】



上述一般式(I)中，Q係表示可含不同原子之碳數3以上的烴基。此烴基之碳數的下限為3，較佳為6，更佳為10，上限較佳為40，更佳為30，特佳為25。

該異種原子例如有氧原子(O)、硫原子(S)、氮原子(N)、氟原子(F)及矽原子(Si)。此等中，特佳者為氧原子(O)及硫原子(S)。

該烴基可為直鏈狀或分支狀，亦可為環狀結構。此外，Q亦可含有芳香環、雜環等的環狀結構。

上述一般式(I)中， R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 係各獨立表示選自氫原子、碳數1~30，較佳為1~10的脂肪族烴基、及碳數6~20，較佳為碳數6~10之芳香族烴基所成群的基團。

脂肪族烴基具體而言，例如有直鏈或支鏈之烷基、環己基。烷基例如有甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、正己基、異己基等。環烷基例如有環己基。芳香族烴基例如苯基、萘基等。

惟 R_1 及 R_2 中之至少一方、與 R_3 及 R_4 中之至少一方係各自選自由氫原子及脂肪族烴基所成群者。

R_1 ~ R_4 特佳為各自獨立表示選自氫原子及碳數1~30，較佳為碳數1~10之脂肪族烴基所成群的基團。

特佳的脂肪族烴基例如有直鏈或支鏈的烷基。烷基例如有甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、異戊基。

R_1 ~ R_4 均以氫原子為最佳。換言之，可衍生上述一般式(I)的脂肪族二醇化合物，較佳為一級二醇化合物，更佳為排除直鏈狀脂肪族二醇之一級二醇化合物。

n 及 m 係各自獨立表示 $0 \sim 10$ ，較佳為 $0 \sim 4$ 之整數。惟 Q 不含有鍵結於末端羥基之脂肪族烴基時， n 及 m 係各自獨立表示 $1 \sim 10$ ，較佳為 $1 \sim 4$ 的整數。

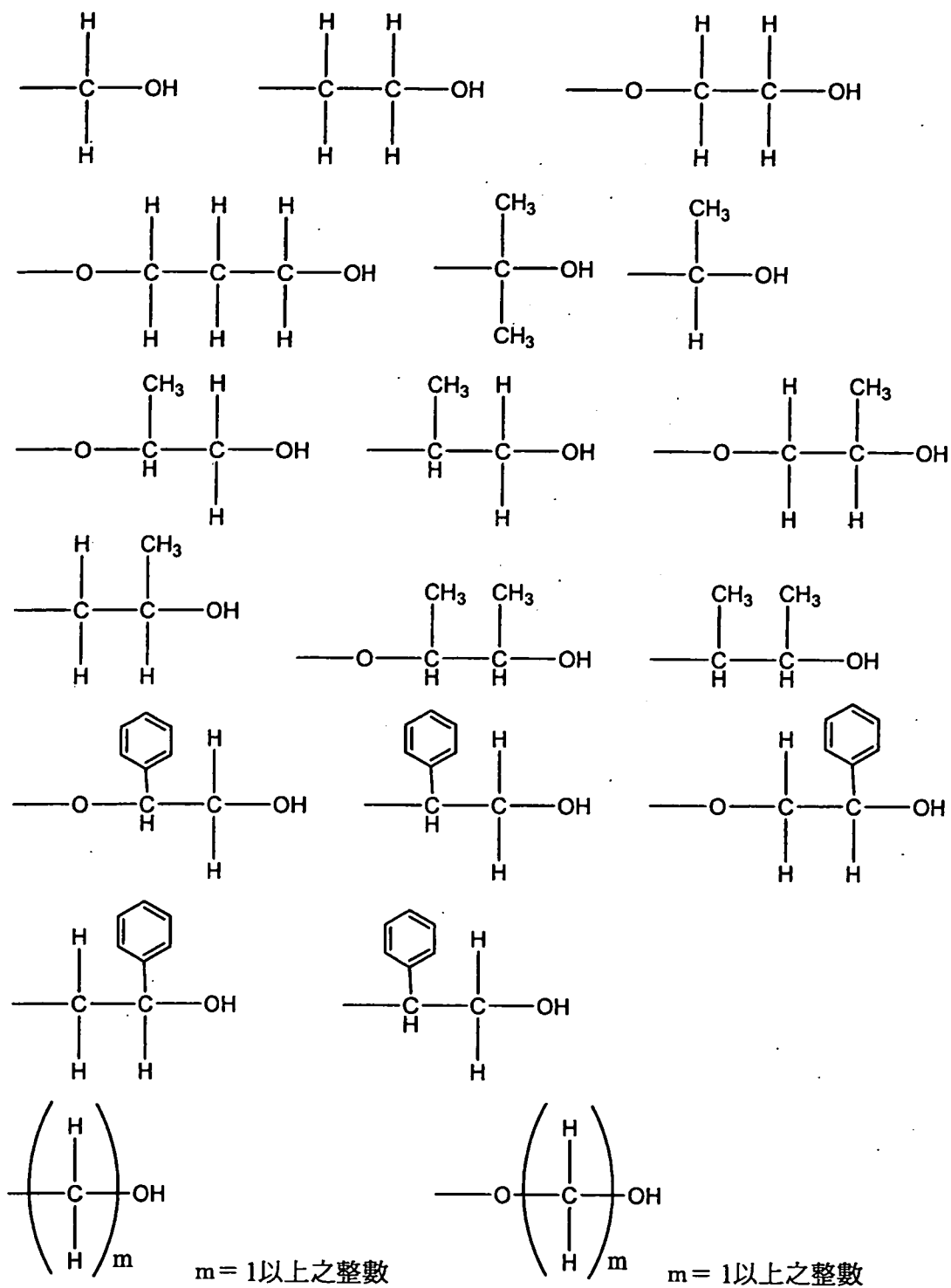
衍生上述結構單位(I)的脂肪族二醇化合物係以下述一般式(I')表示之具有 2 價醇性羥基的化合物。一般式(I')中， Q 、 $R_1 \sim R_4$ 、 n 及 m 係與上述一般式(I)中者相同。

【化 2 4】

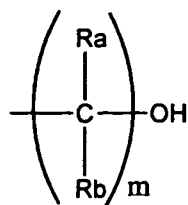


上述末端結構「 $HO-(CR_1R_2)_n-$ 」及「 $-(CR_3R_4)_m-OH$ 」之具體例，例如有以下的結構。

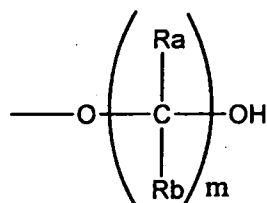
【化 2 5】



【化 2 6】



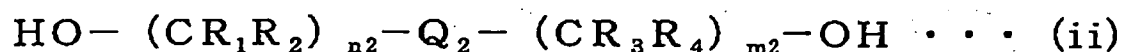
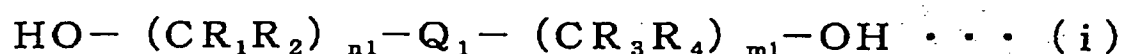
Ra、Rb=氫，直鏈或分支之烷基，苯基，萘基，m=1 以上之整數。



Ra、Rb=氫，直鏈或分支之烷基，苯基，萘基，m=1 以上之整數。

本發明使用的脂肪族二醇化合物，更佳為以下述一般式(i)~(iii)之任一表示之具有2價醇性羥基的化合物。

【化27】

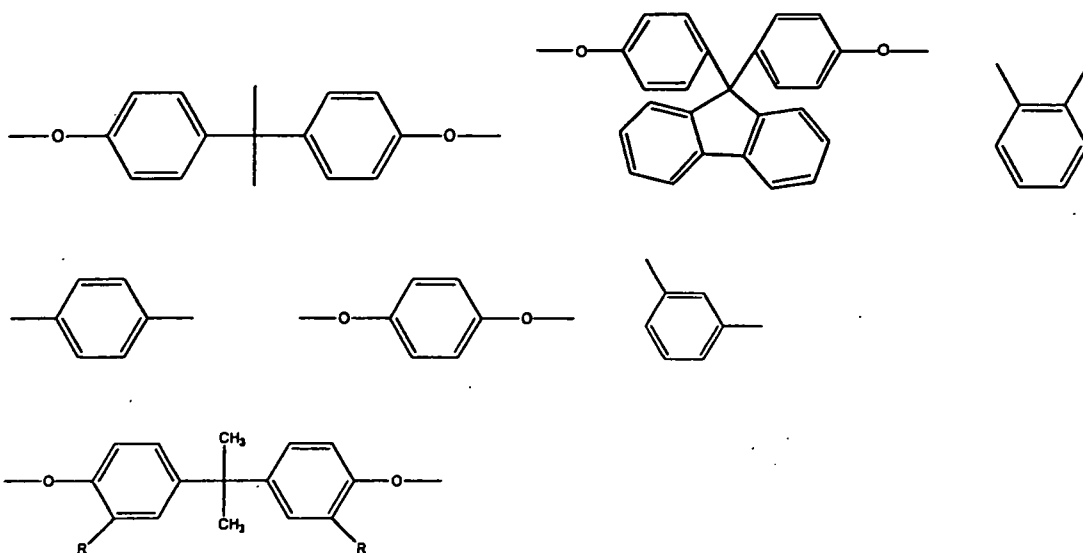


上述一般式(i)中，Q₁係表示含芳香環之碳數6~40的羥基，較佳為含芳香環之碳數6~30的羥基。Q₁係表示可含有選自由氧原子(O)、硫原子(S)、氮原子(N)、氟原子(F)及矽原子(Si)所成群之至少一種的異種原子。

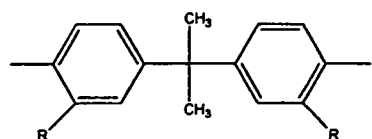
n₁及m₁係各自獨立表示1~10之整數，較佳為1~4之整數。芳香環例如有苯基、聯苯基、萘基、蒽基等。

Q₁之具體例，例如有下述結構式表示的基團。

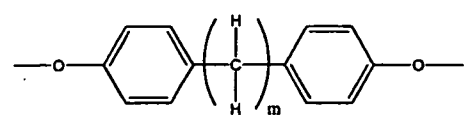
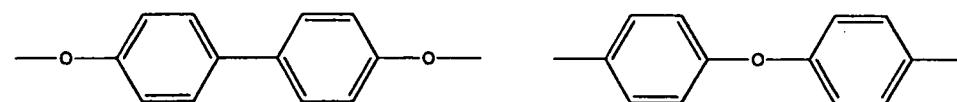
【化 2 8】



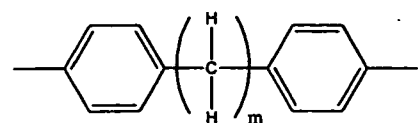
R=直鏈或分支之烷基，環己基，苯基。



R=直鏈或分支之烷基，環己基，苯基。

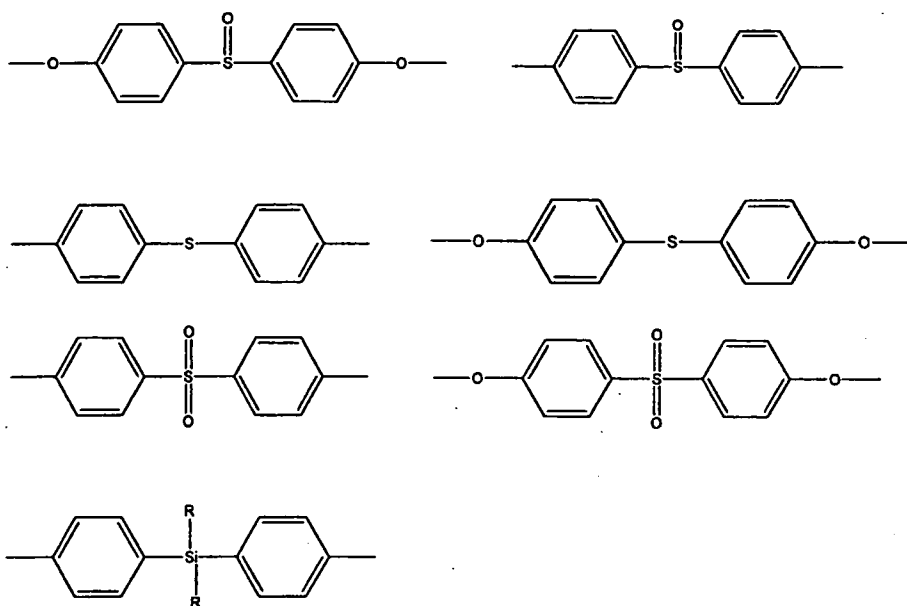


m=0~12之整數

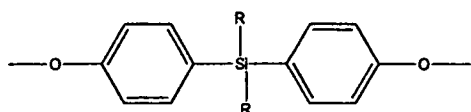


m=0~12之整數

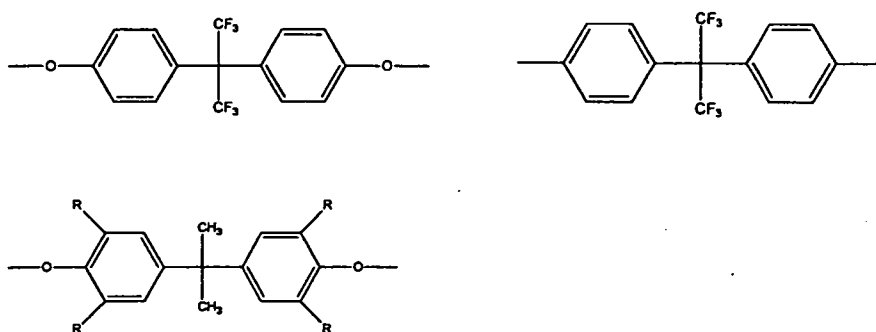
【化 2 9】



R = 碳數 1 ~ 10 之直鏈或可分支之烷基，環己基、苯基

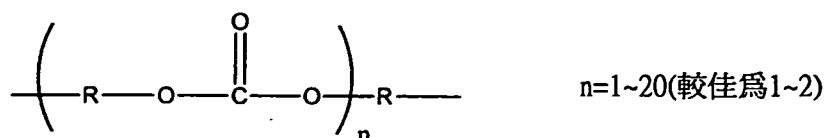


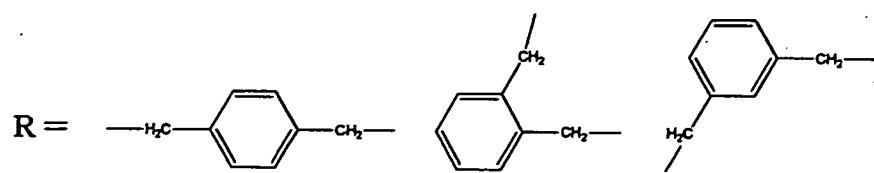
R = 碳數 1 ~ 10 之直鏈或分支之烷基，環己基或苯基



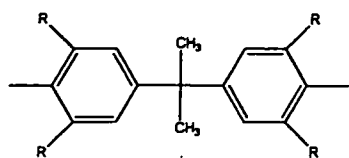
R = 碳數 1 ~ 10 之直鏈或分支之烷基，環己基或苯基

【化 3 0】

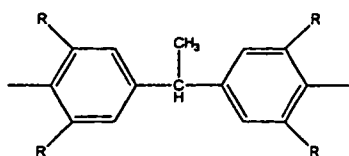
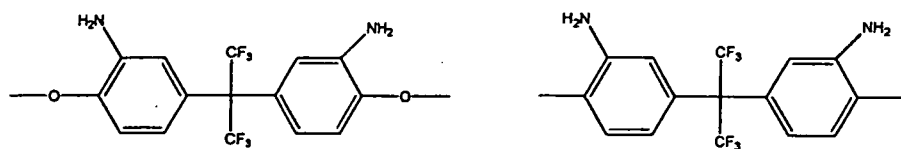




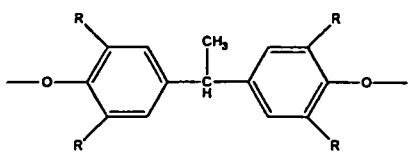
【化 3 1】



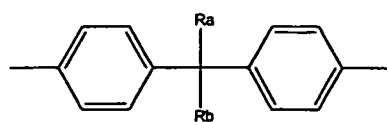
R=碳數 1~10 之直鏈或分支之烷基，環己基或苯基



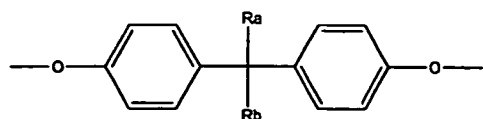
R=碳數 1~30 之直鏈或分支之烷基，環己基或苯基



R=碳數 1~30 之直鏈或分支之烷基，環己基或苯基

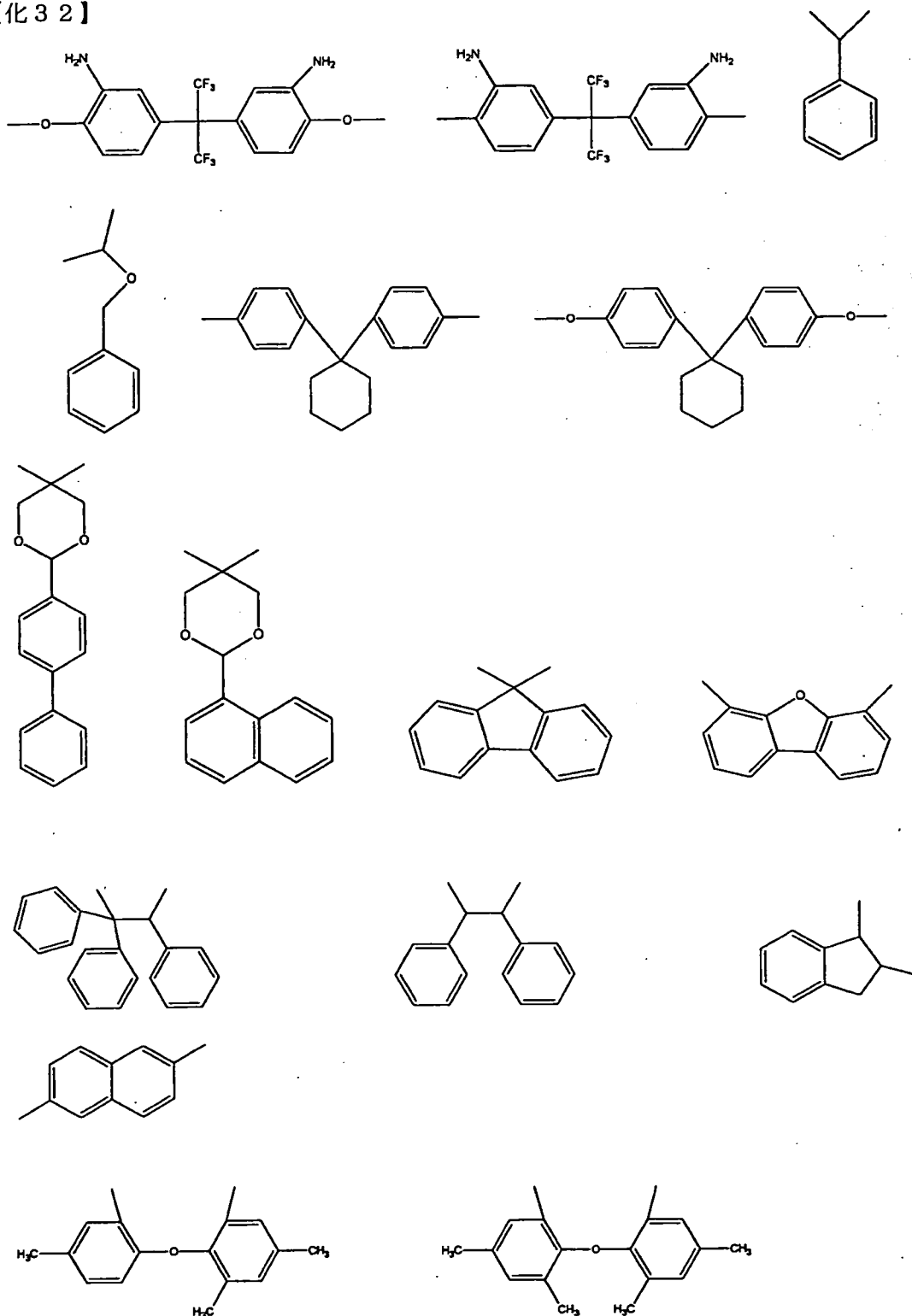


Ra=H 或 甲基，Rb=碳數 1~30 之直鏈或分支之烷基，環己基或苯基



Ra=H 或 甲基，Rb=碳數 1~30 之直鏈或分支之烷基，環己基或苯基

【化32】

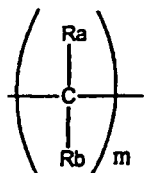


上述一般式(ii)中， Q_2 係表示可含有雜環之直鏈或分支狀之碳數 3~40 的烴基，較佳為可含有雜環之直鏈狀或

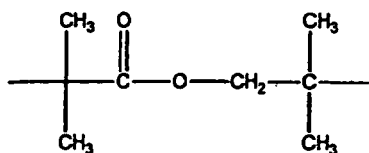
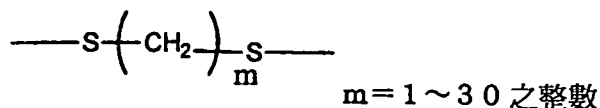
分支狀之碳數 3~30 的烴基。此外， Q_2 係表示可含有選自由氧原子(O)、硫原子(S)、氮原子(N)、氟原子(F)及矽原子(Si)所成群之至少一種的異種原子。 n_2 及 m_2 係各自獨立表示 0~10 之整數，較佳為 0~4 的整數。

Q_2 之具體例，例如有以下述結構式表示之基團。下述結構式中，具有分子量分布的結構式群時，選擇基於平均分子量的平均碳數在 6~40 的範圍內者較佳。

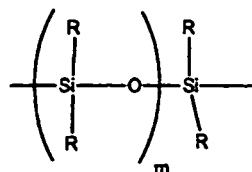
【化 3 3】



Ra、Rb=氫外，直鏈或分支狀烷基，可被 $-\text{NH}_2$ 及 $-\text{F}$ 取代。 $m=1\sim 30$ 之整數

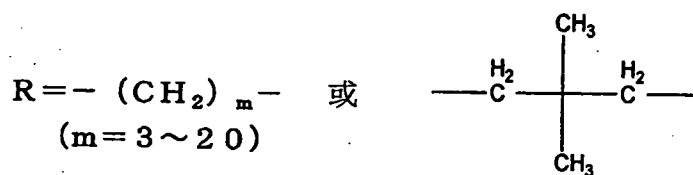
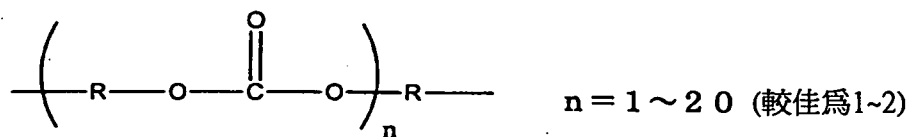


聚己內酯二醇，聚(1,4-丁二醇己二酸酯)二醇，聚(1,4-丁二醇琥珀酸酯)二醇



R=H，碳數 1~12 之直鏈或分支之烷基，或苯基。

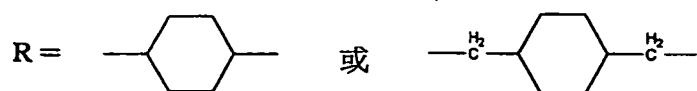
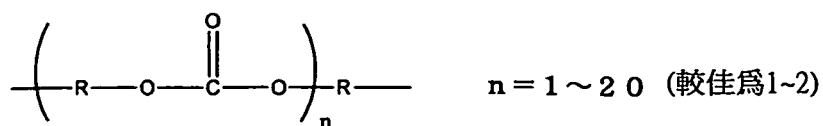
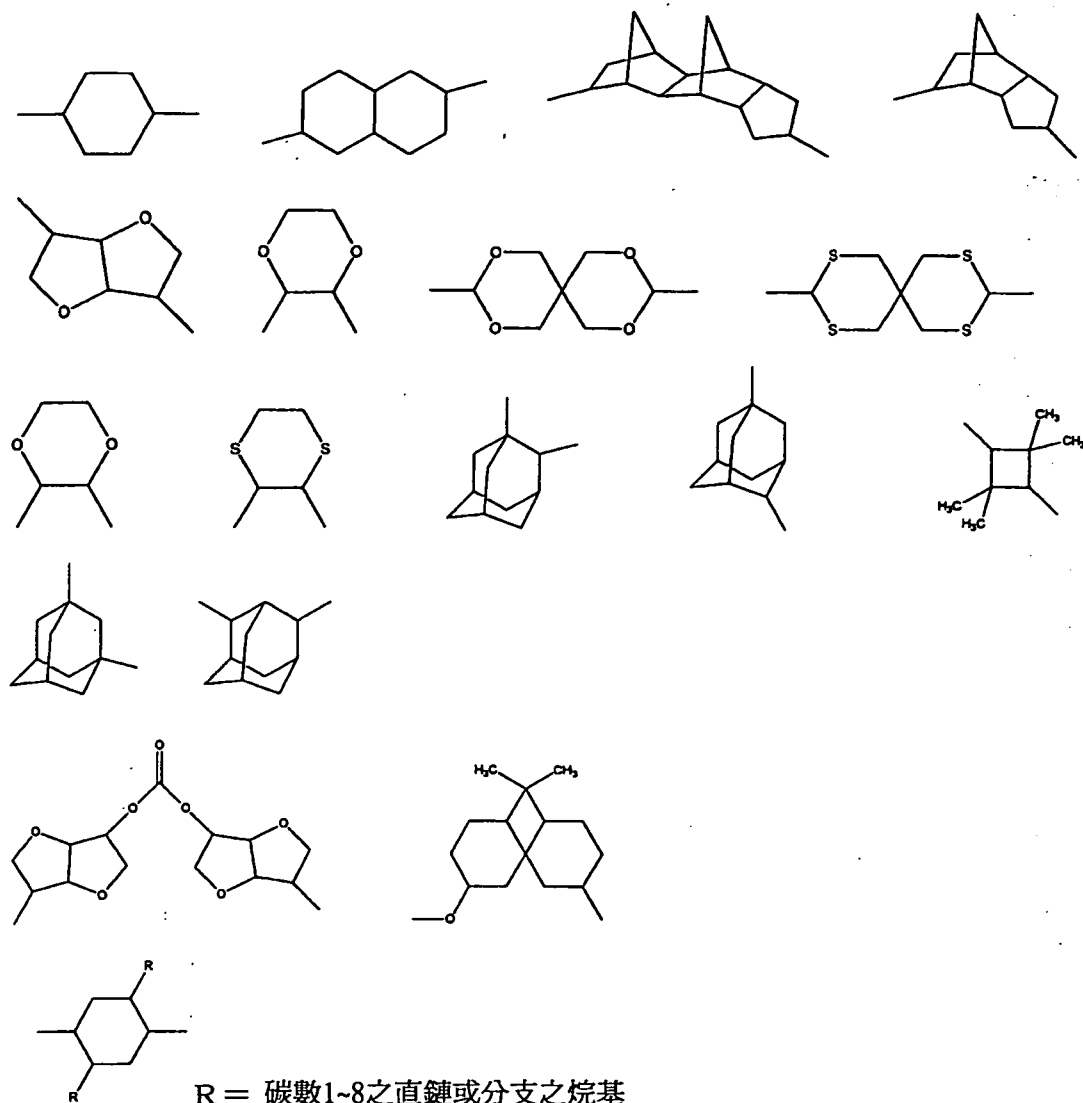
$m = 1 \sim 30$ 之整數



於上述一般式 (iii) 中， Q_3 係表示碳數 6 ~ 40 之環狀烴基 (伸環烷基)，較佳為含碳數 6 ~ 30 之環狀烴基之基團。
 n_3 及 m_3 係分別獨立表示 0 ~ 10，較佳為 1 ~ 4 的整數。
 伸環烷基例如伸環己基、雙環癸基、三環癸基等。

Q_3 之具體例，例如有下述結構式表示的基團。

【化34】



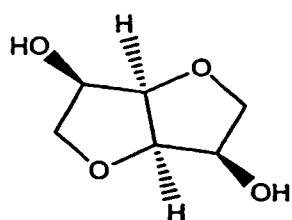
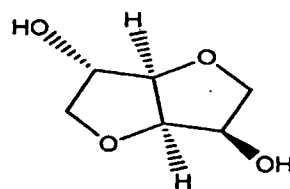
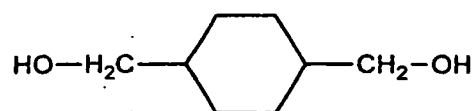
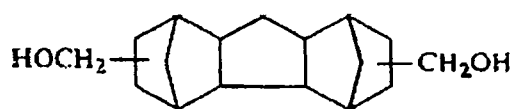
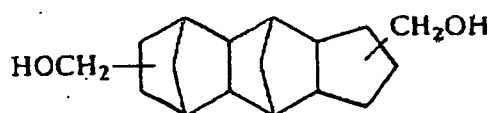
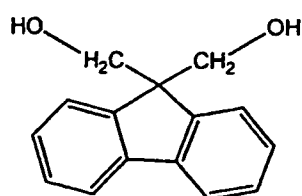
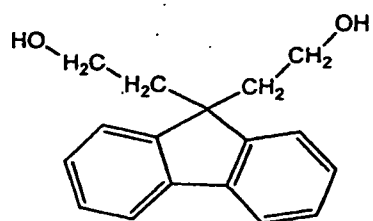
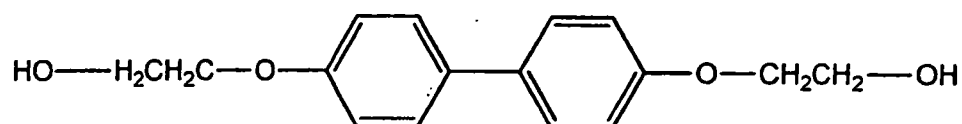
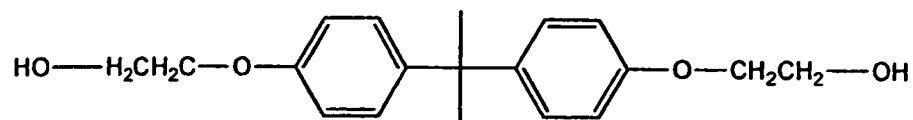
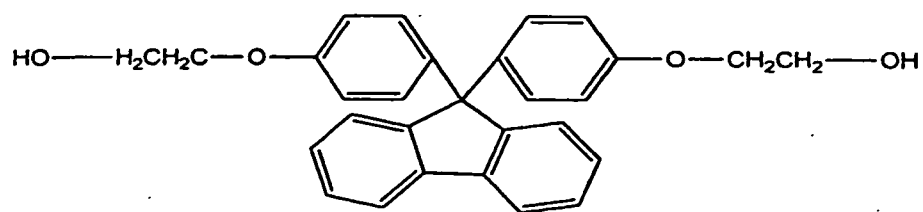
上述一般式(i)~(iii)中， $R_1 \sim R_4$ 係各自獨立表示選自由氫原子、碳數1~30(較佳爲碳數1~10)之脂肪族烴基、及碳數6~20(較佳爲碳數6~10)之芳香族烴基所成群的基團。其具體例係與上述一般式(I)相同。

上述一般式(i)~(iii)中任一式表示之脂肪族二醇化合物中，更佳者為以一般式(i)及(ii)表示的化合物，特佳者為一般式(ii)表示的化合物。

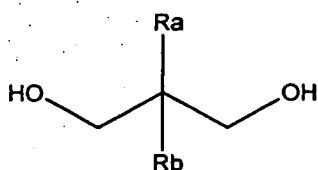
又，上述一般式(I')表示之脂肪族二醇化合物，特佳為一級二醇化合物，特佳為不含直鏈狀脂肪族二醇的一級二醇化合物。

可作為以上述一般式(I')表示之脂肪族二醇化合物使用的具體例，例如有以下所示之結構的化合物。

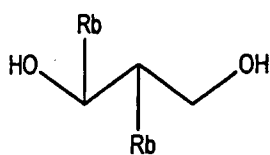
【化 3 5】



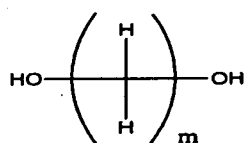
【化 3.6】



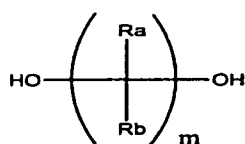
Ra 及 Rb=各自獨立表示氫原子，碳數 1~30 之直鏈或分支之烷基，苯基或環己基



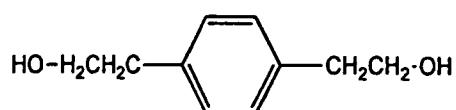
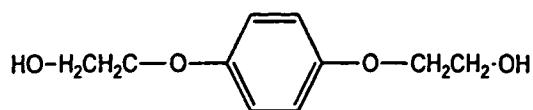
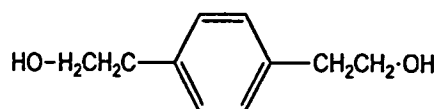
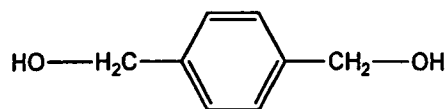
Ra 及 Rb=各自獨立表示氫原子，碳數 1~30 之直鏈或分支之烷基，苯基或環己基



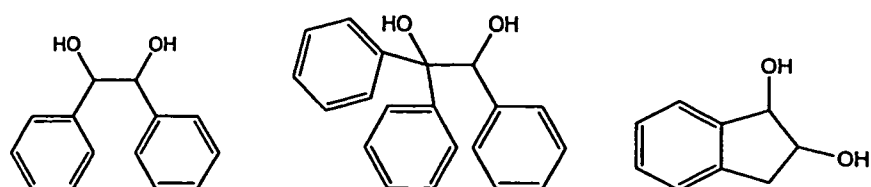
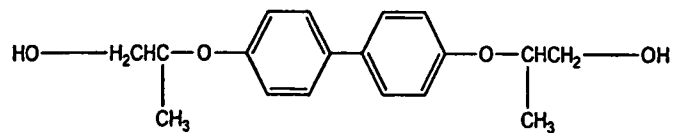
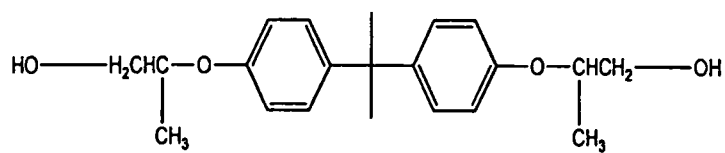
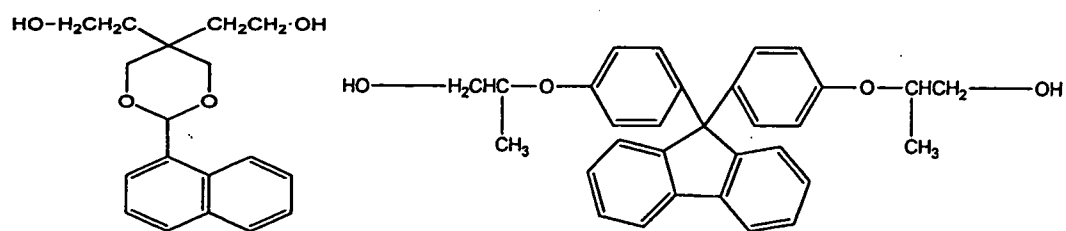
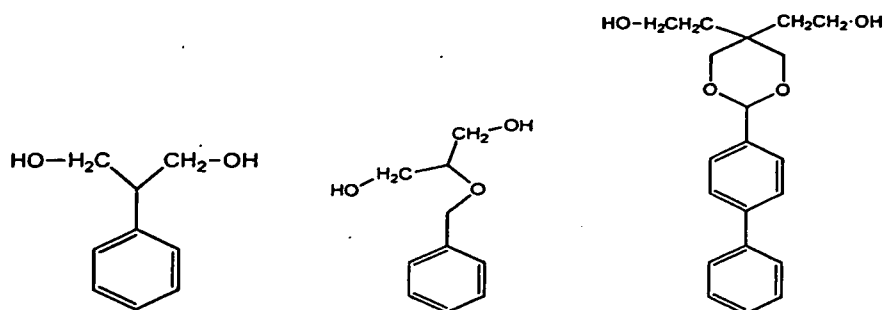
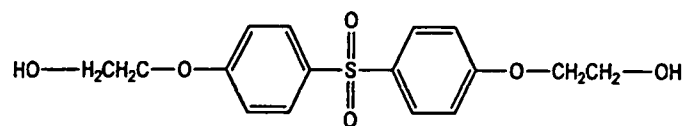
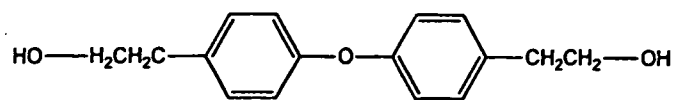
m=4~30 之整數。



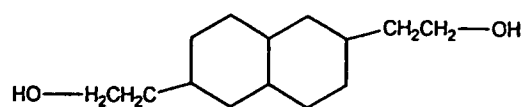
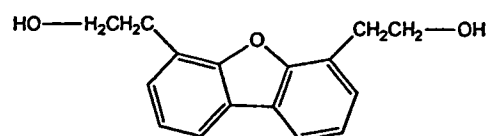
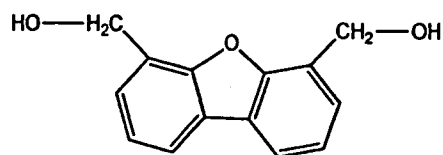
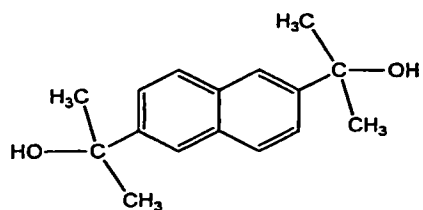
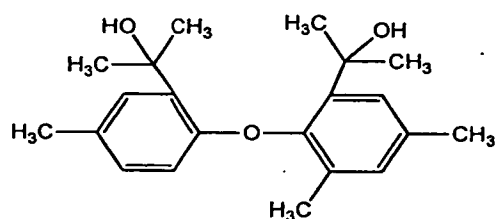
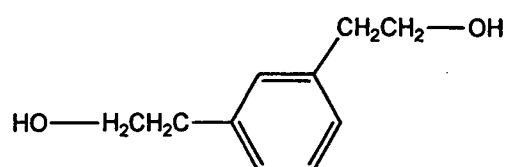
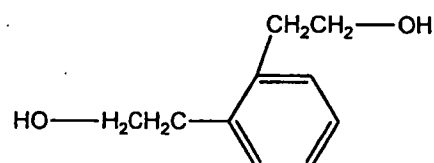
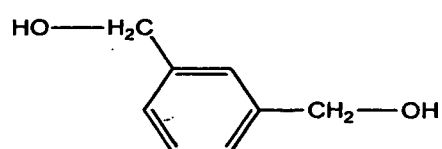
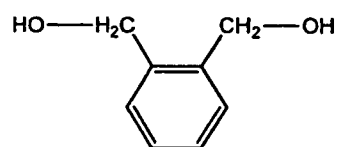
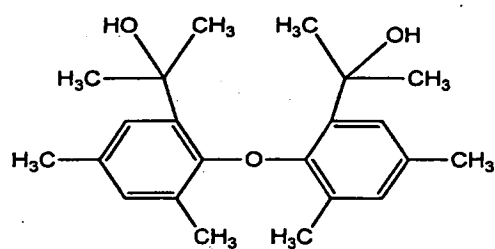
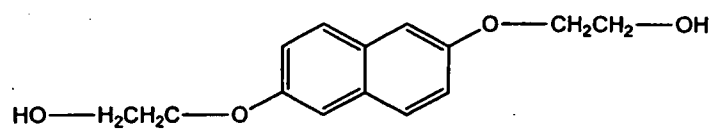
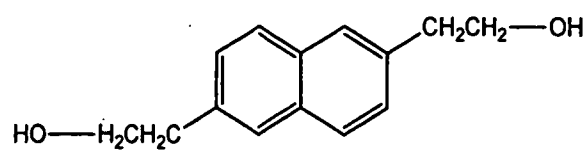
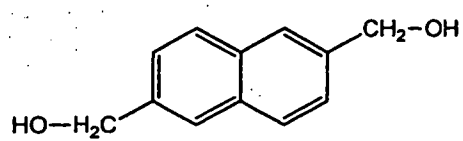
Ra 及 Rb=各自獨立表示氫原子，碳數 1~12，較佳為 1~4 之直鏈或分支之烷基或苯基，m=1~30 之整數。

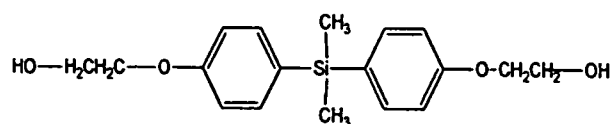
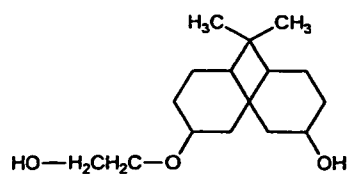
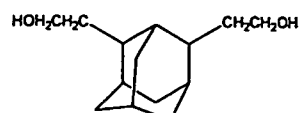
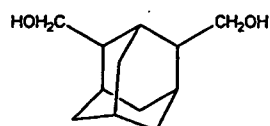
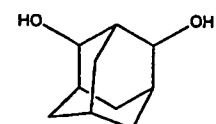
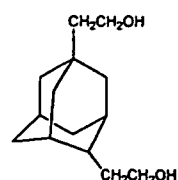
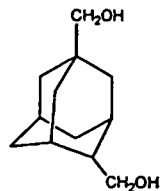
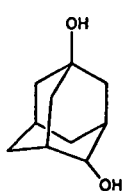
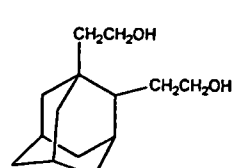
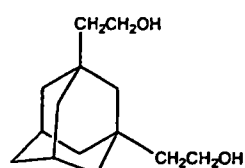
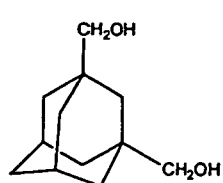
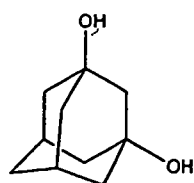
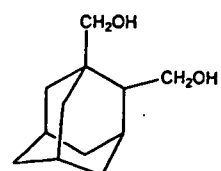
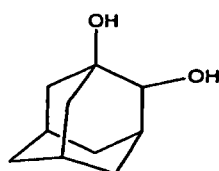
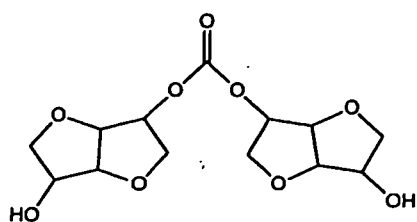
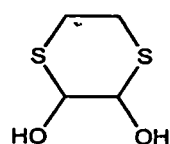
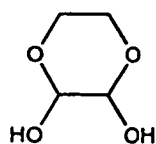
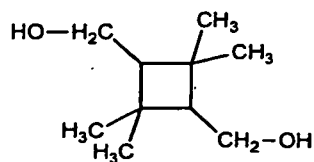
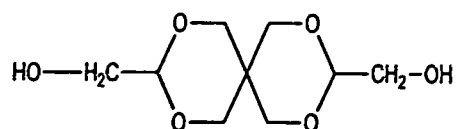
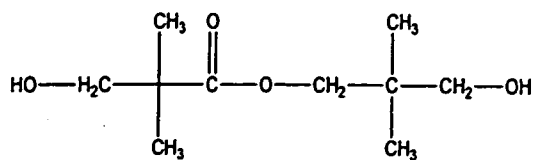
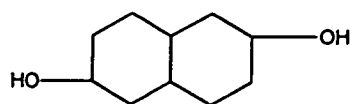


【化 3 7】

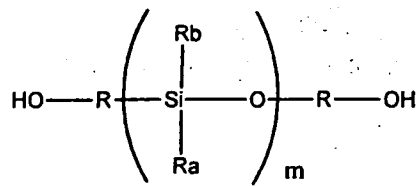


【化 3 8】

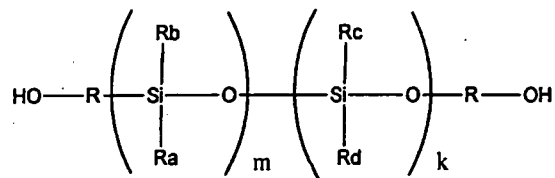


OCC1CCC2CCCCC2C1

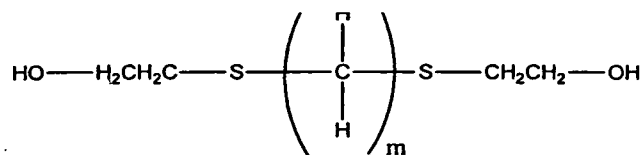
【化 4 0】



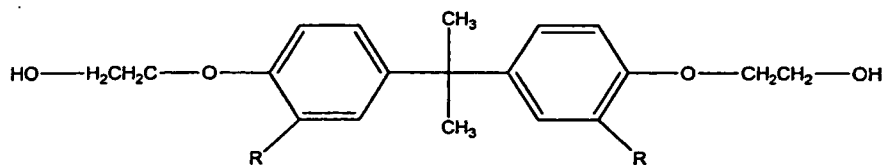
R=碳數 1~10 之烷基，Ra 及 Rb=各自獨立表示氫原子，
碳數 1~12 較佳為 1~4 之直鏈或分支之烷基，或苯基，
m=1~10 較佳為 1~5 之整數。



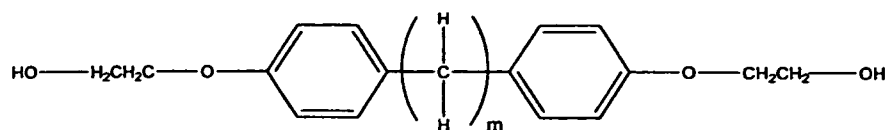
R=碳數 1~10 之烷基，Ra、Rb、Rc、Rd=各自獨立表示氫
基，碳數 1~12 較佳為 1~4 之直鏈或分支之烷基，或苯
基，m、k=1~10 較佳為 1~5 之整數。



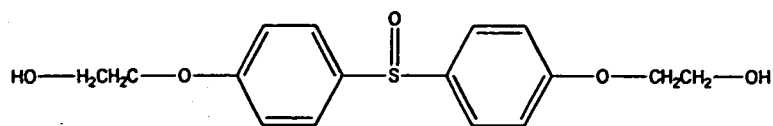
m=1~10 較佳為 1~5 之整數。



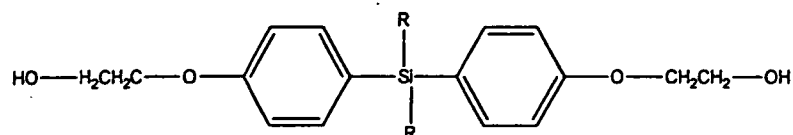
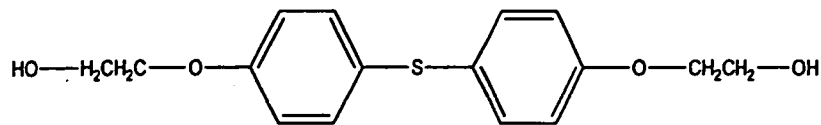
R=烷基、苯基、或環己基。



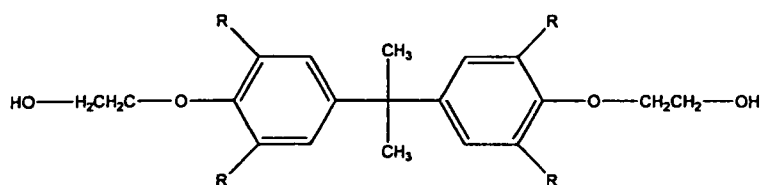
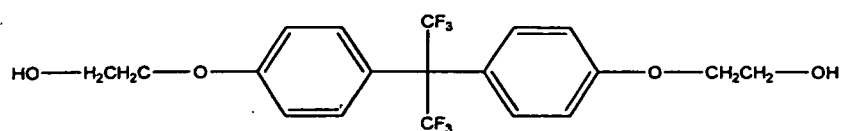
m=0~20，較佳為 0~12 之整數。



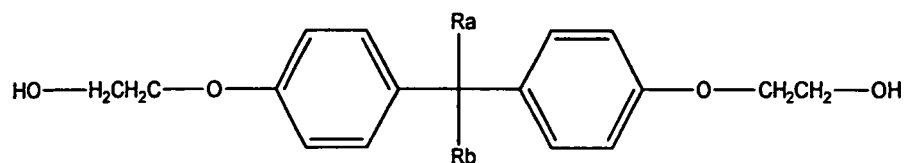
【化 4 1】



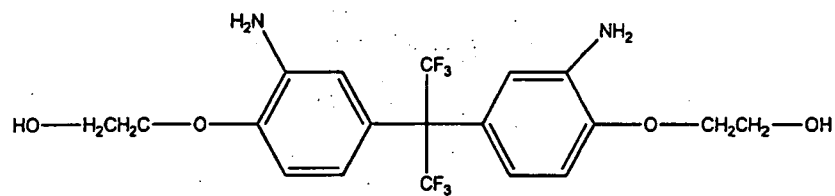
R = 碳數 1 ~ 10 之直鏈或分支之烷基。



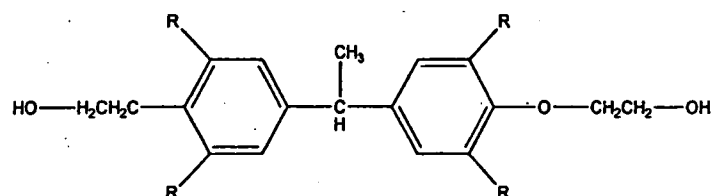
R = 氫原子，碳數 1 ~ 10 之直鏈或分支之烷基，苯基，或環己基。



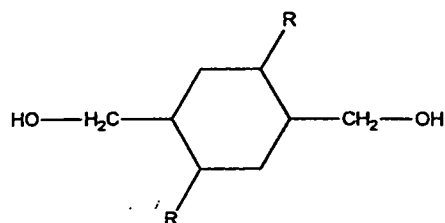
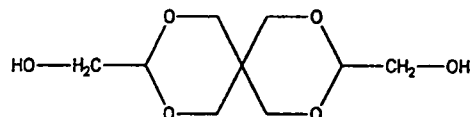
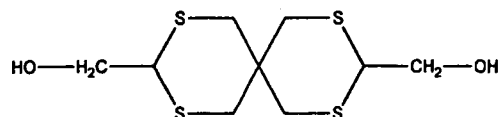
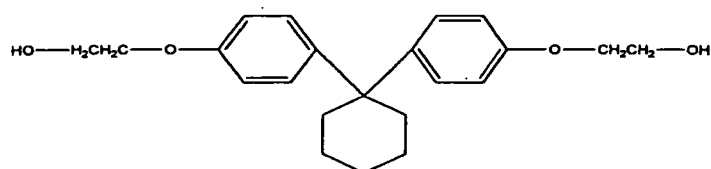
Ra、Rb = 各自獨立表示氫原子，碳數 1 ~ 30 較佳為 1 ~ 24 之直鏈或分支之烷基，苯基，或環己基。



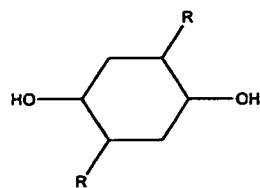
【化 4 2】



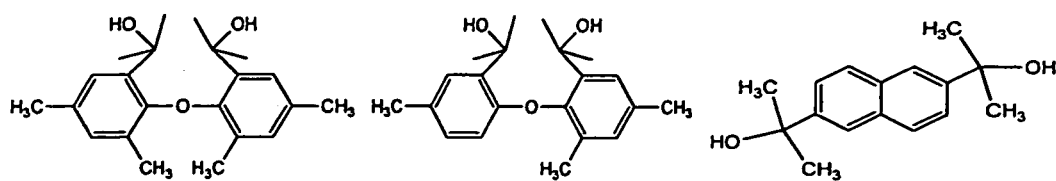
R=氫原子，碳數 1~10 之直鏈或分支之烷基，苯基或環己基。



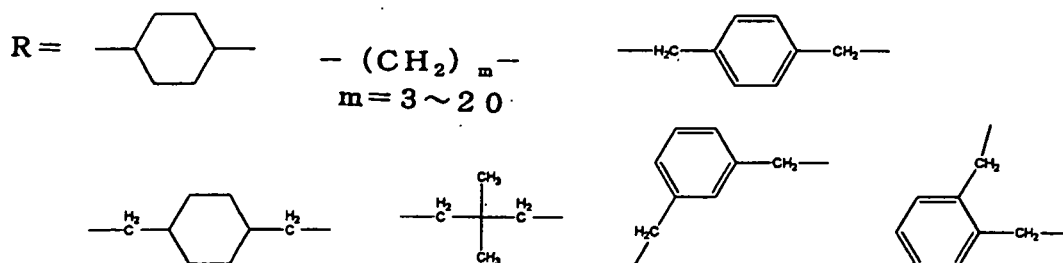
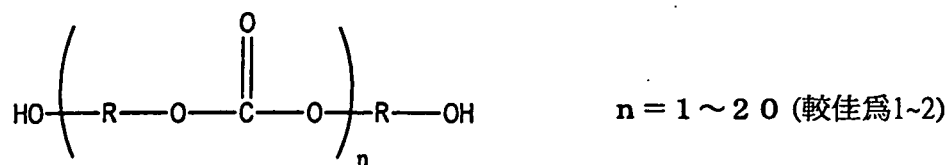
R=碳數 1~8 較佳為 1~4 之直鏈或分支之烷基。



R=碳數 1~8 較佳為 1~4 之直鏈或分支之烷基。



【化 4 3】



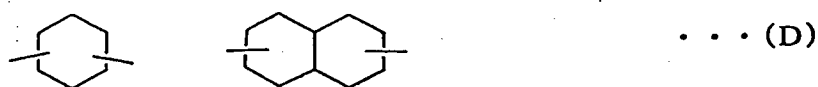
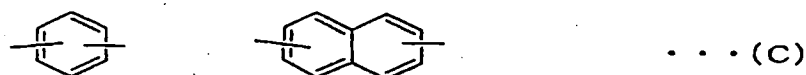
可作為上述一般式(I')表示之脂肪族二醇化合物使用的具體例分類成一級二醇與二級二醇時，如以下所示。

(i)一級二醇：含有 2-羥基乙氧基的化合物

本發明之脂肪族二醇化合物，較佳為以

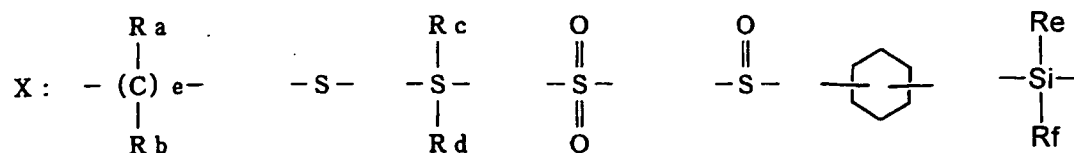
「 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{Y}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$ 」表示，含有 2-羥基乙氧基的化合物。其中，Y 例如具有以下所示之結構的有機基 (A)、有機基 (B)、選自二價伸苯基或伸萘基的有機基 (C)、或選自下述結構式之伸環烷基 (D)。

【化 4 4】



其中，X 係表示單鍵或下述結構之基團。R₁ 及 R₂ 係各自獨立表示氫原子、碳數 1~4 之烷基、苯基或環烷基，彼等可含有氟原子。R₁ 及 R₂ 較佳為氫原子或甲基。p 及 q 係各自獨立表示 0~4(較佳為 0~3)的整數。

【化 4 5】



上述結構中，R_a 及 R_b 係各自獨立表示氫原子、碳數 1~30，較佳為 1~12，更佳為 1~6，特佳為 1~4 之直鏈或分支之烷基、碳數 6~12 之芳基、或碳數 6~12 之環烷基，或互相鍵結可形成環。環例如有芳香環、脂環、複素環(含有 O 及 /或 S)、或彼等之任意組合。R_a、R_b 為烷基或互相

形成環時，彼等可含有氟原子。Rc 及 Rd 係各自獨立表示碳數 1~10，較佳為 1~6，更佳為 1~4 之烷基(特佳為甲基或乙基)，彼等可含有氟原子。e 係表示 1~20，較佳為 1~12 的整數。

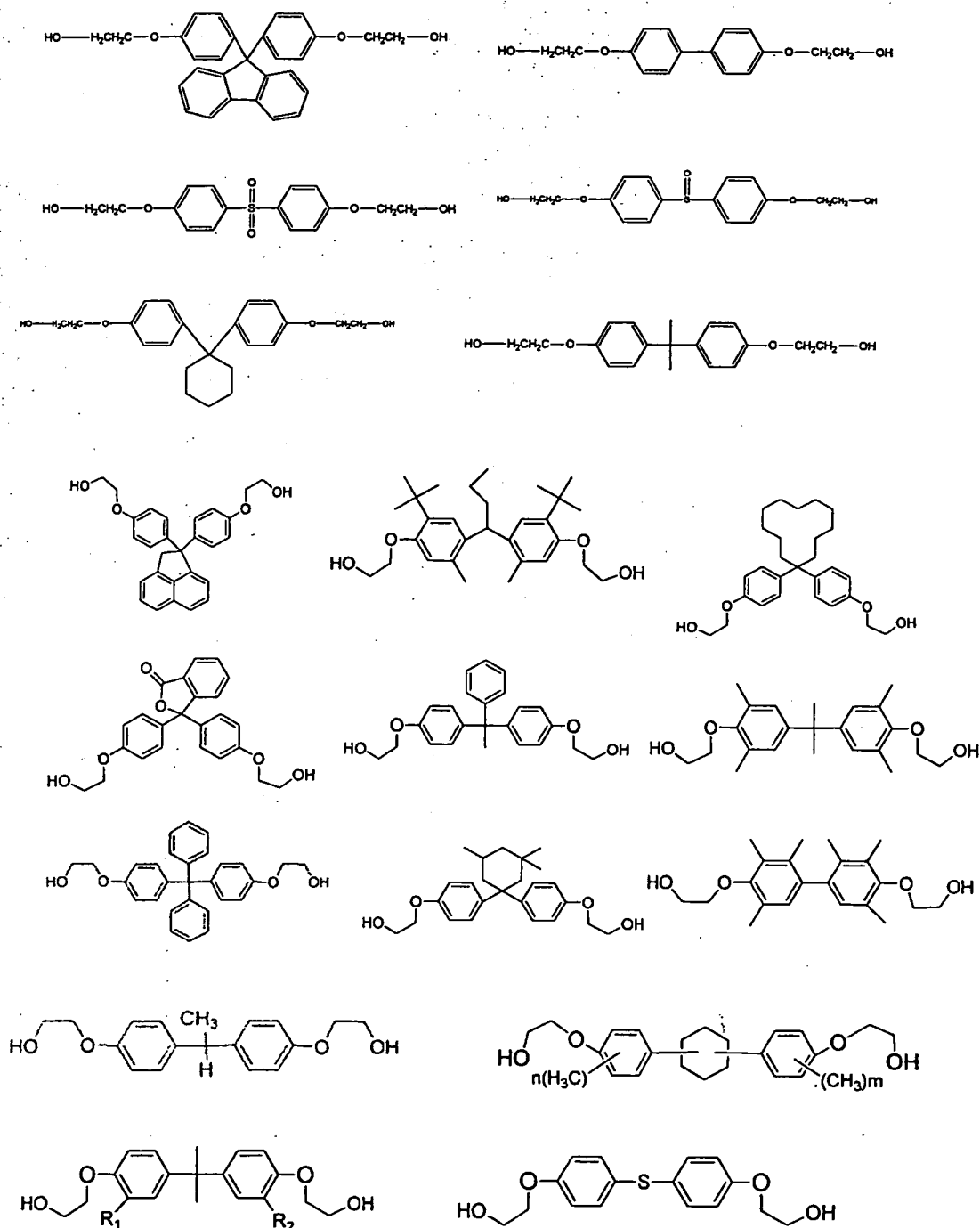
Re 及 Rf 係各自獨立表示氫原子、鹵素原子、碳數 1~10 直鏈或分支之烷基、碳數 6~12 之芳基、碳數 6~12 之環烷基、碳數 1~20 之烷氧基，彼等可含有氟原子。又，彼等互相鍵結可形成環。直鏈或分支之烷基，較佳為碳數 1~6，更佳為碳數 1~4 者，特佳為甲基或乙基。碳數 1~20 之烷氧基，較佳為甲氧基或乙氧基。

更具體的脂肪族二醇化合物例如以下所示。下述式中，n 及 m 係各自獨立表示 0~4 之整數。R₁ 及 R₂ 係各自獨立表示氫原子、甲基、乙基、n-丙基、異丙基、丁基、異丁基、苯基、或環己基。

<Y 為有機基(A)時>

Y 為有機基(A)時之較佳的化合物如以下所示。

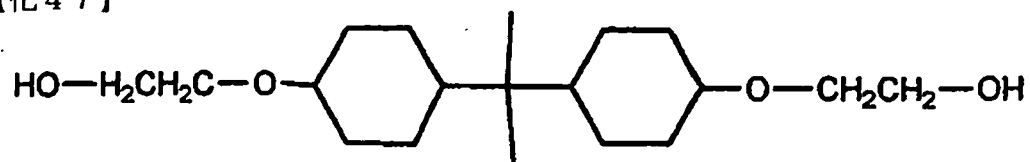
【化 4 6】



<Y 為有機基(B)時>

Y 為有機基(B)時，X 較佳為 -CRaRb- (Ra 及 Rb 係各自獨立表示氫原子或碳數 1~6 之烷基，較佳為甲基)。具體而言，例如有以下所示的化合物。

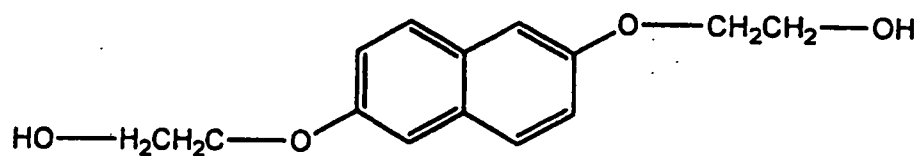
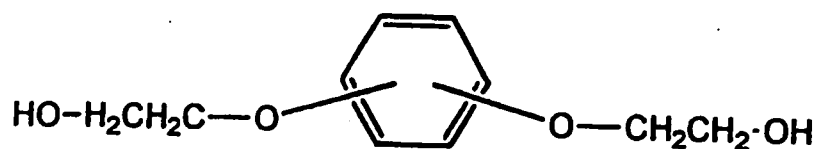
【化 4 7】



<Y 爲有機基(C)時>

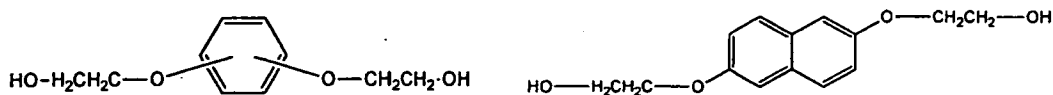
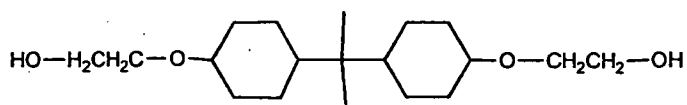
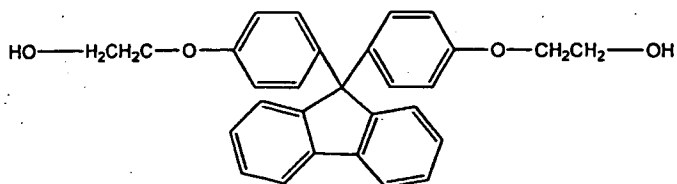
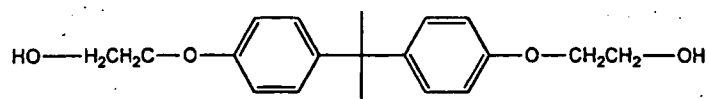
Y 爲有機基(C)時之較佳化合物如以下所示。

【化 4 8】



上述含有 2-羥基乙氧基之化合物中，特佳者爲以下所示。

【化 4 9】



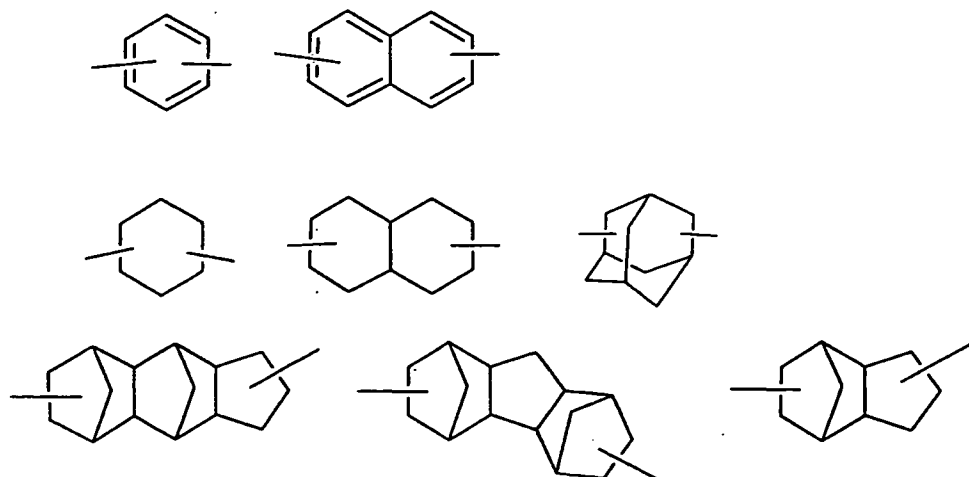
(ii) 一級二 醇：含有 羥基 烷基 之 化 合 物

本發明之脂肪族二醇化合物較佳為以

「 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_r-\text{Z}-(\text{CH}_2)_r-\text{OH}$ 」表示之含有羥基烷基的化合物。其中， r 係 1 或 2。換言之，羥基烷基例如有羥基甲基及羥基乙基。

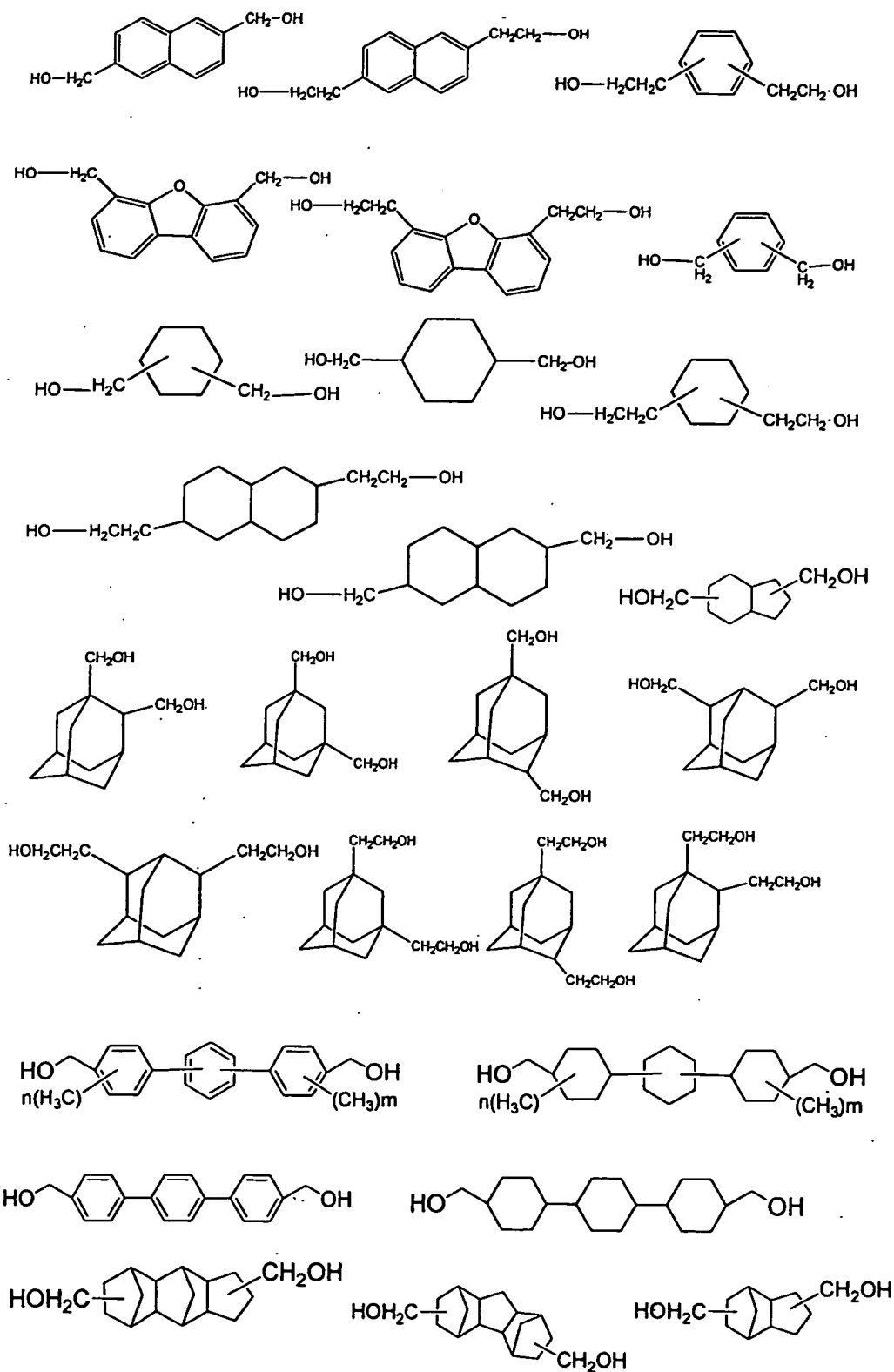
Z 例如有以下所示的有機基。

【化 5 0】



中， n 及 m 係各自獨立表示 $0 \sim 4$ 之整數。

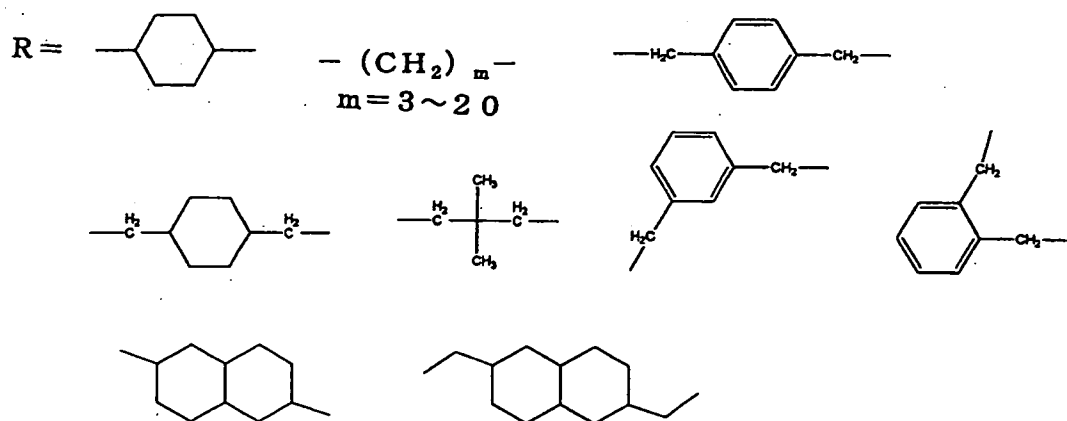
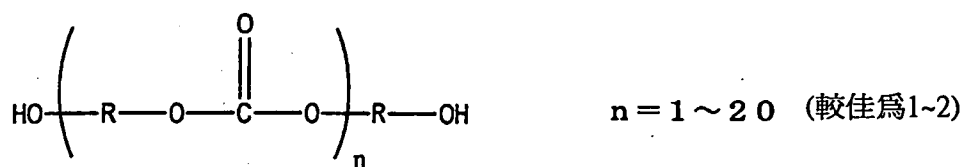
【化 5 1】



(iii) 一級二 醇： 碳酸 酯二 醇系 化合 物

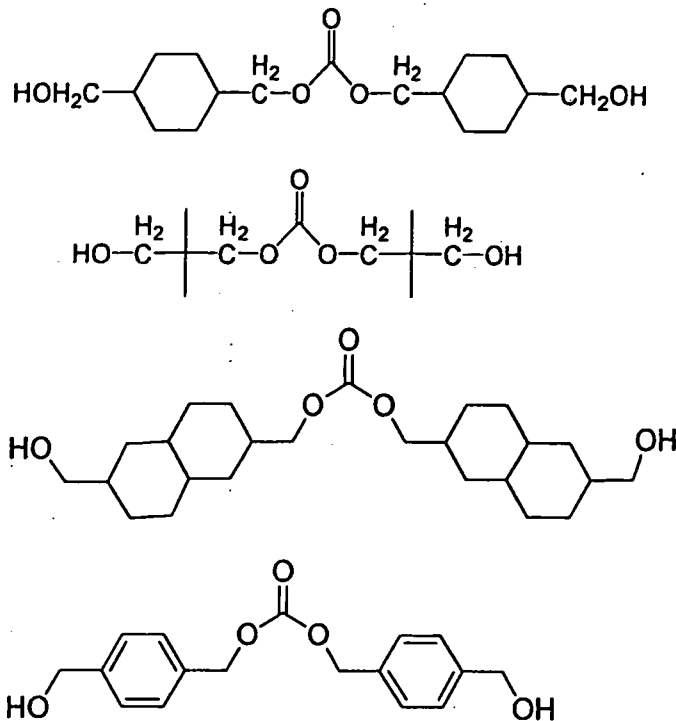
本發明之脂肪族二 醇化合物之較佳者，例如有以下述式表示的碳酸酯二 醇系化合物。其中，R 例如具有以下所示之結構的有機基。下述式中，n 係 1~20，較佳為 1~2 之整數。m 係 3~20、較佳為 3~10 之整數。

【化 5 2】



上述聚碳酸酯二 醇系化合物較佳為以下所示的二 醇 (環己烷二甲 醇或新戊二 醇之二聚物)或以此等為主成分者。

【化53】



本發明之脂肪族二醇化合物係使用選自上述之(i)含有2-羥基乙氧基的化合物、(ii)含有羥基烷基的化合物、及(iii)碳酸酯二醇系化合物的一級二醇較佳。

本發明之脂肪族二醇化合物不限於上述特定的一級二醇，而上述一級二醇以外的一級二醇化合物、或二級二醇化合物中也有可使用者。可使用之其他的一級二醇化合物或二級二醇化合物，例如以下所示。

下述式中， R_1 及 R_2 係各自獨立為氫原子、鹵素原子、胺基、硝基、碳數 1~20 之烷基、碳數 1~20 之烷氧基、碳數 6~20 之環烷基、碳數 6~20 之芳基、碳數 6~20 之環烷氧基、或碳數 6~20 之芳氧基，較佳為氫原子、氟原子、甲基、乙基、丙基、i-丙基、n-丁基、i-丁基、sec-丁基、tert-丁基、戊基、異戊基、環己基、苯基、苄基、甲氧基、或乙氧基。

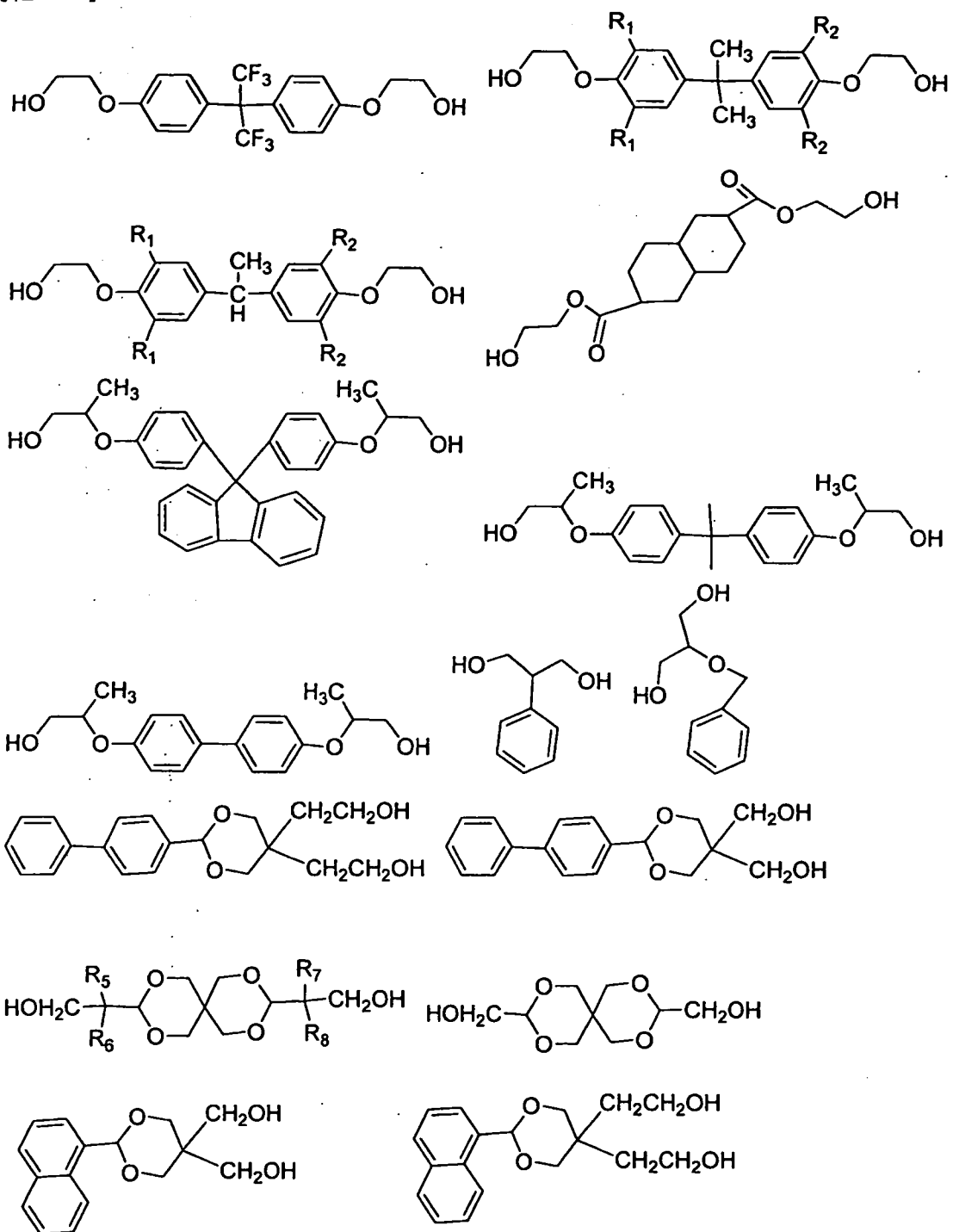
R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 係氫原子或碳數 1~10 之 1 價烷基。
 R_9 及 R_{10} 係各自獨立為碳數 1~8，較佳為 1~4 之直鏈或分支之烷基。

R_a 及 R_b 係各自獨立表示氫原子、碳數 1~30、較佳為 1~12、更佳為 1~6、特佳為 1~4 之直鏈或分支之烷基、碳數 6~12 之芳基、或碳數 6~12 之環烷基，或互相鍵結可形成環。環例如有芳香環、脂環、雜環(含有 O 及 / 或 S)、或彼等之任意組合。 R_a 、 R_b 為烷基或互相形成環時，此等可含有氟原子。

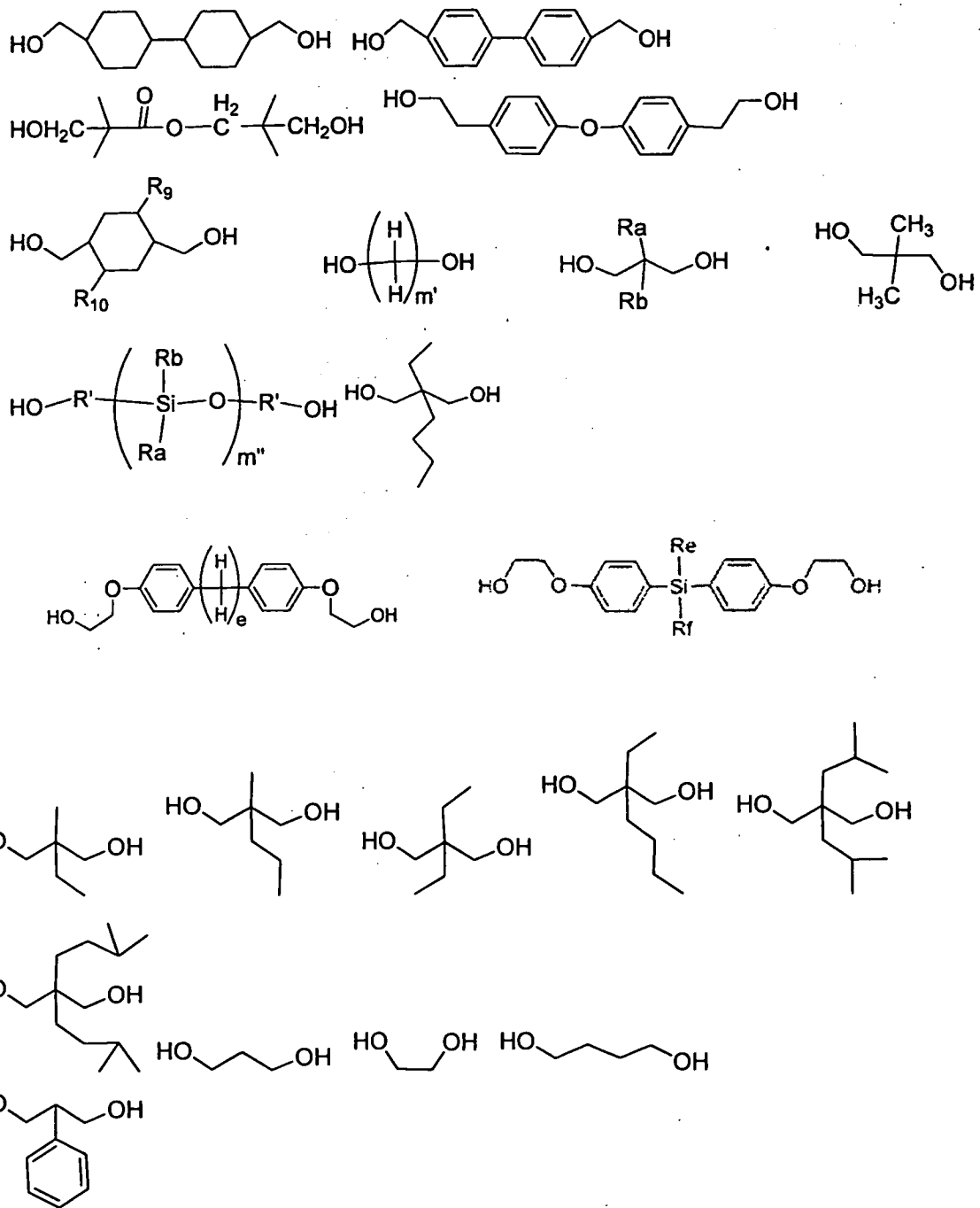
R' 係碳數 1~10，較佳為 1~8 之伸烷基。 R_e 及 R_f 係各自獨立表示氫原子、鹵素原子、甲基、乙基、*n*-丙基、異丙基、丁基、異丁基、苯基、甲氧基或乙氧基。 m' 係 4~20、較佳為 4~12 之整數。 m'' 係 1~10、較佳為 1~5 之整數。 e 係 1~10 之整數。

<其他之一級二醇>

【化54】

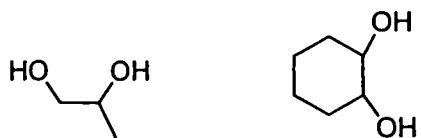


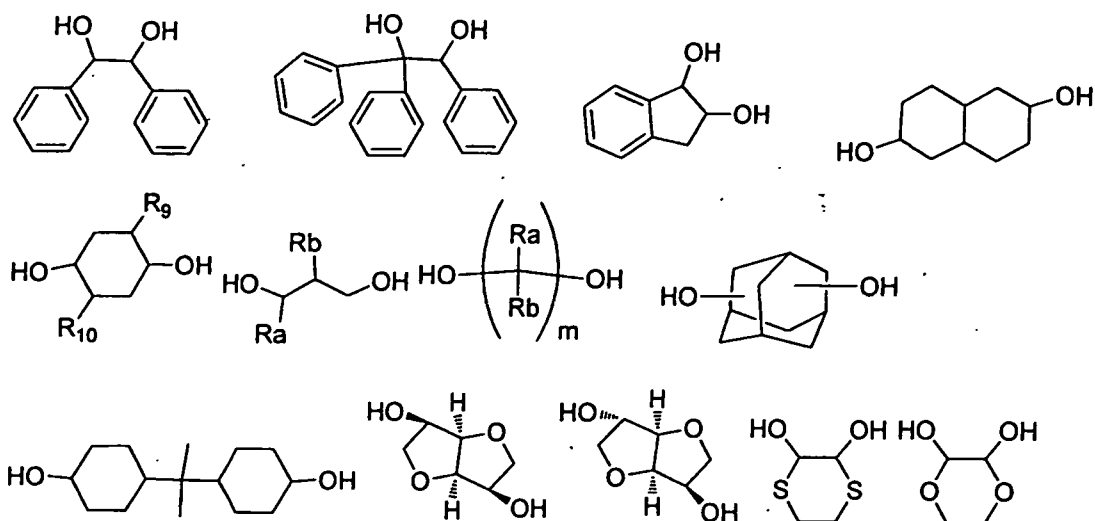
【化 5 5】



<二級二醇>

【化 5 6】





更具體而言，例如有 1,4-環己二醇、1,4-環己烷二甲醇、1,6-環己烷二甲醇、三環(5.2.1.0^{2,6})癸烷二甲醇、十氫萘-2,6-二甲醇、五環十五烷二甲醇、異山梨醇(Isosorbide)、甘露糖醇(Isomannide)、1,3-金剛烷二甲醇等含有環狀結構的脂肪族二醇類；p-苯二甲醇(xylylene glycol)、m-苯二甲醇、萘二甲醇、聯苯二甲醇、1,4-雙(2-羥基乙氧基)苯、4,4'-雙(2-羥基乙氧基)聯苯、2,2'-雙[(2-羥基乙氧基)苯基]丙烷、9,9-雙[4-(2-羥基乙氧基)苯基]蒽(BPEF)、9,9-雙(羥基甲基)蒽、9,9-雙(羥基乙基)蒽、蒽乙二醇(glycol)、蒽二乙醇等含有芳香環的脂肪族二醇類；聚己內酯二醇、聚(1,4-丁二醇己二酸酯)二醇、聚(1,4-丁二醇琥珀酸酯)二醇等之脂肪族聚酯二醇；2-丁基-2-乙基丙烷-1,3-二醇(丁基乙基丙二醇)、2,2-二乙基丙烷-1,3-二醇、2,2-二異丁基丙烷-1,3-二醇、2-乙基-2-甲基丙烷-1,3-二醇、2-甲基-2-丙基丙二醇、2-甲基-丙烷-1,3-二醇等之分支狀脂肪族二醇；雙(3-羥基-2,2-二甲基丙基)碳酸酯等之碳酸酯二醇系化合物等。

上述脂肪族二醇化合物可單獨使用或組合二種以上使用。實際使用的脂肪族二醇化合物係因反應條件等，可使用的化合物種而不同，可藉由採用的反應條件等來適當選擇。

本發明用之脂肪族二醇化合物的沸點無特別限定，但是考慮餾除伴隨芳香族聚碳酸酯預聚合物與脂肪族二醇化合物之反應所副生成的芳香族單羥基化合物時，使用的脂肪族二醇化合物，較佳為具有比該芳香族單羥基化合物更高的沸點者。此外，必須在一定的溫度及壓力下不會揮發，確實進行反應，因此使用具有更高沸點之脂肪族二醇化合物較佳的情況多。此時，使用在常壓下沸點為 240℃ 以上、較佳為 250℃ 以上的脂肪族二醇化合物較佳。

這種脂肪族二醇化合物之具體例有 1,4-環己烷二甲醇、1,6-環己烷二甲醇(沸點：283℃)、十氫萘-2,6-二甲醇(341℃)、五環十五烷二甲醇、4,4'-雙(2-羥基乙氧基)聯苯、2,2'-雙[(2-羥基乙氧基)苯基]丙烷、9,9-雙[4-(2-羥基乙氧基)苯基]蒽(BPEF)、9,9-雙(羥基甲基)蒽、9,9-雙(羥基乙基)蒽、蒽乙二醇(glycol)、蒽二乙醇、2-丁基-2-乙基丙烷-1,3-二醇(271℃)、2,2-二乙基丙烷-1,3-二醇(250℃)、2,2-二異丁基丙烷-1,3-二醇(280℃)、雙(3-羥基-2,2-二甲基丙基)碳酸酯等。

即使在常壓下沸點為未達 240℃ 的脂肪族二醇化合物，藉由添加方法，在本發明中也可使用。這種脂肪族二醇化合物之具體例有 2-乙基-2-甲基丙烷-1,3-二醇

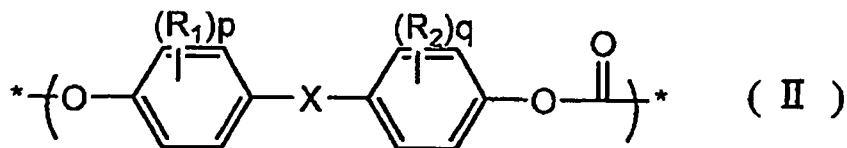
(226℃)、2-甲基-2-丙基丙烷-1,3-二醇(230℃)、丙烷-1,2-二醇(188℃)等。

本發明使用之脂肪族二醇化合物之沸點的上限，無特別限定，700℃以下即可。

(2)一般式(II)表示之結構單位

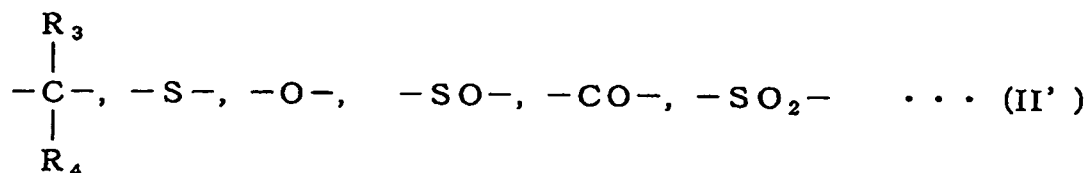
本發明之聚碳酸酯共聚合物之芳香族聚碳酸酯形成單位係一般式(II)表示的結構單位。

【化57】



一般式(II)中， R_1 及 R_2 係各自獨立表示鹵素原子、碳數1~20之烷基、碳數1~20之烷氧基、碳數6~20之環烷基、碳數6~20之芳基、碳數6~20之環烷氧基、或碳數6~20之芳氧基。 p 及 q 係表示0~4之整數。 X 係僅表示鍵結或選自以下述一般式(II')表示之二價有機基群的基團。

【化58】

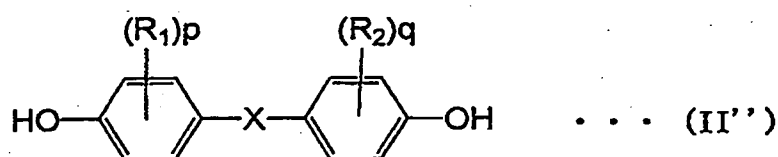


一般式(II')中， R_3 及 R_4 係各自獨立表示氫原子、碳

數 1~10 之烷基、或碳數 6~10 之芳基， R_3 與 R_4 鍵結可形成脂肪族環。

衍生以上述一般式 (II) 表示之結構單位的芳香族二羥基化合物，例如有以下述一般式 (II'') 表示的化合物。

【化 5 9】



上述一般式 (II'') 中， $R_1 \sim R_2$ 、 p 、 q 、及 X 係各自與上述一般式 (II) 中者相同。

這種芳香族二羥基化合物，具體而言，例如有雙(4-羥基苯基)甲烷、1,1-雙(4-羥基苯基)乙烷、2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基苯基)丁烷、2,2-雙(4-羥基苯基)辛烷、雙(4-羥基苯基)苯基甲烷、1,1-雙(4-羥基苯基)-1-苯基乙烷、雙(4-羥基苯基)二苯基甲烷、2,2-雙(4-羥基-3-甲基苯基)丙烷、1,1-雙(4-羥基-3-第三丁基苯基)丙烷、2,2-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-苯基苯基)丙烷、2,2-雙(3-環己基-4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-溴苯基)丙烷、2,2-雙(3,5-二溴-4-羥基苯基)丙烷、1,1-雙(4-羥基苯基)環戊烷、1,1-雙(4-羥基苯基)環己烷、2,2-雙(4-羥基-3-甲氧基苯基)丙烷、4,4'-二羥基二苯醚、4,4'-二羥基-3,3'-二甲基苯醚、4,4'-二羥基苯基硫醚、4,4'-二羥基-3,3'-二甲基苯基硫醚、4,4'-二羥基二苯基亞砷、4,4'-二羥基-3,3'-二甲基二苯基亞砷、4,4'-二羥

基二苯基砜、4,4'-二羥基二苯基砜、4,4'-二羥基-3,3'-二甲基二苯基砜等。

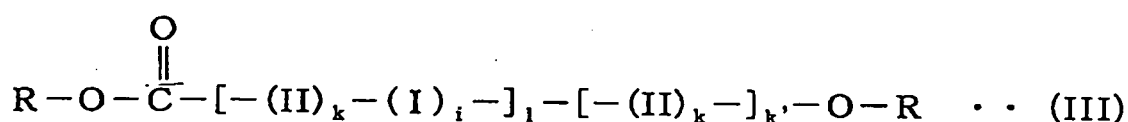
其中，就作為單體之安定性，及其所含的雜質量較少者容易取得等理由，較佳為2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷。

本發明中之芳香族聚碳酸酯形成單位，為了控制玻璃轉移溫度、提高流動性、提高折射率、或減低雙折射率等控制光學性質等，必要時可組合上述各種單體(芳香族二羥基化合物)中，由複數種所衍生的結構單位。

(3)要件(a)

本發明之聚碳酸酯共聚合物，其特徵係具有以下一般式(III)表示的結構者。一般式(III)中，(I)係表示一般式(I)表示之結構單位，(II)係表示一般式(II)表示的結構單位。

【化60】



上述一般式(III)中，R係表示直鏈或分支之烴基、可含氟之苯基或氫原子。具體而言，例如有甲基、丙基、異丙基、乙基、丁基、異丁基、戊基、異戊基、己基、四氟丙基、t-丁基-苯基、五氟苯基等。

上述一般式(III)中，k係表示由芳香族聚碳酸酯形成單位所構成之鏈(芳香族聚碳酸酯鏈)的平均鏈長。芳香族聚碳酸酯形成單位係本發明之聚碳酸酯共聚合物之主體的結構單位，由此所構成之芳香族聚碳酸酯鏈係形成該聚碳

酸酯共聚合物之主要的高分子結構。 k 係 4 以上、較佳為 4~100、更佳為 5~70。此鏈長為不具有一定以上的長度時，以「 $-(I)_i-$ 」表示之結構部位會相對增加，結果本發明之聚碳酸酯共聚合物之無規共聚合性增加，且會有失去聚碳酸酯樹脂本來特性的耐熱性等之傾向。

結構單位「 $-(II)_k-$ 」(芳香族聚碳酸酯鏈)係芳香族聚碳酸酯預聚合物所衍生的結構單位，其重量平均分子量(Mw)較佳為 5,000~60,000，更佳為 10,000~50,000，更佳為 10,000~40,000。

芳香族聚碳酸酯鏈之分子量太低時，本發明之聚碳酸酯共聚合物，有時共聚成分之物性會受到很大的影響。藉此可改良物性，但是有時維持芳香族聚碳酸酯之有用物性的效果不足。

芳香族聚碳酸酯鏈之分子量太高時，本發明之聚碳酸酯共聚合物有時無法成為可維持芳香族聚碳酸酯之有用物性，且具有高流動性的聚碳酸酯共聚合物。

i 係表示由脂肪族二醇化合物所衍生之結構單位所構成之部位「 $-(I)_i-$ 」的平均鏈長。 i 係 1 以上、較佳為 1~5、更佳為 1~3、特佳為 1~2、最佳為 1，此平均鏈長越接近 1 越佳。此脂肪族二醇部位「 $-(I)_i-$ 」之平均鏈長太長時，耐熱性或機械強度會降低，無法得到本發明的效果。

l 係表示由芳香族聚碳酸酯鏈與脂肪族二醇部位所構成之結構單位「 $-[-(II)_k-(I)_i-]_l-$ 」的平均鏈長。 l 係 1 以

上、較佳為 1~30、更佳為 1~20、特佳為 1~10。

k' 係 0 或 1 之整數。即，脂肪族二醇部位「 $-(I)_i-$ 」其兩側具有芳香族聚碳酸酯鏈的情形及僅單側具有芳香族聚碳酸酯鏈的情形，較多的情形係其兩側具有芳香族聚碳酸酯鏈。

前述聚碳酸酯共聚合物中，芳香族聚碳酸酯鏈「 $-(II)_k-$ 」與脂肪族二醇部位「 $-(I)_i-$ 」的比例(莫耳比)，無特別限定，以聚碳酸酯共聚合物全體的平均值表示，較佳為「 $-(II)_k-$ 」/「 $-(I)_i-$ 」=0.1~3，更佳為 0.6~2.5，特佳為 2。又， k/i 無特別限定，較佳為 2~200，更佳為 4~100。

但是本發明之前述聚碳酸酯共聚合物係構成其之聚合物分子全量中，70 重量%以上、較佳為 80 重量%以上、更佳為 90%以上、特佳為 95%以上的聚合物分子中， $i=1$ 。換言之，樹脂通常為具有各種結構及分子量之高分子化合物(聚合物分子)的集合體，但是本發明之聚碳酸酯共聚合物，其特徵係長鏈之芳香族聚碳酸酯鏈「 $-(II)_k-$ 」與由脂肪族二醇化合物所衍生之 1 個構成單位「 $-(I)-$ 」鍵結之結構的高分子化合物含有 70 重量%以上的集合體。 $i=1$ 的高分子化合物未達 70 重量%時，共聚合成分之比例較高，因此易受到共聚合成分的物性影響，無法維持芳香族聚碳酸酯本來的物性。

本發明之聚碳酸酯共聚合物中之 $i=1$ 之高分子化合物的比例，可藉由聚碳酸酯共聚合物之 $^1\text{H-NMR}$ 解析進行分析。

(4)要件(b)

本發明之聚碳酸酯共聚合物，就全體而言，一般式(I)表示之結構單位含有 1~30 莫耳%、較佳為 1~25 莫耳%、特佳為 1~20 莫耳%，一般式(II)表示之結構單位含有 99~70 莫耳%、較佳為 99~75 莫耳%、特佳為 99~80 莫耳%。

一般式(I)表示之結構單位的比例太少時，無法滿足聚碳酸酯共聚合物之特徵的高分子量，且高流動性的條件，太多時，機械強度及耐熱性等之芳香族聚碳酸酯樹脂本來具有的優異物性會受影響。

本發明之聚碳酸酯共聚合物中，在不超脫本發明之主旨的範圍內，可含有來自其他共聚合成分的結構，本發明之聚碳酸酯共聚合物較佳為由一般式(I)表示之結構單位 1~30 莫耳%(較佳為 1~25 莫耳%、特佳為 1~20 莫耳%)與一般式(II)表示之結構單位 99~70 莫耳%(較佳為 99~75 莫耳%、特佳為 99~80 莫耳%)所構成者。

(5)要件(c)

本發明之聚碳酸酯共聚合物係流動性指標的 Q 值 (280℃、160kg 荷重) 為 0.02~1.0ml/s、較佳為 0.03~0.5ml/s，具有高流動性。一般，聚碳酸酯樹脂之熔融特性可以 $Q=K \cdot P^N$ 表示。其中，式中的 Q 值係熔融樹脂的流出量 (ml/sec)，K 係迴歸式的常數為獨立變數(來自聚碳酸酯樹脂之分子量或結構)，P 係使用流動性試驗機 ((constant-load orifice-type flow tester))，以 280℃測定

的壓力(荷重：10~160kgf)(kg/cm²)，N 係表示結構黏性指數。Q 值太低時，精密零件或薄物之射出成形變得困難。此時，需要提高成形溫度等的措施，高溫下，則可能產生凝膠化、出現異種結構、N 值增大等。Q 值太高時，用於吹塑成形、擠壓成形等的用途時，熔融張力降低，容易產生損失(drow down)，無法得到滿足的成形品。又，用於射出成形等的用途時，無法藉由拉絲等得到滿足的成形品。

(6)要件(d)

本發明之聚碳酸酯共聚聚合物的重量平均分子量(Mw)係 30,000~100,000，較佳為 30,000~80,000，更佳為 35,000~75,000，兼具高分子量及高的流動性。

聚碳酸酯共聚聚合物之重量平均分子量太低時，用於吹塑成形、擠壓成形等的用途時，熔融張力降低，容易產生損失，無法得到滿足的成形品。又，用於射出成形等的用途時，無法藉由拉絲等得到滿足的成形品。此外，所得之成形品之機械物性、耐熱性等物性降低。又，寡聚物區域增加，耐有機溶劑性等物性也降低。

聚碳酸酯共聚聚合物之重量平均分子量太高時，精密零件或薄物之射出成形變得困難，成形循環時間變長，影響生產成本。因此需要提高成形溫度等的措施，高溫下，則可能產生凝膠化、出現異種結構、N 值增大等。

(7)N 值(結構黏性指數)

本發明之聚碳酸酯共聚聚合物係以下述數式(1)表示的

N 值(結構黏性指數)，較佳為 1.3 以下，更佳為 1.28 以下，特佳為 1.25 以下。

[數 5]

$$N\text{值} = (\log(Q160\text{值}) - \log(Q10\text{值})) / (\log 160 - \log 10) \quad \dots (1)$$

上述數式(1)中，Q160 值係表示在 280℃、荷重 160kg 下測定之單位時間內的熔融流動體積(ml/sec)(使用(股)島津製作所製：CFT-500D 型測定(以下同樣)，由衝程(Stroke)=7.0~10.0mm 計算得到)，Q10 值係表示在 280℃、荷重 10kg 下測定之單位時間內的熔融流動體積(ml/sec)(由衝程=7.0~10.0mm 計算得到)。(噴嘴徑 1mm×噴嘴長度 10mm)

結構黏性指數「N 值」係芳香族聚碳酸酯樹脂之分支化度的指標。本發明之聚碳酸酯共聚合物中的 N 值低，分支結構之含有比例少，直鏈結構的比例高。聚碳酸酯樹脂一般在相同的 Mw 下，即使增加分支結構的比例(提高 N 值時)，仍有流動性變高(Q 值變高)的傾向，本發明之聚碳酸酯共聚合物係保持低 N 值的狀態下，達成高的流動性(高 Q 值)。

(8) Mw 與 Q 值的關係

本發明之聚碳酸酯共聚合物中，前述 Mw 與 Q 值較佳為滿足下述數式(2)的關係，更佳為滿足下述數式(3)的關係，換言之，本發明之聚碳酸酯共聚合物可同時具備高分

子量(高 Mw)及高流動性(Q 值)。滿足下述數式(2)較佳為滿足(3)的聚碳酸酯共聚合物，目前為止仍未為人所知。

[數 6]

$$4.61 \times \text{EXP}(-0.0000785 \times \text{Mw}) < Q(\text{ml/s}) \quad \cdots (2)$$

$$4.61 \times \text{EXP}(-0.0000785 \times \text{Mw}) < Q(\text{ml/s}) < 2.30 \times \text{EXP}(-0.0000310 \times \text{Mw}) \quad \cdots (3)$$

以往的聚碳酸酯樹脂只要是形成高分子量化時，流動性就會降低，欲提高流動性時，必須增加低分子量成分，而聚合物本身的特性為高分子量且具備高流動性，到目前為止仍無法輕易實現。然而，本發明之聚碳酸酯共聚合物為高分子量且具有高流動性係由於其新穎的分子結構所造成的。

(9)聚碳酸酯共聚合物之製造方法

本發明之聚碳酸酯共聚合物係藉由將以前述一般式(II)表示之結構作為主要重複單位的聚縮合聚合物(以下有時稱為「芳香族聚碳酸酯預聚合物」)與衍生以前述一般式(I)表示之結構的脂肪族二醇化合物，在減壓條件進行酯交換反應而得。如此所得之聚碳酸酯共聚合物可維持耐衝擊性等之聚碳酸酯樹脂本來的特性，高分子量卻能提供高流動性。

特別是本發明之聚碳酸酯共聚合物係使用滿足後述特定條件之末端封端的芳香族聚碳酸酯化合物較佳。

又，製造具有以上述一般式(II)表示之重複單位結構的芳香族聚碳酸酯預聚合物時，上述芳香族二羥基化合物

也可與一分子中具有 3 個以上之官能基的多官能化合物併用。這種多官能化合物較佳為使用具有酚性羥基、羧基的化合物。

又，製造具有以上述一般式(II)表示之重複單位結構的芳香族聚碳酸酯預聚合物時，可併用上述芳香族二羥基化合物與二羧酸化合物，作為聚酯碳酸酯。前述二羧酸化合物較佳為對苯二甲酸、間苯二甲酸、萘二羧酸、1,4-環己烷二羧酸等，此等二羧酸採用以酸氯化物或酯化合物進行反應較佳。又，製造聚酯碳酸酯樹脂時，二羧酸係當前述二羥基成分與二羧酸成分之合計量為 100 莫耳%時，較佳為使用 0.5~45 莫耳%的範圍，更佳為 1~40 莫耳%的範圍。

上述芳香族聚碳酸酯預聚合物，其至少一部分被來自芳香族單羥基化合物之末端基或末端苯基(以下也稱為「封閉末端基」)封端較佳。其封閉末端基的比例係相對於全末端量為 60 莫耳%以上時，效果特別顯著。又，末端苯基濃度(相對於全構成單位之封閉末端基的比例)為 2 莫耳%以上，較佳為 2~20 莫耳%，特佳為 2~12 莫耳%。末端苯基濃度為 2 莫耳%以上時，與脂肪族二醇化合物的反應會快速進行，可明顯發揮本案發明特有的效果。封閉末端量相對於聚合物之全末端量的比例，可藉由聚合物之 $^1\text{H-NMR}$ 解析進行分析。

此外，也可藉由 Ti 複合物之分光測定量測末端羥基濃度。藉由同樣評價的末端羥基濃度較佳為 1,500ppm 以

下，更佳為 1,000ppm 以下。超過此範圍的羥基末端或未達此範圍的封閉末端量時，藉由與脂肪族二醇化合物之酯交換反應無法得到充分之高分子量化的效果，有時無法得到滿足本發明之要件 (a)~(d) 的聚碳酸酯共聚物。

其中，「聚碳酸酯之全末端基量」或「芳香族聚碳酸酯預聚合物之全末端基量」，例如無分支之聚碳酸酯(或鏈狀聚合物)為 0.5 莫耳時，全末端基量以 1 莫耳來計算。

封閉末端基之具體例有苯基末端、甲苯基末端、o-甲苯基末端、p-甲苯基末端、p-t-丁基苯基末端、聯苯基末端、o-甲氧基羰基苯基末端、p-枯基苯基末端等的末端基。

此等中，以與脂肪族二醇化合物之酯交換反應，容易由反應系除去之低沸點的芳香族單羥基化合物所構成的末端基較佳，特佳為苯基末端、p-t-丁基苯基末端等。

這種封閉末端基在界面法中，在製造芳香族聚碳酸酯預聚合物時，藉由使用末端停止劑來導入。末端停止劑的具體例有 p-t-丁基酚、酚、p-枯基酚、長鏈烷基取代酚等。末端停止劑之使用量可視所要的芳香族聚碳酸酯預聚合物之末端量(即所要的芳香族聚碳酸酯預聚合物的分子量)或反應裝置、反應條件等適當決定。

熔融法係在製造芳香族聚碳酸酯預聚合物時，藉由相對於芳香族二羥基化合物，使用過量之二苯基碳酸酯等的碳酸二酯，可導入封閉末端基。雖因反應用的裝置及反應

條件而異，但是具體而言，相對於芳香族二羥基化合物 1 莫耳，碳酸二酯使用 1.00~1.30 莫耳，更佳為使用 1.02~1.20 莫耳。藉此，可得到滿足上述末端封止量的芳香族聚碳酸酯預聚合物。

本發明中，芳香族聚碳酸酯預聚合物較佳為使用使芳香族二羥基化合物與碳酸二酯反應(酯交換反應)所得之末端被封閉的聚縮合聚合物。

上述芳香族聚碳酸酯預聚合物的分子量， M_w 較佳為 5,000~60,000。更佳為 M_w 為 10,000~50,000，更佳為 10,000~40,000 之範圍的芳香族聚碳酸酯預聚合物。

使用超過此範圍之低分子量的芳香族聚碳酸酯預聚合物時，本發明所得的共聚合物，有時受共聚成分的物性影響變得更大。藉此可改良物性，但是有時芳香族聚碳酸酯之有用物性維持的效果不足。

使用超過此範圍之高分子量的芳香族聚碳酸酯預聚合物時，該芳香族聚碳酸酯預聚合物本身為高黏度，因此有時必須在高溫·高剪切·長時間製造預聚合物，及/或有時必須在高溫·高剪切·長時間進行與脂肪族二醇化合物的反應，對於欲得到維持芳香族聚碳酸酯之有用的物性，且具有高流動性的聚碳酸酯共聚合物而言，不佳。

本發明係在酯交換觸媒存在下、減壓條件，使末端被封端之芳香族聚碳酸酯預聚合物與脂肪族二醇化合物產生作用，以溫和的條件，達成高速高分子量化。換言之，藉由脂肪族二醇，使芳香族聚碳酸酯預聚合物產生開裂反應

後，相較於藉由酯交換反應生成脂肪族聚碳酸酯單元的反應，使脂肪族二醇化合物與芳香族聚碳酸酯預聚合物的反應更快速進行。

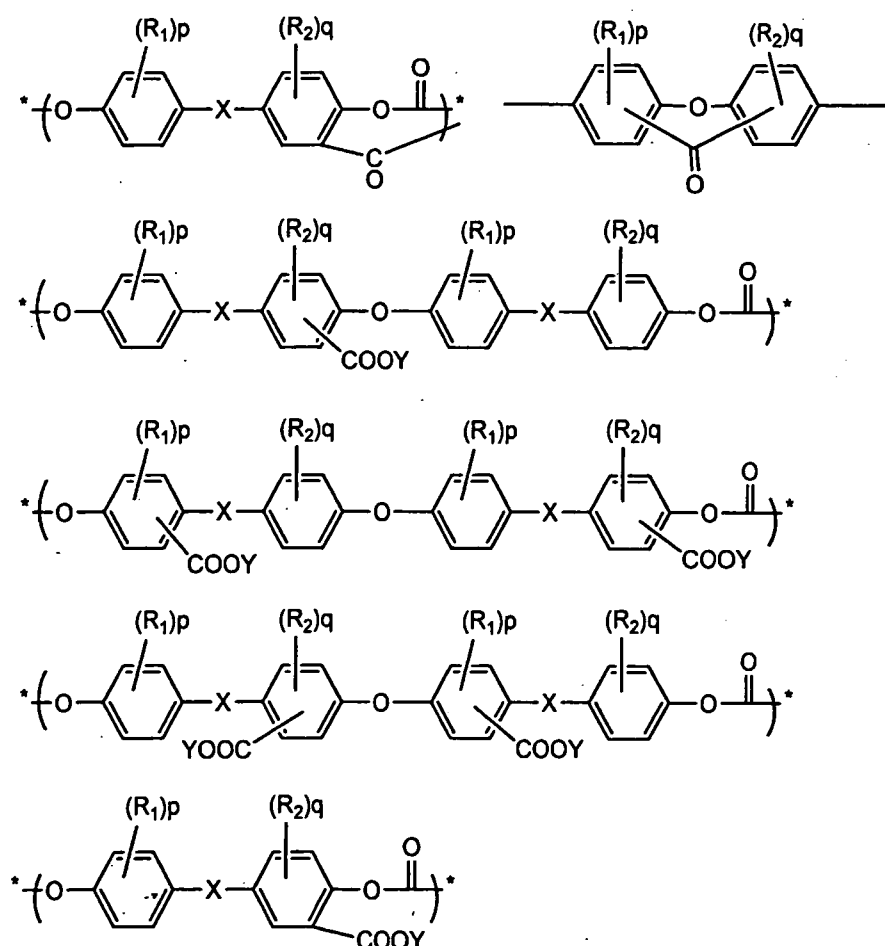
結果上述一般式(III)中，來自脂肪族二醇化合物之結構單位的鏈長(i 值)為 1 的高分子化合物，遠多於具有 i 值為 2 以上之脂肪族聚碳酸酯單元的高分子化合物，可得到 i 值為 1 之高分子化合物的比例極高之本發明的聚碳酸酯共聚合物。

以與本發明同樣的比例含有上述一般式(I)表示之結構單位與一般式(II)表示之結構單位的聚碳酸酯共聚合物，即使以往已存在，但是使芳香族二羥基化合物、脂肪族二醇化合物、及碳酸酯鍵形成性化合物一次全部反應的方法，無法得到上述一般式(III)中， i 值為 1 之高分子化合物的比例極高的聚碳酸酯共聚合物。上述一般式(III)中， i 值為 1 之高分子化合物的比例較低的聚碳酸酯共聚合物，即使可保持聚碳酸酯樹脂本來的物性，高分子量且具有高流動性，但是成為分支多(分支度 N 值較大)的聚合物，有時有形成凝膠化，色相、耐衝擊性、應力龜裂試驗性等機械強度降低的傾向。

如本發明之末端被封端之芳香族聚碳酸酯預聚合物與脂肪族二醇化合物，在酯交換觸媒存在下、減壓條件下產生作用的方法所得的聚碳酸酯共聚合物，雖為高分子量，卻顯示高的 Q 值，更佳為顯示低的 N 值，又，本發明中，具有可能帶來不一定較佳作用效果之異種結構的單元

比例極少。其中具有異種結構的單元係指以往熔融法所得之聚碳酸酯中含有許多的分支點單元等。具有異種結構的單元，例如有具有以下所示之結構的單元，但是不限於此等。下述式中之 $(R_1)_p$ 、 $(R_2)_q$ 、及 X 係與上述一般式(II)中所示者相同。 Y 係表示有氫原子、苯基、甲基、一般式(II)等鍵結。

【化 6 1】



與上述芳香族聚碳酸酯預聚合物進行酯交換反應，可作為衍生以前述一般式(I)表示之結構的脂肪族二醇化合物使用者係如上述。

本發明中，脂肪族二醇化合物之添加量，例如相對於芳香族聚碳酸酯預聚合物之全末端基量 1 莫耳，較佳為 0.01~1.0 莫耳，更佳為 0.1~1.0 莫耳，更佳為 0.2~0.7 莫耳。但是使用沸點較低者時，考慮反應條件使得一部份可能因揮發等未參與反應而排出體系外，因此可預先添加過量。例如 1,4-環己烷二甲醇(沸點 283℃)、p-苯二甲醇(沸點 288℃)、m-苯二甲醇(沸點 290℃)、聚碳酸酯二醇等，為了使所得之聚碳酸酯共聚合物中來自脂肪族二醇化合物之結構單位量設定在所要範圍內時，相對於芳香族聚碳酸酯預聚合物之全末端基量 1 莫耳，最多可添加 50 莫耳程度。

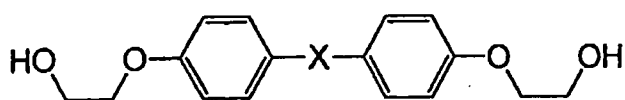
脂肪族二醇化合物之使用量超過此範圍之較多量時，共聚合比例上昇，有時共聚成分之以上述一般式(I)表示，來自脂肪族二醇化合物之結構單位的物性影響變大。藉此可改良物性，但是有時芳香族聚碳酸酯之有用物性之維持效果不佳。而脂肪族二醇化合物之使用量未達此範圍時，有時高分子量化及高流動化的效果較少，故不佳。

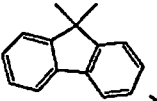
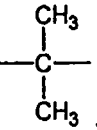
本發明之聚碳酸酯共聚合物製造用的芳香族二羥基化合物、脂肪族二醇化合物、碳酸酯鍵形成性化合物等的原料化合物的化學純度，皆為較高者為佳。可以市售品、工業用等級的化學純度來製造，但是使用低純度品時，含有來自雜質之副生成物或異種骨架結構，因此有時所得之樹脂及成形體變得容易著色，熱安定性或強度等的諸物性降低，聚碳酸酯樹脂本來的物性維持困難。

脂肪族二醇化合物之較佳化學純度為 70%以上，更佳為 80%以上，特佳為 90%以上。二苯基碳酸酯等之碳酸酯鍵形成性化合物之較佳化學純度為 80%以上，更佳為 90%以上，特佳為 95%以上。芳香族二羥基化合物之較佳化學純度為 90%以上，更佳為 95%以上，特佳為 99%以上。

脂肪族二醇化合物為以下述式表示的化合物(BPEF 等)時，以該脂肪族二醇化合物為主體之原料化合物所含有之使化學純度降低之重要原因的雜質，在此說明如下。

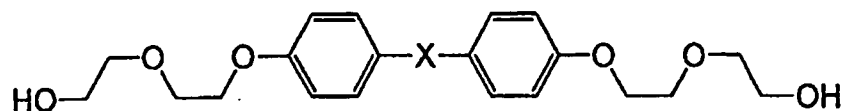
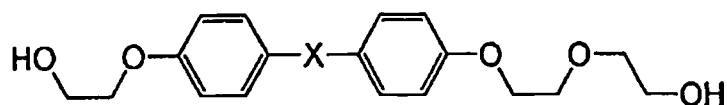
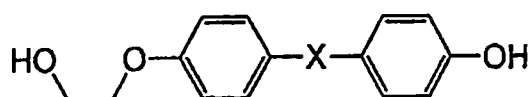
【化 6 2】



(上述式中之X: , , 直接鍵結等)。

以上述脂肪族二醇化合物為主體之原料化合物所含有之使化學純度降低之重要原因的雜質之一例，例如主要為如以下的化合物。

【化 6 3】



具有此等結構之雜質的含量係在以脂肪族二醇化合物為主體的原料化合物中，為 30% 以下，較佳為 20% 以下，特佳為 10% 以下。

上述原料化合物中除降低化學純度之雜質外，可能含有氯、氮、硼、鹼金屬、鹼土金屬、輕金屬、重金屬等的雜質，原料化合物中所含有的氯量、氮量、硼量、鹼金屬量、鹼土金屬量、輕金屬量、重金屬量較低為佳。

鹼金屬例如有鋰、鈉、鉀、銣、鉍及此等之鹽或衍生物。鹼土金屬例如有鈹、鎂、鈣、銦、鋇及此等之鹽或衍生物。輕金屬例如有鈦、鋁及此等之鹽或衍生物。

重金屬具體而言，例如有釩、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、鎘、銻、鈮、鉬、鈦、銻、鈹、銀、鐳、錒、錫、銻、鉍、鎢、鐵、銻、鉑、金、鉭、鉛、鉍、砷、硒、碲及此等之鹽或衍生物。

此等之雜質在全部的原料化合物中，較低爲佳。

脂肪族二醇化合物所含之雜質的含量係氮為 3ppm 以下，較佳為 2ppm 以下，更佳為 1ppm 以下，氮為 100ppm 以下，鹼金屬、鹼土金屬量、鈦及重金屬(其中鐵、鎳、鉻、鋅、銅、錳、鈷、鉬、錫)為 10ppm 以下，較佳為 5ppm，更佳為 1ppm 以下。

其他原料(芳香族二羥基化合物及碳酸酯鍵形成性化合物)所含有之雜質的含量，氯為 2ppm 以下，較佳為 1ppm 以下，更佳為 0.8ppm 以下，氮為 100ppm 以下，鹼金屬、鹼土金屬量、鈦及重金屬(其中鐵、鎳、鉻、鋅、

銅、錳、鈷、鉬、錫)爲 10ppm 以下，較佳爲 5ppm，更佳爲 1ppm 以下。

金屬分之混入量較多時，因觸媒作用，使反應變快，相反的，反應性惡化，結果有時阻礙假設的反應進行，而進行副反應，自然產生之分支結構增加，或意料外 N 值增大的情形。此外，所得之樹脂及成形體也有明顯著色，熱安定性等之諸物性降低的情形。

芳香族聚碳酸酯預聚合物與脂肪族二醇化合物之酯交換反應所使用的溫度，較佳爲 $240^{\circ}\text{C}\sim 320^{\circ}\text{C}$ 的範圍，更佳爲 $260^{\circ}\text{C}\sim 310^{\circ}\text{C}$ ，更佳爲 $270^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 。

又，減壓度較佳爲 13kPaA(100torr)以下，更佳爲 1.3kPaA(10torr)以下，更佳爲 0.67~0.013kPaA(5~0.1torr)。

本酯交換反應所使用的鹼性化合物觸媒，例如有鹼金屬化合物及/或鹼土金屬化合物、含氮化合物等。

這種化合物較佳爲使用鹼金屬化合物及/或鹼土金屬化合物等之有機酸鹽、無機鹽、氧化物、氫氧化物、氫化物或烷氧化物、四級氫氧化銨及彼等的鹽、胺類等，此等的化合物可單獨或組合使用。

鹼金屬化合物，具體而言可使用氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化銻、氫氧化鋰、碳酸氫鈉、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸銻、碳酸鋰、醋酸鈉、醋酸鉀、醋酸銻、醋酸鋰、硬脂酸鈉、硬脂酸鉀、硬脂酸銻、硬脂酸鋰、氯化硼鈉、苯基化硼鈉、苯甲酸鈉、苯甲酸鉀、苯甲酸銻、苯甲酸鋰、磷酸氫二鈉、磷酸氫二鉀、磷酸氫二鋰、苯基磷酸二鈉、

葡糖酸鈉 (sodium gluconate)、雙酚 A 之二鈉鹽、二鉀鹽、二鉍鹽、二鋰鹽、酚之鈉鹽、鉀鹽、鉍鹽、鋰鹽等。

鹼土金屬化合物，具體而言可使用氫氧化鎂、氫氧化鈣、氫氧化鋁、氫氧化鋇、碳酸氫鎂、碳酸氫鈣、碳酸氫鋁、碳酸氫鋇、碳酸鎂、碳酸鈣、碳酸鋁、碳酸鋇、醋酸鎂、醋酸鈣、醋酸鋁、醋酸鋇、硬脂酸鎂、硬脂酸鈣、苯甲酸鈣、苯基磷酸鎂等。

含氮化合物，具體而言可使用四甲基氫氧化銨、四乙基氫氧化銨、四丙基氫氧化銨、四丁基氫氧化銨、三甲基苄基氫氧化銨等具有烷基及/或芳基等的四級氫氧化銨類、三乙胺、二甲基苄胺、三苯胺等之三級胺類、二乙胺、二丁胺等之二級胺類、丙胺、丁胺等之一級胺類、2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、苯并咪唑等之咪唑類、或氨、四甲基硼酸銨、四丁基硼酸銨、四丁基四苯基硼酸銨 (Tetrabutylammonium Tetraphenylborate)、四苯基四苯基硼酸銨等的鹼或鹼性鹽等。

酯交換觸媒較佳為使用鋅、錫、鋳、鉛的鹽，此等可單獨或組合使用。

酯交換觸媒，具體而言可使用醋酸鋅、苯甲酸鋅、2-乙基己酸鋅、氯化亞錫(II)、氯化錫(IV)、醋酸亞錫(II)、醋酸錫(IV)、二丁基二月桂酸錫、二丁基氧化錫、二丁基二甲氧化錫、乙醯基乙酸鋳、氧化醋酸鋳 (Zirconium Oxyacetate)、四丁氧化鋳、醋酸亞鉛(II)、醋酸鉛(IV)等。

此等觸媒係相對於芳香族二羥基化合物之合計 1 莫耳，使用 $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-3}$ 莫耳的比例，較佳為 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-5}$ 莫耳的比例。

本發明係藉由芳香族聚碳酸酯預聚合物與脂肪族二醇化合物之酯交換反應，反應後之聚碳酸酯共聚聚合物的重量平均分子量(Mw)，較佳為比前述芳香族聚碳酸酯預聚合物之重量平均分子量(Mw)高 5,000 以上，更佳為高 10,000 以上，更佳為高 15,000 以上。

與脂肪族二醇化合物之酯交換反應中之裝置的種類或鍋的材質等可使用公知者，可以連續式進行，亦可以分批式進行。進行上述反應時所使用的反應裝置，可為裝設有錨型攪拌翼、高效率型攪拌翼、螺帶型攪拌翼等的縱型，亦可為裝設有槳翼、格子翼、眼鏡翼等的橫型，亦可為裝設有螺旋之壓出機型，此外，考慮聚合物的黏度，使用適當組合此等的反應裝置來實施。較佳為具有橫型攪拌效果良好的旋轉翼，且具有可減壓條件的單元者。

更佳為具有聚合物油封(seals)，且具有排氣(Devolatilizing)構造的 2 軸押出機或橫型反應機。

裝置之材質較佳為 SUS310、SUS316 或 SUS304 等的不銹鋼、鎳、氮化鐵等不會影響聚合物之色調的材質。另外，裝置之內側(與聚合物接觸的部分)，亦可實施拋光(buffing)加工或電解研磨加工，或進行鉻等之金屬鍍敷處理。

於本發明中，對於分子量被提高後的聚合物，可使用

觸媒的失活劑。一般而言，較佳為藉由添加習知的酸性物質，進行觸媒之失活的方法為宜。具體而言，此等物質較佳為使用 p-甲苯磺酸等之芳香族磺酸、對甲苯磺酸丁酯等的芳香族磺酸酯類、硬脂酸氯化物、丁酸氯化物、氯化苯甲醯、甲苯磺酸氯化物等的有機鹵化物、二甲基硫酸等之烷基硫酸鹽、苄基氯(benzyl chloride)等的有機鹵化物等。

觸媒失活後，亦可設置使聚合物中之低沸點化合物以 0.013 ~ 0.13 kPaA (0.1 ~ 1 torr) 的壓力、200 ~ 350℃ 的溫度進行排氣除去的步驟，因此，較佳為使用具備槳翼、格子翼、眼鏡翼等、表面更新能力優異的攪拌翼的橫型裝置、或薄膜蒸發器。

較佳為具有聚合物油封(seals)，且具有排氣構造的 2 軸押出機或橫型反應機。

本發明中，除上述熱安定化劑、水解安定化劑外，可添加抗氧化劑、顏料、染料、強化劑或填充劑、紫外線吸收劑、滑劑、脫模劑、結晶核劑、可塑劑、流動性改良材、抗靜電劑等。

此等添加劑，可以習知方法將各成分混合於聚碳酸酯樹脂中。可適當選擇例如將各成分以轉鼓式混合器(tumbling mixer)或高速混合機(Henschel Mixer)、帶式混合機、超級混合機為代表的高速混合機進行分散混合後，以押出機、班伯里混合機、輥等進行熔融混練的方法。

芳香族聚碳酸酯之色相評價，一般而言以 YI 值表

示。通常，由界面聚合法所得之分支化芳香族聚碳酸酯樹脂的 YI 值為 0.8~1.0。另外，一般藉由熔融聚合法所得之以往芳香族聚碳酸酯的高分子量體，隨著製造步驟造成品質降低，YI 值為 1.7~2.0。然而，藉由本發明所得之聚碳酸酯共聚物的 YI 值，顯示與藉由界面聚合法所得之芳香族聚碳酸酯同等的 YI 值，且未發現色相惡化。

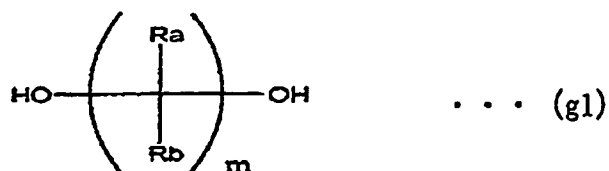
II. 高分子量化之芳香族聚碳酸酯樹脂之製造方法

本發明之高分子量化之芳香族聚碳酸酯樹脂的製造方法，其特徵係含有使芳香族聚碳酸酯與、上述脂肪族二醇化合物中，特定結構的分支狀脂肪族二醇化合物，在酯交換觸媒之存在下進行反應，形成高分子量化的高分子量化步驟。

(1) 脂肪族二醇化合物

本發明之高分子量化之芳香族聚碳酸酯樹脂的製造方法使用的分支狀脂肪族二醇化合物係以下述一般式 (g1) 表示者。

【化 6 4】



一般式 (g1) 中，Ra 及 Rb 係各自獨立表示氫原子、碳數 1~12 之直鏈或分支之烷基或苯基。m 係表示 1~30、較佳為 2~8、更佳為 2~3 的整數。

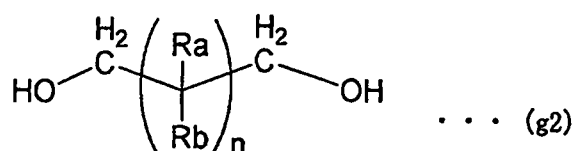
一般式 (g1) 中，Ra 及 Rb 更佳為各自獨立為氫原子或碳數 1~5 之直鏈或分支的烷基，更佳為碳數 1~4 之直鏈或

分支之烷基，特佳的具體例有甲基、乙基、丙基、n-丁基、及 i-丁基。

一般式(g1)表示之脂肪族二醇化合物，較佳為下述一般式(g2)表示的化合物。一般式(g2)中，Ra 及 Rb 係與一般式(g1)中者相同。n 係表示 1~28、較佳為 1~6、更佳為 1~3、特佳為 1 的整數。

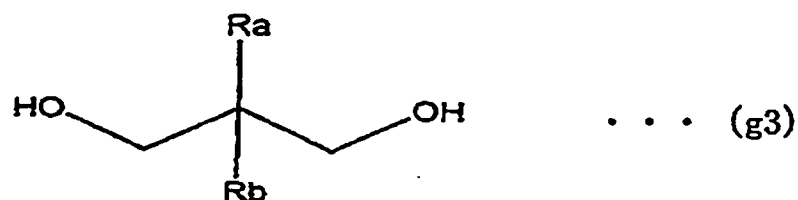
一般式(g2)中，Ra 及 Rb 更佳為各自獨立為氫原子或碳數 1~5 之直鏈或分支的烷基，更佳為碳數 1~4 之直鏈或分支的烷基。特佳的具體例有甲基、乙基、丙基、n-丁基、及 i-丁基。

【化 6 5】



以一般式(g2)表示之脂肪族二醇化合物，較佳為以下述一般式(g3)表示的化合物。一般式(g3)中，Ra 及 Rb 係與一般式(g1)中者相同。

【化 6 6】



一般式(g3)中，Ra 及 Rb 較佳為各自獨立為氫原子或

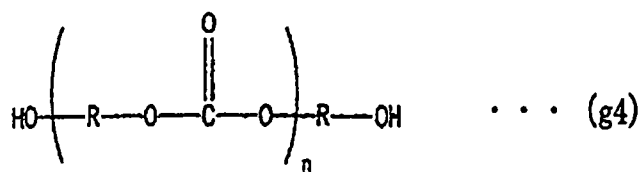
碳數 1~12 之直鏈或分支之烷基，更佳為碳數 1~4 之直鏈或分支之烷基，更佳為碳數 2~4 之直鏈或分支之烷基。特佳之具體例有甲基、乙基、丙基、n-丁基、及 i-丁基，較佳為乙基、丙基、n-丁基、及 i-丁基。

此種脂肪族二醇化合物例如有 2-丁基-2-乙基丙烷-1,3-二醇、2,2-二異丁基丙烷-1,3-二醇、2-乙基-2-甲基丙烷-1,3-二醇、2,2-二乙基丙烷-1,3-二醇、2-甲基-2-丙基丙烷-1,3-二醇、丙烷-1,2-二醇、丙烷-1,3-二醇、乙烷-1,2-二醇(1,2-乙二醇)、2,2-二異戊基丙烷-1,3-二醇、及 2-甲基丙烷-1,3-二醇。

此等中特佳為 2-丁基-2-乙基丙烷-1,3-二醇、2,2-二異丁基丙烷-1,3-二醇、2-乙基-2-甲基丙烷-1,3-二醇、2,2-二乙基丙烷-1,3-二醇及 2-甲基-2-丙基丙烷-1,3-二醇。

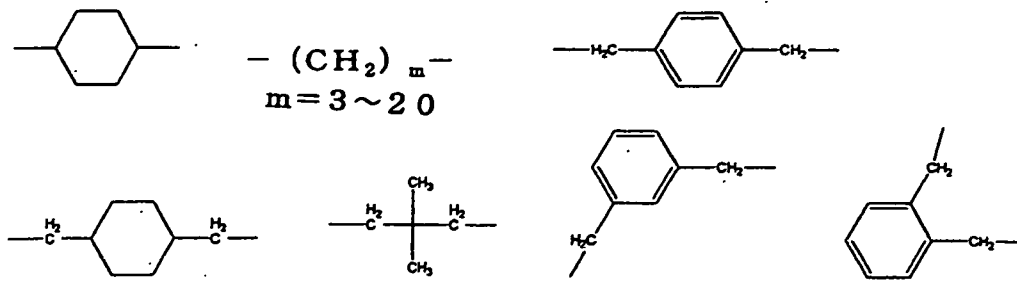
又，本發明之高分子量化之芳香族聚碳酸酯樹脂的製造方法，也可使用以下述一般式(g4)表示的脂肪族二醇化合物。

【化67】



一般式(g4)中，R係選自以下述式表示的二價烴基。

【化68】



較佳爲一般式(g4)中，R係以 $-(\text{CH}_2)_m-$ 表示之二價烴基(m係3~20之整數)或 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ 。 $-(\text{CH}_2)_m-$ 更佳爲以 $-(\text{CH}_2)_m-$ 表示之二價烴基(m係3~8之整數)。n表示1~20之整數，較佳爲1~3，更佳爲1~2，特佳爲1之整數。具體而言，例如有雙(3-羥基-2,2-二甲基丙基)碳酸酯等。

(2) 芳香族聚碳酸酯

本發明之高分子量化之芳香族聚碳酸酯樹脂之製造方法使用的芳香族聚碳酸酯係與上述聚碳酸酯共聚合物製造用者同樣，爲以前述一般式(II)表示之結構爲主要的重複單位的聚縮合聚合物(芳香族聚碳酸酯預聚合物)。本發明之製造方法係含有將此種芳香族聚碳酸酯預聚合物與具有以前述一般式(g1)~(g4)表示之結構的脂肪族二醇化合物，在減壓下進行酯交換反應的步驟。藉此可得到維持耐衝擊性等之聚碳酸酯樹脂本來的特性，雖爲高分子量，卻具有提供高流動性之連結高分子量化之聚碳酸酯的優點，而且可得到進一步提高耐熱性的芳香族聚碳酸酯樹脂。

本發明使用之芳香族聚碳酸酯預聚合物，可爲以界面聚合法所合成者，或可爲以熔融聚合法所合成者，另外，

也可為以固相聚合法或薄膜聚合法等方法所合成者。此外，也可使用由使用後之碟狀成形品等使用後的製品回收的聚碳酸酯等。此等聚碳酸酯係經混合，也可作為反應前之聚合物使用。例如可混合以界面聚合法聚合的聚碳酸酯與以熔融聚合法聚合的聚碳酸酯，或將以熔融聚合法或界面聚合法聚合的聚碳酸酯與由使用後之碟狀成形品等回收的聚碳酸酯進行混合來使用。

本發明所謂的芳香族聚碳酸酯預聚合物係指以芳香族二羥基化合物與碳酸酯鍵形成性化合物之反應產物為主要的重複單位的聚縮合物。

因此，這種芳香族聚碳酸酯預聚合物係藉由將衍生各自之結構的芳香族二羥基化合物，在鹼性觸媒之存在下，與碳酸二酯進行反應之公知的酯交換法、或使芳香族二羥基化合物在酸結合劑之存在下，與光氣等進行反應之公知的界面聚縮合法之任一方法而容易製得。

特別是本發明的方法，較佳為使用滿足後述特定條件之末端被封閉的芳香族聚碳酸酯化合物。

又，製造芳香族聚碳酸酯預聚合物時，可將上述芳香族二羥基化合物與一分子中具有 3 個以上之官能基的多官能化合物併用。這種多官能化合物，較佳為使用具有酚性羥基、羧基的化合物。

又，製造芳香族聚碳酸酯預聚合物時，可併用上述芳香族二羥基化合物與二羧酸化合物，作為聚酯碳酸酯。前述二羧酸化合物較佳為對苯二甲酸、間苯二甲酸、萘二羧

酸、1,4-環己烷二羧酸等，此等二羧酸採用以酸氯化物或酯化合物進行反應較佳。又，製造聚酯碳酸酯樹脂時，二羧酸係當前述二羥基成分與二羧酸成分之合計量為 100 莫耳 % 時，較佳為使用 0.5~45 莫耳 % 的範圍，更佳為 1~40 莫耳 % 的範圍。

上述芳香族聚碳酸酯預聚合物，其至少一部分被來自芳香族單羥基化合物之末端基或末端苯基(以下也稱為「封閉末端基」)封端較佳。其封閉末端基的比例係相對於全末端量為 60 莫耳 % 以上時，效果特別顯著。又，末端苯基濃度(相對於全構成單位之封閉末端基的比例)為 2 莫耳 % 以上，較佳為 2~20 莫耳 %，特佳為 2~12 莫耳 %。末端苯基濃度為 2 莫耳 % 以上時，與脂肪族二醇化合物的反應會快速進行，可明顯發揮本案發明特有的效果。封閉末端量相對於聚合物之全末端量的比例，可藉由聚合物之 $^1\text{H-NMR}$ 解析進行分析。

此外，也可藉由 Ti 複合物之分光測定量測末端羥基濃度。藉由同樣評價的末端羥基濃度較佳為 1,500ppm 以下，更佳為 1,000ppm 以下。超過此範圍的羥基末端或未達此範圍的封閉末端量時，藉由與脂肪族二醇化合物之酯交換反應可能無法得到充分之高分子量化的效果。

其中，「聚碳酸酯之全末端基量」或「芳香族聚碳酸酯預聚合物之全末端基量」，例如無分支之聚碳酸酯(或鏈狀聚合物)為 0.5 莫耳時，全末端基量以 1 莫耳來計算。

封閉末端基之具體例有苯基末端、甲苯基末端、*o*-甲苯基末端、*p*-甲苯基末端、*p*-*t*-丁基苯基末端、聯苯基末端、*o*-甲氧基羰基苯基末端、*p*-枯基苯基末端等的末端基。

此等中，以與脂肪族二醇化合物之酯交換反應，容易由反應系除去之低沸點的芳香族單羥基化合物所構成的末端基較佳，特佳為苯基末端、*p*-*t*-丁基苯基末端等。

這種封閉末端基在界面法中，在製造芳香族聚碳酸酯預聚合物時，可藉由使用末端停止劑來導入。末端停止劑的具體例有 *p*-*t*-丁基酚、酚、*p*-枯基酚、長鏈烷基取代酚等。末端停止劑之使用量可視所要的芳香族聚碳酸酯預聚合物之末端量(即所要的芳香族聚碳酸酯預聚合物的分子量)或反應裝置、反應條件等適當決定。

熔融法係在製造芳香族聚碳酸酯預聚合物時，藉由相對於芳香族二羥基化合物，使用過量之二苯基碳酸酯等的碳酸二酯，可導入封閉末端基。雖因反應用的裝置及反應條件而異，但是具體而言，相對於芳香族二羥基化合物 1 莫耳，碳酸二酯使用 1.00~1.30 莫耳，更佳為使用 1.02~1.20 莫耳。藉此，可得到滿足上述末端封止量的芳香族聚碳酸酯預聚合物。

本發明中，芳香族聚碳酸酯預聚合物較佳為使用使芳香族二羥基化合物與碳酸二酯反應(酯交換反應)所得之末端被封閉的聚縮合聚合物。

上述芳香族聚碳酸酯預聚合物的分子量， M_w 較佳為

5,000~60,000。更佳為 M_w 為 10,000~50,000，更佳為 10,000~40,000 之範圍的芳香族聚碳酸酯預聚合物。

使用超過此範圍之高分子量的芳香族聚碳酸酯預聚合物時，該芳香族聚碳酸酯預聚合物本身為高黏度，因此有時必須在高溫·高剪切·長時間製造預聚合物，及/或有時必須在高溫·高剪切·長時間進行與脂肪族二醇化合物的反應。

本發明的方法中，較佳為使用滿足後述特定條件之末端被封閉的芳香族聚碳酸酯化合物。

(3)環狀碳酸酯

本發明係將末端被封閉之芳香族聚碳酸酯預聚合物與脂肪族二醇化合物在酯交換觸媒存在下，以減壓條件產生作用，使芳香族聚碳酸酯預聚合物形成高分子量化。此反應係以溫和的條件高速進行，達成高分子量化。換言之，比藉由脂肪族二醇，使芳香族聚碳酸酯預聚合物產生開裂反應後，藉由酯交換反應生成脂肪族聚碳酸酯單元的反應，可使脂肪族二醇化合物與芳香族聚碳酸酯預聚合物的反應更快速進行。

使本發明之上述特定結構的脂肪族二醇化合物反應的方法係使芳香族聚碳酸酯預聚合物與脂肪族二醇化合物進行反應，同時副生成具有與脂肪族二醇化合物結構對應之結構的環狀體的環狀碳酸酯。藉由將副生成之環狀碳酸酯排除至反應系外，進行芳香族聚碳酸酯預聚合物之高分子量化，最終可得到具有幾乎與以往均聚碳酸酯(例如來自

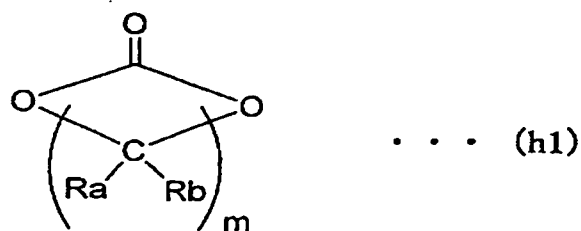
雙酚 A 之均聚碳酸酯樹脂)相同結構的芳香族聚碳酸酯樹脂。

換言之，本發明之較佳的製造方法係包含使芳香族聚碳酸酯與脂肪族二醇化合物，在酯交換觸媒之存在下進行反應形成高分子量化之高分子量化步驟及將前述高分子量化步驟副生成之環狀碳酸酯之至少一部份去除至反應系外的環狀碳酸酯除去步驟。

高分子量化步驟與環狀碳酸酯除去步驟，在物理上及時間上不一定需要各自的步驟，實際上可同時進行。本發明之較佳的製造方法係包含使芳香族聚碳酸酯與脂肪族二醇化合物，在酯交換觸媒之存在下進行反應形成高分子量化，同時將前述高分子量化反應副生成之環狀碳酸酯之至少一部份排除至反應系外的步驟。

副生成的環狀碳酸酯係具有下述一般式(h1)表示之結構的化合物。

【化69】



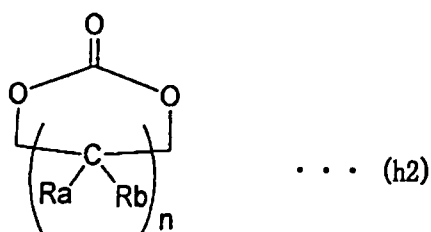
一般式(h1)中，Ra及Rb係各自獨立表示氫原子、碳數1~12之直鏈或分支之烷基或苯基。m係表示1~30、較佳為2~8、更佳為2~3的整數。

一般式(h1)中，Ra及Rb更佳為各自獨立為氫原子或

碳數 1~5 之直鏈或分支之烷基，更佳為碳數 1~4 之直鏈或分支之烷基。特佳的具體例有甲基、乙基、丙基、n-丁基、及 i-丁基。

前述一般式 (h1) 表示的環狀碳酸酯，較佳為下述一般式 (h2) 表示的化合物。

【化 70】

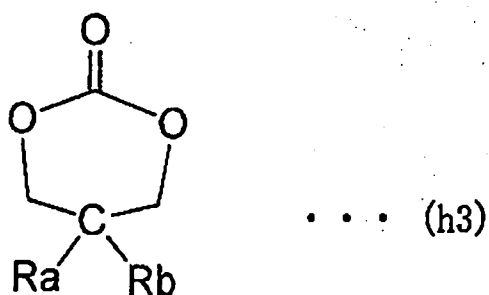


一般式 (h2) 中，Ra 及 Rb 係各自與上述一般式 (h1) 中者相同。n 係表示 1~28，較佳為 1~6，更佳為 1~3，特佳為 1 的整數。

一般式 (h2) 中，Ra 及 Rb 更佳為各自獨立為氫原子或碳數 1~5 之直鏈或分支之烷基，更佳為碳數 1~4 之直鏈或分支之烷基。特佳之具體例有甲基、乙基、丙基、n-丁基、及 i-丁基。

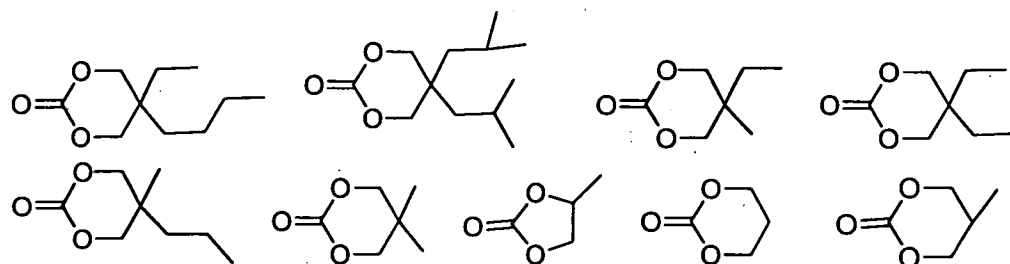
前述以一般式 (h2) 表示之環狀碳酸酯，更佳為以下述一般式 (h3) 表示的化合物。一般式 (h3) 中，Ra 及 Rb 係各自與上述一般式 (h2) 中者相同。

【化71】



上述環狀碳酸酯的具體例有以下所示之結構的化合物。

【化72】



本發明之使用具有以前述一般式(g1)~(g4)表示之結構之脂肪族二醇化合物的製造方法，相較於以往藉由熔融法之聚碳酸酯的製造方法，具有可以高速形成高分子量化的優點。此乃是與本發明人等所發現，藉由以其他脂肪族二醇化合物作為連結劑使用的連結高分子量化方法所得的高分子量聚碳酸酯樹脂相同。

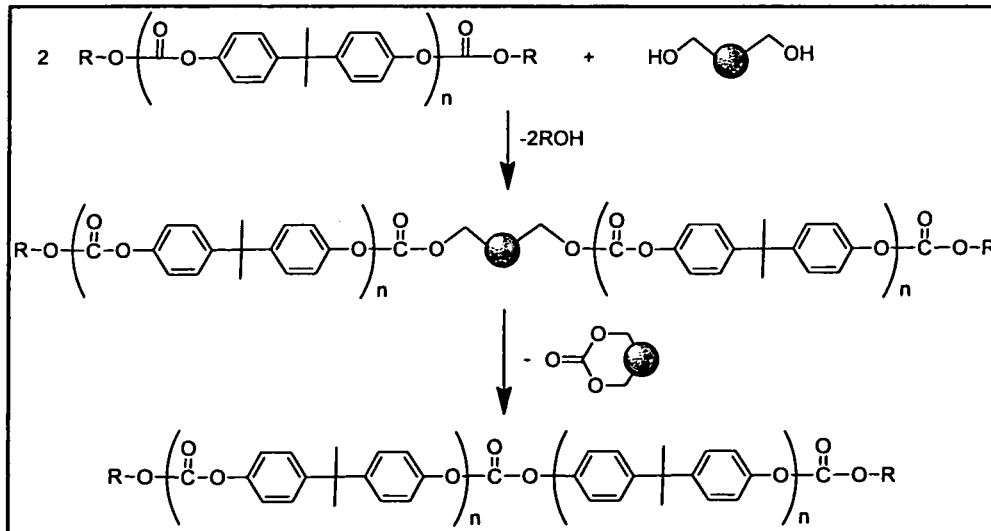
但是本發明之使用具有以前述一般式(g1)~(g4)表示之結構之脂肪族二醇化合物的製造方法係在高分子量化反應之進行，同時副生成特定結構的環狀碳酸酯。將副生成之環狀碳酸酯排除至反應系外後，可得到具有幾乎與均聚碳

酸酯樹脂相同骨架的高分子量聚碳酸酯樹脂。副生成之環狀碳酸酯具有與使用之脂肪族二醇化合物對應的結構，應為來自脂肪族二醇化合物的環狀體，這種高分子量化同時副生成環狀碳酸酯的反應機構仍未明確。

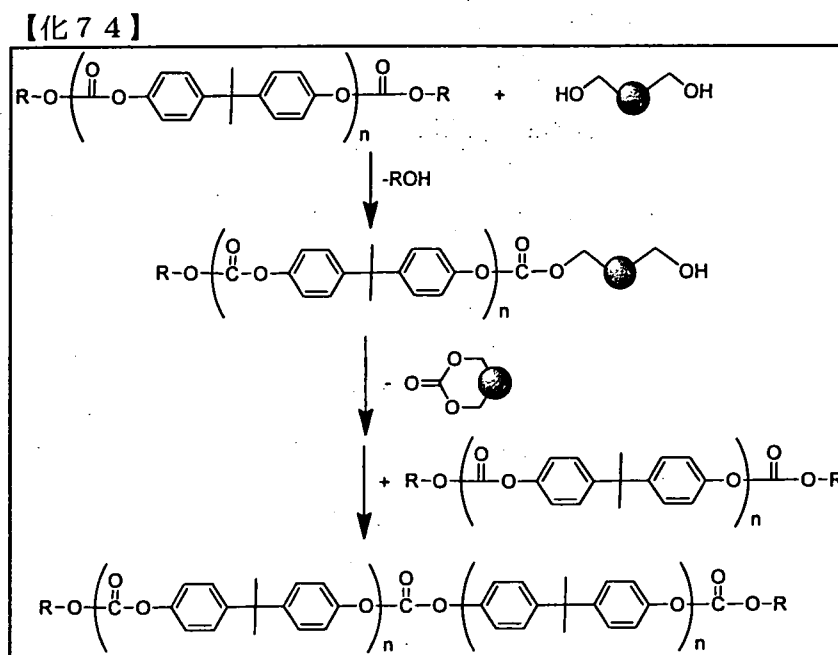
例如有以下圖解 (Scheme)(1)或(2)所示的機構，但是仍未明確。本發明之使用具有以前述一般式(g1)~(g4)表示之結構之脂肪族二醇化合物的製造方法係使芳香族聚碳酸酯預聚合物與特定結構之脂肪族二醇化合物反應，除去與副生成之脂肪族二醇化合物之結構對應之結構的環狀碳酸酯，不限於何種反應機構。

圖解(1)：

【化73】



圖解(2)：



本發明之使用具有以前述一般式(g1)~(g4)表示之結構之脂肪族二醇化合物的製造方法所得的高分子量聚碳酸酯樹脂係與藉由使用連結劑之連結高分子量化方法所得的高分子量聚碳酸酯共聚合物不同，幾乎不含有來自連結劑的共聚合成分，樹脂之骨架係與均聚碳酸酯樹脂大致相同。

因此，相對於藉由其他連結高分子量化方法所得的高分子量聚碳酸酯樹脂，在骨架中不含有來自連結劑之脂肪族二醇化合物的共聚合成分，或即使含有也為極少量，因此熱安定性極高，耐熱性優異。此外，具有與以往之均聚碳酸酯樹脂相同骨架，而仍具有藉由其他連結高分子量化方法所得之高分子量聚碳酸酯樹脂共通的優點，例如 N 值低，具有異種結構之單元的比例少，色調優異等的優異品質。其中具有異種結構的單元係指以往熔融法所得之聚

碳酸酯中含有許多的分支點單元等。具有異種結構之單元的具體例，例如有具有上述聚碳酸酯共聚合物所言及之異種結構的單元相同的單元，但是不限於此等。

本發明之使用具有以前述一般式(g1)~(g4)表示之結構之脂肪族二醇化合物的製造方法所得的高分子量聚碳酸酯樹脂的骨架中，含有來自脂肪族二醇化合物的共聚成分時，來自該脂肪族二醇化合物之結構單位對高分子量聚碳酸酯樹脂之全結構單位量的比例為 1 莫耳%以下，更佳為 0.1 莫耳%以下。

本發明中，脂肪族二醇化合物的使用量，例如相對於芳香族聚碳酸酯預聚合物之全末端基量 1 莫耳，較佳為 0.01~1.0 莫耳，更佳為 0.1~1.0 莫耳，更佳為 0.2~0.7 莫耳。但是使用沸點較低者時，考慮反應條件使得一部份可能因揮發等未參與反應而排出體系外，因此可預先添加過量。例如相對於芳香族聚碳酸酯預聚合物之全末端基量 1 莫耳，最多添加 50 莫耳，較佳為 10 莫耳，更佳為 5 莫耳。

本發明之上述高分子量化之芳香族聚碳酸酯樹脂製造用的芳香族二羥基化合物、脂肪族二醇化合物、碳酸酯鍵形成性化合物等的原料化合物的化學純度，皆為較高者為佳。可以市售品、工業用等級的化學純度來製造，但是使用低純度品時，含有來自雜質之副生成物或異種骨架結構，因此有時所得之樹脂及成形體變得容易著色，熱安定性或強度等的諸物性降低，聚碳酸酯樹脂本來的物性維持

困難。

脂肪族二醇化合物之較佳的化學純度及雜質許容量係與上述聚碳酸酯共聚合物製造用者相同。又，藉由使用純度更佳的原料，可進一步改善色調或分子量保持率（表示可將在高溫下熱滯留時之分子量降低抑制到何種程度的指標）。

(3)製造方法

以下說明本發明之使用具有以前述一般式(g1)~(g4)表示之結構之脂肪族二醇化合物的製造方法的詳細條件。

(i)脂肪族二醇化合物之添加

本發明之使用具有以前述一般式(g1)~(g4)表示之結構之脂肪族二醇化合物的製造方法係在芳香族聚碳酸酯預聚合物中添加混合脂肪族二醇化合物，在分子量化反應器內進行分子量化反應（酯交換反應）。

芳香族聚碳酸酯預聚合物與脂肪族二醇化合物之添加混合方法無特別限定，但是脂肪族二醇化合物使用沸點較高者（沸點約 240℃ 以上）時，前述脂肪族二醇化合物係在減壓度 10torr(1333Pa 以下)以下的高真空下，供給直接分子量化反應器較佳。更佳為減壓度 2.0torr 以下(267Pa 以下)，更佳為 0.01~1torr(1.3~133Pa 以下)。將脂肪族二醇化合物供給分子量化反應器時之減壓度不足時，因副生成物(酚)造成預聚合物主鏈進行開裂反應，為了形成分子量化時，有時必須延長反應混合物的反應時間。

脂肪族二醇化合物使用沸點較低者（沸點約 350℃ 以下）

時，芳香族聚碳酸酯預聚合物與脂肪族二醇化合物可在比較緩和的減壓度下進行混合。例如芳香族聚碳酸酯預聚合物與脂肪族二醇化合物在接近常壓的壓力下混合，形成預聚合物混合物後，將該預聚合物混合物供給減壓條件下的高分子量化反應，即使沸點較低的脂肪族二醇化合物也可將揮發抑制在最小限度內，而不必過量使用。

(ii) 酯交換反應 (高分子量化反應)

芳香族聚碳酸酯預聚合物與脂肪族二醇化合物之酯交換反應 (高分子量化反應) 所使用的溫度，較佳為 $240^{\circ}\text{C} \sim 320^{\circ}\text{C}$ 的範圍，更佳為 $260^{\circ}\text{C} \sim 310^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $270^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 。

又，減壓度較佳為 $13\text{kPaA}(100\text{torr})$ 以下，更佳為 $1.3\text{kPaA}(10\text{torr})$ 以下，更佳為 $0.67 \sim 0.013\text{kPaA}(5 \sim 0.1\text{torr})$ 。

本酯交換反應所使用的鹼性化合物觸媒，例如有鹼金屬化合物及/或鹼土金屬化合物、含氮化合物等。

這種化合物較佳為使用鹼金屬及/或鹼土金屬化合物等的有機酸鹽、無機鹽、氧化物、氫氧化物、氫化物或烷氧化物、四級氫氧化銨及彼等的鹽、胺類等，此等的化合物可單獨或組合使用。

鹼金屬化合物，具體而言可使用氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化銻、氫氧化鋰、碳酸氫鈉、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸銻、碳酸鋰、醋酸鈉、醋酸鉀、醋酸銻、醋酸鋰、硬脂酸鈉、硬脂酸鉀、硬脂酸銻、硬脂酸鋰、氯化硼鈉、苯基化硼鈉、苯甲酸鈉、苯甲酸鉀、苯甲酸銻、苯甲酸鋰、

磷酸氫二鈉、磷酸氫二鉀、磷酸氫二鋰、苯基磷酸二鈉、葡萄糖酸鈉 (sodium gluconate)、雙酚 A 之二鈉鹽、二鉀鹽、二鉍鹽、二鋰鹽、酚之鈉鹽、鉀鹽、鉍鹽、鋰鹽等。

鹼土金屬化合物，具體而言可使用氫氧化鎂、氫氧化鈣、氫氧化鋇、氫氧化鋇、碳酸氫鎂、碳酸氫鈣、碳酸氫鋇、碳酸氫鋇、碳酸鎂、碳酸鈣、碳酸鋇、醋酸鎂、醋酸鈣、醋酸鋇、醋酸鋇、硬脂酸鎂、硬脂酸鈣、苯甲酸鈣、苯基磷酸鎂等。

含氮化合物，具體而言可使用四甲基氫氧化銨、四乙基氫氧化銨、四丙基氫氧化銨、四丁基氫氧化銨、三甲基苄基氫氧化銨等具有烷基及 / 或芳基等的四級氫氧化銨類、三乙胺、二甲基苄胺、三苯胺等之三級胺類、二乙胺、二丁胺等之二級胺類、丙胺、丁胺等之一級胺類、2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、苯并咪唑等之咪唑類、或氨、四甲基硼酸銨、四丁基硼酸銨、四丁基四苯基硼酸銨 (Tetrabutylammonium Tetrphenylborate)、四苯基四苯基硼酸銨等的鹼或鹼性鹽等。

酯交換觸媒較佳為使用鋅、錫、鋇、鉛的鹽，此等可單獨或組合使用。

酯交換觸媒，具體而言可使用醋酸鋅、苯甲酸鋅、2-乙基己酸鋅、氯化亞錫(II)、氯化錫(IV)、醋酸亞錫(II)、醋酸錫(IV)、二丁基二月桂酸錫、二丁基氧化錫、二丁基二甲氧化錫、乙醯基乙酸鋇、氧化醋酸鋇 (Zirconium Oxyacetate)、四丁氧化鋇、醋酸亞鉛(II)、醋酸鉛(IV)

等。

此等觸媒係相對於芳香族二羥基化合物之合計 1 莫耳，使用 $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-3}$ 莫耳的比例，較佳為 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-5}$ 莫耳的比例。

(iii) 除去環狀碳酸酯的步驟

本發明的方法係藉由上述高分子量化反應，使芳香族聚碳酸酯預聚合物形成高分子量化，同時將該反應所副生成之環狀碳酸酯之至少一部分排除至反應系外。藉由將副生成之環狀碳酸酯排除至反應系外，進行芳香族聚碳酸酯預聚合物之高分子量化反應。

環狀碳酸酯之除去方法，例如有將同樣副生成之酚及未反應的脂肪族二醇化合物等，一同由反應系中餾除的方法。由反應系中餾除時的溫度為 $260 \sim 320^\circ\text{C}$ 。

環狀碳酸酯之除去係除去副生成之環狀碳酸酯的至少一部分。最佳為除去副生成之環狀碳酸酯全部，但是一般很難完全除去。無法完全除去時，在製品化的聚碳酸酯樹脂中，可容許環狀碳酸酯殘留。製品中之殘留量之較佳的上限為 3000ppm。換言之，本發明之使用具有以前述一般式 (g1)~(g4) 表示之結構的脂肪族二醇化合物的製造方法係如後述，可得到含有 3000ppm 以下之環狀碳酸酯的聚碳酸酯樹脂組成物。

被餾除至反應系外的環狀碳酸酯，其後可經由水解、純化等的步驟，進行回收、再利用(recycle)。與環狀碳酸酯一同被餾除的酚，也同樣回收，二苯基碳酸酯製造步

驟，再利用。

(iv) 其他的製造條件

本發明係藉由芳香族聚碳酸酯預聚合物與脂肪族二醇化合物之酯交換反應，使反應後之聚碳酸酯共聚聚合物的重量平均分子量(Mw)比前述芳香族聚碳酸酯預聚合物的重量平均分子量(Mw)提高 5,000 以上較佳，更佳為提高 10,000 以上，更佳為提高 15,000 以上高。

與脂肪族二醇化合物之酯交換反應中之裝置的種類或鍋的材質等可使用公知者，可以連續式進行，亦可以分批式進行。進行上述反應時所使用的反應裝置，可為裝設有錨型攪拌翼、高效率型攪拌翼、螺帶型攪拌翼等的縱型，亦可為裝設有槳翼、格子翼、眼鏡翼等的橫型，亦可為裝設有螺旋之壓出機型，此外，考慮聚合物的黏度，使用適當組合此等的反應裝置來實施。較佳為具有橫型攪拌效果良好的旋轉翼，且具有可減壓條件的單元者。

更佳為具有聚合物油封(seals)，且具有排氣(Devolatilizing)構造的 2 軸押出機或橫型反應機。

裝置之材質較佳為 SUS310、SUS316 或 SUS304 等的不銹鋼、鎳、氮化鐵等不會影響聚合物之色調的材質。另外，裝置之內側(與聚合物接觸的部分)，亦可實施拋光(buffing)加工或電解研磨加工，或進行鉻等之金屬鍍敷處理。

於本發明中，對於分子量被提高後的聚合物，可使用觸媒的失活劑。一般而言，較佳為藉由添加習知的酸性物

質，進行觸媒之失活的方法為宜。具體而言，此等物質較佳為使用 p-甲苯磺酸等之芳香族磺酸、對甲苯磺酸丁酯等的芳香族磺酸酯類、硬脂酸氯化物、丁酸氯化物、氯化苯甲醯、甲苯磺酸氯化物等的有機鹵化物、二甲基硫酸等之烷基硫酸鹽、苄基氯(benzyl chloride)等的有機鹵化物等。

觸媒失活後，亦可設置使聚合物中之低沸點化合物以 0.013 ~ 0.13 kPaA (0.1 ~ 1 torr) 的壓力、200 ~ 350℃ 的溫度進行排氣除去的步驟，因此，較佳為使用具備槳翼、格子翼、眼鏡翼等、表面更新能力優異的攪拌翼的橫型裝置、或薄膜蒸發器。

較佳為具有聚合物油封(seals)，且具有排氣構造的 2 軸押出機或橫型反應機。

本發明中，除上述熱安定化劑、水解安定化劑外，可添加抗氧化劑、顏料、染料、強化劑或填充劑、紫外線吸收劑、滑劑、脫模劑、結晶核劑、可塑劑、流動性改良材、抗靜電劑等。

此等添加劑，可以習知方法將各成分混合於聚碳酸酯樹脂中。可適當選擇例如將各成分以轉鼓式混合器(tumbling mixer)或高速混合機(Henschel Mixer)、帶式混合機、超級混合機為代表的高速混合機進行分散混合後，以押出機、班伯里混合機、輥等進行熔融混練的方法。

芳香族聚碳酸酯之色相評價，一般而言以 YI 值表示。通常，由界面聚合法所得之分支化芳香族聚碳酸酯樹

脂的 YI 值為 0.8~1.0。另外，一般藉由熔融聚合法所得之芳香族聚碳酸酯的高分子量體，隨著製造步驟造成品質降低，YI 值為 1.7~2.0。然而，藉由本發明所得之聚碳酸酯共聚物的 YI 值，顯示與藉由界面聚合法所得之芳香族聚碳酸酯同等的 YI 值，且未發現色相惡化。又，藉由使用純度更佳的原料，可進一步改善色調或分子量保持率（表示可將在高溫下熱滯留時之分子量降低抑制到何種程度的指標）。具體而言，分子量保持率可改善至 100%。

(4) 高分子量化之芳香族聚碳酸酯樹脂

藉由本發明之使用具有以前述一般式 (g1)~(g4) 表示之結構之脂肪族二醇化合物的製造方法所得之高分子量化之芳香族聚碳酸酯樹脂的重量平均分子量 (Mw) 為 30,000~100,000，較佳為 30,000~80,000，更佳為 35,000~75,000，兼具高分子量及高的流動性。重量平均分子量太低時，用於吹塑成形、擠壓成形等的用途時，熔融張力降低，容易產生損失，無法得到滿足的成形品。又，用於射出成形等的用途時，無法藉由拉絲等得到滿足的成形品。此外，所得之成形品之機械物性、耐熱性等的物性降低。又，寡聚物區域增加，耐有機溶劑性等的物性也降低。重量平均分子量太高時，精密零件或薄物之射出成形變得困難，成形循環時間變長，影響生產成本。因此需要提高成形溫度等的措施，高溫下，則可能產生凝膠化、出現異種結構、N 值增大等。

又，本發明之高分子量化之芳香族聚碳酸酯樹脂，以

下述數式(1)表示的 N 值(結構黏性指數)較佳為 1.3 以下，更佳為 1.28 以下，特佳為 1.25 以下。

[數 7]

$$N\text{值} = (\log(Q160\text{值}) - \log(Q10\text{值})) / (\log 160 - \log 10) \quad \dots (1)$$

上述數式(1)中，Q160 值係表示在 280℃、荷重 160kg 下測定之單位時間內的熔融流動體積(ml/sec)(使用(股)島津製作所製：CFT-500D 型測定(以下同樣)，由衝程(Stroke)=7.0~10.0mm 計算得到)，Q10 值係表示在 280℃、荷重 10kg 下測定之單位時間內的熔融流動體積(ml/sec)(由衝程=7.0~10.0mm 計算得到)。(噴嘴徑 1mm×噴嘴長度 10mm)

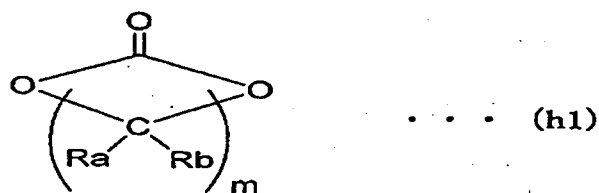
結構黏性指數「N 值」係芳香族聚碳酸酯樹脂之分支化度的指標。本發明之聚碳酸酯共聚合物中的 N 值低，分支結構之含有比例少，直鏈結構的比例高。聚碳酸酯樹脂一般在相同的 Mw 下，即使增加分支結構的比例，仍有流動性變高(Q 值變高)的傾向，但是本發明之聚碳酸酯共聚合物係保持低 N 值的狀態下，達成高的流動性(高 Q 值)。

(4)聚碳酸酯樹脂組成物

本發明之聚碳酸酯樹脂組成物係以本發明之上述製造方法所得之高分子量化的芳香族聚碳酸酯樹脂為主體，含有以下述一般式(h1)表示的環狀碳酸酯者。換言之，本發

明之上述製造方法中所得之高分子量化的芳香族聚碳酸酯樹脂係在除去製造步驟所副生成之環狀碳酸酯後，也可含有少量殘留的環狀聚碳酸酯。

【化75】

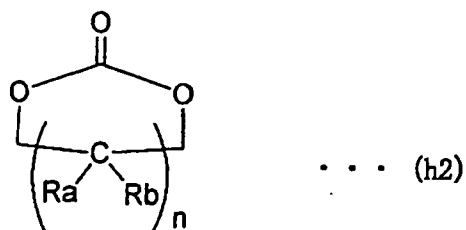


一般式(h1)中，Ra及Rb係各自獨立表示氫原子、碳數1~12之直鏈或分支之烷基或苯基。m係表示1~30、較佳為2~8、更佳為2~3的整數。

一般式(h1)中，Ra及Rb更佳為各自獨立為氫原子或碳數1~5之直鏈或分支之烷基，更佳為碳數1~4之直鏈或分支之烷基。特佳的具體例有甲基、乙基、丙基、n-丁基、及i-丁基。

前述以一般式(h1)表示的環狀碳酸酯，較佳為以下述一般式(h2)表示的化合物。

【化76】

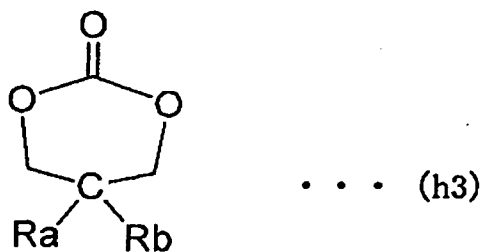


一般式(h2)中，Ra及Rb係各自與上述一般式(h1)中者相同。n係表示1~28，較佳為1~6，更佳為1~3，特佳為1的整數。

一般式(h2)中，Ra及Rb更佳為各自獨立為氫原子或碳數1~5之直鏈或分支之烷基，更佳為碳數1~4之直鏈或分支之烷基。特佳之具體例有甲基、乙基、丙基、n-丁基、及i-丁基。

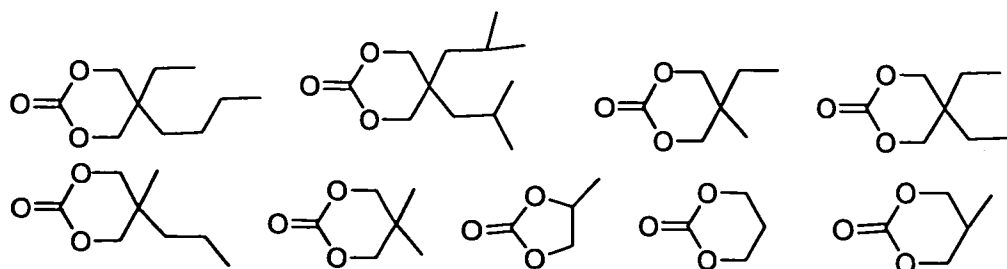
前述以一般式(h2)表示的環狀碳酸酯，更佳為以下述一般式(h3)表示的化合物。一般式(h3)中，Ra及Rb係各自與上述一般式(h2)中者相同。

【化77】



上述環狀碳酸酯的具體例有以下所示之結構的化合物。

【化78】



本發明之聚碳酸酯樹脂組成物中以上述一般式(h1)表示之環狀碳酸酯的含量為 3000ppm 以下，較佳為 1000ppm 以下，更佳為 500ppm 以下，特佳為 300ppm 以下。環狀聚碳酸酯之含量的下限無特別限定。理想而言為 0%，通常為檢出臨界值，較佳為 0.0005ppm 以上。環狀碳酸酯之含量太高時，有時樹脂強度有降低的缺點。

(5)成形品

本發明之聚碳酸酯共聚合物及本發明之方法所得之高分子量化的芳香族聚碳酸酯樹脂及聚碳酸酯樹脂組成物，可用於以射出成形或吹塑成形(中空成形)、擠壓成形、射出吹塑成形、旋轉成形、壓縮成形等所得的各種成形品、薄片、薄膜等的用途。用於此等用途時，可為本發明的樹脂單體或與其他聚合物的摻合物。配合用途，也可使用硬塗佈或層合等加工。

特佳為本發明之聚碳酸酯共聚合物及本發明之方法所得的高分子量化之芳香族聚碳酸酯樹脂及聚碳酸酯樹脂組成物可用於擠壓成形、吹塑成形、射出成形等。所得的成形品例如有擠壓成形品、中空成形品、精密零件或薄物之射出成形品。精密零件或薄物之射出成形品，較佳為具有 $1\mu\text{m}\sim 3\text{mm}$ 之厚度者。

成形品的具體例，例如有 CD 或數位 VCD、MD、光磁碟等的光學媒體物、光纖等的光通信媒體、車等頭燈透鏡或相機等的透鏡體等光學零件、汽笛燈罩、照明燈罩等之光學機器零件、電車或汽車等的車用窗玻璃替代品、家

庭的窗玻璃替代品、天窗或溫室之屋頂等的採光零件、潛水鏡或太陽眼鏡、眼鏡的鏡片或鏡框、影印機或傳真機、電腦等 OA 機器的框體、電視或微波爐等家電製品的筐體、連接器或 IC 盤等之電子零件用途、安全帽、保護體、保護面等的保護工具、哺乳瓶、食器、盤子等的家庭用品、人工透析箱或假牙等之醫藥用品、包裝用材料、筆記用具、文房具等的雜貨類等，但是不限於此等。

特佳為本發明之聚碳酸酯共聚合物及以本發明之方法所得之高分子量化的芳香族聚碳酸酯樹脂及聚碳酸酯樹脂組成物的用途，例如有需要高強度且精密成形性之以下的成形品。

汽車構建例如有頭燈透鏡、儀表板、天窗等、玻璃製窗戶的替代品或外板零件。

液晶顯示器等各種薄膜、導光板，光碟基板。

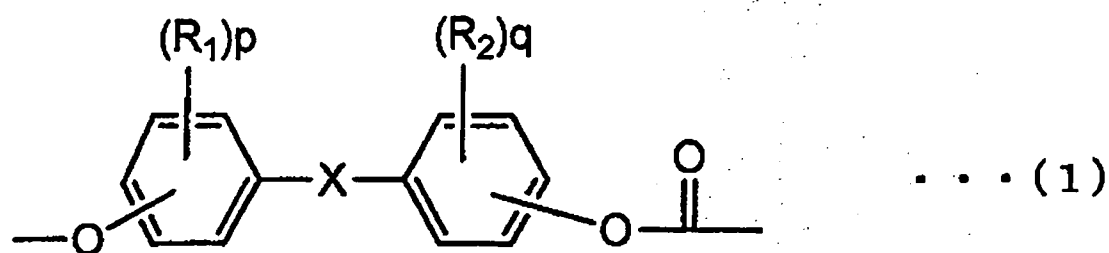
透明薄片等的建材。

結構構建例如有電腦、影印機、液晶電視等的筐體。

III. 芳香族聚碳酸酯化合物

本發明之芳香族聚碳酸酯化合物，係實質上係由以下述一般式(1)表示之結構單位(聚碳酸酯形成單位)形成所成，且滿足(A)重量平均分子量(Mw)為 5,000~60,000，(B)末端羥基濃度為 1500ppm 以下及(C)末端苯基濃度為 2 莫耳%以上作為特徵。換言之，本發明之芳香族聚碳酸酯化合物係以芳香族二羥基化合物與碳酸酯鍵形成性化合物之反應生成物作為主要重複單位的聚縮合物。

【化 7 9】



一般式(1)中，2個伸苯基可為兩者均為 p-伸苯基、m-伸苯基或 o-伸苯基，此外各自可為不同取代位置，兩者均為 p-伸苯基較佳。

一般式(1)中， R_1 及 R_2 係各自獨立表示鹵素原子、硝基、胺基、碳數 1~20 之烷基、碳數 1~20 之烷氧基、碳數 6~20 之環烷基、碳數 6~20 之芳基、碳數 6~20 之環烷氧基、碳數 6~20 之芳氧基及碳數 6~20 之芳烷基。

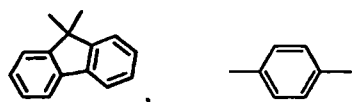
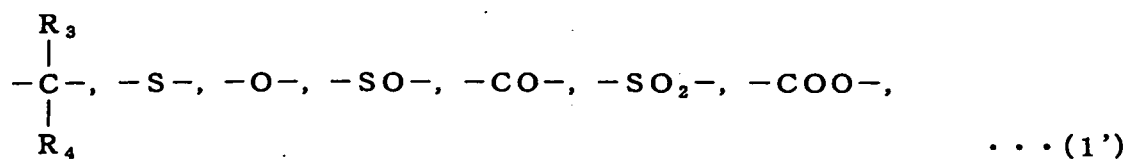
碳數 1~20 之烷基，例如有甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、異丁基、正戊基、戊基等。碳數 1~20 之烷氧基，例如有甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基等。碳數 6~20 之環烷基，例如有環己基、金剛烷基、雙環癸基、三環癸基等。碳數 6~20 之芳基，例如有苯基、萘基、4-異丙基-苯基等。碳數 6~20 之環烷氧基，例如有環己氧基等。碳數 6~20 之芳氧基，例如有苯氧基、萘氧基、氯苯氧基、溴苯氧基等。芳氧基例如有苧基、2-甲氧基苧基、3-甲氧基苧基、4-甲氧基苧基、2-硝基苧基、3-硝基苧基、4-硝基苧基、2-氯苧基、3-氯苧基、4-氯苧基、2-甲基苧基、3-甲基苧基、4-甲基苧

基等。

R_1 及 R_2 之較佳的具體例，例如有氟、胺基、甲氧基、甲基、環己基、苯基。

p 及 q 係表示 0~4 之整數，較佳為 0~2 之整數。 X 係表示單純的鍵結或選自以下述一般式 (1') 表示之二價有機基群的基團。

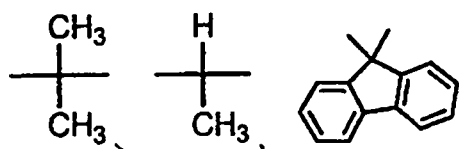
【化 80】



上述一般式 (1') 中， R_3 及 R_4 係各自獨立表示氫原子、碳數 1~10 之烷基、或碳數 6~10 之芳基， R_3 與 R_4 可鍵結，形成脂肪族環。

X 之具體例，例如有單純的鍵結、 $-CH_2-$ 、具有以下結構的二價有機基等。

【化 81】



這種聚碳酸酯形成單位，具體而言，例如有由

雙(4-羥基苯基)甲烷、

1,1-雙(4-羥基苯基)乙烷、

- 1,2-雙(4-羥基苯基)乙烷、
- 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、
- 2,2-雙(4-羥基-3-異丙基苯基)丙烷、
- 2,2-雙(4-羥基苯基)丁烷、
- 2,2-雙(4-羥基苯基)辛烷、
- 2,2-雙(3-t-丁基-4-羥基苯基)丙烷、
- 2,2-雙(3-溴-4-羥基苯基)丙烷、
- 雙(4-羥基苯基)苯基甲烷、
- 1,1-雙(4-羥基苯基)-1-苯基乙烷、
- 雙(4-羥基苯基)二苯基甲烷、
- 2,2-雙(4-羥基-3-甲基苯基)丙烷、
- 1,1-雙(4-羥基-3-tert-丁基苯基)丙烷、
- 2,2-雙(3-環己基-4-羥基苯基)丙烷、
- 1,1-雙(3-環己基-4-羥基苯基)環己烷、
- 2,2-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)丙烷、
- 2,2-雙(4-羥基-3-苯基苯基)丙烷、
- 2,2-雙(4-羥基-3-溴苯基)丙烷、
- 2,2-雙(3,5-二溴-4-羥基苯基)丙烷、
- 1,1-雙(4-羥基苯基)環戊烷、
- 1,1-雙(4-羥基苯基)環戊烷、
- 2,2-雙(4-羥基-3-甲氧基苯基)丙烷、
- 1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷、
- 4,4'-二羥基二苯醚、
- 4,4'-二羥基聯苯、

9,9-雙(4-羥基苯基)蒾、

9,9-雙(4-羥基-3-甲基苯基)蒾、

4,4'-二羥基-3,3'-二甲基苯醚、

4,4'-二羥基苯基硫醚、

4,4'-二羥基-3,3'-二甲基二苯基硫醚、

4,4'-二羥基二苯基亞砷、

4,4'-二羥基-3,3'-二甲基二苯基亞砷、

4,4'-二羥基二苯基砷、

4,4'-二羥基二苯基砷、

4,4'-二羥基-3,3'-二甲基二苯基砷

4,4'-磺醯基二酚、

2,2'-二苯基-4,4'-磺醯基二酚、

2,2'-二甲基-4,4'-磺醯基二酚、

1,3-雙{2-(4-羥基苯基)丙基}苯、

1,4-雙{2-(4-羥基苯基)丙基}苯、

1,4-雙(4-羥基苯基)環己烷、

1,3-雙(4-羥基苯基)環己烷、

4,8-雙(4-羥基苯基)三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷、

4,4'-(1,3-金剛烷二基)二酚及

1,3-雙(4-羥基苯基)-5,7-二甲基金剛烷等所衍生的構成單位。

其中由 2,2'-雙[(2-羥基乙氧基)苯基]丙烷(雙酚 A 或 BPA)所衍生的構成單位較佳。本發明中之芳香族聚碳酸酯化合物的形成單位，爲了控制玻璃轉移溫度、提高流動

性、提高折射率、或減低雙折射率等控制光學性質等，必要時可組合上述各種單體(芳香族二羥基化合物)中，由複數種所衍生的結構單位。

本發明之芳香族聚碳酸酯化合物係重量平均分子量(Mw)為 5,000~60,000，較佳為 10,000~50,000，更佳為 10,000~40,000。超過此範圍之低分子量的芳香族聚碳酸酯化合物與脂肪族二醇化合物反應時，脂肪族二醇化合物的物性影響變大。屆此可改良物性，但是可能影響芳香族聚碳酸酯化合物本身的物性，故不佳。又，超過此範圍之高分子量的芳香族聚碳酸酯化合物時，活性末端之濃度降低，與脂肪族二醇化合物之反應的效果少。該化合物本身為高黏度，因此有時必須施予高溫·高剪切·長時間的反應條件，不利於製得高品質的芳香族聚碳酸酯樹脂。

本發明之芳香族聚碳酸酯化合物，其至少一部分被苯基封端為特徵，該封閉末端基(末端苯基)濃度為 2 莫耳%以上，較佳為 2~20 莫耳%，特佳為 2~12 莫耳%。末端苯基濃度為 2 莫耳%以上時，與脂肪族二醇化合物的反應快速進行，特別明顯發揮本案發明特有的效果。

其中，本發明之芳香族聚碳酸酯化合物係如後述，係藉由芳香族二羥基化合物(BPA 等)與碳酸酯鍵形成性化合物(二苯基碳酸酯等)之反應所得者，該聚合物分子中，具有來自芳香族二羥基化合物之伸苯基與來自碳酸酯鍵形成性化合物的苯基。本發明中之芳香族聚碳酸酯化合物的末端苯基係來自碳酸酯鍵形成性化合物的苯基。本發明中之

末端苯基濃度係指末端苯基相對於來自構成芳香族聚碳酸酯化合物之芳香族二羥基化合物的構成單位全量(莫耳數)與來自碳酸酯鍵形成性化合物之末端苯基全量(莫耳數)之合計的比例(莫耳%)。

又，芳香族聚碳酸酯化合物之末端羥基濃度係 1,500ppm 以下，較佳為 1,300ppm 以下，特佳為 1,000ppm 以下，更佳為 700ppm 以下。此時，與脂肪族二醇化合物的反應快速進行，特別明顯發揮本案發明特有的效果。

在此所謂的芳香族聚碳酸酯化合物之「全末端基量」係例如無分支的聚碳酸酯(或鏈狀聚合物)含有 0.5 莫耳時，全末端基量係以 1 莫耳計算。芳香族聚碳酸酯化合物之末端苯基濃度及末端羥基濃度均可藉由 $^1\text{H-NMR}$ 解析進行分析。

(2)芳香族聚碳酸酯化合物之製造方法

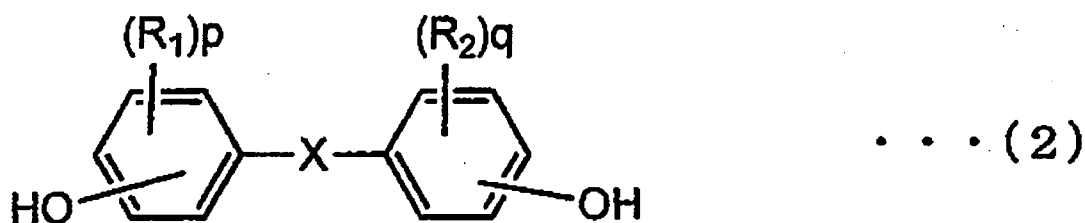
本發明之芳香族聚碳酸酯化合物係藉由芳香族二羥基化合物與碳酸酯鍵形成性化合物進行反應而得。具體而言，上述芳香族聚碳酸酯化合物可藉由將衍生各自之結構的芳香族二羥基化合物，在酸結合劑之存在下，與光氣等進行反應之公知的界面聚縮合法或芳香族二羥基化合物，在鹼性觸媒之存在下，與碳酸二酯進行反應之公知的酯交換法而得。

換言之，上述芳香族聚碳酸酯化合物，可為以界面聚合法所合成者，熔融聚合法所合成者或可為以固相聚合法或薄膜聚合法等方法所合成者。此外，也可使用由使用後

之碟狀成形品等使用後的製品回收的聚碳酸酯等。此等聚碳酸酯係經混合，也可作為反應前之聚合物使用。例如可混合以界面聚合法聚合的聚碳酸酯與以熔融聚合法聚合的聚碳酸酯，或將以熔融聚合法或界面聚合法聚合的聚碳酸酯與由使用後之碟狀成形品等回收的聚碳酸酯進行混合來使用。

本發明之芳香族聚碳酸酯化合物之製造用的芳香族二羥基化合物，例如有以下述一般式(2)表示的化合物。

【化82】



上述一般式(2)中， $R_1 \sim R_2$ 、 p 、 q 、及 X 係分別與上述一般式(1)中者相同。

這種芳香族二羥基化合物，具體而言，例如有

雙(4-羥基苯基)甲烷、

1,1-雙(4-羥基苯基)乙烷、

1,2-雙(4-羥基苯基)乙烷、

2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、

2,2-雙(4-羥基-3-異丙基苯基)丙烷、

2,2-雙(4-羥基苯基)丁烷、

2,2-雙(4-羥基苯基)辛烷、

2,2-雙(3-*t*-丁基-4-羥基苯基)丙烷、

2,2-雙(3-溴-4-羥基苯基)丙烷、
雙(4-羥基苯基)苯基甲烷、
1,1-雙(4-羥基苯基)-1-苯基乙烷、
雙(4-羥基苯基)二苯基甲烷、
2,2-雙(4-羥基-3-甲基苯基)丙烷、
1,1-雙(4-羥基-3-tert-丁基苯基)丙烷、
2,2-雙(3-環己基-4-羥基苯基)丙烷、
1,1-雙(3-環己基-4-羥基苯基)環己烷、
2,2-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)丙烷、
2,2-雙(4-羥基-3-苯基苯基)丙烷、
2,2-雙(4-羥基-3-溴苯基)丙烷、
2,2-雙(3,5-二溴-4-羥基苯基)丙烷、
1,1-雙(4-羥基苯基)環戊烷、
1,1-雙(4-羥基苯基)環戊烷、
2,2-雙(4-羥基-3-甲氧基苯基)丙烷、
1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷、
4,4'-二羥基二苯醚、
4,4'-二羥基聯苯、
9,9-雙(4-羥基苯基)蒾、
9,9-雙(4-羥基-3-甲基苯基)蒾、
4,4'-二羥基-3,3'-二甲基苯醚、
4,4'-二羥基苯基硫醚、
4,4'-二羥基-3,3'-二甲基二苯基硫醚、
4,4'-二羥基二苯基亞砷、

4,4'-二羥基-3,3'-二甲基二苯基亞砷、
 4,4'-二羥基二苯基砷、
 4,4'-二羥基二苯基砷、
 4,4'-二羥基-3,3'-二甲基二苯基砷
 4,4'-磺醯基二酚、
 2,2'-二苯基-4,4'-磺醯基二酚、
 2,2'-二甲基-4,4'-磺醯基二酚、
 1,3-雙{2-(4-羥基苯基)丙基}苯、
 1,4-雙{2-(4-羥基苯基)丙基}苯、
 1,4-雙(4-羥基苯基)環己烷、
 1,3-雙(4-羥基苯基)環己烷、
 4,8-雙(4-羥基苯基)三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷、
 4,4'-(1,3-金剛烷二基)二酚及
 1,3-雙(4-羥基苯基)-5,7-二甲基金剛烷等。

其中因作為單體之安定性及其所含的雜質量較少者容易取得等的理由，較佳者例如有 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷(雙酚 A 或 BPA)。

上述芳香族二羥基化合物，為了控制玻璃轉移溫度、提高流動性、提高折射率、或減低雙折射率等控制光學性質等，必要時可組合上述各種單體(芳香族二羥基化合物)中之複數種。

又，可併用上述芳香族二羥基化合物與二羧酸化合物，作為聚酯碳酸酯。前述二羧酸化合物較佳為對苯二甲酸、間苯二甲酸、萘二羧酸、1,4-環己烷二羧酸等，此等

二羧酸採用以酸氯化物或酯化合物進行反應較佳。又，製造聚酯碳酸酯樹脂時，二羧酸係當前述二羥基成分與二羧酸成分之合計量為 100 莫耳 % 時，較佳為使用 0.5 ~ 45 莫耳 % 的範圍，更佳為 1 ~ 40 莫耳 % 的範圍。

又，本發明必要時，可併用上述芳香族二羥基化合物與一分子中具有 3 個以上，較佳為 3 ~ 6 之官能基的多官能化合物。這種多官能化合物較佳為使用具有酚性羥基、羧基的化合物。

3 官能化合物之具體例，例如有 1,1,1-參(4-羥基苯基)乙烷、2,2',2''-參(4-羥基苯基)二異丙基苯、 α -甲基- α,α',α'' -參(4-羥基苯基)-1,4-二乙苯、 α,α',α'' -參(4-羥基苯基)-1,3,5-三異丙基、氟化甘胺酸、4,6-二甲基-2,4,6-參(4-羥基苯基)-庚烷、1,3,5-參(4-羥基苯基)苯、2,2-雙[4,4-(4,4'-二羥基苯基)-環己基]-丙烷、偏苯三酸、1,3,5-苯三羧酸、均苯四甲酸、三羥甲基丙烷、1,2,5-戊三醇、3,4-二羥基苳醇、1,2,6-己三醇、1,3,5-金剛烷三醇等。

4 官能以上之化合物的具體例，例如有紅紫倍酚、2,3,4,4'-四羥基二苯甲酮、2,3,4,4'-四羥基二苯基甲烷、焦培酚酞、2,3,3',4,4',5'-六羥基二苯甲酮等。

其中，作為單體之安定性、及其所含的雜質量少者容易取得的觀點等，較佳為 1,1,1-參(4-羥基苯基)乙烷。

特別是將本發明之芳香族聚碳酸酯化合物作為導入有分支結構的芳香族聚碳酸酯化合物時，在芳香族二羥基化合物與碳酸酯鍵形成性化合物之反應時，將上述多官能化

合物作為分支化劑使用，可在其分子鏈內以任意的量導入分支結構。

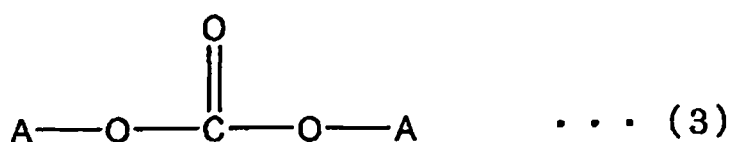
分支化劑之使用量(分支結構之導入量)，可視吹塑成形性、防滴性及難燃性等的改善目的而改變，但是相對於芳香族聚碳酸酯預聚物中之以上述一般式(1)表示的碳酸酯結構單位全量(總莫耳數)而言，較佳為 0.01~1 莫耳%，更佳為 0.1~0.9 莫耳%，特佳為 0.2~0.8 莫耳%。或相對於使用之芳香族二羥基化合物全量與分支化劑之合計莫耳數而言，較佳為 0.01~1 莫耳%，更佳者為 0.1~0.9 莫耳%，特佳為 0.2~0.8 莫耳%。

界面聚合法中，碳酸酯鍵結形成性化合物可使用光氣(Phosgene)等之鹵化羰基、鹵化甲酸酯化合物等。通常在酸結合劑及溶劑存在下進行反應。酸結合劑例如可使用氫氧化鈉、氫氧化鉀等之鹼金屬氫氧化物或吡啶等的胺化合物。溶劑例如可使用二氯甲烷、氯苯等的鹵化烴。另外，為了促進反應，也可使用例如三級胺或四級銨等的觸媒。此時，反應溫度通常為 0~40℃，反應時間為數分鐘~5 小時。

界面法中，為了形成所要之封閉末端基量(末端苯基濃度)，在芳香族聚碳酸酯化合物之製造時可使用末端停止劑。末端停止劑之具體例有 p-tert-丁基酚、酚、p-枯烯基酚、長鏈烷基取代酚等。末端停止劑之使用量係配合所要之芳香族聚碳酸酯化合物之末端苯基濃度或反應裝置、反應條件等來適當決定。

熔融聚合法中，碳酸二酯可作為碳酸酯鍵形成性化合物使用。碳酸二酯化合物，例如有以下述一般式(3)表示的化合物。

【化83】



一般式(3)中之 A 係可被取代之碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀的 1 價烴基。2 個 A 可相同或相異。

碳酸二酯之具體例有二苯基碳酸酯、二甲苯基碳酸酯、雙(2-氯苯基)碳酸酯、m-二甲苯基碳酸酯、二萘基碳酸酯、雙(4-苯基苯基)碳酸酯等之芳香族碳酸二酯。另外，視需要也可使用二甲基碳酸酯、二乙基碳酸酯、二丁基碳酸酯、二環己基碳酸酯等。此等中，就反應性、對所得之樹脂著色的安定性、及成本而言，以二苯基碳酸酯為佳。

熔融法係在製造芳香族聚碳酸酯化合物時，藉由相對於芳香族二羥基化合物，使用過量之碳酸二酯，可導入封閉末端基。本發明之芳香族聚碳酸酯化合物，較佳為在酯交換觸媒之存在下，使芳香族二羥基化合物與碳酸二酯，以碳酸二酯/芳香族二羥基化合物=1.0~1.3(莫耳比)的比例進行反應而得。換言之，相對於芳香族二羥基化合物之合計 1 莫耳，碳酸二酯使用 1.0~1.3 莫耳的比例，更佳為使

用 1.02~1.20 莫耳的比例。

使用碳酸二酯作為碳酸鍵結形成性化合物的熔融聚合法係在惰性氣體環境下，將所定比例的芳香族二羥基成分與碳酸二酯進行加熱，同時攪拌，使生成的醇或酚類餾出的方法來進行。反應溫度係因生成之醇或酚類的沸點而不同，通常在 120~350℃ 的範圍。反應係自初期進行減壓，使生成之醇或酚類餾出，同時使反應完結。又，為了促進反應時，也可使用一般使用的鹼性化合物觸媒等的酯交換觸媒。

鹼性化合物觸媒，例如有鹼金屬化合物及/或鹼土金屬化合物、含氮化合物、含硼化合物等。

鹼金屬化合物及/或鹼土金屬化合物，較佳為使用例如有鹼金屬化合物及/或鹼土金屬之有機酸鹽、無機鹽、氧化物、氫氧化物、氫化物或烷氧化物、四級氫氧化銨及彼等的鹽、胺類等，此等的化合物可單獨或組合使用。

鹼金屬化合物之具體例，例如可使用氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化銻、氫氧化鋰、碳酸氫鈉、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸銻、碳酸鋰、醋酸鈉、醋酸鉀、醋酸銻、醋酸鋰、硬脂酸鈉、硬脂酸鉀、硬脂酸銻、硬脂酸鋰、葡萄糖酸鈉(sodium gluconate)、氫化硼鈉、苯基化硼鈉、苯甲酸鈉、苯甲酸鉀、苯甲酸銻、苯甲酸鋰、磷酸氫二鈉、磷酸氫二鉀、磷酸氫二鋰、苯基磷酸二鈉、雙酚 A 之二鈉鹽、二鉀鹽、二銻鹽、二鋰鹽、酚之鈉鹽、鉀鹽、銻鹽、鋰鹽、 Ph_4BNa 、 $\text{N}(\text{CHCO}_2\text{Na})_3$ 、 PhNa_2PO_4 等。

鹼土金屬化合物之具體例，例如可使用氫氧化鎂、氫氧化鈣、氫氧化鋁、氫氧化鋇、碳酸氫鎂、碳酸氫鈣、碳酸氫鋁、碳酸氫鋇、碳酸鎂、碳酸鈣、碳酸鋁、碳酸鋇、醋酸鎂、醋酸鈣、醋酸鋁、醋酸鋇、硬脂酸鎂、硬脂酸鈣、苯甲酸鈣、苯基磷酸鎂等。

含氮化合物之具體例，例如可使用四甲基氫氧化銨、四乙基氫氧化銨、四丙基氫氧化銨、四丁基氫氧化銨、三甲基苄基氫氧化銨等具有烷基及/或芳基等的四級氫氧化銨類、三乙胺、二甲基苄胺、三苯胺等之三級胺類、二乙胺、二丁胺等之二級胺類、丙胺、丁胺等之一級胺類、2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、苯并咪唑等之咪唑類、或氨、四甲基硼酸銨、四丁基硼酸銨、四丁基四苯基硼酸銨 (Tetrabutylammonium Tetraphenylborate)、四苯基四苯基硼酸銨等的鹼或鹼性鹽等。

含硼化合物之具體例有 $\text{Et}_4\text{PB}(\text{OH})_4$ 、 Ph_4PBPh_4 等。

酯交換觸媒較佳為使用鋅、錫、銻、鉛的鹽，此等可單獨或組合使用。

酯交換觸媒，具體而言可使用醋酸鋅、苯甲酸鋅、2-乙基己酸鋅、氯化亞錫(II)、氯化錫(IV)、醋酸亞錫(II)、醋酸錫(IV)、二丁基二月桂酸錫、二丁基氧化錫、二丁基二甲氧化錫、乙醯基乙酸銻、氧化醋酸銻 (Zirconium Oxyacetate)、四丁氧化銻、醋酸亞鉛(II)、醋酸鉛(IV)等。

此等觸媒係相對於芳香族二羥基化合物之合為 1 莫

耳，使用 $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-3}$ 莫耳的比例，較佳為 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-5}$ 莫耳的比例。

熔融法中之反應溫度，較佳為 $180^{\circ}\text{C} \sim 320^{\circ}\text{C}$ 的範圍，更佳為 $180^{\circ}\text{C} \sim 310^{\circ}\text{C}$ ，特佳為 $180^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 。又，減壓度為 $20\text{kPaA}(150\text{torr})$ 以下，更佳為 $13\text{kPaA}(100\text{torr})$ 以下，更佳為 $1.3\text{kPaA}(10\text{torr})$ 以下，特佳為 $0.67 \sim 0.013\text{kPaA}$ ($5 \sim 0.1\text{torr}$)。更具體而言，由 $20\text{kPaA}(150\text{torr}) \cdot 180^{\circ}\text{C}$ 附近開始慢慢昇溫，調整為高真空狀態，最後在 $0.13\text{kPaA}(1\text{torr})$ 以下，昇溫至 $260^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ (更佳為 $260^{\circ}\text{C} \sim 280^{\circ}\text{C}$)。急速的昇溫、高真空化會餉除碳酸酯鍵形成性化合物(DPC)，變得無法維持適當的反應莫耳比，有時無法得到所要的化合物。

本發明之芳香族聚碳酸酯化合物，可配合其用途，將結構黏性指數(N 值)設定為 1.3 以下者。換言之，使該芳香族聚碳酸酯化合物與脂肪族二醇化合物反應，製造具有具備高分子量及高流動性，且不含分支結構(N 值低)之特徵的芳香族聚碳酸酯樹脂時，該芳香族聚碳酸酯化合物之 N 值較佳為 1.3 以下，更佳為 1.28 以下，特佳為 1.25 以下。其中，結構黏性指數「N 值」係芳香族聚碳酸酯樹脂之分支化度的指標，以下述數式(1)表示。

[數 8]

$$N\text{值} = (\log(Q160\text{值}) - \log(Q10\text{值})) / (\log 160 - \log 10) \quad \dots (1)$$

上述數式(1)中，Q160 值係表示在 280℃、荷重 160kg 下測定之單位時間內的熔融流動體積(ml/sec)(使用(股)島津製作所製：CFT-500D 型測定(以下同樣)，由衝程(Stroke)=7.0~10.0mm 計算得到)，Q10 值係表示在 280℃、荷重 10kg 下測定之單位時間內的熔融流動體積(ml/sec)(由衝程=7.0~10.0mm 計算得到)。(噴嘴徑 1mm×噴嘴長度 10mm)

本發明之芳香族聚碳酸酯化合物之 N 值為 1.3 以下之較低時，分支結構之含有比例少，直鏈結構的比例高。聚碳酸酯樹脂一般在相同的 Mw 下，增加分支結構的比例(提高 N 值時)，仍有流動性變高(Q 值變高)的傾向，使用具有這種特徵之本發明的芳香族聚碳酸酯化合物，與脂肪族二醇化合物反應，形成高分子量化的聚碳酸酯共聚合物，可保持 N 值低的狀態，達成高的動性(高 Q 值)。

本發明之芳香族聚碳酸酯化合物可配合其用途，設定為 N 值超過 1.3 之值者。換言之，使用所定量的分支化劑，將分支結構導入於該芳香族聚碳酸酯化合物中，可形成具有 N 值超過 1.3 之值，較佳為 1.31~2.0，更佳為 1.31~1.7 之分支結構的芳香族聚碳酸酯化合物。

使用這種所定量之分支化劑，導入分支結構之本發明的芳香族聚碳酸酯化合物作為預聚合物，此與特定之脂肪族二醇化合物在減壓條件下進行酯交換反應，可在溫和的條件下，短時間得到具有所要分支化度之高分子量的分支化芳香族聚碳酸酯樹脂。

(3) 芳香族聚碳酸酯預聚合物材料

本發明之芳香族聚碳酸酯化合物可作為包含使芳香族聚碳酸酯預聚合物與脂肪族二醇化合物，在酯交換觸媒之存在下，在減壓條件下進行酯交換反應之步驟的高分子量芳香族聚碳酸酯樹脂製造用的該芳香族聚碳酸酯預聚合物使用。換言之，將本發明之末端被封閉之芳香族聚碳酸酯化合物(預聚合物)作為主體之芳香族聚碳酸酯預聚合物材料，與脂肪族二醇化合物(連結劑)進行酯交換反應，將來自存在於預聚合物之碳酸酯鍵形成化合物之封閉末端基(例如末端苯基)取代成醇性羥基，使芳香族聚碳酸酯預聚合物彼此之連結反應快速進行，可增加分子量，因此可以溫和的條件高速達成高分子量化。

含有用於這種用途之本發明的芳香族聚碳酸酯預聚合物作為主體的高分子量芳香族聚碳酸酯樹脂製造用預聚合物材料，其中殘碳酸酯單體量較佳為 3000ppm 以下，更佳為殘碳酸酯單體量為 2000ppm 以下，特佳為 1000ppm 以下。

使殘碳酸酯單體量為 3000ppm 以下的方法，無特別限定，可使用選擇調整製造時之碳酸二酯之投入量(例如相對於芳香族二羥基化合物之合計 1 莫耳，為不超過 1.3 莫耳的量，更佳為不超過 1.2 莫耳的量)、或適當之反應溫度(例如 180℃~320℃)及減壓度(例如 150torr 以下)等的方法。

高分子量芳香族聚碳酸酯樹脂製造用預聚合物材料係

使用結構黏性指數(N 值)為 1.25 以下者時，預聚合物之分支結構的含有比例少，直鏈結構的比例高，因此這種預聚合物材料與脂肪族二醇化合物進行反應形成高分子量化時，可保持 N 值低的狀態，得到高分子量且高的動性(高 Q 值)的芳香族聚碳酸酯樹脂(聚碳酸酯共聚合物)。所得之高分子量芳香族聚碳酸酯樹脂的 N 值(結構黏性指數)較佳為 1.3 以下，更佳為 1.28 以下，特佳為 1.25 以下，與芳香族聚碳酸酯化合物(預聚合物)之間，N 值無較大的變動。

本發明的芳香族聚碳酸酯化合物使用導入有顯示 N 值為超過 1.25 之值之分支結構的芳香族聚碳酸酯化合物時，與上述脂肪族二醇化合物進行酯交換反應，可在溫和的條件下，短時間得到具有配合使用之分支化劑量之所要分支化度之高分子量的分支化芳香族聚碳酸酯樹脂。此時，所得之分支化芳香族聚碳酸酯樹脂的分支化度(N 值)為 1.31~2.2，更佳為 1.31~2.0 的範圍，特佳為 1.31~1.9 的範圍。

【實施方式】

[實施例]

以下藉由實施例說明本發明，但是本發明不受此等實施例所限制。實施例中之測定值係使用下述方法或裝置進行測定。

1)聚苯乙烯換算重量平均分子量(Mw)：使用 GPC，

以氯仿作為展開溶劑，使用已知分子量(分子量分布=1)的標準聚苯乙烯，製作校正曲線。依據此校正曲線，由 GPC 之滯留時間(Retention time)計算得到。

2)玻璃轉移溫度(Tg)：藉由差示熱掃描熱量分析計(DSC)進行測定。

3)聚合物之全部末端基量(莫耳數)：將樹脂試料(sample)0.25g 溶解於 5ml 之重氫取代氯仿中，在 23℃ 下使用核磁共振分析裝置 ^1H -NMR(日本電子公司製、商品名「LA-500」)測定末端基，以聚合物 1ton 單位的莫耳數表示。

4)羥基末端濃度(ppm)：在二氯甲烷溶液中，由聚合物與四氯化鈦所形成的複合物藉由 UV/可見光分析(546nm)進行測定。或由 ^1H -NMR 的解析結果，觀測末端羥基進行測定。

5)末端苯基濃度(末端 Ph 濃度；莫耳%)：由 ^1H -NMR 之解析結果，藉由下述數式而得。

[數 9]

$$\text{Ph末端量(mol\%)} = \frac{(\text{末端-Ph之H面積比}/2)}{(\text{末端-Ph之H面積比}/2 + \text{-Ph之H面積比}/8)} \times 100$$

6)樹脂色相(YI 值)：將樹脂試料 6g 溶解於 60ml 之二氯甲烷中，以光路長 6cm 的 cell，使用分光式色差計(日本電色工業公司製、商品名「SE-2000」)測定 YI 值。

7)流動性(Q 值)：Q 值係熔融樹脂之流出量(ml/sec)，使用高化式流動器 CFT-500D(島津製作所(股)製)，以 130℃乾燥 5 小時後，藉由 280℃、荷重 160kg 測定之單位時間的熔融流動體積進行評價。

8)N 值：使用高化式流動器 CFT-500D(島津製作所製(股)製)，對於 130℃下乾燥 5 小時後的芳香族聚碳酸酯(試料)，以 280℃、荷重 160kg 所測定的單位時間的熔融流動體積作為 Q160 值，同樣地，以 280℃、荷重 10kg 所測定之單位時間之熔融流動體積作為 Q10 值，使用此等藉由下式(1)求得。

[數 10]

$$N\text{值} = (\log(Q160\text{值}) - \log(Q10\text{值})) / (\log 160 - \log 10) \quad \dots (1)$$

9)i 值=1 之高分子化合物的比例：上述一般式(III)中之 i 值(來自脂肪族二醇化合物之結構單位的鏈長)為 1 之高分子化合物的比例係藉由所得之聚碳酸酯共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 解析結果而得。

10)殘留碳酸酯單體(DPC)量及殘量酚(PhOH)量：藉由 GPC(UV 檢測器)或 GC，使用內部標準法進行定量。

11)樹脂中之環狀碳酸酯含量：將樹脂試料 10g 溶解於二氯甲烷 100ml 中，在攪拌狀態下滴下於 1000ml 的甲醇中。過濾取得沈澱物，除去濾液中的溶劑。所得的固體藉由 GC-MS 依以下的測定條件進行分析。此測定條件下

的檢測臨界值為 0.0005ppm。

GC-MS 測定條件：

測定裝置：Agilent HP6890/5973MSD

管柱：capillary column DB-5MS，30m×0.25mm
I.D.，膜厚 0.5μm

昇溫條件：50℃(5min hold)-300℃(15min hold)，
10℃/min

注入口溫度：300℃、注入量：1.0μl(Split 比 25)

離子化法：EI 法

載體氣體：He；1.0ml/min

Aux 溫度：300℃

質量掃描範圍：33-700

溶劑：HPLC 用氯仿

內部標準物質：1,3,5-三羥甲基酚

12)樹脂之熱滯留試驗：將試料樹脂 1g 置入試驗管內，以氮取代後的手套箱(GLOVE BOX)(酸素濃度 0.0%)內，使用設定為 120℃的加熱器(Block heater)乾燥 2 小時。接著，在同手套箱內，使用設定為 360℃之加熱器(Block heater)進行加熱滯留 50 分鐘。測定熱滯留試驗前後之分子量(Mw)保持率(%)及 YI 值的變化量。此試驗係以例如樹脂之熔融黏度必須保持低黏度的精密成形等，提供聚碳酸酯之一般的成形溫度之最大水準的熱經歷的試驗。50 分鐘的長滯留時間係設定在實際的成形現場，假設包含裝置之問題等之最長的滯留時間。

13)熱滯留試驗前後之樹脂色相(YI 值)：將樹脂試料 1g 溶解於 60ml 之二氯甲烷中，以光路長 6cm 的 cell，使用分光式色差計(日本電色工業公司製、商品名「SE-2000」)測定 YI 值。

以下實施例及比較例所使用之脂肪族二醇化合物的化學純度均為 98~99%，氯含量為 0.8ppm 以下，鹼金屬、鹼土金屬、鈦及重金屬(鐵、鎳、鉻、鋅、銅、錳、鈷、鉬、錫)之含量分別為 1ppm 以下。芳香族二羥基化合物及碳酸二酯之化學純度為 99%以上，氯含量為 0.8ppm 以下，鹼金屬、鹼土金屬、鈦及重金屬(鐵、鎳、鉻、鋅、銅、錳、鈷、鉬、錫)之含量分別為 1ppm 以下。

以下的實施例中，有時預聚合物以「PP」表示，羥基以「OH 基」表示，苯基以「Ph」表示。

<實施例 1>

將 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷 10,000g(43.80 莫耳)、二苯基碳酸酯 10,581g(49.39 莫耳)及作為觸媒之碳酸氫鈉 $1\mu\text{mol/mol}$ (觸媒係以相對於 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷的莫耳數來計算)置入附有攪拌機及餾出裝置之 50L 的 SUS 製反應器中，使體系內取代成氮氣氛下。減壓度調整為 27kPaA(200torr)，以 200℃將原料進行加熱熔融，攪拌 30 分鐘。

然後，花費 4 小時將由反應系餾出的酚在冷卻管中凝集、除去，然後進行酯交換反應，使體系內形成 260℃、

減壓度為 $0.13\text{kPaA}(1\text{torr})$ 以下，保持 1 小時。

接著，花費 20 分鐘，將體系內保持 280°C 、減壓度 $0.13\text{kPaA}(1\text{torr})$ 以下的狀態，投入作為脂肪族二醇化合物之熔融後的 9,9-雙[4-(2-羥基乙氧基)苯基]蒽(以下簡稱為「BPEF」) $396\text{g}(0.90\text{莫耳})$ ，攪拌混練 30 分鐘持續酯交換反應。得到重量平均分子量(Mw)：55,000 的碳酸酯共聚合物。

所得之聚碳酸酯共聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 解析結果如圖 1($^1\text{H-NMR}$ 圖表(chart)圖 A)及圖 2($^1\text{H-NMR}$ 圖表(chart)圖 B)所示。圖 1 係將來自脂肪族二醇化合物之波峰(BPEF 之亞甲基鏈部)擴大，確認為來自脂肪族二醇化合物之結構單位的波峰。BPEF 單體的亞甲基鏈係在 3.9ppm 附近具有信號，但是與芳香族二羥基化合物進行反應，很明顯位移至不同的位置。此外， 4.8ppm 係芳香族 OH 基的波峰。

藉由此等波峰可確認由形成由芳香族聚碳酸酯鏈與脂肪族二醇部位所構成的結構體。最強的 2 條波峰係表示 BPEF 與芳香族聚碳酸酯鏈進行鍵結的結構，相鄰之較弱的 2 條波峰係表示 BPEF 彼此藉由碳酸酯鍵連結的(嵌段共聚合)。

又，依據圖 2 時，確認 BPEF 之苯基部分的波峰，由此可確認藉由芳香族聚碳酸酯鏈與脂肪族二醇部位所形成的結構。

換言之，得知在此所得的聚碳酸酯共聚合物，主要係由具有在上述一般式(III)中，來自脂肪族二醇化合物之結

構單位的鏈長為 1(i 值 = 1)時的結構(芳香族聚碳酸酯鏈與來自脂肪族二醇化合物之結構單位 1 個所構成的結構)的高分子化合物所構成者。由此 $^1\text{H-NMR}$ 解析結果得知具有 i 值 = 1 之結構的高分子化合物的比例係相對於聚碳酸酯共聚合物全量為 98 莫耳 %。

又，所得的聚碳酸酯共聚合物中，來自脂肪族二醇化合物之結構單位(一般式(I)表示之結構單位)的比例為 1.7 莫耳%，來自芳香族二羥基化合物之結構單位(一般式(II)表示之結構單位)的比例為 98 莫耳%。又， Q_{160} 值係 0.17 ml/s，滿足表示 M_w 與 Q 值之關係的數式(2)。N 值(結構黏性指數)係 1.21。

所得之聚碳酸酯共聚物的物性值如表 1 所示。彎曲彈性模數(GPa)、彎曲強度(MPa)係藉由依據 JIS-K7171 的彎曲試驗，而伸張彈性模數(GPa)、伸張降伏強度(MPa)、伸張降伏伸度(%)、伸張斷裂強度(MPa)係藉由依據 JIS-K7113 的伸張試驗，Izod 衝擊強度(kg·cm/cm)係藉由依據 JIS-K7110 之試驗進行測定的值。

<實施例 2、3>

除了將脂肪族二醇之種類及使用量取代成表 1 所示外，與實施例 1 同樣的操作進行實驗。評價結果如表 1 所示。

<預聚合物之製造例 1；PP-A>

將 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷 10,000g(43.80 莫耳)、二苯基碳酸酯 10,558g(49.39 莫耳)及作為觸媒之碳酸氫鈉 $1\mu\text{mol/mol}$ (觸媒係以相對於 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷之莫耳數來計算)置入附有攪拌機及餾出裝置之 50L 的 SUS 製反應器中，使體系內取代成氮氣氛下。減壓度調整為 27kPaA(200torr)，以 200℃將原料進行加熱熔融，攪拌 30 分鐘。

然後，花費 4 小時將由反應系餾出的酚在冷卻管中凝集、除去，然後進行酯交換反應，使體系內形成 260℃、減壓度為 0.13kPaA(1torr)以下，再保持 1 小時。得到重量平均分子量(Mw)；24,000 之聚碳酸酯預聚合物(以下有時簡稱為「PP-A」)。

所得之聚碳酸酯預聚合物的 OH 濃度(ppm)及苯基末端濃度(Ph 末端濃度；mol%)等如表 2 所示。表 2 中，OH 濃度係由 NMR 計算得到的值，表示全聚合物中所含的 OH 基濃度。又，Ph 末端濃度係藉由 NMR 計算得到的值，表示全伸苯基及苯基末端中之苯基(包括被羥基取代的苯基)末端濃度。

<預聚合物之製造例 2；PP-B>

將 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷 9,995g(43.78 莫耳)、二苯基碳酸酯 10,321g(48.18 莫耳)及作為觸媒之碳酸氫鈉 $1\mu\text{mol/mol}$ (觸媒係以相對於 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷之莫耳數來計算)置入附有攪拌機及餾出裝置之 50L 的 SUS 製

反應器中，使體系內取代成氮氣氛下。減壓度調整為 27kPaA(200torr)，以 200℃將原料進行加熱熔融，攪拌 30 分鐘。

然後，花費 4 小時將由反應系餾出的酚在冷卻管中凝集、除去，然後進行酯交換反應，使體系內形成 260℃、減壓度為 0.13kPaA(1torr)以下，再保持 2 小時。得到重量平均分子量(Mw)：33,000 之聚碳酸酯預聚合物(以下有時簡稱為「PP-B」)。

所得之聚碳酸酯預聚合物的 OH 濃度(ppm)及苯基末端濃度(Ph 末端濃度；mol%)等如表 2 所示。又，Ph 末端濃度係藉由 NMR 計算得到的值，表示全伸苯基及苯基末端中之苯基末端濃度。

<預聚合物之製造例 3；PP-C>

將 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷 125.00g(0.548 莫耳)與 0.3g 之亞硫酸溶解於 8 質量%的氫氧化鈉水溶液 730ml 中。此等中再添加 300ml 的二氯甲烷進行攪拌，保持 15℃的狀態，以 15 分鐘吹入之光氣 70.50g(0.713 莫耳)。

吹入光氣結束後，添加作為分子量調節劑的酚 5.16g(0.055mol)，再追加 8 質量%的氫氧化鈉水溶液 130ml，激烈攪拌使反應液乳化後，添加 0.60ml 之三乙胺，在 20℃~25℃下攪拌約 1 小時進行聚合。聚合終了後，將反應液分離成水相與有機相，有機相以磷酸中和後，進行水洗。將所得的聚合物溶液滴下至保持 50℃的溫

水中，蒸發除去溶劑同時將固形化物粉碎得到白色粉末狀沉澱物。所得的沉澱物進行過濾，以 120℃ 乾燥 24 小時得到聚合物粉末(以下有時簡稱為「PP-C」)。

所得之聚碳酸酯預聚合物的 OH 濃度(ppm)及苯基末端濃度(Ph 末端濃度；mol%)等如表 2 所示。Ph 末端濃度係藉由 NMR 計算得到的值，表示全伸苯基及苯基末端中的苯基濃度。

<實施例 4>

將芳香族聚碳酸酯預聚合物(以上述預聚合物之製造例 1 所得的 PP-A)10g 置入附有攪拌機及餾出裝置之 300cc 的四口燒瓶中，以 280℃ 真空下，加熱熔融。接著添加作為脂肪族二醇化合物的 9,9-雙[4-(2-羥基乙氧基)苯基]芴(BPEF)0.33g，以夾套溫度 280℃、壓力 0.04kPaA(0.3torr)進行攪拌混練 60 分鐘，進行酯交換反應。觸媒係直接使用芳香族聚碳酸酯預聚合物聚合時的聚合觸媒。

將由反應系餾出之酚以冷卻管凝集，由反應系中除去，得到重量平均分子量(Mw)=37,000、Q 值=0.400、i 值=1 之高分子化合物的比例(成為 i 值=1 之結構的脂肪族二醇骨架的比例)=96 莫耳%、N 值=1.22 的聚碳酸酯共聚物。結果如表 3 所示。

<實施例 5~15>

除了將芳香族聚碳酸酯預聚合物及脂肪族二醇化合物取代如表 3 所示外，與實施例 4 同樣進行實驗。使用 PP-C 的體系中，添加作為觸媒的碳酸氫鈉 $1\mu\text{mol/mol}$ (觸媒係以相對於 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷單元之莫耳數來計算)。結果如表 3 所示。

<比較例 1>

將 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷 10,000g(43.80 莫耳)、二苯基碳酸酯 10,000g(46.68 莫耳)及作為觸媒之碳酸氫鈉 $1\mu\text{mol/mol}$ (觸媒係以相對於 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷單元之莫耳數來計算)置入附有攪拌機及餾出裝置之 50L 的 SUS 製反應器中，使體系內取代成氮氣氛下。減壓度調整為 27kPaA(200torr)，以 200℃將原料進行加熱熔融，攪拌 30 分鐘。

然後，花費 4 小時將由反應系餾出的酚在冷卻管中凝集、除去，進行酯交換反應，使體系內形成 260℃、減壓度為 0.13kPaA(1torr)以下，再保持 7 小時。得到重量平均分子量(Mw)：63,000、羥基末端濃度 700ppm 的芳香族聚碳酸酯約 10kg。所得的聚碳酸酯的物性值如表 1 所示。

<比較例 2>

將 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷 3634g(15.92 莫耳)與 30g 的亞硫酸溶解於 5 質量%的氫氧化鈉水溶液 40L 中。此等中再添加 17L 的二氯甲烷進行攪拌，保持 15℃的狀態，

以 15 分鐘吹入之光氣 2100g(21.23 莫耳)。吹入光氣結束後，添加作為分子量調節劑的 *p*-tert-丁基酚 99.91g(0.67 莫耳)，再追加 5 質量%的氫氧化鈉水溶液 10L、二氯甲烷 20L，激烈攪拌使反應液乳化後，添加 20ml 之三乙胺，在 20℃~25℃下攪拌約 1 小時進行聚合。聚合終了後，將反應液分離成水相與有機相，有機相以磷酸中和後，進行水洗。將所得的聚合物溶液滴下至保持 50℃的溫水中，蒸發除去溶劑同時將固形化物粉碎得到白色粉末狀沉澱物。所得的沉澱物進行過濾，以 120℃乾燥 24 小時得到聚合物粉末。

<比較例 3>

除了 *p*-tert-丁基酚設定為 78.86g(0.52 莫耳)外，與比較例 2 同樣操作。所得之聚碳酸酯的物性值如表 1 所示。

<比較例 4>

將 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷 50.96g(0.2232 莫耳)、二苯基碳酸酯 49.04g(0.229 莫耳)及作為觸媒之碳酸氫鈉 1 μ mol/mol(觸媒係以相對於 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷單元之莫耳數來計算)置入附有攪拌機及餾出裝置之 300cc 的四口燒瓶中，氮氣氛下，加熱至 180℃攪拌 30 分鐘。

然後，減壓度調整為 20kPaA(150torr)，同時以 60℃/hr 的速度昇溫至 200℃，該溫度保持 40 分鐘，進行酯交換反應。再以 75℃/hr 的速度昇溫至 225℃，該溫度

保持 10 分鐘。接著以 65°C/hr 的速度昇溫至 260°C ，花費 1 小時將減壓度設定為 $0.13\text{kPaA}(1\text{torr})$ 以下，再保持 6 小時。得到重量平均分子量 (Mw)：44,000 的芳香族聚碳酸酯 30g。所得之聚碳酸酯之物性的評價結果如表 4 所示。

<比較例 5>

將 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷 50.98g(0.2233 莫耳)、二苯基碳酸酯 49.04g(0.229 莫耳)及作為觸媒之碳酸氫鈉 $1\mu\text{mol/mol}$ (觸媒係以相對於 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷單元之莫耳數來計算)置入附有攪拌機及餾出裝置之 300cc 的四口燒瓶中，氮氣氛下，加熱至 180°C 攪拌 30 分鐘。

然後，減壓度調整為 $20\text{kPaA}(150\text{torr})$ ，同時以 60°C/hr 的速度昇溫至 200°C ，該溫度保持 40 分鐘，進行酯交換反應。再以 75°C/hr 的速度昇溫至 225°C ，該溫度保持 10 分鐘。接著以 65°C/hr 的速度昇溫至 260°C ，花費 1 小時將減壓度設定為 $0.13\text{kPaA}(1\text{torr})$ 以下，再保持 7 小時。得到重量平均分子量 (Mw)：50,000 的芳香族聚碳酸酯 30g。所得之聚碳酸酯之物性的評價結果如表 4 所示。

表 1

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
BPA(g)	10000	10000	10000	10000		
BPA(mol)	43.80	43.80	43.80	43.80		
DPC(g)	10581	10560	10200	10000		
DPC(mol)	49.39	49.30	47.61	46.68		
DPC/BPA 莫耳比	1.13	1.13	1.09	1.07		
連結劑	BPEF	BPA-2EO	PCPDM	-		
連結劑之式量	439	316	262	-		
連結劑量(g)	396	327	257	-		
連結劑量(mol)	0.90	1.03	0.98	-		
Mw	55000	68000	48000	63000	46000	57000
YI 值	1.0	1.6	1.0	2.1	1.3	1.2
T _g (°C)	153	153	152	152	155	155
彎曲彈性率(GPa)	2.3	2.3	2.2	2.2	2.3	2.3
彎曲強度 (MPa)	91	91	91	87	86	87
伸張彈性率(GPa)	1.7	1.6	1.7	1.6	1.7	1.7
伸張降伏強度(MPa)	64	64	63	63	61	62
伸張降伏伸度 (%)	5.9	6.0	6.0	6.2	5.9	6.0
伸張斷裂強度(MPa)	71	71	71	70	71	73
Izod(kg·cm/cm)	93	95	96	97	91	99
Q 值[ml/s] 160kg	0.1700	0.0450	0.1414	0.0377	0.0995	0.0315
N 值	1.21	1.23	1.13	1.31	1.20	1.15
i 值 = 1 之高分子化合物之 比例(莫耳%)	98	97	100			
一般式(I)表示之結構單位 的比例(莫耳%)	1.7	2.1	1.6			

表 2

	PP-A	PP-B	PP-C
BPA(g)	10000	9995.1	
BPA(mol)	43.80	43.78	
DPC(g)	10558	10321	
DPC(mol)	49.29	48.18	
DPC/BPA 莫耳比	1.13	1.10	
Mw	24000	33000	22000
OH 濃度 (ppm)	181	73	73
Ph 末端濃度(mol%)	7.3	5.1	7.8

表 3

	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15
使用的PP	PP-A	PP-B	PP-C	PP-A	PP-B	PP-C	PP-A	PP-B	PP-C	PP-A	PP-B	PP-C
二醇之式量	439	439	439	316	316	316	274	274	274	226	226	226
二醇量 (g)	0.33	0.22	0.35	0.24	0.16	0.25	0.20	0.14	0.22	0.17	0.12	0.18
二醇量 (mol)	0.00075	0.00050	0.00080	0.00075	0.00051	0.00080	0.00073	0.00051	0.00080	0.00075	0.00051	0.00080
Mw	37000	71000	37000	33000	47000	42000	52688	61000	47000	46000	48000	43000
Q值[cc/s] 160kg	0.4000	0.0266	0.3267	0.4357	0.1569	0.2258	0.1799	0.0523	0.1600	0.2200	0.2213	0.2844
N值	1.22	1.25	1.19	1.18	1.22	1.18	1.18	1.22	1.22	1.13	1.21	1.20
Tg(°C)	151	155	151	150	153	153	152	153	151	152	152	151
i值=1之高分子化合物之比例(莫耳%)	96	98	88	89	92	94	78	100	74	100	100	100
一般式(I)表示之結構單位的比例(莫耳%)	1.9	1.3	2.0	1.9	1.3	2.0	1.9	1.3	2.0	1.9	1.3	2.0

表 4

	比較例4	比較例5
BPA(g)	50.96	50.98
BPA(mol)	0.2232	0.2233
DPC(g)	49.04	49.04
DPC(mol)	0.229	0.229
DPC/BPA 莫耳比	1.03	1.03
連結劑	-	-
連結劑之式量	-	-
連結劑量 (g)	-	-
連結劑量 (mol)	-	-
Mw	44000	50000
Q值[ml/s] 160kg	0.1264	0.0788
N值	1.30	1.31

<預聚合物之製造例 4；PP-D>

將 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷 10,000.6g(43.81 莫耳)、二苯基碳酸酯 10,560.0g(49.30 莫耳)及作為觸媒之碳酸鈹 0.5 μ mol/mol(觸媒係以相對於 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷之莫耳數來計算)置入附有攪拌機及餾出裝置之 50L 的 SUS 製反應器中，使體系內取代成氮氣氛下。減壓度調整為 27kPaA(200torr)，以 200℃將原料進行加熱熔融，攪拌 30 分鐘。

然後，花費 4 小時將由反應系餾出的酚在冷卻管中凝集、除去，然後進行酯交換反應，使體系內形成 260℃、減壓度為 0.13kPaA(1torr)以下，再保持 1 小時。得到重量平均分子量(Mw)；22,000 之聚碳酸酯預聚合物(以下有時簡稱為「PP-D」)。

所得之聚碳酸酯預聚合物的 OH 濃度(ppm)及苯基末端濃度(Ph 末端濃度；mol%)等如表 5 所示。表 5 中，OH 濃度係由 NMR 計算得到的值，表示全聚合物中所含的 OH 基濃度。又，Ph 末端濃度係藉由 NMR 計算得到的值，表示全伸苯基及苯基末端中之苯基(包括被羥基取代的苯基)末端濃度。

<實施例 16>

將以上述預聚合物之製造例 4 所得的芳香族聚碳酸酯預聚合物「PP-D」30g 置入附有攪拌機及餾出裝置之 300cc 的四口燒瓶中，以 280℃、常壓下，加熱熔融。接著添加作為脂肪族二醇化合物的 1,4-環己烷二甲醇(CHDM)0.22g，以夾套溫度 280℃、常壓下進行攪拌混練 1 分鐘。接著壓力 0.04kPaA(0.3torr)下進行攪拌混練 45 分鐘，進行酯交換反應。觸媒係直接使用芳香族聚碳酸酯預聚合物聚合時的聚合觸媒。

將由反應系餾出之酚以冷卻管凝集，由反應系中除去，得到重量平均分子量(Mw)=48,000、Q 值=0.1294、i 值=1 之高分子化合物的比例(成為 i 值=1 之結構的脂肪族二醇骨架的比例)=100 莫耳%、N 值=1.22 的聚碳酸酯共聚物。結果如表 6 所示。

<實施例 17>

將芳香族聚碳酸酯預聚合物(以上述預聚合物之製造

例 4 所得的「PP-D」)30g 置入附有攪拌機及餾出裝置之 300cc 的四口燒瓶中，以 300℃、常壓下，加熱熔融。接著添加作為脂肪族二醇化合物的 1,4-環己烷二甲醇 (CHDM)0.22g，以夾套溫度 300℃、常壓下進行攪拌混練 15 分鐘。接著壓力 0.04kPaA(0.3torr)下進行攪拌混練 45 分鐘，進行酯交換反應。觸媒係直接使用芳香族聚碳酸酯預聚合物聚合時的聚合觸媒。

將由反應系餾出之酚以冷卻管凝集，由反應系中除去，得到重量平均分子量 (M_w)=65,000、Q 值=0.0305、i 值=1 之高分子化合物的比例(成為 i 值=1 之結構的脂肪族二醇骨架的比例)=100 莫耳%、N 值=1.20 的聚碳酸酯共聚合物。結果如表 6 所示。

<實施例 18>

將芳香族聚碳酸酯預聚合物(以上述預聚合物之製造例 4 所得的「PP-D」)30g 置入附有攪拌機及餾出裝置之 300cc 的四口燒瓶中，以 300℃、常壓下，加熱熔融。接著添加作為脂肪族二醇化合物的十氫萘二甲醇 (DDM)0.30g，以夾套溫度 300℃、常壓下進行攪拌混練 15 分鐘。接著壓力 0.04kPaA(0.3torr)下進行攪拌混練 30 分鐘，進行酯交換反應。觸媒係直接使用芳香族聚碳酸酯預聚合物聚合時的聚合觸媒。

將由反應系餾出之酚以冷卻管凝集，由反應系中除去，得到重量平均分子量 (M_w)=66,000、Q 值=0.0319、i

值=1 之高分子化合物的比例(成爲 i 值=1 之結構的脂肪族二醇骨架的比例)=100 莫耳%、N 值=1.19 的聚碳酸酯共聚合物。結果如表 6 所示。

<實施例 19>

將芳香族聚碳酸酯預聚合物(以上述預聚合物之製造例 4 所得的「PP-D」)30g 置入附有攪拌機及餾出裝置之 300cc 的四口燒瓶中，以 280℃、常壓下，加熱熔融。接著添加作爲脂肪族二醇化合物的十氫萘二甲醇(DDM)0.30g，以夾套溫度 280℃、常壓下進行攪拌混練 1 分鐘。接著壓力 0.04kPaA(0.3torr)下進行攪拌混練 55 分鐘，進行酯交換反應。觸媒係直接使用芳香族聚碳酸酯預聚合物聚合時的聚合觸媒。

將由反應系餾出之酚以冷卻管凝集，由反應系中除去，得到重量平均分子量(Mw)=61,000、Q 值=0.0440、i 值=1 之高分子化合物的比例(成爲 i 值=1 之結構的脂肪族二醇骨架的比例)=100 莫耳%、N 值=1.17 的聚碳酸酯共聚合物。結果如表 6 所示。

表5

	PP-D
BPA(g)	10000.6
BPA(mol)	43.81
DPC(g)	10560
DPC(mol)	49.30
DPC/BPA 莫耳比	1.13
Mw	22000
OH 濃度 (ppm)	60
Ph末端濃度(mol%)	5.0

表6

	實施例 16	實施例 17	實施例 18	實施例 19
使用的PP	PP-D	PP-D	PP-D	PP-D
連結劑	CHDM	CHDM	DDM	DDM
連結劑之式量	144	144	198	198
連結劑量(g)	0.22	0.22	0.30	0.30
連結劑量 (mol)	0.00151	0.00151	0.00151	0.00151
Mw	48000	65000	66000	61000
Q值[cc/s] 160kg	0.1294	0.0305	0.0319	0.0440
N值	1.22	1.20	1.19	1.17
Tg(°C)	149	150	149	150
i值=1之高分子化合物 的比例(莫耳%)	100	100	100	100
脂肪族二醇化合物表示之來 自結構單位(一般式(I)表示 之結構單位)的比例(莫耳%)	1.3	1.3	1.3	1.3

圖 3 係表示上述實施例與比較例所得之聚碳酸酯之 M_w 與 Q 值(160kg 荷重、280℃測定時)的關係圖。本發明之聚碳酸酯共聚合物相較於以往公知的聚碳酸酯樹脂，即使相同的分子量值，也有流動性升高的傾向。

圖 3 的圖表中，本發明之聚碳酸酯共聚合物(實施例 1~19)係以 ■ (黑色四方)記號表示。與界面法所得之聚碳酸酯(比較例 2 及 3)(○印)或不具有由脂肪族二醇化合物所衍生之脂肪族二醇部位之結構的通常熔融法所得的聚碳酸酯(比較例 1、4、5)(△記號)比較，顯示流動性升高。

圖 4 係表示以上述實施例與比較例所得之聚碳酸酯之 M_w 與 N 值的關係圖。觀察圖 4 之 M_w 與 N 值的關係時，得知本發明之聚碳酸酯共聚合物明顯 N 值較低，即使以熔融法製造，其分支結構的比例極少。

<實施例 20>

將芳香族聚碳酸酯預聚合物(以上述預聚合物之製造例 4 所得的「PP-D」)30.13g 置入附有攪拌機及餾出裝置之 300cc 的四口燒瓶中，以 280℃加熱熔融。接著以夾套溫度 280℃、常壓下添加作為脂肪族二醇化合物的 2-丁基-2-乙基丙烷-1,3-二醇(BEPD)0.34g，進行攪拌混練 3 分鐘。

接著以夾套溫度 280℃、壓力 0.04kPaA(0.3torr)下進行攪拌混練 70 分鐘，進行酯交換反應。觸媒係直接使用芳香族聚碳酸酯預聚合物聚合時的聚合觸媒。

將由反應系餾出的酚、環狀碳酸酯(5-丁基-5-乙基-1,3-二噁烷-2-酮)及未反應的 2-丁基-2-乙基丙烷-1,3-二醇(BEPD)以冷卻管凝集，由反應系中除去得到重量平均分子量(M_w)=56,400、N 值=1.19、環狀碳酸酯(5-丁基-5-乙基-1,3-二噁烷-2-酮)含有 154ppm 的聚碳酸酯樹脂。

將所得之樹脂 1g 置入試驗管中，經氮取代之手套箱(GLOVE BOX)(氧濃度 0.0%)內，使用設定為 120℃的加熱器(Block heater)乾燥 2 小時。接著，在同手套箱內，使用設定為 360℃之加熱器(Block heater)進行加熱滯留 50 分鐘。結果滯留試驗前後的分子量(M_w)保持率(%)為 98%，YI 值的變化量為 +5.0。

BEPD 之添加、攪拌終了時之混合物的 $^1\text{H-NMR}$ 曲線圖如圖 5 所示，及最終所得之聚碳酸酯樹脂的 $^1\text{H-NMR}$ 曲線圖如圖 6 所示。圖 5 中，來自與芳香族聚碳酸酯預聚合物反應的 BEPD 之波峰與未反應之 BEPD 單體的波峰不同。圖 6 中，來自反應後的 BEPD 的波峰及未反應之 BEPD 單體的波峰消失。

由此可知，在此所得之芳香族聚碳酸酯樹脂係不具有來自脂肪族二醇化合物之結構單位的均聚碳酸酯，而添加後的脂肪族二醇一旦與芳香族聚碳酸酯預聚合物反應後，以環狀碳酸酯形態被排除至反應系外。

<實施例 21~26>

除了將芳香族聚碳酸酯預聚合物之投入量及使用的脂

肪族二醇化合物及其投入量改變如表 7 所示外，與實施例 20 同樣進行，得到聚碳酸酯樹脂。所得之聚碳酸酯樹脂的各種物性如表 7 所示。

<比較例 6>

除了使用與實施例 20 相同的芳香族聚碳酸酯預聚合物，未添加脂肪族二醇化合物外，與實施例 20 同樣以短時間進行反應後， M_w 仍為 22000，分子量未上升。

表7

	實施例20	實施例21	實施例22	實施例23	實施例24	實施例25	實施例26	比較例6
使用的PP	PP-D	PP-D	PP-D	PP-D	PP-D	PP-D	PP-D	PP-D
使用的PP量(g)	30.13	30.02	29.98	30.05	30.13	30.00	30.06	30.00
脂肪族二醇種	BEPD	DIBPD	EMPD	DEPD	MPPD	NPG-DI	1,2-PD	無添加
脂肪族二醇之沸點(°C)	271	280	226	250	230	-	188	-
脂肪族二醇之式量	160	188	118	132	132	234	76	-
脂肪族二醇量(g)	0.34	0.36	0.19	0.21	0.27	0.52	0.53	-
脂肪族二醇量(莫耳)	0.00211	0.00189	0.00163	0.00161	0.00205	0.00220	0.00693	-
相對於PP之全末端量I莫耳的莫耳數(莫耳)	0.33	0.29	0.25	0.25	0.32	0.34	0.35	-
常壓混練終了時來自脂肪族二醇化合物之結構單位(以一般式(I)表示之結構單位)之比例(莫耳%)	1.21	1.14	0.71	0.79	0.93	1.02	0.13	-
所得之樹脂的Mw	56400	41700	44000	42700	37000	38600	36100	22000
所得之樹脂的N值	1.21	1.21	1.20	1.19	1.21	1.19	1.20	
所得之樹脂之 Tg(°C)	149	149	149	149	148	148	148	
所得之樹脂中來自脂肪族二醇化合物之結構單位(以一般式(I)表示之結構單位)的比例(莫耳%)	0.00	0.07	0.09	0.03	0.00	0.34	0.00	
環狀碳酸酯含量(ppm)	154.211	674.570	23.876	49.286	23.247	4.931	0.042	
360°C50分鐘滯留試驗前Mw	56400	41700	44000	42700	37000	38600	36100	
360°C50分鐘滯留試驗後Mw	55000	38300	33200	40000	31000	30000	22000	
360°C50分鐘滯留試驗後Mw保持率(%)	98	92	75	94	84	78	61	
360°C50分鐘滯留試驗前YI值	0.5	0.9	1.1	0.9	1.2	1.2	0.8	
360°C50分鐘滯留試驗前YI值	6.0	24.5	17.3	16.3	25.1	29.4	18.8	
360°C50分鐘滯留試驗前後YI值變化量	5.0	23.6	16.2	15.4	23.9	28.2	18.0	

如實施例 20~26 所示，最終所得之樹脂中來自脂肪族

二醇化合物之結構單位的比例(莫耳數)，相對於脂肪族二醇化合物之添加·混練終了時的同比例(莫耳數)，明顯減少。依據本發明之使用具有以前述一般式(g1)~(g4)表示之結構之脂肪族二醇化合物的製造方法時，最終所得之樹脂中來自脂肪族二醇化合物之結構單位的比例(莫耳數)，相對於脂肪族二醇化合物之添加·混練終了時的同比例(莫耳數)為 50%以下，較佳為 40%以下，更佳為 30%以下，特佳為 20%以下，最佳為 10%以下。

本發明之使用具有以前述一般式(g1)~(g4)表示之結構的脂肪族二醇化合物的製造方法所得之接近均聚碳酸酯樹脂的高分子量聚碳酸酯樹脂具有高的熱安定性，在 360℃-50 分鐘之極苛刻的熱滯留試驗前後，分子量(Mw)保持率高，YI 值變化量低，此可由上述實施例 20~26 的結果可知。

同樣測定上述實施例 1~3 所得之聚碳酸酯共聚物的熱安定性，結果如下述。比較此結果得知，以本發明之使用具有以前述一般式(g1)~(g4)表示之結構之脂肪族二醇化合物的製造方法所得的高分子量聚碳酸酯樹脂，具有極優異的熱安定性。使用以上述比較例 1 之以往熔融法形成高分子量化之聚碳酸酯，同樣進行熱滯留試驗時，產生凝膠化，因此各種物性評價困難。

(實施例 1)

360℃-50 分鐘滯留試驗前 Mw；55000

360°C -50 分鐘滯留試驗後 Mw ; 21400
360°C -50 分鐘滯留試驗後 Mw 保持率 (%) ; 39
360°C -50 分鐘滯留試驗前 YI 值 ; 1.0
360°C -50 分鐘滯留試驗後 YI 值 ; 58.0
360°C -50 分鐘滯留試驗後 YI 值變化量 ; 57.0

(實施例 2)

360°C -50 分鐘滯留試驗前 Mw ; 68000
360°C -50 分鐘滯留試驗後 Mw ; 28000
360°C -50 分鐘滯留試驗後 Mw 保持率 (%) ; 41
360°C -50 分鐘滯留試驗前 YI 值 ; 1.6
360°C -50 分鐘滯留試驗後 YI 值 ; 60.0
360°C -50 分鐘滯留試驗後 YI 值變化量 ; 58.4

(實施例 3)

360°C -50 分鐘滯留試驗前 Mw ; 48000
360°C -50 分鐘滯留試驗後 Mw ; 23000
360°C -50 分鐘滯留試驗後 Mw 保持率 (%) ; 48
360°C -50 分鐘滯留試驗前 YI 值 ; 1.0
360°C -50 分鐘滯留試驗後 YI 值 ; 65.0
360°C -50 分鐘滯留試驗後 YI 值變化量 ; 64.0

<實施例 27>

將 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷 50.000g(0.219 莫耳)、二

苯基碳酸酯 48.091g(0.224 莫耳)及作為觸媒之碳酸氫鈉 $1\mu\text{mol/mol}$ (觸媒係以相對於 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷單元之莫耳數來計算)置入附有攪拌機及餾出裝置之 500cc 的四口燒瓶中，氮氣氛下，加熱至 180°C 攪拌 30 分鐘。

然後，減壓度調整為 $20\text{kPaA}(150\text{torr})$ ，同時以 60°C/hr 的速度昇溫至 200°C ，該溫度保持 40 分鐘，進行酯交換反應。再以 75°C/hr 的速度昇溫至 225°C ，該溫度保持 10 分鐘。接著以 65°C/hr 的速度昇溫至 260°C ，花費 1 小時將減壓度設定為 $0.13\text{kPaA}(1\text{torr})$ 以下，再保持 40 分鐘。得到重量平均分子量(Mw)：29,000 的芳香族聚碳酸酯化合物(芳香族聚碳酸酯樹脂製造用預聚合物；以下有時僅稱為「芳香族聚碳酸酯預聚合物」或「PP」)50g。

所得之芳香族聚碳酸酯預聚合物的末端羥基濃度為 1500ppm ，末端苯基濃度為 $3.5\text{mol}\%$ ，N 值(結構黏性指數)為 1.23。結果如表 1 所示。

將芳香族聚碳酸酯預聚合物 10g 置入附有攪拌機及餾出裝置之 300cc 的四口燒瓶中，以 280°C 、真空下加熱熔融。接著添加作為脂肪族二醇化合物之 9,9-雙[4-(2-羥基乙氧基)苯基]芴(BPEF)0.153g，以夾套溫度 280°C 、壓力 $0.04\text{kPaA}(0.3\text{torr})$ 下進行攪拌混練 30 分鐘，進行酯交換反應。觸媒係直接使用芳香族聚碳酸酯預聚合物聚合時的聚合觸媒。

由反應系餾出的酚以冷卻管凝集，自反應系中除去，得到重量平均分子量(Mw)=60,000 的聚碳酸酯共聚合物。

結果如表 8 所示。

<實施例 28~31>

除了將 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、二苯基碳酸酯之使用量、脂肪族二醇之種類及使用量改為如表 1 所示外，與實施例 27 同樣操作進行實驗。結果如表 8 所示。

<實施例 32>

將 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷 10,000g(43.8 莫耳)、二苯基碳酸酯 10,322g(48.2 莫耳)及作為觸媒之碳酸氫鈉 $3\mu\text{mol/mol}$ (觸媒係以相對於 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷之莫耳數來計算)置入附有攪拌機及餾出裝置之 50L 的 SUS 製反應器中，使體系內取代成氮氣氛下。減壓度調整為 $27\text{kPaA}(200\text{torr})$ ，以 200°C 將原料進行加熱熔融，攪拌 30 分鐘。

然後，花費 4 小時將由反應系餾出的酚在冷卻管中凝集、除去，然後進行酯交換反應，使體系內形成 260°C 、減壓度為 $0.13\text{kPaA}(1\text{torr})$ 以下，再保持 1 小時。得到重量平均分子量(Mw)：23,000 之芳香族聚碳酸酯預聚合物。

所得之芳香族聚碳酸酯預聚合物的末端羥基濃度為 500ppm ，末端苯基濃度為 $6.6\text{mol}\%$ ，N 值(結構黏性指數)為 1.20。結果如表 8 所示。表 8 中，末端羥基濃度係由 $^1\text{H-NMR}$ 計算得到的值，表示全聚合物中所含的 OH 基濃度。又，末端苯基濃度係藉由 $^1\text{H-NMR}$ 計算得到的值，表

示全伸苯基及苯基末端中之末端苯基濃度。

將上述芳香族聚碳酸酯預聚合物 10g 置入附有攪拌機及餾出裝置之 300cc 的四口燒瓶中，以 280℃、真空下加熱熔融。接著添加作為脂肪族二醇化合物之 9,9-雙[4-(2-羥基乙氧基)苯基]芴(BPEF)0.33g，以夾套溫度 280℃、壓力 0.04kPaA(0.3torr)下進行攪拌混練 15 分鐘，進行酯交換反應。觸媒係直接使用芳香族聚碳酸酯預聚合物聚合時的聚合觸媒。

由反應系餾出的酚以冷卻管凝集，自反應系中除去，得到重量平均分子量(Mw)=50,000 的聚碳酸酯共聚合物。結果如表 8 所示。

<實施例 33~36>

除了將 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、二苯基碳酸酯之使用量、脂肪族二醇的種類及使用量改為如表 8 所示外，與實施例 32 同樣的操作進行實驗。結果如表 8 所示。

以實施例 34 所得之芳香族聚碳酸酯預聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 解析結果如圖 7 所示。圖 7 中，將來自聚碳酸酯樹脂之苯基及伸苯基的波峰擴大，確認來自苯基末端基的波峰。2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷單元的伸苯基在 7.0~7.3ppm 具有信號，來自苯基末端基之波峰在 7.4ppm 附近具有信號。由此信號強度比計算得到末端苯基濃度。

<實施例 37>

將 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷 50.000g(0.219mol)、二苯基碳酸酯 49.000g(0.229mol)、1,1,1-三苯酚(trisphenol)乙烷(以下有時簡稱「TPE」)0.210g(0.00069mol)、及作為觸媒之碳酸氫鈉 3 μ mol/mol 置入附有攪拌機及餾出裝置之 500cc 的四口燒瓶中，氮氣氛下，加熱至 180℃ 攪拌 30 分鐘。

然後，減壓度調整為 20kPa(150torr)，同時以 60℃/hr 的速度昇溫至 200℃，該溫度保持 40 分鐘，進行酯交換反應。再以 75℃/hr 的速度昇溫至 225℃，該溫度保持 10 分鐘。接著以 65℃/hr 的速度昇溫至 260℃，花費 1 小時將減壓度設定為 0.13kPaA(1torr)以下。得到重量平均分子量(Mw)：27,000 的芳香族聚碳酸酯預聚合物 50g。

此芳香族聚碳酸酯預聚合物的末端羥基濃度為 480ppm，末端苯基濃度為 7.3mol%，N 值(結構黏性指數)為 1.31。結果如表 9 所示。表 9 中，末端羥基濃度係由 $^1\text{H-NMR}$ 計算得到的值，表示全聚合物中所含的羥基(OH 基)濃度。又，末端苯基濃度係藉由 $^1\text{H-NMR}$ 計算得到的值，表示全伸苯基及苯基末端中之末端苯基濃度。

將上述芳香族聚碳酸酯預聚合物 10g 置入附有攪拌機及餾出裝置之 300cc 的四口燒瓶中，以 290℃、真空下加熱熔融。接著投入 9,9-雙[4-(2-羥基乙氧基)苯基]蒽 0.328g(2.1mmol)，以夾套溫度 290℃、壓力 0.04kPa(0.3torr)下進行攪拌混練 15 分鐘。由反應系餾出的酚以冷卻管凝集，自反應系中除去。結果所得之芳香族

聚碳酸酯樹脂的重量平均分子量(M_w)=55,000。所得之聚合物的物性值如表 9 所示。

<實施例 38>

將 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、二苯基碳酸酯、1,1,1-三苯酚乙烷及脂肪族二醇的使用量改為如表 9 所示外，與實施例 37 同樣操作進行實驗。結果如表 9 所示。

<比較例 7>

除了將 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、二苯基碳酸酯的使用量、脂肪族二醇的種類及使用量改為如表 8 所示外，與實施例 32 同樣的操作進行實驗。結果如表 8 所示。此物因末端羥基濃度高，末端苯基濃度低，因此芳香族聚碳酸酯樹脂未充分進行高分子量化。

<比較例 8>

除了將 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、1,1,1-三苯酚乙烷、二苯基碳酸酯及脂肪族二醇的使用量改為如表 9 所示外，與實施例 37 同樣操作進行實驗。結果如表 9 所示。此物係因末端羥基濃度高，末端苯基濃度低，因此芳香族聚碳酸酯樹脂未充分進行高分子量化。

表 8

	BPA		DPC		DPC/ BPA 莫耳比	PP 分子量	殘留 DPC ppm	殘留 PhOH ppm	末端OH 濃度 ppm	末端Ph 濃度 mol%	N值	PP (g)	二醇種	二醇 式量	二醇量 (g)	共聚合物 分子量
	(g)	(mol)	(g)	(mol)												
實施例27	50.000	0.219	48.091	0.224	1.025	29000	200	240	1500	3.5	1.23	10	BPEF	438.51	0.153	60000
實施例28	50.000	0.219	49.264	0.230	1.050	30000	600	120	700	5.7	1.23	10	BPA-2EO	316.39	0.182	60000
實施例29	50.000	0.219	50.437	0.235	1.075	21000	1500	20	70	7.4	1.15	10	BP-2EO	274.31	0.209	42000
實施例30	50.000	0.219	51.610	0.241	1.100	21000	1600	20	30	7.7	1.18	10	PCPDM	262.39	0.210	42000
實施例31	50.000	0.219	48.091	0.224	1.025	48000	100	40	1000	2.0	1.29	10	BPEF	438.51	0.086	55000
實施例32	10000	43.8	10322	48.2	1.100	23000	900	150	500	6.6	1.20	10	BPEF	438.51	0.295	50000
實施例33	10000	43.8	10557	49.3	1.125	20000	1900	140	300	7.9	1.14	10	BPA-2EO	316.39	0.257	44000
實施例34	10000	43.8	10322	48.2	1.100	21000	900	250	600	6.8	1.13	10	BP-2EO	274.31	0.190	45000
實施例35	10000	43.8	10557	49.3	1.125	19000	1500	190	500	7.6	1.12	10	PCPDM	262.39	0.207	41000
實施例36	10000	43.8	10791	50.4	1.150	17000	2600	140	250	8.9	1.11	10	FG	226.27	0.209	35000
比較例 7	10000	43.8	9618	44.9	1.025	31000	30	150	2700	1.9	1.24	10	BPEF	438.51	0.082	32000

表 9

	BPA		TPE		DPC		DPC/ BPA 莫耳比	PP 分子量	殘留 DPC ppm	殘留 PhOH ppm	末端OH 濃度 ppm	末端Ph 濃度 mol%	N值	PP (g)	二醇種	二醇 式量	二醇量 (g)	共聚合物 分子量
	(g)	(mol)	(g)	(mol)	(g)	(mol)												
實施例 37	50.000	0.219	0.210	0.00069	49.000	0.229	1.047	27000	800	120	480	7.3	1.31	10	BPEF	438.51	0.328	55000
實施例 38	50.000	0.219	0.339	0.00111	49.000	0.229	1.049	28000	700	130	300	5.1	1.50	10	BPEF	438.51	0.225	60000
比較例 8	50.000	0.219	0.210	0.00069	45.000	0.210	0.962	28000	50	100	2500	1.9	1.32	10	BPEF	438.51	0.082	29000

表 1~9 中的符號係如下所示。

PP：芳香族聚碳酸酯化合物(預聚合物)

BPA：2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷

DPC：二苯基碳酸酯

TPE：1,1,1-三苯酚乙烷

BPEF：9,9-雙[4-(2-羥基乙氧基)苯基]蒽(沸點：約 625℃)

BPA-2EO：2,2'-雙[4-(2-羥基乙氧基)苯基]丙烷(沸點：約 480℃)

BP-2EO：4,4'-雙(2-羥基乙氧基)聯苯(沸點：約 430℃)

PCPDM：五環十五烷二甲醇(沸點：約 420℃)

FG：蒽二醇(沸點：約 370℃)

CHDM：1,4-環己烷二甲醇(沸點：約 283℃)

DDM：十氫化萘二甲醇(沸點：約 341℃)

BEPD：2-丁基-2-乙基丙烷-1,3-二醇

DIBPD：2,2-二異丁基丙烷-1,3-二醇

EMPD：2-乙基-2-甲基丙烷-1,3-二醇

DEPD：2,2-二乙基丙烷-1,3-二醇

MPPD：2-甲基-2-丙基丙烷-1,3-二醇

NPG-DI：雙(3-羥基-2,2-二甲基丙基)碳酸酯

1,2-PD：丙烷-1,2-二醇

[產業上之可利用性]

本發明之新穎的聚碳酸酯共聚合物係不使用其他樹脂

·添加劑等，可維持以往界面法所得之聚碳酸酯的物性，且具有即使高分子量也可提高流動性的特徵。又，不需要受限的製造條件，可藉由簡便的製造方法來製造。

這種本發明之高流動性聚碳酸酯共聚合物作為以往汎用聚碳酸酯樹脂或組成物替代物使用時，具有成形循環變快，可將成形溫度設定較低等的優點，可用於以各種射出成形或吹塑成形、擠出成形、射出吹塑成形、旋轉成形、壓縮成形等所得之各種成形品、薄片、薄膜等用途。又，因節省使用電力等，因此可減低對自然環境之負擔及成形體的製造成本，經濟效益優異，是一種對自然環境優的樹脂。

又，本發明之使用具有以前述一般式(g1)~(g4)表示之結構的脂肪族二醇化合物的高分子量芳香族聚碳酸酯樹脂之製造方法時，藉由將副生成之環狀碳酸酯排除至反應系外，不僅高分子量、且高流動性，品質優異，且可得到與界面法所得者相同結構，具有良好的耐熱性的聚碳酸酯樹脂。

以這種方法所得之本發明的高分子量芳香族聚碳酸酯樹脂係與上述聚碳酸酯共聚合物同樣，作為以往汎用聚碳酸酯樹脂或組成物替代物使用時，具有成形循環變快，可將成形溫度設定較低等的優點，可用於以各種射出成形或吹塑成形、擠出成形、射出吹塑成形、旋轉成形、壓縮成形等所得之各種成形品、薄片、薄膜等用途。又，因節省使用電力等，因此可減低對自然環境之負擔及成形體的製

造成本，經濟效益優異，是一種對自然環境優的樹脂。特別是即使長時間提供聚碳酸酯之一般成形溫度之最大等級的熱經歷，也顯示分子量(Mw)保持率高(例如 70%以上)、YI 值變化量小(例如 +25 以下)等極優異的熱安定性。因此，特別是用於樹脂之熔融黏度需要保持較低的精密成形等。

又，本發明之新穎的芳香族聚碳酸酯化合物係具有特定的末端物性者，特別適合作為與具有鍵結於末端羥基之脂肪族羥基之特定脂肪族二醇化合物進行酯交換反應所得的聚碳酸酯樹脂製造用預聚合物材料。

將本發明之芳香族聚碳酸酯化合物與特定脂肪族二醇化合物進行酯交換反應，可保持芳香族聚碳酸酯樹脂之良好的品質，且可以簡便的方法達成充分高的高分子量化。特別是高分子量卻具備高流動性，且不使用添加劑等可製造不含分支結構的聚碳酸酯共聚合物。此外，前述芳香族聚碳酸酯化合物使用所定量的分支化劑，導入分支結構時，可簡單製造具有所要分支化度的芳香族聚碳酸酯樹脂。

【圖式簡單說明】

[圖 1]本發明之實施例 1 所得之聚碳酸酯共聚合物的¹H-NMR 圖譜(CHART)圖(A)。

[圖 2]本發明之實施例 1 所得之聚碳酸酯共聚合物的¹H-NMR 圖譜圖(B)。

[圖 3]本發明之實施例 1~19、比較例 1~5 所得之聚碳酸酯中之 M_w 與 Q 值(160kg 荷重、280℃測定時)的關係圖。

[圖 4]本發明之實施例 1~19、比較例 1~5 所得之聚碳酸酯中之 M_w 與 N 值之關係圖。

[圖 5]本發明之實施例 20 中之反應物的 1H -NMR 圖譜圖。

[圖 6]本發明之實施例 20 所得之樹脂的 1H -NMR 圖譜圖。

[圖 7]本發明之實施例 34 所得之芳香族聚碳酸酯預聚合物的 1H -NMR 圖譜圖。

附4)

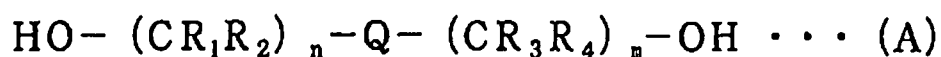
(10) 年3月16日 修正 録 頁(1)

空白頁

七、申請專利範圍

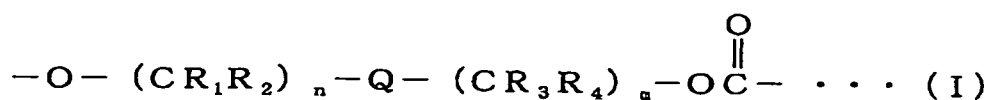
1. 一種高流動性聚碳酸酯共聚合物，其特徵係實質上由以下述一般式(A)表示，沸點為 240℃ 以上，具有鍵結於末端羥基之脂肪族烴基之二醇化合物所衍生之以下述一般式(I)表示之結構單位與以下述一般式(II)表示之結構單位形成所成，且滿足以下的條件(a)~(d)，

【化5】



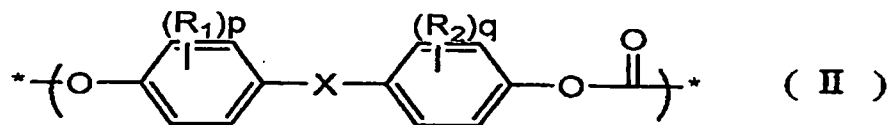
(一般式(A)中，Q 係表示可含不同原子之碳數 3 以上之烴基， R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 係各自獨立表示選自氫原子、碳數 1~30 之脂肪族烴基、及碳數 6~20 之芳香族烴基所成群之基團， n 及 m 係各自獨立表示 0~10 的整數，但是 Q 不包含鍵結於末端羥基的脂肪族烴基時， n 及 m 係各自獨立表示 1~10 之整數， R_1 及 R_2 之至少一方與 R_3 及 R_4 之至少一方係各自獨立選自氫原子及脂肪族烴基所成群)

【化1】



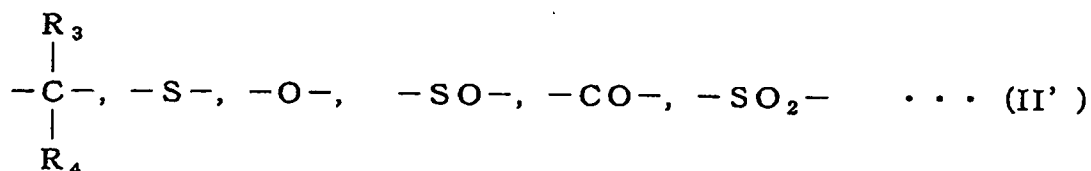
(一般式(I)中，Q、 R_1 ~ R_4 、 n 及 m 係如上述所定義)

【化 2】



(一般式 (II) 中， R_1 及 R_2 係各自獨立表示鹵素原子、碳數 1~20 之烷基、碳數 1~20 之烷氧基、碳數 6~20 之環烷基、碳數 6~20 之芳基、碳數 6~20 之環烷氧基、或碳數 6~20 之芳氧基， p 及 q 係表示 0~4 之整數， X 係僅表示鍵結或選自以下述一般式 (II') 表示之二價有機基群的基團，

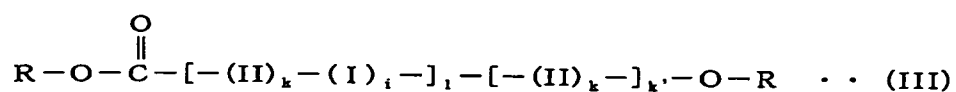
【化 3】



(一般式 (II') 中， R_3 及 R_4 係各自獨立表示氫原子、碳數 1~10 之烷基、或碳數 6~10 之芳基， R_3 與 R_4 可鍵結形成脂肪族環)

(a) 具有以下之以一般式 (III) 表示的結構，

【化 4】



(一般式(III)中， k 係表示4以上之整數， i 係表示1以上之整數， l 係表示1以上之整數， k' 係表示0或1的整數， R 係表示直鏈或分支之烴基、可含氟之苯基或氫原子，但是前述共聚合物全量中，70重量%以上為 $i=1$)

(b)相對於構成前述聚碳酸酯共聚合物之結構單位全量，以一般式(I)表示之結構單位的比例為1~30莫耳%，以一般式(II)表示之結構單位的比例為99~70莫耳%，

(c)流動性指標之280℃、荷重160kg下測定之單位時間之融熔樹脂之流出量 Q 值(280℃、160kg荷重)為0.02~1.0ml/s，

(d)重量平均分子量(M_w)為30,000~100,000。

2.如申請專利範圍第1項之高流動性聚碳酸酯共聚合物，其中以下述數式(1)表示的 N 值(結構黏性指數)為1.25以下，

[數 1]

$$N\text{值} = (\log(Q_{160\text{值}}) - \log(Q_{10\text{值}})) / (\log 160 - \log 10) \cdots (1)。$$

3.如申請專利範圍第1項之高流動性聚碳酸酯共聚合物，其中前述 M_w 與 Q 值為滿足下述數式(2)者，

[數 2]

$$4.61 \times \text{EXP}(-0.0000785 \times M_w) < Q(\text{ml/s}) \cdots (2)。$$

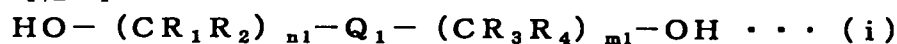
4.如申請專利範圍第1項之高流動性聚碳酸酯共聚合物，其中前述 M_w 與 Q 值為滿足下述數式(3)者，

[數 3]

$$4.61 \times \text{EXP}(-0.0000785 \times \text{Mw}) < Q(\text{ml/s}) < 2.30 \times \text{EXP}(-0.0000310 \times \text{Mw}) \quad \cdots (3)。$$

5.如申請專利範圍第 1 項之高流動性聚碳酸酯共聚合物，其中前述二醇化合物為以下述一般式(i)表示的化合物，

【化 6】

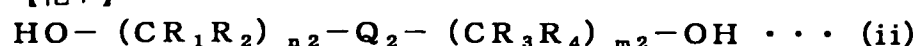


(一般式(i)中， Q_1 係表示含有芳香環之碳數 6~40 的烴基， R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 係各自獨立表示選自氫原子、碳數 1~30 之脂肪族烴基、及碳數 6~20 之芳香族烴基所成群之基團， $n1$ 及 $m1$ 係各自獨立表示 1~10 之整數)。

6.如申請專利範圍第 5 項之高流動性聚碳酸酯共聚合物，其中前述二醇化合物為選自 4,4'-雙(2-羥基乙氧基)聯苯、2,2'-雙[(2-羥基乙氧基)苯基]丙烷、9,9-雙[4-(2-羥基乙氧基)苯基]蒾、9,9-雙(羥基甲基)蒾、9,9-雙(羥基乙基)蒾、蒾乙二醇(glycol)、及蒾二乙醇所成群的化合物。

7.如申請專利範圍第 1 項之高流動性聚碳酸酯共聚合物，其中前述二醇化合物為以下述一般式(ii)表示的化合物，

【化 7】



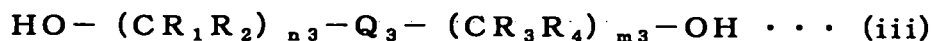
(一般式(ii)中， Q_2 係表示可含有雜環之直鏈狀或分支狀之碳數 3~40 之烴基， R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 係各自獨立表示選自氫原子、碳數 1~30 之脂肪族烴基、及碳數 6~20 之芳香族烴基所成群之基團， n_2 及 m_2 係各自獨立表示 0~10 之整數)。

8.如申請專利範圍第 7 項之高流動性聚碳酸酯共聚合物，其中前述 Q_2 表示具有不含雜環之分支的碳數 6~40 之鏈狀脂肪族烴基。

9.如申請專利範圍第 8 項之高流動性聚碳酸酯共聚合物，其中前述二醇化合物為選自 2-丁基-2-乙基丙烷-1,3-二醇、2,2-二異丁基丙烷-1,3-二醇、及 2,2-二乙基丙烷-1,3-二醇所成群。

10.如申請專利範圍第 1 項之高流動性聚碳酸酯共聚合物，其中前述二醇化合物為以下述一般式(iii)表示的化合物，

【化 8】



(一般式(iii)中， Q_3 係表示碳數 6~40 之環狀烴基， R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 係各自獨立表示選自氫原子、碳數 1~30 之脂肪族烴基、及碳數 6~20 之芳香族烴基所成群之基團， n_3 及 m_3 係各自獨立表示 0~10 之整數)。

11.如申請專利範圍第 10 項之高流動性聚碳酸酯共聚合物，其中前述二醇化合物為選自五環十五烷二甲醇、

1,4-環己烷二甲醇、1,3-金剛烷二甲醇、十氫萘-2,6-二甲醇、及三環癸烷二甲醇所成群之至少一個化合物。

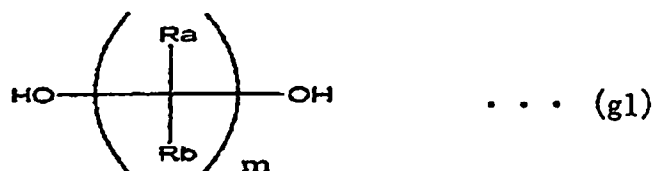
12.一種成形體，其特徵係使用如申請專利範圍第 1 項之聚碳酸酯共聚合物，藉由選自由射出成形、吹塑成形、擠出成形、射出吹塑成形、旋轉成形、及壓縮成形所成群的成形法進行成形所成。

13.一種成形體，其特徵係由如申請專利範圍第 1 項之聚碳酸酯共聚合物所構成，選自薄片及薄膜所成群。

14.一種高分子量化之芳香族聚碳酸酯樹脂之製造方法，其特徵係包含

使芳香族聚碳酸酯與沸點為 240℃以上，且以下述一般式(g1)表示之二醇化合物，在酯交換觸媒之存在下進行反應，形成高分子量化的高分子量化步驟，

【化9】



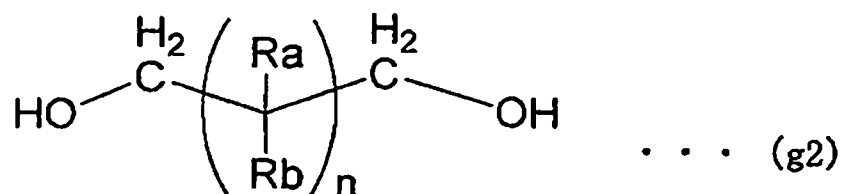
(一般式(g1)中，Ra 及 Rb 係各自獨立表示氫原子、碳數 1~12 之直鏈或分支之烷基或苯基，m 係表示 1~30 之整數)。

15.如申請專利範圍第 14 項之製造方法，其中前述一般式(g1)中之 m 為 2~8 之整數。

16.如申請專利範圍第 14 項之製造方法，其中前述以

一般式 (g1) 表示之二醇化合物為以下述一般式 (g2) 表示的化合物，

【化 10】

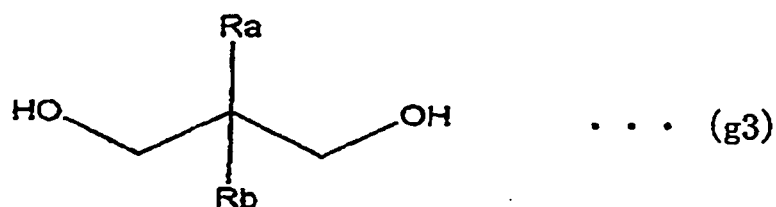


(一般式 (g2) 中，Ra 及 Rb 係各自獨立表示氫原子、碳數 1~12 之直鏈或分支之烷基或苯基，n 係表示 1~28 之整數)。

17. 如申請專利範圍第 16 項之製造方法，其中前述一般式 (g2) 中之 n 為 1~6 之整數。

18. 如申請專利範圍第 16 項之製造方法，其中前述以一般式 (g2) 表示之二醇化合物為以下述一般式 (g3) 表示的化合物，

【化 11】



(一般式 (g3) 中，Ra 及 Rb 係各自獨立表示氫原子、碳數 1~12 之直鏈或分支之烷基或苯基)。

19. 如申請專利範圍第 18 項之製造方法，其中前述一

般式(g3)中，Ra 及 Rb 係各自獨立表示氫原子或碳數 1~5 之直鏈或分支之烷基。

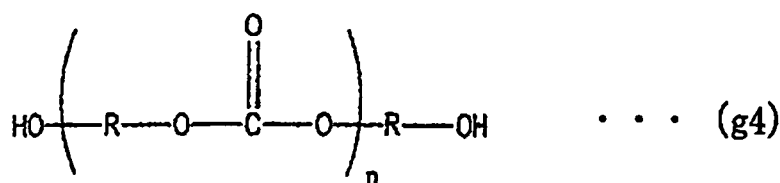
20.如申請專利範圍第 18 項之製造方法，其中前述一般式(g3)中，Ra 及 Rb 係各自獨立表示碳數 1~4 之直鏈或分支之烷基。

21.如申請專利範圍第 20 項之高分子量化之芳香族聚碳酸酯樹脂之製造方法，其中前述二醇化合物為選自 2-丁基-2-乙基丙烷-1,3-二醇、2,2-二異丁基丙烷-1,3-二醇及 2,2-二乙基丙烷-1,3-二醇所成群。

22.如申請專利範圍第 14~21 項中任一項之高分子量化之芳香族聚碳酸酯樹脂之製造方法，其係藉由將前述二醇化合物在減壓度 10torr(1333Pa 以下)以下的高真空下，直接供給高分子量化反應器，進行前述高分子量化步驟。

23.一種高分子量化之芳香族聚碳酸酯樹脂之製造方法，其特徵係包含使芳香族聚碳酸酯與以下述一般式(g4)表示之二醇化合物，在酯交換觸媒之存在下進行反應，形成高分子量化之高分子量化步驟，

【化 1 2】



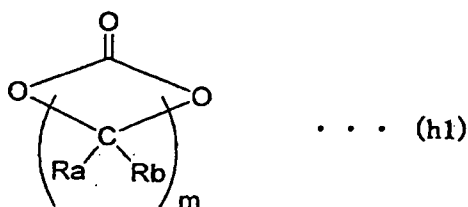
(一般式(g4)中，R 係以 $-(\text{CH}_2)_m-$ 表示之二價烴基(m 係

3~20 之整數)或 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ ， n 為 1~3)。

24.如申請專利範圍第 14 或 23 項之製造方法，其係包含使芳香族聚碳酸酯與二醇化合物，在酯交換觸媒之存在下進行反應形成高分子量化之高分子量化步驟及將前述高分子量化步驟副生成之環狀碳酸酯之至少一部份去除至反應系外的環狀碳酸酯除去步驟。

25.如申請專利範圍第 24 項之製造方法，其中前述環狀碳酸酯為以下述一般式 (h1) 表示的化合物，

【化 1 4】

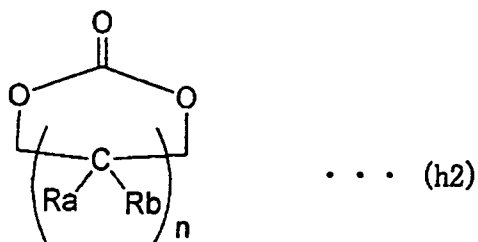


(一般式 (h1) 中， R_a 及 R_b 係各自獨立表示氫原子、碳數 1~12 之直鏈或分支之烷基或苯基， m 係表示 1~30 之整數)。

26.如申請專利範圍第 25 項之製造方法，其中前述一般式 (h1) 中之 m 為 2~8 之整數。

27.如申請專利範圍第 25 項之製造方法，其中前述以一般式 (h1) 表示之環狀碳酸酯為以下述一般式 (h2) 表示的化合物，

【化 1 5】

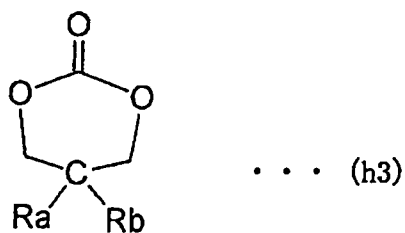


(一般式 (h2) 中，Ra 及 Rb 係各自獨立表示氫原子、碳數 1~12 之直鏈或分支之烷基或苯基，n 係表示 1~28 之整數)。

28. 如申請專利範圍第 27 項之製造方法，其中前述一般式 (h2) 中之 n 為 1~6 之整數。

29. 如申請專利範圍第 27 項之製造方法，其中前述以一般式 (h2) 表示之環狀碳酸酯為以下述一般式 (h3) 表示的化合物，

【化 1 6】



(一般式 (h3) 中，Ra 及 Rb 係各自獨立表示氫原子、碳數 1~12 之直鏈或分支之烷基或苯基)。

30. 如申請專利範圍第 29 項之製造方法，其中前述一般式 (h3) 中，Ra 及 Rb 係各自獨立表示氫原子或碳數 1~5 之直鏈烷基。

31. 如申請專利範圍第 14 或 23 項之製造方法，其中二醇化合物之使用量係相對於前述高分子量化步驟中之反

應前芳香族聚碳酸酯的全末端量 1 莫耳，為 0.01~1.0 莫耳。

32.如申請專利範圍第 14 或 23 項之製造方法，其中前述高分子量化步驟中之反應前的芳香族聚碳酸酯為至少一部份被末端封端。

33.如申請專利範圍第 14 或 23 項之製造方法，其中前述高分子量化步驟中之反應前的芳香族聚碳酸酯為藉由芳香族二羥基化合物與碳酸二酯之反應所得之被末端封端的預聚合物。

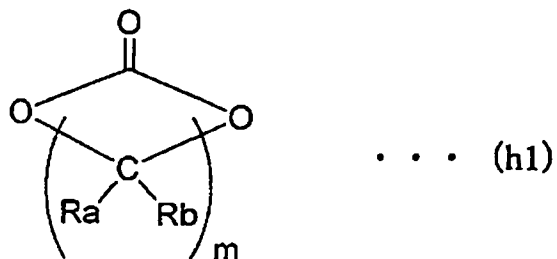
34.如申請專利範圍第 14 或 23 項之製造方法，其中前述高分子量化步驟中之反應前的芳香族聚碳酸酯之羥基末端濃度為 1500ppm 以下。

35.如申請專利範圍第 14 或 23 項之製造方法，其中前述高分子量化步驟中之反應後之高分子量化之芳香族聚碳酸酯樹脂的重量平均分子量(Mw)比該高分子量化步驟中之反應前之芳香族聚碳酸酯的重量平均分子量(Mw)高 5,000 以上。

36.如申請專利範圍第 14 或 23 項之製造方法，其中前述高分子量化步驟中之反應前之芳香族聚碳酸酯的重量平均分子量(Mw)為 5,000~60,000。

37.一種聚碳酸酯樹脂組成物，其特徵係以如申請專利範圍第 14 或 23 項之製造方法所得之高分子量化的芳香族聚碳酸酯樹脂為主體，且含有 3000ppm 以下之以下述一般式(h1)表示的環狀碳酸酯，

【化 1 7】

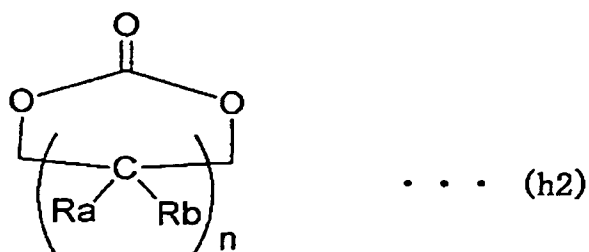


(一般式(h1)中，Ra 及 Rb 係各自獨立表示氫原子、碳數 1~12 之直鏈或分支之烷基或苯基，m 係表示 1~30 之整數)。

38.如申請專利範圍第 37 項之聚碳酸酯樹脂組成物，其中前述一般式(h1)中之 m 為 2~8 之整數。

39.如申請專利範圍第 37 項之聚碳酸酯樹脂組成物，其中前述以一般式(h1)表示的環狀碳酸酯為以下述一般式(h2)表示的化合物，

【化 1 8】



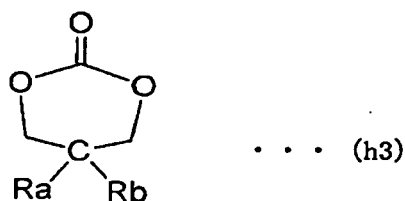
(一般式(h2)中，Ra 及 Rb 係各自獨立表示氫原子、碳數 1~12 之直鏈或分支之烷基或苯基，n 係表示 1~28 之整數)。

數)。

40.如申請專利範圍第 39 項之聚碳酸酯樹脂組成物，其中前述一般式(h2)中之 n 為 1~6 之整數。

41.如申請專利範圍第 39 項之聚碳酸酯樹脂組成物，其中前述以一般式(h2)表示的環狀碳酸酯為以下述一般式(h3)表示的化合物，

【化 19】



(一般式(h3)中，Ra 及 Rb 係各自獨立表示氫原子、碳數 1~12 之直鏈或分支之烷基或苯基)。

42.如申請專利範圍第 41 項之聚碳酸酯樹脂組成物，其中前述一般式(h3)中，Ra 及 Rb 係各自獨立表示氫原子或碳數 1~5 之直鏈烷基。

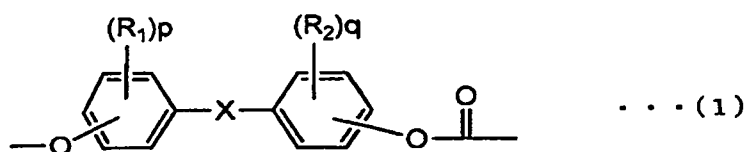
43.如申請專利範圍第 37 項之聚碳酸酯樹脂組成物，其中前述高分子量化之芳香族聚碳酸酯樹脂之以下述數式(1)表示的 N 值(結構黏性指數)為 1.25 以下，

[數 4]

$$N\text{值} = (\log(Q160\text{值}) - \log(Q10\text{值})) / (\log 160 - \log 10) \quad \dots (1)$$

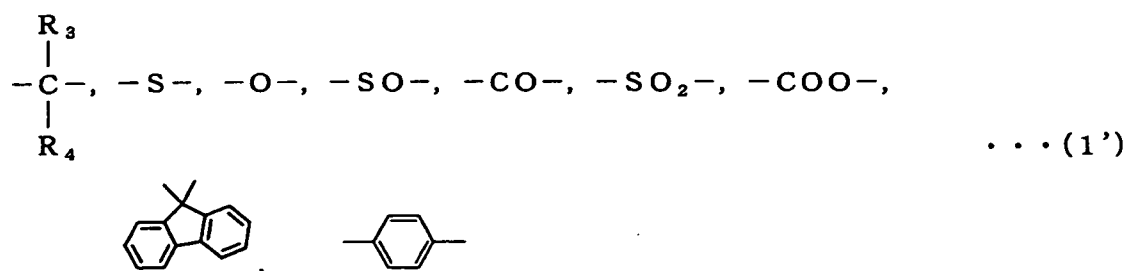
44. 一種高分子量芳香族聚碳酸酯樹脂製造用預聚合物材料，其特徵係包含使芳香族聚碳酸酯預聚合物與具有鍵結於末端羥基之脂肪族羥基之二醇化合物，在酯交換觸媒之存在下，在減壓條件下進行酯交換反應之步驟的高分子量芳香族聚碳酸酯樹脂製造用的該芳香族聚碳酸酯預聚合物，且實質上由以下述一般式(1)表示的結構單位形成所成，且滿足以下條件(A)~(C)的芳香族聚碳酸酯化合物，

【化 2 0】



(一般式(1)中， R_1 及 R_2 係各自獨立表示鹵素原子、碳數 1~20 之烷基、碳數 1~20 之烷氧基、碳數 6~20 之環烷基、碳數 6~20 之芳基、碳數 6~20 之環烷氧基、或碳數 6~20 之芳氧基， p 及 q 係表示 0~4 之整數， X 係僅表示鍵結或選自以下述一般式(1')表示之二價有機基群的基團，

【化 2 1】



(上述一般式(1'))中， R_3 及 R_4 係各自獨立表示氫原子、碳數 1~10 之烷基、或碳數 6~10 之芳基， R_3 與 R_4 可鍵結形成脂肪族環)

(A)重量平均分子量(M_w)為 5,000~60,000，

(B)末端羥基濃度為 1500ppm 以下，

(C)末端苯基濃度為 2 莫耳%以上。為主體，剩餘碳酸酯單體量為 3000ppm 以下。

45.如申請專利範圍第 44 項之高分子量芳香族聚碳酸酯樹脂製造用預聚合物材料，其特徵係在酯交換觸媒之存在下，使芳香族二羥基化合物與碳酸二酯，以碳酸二酯/芳香族二羥基化合物=1.0~1.3(莫耳比)的比例進行反應所得者。

46.如申請專利範圍第 44 項之高分子量芳香族聚碳酸酯樹脂製造用預聚合物材料，其中芳香族聚碳酸酯化合物，其中結構黏性指數(N 值)為 1.25 以下。

47.如申請專利範圍第 45 或 46 項之高分子量芳香族聚碳酸酯樹脂製造用預聚合物材料，其係使用分支化劑導入分支結構，且結構黏性指數(N 值)超過 1.25。

48.如申請專利範圍第 44 項之高分子量芳香族聚碳酸酯樹脂製造用預聚合物材料，其中前述二醇化合物為以下述一般式(A)表示的化合物，

【化 2 2】



(一般式(A)中，Q 係表示可含不同原子之碳數 3 以上之烴基， $R_1 \sim R_4$ 係各自獨立表示選自氫原子、碳數 1~30 之脂肪族烴基、及碳數 6~20 之芳香族烴基所成群的基團，n 及 m 係各自獨立表示 0~10 的整數，但是 Q 不包含鍵結於末端烴基的脂肪族烴基時，n 及 m 係各自獨立表示 1~10 之整數， R_1 及 R_2 之至少一方與 R_3 及 R_4 之至少一方係各自選自氫原子及脂肪族烴基所成群)。

圖 1

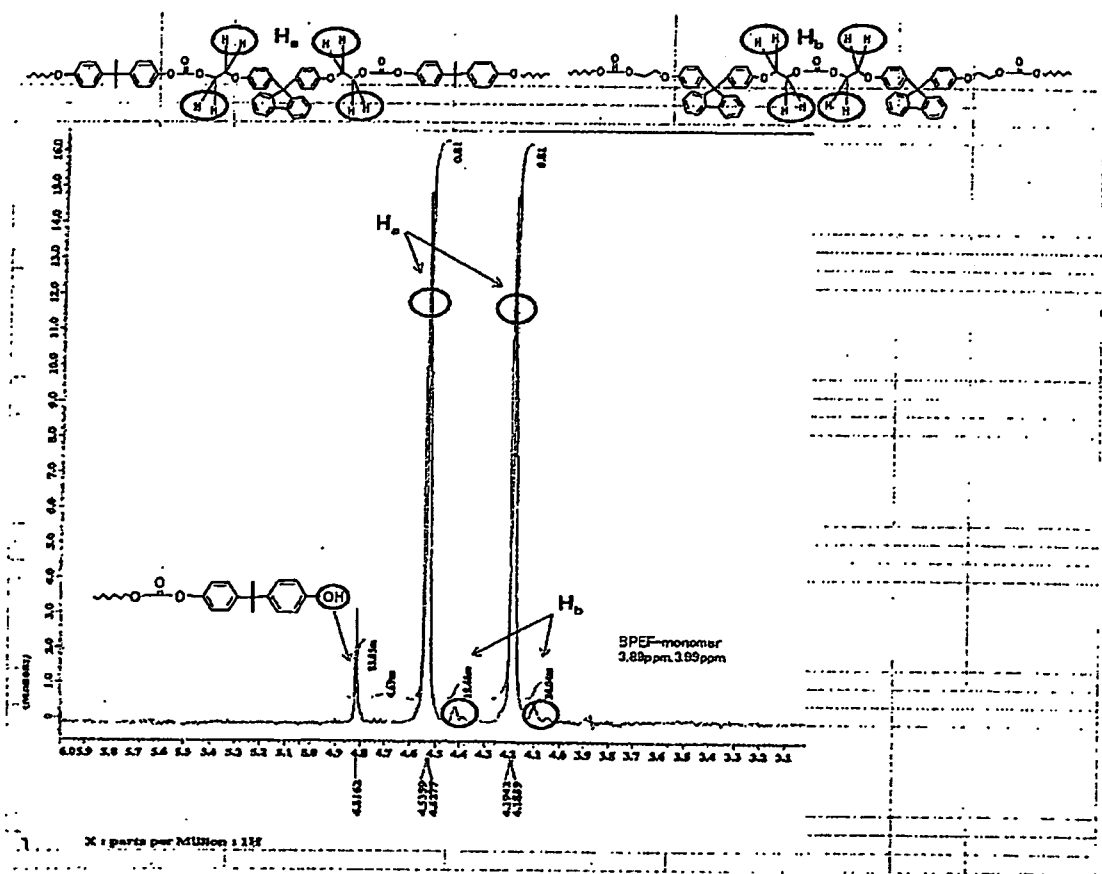


圖2

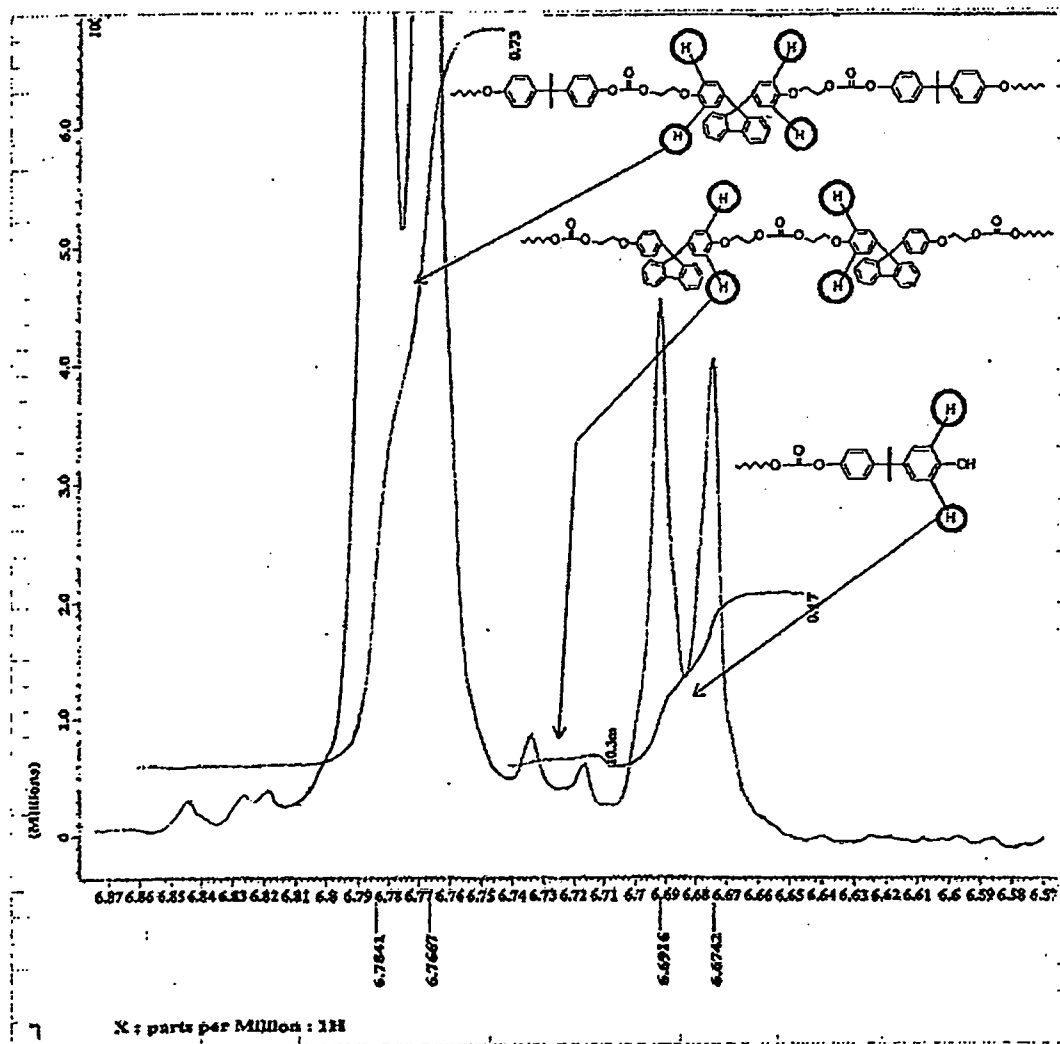


圖3

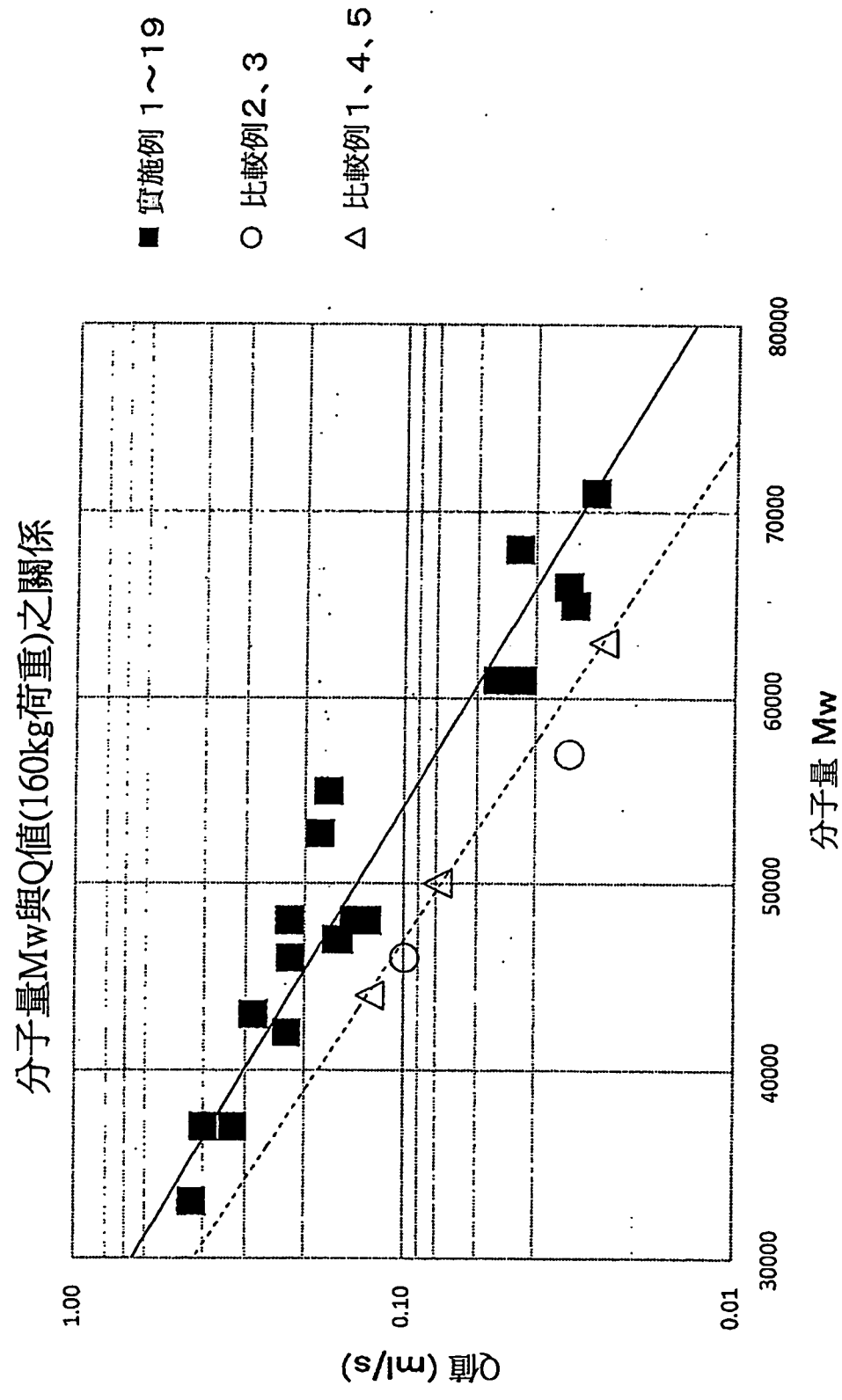


圖4

分子量Mw與N值之關係

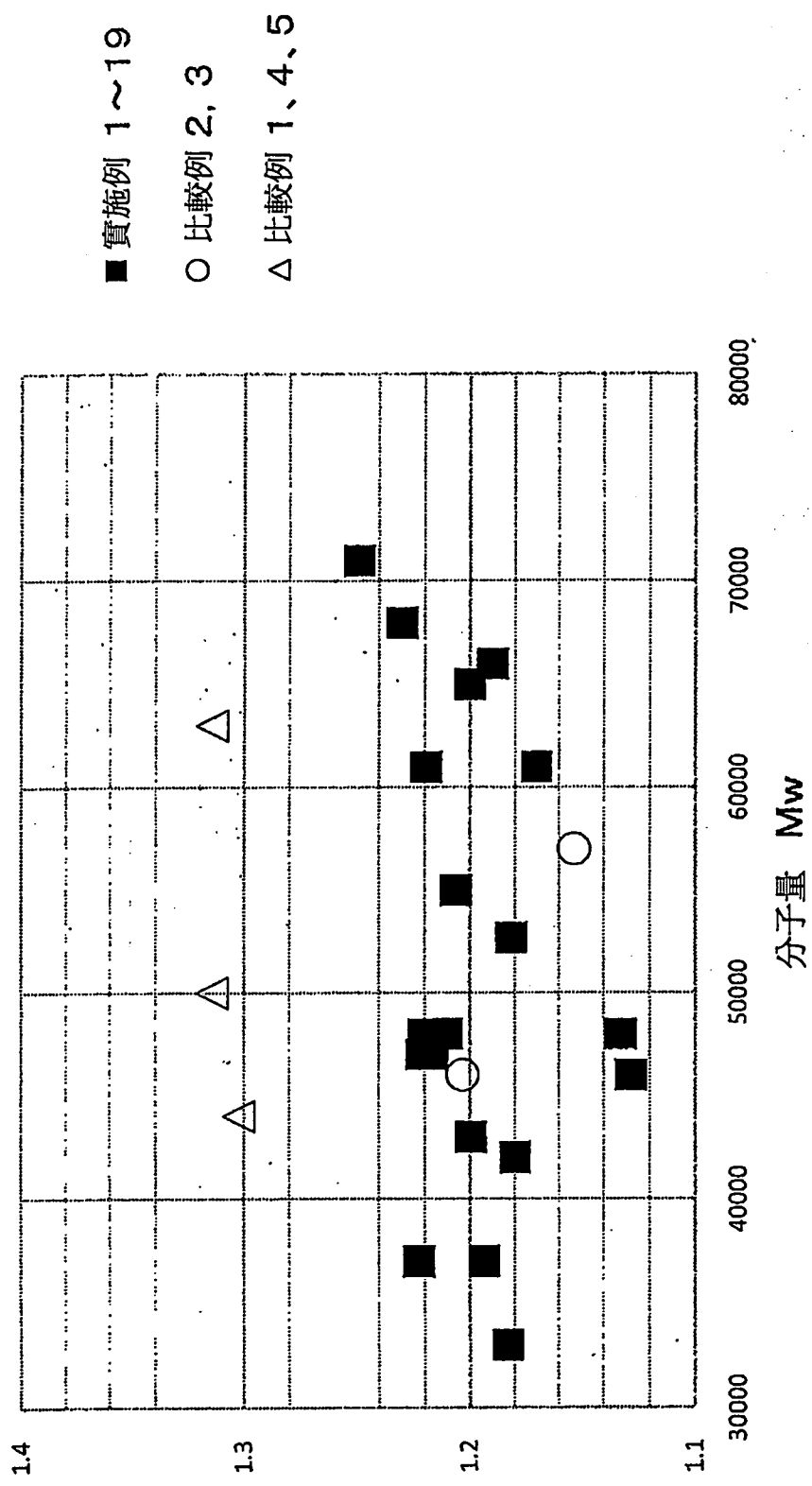
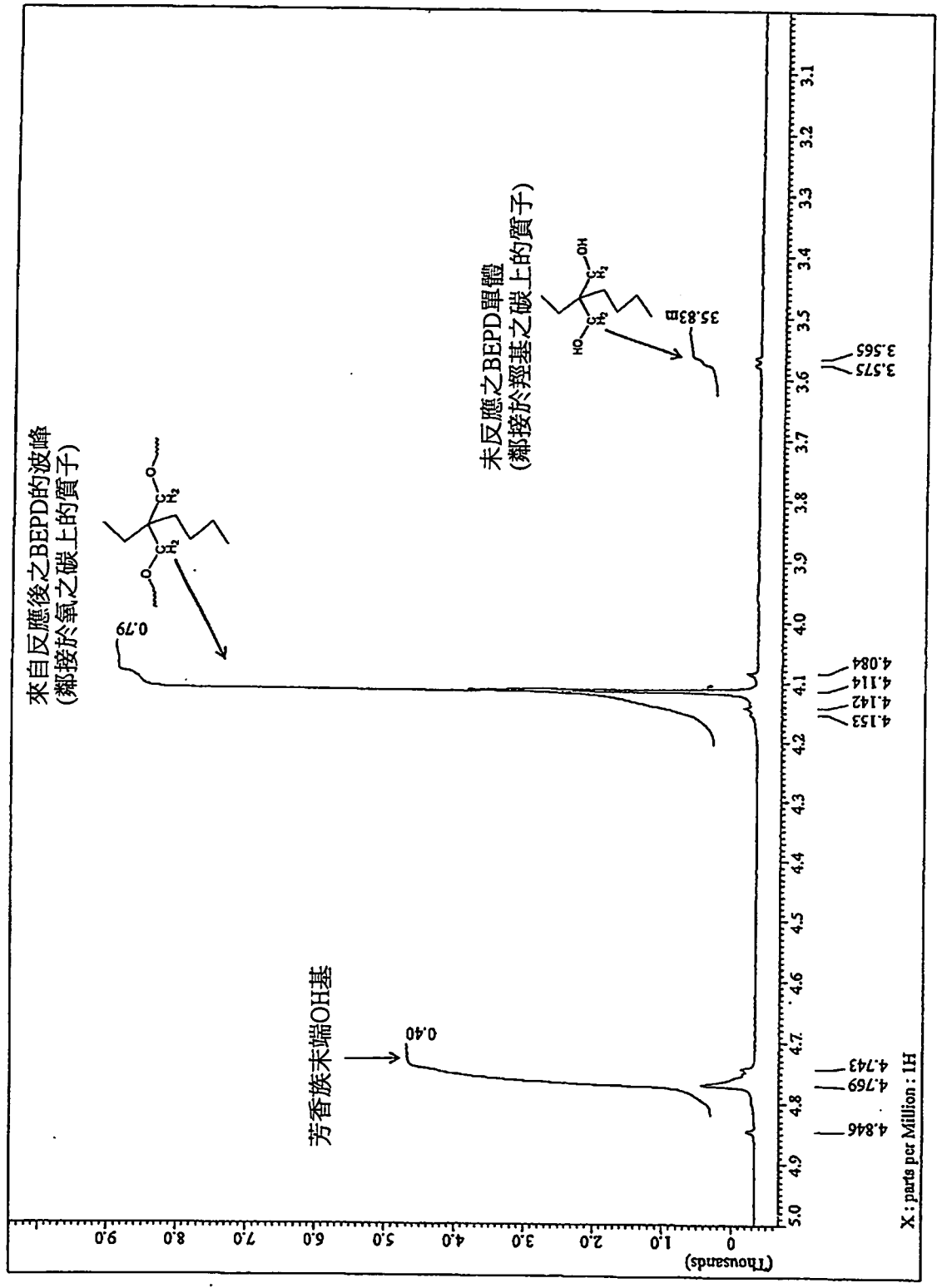


圖5



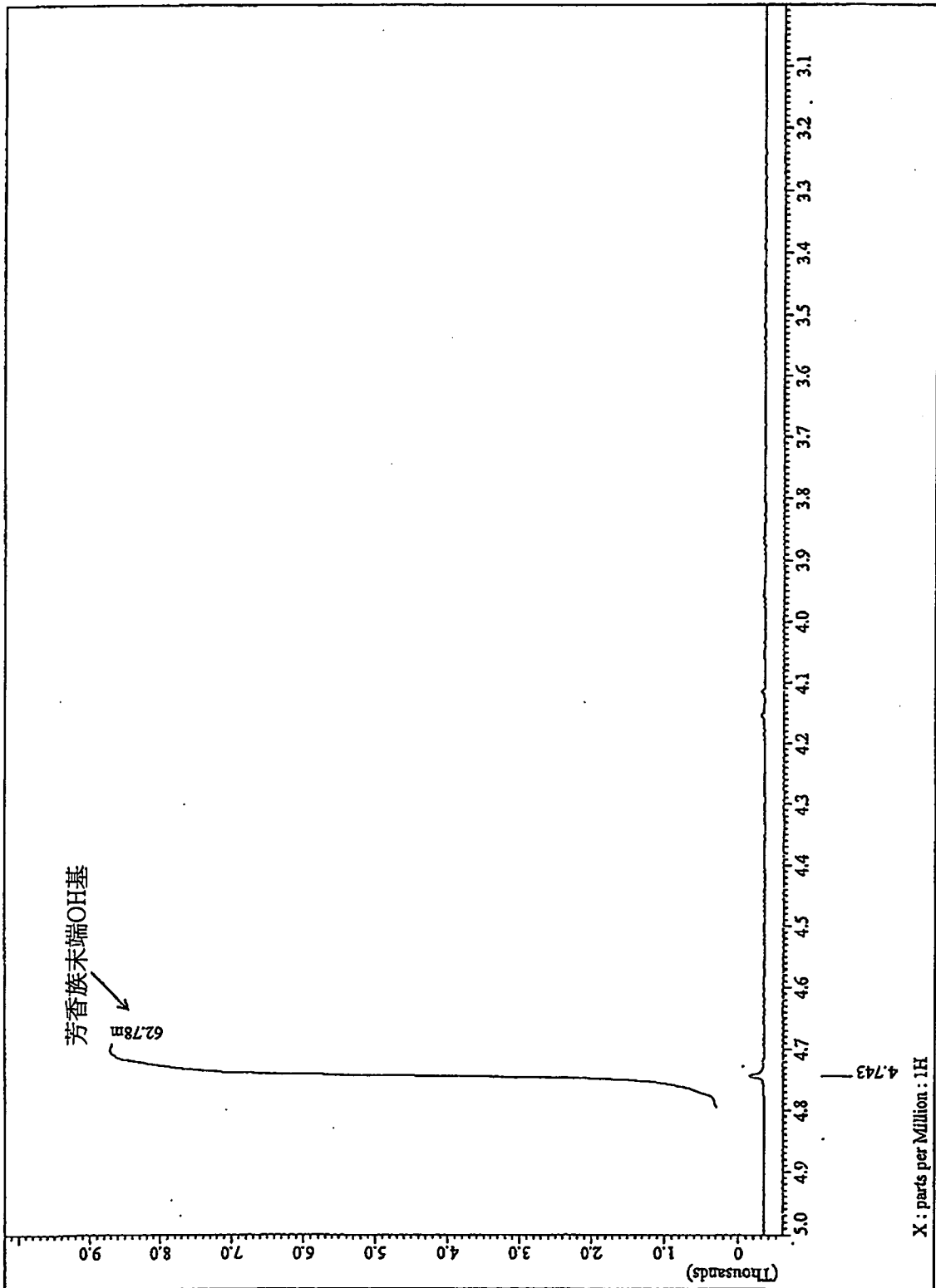


圖6



圖 7

Ph末端量(mol%) $\frac{(\text{末端-Ph-之H面積比}/2)}{(\text{末端-Ph-之H面積比}/2 + \text{-Ph- 之H面積比}/8)} \times 100$

