

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08L 67/02 (2006.01)

C08G 63/78 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01815529.4

[45] 授权公告日 2006年12月13日

[11] 授权公告号 CN 1289602C

[22] 申请日 2001.9.7 [21] 申请号 01815529.4

[30] 优先权

[32] 2000.9.12 [33] US [31] 09/659,975

[86] 国际申请 PCT/US2001/027648 2001.9.7

[87] 国际公布 WO2002/022738 英 2002.3.21

[85] 进入国家阶段日期 2003.3.12

[73] 专利权人 赛克利克斯公司

地址 美国纽约

[72] 发明人 彼得·D·费尔普斯

审查员 石腾飞

[74] 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理有

限责任公司

代理人 杜娟

权利要求书 4 页 说明书 23 页 附图 1 页

[54] 发明名称

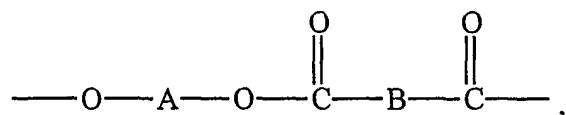
大环聚酯寡聚物的种类改性以及由此制备的组合物

[57] 摘要

MPO 组合物的物理性质, 例如熔融温度, 可以通过改变一种或多种作为组成成分的 MPOs 的重量百分比来加以显著的改变。例如, 除掉大部分的四聚体, 可以产生具有低熔融温度的 MPO 组合物。一方面, 本发明涉及一种改变 MPO 组合物物理性质的方法, 包括如下步骤: (a) 预备一种包含至少两个种类 MPOs 的组合物; (b) 改变组合物中至少一个种类 MPOs 的重量百分比。另一方面, 本发明涉及一种 MPO 组合物, 该组合物包括至少两个种类 MPOs, 其中具有最高熔融温度的一个种类的 MPOs 的含量小于或等于 5%。另一方面, 本发明涉及一种 MPO 组合物, 包括: 30-40% 的大环聚酯二聚体, 30-45% 的大环聚酯三聚体, 0-5% 的大环聚酯四聚体, 5-20% 的大环聚酯五聚体。

1. 一种改变包含大环聚酯寡聚物的组合物的物理性质的处理过程，包括如下步骤：

(a) 预备一种包含至少两个种类大环聚酯寡聚物的组合物，每种所述的大环聚酯寡聚物均包含具有下述结构式的重复结构单元：



其中，

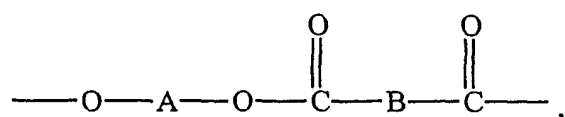
A 是亚烷基，亚环烷基，或单亚烷氧基或聚亚烷氧基；

B 是二价芳香基团或脂环基团；以及

- (b) 改变所述组合物中至少一个种类所述的大环聚酯寡聚物的重量百分比，其中所述的至少一个种类的大环聚酯寡聚物包括大环聚酯四聚体。
2. 按照权利要求 1 所述的处理过程，其中所述的物理性质是所述组合物的熔融温度。
3. 按照权利要求 1 所述的处理过程，其中步骤 (b) 中所述的至少一个种类的所述的大环聚酯寡聚物是所述组合物中熔融温度最高的大环聚酯寡聚物。
4. 按照权利要求 1 所述的处理过程，其中步骤 (b) 中包括至少减少大环聚酯四聚体的重量百分比。
5. 按照权利要求 1 所述的处理过程，其中步骤 (a) 中所述的至少两个种类大环聚酯寡聚物的聚合度为 2 到 10。
6. 按照权利要求 5 所述的处理过程，其中步骤 (a) 中所述的至少两个种类大环聚酯寡聚物的聚合度为 2 到 6。
7. 按照权利要求 1 所述的处理过程，其中所述的组合物包括大环聚对苯二甲酸 1,4-丁二醇酯寡聚物。

8. 按照权利要求 1 所述的处理过程，其中所述的组合物包括大环聚对苯二甲酸乙二醇酯寡聚物。
9. 按照权利要求 1 所述的处理过程，其中所述的组合物包括大环共聚酯寡聚物。
10. 按照权利要求 9 所述的处理过程，其中所述的组合物包括一种含有至少 90% 摩尔百分比的聚对苯二甲酸 1,4-丁二醇酯结构单元的大环共聚酯寡聚物。
11. 按照权利要求 1 所述的处理过程，其中步骤 (b) 中包括进行分级结晶。
12. 按照权利要求 1 所述的处理过程制备的熔融温度降低了的大环聚酯寡聚物组合物，其中所述大环聚酯四聚体的含量小于或等于 5%。
13. 一种改变包含大环聚酯寡聚物的组合物的熔融温度的处理过程，该处理过程包括如下步骤：

(a) 预备一种包含至少两个种类大环聚酯寡聚物的组合物，每种所述的大环聚酯寡聚物均包含具有下述结构式的重复结构单元：



其中，

A 是亚烷基，亚环烷基，或单亚烷氧基或聚亚烷氧基；

B 是二价芳香基团或脂环基团；以及

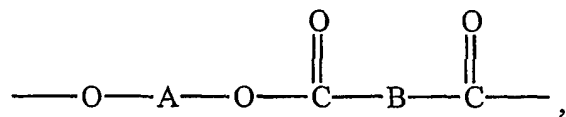
(b) 进行分级结晶以减少所述组合物中至少一个种类所述的大环聚酯寡聚物的重量百分比。

14. 按照权利要求 13 所述的处理过程，其中步骤 (b) 中所述的至少一个种类的所述的大环聚酯寡聚物包括大环聚酯四聚体。
15. 按照权利要求 13 所述的处理过程，其中步骤 (a) 包括预备一种包含至少两个种类大环聚酯寡聚物和溶剂的组合物，并且步骤 (b)

包括将所述组合物的温度冷却至 70°C 以下，以使所述组合物中至少一个种类所述的大环聚酯寡聚物结晶。

16. 按照权利要求 15 所述的处理过程，其中步骤 (b) 中包括冷却所述组合物至 25°C。
17. 按照权利要求 15 所述的处理过程，其中步骤 (b) 中还包括过滤所述组合物的操作，以分离出已结晶的至少一个种类所述的大环聚酯寡聚物。
18. 按照权利要求 17 所述的处理过程，其中步骤 (b) 中还包括从滤液中移除所述溶剂的操作，以获得大环聚酯寡聚物组合物，其中至少一个种类所述的大环聚酯寡聚物的重量百分比被减少了。
19. 一种改变包含大环聚酯寡聚物的组合物的物理性质的处理过程，该处理过程包括如下步骤：

(a) 预备一种包含至少两个种类大环聚酯寡聚物的组合物，每种所述的大环聚酯寡聚物均包含具有下述结构式的重复结构单元：



其中，

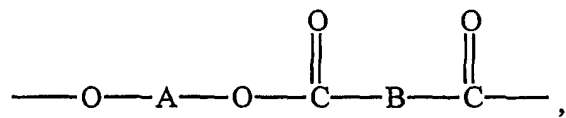
A 是亚烷基，亚环烷基，或单亚烷氧基或聚亚烷氧基；

B 是二价芳香基团或脂环基团；以及

(b) 进行抗溶剂沉淀以改变所述组合物中至少一个种类所述的大环聚酯寡聚物的重量百分比。

20. 按照权利要求 19 所述的处理过程，其中步骤 (b) 中所述的至少一个种类的所述的大环聚酯寡聚物包括大环聚酯四聚体。
21. 按照权利要求 19 所述的处理过程，其中步骤 (b) 包括使用具有 6-10 个碳原子的脂肪烃非溶剂。
22. 按照权利要求 21 所述的处理过程，其中所述非溶剂包括庚烷。

23. 按照权利要求 19 所述的处理过程，其中步骤 (b) 包括在 80 至 120°C 之间温度下向所述组合物中加入非溶剂。
24. 按照权利要求 23 所述的处理过程，其中步骤 (b) 还包括将所述组合物冷却至 70°C 以下的温度，以使大环聚酯四聚体沉淀。
25. 一种改变包含大环聚酯寡聚物的组合物的熔融温度范围的处理过程，该处理过程包括如下步骤：
- (a) 预备一种包含至少两个种类大环聚酯寡聚物的组合物，每种所述的大环聚酯寡聚物均包含具有下述结构式的重复结构单元：



其中，

A 是亚烷基，亚环烷基，或单亚烷氧基或聚亚烷氧基；

B 是二价芳香基团或脂环基团；以及

- (b) 改变所述组合物中至少一个种类所述的大环聚酯寡聚物的重量百分比，其中所述的至少一个种类的大环聚酯寡聚物包括大环聚酯四聚体。
26. 按照权利要求 25 所述的处理过程，其中所述熔融温度范围的上限值被降低。
27. 按照权利要求 26 所述的处理过程，其中所述熔融温度范围的上限值至少下降 15°C。
28. 按照权利要求 26 所述的处理过程，其中所述熔融温度范围的上限值的下降高达 70°C。

大环聚酯寡聚物的种类改性以及由此制备的组合物

技术领域

本发明一般地涉及热塑性塑料及其制品。具体地说，本发明涉及大环聚酯寡聚物组合物，以及改变组合物物理和化学性质的方法。更具体地说，本发明涉及具有相对较低熔融温度的大环聚酯寡聚物组合物。

背景技术

线型聚酯已经为人们所熟知，并且可以从市场上买到，例如聚对苯二甲酸亚烷基酯，其中的亚烷基通常具有 2 到 8 个碳原子。线型聚酯具有很多有价值的特性，包括强度、韧性、较高的光泽度和耐溶剂性。线型聚酯通常是由一种二醇和一种二羧酸或其功能性衍生物（通常是二酰基卤或酯）发生反应而制备的。线型聚酯可以通过一些已知技术加工成各种工业制品，这些已知技术包括：挤出、模压和注射成型。线型聚酯可以由大环聚酯寡聚物来生产。

大环聚酯寡聚物（Macrocyclic polyester oligomers, MPOs）具有一些独特的性质，从而使得它们成为很有吸引力的热塑性工程复合材料的基体。这些良好的性质源于 MPOs 所具有的较低的熔融粘度，从而使得它们可以容易地浸渍一种高密度的纤维状型坯（preform）。并且，某些 MPOs 可以在比获得的聚合物的熔点低得多的温度下熔解和聚合。熔解之后，在一种合适的催化剂的存在下，聚合和结晶可以在等温条件下发生。因此，用于热循环的时间和花费就可以减少。

一般的说，MPO 组合物具有较高的熔融温度，使得加工过程中必须使用普通聚合物加工单元中很少使用的某些特殊设备。如果能生产出具有更低熔融温度的组合物，就可以使用那些更容易获得的加工设备，例如在环

氧树脂的生产和加工中常用的设备。

发明内容

MPO 组合物的物理性质和/或化学性质，例如熔融温度，可以通过改变一种或多种作为组成成分的 MPOs 的重量百分比来加以显著的改变。例如，一个单独的 MPO 种类（大环聚酯四聚体）的存在对于 MPO 组合物的熔融温度具有意想不到的显著影响。除掉一部分大环聚酯四聚体可以产生低熔融温度的 MPO 组合物。在很多情况下，所产生的 MPO 组合物还具有一个优点，即在室温下结晶的倾向大大降低，从而使得可以将它们与填料（例如碳或玻璃纤维）结合，以生产预浸料，这类预浸料能够容易地转变为高分子量线型填充聚酯。

一方面，本发明涉及一种改变包含 MPOs 的组合物的物理性质的处理过程。该处理过程包括如下步骤：（a）预备一种包含至少两个种类 MPOs 的组合物；（b）改变组合物中至少一个种类 MPOs 的重量百分比。

另一方面，本发明涉及一种 MPO 组合物，该组合物包括至少两个种类 MPOs，并且，其中具有最高熔融温度的一个种类的 MPOs，其含量小于或等于 5%。在一个实施例中，一种混合物料包括上述的 MPO 组合物以及聚合催化剂。

在一个优选的实施例中，本发明的 MPO 组合物包含：30—40%的大环聚酯二聚体，30—45%的大环聚酯三聚体，0—5%的大环聚酯四聚体，5—20%的大环聚酯五聚体。

本发明上述的和其它的目的、方面、特征与优点，将通过后续的附图、具体实施方式及权利要求的描述而变得更加明显。

附图的简要说明

附图不一定是成比例的，其强调的重点一般在于解释本发明的原理以助于理解。

图 1 是本发明的一个实施例的图示，包括一个分级结晶过程。

具体实施方式

包含 MPOs 的组合物的物理性质，例如熔融温度，可以通过改变一个 MPO 种类（例如大环聚酯四聚体）的重量百分比来加以改变。熔融温度低的 MPO 组合物可以在较低的温度下进行聚合和加工，从而可以避免使用那些在聚合物加工中很少使用的某些特殊设备。

定义

下面的一般性定义可能会有助于理解本说明书中所使用的不同术语和表达方式。

正如此处所使用的，“大环（macrocyclic）”表示一种环形分子，这种环形分子的分子结构中包含至少一个环，并且这个环由 8 个或更多的原子通过共价键连接而构成。

正如此处所使用的，“寡聚物（oligomer）”表示一种分子，这种分子包含 2 个或更多的可辨别重复结构单元，这些重复结构单元的结构式可以相同，也可以不同。

正如此处所使用的，“大环聚酯寡聚物（macrocyclic polyester oligomer, MPO）”表示包含具有酯基官能团的重复结构单元的大环寡聚物。MPO 通常是指具有某一具体结构式的多种分子。但是，MPO 也可以包括结构式不同的多种分子，这些结构式含有数目不同的、相同或不同的重复结构单元。并且，MPO 可以是环状共聚酯寡聚物（包括大环多聚酯寡聚物），也就是具有两个或更多个不同重复结构单元的寡聚物，且这些重复结构单元在一个环形分子内含有一个酯基官能团。

正如此处所使用的，“聚合度（DP）”表示在寡聚物或聚合物链中可辨别重复结构单元的数目。这些重复结构单元的分子结构可以相同，也可以不同。例如，“大环聚酯四聚体”或“四聚体”是指聚合度为 4 的 MPOs。

正如此处所使用的，一个“种类 (species)”表示具有相同聚合度的 MPOs。例如，大环聚酯四聚体就是一个种类。

正如此处所使用的，“大环聚酯寡聚物组合物”表示一种组合物，该组合物包含一种由不同聚合度的 MPOs 所组成的混合物，其中具有一种或多种结构单元。

正如此处所使用的，“混合物料”表示由两种或更多种成分所组成的混合物，其中包括至少一种 MPO 和至少一种聚合催化剂。这类混合物料最好是混合均匀的。混合物料中也可以包括能被熟练的技术人员所识别的填料及其它成分。

正如此处所使用的，“基本上的均聚或共聚酯寡聚物”表示具有基本上相同的重复结构单元或者基本上两种不同的重复结构单元的聚酯寡聚物。

正如此处所使用的，“亚烷基”表示 $-C_nH_{2n}-$ ，此处 $n \geq 2$ 。

正如此处所使用的，“亚环烷基”表示环状亚烷基， $-C_nH_{2n-x}-$ ，此处 x 表示由环化所取代掉的 H 的数目。

正如此处所使用的，“单亚烷氧基或聚亚烷氧基”表示 $[-(CH_2)_m-O-]_n-(CH_2)_m-$ ，此处 m 是一个大于 1 的整数， n 是一个大于 0 的整数。

正如此处所使用的，“二价芳香基团”表示与大环分子的其它部分相连的芳香基团。例如，二价芳香基团可以包括间位或对位连接的单环芳香基团（例如苯基）。

正如此处所使用的，“脂环基团”表示含有环状结构的非芳香族烃基。

正如此处所使用的，“填料”表示混合物料里可以包括的除 MPO 或聚合催化剂以外的材料。加入填料通常是为达到某种预期目的或获得某种预期性质，填料可以存在于所获得的聚酯聚合物中。例如，加入填料的目的是增强混合物料或聚酯聚合物产品的稳定性，如化学、热或光稳定性，和/或提高聚酯聚合物产品的强度。填料也可以提供或减少颜色，为获得某种特定的密度而提供质量或体积，提供耐火性（也就是成为一种阻燃剂），作为更昂贵的材料的替代物，使加工更容易，和/或提供能被熟练的

技术人员所识别的其它优良性质。填料的示意性实例有：白炭黑、碳黑、二氧化钛、与氧化锑结合的有机溴化物、碳酸钙、短纤维、飞尘、玻璃微珠、微气泡、碎石、纳米粘土、线型聚合物及单体。

正如此处所使用的，“聚酯聚合物复合材料”表示与另一种基体（例如纤维状或颗粒状材料）相结合的聚酯聚合物。颗粒状材料的实例有：短纤维、玻璃微珠和碎石。

正如此处所使用的，“平衡混合物”表示处于热力学或动力学平衡中的 MPOs 混合物。

正如此处所使用的，“纤维”表示具有细长结构的任何材料，例如聚合物或天然纤维。此处的材料可以是玻璃纤维、陶瓷纤维、碳纤维或有机聚合物（例如芳香族聚酰胺）。

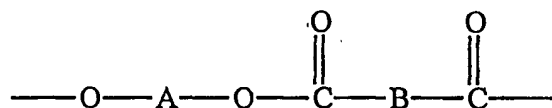
正如此处所使用的，“纤维束”或“丝束”表示一组纤维或一束纤维，这些纤维通常被缠到线轴上，可以是弯曲的，也可以是不弯曲的。这些纤维束或丝束可以被编织成织物。

正如此处所使用的，“纤维型坯”表示以一种较佳的形状组合在一起的纤维束和/或织物。纤维粗品通常是干燥的，一般由多种不同的粘合剂粘在一起。

正如此处所使用的，“预浸料（prepreg）”表示一种纤维材料，例如碳纤维、玻璃纤维或其它纤维，该纤维材料浸于足量的树脂材料中以提供复合材料的基体，并使得纤维与树脂的比例可以被严格的控制。纤维的结构可以是束状、编织成织物或单向带状。

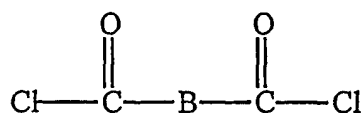
一、大环聚酯寡聚物（MPOs）

许多不同的 MPOs 可以很容易的制造出来，并且在本发明的实践中很有用。本发明中可以利用的 MPOs 包括但不限于具有如下重复结构单元的大环聚二羧酸亚烷基酯寡聚物：



此处 A 是亚烷基，或亚环烷基，或单亚烷氧基或聚亚烷氧基；B 是二价芳香基团或脂环基团。本发明中可以利用的 MPOs 可以具有不同的聚合度，例如 2 到 20，2 到 10，2 到 8，以及 2 到 6。

MPOs 可以由已知方法制备。优选的 MPOs 的合成可以包括将至少一种具有结构式 HO-A-OH 的二醇和至少一种具有如下结构式的二酰氯进行接触的步骤：



此处的 A 和 B 的含义与上面相同。反应通常在至少一种胺的存在下进行，这种胺的碱性氮原子周围没有显著的空间位阻。此类胺的一个示意性实例是 1,4-二氮杂双环[2,2,2]辛烷（DABCO）。反应通常是在一种与水基本不互溶的溶剂（例如二氯甲烷）中、在基本无水的条件下进行的。反应温度通常在-25℃到 25℃之间。参见 Brunelle 等人的美国专利 5,039,783。

MPOs 也可以通过一种二酰氯与至少一种二(羟烷基)酯（例如对苯二甲酸二(4-羟丁基)酯）的缩合反应制备。缩合反应通常在一种位阻很小的胺或其与至少另一种叔胺（如三乙胺）的混合物的存在下进行。通常要使用一种惰性很强的有机溶剂，例如二氯甲烷、氯苯或其混合物。参见 Brunelle 等人的美国专利 5,231,161。

另一种制备 MPOs（包括大环共聚酯寡聚物）的方法是，在一种有机锡或钛酸酯化合物的存在下解聚线型聚酯聚合物。此方法中，通过加热由下列物质组成的混合物而将线型聚酯转化为 MPOs：线型聚酯、有机溶剂以及酯交换催化剂，如锡或钛化合物。所使用的溶剂，例如邻二甲苯、邻二氯苯，通常是基本不含氧和水的。参见 Brunelle 等人的美国专利 5,407,984 和 Brunelle 等人的美国专利 5,668,186。

本发明的范围也包括了分别利用大环均聚酯寡聚物和大环共聚酯寡聚

物生产均聚酯聚合物和共聚酯聚合物。因此，除非特别说明，在涉及MPO的组合物、制品或处理过程的实施例中，也可以包括共聚酯的实施例。

在一个实施例中，使用了一种均聚组合物聚对苯二甲酸 1,4-丁二醇酯（PBT）。在另一个实施例中，使用了一种均聚组合物聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）。在一个实施例中，使用了一种共聚组合物，这个种类的MPO含有大部分的PBT结构单元、PET结构单元或两者均有。在一个实施例中，MPO中含有摩尔百分比至少为90%的PBT结构单元、PET结构单元或两者均有。在另一个实施例中，MPO中含有绝大部分的PBT结构单元和少量的其它结构单元，例如聚二羧酸亚烷基酯结构单元或含氧的醚结构单元（例如那些A是由二甘醇衍生来的结构单元）。

二、设计MPO组合物的物理和化学性质

在一个实施例中，制备了几种MPO组合物，它们与未改性的原始组合物相比，其物理和/或化学性质不相同。例如，将大部分的大环聚酯四聚体（也就是聚合度为4的寡聚物）从MPO组合物中除去，可以显著降低MPO组合物的熔融温度。这是可能的，因为在MPOs中，四聚体具有较高的熔融温度和较高的结晶度。因此，将其除去后，可以显著地影响寡聚物组合物的熔融温度和结晶度。类似的，也可以通过向MPO组合物中添加较大比例的大环聚酯四聚体来提高MPO组合物的熔融温度。

一方面，本发明涉及一种改变含有MPOs的组合物的物理性质的方法。该方法包括如下步骤：（a）预备一种包含至少两个种类MPOs的组合物；（b）改变组合物中至少一个种类MPOs的重量百分比。应该明白，组合物中可能存在三种、四种、五种或更多种MPOs。另外，虽然最好只改变组合物中一个种类MPOs的重量百分比，但是，本发明也详细研究了改变组合物中一个种类以上MPOs的重量百分比。

在一个实施例中，要改变的物理性质是组合物的熔融温度。除了熔融温度以外，其它的可以按照本发明所述方法进行改变的物理性质包括结晶度和粘度等。对于选定的物理性质的改变，可以通过增加或减少组合物中

至少一个种类 MPOs 的重量百分比的方式加以实现。

在一个实施例中，至少具有最高熔融温度的那个种类的 MPOs 的重量百分比在步骤 (b) 中被减少。在一个实施例中，至少大环聚酯四聚体的重量百分比在步骤 (b) 中被减少。在一个实施例中，MPO 组合物包括大环 PBT 寡聚物。在另一个实施例中，MPO 组合物包括大环 PET 寡聚物。MPO 组合物可以含有均聚寡聚物、共聚寡聚物或两者都有。在一个实施例中，MPO 组合物包括一种含有摩尔百分比至少为 90% 的 PBT 结构单元的大环共聚酯寡聚物。

通过热力学控制的反应所制备的产物中，大环聚酯四聚体的比例一般要高于通过动力学控制的反应所制备的产物中大环聚酯四聚体的比例。例如，解聚反应就是一个热力学控制的反应，而二醇与二酰氯所进行的反应主要是动力学控制的。

在一个实施例中，按照本发明的方法被除去的大环聚酯四聚体的重量占最初制备的寡聚物组合物中所含的大环聚酯四聚体总重量的百分比至少为 60%。大环聚酯四聚体的含量，按照制备寡聚物组合物时所用方法的不同，可能会有所不同。在另一个实施例中，至少 70% 的大环聚酯四聚体被除去。在又一个实施例中，则除去了至少 90%。

在一个实施例中，大环聚酯四聚体所占重量百分比的减少，导致其在改性后的组合物中所占的重量百分比，比其在按照制备方法所获得的 MPOs 平衡混合物中所占的重量百分比少了 60%。在另一个实施例中，重量百分比减少了 70%。在又一个实施例中，重量百分比减少了 90%。

可以使用任何能够改变某个种类 MPOs 重量百分比的处理方法。这类处理方法的效率依赖于某些因素，例如初始 MPO 组合物的性质，其比例有待改变的某个具体种类 MPOs 的性质等。这类处理方法的示意性实例包括：蒸馏、分级结晶、抗溶剂沉淀、添加与混合、化学反应等。

在一个实施例中，通过分级结晶除去了某个种类的 MPOs。在一个实施例中，通过分级结晶，从一种 MPO 组合物的溶液中除去了大环聚酯四聚体。任何有助于分级结晶的溶剂都可以使用。有代表性的较为合适的溶剂包括芳香烃和卤代芳香烃，例如甲苯、二甲苯和邻二氯苯 (ODCB)。

例如，在一个实施例中，将 110℃的质量百分比浓度为 5%的寡聚物组合物的 ODCB 溶液冷却至室温，即 25℃左右，则有沉淀析出，该沉淀中含有大部分四聚体。

在一个实施例中，通过抗溶剂沉淀除去了大环聚酯四聚体。有代表性的较为合适的非溶剂包括脂肪烃，特别是 C₆₋₁₀ 范围的脂肪烃，如己烷、庚烷、辛烷和癸烷。在一个优选实施例中使用了庚烷。

在一个通过抗溶剂沉淀除去大环聚酯四聚体的实施例中，在一个较高的温度下（大约在 80-120℃之间），向 MPO 溶液中加入非溶剂，然后，混合物可以被冷却到一个较低的温度，通常不高于大约 70℃，因为在更低的温度下，大量的其它寡聚物或 MPO 组合物本身可能会沉淀析出。所加入的非溶剂的量，通常是所用溶剂体积的大约 90-110%。在冷却到这个较低的温度之后，会有沉淀析出，其中主要是大环聚酯四聚体。一小部分原来就存在的大环聚酯四聚体，通常会保留在 MPO 组合物的溶液中。但是，保留下来的大环聚酯四聚体对 MPO 组合物的熔融温度和结晶度并没有显著的影响。

被除去的 MPO 可以被重复利用，具有多种用途。在一个实施例中，某个种类 MPO（例如大环聚酯四聚体）可以单独聚合，或者与其它 MPOs 或线型分子结合在一起聚合，以便生产线型聚酯。在另一个实施例中，在解聚反应之前或解聚反应过程中，MPO 与有待解聚的线型聚酯相平衡。由线型聚酯和从 MPO 组合物中分离出来的 MPO 所组成的混合物通过解聚反应产生了一种寡聚产物，该产物与由线型聚酯单独解聚所制得的寡聚产物相比，其分布是相同的，这表明平衡已经基本完全了。

用于上述改性处理的装置可以是任何常用装置。实际采用的装置取决于实际要采用的处理方法。在一个采用了分级结晶的实施例中（参见图 1），生产本发明的组合物的装置可以包括反应器 110，反应组分 120（例如线型聚酯、溶剂和解聚催化剂）混合后置于反应器中并在其中进行解聚反应。然后，反应得到的混合物通过过滤器 130 进行过滤，除去线型分子。滤液可以进入第二个容器 140，并在非溶剂脂肪烃存在或不存在的条件下冷却至室温，以便使一个种类的 MPO（如四聚体）沉淀下来。然

后，滤液通过另一个过滤器 150 除去沉淀，如大环聚酯四聚体。沉淀下来的大环聚酯寡聚物可以从过滤器 150 中移走并回收进反应器 110 中。下游还可以使用其它的容器，以便将具有预期形态的产物分离出来；并且如果使用了非溶剂的话，也可以将其除去。

在本发明的一个优选实施例中，MPO 组合物中包括至少两种 MPOs，其中熔融温度最高的那个种类的 MPOs，其含量小于或等于 10%，较为优选的是小于或等于 5%，更为优选的是小于或等于 3%。

在一个实施例中，MPO 组合物中的 MPOs 的聚合度在 2 到约 20 之间。在另一个实施例中，MPOs 的聚合度在 2 到约 10 之间。在另一个实施例中，MPOs 的聚合度在 2 到约 8 之间。在又一个实施例中，MPOs 的聚合度在 2 到约 6 之间。

在一个实施例中，熔融温度最高的种类是大环聚酯四聚体。在一个实施例中，MPO 组合物包括大环 PBT 寡聚物。在另一个实施例中，MPO 组合物包括大环 PET 寡聚物。MPO 组合物可以含有均聚寡聚物、共聚寡聚物或两者均有。在一个实施例中，MPO 组合物包括一种含有摩尔百分比至少为 90% 的 PBT 结构单元的大环共聚酯寡聚物。

在一个实施例中，MPO 组合物包括：30—40% 的大环聚酯二聚体，30—45% 的大环聚酯三聚体，0—5% 的大环聚酯四聚体，5—20% 的大环聚酯五聚体。在某些实施例中，大环聚酯四聚体的百分比优选为约小于 3%，更为优选的是约小于 2%，最为优选的是约小于 1%。

在一个实施例中，MPO 组合物包括填料。在另一个实施例中，MPO 组合物包括聚合催化剂。在另一个实施例中，MPO 组合物是预浸料组合物的一部分。

那些已经除去了大部分大环聚酯四聚体的 MPO 组合物，其熔点显著低于那些大环聚酯四聚体含量未变化的相应组合物的熔点，此处的相应组合物也就是未改性的 MPO 制备反应所得到的产物混合物（已达到平衡或接近平衡）。由于 MPO 组合物含有多种不同的 MPO 分子，因此，其熔融温度通常是一个较宽的范围。最明显的温度变化是这个范围的上限值，也就是最后一部分固体熔融时的温度。一般来说，改性后 MPO 组合物的熔

融温度范围的上限值，会比未改性的 MPO 组合物的熔融温度范围的上限值低约 15°C 到约 70°C。

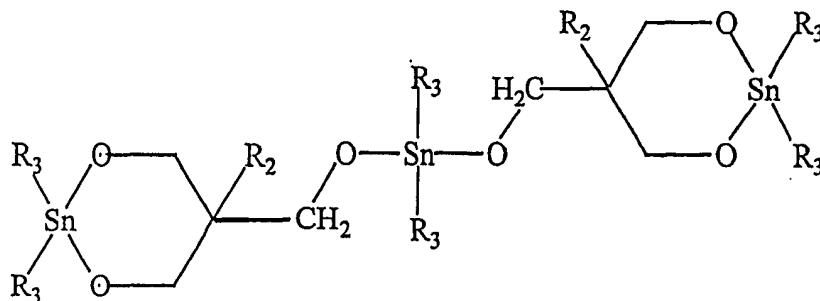
熔融温度的降低通常伴随着结晶度的显著降低，特别是在高于熔融温度的温度下加热然后进行淬火的时候。这样，可以对已经除去了大环聚酯四聚体的 MPO 组合物进行淬火，然后用于浸渍纤维状的或其它的填料，从而制得一种能够被修饰和重塑形状的预浸料组合物。

三、聚合催化剂

本发明中可以使用的聚合催化剂能够催化 MPOs 的聚合反应。虽然也可以使用其它催化剂，但优选的催化剂是有机锡和有机钛酸酯化合物。例如，有机锡化合物 1,1,6,6-四正丁基-1,6-二锡杂-2,5,7,10-四氧杂环癸烷可以用作聚合催化剂。其它的示意性有机锡化合物包括：氯化正丁基二羟基锡（IV），氧化二烷基锡（IV），例如氧化二正丁基锡（IV）和氧化二正辛基锡，无环的和有环的单烷基锡（IV）衍生物，例如正丁基三正丁氧基锡，二烷氧基二烷基锡（IV），例如二正丁基二正丁氧基锡（IV）和 2,2-二正丁基-2-锡杂-1,3-二氧杂环庚烷，以及三烷基烷氧基锡，例如三丁基乙氧基锡。参见 Pearce 等人的美国专利 5,348,985。

具有下述结构通式（I）的三锡氧烷（trisstannoxanes）也可以用作生产支链聚酯聚合物的聚合催化剂。

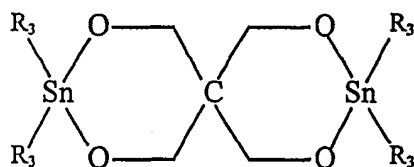
(I)



此处 R₂ 是 C₁₋₄ 的伯烷基，R₃ 是 C₁₋₁₀ 的烷基。

另外，具有下述结构通式（II）的有机锡化合物也可以用作由 MPOs 制备支链聚酯聚合物的聚合催化剂。

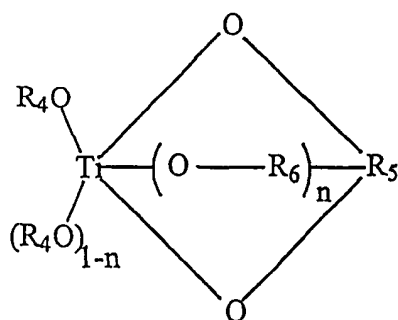
（II）



此处 R₃ 的含义和上面一样。

至于钛酸酯化合物，钛酸四(2-乙基)己酯、钛酸四异丙酯、钛酸四丁酯以及具有下述结构通式（III）的钛酸酯化合物，均可以用作聚合催化剂。

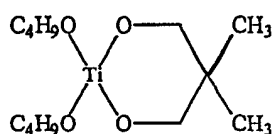
（III）



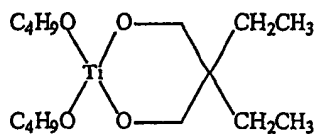
其中，每个 R₄ 都是一个独立的烷基，或者两个 R₄ 基团合在一起形成一个二价脂肪烃基；R₅ 是一个二价或三价的 C₂₋₁₀ 的脂肪烃基；R₆ 是一个亚甲基或亚乙基；n 是 0 或 1。

具有上述结构通式的钛酸酯化合物的有代表性的例子见表 1。

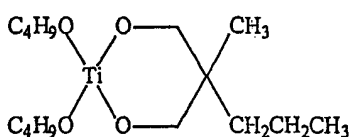
表1 具有结构式(III)的钛酸酯化合物的实例



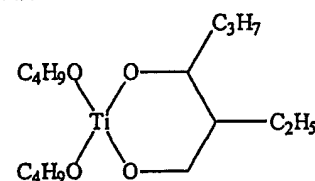
1,3-(2,2-二甲基)丙二氧基钛酸二丁酯



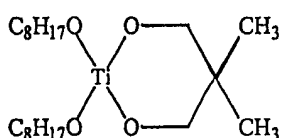
1,3-(2,2-二乙基)丙二氧基钛酸二丁酯



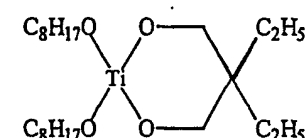
1,3-(2-甲基-2-(1-丙基))丙二氧基钛酸二丁酯



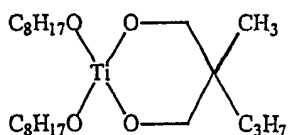
1,3-(2-乙基)己二氧基钛酸二丁酯



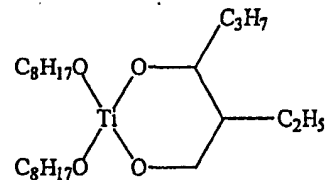
1,3-(2,2-二甲基)丙二氧基钛酸二(2-乙基)己酯



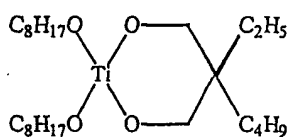
1,3-(2,2-二乙基)丙二氧基钛酸二(2-乙基)己酯



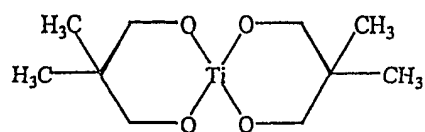
1,3-(2-甲基-2-(1-丙基))丙二氧基钛酸二(2-乙基)己酯



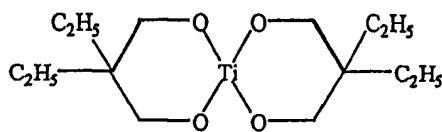
1,3-(2-乙基)己二氧基钛酸二(2-乙基)己酯



1,3-(2-乙基-2-(1-丁基))丙二氧基钛酸二(2-乙基)己酯

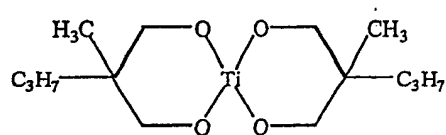


钛酸双(2,2-二甲基-1,3-亚丙基)酯

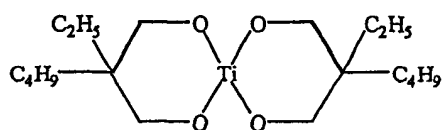


钛酸双(2,2-二乙基-1,3亚丙基)酯

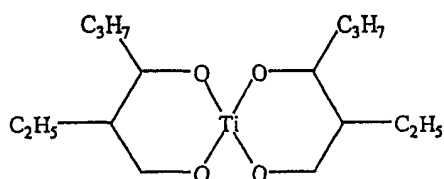
表 1 具有结构式 (III) 的钛酸酯化合物的实例 (续)



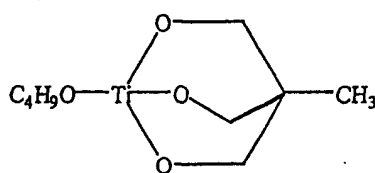
钛酸双(2-甲基-2-(1-丙基)-1,3-亚丙基)酯



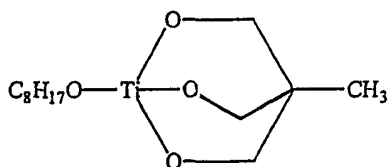
钛酸双(2-乙基-2-(1-丁基)-1,3-亚丙基)酯



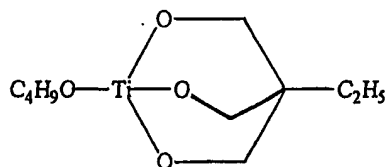
钛酸双(2-乙基-1,3-亚己基)酯



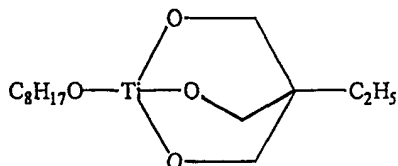
1-(1-丁氧基)-4-甲基-2,6,7-三氧杂-1-钛杂-双环[2,2,2]辛烷



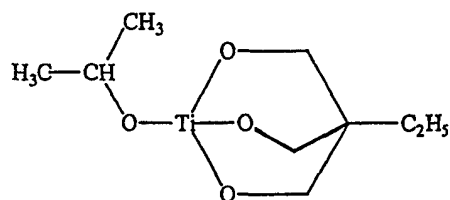
1-(2-乙基-1-己氧基)-4-甲基-2,6,7-三氧杂-1-钛杂-双环[2,2,2]辛烷



1-(1-丁氧基)-4-乙基-2,6,7-三氧杂-1-钛杂-双环[2,2,2]辛烷



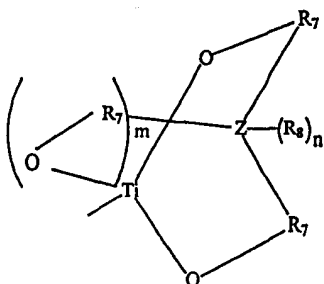
1-(2-乙基-1-己氧基)-4-乙基-2,6,7-三氧杂-1-钛杂-双环[2,2,2]辛烷



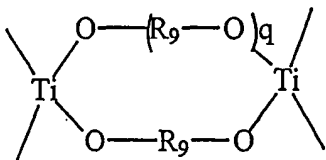
1-(2-丙氧基)-4-乙基-2,6,7-三氧杂-1-钛杂-双环[2,2,2]辛烷

至少其中一部分具有下述结构通式的钛酸酯化合物也可以用作聚合催化剂:

(IV)



(V)



其中，每个 R_7 都是一个独立的 C_{2-3} 的亚烷基；

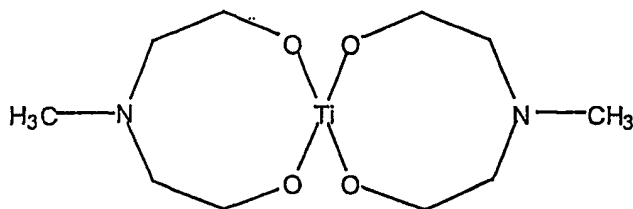
R_8 是 C_{1-6} 的烷基、取代或未取代的苯基；

Z 是 O 或 N；并且，当 Z 为 O 时， $m=n=0$ ，当 Z 为 N 时， $m=0$ 或 1 并且 $m+n=1$ ；

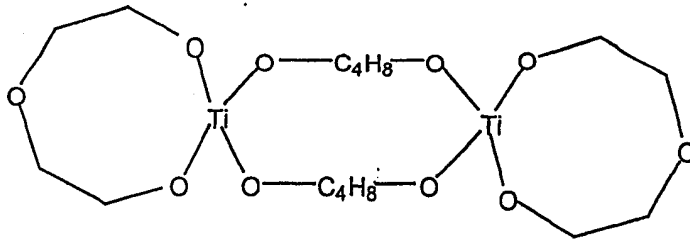
每个 R_9 都是一个独立的 C_{2-6} 的亚烷基； q 是 0 或 1。

此类钛酸酯化合物的有代表性的例子见下面的结构式 (VI) 和结构式 (VII)：

(VI)



(VII)



四、混合物料

包含 MPOs 和聚合催化剂的混合物料易于生产、储存、运输和处理。从应用的角度来看，这种混合物料是一种组分单一的现成可用的混合物。该混合物料也可以使用类似热固性塑料的加工方法而生产热塑性塑料。并且，使用该混合物料时可以不必要对现有设备进行改进，就可以在合适的温度下、在合适的时间、以合适的量将 MPO 和聚合催化剂转移到设备中。

一方面，本发明涉及一种包含物理性质（例如上述的熔融温度）改进后的 MPO 组合物和聚合催化剂的混合物料。

当 MPO 与聚合催化剂进行混合的时候，只要 MPO 能基本保持其完整的化学性质，那么对其物理形态就没有限制。在一个实施例中，MPO 为固体，例如粉末状。在这个实施例中，将 MPO 与聚合催化剂进行混合的时候，通常使用机械混合。在另一个实施例中，在一种溶剂的存在下对 MPO 进行混合，在混合过程中溶剂一直都存在。

在一个实施例中，混合物料中也包括前面描述的填料。这类填料的示意性实例包括：颜料、低重量填料、阻燃剂及紫外光稳定剂。例如，碳酸钙可以用于提高聚酯聚合物产品的密度，以改善其机械性能。也可以加入玻璃微珠以降低产品的密度。其它的填料包括：用以提高产物模量的纳米粘土，用以产生阻燃性的与氧化铈相结合的有机溴化物，以及着色剂，如碳黑或二氧化钛。

所加入填料的量，按重量计通常在约 0.1% 到 70% 之间，或者按重量计在约 25% 到 70% 之间，或者按重量计在约 2% 到 5% 之间，具体情况取决于所加入的填料以及加入填料的目的。例如，如果加入的是碳酸钙，则

其优选的重量百分比在 25%到 50%之间；如果加入的是纳米粘土，则在 2%到 5%之间；如果加入的是颜料，则在 0.1%到 1%之间；如果加入的是玻璃微珠，则在 25%到 70%之间。

制备混合物料的过程包括：预备 MPO，并将其与聚合催化剂相混合。制备混合物料的时候，MPO 和聚合催化剂可以通过多种方式混合。例如，可以使用任何常用的混合器或搅拌器，在低于 MPO 熔融温度的条件下进行搅拌，将 MPO 和聚合催化剂混合在一起。这个过程可以在惰性气氛中进行，例如氮气气氛。

也可以使用溶剂以助于 MPO 和聚合催化剂的均匀混合。可以使用多种不同的溶剂，除了溶剂要基本不含水以外，对所用溶剂的种类没有限制。本发明中可以使用的溶剂的示意性实例包括：甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、丁酮、苯、甲苯、邻二甲苯、氯苯、二氯甲烷以及氯仿。

除了所加入溶剂的量要保证 MPO 和聚合催化剂的均匀混合以外，对所加入溶剂的量没有限制。在一个实施例中，或者通过蒸发直接除去溶剂，或者通过将混合物加入到非溶剂中进行沉淀，而将 MPO 和聚合催化剂的混合物料分离出来。在另一个实施例中，在低于 MPO 熔融温度的较高的温度下，对固体成分的混合物进行进一步的真空干燥，以除去任何残留的溶剂。

对于还包括至少一种填料或任何其它添加剂的混合物料，其制备过程与上面描述的一般相同，但是，必须考虑所述填料和/或添加剂的性质。应当明白，如果使用了 MPO、聚合催化剂、填料、添加剂和/或溶剂，那么它们可以按任何顺序混合或同时混合，只要最终混合物中每种成分的含量适当即可。

本发明的范围包括，在制备 MPO 和聚合催化剂的混合物料时，使用一种、两种或更多种不同的填料。除非特别说明，在任何涉及“一种填料”的关于组合物、制品或处理过程的实施例中，也包括使用了两种或更多种不同的填料的实施例。同样地，除非特别说明，在任何涉及“多种填料”的关于组合物、制品或处理过程的实施例中，也包括只使用一种填料的实施例。

在本发明的一个实施例中，所用聚合催化剂的量一般在摩尔百分比约 0.01% 到约 10.0% 之间，优选在摩尔百分比约 0.01% 到约 2% 之间，更优选在摩尔百分比约 0.2% 到约 0.6% 之间，这个摩尔百分比是基于 MPO 的单体重复单元的总摩尔数而计算的。

当储存于室温下的时候，虽然混合物料的保存期还依赖于其具体组成，但保存期通常会超过一周，较好的会超过一个月，更好的会超过一年。

本发明的范围包括，在制备 MPO 和聚合催化剂的混合物料时，使用一种、两种或更多种不同的聚合催化剂。除非特别说明，在任何涉及“一种聚合催化剂”的关于组合物、制品或处理过程的实施例中，也包括使用了两种或更多种不同的聚合催化剂的实施例。同样地，除非特别说明，在任何涉及“多种聚合催化剂”的关于组合物、制品或处理过程的实施例中，也包括只使用了一种聚合催化剂的实施例。可以使用两种或更多种聚合催化剂，以改变聚合反应的速度或者生产具有不同分支度的聚酯。

五、MPOs 的聚合

另一方面，本发明涉及 MPO 组合物聚合反应的处理工艺，包括如下步骤：（a）预备一种物理性质（例如上述的熔融温度）改变了的 MPO 组合物；（b）预备聚合催化剂；以及（c）聚合 MPOs。MPOs 和聚合催化剂可以是混合物料的组成成分。因此，在一个实施例中，聚合 MPO 组合物的过程，包括如下步骤：（a）预备一种包含物理性质（例如熔融温度）改变了的 MPO 组合物的混合物料；（b）聚合 MPOs。在一个实施例中，聚合反应在 130°C 到 230°C 的温度范围内进行。

由于熔融温度下降和结晶度降低，所以通常可以在比已知的 MPO 组合物反应温度更低的温度下，将本发明的组合物聚合为线型聚酯。例如，由常规方法制备的大环 PBT 寡聚物组合物可能要求聚合温度（在常用的催化剂锡化合物存在下）在 190°C 左右，并且在 150°C 时不能发生聚合。本发明中除去了大部分四聚体的相应组合物，在低至 148°C 时聚合成了高分子量的 PBT。

在其它方面，除去了四聚体的 MPOs 组合物与已知的 MPO 组合物相似，因为它们可以在聚合催化剂的存在下，在多种不同的条件下聚合成具有广泛用途的线型聚酯。

MPOs 和催化剂和/或填料的混合物料可以在某些加工过程中发生聚合，例如旋转模塑、树脂膜渗法、挤拉成型、树脂传递模塑、纤维缠绕法、粉末喷涂或熔融浸渍、流体淤浆法、模压成型和辊压法。这些加工过程可以用于形成聚酯组合物，包括可以用在碳纤维高尔夫球杆、轻质汽车底盘零件、结构材料等工业制品之中的复合材料。

下面的实例进一步解释了本发明，并有助于对本发明的理解。这些具体的例子是用来解释本发明的。

实例 A 一般的解聚步骤

在惰性气氛中，在 180°C 下将干燥的聚对苯二甲酸 1,4-丁二醇酯 (PBT) 颗粒溶于干燥的邻二氯苯 (ODCB) 中。在 ODCB 中以溶液或固体的形式加入钛酸酯催化剂。解聚反应在 180°C 下进行。隔一段时间可以对反应进行取样以确定反应进程。当反应达到平衡时（通常在 1 小时以内），冷却到 100°C 并加入水以淬灭钛酸酯催化剂（加入约 0.5% 体积的水）。淬灭后，除去 70-95% 的 ODCB，将反应混合物浓缩。这个步骤可以通过调节脱溶剂时的压力在 70-180°C 下进行。

在初始的浓缩步骤后，可以将反应冷却到约 70°C 并过滤，以除去大部分从溶液中析出的线型分子。在约 110°C 下，将含有 MPOs 的滤液浓缩至固体含量约 30%。加入等体积的庚烷并可以将反应冷却到约 70°C，将 PBT 四聚体沉淀析出。过滤除去 PBT 四聚体，并将滤液通过氧化铝柱以除去残留的线型分子。然后，通过庚烷沉淀或浓缩，将纯净的 MPOs 分离出来。

在这些实验中使用的 PBT 由通用电气公司生产 (Valox 315 级)，并在使用前在约 120°C 下真空干燥。无水 ODCB 从奥尔德里奇 (Aldrich) 得到，可以直接使用。钛酸酯催化剂由杜邦公司的钛酸四异丙酯制备，钛酸四异丙酯在使用前需真空蒸馏。二醇通过分子筛进行干燥。所有其它的试

剂级溶剂和药品均可直接使用。

使用高效液相色谱（HPLC）分析来表征 MPOs 的组成并跟踪解聚反应的进程。HPLC 分析使用惠普公司的 1050 系列色谱系统。样品在 40°C 下以 1.5 ml/min 的速度从一个 4.6×15 cm 的 Zorbax Eclipse XBD-C8 柱上洗脱下来。使用了一个乙腈:水从 50:05 到 100:0 的 18 分钟的线性梯度洗脱。分析中使用经真空升华分离的纯净 PBT 二聚体来进行校正。使用菲作为内标物将 MPOs 定量。使用 UV 检测仪在 254 nm 测定峰值。

使用惠普公司的 1100 系列色谱系统分析聚合物的分子量 M_w 。在 40 °C 下，用氯仿以 1 ml/min 的速度从两个 300×7.8 mm 的 Phenomenex Phenogel 5 微米线性柱子上把样品洗脱下来。使用 UV 检测仪在 254 nm 检测出峰，使用聚苯乙烯标准物校正仪器。

MPOs 的 HPLC 保留时间列于表 1 中。选出的 MPO 组合物的熔融范围的数据列于表 2 中。

表 1 选出的 MPOs 的 HPLC 保留时间

MPO	二聚体(PBT)	三聚体(PBT)	四聚体(PBT)	五聚体(PBT)
HPLC T_r (min)	6.8	11.5	13.6	15.4

表 2 选出的 MPO 组合物的熔融范围

样品	%二聚体	%三聚体	%四聚体	%五聚体	%MPO 共聚物	熔融范围°C
a	13.1	12.9	51.9	11.7	9.3	175-218
b	2	46.7	29.8	21.5	0	120-215
c	32.2	38.2	16.6	13.1	0	120-200
d	34.5	29.9	12.8	11.2	13.8	125-175
e	30.6	34.3	10.2	10.2	14.2	125-168
f	37.1	37	1.48	10	14.5	125-148

实例 1

将 22.2 g 购买的 PBT 样品溶于 1450 g (1107 ml) ODCB 中, 在摩尔百分比为 2.8% 的 1,4-丁二醇/2-甲基-2,4-戊二醇 (摩尔比 4.3:1) 混合钛酸酯催化剂的存在下, 进行解聚反应。得到 11.4 克 MPOs, 为理论值的 51.8 %。

在 100°C 下加水淬灭反应混合物, 将 ODCB 蒸馏除去, 使 MPO 质量浓度达到 11% (71 毫升 ODCB)。取出一份样品并除去溶剂, 测得其熔融温度为 100-210°C。

在 110°C 下, 向剩余的寡聚物组合物中加入 71 ml 庚烷, 并将反应混合物冷却至 70°C, 于是形成一种沉淀。过滤混合物, 通过 HPLC 分析发现, 滤渣中含有按重量计约 96% 的反应产物中的四聚体。将滤液倒入过量的庚烷中, 将剩余的寡聚物沉淀析出, 其熔融温度为 100-150°C。

实例 2

向配有磁搅拌子的 250 ml 圆底烧瓶中, 加入 85 g (64 ml) ODCB 以及 15 g 由对苯二酰氯与对苯二甲酸二(4-羟丁基)酯反应所制得的大环 PBT 寡聚物组合物。寡聚物组合物的对照样品的熔融温度为 100-180°C。

在 110°C 下, 向剩余的寡聚物组合物中缓慢加入 64 ml 庚烷, 经过一小时将反应混合物冷却至 75°C, 于是形成一种沉淀。过滤混合物, 发现滤渣中含有按重量计约 90% 的反应产物中的环状四聚体。将滤液倒入过量的庚烷中, 将剩余的寡聚物沉淀析出, 其熔融温度为 100-130°C。

实例 3

向配有磁搅拌子和温度计的 3 升圆底烧瓶中, 加入 700 g (534 ml) ODCB 以及 300 g 由对苯二酰氯和 1,4-丁二醇反应所制得的大环 PBT 寡聚物组合物。寡聚物组合物的对照样品的熔融温度为 120-175°C。

将混合物加热到 110°C, 使寡聚物全部溶解, 并在 110°C 下缓慢加入 534 ml 庚烷。将反应混合物冷却至 75°C, 于是形成一种沉淀。过滤混合

物，发现滤渣中含有按重量计约 73% 的反应产物中的环状四聚体。将滤液倒入过量的庚烷中，将剩余的寡聚物沉淀析出，其熔融温度为 120-158 °C。

实例 4

按照例 1 描述的方法制备的浓度（按重量计）为 5% 的大环 PBT 寡聚物的 ODCB 溶液，在 110°C 下是一种均一的液体。冷却至室温后，从溶液中析出了一种沉淀。通过分析发现，该沉淀是纯度为 90% 的环状四聚体，占初始寡聚物组合物中四聚体总重量的 60%。

实例 5

将 300 mg 例 2 中所使用的 PBT 寡聚物组合物的对照样品（其中的四聚体未被除去）放于一只试管中，并浸于 150°C 的油浴内保温 10 分钟。在此温度下，组合物并未熔融。而当加热到同样温度的时候，例 2 中的已经除去了四聚体的产物样品则熔融了，但冷却后结晶成一种不透明的易碎的固体。

当例 2 中的产物被加热到 150°C 并浸在冷水中进行淬火时，它仍然保持透明，这表明它在淬火后是无定形的，而不是结晶的。在室温下保存一个月后，它仍然是无定形的和粘性的。与此相反，对照物在保存 48 小时后，又变回了易碎的结晶状态。

实例 6

向 3 升的圆底烧瓶中加入 3098 毫升 ODCB、26.3 g 购买的 PBT 颗粒以及 4.9 g 按例 3 所述从 MPO 组合物中除去的四聚体。将得到的混合物加热到 180°C，直到所有的固体都溶解，并按照相对于 PBT 相似的比例加入一种与例 1 中的催化剂相似的钛酸酯催化剂。在 180°C 下持续加热 1 小时，然后分析一部分混合物，发现所含 MPOs 的比例与例 1 很相似。

以上所列出的典型实施例是为了解释说明的目的，上述的说明和实例不应该被理解为对本发明范围的限制。因此，在不偏离本发明的精神和范

围的情况下，本领域熟练的技术人员可以对其做出各种改变、改进和替代。

上面涉及的专利和参考文献以引用的形式被包括在这里：美国专利 5,039,783、5,191,013、5,231,161、5,348,985、5,389,719、5,407,984、5,466,744、5,591,800、5,661,214、5,668,186 以及 5,710,086。

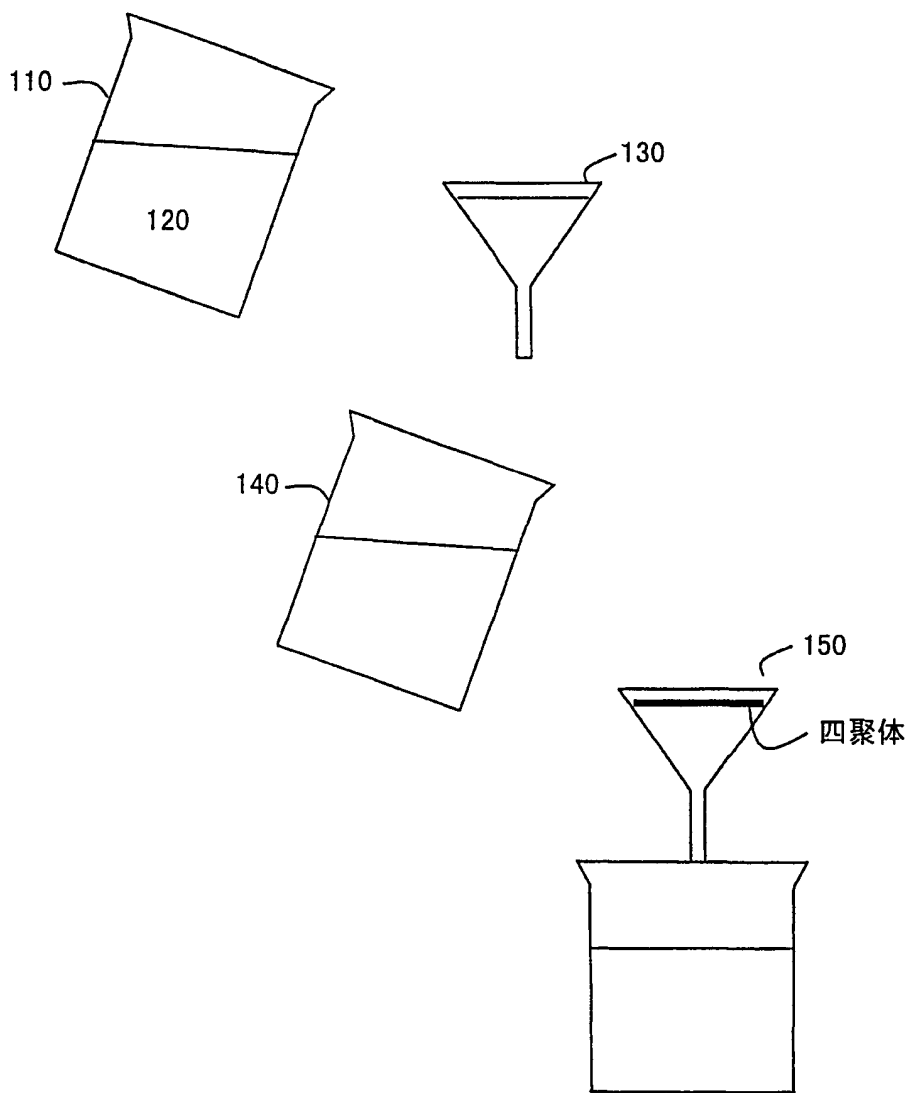


图1