

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08G 73/16 (2006.01)

C08G 64/18 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580043397.1

[43] 公开日 2007年11月28日

[11] 公开号 CN 101080434A

[22] 申请日 2005.12.15

[21] 申请号 200580043397.1

[30] 优先权

[32] 2004.12.16 [33] US [31] 11/015,216

[86] 国际申请 PCT/US2005/045529 2005.12.15

[87] 国际公布 WO2006/066055 英 2006.6.22

[85] 进入国家阶段日期 2007.6.18

[71] 申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 法里德·库里 朱莉亚·李

谢尔登·谢弗

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 封新琴 巫肖南

权利要求书 2 页 说明书 30 页

[54] 发明名称

聚碳酸酯 - ULTEM 嵌段共聚物

[57] 摘要

本发明提供新颖嵌段共聚碳酸酯，包括来自羟基封端的聚醚酰亚胺或聚酰亚胺的残基，来自二羟基化合物的残基，和来自活化的碳酸酯的残基。在本发明的优选实施方案中聚醚酰亚胺或聚酰亚胺嵌段显示高  $M_w$  同时获得的嵌段共聚碳酸酯显示单一  $T_g$ 。在熔体聚合条件下在活化的碳酸酯源存在下生产本发明的新颖嵌段共聚碳酸酯。

1. 一种嵌段共聚物，包括如下嵌段：
  - (i)聚醚酰亚胺或聚酰亚胺嵌段，嵌段的平均 Mn 为至少 7,000，和
  - (ii)聚碳酸酯嵌段，其中嵌段(i)与嵌段共聚物的重量比为 0.10-0.90。
2. 权利要求 1 的嵌段共聚物，其中嵌段(i)与嵌段共聚碳酸酯的重量比为 0.20-0.80。
3. 权利要求 1 的嵌段共聚物，其中嵌段共聚物具有单一 Tg。
4. 权利要求 3 的嵌段共聚物，其中 Tg 是至少 130°C。
5. 权利要求 4 的嵌段共聚物，其中 Tg 是至少 150°C。
6. 一种形成嵌段共聚碳酸酯的方法，其中所述方法包括如下步骤：
  - (i)形成包括羟基封端的聚醚酰亚胺低聚物嵌段或聚酰亚胺低聚物嵌段的第一反应混合物，
  - (ii)向第一反应混合物中加入活化的碳酸酯和二羟基组合物，由此形成第二反应混合物，和
  - (iii)使第二反应混合物反应，由此形成嵌段共聚碳酸酯。
7. 权利要求 6 的方法，其中步骤(i)中的嵌段与嵌段共聚物的重量比为 0.20-0.80。
8. 权利要求 6 的方法，其中嵌段共聚物具有单一 Tg。
9. 权利要求 8 的方法，其中 Tg 是至少 130°C。
10. 权利要求 9 的方法，其中 Tg 是至少 150°C。
11. 权利要求 6 的方法，其中步骤(ii)进一步包括加入催化剂，其中催化剂包括碱金属氢氧化物和有机催化剂的混合物。
12. 权利要求 11 的方法，其中碱金属氢氧化物是氢氧化钠和有机催化剂是氢氧化四甲基铵(TMAH)。
13. 权利要求 6 的方法，其中步骤(i)中的嵌段是羟基封端的聚醚酰亚胺嵌段，和其中第一反应混合物由包括如下步骤的方法形成：
  - (i)制备包括双醚酸酐，二胺，氨基醇和溶剂的混合物，和
  - (ii)使混合物反应，由此形成第二反应混合物，其中在反应期间构造平

均 Mn 为至少 7,000 的羟基封端的聚醚酰亚胺嵌段，

由此形成第一反应混合物。

14. 一种嵌段共聚物，包括：

(i)来自羟基封端的聚醚酰亚胺或聚酰亚胺的残基，

(ii)来自不同于(i)的二羟基化合物的残基，和

(iii)来自活化的碳酸酯的残基。

15. 权利要求 14 的嵌段共聚物，其中嵌段共聚物具有单一 Tg。

16. 权利要求 15 的嵌段共聚物，其中 Tg 是至少 130°C。

17. 权利要求 16 的嵌段共聚物，其中 Tg 是至少 150°C。

18. 权利要求 14 的嵌段共聚物，其中来自活化的碳酸酯的残基包括酯取代的苯酚。

19. 权利要求 18 的嵌段共聚物，其中来自活化的碳酸酯的残基包括水杨酸甲酯。

## 聚碳酸酯-ULTEM 嵌段共聚物

### 发明背景

包括其它聚合物链段的聚碳酸酯的嵌段共聚物是已知的，参见例如 Goldberg, U.S. Pat. No. 3,030,335, Adelman 等人, U.S. Pat. No. 4,252,922, 和 Behnke 等人, U.S. Pat. No. 4,436,839, 它公开了包括衍生自聚亚烷基二醇的链段的双酚 A 碳酸酯的嵌段共聚物。在 Schreckenber 等人, U.S. Pat. No. 4,217,437 中，将聚亚烷基二醇有利地末端官能化，如采用二苯酚碳酸酯。由于由其它聚合物的链段在聚碳酸酯上赋予的韧性，这样的嵌段共聚物自身用作成膜剂和成型制品。嵌段共聚物也可以与聚碳酸酯树脂，和所有的许多其它热塑性加聚物和缩聚物主体共混以提供与未共混树脂相比显示显著改进回弹性能的热塑性模塑组合物。

高度有用类别的耐热热塑性聚合物由聚醚酰亚胺树脂构成，通过反应双醚酸酐(bis ether anhydride)和芳族二胺制备该树脂。参见例如 Heath 和 Wirth, U.S. Pat. No. 3,847,867, 它公开了 2,2-双[4-2,3-二羧基苯氧基苯基]丙烷二酸酐(BPA-DA)和间苯二胺的反应产物。线性聚合物由氨基封端，和具有非常高分子量和高熔点( $T_g$ , 典型地 = 216°C)。这样的材料不能容易地与芳族聚碳酸酯共混，这是由于获得具有两个  $T_g$  的混合物，一个是聚醚酰亚胺树脂的，和一个是聚碳酸酯的。此外，由于氨基端基，聚醚酰亚胺不能成功地用作含有芳族聚碳酸酯链段的共聚物中的嵌段，如采用聚醚进行的那样。

US 专利 4,611,048 公开了制备低分子量聚醚酰亚胺的方法，该聚醚酰亚胺由羟基末端官能化。当这样的聚醚酰亚胺与多元酚和碳酸酯前体反应时，令人惊奇地获得仅显示一个玻璃化转变温度  $T_g$  的嵌段共聚物。这样的低分子量聚醚酰亚胺共聚物也显示高特性粘度，使它们用作工程热塑性塑料，和它们令人惊奇地与其它树脂相容，制备许多新模塑组合物。

制备上述低分子量聚醚酰亚胺嵌段共聚碳酸酯的界面方法公开于 US 4,657,977。此方法公开了在它与聚碳酸酯共聚之前，聚醚酰亚胺低聚物的配制和分离。与此方法相关的几个缺点包括生产嵌段共聚碳酸酯要求的步

骤数目过多以及生产嵌段共聚碳酸酯要求的工艺设备的数目过多。此外，相信由于缓慢反应速率和或二羟基和聚醚酰亚胺低聚物的不同反应性，制备嵌段共聚碳酸酯的界面方法引起嵌段在共聚物中的不均匀分布。这样的不均匀分布要求聚醚酰亚胺嵌段保持在低分子量下以促进嵌段在共聚碳酸酯中的无规性和促进获得的共聚碳酸酯的单一 Tg 或单相体系。发现提供共聚碳酸酯的方法是有利的，其中共聚碳酸酯具有高分子量的聚醚酰亚胺嵌段同时保持获得的共聚碳酸酯的单一相。

### 发明概述

本发明通过提供生产聚醚酰亚胺和聚酰亚胺嵌段共聚碳酸酯的新方法而解决现有技术的问题。发现可以制备显示单一 Tg 的高分子量聚醚酰亚胺和聚酰亚胺嵌段共聚碳酸酯。此外发现通过在熔体聚合中使用活化的碳酸二芳基酯，可以进行本发明的方法而不分离聚醚酰亚胺或聚酰亚胺低聚物。本发明进一步提供新颖聚醚酰亚胺和聚酰亚胺嵌段共聚碳酸酯，其中聚醚酰亚胺或聚酰亚胺嵌段的平均 Mn 大于 7,000。

在一种实施方案中，本发明提供制备嵌段共聚物的方法，其中所述方法包括如下步骤：

(i)形成包括羟基封端的聚醚酰亚胺低聚物嵌段或聚酰亚胺低聚物嵌段的第一反应混合物，

(ii)向第一反应混合物中加入活化的碳酸酯和二羟基组合物，由此形成第二反应混合物，和

(iii)使第二反应混合物反应，

由此形成嵌段共聚碳酸酯。

本发明的进一步方面是提供聚醚酰亚胺嵌段共聚碳酸酯，它可以由以上方法制备和其中嵌段共聚物包括：

(i)来自羟基封端的聚醚酰亚胺或聚酰亚胺的残基，

(ii)来自不同于(i)的二羟基化合物的残基，和

(iii)来自活化的碳酸酯的残基。

在仍然进一步的实施方案中，本发明提供可以由以上方法生产的嵌段共聚物和其中嵌段共聚物包括如下嵌段：

(i)聚醚酰亚胺或聚酰亚胺嵌段，嵌段的平均 Mn 为至少 7,000，和

(ii)聚碳酸酯嵌段,其中嵌段(i)与嵌段共聚物的重量比为0.10-0.90。

本发明提供用于许多应用的新颖嵌段共聚物,该应用包括形成聚醚酰亚胺或聚酰亚胺和聚碳酸酯的相容化的共混物。

### 发明详述

本发明通过提供生产聚醚酰亚胺和聚酰亚胺嵌段共聚碳酸酯的新颖方法而解决现有技术的问题。在此发现通过使用活化的碳酸二芳基酯作为熔体聚合工艺中的碳酸酯源,可以有利地制备聚醚酰亚胺和聚酰亚胺嵌段共聚碳酸酯而不分离聚醚酰亚胺或聚酰亚胺低聚物。也发现本发明的方法在显示T<sub>g</sub>单一数值的嵌段共聚碳酸酯中提供高分子量聚酰亚胺和聚醚酰亚胺嵌段。

通过参考本发明的优选实施方案的如下详细描述和其中包括的实施例可以更容易地理解本发明。在以下的说明书和权利要求书中,参考许多术语,该术语应当定义为具有如下意义:

单数形式"a","an"和"the"包括复数参考物,除非上下文清楚地另外指示。

"任选的"或"任选地"表示随后描述的情况或状况可出现或可不出现,和描述包括其中事件出现的情况和事件不出现的情况。

在此使用的术语"溶剂"可表示单一溶剂或溶剂混合物。

在此使用的术语"熔体聚碳酸酯"表示由碳酸二芳基酯与二羟基化合物的酯交换制备的聚碳酸酯。

"BPA"在此定义为双酚A或2,2-双(4-羟苯基)丙烷。

"聚碳酸酯"表示引入衍生自至少一种二羟基芳族化合物的重复单元的聚碳酸酯和包括共聚碳酸酯,例如包括衍生自间苯二酚,双酚A,和十二烷二酸的重复单元的聚碳酸酯。在本申请的说明书和权利要求书中没有任何内容应当解释为限制聚碳酸酯到仅一种二羟基残基,除非上下文是明确限制性的。由此,本申请包括具有2,3,4,或更多种类型二羟基化合物的残基的共聚碳酸酯。

"聚碳酸酯嵌段"表示共聚物中聚醚酰亚胺嵌段之间的聚碳酸酯键。这些聚碳酸酯嵌段通常为统计本质和在本发明的任何给定共聚碳酸酯中可以为一到几百个碳酸酯单元长度。

聚碳酸酯和聚醚酰亚胺或聚酰亚胺的"相容化的共混物"表示显示单一Tg的共混物。

术语 Mn 理解为数均分子量和以 g/mol 测量。

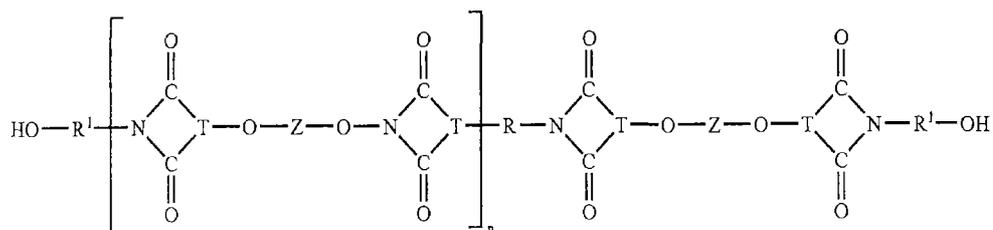
本申请的说明书和权利要求书中的数值反映平均数值。此外，数值应当理解为包括当还原成相同数目的有效数时相同的数值和与所述数值差小于用于本申请以测定数值的试验误差的数值。

Tg 表示玻璃化转变温度。

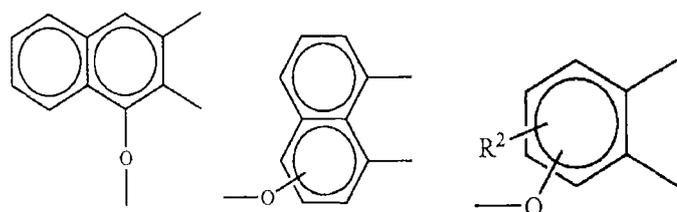
本发明的实施方案提供嵌段共聚物，其中嵌段共聚物包括如下嵌段：

- (i) 聚醚酰亚胺或聚酰亚胺嵌段，嵌段的平均 Mn 为至少 7,000，和
- (ii) 聚碳酸酯嵌段，其中嵌段(i)与嵌段共聚物的重量比为 0.10-0.90。

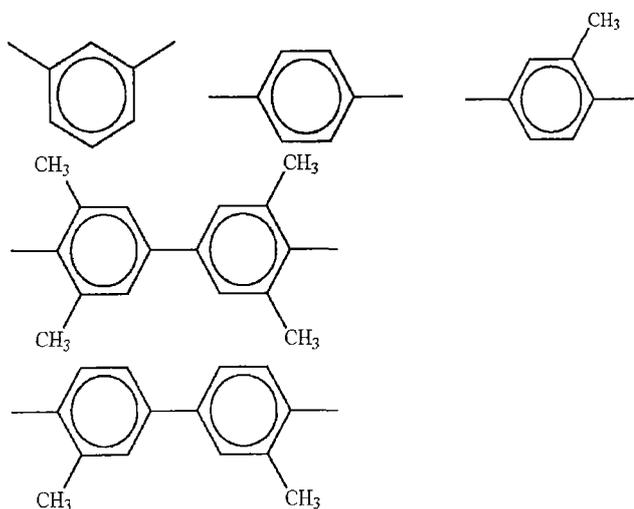
用于制备本发明的聚醚酰亚胺嵌段共聚碳酸酯的羟基封端的聚醚酰亚胺嵌段典型地具有如下通式：

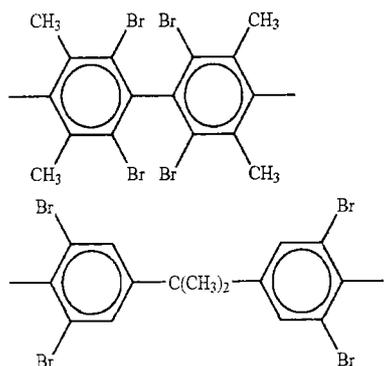


其中 n 是至少 12 的整数；和 --O--T 基团选自：

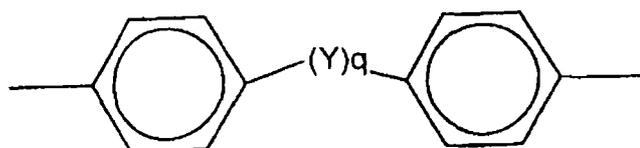


R<sup>2</sup> 是氢、低级烷基或低级烷氧基；和 Z 是如下的基团：

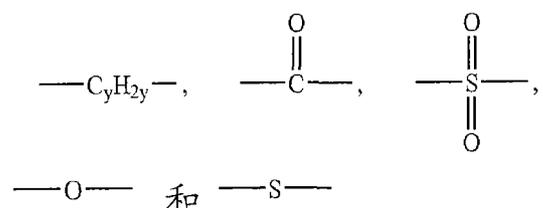




和如下通式的二价有机基团:

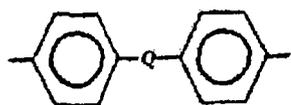


其中 Y 是选自如下通式的二价基团的基团:

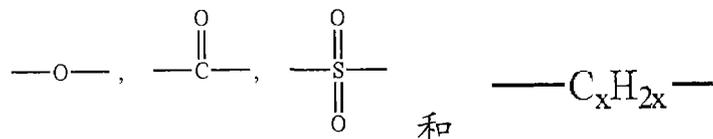


其中 q 是 0 或 1, 和 y 是整数 1-5; 和 R 是选自如下的二价有机基团;

(1)含有 6-20 个碳原子的芳族烃基和其卤代衍生物, (2)含有 2-20 个碳原子的亚烷基和亚环烷基,  $\text{C}_{(2-8)}$ 亚烷基封端的聚二有机硅氧烷, 和(3)由如下通式包括的二价基团:

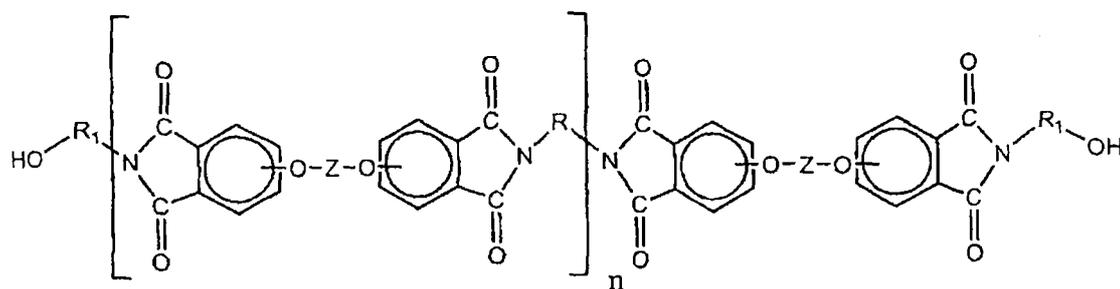


其中 Q 是选自如下的组元:

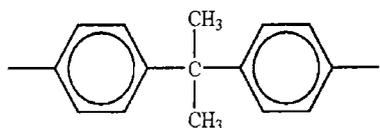


其中 x 是整数 1-5, 包括端基; 和  $\text{R}^1$  如以上对于 R 所定义。

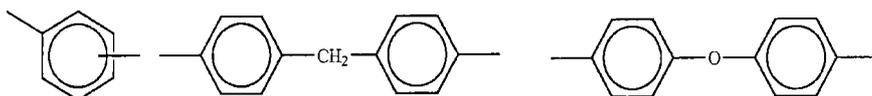
在优选的特征中, 羟基封端的聚醚酰亚胺低聚物为如下通式:



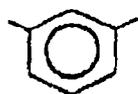
和特别地那些，其中-O--Z-O--基团的二价键在在 3,3'; 3,4'; 4,3'或 4,4' 位置。也优选是以上定义的低聚物，其中 Z 是



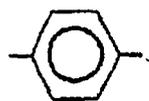
优选的低聚物如以上在第一通式中所定义，其中 R 和 R<sup>1</sup> 独立地选自：



特别提及低聚物，其中 R 是

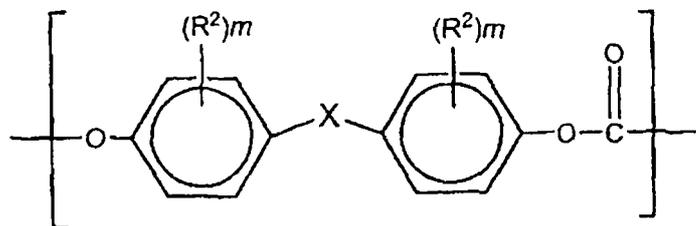


和 R<sup>1</sup> 是

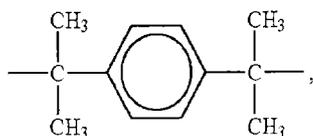


在一种实施方案中 n 的数值大于 12，其中对于聚醚酰亚胺嵌段，大于 12 的 n 数值对应于 f 大于 7,000 的平均 Mn 数值。

本发明中所述的聚碳酸酯嵌段不特别受限制。这些嵌段具有统计分布，意味着无论何处它们的长度可以为一个单元到几百单元。此外，这些嵌段可以衍生自不同于聚醚酰亚胺嵌段组合物的一种或多种二羟基组合物，其中不同的二羟基组合物在整个嵌段中统计分布。本发明的特别优选嵌段共聚物包括嵌段共聚物，其中聚碳酸酯嵌段为如下通式：



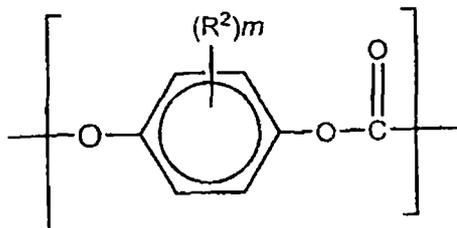
其中 X 选自键、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷撑、C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 烷叉、C<sub>5</sub>-C<sub>15</sub> 环烷撑、C<sub>5</sub>-C<sub>15</sub> 环烷叉、SO<sub>2</sub>、SO、O、CO 和



例如，其中 X 是 2,2 异丙叉。R<sup>2</sup> 表示氢原子、卤素原子、硝基、氰基、

$C_1-C_{20}$  烷基、 $C_4-C_{20}$  环烷基、或  $C_4-C_{20}$  芳基， $m$  是整数 0-4。优选， $R^2$  是 3' 或 5' 位置的氢原子或甲基和  $m$  是 2。

在另一个优选实施方案中，聚碳酸酯嵌段具有如下通式：



其中  $R^2$  表示氢原子、卤素原子、硝基、氰基、 $C_1-C_{20}$  烷基、 $C_4-C_{20}$  环烷基、或  $C_4-C_{20}$  芳基， $m$  是整数 0-4。聚碳酸酯嵌段可以衍生自对苯二酚、间苯二酚、甲基对苯二酚、丁基对苯二酚、苯基对苯二酚、4-苯基间苯二酚和 4-甲基间苯二酚。

本发明中所述的聚碳酸酯嵌段典型地衍生自二羟基组合物。二羟基组合物不限于芳族二羟基化合物。然而，这样的二羟基芳族化合物通常优选用于这些类型的应用。可以设想二羟基化合物包括脂族二醇和/或酸。以下是这样化合物的非限制性列举：

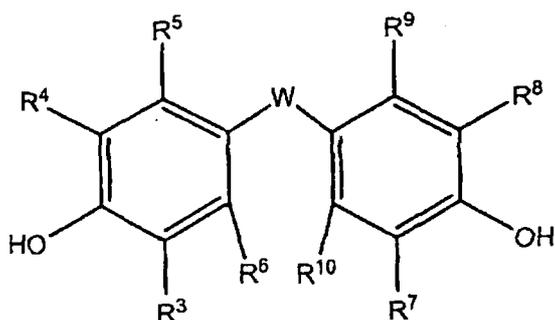
#### 脂族二醇：

异山梨醇：1,4:3,6-二氢-D-山梨醇、三环癸烷-二甲醇(TCDDM)、4,8-双(羟基甲基)三环癸烷、四甲基环丁烷二醇(TMCBD)、2,2,4,4-四甲基环丁烷-1,3-二醇、混合异构体、顺式/反式-1,4-环己烷二甲醇(CHDM)，顺式/反式-1,4-双(羟基甲基)环己烷、环己-1,4-亚基二甲醇、反式-1,4-环己烷二甲醇(tCHDM)、反式-1,4-双(羟基甲基)环己烷、顺式-1,4-环己烷二甲醇(cCHDM)、顺式-1,4-双(羟基甲基)环己烷、顺式-1,2-环己烷二甲醇、1,1'-双(环己基)-4,4'-二醇、二环己基-4,4'-二醇、4,4'-二羟基双环己基，和聚(乙二醇)。

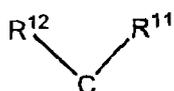
#### 酸：

1,10-十二烷二酸(DDDA)、己二酸、己烷二酸、间苯二甲酸、1,3-苯二羧酸、对苯二甲酸、1,4-苯二羧酸、2,6-萘二羧酸、3-羟基苯甲酸(mHBA)，和 4-羟基苯甲酸(pHBA)。

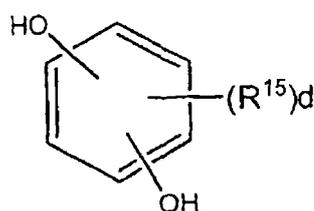
进一步设想二羟基组合物包括二羟基芳族化合物。本发明的优选二羟基芳族组合物是双酚 A(BPA)。然而，可以使用本发明的其它二羟基芳族化合物和选自具有如下结构的双酚：



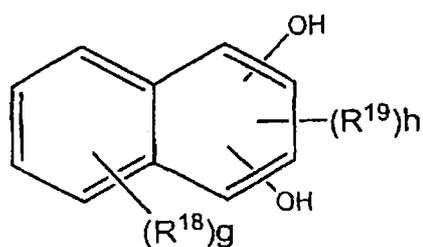
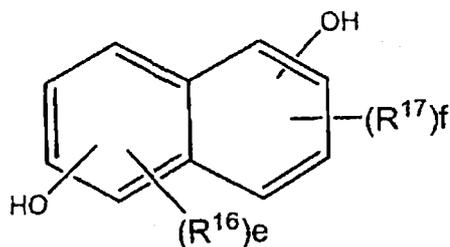
其中  $R^3$ - $R^{10}$  独立地是氢原子、卤素原子、硝基、氰基、 $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_4$ - $C_{20}$  环烷基、或  $C_6$ - $C_{20}$  芳基；W 是键、氧原子、硫原子、 $SO_2$  基团、 $C_1$ - $C_{20}$  脂族基团、 $C_6$ - $C_{20}$  芳族基团、 $C_6$ - $C_{20}$  环脂族基团、或如下基团：



其中  $R^{11}$  和  $R^{12}$  独立地是氢原子、 $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_4$ - $C_{20}$  环烷基、或  $C_4$ - $C_{20}$  芳基；或  $R^{11}$  和  $R^{12}$  一起形成  $C_4$ - $C_{20}$  环脂族环，它任选地由一个或多个  $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_6$ - $C_{20}$  芳基、 $C_5$ - $C_{21}$  芳烷基、 $C_5$ - $C_{20}$  环烷基、或其组合取代；具有如下结构的二羟基苯



其中  $R^{15}$  各自独立地是氢原子、卤素原子、硝基、氰基、 $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_4$ - $C_{20}$  环烷基、或  $C_4$ - $C_{20}$  芳基，d 是整数 0-4；和具有如下结构的二羟基萘：



其中  $R^{16}$ ,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$  和  $R^{19}$  各自独立地是氢原子、卤素原子、硝基、氰基、 $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_4$ - $C_{20}$  环烷基、或  $C_4$ - $C_{20}$  芳基；e 和 f 是整数 0-3，g 是整

数 0-4, 和 h 是整数 0-2。

合适的双酚由如下物质说明:

- 2,2-双(4-羟苯基)丙烷(双酚 A);
- 2,2-双(3-氯-4-羟苯基)丙烷;
- 2,2-双(3-溴-4-羟苯基)丙烷;
- 2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷;
- 2,2-双(4-羟基-3-异丙基苯基)丙烷;
- 2,2-双(3-叔丁基-4-羟苯基)丙烷;
- 2,2-双(3-苯基-4-羟苯基)丙烷;
- 2,2-双(3,5-二氯-4-羟苯基)-丙烷;
- 2,2-双(3,5-二溴-4-羟苯基)丙烷;
- 2,2-双(3,5-二甲基-4-羟苯基)丙烷;
- 2,2-双(3-氯-4-羟基-5-甲基苯基)丙烷;
- 2,2-双(3-溴-4-羟基-5-甲基苯基)丙烷;
- 2,2-双(3-氯-4-羟基-5-异丙基苯基)丙烷;
- 2,2-双(3-溴-4-羟基-5-异丙基苯基)丙烷;
- 2,2-双(3-叔丁基-5-氯-4-羟苯基)丙烷;
- 2,2-双(3-溴-5-叔丁基-4-羟苯基)丙烷;
- 2,2-双(3-氯-5-苯基-4-羟苯基)丙烷;
- 2,2-双(3-溴-5-苯基-4-羟苯基)丙烷;
- 2,2-双(3,5-二异丙基-4-羟苯基)丙烷;
- 2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙烷;
- 2,2-双(3,5-二苯基-4-羟苯基)丙烷;
- 2,2-双(4-羟基-2,3,5,6-四氯苯基)丙烷;
- 2,2-双(4-羟基-2,3,5,6-四溴苯基)丙烷;
- 2,2-双(4-羟基-2,3,5,6-四甲基苯基)丙烷;
- 2,2-双(2,6-二氯-3,5-二甲基-4-羟苯基)丙烷;
- 2,2-双(2,6-二溴-3,5-二甲基-4-羟苯基)丙烷;
- 1,1-双(4-羟苯基)环己烷;
- 1,1-双(3-氯-4-羟苯基)环己烷;
- 1,1-双(3-溴-4-羟苯基)环己烷;

1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷;  
1,1-双(4-羟基-3-异丙基苯基)环己烷;  
1,1-双(3-叔丁基-4-羟苯基)环己烷;  
1,1-双(3-苯基-4-羟苯基)环己烷;  
1,1-双(3,5-二氯-4-羟苯基)环己烷;  
1,1-双(3,5-二溴-4-羟苯基)环己烷;  
1,1-双(3,5-二甲基-4-羟苯基)环己烷;  
1,1-双(3-氯-4-羟基-5-甲基苯基)环己烷;  
1,1-双(3-溴-4-羟基-5-甲基苯基)环己烷;  
1,1-双(3-氯-4-羟基-5-异丙基苯基)环己烷;  
1,1-双(3-溴-4-羟基-5-异丙基苯基)环己烷;  
1,1-双(3-叔丁基-5-氯-4-羟苯基)环己烷;  
1,1-双(3-溴-5-叔丁基-4-羟苯基)环己烷;  
1,1-双(3-氯-5-苯基-4-羟苯基)环己烷;  
1,1-双(3-溴-5-苯基-4-羟苯基)环己烷;  
1,1-双(3,5-二异丙基-4-羟苯基)环己烷;  
1,1-双(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)环己烷;  
1,1-双(3,5-二苯基-4-羟苯基)环己烷;  
1,1-双(4-羟基-2,3,5,6-四氯苯基)环己烷;  
1,1-双(4-羟基-2,3,5,6-四溴苯基)环己烷;  
1,1-双(4-羟基-2,3,5,6-四甲基苯基)环己烷;  
1,1-双(2,6-二氯-3,5-二甲基-4-羟苯基)环己烷;  
1,1-双(2,6-二溴-3,5-二甲基-4-羟苯基)环己烷;  
1,1-双(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;  
1,1-双(3-氯-4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;  
1,1-双(3-溴-4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;  
1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;  
1,1-双(4-羟基-3-异丙基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;  
1,1-双(3-叔丁基-4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;  
1,1-双(3-苯基-4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;  
1,1-双(3,5-二氯-4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;

1,1-双(3,5-二溴-4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;  
 1,1-双(3,5-二甲基-4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;  
 1,1-双(3-氯-4-羟基-5-甲基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;  
 1,1-双(3-溴-4-羟基-5-甲基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;  
 1,1-双(3-氯-4-羟基-5-异丙基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;  
 1,1-双(3-溴-4-羟基-5-异丙基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;  
 1,1-双(3-叔丁基-5-氯-4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;  
 1,1-双(3-溴-5-叔丁基-4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;  
 双(3-氯-5-苯基-4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;  
 1,1-双(3-溴-5-苯基-4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;  
 1,1-双(3,5-二异丙基-4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;  
 1,1-双(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;  
 1,1-双(3,5-二苯基-4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;  
 1,1-双(4-羟基-2,3,5,6-四氯苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;  
 1,1-双(4-羟基-2,3,5,6-四溴苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;  
 1,1-双(4-羟基-2,3,5,6-四甲基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;  
 1,1-双(2,6-二氯-3,5-二甲基-4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;  
 1,1-双(2,6-二溴-3,5-二甲基-4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷;  
 4,4'-二羟基-1,1-联苯;  
 4,4'-二羟基-3,3'-二甲基-1,1-联苯;  
 4,4'-二羟基-3,3'-二辛基-1,1-联苯;  
 4,4'-二羟基二苯基醚;  
 4,4'-二羟基二苯基硫醚;  
 1,3-双(2-(4-羟苯基)-2-丙基)苯;  
 1,3-双(2-(4-羟基-3-甲基苯基)-2-丙基)苯;  
 1,4-双(2-(4-羟苯基)-2-丙基)苯, 和  
 1,4-双(2-(4-羟基-3-甲基苯基)-2-丙基)苯。

合适的二羟基苯由如下物质说明: 对苯二酚、间苯二酚、甲基对苯二酚、丁基对苯二酚、苯基对苯二酚、4-苯基间苯二酚和4-甲基间苯二酚。

合适的二羟基萘由 2,6-二羟基萘; 2,6-二羟基-3-甲基萘; 和 2,6-二羟基-3-苯基萘说明。

合适的二羟基萘由 1,4-二羟基萘; 1,4-二羟基-2-甲基萘; 1,4-二羟基-2-苯基萘和 1,3-二羟基萘说明。

根据本发明使用的二羟基组合物的相对量和选择基于获得的聚醚酰亚胺嵌段共聚物的所需组成和特性而选择。

在 0.10-0.90 的聚醚酰亚胺或聚酰亚胺嵌段与嵌段共聚物的重量比和更优选在 0.20-0.80 的重量比下, 本发明的嵌段共聚碳酸酯将聚醚酰亚胺或聚酰亚胺嵌段引入共聚碳酸酯。

在本发明的特别优选实施方案中, 嵌段共聚碳酸酯具有单一 Tg。Tg 是优选至少 130°C 和更优选至少 150°C。

发现本发明的嵌段共聚碳酸酯特别用作聚碳酸酯和聚醚酰亚胺或聚酰亚胺的共混物中的增容剂。这些组合物可以在常规混合装置, 如捏合机和螺杆挤出机中制备, 或通过混合组分的溶液和然后通过脱挥发份挤出机分离组合物而制备。

当在此和在所附权利要求中使用, "相容" 表示聚合物的共混物或组合物, 其中组分聚合物避免在加工期间或之后组分的成层。相容性对于不同树脂的混合物具有极大的重要性, 这是由于它保证均匀性, 和性能的一致, 从而极大地促进组合物的随后加工和使用。不相容共混物分离成主要包含它们自身组分的相, 和由此可以考虑为不混溶。此特性, 与经过相边界的通常低物理吸引力结合, 通常引起不混溶/不相容共混物体系具有差的机械性能, 由此阻止有用聚合物共混物的制备。当两种聚合物的共混物显示单一玻璃化转变温度(Tg)时, 它通常意味着树脂组分是相容的。然而, 单一 Tg 对于相容化的共混物不是必要条件。

一旦形成, 产物组合物可以采用任何常规的方式利用(或进一步加工)。它的应用包括, 例如用于包装的坚韧薄膜(tough film)。也可以将它们注塑或挤出以生产各种有用热塑性制品。

除至少两种聚合物组分以外, 本组合物可包含任何常规添加剂, 该添加剂的目的是已知的。这些添加剂包括阻燃剂, 抗冲改进剂, 颜料, 着色剂(tints), 增强材料如玻璃纤维, 抗氧剂等。它们可以在熔体混合之前或之后与组合物结合。

本发明进一步提供制备嵌段共聚碳酸酯的新颖方法。聚醚酰亚胺或聚酰亚胺嵌段共聚物, 其中聚酰亚胺或聚醚酰亚胺嵌段的平均 Mn 大于 7,000,

优选由本发明的方法制备。然而，本发明的方法不限于生产嵌段聚合物，其中聚醚酰亚胺或聚酰亚胺嵌段的平均  $M_n$  大于 7,000。包括在 US 4,657,977 中公开的那些的界面工艺公开了制备聚醚酰亚胺嵌段共聚碳酸酯的方法，该文献在此引入作为参考，该方法通常包括如下步骤：在碳酰氯存在下在与聚碳酸酯的界面共聚之前分离聚醚酰亚胺低聚物。一旦分离聚醚酰亚胺，然后将它与聚碳酸酯共聚。在此发现不再要求在与二羟基组合物的共聚之前分离聚醚酰亚胺嵌段的步骤。在作为碳酸酯源的活化的碳酸二芳基酯存在下，通过熔体共聚聚醚酰亚胺或聚酰亚胺嵌段与不同于聚醚酰亚胺或聚酰亚胺嵌段的二羟基组合物，极大地增加在聚醚酰亚胺或聚酰亚胺嵌段和聚碳酸酯嵌段之间的连接反应速率。通过在活化的碳酸酯存在下反应聚醚酰亚胺或聚酰亚胺嵌段与二羟基组合物，本发明具有如下益处：降低反应所需的时间和增加嵌段在嵌段共聚碳酸酯中分布的无规性。这具有如下效果：提供聚醚酰亚胺或聚酰亚胺和聚碳酸酯在嵌段共聚物中的更均匀分布，由此提供更高分子量的嵌段共聚碳酸酯，发现该嵌段共聚碳酸酯显示单一  $T_g$  数值。此外，通过消除分离聚醚酰亚胺或聚酰亚胺嵌段的步骤，降低完全反应所需的工艺设备的数量。

本发明消除在与二羟基组合物的共聚之前分离羟基封端的聚醚酰亚胺或聚酰亚胺嵌段的步骤。然而，根据本发明可以将聚醚酰亚胺或聚酰亚胺嵌段分离和然后使用活化的碳酸酯作为碳酸酯源与聚碳酸酯共聚。

本发明的实施方案提供形成嵌段共聚碳酸酯的方法，其中所述方法包括如下步骤：

(i) 形成包括羟基封端的聚醚酰亚胺低聚物嵌段或聚酰亚胺低聚物嵌段的第一反应混合物，

(ii) 向第一反应混合物中加入活化的碳酸酯和二羟基组合物，由此形成第二反应混合物，和

(iii) 使第二反应混合物反应，

由此形成嵌段共聚碳酸酯。

一般而言由本发明的方法制备的嵌段共聚物包括来自活化的碳酸二芳基酯的残基。由此本发明提供包括如下残基的嵌段共聚物：

(i) 来自羟基封端的聚醚酰亚胺或聚酰亚胺的残基，

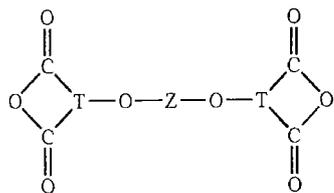
(ii) 来自不同于(i)的二羟基化合物的残基，和

(iii)来自活化的碳酸酯的残基。

优选本发明的共聚物显示单一 Tg。

羟基封端的聚醚酰亚胺低聚物嵌段:

用于本发明的方法的羟基封端的聚醚酰亚胺或聚醚酰亚胺嵌段的制备方法不特别受限制。US 专利号 4,657,977 和 4,611,048 公开了制备上述嵌段的方法和在此引入作为参考。羟基封端的聚醚酰亚胺嵌段可以由包括如下操作的方法制备: 使如下通式的双醚酸酐:



其中 T 和 Z 如以上所定义, 与如下通式的二胺:



其中 R 如以上所定义, 和如下通式的氨基醇反应:



其中  $\text{R}^1$  如以上所定义; 该双醚酸酐对该二胺对该氨基醇的摩尔比为约 0.4-0.5:0.2-0.423:0.4-0.077。

在此方面的优选特征中, 该双醚酸酐对该二胺对该氨基醇的摩尔比为  $1+b:b:2$ , 其中 b 是约 2-约 12 的整数。

用于制备聚醚酰亚胺的双醚酸酐是已知的或可以容易地由本领域技术人员制备。参见例如 Heath 等人, U.S. Pat. No. 3,847,867。通常, 将二元酚的二钠盐在一定条件下与硝基芳基酰亚胺反应, 其中形成 C--O-C 键以得到转化成双酸酐的双酰亚胺。

芳族双(醚酸酐)包括, 例如

2,2-双[4-(2,3-二羧基苯氧基)苯基]-丙烷二酸酐;

4,4'-双(2,3-二羧基苯氧基)二苯基醚二酸酐;

1,3-双(2,3-二羧基苯氧基)苯二酸酐;

4,4'-双(2,3-二羧基苯氧基)二苯硫醚二酸酐;

1,4-双(2,3-二羧基苯氧基)苯二酸酐;

4,4'-双(2,3-二羧基苯氧基)二苯甲酮二酸酐;

4,4-双(2,3-二羧基苯氧基)二苯基砷二酸酐;  
2,2-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酸酐;  
4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)二苯基醚二酸酐;  
4,4-双(3,4-二羧基苯氧基)二苯硫醚二酸酐;  
1,3-双(3,4-二羧基苯氧基)苯二酸酐;  
1,4-双(3,4-二羧基苯氧基)苯二酸酐;  
4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)二苯酮二酸酐;  
4-(2,3-二羧基苯氧基)-4,(3,4-二羧基苯氧基)二苯基-2,2-丙烷二酸酐等和这样二酸酐的混合物。

合适的有机二胺包括,例如间苯二胺、对苯二胺、4,4'-二氨基二苯基丙烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、联苯胺、4,4'-二氨基二苯硫醚、4,4'-二氨基二苯基砷、4,4'-二氨基二苯基醚、1,5-二氨基萘、3,3'-二甲基联苯胺、3,3'-二甲氧基联苯胺、2,4-双( $\beta$ -氨基-叔丁基)甲苯、双(对- $\beta$ -氨基-叔丁基苯基)醚、双(对- $\beta$ -甲基-邻-氨基戊基)苯、1,3-二氨基-4-异丙基苯、1,2-双(3-氨基丙氧基)乙烷、间-二甲苯二胺、对-二甲苯二胺、2,4-二氨基甲苯、2,6-二氨基甲苯、双(4-氨基环己基)甲烷、3-甲基七亚甲基二胺、4,4-二甲基七亚甲基二胺、2,11-十二烷二胺、2,2-二羟甲基丙二胺、八亚甲基二胺、3-甲氧基六亚甲基二胺、2,5-二甲基六亚甲基二胺、2,5-二甲基七亚甲基二胺、3-甲基七亚甲基二胺、5-甲基九亚甲基二胺、1,4-环己烷二胺、1,12-十八烷二胺、双(3-氨基丙基)硫化物、N-甲基-双(3-氨基丙基)胺、六亚甲基二胺、七亚甲基二胺、九亚甲基二胺、十亚甲基二胺、双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷,双(4-氨基丁基)四甲基二硅氧烷等。

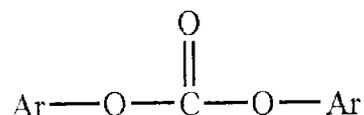
合适的芳族氨基醇的类型可以较宽地变化。通常,可以使用对氨基苯酚、间氨基苯酚、4-羟基-4'-氨基二苯酚丙烷、4-羟基-4'-氨基二苯基甲烷、氨基羟基二苯基砷、4-羟基-4'-氨基二苯基醚、2-羟基-4-氨基甲苯,和对于以上二胺给出的那些的任何说明性类似物。

通常,反应可以有利地采用公知的溶剂,如邻二氯苯、间甲酚/甲苯等,其中以进行在二酸酐和二胺之间的相互作用,在约 100°C-约 250°C 的温度下进行。或者,聚醚酰亚胺的制备可以包括:由任何以上二酸酐与任何以上二氨基化合物的熔体聚合,同时采用并流互混在高温下加热成分的混合物。通常,可以采用约 200°C-400°C,和优选 230°C-300°C 的熔体聚合温度。反

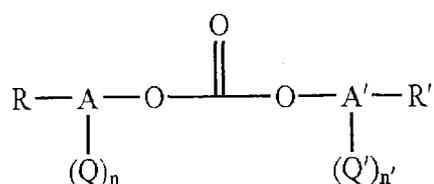
应条件和成分的比例可以较宽地依赖于所需分子量，特性粘度，和耐溶剂性变化。在此方面的优选特征中，该双醚酸酐对该二胺对该氨基醇的摩尔比为  $1+b:b:2$ ，其中  $b$  是约 2-约 12 的整数。二胺对氨基醇的摩尔比可变化，但通常为 33 %-83 摩尔%二胺对 67 %-17% 氨基醇。优选的摩尔比是 0.4-0.5 双醚酸酐对 0.2-0.423 二胺对 0.4-0.077 氨基醇。通常当在氯仿中在 25°C 下测量时，有用的羟基封端的聚醚酰亚胺低聚物的特性粘度大于 0.05 分升每克，优选 0.15-0.30 分升每克。可以设想制备聚醚酰亚胺嵌段的其它方法和不背离本发明的范围。

#### 活化的碳酸酯：

活化的碳酸酯优选衍生自活化的二芳基二碳酸酯或活化的碳酸二芳基酯和碳酸二苯酯的混合物。本发明的优选活化的碳酸二芳基酯是活化的碳酸二芳基酯如双甲基水杨基碳酸酯(BMSC)。然而，在此使用的术语"活化的碳酸二芳基酯"定义为碳酸二芳基酯，它对酯交换反应的反应性大于碳酸二苯酯。这样的活化的碳酸酯具有如下通式：



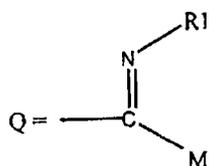
其中 Ar 是含有 6-30 个碳原子的取代芳族基团。优选的活化的碳酸酯具有如下的更具体通式：



其中 Q 和 Q' 每个独立地是活化基团。A 和 A' 每个独立地是芳族环，该芳族环依赖于它们取代基的数目和位置可以相同或不同，和  $n$  或  $n'$  是零直到等于芳族环 A 和 A' 上取代的可替代氢基团数目的最大值的整数，其中  $n+n'$  大于或等于 1。R 和 R' 每个独立地是取代基如烷基、取代烷基、环烷基、烷氧基、芳基、烷基芳基、氰基、硝基、卤素，和羧烷氧基。R 基团的数目是整数和可以是 0 直到等于芳族环 A 上可替代氢基团数目的最大值减数目  $n$ 。R' 基团的数目是整数和可以是 0 直到等于芳族环 A' 上可替代氢基团数目的

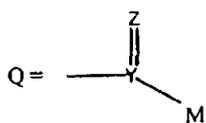
最大值减数目  $n'$ 。芳族环上 R 和 R' 取代基的数目, 类型, 和位置不受限制, 除非它们失活碳酸酯和导致反应性不如碳酸二苯酯的碳酸酯。

活化基团 Q 和 Q' 的非限制性例子是: 烷氧基羰基、卤素、硝基、酰胺基团、砷基团、亚砷基团、或具有以下所示结构的亚胺基团:



— Q

Q= 卤素或  $\text{NO}_2$



Y=C、N、S、SO

Z=O、N

M = N-二烷基、烷基、芳基、芳氧基、烷氧基

R1=烷基或芳基

活化的碳酸酯的具体和非限制性例子包括

双(邻甲氧基羰基苯基)碳酸酯,

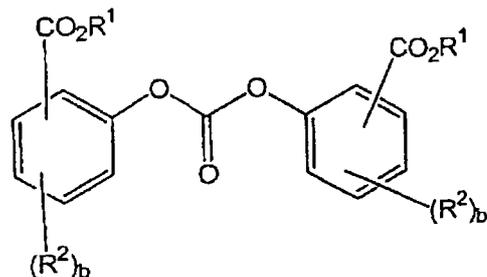
双(邻氯苯基)碳酸酯,

双(邻硝基苯基)碳酸酯,

双(邻乙酰基苯基)碳酸酯,

双(邻苯基酮苯基)碳酸酯,

双(邻甲酰基苯基)碳酸酯。这些结构的不对称结合, 其中 A 和 A' 上的取代数目和类型不同, 也可用于本发明。活化的碳酸酯的优选结构是具有如下结构的酯取代碳酸二芳基酯:



其中  $\text{R}^1$  各自独立地是  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  烷基、 $\text{C}_4$ - $\text{C}_{20}$  环烷基、或  $\text{C}_4$ - $\text{C}_{20}$  芳族基团;  
 $\text{R}^2$  各自独立地是卤素原子、氰基、硝基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  烷基、 $\text{C}_4$ - $\text{C}_{20}$  环烷基、 $\text{C}_4$ - $\text{C}_{20}$

芳族基团、 $C_1$ - $C_{20}$  烷氧基、 $C_4$ - $C_{20}$  环烷氧基、 $C_4$ - $C_{20}$  芳氧基、 $C_1$ - $C_{20}$  烷基硫代、 $C_4$ - $C_{20}$  环烷基硫代、 $C_4$ - $C_{20}$  芳基硫代、 $C_1$ - $C_{20}$  烷基亚磺酰基、 $C_4$ - $C_{20}$  环烷基亚磺酰基、 $C_4$ - $C_{20}$  芳基亚磺酰基、 $C_1$ - $C_{20}$  烷基磺酰基、 $C_4$ - $C_{20}$  环烷基磺酰基、 $C_4$ - $C_{20}$  芳基磺酰基、 $C_1$ - $C_{20}$  烷氧基羰基、 $C_4$ - $C_{20}$  环烷氧基羰基、 $C_4$ - $C_{20}$  芳氧基羰基、 $C_2$ - $C_{60}$  烷基氨基、 $C_6$ - $C_{60}$  环烷基氨基、 $C_5$ - $C_{60}$  芳基氨基、 $C_1$ - $C_{40}$  烷基氨基羰基、 $C_4$ - $C_{40}$  环烷基氨基羰基、 $C_4$ - $C_{40}$  芳基氨基羰基、或  $C_1$ - $C_{20}$  酰基氨基；和 b 各自独立地是整数 0-4。至少一个取代基  $CO_2R^1$  优选相对于碳酸酯基团在邻位连接。

优选的酯取代碳酸二芳基酯的例子包括但不限于双(甲基水杨基)碳酸酯(CAS Registry No. 82091-12-1)，双(乙基水杨基)碳酸酯，双(丙基水杨基)碳酸酯，双(丁基水杨基)碳酸酯，双(苄基水杨基)碳酸酯，双(甲基 4-氯水杨基)碳酸酯等。典型地由于它的较低分子量和较高蒸气压，BMSC 优选用于熔体聚碳酸酯合成。

确定是否特定碳酸二芳基酯被活化或未被活化的一种方法是进行在特定碳酸二芳基酯与苯酚如对-(1,1,3,3-四甲基)丁基苯酚之间的模型酯交换反应。此苯酚是优选的，这是由于它仅具有一个反应性部位，具有低挥发性和具有与双酚-A 的相似反应性。模型酯交换反应在大于特定碳酸二芳基酯和对-(1,1,3,3-四甲基)丁基苯酚的熔点的温度下和在酯交换催化剂存在下进行，它通常是氢氧化钠或苯酚钠的水溶液。酯交换催化剂的优选浓度是约 0.001 摩尔%，基于苯酚或碳酸二芳基酯的摩尔数。和优选的反应温度是 200 °C。但条件和催化剂浓度的选择可以依赖于反应物的反应性和反应物的熔点变化以提供方便的反应速率。对反应温度的唯一限制在于温度必须低于反应物的降解温度。如果反应温度引起反应物挥发和影响反应物摩尔平衡，可以使用密封管。反应物的平衡浓度的测定由如下方式完成：在反应过程期间的反应取样和然后使用本领域技术人员公知的检测方法如 HPLC(高压液相色谱)分析反应混合物。需要特别注意使得在从反应容器取出样品之后样品不继续反应。这通过在冰浴中将样品冷却下来和通过在 HPLC 溶剂体系的水相中采用反应骤冷酸如乙酸而完成。除冷却反应混合物以外，将反应骤冷酸直接引入反应样品也是理想的。乙酸在 HPLC 溶剂体系的水相中的优选浓度是 0.05 % (v/v)。当达到平衡时从反应物和产物的浓度确定平衡常数。当在反应混合物的取样时反应混合物中组分的浓度达到较少或没有

变化的点时，假定达到平衡。平衡常数可以从平衡下反应物和产物的浓度由本领域技术人员公知的方法确定。相对平衡常数( $K_{\text{试验}}/K_{\text{DPC}}$ )大于1的碳酸二芳基酯考虑为比碳酸二苯酯具有更有利的平衡和是活化的碳酸酯，而平衡常数为1或更小的碳酸二芳基酯考虑为比碳酸二苯酯具有相同或较少的有利平衡和考虑为不是活化的。通常优选当进行酯交换反应时，采用与碳酸二苯酯相比具有非常高反应性的活化的碳酸酯。优选是平衡常数大于碳酸二芳基酯平衡常数的至少10倍的活化的碳酸酯。

非活化基团的一些非限制性例子是烷基、环烷基或氰基，该基团当在相对于碳酸酯基团的邻位存在时，预期不会导致活化的碳酸酯。非活化的碳酸酯的一些具体和非限制性例子是双(邻甲基苯基)碳酸酯，双(对枯基苯基)碳酸酯，双(对(1,1,3,3-四甲基)丁基苯基)碳酸酯和双(邻氰基苯基)碳酸酯。这些结构的不对称结合也预期导致非活化的碳酸酯。

如果活化基团使碳酸二芳基酯的反应性仍然大于碳酸二苯酯，其中一个芳基被活化和一个芳基未被活化或被去活化的不对称碳酸二芳基酯也可用于本发明。

碳酸酯也可以衍生自二羧酸、二羧酸酯或二羧酸酰卤。这样的重复结构单元典型地是聚酯-聚碳酸酯单元。二羧酸的非限制性例子包括对苯二甲酸、间苯二甲酸、癸二酸、癸烷二酸、十二烷二酸等。二羧酸酯的非限制性例子包括癸二酸二苯酯、对苯二甲酸二苯酯、间苯二甲酸二苯酯、癸烷二酸二苯酯、十二烷二酸二苯酯等。二羧酸酰卤的非限制性例子包括对苯二甲酰氯、间苯二甲酰氯、癸二酰氯、癸烷二酰氯、十二烷二酰氯等。在根据本发明的共聚的聚碳酸酯中，这样的聚酯-聚碳酸酯单元可以存在的比例为至多50摩尔%，优选不大于30摩尔%。

平衡容器中反应的理论化学计量学要求1:1的二羟基化合物对碳酸二芳基酯组合物的摩尔比。然而，在实施本发明中平衡容器中的摩尔比合适地为0.25:1-3:1，更优选1:0.95到1:1.05和更优选1:0.98到1:1.02。

#### 二羟基:

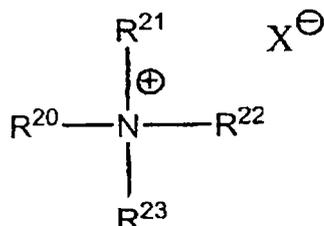
如上所述，本发明的二羟基化合物不受特别限制。选择二羟基化合物使得它不同于与其共聚的聚酰亚胺或聚醚酰亚胺嵌段。

#### 催化剂:

根据本发明的方法使用的典型催化剂体系包括碱，和优选包括碱土离

子或碱金属离子的至少一个来源，和/或至少一种季铵化合物、季磷化合物或其混合物。碱土离子或碱金属离子的来源以一定的数量使用使得碱土离子或碱金属离子在反应混合物中存在的数量为  $10^{-5}$  到  $10^{-8}$  摩尔碱土离子或碱金属离子每摩尔采用的二羟基化合物。

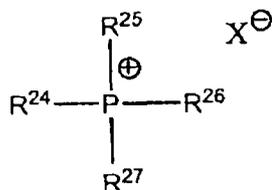
季铵化合物选自具有如下结构的有机铵化合物：



其中  $\text{R}^{20}$ - $\text{R}^{23}$  独立地是  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  烷基、 $\text{C}_4$ - $\text{C}_{20}$  环烷基、或  $\text{C}_4$ - $\text{C}_{20}$  芳基；和  $\text{X}$  是有机或无机阴离子。在本发明的一种实施方案中阴离子  $\text{X}$  是选自氢氧根、卤根、羧酸根、磺酸根、硫酸根、甲酸根、碳酸根、和碳酸氢根的阴离子。

合适有机季铵化合物的非限制性例子是氢氧化四甲基铵、氢氧化四丁基铵、乙酸四甲基铵、甲酸四甲基铵和乙酸四丁基铵。通常优选是氢氧化四甲基铵。

季磷化合物选自具有如下结构的有机磷化合物：



$\text{R}^{24}$ - $\text{R}^{27}$  独立地是  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  烷基、 $\text{C}_4$ - $\text{C}_{20}$  环烷基、或  $\text{C}_4$ - $\text{C}_{20}$  芳基；和  $\text{X}$  是有机或无机阴离子。在本发明的一种实施方案中阴离子  $\text{X}$  选自氢氧根、卤根、羧酸根、磺酸根、硫酸根、甲酸根、碳酸根、和碳酸氢根。合适的有机季磷化合物由如下物质说明：氢氧化四甲基磷、乙酸四甲基磷、甲酸四甲基磷、氢氧化四丁基磷、和乙酸四丁基磷 (TBPA)。通常优选是 TBPA。

在  $\text{X}$  是多价阴离子如碳酸根或硫酸根的情况下，理解合适地平衡季铵和磷结构中的正和负电荷。例如，在  $\text{R}^{20}$ - $\text{R}^{23}$  每个是甲基和  $\text{X}$  是碳酸根的情况下，理解  $\text{X}$  表示  $1/2(\text{CO}_3^{-2})$ 。

碱土离子的合适来源包括碱土氢氧化物如氢氧化镁和氢氧化钙。碱金属离子的合适来源包括由氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾说明的碱金属氢

氧化物。碱土和碱金属离子的其它来源包括羧酸盐，如乙酸钠和乙二胺四乙酸(EDTA)的衍生物如 EDTA 四钠盐，和 EDTA 镁二钠盐。通常优选是氢氧化钠。

采用的催化剂数量典型地基于用于聚合反应的二羟基化合物的总摩尔数。当提及催化剂，例如磷盐对用于聚合反应的所有二羟基化合物的比例时，它方便地表示磷盐摩尔数每摩尔二羟基化合物，意味着磷盐摩尔数除以反应混合物中存在的每种单独二羟基化合物的摩尔数的总和。采用的有机铵或磷盐的量典型地为  $1 \times 10^{-2}$  到  $1 \times 10^{-5}$ ，优选  $1 \times 10^{-3}$  到  $1 \times 10^{-4}$  摩尔每摩尔第一种和第二种二羟基化合物总量。无机金属氢氧化物催化剂的使用量典型地对应于  $1 \times 10^{-4}$  到  $1 \times 10^{-8}$ ，优选  $1 \times 10^{-4}$  到  $1 \times 10^{-7}$  摩尔金属氢氧化物每摩尔第一种和第二种二羟基化合物总量。

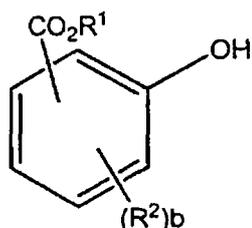
在根据本发明的方法的第三催化剂体系中，可以单独采用碱金属氢氧化物。如以上所讨论，碱金属氢氧化物由氢氧化钠、氢氧化锂，和氢氧化钾说明。由于它的相对低成本，通常优选是氢氧化钠。

#### 方法：

本发明的方法包括在熔体聚合条件下在活化的碳酸二芳基酯存在下使得聚酰亚胺或聚醚酰亚胺低聚物与二羟基组合物接触。制备包括羟基封端的聚酰亚胺或聚醚酰亚胺嵌段的第一反应混合物。如上所述第一反应混合物可以由如下方式形成：反应以上提及的组分和构造聚酰亚胺或聚醚酰亚胺嵌段的所需分子量，或可以将聚酰亚胺或聚醚酰亚胺嵌段预形成和随后溶于溶剂以生产第一反应混合物。

将活化的碳酸酯和二羟基组合物引入第一反应混合物，而在其中形成第二反应混合物。将第二反应混合物保持在熔体聚合条件下，所述条件足以偶合聚酰亚胺或聚醚酰亚胺嵌段和二羟基组合物的游离羟基端基以生产嵌段共聚物。

在本发明的实施方案中，由此方法生产所得的嵌段共聚碳酸酯除 C=O 键以外包含来自活化的碳酸酯的残基。此残基典型地是具有如下结构的酯取代苯酚：



其中  $R^1$  是  $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_4$ - $C_{20}$  环烷基、或  $C_4$ - $C_{20}$  芳族基团； $R^2$  各自独立地是氢原子、卤素原子、氰基、硝基、 $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_4$ - $C_{20}$  环烷基、 $C_4$ - $C_{20}$  芳族基团、 $C_1$ - $C_{20}$  烷氧基、 $C_4$ - $C_{20}$  环烷氧基、 $C_4$ - $C_{20}$  芳氧基、 $C_1$ - $C_{20}$  烷基硫代、 $C_4$ - $C_{20}$  环烷基硫代、 $C_4$ - $C_{20}$  芳基硫代、 $C_1$ - $C_{20}$  烷基亚磺酰基、 $C_4$ - $C_{20}$  环烷基亚磺酰基、 $C_4$ - $C_{20}$  芳基亚磺酰基、 $C_1$ - $C_{20}$  烷基磺酰基、 $C_4$ - $C_{20}$  环烷基磺酰基、 $C_4$ - $C_{20}$  芳基磺酰基、 $C_1$ - $C_{20}$  烷氧基羰基、 $C_4$ - $C_{20}$  环烷氧基羰基、 $C_4$ - $C_{20}$  芳氧基羰基、 $C_2$ - $C_{60}$  烷基氨基、 $C_6$ - $C_{60}$  环烷基氨基、 $C_5$ - $C_{60}$  芳基氨基、 $C_1$ - $C_{40}$  烷基氨基羰基、 $C_4$ - $C_{40}$  环烷基氨基羰基、 $C_4$ - $C_{40}$  芳基氨基羰基、和  $C_1$ - $C_{20}$  酰基氨基；和  $b$  是整数 0-4。酯取代苯酚典型地是如下物质的一种或组合：水杨酸甲酯、水杨酸乙酯、水杨酸异丙酯和水杨酸苄酯。

实施例：

为详细描述了本发明，提供以下实施例。实施例不应当考虑为限制本发明的范围，但仅考虑为其说明和代表。

在实施例中几个术语会被提及和具有如下意义：

MABPA:单氨基 BPA(如 4-NH<sub>2</sub>, 4'-OH, 也称作亚异丙基二苯酚)；

BPADA:2,2-双[4-2,3-二羧基苯氧基苯基]丙烷二酸酐；

MPD:间苯二胺；

O-DCB:邻二氯苯；

HQ:对苯二酚；

BP:4,4'联苯酚；

PEI:聚醚酰亚胺；

BPAPC:双酚 A 聚碳酸酯；

4-AP:4-氨基苯酚；

3-AP:3-氨基苯酚；

BMSC:双甲基水杨酸酯；和

BPA:双酚 A.

分子量由 GPC 相对于聚苯乙烯标准物测量。

### 实施例 1-6:

实施例 1-6 展示嵌段共聚碳酸酯可以由如下操作的方法制备: 形成羟基封端的聚醚酰亚胺低聚物(步骤(I)), 分离它和然后在活化的碳酸二芳基酯存在下将它与不同于羟基封端的聚醚酰亚胺低聚物的二羟基化合物共聚(步骤(H))。

#### I. 制备羟基封端的聚醚酰亚胺低聚物:

(A): 表 1: 试剂 I(A)

摩尔

BPADA	106.284g (0.2042mol)
MPD	20.330g (0.188mol)
MABPA	3.7051g (0.0163mol)
o-DCB	140ml

将 BPADA 在 o-DCB 中的混合物放入装配机械搅拌器, 和 Dean-Stark 疏水器/冷凝器与氮气旁路的 500 ml 3-颈圆底烧瓶。将混合物浸入预热到 165 °C 的油浴。在获得透明黄色溶液之后, 将熔融的 MPD 滴加到溶液中和将工艺中形成的水与 o-DCB 共蒸馏和在 Dean-Stark 疏水器中收集。在 MPD 加入结束时, 收集大约 5.8 ml 水。将温度升高到 175 °C 和蒸馏持续 10-15 min。总共收集 6.0 ml 水。然后向溶液中加入 ~55 ml 的 o-DCB 和将温度升高到 200 °C。将约 50 ml 的 o-DCB 从 Dean-Stark 疏水器以 ~10 ml 增量收集以保证水的形成停止。热枪用于加热油液位以上的烧瓶以保证形成的水不冷凝回反应溶液。然后加热在 200-205 °C 下持续 6 小时, 然后除去油浴和使反应混合物冷却和在室温下在氮气下静置过夜。

然后将反应溶液再加热到 170 °C。当反应混合物达到 170 °C 时加入氨基-BPA。再开始蒸馏以脱除形成的水。在蒸馏期间没有收集到可见的水。在 ~15 min 之后加入大约 30 ml o-DCB, 和将温度升高到 200 °C。蒸馏持续和将 30 ml 的 o-DCB 从 Dean-Stark 疏水器以 10 ml 增量收集以保证脱除形成的所有水。加热持续 ~6 小时。将粘性溶液采用氯仿稀释和由采用少量异丙醇从庚烷的沉淀而获得低聚物。I(a)的结果总结于表 2。

表 2:

低聚物的 Mn(PS)	11106
低聚物的 Mw(PS)	23736

低聚物的 Tg(°C)	207
-------------	-----

(B):更低分子量羟基封端的聚醚酰亚胺嵌段使用与 I(a)中相同的过程采用进料的如下变化制备: BPADA-106.284(g)(0.204) 摩尔, MPD-19.440(g)(0.180 摩尔)和单氨基 BPA-7.4109(g)(0.0326 摩尔)。

表 3:试剂 I(B)

BPADA	106.284g ( 0.2042mol )
MPD	19.440g ( 0.180mol )
MABPA	7.4109g ( 0.0326mol )
o-DCB	140ml

I(B)的结果总结于表 8。

表 4:

低聚物的 Mn(PS)	8238
低聚物的 Mw(PS)	14551
低聚物的 Tg(°C)	198

## II.与另一种二羟基组合物的共聚:

实施例 1-6 展示在活化的碳酸二芳基酯(如 BMSC)存在下通过共聚一种上面制备的羟基封端的聚醚酰亚胺低聚物和二羟基组合物获得嵌段共聚碳酸酯。

### 实施例 1:(70 % 聚醚酰亚胺-30 % BPAPC 共聚物)

将 19.2637(g)BPA, 50(g)来自 I(A)的羟基封端的 PEI 低聚物, 和 29.3368(g)BMSC 的混合物放入装配机械搅拌器, 蒸馏适配器和温度探头的 500 ml 3 颈圆底烧瓶。向混合物中加入 90ul 的 NaOH 的  $1 \times 10^{-3}$  M 水溶液和 18ul 的 TBPA(乙酸四丁基磷)的 1.26 M 水溶液。将混合物在油浴中 @ 200°C 加热。开始获得稠悬浮糊剂并随着反应进行, 混合物变成粘性, 透明黄色流体。在约 4 小时之后, 将均匀, 粘性混合物尽可能多地倾入铝箔衬里的托盘。由采用液氮的固化脱除烧瓶中的剩余材料。回收总计 93.6(g)分离的 PEI-BPAPC 低聚物。

将 45.35(g)上述低聚物放入圆筒形反应管。将管子连接到装配冷凝系统, 真空源和不锈钢搅拌器和恒速驱动电机的反应系统。采用氮气保护反应系统。将固体采用电加热的铝块加热和温度设定到 220°C。在低聚物开始熔融之后, 在较低速度下开启搅拌器和启动真空, 压力缓慢下降直到达到

完全真空，同时温度逐渐升高到 310℃。在此过程期间，将水杨酸甲酯蒸馏和在接收管中收集(11.0(g))。反应混合物转变成非常粘性的透明流体材料。在反应结束时，终止真空和采用氮气冲洗系统。将反应管从系统脱除和除去叶片。通过从叶片剥离获得共聚物。

PEI 嵌段共聚物是透明的和单一 Tg 为 185℃，Mw(PS)43,911，和 Mn(PS)15,796。

实施例 2:(30 % 聚醚酰亚胺-70 % BPAPC 共聚物)

将 23.330(g)BPA，10.002(g)来自 I(A)的羟基封端的 PEI 低聚物，和 34.635(g)BMSC 的混合物放入装配机械搅拌器，蒸馏适配器和温度探头的 500 ml 3 颈圆底烧瓶。向混合物中加入 103ul 的 NaOH 的  $1 \times 10^{-3}$  M 水溶液和 20ul 的 TBPA(乙酸四丁基磷)的 1.26 M 水溶液。将混合物在油浴中 @ 200℃ 加热。开始获得稠悬浮糊剂并随着反应进行，混合物变成粘性，透明黄色流体。在约 4 小时之后，将均匀，粘性混合物尽可能多地倾入铝箔衬里的托盘。由采用液氮的固化脱除烧瓶中的剩余材料。回收总计 38.18(g)分离的 PEI-BPAPC 低聚物。

将 37.24(g)上述低聚物放入圆筒形反应管。将管子连接到装配冷凝系统，真空源和不锈钢搅拌器和恒速驱动电机的反应系统。采用氮气保护反应系统。将固体采用电加热的铝块加热和温度设定到 220℃。在低聚物开始熔融之后，在较低速度下开启搅拌器和启动真空，压力缓慢下降直到达到完全真空，同时温度逐渐升高到 310℃。在此过程期间，将水杨酸甲酯蒸馏和在接收管中收集(8.6(g))。在反应结束时，终止真空和采用氮气冲洗系统。将反应管从系统脱除和除去叶片。通过从叶片剥离获得共聚物。

PEI 嵌段共聚物是不透明的和具有 158℃和 210℃的两个 Tg 数值，Mw(PS)59,873，和 Mn(PS)19,898。

实施例 3:(50 % 聚醚酰亚胺-50 % BPAPC 共聚物)

将 16.184(g)BPA，18.010(g)来自 I(A)的羟基封端的 PEI 低聚物，和 24.249(g)BMSC 的混合物放入装配机械搅拌器，蒸馏适配器和温度探头的 500 ml 3 颈圆底烧瓶。向混合物中加入 72ul 的 NaOH 的  $1 \times 10^{-3}$  M 水溶液和 13ul 的 TBPA(乙酸四丁基磷)的 1.26 M 水溶液。将混合物在油浴中在 200℃ 下加热。开始获得稠悬浮糊剂并随着反应进行，混合物变成粘性，透明黄色流体。在约 4 小时之后，将均匀，粘性混合物尽可能多地倾入铝箔衬里

的托盘。由采用液氮的固化脱除烧瓶中的剩余材料。回收总计 53.7(g)分离的 PEI-BPAPC 低聚物。

将 45.0(g)上述低聚物放入圆筒形反应管。将管子连接到装配冷凝系统，真空源和不锈钢搅拌器和恒速驱动电机的反应系统。采用氮气保护反应系统。将固体采用电加热的铝块加热和温度设定到 220°C。在低聚物开始熔融之后，在较低速度下开启搅拌器和启动真空，压力缓慢下降直到达到完全真空，同时温度逐渐升高到 310°C。在此过程期间，将水杨酸甲酯蒸馏和在接收管中收集(16.1 克)。在反应结束时，终止真空和采用氮气冲洗系统。将反应管从系统脱除和除去叶片。通过从叶片剥离获得共聚物。

PEI 嵌段共聚物是不透明的和具有 160°C 和 198°C 的两个 Tg 数值，Mw(PS)99,541，和 Mn(PS)32,241。

实施例 4:(30 % 聚醚酰亚胺-70 % BPAPC 共聚物)

将 34.161(g)BPA，15.0057(g)来自 I(B)的羟基封端的 PEI 低聚物，和 47.0048 克 BMSC 的混合物放入装配机械搅拌器，蒸馏适配器和温度探头的 500 ml 3 颈圆底烧瓶。向混合物中加入 281ul 的 NaOH 的 1x10<sup>-3</sup>M 水溶液和 35ul 的 TMAH(氢氧化四甲基铵)的 1.00M 水溶液。将混合物在油浴中在 200°C 下加热。开始获得稠悬浮糊剂并随着反应进行，混合物变成粘性，透明黄色流体。在约 4 小时之后，将均匀，粘性混合物尽可能多地倾入铝箔衬里的托盘。由采用液氮的固化脱除烧瓶中的剩余材料。回收总计 82.8 克分离的 PEI-BPAPC 低聚物。

将 45.0(g)上述低聚物放入圆筒形反应管。将管子连接到装配冷凝系统，真空源和不锈钢搅拌器和恒速驱动电机的反应系统。采用氮气保护反应系统。将固体采用电加热的铝块加热和温度设定到 220°C。在低聚物开始熔融之后，在较低速度下开启搅拌器和启动真空，压力缓慢下降直到达到完全真空，同时温度逐渐升高到 310°C。在此过程期间，将水杨酸甲酯蒸馏和在接收管中收集(19.8(g))。在反应结束时，终止真空和采用氮气冲洗系统。将反应管从系统脱除和除去叶片。通过从叶片剥离获得共聚物。

PEI 嵌段共聚物是透明的和单一 Tg 为 165°C，Mw(PS)91,893，和 Mn(PS)22,449。

实施例 5:(70 % 聚醚酰亚胺-30 % BPAPC 共聚物)

将 15.4114(g)BPA，40.002(g)来自 I(B)的羟基封端的 PEI 低聚物，和

24.2508(g)BMSC 的混合物放入装配机械搅拌器，蒸馏适配器和温度探头的 500 ml 3 颈圆底烧瓶。向混合物中加入 152ul 的 NaOH 的  $1 \times 10^{-3}$ M 水溶液和 19ul 的 TMAH(氢氧化四甲基铵)的 1.00M 水溶液。将混合物在油浴中在 200°C 下加热。开始获得稠悬浮糊剂并随着反应进行，混合物变成粘性，透明黄色流体。在约 4 小时之后，将均匀，粘性混合物尽可能多地倾入铝箔衬里的托盘。由采用液氮的固化脱除烧瓶中的剩余材料。回收总计 60.34(g) 分离的 PEI-BPAPC 低聚物。

将 48.16(g)上述低聚物放入圆筒形反应管。将管子连接到装配冷凝系统，真空源和不锈钢搅拌器和恒速驱动电机的反应系统。采用氮气保护反应系统。将固体采用电加热的铝块加热和温度设定到 220°C。在低聚物开始熔融之后，在较低速度下开启搅拌器和启动真空，压力缓慢下降直到达到完全真空，同时温度逐渐升高到 310°C。在此过程期间，将水杨酸甲酯蒸馏和在接收管中收集(11.8(g))。在反应结束时，终止真空和采用氮气冲洗系统。将反应管从系统脱除和除去叶片。通过从叶片剥离获得共聚物。

PEI 嵌段共聚物是透明的和单一  $T_g$  为 190°C， $M_w(PS)60,364$ ，和  $M_n(PS)23,292$ 。

#### 实施例 6:(50% 聚醚酰亚胺-50% BPAPC 共聚物)

将 26.9639(g)BPA(0.1180 摩尔)，30.006(g)来自 I(b)的羟基封端的聚醚酰亚胺低聚物，和 40.9266(g)(0.1239 摩尔)BMSC 的混合物放入装配机械搅拌器，蒸馏适配器和温度探头的 500 ml 3 颈圆底烧瓶。向混合物中加入 125ul 的 NaOH 的  $1 \times 10^{-3}$ M 水溶液和 25ul 的 TBPA(乙酸四丁基磷)的 1.26 M 水溶液。将混合物在油浴中在 200°C 下加热。开始获得稠悬浮糊剂并随着反应进行，混合物变成粘性，透明黄色流体。在约 4 小时之后，将均匀，粘性混合物尽可能多地倾入铝箔衬里的托盘。由采用液氮的固化脱除烧瓶中的剩余材料。回收总计 90.06(g)分离的聚醚酰亚胺-BPAPC 低聚物。

将 45.1(g)上述低聚物放入圆筒形反应管。将管子连接到装配冷凝系统，真空源和不锈钢搅拌器和恒速驱动电机的反应系统。采用氮气保护反应系统。将固体采用电加热的铝块加热和温度设定到 220°C。在低聚物开始熔融之后，在较低速度下开启搅拌器和启动真空，压力缓慢下降直到达到完全真空，同时温度逐渐升高到 310°C。在此过程期间，将水杨酸甲酯蒸馏和在接收管中收集(15.6(g))。在反应结束时，终止真空和采用氮气冲洗系统。将

反应管从系统脱除和除去叶片。通过从叶片剥离获得共聚物。

PEI 嵌段共聚物是透明的和单一 Tg 为 178, Mw(PS)55,981, 和 Mn(PS)18,623。

实施例 7-10:

实施例 7-10 展示可以通过在活化的碳酸酯存在下通过共聚 PEI 低聚物与二羟基化合物制备 PEI 嵌段共聚物而没有分离 PEI 低聚物的中间步骤。

实施例 7:(70%聚醚酰亚胺-30% BPAPC 共聚物)

表 5:实施例 7 试剂

BPADA	106.284g ( 0.2042mol )
MPD	20.330g ( 0.188mol )
MABPA	3.7051g ( 0.0163mol )
o-DCB	140ml
BPA	47.4785g(0.2078mol)
BMSC	72.2881g(0.2188mol)
NaOH	207ul(1x10 <sup>-3</sup> m)
TBPA	41ul(1.26M)

将 BPADA 在 o-DCB 中的混合物放入装配机械搅拌器, 和 Dean-Stark 疏水器/冷凝器与氮气旁路的 500 ml 3-颈圆底烧瓶。将混合物浸入预热到 165 °C 的油浴。在获得透明黄色溶液之后, 将熔融的 MPD 滴加到溶液中和将工艺中形成的水与 o-DCB 共蒸馏和在 Dean-Stark 疏水器中收集。在 MPD 加入结束时, 收集大约 5.8 ml 水。将温度升高到 175 °C 和蒸馏持续 10-15 min。总共收集 6.0 ml 水。然后向溶液中加入 ~ 55 ml 的 o-DCB 和将温度升高到 200 °C。将约 50 ml 的 o-DCB 从 Dean-Stark 疏水器以 ~ 10 ml 增量收集以保证水的形成停止。热枪用于加热油液位以上的烧瓶以保证形成的水不冷凝回反应溶液。然后加热在 200-205 °C 下持续 6 小时, 然后除去油浴和使反应混合物冷却和在室温下在氮气下静置过夜。

然后将反应溶液再加热到 170 °C 和加入单氨基-BPA。再进行蒸馏以脱除形成的水。在蒸馏期间没有收集到可见的水。在 ~15 min 之后加入大约 30 ml o-DCB 和将温度升高到 200 °C。蒸馏持续和将 30 ml 的 o-DCB 从 Dean-Stark 疏水器以 10 ml 增量收集以保证脱除形成的所有水。当除去油浴时加热持续 ~6 小时和使混合物在室温下在氮气下静置过夜。

将反应溶液加热到 200℃和向溶液中加入 BPA, BMSC 和催化剂 NaOH 和 TBPA。将混合物搅拌 3.0 小时, 在该时间终止反应和将溶液倾入 3 个反应管(每个~90ml)。将管子连接到装配冷凝系统, 真空源和不锈钢搅拌器和恒速驱动电机的反应系统。采用氮气保护反应系统。将固体采用电加热的铝块加热和温度设定到 220℃。在低聚物开始熔融之后, 在较低速度下开启搅拌器和启动真空, 压力缓慢下降直到达到完全真空, 同时温度逐渐升高到 310℃。在此过程期间, 将水杨酸甲酯和 o-DCB 蒸馏和在接收管中收集(54.6(g))。反应混合物转变成非常粘性的透明流体材料。在反应结束时, 终止真空和采用氮气冲洗系统。将反应管从系统脱除和除去叶片。通过从叶片剥离获得共聚物。

获得单一 Tg 为 182℃, Mw(PS)62,812, 和 Mn(PS)22,881 的非晶, 韧性, 透明 PEI 嵌段共聚物(在冷却之后)。

实施例 8:

重复实施例 7, 区别在于将 MABPA 采用等摩尔量的 4-AP(1.7791(g), 0.0163 摩尔)替代。

获得单一 Tg 为 201℃, Mw(PS)75,326, 和 Mn(PS)20,210 的非晶, 韧性, 透明 PEI 嵌段共聚物(在冷却之后)。

实施例 9:

重复实施例 7, 区别在于将 MABPA 采用等摩尔量的 3-AP(1.7785(g), 0.0163 摩尔)替代。

获得单一 Tg 为 193℃, Mw(PS)62,752, Mn(PS)21,035 的非晶, 韧性, 透明 PEI 嵌段共聚物(在冷却之后)。

实施例 10:(80%聚醚酰亚胺-20% BPAPC 共聚物)

表 6:实施例 10 试剂

BPADA	106.284g ( 0.2042mol )
MPD	20.330g ( 0.188mol )
MABPA	3.7051g ( 0.0163mol )
o-DCB	140ml
BPA	27.6980g(0.1213mol)
BMSC	43.1190g(0.1305mol)
NaOH	135ul(1x10 <sup>-3</sup> M)

TBPA	27ul(1.26M)
------	-------------

将 BPADA 在 o-DCB 中的混合物放入装配机械搅拌器，和 Dean-Stark 疏水器/冷凝器与氮气旁路的 500 ml 3-颈圆底烧瓶。将混合物浸入预热到 165 °C 的油浴。在获得透明黄色溶液之后，将熔融的 MPD 滴加到溶液中和将工艺中形成的水与 o-DCB 共蒸馏和在 Dean-Stark 疏水器中收集。在 MPD 加入结束时，收集大约 5.8 ml 水。将温度升高到 175 °C 和蒸馏持续 10-15 min。总共收集 6.0 ml 水。然后向溶液中加入 ~ 55 ml 的 o-DCB 和将温度升高到 200 °C。将约 50 ml 的 o-DCB 从 Dean-Stark 疏水器以 ~ 10 ml 增量收集以保证水的形成停止。热枪用于加热油液位以上的烧瓶以保证形成的水不冷凝回反应溶液。然后加热在 200-205 °C 下持续 6 小时，然后除去油浴和使反应混合物冷却和在室温下在氮气下静置过夜。

然后将反应溶液再加热到 170 °C 和加入 MABPA。再进行蒸馏以脱除形成的水。在蒸馏期间没有收集到可见的水。在 ~15 min 之后加入大约 30 ml o-DCB 和将温度升高到 200 °C。蒸馏持续和将 30 ml 的 o-DCB 从 Dean-Stark 疏水器以 10 ml 增量收集以保证脱除形成的所有水。当除去油浴时加热持续 ~6 小时和使混合物在室温下在氮气下静置过夜。

将反应溶液加热到 200 °C 和向溶液中加入 BPA, BMSC 和催化剂 NaOH 和 TBPA。将混合物搅拌 3.0 小时，在该时间终止反应和将溶液倾入 3 个反应管(每个 ~ 90ml)。将管子连接到装配冷凝系统，真空源和不锈钢搅拌器和恒速驱动电机的反应系统。采用氮气保护反应系统。将固体采用电加热的铝块加热和温度设定到 220 °C。在低聚物开始熔融之后，在较低速度下开启搅拌器和启动真空，压力缓慢下降直到达到完全真空，同时温度逐渐升高到 310 °C。在此过程期间，将水杨酸甲酯和 o-DCB 蒸馏和在接收管中收集 (56.0(g))。反应混合物转变成非常粘性的透明流体材料。在反应结束时，终止真空和采用氮气冲洗系统。将反应管从系统脱除和除去叶片。通过从叶片剥离获得共聚物。

获得单一 Tg 为 204, Mw(PS)64,673, 和 Mn(PS)22,483 的非晶，韧性，透明 PEI 嵌段共聚物(在冷却之后)。