

(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2004-536918

(P2004-536918A)

(43) 公表日 平成16年12月9日(2004.12.9)

(51) Int.C1.<sup>7</sup>

CO8L 69/00

CO8K 5/00

F 1

CO8L 69/00

CO8K 5/00

テーマコード(参考)

4 J 002

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2003-515579 (P2003-515579)	(71) 出願人	390023674 イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7
(86) (22) 出願日	平成14年7月25日 (2002.7.25)	(74) 代理人	100060782 弁理士 小田島 平吉
(85) 翻訳文提出日	平成16年1月20日 (2004.1.20)	(72) 発明者	ゴシヤノア, クレイグ・ロバート アメリカ合衆国デラウェア州 19808 ウ ィルミントン・グレッグドライブ 116 F ターム(参考) 4J002 CF002 CG001 CG002 CL002 EA04 EE036 EH016 EH146 FD202 FD206 GS02
(86) 國際出願番号	PCT/US2002/023588		
(87) 國際公開番号	W02003/010221		
(87) 國際公開日	平成15年2月6日 (2003.2.6)		
(31) 優先権主張番号	09/912,482		
(32) 優先日	平成13年7月25日 (2001.7.25)		
(33) 優先権主張國	米国(US)		
(81) 指定国	EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), CA, JP		

(54) 【発明の名称】結晶性ポリカーボネートオリゴマーを調製する方法

## (57) 【要約】

逃散性結晶化速度向上剤および/または高融点ポリマー造核剤の存在下で、非晶質ポリカーボネートオリゴマー組成物から結晶性ポリカーボネートオリゴマー組成物を調製するための方法を開示する。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

非晶質ポリカーボネートオリゴマー組成物から結晶性ポリカーボネートオリゴマー組成物を調製するための方法であって、

- a ) 前記非晶質ポリカーボネートと、
  - i ) 逃散性結晶化促進剤、および
  - ii ) 高融点ポリマー造核剤微粒子

の少なくとも一方との混合物を調製するステップと、

- b ) この混合物を所望の形状に形成するステップと、

c ) この混合物を、そのガラス転移温度を超える温度で結晶化させるステップと、  
を含む方法。 10

**【請求項 2】**

非晶質ポリカーボネートオリゴマー組成物から結晶性ポリカーボネートオリゴマー組成物を調製するための方法であって、

- a ) 好適な触媒の存在下で、ビスフェノールとジアリールカーボネートとを溶融物中で接触させることによって前記ポリカーボネートオリゴマーを生成させるステップであって、その混合物と i ) 逃散性結晶化促進剤および / または ii ) 高融点ポリマー造核剤微粒子とを接触させるステップと、

b ) この混合物を所望の形状に形成するステップと、

c ) この混合物を、そのガラス転移温度を超える温度で結晶化させるステップと、  
を含む方法。 20

**【請求項 3】**

前記非晶質ポリカーボネートオリゴマーが、高融点ポリマー造核剤の非存在下で逃散性結晶化促進剤と混合される、請求項 1 または請求項 2 に記載の方法。

**【請求項 4】**

前記逃散性結晶化促進剤の分子量が、150 g / モル ~ 600 g / モルの間にある、請求項 1 または請求項 2 に記載の方法。

**【請求項 5】**

前記逃散性結晶化促進剤が、脂肪酸エステル、フタル酸エステル、メリット酸エステル、ベンゾフェノン、およびビフェニルからなる群から選択される、請求項 1 または請求項 2 に記載の方法。 30

**【請求項 6】**

前記逃散性結晶化促進剤が、3 ~ 40 重量% 存在する、請求項 1 または請求項 2 に記載の方法。

**【請求項 7】**

前記逃散性結晶化促進剤が、5 ~ 30 重量% 存在する、請求項 1 または請求項 2 に記載の方法。

**【請求項 8】**

前記非晶質ポリカーボネートオリゴマーが、逃散性結晶化促進剤の非存在下で高融点ポリマー造核剤と混合される、請求項 1 または請求項 2 に記載の方法。 40

**【請求項 9】**

前記造核剤が、結晶化縮合ポリマーから調製される、請求項 1 または請求項 2 に記載の方法。

**【請求項 10】**

前記造核剤が、結晶化ポリカーボネートオリゴマーから調製される、請求項 8 に記載の方法。

**【請求項 11】**

前記造核剤が、結晶化ポリエステルから調製される、請求項 8 に記載の方法。

**【請求項 12】**

前記造核剤が、結晶化ポリアミドから調製される、請求項 8 に記載の方法。 50

**【請求項 1 3】**

前記造核剤が、50メッシュより小さい粒子から構成される、請求項1または請求項2に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、i) 結晶化速度向上剤として一時的に作用する逃散性(fugitive)可塑剤および/またはii) 造核剤微粒子の存在下で、非晶質ポリカーボネートオリゴマー組成物から半結晶性ポリカーボネートオリゴマー組成物を調製する方法に関する。生成された半結晶性組成物は、固相重合によって高分子量ポリカーボネートを製造するための出発物質として有用である。10

**【背景技術】****【0002】**

高分子量ポリカーボネートは利用価値の高いエンジニアリング樹脂であり、様々な物品、特に透明シート材、記録用コンパクトディスク、および電子機器筐体の製造に有用である。この樹脂の製造は幾つかの方法によって行うことができる。工業的に最もよく用いられている方法は、ビスフェノール-Aとホスゲンとを水と塩化メチレンとの不均一混合物中で反応させる界面重合法である。この方法により所望の高分子量ポリマーが生成されるが、それに伴う不利益もある。ホスゲンは毒性が極めて強いため、その安全性に懸念が生じる。また、塩化メチレンを使用することによって環境面への配慮も必要になってくる。そして最後に、この方法によって生成されたポリマーは、ビスフェノール-Aを水に溶解させる際に用いた水酸化ナトリウムが中和されることによって生じた塩化ナトリウムの残留物を含んでいる。なかにはこの不純物を望まない用途もあり、しかもこれを取り除くことは難しい。ポリカーボネートの製造に用いられる第2の方法は、ビスフェノール-Aとジフェニルカーボネートとの溶融重合である。この方法では、縮合による副生成物を粘稠なポリマー溶融物から除去することが必要となる。低粘度を達成するべく要求される高温にすると、ポリカーボネートポリマーが劣化する可能性がある。最後に挙げる周知のポリカーボネート製造方法は、固相重合である。この方式による重合は容器用のポリエチレンテレフタレート樹脂を製造するために幅広く実施されている。この方法では、低または中分子量のポリマーを生成させて、それをチップ、粒子、細粒、粉末等の固形材料に分割している。大きさと形状が制御された粒子が最も望ましい。重合は、この固形材料を加熱された不活性ガスで融解温度未満の温度に加熱することによって達成される。つまり固相重合は、実施温度がより低いため、劣化の問題が軽減される。この固相重合の出発物質は、最終段階を実施する前に結晶化させておく必要がある。結晶化速度の遅いポリカーボネートにとって、この段階は非常に難関であることが知られている。ポリカーボネートを結晶化させる諸手法は過去にも述べられているが、これらの手法は重大な欠点を伴うものばかりである。2030

**【0003】**

(特許文献1)は、ポリカーボネートオリゴマーを膨潤溶媒ガス雰囲気中または貧溶媒ガス流中で固相重合させる方法を開示している。この方法は、非晶質オリゴマーの粒子もしくは粉末または半結晶性の粒子もしくは粉末のいずれかに適用される。この方法には独立した結晶化段階が含まれておらず、したがって、結晶化が起こるときの条件を制御することができない。この方法を実施する間は終始、膨潤溶媒ガスまたは貧溶媒ガスが他の不活性ガスと一緒に存在する。この混合ガス流中には固相重合時に取り除かねばならない縮合による副生成物も混在することとなるが、膨潤または貧溶媒ガスが一定して存在する必要があることから、この方法におけるガスの取り扱い条件が(ガスを再使用する場合は特に)複雑化してしまう。記載されている好適な膨潤溶媒には、芳香族炭化水素(例えばベンゼンおよび置換されたベンゼン)、エーテル類(例えばテトラヒドロフランおよびジオキサン)、およびケトン類(例えばメチルエチルケトン)が含まれる。記載されている好適な貧溶媒ガスには、環式炭化水素、直鎖または分岐の飽和炭化水素、および不飽和炭化水4050

素が含まれる。

【0004】

(特許文献2)には、ポリカーボネートオリゴマーの均一な混合物を固相重合させることによってポリカーボネートを製造する方法が開示されている。この方法に使用されるオリゴマーは特定の末端基組成を有している。この方法には結晶化段階が必須であるが、著者らは具体的な結晶化手法を開示していない。多くのポリマーに適用できる可能性のある一般的な経路が幾つか挙げられている。唯一用いられている結晶化方法は、オリゴマーの塩化メチレン溶液から溶媒を除去することによって半結晶性粉末を調製する周知の溶液処理である。

【0005】

(特許文献3)には、(a)前駆体ポリカーボネートを、結晶化度を高めた前駆体ポリカーボネートに変化させるステップと、(b)固体状態で重合させるステップとを含むポリカーボネートの調製方法が開示されている。前駆体ポリカーボネートを、結晶化度を高めた前駆体ポリカーボネートに変化させるには、110<sup>10</sup>を超えて塩基性化合物と接触させることが必要である。具体的に記載されている塩基性化合物には、アルカリ金属水酸化物、水酸化テトラアルキルアンモニウム、カルボン酸テトラアルキルアンモニウム、および水酸化テトラアルキルホスホニウムが含まれる。好ましい塩基性化合物は、マレイン酸テトラメチルアンモニウムおよび水酸化テトラエチルアンモニウムである。この結晶化度を高めた前駆体ポリカーボネートを生成させるための記載手順には、この塩基性化合物を含む溶液にポリカーボネート粒子を接触させた後に熱処理を行うことが含まれる。

【0006】

(特許文献4)には、ポリカーボネートプレポリマーを高温下で溶媒に溶解させることと、次いでこの溶液を冷却することによって結晶化させることとを含むポリカーボネートプレポリマーの結晶化方法が開示されている。好ましい溶媒は芳香族化合物であり、ポリカーボネート濃度が20~90%の溶液を形成する。生成された結晶生成物は、次いで固相重合に望ましい形態に成形される。次いでこの成形物を乾燥させることによって溶媒を揮発させる。この方法は、所望の結晶化物を生成させるのに多くの段階を必要とする。

【0007】

(特許文献5)には、結晶性ポリカーボネートプレポリマーを固相重合させることによって芳香族ポリカーボネートを製造する方法が開示されており、固相化させたポリマー中間重合品を結晶化溶媒で処理した後、再び固相重合に付すことを特徴としている。

【0008】

ポリカーボネートをアセトン等の溶媒と接触させることによって結晶化できることはよく知られている。(特許文献6)には、多孔質の結晶化ポリカーボネートオリゴマーまたはプレポリマーを調製する方法が開示されている。ここに記載されている方法の1つは、非晶質のポリカーボネートオリゴマーをアセトンでスラリー化することによって結晶化ポリカーボネートオリゴマーを生成させるものである。アセトン浴中に投入される大きな非晶質粒子は結晶化工程中に砕けて非常に細かい粒子となる。他に記載されている方法は、大量のアセトンを攪拌しながらこの中にプレポリマー溶融物を溶融押出しすることから構成される。この場合も非常に細かい結晶化粉末が生成する。どちらの粉末も固相重合に付す前に乾燥される。粒子が非常に細かいと材料の取り扱いに困難を伴うことから、固相重合には望ましくない場合が多い。

【0009】

【特許文献1】

E P 0 864 597

【特許文献2】

米国特許第5,191,001号明細書

【特許文献3】

米国特許第5,717,056号明細書

【特許文献4】

10

20

30

40

50

E P 0 8 4 8 0 3 0

【特許文献 5】

日本特許平成 5 - 1 7 8 9 7 9

【特許文献 6】

米国特許第 5 , 2 1 4 , 0 7 3 号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 1 0】

本明細書においては、固相重合によってポリカーボネートを製造するためのポリカーボネートを結晶化させる改良された方法を提供する。

10

【課題を解決するための手段】

【0 0 1 1】

本発明は、非晶質ポリカーボネートオリゴマー組成物から結晶性ポリカーボネートオリゴマー組成物を調製するための方法であって、

- a ) 非晶質ポリカーボネートオリゴマーと、  
i ) 逃散性結晶化促進剤および / または  
ii ) 高融点ポリマー造核剤微粒子と、

の混合物を調製するステップと、

b ) この混合物を所望の形状に形成するステップと、

c ) この混合物を、そのガラス転移温度を超える温度で結晶化させるステップと、  
を含む方法を提供する。

20

【0 0 1 2】

上述の方法のステップ a ) は、好適な触媒の存在下でビスフェノールとジアリールカーボネートとを溶融物中で接触させることによってまずポリカーボネートオリゴマーを生成させ、次いで、このオリゴマーと i ) 逃散性結晶化促進剤および / または ii ) 高融点ポリマー造核剤微粒子とを混合することによって実施してもよい。ポリカーボネートオリゴマーをまず生成させる別の方法は、酸受容体および触媒であるアミンの存在下、ジヒドロキシ芳香族化合物をホスゲンの存在下で溶液中で界面重合させることによるものである。どちらの方法であっても、逃散性結晶化促進剤を用いる場合は、低次重合の実施に先立ってこれをモノマーに混ぜてもよい。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0 0 1 3】

本発明は、固相重合によって高分子量の樹脂を製造する際に使用するポリカーボネートオリゴマーを結晶化させるための方法である。

【0 0 1 4】

固相重合に付す前のポリカーボネートを結晶化させることが難しいのは、このポリマーに結晶性が発現してそれが成長するまでに時間がかかることと関係している。ポリカーボネートの結晶化度が最大水準に達するまでの所用時間は他のポリマーのそれに比べて非常に長い。ポリカーボネートオリゴマーに見られる結晶化速度は高分子量ポリカーボネートのものよりは速いが、同程度の分子量の他のポリマー、例えばポリエチレンテレフタレートに比べればやはり非常に遅い（即ち結晶化時間がはるかに長い）。ポリカーボネートの結晶化速度が遅い原因には 2 つの要素がある。1 つはポリカーボネートの分子鎖移動度と Tg が高いことに関係している。溶融物を冷却していくと温度が下降するにつれて結晶形成の駆動力、即ち過冷却が大きくなるためポリカーボネートの結晶化速度は速くなる。ところが、過冷却が大きくなると Tg に近づく分だけ移動度が低下するため、逆の作用も働く。このことを考えると、可塑剤を添加すれば Tm が大幅に変化することなく Tg が低下し、それによって結晶化速度が速くなるのではないかという考えにたどり着く。Tg が高いことはポリカーボネートの非常に望ましい製品特質であるため、この方策は望ましくない。この問題の解決策は、逃散性結晶化剤を添加することにある。逃散性結晶化剤は、それが所望される工程、即ち粒子形成および結晶化時には存在するけれども、固相重合時に

40

50

は除去できるだけの揮発性を持つように選択されるものである。

#### 【0015】

本発明の方法に使用する逃散性結晶化剤は、結晶化されたオリゴマー粒子を次工程で固相重合させる間に基本的に完全に蒸発除去できるという意味で「適度に揮発性」または逃散性であると表現される。したがって、固相重合条件下において十分に高い蒸気圧を有することが必要である。蒸気圧が過度に高い結晶化剤は粒子を形成させている間に即座に溶融物から逃散してしまうため望ましくない。このことによって、気泡が生じたり、起泡したり、揮発性成分によって作業環境が汚染されるといった問題が生じる。本発明に用いることのできる適度に揮発性のある逃散性結晶化剤は、分子量が150g/molを超える、かつ約600g/mol未満であることを特徴とする。その例として、脂肪酸のアルキルエステル、フタル酸エステル、メリット酸エステル等の周知の可塑剤に加え、通常は可塑剤として考えられてはいないが上述の要件を満たすベンゾフェノンやビフェニル等の材料がある。逃散性結晶化剤は通常は約5重量%～約30重量%の濃度で存在する。

10

#### 【0016】

結晶化速度を抑制する第2の要素は核形成にある。ポリマー中に造核剤を添加することによって結晶成長速度が加速できることは一般に知られている。よく用いられる造核剤として、例えば、タルク等の無機酸化物材料、または安息香酸ナトリウム等の有機塩が挙げられる。このような材料が抱える共通の欠点は、生成されるポリカーボネート樹脂にとって本質的に不純物となる異物を添加しなければならないことにある。このことによって多くの利用分野では樹脂の最終用途における性能に悪影響ができる。

20

#### 【0017】

本明細書においては、ポリカーボネートまたは他の縮合ポリマーから調製された造核剤を添加することによってポリカーボネートオリゴマーに核を形成する方法を開示する。本発明が提供する造核剤は結晶化速度の向上に有効でありながら、異物ではない。これは、固相重合後にポリマーを溶融すると、ポリカーボネートとのエステル交換が起こると思われるからである。この種の造核剤として、例えば、高融点半結晶性ポリカーボネートが挙げられる。この材料は、高温で長時間アニールすることによって調製され、したがって、固相重合工程の生成物から容易に得られる。この材料を粉末に形成し、次いでこれをアニールするか、または粒子形態でアニールした後に粉碎して微粉末にしたもののが造核剤として使用する。

30

#### 【0018】

本方法は、ポリカーボネートオリゴマーと所望の添加剤との適切な混合物をまず最初に形成するステップを含む。逃散性結晶化剤を用いる場合、オリゴマーと逃散性結晶化剤との混合物は幾つかの方法によって形成することができる。オリゴマーと逃散性結晶化剤との混合は粒子形成に先立って実施してもよい。例えば、粒子を形成する前に逃散性結晶化剤とオリゴマーとを好ましくは溶融状態で、またはおそらく固体として混合する。逃散性結晶化剤の存在下で低次重合を実施すれば、この混合工程を行わずに済ませることもできる。造核剤微粉末は、オリゴマーの溶融物またはオリゴマーと逃散性結晶化剤とから構成される溶融物に添加する。次いでこの混合物を、結晶化速度が向上しているであろう粒子に形成することができる。非晶質ポリカーボネートと結晶化促進剤および高融点ポリマー造核剤微粒子の少なくとも一方とから調製した混合物は、種々の方法で所望の形状に形成することができる。粒子を形成する場合は、ブリル造粒、錠剤化(pastilization)、ストランドの切断等、多くの方法で実施することができる。粒子形成工程と結晶化工程とは別々の段階で実施してもよく、例えば、形成された粒子を急冷して非晶質ガラス状態にした後、この混合物のガラス転移温度を超えて再加熱することによってこれを結晶化させてもよいが、好ましくは、これらの処理は1つの段階で行う。この1段階法は、例えば、加熱された回転盤を用いるか、または米国特許第5,633,018号明細書に開示されているように、加熱されたベルトを備えたロトフォーマー(Rotoformer(登録商標))錠剤化装置(pastillator)を用いて実施してもよい。この技術は、溶融物または可塑化された溶融物から粒子を形成して、これを結晶化に適切な

40

50

温度に保持するものである。つまり、結晶化と粒子形成とが1つの段階に組み合わされている。結晶化は、混合物の融解温度未満かつ $T_g$ を超える温度で起こり、通常は、結晶化速度が最大になる温度付近で起こる。形成された半結晶性粒子は、次いで固相重合に付すことができる。例えば、不活性気流中または真空中で粒子を180～250に加熱することによって分子量を増大させる。逃散性結晶化剤は、次工程である固相重合段階中に基本的に完全に除去できるように選択する。逃散性結晶化剤は固相重合の初期段階には存在しており、このことによって固相重合速度が高められるという第2の有益な効果が得られるであろう。逃散性結晶化剤が拡散して揮発した結果得られる高分子量材料は逃散性結晶化剤を含まないことから、ポリカーボネートに必要な高い $T_g$ を有するものとなる。

## 【0019】

10

特定の添加剤についてその有効性を判断できる方法が幾つかある。粒子を望ましい結晶化条件下においていたときの粒子特性の変化を観察することによってポリカーボネートオリゴマーの結晶化速度を特徴づけることができる。標準的な実験室試験を用いて結晶化を特徴づけるのも便利である。結晶化速度および結晶化温度の測定にはDSC即ち示差走査熱量測定を用いる。これは応用範囲の広い技術であり、これを使用することは結晶化の分野でよく知られている。結晶化温度は一定速度で冷却または加熱を行うことによって測定される。加熱は速度約20/分で、冷却は速度約10/分で実施した。結晶化が起こると、ある温度で発熱ピークが検出される。結晶化速度が非常に遅い材料の場合は、冷却してもピークが観測されない。結晶化速度が向上すれば、それに伴ってピークが出現するであろう。このピークの位置は結晶化速度を判断する1つの目安である。結晶化速度が向上した材料を冷却すると、このピークはより高温側、即ちより小さな過冷却で出現するであろう。急冷してまずガラス状態とした材料を用いて同様の実験を行うことができる。これを加熱すると結晶化ピークが生じるが、このピークが出現する温度は結晶化速度が速くなるにつれて高温側になるであろう。

20

20

## 【0020】

ポリカーボネートオリゴマーの分子量は、ビスコテック・フォースト・フロー・ビスコメーター(Viscotek Forced Flow Viscometer)型式Y-900を用いて強制流式粘度法(Forced Flow Viscometry)によって測定した固有粘度を用いて求めた。溶媒系は塩化メチレンを使用した。結晶化度の高い試料の場合はトリフルオロ酢酸/塩化メチレンを50/50重量%で使用することが必要であることがわかった。この混合溶媒中で測定した固有粘度を塩化メチレン中で測定した固有粘度に換算するには、この2種類の溶媒系に可溶なポリカーボネートを用いて両溶媒系における固有粘度の関係を導出し、これを用いるとよい。

30

30

## 【実施例】

## 【0021】

## ポリカーボネートオリゴマーの調製

使用したポリカーボネートオリゴマーは、真空オートクレープ中でジフェニルカーボネートとビスフェノールAとを攪拌しながら溶融重合させることによって調製したものである。この重合により生じたフェノールを凝縮物として除去した。時間、温度、および到達する真空度によって、達成される分子量を調節した。例えば、ビスフェノールA 4.39モルおよびジフェニルカーボネート4.81モルを、ホウ酸0.08g、テトラメチルアンモニウム水酸化物0.12g、および炭酸水素ナトリウム0.1gを含む水溶液と共に反応器に投入した。最高温度を240、真空度を15mmHgとして30分間保持することによって溶融重合を行い、固有粘度が0.135dL/gのポリカーボネートを得た。

40

## 【0022】

## 比較例1

## ポリカーボネートオリゴマーの結晶化

水冷しながら室温付近の温度に維持した回転盤表面にオリゴマー溶融物をゆっくりと滴下することによって、固有粘度が0.149dL/gのポリカーボネートオリゴマーの非晶質粒子を形成した。この粒子は光学的に透明であり、非晶質構造を有することに一致した

50

。この試料の DSC 曲線には、109 に明確なガラス転移が見られた。加熱時には結晶化による発熱が見られず、また融解転移も観測されなかった ( $H_f < 0$  . 1 J / g)。この溶融物を冷却しても結晶化ピークは観測されなかった。つまりこの試料は、DSC 測定のタイムスケールでは結晶化しなかった。

## 【0023】

165 に予熱した真空オーブンにこの非晶質粒子をひと塊投入した。同温度で 5 分後、粒子の外観に変化が現れた。これらはわずかに不透明になり、結晶化が開始したことを示唆していた。粒子の外観は時間の経過と共に不透明さを増しながら変化し続けた。30 分後、粒子の外観がこれ以上変化しないものと判断し、粒子をオーブンから取り出した。この粒子の DSC 熱分析曲線には、加熱による結晶化ピークは見られなかったものの、217 (融解ピーク温度) に大きな融解熱 (31.1 J / g) 伴う結晶の融解転移が見られた。これは結晶化が 165 で 30 分間にわたって起こったことを示している。

## 【0024】

## 実施例 1 ~ 11

## ポリカーボネートオリゴマー / 逃散性結晶化剤混合物の結晶化

固有粘度が 0.135 dL / g および 0.151 dL / g である 2 種類のポリカーボネートオリゴマー試料を溶融重合によって調製した。これらの試料を混合してより大きなバッチとした。結果として得られたオリゴマーを一連の逃散性結晶化剤と混合した。この逃散性結晶化剤の詳細およびその物理的特性を表 1 に示す。調製した混合物の組成を表 2 に示す。

## 【0025】

## 【表 1】

表 1

逃散性結晶化剤	略語	分子量 (g/モル)	沸点(文献値) (°C)	
ベンゾフェノン	BZP	182	306	30
ビフェニル	BP	154	255	
トリメリット酸トリ-(n-オクチル, n-デシル)	TODTM	547	414	
リン酸トリトリル	TTP	368	410*	
ステアリン酸 n-ブチル	NBS	341	223**	

\* 3種の異性体の混合物

トリ-O-クレゾ-ルリン酸エステルの沸点が 410°C

\*\* 15mmHg の減圧下

40

## 【0026】

## 【表 2】

表2

<u>実施例</u>	<u>逃散性結晶化剤</u>	<u>結晶化剤の重量%</u>
1	BZP	20.0
2	BP	20.3
3	TODTM	20.6
4	TTP	19.8
5	BZP	30.1
6	BP	29.6
7	TODTM	30.3
8	TTP	30.0
9	NBS	20.9
10	NBS	20.9
11	TODTM	10.0

## 【0027】

オリゴマー / 逃散性結晶化剤混合物約 1 g を窒素洗浄したガラスビンに投入した。次いでこの混合物を 250 のオープン中で窒素中で 5 分間加熱した。この加熱時間の後、混合物をオープンから取り出して十分に混合した。試料調製後の冷却速度は制御しなかった。各試料について DSC 熱分析曲線を記録し、結晶化温度 (Tc)、ガラス転移温度 (Tg)、および融解温度 (Tm) に対する効果を判定した。分析結果を表3に示す。

## 【0028】

## 【表3】

10

20

30

表3

実施例	Tg(℃)	T <sup>1</sup> <sub>c</sub> (℃)、 (1回目加熱) ΔH <sup>1</sup> <sub>c</sub> (J/g)	T <sup>1</sup> <sub>m</sub> (℃) (1回目加熱) ΔH <sup>1</sup> <sub>m</sub> (J/g)	T <sup>2</sup> <sub>c</sub> (℃)、 (1回目加熱) ΔH <sup>2</sup> <sub>c</sub> (J/g)	T <sup>2</sup> <sub>m</sub> (℃) (2回目加熱) ΔH <sup>2</sup> <sub>m</sub> (J/g)
		(1回目加熱) ΔH <sup>1</sup> <sub>c</sub> (J/g)	(1回目加熱) ΔH <sup>1</sup> <sub>m</sub> (J/g)	(1回目冷却) ΔH <sup>2</sup> <sub>c</sub> (J/g)	(2回目加熱) ΔH <sup>2</sup> <sub>m</sub> (J/g)
1 (BZP/20)	34.8	123.7, 19.8	194.8, 14.6	121.7, 18.2	197.5, 14.8
2 (BP/20)	31.9	105.8, 18.2	194.0, 15.0	132.4, 18.6	201.2, 12.4
3 (TODTM/20)	43.4	150.6, 18.2	214.5, 15.4	142.1, 21.4	215.6, 25.9
4 (TTP/20)	43.9	156.3, 10.4	207.7, 9.7	120.3, 18.9	208.4, 20.8
5 (BZP/30)	16.6	103.7, 15.7	183.8, 11.4	111.9, 14.0	185, 12.9
6 (BP/30)	10.8	74.6, 22.1	182.7, 13.6	122.8, 11.9	183.1, 12.1
7 (TODTM/30)	43.6	153.7, 18	216.2, 17.8	145.3, 20.3	215, 20.8
8 (TTP/30)	26.9	133, 16.7	203.8, 13.5	123.9, 16.8	203.3, 16.9
9 (NBS/10)	57.6	160.4, 18.7	215.6, 18.5	132.5, 24.7	215.0, 25.8
10 (NBS/21)	55.7*	162.0, 14.8	216.2, 15.4	145.8, 23.3	215.9, 25.0
11 (TODTM/10)	68.0	171.2, 9.3	215.4, 7.7	167.1, 6.3	215, 10.5

\* DSC 実験では NBS を室温未満に冷却すると結晶化する。NBS が有効な可塑剤として作用する性能に変わりはないが、Tg は予期される値よりも高く現れる。

## 【0029】

実施例 1 ~ 11 におけるガラス転移温度は、添加剤を含まないオリゴマーで観測された値である 105 よりも降下していた。しかも融点の降下幅はそれよりもはるかに小さかった。どの場合においても、結晶化ピークが冷却時および加熱時の両方で観測され、結晶化が加熱および冷却サイクル中に起こるほど速かったことが示されたことから、どの試料においても結晶化速度が望ましく向上していたことがわかった。実施例 11 は例外であり、結晶化速度が向上していたことから加熱時には結晶化ピークが観測できたが、冷却時には観測されなかった。したがって、これらの実施例のなかでは最も結晶化速度が遅い。一方、未改質ポリマーには加熱時にも冷却時にも結晶化ピークが見られなかったということは、その結晶化速度が実施例 1 ~ 11 よりも遅いことを示している。

## 【0030】

## 実施例 12

## ポリカーボネート造核剤の調製

非晶質ポリカーボネート粒子を比較例 1 に記載した通りに調製した。この粒子の調製には、固有粘度が 0.141 dL / g のオリゴマーを使用した。この粒子を 165 の真空オーブン中で 37 分間かけて結晶化させた。次いでこの試料を直径 2 インチのガラス製固相重合用装置内で固相重合させた。試料は窒素ガス流通下で加熱した。50 L / 分の窒素流通下で粒子を加熱した。粒子床内部に配した熱電対を用いて粒子の温度を測定した。温度を 190 で 1 時間、次いで 200 で 24 時間保持した。この試料について DSC を行ったところ、264 という高い融解温度を示した。融解熱は 62 J / g であった。

## 【0031】

この試料の一部を、スペックス・サーティプレップ (S p e x C e r t i P r e p (登録商標)) 6750 冷凍機付き微粉碎機を用いて粉碎した。粉碎処理は試料を液体窒素に浸しながら行った。試料を粉碎する 2 分間のサイクルを少なくとも 4 回実施した。篩分けによって 400 メッシュの篩を通過させ、最も細かい粒子を分離した。

10

20

30

40

50

## 【0032】

## 実施例13

実施例12に記載したポリカーボネート造核剤を0.5重量%と、ステアリン酸n-ブチルを10%と、残余分である、固有粘度が0.124dL/gのポリカーボネートオリゴマーとから構成される混合物を調製した。この混合物をエアオーブン中で245℃に加熱した。繰り返し攪拌して原料を十分に混合した後、室温のアルミニウム皿にゆっくりと注ぎ、質量約25mgの粒子を形成させた。この材料について、実施例1~11と同じ条件下でDSC熱分析曲線を記録した。DSCプログラムの最高温度を245℃とした。1回目の加熱時にはガラス転移温度が45℃であることがわかった。127.4℃で結晶化による発熱が生じた(熱量25.2J/g)。これに融解転移が続き、融解ピーク温度は209.4℃であった(熱量22.8J/g)。この試料を10℃/分で冷却すると163.4℃で結晶化が起こった(結晶化熱22.7J/g)。2回目の加熱では、60℃でガラス転移、210.5℃で融解転移(エンタルピー24.5J/g)が見られた。冷却時の結晶化温度は、ポリカーボネートオリゴマーおよびステアリン酸n-ブチルのみから構成される試料で記録したものよりも実質的に高かった。

10

20

30

40

## 【0033】

## 比較例14

実施例1~11に記載したポリカーボネートオリゴマー混合物を用いて、タルクを2%と、ステアリン酸n-ブチルを10%と、残余分であるポリカーボネートオリゴマーとから構成される混合物を調製した。タルクはポリエステルその他のポリマーに用いられる周知の造核剤である。実施例13に記載したものと類似の方法によって試料を調製した。この試料のDSC熱分析曲線では、1回目加熱時のT<sub>g</sub>は59℃であり、1回目加熱時の結晶化温度は140.4℃(熱流量27.1J/g)であった。1回目加熱時の融解は214.8℃で起こった(エンタルピー21.6J/g)。冷却時には164.3℃で結晶化が起こった(熱流量21.5J/g)。2回目加熱時のT<sub>g</sub>は46℃にあり、融解は215℃(エンタルピー22.2J/g)で起こった。タルク2%の効果は、ポリカーボネート造核剤0.5%によるものと非常に似通っていた。ポリカーボネート造核剤の有利な点は、この材料の所要量がはるかに少なかったことと、造核剤とそれを分散させた物質とが化学的に同質であったため、ポリカーボネートマトリクスに異物を添加しなかつたことにあら。

## 【0034】

## 実施例15~17

分子量の異なるポリカーボネートオリゴマーを用いて3種類の試料を調製した。実施例15では固有粘度が0.14dL/gのオリゴマーを使用した。実施例16では固有粘度が0.144dL/gのオリゴマーを使用した。実施例17では固有粘度が0.2dL/gのオリゴマーを使用した。それぞれの量を89.5重量%として、実施例12に記載したポリカーボネート造核剤0.5重量%およびステアリン酸n-ブチル10重量%と混合した。試料の調製は実施例13に記載した手順に従った。各試料ごとにDSC熱分析曲線を得た。DSCプログラムの最高温度を245℃とした。得られた結果を表4に示す。

## 【0035】

## 【表4】

表4

実施例	Tg(℃)	T <sup>1</sup> <sub>c</sub> (℃)、 (1回目加熱)	T <sup>1</sup> <sub>m</sub> (℃) ΔH <sup>1</sup> <sub>c</sub> (J/g) (1回目加熱)	T <sup>2</sup> <sub>c</sub> (℃)、 ΔH <sup>2</sup> <sub>c</sub> (J/g) (1回目加熱)	T <sup>2</sup> <sub>m</sub> (℃) ΔH <sup>2</sup> <sub>m</sub> (J/g) (2回目加熱)
15(0.14dL/g)	59.8	134.8, 26	217.3, 24.8	168.7, 28.0	217.3, 30.2
16(0.144dL/g)	71.8	152.4, 20.5	219.1, 19.8	170.7, 27.9	219.7, 28.2
17(0.2dL/g)	71.5	158.3, 25.2	222, 25.2	171.4, 27.3	220.7, 26.9

10

20

## 【0036】

これらのどの実施例においても、ポリカーボネート造核剤が存在することによる結晶化速度は、ポリカーボネートオリゴマーおよび可塑剤のみの組み合わせから予期される値をはるかに上回っていた。

## 【0037】

## 実施例18～24

実施例13に記載した方法を用いて一連のポリカーボネートオリゴマー／ポリカーボネート造核剤／可塑剤混合物を調製した。ポリカーボネート造核剤は、実施例12の方法を用いて調製した。可塑剤としてオレイン酸ブチル(BO)を使用した。試料はすべてポリカーボネート造核剤を0.5重量%含むものとした。結果を表5に示す。

20

## 【0038】

## 【表5】

表5

実施例	BOの重量%	PCのIV (dL/g)	Tg (°C) (1回目加熱)	T <sub>c</sub> <sup>1</sup> (°C), ΔH <sub>c</sub> <sup>1</sup> (J/g) (1回目加熱)		T <sub>c</sub> <sup>2</sup> (°C), ΔH <sub>c</sub> <sup>2</sup> (J/g) (1回目冷却) (2回目加熱)		T <sub>m</sub> <sup>2</sup> (°C), ΔH <sub>m</sub> <sup>2</sup> (J/g)
				T <sub>m</sub> <sup>1</sup> (°C)	ΔH <sub>m</sub> <sup>1</sup> (J/g)	T <sub>c</sub> <sup>2</sup> (°C)	ΔH <sub>c</sub> <sup>2</sup> (J/g)	
18	5	0.146	77.9	164.6, 19.3	217.6, 23.5	162.4, 23.5	217.6, 25.0	
19	10	0.146	43.1	121.8, 29.0	216.8, 24.4	168.5, 26.7	217.2, 26.2	
20	14.5	0.146	54.6	133.4, 26.8	216.7, 25.0	171.2, 24.3	216.6, 24.2	
21	15	0.209	58.8	129.83, 25.7	220.3, 24.5	171.9, 25.0	215.8, 24.7	
22	10	0.223	nm	151.5, 26.59	227.5, 14.9	163.3, 15.2	224.1, 17.1	
23	15	0.223	61.5	133.9, 21.24	221.4, 21.4	171.9, 24.8	217.2, 22.8	
24	12	0.155	53	122.6, 27.8	216.7, 22.9	171.1, 24.8	216.6, 25.8	

nm=測定未実施

## 【0039】

どの場合においても、添加剤が存在することによって結晶化が速くなった。

## 【0040】

## 実施例25

実施例24と同一組成の試料を室温下で原料を混合することによって大量に調製した。この混合物を用いて、16mmプリズム(Prism(登録商標))二軸スクリュー押出機(汎用のスクリュー構造を使用、スクリュー速度100rpm)に供給した。この押出機は加熱された5つのゾーンを有し、4つがバレル沿い(Z-1~Z-4)にあり、5番目が出口(Z-5)にある。このゾーンの温度を、Z-1=115、Z-2=Z-3=215、Z-4=218、出口部ヒーターZ-5=235に設定した。この装置の小径の円筒形先端部(外径51ミル、内径23ミル)から溶融原料を排出する。溶融混合物の小滴(重量約20mg)が連続して流れるように供給速度を調節する。加熱面に落下した小滴は、ここで結晶化するよう等温に保持される。回転式回転盤を用いてこれを実施する。回転盤は12インチの平坦な鋼面を有し、これが所望の温度に加熱される。回転盤の回転によって、粒子はそれが取り除かれる位置まで輸送される。回転板の温度変動を最小限にするため、その約1インチ上方を同様に加熱した別の板で覆う。上側の板には小滴を表面に到達させるための小さな開口がある。先端部と回転面との空間的距離は非常に小さく、通常は1インチ未満であり、温度制御領域内にある。本実施例においては、両方の板の温度を120に制御した。回転速度は、滞留時間が80秒となるように設定した。この滞留時間中に、最初は透明(非晶質)であった粒子が不透明(結晶)になった。結晶化後の粒子は、真空駆動型捕集管で変形なく移送できるだけの十分な硬さを有していた。粒子の結晶的性質をDSCによって確認した。1回目の加熱時に結晶化ピークは観測されなかった。結晶融解転移は216.5で起こった(融解熱23.4J/g)。このデータと実施例24のデータとを比較すると、回転盤上で結晶化が完了していることがわかる。

10

20

30

40

## 【0041】

## 実施例26

実施例25に記載した方法を用いて、実施例12に従い調製したポリカーボネート造核剤を0.5重量%と、オレイン酸ブチルを10重量%と、残余分である、固有粘度0.146dL/gのポリカーボネートとから構成される混合物から結晶化粒子を調製した。実施例25と同じ押し出し条件および粒子回収条件を用いた。この結晶化粒子のDSC熱分析曲線から、融解温度が216.9であり、融解熱が24.9J/gであることがわかった。

## 【0042】

生成した粒子を窒素流通下(50L/分)に直径2インチのカラム内で粒子温度を200として固相重合させた。24.5時間のSSP時間後の固有粘度は0.277dL/gであることがわかり、分子量の増加が起こったことが示された。

## 【0043】

## 実施例27

実施例26に記載した粒子を、プログラム(170で窒素流速200L/分とする2.5時間の時間区分と、それに続く22時間の200におけるSSPとから構成される)を用いて固相重合に付した。反応途中(200で1、3、および5時間後)で試料を抜き出した。固有粘度測定に加え、塩化メチレン重水素化物中で記録した<sup>13</sup>NMRスペクトルについて、ピーク面積比に基づく方法を用いて可塑剤の含有量を測定した。出発物質はオレイン酸ブチル可塑剤を10%含んでいた。以下の表6に示す結果は、固相重合中に分子量増加と可塑剤脱離の両方が起こったことを裏付けるものである。

## 【0044】

## 【表6】

表 6

200°Cにおける SSP 時間 (時間)	固有粘度 (dL/g)	オレイン酸ブチル	
		の重量%	
1.0	0.218	3.4	
3.1	0.237	2.6	
5.0	0.245	1.8	10
22.0	0.287	測定不能	

## 【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  
6 February 2003 (06.02.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 03/010221 A1(51) International Patent Classification<sup>7</sup>: C08G 64/40 (81) Designated States (national): CA, JP.

(21) International Application Number: PCT/US02/23588

(84) Designated States (regional): 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)

(22) International Filing Date: 25 July 2002 (25.07.2002)

(25) Filing Language:

English

**Declarations under Rule 4.17:**  
— as to the identity of the inventor (Rule 4.17(i)) for the following designations CA, JP, 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)

(26) Publication Language:

English

— as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii)) for the following designations CA, JP, 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)

(30) Priority Data:  
09/912,482 25 July 2001 (25.07.2001) US

— as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii)) for all designations

(71) Applicant: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US).

(72) Inventor: GOCHANOUR, Craig, Robert; 116 Gregg Drive, Wilmington, DE 19808 (US).

Published:  
— with international search report

(74) Agent: SIEGELL, Barbara, C.; E.I. Du Pont De Nemours and Company, Legal Patent Records Center, 4417 Lancaster Pike, Wilmington, DE 19805 (US).

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 03/010221 A1

(54) Title: PROCESS FOR THE PREPARATION OF CRYSTALLINE POLYCARBONATE OLIGOMERS

(57) Abstract: Disclosed is a process for the preparation of crystalline polycarbonate oligomer compositions from amorphous polycarbonate oligomer compositions in the presence of a fugitive crystallization rate enhancing agent and/or a high melting polymeric nucleating agent.

WO 03/010221

PCT/US02/23588

PROCESS FOR THE PREPARATION OF CRYSTALLINE  
POLYCARBONATE OLIGOMERS  
**FIELD OF THE INVENTION**

- 5 This invention concerns a process for the preparation of semicrystalline polycarbonate oligomer compositions from amorphous polycarbonate oligomer compositions in the presence of i) a fugitive plasticizer which acts as a temporary crystallization-rate enhancing agent and/or ii) a particulate nucleating agent. The semicrystalline compositions produced are useful as starting materials for the  
10 production of high molecular weight polycarbonate by solid state polymerization.

**TECHNICAL BACKGROUND OF THE INVENTION**

- High molecular weight polycarbonate is a valuable engineering resin useful for producing many objects, especially clear sheeting, compact recording discs and housings for electronic equipment. There are a number of ways this  
15 resin can be produced. The most common industrial method is the interfacial polymerization method in which bisphenol-A and phosgene are reacted in a heterogeneous mixture of water and methylene chloride. Although this process produces the desired high molecular weight polymer, there are disadvantages associated with it. Phosgene is extremely toxic and hence results in safety  
20 concerns. In addition the use of methylene chloride raises environmental concerns. Finally, the polymer produced by this method contains residues of sodium chloride which are produced by neutralization of sodium hydroxide used to dissolve bisphenol-A in water. This impurity is undesirable in some applications and is difficult to remove. A second method used to produce  
25 polycarbonate is the melt polymerization of bisphenol-A and diphenyl carbonate. This process requires the removal of the condensation by-product from the viscous polymer melt. The high temperatures required to achieve low viscosity can lead to degradation of the polycarbonate polymer. A final method known for producing polycarbonate is solid state polymerization. This type of polymerization is widely  
30 practiced for the production of polyethylene terephthalate resin for containers. In this process a low or moderate molecular weight polymer is produced and isolated as a solid material such as chips, particles, granules, or powders. Particles of controlled size and shape are most desirable. The polymerization of this solid material is accomplished by heating it to a temperature below its melting  
35 temperature with a heated inert gas. The solid state polymerization is thus carried out at lower temperature, which reduces the degradation problem. Before this final step of the solid state polymerization is carried out, the starting materials must be crystallized. For polycarbonate this step is known to be very difficult

WO 03/010221

PCT/US02/23588

because of the slow crystallization rate of polycarbonate. Although technologies for crystallization of polycarbonate have been described, all of these technologies have serious drawbacks associated with them.

- European Patent No. 0 864 597 discloses a process for the solid state polymerization of polycarbonate oligomer under an atmosphere of a swelling solvent gas or under a stream of a poor solvent gas. The process is applied to either amorphous oligomer particles or powders or to semicrystalline particles or powders. The process does not include a separate crystallization step and hence does not allow one to control the conditions under which crystallization occurs.
- 10 The swelling solvent gas or poor solvent gas is present throughout the process along with a second inert gas. Since this mixed gas stream will also contain condensation by-products that must be removed during the solid state polymerization, the required constant presence of swelling or poor solvent gas complicates the gas handling requirements of this process, especially if the gas is recycled. Suitable swelling solvents listed include aromatic hydrocarbons, e.g. benzene and substituted benzenes; ethers, e.g. tetrahydrofuran and dioxane; and ketones, e.g. methyl ethyl ketone. Suitable poor solvent gases listed include cyclic hydrocarbons, straight chain or branched saturated hydrocarbons, and unsaturated hydrocarbons.
- 15 20 U.S. Patent No. 5,191,001 discloses a process for the production of polycarbonate by solid state polymerization of an intimate mixture of oligomeric polycarbonates. The oligomers to be used in this process have a particular endgroup composition. Although crystallization is a required step for this process, the authors do not disclose any particular crystallization technology. A number of general schemes of possible applicability to many polymers are included. The only crystallization method applied is the well-known solution procedure where a semicrystalline powder is prepared by solvent removal from a solution of the oligomers in methylene chloride.
- 25 U.S. Patent No. 5,717,056 discloses a method for preparing a polycarbonate comprising the steps of (a) converting a precursor polycarbonate to an enhanced crystallinity precursor polycarbonate, and (b) polymerizing in the solid state. Converting the precursor polycarbonate to an enhanced crystallinity precursor polycarbonate entails contact at above 110°C with a basic compound. Specific basic compounds listed include alkali metal hydroxides,
- 30 35 tetraalkylammonium hydroxides, tetraalkylammonium carboxylates, tetraalkylphosphonium hydroxides, and tetraalkylphosphonium hydroxides. The preferred basic compounds are tetramethylammonium maleate and tetraethylammonium hydroxide. The procedure described to produce this

WO 03/010221

PCT/US02/23588

enhanced crystallinity precursor polycarbonate involves contact of polycarbonate particles with a solution containing this basic compound followed by a thermal treatment.

European Patent No. 0 848 030 discloses a process for crystallizing a polycarbonate prepolymer comprising dissolving it in a solvent at elevated temperatures, then cooling the solution to effect crystallization. Preferred solvents are aromatic compounds which form solutions of a concentration of 20-90% polycarbonate. The crystalline product produced is then shaped into the form desired for solid state polymerization. This shape is then dried to volatilize the solvent. This process requires many steps to produce the desired crystallized product.

Japanese Patent Heisei 93 178979 discloses a process for the manufacture of aromatic polycarbonate by solid phase polymerizing crystalline polycarbonate prepolymer characterized in that intermediate polymer that has been solid phased is treated with a crystallization solvent and then subjected again to solid phase polymerization.

It is well known that polycarbonate can be crystallized by exposure to solvents such as acetone. U.S. Patent No. 5,214,073 discloses a method for preparing a porous crystallized polycarbonate oligomer or prepolymer. In one process described an amorphous polycarbonate oligomer is slurried with acetone to produce the crystallized polycarbonate oligomer. The large amorphous particles that are charged to the acetone bath break up into a very fine powder during the crystallization process. A second process described consists of the melt extrusion of the prepolymer melt into a stirred volume of acetone. This also produces a very fine crystallized powder. Both powders are dried before being subjected to the solid state polymerization. A very fine powder is often not desirable in solid state polymerization because of difficulties associated with material handling.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

Provided herein is an improved method for crystallization of polycarbonate for polycarbonate production by solid state polymerization.

This invention provides a process for the preparation of crystalline polycarbonate oligomer compositions from amorphous polycarbonate oligomer compositions comprising the steps of

- 35        a) preparing a mixture of the amorphous polycarbonate oligomer with :
  - i) a fugitive crystallization enhancing agent, and/or
  - ii) a high melting particulate polymeric nucleating agent
- b) forming this mixture into a shape desired, and

WO 03/010221

PCT/US02/23588

c) crystallizing this mixture at a temperature above its glass transition temperature.

Step a) of the above process can be carried out by first producing the oligomeric polycarbonate by contacting a bisphenol with a diaryl carbonate in the melt, in the presence of a suitable catalyst, and then mixing that oligomer with i) a fugitive crystallization enhancing agent, and/or ii) a high melting particulate polymeric nucleating agent. Another method for first producing the oligomeric polycarbonate is by interfacial polymerization of a dihydroxyaromatic compound in the presence of phosgene in solution in the presence of an acid acceptor and an amine as a catalyst. If the fugitive crystallization enhancing agent is used, it can also be mixed with the monomers before oligomerization by either method.

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The invention is a method for the crystallization of polycarbonate oligomers which are used in the production of high molecular weight resin by solid state polymerization.

The difficulties in crystallizing polycarbonate prior to solid state polymerization are related to the slow development of crystallinity in this polymer. The time required to obtain the maximum level of crystallinity in polycarbonate is much longer than for other polymers. The crystallization rate found for polycarbonate oligomer is greater than that of high molecular weight polycarbonate but it is still very low compared to other polymers, such as polyethylene terephthalate, of similar molecular weight, i.e., it exhibits much longer crystallization times. Two factors are the source of the low crystallization rate of polycarbonate. One is related to chain mobility and the high Tg of polycarbonate. Upon cooling from melt, the crystallization rate of polycarbonate increases with decreasing temperature as the driving force for crystal formation, or supercooling, increases. The increase in supercooling is however counteracted by a decrease in mobility as Tg is approached. This understanding leads one to suppose that crystallization rate could be increased by adding a plasticizer that lowers Tg without greatly affecting Tm. This strategy is not desirable since the high Tg of polycarbonate is a very desirable product attribute. This problem is solved by the incorporation of a fugitive crystallization agent. The fugitive crystallization agent is present during operations where it is required, i.e., particle formation and crystallization, but is chosen so that it is sufficiently volatile that it can be removed during solid state polymerization.

The fugitive crystallization agent used in the process of the present invention is described as "moderately volatile" or fugitive in that it can be essentially completely removed during subsequent solid state polymerization of the

WO 03/010221

PCT/US02/23588

crystallized oligomer particle by volatilization. Thus, it must have a sufficiently high vapor pressure under solid state polymerization conditions. Crystallization agents with an excessively high vapor pressure are not desirable since they rapidly escape during particle formation from the melt. This leads to problems such as  
5 bubble formation, foaming, and contamination of the working environment by the volatile component. The moderately volatile, fugitive crystallization agents usable in the present invention are characterized by a molecular weight greater than 150 g/mole and less than about 600 g/mole. Examples are known plasticizers such as alkyl esters of fatty acids, phthalates, mellitates and materials meeting the  
10 above-stated requirements but not normally thought of as plasticizers such as benzophenone and biphenyl. The fugitive crystallization agent is normally present in a concentration of about 5% to about 30% by weight.

The second factor limiting crystallization rate is nucleation. It is generally known that the rate of growth of crystallization can be accelerated in polymers by  
15 the addition of a nucleating agent. Examples of commonly used nucleating agents include inorganic oxide materials such as talc, or organic salts such as sodium benzoate. These materials suffer from a common weakness in that they require the addition of a foreign substance, essentially an impurity, to the polycarbonate resin to be produced. In many applications this adversely affects the end use properties  
20 of the resin.

Disclosed herein is a process for nucleating the polycarbonate oligomer by the addition of a nucleating agent which is prepared from polycarbonate or other condensation polymer. This invention provides a nucleating agent that is effective in increasing the rate of crystallization but is not a foreign substance since it will  
25 ester interchange with the polycarbonate when the polymer is melted after solid state polymerization. An example of such a nucleation agent is a high melting semicrystalline polycarbonate. This material is prepared by extended annealing at high temperature and thus is easily obtained from the product of a solid state polymerization process. This material is either formed into a powder and then  
30 annealed or annealed in particle form and then ground to a fine powder, which is used as the nucleating agent.

The method comprises the steps of first forming the appropriate mixture of polycarbonate oligomer with the desired additives. If a fugitive crystallization agent is used, the combination of oligomer plus fugitive crystallization agent may  
35 be formed in a number of ways. It is possible to combine oligomer with the fugitive crystallization agent prior to particle formation; e.g., the fugitive crystallization agent is mixed with the oligomer preferably in the melt state or perhaps as a solid prior to particle formation. It is possible to avoid the mixing

WO 03/010221

PCT/US02/23588

process by performing the oligomerization in the presence of the fugitive crystallization agent. The fine powder nucleating agent is added to oligomer melt or to a melt consisting of the oligomer and the fugitive crystallization agent. This mixture can then be formed into particles that will have an enhanced crystallization rate. After a mixture of amorphous polycarbonate with either a crystallization enhancing agent and/or a high melting particulate polymeric nucleating agent is prepared it can be formed into a desired shape in several ways. Particle formation can be carried out through a number of processes such as prilling, pastillization and strand cutting. The particle formation and crystallization processes can be carried out as separate steps, for example by quenching the formed particle to an amorphous glassy state and subsequently reheating above the glass transition temperature of the mixture to crystallize, although it is preferred to do these procedures as a single step. This single step process can be done, for example, by using a heated turntable or using a Rotoformer® pastillator with a heated belt, as disclosed in US 5,633,018. In this technology, a melt or plasticized melt is formed into particles which are held at an appropriate temperature for crystallization, thus combining crystallization and particle formation into a single step. Crystallization occurs at a temperature below the melting temperature and above the T<sub>g</sub> of the mixture, generally close to the temperature of maximum crystallization rate. The semicrystalline particles formed can then be solid state polymerized. For example, the particles are heated at 180°C to 250°C under a flow of inert gas or under vacuum to increase molecular weight. The fugitive crystallization agent is chosen so that it can be essentially completely removed during the subsequent solid state polymerization step. The fugitive crystallization agent is initially present during solid state polymerization and may have a second beneficial effect of increasing solid state polymerization rate. Diffusion of the fugitive crystallization agent and volatilization result in a high molecular weight material free of the fugitive crystallization agent and hence having the required high T<sub>g</sub> of polycarbonate.

The efficacy of a particular additive can be judged in a number of ways. The rate of crystallization of the polycarbonate oligomer can be characterized by monitoring the change in particle properties when the particle is subjected to the desired crystallization conditions. It is also convenient to characterize the crystallization using standard laboratory tests. DSC, differential scanning calorimetry, is used to determine crystallization rates and crystallization temperatures. This is a widely available technique whose use is well known in the crystallization field. The crystallization temperature is measured by cooling, or heating, at a fixed rate. Heating was done at a rate of about 20°C/min and cooling at a rate of about 10°C/min. When crystallization occurs, an exothermic peak is

WO 03/010221

PCT/US02/23588

detected at some temperature. For materials with very slow crystallization rates no peak is observed on cooling. As the crystallization rate is increased, a peak will appear. The position of this peak is a measure of crystallization rate. On cooling the peak will appear at higher temperature, i.e., with less supercooling, for 5 materials with increased crystallization rate. A similar experiment can be conducted with a material that is first quenched to the glassy state. Upon heating, a crystallization peak occurs and the temperature at which this peak occurs will increase as the crystallization rate is increased.

The molecular weight of polycarbonate oligomers has been measured using 10 the intrinsic viscosity measured by Forced Flow Viscometry using a Viscotek Forced Flow Viscometer Model Y-900. The solvent system used was methylene chloride. For samples with high crystallinity we found that it was necessary to use 50/50 wt% trifluoroacetic acid / methylene chloride. The intrinsic viscosity measured in this mixed solvent can be translated to an intrinsic viscosity measured 15 in methylene chloride by use of a correlation between the intrinsic viscosities in the two solvent systems developed using polycarbonates that are soluble in both systems.

#### EXAMPLES

##### Preparation of Polycarbonate Oligomers

20 The polycarbonate oligomers used were prepared by melt polymerization of diphenyl carbonate and bisphenol A in a stirred vacuum autoclave. Phenol was removed as the condensate from the polymerization. The molecular weight achieved was controlled by the time, temperature, and vacuum obtained. For example, the reactor was charged with 4.39 moles bisphenol A and 4.81 moles 25 diphenyl carbonate along with an aqueous solution containing 0.08 grams boric acid, 0.12 grams tetramethyl ammonium hydroxide, and 0.1 grams sodium bicarbonate. A polycarbonate of intrinsic viscosity 0.135 dl/g was obtained from a melt polymerization which was held at a maximum temperature of 240°C and a vacuum of 15 mm Hg for 30 min.

30 Comparative Ex #1

##### Crystallization of Polycarbonate Oligomer

Amorphous particles of a polycarbonate oligomer of intrinsic viscosity 0.149 dl/g were formed by slowly dripping oligomer melt onto a turntable surface which is cooled with water to maintain a temperature near room temperature. The 35 particles were optically clear, consistent with an amorphous structure. A DSC trace of this sample showed a clear glass transition at 109°C. There was no crystallization exotherm present on heating and no melting transition was observed ( $\Delta H_f < 0.1 \text{ J/g}$ ). No crystallization peak was observed upon cooling from

WO 03/010221

PCT/US02/23588

the melt. Thus this sample did not crystallize on the time scale of the DSC measurement.

A group of the amorphous particles were placed into a vacuum oven that was preheated to 165°C. After 5 min at this temperature the appearance of the particles changed. They became slightly translucent indicating that crystallization had begun. The appearance of the particles continued to change with an increase in translucency with increasing time. After 30 min it was determined that the appearance of the particles was no longer changing and the particles were removed from the oven. A DSC thermogram of these particles showed no crystallization peak on heating but there was a large crystal melting transition with peak melting temperature of 217°C and a heat of fusion of 31.1 J/g indicating that crystallization had occurred over the 30 min time period at 165°C.

Examples #1-11

Crystallization of polycarbonate oligomer / Fugitive crystallization agent mixtures

15 Two samples of polycarbonate oligomer having intrinsic viscosities of 0.135 dl/g and 0.151 dl/g were prepared by melt polymerization. These samples were combined to produce a larger batch. The resulting oligomer was mixed with a series of fugitive crystallization agents. The description of these fugitive crystallization agents and their physical properties are given in Table 1. The 20 composition of the mixtures prepared is given in Table 2.

Table 1

Fugitive Crystallization Agent	Abbreviation	Molecular Weight (g/mole)	Literature Boiling Temperature (°C)
benzophenone	BZP	182	306
biphenyl	BP	154	255
tri-(n-octyl,n-decyl) trimellitate	TODTM	547	414
tritolyl phosphate	TPP	368	410*
n-butyl stearate	NBS	341	223**

\* mixture of three isomers. Boiling temperature of tri-o-cresol phosphate is

25 410°C.

\*\* reduced pressure of 15 mm Hg

WO 03/010221

PCT/US02/23588

Table 2.

<u>Example #</u>	<u>Fugitive Cryst. Agent</u>	<u>Weight % Cryst. Agent</u>
1	BZP	20.0
2	BP	20.3
3	TODTM	20.6
4	TPP	19.8
5	BZP	30.1
6	BP	29.6
7	TODTM	30.3
8	TPP	30.0
9	NBS	20.9
10	NBS	20.9
11	TODTM	10.0

Approximately 1 gram of the oligomer / fugitive crystallization agent mixture was placed in a vial which was flushed with nitrogen. The mixture was then heated under nitrogen in an oven at 250°C for 5 min. Following this heating period, the mixture was removed from the oven and mixed well. The cooling rate following the preparation of the sample was not controlled. A DSC thermogram was recorded for each sample to determine the effect on crystallization temperature (Tc), glass transition temperature (Tg), and melting temperature (Tm). The results of this analysis are given in Table 3.

Table 3.

<u>Example #</u>	<u>T<sub>g</sub> (°C)</u>	<u>T<sup>1</sup><sub>c</sub> (°C), (1st heat)</u>	<u>T<sup>1</sup><sub>m</sub> (°C), ΔH<sup>1</sup><sub>c</sub> (J/g)</u>	<u>T<sup>2</sup><sub>c</sub> (°C), ΔH<sup>1</sup><sub>m</sub> (J/g)</u>	<u>T<sup>2</sup><sub>m</sub> (°C), ΔH<sup>2</sup><sub>m</sub> (J/g) (1st cool)</u>	<u>T<sup>2</sup><sub>m</sub> (°C) (2nd heat)</u>
#1 (BZP/20)	34.8	123.7, 19.8	194.8, 14.6	121.7, 18.2	197.5, 14.8	
#2 (BP/20)	31.9	105.8, 18.2	194.0, 15.0	132.4, 18.6	201.2, 12.4	
#3 (TODTM/20)	43.4	150.6, 18.2	214.5, 15.4	142.1, 21.4	215.6, 25.9	
#4 (TPP/20)	43.9	156.3, 10.4	207.7, 9.7	120.3, 18.9	208.4, 20.8	
#5 (BZP/30)	16.6	103.7, 15.7	183.8, 11.4	111.9, 14.0	185, 12.9	
#6 (BP/30)	10.8	74.6, 22.1	182.7, 13.6	122.8, 11.9	183.1, 12.1	
#7 (TODTM/30)	43.6	153.7, 18	216.2, 17.8	145.3, 20.3	215, 20.8	
#8 (TPP/30)	26.9	133, 16.7	203.8, 13.5	123.9, 16.8	203.3, 16.9	
#9 (NBS/10)	57.6	160.4, 18.7	215.6, 18.5	132.5, 24.7	215.0, 25.8	
#10 (NBS/21)	55.7*	162.0, 14.8	216.2, 15.4	145.8, 23.3	215.9, 25.0	
#11 (TODTM/10)	68.0	171.2, 9.3	215.4, 7.7	167.1, 6.3	215, 10.5	

WO 03/010221

PCT/US02/23588

\* crystallization of NBS occurs on cooling below room temperature in the DSC experiment. This does not affect the ability of NBS to function as an effective plasticizer but does yield a T<sub>g</sub> which appears higher than expected.

5 For Examples 1-11 the glass transition temperature was depressed from the value of 105°C which is found for the oligomer without additives. In addition the melting point was depressed to a much smaller extent. The desired increase in crystallization rate was found for each sample, since in each case we saw a  
10 crystallization peak both on cooling and heating indicating that crystallization was sufficiently rapid to occur during the heating and cooling cycles. An exception occurred for Example 11 where the increase in crystallization rate resulted in an observable crystallization peak on heating but none during cooling. Thus it had the smallest crystallization rate of these examples. In contrast the unmodified  
15 polymer did not show a crystallization peak on heating or cooling, indicating it had a smaller crystallization rate than Examples 1-11.

**Example 12**

**Preparation of Polycarbonate Nucleating Agent**

Amorphous polycarbonate particles were prepared as described in  
20 comparative Example 1. The intrinsic viscosity of the oligomer used to prepare these particles was 0.141 dl/g. The particles were crystallized in a vacuum oven at 165°C for 37 min. These samples were then solid state polymerized in a 2 inch diameter glass solid state polymerization device. The sample was heated with a flowing stream of nitrogen gas. The particles were heated with a nitrogen flow of  
25 50 l/min. The temperature of the particles was measured using a thermocouple positioned within the particle bed. The temperature was held at 190°C for 1 hour followed by 24 hours at 200°C. A DSC of this sample showed an elevated melting temperature of 264°C. The heat of fusion was 62 J/g.

A portion of this sample was ground using a Spex CertiPrep® 6750  
30 Freezer/Mill in which the sample is immersed in liquid nitrogen during the grinding process. The sample was ground for at least four two minute cycles. The finest particles were segregated by sieving through a 400 mesh screen.

**Example 13**

A mixture was prepared consisting of 0.5% by wt of the polycarbonate  
35 nucleating agent described in Example 12, 10% n-butyl stearate, and the remainder polycarbonate oligomer of intrinsic viscosity 0.124 dl/g. This mixture was heated in an air oven at 245°C. The ingredients were well mixed by repeated stirring and then slowly poured into a room temperature aluminum pan to form particles of about 25 mg mass. A DSC thermogram was recorded for this material

WO 03/010221

PCT/US02/23588

under the same conditions used for Examples 1-11. The maximum temperature of the DSC program was 245°C. The glass transition temperature on the first heat was found to be 45°C. A crystallization exotherm with a magnitude of 25.2 J/g occurred at 127.4°C. This was followed by a melting transition of magnitude 5 22.8 J/g with peak melting temperature of 209.4°C. Upon cooling at 10°C/min, the sample crystallized at 163.4°C with a heat of crystallization of 22.7 J/g. The second heating showed a glass transition at 60°C and a melting transition at 10 210.5°C with an enthalpy of 24.5 J/g. The crystallization temperature on cooling was substantially higher than those recorded for samples consisting only of polycarbonate oligomer and n-butyl stearate.

Comparative Example 14

The mixture of polycarbonate oligomers described in Examples 1-11 was used to prepare a mixture consisting of 2% talc, 10% n-butyl stearate and the remainder polycarbonate oligomer. Talc is a well known nucleating agent used in polyesters and other polymers. The sample was prepared in a manner analogous to that described for Example 13. The DSC thermogram for this sample had a first heat T<sub>g</sub> of 59°C and a first heat crystallization temperature of 140.4°C with a heat flow of 27.1 J/g. The first heat melting occurred at 214.8°C with an enthalpy of 21.6 J/g. On cooling crystallization occurred at 164.3°C with a heat flow of 20 21.5 J/g. The second heat T<sub>g</sub> occurred at 46°C and melting occurred at 215°C with an enthalpy of 22.2 J/g. The effect of 2% talc was very similar to that of 0.5% polycarbonate nucleating agent. The polycarbonate nucleating agent has the advantages that a much smaller amount of material was required and a foreign material was not added to the polycarbonate matrix since the nucleating agent was 25 chemically identical to the material in which it was dispersed.

Examples #15-#17

Three samples were prepared using polycarbonate oligomer of varying molecular weight. For Example 15 an oligomer with intrinsic viscosity 0.14 dL/g was used. For Example 16 an oligomer with intrinsic viscosity of 0.144 dL/g was 30 used. For Example 17 an oligomer of intrinsic viscosity 0.2 dL/g was used. Each was mixed at a level of 89.5 wt% with 0.5 wt% of the polycarbonate nucleating agent described in Example 12, and 10 wt% n-butyl stearate. The samples were prepared following the procedure described in Example 13. DSC thermograms were obtained for each sample. The maximum temperature in the DSC program 35 was 245°C. The results obtained are shown in Table 4.

Table 4

Example #	T <sub>g</sub> (°C) (1st heat)	T <sub>1c</sub> <sup>1</sup> (°C), ΔH <sub>c</sub> <sup>1</sup> (J/g) (1st heat)	T <sub>1m</sub> (°C) (1st heat)	T <sub>2c</sub> <sup>1</sup> (°C), ΔH <sub>c</sub> <sup>2</sup> (J/g) (1st cool)	T <sub>2m</sub> (°C) (2nd heat)
#15 (0.14 dL/g)	59.8	134.8, 26	217.3, 24.8	168.7, 28.0	217.3, 30.2
#16 (0.144 dL/g)	71.8	152.4, 20.5	219.1, 19.8	170.7, 27.9	219.7, 28.2
#17(0.2 dL/g)	71.5	158.3, 25.2	222, 25.2	171.4, 27.3	220.7, 26.9

In each of these examples the presence of the polycarbonate nucleating agent resulted in an increase in crystallization rate beyond that expected for the combination of polycarbonate oligomer and plasticizer alone.

Examples #18-# 24

- A series of polycarbonate oligomer / polycarbonate nucleating agent / plasticizer mixtures were prepared using the methods described for Example 13.
- The polycarbonate nucleating agent was prepared using the method of Example 12. Butyl oleate (BO) was used as the plasticizer. All samples contained 0.5 wt% polycarbonate nucleating agent. The results are shown in Table 5.

Table 5

Ex. #	wt% BO	PC IV (dl/g)	T <sub>g</sub> (°C) (1st heat)	T <sub>c</sub> (°C), ΔH <sup>1</sup> <sub>c</sub> (J/g) (1st heat)	T <sub>m</sub> (°C), ΔH <sup>1</sup> <sub>m</sub> (J/g) (1st heat)	T <sub>c</sub> (°C), ΔH <sup>2</sup> <sub>c</sub> (J/g) (1st cool)	T <sub>m</sub> (°C), ΔH <sup>2</sup> <sub>m</sub> (joules/g) (2nd heat)
18	5	0.146	77.9	164.6,19.3	217.6,23.5	162.4,23.5	217.6,25.0
19	10	0.146	43.1	121.8,29.0	216.8,24.4	168.5,26.7	217.2,26.2
20	14.5	0.146	54.6	133.4,26.8	216.7,25.0	171.2,24.3	216.6,24.2
21	15	0.209	55.8	129.83,25.7	220.3,24.5	171.9,25.0	215.8,24.7
22	10	0.223	nm	151.5,26.59	227.5,14.9	163.3,15.2	224.1,17.1
23	15	0.223	61.5	131.9,21.24	221.4,21.4	171.9,24.8	217.2,22.8
24	12	0.155	53	122.6,27.8	216.7,22.9	171.1,24.8	216.6,25.8

nm = not measured

In all cases the presence of the additives resulted in rapid crystallization.

WO 03/010221

PCT/US02/23588

Example 25

A large sample of composition identical to Ex. #24 was prepared by mixing the ingredients at room temperature. The mixture was used to feed a 16 mm Prism® twin screw extruder, using a general purpose screw configuration with a screw speed of 100 rpm. The extruder has five heated zones, four along the barrel (Z-1 to Z-4) and a fifth at the exit (Z-5). The temperatures of the zones were set to Z-1 = 115°C, Z-2 = Z-3 = 215°C and Z-4 = 218 and the exit heater Z-5 = 235°C. In this apparatus, the molten material exits through small cylindrical tip with outside diameter 51 mils and inside diameter 23 mils. The feed rate is adjusted so that the molten mixture flows as a series of drops (of approximate weight 20 mg). The drops fall onto a heated surface where they are held isothermally to crystallize. This is done using a rotating turntable. The turntable has a 12 inch flat steel surface which is heated to a desired temperature. The rotation of the turntable carries the particle to a point where it is removed. To minimize temperature variations, the rotating plate is covered by a second plate about one inch above it which is also heated. There is a small opening in the top plate to allow drops to reach the surface. The airgap between the tip and the rotating surface is very small, typically less than one inch, and is within the temperature controlled region. In this Example, the temperature of both plates was controlled at 120°C. The rotation rate was set to result in a residence time of 80 sec. The particles were initially clear (amorphous) but became opaque (crystalline) during the residence time. The particles were sufficiently hard after crystallization that they could be transported through a vacuum driven pick-up tube without deformation. The crystalline nature of the particles was confirmed by DSC. A crystallization peak was not observed during the first heat. A crystal melting transition occurred at 216.5°C with a heat of fusion of 23.4 J/g. By comparing this data to the data for Example 24 we can see that essentially complete crystallization occurred on the turntable.

Example 26

The method described for Example 25 was used to prepare crystallized particles from a mixture consisting of 0.5 wt% polycarbonate nucleating agent prepared following Example 12, 10 wt% butyl oleate, and the remainder polycarbonate of intrinsic viscosity 0.146 dl/g. The extrusion conditions and particle collection conditions were the same as those used in Example 25. The DSC thermogram of these crystallized particles showed a melting temperature of 216.9°C and a heat of fusion of 24.9 J/g.

The particles produced were solid state polymerized under flowing nitrogen (50 l/min) in a two inch diameter column at a particle temperature of

WO 03/010221

PCT/US02/23588

200°C. After an SSP time of 24.5 hours an intrinsic viscosity of 0.277 dl/g was found indicating that molecular weight growth had occurred.

Example 27

- The particles described in Example 26 were solid state polymerized using  
5 a program consisting of a 2.5 hour segment at 170°C with a nitrogen flow rate of  
200 l/min followed by SSP at 200°C for 22 hours. Intermediate samples were  
removed after 1, 3, and 5 hours at 200°C. In addition to measurement of intrinsic  
viscosity, the plasticizer content was measured using a method based on a ratio of  
peak areas in the C13 NMR spectrum recorded in deuterated methylene chloride.  
10 The starting material contained 10% butyl oleate plasticizer. The following  
results, shown in Table 6, demonstrate that both molecular weight growth and  
plasticizer removal occurred during solid state polymerization.

Table 6

15

SSP Time at 200°C (hours)	Intrinsic Viscosity (dl/g)	wt % butyl oleate
1.0	0.218	3.4
3.1	0.237	2.6
5.0	0.245	1.8
22.0	0.287	not measurable

WO 03/010221

PCT/US02/23588

CLAIMS

What is claimed is:

1. A process for the preparation of crystalline polycarbonate oligomer compositions from amorphous polycarbonate oligomer compositions comprising  
5 the steps of:
  - a) preparing a mixture of the amorphous polycarbonate with at least one of:
    - i) a fugitive crystallization enhancing agent
    - ii) a high melting particulate polymeric nucleating agent
  - b) forming this mixture in a shape desired, and
  - c) crystallizing this mixture at a temperature above its glass transition temperature.
2. A process for the preparation of crystalline polycarbonate oligomer compositions from amorphous polycarbonate oligomer compositions comprising  
10 the steps of:
  - a) producing the oligomeric polycarbonate by contacting a bisphenol with a diaryl carbonate in the melt, in the presence of a suitable catalyst and contacting that mixture with i) a fugitive crystallization enhancing agent, and/or ii) a high melting particulate polymeric nucleating agent;
  - b) forming this mixture in a shape desired, and
  - c) crystallizing this mixture at a temperature above its glass transition temperature.
3. The process as recited in Claim 1 or Claim 2 wherein the amorphous  
25 polycarbonate oligomer is mixed with a fugitive crystallization enhancing agent in the absence of a high melting polymeric nucleating agent.
4. The process as recited in Claim 1 or Claim 2 wherein the fugitive crystallization enhancing agent has a molecular weight between 150 g/mole and 600 g/mole.
- 30 5. The process as recited in Claim 1 or Claim 2 wherein the fugitive crystallization enhancing agent is selected from the group consisting of fatty acid esters, phthalates, mellitates, benzophenones and biphenyls.
6. The process as recited in Claim 1 or Claim 2 wherein the fugitive crystallization enhancing agent is present at 3-40 weight percent.
- 35 7. The process as recited in Claim 1 or Claim 2 wherein the fugitive crystallization enhancing agent is present at 5-30 weight percent.

WO 03/010221

PCT/US02/23588

8. The process as recited in Claim 1 or Claim 2 wherein the amorphous polycarbonate oligomer is mixed with a high melting polymeric nucleating agent in the absence of a fugitive crystallization enhancing agent.
9. The process as recited in Claim 1 or Claim 2 wherein the nucleating agent is prepared from a crystallized condensation polymer.
10. The process as recited in Claim 8 wherein the nucleating agent is prepared from a crystallized polycarbonate oligomer.
11. The process as recited in Claim 8 wherein the nucleating agent is prepared from a crystallized polyester.
12. The process as recited in Claim 8 wherein the nucleating agent is prepared from a crystallized polyamide.
13. The process as recited in Claim 1 or Claim 2 wherein the nucleating agent consists of particles smaller than 50 mesh.

15

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		
International Application No. <b>PCT/US 02/23588</b>		
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <b>IPC 7 C08G64/40</b>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <b>IPC 7 C08G</b>		
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) <b>EPO-Internal, WPI Data, PAJ</b>		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 140 461 A (IDAGE BHASKAR BHAI RAVNATH ET AL) 31 October 2000 (2000-10-31) claims 1-5,9,19	1-4
A	FR 2 219 195 A (UNIBRA SA) 20 September 1974 (1974-09-20) claims 1-5	1,8-10
A	FR 2 173 681 A (MERCIER JEAN PIERRE) 12 October 1973 (1973-10-12) claims 1,2,12-15	1,5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 *U* document which may throw doubt 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, test, 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		
Date of the actual completion of the International search	Date of mailing of the International search report	
5 November 2002	15/11/2002	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5816 Patentlan 2 NL - 2200 HV Haarlem Tel. (+31-70) 340-9040, Tx. 51 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-9016	Authorized officer <b>Decocker, L</b>	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna l Application No
PCT/US 02/23588

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6140461	A	31-10-2000	AU 5469500 A EP 1224235 A1 WO 0110930 A1	05-03-2001 24-07-2002 15-02-2001
FR 2219195	A-	20-09-1974	FR 2173681 A1 FR 2219195 A2 AU 5796673 A BE 802477 A4 CA 1013493 A1 DD 11004E A6 DE 2337795 A1 GB 1439964 A IT 1059811 B JP 49093477 A NL 7310273 A US 3965064 A AU 5247373 A BE 795989 A1 CA 1014293 A1 DD 102394 A5 DE 2309450 A1 FR 2208938 A2 FR 2223411 A2 GB 1426524 A IT 977804 B JP 48103651 A NL 7302539 A	12-10-1973 20-09-1974 16-01-1975 16-11-1973 05-07-1977 12-12-1974 07-02-1974 16-06-1976 21-06-1982 05-09-1974 29-01-1974 22-06-1976 22-08-1974 27-08-1973 19-07-1977 12-12-1973 06-09-1973 28-06-1974 25-10-1974 03-03-1976 20-09-1974 26-12-1973 30-08-1973
FR 2173681	A	12-10-1973	FR 2173681 A1 AU 5247373 A BE 795989 A1 CA 1014293 A1 DD 102394 A5 DE 2309450 A1 DE 2337795 A1 FR 2208938 A2 FR 2219195 A2 FR 2223411 A2 GB 1426524 A IT 977804 B JP 48103651 A NL 7302539 A NL 7310273 A US 3965064 A-	12-10-1973 22-08-1974 27-08-1973 16-11-1973 19-07-1977 12-12-1973 06-09-1973 07-02-1974 28-06-1974 20-09-1974 25-10-1974 03-03-1976 20-09-1974 26-12-1973 30-08-1973 29-01-1974 22-06-1976

Form PCT/ISA210 (patent family annex) (July 1992)