(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101321804 B
(45)授权公告日 2011.12.28

(21)申请号 200680045263.8
(22)申请日 2006.11.29
(30)优先权数据
60/741,124 2005.12.01 US
60/749,389 2005.12.12 US
11/563,941 2006.11.28 US
(85)PCT申请进入国家阶段日
2008.06.02
(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2006/061318 2006.11.29
(87)PCT申请的公布数据
WO2007/065094 EN 2007.06.07
(73)专利权人 FRX聚合物有限责任公司
地址 美国马萨诸塞州
(72)发明人 迪特尔·弗赖塔格
(74)专利代理机构 北京嘉和天工知识产权代理事务所 11269
代理人 甘玲
(51)Int.Cl.
*C08G 64/00*(2006.01)
(56)对比文件
US 6066700 A,2000.05.23,权利要求6以及实施例1.
US 20040167284 A1,2004.08.26,说明书第0033段以及TABLE1.
审查员 石浩

权利要求书 3 页 说明书 15 页

(54)发明名称

用于生产嵌段共聚碳酸酯/膦酸酯的方法及由此得到的组合物

(57)摘要

所公开的是一种新方法以及来自该方法的由嵌段共聚碳酸酯/膦酸酯组成的组合物,所述组合物呈现优良的耐燃性、水解稳定性、高Tg、低熔融粘度、低色度和高韧性的组合。还公开的是由这些嵌段共聚碳酸酯/膦酸酯组合物构成的聚合物的混合物或共混物以及由其生产的商品和工程塑料以及制品。进一步公开的是由这些材料生产的加工制品,例如纤维、膜、涂覆基底、模制品、泡沫体、粘合剂和纤维加强制品,或其任意组合。

CN 101321804 B

1. 一种用于制备嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯的方法，包括：

在第一步中获得具有至少 50％酚类端基的碳酸酯寡聚物，和可选地游离的双酚；以及

在第二步中使所述具有至少 50％酚类端基的碳酸酯寡聚物和可选地游离的双酚，与烷基膦酸二芳基酯在提高的温度和降低的压力下在熔体中反应以生成嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述第二步的所述提高的温度和降低的压力是使得挥发性组分被除去。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述方法进一步包括使聚碳酸酯与酚类化合物在使所述酚类化合物正在回流但不被除去的条件下反应而获得所述的具有至少 50％酚类端基的碳酸酯寡聚物和可选地游离的双酚。

4. 如权利要求 3 所述的方法，其中所述酚类化合物是苯酚。

5. 如权利要求 3 所述的方法，其中使所述的聚碳酸酯与所述酚类化合物反应的步骤在所述烷基膦酸二芳基酯的存在下发生。

6. 如权利要求 3 所述的方法，其中所述酚类化合物以所述聚碳酸酯的 0.1 到 5 的摩尔比提供。

7. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述方法进一步包括使碳酸二苯基酯、摩尔过量的双酚，以及酯交换催化剂在提高的温度下在降低的压力下在熔体中反应以获得所述的具有至少 50％酚类端基的碳酸酯寡聚物和可选地游离的双酚。

8. 如权利要求 7 所述的方法，其中所述双酚是 2,2- 双（4- 羟基苯基）丙烷。

9. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述烷基膦酸二芳基酯是甲基膦酸二苯基酯。

10. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述烷基膦酸二芳基酯以所述的具有至少 50％酚类端基的碳酸酯寡聚物的 0.1 到 5 的摩尔比提供。

11. 如权利要求 1 所述的方法，进一步包括提供一酯交换催化剂。

12. 如权利要求 11 所述的方法，其中所述酯交换催化剂选自苯酚钠、苯酚四苯基鳞或其组合。

13. 如权利要求 11 所述的方法，其中所述酯交换催化剂在反应步骤之前提供。

14. 如权利要求 11 所述的方法，其中所述酯交换催化剂在反应步骤期间提供。

15. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述的具有至少 50％酚类端基的碳酸酯寡聚物选自线型寡聚碳酸酯、支化寡聚碳酸酯及其组合。

16. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述的具有至少 50％酚类端基的碳酸酯寡聚物具有从 1.02 到 1.18 的相对粘度（$\eta_{rel}$）。

17. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述提高的温度和降低的压力被维持 0.5 到 24 小时。

18. 如权利要求 1 所述的方法，进一步包括将由所述的第二步产生的混合物加热至从 250℃到 310℃的温度达 0.5 到 10 小时的步骤。

19. 如权利要求 1 所述的方法，其中从 0.1％到 10％重量的磷存在于所述嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯中。

20. 如权利要求 1 所述的方法，其中从 0.1％到 5％重量的磷存在于所述嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯中。

21. 一种用于制备嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯的方法，包括 ：

在第一步中使聚碳酸酯、酚类化合物和烷基膦酸二芳基酯在使得所述酚类化合物正在回流但不被除去的条件下反应第一时间段 ；以及

在第二步中将得自所述第一步的混合物在使得挥发性化合物被除去的提高的温度和降低的压力下反应第二时间段，以生成所述嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯。

22. 如权利要求 21 所述的方法，其中在所述第一步中形成寡聚磷酸酯。

23. 如权利要求 21 所述的方法，其中所述酚类化合物是苯酚。

24. 如权利要求 21 所述的方法，其中所述烷基膦酸二芳基酯是甲基膦酸二苯基酯。

25. 一种嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯，由包括如下的方法所制备 ：

在第一步中获得具有至少 50％酚类端基的碳酸酯寡聚物和可选地游离的双酚 ；以及

在第二步中使所述具有至少 50％酚类端基的碳酸酯寡聚物和可选地游离的双酚与烷基膦酸二芳基酯在提高的温度和降低的压力下在熔体中反应以生成嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯。

26. 如权利要求 25 所述的嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯，其中所述第二步的提高的温度和降低的压力是使得挥发性组分被除去。

27. 如权利要求 25 所述的嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯，其中所述方法进一步包括使碳酸二苯基酯和摩尔过量的双酚反应以获得所述的具有至少 50％酚类端基的碳酸酯寡聚物和可选地游离的双酚。

28. 如权利要求 27 所述的嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯，其中使所述碳酸二苯基酯和摩尔过量的双酚反应的所述步骤在提高的温度和降低的压力下发生。

29. 一种嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯，由包括如下的方法所制备 ：

在第一步中使碳酸二苯基酯与摩尔过量的双酚反应以获得具有至少 50％酚类端基的碳酸酯寡聚物和可选地游离的双酚 ；以及

在第二步中使所述至少 50％酚类端基的碳酸酯寡聚物和可选地游离的双酚与烷基膦酸二芳基酯在提高的温度和降低的压力下在熔体中反应以生成嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯。

30. 如权利要求 29 所述的嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯，其中所述第一步在提高的温度和降低的压力下发生。

31. 一种嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯，由包括如下的方法所制备 ：

在第一步中使聚碳酸酯、酚类化合物和烷基膦酸二芳基酯在使得所述酚类化合物正在回流但不被除去的条件下反应第一时间段 ；以及

在第二步中将得自由第一步的混合物在使得挥发性化合物被除去的提高的温度和降低的压力下反应第二时间段，以生成所述嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯。

32. 一种聚合物共混物或混合物，包括 ：

至少一种嵌段共聚碳酸酯 / 瞵酸酯，由包括如下的方法制备 ：

在第一步中获得具有至少 50％酚类端基的碳酸酯寡聚物和可选地游离的双酚 ；以及

在第二步中使所述具有至少 50％酚类端基的碳酸酯寡聚物与烷基膦酸二芳基酯在提高的温度和降低的压力下在熔体中反应以生成嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯 ；以及至少一种其他的聚合物以生成聚合物共混物或混合物。

33. 如权利要求 32 所述的聚合物共混物，其中获得具有至少 50％酚类端基的碳酸酯寡

聚物和可选地游离的双酚的所述步骤包括使聚碳酸酯和酚类化合物在使所述酚类化合物正在回流但不被除去的条件下反应以获得所述的具有至少 50％酚类端基的碳酸酯寡聚物和可选地游离的双酚。

34. 如权利要求 32 所述的聚合物共混物，其中获得具有至少 50％酚类端基的碳酸酯寡聚物和可选地游离的双酚的所述步骤包括使碳酸二苯基酯、摩尔过量的双酚以及酯交换催化剂在提高的温度和降低的压力下在熔体中反应以获得所述具有至少 50％酚类端基的碳酸酯寡聚物和可选地游离的双酚。

35. 如权利要求 32 所述的聚合物共混物或混合物，其中所述其他的聚合物选自聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚丙烯腈、饱和及不饱和的聚酯、聚酰胺、聚苯乙烯、高抗冲聚苯乙烯、聚氨酯、聚脲、聚环氧化物、聚（丙烯腈丁二烯苯乙烯）、聚酰亚胺、聚乙烯、聚丙烯、聚苯硫醚、聚乙烯基酯、聚氯乙烯、聚酸酐、聚醚、纤维素聚合物及其组合。

36. 如权利要求 32 所述的聚合物共混物或混合物，其中所述其他的聚合物是液晶聚合物。

37. 如权利要求 35 所述的聚合物共混物或混合物，其中所述聚醚是聚（亚芳基醚）。

38. 如权利要求 35 所述的聚合物共混物或混合物，其中所述聚醚是聚苯醚。

39. 如权利要求 35 所述的聚合物共混物或混合物，其中所述饱和及不饱和的聚酯是聚芳酯。

40. 如权利要求 35 所述的聚合物共混物或混合物，其中所述聚酰亚胺是双马来酰亚胺聚合物。

# 用于生产嵌段共聚碳酸酯/膦酸酯的方法及由此得到的组合物

[0001] B. 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2005年12月1日递交的题为“用于生产嵌段共聚碳酸酯/膦酸酯的方法及由此得到的组合物”的美国临时申请No.60/741,124以及2005年12月12日递交的题为“用于生产嵌段共聚碳酸酯/膦酸酯的方法和由此得到的组合物”美国临时申请No.60/749,389的优先权,这两者的内容都通过引用包括在本文中。C.-E. 不适用F. 背景技术

[0003] 聚碳酸酯(PCs)是具有优良的性质组合的突出的工程塑料,所述优良性质例如高热变形温度、低色度、透明性、熔融可加工性以及突出的韧性。这些材料被用于广泛的用途中并在商业上以巨大的规模生产。然而,聚碳酸酯缺乏耐燃性,存在对于耐燃聚碳酸酯的需求。已采取了各种途径以赋予这些材料以耐燃性,但这些途径都未成功,很大程度上是由于耐燃PCs丧失了聚碳酸酯本来拥有的一些有利性质。

[0004] 已知聚膦酸酯呈现优良的阻燃性(见例如,美国专利No.2,682,522、2,891,915和4,331,614)。因此,将聚碳酸酯和聚膦酸酯组合试图组合其特性而产生一种具有聚碳酸酯的物理性质和增加的耐燃性特征的材料似乎是合乎情理的。然而,通过组合聚碳酸酯和聚膦酸酯来实现此组合的性质已被证明是极其困难的。

[0005] 在美国专利No.4,223,104中描述了通过在卤化溶液例如二氯甲烷中缩合碳酸酯前体、芳基膦酸二酰氯以及芳香族二元醇合成无规共聚碳酸酯/膦酸酯。采用这种工艺,可以通过向甲醇中沉淀或通过将此溶剂挥发而将无规共聚碳酸酯/膦酸酯从溶液中分离出来。然而,这种方法给出完全无规的共聚碳酸酯/膦酸酯,采用价格昂贵的单体(芳基膦酸二酰氯)以及不合乎期望的卤化溶剂。

[0006] 以相似的方法,例如在美国专利No.4,322,520、4,401,802、4,481,350、4,508,890、4,762,905中所描述的,无规共聚碳酸酯/膦酸酯也已由二芳基碳酸酯、芳香族双酚和膦酸二芳基酯采用碱性催化剂,在一些情况下是是支化剂,在熔融缩合反应中合成。此合成方法还给出不呈现可接受的性质组合的完全无规的共聚碳酸酯/膦酸酯。最值得注意的是,这些无规的共聚碳酸酯/膦酸酯缺乏韧性,并且其热变形温度显著减小到聚碳酸酯的热变形温度之下。

[0007] 美国专利No.4,719,279描述另一工艺,其中采用碱性催化剂通过膦酸二芳基酯和过量的芳香族双酚的反应而首次合成具有酚类末端基的寡聚膦酸酯。此寡聚物随后与芳香族羧酸二酰氯或光气,或两者的混合物在相界工艺中反应,而给出具有小于0.01%重量的酚含量的产物。此方法有些复杂并且需要使用环保上不可接受的卤化溶剂。此外,所得材料未呈现关于韧性和其他力学性质的有利的性质组合。

[0008] 另一种如在美国专利No.4,782,123中描述的方法,包括通过在从150℃变化到420℃的温度在溶剂中挤出芳香族聚酯、聚碳酸酯和芳香族聚膦酸酯的混合物以制备共聚羧酸酯/碳酸酯/膦酸酯。然而,此途径也利用了环保上不可接受的卤化溶剂。

[0009] 美国专利No.4,332,921描述了通过熔融混合制备聚碳酸酯和聚膦酸酯的物理共

混物而试图组合两者的特性的方法。此方法给出具有 2 个不同的、迥异的玻璃化转变温度的聚碳酸酯和聚膦酸酯的物理共混物，一个针对 PC 而另一个针对聚膦酸酯。此共混物在各种热力条件和力学负载下可能不稳定，导致随后的相分离和随后发生的性质上的变化。

[0010] 已试图通过含磷添加剂、单体和聚合物的使用而向聚碳酸酯的性质中增加耐燃性。然而，没有一个已经成功地生产可以通过一种简单便捷的方式、以可接受的成本并具有可接受的物理和力学性质的组合的材料。

[0011] 鉴于上文所述，存在对于生产呈现有利的物理和力学性质的组合的共聚碳酸酯 / 膦酸酯的简单、便捷、成本有效的方法的需要。因此在当前发明中公开了用于生产这种材料的方法。所述的组合物包括呈现相对于聚碳酸酯显著提高的耐燃性的嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯，具有针对聚碳酸酯性质（例如高热变形温度、低色度、高韧性、水解稳定性以及高玻璃化转变温度 (Tg)）最小化的损失。进一步地，较之无规共聚碳酸酯 / 膦酸酯，本发明的嵌段聚碳酸酯 / 聚膦酸酯呈现较高的 Tg，优异的热变形温度和韧性。G. 发明简述

[0012] 本文所提出的发明一般地包括制备嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯的方法，包括：在第一步中获得主要由酚封端的寡聚碳酸酯，和可选地游离的双酚；以及在第二步中使所述主要由酚封端的寡聚碳酸酯和可选地游离的双酚与烷基膦酸二芳基酯在提高的温度和降低的压力下在熔体中反应以生成嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯。所述的方法还可以包括将所述的第二步在使得挥发性组分被除去的提高的温度和降低的压力下进行。

[0013] 在一些实施方案中，所述方法进一步包括使聚碳酸酯与酚类化合物在使得所述酚类化合物正在回流但不被除去的条件下反应以获得所述主要由酚封端的寡聚碳酸酯和可选地游离的双酚。某些实施方案的酚类化合物，可以是苯酚，并且所述酚类化合物通常可以以所述聚碳酸酯的大约 0.1 到大约 5 的摩尔比提供。在其他的实施方案中，使所述的聚碳酸酯和所述酚类化合物反应的步骤可以在所述的烷基膦酸二芳基酯的存在下发生。

[0014] 在其他的实施方案中，所述方法可以进一步包括使碳酸二苯基酯、可以是大约 1.2 到大约 6 的摩尔过量的双酚和酯交换催化剂在提高的温度和降低的压力下在熔体中反应以获得主要由酚基封端的寡聚碳酸酯和可选地游离的双酚。某些实施方案的双酚可以是 2，2- 双 (4- 羟基苯基 ) 丙烷。

[0015] 在实施方案中，所述的烷基膦酸二芳基酯可以是甲基膦酸二苯基酯并且可以以主要由酚封端的寡聚碳酸酯的从大约 0.1 到大约 5 的摩尔比提供。

[0016] 一些多个实施方案可以包括提供酯交换催化剂的操作，所述酯交换催化剂可以是苯酚钠、苯酚四苯基鏻或其组合。在多个实施方案中，所述的酯交换催化剂可以在反应步骤之前提供，而在其他的实施方案中，所述的酯交换催化剂可以在反应步骤期间提供。

[0017] 在一些实施方案中，所述的主要由酚封端的寡聚碳酸酯可以是线型的寡聚碳酸酯、支化的寡聚碳酸酯及其组合。在其他的实施方案中，所述的主要由酚封端的寡聚碳酸酯可以具有从大约 1.02 到大约 1.18 的相对粘度 ( $\eta_{rel}$)。

[0018] 在多个实施方案中，所述的提高的温度和降低的压力可以被维持大约 0.5 到大约 24 小时，而在某些实施方案中，所述方法可以包括将由所述的第二步所得的混合物加热到大约 250℃到大约 310℃的温度大约 0.5 到大约 10 小时的步骤。

[0019] 产生的所述的嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯可以是大约 0.1％到大约 10％重量的磷，而在一些实施方案中，可以是大约 0.1％到大约 5％重量的磷存在于所述的嵌段共聚碳酸

酯 / 膦酸酯中。

[0020] 本发明还包括用于制备嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯的方法，所述方法包括在第一步中使聚碳酸酯，酚类化合物和烷基膦酸二芳基酯在使得所述酚类化合物正在回流但不被除去的条件下反应第一时间段，以及在第二步中将得自所述第一步的混合物在使得挥发性的化合物被除去的提高的温度和降低的压力下反应第二时间段以生成所述的嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯。通常在所述第一步中形成寡聚碳酸酯。在一些实施方案中，所述酚类化合物可以是苯酚，而在其他的实施方案中，所述的烷基膦酸二芳基酯是甲基膦酸二苯基酯。

[0021] 本发明进一步涉及一种嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯，由包括如下的方法制备的：在第一步中获得主要由酚封端的寡聚碳酸酯和可选地游离的双酚，以及在第二步中使所述主要由酚封端的寡聚碳酸酯和可选地游离的双酚与烷基膦酸二芳基酯在提高的温度和降低的压力下在熔体中反应以生成嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯。在多个实施方案中，所述提高的温度和降低的压力可以是使挥发性组分被除去的提高的温度和降低的压力。

[0022] 在一些所述方案中，所述的方法可以进一步包括使碳酸二苯基酯和摩尔过量的双酚反应而获得所述寡聚碳酸酯和可选地游离的双酚的操作，并且使所述碳酸二苯基酯和摩尔过量的双酚反应的步骤可以在提高的温度和降低的压力下发生。

[0023] 本发明的其他方面包括一种嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯，由包括如下的方法制备：在第一步中使碳酸二苯基酯和摩尔过量的双酚反应以获得主要由酚封端的寡聚碳酸酯和可选地游离的双酚，以及在第二步中使所述主要由酚封端的寡聚碳酸酯和可选地游离的双酚与烷基膦酸二芳基酯在提高的温度和降低的压力下在熔体中反应以生成嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯。在一些实施方案中，所述第一步可以发生在提高的温度和降低的压力下。

[0024] 本发明还有的其他实施方案包括一种嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯，由包括如下的方法制备：在第一步中使聚碳酸酯、酚类化合物和烷基膦酸二芳基酯在使得所述酚类化合物正在回流但不被除去的条件下反应第一时间段，以及在第二步中将得自所述第一步的混合物在使得挥发性的化合物被除去的提高的温度和降低的压力下反应第二时间段以生成所述的嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯。

[0025] 本发明的另一方面包括聚合物共混物或混合物，包括至少一种嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯和至少一种其他的聚合物以制备聚合物共混物或混合物，所述的嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯由包括如下的方法制备：在第一步中获得主要由酚封端的寡聚碳酸酯和可选地游离的双酚，以及在第二步中使所述主要由酚封端的寡聚碳酸酯与烷基膦酸二芳基酯在提高的温度和降低的压力下在熔体中反应以生成嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯。在一些实施方案中，获得主要由酚封端的寡聚碳酸酯和可选地游离的双酚的步骤可以包括使聚碳酸酯与酚类化合物在使得所述酚类化合物正在回流但不被除去的条件下反应以获得主要由酚封端的寡聚碳酸酯和可选地游离的双酚。在其他的实施方案中，获得主要由酚封端的寡聚碳酸酯和可选地游离的双酚的步骤包括将碳酸二苯基酯，摩尔过量的双酚以及酯交换催化剂在提高的温度和降低的压力下在熔体中反应以获得所述的主要由酚封端的寡聚碳酸酯和可选地游离的双酚。在某些实施方案中，其他聚合物选自聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚丙烯腈、饱和及不饱和的聚酯、聚酰胺、聚苯乙烯、高抗冲聚苯乙烯、聚氨酯、聚脲、聚环氧化物、聚（丙烯腈丁二烯苯乙烯）、聚酰亚胺、聚芳酯、聚（亚芳基醚）、聚乙烯、聚丙烯、聚苯硫醚、聚乙烯基酯、聚氯乙烯、双马来酰亚胺聚合物、聚酸酐 (polyanhydride)、液晶聚合物、聚醚、聚苯醚、

纤维素聚合物或其组合。H. 附图的简要描述—不适用 I. 发明详述

[0026] 在描述本组合物和方法之前，应该理解的是，由于其可以变化，本发明不限于所描述的特定的工艺，组合物或方法学。还应理解说明书中使用的术语仅仅是为了描述具体的形式或实施方案的目的，并非意图限制本发明的范围，本发明的范围仅由所附权利要求限定。

[0027] 还需注意的是，如本文和所附权利要求中所使用的，单数形式“一 (a)”、“一 (an)”、“所述 (the)”包括复数涵义，除非上下文明确表明并非如此。因此，举例来说，论及“聚碳酸酯”是论及一种或更多种聚碳酸酯及本领域技术人员所知的它或它们的等价物，等等。除非另外定义，所有本文中所使用的技术和科学术语具有如本领域普通技术人员所普遍理解的相同的含义。尽管在实施或测试本发明的实施方案中可以使用与本文所描述相似或等价的方法或材料，现在描述优选的方法、装置以及材料。本文中的任何事物都不要解读为承认由于在先的发明，本发明没有优先于这些公开内容的权利。

[0028] 如本文中所使用的，术语“大约”意为待用数的数值加或减 10％。因此，大约 50％意为在 45％ -55％的范围内。

[0029] “可选的”或“可选地”意为随后所描述的事件或情况可能发生或可能不发生，并且说明书包括该事件发生的实例和该事件不发生的实例。

[0030] 术语“烷基”或“烷基基团”指支化的或未支化的具有 1 到 20 个碳原子的烃或基团，例如但不限于甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、辛基、癸基、十四烷基、十六烷基、二十烷基、二十四烷基等等。“环烷基”或“环烷基基团”是支化的或未支化的、其中所有或有些碳排列在环中的烃，例如但不限于环戊基、环己基、甲基环己基等等。术语“较低级烷基”包括具有 1-10 个碳原子的烷基基团。

[0031] 术语“芳基”或“芳基基团”指一个或更多个稠合的环组成的单价的芳香族烃原子团 (radical) 或基团，在所述稠合的环中至少一个环是芳香性质的。芳基可以包括但不限于苯基、萘基、二苯基环系等等。所述芳基基团可以是未取代的或由各种取代基取代的，所述取代基包括但不限于烷基、烯基、卤素、苄型的、烷基或芳香族醚、硝基、氰基等等以及其组合。

[0032] “取代基”指取代化合物中的氢的分子基团，可以包括但不限于三氟甲基、硝基、氰基、$C_1$-$C_{20}$ 烷基、芳香族或芳基、卤素 (F，Cl，Br，I)、$C_1$-$C_{20}$ 烷基醚、卤代苄基、苄醚、芳香族醚或芳醚、羟基、烷氧基、氨基、烷基氨基 (-NHR’)、二烷基氨基 (-NR’R”) 或其他的不干扰所述烷基膦酸二芳基酯形成的基团。

[0033] 如本文中所定义的，“芳基醇”或“芳基醇基团”是芳环上有羟基、OH 基团取代的芳基。非限定性的芳基醇的实施例是苯酚、萘等等。广泛范围的芳基醇可以用于本发明的实施方案中并且是商业上可获得的。

[0034] 术语“烷醇”或“烷醇基团”指包括具有至少一个羟基基团取代基的 1 到 20 个碳原子或更多的烷基。烷醇的实施例包括但不限于甲醇、乙醇、1- 和 2- 丙醇、1，1- 二甲基乙醇、己醇、辛醇等等。烷醇基团可以可选地由如上所述取代基取代。

[0035] 术语“烯醇”或“烯醇基团”指具有至少一个羟基基团取代基的包括 2-20 个碳原子或更多的烯的化合物。所述羟基可以排在异构构型的两者之一（顺式或反式）中。烯醇可以进一步由一个或更多如上所述取代基取代，并且在本发明的一些实施方案中可以代替

烷基醇使用。烯醇对于本领域技术人员是已知的，并且很多都是商业上容易得到的。

[0036] 如本文中所使用的，术语“阻燃”、“耐燃”、“耐火”或“耐火性”意为所述材料呈现至少大约 27 的限氧指数 (LOI)。

[0037] 如本文所使用的，“分子量”是由相对粘度（$\eta_{rel}$）和 / 或凝胶渗透色谱 (GPC) 所确定的。聚合物的“相对粘度”是通过将已知量的聚合物溶解在溶剂中并在恒定温度下比较此溶液与纯溶剂穿过特定设计的毛细管（粘度计）所花的时间而测定的。相对粘度是表示聚合物的分子量的测量方法。同样公知的是相对粘度的降低表示分子量降低，并且分子量的降低导致例如强度和韧性的力学性质的丧失。GPC 提供关于聚合物分子量和分子量分布的信息。已知聚合物的分子量分布对于例如热氧化稳定性（由于不同数量的端基）、韧性、熔体流动、耐火性的性质是重要的，举例来说，低分子量聚合物在燃烧时滴下更多。

[0038] 如本文所使用的术语“韧性”是对于膜或铸型样品被定性地确定的。

[0039] 除非另外说明，如本文所使用的术语“苯酚四苯基鏻”意为描述大约 70％的苯酚四苯基鏻和大约 30％苯酚的化学复合物。此复合物的熔点通常大约为 145℃。

[0040] 术语“主要由酚封端的寡聚碳酸酯”意为描述具有至少大约 20％酚类端基的，并且更优选地，至少大约 50％酚类端基的碳酸酯寡聚物。

[0041] 本文所提出的发明的实施方案可以有关于生产嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯的方法，通过此方法制备的嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯以及涉及所述方法的组合物。由本文所提出的方法制备的嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯可以具有多个性质的有益组合，所述的性质包括，举例来说，耐火性、熔融可加工性、高韧性、高 Tg、高热变形温度、水解稳定性和低色度。由多个实施方案的方法生产的组合物可以包括嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯，所述的嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯在一些实施方案中可以包含从大约 0.1％到大约 10％重量的磷，而在其他的实施方案中从大约 1％到 5％重量的磷。

[0042] 在多个实施方案中，嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯可以采用包括至少两步以及可选的第三步的方法、由主要由酚封端的线型或支化的寡聚碳酸酯以及可选地游离的双酚、烷基膦酸二芳基酯以及酯交换催化剂在熔体中制备。第一步可能包括制备主要由酚封端的支化的或线型的寡聚碳酸酯，所述的寡聚碳酸酯可以包含或可以不含游离的双酚。在第二步中，所述主要由酚封端的寡聚碳酸酯和可选地游离的双酚，可以与烷基膦酸二芳基酯以及可选地酯交换催化剂和 / 或支化剂（例如，三酚或膦酸三苯基酯）在熔体中反应。可选的第三步可以包括将在开头的两步已经完成后所获得的反应混合物在使得所有的挥发性组分被除去的温度和降低的压力下加热。

[0043] 在一些实施方案中，所述的第一步可以包括通过使碳酸二苯基酯与摩尔过量的芳香族双酚和酯交换催化剂在熔体中反应制备主要由酚封端的线型寡聚碳酸酯，和可选地游离的双酚。在其他的实施方案中，可以包含或可以不包含游离的双酚的主要由酚封端的支化的寡聚碳酸酯可以在第一步中通过使碳酸二苯基酯与摩尔过量的芳香族双酚、支化剂以及酯交换催化剂在熔体中反应制备。所述的第一步可以在温度和降低的压力的组合下进行，所述的温度和降低的压力的组合使得苯酚可以从所述的反应混合物中蒸馏，并且碳酸二苯基酯可以保留在所述的反应混合物中并且可以继续一段从大约 0.5 到大约 24 小时的时间。在某些实施方案中，所述主要由酚封端的关聚碳酸酯可以可选地在继续进行所述的第二步之前分离。然而，分离所述的寡聚碳酸酯的步骤不是必需的；因此，所述方法可以以

连续方式在单个反应容器中以一锅合成进行。

[0044] 在其中所述的第一步包括将碳酸二苯基酯和摩尔过量的芳香族双酚反应的实施方案中，所述芳香族双酚对碳酸二苯基酯的相对摩尔比可以在大约 1.2 到大约 1 范围内变化，而在一些实施方案中，所述芳香族双酚对碳酸二苯基酯的摩尔比可以是从大约 6 到大约 1。

[0045] 在多个实施方案中，所述的第二步包括添加烷基膦酸二芳基酯至由所述第一步产生的混合物中，其中所述寡聚碳酸酯被合成并且可以在使得苯酚从所述反应混合物中被蒸馏而所述烷基膦酸二芳基酯被保留在所述的混合物中的温度和降低的压力的组合下实施，而在第二步期间，所述的在第一步中产生的寡聚碳酸酯以及可选地游离的双酚可以与所述的烷基膦酸二芳基酯反应而产生嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯。在一些实施方案中，可以使用蒸馏柱以便于从反应混合物中除去苯酚而不除去烷基膦酸二芳基酯。在一些实施方案中，所述的第二步可以继续一段在从大约 0.5 到大约 24 小时范围内变化的时间，而在其他的实施方案中，所述时间段可以在从大约 0.5 到大约 10 小时范围内变化。多个实施方案针对第二步的反应温度可以在从大约 250℃到大约 310℃范围内变化。

[0046] 在其他的实施方案中，所述的第一步可以通过使支化的或线型的聚碳酸酯和芳香族醇（例如举例来说，苯酚或取代的酚）以及可选地在烷基膦酸二芳基酯以及，可选地，酯交换催化剂的存在下，在熔体中反应来制备。在某些实施方案中，寡聚碳酸酯可以由具有支化或线型聚碳酸酯、芳香族醇、烷基膦酸二芳基酯以及可选地酯交换催化剂的反应混合物制备。多个实施方案的反应可以在使得所述的酚类化合物回流，但不从所述反应混合物中被除去的温度和压力的条件下进行。举例来说在一些实施方案中，所述的反应容器可以安装冷凝管以防止所述的酚类化合物在所述的第一步期间被蒸馏出去。在这样的实施方案中，这些反应条件可以被维持从大约 0.5 到大约 24 小时。不希望受缚于理论，所述芳香醇可以与所述聚碳酸酯反应并且可以将聚碳酸酯切断为更小的片段，产生可以在第二步中被利用来产生嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯的主要由酚封端的寡聚碳酸酯。

[0047] 在其中所述第一步包括将支化的或线型的聚碳酸酯和芳香族醇组合的实施方案中，所述的酚类化合物对聚碳酸酯的相对摩尔比可以从大约 0.001 到大约 10 变化，并且在一些实施方案中，聚碳酸酯对芳香族醇的摩尔比可以是从大约 0.1 到大约 5。在一些实施方案中，烷基膦酸二芳基酯对支化或线型的聚碳酸酯的摩尔比可以从大约 0.01 到大约 10，而在其他的实施方案中，从大约 0.1 到大约 5。

[0048] 包括其中由聚碳酸酯制备寡聚碳酸酯和可选地游离的双酚的第一步的实施方案的第二步可以包括降低所述反应的压力，以使所述的酚类化合物可以从所述反应混合物蒸馏掉而不除去烷基膦酸二芳基酯，并且在一些实施方案中，这可能需要在反应器上用蒸馏柱代替冷凝管。在第一步中所制备的寡聚碳酸酯和可选地游离的双酚，接着可以与反应混合物的烷基膦酸二芳基酯反应而产生嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯。在多个这样的实施方案中，酯交换催化剂可以在第一步和第二步任一者中或两者中包括在所述反应混合物中。多个实施方案的第二步可以继续一段在从大约 0.5 到大约 24 小时范围内变化的时间，而在其他的实施方案中，所述时间段可以在从大约 0.5 到大约 10 小时范围内变化。在多个实施方案中，针对第二步的反应温度可以在从大约 250℃到大约 310℃范围内变化。

[0049] 在上文描述的方法的某些实施方案可以包括可选的第三步骤，其中由所述第二步

骤所得的反应混合物可以在降低的压力下被加热到从大约 250℃到大约 310℃的温度以使所有易挥发的组分（例如苯酚、烷基膦酸二芳基酯等等）被除去。在这样的实施方案中，所述的第三步可以继续一从大约 0.5 到大约 10 小时的时段，并且可以在可选的第三步的加热过程之前或期间，可选地向所述的反应混合物添加酯交换催化剂。在其中在第二步期间利用了蒸馏柱的实施方案中，所述的第三步可以包括移去所述的蒸馏柱以便于挥发性组分的去除，并且在某些实施方案中，所述的第三步可以被重复（即，进行多于一次）以保证挥发性物质的完全去除。

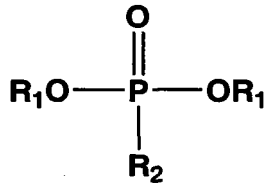
[0050] 如上面所描述的，实施方案的方法可以以一锅合成进行，其中，首先，所述的寡聚碳酸酯，和可选地游离的双酚可以从碳酸酯单体或从聚碳酸酯任一者制备，而烷基膦酸二芳基酯，以及可选地酯交换催化剂可以随后添加至在同一反应器中由寡聚碳酸酯和可选地游离的双酚制备而得的反应混合物，并且所述反应器中的反应条件可以被更改为激励所述的烷基膦酸二芳基酯和所述的寡聚碳酸酯的反应。在其他的实施方案中，所述的烷基膦酸二芳基酯和可选地酯交换催化剂可以已经存在于由寡聚碳酸酯制备而得的反应混合物中，并且在这样的情形下，反应器中的反应条件可以被改变以便于所述的烷基膦酸二芳基酯和所述的寡聚碳酸酯的反应。在再其他的实施方案中，所述可选的第三步还可以在同一反应器中进行或者所述反应器中的反应条件被改变以便于所述的第三步。

[0051] 商业化的或定制合成的支化的或线型的聚碳酸酯可能适于在本文所描述的方法的实施方案中使用。在一些实施方案中，所述的聚碳酸酯可以具有至少大约 1.2 的相对粘度（$\eta_{rel}$），或在某些实施方案中从大约 1.02 到大约 1.18。非限定性的商业上可获得的聚碳酸酯的实施例是以商品名 Lexan（通用电气公司）、Makrolon（拜耳公司）、Apec（拜耳公司）、Hiloy(ComAlloy)、Calibre（道化学公司）、Lupilonx（三菱）、Naxell(MRC 聚合物)、Edgetek(PolyOne)、Trirex(Kasei) 和 Panlite（帝人化学）可获得的那些。应该理解的是任何现在或将来可获得的聚碳酸酯都可以用于本文提出的方法的实施方案中。

[0052] 定制的聚碳酸酯可以通过任何在本领域已知的方法制备。举例来说，定制的聚碳酸酯可以由碳酸二苯基酯和任何已知的双酚采用酯交换催化剂合成，以及如果是在支化的聚碳酸酯的情况下，支化剂，或采用光气和任意的双酚在有或没有支化剂下通过界面缩聚过程合成。在这样的反应中可以采用各种双酚，容易获得的以及对于本领域技术人员公知的已知双酚的汇编，包括包含杂环结构的那些，可以在“工程塑料 :聚芳醚手册 (Engineering Plastics :A Handbook of Polyarylethers)”(Robert J.Cotter, Gordon and BreachScience Publishers S.A.，瑞士，1995) 中找到。举例来说，双酚可以包括，但不限于间苯二酚、氢醌、4,4′ -联苯二酚、2,2-双 (4-羟基苯基）丙烷（双酚 A)、3,3′ -联苯二酚、4,4′ -二羟基苯基醚、4,4′ -二羟基二苯基砜、9,9-二羟基苯基氟、1,1-双 (4-羟基苯基）-3,3-二甲基 -5-甲基环己烷、4,4′ -二羟基二苯甲酮、4,4′ -二羟基苯基硫醚、1-甲基 -1-苯基双 (4-羟基苯基）甲烷、双 (3-羟基苯基）甲烷、双 (4-羟基苯基）甲烷、9,9-双 (3-甲基 -4-羟基苯基）芴、9,9-双 (3,5-二甲基 -4-羟基苯基）氟、1,4-双 [(4-羟基苯基)-2-丙基 ] 苯、1,4-双 [(4-羟基苯基)-3,5 二甲基苯基 ]-2-丙基 ] 苯、4,4′ -双 (4-羟基苯基）二苯基甲烷、2,2′ -双 (4-羟基苯基）六氟异亚丙基、1-三氟甲基 -1-苯基双 (4-羟基苯基）甲烷及其组合。

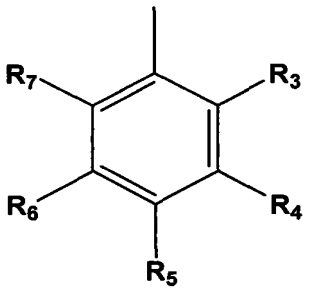
[0053] 在一些实施方案中，主要由酚封端的寡聚碳酸酯可以是可获得的，例如，商业途径

或定制。在这些情形下，所述的第一步可以被省略，所述的方法从第二步开始。例如，制造的主要由酚封端的寡聚碳酸酯可以和烷基膦酸二芳基酯，以及可选地酯交换催化剂和 / 或支化剂一起被置于一反应容器中，而所述方法可以开始于第二步。具体地，所述反应可以在温度和降低的压力的组合下进行，以使苯酚正在从所述反应混合物被蒸出而未反应的烷基膦酸二芳基酯留在所述反应混合物中一段从大约 0.5 到大约 24 小时的时间，并且所述的烷基膦酸二芳基酯可以与主要由酚封端的寡聚碳酸酯反应产生嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯。

[0054] 多个实施方案的方法采用了各种烷基膦酸二芳基酯，例如，举例来说，具有通式 I 的那些：

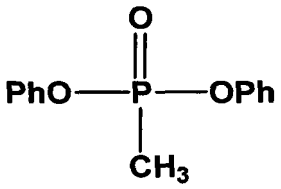
(I)

其中 $R_1$ 由通式 (II) 代表：



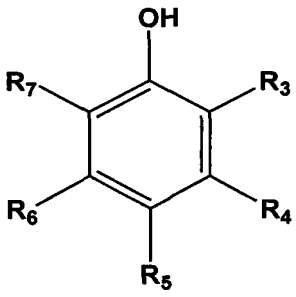
(II)

其中 $R_3$，$R_4$，$R_5$，$R_6$，和 $R_7$ 代表下列原子团的任意组合：氢、三氟甲基、硝基、氰基、$C_1$-$C_{20}$ 烷基、芳香基、卤素、$C_1$-$C_{20}$ 烷基醚、卤代苄基、苄醚、芳香族醚，并且其中 $R_2$ 代表以各种异构体形式排列的具有 1-20 的碳链的烷基原子团。在某些实施方案中，所述烷基膦酸二芳基酯可以是甲基膦酸二苯基酯（见式 III）：



(III)

[0055] 在包括酚类化合物的多个实施方案中，可以使用各种商业上可获得的或定制合成的酚类化合物。举例来说，酚类化合物可以具有通式 IV：

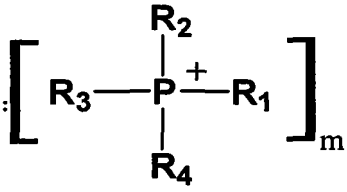


(IV)

其中 $R_3$，$R_4$，$R_5$，$R_6$ 和 $R_7$ 代表下列原子团的任意组合：氢、三氟甲基、硝基、氰基、$C_1$-$C_{20}$ 烷基、芳香基、卤素、$C_1$-$C_{20}$ 烷基醚、卤代苄基、苄醚以及芳香醚。在某些实施方案中，所述的酚类化合物可以是苯酚，其中 $R_3$，$R_4$，$R_5$，$R_6$ 和 $R_7$ 代表氢原子团。

[0056] 多个实施方案的酯交换催化剂可以是任一本领域已知并用于聚碳酸酯合成的酯交换催化剂。在多个实施方案中，所述催化剂在第一步中、在第二步中以及可选地在第三步

中，或在这些步骤的任意组合中添加，并且针对每步所使用的酯交换催化剂是相同的或者可以是不同的。举例来说，所使用的酯交换催化剂可以是在“有机合成中的单元过程（Unit Processes in Organic Synthesis）”（Groggins，第四版，McGraw Hill 图书公司，1952 年，第 616-620 页）或者美国专利 No. 3,153,008 以及 3,442,854 中所讨论的那些之中的任一种，而在某些实施方案中，所述的酯交换催化剂可以包括但不限于苯酚钠、双酚二钠、季鏻、以及基于水相的苯酚季鏻催化剂及其组合物和混合物。举例来说，季鏻催化剂可以是由通式 V 所代表的那些：



(V)

其中 $R_1$-$R_4$ 各自独立地是苯基、苄基、具有 1-12 个碳原子的烷基或惰性取代的烷基，并且在一些实施方案中，$R_1$-$R_4$ 可以各是苄基、苯基或 $C_1$-$C_4$ 烷基，或 $R_1$-$R_3$ 可以各是苯基而 $R_4$ 可以是 $C_1$-$C_4$ 烷基或苄基。X 可以是芳香族碳环化合物的共轭碱并且可以带有至少一个中心（nuclear）羟基，而 m 可以是所述的阴离子 X 的价态。在一些实施方案中，阴离子可以包括膦酸二苯基酯、四芳基硼化氢、卤素等等，或取代的或未取代的苯酚盐基团。在某些实施方案中，四烃基鏻苯酚盐化合物可以与一种或更多个羧基的羟基化合物 $H_mX$ 复合，其中 X 和 m 如上文所定义。在一些实施方案中，苯酚四苯基鏻可以以大约 70％的苯酚四苯基鏻以及大约 30％的苯酚存在，并且在其他实施方案中可以是在第三步中所使用的催化剂。这些季鏻催化剂可以作为固体或替代地，可以溶于例如醇、水或醇／水混合物的溶剂中加至所述反应混合物。在某些实施方案中，所述的催化剂可以是苯酚钠和苯酚四苯基鏻。

[0057] 在实施方案中，任一本领域已知的支化剂都可以用于所述的支化的主要由酚封端的寡聚碳酸酯的合成中，举例来说，所述支化剂例如可以是 1,1,1-三（4-羟基苯基）乙烷。

[0058] 所述的反应时间和温度在所述方法的实施方案之间以及所述实施方案的步骤内可能会变化。在某些在第一步期间包括由碳酸二苯基酯和摩尔过量的芳香族双酚合成主要由酚封端的支化的和线型的寡聚碳酸酯的实施方案中，在发生回流而苯酚从所述的反应混合物中被除去的反应时间在一些实施方案中可以在从大约 0.5 到 24 小时的范围内变化，而在其他的实施方案中为 1 到 8 小时。在其他在第一步期间包括将聚碳酸酯和至少一种酚类化合物反应而制备寡聚碳酸酯的实施方案中，在发生回流而酚类化合物保留在反应混合物中的反应时间在一些实施方案中可以在从大约 0.5 到大约 24 小时的范围内变化，而在其他的实施方案中为大约 1 到大约 8 小时。对于第二步，在发生回流而苯酚从所述的反应混合物中被除去的反应时间在实施方案中可以在从大约 0.5 到 24 小时的范围内变化，而在其他的实施方案中为 1 到 8 小时。针对可选的第三步的时间段可以从大约 0.5 到大约 10 小时的范围内变化。针对总体方法（组合步骤 1-3），所述温度可以从大约 200℃到大约 310℃变化，并且在实施方案中，所述真空可以从大约 10mm 到大约 0.001mmHg 的范围内变化，或者在其他的实施方案中，所述真空可以在反应进程中被调整在从刚低于 760mm 到大约 0.001mmHg。

[0059] 在其下发生反应的温度和真空可以在所述方法的进程中调整以激励各步骤以及在各单独的步骤期间调整以达到最大化的效率。举例来说，在第一步期间，所述温度和真空在一些实施方案中可以被调整为提供合适的回流条件使得在产生寡聚碳酸酯期间苯酚能

够被除去而将所述的碳酸二苯基酯保持在反应混合物中，或者在其他实施方案中，当由聚碳酸酯产生寡聚碳酸酯时，所述的温度和真空可以被调整为提供回流而不除去苯酚。在第二步期间，当产生嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯时，所述温度和真空可以被调整以提供使得苯酚能够被除去而将所述烷基膦酸二芳基酯保持在所述反应混合物中，并且在第三步中所述温度和真空可以再次被调整以便于所有挥发性物质的去除。

[0060] 如上文所描述的，实施方案的方法可以以三个迥异的步骤发生，第三步是可选的。然而，所述反应可以以连续方式在单个反应容器中以一锅法进行。举例来说，在其中一些实施方案的嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯以大规模生产的实施方案中，所述反应的第一步可以在批量反应器中用机械搅拌进行，而第二步可以在连续反应器中进行，在所述的连续反应器中，可以使用高剪切搅拌以将所述的反应混合物在所述反应器的侧壁上分散成为薄层以提供可以增进挥发性物质去除的大表面积。

[0061] 不希望受缚于理论，用本文所描述的方法产生的嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯的分子构造（也即，嵌段共聚物）可以解释与在现有技术中描述的无规共聚物的性质上的差别。然而，此分子构造会由当前方法导致不是显而易见的，此分子构造将引起所观察到的通过本方法产生的组合物所拥有的物理和力学性质的组合也不是显而易见的。

[0062] 使用本文阐述的方法制备的嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯可以用于连同商品和工程塑料的聚合物混合物或共混物，并且可以赋予这些聚合物混合物或共混物上文所描述的有益特征。如本文所使用的术语“聚合物混合物或共混物”，意指具有至少一种采用上述方法制备的嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯的组合物和至少一种其他聚合物。如本文所使用的术语“其他聚合物”，意指任何除了本发明的嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯组合物的任何聚合物。这些其他的聚合物可以是商品或工程塑料例如聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚丙烯腈、饱和和不饱和聚酯、聚酰胺、聚苯乙烯（包括高抗冲强度聚苯乙烯）、聚脲、聚氨酯、聚环氧化物、聚（丙烯腈丁二烯苯乙烯）、聚酰亚胺、聚芳酯、聚（亚芳基醚）、聚乙烯、聚丙烯、聚苯硫醚、聚乙烯基酯、聚氯乙烯、双马来酰亚胺聚合物、聚酸酐、液晶聚合物、纤维素聚合物或任意其组合（分别从例如马萨诸塞州 Pittsfield 的 GE 塑料；宾夕法尼亚州费城的 Rohm & Haas Co.，；俄亥俄州阿克伦的 Bayer Corp.-Polymers；Reichold；DuPont；新泽西州 West Deptford 的 Huntsman LLC；新泽西州 Mount Olive 的 BASF Corp.；密歇根州 Midland 的 Dow Chemical Co.；德克萨斯州休斯敦的 ExxonMobil Chemical Corp.；ExxonMobil；堪萨斯州堪萨斯城的 Mobay Chemical Corp.；俄亥俄州阿克伦的 Goodyear Chemical；BASFCorp.；明尼苏达州圣保罗的 3M Corp.；密苏里州圣路易斯的 Solutia，Inc.；以及田纳西州金斯波特的 Eastman Chemical Co. 商业上可获得）。所述聚合物混合物或共混物可以通过共混、混合或复合所述构成材料来产生。

[0063] 本文所描述的嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯或者所述的聚合物混合物或共混物还可以包含其他组分，例如填料、表面活性剂、有机粘合剂、聚合物粘合剂、交联剂、偶联剂、抗滴落剂、热稳定剂、抗氧化剂、着色剂、印墨、染料或其组合。

[0064] 本文提出的实施方案的嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯组合物或所述聚合物混合物或共混物，由于其从火焰移开时迅速停止燃烧，通常可以是自熄灭的。此外，由在火焰中熔融这些嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯组合物或所述聚合物混合物或共混物所产生的液滴迅速停止燃烧并且一般不会将火焰传播到周围的材料。此外，当施加火焰时，这些嵌段共聚碳酸酯

/ 膦酸酯组合物或所述聚合物混合物或共混物一般不会散发明显的烟。

[0065] 一些实施方案的所述嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯组合物或所述聚合物混合物或共混物可以用做涂料或者可以用于制造例如自支持膜、纤维、泡沫体、浇铸制品、胶粘剂 (adhesive) 以及纤维加强复合物的制品。这些制品可以很好地适用于需要耐火性的用途。

[0066] 总而言之，所述嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯组合物以及嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯聚合物混合物呈现优异的耐燃性以及例如高热变形温度、低色度、高韧性、水解稳定性以及 Tg 的有益的性质组合。相对于当前技术水平的无规共聚碳酸酯 / 膦酸酯，所述的嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯呈现同等的耐燃性，但是具有显著提高的韧性和更高的 Tg。这些改进使得这些材料在要求优异的耐火性、高温度性能、低色度以及熔融可加工性的汽车和电子部门中的应用中是有用的。

[0067] 此发明以及举例说明所述方法和材料的实施方案可以通过参照下列非限定性实施例而进一步被理解。实施例 1 当前技术水平的对比性实施例 :无规共聚碳酸酯 / 膦酸酯

[0068] 本当前技术水平的对比性实施例是根据在美国专利 4,322,520 中描述的过程而制备的。

[0069] 将 2,2- 双 (4- 羟基苯基 ) 丙烷 ( 双酚 A,32.2g,0.167mol)，甲基膦酸二苯基酯 (96％纯度，4％苯酚 )(12.41g,0.048mol)，碳酸二苯基酯 (29.65g,0.139mol) 以及 5mg 苯酚钠催化剂放入装配有蒸馏柱和机械搅拌器的 250mL 三颈圆底烧瓶。所述的混合物在真空下被加热到 250℃。所述温度在 6 小时的时段上逐渐增加到 300℃。当所述温度增加时，所述的真空从大约 200mm 降低到大约 1.5mm Hg。在此期间，收集到 36.30g 馏出物。所述的柱从所述烧瓶移去并且将混合物在 1.5mm Hg 下加热到 300℃ 5 小时。在此步骤期间也收集到馏出物 (1.9g)。黄色固体 (38.62g) 呈现 1.18 的相对粘度和 126℃的 Tg。此聚合物中的磷的百分比是 3.16％。

[0070] 从二氯甲烷中浇铸膜并随后干燥。所述膜颜色是淡黄色的。定性撕裂测试表示其比较脆的。所述膜的定性火焰测试表明其具有良好的自熄灭特征。实施例 2 嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯的合成

[0071] 将 2,2- 双 (4- 羟基苯基 ) 丙烷 ( 双酚 A,53.70g,0.236mol)，碳酸二苯基酯 (33.70g,0.158mol) 以及 8mg 苯酚钠 (NaOPh) 催化剂放入装配有蒸馏柱和机械搅拌器的 250mL 三颈圆底烧瓶。所述的混合物在真空下 (150-200mm Hg) 被加热到 250℃大约 1.5 小时。接着让所述混合物冷却并添加甲基膦酸二苯基酯 (23.4g,0.094mol) 以及 12mg 苯酚四苯基鏻 (TPPOP) 催化剂，所述的苯酚四苯基鏻催化剂是苯酚四苯基鏻和苯酚的化学复合物，由各自分别为大约 70％和大约 30％组成 (m.p.145℃ )。所述混合物在 4.5 到 5 小时的时段上从 250 加热到 300℃，同时将压力从 150 降低到 1.5mm Hg。在反应的最后 1 小时上观察到明显的、迅速的熔体的溶液粘度增加。

[0072] 在反应进程中收集大约 53g 馏出物。所淡黄色、强韧的聚合物呈现 $\eta_{rel}$ = 1.30 以及 133℃的 Tg。此聚合物中磷的百分比是 3.49％。

[0073] 从二氯甲烷浇铸膜并随后干燥。所述的膜颜色是淡黄的。对该膜进行定性撕裂测试。较之由当前技术水平的无规共聚碳酸酯 / 膦酸酯实施例所制备的膜，此膜显著地更强韧。此外，较之对比方法的当前技术水平的无规共聚碳酸酯 / 膦酸酯的膜 Tg(126℃ )，由此方法的膜呈现显著地更高的 Tg(133℃ )。膜的定性火焰测试表明其具有优良的自熄灭特

征，并且与当前技术水平的无规共聚碳酸酯 / 膦酸酯膜的自熄灭特征相当。实施例 3 嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯的合成

[0074] 将 2,2- 双 (4- 羟基苯基) 丙烷 ( 双酚 A,53.70g,0.236mol)，碳酸二苯基酯 (33.70g,0.158mol) 以及 12mg 苯酚四苯基鏻 (TPPOP) 催化剂放入装配有蒸馏柱和机械搅拌器的 250mL 三颈圆底烧瓶。所述的混合物在真空 (150-200mm Hg) 下被加热到 250℃大约 1.5 小时。在此步骤期间收集到大约 20g 馏出物。接着让所述混合物冷却并添加甲基膦酸二苯基酯 (23.4g,0.094mol) 以及 12mg TPPOP 催化剂，所述的 TPPOP 催化剂是苯酚四苯基鏻和苯酚的化学复合物，由各自分别为大约 70％和大约 30％组成 (m.p.145℃ )。将所述混合物在大约 5 到 5.5 小时的时段上从 250 加热到 300℃，同时将压力从 150 降低到 1.5mmHg。在此步骤期间收集到大约 28g 馏出物。

[0075] 随后将蒸馏柱从烧瓶上移走并添加 12mg TPPOP。所述混合物在充分真空下 ( 大约 0.1mmHg) 加热到 300℃大约 1 小时。在反应的最后 0.5 到 0.75 小时中观察到明显的、迅速的熔体的溶液粘度增加。

[0076] 在此反应步骤期间收集到大约 3.8g 馏出物。淡黄色、强韧的聚合物呈现 $\eta_{rel}$ = 1.23 以及 131℃的 Tg。

[0077] 在为了保证所有挥发性物质都已被除去的尝试中，大约 38g 所述嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯以及 12mg 的 TPPOP 催化剂被放入装配有机械搅拌器的 250mL 的三颈圆底烧瓶中。所述的混合物在充分真空下被加热到 300℃大约 1 小时。在此步骤期间，收集到大约 0.3g 馏出物。淡黄色的、强韧的聚合物呈现 $\eta_{rel}$ = 1.31 以及 134℃的 Tg。

[0078] 从二氯甲烷浇铸膜并随后干燥。所述膜的颜色是淡黄的。对该膜进行定性撕裂测试。较之由当前技术水平的无规共聚碳酸酯 / 膦酸酯实施例所制备的膜，此膜显著地更强韧。此外，较之对比方法的当前技术水平的无规共聚碳酸酯 / 膦酸酯的膜的 Tg(126℃ )，由此方法的膜呈现显著地更高的 Tg(134℃ )。膜的定性火焰测试表明其具有优良的自熄灭特征，并且与当前技术水平的无规共聚碳酸酯 / 膦酸酯膜的自熄灭特征相当。实施例 4 嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯的合成

[0079] 将 2,2- 双 (4- 羟基苯基) 丙烷 ( 双酚 A,53.70g,0.236mol)，碳酸二苯基酯 (33.70g,0.158mol) 以及 8mg 苯酚钠 (TPPOP) 催化剂放入装配有蒸馏柱和机械搅拌器的 250mL 三颈圆底烧瓶。所述的混合物在真空 (150-200mm Hg) 下被加热到 250℃大约 1.5 小时。在此步骤期间收集到大约 21g 馏出物。在此阶段，所述嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯显示 $\eta_{rel}$ = 1.02。

[0080] 接着让所述混合物冷却并添加甲基膦酸二苯基酯 (23.4g,0.094mol) 以及 12mgTPPOP 催化剂，所述的 TPPOP 催化剂是苯酚四苯基鏻和苯酚的化学复合物，由各自分别为大约 70％和大约 30％组成 (m.p.145℃ )。所述混合物在大约 5 小时的时段上从 250 被加热到 300℃，同时将压力从 150 降低到 1.5mm Hg。让所述混合物冷却到室温过夜。所述溶液随后在充分真空下被加热到 300℃大约 1 到 1.5 小时。在此步骤期间收集到大约 29g 馏出物。淡黄色、强韧的聚合物呈现 $\eta_{rel}$ = 1.21 以及 132℃的 Tg。

[0081] 在为了保证所有挥发性物质都已被除去的尝试中，大约 50g 所述嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯以及 12mg 的 TPPOP 催化剂被放入装配有机械搅拌器的 250mL 的三颈圆底烧瓶中。所述的混合物在充分真空下加热到 300℃大约 2 小时。在此步骤期间，收集到大约 0.4g 馏

出物。淡黄色的、强韧的聚合物呈现 $\eta_{rel}$ = 1.28 以及 135℃的 Tg。

[0082] 从二氯甲烷浇铸膜并随后干燥。所述膜的颜色是淡黄的。对该膜进行定性撕裂测试。较之由当前技术水平的无规共聚碳酸酯 / 膦酸酯实施例所制备的膜，此膜显著地更强韧。此外，较之对比方法的当前技术水平的无规共聚碳酸酯 / 膦酸酯的膜的 Tg(126℃)，由此方法的膜呈现显著地更高的 Tg(135℃)。膜的定性火焰测试表明其具有优良的自熄灭特征，并且与当前技术水平的无规共聚碳酸酯 / 膦酸酯膜的自熄灭特征相当。实施例 5 嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯的合成

[0083] 将 2,2- 双 (4- 羟基苯基) 丙烷 ( 双酚 A,53.70g,0.236mol)，碳酸二苯基酯 (33.70g,0.158mol) 以及 8mg 苯酚钠 (TPPOP) 催化剂放入装配有蒸馏柱和机械搅拌器的 250mL 三颈圆底烧瓶。所述的混合物在真空 (150-200mm Hg) 下加热到 250℃大约 1.5 小时。在此步期间收集到大约 21.5g 馏出物。在此阶段所述嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯呈现 $\eta_{rel}$ = 1.04。

[0084] 接着让所述混合物冷却，并添加甲基膦酸二苯基酯 (23.4g,0.094mol) 以及 12mg TPPOP 催化剂，所述的 TPPOP 催化剂是苯酚四苯基鏻和苯酚的化学复合物，由各自分别为大约 70％和大约 30％组成 (m.p.145℃)。将所述混合物在大约 4.5 到 5 小时的时段上从 250 加热到 300℃，同时将压力从 150 降低到 1.5mm Hg。在所述反应的最后 1 小时中观察到明显的、快速增加的熔体的溶液粘度。在此步骤期间收集到大约 27.2g 馏出物。淡黄色、强韧的聚合物呈现 $\eta_{rel}$ = 1.26 以及 134℃的 Tg。

[0085] 从二氯甲烷浇铸膜并随后干燥。所述膜的颜色是淡黄的。对该膜进行定性撕裂测试。较之由当前技术水平的无规共聚碳酸酯 / 膦酸酯实施例所制备的膜，此膜显著地更强韧。此外，较之对比方法的当前技术水平的无规共聚碳酸酯 / 膦酸酯的膜的 Tg(126℃)，由此方法的薄膜呈现显著地更高的 Tg(134℃)。膜的定性火焰测试表明其具有优良的自熄灭特征，并且与当前技术水平的无规共聚碳酸酯 / 膦酸酯膜的自熄灭特征相当。实施例 6 嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯的合成

[0086] 将 2,2- 双 (4- 羟基苯基) 丙烷 ( 双酚 A,53.70g,0.236mol)，碳酸二苯基酯 (33.70g,0.158mol) 以及 8mg 苯酚钠 (TPPOP) 催化剂放入装配有蒸馏柱和机械搅拌器的 250mL 三颈圆底烧瓶。所述的混合物在真空 (150-200mm Hg) 下加热到 250℃大约 2 小时。在此步骤期间收集到大约 23.2g 馏出物。在此阶段所述嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯呈现 $\eta_{rel}$ = 1.04。

[0087] 接着让所述混合物冷却，并添加甲基膦酸二苯基酯 (23.4g,0.094mol) 以及 12mg TPPOP 催化剂，所述的 TPPOP 催化剂是苯酚四苯基鏻和苯酚的化学复合物，由各自分别为大约 70％和大约 30％组成 (m.p.145℃)。将所述混合物在大约 5 小时的时段上从 250 加热到 300℃，同时将压力从 150 降低到 1.5mm Hg。在所述反应的最后 1 小时中观察到明显的、快速增加的熔体的溶液粘度。在此步期间收集到大约 29.6g 馏出物。浅黄色、非常强韧的聚合物呈现 132℃的 Tg。实施例 7 嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯的合成

[0088] 将聚碳酸酯 (Makrolon 3103，$\eta_{rel}$ = 1.29-1.30)(25.4g,0.10 摩尔)，甲基膦酸二苯基酯 (95％纯度，5％苯酚)(26.1g,0.10 摩尔)，苯酚 (18.8g,0.20 摩尔) 以及 12mg 苯酚四苯基鏻 (TPPOP) 催化剂放入装配有蒸馏柱和机械搅拌器的 250mL 三颈圆底烧瓶，所述的苯酚四苯基鏻催化剂是苯酚四苯基鏻和苯酚的化学复合物，由各自分别为大约 70％和大约

30％所组成 (m.p.145℃ )。所述的混合物在真空 ( 约 500mm Hg)240℃下加热 3 小时。在此第一步期间,苯酚在回流,但不从反应容器中被蒸馏出。在第二步中,所述温度被增加到 300℃并且压力被降低到大约 1.5mm Hg 达 6 小时的时段。在此期间收集到相当数量的馏出物。在第三步中,将蒸馏柱移去并添加额外的 12mg TPPOP。所述反应混合物在 0.1mm Hg 下加热到 300℃达 5 小时。

[0089] 在整个反应进程中收集到 38.4g 馏出物。所获得的微带棕色的产物的量是 24.5g。所述材料呈现 $\eta_{rel}$ = 1.18 和 126℃的 Tg。共聚物中磷的量为 2.85％重量。

[0090] 为了确定挥发性物质的去除是否完全,如下重复第三步 ;将产物 (23g) 以及 TPPOP(12mg) 放入装配有蒸馏柱和机械搅拌器的 100mL 三颈烧瓶中。所述混合物在 0.1mmHg 下被加热到 300℃达 5 小时。收集到额外的馏出物 (2.21g),并且所述产物 (18.5g) 略带棕色并且明显地更强韧。所述共聚物呈现 $\eta_{rel}$ = 1.30 以及 134℃的 Tg。共聚物中磷的量为 3.07％重量。

[0091] 从二氯甲烷浇铸膜并随后干燥。所述膜的颜色是淡黄的。对该膜进行定性撕裂测试。较之由当前技术水平的无规共聚碳酸酯 / 膦酸酯实施例所制备的膜,此膜明显地更强韧。此外,较之对比方法的当前技术水平的无规共聚碳酸酯 / 膦酸酯的膜的 Tg(126℃ ),由此方法的膜呈现显著地更高的 Tg(134℃ )。膜的定性火焰测试表明其具有优良的自熄灭特征,并且与当前技术水平的无规共聚碳酸酯 / 膦酸酯膜的自熄灭特征相当。实施例 8 嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯的合成

[0092] 将聚碳酸酯 (Makrolon 3103, $\eta_{rel}$ = 1.29-1.30)(50.8g,0.20 摩尔 ),甲基膦酸二苯基酯 (94％纯度,6％苯酚 )(13.19g,0.05 摩尔 ),苯酚 (9.4g,0.10 摩尔 ) 以及 12mg 苯酚四苯基鏻 (TPPOP) 催化剂放入装配有蒸馏柱和机械搅拌器的 250mL 三颈圆底烧瓶,所述的苯酚四苯基鏻催化剂是苯酚四苯基鏻和苯酚的化学复合物,由各自分别为大约 70％和大约 30％组成 (m.p.145℃ )。所述的混合物在真空 ( 约 500mm Hg)240℃下加热 3 小时。在此第一步期间,苯酚在回流,但不从反应容器中被蒸馏出。在第二步中,所述温度增加到 300℃并且压力被降低到大约 1.5mm Hg 达 6 小时的时段。在此期间收集到相当数量的馏出物 (20.27g)。在第三步中,随后将蒸馏柱移去并添加额外的 12mg TPPOP。所述反应混合物在 0.1mmHg 下加热到 300℃达 5 小时。在此第二加热步骤中收集到额外的 0.33g 馏出物。产物微带棕色并且是强韧的。所述共聚物呈现 $\eta_{rel}$ = 1.21 和 134℃的 Tg。共聚物中磷的量为 1.09％重量。

[0093] 从二氯甲烷浇铸膜并随后干燥。所述膜的颜色是淡黄的。对该膜进行定性撕裂测试。较之由当前技术水平的无规共聚碳酸酯 / 膦酸酯实施例所制备的膜,此膜明显地更强韧。此外,较之对比方法的当前技术水平的无规共聚碳酸酯 / 膦酸酯的膜的 Tg(126℃ ),由此方法的膜呈现显著地更高的 Tg(134℃ )。膜的定性火焰测试表明其具有优良的自熄灭特征,并且与当前技术水平的无规共聚碳酸酯 / 膦酸酯膜的自熄灭特征相当。实施例 9 嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯的合成

[0094] 将聚碳酸酯 (Makrolon 3103, $\eta_{rel}$ = 1.29-1.30)(38.1g,0.15 摩尔 ),甲基膦酸二苯基酯 (94％纯度,6％苯酚 )(19.82g,0.075 摩尔 ),苯酚 (14.1g,0.15 摩尔 ) 以及 12mg 苯酚四苯基鏻 (TPPOP) 催化剂放入装配有蒸馏柱和机械搅拌器的 250mL 三颈圆底烧瓶,所述的苯酚四苯基鏻催化剂是苯酚四苯基鏻和苯酚的化学复合物,由各自分别为大约 70％和大

约 30％组成 (m.p.145℃ )。所述的混合物在真空 ( 约 500mm Hg)240℃下加热大约 3 小时。在此第一步期间,苯酚在回流,但不从反应容器中被蒸馏出。在第二步中,所述温度增加到 300℃并且压力被降低到大约 1.5mm Hg 达 6 小时的时段。在此期间收集到相当数量的馏出物 (31.23g)。在第三步中,随后将蒸馏柱移去并添加额外的 12mg TPPOP。所述反应混合物在 0.1mmHg 下加热到 300℃达 5 小时,并且收集到额外的 2.56g 馏出物。产物微带棕色并且是强韧的。所述共聚物呈现 $\eta_{rel}$ = 1.21 和 136℃的 Tg。共聚物中磷的量为 1.59％重量。

[0095] 从二氯甲烷浇铸膜并随后干燥。所述膜的颜色是淡黄的。对该膜进行定性撕裂测试。较之由当前技术水平的无规共聚碳酸酯 / 膦酸酯实施例所制备的膜,此膜明显地更强韧。此外,较之对比方法的当前技术水平的无规共聚碳酸酯 / 膦酸酯的膜的 Tg(126℃ ),由此方法的膜呈现显著地更高的 Tg(136℃ )。膜的定性火焰测试表明其具有优良的自熄灭特征,并且与当前技术水平的无规共聚碳酸酯 / 膦酸酯膜的自熄灭特征相当。实施例 10 嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯的合成

[0096] 将 2,2- 双 (4- 羟基苯基 ) 丙烷 ( 双酚 A,4.028kg,17.67mol),碳酸二苯基酯 (818g,3.82mol) 以及 600mg 苯酚钠 (NaOPh) 催化剂放入装配有蒸馏柱和机械搅拌器的 12L 反应器。所述的混合物在真空 (150-200mm Hg) 下被加热到 250℃达大约 1.5 小时。随后让所述混合物冷却,并添加甲基膦酸二苯基酯 (3697g,14.91mol) 以及 900mg 苯酚四苯基鏻 (TPPOP) 催化剂,所述的苯酚四苯基鏻催化剂是苯酚四苯基鏻和苯酚的化学复合物,由各自分别为大约 70％和大约 30％组成 (m.p.145℃ )。所述混合物在大约 16 到 16.5 小时的时段上从 250 加热到 300℃,同时将压力从 150 降低到 1.5mm Hg。在反应的最后 1 小时上观察到明显的、迅速增加的熔体的溶液粘度。

[0097] 在反应进程上收集到大约 3465.7g 馏出物。浅黄色、强韧的聚合物呈现 $\eta_{rel}$ = 1.35 和 109℃的 Tg。共聚物中磷的百分比为 8.09％。实施例 11 嵌段共聚碳酸酯 / 膦酸酯的合成

[0098] 将 2,2- 双 (4- 羟基苯基 ) 丙烷 ( 双酚 A,4.028kg,17.67mol),碳酸二苯基酯 (2812g,13.14mol) 以及 600mg 苯酚钠 (NaOPh) 催化剂放入装配有蒸馏柱和机械搅拌器的 12L 反应器。所述的混合物在真空 (150-200mm Hg) 下加热到 250℃达大约 1.5 小时。随后让所述混合物冷却,并添加甲基膦酸二苯基酯 (1396g,5.63mol) 以及 900mg 苯酚四苯基鏻 (TPPOP) 催化剂,所述的苯酚四苯基鏻催化剂是苯酚四苯基鏻和苯酚的化学复合物,由各自分别为大约 70％和大约 30％组成 (m.p.145℃ )。所述混合物在大约 9 小时的时段上从 250 加热到 300℃,同时将压力从 150 降低到 1.5mm Hg。在反应的最后 1 小时上观察到明显的、迅速增加的熔体的溶液粘度。

[0099] 在反应进程上收集到大约 3656g 馏出物。浅黄色、强韧的聚合物呈现 $\eta_{rel}$ = 1.25 和 129℃的 Tg。共聚物中磷的百分比为 3.57％。

[0100] 尽管本发明关于其某些优选的实施方案已被相当详细地描述,其他形式也是可能的。因此所附权利要求的精神和范围不应被限于说明书以及此详细说明中所包含的优选的形式。