

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-501944

(P2005-501944A)

(43) 公表日 平成17年1月20日(2005.1.20)

(51) Int.Cl.⁷

C08G 64/30

F I

C08G 64/30

テーマコード (参考)

4J029

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2003-525060 (P2003-525060)	(71) 出願人	390041542
(86) (22) 出願日	平成14年8月6日 (2002.8.6)		ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
(85) 翻訳文提出日	平成16年2月27日 (2004.2.27)		GENERAL ELECTRIC CO
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/024907		MPANY
(87) 国際公開番号	W02003/020793		アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
(87) 国際公開日	平成15年3月13日 (2003.3.13)		クタデイ、リバーロード、1 番
(31) 優先権主張番号	09/682, 410	(74) 代理人	100093908
(32) 優先日	平成13年8月30日 (2001.8.30)		弁理士 松本 研一
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100105588
			弁理士 小倉 博
		(74) 代理人	100106541
			弁理士 伊藤 信和
		(74) 代理人	100129779
			弁理士 黒川 俊久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネートの製造方法

(57) 【要約】

【課題】アルカリ触媒の存在下でのジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネート化合物との溶融重縮合によって、ポリカーボネートを製造する。

【解決手段】溶融重縮合反応で生成した中間ポリカーボネートに枝分れ抑制剤化合物を、後段の最終処理時における枝分れ種の形成を抑制又は防止するのに有効な量で添加する。溶融重縮合反応生成物に枝分れ抑制剤化合物を添加すると、枝分れ種が低減し、高い延性及び衝撃強さの最終ポリカーボネートが生成する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

枝分れ種の低減したポリカーボネートの製造方法であって、当該方法が、
反応器中、アルカリ触媒存在下で芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを
溶融重縮合して中間ポリカーボネートを生成させ、
最終処理前の中間ポリカーボネートに枝分れ抑制剤化合物を添加し、
反応器中での加熱及び／又は減圧によって、中間ポリカーボネートの分子量を目標分子量
に増大させて、最終ポリカーボネートを生成させる
ことを含んでなり、中間ポリカーボネートに添加される枝分れ抑制剤化合物の量が、目標
分子量に到達せしめながら加熱及び／又は減圧時に生じる枝分れ種の量を低減するのに有 10
効な量である、方法。

【請求項 2】

中間ポリカーボネートに添加される枝分れ抑制剤化合物の量が、加熱及び／又は減圧時に
生じる枝分れ種の量を 50% 以上低減するのに有効な量である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

芳香族ジヒドロキシ化合物がビスフェノール A を含み、ジアリールカーボネートがジフェ
ニルカーボネートを含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

枝分れ抑制剤化合物が酸エステル化合物を含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

酸エステル化合物がトシル酸アルキル化合物を含む、請求項 1 記載の方法。

20

【請求項 6】

トシル酸アルキル化合物がトシル酸 n - ブチルである、請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

約 0.5 当量のトシル酸 n - ブチル化合物を中間ポリカーボネートに添加して、最終ポリ
カーボネート中の枝分れ種の生成量を 50% 以上低減する、請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】

枝分れ抑制剤化合物がトシル酸ベンジル、無水安息香酸、オルト酢酸トリエチル、トシル
酸及び N - (2 - ヒドロキシエチル) ピペラジン - N' - 3 - プロパンスルホン酸からな
る群から選択される、請求項 1 記載の方法。

30

【請求項 9】

枝分れ抑制剤化合物が酸生成化合物を含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 10】

反応器中での加熱及び／又は減圧時にポリカーボネートの分子量が 50% 以上増大する、
請求項 1 記載の方法

【請求項 11】

反応器中での加熱及び／又は減圧時にポリカーボネートの分子量が 100% 以上増大する
、請求項 1 記載の方法。

【請求項 12】

枝分れ種の低減したポリカーボネートの製造方法であって、当該方法が、 40
反応器中、アルカリ触媒存在下で芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを
溶融重縮合して中間ポリカーボネートを生成させ、
中間ポリカーボネートを最終処理する前に、中間ポリカーボネートに枝分れ抑制剤化合物
を添加し、
中間ポリカーボネートを最終処理して最終ポリカーボネートを生成させる
ことを含んでなり、最終処理が反応器中での加熱及び／又は減圧によって中間ポリカーボ
ネートの分子量を目標分子量に増大させることを含む、方法。

【請求項 13】

枝分れ抑制剤化合物がトシル酸ベンジル、無水安息香酸、オルト酢酸トリエチル、トシル
酸及び N - (2 - ヒドロキシエチル) ピペラジン - N' - 3 - プロパンスルホン酸からな 50

る群から選択される、請求項 1 2 記載の方法。

【請求項 1 4】

最終ポリカーボネートが枝分れ種を 6 0 0 p p m 未満しか含まない、請求項 1 2 記載の方法。

【請求項 1 5】

最終ポリカーボネートが枝分れ種を 7 5 p p m 未満しか含まない、請求項 1 2 記載の方法。

【請求項 1 6】

最終処理が、中間ポリカーボネートを約 2 6 0 を超える温度に加熱すること及び / 又は約 0 . 8 トル未満に減圧することを含む、請求項 1 2 記載の方法。

10

【請求項 1 7】

中間ポリカーボネートの最終処理によって分子量が 1 0 0 % 以上増大する、請求項 1 2 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、ポリカーボネートの製造方法に関し、さらに具体的には、触媒存在下でのジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの触媒溶融重縮合によってポリカーボネートを製造する方法に関する。

【背景技術】

20

【0 0 0 2】

芳香族ポリカーボネートは、特に耐衝撃性、強度及び透明性を始めとする機械的・物理的性質に優れているので、様々な用途に使用されている。芳香族ポリカーボネートの工業生産法としては 3 通りの一般法が知られており、それらを図 1 に示す。図 1 A に示す従来の界面法及び図 1 B に示すホスゲン系溶融法はいずれもホスゲンと一酸化炭素との反応を出発点とする。第三の一般法、すなわち図 1 C に示す「無ホスゲン」溶融法は、プロセスの流れにおいて毒性の高いホスゲンの使用を避けるために開発された。これらの一般法のうち、「無ホスゲン」溶融法は、界面法よりも安価にポリカーボネートを製造することができ、毒性の高いホスゲンの使用を避けることができるので好ましい。この第三の方法は一般に溶融重縮合法又はエステル交換法と呼ばれる。

30

【0 0 0 3】

図 1 B 及び図 1 C に示すいずれのタイプの溶融法もジフェニルカーボネート (D P C) のようなジアリールカーボネートを中間体として利用し、これを図 2 に示す全反応式に従って水酸化ナトリウムのようなアルカリ触媒存在下でビスフェノール A (B P A) のような二価フェノールと重合してポリカーボネートを形成する。このポリカーボネートは押出その他の方法で加工でき、染料や UV 安定剤などの添加剤を配合し得る。通例、初期反応後に、得られたポリカーボネートを収容した反応器を加熱及び / 又は減圧してポリカーボネートの分子量を増大させ、所望の特性の最終ポリカーボネートを得る。目標の特性が得られたら、加熱及び / 又は減圧を中止する。

【0 0 0 4】

40

しかし、多くの場合、エステル交換反応に用いたアルカリ触媒が架橋基の形成を引き起こし、加熱及び / 又は減圧時に枝分れポリカーボネート構造を生じさせる。枝分れ種の生成は、最終ポリカーボネートの機械的特性及び物性に悪影響を及ぼす。そこで、アルカリ触媒に起因する架橋基の形成を抑制して、最終ポリカーボネートにおける枝分れ種の形成を最小限又は完全に防止するのが望ましい。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 5】

枝分れ種の低減したポリカーボネートの製造方法では、反応器中で、アルカリ触媒存在下で芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを溶融重縮合して中間ポリカーボ

50

ネートを生成させる。次いで、最終処理前の中間ポリカーボネートに枝分れ抑制剤化合物を添加する。次に、反応器中での加熱及び／又は減圧によって、ポリカーボネートの分子量を増大させて目標の分子量を得る。ポリカーボネートに添加される枝分れ抑制剤化合物の量は、加熱及び／又は減圧時に生じる枝分れ種の量を低減するのに有効な量である。

【0006】

上記その他の特徴は、添付の図面と併せて以下の詳細な説明を参照することによって明らかとなる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

アルカリ触媒存在下でのジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネート化合物との熔融重縮合によってポリカーボネートを製造する方法について説明する。熔融重縮合反応で生成した中間ポリカーボネートに枝分れ抑制剤化合物を、後段の最終処理時の枝分れ種の形成を抑制又は防止するのに有効な量で添加する。熔融重縮合反応の生成物（すなわち、中間ポリカーボネート）に枝分れ抑制剤化合物を添加すると、枝分れ種の低減した最終ポリカーボネートが得られ、従来技術について指摘した諸問題が解決される。得られたポリカーボネートは高い延性と衝撃強さを示す。

10

【0008】

熔融重縮合反応によるポリカーボネート組成物の製造は当技術分野で公知であり、例えば米国特許第5717057号、同第5606007号及び同第5319066号に記載されており、その開示内容は援用によって本明細書の内容の一部をなす。

20

【0009】

本明細書中で用いる「ポリカーボネート」、「ポリカーボネート組成物」及び「芳香族カーボネート鎖単位を含む組成物」という用語には、以下の式（I）の構造単位を有する組成物が包含される。

【0010】

【化1】



【0011】

式中、 R^1 基の総数の約60%以上は芳香族有機基であり、残りは脂肪族、脂環式又は芳香族基である。好ましくは、 R^1 は芳香族有機基であり、さらに好ましくは以下の式（II）の基である。

30

【0012】

【化2】



【0013】

式中、 A^1 及び A^2 は各々単環式二価アリール基であり、 Y^1 は A^1 と A^2 とを直接又は原子1個又は2個で隔てる橋かけ基である。例示的な実施形態では、 A^1 と A^2 は原子1個で隔てられている。この種の基の非限定的な具体例には、 ---O--- 、 ---S--- 、 ---S(O)--- 、 $\text{---S(O}_2\text{)---}$ 、 ---C(O)--- 、メチレン、シクロヘキシルメチレン、2-[2.2.1]-ビシクロヘプチリデン、エチリデン、イソプロピリデン、ネオペンチリデン、シクロヘキシリデン、シクロペンタデシリデン、シクロドデシリデン及びアダマンチリデンなどがある。別の実施形態では、 A^1 と A^2 の間に原子は介在せず、具体例はビフェノール（ $\text{OH---ベンゼン---ベンゼン---OH}$ ）である。橋かけ基 Y^1 は炭化水素基でも、メチレン、シクロヘキシリデン又はイソプロピリデンのような飽和炭化水素基でもよい。

40

【0014】

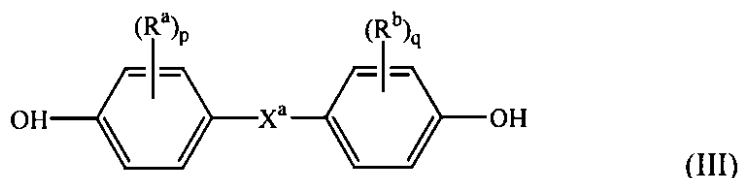
ポリカーボネートは、 A^1 と A^2 とが1原子のみで隔てられたジヒドロキシ化合物の反応で製造することができる。本明細書中で用いる「ジヒドロキシ化合物」という用語には、例

50

えば以下の一般式 (III) のビスフェノール化合物が包含される。

【0015】

【化3】

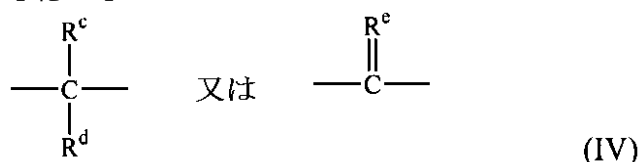


【0016】

式中、 R^a 及び R^b は各々独立に水素、ハロゲン原子又は一価炭化水素基を表し、 p 及び q は各々独立に 0 ~ 4 の整数であり、 X^a は以下の式 (IV) の基のいずれかを表す。

【0017】

【化4】



【0018】

式中、 R^c 及び R^d は各々独立に水素原子又は一価線状もしくは環状炭化水素基を表し、 R^e は二価炭化水素基である。

【0019】

適当なジヒドロキシ化合物の非限定的な具体例を幾つか挙げると、米国特許第 4 2 1 7 4 3 8 号に化合物名又は式 (一般式又は具体的な式) で開示されている二価フェノール及びジヒドロキシ置換芳香族炭化水素がある。式 (III) で表される種類のビスフェノール化合物の具体例の非包括的なリストには、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) エタン、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン (以下、「ビスフェノール A」又は「BPA」という。)、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) ブタン、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) オクタン、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) n - ブタン、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) フェニルメタン、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシ - 1 - メチルフェニル) プロパン、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシ - t - ブチルフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - ブロモフェニル) プロパンのようなビス (ヒドロキシアリール) アルカン、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) シクロペンタン、4, 4' - ビフェノール、及び 1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) シクロヘキサンのようなビス (ヒドロキシアリール) シクロアルカン、さらにこれらのビスフェノール化合物の 1 種以上を含む組合せがある。

【0020】

ホモポリマーよりもカーボネートコポリマーを用いることが望まれる場合、2 種以上の異なる二価フェノールの重合で得られるポリカーボネート、或いは二価フェノールとグリコール又はヒドロキシ末端もしくは酸末端ポリエステル又は二塩基酸又はヒドロキシ酸又は脂肪族二酸との共重合体を使用することもできる。一般に、脂肪族二酸は炭素原子数 2 ~ 約 40 のものが有用である。

【0021】

好ましい脂肪族二酸はドデカン二酸である。ポリアリーレート及びポリエステル - カーボネート樹脂又はそのブレンドも使用できる。

【0022】

好ましいポリカーボネートは、 A^1 及び A^2 が各々 p - フェニレンで、 Y^1 がイソプロピリデンであるビスフェノール A に基づくものである。好ましくは、ポリカーボネートの重量平均分子量は約 5 0 0 0 ~ 約 1 0 0 0 0 0 原子質量単位、さらに好ましくは約 1 0 0 0 0

～約65000原子質量単位、最も好ましくは約15000～約35000原子質量単位である。本発明の方法ではジフェニルカーボネートであるが、特殊なポリカーボネートの製造には他のジアリールカーボネートを用いてもよい。様々なジアリールカーボネート合成法が知られており、例えば米国特許第5210268号、同第5834615号及び同第5713453号に記載されている（その記載内容は援用によって本明細書の内容の一部をなす。）。

【0023】

ポリカーボネート組成物は、この種の樹脂組成物に通常配合される各種添加剤を含んでもよい。かかる添加剤には、例えば充填材又は補強材、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、可塑剤、帯電防止剤、離型剤、追加の樹脂、発泡剤など、さらにこれらの添加剤の1種以上を含む組合せがある。 10

【0024】

溶融重縮合反応は一般に一連の反応器で行われる。まず、反応容器中でジアリールカーボネートと二価アルコールを混合する。この反応容器に、触媒を添加して中間ポリカーボネートを生成させる。本発明の方法で中間組成物の合成に用いられる触媒は、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物又は含窒素塩基性化合物のような塩基性触媒であり、これらはジアリールカーボネートと二価フェノールとの溶融縮合によるポリカーボネート合成の触媒として有効である。この目的に有用なあらゆる公知のアルカリ触媒を使用し得る。

【0025】

反応は平衡反応であるので、最終ポリカーボネートを所望又は目標の分子量に達せしめるため、副生物のフェノールを反応器から連続的に除去する。 20
例えば、成分を初期混合した後の分子量、すなわち、中間ポリカーボネートの分子量は約5000～8000ダルトンであればよい。副生物フェノールの除去後、ポリカーボネートの分子量を反応条件に応じて15000～18000に増大させることができる。反応器から副生物フェノールを効果的に除去するため、最終反応は好ましくは約260℃を上回る温度で行われる。さらに好ましくは、温度は約270～310℃である。反応の圧力は好ましくは約0.8トル未満に下げる。さらに好ましくは、反応器は約0.2～0.6トルの圧力にされる。一実施形態では、最終ポリカーボネートの目標規格に達したら、抑制剤化合物を添加して、アルカリ触媒を完全に中和もしくは奪活し、混合物を押出機に通すかその他の方法で加工処理する。別の実施形態では、抑制剤化合物は最終処理前、すなわち目標分子量の最終ポリカーボネートを得るための加熱及び/又は減圧の前に添加される。 30

【0026】

有益な点として、ポリカーボネートの最終処理前又は最終処理時に、枝分れ抑制剤化合物を中間ポリカーボネートに添加すると、目標分子量などの重合反応への悪影響を与えずに、枝分れ種の形成が最小限に抑制又は防止されることが判明した。最終ポリカーボネートに含まれる枝分れ種は好ましくは600ppm未満であり、さらに好ましくは75ppm未満である。

【0027】

有益な点として、反応列の最後でアルカリ触媒の奪活（すなわち失活又は中和）に用いる抑制剤化合物を、最終ポリカーボネート中での枝分れ種の形成を効果的に抑制又は防止するための有効な枝分れ抑制剤化合物として使用することができる。好ましくは、枝分れ抑制剤化合物は一般にアルカリ触媒の失活又は中和に有効な酸エステル又は酸化合物を含む。抑制剤の構造に特段の制限はない。本発明で使用する抑制剤化合物は、溶融重縮合反応で用いたアルカリ触媒化合物を中和できるものであれば、ルイス酸化合物であっても、ブレンステッド酸化合物であっても、強酸のエステルであってもよい。 40

【0028】

適当なブレンステッド酸化合物の具体例として、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、ホウ酸、塩酸、臭化水素酸、硫酸、亜硫酸、アジピン酸、アゼライン 50

酸、ドデカン酸、L - アスコルビン酸、アスパラギン酸、安息香酸、無水安息香酸、ギ酸、酢酸、クエン酸、グルタミン酸、サリチル酸、ニコチン酸、フマル酸、マレイン酸、シュウ酸、ベンゼンスルフィン酸、トルエンスルフィン酸及びスルホン酸類、例えばベンゼンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、スルホン化ポリスチレン及びメチルアクリレート - スルホン化スチレンコポリマーが挙げられる。

【 0 0 2 9 】

適当な強酸のエステルの具体例として、スルホン酸ジメチル、オルト酢酸トリエチル、スルホン酸ジエチル、p - トルエンスルホン酸のメチル、エチル、ブチル、オクチル又はフェニルエステル、及びベンゼンスルホン酸のメチル、エチル、ブチル、オクチル又はフェニルエステルが挙げられる。

10

【 0 0 3 0 】

他の適当なエステル交換抑制剤の具体例として、亜リン酸一水素、二水素、三水素及びこれらの金属塩、リン酸一水素、二水素、三水素及びこれらの金属塩、ホスホン酸一水素、二水素及びこれらの金属塩、ピロリン酸及びこれらの金属塩、これらの抑制剤 1 種以上を含む混合物などが挙げられる。

【 0 0 3 1 】

亜リン酸一水素、二水素、三水素及びこれらの金属塩は次の式 (V) で表される。

【 0 0 3 2 】

【 化 5 】

20



【 0 0 3 3 】

式中、 R^1 は各々独立に $C_1 - C_{12}$ アルキル、 $C_1 - C_{12}$ アリール又は $C_1 - C_{18}$ アルキルアリールであり、M は各々独立に水素又は周期表の I A 族、II A 族、I B 族又は II B 族から選択される金属原子であり、a は 0 ~ 2 であり、n は 1 又は 2 である。この種の化合物では、亜リン酸 H_3PO_3 が好ましい。

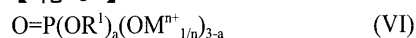
【 0 0 3 4 】

リン酸一水素、二水素、三水素及びこれらの金属塩は次の式 VI で表される。

【 0 0 3 5 】

【 化 6 】

30



【 0 0 3 6 】

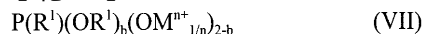
式中、 R^1 、M、a 及び n は前記亜リン酸塩で定義した通りである。この種の化合物では、a = 0 及び M が周期表の I B 族又は II B 族から選択される金属原子であるものが好ましい。特に好ましい化合物はリン酸一亜鉛 (MZP 、 $ZnHPO_4$) である。

【 0 0 3 7 】

ホスホン酸一水素、二水素及びこれらの金属塩は、式 VII で表される。

【 0 0 3 8 】

【 化 7 】



40

【 0 0 3 9 】

式中、 R^1 、M 及び n は前記定義の通りであり、b = 0 又は 1 である。

【 0 0 4 0 】

ピロリン酸及びその金属塩は、式 VIII で表される。

【 0 0 4 1 】

【 化 8 】



【 0 0 4 2 】

式中、M は前記亜リン酸塩で定義した通りであり、x は 1 ~ 12、y は 1 ~ 12、q は 2 ~ 10 及び z は 1 ~ 5 であり、ただし $(xz) + y$ は $q + 2$ に等しい。M は好ましくは I

50

A 族又はIIA 族の金属である。この種の化合物では、 $\text{Na}_3\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{KNaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 及び $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ が好ましい。ポリ酸であるピロリン酸の粒径は $75\text{ }\mu\text{m}$ 未満とすべきであり、好ましくは $50\text{ }\mu\text{m}$ 未満、特に好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 未満とする。

【0043】

上記その他の抑制剤は、抑制剤混合物を含めて、例えば米国特許第4401804号(Wooten他)、第4532290号(Jaquiss他)、第5354791号(Gallucci)、第5606007号(Sakashita他)、第5608027号(Crosby他)及び第5922816号(Hamilton)に記載されている。

【0044】

上述の通り、個々の抑制剤をどれだけ使用するかは、その枝分れ抑制剤化合物を使用した組成物と使用しない組成物を用意し、分子量、溶融粘度、ガスの発生、色の安定性又は共重合体の形成への効果を調べることによって容易に決定できる。好ましい実施形態では、抑制剤はトシル酸アルキルである。さらに好ましくは、抑制剤はトシル酸n-ブチルである。

10

【0045】

溶融重縮合反応の生成物に少量の抑制剤を均一に添加するのを容易にするための希釈剤としてキャリアーを用いることができるので、抑制剤組成物中の抑制剤の量は広範囲に変えることができる。抑制剤濃度が高いほど抑制剤組成物の使用量は少なくでき、一方、抑制剤濃度の低い抑制剤組成物については抑制剤の最終濃度が同じになるようにその使用量を多くすればよい。抑制剤組成物中の抑制剤のレベルは概して約0.01~10体積%であり、好ましくは1体積%である。

20

【0046】

残留触媒レベルを低減するための枝分れ抑制剤化合物の使用量は、用いる抑制剤の種類に依存することが判明した。好ましくは、ポリカーボネートに添加される枝分れ抑制剤化合物の量は、反応容器中での加熱及び/又は減圧時の枝分れ化合物量の増加を防ぐのに有効な量である。反応容器中での加熱及び/又は減圧後に抑制剤化合物を添加すると、最終ポリカーボネート中の触媒の反応性が一段と抑制され、加工安定性及び滞留安定性が向上する。

【実施例】

【0047】

本実施例では、水酸化ナトリウム触媒を用いてジフェニルカーボネートとビスフェノールAを重合して、分子量5000~8000ダルトンの中間ポリカーボネートを得た。この反応で使用した触媒の量はビスフェノールA1モル当り 1×10^{-6} モルであり、枝分れ抑制剤の添加量を決定する目的でこの量を1当量と呼ぶ。特記しない限り、次に300で運転した小型反応器中で上記ポリカーボネートをさらに処理した。反応器内の圧力を段階的に1ミリバールまで下げ、30分後に分子量15000~18000ダルトンの最終ポリカーボネートを得た。枝分れ種の相対変化を溶融ポリカーボネートに添加した枝分れ抑制剤化合物の当量(触媒濃度を基準)の関数として追跡した。結果を表1に示す。

30

【0048】

【表1】

40

表 I.

実験	枝分れ抑制剤	触媒1モル当たりの当量	抑制効率 (%)
1*	最終ポリカーボネート 抑制剤無添加	---	0
2*	最終処理前のポリカーボネート 抑制剤無添加	---	100
3	トシル酸ブチル	0.5	51
4	トシル酸ブチル	1.0	94
5	無水安息香酸	10.0	58
6	無水安息香酸	100.0	88
7	安息香酸	10.0	65
8	オルト酢酸トリエチル	10.0	58
9	トシル酸	0.5	67
10	EPPS	3.0	76

*対照

10

20

【 0 0 4 9 】

対照実験、すなわち実験 1 及び実験 2 は枝分れ抑制剤を含んでいない。実験 1 は最終ポリカーボネートであり、実験 2 は最終処理前のポリカーボネートである。上述の通り、枝分れ種の量が最大となるのは最終処理後である。枝分れ抑制剤化合物を用いずに最終処理したポリカーボネートが最も多量の枝分れ種を含んでいるので、その抑制効率を 0 % と設定した。一方、実験 2 の最終処理前のポリカーボネートは、最終処理時の苛酷な処理条件に付されていないので、枝分れ種の含有量は最小である。実験 2 の抑制効率 (%) を 100 % に設定した。実験 3 ~ 10 は、ポリカーボネートの最終処理前に添加した各種の枝分れ抑制剤化合物及び添加量についての相対的な効果を示す。上記枝分れ抑制剤の添加によって重合及び架橋種（枝分れ種）の形成が明らかに抑制される。ただし、1 当量のトシル酸 n - ブチルを添加すると抑制効率は 94 % となったが、目標分子量 15000 ~ 18000 は得られなかった。その他の実験ではすべて目標分子量が得られた。抑制効率と重合活性との間で注意深くバランスをとる必要がある。抑制化合物の添加量が多すぎると重合活性の低下を招く。

30

40

【 0 0 5 0 】

以上、好ましい実施形態を示し説明してきたが、本発明の要旨及び技術的範囲から逸脱せずに様々な変更及び置換が行うことができる。したがって、本発明に関する以上の説明は例示のためのものにすぎず、本明細書に記載した例示及び実施形態は特許請求の範囲を限定するものではない。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 5 1 】

【 図 1 】従来技術の 3 通りのポリカーボネート製造方法を示す。

【 図 2 】ポリカーボネートの製造方法を示す。

【図 1】

Fig. 1A

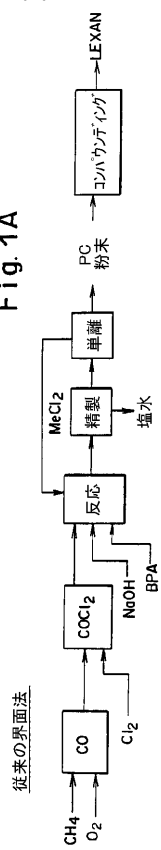


Fig. 1B

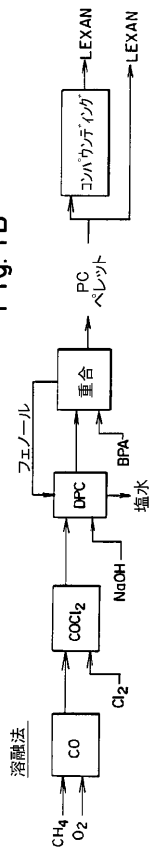
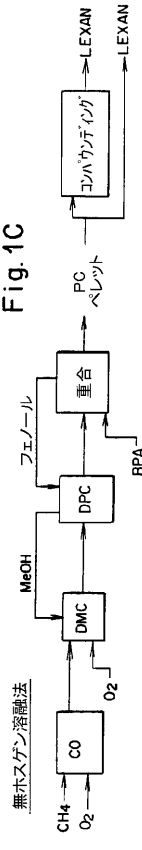
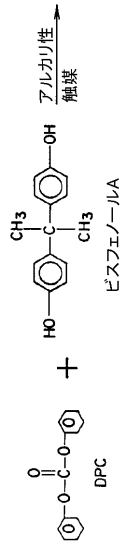


Fig. 1C



【図 2】



【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
13 March 2003 (13.03.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/020793 A2

- (51) International Patent Classification: C08G 64/00 (81) Designated States (*national*): AU, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) International Application Number: PCT/US02/24907 (84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM, KR, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EL, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (22) International Filing Date: 6 August 2002 (06.08.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/682,410 30 August 2001 (30.08.2001) US
- (71) Applicant: GENERAL ELECTRIC COMPANY [US/US], 1 River Road, Schenectady, NY 12345 (US).
- (72) Inventors: VOLKERS, Andre, A.; Kolfwei 2, NL-4724 HT Wouwe (NL); PUYN, Marcel, Antonius, Fransiscus; De Vervent 1038, NL-6605 AB Wijmen (NL).
- (74) Agents: WINTER, Catherine, J. et al.; General Electric Company, 3135 Easton Turnpike (W3C), Fairfield, CT 06828 (US).
- Published:**
without international search report and to be republished upon receipt of that report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*



WO 03/020793 A2

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING POLYCARBONATE

(57) Abstract: A method for preparing polycarbonates by melt polycondensation of a dihydroxy compound and a diarylcarbonate compound in the presence of an alkaline catalyst is described. A branching quencher compound is added to an intermediate polycarbonate produced by the melt polycondensation reaction in an amount effective to inhibit or prevent the formation of branching species during a subsequent finishing process. Adding the branching quencher compound to the product of the melt polycondensation reaction produces finished polycarbonates with reduced branching species, high ductility and impact strength.

WO 03/020793

PCT/US02/24907

PROCESS FOR PREPARING POLYCARBONATE

BACKGROUND OF THE INVENTION

This disclosure relates to a manufacturing method for preparing polycarbonates, and more particularly, to a manufacturing method for preparing polycarbonates by catalytic melt polycondensation of a dihydroxy compound and a diaryl carbonate in the presence of a catalyst.

Aromatic polycarbonates are used in a variety of applications due to their excellent mechanical and physical properties including, among others, impact and heat resistance, strength and transparency. There are three general processes known for the commercial manufacture of aromatic polycarbonates, which are illustrated in FIG. 1. The conventional interfacial processes, as shown in FIG. 1A, and the phosgene-based melt process, as shown in FIG. 1B, start with the reaction of phosgene with carbon monoxide. The third general process, a "no phosgene" melt process as shown in FIG. 1C, was developed to eliminate the use of highly toxic phosgene in the process flow. Of these general methods, the "no phosgene" melt process shown is preferred since it prepares polycarbonates less expensively than the interfacial process and avoids the use of highly toxic phosgene. The third process is generally referred to in the art as a melt polycondensation process or transesterification process.

Both types of melt processes shown in FIGS. 1B, and 1C make use of a diarylcarbonate, such as diphenylcarbonate (DPC) as an intermediate, which is polymerized with a dihydric phenol such as bisphenol A (BPA) in the presence of an alkaline catalyst, such as sodium hydroxide, to form a polycarbonate in accordance with the general reaction scheme shown in FIG. 2. This polycarbonate may be extruded or otherwise processed, and may be combined with additives such as dyes and UV stabilizers. Typically, after the initial reaction, the reactor containing the polycarbonate thus obtained is heated and/or reduced in pressure to increase the molecular weight of the polycarbonate and obtain the desired properties in the finished polycarbonate. Once the target properties are obtained, the heating and/or reduction in pressure is discontinued.

WO 03/020793

PCT/US02/24907

In many cases, however, the alkaline catalyst used for the transesterification reaction causes the formation of a cross-linking moiety that results in the production of a branched polycarbonate structure during the heating and/or reduction of pressure. The production of branching species deleteriously influences the mechanical and physical properties of the finished polycarbonate. Thus, it is desirable to repress the formation of the cross-linking moieties caused by the alkaline catalyst to minimize or prevent the formation of branching species in the finished polycarbonate.

BRIEF SUMMARY OF THE INVENTION

A process for the production of a polycarbonate having reduced branching species includes melt polycondensing an aromatic dihydroxy compound and a diarylcarbonate in the presence of an alkaline catalyst in a reactor to produce an intermediate polycarbonate. A branching quencher compound is then added to the intermediate polycarbonate prior to finishing. The molecular weight of the polycarbonate can then be increased to obtain a targeted molecular weight by heating and/or reducing the pressure in the reactor, wherein the amount of branching quencher compound added to the polycarbonate is effective to reduce the amount of branching species generated during the heating and/or reduction in pressure.

These and other features will become better understood from the detailed description that is described in conjunction with the accompanying drawings.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Referring now to the figures, which are meant to be illustrative, not limiting:

Figure 1 illustrates three prior art processes for the production of polycarbonate.

Figure 2 illustrates a process for preparing polycarbonate.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

A method for preparing polycarbonates by melt polycondensation of a dihydroxy compound and a diarylcarbonate compound in the presence of an alkaline catalyst is described. A branching quencher compound is added to an intermediate

WO 03/020793

PCT/US02/24907

polycarbonate produced by the melt polycondensation reaction in an amount effective to inhibit or prevent the formation of branching species during a subsequent finishing process. Adding the branching quencher compound to the product (i.e., intermediate polycarbonate) of the melt polycondensation reaction produces finished polycarbonates with reduced branching species, thereby alleviating the problems noted in the prior art. The resulting polycarbonates exhibit high ductility and impact strength.

Preparation of polycarbonate compositions by melt polycondensation reaction is known in the art, for example from U.S. Pat. Nos. 5,717,057, 5,606,007, and 5,319,066, which are incorporated herein by reference.

As used herein, the terms "polycarbonate", "polycarbonate composition", and "composition comprising aromatic carbonate chain units" includes compositions having structural units of the formula (I):



in which at least about 60 percent of the total number of R¹ groups are aromatic organic radicals and the balance thereof are aliphatic, alicyclic, or aromatic radicals. Preferably, R¹ is an aromatic organic radical and, more preferably, a radical of the formula (II):



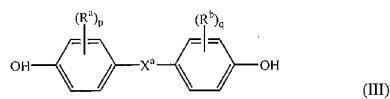
wherein each of A¹ and A² is a monocyclic divalent aryl radical and Y¹ is a bridging radical having zero, one, or two atoms which separate A¹ from A². In an exemplary embodiment, one atom separates A¹ from A². Illustrative, non-limiting examples of radicals of this type are -O-, -S-, -S(O)-, -S(O₂)-, -C(O)-, methylene, cyclohexylmethylene, 2-[2,2,1]-bicycloheptylidene, ethylidene, isopropylidene, neopentylidene, cyclohexylidene, cyclopentadecylidene, cyclododecylidene, adamantylidene, and the like. In another embodiment, zero atoms separate A¹ from A², with an illustrative example being biphenol (OH-benzene-benzene-OH). The bridging radical Y¹ can be

WO 03/020793

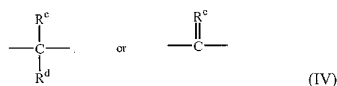
PCT/US02/24907

a hydrocarbon group or a saturated hydrocarbon group such as methylene, cyclohexylidene or isopropylidene.

Polycarbonates can be produced by the reaction of dihydroxy compounds in which only one atom separates A¹ and A². As used herein, the term "dihydroxy compound" includes, for example, bisphenol compounds having general formula (III) as follows:



wherein R^a and R^b each independently represent hydrogen, a halogen atom, or a monovalent hydrocarbon group; p and q are each independently integers from 0 to 4; and X^a represents one of the groups of formula (IV):



wherein R^c and R^d each independently represent a hydrogen atom or a monovalent linear or cyclic hydrocarbon group, and R^e is a divalent hydrocarbon group.

Some illustrative, non-limiting examples of suitable dihydroxy compounds include dihydric phenols and the dihydroxy-substituted aromatic hydrocarbons such as those disclosed by name or formula (generic or specific) in U.S. Patent No. 4,217,438. A nonexclusive list of specific examples of the types of bisphenol compounds that may be represented by formula (III) includes the following: 1,1-bis(4-hydroxyphenyl) methane; 1,1-bis(4-hydroxyphenyl) ethane; 2,2-bis(4-hydroxyphenyl) propane (hereinafter "bisphenol A" or "BPA"); 2,2-bis(4-hydroxyphenyl) butane; 2,2-bis(4-hydroxyphenyl) octane; 1,1-bis(4-hydroxyphenyl) propane; 1,1-bis(4-hydroxyphenyl) n-butane; bis(4-hydroxyphenyl) phenylmethane; 2,2-bis(4-hydroxy-1-methylphenyl) propane; 1,1-bis(4-hydroxy-t-butylphenyl) propane; bis(hydroxyaryl) alkanes such as 2,2-bis(4-hydroxy-3-bromophenyl) propane; 1,1-bis(4-hydroxyphenyl) cyclopentane; 4,4'-biphenol ;and bis(hydroxyaryl) cycloalkanes such as 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)

WO 03/020793

PCT/US02/24907

cyclohexane; and the like as well as combinations comprising at least one of the foregoing bisphenol compound.

It is also possible to employ polycarbonates resulting from the polymerization of two or more different dihydric phenols or a copolymer of a dihydric phenol with a glycol or with a hydroxy- or acid-terminated polyester or with a dibasic acid or with a hydroxy acid or with an aliphatic diacid in the event a carbonate copolymer rather than a homopolymer is desired for use. Generally, useful aliphatic diacids have about 2 to about 40 carbons.

While a preferred diaryl carbonate for use referred aliphatic diacid is dodecandioic acid. Polyarylates and polyester-carbonate resins or their blends can also be employed.

Preferred polycarbonates are based on bisphenol A, in which each of A¹ and A² is p-phenylene and Y¹ is isopropylidene. Preferably, the weight average molecular weight of the polycarbonate is about 5,000 to about 100,000 atomic mass units, more preferably about 10,000 to about 65,000 atomic mass units, and most preferably about 15,000 to about 35,000 atomic mass units. in the method of the invention is diphenylcarbonate, other diaryl carbonates may be used to make specialty polycarbonates. Various methods for synthesis of diaryl carbonates are known, for example from U.S. Pat. Nos. 5,210,268, 5,834,615 and 5,713,453, which are incorporated herein by reference.

The polycarbonate composition may also include various additives ordinarily incorporated in resin compositions of this type. Such additives are, for example, fillers or reinforcing agents; heat stabilizers; antioxidants; light stabilizers; plasticizers; antistatic agents; mold releasing agents; additional resins; blowing agents; and the like, as well as combinations comprising at least one of the foregoing additives.

The melt polycondensation reaction generally takes place in a series of reactors. The diarylcarbonate and dihydric alcohol are first mixed in a reactor vessel. To this reactor vessel, a catalyst is added to form an intermediate polycarbonate. Catalysts

WO 03/020793

PCT/US02/24907

used in the method of the present invention to form the intermediate composition are basic catalysts, such as alkali metal or alkaline earth metal compounds or nitrogen-containing basic compounds, which are effective to catalyze the production of polycarbonates by melt condensation of the diarylcarbonate and the dihydric phenol. Any of the known alkaline catalysts useful for this purpose may be employed.

Since the reaction is an equilibrium reaction, byproduct phenol is continuously removed from the reactors to ensure the desired or targeted molecular weight for the finished polycarbonate. For example, the molecular weight after the initial mixing of components, i.e., intermediate polycarbonate, may be about 5,000 to about 8,000 daltons. After removing byproduct phenol, the molecular weight of the polycarbonate can be increased to 15,000 to about 18,000 depending on the reaction conditions. In order to effectively remove byproduct phenol from the vessel, the finishing reaction preferably occurs at temperatures greater than about 260°C. More preferably, the temperature is in a range from about 270°C to about 310°C. The pressure of the reaction is preferably reduced to a pressure less than about 0.8 torr. More preferably, the reactor is pressurized to a pressure within a range from about 0.2 to about 0.6 torr. In one embodiment, once the final polycarbonate target specifications have been reached, a quencher composition is added to completely neutralize or deactivate the alkaline catalyst and the mixture is then passed through an extruder or otherwise processed. In another embodiment, the quenching compound is added prior to finishing. That is, prior to heating and/or reducing the pressure to obtain a finished polycarbonate with the targeted molecular weight.

Advantageously, it has been found that adding the branching quencher compound to the intermediate polycarbonate prior to or during finishing of the polycarbonate minimizes or prevents the formation of branched species without deleteriously affecting the polymerization reaction, e.g. target molecular weight. Preferably, the finished polycarbonate comprises less than 600 ppm branched species, with less than 75 ppm more preferred.

Advantageously, the quencher compounds employed to quench, i.e., deactivate or neutralize, the alkaline catalyst at the end of the reaction train can be used as an

WO 03/020793

PCT/US02/24907

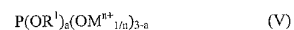
effective branching quencher compound to effectively minimize or prevent the formation of branching species in the finished polycarbonate. Preferably, the branching quencher compound generally comprises an acid ester or an acid compound that is effective for deactivating or neutralizing the alkaline catalyst. There is no particular limitation on the structure of the quencher. The quencher compounds used in the invention may be Lewis acid compounds, Bronsted acid compounds or ester of strong acids so long as they are capable of neutralizing the alkaline catalyst compounds used in the melt polycondensation reaction.

Examples of suitable Bronsted acid compounds include phosphoric acid, phosphorous acid, hypophosphorous acid, pyrophosphoric acid, poly-phosphoric acid, boric acid, hydrochloric acid, hydrobromic acid, sulfuric acid, sulfurous acid, adipic acid, azelaic acid, dodecanoic acid, L-ascorbic acid, aspartic acid, benzoic acid, benzoic anhydride, formic acid, acetic acid, citric acid, glutamic acid, salicylic acid, nicotic acid, fumaric acid, maleic acid, oxalic acid, benzene-sulfinic acid, toluenesulfinic acid, and sulfonic acids such as benzenesulfonic acid, p-toluenesulfonic acid, trifluoromethane sulfonic acid, naphthalene naphthalene sulfonic acid, sulfonated polystyrene, and methyl acrylate-sulfonated styrene copolymer.

Examples of suitable esters of strong acids include compounds such as dimethyl sulfonate, triethyl ortho acetate, diethyl sulfonate, methyl, ethyl, butyl, octyl or phenyl ester of p-toluenesulfonic acid, and methyl, ethyl, butyl, octyl or phenyl ester of benzenesulfonic acid.

Other suitable transesterification quenchers include mono-, di-, and tri-hydrogen phosphites and their metal salts; mono-, di-, and tri-hydrogen phosphates and their metal salts; mono- and di-hydrogen phosphonates and their metal salts; pyrophosphates and their metal salts; mixtures comprising at least one of the foregoing quenchers; and the like.

The mono-, di-, and tri-hydrogen phosphites and their metal salts have the formula (V):

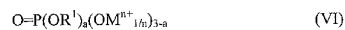


WO 03/020793

PCT/US02/24907

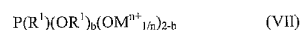
wherein each R^1 is independently C_1 - C_{12} alkyl, C_1 - C_{12} aryl, or C_1 - C_{18} alkylaryl; each M is independently hydrogen or a metal atom selected from Group IA, IIA, IB, or IIB of the periodic table; a is 0-2; and n is 1 or 2. Preferred compounds in this class include phosphorous acid, H_3PO_3 .

The mono-, di-, and tri-hydrogen phosphates and their metal salts have the formula (VI):



wherein R^1 , M, a, and n are as defined for the phosphites above. Preferred compounds in this class include those in which $a=0$ and M is a metal atom selected from Group IB or IIB of the periodic table. A highly preferred compound is mono zinc phosphate (MZP; $ZnHPO_4$).

The mono- and di-hydrogen phosphonates and their metal salts have the formula (VII):



wherein R^1 , M, and n are defined as above, and $b=0$ or 1.

The pyrophosphates and their metal salts have the formula (VIII):



wherein M is as defined for the phosphites above, x is 1-12, y is 1-12, q is 2-10, and z is 1-5, with the proviso that the sum $(xz)+y$ is equal to $q+2$. M is preferably a Group IA or IIA metal. Preferred compounds in this class include $Na_3HP_2O_7$; $K_2H_2P_2O_7$; $KNaH_2P_2O_7$; and $Na_2H_2P_2O_7$. The particle size of the polyacid pyrophosphate should be less than 75 micrometers, preferably less than 50 micrometers and most preferably less than 20 micrometers.

These and other quenchers, including quencher mixtures, are described, for example, in U.S. Patent Nos. 4,401,804 to Wooten et al., 4,532,290 to Jaquiss et al., and

WO 03/020793

PCT/US02/24907

5,354,791 to Gallucci, 5,606,007 to Sakashita et al., 5,608,027 to Crosby et al., and 5,922,816 to Hamilton.

As mentioned above, the determination of how much of a particular quencher to be used may be readily determined by preparing the composition with and without the particular branching quencher compound and determining the effect on molecular weight, melt viscosity, gas generation or color stability or the formation of interpolymer. In a preferred embodiment, the quencher is an alkyl tosylate. More preferably, the quencher is n-butyl tosylate.

The amount of quencher in the quencher composition can be varied over a substantial range, since a carrier may be used as a diluent to facilitate uniform addition of small amounts of quencher to the product of the melt polycondensation reaction. Quencher compositions with higher concentrations of quencher can be used in smaller amounts, while quencher compositions with lower quencher concentrations are used in larger amounts to arrive at the same final levels of quencher. In general, the level of quencher in a branching quencher composition will be from about 0.01 to 10% by volume, preferably around 1%.

The amount of branching quencher compound used to reduce the levels of residual catalyst has been found to be dependent on the particular quencher employed. Preferably, the amount of branching quencher compound added to the polycarbonate is in an amount effective to prevent an increase in the amount of branching compounds during the heating and/or reduction of pressure in the reaction vessel. Further suppression of the reactivity of the catalyst in the finished polycarbonate by use of a quencher compound added after heating and/or reduction of pressure in the reaction vessel results in improved processing and residence stability.

EXAMPLE

In this example, diphenylcarbonate and bisphenol A were polymerized with sodium hydroxide catalyst to obtain an intermediate polycarbonate having a molecular weight ranging from 5,000 to 8,000 daltons. The amount of catalyst used in this reaction was 1×10^{-6} mole/mole bisphenol A and is referred to as one equivalent for the purposes

WO 03/020793

PCT/US02/24907

of determining the amount of branching quencher added. Except where indicated, the polycarbonate was then further processed in a mini- reactor operating at 300°C. The pressure within the reactor was stepwise reduced to 1 millibar and after 30 minutes a finished polycarbonate having a molecular weight ranging from 15,000 to 18,000 daltons was obtained. The relative change in branching species was monitored as a function of the equivalent amount of branching quencher (based on catalyst concentration) compound added to the melt polycarbonate. The results are shown in Table I.

Table I.

Entry	Branching Quencher	Equivalents per mol catalyst	% Quenching Efficiency
1*	finished polycarbonate no quencher added	---	0
2*	unfinished polycarbonate no quencher added	---	100
3	Butyl tosylate	0.5	51
4	Butyl tosylate	1.0	94
5	Benzoic anhydride	10.0	58
6	Benzoic anhydride	100.0	88
7	Benzoic Acid	10.0	65
8	Triethyl ortho acetate	10.0	58
9	Tosylic acid	0.5	67

WO 03/020793

PCT/US02/24907

10	EPDS	3.0	76
----	------	-----	----

*control

The control entries, i.e., entries 1 and 2, contained no branching quencher. Entry 1 was finished polycarbonate whereas entry 2 is unfinished polycarbonate. As discussed above, the greatest amount of branching species is observed after finishing. Since polycarbonate finished without a branching quencher compound contains the greatest amount of branching species, the quenching efficiency was set to 0%. In contrast, the unfinished polycarbonate of entry 2 contains the least amount of branching species since it is not exposed to the harsh processing conditions during finishing. The % quenching efficiency for entry 2 was set at 100%. Entries 3-10 demonstrate the relative effectiveness for various branching quencher compounds and equivalent amounts added prior to finishing the polycarbonate. Polymerization and formation of cross-linking species (branching species) is clearly suppressed by the addition of the noted branching quenchers. However, it is noted that although the addition of 1 equivalent of n-butyl tosylate resulted in 94% quenching efficiency, the molecular weight target of 15,000-18,000 was not obtained. In all other entries, the target molecular weight was obtained. A careful balance between quenching efficiency and polymerization activity is required. Too much quenching compound added results in a reduction in polymerization activity.

While preferred embodiments have been shown and described, various modifications and substitutions may be made thereto without departing from the spirit and scope of the invention. Accordingly, it is to be understood that the present invention has been described by way of illustration only, and such illustrations and embodiments as have been disclosed herein are not to be construed as limiting to the claims.

WO 03/020793

PCT/US02/24907

CLAIMS

What is claimed is:

1. A process for the production of a polycarbonate having reduced branching species, the process comprising:

melt polycondensing an aromatic dihydroxy compound and a diarylcarbonate in the presence of an alkaline catalyst in a reactor to produce an intermediate polycarbonate;

adding a branching quencher compound to the intermediate polycarbonate prior to finishing; and

increasing a molecular weight of the intermediate polycarbonate to a targeted molecular weight by heating and/or reducing the pressure in the reactor to produce a finished polycarbonate, wherein the amount of branching quencher compound added to the intermediate polycarbonate is effective to reduce the amount of branching species generated during heating and/or reducing the pressure while allowing the targeted molecular weight to be achieved.

2. The process according to Claim 1, wherein the amount of branching quencher compound added to the intermediate polycarbonate is effective to reduce the amount of branching species generated during heating and/or reducing the pressure by at least 50%.

3. The process according to Claim 1, wherein the aromatic dihydroxy compound comprises bisphenol A and, wherein the diarylcarbonate comprises diphenyl carbonate.

4. The process according to Claim 1, wherein the branching quencher compound comprises an acid ester compound.

5. The process according to Claim 1, wherein the acid ester compound comprises an alkyl tosylate compound.

WO 03/020793

PCT/US02/24907

6. The process according to Claim 1, wherein the alkyl tosylate compound is n-butyl tosylate.

7. The process according to Claim 6, wherein about 0.5 equivalents of the n-butyl tosylate compound is added the intermediate polycarbonate to reduce the amount of branching species generated in the finished polycarbonate by at least 50%.

8. The process according to Claim 1, wherein the branching quencher compound is selected from the group consisting of benzyl tosylate, benzoic anhydride, triethylorthoacetate, tosylic acid, and N-(2-hydroxyethyl)piperazine-N'-(3 propanesulfonic acid).

9. The process according to Claim 1, wherein the branching quencher compound comprises an acid generating compound.

10. The process according to Claim 1, wherein the molecular weight of the polycarbonate increases by at least 50% during heating and/or reducing the pressure in the reactor.

11. The process according to Claim 1, wherein the molecular weight of the polycarbonate increases by at least 100% during heating and/or reducing the pressure in the reactor.

12. A process for the production of an aromatic polycarbonate having reduced branching species, the process comprising:

melt polycondensing an aromatic dihydroxy compound and a diarylcarbonate in the presence of an alkaline catalyst in a reactor to produce an intermediate polycarbonate;

adding a branching quencher compound to the intermediate polycarbonate prior to exposing the intermediate polycarbonate to a finishing process; and

finishing the intermediate polycarbonate to produce a finished polycarbonate, wherein finishing comprises heating and/or reducing the pressure of the reactor to increase a molecular weight of the intermediate polycarbonate to a targeted molecular weight.

WO 03/020793

PCT/US02/24907

13. The process according to Claim 12, wherein the branching quencher compound is selected from the group consisting of benzyl tosylate, benzoic anhydride, triethylorthoacetate, tosylic acid, and N-(2-hydroxyethyl)piperazine-N'-(3 propanesulfonic acid).

14. The process according to Claim 12, wherein the finished polycarbonate comprises less than 600 ppm of a branched species.

15. The process according to Claim 12, wherein the finished polycarbonate comprises less than 75 ppm of a branched species.

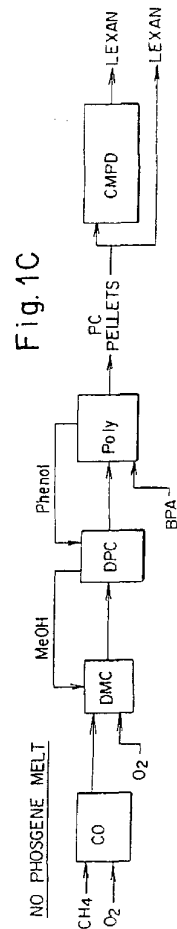
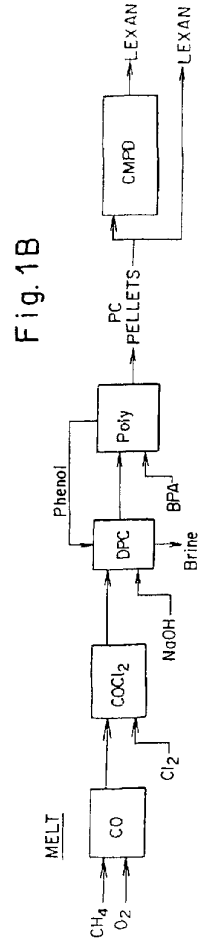
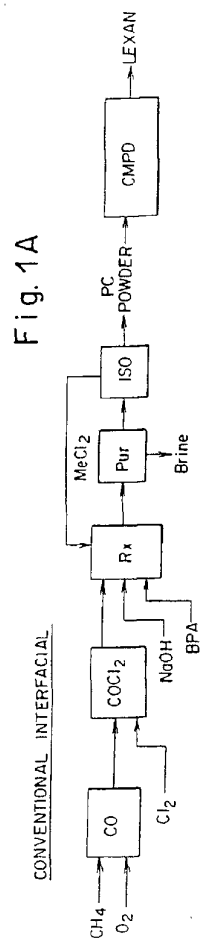
16. The process according to Claim 12, wherein the finishing process comprises heating the intermediate polycarbonate to a temperature greater than about 260°C and/or reducing the pressure to less than about 0.8 torr.

17. The process according to Claim 12, wherein finishing the intermediate polycarbonate increases the molecular weight by at least 100%.

WO 03/020793

PCT/US02/24907

1/2



WO 03/020793

PCT/US02/24907

2/2

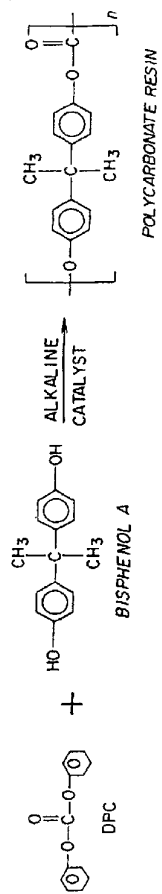


Fig. 2

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
13 March 2003 (13.03.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/020793 A3

- (51) International Patent Classification: C08G 64/00
(21) International Application Number: PCT/US02/24907
(22) International Filing Date: 6 August 2002 (06.08.2002)
(25) Filing Language: English
(26) Publication Language: English
(30) Priority Data: 09/682,410 30 August 2001 (30.08.2001) US
(71) Applicant: GENERAL ELECTRIC COMPANY
[US/US]; 1 River Road, Schenectady, NY 12345 (US).
(72) Inventors: VOLKERS, Andre, A.; Kolfwei 2, NL-4724
ET Wouwe (NL); PUYN, Marcel, Antonius, Franciscus;
De Vervent 1038, NL-6605 AB Wijmen (NL).
(74) Agents: WINTER, Catherine, J. et al.; General Elec-
tric Company, 3135 Easton Turnpike (W3C), Fairfield, CT
06828 (US).
(81) Designated States (national): AE, AG, AI, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, GR, GU, HD, HN, IL, IN, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.
(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,
KE, LS, MW, MY, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK,
TR), OAPI patent (BF, BJ, CI, CG, CL, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).
Published: — without international search report and to be republished
upon receipt of that report
(88) Date of publication of the international search report: 28 August 2003
For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 03/020793 A3

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING POLYCARBONATE

(57) Abstract: A method for preparing polycarbonates by melt polycondensation of a dihydroxy compound and a diarylcarbonate compound in the presence of an alkaline catalyst is described. A branching quencher compound is added to an intermediate polycarbonate produced by the melt polycondensation reaction in an amount effective to inhibit or prevent the formation of branching species during a subsequent finishing process. Adding the branching quencher compound to the product of the melt polycondensation reaction produces finished polycarbonates with reduced branching species, high ductility and impact strength.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Internat PCT/us	Application No 02/24907
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G64/30			
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC			
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G			
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched			
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data			
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
Y	US 6 136 945 A (MESTANZA RAPHAEL) 24 October 2000 (2000-10-24) claims 1-14	1-17	
Y	US 6 228 973 B1 (HEUTS JOHAN PIETER ANNA ET AL.) 8 May 2001 (2001-05-08) column 1, line 55 - line 61	1-17	
X	EP 0 738 579 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 23 October 1996 (1996-10-23) page 4, line 42 - line 53; claims 1-15	1-17	
☐ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in annex.			
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *Z* document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search 25 March 2003		Date of mailing of the international search report 28 04 2003	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5516 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040; Tx. 31 651 epo nl; Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Decocker, L	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 02/24907
Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)		
This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:		
1.	☐ Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:	
2.	☐ Claims Nos.: because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:	
3.	☐ Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).	
Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)		
This International Searching Authority found multiple inventions in this International application, as follows:		
see additional sheet		
1.	☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.	
2.	☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.	
3.	☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:	
4.	☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:	
Remark on Protest		
☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.		
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.		

International Application No. PCT/US 02 24907

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. Claims: 1-7,8 (partially),9-12,13(partially),14-17

Process for the production of polycarbonate having reduced branching, the process comprising: melt-condensing an aromatic dihydroxy compound and a diarylcarbonate in the presence of an alkaline catalyst; adding a branching quencher and increasing the molecular weight of the intermediate polycarbonate. As branching quencher is claimed an acid ester compound, e.g. an alkyl tosylate (alkyl p-toluenesulphonate) or benzyl tosylate

2. Claims: 8 (partially),13 (partially)

Process for the production of polycarbonate having reduced branching, the process comprising: melt-condensing an aromatic dihydroxy compound and a diarylcarbonate in the presence of an alkaline catalyst; adding benzoic anhydride as a branching quencher and increasing the molecular weight of the intermediate polycarbonate.

3. Claims: 8 (partially),13 (partially)

Process for the production of polycarbonate having reduced branching, the process comprising: melt-condensing an aromatic dihydroxy compound and a diarylcarbonate in the presence of an alkaline catalyst; adding triethylorthoacetate as a branching quencher and increasing the molecular weight of the intermediate polycarbonate.

4. Claims: 8 (partially),13 (partially)

Process for the production of polycarbonate having reduced branching, the process comprising: melt-condensing an aromatic dihydroxy compound and a diarylcarbonate in the presence of an alkaline catalyst; adding tosylic acid (p-toluenesulphonic acid) as a branching quencher and increasing the molecular weight of the intermediate polycarbonate.

5. Claims: 8 (partially),13 (partially)

Process for the production of polycarbonate having reduced branching, the process comprising: melt-condensing an aromatic dihydroxy compound and a diarylcarbonate in the presence of an alkaline catalyst; adding N-(2-hydroxyethyl)piperazine-N'-(3-propanesulphonic acid) as a branching quencher and increasing the molecular weight of the intermediate polycarbonate.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US 02/24907

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6136945	A	24-10-2000	AU 4669400 A
			05-12-2000
			CN 1352661 T
			05-06-2002
			EP 1183297 A1
			06-03-2002
			JP 2002544354 T
			24-12-2002
			WO 0069947 A1
			23-11-2000
US 6228973	B1	08-05-2001	AU 5729101 A
			17-12-2001
			WO 0194445 A1
			13-12-2001
EP 0738579	A	23-10-1996	JP 8259688 A
			08-10-1996
			JP 8259687 A
			08-10-1996
			EP 0738579 A2
			23-10-1996
			US 5777064 A
			07-07-1998

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 フォルカーズ, アンドレ・アー

オランダ、エンエル - 4 7 2 4 ・エーテール・ワウ、コルフウェイ・2 番

(72)発明者 ピュイン, マルセル・アントニウス・フランシスクス

オランダ、エンエル - 6 6 0 5 ・アーベール・ウィクメン、デ・フェアヴェルト・1 0 3 8 番

F ターム(参考) 4J029 AA10 AB04 AD01 AD10 BB12A BB13A BB13B BD09A BG08X HA01
HC05A JA053 JA103 JA193 JA253 JB163 JC363 JC373 JC473 JC483
JC583 JD05 JF031 JF033 JF043 JF183 KB24 KC01 KD02 KD07
KE05 KH08