

(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2005-505651

(P2005-505651A)

(43) 公表日 平成17年2月24日(2005.2.24)

(51) Int.Cl.⁷

C08G 64/42

F I

C08G 64/42

テーマコード (参考)

4J029

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 60 頁)

(21) 出願番号	特願2003-534479 (P2003-534479)	(71) 出願人	390041542 ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ GENERAL ELECTRIC COMPANY アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタディ、リバーロード、1 番
(86) (22) 出願日	平成14年10月1日 (2002.10.1)		
(85) 翻訳文提出日	平成16年4月9日 (2004.4.9)		
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/031479		
(87) 国際公開番号	W02003/031497		
(87) 国際公開日	平成15年4月17日 (2003.4.17)		
(31) 優先権主張番号	09/682, 724	(74) 代理人	100093908 弁理士 松本 研一
(32) 優先日	平成13年10月10日 (2001.10.10)	(74) 代理人	100105588 弁理士 小倉 博
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(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】 ポリカーボネート樹脂の末端封鎖法及び当該方法に用いられる組成物

(57) 【要約】

遊離ヒドロキシル末端基を有するポリカーボネートと末端封鎖剤とを含む混合物を熔融エステル交換反応で処理してポリカーボネート樹脂を製造する段階を含んでなるポリカーボネート樹脂の末端封鎖方法であって、末端封鎖剤が、(a) 対称活性化芳香族カーボネートの1種以上、及び(b) 対称非活性化芳香族カーボネートの1種以上の混合物を含んでおり、末端封鎖剤がポリカーボネートの遊離ヒドロキシル末端基の少なくとも一部と反応して末端封鎖ポリカーボネート樹脂を生成させる、方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

遊離ヒドロキシル末端基を有するポリカーボネートと末端封鎖剤とを含む混合物を熔融エステル交換反応で処理してポリカーボネート樹脂を製造する段階を含んでなる末端封鎖ポリカーボネート樹脂の製造方法であって、末端封鎖剤が

(a) 対称活性化芳香族カーボネートの 1 種以上、及び

(b) 対称又は非対称非活性化芳香族カーボネートの 1 種以上

の混合物を含んでおり、末端封鎖剤がポリカーボネートの遊離ヒドロキシル末端基の少なくとも一部と反応して末端封鎖ポリカーボネート樹脂を生成させる、方法。

【請求項 2】

末端封鎖剤が活性化芳香族カーボネートと非活性化芳香族カーボネートとを 10 : 90 ~ 90 : 10 の比で含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

末端封鎖剤が、末端封鎖剤中の総カーボネートと遊離ヒドロキシル末端基とのモル比が 0.5 ~ 2.0 となるような量で添加される、請求項 2 記載の方法。

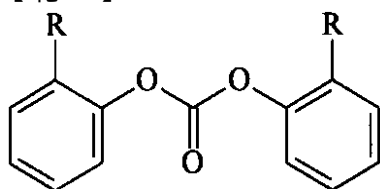
【請求項 4】

末端封鎖剤が、末端封鎖剤中の総カーボネートと遊離ヒドロキシル末端基とのモル比が 0.5 ~ 2.0 となるような量で添加される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

末端封鎖剤が、対称活性化芳香族カーボネートとして次式の化合物を含む、請求項 1 記載の方法。

【化 1】



(式中、R は電気陰性置換基である。)

【請求項 6】

電気陰性置換基 R がニトロ基、ハロ基又はカルボニル含有基から選択される、請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

電気陰性置換基 R がメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、フェニルカルボニル、フェノキシカルボニル及びベンジルオキシカルボニルから選択される、請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】

電気陰性置換基 R がメトキシカルボニルである、請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】

末端封鎖剤が活性化芳香族カーボネートと非活性化芳香族カーボネートとを 10 : 90 ~ 90 : 10 の比で含む、請求項 6 記載の方法。

【請求項 10】

末端封鎖剤が、末端封鎖剤中の総カーボネートと遊離ヒドロキシル末端基とのモル比が 0.5 ~ 2.0 となるような量で添加される、請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】

末端封鎖剤が、末端封鎖剤中の総カーボネートと遊離ヒドロキシル末端基とのモル比が 0.5 ~ 2.0 となるような量で添加される、請求項 6 記載の方法。

【請求項 12】

末端封鎖剤が、対称非活性化芳香族カーボネートとして次式の化合物を含む、請求項 5 記載の方法。

10

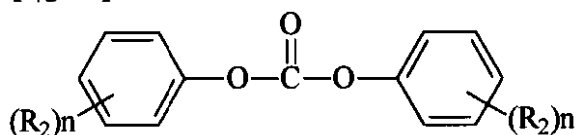
20

30

40

50

【化 2】



(式中、 R_2 は水素、 $C_1 \sim C_{36}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{36}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{36}$ アリール、 $C_7 \sim C_{36}$ アラルキル及び $C_7 \sim C_{36}$ アラルキルオキシからなる群から選択され、 n は1～5の整数から選択される。)

【請求項 1 3】

末端封鎖剤が、対称非活性化芳香族カーボネートとして、ジフェニルカーボネート、ジ- p -クミルフェニルカーボネート、ジ-($tert$ -ブチルフェニル)カーボネート、ジ-(オクタデシルフェニル)カーボネート、ジ-(ノニルフェニル)カーボネート、ジ-(ドデシルフェニル)カーボネート、ジ-(3-ペンタデシルフェニル)カーボネート(カルダノールカーボネートともいう)及びジ-(オクタデシルフェニル)カーボネートから選択される化合物を含む、請求項 1 2 記載の方法。

10

【請求項 1 4】

末端封鎖剤が、対称非活性化芳香族カーボネートとして、ジフェニルカーボネート、ジ- p -クミルフェニルカーボネート、ジ-($tert$ -ブチルフェニル)カーボネート、ジ-(3-ペンタデシルフェニル)カーボネート(カルダノールカーボネートともいう)及びジ-(オクタデシルフェニル)カーボネートから選択される化合物を含む、請求項 1 3

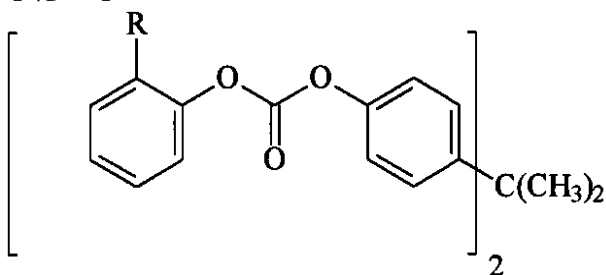
20

記載の方法。

【請求項 1 5】

末端封鎖剤が、対称活性化芳香族カーボネートとして次式の化合物を含む、請求項 1 記載の方法。

【化 3】



30

(式中、 R は電気陰性置換基である。)

【請求項 1 6】

電気陰性置換基 R がニトロ基、ハロ基及びカルボニル含有基から選択される、請求項 1 5 記載の方法。

【請求項 1 7】

末端封鎖剤が活性化芳香族カーボネートと非活性化芳香族カーボネートとを 1 0 : 9 0 ~ 9 0 : 1 0 の比で含む、請求項 1 6 記載の方法。

40

【請求項 1 8】

末端封鎖剤が、末端封鎖剤中の総カーボネートと遊離ヒドロキシル末端基とのモル比が 0 . 5 ~ 2 . 0 となるような量で添加される、請求項 1 7 記載の方法。

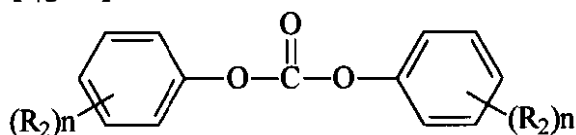
【請求項 1 9】

末端封鎖剤が、末端封鎖剤中の総カーボネートと遊離ヒドロキシル末端基とのモル比が 0 . 5 ~ 2 . 0 となるような量で添加される、請求項 1 8 記載の方法。

【請求項 2 0】

末端封鎖剤が、対称非活性化芳香族カーボネートとして次式の化合物を含む、請求項 1 5 記載の方法。

【化 4】



(式中、 R_2 は水素、 $C_1 \sim C_{36}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{36}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{36}$ アリール、 $C_7 \sim C_{36}$ アラルキル及び $C_7 \sim C_{36}$ アラルキルオキシからなる群から選択され、 n は1～5の整数から選択される。)

【請求項 2 1】

末端封鎖剤が、対称非活性化芳香族カーボネートとして、ジフェニルカーボネート、ジ- p -クミルフェニルカーボネート、ジ-($tert$ -ブチルフェニル)カーボネート、ジ-(オクタデシルフェニル)カーボネート、ジ-(ノニルフェニル)カーボネート、ジ-(ドデシルフェニル)カーボネート、ジ-(3-ペンタデシルフェニル)カーボネート(カルダノールカーボネートともいう)及びジ-(オクタデシルフェニル)カーボネートから選択される化合物を含む、請求項 2 0 記載の方法。

10

【請求項 2 2】

末端封鎖剤が、対称非活性化芳香族カーボネートとして、ジフェニルカーボネート、ジ- p -クミルフェニルカーボネート、ジ-($tert$ -ブチルフェニル)カーボネート、ジ-(3-ペンタデシルフェニル)カーボネート(カルダノールカーボネートともいう)及びジ-(オクタデシルフェニル)カーボネートから選択される化合物を含む、請求項 2 1

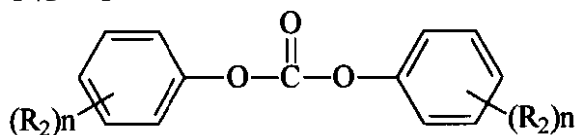
20

記載の方法。

【請求項 2 3】

末端封鎖剤が、対称非活性化芳香族カーボネートとして次式の化合物を含む、請求項 1 記載の方法。

【化 5】



(式中、 R_2 は水素、 $C_1 \sim C_{36}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{36}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{36}$ アリール、 $C_7 \sim C_{36}$ アラルキル及び $C_7 \sim C_{36}$ アラルキルオキシからなる群から選択され、 n は1～5の整数から選択される。)

30

【請求項 2 4】

末端封鎖剤が、対称非活性化芳香族カーボネートとして、ジフェニルカーボネート、ジ- p -クミルフェニルカーボネート、ジ-($tert$ -ブチルフェニル)カーボネート、ジ-(オクタデシルフェニル)カーボネート、ジ-(ノニルフェニル)カーボネート、ジ-(ドデシルフェニル)カーボネート、ジ-(3-ペンタデシルフェニル)カーボネート(カルダノールカーボネートともいう)及びジ-(オクタデシルフェニル)カーボネートから選択される化合物を含む、請求項 2 3 記載の方法。

【請求項 2 5】

末端封鎖剤が、対称非活性化芳香族カーボネートとして、ジフェニルカーボネート、ジ- p -クミルフェニルカーボネート、ジ-($tert$ -ブチルフェニル)カーボネート、ジ-(3-ペンタデシルフェニル)カーボネート(カルダノールカーボネートともいう)及びジ-(オクタデシルフェニル)カーボネートから選択される化合物を含む、請求項 2 4

40

記載の方法。

【請求項 2 6】

末端封鎖剤が連続式又は半連続式反応器系でポリカーボネートに添加される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 2 7】

反応器系が直列に連結された2以上の反応器からなる、請求項 2 6 記載の方法。

50

【請求項 28】

末端封鎖剤が静止ミキサーを用いてポリカーボネートに添加される、請求項 27 記載の方法。

【請求項 29】

生成ポリカーボネートに含まれる、末端封鎖反応で生じたオルト置換フェノールの含有量が 500 ppm 以下である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 30】

生成ポリカーボネートに含まれる、末端封鎖反応で生じたオルト置換フェノールの含有量が 100 ppm 以下である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 31】

生成ポリカーボネートに含まれる末端封鎖剤の含有量が 500 ppm 以下である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 32】

生成ポリカーボネートに含まれる末端封鎖剤の含有量が 100 ppm 以下である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 33】

生成ポリカーボネートに含まれる、末端 2 - (アルコキシカルボニル)フェニル、2 - (フェノキシカルボニル)フェニル、2 - (ベンジルオキシカルボニル)フェニル及び 2 - ベンゾイルフェニル基の含有量が 5000 ppm 以下である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 34】

生成ポリカーボネートに含まれる末端 2 - (メトキシカルボニル)フェニル基の含有量が 2500 ppm 以下である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 35】

生成ポリカーボネートに含まれる末端 2 - (メトキシカルボニル)フェニル基の含有量が 1000 ppm 以下である、請求項 1 記載の方法。

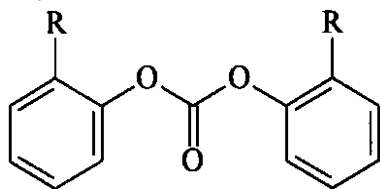
【請求項 36】

(a) 対称活性化芳香族カーボネートの 1 種以上と、
(b) 対称非活性化芳香族カーボネートの 1 種以上と
の、適宜溶媒中での、混合物から実質的になる末端封鎖剤。

【請求項 37】

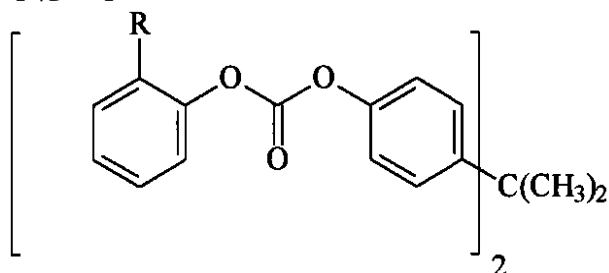
当該末端封鎖剤が、対称活性化芳香族カーボネートとして以下のいずれかの式の化合物を含む、請求項 36 記載の末端封鎖剤。

【化 6】



又は

【化 7】



(式中、R は電気陰性置換基である。)

【請求項 38】

電気陰性置換基 R がニトロ基、ハロ基及びカルボニル含有基から選択される、請求項 37 記載の末端封鎖剤。

【請求項 39】

電気陰性置換基 R がメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、フェニルカルボニル、フェノキシカルボニル及びベンジルオキシカルボニルから選択される、請求項 38 記載の末端封鎖剤。

【請求項 40】

電気陰性置換基 R がメトキシカルボニルである、請求項 39 記載の末端封鎖剤。

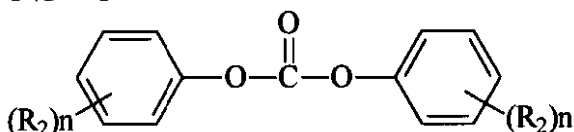
【請求項 41】

当該末端封鎖剤が活性化芳香族カーボネートと非活性化芳香族カーボネートとを 10 : 90 ~ 90 : 10 の比で含む、請求項 38 記載の末端封鎖剤。

【請求項 42】

当該末端封鎖剤が、対称非活性化芳香族カーボネートとして次式の化合物を含む、請求項 38 記載の末端封鎖剤。

【化 8】



(式中、 R_2 は水素、 $C_1 \sim C_{36}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{36}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{36}$ アリール、 $C_7 \sim C_{36}$ アラルキル及び $C_7 \sim C_{36}$ アラルキルオキシからなる群から選択され、 n は 1 ~ 5 の整数から選択される。)

【請求項 43】

当該末端封鎖剤が、対称非活性化芳香族カーボネートとして、ジフェニルカーボネート、ジ - p - クミルフェニルカーボネート、ジ - (tert - ブチルフェニル)カーボネート、ジ - (オクタデシルフェニル)カーボネート、ジ - (ノニルフェニル)カーボネート、ジ - (ドデシルフェニル)カーボネート、ジ - (3 - ペンタデシルフェニル)カーボネート (カルダノールカーボネートともいう) 及びジ - (オクタデシルフェニル)カーボネートから選択される化合物を含む、請求項 42 記載の方法。

【請求項 44】

当該末端封鎖剤が、対称非活性化芳香族カーボネートとして、ジフェニルカーボネート、ジ - p - クミルフェニルカーボネート、ジ - (tert - ブチルフェニル)カーボネート、ジ - (3 - ペンタデシルフェニル)カーボネート (カルダノールカーボネートともいう) 及びジ - (オクタデシルフェニル)カーボネートから選択される化合物を含む、請求項 43 記載の方法。

【請求項 45】

当該末端封鎖剤が活性化芳香族カーボネートと非活性化芳香族カーボネートとを 10 : 90 ~ 90 : 10 の比で含む、請求項 44 記載の末端封鎖剤。

【請求項 46】

当該末端封鎖剤が活性化芳香族カーボネートと非活性化芳香族カーボネートとを 10 : 90 ~ 90 : 10 の比で含む、請求項 36 記載の末端封鎖剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願は、ポリカーボネート樹脂の末端封鎖方法及びかかる方法に有用な末端封鎖組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

溶融エステル交換法で二価フェノール (「BPA」とも呼ばれるビスフェノール A など)

10

20

30

40

50

とジアリールカーボネート（「DPC」とも呼ばれるジフェニルカーボネートなど）との反応で製造されるポリカーボネートは、界面法で製造されるポリカーボネートに比べて概してかなり高レベル（7～50%）の未封鎖ポリマー鎖を含んでいる。こうした未封鎖ポリマー鎖はポリカーボネートの性質に多大な影響を及ぼす可能性があり、未封鎖ポリマー鎖を封止すべくDPCよりも封鎖効率の高い末端封鎖剤を重合反応時又は重合反応後に用いることが望ましいことが多い。

【0003】

公知の末端封鎖剤はフェノールのカーボネート又はエステル誘導体であることが多い。米国特許第4680372号には、ビスフェノールとテレフタル酸及びノ又はイソフタル酸のような芳香族ジカルボン酸との熔融重合で生成されるポリマーを末端封止するための末端封鎖剤として安息香酸フェニルを使用することが開示されている。米国特許第4886875号には、ジアリールカーボネート、ポリアリールカーボネートオリゴマー又はポリアリールカーボネートポリマーを末端封鎖剤として用いてポリアリーレート組成物を製造することが記載されている。具体的には、米国特許第4886875号の実施例には、ジフェニルカーボネート又は高度末端封鎖ポリカーボネートオリゴマーを末端封鎖剤として使用することが教示されている。残念ながら、これらの末端封鎖剤はいずれも副生物フェノールを生じ、それらがポリカーボネートと迅速に再平衡化して達成可能なモル質量及び末端封鎖レベルが制限される。かかる影響を防止するため、長い反応時間及び脱揮時間が必要とされる。

10

【0004】

したがって、公知の末端封鎖剤は、しばしば、DPCよりも反応性の高い電気陰性オルト置換フェノールのカーボネート又はエステル誘導体でもある。米国特許第4310656号には、ビス（オルト-ハロアリール）カーボネートとハロアリールアリールカーボネートと二価フェノールのエステル交換反応が記載されており、制御されたアリール末端封鎖が達成されると記載されている。米国特許第4363905号は、ビス（オルト-ニトロアリール）カーボネートとニトロアリールアリールカーボネートと二価フェノールのエステル交換反応が記載されており、制御されたアリール末端封鎖が達成されることが示されている。しかし、ビス（オルト-ハロアリール）カーボネート及びビス（オルト-ニトロアリール）カーボネートはいずれもDPCと全く異なる性質を有することに注意すべきである。したがって、DPCの代わりにこれらの化合物を使用するには、熔融ポリカーボネート製造において通例見られるものとはかなり異なる設備及び運転条件が必要となる。加えて、これらの化合物の使用は着色副生物又は潜在的に有毒又は爆発性の副生物を生じ、或いは燃焼時に塩素を含む気体生成物を生じる副生物を生じる。そのため、生成物の品質（透明性）、取扱い及び環境への配慮の観点から、塩素及びニトロ活性化基を含まないカーボネートの使用に対する要望が存在している。米国特許第4661567号には、予備生成ポリカーボネートに添加してポリマーを末端封止するための末端封鎖剤としてビニレンカーボネート誘導体を使用することが記載されている。

20

30

【0005】

米国特許第5696222号には、末端封鎖剤としての非対称置換フェノールエステル又はカーボネートの存在下、特にサリチル酸誘導体である末端封鎖剤の存在下で二価フェノールとジアリールカーボネートの熔融エステル交換反応を行うことによる末端封鎖ポリカーボネートの製造方法が記載されている。欧州特許出願公開第0980861号には、かかる誘導体を製造するための改良法が開示されている。これらの末端封鎖剤は、1種のサリチル酸エステル（活性化）及び1種の非活性化フェノールから導かれる。かかる末端封鎖剤は有効であるが、欠点がないわけではない。具体的には、かかる非対称カーボネートを製造するため、2つの独立した段階（一方のフェノールからクロロホルメートを生成させ、次いで第二のフェノールと縮合させること）を必要とする。このような二段階法は、末端封鎖剤の原価を著しく上昇させる。この方法の追加の欠点は、こうして製造した非対称混成カーボネートが、痕跡量の窒素含有及びハロゲン含有不純物並びに反応に使用したフェノールの一方又は両方から導かれた対称カーボネートでしばしば汚染されていること

40

50

である。その結果、重合に適した品質の材料を得るには、精製が不可欠であると共に困難であることが多い。

【0006】

米国特許第5696222号には、ポリカーボネート連鎖同士を結合して分子量を増加させるか、或いはフェノール性ヒドロキシル末端基を封鎖するため、例えば2種のサリチル酸エステルから導かれた二活性化カーボネートを使用することも記載されている。この方法は、サリチレート（活性化）末端基しか組み込むことができないことに問題がある。これらのサリチレート末端基は、商用ポリカーボネート樹脂中に通例見られる通常のフェノール末端基又はアルキル置換フェノール末端基とは異なる。加えて、封鎖はカップリングを伴うので、分子量を増加させずに封鎖のみを行うことは困難であり、或いはポリカーボネートの分子量を変化させずに末端封鎖レベルを系統的に変化させることも困難である。実際、通常の末端封鎖剤のレベルの増加は分子量を低下させる傾向があるが、二活性化化学種の場合には、末端封鎖作用が分子量を低下させるのに対してカップリング作用が分子量を増加させるという相反する傾向が存在し、そのために生成物の特性を予測又は制御するのが困難である。

10

【特許文献1】

米国特許第4680372号

【特許文献2】

米国特許第4886875号

【特許文献3】

米国特許第4310656号

【特許文献4】

米国特許第4363905号

【特許文献5】

米国特許第4661567号

【特許文献6】

米国特許第5696222号

【特許文献7】

欧州特許公開第0980861号

【発明の開示】

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

このたび、少なくとも

(a) 対称活性化芳香族カーボネート、及び

(b) 対称非活性化芳香族カーボネート

を含む異なる化学種の混合物を含んでなる末端封鎖剤がポリカーボネート樹脂の効果的な末端封鎖を可能にし、上述の欠点を回避し得ることを見出した。かくして本発明は、末端封鎖剤並びに当該末端封鎖剤を用いた末端封鎖ポリカーボネート樹脂の製造方法を提供する。本発明の方法の一実施形態では、遊離ヒドロキシル末端基を有するポリカーボネート及び末端封鎖剤を含む混合物がポリカーボネート樹脂製造のための熔融エステル交換反応で処理される。末端封鎖剤のカーボネートがポリカーボネートの遊離ヒドロキシル末端基の少なくとも一部と反応して末端封鎖ポリカーボネート樹脂を生成させる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

末端封鎖剤：本願は、少なくとも

(a) 対称活性化芳香族カーボネートの1種、及び

(b) 対称非活性化芳香族カーボネートの1種

を含む異なる化学種の混合物からなる末端封鎖組成物に関する。本発明はさらに、この種の末端封鎖剤を用いるポリカーボネート樹脂の製造方法に関する。

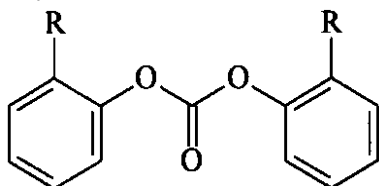
【0009】

50

本願の明細書及び特許請求の範囲で使用する「対称活性化芳香族カーボネート」という用語は、カーボネート橋かけ基を介して結合した2つのフェノール基を含み、各フェノール基がオルト位にある同一の電気陰性置換基、したがって活性化置換基で置換されている化合物をいう。これらの対称活性化芳香族カーボネートの多くは、次の一般式で表すことができる。

【0010】

【化1】



10

【0011】

式中、Rは電気陰性置換基である。好ましい電気陰性置換基は、カルボニル含有基、ニトロ基及びハロ基である。この種の対称活性化芳香族カーボネートは、適当なオルト置換フェノールとホスゲンの反応で合成できる。

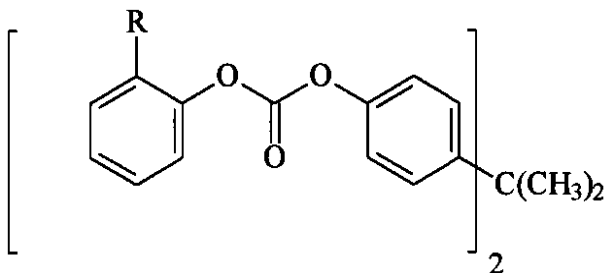
【0012】

本発明に係る組成物及び方法で使用するための対称活性化芳香族カーボネートは、2当量の適当な「活性化」又はオルト置換フェニルクロロホルメートとビスフェノールAのようなビスフェノールとの反応、或いはビスクロロホルメートと2当量の「活性化」又は適当なオルト置換フェノールとの反応でも製造できる。ビスフェノールAを使用する場合、得られる組成物は下記の一般式を有する。

20

【0013】

【化2】



30

【0014】

式中、Rは上記に定義した通りである。

【0015】

本発明の組成物及び方法で使用する対称活性化芳香族カーボネートの具体例を表1にまとめて示す。

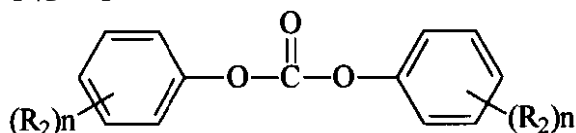
【0016】

本願の明細書及び特許請求の範囲で使用する「対称非活性化芳香族カーボネート」という用語は、カーボネート橋かけ基を介して結合した2つのフェノール基を含む化合物をいう。オルト位にある電気陰性置換基、したがって活性化置換基を含まないことを条件にして、フェノール基は置換されていても置換されていなくてもよい。好適な対称及び非対称非活性化芳香族カーボネートは、次式で表すことができる。

40

【0017】

【化3】



50

【 0 0 1 8 】

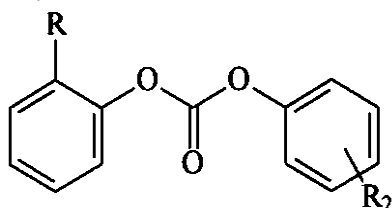
式中、 R_2 基は水素、 $C_1 \sim C_{36}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{36}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{36}$ アリール、 $C_7 \sim C_{36}$ アラルキル及び $C_7 \sim C_{36}$ アラルキルオキシからなる群から選択され、 n は1～5の整数から選択される。本発明の組成物及び方法で使用し得る対称非活性化芳香族カーボネートの非限定的な具体例には、ジフェニルカーボネート、ジ-*p*-クミルフェニルカーボネート、ジ-(*tert*-ブチルフェニル)カーボネート、ジ-(オクチルフェニル)カーボネート、ジ-(ノニルフェニル)カーボネート、ジ-(ドデシルフェニル)カーボネート、ジ-(3-ペンタデシルフェニル)カーボネート(カルダノールカーボネートともいう)及びジ-(オクタデシルフェニル)カーボネートがある。

【 0 0 1 9 】

通常は代償的な利益をもたらすことなくコストを上昇させることがあるが、末端封鎖剤は非対称活性化カーボネート又は非対称非活性化カーボネートを含んでいてもよい。非対称非活性化カーボネートの例には、*p*-クミルフェニルフェニルカーボネート、*tert*-ブチルフェニルフェニルカーボネート、オクチルフェニルフェニルカーボネート、ノニルフェニルフェニルカーボネート、ドデシルフェニルフェニルカーボネート、3-ペンタデシルフェニルフェニルカーボネートがある。例示的な非対称活性化カーボネートは次の一般式を有する。

【 0 0 2 0 】

【 化 4 】



【 0 0 2 1 】

式中、 R は電気陰性置換基であり、 R_2 は水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_7 \sim C_{18}$ アラルキル及び $C_7 \sim C_{18}$ アラルコキシから選択される。

【 0 0 2 2 】

対称活性化芳香族カーボネート及び対称非活性化芳香族カーボネートの混合物は、溶融エステル交換反応への添加に先立って予め生成してもよいし、或いはカーボネート化学種を溶融エステル交換反応に個別に添加してその場で生成してもよい。予め生成するにせよ、或いはその場で生成するにせよ、この混合物は本明細書中で「末端封鎖剤」という。予め生成された末端封鎖部材の場合、混合物は純品であってもよいし、或いは適当な溶媒(例えば、PETS、又はトルエンとアセトンの混合物)を含んでいてもよい。

【 0 0 2 3 】

末端封鎖剤中での2種のカーボネート(活性化及び非活性化)の相対量は、所望の生成物特性に応じて変化し得る。活性化カーボネートの量が多くなると得られるカップリング度が高まる一方、非活性化カーボネートの高い相対量は連鎖停止反応の量を高めるために使用できる。一般に、非活性化カーボネートと活性化カーボネートとのモル比は10:90～90:10の範囲内にあれば好適である。

【 0 0 2 4 】

末端封鎖剤の製造 本発明の一実施形態では、対称カーボネート(活性化及び非活性化の両方)は、水及び塩化メチレンのような塩素化溶剤を用いる界面反応で、遊離したHClを中和するための水酸化ナトリウムのような塩基の存在下で2当量の置換フェノールを1当量のホスゲンと反応させる方法を用いて製造される。この反応では、縮合反応を容易にするために追加の触媒を使用できる。一実施形態では、縮合触媒はトリエチルアミン、第四アルキルアンモニウム塩又はこれらの混合物である。縮合反応の完了後、有機生成物相を酸水溶液で洗浄し、次いで洗液が中性になるまで水で洗浄する。有機溶媒は蒸留で除去

10

20

30

40

50

すればよく、末端封鎖剤は結晶化又は蒸留して回収される。

【0025】

ポリカーボネート製造プロセスでの末端封鎖反応： 本発明の末端封鎖剤を使用すれば、ポリカーボネートの末端ヒドロキシ基が迅速に封鎖される。封鎖反応で生じるオルト置換フェノールは、ポリカーボネートの分子量低下をもたらすバックバイティング (backbiting) 反応での反応性がフェノールよりも低い。したがって、副生物フェノールは、通常的手段 (即ち、冷却剤として冷水を用いる凍結トラップ) を用いた塔頂系への留去によって末端封鎖ポリカーボネートから除去される。かかる手段で副生物フェノールを凝縮させることで、末端封鎖反応を高い収率で促進することができる。

【0026】

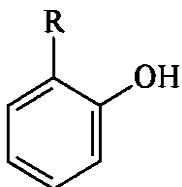
末端封鎖ポリカーボネートはなお、末端封鎖反応に対する副反応の副生物 (例えば、末端 2 - (アルコキシカルボニル) フェニル基など) と共に、少量の未回収フェノール及び未反応末端封鎖剤を含むことに注意すべきである。一実施形態では、末端封鎖ポリカーボネートは、オルト置換フェノール約 500 ppm 未満及び本発明の未反応末端封鎖剤約 500 ppm を含んでいる。別の実施形態では、末端封鎖ポリカーボネートは、末端 2 - (アルコキシカルボニル) フェニル基を約 2500 ppm 以下含んでいる。

【0027】

一実施形態では、次式のオルト置換フェノール副生物が塔頂系から回収され、新しい末端封鎖剤を製造するために再使用される。

【0028】

【化5】



【0029】

本発明の方法では、活性化カーボネート及び非活性化カーボネートを含む末端封鎖剤が、遊離ヒドロキシル末端基を有する予備生成ポリカーボネートポリマーと混合される。予備生成ポリカーボネートポリマーは、あらゆる種類のポリカーボネートであってよく、溶融エステル交換法又は界面法で生成できる。しかし、大抵の場合、予備生成ポリカーボネートポリマーは溶融エステル交換法で生成されるであろう。

【0030】

溶融ポリカーボネートプロセス 本発明の方法は溶融法又はエステル交換法である。エステル交換反応によるポリカーボネートの製造は当技術分野で公知であり、例えば、K. J. Saunders の Organic Polymer Chemistry、1973 年、Chapman and Hall Ltd.、並びに米国特許第 3442854 号、同第 5026817 号、同第 5097002 号、同第 5142018 号、同第 5151491 号及び同第 5340905 号を始めとする多数の米国特許に記載されている。

【0031】

溶融法では、ポリカーボネートは芳香族ジヒドロキシ化合物 (A) 及び炭酸ジエステル (B) の溶融重縮合で製造される。反応は回分法又は連続法で実施できる。反応を実施する装置は、どんなタイプのタンク、管又はカラムであってもよい。連続法は、通常、1 以上の CSTR 及び 1 以上の仕上反応器の使用を伴う。

【0032】

芳香族ジヒドロキシ化合物 (A) の例には、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 (ビスフェノール A としても知られる)、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、ビス (4 - ヒドロキ

10

20

30

40

50

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)プロパン及び2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - プロモフェニル)プロパンのようなビス(ヒドロキシアリアル)アルカン、1, 1 - (4 - ヒドロキシフェニル)シクロペンタン及び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(ヒドロキシアリアル)シクロアルカン、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルエーテル及び4, 4' - ジヒドロキシ - 3, 3' - ジメチルフェニルエーテルのようなジヒドロキシアリアルエーテル、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルフィド及び4, 4' - ジヒドロキシ - 3, 3' - ジメチルジフェニルスルフィドのようなジヒドロキシジアリアルスルフィド、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホキシド及び4, 4' - ジヒドロキシ - 3, 3' - ジメチルジフェニルスルホキシドのようなジヒドロキシジアリアルスルホキシド、並びに4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン及び4, 4' - ジヒドロキシ - 3, 3' - ジメチルジフェニルスルホンのようなジヒドロキシジアリアルスルホンがある。一実施形態では、芳香族ジヒドロキシ化合物はビスフェノール A (BPA) である。

10

【0033】

炭酸ジエステル(B)の例には、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、m - クレジルカーボネート及びジナフチルカーボネートがある。工業的方法の一実施形態では、ジフェニルカーボネート(DPC)が使用される。

20

【0034】

炭酸ジエステル成分は、ポリエステルポリカーボネートを製造するため、テレフタル酸又はジフェニルイソフタレートのようなジカルボン酸又はそのエステルを少量(例えば、約50モル%以下)含んでいてもよい。

【0035】

ポリカーボネートの製造に際しては、芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して通常約1.0 ~ 約1.30モルの炭酸ジエステルが使用される。一実施形態では、約1.01 ~ 約1.20モルの炭酸ジエステルが使用される。

【0036】

任意成分としての停止剤/末端封鎖剤 熔融法の一実施形態では、先行技術に係る追加/任意成分としての停止剤又は末端封鎖剤も使用できる。停止剤の例には、フェノール、p - tert - ブチルフェノール、p - クミルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、及び当技術分野で公知の他の末端封鎖剤がある。

30

【0037】

任意成分としての枝分れ剤 本発明の方法の一実施形態では、必要に応じて枝分れ剤が使用される。枝分れ剤は公知であり、ヒドロキシル、カルボキシル、カルボン酸無水物及びこれらの混合物であり得る3以上の官能基を含む多官能性有機化合物からなり得る。その具体例には、無水トリメリット酸、トリス - p - ヒドロキシフェニルエタン、イサチン - ビスフェノール、トリスフェノールTC(1, 3, 5 - トリス((p - ヒドロキシフェニル)イソプロピル)ベンゼン)、トリスフェノールPA(4 - ((4 - (1, 1 - ビス(p - ヒドロキシフェニル)エチル) - , - ジメチルベンジル)フェノール)及びベンゾフェノンテトラカルボン酸がある。

40

【0038】

任意成分としての触媒 ポリカーボネート合成は、エステル交換反応を促進するために触媒の存在下で行うことができる。その例には、アルカリ金属及びアルカリ土類金属自体、或いはその酸化物、水酸化物、アミド化合物、アルコール及びフェノラート、ZnO、PbO及びSb₂O₃のような塩基性金属酸化物、有機チタン化合物、可溶性マンガ化合物、含窒素塩基性化合物、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、鉛、スズ、マンガ、カドミウム及びコバルトの酢酸塩、並びに含窒素塩基性化合物とホウ素化合物、含窒素塩基性化合物とアルカリ金属(アルカリ土類金属)化合物、及び含窒素塩基性化合物とアルカリ金属(アルカリ土類金属)化合物とホウ素化合物のような複合触媒系がある。

50

【0039】

本発明の一実施形態では、エステル交換反応触媒は第四アンモニウム化合物及び第四ホスホニウム化合物である。これらの化合物の非限定的な例には、水酸化テトラメチルアンモニウム、酢酸テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラメチルアンモニウム、テトラフェニルホウ酸テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラフェニルホスホニウム、テトラフェニルホウ酸テトラフェニルホスホニウム、水酸化テトラブチルホスホニウム、酢酸テトラブチルホスホニウム及び水酸化ジメチルジフェニルアンモニウムがある。

【0040】

上述の触媒は各々単独で使用してもよいし、或いは目的の用途に応じ、2種以上を組み合わせ使用してもよい。2種以上の触媒を使用する場合、反応の異なる段階で各々を融液中に混入できる。本発明の一実施形態では、1種の触媒の一部又は全部が末端封鎖剤と共に添加される。

10

【0041】

触媒の適当なレベルは、一部では使用する触媒の数（例えば、1種又は2種）に依存する。一般に、触媒の総量は通常ジヒドロキシ化合物1モル当たり約 1×10^{-8} ～約1.0モルの範囲内にある。一実施形態では、そのレベルはジヒドロキシ化合物1モル当たり約 1×10^{-5} ～約 5×10^{-2} モルの範囲内にある。2種以上の触媒を使用する場合、反応の異なる段階で各々を融液中に混入できる。

【0042】

ポリカーボネート中の他の任意成分 本発明では、得られるポリカーボネートはさらに、当技術分野で普通に使用される熱安定剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色剤、帯電防止剤、潤滑剤、曇り防止剤、天然油、合成油、ワックス、有機充填材及び無機充填材の1種以上を含み得る。

20

【0043】

溶融プロセスへの末端封鎖剤の添加 ポリカーボネートに溶融封鎖剤を添加する方法は特に限定されない。例えば、末端封鎖剤は回分式反応器又は連続反応器系で反応生成物としてのポリカーボネートに添加し得る。一実施形態では、末端封鎖剤は連続反応器系中の後期反応器（即ち、重合器）の直前又は直後で溶融ポリカーボネートに添加される。第二の実施形態では、末端封鎖剤は連続反応器系中の最後の重合器の後で反応性押出しにより添加される。第三の実施形態では、連続反応器系中の第一及び第二の重合器の間で添加される。さらに別の実施形態では、末端封鎖剤は第二の反応器と第一の重合器の間で添加される。

30

【0044】

末端封鎖剤の適当な使用量は、予備生成ポリカーボネートポリマー中の遊離ヒドロキシル末端基の量に関連して決定できる。一般に、総カーボネートと遊離ヒドロキシル末端基とのモル比は、所望の末端封鎖レベルに応じて0.5～2.0の範囲内にある。

【0045】

ある種の反応器系では、混合不良、短い滞留時間又は一成分の急速揮発のため、導入され又は組み込まれる非活性化末端基と活性化末端基の所望の平衡比を達成するのが困難な場合がある（平衡状態では非活性化末端基が優先的に存在する）。かかる場合には、少量の塩基性触媒（例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム）の存在下で活性化芳香族カーボネートと非活性化芳香族カーボネートとを溶融混合して反応体の予備平衡化又は統計的混合物からなるスクランブルド生成物を生成させることで、導入される非活性化末端基と活性化末端基の比を好ましく増大させることができる。

40

【実施例】

【0046】

次に、以下の非限定的な実施例に関連して本発明をさらに説明する。

【0047】

出発原料ポリカーボネート すべての実施例で、グレードA、B、C又はDの出発ポリカーボネートを使用した。出発原料は、連続反応器系での溶融プロセスで製造され、下記の

50

性質を有していた。

【 0 0 4 8 】

【 表 1 】

	ポリカーボ ネート A	ポリカーボ ネート B	ポリカーボ ネート C	ポリカーボ ネート D
重量平均分子量 Mw:	18.3×10^3 g/mole	8.11×10^3 g/mole	30.5×10^3 g/mole*	4.6×10^3 g/mole
数平均分子量 Mn:	8.34×10^3 g/mole	4.05×10^3 g/mole	14.1×10^3 g/mole*	2.5×10^3 g/mole
遊離 OH 含有量:	670 ppm	4020 ppm	834 ppm	7030 ppm
末端封鎖率	84.6 %	52.1 %	81.0 %	47.6 %

* ポリスチレン標準

10

【 0 0 4 9 】

実施例では、下記の測定を行った。

【 0 0 5 0 】

a) 分子量: Mw 及び Mw は、塩化メチレン中での 1 m g / m l ポリマー溶液をポリスチレン標準に対して G P C 分析することで測定した。特に記載のない限り、ポリカーボネートの Mw 及び Mw 測定値は、ポリカーボネートとポリスチレン標準の間の保持体積の差に関して補正した。

20

【 0 0 5 1 】

b) 遊離 OH 含有量は、塩化メチレン溶液中でポリマーと T i C l₄ から生じる錯体の U V / 可視分析で測定した。場合によっては、遊離 OH 含有量は直接赤外法又は³¹P N M R 法で測定した。

【 0 0 5 2 】

c) 末端封鎖レベルは、遊離 OH 含有量及び M n 値から計算した。

30

【 0 0 5 3 】

d) 特定の末端基の組込みレベルは、N M R で測定した。

【 0 0 5 4 】

e) 一部の末端封鎖ポリカーボネートのガラス転移温度は、示差走査熱量測定法で測定した。

【 0 0 5 5 】

実施例 1

対称カーボネート（活性化及び非活性化の両方）は、置換フェノールをホスゲンと反応させる方法を用いて製造できる。本明細書中では、下記のようにして合成したメチルサリチレートカーボネートの合成でこの反応を例示する。

40

【 0 0 5 6 】

オーバーヘッド攪拌機、流量制御弁を介してホスゲンボンベに連結されたガス流入管、還流冷却器、pH プローブ及び塩基添加管を備えた 5 0 0 m l の五つ口モートン (M o r t o n) フラスコに、サリチル酸メチル 0 . 2 モル、塩化メチレン 1 2 0 m l 、水 9 0 m l 、及び縮合触媒（例えば、トリエチルアミン又は第四アンモニウムハロゲン化物塩）0 . 1 ~ 1 % を仕込む。ホスゲンを約 0 . 6 g / 分の速度で導入し、塩基添加管を通して 5 0 % 水酸化ナトリウム溶液を添加することで水相の pH を約 1 0 . 0 に維持する。全部で 1 . 2 5 当量のホスゲンを添加したとき、ホスゲン送入管を通して窒素パージを開始し、4 - ニトロベンジルピリジン試験紙を用いてオーバーヘッド流又は反応溶液中にホスゲン又はクロロホルムが検出されなくなるまで 1 0 分間続ける。水相を廃棄し、有機相を 1

50

00mlの10% HClで2回洗浄し、次いで洗液が中性になるまで100mlの水で洗浄する。回転蒸発器で溶媒を除去し、エタノール又は塩化メチレンとヘキサン若しくはヘプタンとの混合物からの結晶化で残留物を精製する。収率は、通例、再結晶効率に応じて75～95%である。

【0057】

実施例 2

回分式反応管に、予備生成ポリカーボネートA 25g、ジフェニルカーボネート0.1160g（末端封鎖剤/遊離OH比=0.55）、及びビス（メチルサリチル）カーボネート0.1790g（末端封鎖剤/遊離OH比=0.55）を窒素下で仕込んだ。混合物を300の温度に加熱し、20分間攪拌した。溶融混合段階の後、系に減圧を加えて0.5mbarの圧力に合わせ、反応を20分間続けた。反応後、反応管からポリマーの試料を採取した。表2にまとめて示す通り、試料ポリカーボネートAの末端封鎖率は84.6%から93.1%に増加した。

10

【0058】

実施例 3

回分式反応管に、予備生成ポリカーボネートA 50g、ジフェニルカーボネート0.3481g（末端封鎖剤/遊離OH比=0.825）、及びビス（メチルサリチル）カーボネート0.1790g（末端封鎖剤/遊離OH比=0.275）を窒素下で仕込んだ。混合物を300の温度に加熱し、20分間攪拌した。溶融混合段階の後、系に減圧を加えて0.5mbarの圧力に合わせ、反応を20分間続けた。反応後、反応管からポリマーの試料を採取した。表2にまとめて示す通り、試料ポリカーボネートの末端封鎖率は84.6%から89.0%に増加した。

20

【0059】

実施例 4

回分式反応管に、ポリカーボネートA 50g、ジフェニルカーボネート0.1160g（末端封鎖剤/遊離OH比=0.275）、ビス（メチルサリチル）カーボネート0.1790g（末端封鎖剤/遊離OH比=0.275）、及びメチルサリチルフェニルカーボネート0.2950g（末端封鎖剤/遊離OH比=0.55）を窒素下で仕込んだ。混合物を300の温度に加熱し、20分間攪拌した。溶融混合段階の後、系に減圧を加えて0.5mbarの圧力に合わせ、反応を20分間続けた。反応後、反応管からポリマーの試料を採取した。表2にまとめて示す通り、試料ポリカーボネートの末端封鎖率は84.6%から92.7%に増加した。

30

【0060】

実施例 5

回分式反応管に、予備生成ポリカーボネートB 25g、ジ（m-ペンタデシルフェニル）カーボネート0.4436g（末端封鎖剤/遊離OH比=0.5）、及びビス（メチルサリチル）カーボネート0.2307g（末端封鎖剤/遊離OH比=0.5）を窒素下で仕込んだ。混合物を300の温度に加熱し、20分間攪拌した。溶融混合段階の後、系に減圧を加えて0.5mbarの圧力に合わせ、反応を20分間続けた。反応後、反応管からポリマーの試料を採取した。表2にまとめて示す通り、試料ポリカーボネートの末端封鎖率は52.1%から87.2%に増加し、1.12モル%のm-ペンタデシルフェニルが末端封鎖ポリマー中に組み込まれた。

40

【0061】

実施例 6

回分式反応管に、予備生成ポリカーボネートB 25g、ジ（m-ペンタデシルフェニル）カーボネート0.4436g（末端封鎖剤/遊離OH比=0.5）、及びビス（ベンジルサリチル）カーボネート0.3370g（末端封鎖剤/遊離OH比=0.5）を窒素下で仕込んだ。混合物を300の温度に加熱し、20分間攪拌した。溶融混合段階の後、系に減圧を加えて0.5mbarの圧力に合わせ、反応を20分間続けた。反応後、反応管からポリマーの試料を採取した。表2にまとめて示す通り、試料ポリカーボネートの末

50

端封鎖率は52.1%から83.3%に増加し、0.72モル%のm-ペンタデシルフェノールが末端封鎖ポリマー中に組み込まれた。

【0062】

実施例 7

回分式反応管に、予備生成ポリカーボネートB 25 g、ジ(p-クミルフェニル)カーボネート0.3139 g (末端封鎖剤/遊離OH比=0.5)、及びビス(ペンシルサリチル)カーボネート0.3370 g (末端封鎖剤/遊離OH比=0.5)を窒素下で仕込んだ。混合物を300の温度に加熱し、20分間攪拌した。溶融混合段階の後、系に減圧を加えて0.5 mbarの圧力に合わせ、反応を20分間続けた。反応後、反応管からポリマーの試料を採取した。表2にまとめて示す通り、試料ポリカーボネートの末端封鎖率は52.1%から84.6%に増加し、0.69モル%のp-クミルフェノールが末端封鎖ポリマー中に組み込まれた。

10

【0063】

実施例 8

回分式反応管に、予備生成ポリカーボネートB 25 g、ジ(p-クミルフェニル)カーボネート0.3139 g (末端封鎖剤/遊離OH比=0.5)、及びビス(メチルサリチル)カーボネート0.2307 g (末端封鎖剤/遊離OH比=0.5)を窒素下で仕込んだ。混合物を300の温度に加熱し、20分間攪拌した。溶融混合段階の後、系に減圧を加えて0.5 mbarの圧力に合わせ、反応を20分間続けた。反応後、反応管からポリマーの試料を採取した。表2にまとめて示す通り、試料ポリカーボネートの末端封鎖率は52.1%から85.9%に増加し、0.86モル%のp-クミルフェノールが末端封鎖ポリマー中に組み込まれた。

20

【0064】

比較例 1

ジフェニルカーボネート及びビス(メチルサリチル)カーボネートの代わりに、いかなる末端封鎖剤も反応管に仕込むことなく、実施例2を繰り返した。結果を表2にまとめて示す。

【0065】

比較例 2

ジフェニルカーボネート及びビス(メチルサリチル)カーボネートの代わりに、ジフェニルカーボネート0.2321 g (末端封鎖剤/遊離OH比=1.1)を反応管に仕込み、実施例2を繰り返した。結果を表2にまとめて示す。

30

【0066】

比較例 3

ジフェニルカーボネート及びビス(メチルサリチル)カーボネートの代わりに、メチルサリチルフェニルカーボネート0.2950 g (末端封鎖剤/遊離OH比=1.1)を反応管に仕込み、実施例2を繰り返した。結果を表2にまとめて示す。

【0067】

比較例 4

ジ(m-ペンタデシルフェニル)カーボネート及びビス(メチルサリチル)カーボネートを用いる代わりに、いかなる末端封鎖剤も反応管に仕込むことなく、実施例5を繰り返した。結果を表2にまとめて示す。

40

【0068】

比較例 5

ジ(m-ペンタデシルフェニル)カーボネート及びビス(メチルサリチル)カーボネートを用いる代わりに、ジ(m-ペンタデシルフェニル)カーボネート0.4436 g (末端封鎖剤/遊離OH比=0.5)を反応管に仕込み、実施例5を繰り返した。結果を表2にまとめて示す。

【0069】

比較例 6

50

ジ（*m*-ペンタデシルフェニル）カーボネート及びビス（メチルサリチル）カーボネートを用いる代わりに、*m*-ペンタデシルフェノール 0.2127 g（末端封鎖剤 / 遊離 OH 比 = 0.5）を反応管に仕込み、実施例 5 を繰り返した。結果を表 2 にまとめて示す。

【0070】

実施例 9

ビス（メチルサリチル）カーボネート（MSC）のモル分率が 0.33 であるような DPC と MSC の混合物から末端封鎖剤を製造した。溶媒は 1 / 1 のアセトン / トルエンであり、すべての化学種の濃度は 0.375 モル濃度であった。1 ml アリコートは、20 g の予備生成ポリカーボネート A 中に存在する遊離 OH 基のモル数に相当するモル量のカーボネートを含んでいた。

10

【0071】

むくニッケル製らせん型攪拌機を備えた 100 ミリリットルのガラス製回分式反応器で溶融エステル交換反応を行った。反応器にポリカーボネート A を仕込んだ。樹脂中に残留触媒（ $[Na_{active}] = 50 \sim 150 \text{ ppb}$ ）が存在していたので、いかなる触媒も添加しなかった。次いで、反応器を組み立て、密封し、雰囲気窒素と交換した。反応器をほぼ大気圧に合わせ、300 の流動浴中に沈めた。15 分後、150 rpm で攪拌を始めた。さらに 5 分後、反応体は完全に溶融して均質な混合物が得られた。この時点で、2 ml の末端封鎖溶液を融液中に注入した。次いで、圧力を 1 mmHg に低下させた。30 分後、反応器を砂浴から取り出し、融液を反応器から抜き取り、液体窒素中に落下させて反応を停止させた。

20

【0072】

末端封鎖ポリカーボネートの GPC 分析で M_n （数平均分子量）を求めた。ポリマー末端基の IR 分析で末端基濃度を測定した。結果を表 2 に示す。

【0073】

実施例 10

モル分率 0.33 の MSC を用いる代わりにモル分率 0.66 の MSC を使用して、実施例 9 を繰り返した。結果を表 2 にまとめて示す。

【0074】

比較例 7

モル分率 0.33 の MSC を用いる代わりに MSC を全く使用することなく、実施例 9 を繰り返した。結果を表 2 にまとめて示す。

30

【0075】

比較例 8

モル分率 0.33 の MSC を用いる代わりにモル分率 1.0 の MSC を使用して、実施例 9 を繰り返した。結果を表 2 にまとめて示す。

【0076】

実施例 11

ステンレス鋼製ひねり攪拌パドル及びホウケイ酸ガラス製反応器ヘッドを備えた 90 ミリリットルのステンレス鋼製回分式反応器で溶融エステル交換反応を行った。ポリカーボネート C（31.0 g）、ビス（メチルサリチル）カーボネート（0.49 g、遊離 OH に対するモル比 = 0.98）及びジ（*m*-ペンタデシルフェニル）カーボネート（0.46 g、遊離 OH に対するモル比 = 0.48）を予熱した反応器（180）のウェルに手早く添加した。次に、反応器を 300 に予熱したアルミニウムジャケット内に配置し、穏やかなアルゴンパージ下で残りの装置を組み立てた。最初に、わずかなアルゴンパージ下で 10 ~ 80 RPM で 5 分間攪拌することによって融液を熱的に平衡させた。次に、40 ~ 80 RPM で攪拌しながら、反応器上方の圧力を 5 分で 0.5 ~ 2 トルに低下させた。減圧下で攪拌を 20 分間続け、揮発分をコールドトラップに集めた。次に、反応器をアルゴンで再加圧したところ、溶融樹脂が直ちに反応器の底部から捕集トレー上に排出された。

40

【0077】

50

樹脂が得られ、その特性は次の通りであった。Mw = 28851、Mn = 13571 (PS標準)、Tg = 134。続いて(メタノール及び塩化メチレンを用いて)再沈殿を行ったところ、組み込まれたアルキルフェノール末端封鎖剤 = 0.98モル%、遊離OHレベル = 278ppm、及び末端封鎖レベル = 93%の白色粉末が得られた。

【0078】

実施例 12

ステンレス鋼製回分式反応器にポリカーボネートC(30g)、ビス(メチルサリチル)カーボネート(0.97g、遊離OHに対するモル比 = 1.99)及びジ(オクタデシルフェニル)カーボネート(0.53g、遊離OHに対するモル比 = 0.50)を仕込み、実施例11を繰り返した。末端封鎖樹脂が得られ、その特性は次の通りであった。Mw = 27796及びMn = 13791 (PS標準)、Tg = 132。続いて再沈殿を行ったところ、組み込まれたアルキルフェノール末端封鎖剤 = 0.58モル%、遊離OHレベル = 19ppm、及び末端封鎖レベル = 99.5%の白色粉末が得られた。

10

【0079】

実施例 13

ステンレス鋼製回分式反応器にポリカーボネートC(30g)、ビス(メチルサリチル)カーボネート(0.97g、遊離OHに対するモル比 = 2.0)及びジ(4-tert-ブチルフェニル)カーボネート(0.24g、遊離OHに対するモル比 = 0.50)を仕込み、実施例11を繰り返した。末端封鎖樹脂が得られ、その特性は次の通りであった。Mw = 27361及びMn = 13520 (PS標準)、Tg = 137。続いて再沈殿を行ったところ、組み込まれたアルキルフェノール末端封鎖剤 = 1.51モル%、遊離OHレベル = 16ppm、及び末端封鎖レベル = 99.6%の白色粉末が得られた。

20

【0080】

実施例 14

ステンレス鋼製回分式反応器にポリカーボネートC(30g)、ビス(メチルサリチル)カーボネート(0.97g、遊離OHに対するモル比 = 2.0)及びジ(m-ペンタデシルフェニル)カーボネート(0.47g、遊離OHに対するモル比 = 0.50)を仕込み、実施例11を繰り返した。末端封鎖樹脂が得られ、その特性は次の通りであった。Mw = 30814及びMn = 15210 (PS標準)、Tg = 136。続いて再沈殿を行ったところ、組み込まれたアルキルフェノール末端封鎖剤 = 1.08モル%、遊離OHレベル = 54ppm、及び末端封鎖レベル = 98.6%の白色粉末が得られた。

30

【0081】

比較例 9

ステンレス鋼製回分式反応器にポリカーボネートC(31g)及びビス(メチルサリチル)カーボネート(0.49g、遊離OHに対するモル比 = 0.98)を仕込み、ビス-アルキルフェニルカーボネート末端封鎖剤は使用せずに、実施例12を繰り返した。末端封鎖樹脂が得られ、その特性は次の通りであった。Mw = 39090及びMn = 17314 (PS標準)、Tg = 145、組み込まれたサリチル酸メチル末端封鎖剤 = 0.74モル%、遊離OHレベル = 37ppm、並びに末端封鎖レベル = 98.9%。

40

【0082】

比較例 10

ステンレス鋼製回分式反応器にポリカーボネートC(31g)及びジ(m-ペンタデシルフェニル)カーボネート(0.46g、遊離OHに対するモル比 = 0.48)を仕込み、ビス(メチルサリチル)カーボネートは使用せずに、実施例12を繰り返した。末端封鎖樹脂が得られ、その特性は次の通りであった。Mw = 31358及びMn = 14138 (PS標準)、Tg = 133、組み込まれたアルキルフェノール = 1.22モル%、遊離OHレベル = 450ppm、並びに末端封鎖レベル = 89%。

【0083】

実施例 15

この実施例では、連続反応系を使用した。装置は、1つのモノマー混合物攪拌タンク、2

50

つの予備重合タンク、及び1つの水平攪拌型重合タンクからなっていた。1.08:1のモル比のビスフェノールA及びジフェニルカーボネートを加熱した攪拌タンクに連続供給し、そこで均一な溶液を生成させた。約 $250\text{ eq} (2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/mol}$ ビスフェノールA)の水酸化テトラメチルアンモニウム及び $1\text{ eq} (1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/mol}$ ビスフェノールA)のNaOHを、第一の予備重合タンクで触媒として溶液に添加した。次いで、溶液を直列に配置された次の予備重合タンク及び水平攪拌型重合タンクに順次に供給し、重縮合を進行させて出発ポリマー「D」を製造した。実施例14用の第二の予備重合タンクの出口流から得られる出発ポリマー「D」は、 $4439 + 289\text{ g/mol}$ のMw、 $2407 + 121\text{ g/mol}$ のMn、及び約48%の末端封鎖レベルを有していた。

10

【0084】

実施例15では、加熱した静止ミキサーにより、モル比50:50のジフェニルカーボネート及びビス(メチルサリチル)カーボネートを、溶融ポリマー流に対して1.97質量%の量で予備重合タンクの溶融ポリマー出口流(水平攪拌型重合タンクの入口流)に添加した。

【0085】実施例16

モル比50:50のジフェニルカーボネート及びビス(ベンジルサリチル)カーボネートを溶融ポリマー流に対して2.55質量%の量で添加して、実施例15を繰り返した。

【0086】

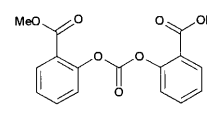
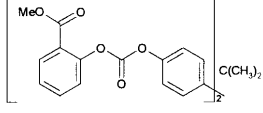
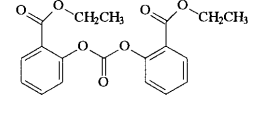
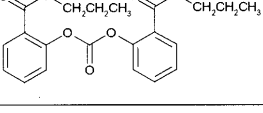
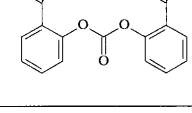
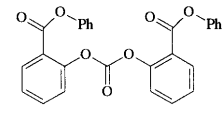
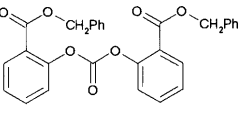
20

比較例11

末端封鎖剤を使用することなく、実施例15を繰り返した。

【0087】**【表2】**

表 1. 対称的活性化カーボネートの例

構造	名称(略号)	データ
	ビス(メチルサリチル)カーボネート (bMSC)	MW = 330 mp 109 °C
	BPA-ビス(メチルサリチル)カーボネート	MW = 572
	ビス(エチルサリチル)カーボネート (bESC)	MW = 358
	ビス(プロピルサリチル)カーボネート (bPrSC)	MW = 386 mp = 57-58 °C
	ビス(2-ベンゾイルフェニル)カーボネート	MW = 422 mp = 111-112°C
	ビス(フェニルサリチル)カーボネート (bPhSC)	MW = 454
	ビス(ベンジルサリチル)カーボネート (bBSC)	MW = 482 mp = 68.5-71°C

10

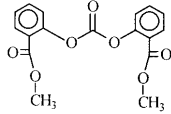
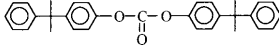
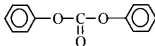
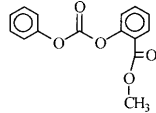
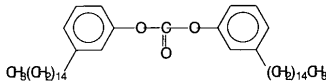
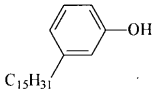
20

【 0 0 8 8 】

【 表 3 】

30

表 2. 末端封鎖の例

例	PC 種類	名称及び構造	末端封鎖材 EC/遊離 OH モル比	Mw (g/mole)	Mn (g/mole)	末端封鎖 率(%)	モル% 組込み率
実施例 2	A	ジフェニルカーボネート + ビス-メチルサリチルカーボネート 	0.55 0.55	21006	9233	93.1	NA
実施例 3	A	ジフェニルカーボネート + ビス-メチルサリチルカーボネート	0.825 0.275	20121	8935	89.0	NA
実施例 4	A	ジフェニルカーボネート + ビス-メチルサリチルカーボネート + メチルサリチルフェニルカーボネート	0.275 0.275 0.55	19690	8782	92.7	NA
実施例 5	B	ジ(m-ペンタデシルフェニル)カーボネート + ビス-メチルサリチルカーボネート	0.5 0.5	18123	9112	87.2	1.12
実施例 6	B	ジ(m-ペンタデシルフェニル)カーボネート + ビス-ベンジルサリチルカーボネート	0.5 0.5	16144	8452	83.3	0.72
実施例 7	B	ビス-メチルサリチルカーボネート + ジ-p-クミルフェニルカーボネート 	0.5 0.5	19968	11081	84.6	0.69
実施例 8	B	ビス-ベンジルサリチルカーボネート + ジ-p-クミルフェニルカーボネート	0.5 0.5	20092	10563	85.9	0.86
比較例 1	A	-	-	20992	11740	85.1	NA
比較例 2	A	 ジフェニルカーボネート	1.1	21058	11692	88.1	NA
比較例 3	A	メチルサリチルフェニルカーボネート 	1.1	18591	8233	92.0	NA
比較例 4	B	-	-	17870	8171	75.9	NA
比較例 5	B	ジ(m-ペンタデシルフェニル)カーボネート 	0.5	9712	5152	70.6	0.48
比較例 6	B	m-ペンタデシルフェノール 	0.5	9674	5257	68.4	0.32

【 0 0 8 9 】

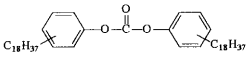
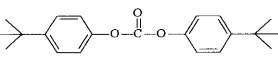
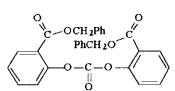
【 表 4 】

10

20

30

表 2. 末端封鎖の例(続き)

例	PC 種類	名称及び構造	末端封鎖剤 EC/遊離OH モル比	Mw (g/mole)	Mn (g/mole)	末端封鎖 率 (%)	モル% 組込み量
実施例 9	A	ジフェニルカーボネート+ ビス-メチルサリチルカーボネート	1.34 0.66	21193	9601	92.5	NA
実施例 10	A	ジフェニルカーボネート+ ビス-メチルサリチルカーボネート	0.66 1.34	21462	9727	96.7	NA
比較例 7	A	ジフェニルカーボネート+ ビス-メチルサリチルカーボネート	2 0	19894	9043	87.7	NA
比較例 8	A	ジフェニルカーボネート+ ビス-メチルサリチルカーボネート	0 2	22059	9975	99.4	NA
実施例 11	C	ジ(m-ペンタデシルフェニル)カーボネート+ ビス-メチルサリチルカーボネート	0.48 0.98	21462	9727	96.7	0.98
実施例 12	C	ジ(オクタデシルフェニル)カーボネート+  ビス-メチルサリチルカーボネート	0.5 2.0	27796	13791	99.5	0.58
実施例 13	C	ジ(t-ブチルフェニル)カーボネート+  ビス-メチルサリチルカーボネート	0.5 2.0	27361*	13520*	99.6	1.51
実施例 14	C	ジ(m-ペンタデシルフェニル)カーボネート+ ビス-メチルサリチルカーボネート	0.5 2.0	30814*	15210*	98.6	1.08
比較例 9	C	ビス-メチルサリチルカーボネート	0.98	39090*	17314*	98.9	0.74
比較例 10	C	ジ(m-ペンタデシルフェニル)カーボネート	0.48	31358*	14138*	89.0	1.22
実施例 15	D	ジフェニルカーボネート+ ビス-メチルサリチルカーボネート	- -	15.5	7.19	82.7	NA
実施例 16	D	ジフェニルカーボネート+  ビス(ベンジルサリチル)カーボネート	- -	16.0	7.17	82.8	NA
比較例 11	D	-	-	16.2	7.32	45.8	NA

* ポリスチレン標準に対する分子量

10

20

【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
17 April 2003 (17.04.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/031497 A1

- (51) International Patent Classification: C08G 64/14, C07C 68/06
- (21) International Application Number: PCT/US02/31479
- (22) International Filing Date: 1 October 2002 (01.10.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/682,724 10 October 2001 (10.10.2001) US
- (71) Applicant: GENERAL ELECTRIC COMPANY [US/US]; A corporation of the State of New-York, 1 River Road, Schenectady, New York 12345 (US).
- (72) Inventors: BRACK, Hans-Peter; Schellhausstr. 64, CH-8704 Herthberg (CH). CELLA, James, Anthony; 30 Tace Lane, Clifton Park, NY 12065 (US). KARLIK, Dennis; Kaatsheu 36, NL-4611 JX Bergen op Zoom (NL). SMIGELSKI, JR., Paul, Michel; 2104 Chepstow Road, Rotterdam, NY 12305 (US).
- (74) Agents: WINTER, Catherine, J., et al.; Patent Counsel, General Electric Company, International Patent Operation, 3135 Easton Turnpike (W3C), Fairfield, CT 06828 (US).
- (81) Designated States (national): AI, 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, GI, GM, GR, GU, 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.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, 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 (BJ, BF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).
- Published:
— with international search 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 03/031497 A1

(54) Title: METHOD FOR END-CAPPING POLYCARBONATE RESINS AND COMPOSITION FOR USE IN SAME

(57) Abstract: A method for end-capping polycarbonate resins, comprising the step of processing a mixture comprising a polycarbonate having free hydroxyl-end groups and an end-capping reagent in a melt transesterification reaction to produce a polycarbonate resin, wherein the end-capping reagent comprises a mixture of: (a) at least one species of a symmetrical activated aromatic carbonate, and (b) at least one species of a symmetrical non-activated aromatic carbonate, whereby said end-capping reagent reacts with at least some of the free hydroxyl end-groups of the polycarbonate to produce an end-capped polycarbonate resin.

WO 03/031497

PCT/US02/31479

METHOD FOR END-CAPPING POLYCARBONATE RESINS AND
COMPOSITION FOR USE IN SAME

BACKGROUND OF THE INVENTION

This application relates to a method for end-capping polycarbonate resins and to end-capping compositions useful in such a method.

Polycarbonates prepared by the reaction of a dihydric phenol (such as bisphenol A, "BPA") and a diaryl carbonate (such as diphenyl carbonate, "DPC") in a melt transesterification process generally contain significant levels of uncapped chains (7-50%) as compared to interfacially prepared polycarbonates. These uncapped chains can have a significant impact on the resulting properties of polycarbonate, and it is therefore desirable in many instances to include an end-capping agent with a higher capping efficiency than DPC during or after the polymerization reaction which terminates the uncapped chains.

Known end-capping reagents are frequently carbonate or ester derivatives of phenol. US Patent No. 4,680,372 discloses the use of phenyl benzoate as an end-capping reagent to terminate polymers formed by melt polymerization of a bisphenol and an aromatic dicarboxylic acid such as terephthalic acid and/or isophthalic acid. US Patent No. 4,886,875 describes preparation of polyarylate compositions using diaryl carbonates, polyarylcarbonate oligomers or polyarylcarbonate polymers as end-capping agents. In particular, the Examples of the '875 patent teach the use of diphenyl carbonate or highly endcapped polycarbonate oligomers as end-capping agents. Unfortunately these end-capping reagents all yield the byproduct phenol, which then rapidly re-equilibrates with the polycarbonate to limit the achievable molar mass and end-cap level. Long reaction and devolatilization times are required to counteract this effect.

Therefore known end-capping reagents are frequently also carbonate or ester

WO 03/031497

PCT/US02/31479

derivatives of electronegatively-ortho-substituted phenols which are more reactive than DPC. US Patent No. 4,310,656 describes the transesterification of bis(ortho-haloaryl)carbonates, haloaryl aryl carbonates, and a dihydric phenol, and indicates that controlled aryl end-capping is achieved. US Patent No. 4,363,905 describes the transesterification of bis(ortho-nitroaryl)carbonates, nitro aryl aryl carbonates and a dihydric phenol, and indicates that controlled aryl end-capping is achieved. It should be noted though that both bis(ortho-haloaryl)carbonates and bis(ortho-nitroaryl)carbonates have quite different properties than DPC. Thus the replacement of DPC by these compounds requires considerably different equipment and operating conditions than typically found in melt polycarbonate production. In addition The use of these compounds results in the production of colored or potentially toxic or explosive byproducts or ones that produce gaseous products containing chlorine upon combustion. Thus from product quality (transparency), handling, and environmental considerations there is a demand for the use of carbonates that are free from chlorine and nitro-activating groups. US Patent No. 4,661,567 describes the use of vinylene carbonate derivatives as end-capping agents which are added to preformed polycarbonates to terminate the polymers.

US Patent No. 5,696,222 describes a process for production of a terminally-blocked polycarbonate by melt transesterification of a dihydric phenol and a diaryl carbonate in the presence of an asymmetric substituted phenol ester or carbonate as an end-capping agent, and in particular end-capping agents which are salicylic acid derivatives. European Patent Publication No. 0 980 861 discloses an improved method for making such derivatives. These end-capping agents are derived from one salicylate (activated) and one non-activated phenol. While such end-capping agents are effective, they are not without their drawbacks. Specifically, such asymmetric carbonates require two separate steps for their preparation (generation of a chloroformate from one of the phenols, followed by condensation with the second phenol). This two step process adds significantly to the cost of the end-capping agent. An additional deficiency of this method is that the asymmetric mixed carbonates prepared in this way are often contaminated with traces of nitrogen- and halogen-

WO 03/031497

PCT/US02/31479

containing impurities and with symmetrical carbonates derived from one or both of the phenols used in the reaction. As a consequence, in order to obtain materials of suitable quality for polymerization, purification is often both essential and difficult.

The '222 patent also describes the use of di-activated carbonates, for example derived from two salicylates to either couple polycarbonate chains to increase molecular weight, or to cap phenolic hydroxyl end groups. This method suffers from the fact that only salicylate (activated) end groups can be incorporated. These salicylate end groups are different from the conventional phenol or alkyl-substituted phenol end groups typically found in commercial polycarbonate resins. In addition, capping is accompanied by coupling so that it is difficult to only cap without increasing molecular weight, or to systematically vary the endcap level without varying also the polycarbonate molecular weight. Indeed, while increasing levels of conventional end-capping agents tend to decrease molecular weight, in the case of the di-activated species there are opposing tendencies where the end-capping function reduces molecular weight while the coupling function tends to increase molecular weight, making the characteristics of the product difficult to predict or control.

SUMMARY OF THE INVENTION

It has now been found that end-capping reagents which comprise a mixture of different species, including at least:

- (a) a symmetrical activated aromatic carbonate, and
- (b) a symmetrical non-activated aromatic carbonate

provide effective end-capping of polycarbonate resins and can avoid the deficiencies described above. Thus, the present invention provides an end-capping reagent, and a method for preparing an end-capped polycarbonate resin using the reagent. In accordance with an embodiment of the method of the invention a mixture comprising a polycarbonate having free hydroxyl-end groups and an end-capping reagent is processed in a melt transesterification reaction to produce a polycarbonate resin. The

WO 03/031497

PCT/US02/31479

carbonates of the end-capping reagent reacts with at least some of the free hydroxyl end-groups of the polycarbonate to produce an end-capped polycarbonate resin.

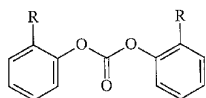
DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

End-Capping Reagent: This application relates to an end-capping composition comprising a mixture of different species, including at least:

- (a) one species of symmetrical activated aromatic carbonate, and
- (b) one species of symmetrical non-activated aromatic carbonate.

This invention further relates to a method of making polycarbonate resin which uses an end-capping reagent of this type.

As used in the specification and claims of this application, the term "symmetrical activated aromatic carbonate" refers to compounds containing two phenolic groups linked through a carbonate bridge, with each phenol group being substituted with the same electronegative and therefore activating substituent at the ortho position. Many of these symmetrical activated aromatic carbonates can be represented by the general formula:



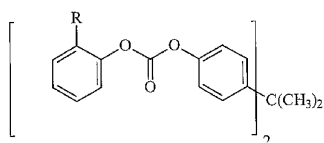
wherein R is the electronegative substituent. Preferred electronegative substituents are carbonyl-containing groups, nitro groups, and halo groups. Symmetrical activated aromatic carbonates of this type may be synthesized by the reaction of an appropriate ortho-substituted phenol with phosgene.

Symmetrical activated aromatic carbonates for use in compositions and

WO 03/031497

PCT/US02/31479

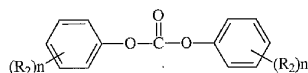
methods in accordance with the invention may also be made either by reaction of two equivalents of an appropriate "activated" or ortho-substituted phenyl chloroformate with a bisphenol, such as bisphenol A, or by reaction of a bis-chloroformate with two equivalents of an "activated" or appropriate ortho-substituted phenol. Where bisphenol A is used, the resulting composition has the following general formula,



wherein R is as defined above.

Specific examples of symmetrical activated aromatic carbonates which may be used in the compositions and methods of the invention are summarized in Table 1.

As used in the specification and claims of this application, the term "symmetrical non-activated aromatic carbonate" refers to compounds containing two phenolic groups linked through a carbonate bridge. The phenol groups may be substituted or unsubstituted, provided that they do not include electronegative and therefore activating substituents at the ortho position. Suitable symmetrical and asymmetrical non-activated aromatic carbonates may be represented a compound of the formula:



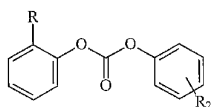
wherein the R_2 groups are selected from the group consisting of hydrogen and a C_1 - C_{36} alkyl, C_1 - C_{36} alkoxy group, C_6 - C_{36} aryl, C_7 - C_{36} aralkyl, and C_7 - C_{36} aralkyloxy and n is selected from the integers 1-5. Specific symmetrical non-limiting examples of

WO 03/031497

PCT/US02/31479

nonactivated aromatic carbonates which may be used in the compositions and methods of the invention include diphenylcarbonate, di-p-cumylphenylcarbonate, di-(tert-butylphenyl) carbonate, di-(octylphenyl) carbonate, di-(nonylphenyl) carbonate, di-(dodecylphenyl) carbonate, di-(3-pentadecyl)phenyl carbonate (also called cardanol carbonate) and di-(octadecylphenyl) carbonate.

Although it will generally increase the cost without providing a compensating benefit, in addition to the symmetrical carbonates, the end-capping reagent may also include asymmetric activated or non-activated carbonates. Examples of asymmetrical non-activated carbonates include p-cumylphenyl phenyl carbonate, tert-butylphenyl phenyl carbonate, octylphenyl phenyl carbonate, nonylphenyl phenyl carbonate, dodecylphenyl phenyl carbonate, 3-pentadecylphenyl phenyl carbonate. Exemplary asymmetrical activated carbonates have the general formula



wherein R is an electronegative substituent and R₂ is selected from among hydrogen, C₁ to C₁₈ alkyl, C₁ to C₁₈ alkoxy, C₆ to C₁₈ aryl, C₇ to C₁₈ aralkyl, and C₇ to C₁₈ aralkoxy.

The mixture of the symmetrical activated aromatic carbonate and symmetrical non-activated aromatic carbonate may be preformed prior to addition to the melt transesterification reaction, or may be generated *in situ* by separate addition of the carbonate species to the melt transesterification. This mixture, whether preformed or generated *in situ*, is referred to herein as the "end-capping reagent." In the case of a pre-formed end-capping reagent, the mixture may be neat, or it may include a suitable solvent, for example PETS, or a mixture of toluene and acetone.

WO 03/031497

PCT/US02/31479

The relative amounts of the two types of carbonates (activated and non-activated) in the end-capping reagent can be varied depending on the product characteristics desired. Higher amounts of activated carbonate will increase the degree of coupling obtained, while higher relative amounts of the non-activated carbonate can be used to enhance the amount of chain termination. In general, the mole ratio of non-activated to activated carbonates will suitably range from 10:90 to 90:10.

Preparation of the end-capping reagent In one embodiment of the invention, the symmetrical carbonates (both activated and non-activated) are prepared using a method in which two equivalents of a substituted phenol is reacted with one equivalent of phosgene in an interfacial reaction using water and a chlorinated solvent such as methylene chloride and in the presence of a base such as sodium hydroxide to neutralize the liberated HCl. Additional catalysts may be employed in this reaction to facilitate the condensation reaction. In one embodiment, the condensation catalyst is triethyl amine, quaternary alkyl ammonium salt, or mixtures thereof. After completion of the condensation reaction, the organic product phase is washed with aqueous acid and then with water until the washings are neutral. The organic solvent may be removed by distillation and the end-capper is crystallized or distilled and recovered.

End-capping Reaction in the Polycarbonate Production Process: The end-capping reagent of the present invention is used to rapidly cap the terminal hydroxy group of the polycarbonate. The ortho-substituted phenols generated in the capping reaction are less reactive than phenol in backbiting reactions, which lead to molecular weight degradation of the polycarbonate. Therefore, the by-product phenols are removed from the terminal-blocked polycarbonate by distillation to the over-head system using conventional means (i.e., freeze traps using chilled water as a coolant) where they can be condensed to expedite the end-capping reaction at high yields.

It should be noted that the end-capped polycarbonate may still contain small amounts of any unrecovered phenols, any unreacted end-capping reagent along with by-products of any side reactions to the end-capping reactions, e.g. terminal 2-

WO 03/031497

PCT/US02/31479

(alkoxycarbonyl)phenyl groups and the like. In one embodiment, the end-capped polycarbonate contains about less than 500 ppm of ortho-substituted phenols and about 500 ppm of unreacted terminal blocking agent of the present invention. In another embodiment, the end-capped polycarbonate contains about 2,500ppm or less of terminal 2-(alkoxycarbonyl)phenyl groups.

In one embodiment, the ortho-substituted phenol by-product of the following formula is recovered from the overhead system and reused to prepare new end-capping reagents.



In accordance with the method of the invention, end-capping reagent containing activated and non-activated carbonates is combined with a preformed polycarbonate polymer having free hydroxyl end groups. The preformed polycarbonate polymer may be any type of polycarbonate, and can be formed by either melt transesterification or an interfacial process, although most commonly the preformed polycarbonate polymer would be formed from the melt transesterification process.

Melt Polycarbonate Process The process of the present invention is a melt or transesterification process. The production of polycarbonates by transesterification is well-known in the art and described, for example, in Organic Polymer Chemistry by K. J. Saunders, 1973, Chapman and Hall Ltd., as well as in a number of U.S. patents, including U.S. Pat. Nos. 3,442,854; 5,026,817; 5,097,002; 5,142,018; 5,151,491; and 5,340,905.

In the melt process, polycarbonate is produced by the melt polycondensation of aromatic dihydroxy compounds (A) and carbonic acid diesters (B). The reaction can be carried out by either a batch mode or a continuous mode. The apparatus in which

WO 03/031497

PCT/US02/31479

the reaction is carried out can be any suitable type of tank, tube, or column. The continuous processes usually involve the use of one or more CSTR's and one or more finishing reactors.

Examples of the aromatic dihydroxy compounds (A) include bis(hydroxyaryl) alkanes such as bis(4-hydroxyphenyl)methane; 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)ethane; 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane (also known as bisphenol A); 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)butane; 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)octane; bis(4-hydroxyphenyl)phenylmethane; 2,2-bis(4-hydroxy-1-methylphenyl)propane; 1,1-bis(4-hydroxy-4-butylphenyl)propane; and 2,2-bis(4-hydroxy-3-bromophenyl)propane; bis(hydroxyaryl)cycloalkanes such as 1,1-(4-hydroxyphenyl)cyclopentane and 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane; dihydroxyaryl ethers such as 4,4'-dihydroxydiphenyl ether and 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimethylphenyl ether; dihydroxydiaryl sulfides such as 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfide and 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimethyldiphenyl sulfide; dihydroxydiaryl sulfoxides such as 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfoxide and 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimethyldiphenyl sulfoxide; and dihydroxydiaryl sulfones such as 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfone and 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimethyldiphenyl sulfone. In one embodiment, the aromatic dihydroxy compound is bisphenol A (BPA).

Examples of the carbonic acid diesters (B) include diphenyl carbonate; ditolyl carbonate; bis(chlorophenyl)carbonate; m-cresyl carbonate; and dinaphthyl carbonate. In one embodiment of an industrial process, diphenyl carbonate (DPC) is used.

The carbonic diester component may also contain a minor amount, e.g., up to about 50 mole % of a dicarboxylic acid or its ester, such as terephthalic acid or diphenyl isophthalate, to prepare polyesterpolycarbonates.

In preparing the polycarbonates, usually about 1.0 mole to about 1.30 moles of carbonic diester are utilized for every 1 mole of the aromatic dihydroxy compound. In

WO 03/031497

PCT/US02/31479

one embodiment, about 1.01 moles to about 1.20 moles of the carbonic diester is utilized.

Optional Terminators / End-capping Agents. In one embodiment of the melt process, additional / optional terminators or end-capping agents of the prior art may also be used. Examples of terminators include phenol, p-tert-butylphenol, p-cumylphenol, octylphenol, nonylphenol and other endcapping agents well-known in the art.

Optional Branching Agents. In one embodiment of the process of the present invention, branching agents are used as needed. Branching agents are well-known and may comprise polyfunctional organic compounds containing at least three functional groups, which may be hydroxyl, carboxyl, carboxylic anhydride, and mixtures thereof. Specific examples include trimellitic anhydride, tris-p-hydroxy phenyl ethane, isatin-bis-phenol, tris-phenol TC (1,3,5-tris((p-hydroxyphenyl)isopropyl)benzene), tris-phenol PA (4(4(1,1-bis(p-hydroxyphenyl)-ethyl) alpha,alpha-dimethyl benzyl)phenol, and benzophenone tetracarboxylic acid.

Optional catalysts. The polycarbonate synthesis may be conducted in the presence of a catalyst to promote the transesterification reaction. Examples include alkali metals and alkaline earth metals by themselves or as oxides, hydroxides, amide compounds, alcoholates, and phenolates, basic metal oxides such as ZnO, PbO, and Sb₂O₃, organotitanium compounds, soluble manganese compounds, nitrogen-containing basic compounds and acetates of calcium, magnesium, zinc, lead, tin, manganese, cadmium, and cobalt, and compound catalyst systems such as a nitrogen-containing basic compound and a boron compound, a nitrogen-containing basic compound and an alkali (alkaline earth) metal compound, and a nitrogen-containing basic compound, an alkali (alkaline earth) metal compound, and a boron compound.

In one embodiment of the invention, the transesterification catalyst is a quaternary ammonium compound or a quaternary phosphonium compound. Non-limiting examples of these compounds include tetramethyl ammonium hydroxide, tetramethyl ammonium acetate, tetramethyl ammonium fluoride, tetramethyl

WO 03/031497

PCT/US02/31479

ammonium tetraphenyl borate, tetraphenyl phosphonium fluoride, tetraphenyl phosphonium tetraphenyl borate, tetrabutyl phosphonium hydroxide, tetrabutyl phosphonium acetate and dimethyl diphenyl ammonium hydroxide.

The above-mentioned catalysts may each be used by themselves, or, depending on the intended use, two or more types may be used in combination. When more than one catalyst is employed, each may be incorporated into the melt at a different stage of the reaction. In one embodiment of the invention, part or all of one catalyst is added together with the end-capping reagent.

The appropriate level of catalyst will depend in part on how many catalysts are being employed, e.g., one or two. In general, the total amount of catalyst is usually in the range of about 1×10^{-8} to about 1.0 mole per mole of the dihydroxy compound. In one embodiment, the level is in the range of about 1×10^{-5} to about 5×10^{-2} mole per mole of dihydroxy compound. When more than one catalyst is employed, each may be incorporated into the melt at a different stage of the reaction.

Other optional components in the polycarbonate In the present invention, the polycarbonate obtained may further contain at least one of a heat stabilizer, an ultraviolet absorbent, a mold releasing agent, a colorant, an anti-static agent, a lubricant, an anti-fogging agent, a natural oil, a synthetic oil, a wax, an organic filler and an inorganic filler, which are generally used in the art.

Adding the end-capping agent to the melt process The method of adding the end-capping agent to polycarbonate is not specially limited. For example, the end-capping agent may be added to the polycarbonate as a reaction product in a batch reactor or a continuous reactor system. In one embodiment, the end-capping agent is added to the melt polycarbonate just before or after a later reactor, i.e., a polymerizer, in a continuous reactor system. In a second embodiment, the end-capping agent is by reactive extrusion after the last polymerizer in the continuous reactor system. In a third embodiment, it is added between the 1st and 2nd polymerizer in a continuous reactor system. In yet another embodiment, the end-capping agent is added between

WO 03/031497

PCT/US02/31479

the 2nd reactor and the 1st polymerizer.

The amount of end-capping reagent appropriately utilized can be quantified with reference to the amount of free hydroxyl end groups in the pre-formed polycarbonate polymer. In general, the mole ratio of total carbonate to free hydroxyl end groups is within the range of from 0.5 to 2.0, depending on the level of end-capping desired.

In some reactor systems, it may be difficult to reach the desired equilibrium ratio of introduced or incorporated non-activated and activated end-groups (the non-activated end groups are preferentially present at equilibrium) due to poor mixing, short residence time, or rapid volatilization of one component. In such a case the ratio of introduced non-activated to activated end groups can be favorably increased by melt mixing the activated and non-activated aromatic carbonates together in the presence of a small amount of basic catalyst (such as tetramethylammonium hydroxide) to produce a scrambled product consisting of a pre-equilibrated or statistical mixture of carbonates. The invention will now be further described with reference to the following non-limiting examples.

Starting Material Polycarbonate In all examples, either starting polycarbonate grade A, B, C, or D was used. The starting materials were prepared by a melt process in a continuous reactor system with the following properties:

WO 03/031497

PCT/US02/31479

	Polycarbonate A	Polycarbonate B	Polycarbonate C	Polycarbonate D
Weight-average molecular weight Mw:	18.3×10^3 g/mole	8.11×10^3 g/mole	30.5×10^3 g/mole*	4.6×10^3 g/mole
Number-average molecular weight Mn:	8.34×10^3 g/mole	4.05×10^3 g/mole	14.1×10^3 g/mole*	2.5×10^3 g/mole
Free OH content:	670 ppm	4020 ppm	834 ppm	7030 ppm
End-cap ratio	84.6 %	52.1 %	81.0 %	47.6 %

* Polystyrene standards

In the Examples, the following measurements were made.

- Molecular weight: Mw and Mn were measured by GPC analysis of 1 mg/ml polymer solutions in methylene chloride versus polystyrene standards. Unless otherwise stated the measured polycarbonate Mw and Mn values were then corrected for the difference in retention volume between polycarbonate and polystyrene standards.
- Free-OH content was measured by UV / Visible analysis of the complexes formed from the polymer with TiCl_4 in methylene chloride solution. In some cases the Free OH content was measured by direct infrared or ^{31}P NMR methods.
- End-cap levels were calculated from the free OH content and Mn values.
- Incorporation levels of specific end groups were determined by NMR.
- The glass transition temperature of some end-capped polycarbonates was measured by differential scanning calorimetry.

Example 1. Symmetrical carbonates (both activated and non-activated) can be prepared using a method in which a substituted phenol with phosgene. This reaction is exemplified herein by the synthesis of methyl salicylate carbonate which was synthesized as follows.

WO 03/031497

PCT/US02/31479

A 500 ml, 5-neck Morton flask equipped with an overhead stirrer, a gas inlet tube connected to a phosgene cylinder through a flow control valve, a reflux condenser, a pH probe and a base addition tube is charged with 0.2 mol of methyl salicylate, 120 ml of methylene chloride, 90 ml of water and 0.1-1% of a condensation catalyst (for example triethylamine or a quaternary ammonium halide salt). Phosgene is introduced at a rate of about 0.6 g/min and the pH of the aqueous phase is maintained at about 10.0 by addition of 50% sodium hydroxide solution through the base addition tube. When a total of 1.25 equivalents of phosgene has been added, a nitrogen purge is introduced through the phosgene delivery tube and continued for 10 minutes until no phosgene or chloroformate is detected using 4-nitrobenzylpyridine test paper in either the overhead steam or the reaction solution. The aqueous phase is discarded and the organic phase is washed twice with 100 ml of 10% HCl followed by washed with 100 ml of water until the washings are neutral. Solvent is removed on a rotary evaporator and the residue is purified by crystallization from ethanol or a mixture of methylene chloride and hexane or heptane. The yield is typically 75-95% depending on recrystallization efficiency.

Example 2. A batch reactor tube was charged with 25 g of the pre-formed polycarbonate A, 0.1160 g (ratio end-capper to free OH = 0.55) diphenyl carbonate and 0.1790 g (ratio end-capper to free OH = 0.55) bis-(methyl salicyl) carbonate under nitrogen. The mixture was heated to a temperature of 300 °C and stirred for 20 minutes. After the melt mixing stage, vacuum was applied to the system to a pressure of 0.5 mbar, and the reaction continued for 20 minutes. After the reaction, the polymer was sampled from the reaction tube. As summarized in Table 2, the end-cap ratio of the sample polycarbonate A was increased from 84.6% to 93.1%.

Example 3. A batch reactor tube was charged with 50 g of the pre-formed polycarbonate A, 0.3481 g (ratio end-capper to free OH = 0.825) diphenyl carbonate and 0.1790 g (ratio end-capper to free OH = 0.275) bis-(methyl salicyl) carbonate under nitrogen. The mixture was heated to a temperature of 300 °C and stirred for 20 minutes. After the melt mixing stage, vacuum was applied to the system to a pressure

WO 03/031497

PCT/US02/31479

of 0.5 mbar, and the reaction continued for 20 minutes. After the reaction, the polymer was sampled from the reaction tube. As summarized in Table 2, the end-cap ratio of the sample polycarbonate was increased from 84.6% to 89.0%.

Example 4. A batch reactor tube was charged with 50 g of the polycarbonate A, 0.1160 g (ratio end-capper to free OH = 0.275) diphenyl carbonate and 0.1790 g (ratio end-capper to free OH = 0.275) bis-(methyl salicyl) carbonate and 0.2950 g (ratio end-capper to free OH = 0.55) methyl salicyl phenyl carbonate under nitrogen. The mixture was heated to a temperature of 300 °C and stirred for 20 minutes. After the melt mixing stage, vacuum was applied to the system to a pressure of 0.5 mbar, and the reaction continued for 20 minutes. After the reaction, the polymer was sampled from the reaction tube. As summarized in Table 2, the end-cap ratio of the sample polycarbonate was increased from 84.6% to 92.7%.

Example 5. A batch reactor tube was charged with 25 g of the pre-formed polycarbonate B, 0.4436 g (ratio endcapper to free-OH = 0.5) di(*meta*-pentadecylphenyl) carbonate and 0.2307 g (ratio endcapper to free-OH = 0.5) bis-(methyl salicyl) carbonate under nitrogen. The mixture was heated to a temperature of 300 °C and stirred for 20 minutes. After the melt mixing stage vacuum was applied to the system to a pressure of 0.5 mbar, and the reaction continued for 20 minutes. After the reaction the polymer was sampled from the reaction tube. As summarized in Table 2, the endcap ratio of the sample polycarbonate was increased from 52.1 % to 87.2 % and 1.12 mole percentage of the *meta*-pentadecylphenol was incorporated in the end-capped polymer.

Example 6. A batch reactor tube was charged with 25 g of the pre-formed polycarbonate B, 0.4436 g (ratio endcapper to free-OH = 0.5) di(*meta*-pentadecylphenyl) carbonate and 0.3370 g (ratio endcapper to free-OH = 0.5) bis-(benzyl salicyl) carbonate under nitrogen. The mixture was heated to a temperature of 300 °C and stirred for 20 minutes. After the melt mixing stage vacuum was applied to the system to a pressure of 0.5 mbar, and the reaction continued for 20 minutes. After the reaction the polymer was sampled from the reaction tube. As summarized in Table

WO 03/031497

PCT/US02/31479

2, the endcap ratio of the sample polycarbonate was increased from 52.1 % to 83.3 % and 0.72 mole percentage of the *meta*-pentadecylphenol was incorporated in the end-capped polymer.

Example 7. A batch reactor tube was charged with 25 g of the pre-formed polycarbonate B, 0.3139 g (ratio endcapper to free-OH = 0.5) di(*para*-cumylphenyl) carbonate and 0.3370 g (ratio endcapper to free-OH = 0.5) bis-(benzyl salicyl) carbonate under nitrogen. The mixture was heated to a temperature of 300 °C and stirred for 20 minutes. After the melt mixing stage vacuum was applied to the system to a pressure of 0.5 mbar, and the reaction continued for 20 minutes. After the reaction the polymer was sampled from the reaction tube. As summarized in Table 2, the endcap ratio of the sample polycarbonate was increased from 52.1 % to 84.6 % and 0.69 mole percentage of the *p*-cumylphenol was incorporated in the end-capped polymer.

Example 8. A batch reactor tube was charged with 25 g of the pre-formed polycarbonate B, 0.3139 g (ratio endcapper to free-OH = 0.5) di(*para*-cumylphenyl) carbonate and 0.2307 g (ratio endcapper to free-OH = 0.5) bis-(methyl salicyl) carbonate under nitrogen. The mixture was heated to a temperature of 300 °C and stirred for 20 minutes. After the melt mixing stage vacuum was applied to the system to a pressure of 0.5 mbar, and the reaction continued for 20 minutes. After the reaction the polymer was sampled from the reaction tube. As summarized in Table 2, the endcap ratio of the sample polycarbonate was increased from 52.1 % to 85.9 % and 0.86 mole percentage of the *p*-cumylphenol was incorporated in the end-capped polymer.

Comparative Example 1. Example 2 was repeated, but instead of diphenylcarbonate and bis-(methyl salicyl) carbonate no end-capper was charged to the reactor tube. The results are summarized in Table 2.

Comparative Example 2. Example 2 was repeated, but instead of diphenylcarbonate and bis-(methyl salicyl) carbonate, 0.2321 g (ratio endcapper/Free OH = 1.1) diphenyl

WO 03/031497

PCT/US02/31479

carbonate was charged to the reactor tube. The results are summarized in Table 2.

Comparative Example 3. Example 2 was repeated, but instead of diphenylcarbonate and bis-(methyl salicyl) carbonate, 0.2950 g (ratio endcapper/Free OH = 1.1) methyl salicyl phenyl carbonate was charged to the reactor tube. The results are summarized in Table 2.

Comparative Example 4. Example 5 was repeated but instead of using di(*meta*-pentadecylphenyl) carbonate and bis-(methyl salicyl) carbonate no endcapper is charged to the reactor tube. The results are summarized in Table 2.

Comparative Example 5. Example 5 was repeated but instead of using di(*meta*-pentadecylphenyl) carbonate and bis-(methyl salicyl) carbonate 0.4436 g (ratio endcapper to free-OH = 0.5) of di(*meta*-pentadecylphenyl) carbonate is charged to the reactor tube. The results are summarized in Table 2.

Comparative Example 6. Example 5 was repeated but instead of using di(*meta*-pentadecylphenyl) carbonate and bis-(methyl salicyl) carbonate 0.2127 g (ratio endcapper to free-OH = 0.5) of *meta*-pentadecylphenol is charged to the reactor tube. The results are summarized in Table 2.

Example 9. End-capping reagent was prepared from a mixture of DPC and bis-(methyl salicyl) carbonate (MSC) such that the mole fraction of MSC was 0.33. The solvent was 1/1 acetone/toluene and the concentration of all species was 0.375 molar. A 1 ml aliquot contained a molar amount of carbonates equivalent to the moles of free OH groups in 20 grams of the preformed polycarbonate A.

A melt transesterification reaction was carried out in a 100 milliliter glass batch reactor equipped with a solid nickel helical agitator. The reactor was charged with Polycarbonate A. No catalyst was added as there was residual catalyst present in the resin ($[Na_{active}] = 50-150$ ppb). The reactor was then assembled, sealed and the atmosphere was exchanged with nitrogen. The reactor was brought to near atmospheric pressure and submerged into a fluidized bath which was at 300 °C. After

WO 03/031497

PCT/US02/31479

15 minutes, agitation was begun at 150 rpm. After an additional five minutes, the reactants were fully melted and a homogeneous mixture was obtained. At this point, 2 ml of the endcapping solution was injected into the melt. The pressure was then reduced to 1 mm Hg. After 30 minutes, the reactor was removed from the sand bath, and the melt was pulled from the reactor and dropped into liquid nitrogen to quench the reaction.

Mn (number average molecular weight) was obtained by GPC analysis of the end-capped polycarbonate. End-group concentration was determined by IR analysis of the polymer end-groups. Results are presented in Table 2.

WO 03/031497

PCT/US02/31479

Example 10. Example 9 was repeated but instead of using a mole fraction of 0.33 a mole fraction of 0.66 MSC was used. The results are summarized in Table 2.

Comparative Example 7. Example 9 was repeated but instead of using a mole fraction of 0.33 no MSC was used. The results are summarized in Table 2.

Comparative Example 8. Example 9 was repeated but instead of using a mole fraction of 0.33 a mole fraction of 1.0 MSC was used. The results are summarized in Table 2.

Example 11. A melt transesterification reaction was carried out in a 90 milliliter stainless steel batch reactor equipped with a stainless steel twisted stir paddle and borosilicate glass reactor head. The polycarbonate C (31.0g), bis(methyl salicyl) carbonate (0.49g, molar ratio to free OH = 0.98), and di(*meta*-pentadecylphenyl) carbonate (0.46g, molar ratio to free OH = 0.48) were quickly added into the well of the preheated reactor (180 °C). Then the reactor was then placed a 300°C pre-heated aluminum jacket and the remaining apparatus assembled under gentle argon purge. Initially, the melt was thermally equilibrated by stirring at 10 to 80 RPM under a slight argon purge for 5 minutes. Then, while stirring at 40 to 80 RPM, the pressure over the reactor was reduced over 5 minutes to 0.5 to 2 Torr. Stirring continued for 20 minutes under vacuum and volatiles were collected in a cold-trap. The reactor was then repressurized with argon and molten resin immediately ejected from the bottom of the reactor onto a collection tray.

A resin was obtained and characterized as follows: Mw = 28851, Mn = 13571 (PS standards), Tg = 134 °C. Subsequent reprecipitation (using methanol and methylene chloride) provided a white powder with incorporated alkyphenol endcapper = 0.98 mol %, free OH level = 278 ppm, and endcap level = 93%.

Example 12. Example 11 was repeated but the stainless steel batch reactor was charged instead with polycarbonate C (30g), bis(methyl salicyl) carbonate (0.97g, molar ratio to free OH = 1.99), and di(octadecylphenyl) carbonate (0.53g, molar ratio to free OH = 0.50). An end-capped resin was obtained and characterized as follows: Mw = 27796 and Mn = 13791 (PS standards), Tg = 132°C. Subsequent reprecipitation

WO 03/031497

PCT/US02/31479

provided a white powder with incorporated alkylphenol endcapper = 0.58 mol %, free OH level = 19 ppm, and endcap level = 99.5%.

Example 13. Example 11 was repeated but the stainless steel batch reactor was charged instead with polycarbonate C (30g), bis(methyl salicyl) carbonate (0.97g, molar ratio to free OH = 2.0), and di(4-*tert*-butylphenyl) carbonate (0.24g, molar ratio to free OH = 0.50). An end-capped resin was obtained and characterized as follows: Mw = 27361 and Mn = 13520 (PS standards), Tg = 137°C. Subsequent reprecipitation provided a white powder with incorporated alkylphenol endcapper = 1.51 mol %, free OH level = 16 ppm, and endcap level = 99.6%.

Example 14. Example 11 was repeated but the stainless steel batch reactor was charged instead with polycarbonate C (30g), bis(methyl salicyl) carbonate (0.97g, molar ratio to free OH = 2.0), and di(*meta*-pentadecylphenyl) carbonate (0.47g, molar ratio to free OH = 0.50). An end-capped resin was obtained and characterized as follows: Mw = 30814 and Mn = 15210 (PS standards), Tg = 136°C. Subsequent reprecipitation provided a white powder with incorporated alkylphenol endcapper = 1.08 mol %, free OH level = 54 ppm, and endcap level = 98.6%.

Comparative Example 9. Example 12 was repeated but the stainless steel batch reactor was charged instead with polycarbonate C (31g), bis(methyl salicyl) carbonate (0.49g, molar ratio to free OH = 0.98), and no bis-alkylphenyl carbonate endcapper. An end-capped resin was obtained and characterized as follows: Mw = 39090 and Mn = 17314 (PS standards), Tg = 145°C, incorporated methyl salicylate endcapper = 0.74 mol %, free OH level = 37 ppm, and endcap level = 98.9%.

Comparative Example 10. Example 12 was repeated but the stainless steel batch reactor was charged instead with polycarbonate C (31g), no bis(methyl salicyl) carbonate, and di(*meta*-pentadecylphenyl) carbonate (0.46g, molar ratio to free OH = 0.48). An end-capped resin was obtained and characterized as follows: Mw = 31358 and Mn = 14138 (PS standards), Tg = 133°C, incorporated alkylphenol = 1.22 mol %, free OH level = 450 ppm, and endcap level = 89%.

WO 03/031497

PCT/US02/31479

Example 15. In this example, a continuous reaction system was used. The apparatus consists of one monomer mix agitation tank, two pre-polymerization tanks and one horizontally agitated polymerization tank. Bisphenol A and diphenyl carbonate in a molar ratio of 1.08:1 were continuously supplied to a heated agitation tank where a uniform solution was produced. About 250 eq (2.5×10^{-4} mol/mol bisphenol A) tetramethylammonium hydroxide and 1 eq (1.10^{-6} mol/mol bisphenol A) of NaOH were added to the solution as catalysts in the first pre-polymerization tank. The solution was then successively supplied to the next pre-polymerization tank and the horizontally agitated polymerization tank, arranged in sequence, and the polycondensation was allowed to proceed to produce a starting polymer "D" emerging from the outlet stream of the second pre-polymerization tank for Example 14 with a Mw of 4439+289 g/mol, an Mn of 2407+121 g/mol, and an endcap level of about 48%.

For example 15, a 50:50 molar ratio of diphenylcarbonate and bis-(methyl salicyl) carbonate was added by means of a heated static mixer to the molten polymer outlet stream of the pre-polymerization tanks (inlet stream of the horizontally agitated polymerization tank) in an amount of 1.97 mass % relative to the molten polymer stream.

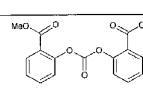
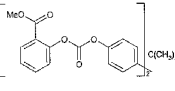
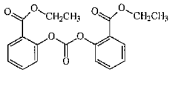
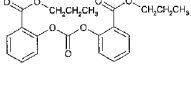
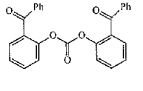
Example 16. A repeat of Example 15 except that a 50:50 molar ratio of diphenylcarbonate and bis-(benzyl salicyl) carbonate in an amount of 2.55 mass % relative to the molten polymer stream was used.

Comparative Example 11. A repeat of Example 15 except that no end-capping agent was used.

WO 03/031497

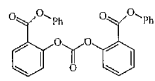
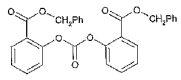
PCT/US02/31479

Table 1. Examples of Symmetrical Activated Carbonates

Structure	Name (abbreviation)	Data
	Bis-methyl salicylate carbonate (BMSC)	MW = 330 mp 109 °C ¹
	BPA-bis-methylsalicylate carbonate	MW = 572
	Bis-ethyl salicylate carbonate (BESC)	MW = 358
	Bis-propyl salicylate carbonate (BPrSC)	MW = 386 mp = 57-58 °C
	bis-2-benzoylphenyl carbonate	MW = 422 mp = 111-112°C

WO 03/031497













PCT/US02/31479

	Bis-phenyl salicyl carbonate (bPh:SC)	MW = 454
	Bis-benzyl salicyl carbonate (bBSC)	MW = 482 mp = 68.5-71°C

WO 03/031497

PCT/US02/31479

Table 2. Examples of End-Capping

Example	PC Type	Name and structure	Endcapper EC/Free-OH molar ratio	Mw (g/mole)	Mn (g/mole)	Endcap ratio(%)	mol% incorp.
Example 2	A	Di-phenyl carbonate + bis-methyl silyl carbonate 	0.55 0.55	21006	9233	93.1	NA
Example 3	A	Di-phenyl carbonate + bis-methyl silyl carbonate 	0.225 0.275	25121	6935	89.0	NA
Example 4	A	Di-phenyl carbonate + bis-methyl silyl carbonate + Methyl silyl phenyl carbonate 	0.275 0.275 0.55	10630	8782	92.7	NA
Example 5	B	Di(n-octadecylphenyl) carbonate + bis-methyl silyl carbonate 	0.5 0.5	16123	9112	97.2	1.12
Example 6	B	Di(n-octadecylphenyl) carbonate + bis-tercyl silyl carbonate 	0.5 0.5	16144	8452	83.3	0.72
Example 7	B	Bis-methyl silyl carbonate + di-p-tercylphenyl carbonate 	0.5 0.5	16958	11681	84.6	0.69
Example 8	B	Bis-tercyl silyl carbonate + di-p-tercylphenyl carbonate 	0.5 0.5	20230	12663	85.9	0.88
Comparative example 1	A	- 	-	20932	11740	86.1	NA
Comparative example 2	A	Di Phenyl Carbonate 	1.1	21058	11692	68.1	NA
Comparative example 3	A	Methyl Silyl Phenyl Carbonate 	1.1	18591	8293	92.0	NA
Comparative example 4	B	-	-	17870	8121	75.9	NA
Comparative example 5	B	Di(n-pentadecylphenyl) Carbonate 	0.5	9712	5152	70.6	0.48
Comparative example 6	B	m-pentadecylphenyl 	0.5	9974	5257	68.4	0.32

WO 03/031497

PCT/US02/31479

Table 2. Examples of End-Capping, continued

Example	PC Type	Name and structure	Endcapper EO/Free-OH mole-ratio	Mw (g/mole)	Mn (g/mole)	Endcap ratio(%)	mole% acomp.
Example 9	A	Di-phenyl carbonate + bis-methyl silyl carbonate	1.94 0.65	21183	8801	55.5	NA
Example 10	A	Di-phenyl carbonate + bis-methyl silyl carbonate	1.94 0.65	21462	9227	86.7	NA
Comparative example 7	A	Di-phenyl carbonate + bis-methyl silyl carbonate	2 0	18934	1045	87.7	NA
Comparative example 8	A	Di-phenyl carbonate + bis-methyl silyl carbonate	0 2	22859	9875	89.4	NA
Example 11	C	[Di-m-pentadecylphenyl] Carbonate + bis-methyl silyl carbonate	0.48 0.95	21452	9727	86.7	0.98
Example 12	C	[Di(2,6-dimethyl-4-phenyl) carbonate + bis-methyl silyl carbonate]	0.5 2.0	27758	13781	89.5	0.98
Example 13	C	[Di(4-tert-butylphenyl) carbonate + bis-methyl silyl carbonate]	0.5 2.0	27561*	13520*	89.6	1.31
Example 14	C	[Di-m-pentadecylphenyl] carbonate + bis-methyl silyl carbonate	0.5 2.0	36814*	18210*	88.5	1.08
Comparative example 9	C	Di-methyl silyl carbonate	0.98	58297*	17314*	89.8	0.74
Comparative example 10	C	Di-m-pentadecylphenyl carbonate	0.48	11105*	14138*	83.8	1.22
Example 15	D	Di-phenyl carbonate + bis-methyl silyl carbonate	- -	15.5	7.19	62.7	NA
Example 16	D	Di-phenyl carbonate + bis-methyl silyl carbonate	- -	16.0	7.17	62.8	NA
Comparative example 11	D	Di-phenyl carbonate	-	16.3	7.32	45.8	NA

* Molecular weights versus polystyrene standards.

WO 03/031497

PCT/US02/31479

What is claimed is:

1. A method for preparing an end-capped polycarbonate resin, comprising the step of processing a mixture comprising a polycarbonate having free hydroxyl-end groups and an end-capping reagent in a melt transesterification reaction to produce a polycarbonate resin, wherein the end-capping reagent comprises a mixture of:

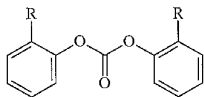
- (a) at least one species of a symmetrical activated aromatic carbonate, and
- (b) at least one species of a symmetrical or asymmetrical non-activated aromatic carbonate, whereby said end-capping reagent reacts with at least some of the free hydroxyl end-groups of the polycarbonate to produce an end-capped polycarbonate resin.

2. The method of claim 1, wherein the end-capping reagent contains the activated and non-activated aromatic in a ratio of from 10:90 to 90:10.

3. The method of claim 2, wherein the end-capping reagent is added in an amount such that the mole ratio of total carbonate in the end-capping reagent to free-hydroxyl end groups is from 0.5 to 2.0.

4. The method of claim 1, wherein the end-capping reagent is added in an amount such that the mole ratio of total carbonate in the end-capping reagent to free-hydroxyl end groups is from 0.5 to 2.0.

5. The method of claim 1, wherein the end-capping reagent comprises as a symmetrical activated aromatic carbonate a compound of the formula:

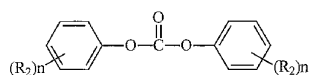


WO 03/031497

PCT/US02/31479

wherein R is an electronegative substituent.

6. The method of claim 5, wherein the electronegative substituents R are selected from among nitro groups, halo groups, and carbonyl-containing groups.
7. The method of claim 6, wherein the electronegative substituents R are selected from among methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, propoxycarbonyl, phenylcarbonyl, phenoxycarbonyl, and benzyloxycarbonyl.
8. The method of claim 7, wherein the electronegative substituents R is methoxycarbonyl.
9. The method of claim 6, wherein the end-capping reagent contains the activated and non-activated aromatic carbonate in a ratio of from 10:90 to 90:10.
10. The method of claim 9, wherein the end-capping reagent is added in an amount such that the mole ratio of total carbonate in the end-capping reagent to free-hydroxyl end groups is from 0.5 to 2.0.
11. The method of claim 6, wherein the end-capping reagent is added in an amount such that the mole ratio of total carbonate in the end-capping reagent to free-hydroxyl end groups is from 0.5 to 2.0.
12. The method of claim 5, wherein the end-capping reagent comprises as a symmetrical non-activated aromatic carbonate a compound of the formula:



wherein R₂ is selected from the group consisting of hydrogen and a C₁-C₃₆ alkyl, C₁-

WO 03/031497

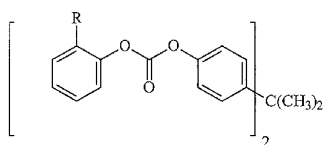
PCT/US02/31479

C₃₆ alkoxy group, C₆-C₃₆-aryl, C₇-C₃₆ aralkyl, and C₇-C₃₆ aralkyloxy and n is selected from the integers 1-5.

13. The method of claim 12, wherein the end-capping reagent comprises as a symmetric non-activated aromatic carbonate a compound selected from among diphenylcarbonate, di-p-cumylphenylcarbonate, di-(tert-butylphenyl) carbonate, di-(octadecylphenyl) carbonate, di-(nonylphenyl) carbonate, di-(dodecylphenyl) carbonate, di-(3-pentadecylphenyl) carbonate (also called cardanol carbonate) and di-(octadecylphenyl) carbonate.

14. The method of claim 13, wherein the end-capping reagent comprises as a symmetric non-activated aromatic carbonate a compound selected from among diphenylcarbonate, di-p-cumylphenylcarbonate, di-(tert-butylphenyl) carbonate, di-(3-pentadecylphenyl) carbonate (also called cardanol carbonate) and di-(octadecylphenyl) carbonate.

15. The method of claim 1, wherein the end-capping reagent comprises as a symmetrical activated aromatic carbonate a compound of the formula:



wherein R is an electronegative substituent.

16. The method of claim 15, wherein the electronegative substituents R are selected from among nitro groups, halo groups, and carbonyl-containing groups.

17. The method of claim 16, wherein the end-capping reagent contains the activated and non-activated aromatic carbonate in a ratio of from 10:90 to 90:10.

18. The method of claim 17, wherein the end-capping reagent is added in an

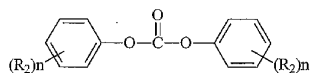
WO 03/031497

PCT/US02/31479

amount such that the mole ratio of total carbonate in the end-capping reagent to free-hydroxyl end groups is from 0.5 to 2.0.

19. The method of claim 18, wherein the end-capping reagent is added in an amount such that the mole ratio of total carbonate in the end-capping reagent to free-hydroxyl end groups is from 0.5 to 2.0.

20. The method of claim 15, wherein the end-capping reagent comprises as a symmetrical non-activated aromatic carbonate a compound of the formula:



wherein R_2 is selected from the group consisting of hydrogen and a C_1 - C_{36} alkyl, C_1 - C_{36} alkoxy group, C_6 - C_{36} aryl, C_7 - C_{36} aralkyl, and C_7 - C_{36} aralkyloxy and n is selected from the integers 1-5.

21. The method of claim 20, wherein the end-capping reagent comprises as a symmetric non-activated aromatic carbonate a compound selected from among diphenylcarbonate, di-*p*-cumylphenylcarbonate, di-(*tert*-butylphenyl) carbonate, di-(octadecylphenyl) carbonate, di-(nonylphenyl) carbonate, di-(dodecylphenyl) carbonate, di-(3-pentadecylphenyl) carbonate (also called cardanol carbonate) and di-(octadecylphenyl) carbonate.

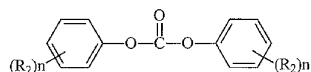
22. The method of claim 21, wherein the end-capping reagent comprises as a symmetric non-activated aromatic carbonate a compound selected from among diphenylcarbonate, di-*p*-cumylphenylcarbonate, di-(*tert*-butylphenyl) carbonate, di-(3-pentadecylphenyl) carbonate (also called cardanol carbonate) and di-(octadecylphenyl) carbonate.

23. The method of claim 1, wherein the end-capping reagent comprises as a

WO 03/031497

PCT/US02/31479

symmetrical non-activated aromatic carbonate a compound of the formula:



wherein R_2 is selected from the group consisting of hydrogen and a C_1 - C_{36} alkyl, C_1 - C_{36} alkoxy group, C_6 - C_{36} aryl, C_7 - C_{36} aralkyl, and C_7 - C_{36} aralkyloxy and n is selected from the integers 1-5.

24. The method of claim 23, wherein the end-capping reagent comprises as a symmetric non-activated aromatic carbonate a compound selected from among diphenylcarbonate, di-*p*-cumylphenylcarbonate, di-(*tert*-butylphenyl) carbonate, di-(octadecylphenyl) carbonate, di-(nonylphenyl) carbonate, di-(dodecylphenyl) carbonate, di-(3-pentadecylphenyl) carbonate (also called cardanol carbonate) and di-(octadecylphenyl) carbonate.

25. The method of claim 24, wherein the end-capping reagent comprises as a symmetric non-activated aromatic carbonate a compound selected from among diphenylcarbonate, di-*p*-cumylphenylcarbonate, di-(*tert*-butylphenyl) carbonate, di-(3-pentadecylphenyl) carbonate (also called cardanol carbonate) and di-(octadecylphenyl) carbonate.

26. The method according to claim 1, wherein the end-capping reagent is added to the polycarbonate in a reactor system of the continuous or semi-continuous type.

27. The process according to claim 26, wherein the reactor system consists of two or more reactors in series.

28. The process according to claim 27, wherein the end-capping reagent is added to the polycarbonate using a static mixer.

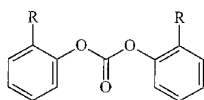
WO 03/031497

PCT/US02/31479

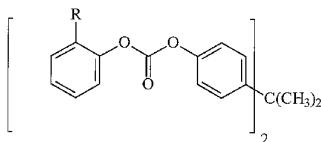
29. The process according to claim 1, wherein the formed polycarbonate has a content of ortho-substituted phenols generated in the terminal blocking reaction of 500 ppm or below.
30. The process according to claim 1, wherein the formed polycarbonate has a content of ortho-substituted phenols generated in the terminal blocking reaction of 100 ppm or below.
31. The process according to claim 1, wherein the formed polycarbonate has a content of end-capping reagent of 500 ppm or below.
32. The process according to claim 1, wherein the formed polycarbonate has a content of end-capping reagent of 100 ppm or below.
33. The process according to claim 1, wherein the formed polycarbonate has a content of terminal 2-(alkoxycarbonyl)phenyl, 2-(phenoxycarbonyl)phenyl, 2-(benzyloxycarbonyl)phenyl, and 2-benzoylphenyl groups of 5,000 ppm or below.
34. The process according to claim 1, wherein the formed polycarbonate has a content of terminal 2-(methoxycarbonyl)phenyl groups of 2,500 ppm or below.
35. The process according to claim 1, wherein the formed polycarbonate has a content of terminal 2-(methoxycarbonyl)phenyl groups of 1,000 ppm or below.
36. An end-capping reagent consisting essentially of a mixture of:
- (a) one or more species of symmetrical activated aromatic carbonate, and
 - (b) one or more species of a symmetrical non-activated aromatic carbonate, optionally in solvent.
37. The reagent of claim 36, wherein the end-capping reagent includes as a symmetrical activated aromatic carbonate a compound of the formula:

WO 03/031497

PCT/US02/31479



or



wherein R is an electronegative substituent.

38. The reagent of claim 37, wherein the electronegative substituents R are selected from among nitro groups, halo groups, and carbonyl-containing groups.

39. The reagent of claim 38, wherein the electronegative substituents R are selected from among methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, propoxycarbonyl, phenylcarbonyl, phenoxycarbonyl, and benzyloxycarbonyl.

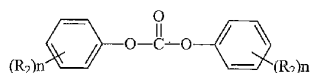
40. The reagent of claim 39, wherein the electronegative substituents R is methoxycarbonyl.

41. The reagent of claim 38, wherein the end-capping reagent contains the activated and non-activated aromatic carbonates in a ratio of from 10:90 to 90:10.

42. The reagent of claim 38, wherein the end-capping reagent comprises as a symmetrical non-activated aromatic carbonate a compound of the formula:

WO 03/031497

PCT/US02/31479



wherein R_2 is selected from the group consisting of hydrogen and a C_1 - C_{36} alkyl, C_1 - C_{36} alkoxy group, C_6 - C_{36} -aryl, C_7 - C_{36} aralkyl, and C_7 - C_{36} aralkyloxy and n is selected from the integers 1-5.

43. The method of claim 42, wherein the end-capping reagent comprises as a symmetric non-activated aromatic carbonate a compound selected from among diphenylcarbonate, di-*p*-cumylphenylcarbonate, di-(*tert*-butylphenyl) carbonate, di-(octadecylphenyl) carbonate, di-(nonylphenyl) carbonate, di-(dodecylphenyl) carbonate, di-(3-pentadecylphenyl) carbonate (also called cardanol carbonate) and di-(octadecylphenyl) carbonate.

44. The method of claim 43, wherein the end-capping reagent comprises as a symmetric non-activated aromatic carbonate a compound selected from among diphenylcarbonate, di-*p*-cumylphenylcarbonate, di-(*tert*-butylphenyl) carbonate, di-(3-pentadecylphenyl) carbonate (also called cardanol carbonate) and di-(octadecylphenyl) carbonate.

45. The reagent of claim 44, wherein the end-capping reagent contains the activated and non-activated aromatic carbonates in a ratio of from 10:90 to 90:10.

46. The reagent of claim 36, wherein the end-capping reagent contains the activated and non-activated aromatic carbonates in a ratio of from 10:90 to 90:10.

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/31479
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G64/14 C07C68/06		
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 C07C		
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, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 02 053623 A (GEN ELECTRIC) 11 July 2002 (2002-07-11) page 3, last paragraph -page 4, paragraph 2; claims; examples page 5, last paragraph -page 6, paragraph 1 page 6, paragraph 3 - paragraph 4 page 8, last paragraph ---	1-4, 15-46
X	EP 0 980 861 A (TEIJIN LTD) 23 February 2000 (2000-02-23) paragraphs '0044!', '0049!'-'0051!'; examples 11,C.EX4 --- ---	36-46
-/--		
<input checked="" 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 *L* 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) *C* 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 **I* 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 combinations being obvious to a person skilled in the art. *S* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of making of the international search report
5 December 2002		09/01/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5516 Patentlaan 2 NL-2009 PH Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Lohner, P

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 02/31479

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; KYONO, YOSHIKATSU ET AL: "Manufacture of polycarbonates with high molecular weight and good quality" retrieved from STN Database accession no. 123:229371 CA XP002222049 abstract -& JP 07 090074 A (IDEMITSU KOSAN CO, JAPAN) 4 April 1995 (1995-04-04) -----	1-14, 23-46
X	US 5 696 222 A (KANEKO HIROAKI ET AL) 9 December 1997 (1997-12-09) cited in the application column 17, line 32 -column 18, line 8; example 19; table 10 column 18, line 60 -column 19, line 35 -----	1-14, 23-46

Form PCTAB/210 (continuation of second sheet) (July 1995)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

 International Application No
 PCT/US 02/31479

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 02053623	A	11-07-2002	US	2002123603 A1		05-09-2002
			WO	02053623 A2		11-07-2002
EP 0980861	A	23-02-2000	JP	10279537 A		20-10-1998
			JP	10306060 A		17-11-1998
			JP	3249426 B2		21-01-2002
			JP	10306158 A		17-11-1998
			JP	11228503 A		24-08-1999
			EP	0980861 A1		23-02-2000
			US	6410777 B1		25-06-2002
			WO	9845246 A1		15-10-1998
JP 7090074	A	04-04-1995	NONE			
US 5696222	A	09-12-1997	DE	69605167 D1		23-12-1999
			DE	69605167 T2		14-09-2000
			EP	0764673 A2		26-03-1997
			JP	10036497 A		10-02-1998

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 ブラック, ハンス - ピーター

スイス、ツェーハー - 8 7 0 4・ヘルリベルグ、シュルハウスシュトル・6 4 番

(72)発明者 セラ, ジェームズ・アンソニー

アメリカ合衆国、1 2 0 6 5、ニューヨーク州、クリフトン・パーク、レース・レーン、3 0 番

(72)発明者 カーリック, デニス

オランダ、エンエル - 4 6 1 1・イエーイクス・ベルゲン・オブ・ゾーム、カーツバーン・3 6 番

(72)発明者 スミゲルスキー, ポール・マイケル, ジュニア

アメリカ合衆国、1 2 3 0 3、ニューヨーク州、ロツテルダム、チェプストー・ロード、2 1 0 4 番

F ターム(参考) 4J029 AA09 AB02 AC01 AD10 BB12A BB13A BB13B BB15A BD09A BF14A

BF14B BG08X BH02 DB07 DB11 DB13 HA01 HC02 HC04A HC05A

HC05B KH01