

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02825545.3

[51] Int. Cl.

C08G 64/18 (2006.01)

C08G 64/30 (2006.01)

C08G 63/64 (2006.01)

C08G 63/80 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 11 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1286879C

[22] 申请日 2002.10.7 [21] 申请号 02825545.3

[30] 优先权

[32] 2001.11.2 [33] US [31] 10/000913

[86] 国际申请 PCT/US2002/032085 2002.10.7

[87] 国际公布 WO2003/040208 英 2003.5.15

[85] 进入国家阶段日期 2004.6.18

[71] 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 格雷戈里·A·奥尼尔 詹姆斯·戴

丹尼尔·J·布鲁内尔

约瑟夫·A·苏里阿诺

帕特里克·J·麦克洛斯基

小保罗·M·斯米盖尔斯基

审查员 李开扬

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

权利要求书 6 页 说明书 21 页

[54] 发明名称

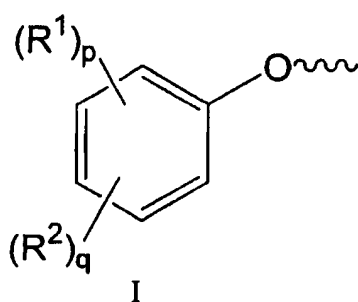
通过固相聚合制备嵌段共聚物的方法

[57] 摘要

本发明描述了一种通过固相聚合制备嵌段共聚物的方法。当具有端芳氧基如甲基水杨基的部分结晶的聚碳酸酯的混合物，与具有活性端羟基的低聚聚酯一起在固相聚合条件下加热时，得到嵌段共聚物。在保留原料的嵌段长度上，活化的端芳氧基起关键作用。其中缺少活化芳氧基的部分结晶的聚碳酸酯如酚取代的聚碳酸酯的对照样品，得到分子量极低且高度无规的共聚产物。嵌段共聚物产物可以用作“耐候性”塑料材料。

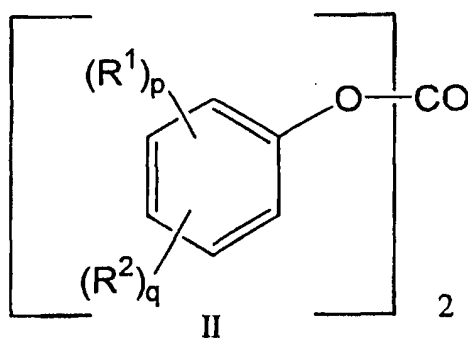
1. 一种制备嵌段共聚物的方法, 所述方法包括在固相聚合条件下, 将含有活化端芳氧基的部分结晶的聚碳酸酯原料(A), 与至少一种含有活性端羟基的聚合物物质(B)接触, 以得到嵌段共聚物产物, 其中所述固相聚合条件包括在 100~240°C 下加热 0.5~10 小时。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述部分结晶的聚碳酸酯原料(A)包含具有下面结构 I 的端芳氧基:



其中 R^1 每次出现时均独立地为 $C_1\sim C_{20}$ 脂基、 $C_4\sim C_{20}$ 脂环基、 $C_4\sim C_{20}$ 芳基; R^2 每次出现时均独立地为卤原子、硝基、氰基、 $C_1\sim C_{20}$ 烷氧基羰基、 $C_1\sim C_{20}$ 酰基、 $C_4\sim C_{20}$ 环烷氧基羰基、 $C_6\sim C_{20}$ 芳氧基羰基、 $C_1\sim C_{20}$ 烷基氨基羰基、 $C_2\sim C_{40}$ 二烷基氨基羰基或 $C_1\sim C_{20}$ 全氟烷基; p 为 0~4 的整数, q 为 1~5 的整数。

3. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述部分结晶的聚碳酸酯原料(A)包含衍生于至少一种二羟基芳族化合物与至少一种碳酸二芳酯 II 的结构单元:

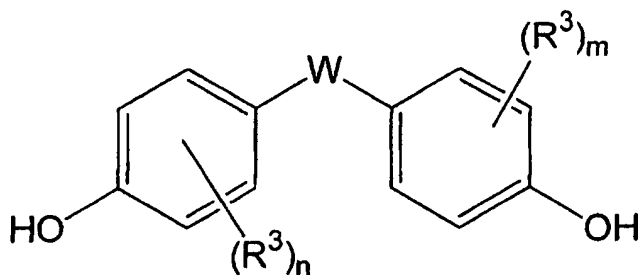


其中 R^1 每次出现时均独立地为 $C_1\sim C_{20}$ 脂基、 $C_4\sim C_{20}$ 脂环基、 $C_4\sim C_{20}$ 芳基; R^2 每次出现时均独立地为卤原子、硝基、氰基、 $C_1\sim C_{20}$ 烷氧基羰基、 $C_1\sim C_{20}$ 酰基、 $C_4\sim C_{20}$ 环烷氧基羰基、 $C_6\sim C_{20}$ 芳氧基羰基、 $C_1\sim C_{20}$ 烷基氨基羰基、 $C_2\sim C_{40}$

二烷基氨基羰基或 $C_1\sim C_{20}$ 全氟烷基; p 为 0~4 的整数, q 为 1~5 的整数。

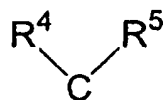
4. 根据权利要求 3 的方法, 其中所述碳酸二芳酯 II 选自二(2-甲氧基羰基苯基)碳酸酯、二(2-乙氧基羰基苯基)碳酸酯、二(2-丁氧基羰基苯基)碳酸酯、二(2,4,6-三氟苯基)碳酸酯。

5. 根据权利要求 3 的方法, 其中所述二羟基芳基化合物为具有下面结构 III 的双酚:



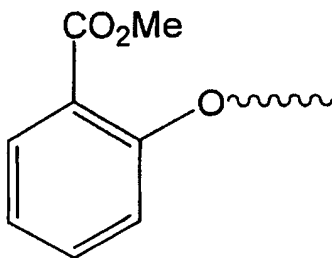
III

其中 R^3 每次出现时均独立地为卤原子、硝基、氰基、 $C_1\sim C_{20}$ 烷基、 $C_4\sim C_{20}$ 环烷基或 $C_6\sim C_{20}$ 芳基; n 和 m 独立地为 0~4 的整数; W 为化学键、氧原子、硫原子、 SO_2 基、 $C_1\sim C_{20}$ 脂基、 $C_6\sim C_{20}$ 芳基、 $C_6\sim C_{20}$ 脂环基或下面的基团:



其中 R^4 和 R^5 独立地为氢原子、 $C_1\sim C_{20}$ 烷基、 $C_4\sim C_{20}$ 环烷基或 $C_4\sim C_{20}$ 芳基; 或者 R^4 和 R^5 一起形成 $C_4\sim C_{20}$ 脂环, 其可任选地被一个或多个 $C_1\sim C_{20}$ 烷基、 $C_6\sim C_{20}$ 芳基、 $C_5\sim C_{21}$ 芳烷基、 $C_5\sim C_{20}$ 环烷基或其组合所取代。

6. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述部分结晶的聚碳酸酯原料(A)包含下面的 2-甲氧基羰基苯氧基端芳氧基 IV 和衍生于双酚 A 的结构单元:

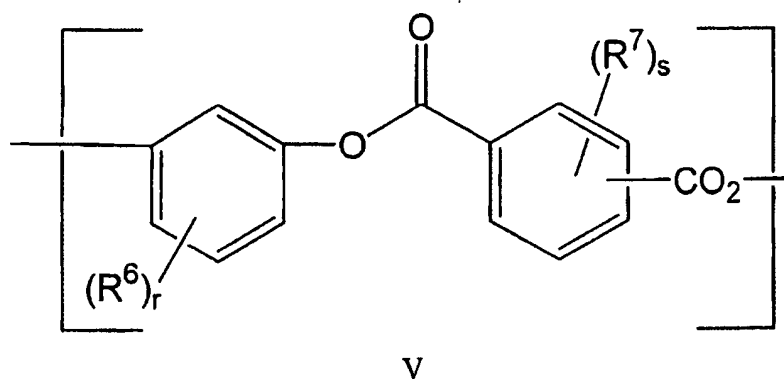


IV

7. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述包含活性端羟基的聚合物物质(B)选自聚酯、聚碳酸酯、聚醚、聚醚酮、聚醚砜、聚醚酰亚胺。

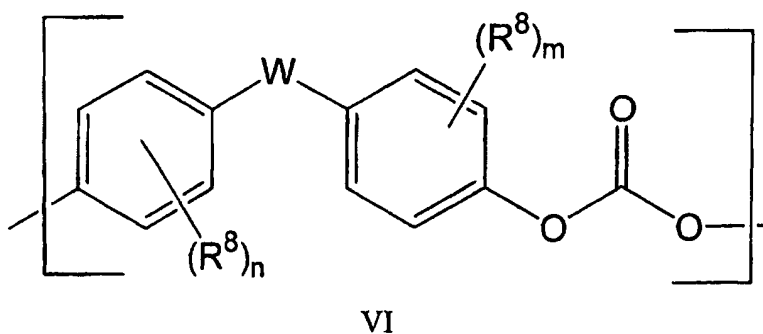
8. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述包含活性端羟基的聚合物物质(B)包含选自下列的结构单元:

(1)与下面结构 V 相应的聚酯结构单元

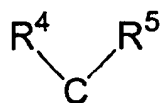


其中 R^6 和 R^7 每次出现时均独立地为卤原子、 C_1 - C_{20} 脂基、 C_4 - C_{20} 脂环基或 C_4 - C_{20} 芳基; r 和 s 独立地为 0~4 的整数; 和

(2)与下面结构 VI 相应的聚碳酸酯结构单元



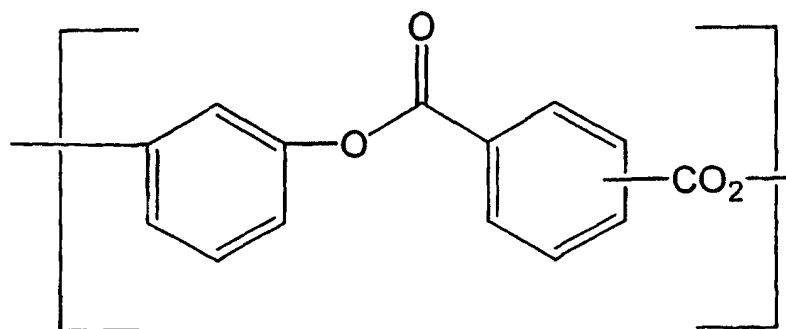
其中 R^8 每次出现时均独立地为卤原子、硝基、氰基、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基或 C_6 - C_{20} 芳基; n 和 m 独立地为 0~4 的整数; W 为化学键、氧原子、硫原子、 SO_2 基、 C_1 - C_{20} 脂基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_6 - C_{20} 脂环基或下面的基团:



其中 R^4 和 R^5 独立地为氢原子、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基或 C_4 - C_{20} 芳基;

或者 R^4 和 R^5 一起形成 C_4 - C_{20} 脂环, 其可任选地被一个或多个 C_1 - C_{20} 烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_5 - C_{21} 芳烷基、 C_5 - C_{20} 环烷基或其组合所取代。

9. 根据权利要求 8 的方法, 其中所述包含活性端羟基的聚合物物质(B)为包含下面结构单元 VII 且聚合度为至少约 4 的聚酯:



VII

10. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述部分结晶的聚碳酸酯原料(A)的封端比例为 50~100%。

11. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述原料(B)是在没有催化剂下通过加热间苯二酚、对苯二甲酸二苯酯、间苯二甲酸二苯酯和催化剂的混合物而制备的共聚物。

12. 根据权利要求 11 的方法, 其中所述对苯二甲酸二苯酯和所述间苯二甲酸二苯酯具有摩尔比例, 该摩尔比例为 1:10~10:1。

13. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述原料(B)是通过间苯二酚与对苯二甲酰二氯和间苯二甲酰二氯的界面聚合而制备的共聚物。

14. 根据权利要求 13 的方法, 其中所述对苯二甲酰二氯与所述间苯二甲酰二氯具有摩尔比, 该摩尔比为 1:10~10:1。

15. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述原料(A)的结晶度为 15~40%。

16. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述固相聚合条件包括在 100~240°C 的温度下加热 1~10 小时。

17. 根据权利要求 1 的方法, 还包括制备原料(A)和(B)的混合物。

18. 根据权利要求 17 的方法, 包括干混所述原料(A)和原料(B)。

19. 根据权利要求 17 的方法, 包括从溶液中沉淀原料(A)和(B)的混合物。

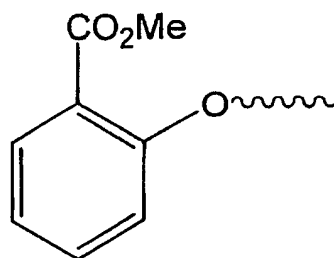
20. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述原料(A)和(B)的重量比为每克原料(B)0.01~100 克原料(A)。

21. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述共聚物产物具有可测量的与嵌段长度相对应的嵌段度, 所述嵌段长度至少比相应随机分布的结构单元长 50%。

22. 一种成型制品, 其包含根据权利要求 1 的方法制备的共聚物产物。

23. 根据权利要求 22 的制品, 其为多层制品。

24. 一种制备共聚酯碳酸酯的方法, 所述方法包括将包含下面的 2-甲氧基羰基苯氧基端基 IV 的部分结晶的双酚 A 聚碳酸酯:



IV

在固相聚合条件下, 与至少一种含有活性羟基的聚酯接触, 以得到共聚酯碳酸酯产物, 其中所述固相聚合条件包括在 100~240°C 下加热 0.5~10 小时。

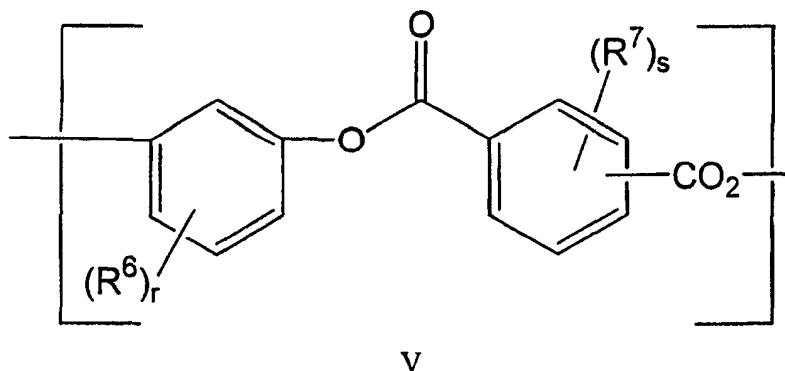
25. 根据权利要求 24 的方法, 其中所述部分结晶的双酚 A 聚碳酸酯是利用包括二(甲基水杨基)碳酸酯与双酚 A 之熔融反应的方法制备的。

26. 根据权利要求 25 的方法, 其中所述熔融反应直接得到部分结晶的双酚 A 聚碳酸酯。

27. 根据权利要求 26 的方法, 其中所述部分结晶的双酚 A 聚碳酸酯的封端比例为 50~100%。

28. 根据权利要求 26 的方法, 其中所述熔融反应得到封端比例为 90~100%的无定形双酚 A 聚碳酸酯。

29. 根据权利要求 25 的方法, 其中所述聚酯包含与下面结构 V 相对应的结构单元:



其中 R^6 和 R^7 每次出现时均独立地为卤原子、 C_1 ~ C_{20} 脂基、 C_4 ~ C_{20} 脂环基或 C_4 ~ C_{20} 芳基； r 和 s 独立地为 0~4 的整数。

30. 根据权利要求 29 的方法，其中所述聚酯是在没有催化剂的情况下，通过加热间苯二酚、对苯二甲酸二苯酯、间苯二甲酸二苯酯和催化剂的混合物而制备的聚酯。

31. 根据权利要求 30 的方法，其中所述对苯二甲酸二苯酯和所述间苯二甲酸二苯酯具有摩尔比例，该摩尔比例为 1:10~10:1。

32. 根据权利要求 29 的方法，其中所述聚酯是通过包括间苯二酚与间苯二甲酰二氯及对苯二甲酰二氯的混合物的界面反应的方法而制备的。

33. 根据权利要求 32 的方法，其中所述间苯二甲酰二氯和所述对苯二甲酰二氯具有摩尔比，所述摩尔比为 1:10~10:1。

34. 根据权利要求 25 的方法，其中所述部分结晶的双酚 A 的结晶度为 20~40%。

35. 根据权利要求 25 的方法，其中所述固相聚合条件包括在 100~240°C 的温度下加热 2~9 小时。

36. 一种成型制品，其包含根据权利要求 25 的方法制备的共聚物产物。

37. 根据权利要求 36 的制品，其为多层制品。

通过固相聚合制备嵌段共聚物的方法

发明背景

本发明涉及通过固相聚合制备共聚物的方法。更具体地，本发明涉及通过固相聚合引入聚碳酸酯和聚酯结构单元而制备嵌段共聚物的方法。

聚合物的物理性质由聚合物的结构决定的程度，使嵌段共聚物受到重视。可以通过调整构成嵌段的单体、嵌段的长度和每共聚物分子的嵌段的数量而改变嵌段共聚物结构。从两种不同的二官能相互反应的低聚物例如低聚的二酰氯和低聚的二醇制备的嵌段共聚物，称作多嵌段共聚物，并具有其中存在包含第一低聚物的结构单元与包含第二低聚物的结构单元的嵌段相互交替的多嵌段结构。多嵌段共聚物的物理性质可以通过仔细控制起始低聚物的嵌段长度和合成方法的选择而调整，其中合成方法在最终的多嵌段共聚物中保留了起始低聚物的嵌段长度。

引入聚碳酸酯和聚酯结构单元的嵌段共聚物(嵌段共聚酯碳酸酯)已经证明了作为抗UV的热塑性塑料的效果，并且在用于需要对元素的耐性的应用中，保持作为“耐候性”的塑料材料的前景。制备嵌段共聚酯碳酸酯典型地在水和溶剂例如二氯甲烷、酸受体例如氢氧化钠和胺催化剂例如三乙胺存在下，通过至少一种芳族二羟基化合物与至少一种芳族二羧酸二氯化物的反应，制备羟基封端的低聚的聚酯。然后在至少一种二羟基芳族化合物存在下，在与制备聚碳酸酯例如双酚A聚碳酸酯中使用的条件相似的界面条件下，羟基封端的低聚的聚酯再与附加的碳酸酯单元原料例如光气反应。制备了具有聚酯嵌段和聚碳酸酯嵌段的嵌段共聚酯碳酸酯。

目前制备嵌段共聚酯碳酸酯(copolyester carbonate)的方法的内在缺点在于使用高毒性的化学品例如光气。而且，在制备羟基封端的低聚的聚酯过程中和羟基封端的低聚的聚酯与光气和至少一种二羟基芳族化合物的反应过程中使用的一种或多种溶剂，要求必须采取步骤以防止工艺溶剂从使用的设备中泄漏。防止工艺溶剂泄漏的控制措施增加了制备工艺的成本和复杂性。提供一种不依赖于光气并使有机溶剂的使用最小化的制备共聚酯碳酸酯的方法是所希望的。

对于嵌段共聚酯碳酸酯的制造,可替换的与聚碳酸酯的熔体制备相似的工艺是不切实际的,因为在反应条件下结构单元倾向于无规分布。因此,在高温下,熔体中,在存在催化剂例如氢氧化钠下处理一种或多种二羟基芳族化合物与酯单元例如对苯二甲酸二苯酯的原料、碳酸酯单元例如碳酸二苯酯的原料的混合物,得到了无规的共聚酯碳酸酯,因为在熔融聚合条件下,共聚酯碳酸酯结构单元倾向于沿聚合物链达到统计学分布。

尝试在用于制备熔融聚碳酸酯的条件下,通过所述羟基封端的低聚的聚酯与碳酸酯单元来源例如碳酸二苯酯和二羟基芳族化合物反应,来将羟基封端的低聚的聚酯完整地引入聚碳酸酯链中,同样地得到了无规的共聚酯碳酸酯,因为当聚合进行时聚酯嵌段无规分布的倾向。除了得到无规共聚酯碳酸酯,虽然避免了光气和有机溶剂例如二氯甲烷的需要,“熔体”法需要高温和较长的反应时间。结果,在高温下有可能形成副产物,例如由碳酸酯和沿着增长的聚合物链的酯单元的弗利斯重排反应生成的产物。弗利斯重排反应导致不可控制的聚合物支化,这对聚合物的流动性和性能具有不利影响。而且,弗利斯重排反应可能导致产品共聚酯碳酸酯的“黄化”。因此,提供制备引入聚碳酸酯和聚酯结构单元的嵌段共聚物,而无需使用高温并使弗利斯产物的形成最小化的方法是所希望的。

已经使用固相聚合(SSP)制备了聚碳酸酯和共聚酯碳酸酯。SSP 提供了优于熔融相和界面缩聚工艺的许多优点。SSP 不需要使用构成界面工艺的重要元素的光气。另外与通过碳酸二芳基酯例如碳酸二苯酯和二酚例如双酚 A 的熔融聚合制备高分子量聚碳酸酯所需要的温度相比,SSP 使用了大大降低的温度。而且与熔融相工艺不同,SSP 工艺不需要在高温下处理高粘的聚合物熔体,而且进行 SSP 工艺,不需要熔融工艺中所需要的能够在真空和高温下混合聚合物熔体的特殊设备。

在固相聚合工艺中,通过熔融反应碳酸二芳基酯例如碳酸二苯酯与双酚例如双酚 A,制备了聚碳酸酯前体(典型的相对地分子量的低聚的聚碳酸酯)。在制备双酚 A 聚碳酸酯低聚物中,在存在催化剂例如氢氧化钠,同时除去苯酚下,碳酸二芳基酯例如碳酸二苯酯与双酚 A 一起加热。苯酚作为增长的聚合物链的酚基和碳酸二苯酯或碳酸苯酯聚合物链端基的酯交换反应的副产物而产生。典型地在减压以促进酚副产物的有序除去下,进行此低聚合反应。当已经达到了理想的低聚合水平,中止反应,分离低聚的聚碳酸酯产物。这

样制备的低聚的聚碳酸酯是无定形的，并且必须部分结晶以便适于固相聚合。

可以通过许多方法中的一种使低聚的聚碳酸酯部分结晶，例如将粉状的或粒状的低聚物暴露于热溶剂蒸汽中，或将无定形低聚物溶解于溶剂例如二氯甲烷中，然后加入溶剂例如甲醇或乙酸乙酯来沉淀结晶的低聚的聚碳酸酯。典型地，通过差示扫描量热法，这样的溶剂蒸汽或液体溶剂结晶法导致部分结晶的低聚的聚碳酸酯，具有 20~40% 的百分比结晶度。在该范围的结晶度百分比通常足以对低聚的聚碳酸酯进行固相聚合，而不熔化进行 SSP 工艺的粒料或粉末。除了溶剂引起结晶外，通过将碳酸二苯酯溶于熔融的无定形聚碳酸酯低聚物中，接着冷却混合物到环境温度以获得作为与碳酸二苯酯的混合物的部分结晶的聚碳酸酯，而结晶低聚的双酚 A 聚碳酸酯。最后在低于部分结晶的聚碳酸酯的熔点下，长时间加热而结晶无定形的低聚的聚碳酸酯。但是，这种热引发的(thermally induced)结晶相对于上述结晶方法非常慢。

然后，在固相聚合条件下，在温度低于低聚的聚碳酸酯的粘附温度或熔点，但高于部分结晶的低聚的聚碳酸酯的玻璃化转变温度下，加热固体形式例如粉末、颗粒或片状的部分结晶的低聚的聚碳酸酯，而除去在链增长发生时形成的挥发性副产物(苯酚、碳酸二苯酯等)。在固相和这些条件下，实施了将低分子量低聚物转变为高聚合物的缩聚反应。

虽然对熔融和界面共聚酯碳酸酯合成，现代固相聚合法提供了有价值的选择方法，固相聚合法有若干缺点。代表性的，部分结晶的聚碳酸酯前体和部分结晶的低聚聚酯前体需要两个步骤来制备：低聚步骤和结晶步骤。而且，固相聚合法本身相对较慢，并在产物共聚酯碳酸酯中得到无规分布的酯和碳酸酯结构单元。因此，非常希望发现改进，其提供更高的部分结晶聚碳酸酯前体的制备效率，使用无定形或结晶的低聚的聚酯前体，并提高固相聚合速度，使得与酯和碳酸酯结构单元随机化的过程相比，聚合物链增长进行得更快。通过聚酯和聚碳酸酯嵌段长度的显著降低，此随机化过程典型地呈现了。

发明简述

一方面，本发明提供一种制备嵌段共聚物的方法，该方法包括在固相聚合条件下，使含有活化端芳氧基的部分结晶的聚碳酸酯原料(A)与至少一种

含有活性端羟基的聚合物物质(B)接触,以得到嵌段共聚物产物。在本发明的一方面,所述嵌段共聚物为多嵌段的共聚酯碳酸酯。

发明详述

参考下面有关本发明优选实施方案及本文中所包括的实施例的详细说明,可以更容易地理解本发明。在本说明书及后面的权利要求书中将要涉及许多术语,这些术语的定义如下。

单数形式“一”、“该”包括复数对象,除非上下文中另外清楚地说明。

“任选的”或“任选地”是指接下来描述的事件或情形可能发生,也可能不发生,而且还意味着本说明书包括此事件发生的情形和不发生的情形。

本文所用术语“聚碳酸酯”是指引入了源于一种或多种二羟基芳族化合物的结构单元的聚碳酸酯,包括共聚碳酸酯和聚酯碳酸酯。

本文所用术语“熔融聚碳酸酯”是指通过至少一种二芳基碳酸酯和至少一种二羟基芳族化合物的酯交换而制备的聚碳酸酯。

本文中,定义“BPA”为双酚 A,也称之为 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷,4,4'-亚异丙基二酚和 p,p-BPA。

本文所用术语“双酚 A 聚碳酸酯”是指其中基本上所有重复单元均包含双酚 A 残基的聚碳酸酯。

本文所用术语“包含活化端芳氧基的部分结晶的聚碳酸酯原料(A)”与术语“部分结晶的聚碳酸酯原料(A)”和“原料(A)”可互换使用。所述术语各自指包含活化端芳氧基的部分结晶的聚碳酸酯。

本文所用术语“包含活性端羟基的聚合物物质(B)”与术语“聚合物物质(B)”和“原料(B)”可互换使用,所述术语各自表示包含活性端羟基的聚合物物质。

本文所用术语“部分结晶的聚碳酸酯原料”指部分结晶的任何分子量的聚碳酸酯,其用作固相聚合反应中的反应物。

本文所用术语“聚合物物质”包含聚合物和低聚物。聚合物被定义为具有大于 15000 道尔顿的重均分子量 M_w ,低聚物被定义为具有小于 15000 道尔顿的重均分子量 M_w 。

术语“部分结晶的聚碳酸酯前体”是指基于差示扫描量热法的重均分子量小于 15000 道尔顿,且结晶度百分比至少约 15%的低聚聚碳酸酯。

术语“部分结晶的聚碳酸酯前体”与“部分结晶的低聚聚碳酸酯”可互换

使用。

本文所用术语“聚酯”包括脂族和芳族聚酯。因此，本文所用术语“聚酯”包含有时称作“多芳基化合物”的芳族聚酯。

本文所用术语“低聚的羟基封端的聚酯”包括脂族和芳族低聚的羟基封端的聚酯。因此，术语“低聚的羟基封端的聚酯”包含低聚的羟基封端的多芳基化合物。

本文所用术语“低聚的羟基封端的聚酯”是指重均分子量(M_w)小于 15000 且其链端具有约 50%或更多羟基的低聚聚酯。例如，通过过量间苯二酚与 1:1 的间苯二甲酸二苯酯和对苯二甲酸二苯酯的混合物的熔融反应制备的聚酯，其重均分子量为 9000 道尔顿，且 80%的链端为羟基、20%的链端为苯氧基，其代表低聚的羟基封端的聚酯。

本文所用术语“活性端羟基”代表位于聚合物质的链末端的羟基，例如在 10 摩尔%过量的双酚 A 与间苯二甲酰二氯界面反应而制备的低聚物链端基中的羟基。

本文所用术语二(甲基水杨基)碳酸酯和二(2-甲氧基羰基苯基)碳酸酯具有相同的含义，并可以互换使用。

本文所用术语“封端比例”是指链端不是羟基的聚碳酸酯的比例。对于由碳酸二苯酯和双酚 A 制备的双酚 A 聚碳酸酯，大约 75%的“封端比例”是指所有聚碳酸酯链端基的大约 75%为苯氧基，而大约 25%的所述链端基为羟基。术语“封端比例”和“封端的比例”可以互换使用。

本文所用术语“芳基”指至少一价且包含至少一个芳环的基团。芳基的实例包括苯基、吡啶基、呋喃基、噻吩基、萘基、亚苯基和联苯基。该术语包括含有芳族和脂族组成部分的基团，例如苄基。

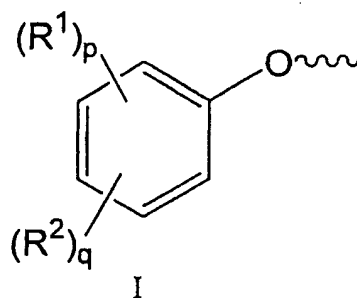
本文所用术语“脂基”是指至少一价且由直链或支链的非环状原子排列构成的基团。该排列可以包含诸如氮、硫、氧等杂原子，也可以排他性地包含碳和氢。脂基的实例包括甲基、亚甲基、乙基、亚乙基、己基、1,6-亚己基等。

本文所用术语“脂环基”是指至少一价且包括环状但非芳香性的原子排列的基团，其不再含有芳环。该排列可以包含诸如氮、硫、氧等杂原子，也可以排他性地包含碳和氢。脂环基的实例包括环丙基、环戊基、环己基、2-环己基乙-1-基、四氢呋喃基等。

本文所用术语“多层制品”指包括至少两层的制品。

本发明涉及制备嵌段共聚物的方法，所述方法包括在固相聚合条件下，将含有活化端芳氧基的部分结晶的聚碳酸酯原料(A)与至少一种含有活性端羟基的聚合物物质(B)接触，以得到嵌段共聚物产物。在本发明的一方面，嵌段共聚物为多嵌段的共聚酯碳酸酯。

根据本发明的方法的部分结晶的聚碳酸酯原料(A)包含具有结构 I 的活化端芳氧基：



其中 R^1 在每种情况下，独立地为 $C_1\sim C_{20}$ 脂基、 $C_4\sim C_{20}$ 脂环基、 $C_4\sim C_{20}$ 芳基； R^2 每次出现时均独立地为卤原子、硝基、氰基、 $C_1\sim C_{20}$ 烷氧基羰基、 $C_1\sim C_{20}$ 酰基、 $C_4\sim C_{20}$ 环烷氧基羰基、 $C_6\sim C_{20}$ 芳氧基羰基、 $C_1\sim C_{20}$ 烷基氨基羰基、 $C_2\sim C_{40}$ 二烷基氨基羰基或 $C_1\sim C_{20}$ 全氟烷基； p 为 0~4 的整数， q 为 1~5 的整数。

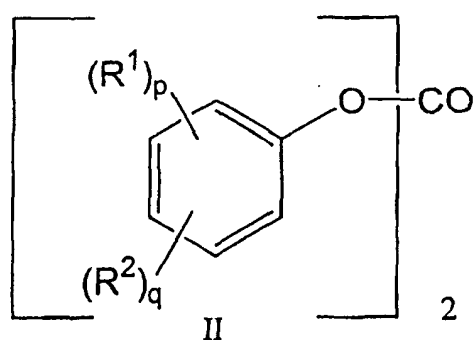
可以例举的具有结构 I 的端基包括：2-甲氧基羰基苯氧基、2-氰基苯氧基、2-乙酰基苯氧基、2-硝基苯氧基、4-硝基苯氧基和 2,4,6-三氟苯氧基。

在本发明的一个实施方式中，包含活化端芳氧基的部分结晶的聚碳酸酯原料(A)是通过至少一种二羟基芳族化合物与至少一种碳酸二芳酯的熔融反应提供无定形聚碳酸酯，然后在第二步将其结晶而制备的。在某些情况下，包含活化端芳氧基的部分结晶的聚碳酸酯原料(A)可以在促进聚碳酸酯产物结晶的反应条件下，直接通过二羟基芳族化合物与碳酸二芳酯的反应获得，例如双酚 A 与二(甲基水杨基)碳酸酯的反应。或者，包含活化端芳氧基的部分结晶的聚碳酸酯原料(A)可以在存在有酸受体和羟基芳族化合物链增长中止剂下，通过光气与至少一种二羟基芳族化合物的界面反应获得，所述链增长中止剂包含至少一种“活性取代基”。活性取代基包含烷氧基羰基例如甲氧基羰基、氰基、硝基和卤原子。引入至少一种活性取代基的链增长中止剂可以列举水杨酸甲酯、2-氰基酚、2,4,6-三氟化酚等。

在本发明的再一个实施方式中,包含活化端芳氧基的部分结晶的聚碳酸酯原料(A)是通过包含在熔融反应条件下,处理包含活性端羟基的聚碳酸酯与包含活性取代基的碳酸二芳酯,例如具有结构 II 的碳酸二芳酯的方法而制备的。因此,包含活性端羟基的聚碳酸酯(所述聚碳酸酯已经制备或者通过熔融聚合或者界面聚合而制备)可以与包含活性取代基的碳酸二芳酯进一步反应,由此转化所有或部分所述活性端羟基为包含活化端芳氧基的端基,并获得包含所述活化端芳氧基的聚碳酸酯。结晶所述包含活化端芳氧基的聚碳酸酯获得原料(A)。

术语“熔融聚合条件”应理解为在催化剂和任选的助催化剂存在下,实施碳酸二芳酯和二羟基芳族化合物间的反应的必需条件。催化剂可以为大量酯交换催化剂中的任何一种,例如碱金属氢氧化物、碱土氢氧化物及其混合物。助催化剂包括氢氧化四烷基铵例如氢氧化四甲基铵,四烷基磷氢氧化物例如四丁基磷氢氧化物,羧酸四烷基磷例如醋酸四烷基磷。反应温度典型为大约 100~350°C,更优选约 180~310°C。压力可以为大气压、超大气压或在反应初始阶段压力为大气压至大约 15 托,在后面的降压阶段为例如大约 0.2~15 托。反应时间通常为大约 0.1~10 小时。

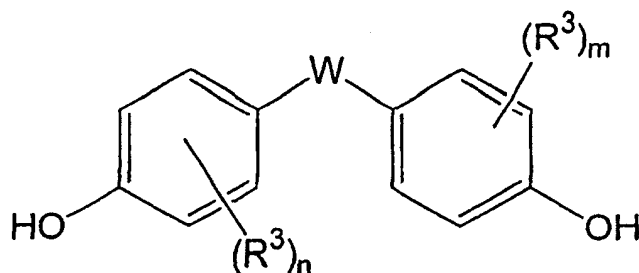
在本发明的一个实施方式中,部分结晶的聚碳酸酯原料(A)是通过包含在熔融聚合反应条件下,反应至少一种二羟基芳族化合物与至少一种碳酸二芳酯 II 的方法制备的



其中 R^1 、 R^2 、 p 和 q 定义同结构 I。

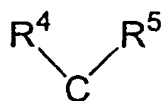
可以例举的碳酸二芳酯 II 包括: 二(2-甲氧基羰基苯基)碳酸酯、二(4-氯-2-甲氧基羰基苯基)碳酸酯、二(2-乙氧基羰基苯基)碳酸酯、二(2-丁氧基羰基苯基)碳酸酯、二(2,4,6-三氟苯基)碳酸酯、二(2-硝基苯基)碳酸酯和二(2-氰基苯基)碳酸酯。

可以用于制备所述部分结晶的聚碳酸酯原料(A)的二羟基芳族化合物包括双酚 III



III

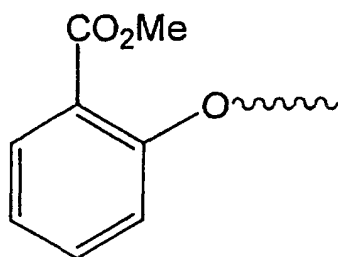
其中 R^3 每次出现时均独立地为卤原子、硝基、氰基、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基或 C_6 - C_{20} 芳基； n 和 m 独立地为 0~4 的整数； W 为化学键、氧原子、硫原子、 SO_2 基、 C_1 - C_{20} 脂基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_6 - C_{20} 脂环基或下面的基团



其中 R^4 和 R^5 独立地为氢原子、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基或 C_6 - C_{20} 芳基；或 R^4 和 R^5 一起形成 C_4 - C_{20} 脂环，其可以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} 环烷基或其组合所取代。

可例举的具有结构 III 的双酚包括：双酚 A、2,2-二(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-二(4-羟基-2-甲基苯基)丙烷、2,2-二(3-氯-4-羟基苯基)丙烷、2,2-二(3-溴-4-羟基苯基)丙烷、2,2-二(4-羟基-3-异丙基苯基)丙烷、1,1-二(4-羟基苯基)环己烷、1,1-二(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷、1,1-二(4-羟基苯基)-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'-二羟基二苯醚、4,4'-二羟基二苯硫醚、1,3-二(2-(4-羟基苯基)-2-丙基)苯、1,3-二(2-(4-羟基-3-甲基苯基)-2-丙基)苯、1,4-二(2-(4-羟基苯基)-2-丙基)苯和 1,4-二(2-(4-羟基-3-甲基苯基)-2-丙基)苯。

本发明的一个实施方式中，部分结晶的聚碳酸酯原料(A)包含衍生于双酚 A 和 2-甲氧基羰基苯氧基 IV 的重复单元，所述基团 IV 包含活性端羟基。



IV

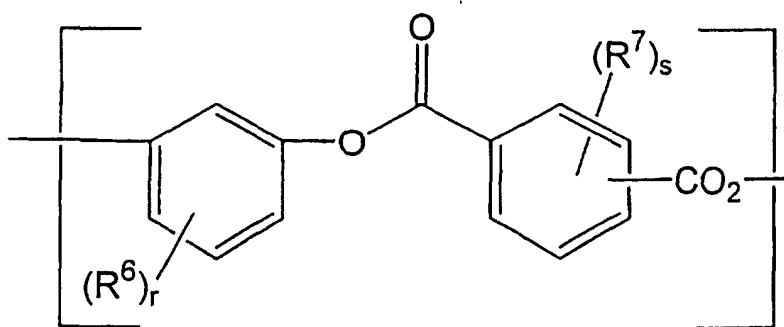
典型地, 部分结晶的聚碳酸酯原料(A)将具有大约 50~100%的封端比例, 通过差示扫描量热法测量的结晶度为大约 15~40%。典型地, 原料(A)的重均分子量将为大约 1000~30000 道尔顿。

在本发明的一个实施方式中, 部分结晶的聚碳酸酯原料(A)为如在此定义的“部分结晶的聚碳酸酯前体”, 所述“部分结晶的聚碳酸酯前体的重均分子量小于 15000 道尔顿, 优选大约 1000~14000 道尔顿。

包含活性端羟基的聚物质(B)可以为至少一种聚酯、聚碳酸酯、聚醚、聚醚酮、聚醚砜、聚醚酰亚胺及其混合物。

本发明的一个实施方式中, 包含活性端羟基的聚物质(B)包含选自下列基团的结构单元:

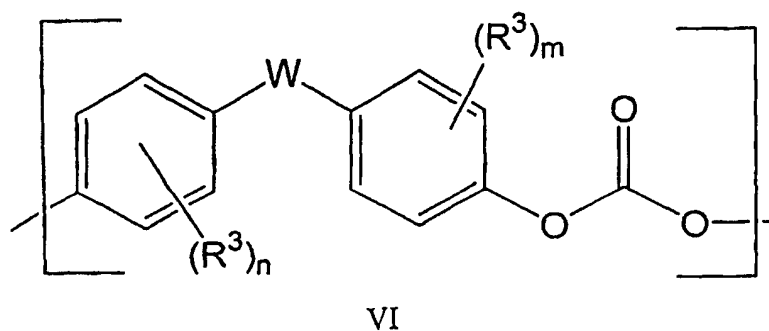
(1)与结构 V 相应的聚酯结构单元



V

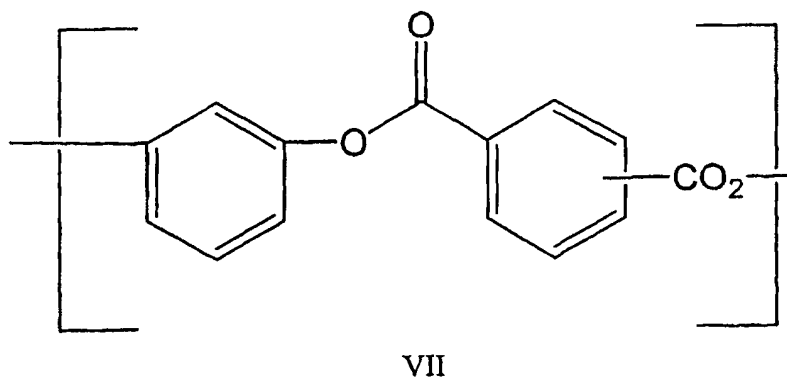
其中 R^6 和 R^7 每次出现时均独立地为卤原子、 C_1 ~ C_{20} 脂基、 C_4 ~ C_{20} 脂环基或 C_4 ~ C_{20} 芳基; r 和 s 独立地为 0~4 的整数; 和

(2)与结构 VI 相应的聚碳酸酯结构单元



其中 R^3 、 n 、 m 和 W 如结构 III 中所定义。

在本发明的再一个实施方式中，包含活性端羟基的聚物质(B)为包含结构单元 VII 的低聚的聚酯，且聚合度至少大约 4。



包含具有结构 V 的重复单元的聚酯可以通过多种已知方法制备，包括在酸受体和胺催化剂例如三乙胺存在下，一种或多种二酰氯例如对苯二甲酰二氯和间苯二甲酰二氯，与一种或多种二羟基芳族化合物例如间苯二酚的界面反应。

在一个实施方式中，在界面条件下使得间苯二酚与对苯二甲酰二氯和间苯二甲酰二氯的总摩尔数的摩尔比为大约 1.01~1.5，对苯二甲酰二氯与间苯二甲酰二氯的摩尔比为大约 1:10~10:1 下，间苯二酚与对苯二甲酰二氯和间苯二甲酰二氯的混合物反应。

包含具有结构 V 的重复单元的聚酯也可以通过在熔融聚合条件下，在酯交换催化剂例如碱金属氢氧化物和助催化剂例如氢氧化四烷基铵存在下，一种或多种二羟基芳族化合物例如间苯二酚和氢醌与一种或多种二芳基酯例如对苯二甲酸二苯酯和间苯二甲酸二苯酯的接触而制备。过量二羟基芳族化合物的使用有利于形成羟基封端的聚物质。

在本发明的一个实施方式中，聚合物物质(B)为包含重复单元 VII 并进一步包含活性端羟基的聚酯，其是在熔融聚合条件下，在酯交换催化剂存在下，反应间苯二酚与对苯二甲酸二苯酯和间苯二甲酸二苯酯的混合物而制备的。进行反应使得间苯二酚与对苯二甲酸二苯酯和间苯二甲酸二苯酯的总摩尔数的摩尔比为大约 1.01~1.5，对苯二甲酸二苯酯与间苯二甲酸二苯酯的摩尔比为大约 1:10~10:1。

在本发明的可替换的实施方式中，包含重复单元 VII 并且还包含活性端羟基的聚合物物质(B)是通过在熔融聚合条件和没有加入任何催化剂下，反应间苯二酚与对苯二甲酸二苯酯与间苯二甲酸二苯酯的混合物而制备的。进行反应，使得间苯二酚与对苯二甲酰二氯和间苯二甲酰二氯的结合摩尔数的摩尔比为大约 1.01~1.5，对苯二甲酰二氯对间苯二甲酰二氯的摩尔比为大约 1:10~10:1。

根据本发明的方法，嵌段共聚物通过在固相聚合条件下，接触部分结晶的包含活化端芳氧基的聚碳酸酯原料(A)与至少一种包含活性端羟基的聚合物物质(B)而制备。原料(A)可以为如这里定义的部分结晶的“聚合材料”，即重均分子量大于 15000 道尔顿的聚碳酸酯。或者部分结晶的聚碳酸酯原料(A)可以为 $M_w < 15000$ 道尔顿的部分结晶的低聚的聚碳酸酯。

在固相聚合条件下，部分结晶的包含活化端芳氧基的聚碳酸酯原料(A)与至少一种包含活性端羟基的聚合物物质(B)的接触可以通过形成原料(A)和(B)的混合物，并将该混合物经受固相聚合条件而进行。该混合物可以通过混合粉末形式的部分结晶的聚碳酸酯原料(A)与粉末形式的聚合物物质(B)形成。可以通过使用多种机械装置例如开炼机或 Henschel 混合器而完成此混合。

典型地，结晶的聚碳酸酯原料(A)与至少一种聚合物物质(B)一起混合，使得原料(A)与原料(B)的重量比为大约 0.01:100~100:0.01。例如原料(A)和(B)以重量比 0.01~100 克原料(A)/克原料(B)的比例混合。更典型地，原料(A)与原料(B)的重量比为大约 1:5~5:1。如果原料(A)是部分结晶的而原料(B)是无定形的，则优选原料(A)为混合物的主要组分。

在某些情况下，聚合物物质(B)可以为部分结晶的材料，也可以是无定形材料。例如，当聚合物物质(B)为羟基封端的聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚对苯二甲酸丁二醇酯时，其可以为部分结晶材料。可供选择的是，当聚合物物质(B)为羟基封端的包含源于间苯二酚、对苯二甲酸二苯酯和间苯二甲酸

二苯酯的结构单元的多芳基化合物时，其将通常为无定形材料。

可供选择的制备原料(A)和(B)的混合物的方法包括：制备包含具有活化端芳氧基的聚碳酸酯原料和聚物质(B)的溶液，及加入逆溶剂(anti solvent)沉淀这两种材料的混合物。合适的溶剂包括卤代溶剂如二氯甲烷。逆溶剂包括醇如甲醇，酮如丙酮，及酯如乙酸乙酯。沉淀物包含与部分结晶的聚碳酸酯原料(A)的掺混的聚物质(B)。

在本发明的一个实施方式中，粉末形式的部分结晶的聚碳酸酯前体(A)与至少两种聚物质(B)例如粉末形式的对苯二甲酸乙二醇酯和包含结构单元 VII 的多芳基化合物低聚物混合，然后粉末的混合物在固相聚合条件下聚合而得到嵌段共聚碳酸酯。

根据本发明的方法使用的固相聚合条件包括在大约 100~240°C 下，将部分结晶的聚碳酸酯原料(A)和至少一种聚物质(B)的混合物加热大约 0.5~10 小时，优选大约 140~220°C 下加热大约 2~9 小时。固相聚合可以在适于使惰性气体蒸气和进行固相聚合的固体接触的任何反应容器中进行，然后除去固相聚合副产物。固相聚合的副产物基本为包含至少一种活性取代基的羟基芳族化合物，例如水杨酸甲酯。羟基芳族化合物副产物在链增长阶段，例如当原料(B)的活性羟基与原料(A)的活性端基反应时形成。固相聚合的副产物也可以包括碳酸二芳酯例如 II 和混合的碳酸酯例如碳酸苯基水杨基酯。混合的碳酸酯与酚可以存在于固相聚合的副产物中，当原料(A)包含活化端芳氧基而原料(B)包含端苯氧基时，当原料(B)由一种或多种二苯基酯与摩尔过量的二羟基芳族化合物熔融反应形成时，也是如此。

固相聚合工艺可以在间歇或连续模式下进行。在本发明的一个实施方式中，进行固相聚合的固体混合物被配置成具有惰性气体流经的固定床。

由本发明的方法制备的嵌段共聚物产物典型地为多嵌段共聚物。在某些情况下，原料(A)和原料(B)含有受到活性羟基的进攻的内部官能团，例如原料(A)的内碳酸酯基或当原料(B)为低聚的聚酯时，存在的内酯键。在端活性羟基和内官能团间的反应导致存在于嵌段共聚物产物中的一种或多种嵌段的平均嵌段长度(block length)减小。在特定条件下，可以获得存在于嵌段共聚物产物中的完全无规分布的重复单元。本发明方法的重要特征为控制和限制存在于嵌段共聚物中的结构单元的随机化的能力。这可以通过基于增强原料(A)中端基的活性，有助于原料(A)和原料(B)间键形成的过程而达到。因此，

与其中缺乏活性端烷氧基 I 的部分结晶的聚碳酸酯的其它固相聚合方法相比,本发明的方法在更大的程度上保存了原料的嵌段长度。通过将嵌段共聚物产物中的嵌段长度与如果共聚物的结构单元沿聚合物链无规分布而可以预期的嵌段长度相比,该嵌段长度的保存可量化。在本发明的一个实施方式中,在同样组成的共聚物中,嵌段共聚物产物的嵌段长度比相应无规分布的结构单元长至少 50~大约 90%,优选至少 60~大约 90%。

通过本发明的方法制备的嵌段共聚物可以任选地与任何常规添加剂混合,包括但不限于染料、UV 稳定剂、抗氧剂、热稳定剂和脱模剂以形成成型制品。具体而言,优选形成嵌段共聚物和添加剂的共混物,该添加剂有助于加工共混物形成所希望的成型制品。该共混物可以任选地包含大约 0.0001~10%重量,更优选大约 0.0001~1.0%重量所需的添加剂。

可以加入到本发明的嵌段共聚物中的物质或添加剂包含但不限于耐热稳定剂、UV 吸收剂、脱模剂、抗静电剂、滑爽剂、防结块剂、润滑剂、防雾剂、着色剂、天然油、合成油、蜡、有机填料、无机填料及其混合物。

上述耐热稳定剂的实例包括但不限于酚稳定剂、有机硫醚稳定剂、有机磷化物稳定剂、受阻胺稳定剂、环氧化物稳定剂及其混合物。耐热稳定剂可以以固体或液体的形式加入。

UV 吸收剂的实例包括但不限于水杨酸 UV 吸收剂、二苯酮 UV 吸收剂、苯并三唑 UV 吸收剂、氰基丙烯酸酯 UV 吸收剂及其混合物。

脱模剂的实例包括但不限于天然和合成的石蜡、聚乙烯蜡、氟碳化合物和其它烃脱模剂;硬脂酸、羟基硬脂酸和其它更高级脂肪酸、羟基脂肪酸和其它脂肪酸脱模剂;硬脂酸酰胺、二硬脂酸乙二酰胺和其它脂肪酸酰胺、亚烷基二脂肪酸酰胺和其它脂肪酸酰胺脱模剂;十八烷醇、十六烷醇和其它脂肪醇;多元醇、聚乙二醇、聚甘油和其它醇类脱模剂;硬脂酸丁酯、四硬脂酸季戊四醇酯和其它脂肪酸的低级醇酯;脂肪酸的多元醇酯、脂肪酸的聚乙二醇酯和其它脂肪酸酯脱模剂;硅油或其它有机硅脱模剂及其上述的任何混合物。

着色剂可以为染料或颜料。无机着色剂和有机着色剂可以单独使用或结合使用。

可以通过模塑该嵌段共聚物,或嵌段共聚物与第二聚合物例如双酚 A 聚碳酸酯的共混物,通过注塑、压塑、挤出法和溶液流延法,将根据本发明

的方法制备的嵌段共聚物转变为所需的制品。注塑为形成制品的更优选的方法。在一个实施方式中，形成自本发明的方法制备的嵌段共聚物的成型制品为多层制品。由包含结构单元 V 和 VI 的嵌段共聚物制备的多层制品特别适用于这样的多种户外应用中例如户外车辆的主体部分等，所述嵌段共聚物由本发明的方法制备。

实施例

对本领域的普通技术人员，提供下面的实施例以及对这里要求的方法是如何进行和评价的详细描述，但并不是要限制发明人认为其发明的范围。除非另外指明，份为重量份，温度为 $^{\circ}\text{C}$ 。

分子量作为数均分子量(M_n)或重均分子量(M_w)来报告，并使用凝胶气相色谱(GPC)来确定。使用两种 GPC 校准法。第一种方法使用聚碳酸酯分子量标准物，来制定确定聚合物分子量的宽标准校对曲线。如这里描述的，使用该校准方法来确定水杨酸甲酯封端的聚碳酸酯低聚物的分子量，该低聚物用于制备嵌段的共聚碳酸酯。第二种 GPC 校准法依赖于一系列的已知分子量的聚苯乙烯标准物，其用于制定确定产物共聚碳酸酯的分子量的校对曲线。如这里描述的，该第二种 GPC 校准法用于确定低聚的聚酯的分子量。当用 GPC 描述聚碳酸酯时，人们通常相信使用聚碳酸酯标准物获得的分子量比使用聚苯乙烯标准物获得的那些更精确。通常，基于 GPC 法，使用聚苯乙烯标准物确定的聚碳酸酯分子量具有 M_n 和 M_w 值，其比使用聚碳酸酯标准物测得的相同值大 1.5~2.5 倍。整个本发明中，使用 NMR 获得聚碳酸酯和聚酯低聚物的聚合度(DP)。使用 NMR 得到的聚碳酸酯低聚物的聚合度通常与使用聚碳酸酯分子量标准物的 GPC 获得的 M_n 值很好地相关。进行凝胶气相色谱，使得柱温为大约 25°C 且移动相为氯仿。

固相聚合进行如下。进行“固相聚合条件下加热步骤”的大约 1 克材料放入位于对流烘箱中的 10 毫升烧结漏斗(fritted funnel)中。烘箱的基础配备氮气入口。通过经过对流烘箱中的大约 16 米长的铜管而预热的氮气流经漏斗的基础，经过进行固相聚合的材料，并从漏斗顶部流出。氮气流速为大约 2.5 升/分钟。典型地，在固相聚合反应过程中，温度从最初的大约 140°C ，一步或多步而升到大约 $165\sim 220^{\circ}\text{C}$ 的最终温度。固相聚合反应的过程后，对烧结漏斗中材料周期性取样，并使材料进行差示扫描量热法(DSC)。固相聚合的

共聚酯碳酸酯产物用 DSC 描述, 以确定玻璃化转变温度, 使用聚苯乙烯标准物的 GPC 确定 M_n 和 M_w 值, 和使用 NMR 评价产物共聚酯碳酸酯的组成和嵌段(blockiness)。产物共聚酯碳酸酯为“多嵌段共聚酯碳酸酯”, 为方便起见, 简单地称其为“嵌段共聚酯碳酸酯”。

水杨酸甲酯封端的聚碳酸酯低聚物的制备

二(甲基水杨基)碳酸酯与双酚 A 的熔融反应在 500 毫升或 1000 升的玻璃间歇反应器中进行, 该反应器配备螺旋搅拌器、蒸馏头和有刻度的接收容器。为从反应器的玻璃壁上除去任何外来的钠, 将反应器在 3 当量 HCl 中浸湿至少 12 小时, 接着在去离子水(18 莫姆)中漂洗和浸渍至少 12 小时。然后在使用前, 在烘箱中干燥反应器一整夜。用具有 PID 控制器的流化的砂浴(fluidized sand bath)加热反应器。浴温在反应器和砂浴的接触面测量。反应器的压力通过接受瓶的氮气向下游流出而控制。用 MKS 皮拉尼压力计(pirani gauge)测量压力。

实施例 1

无定形的甲基水杨基封端的聚碳酸酯制备如下。用 150 克(0.6571 摩尔)固体双酚-A(BPA)和 243.6 克(0.7368 摩尔)固体二(甲基水杨基)碳酸酯(BMSC)装填反应器, 使得在反应开始 BMSC 与 BPA 的摩尔比为大约 1.12。以相应于 2.5×10^{-4} 摩尔助催化剂/摩尔 BPA 的加入量加入乙酸四丁基磷助催化剂。以相应于 1.0×10^{-6} 摩尔催化剂/摩尔 BPA 的加入量加入 EDTA 镁二钠盐催化剂。密封反应器并用氮气交换空气三次。接着最后的氮气交换, 使反应器中的压力为大约 5~15mmHg。在第一阶段, 将反应器浸没于 170°C 的流化砂中。5 分钟后, 以 60rpm 的速度开始搅拌。在另外的 10~15 分钟后, 反应物的混合物完全熔融, 而搅拌器的速度增加到 200rpm。搅拌并加热反应混合物, 同时在接收容器中收集释放出的水杨酸甲酯。在 170°C 除去水杨酸甲酯副产物的理论量(基于 BPA 和 BMSC 完全反应)的大约 90~95%。浴温然后通过一系列的温度阶段 210、240 和 270°C 升高, 反应混合物在每个阶段搅拌 20 分钟。在最后的两个阶段过程中(240、270°C), 反应混合物的压力降到大约 1 托或更低。然后将反应容器从砂浴上移除, 并用氮气轻轻地吹扫。回收无定形低聚的产物, 并由 GPC 使用聚碳酸酯分子量标准物确定 $M_w=4820$ 和 $M_n=2138$ 。封端比例为 99%。

实施例 2-6 代表无定形甲基水杨基封端的聚碳酸酯低聚物的相似制备。

实施例 2-6 的低聚的聚碳酸酯的数据总结于表 1。

表 1 无定形甲基水杨基封端低聚物

实施例	BMSC/BPA	M _w	M _n	[OH]	EC(%)
2	1.042	12906	5697	109	98.2
3	1.052	10853	4973	96	98.6
4	1.064	9547	3871	189	97.9
5	1.087	6885	3134	0	100
6	1.136	4376	2013	0	100

实施例 7-10 类似地制备了引入甲基水杨基端基的结晶的低聚的聚碳酸酯。用固体 BPA(150g 或 300g, 0.6571 或 1.3141 摩尔)和固体 BMSC 充填反应器,使得在反应的开始 BMSC 与 BPA 的摩尔比为大约 1.00~1.15。催化剂类型和用量与实施例 1 中使用的相同。密封反应器并用氮气交换空气三次。接着最后的氮气交换,使反应器中的压力为大约 5~15mmHg。在第一阶段,将反应器浸没于 170°C 的流化砂中。5 分钟后,以 60rpm 的速度开始搅拌。在另外的 10~15 分钟后,反应物完全熔融,而搅拌器的速度增加到 200rpm。搅拌并加热反应混合物,同时在接收容器中收集释放出的水杨酸甲酯。为获得较低分子量的结晶低聚物,水杨酸甲酯从反应容器中蒸馏出来,直至除去理论量(基于 BPA 和 BMSC 完全反应)的大约 90~95%的水杨酸甲酯副产物。然后将反应容器从砂浴上移除,并用氮气轻轻地吹扫。冷却时,观察到结晶低聚的产物浓缩和断裂。冷却的结晶产物很容易从反应器中倒出。通过此方法制备的结晶甲基水杨基封端的聚碳酸酯低聚物的数据总结于表 2。

表 2 结晶甲基水杨基封端低聚物

实施例	BMSC/BPA	M _w	M _n	[OH]	EC(%)	结晶度%
7	1.05	9400	4017	778	90.8	22
8	1.03	12864	6026	1017	82.0	31
9	1.02	15468	6553	1025	80.2	30
10	1.017	16035	7021	959	80.2	30

在表 1 和 2 中,“BMSC/BPA”的比例代表使用的二(甲基水杨基)碳酸酯与双酚 A 的摩尔比。符号“[OH]”以每百万份表示(ppm)并代表在产物聚碳酸酯中发现的自由羟基的浓度。自由羟基浓度由定量的红外光谱确定。“EC(%)”表示不以羟基中止的聚合物链端基。水杨基端基在产物溶剂分解后由 HPLC 分析确定。术语“% Cryst”代表产物聚碳酸酯的结晶度百分比,并由差示扫描量热法确定。

制备羟基封端的聚酯低聚物

实施例 11

在配备有机械搅拌器、具有 Vigreux 柱的笛安-斯达克榻分水器 and 真空附件的玻璃反应器中，加入间苯二酚(3.03 克, 0.0275 摩尔)、间苯二甲酸二苯酯(3.98 克, 0.0125 摩尔)、对苯二甲酸二苯酯(3.98 克, 0.0125 摩尔)、氢氧化锂(2.2 毫克[mg])和氢氧化四甲铵(10 毫升 25 重量%的溶液)。建立氮气氛(3 次真空吹扫)，并开始低速搅拌。将反应器降入控制在大约 200°C 的砂浴中。15 分钟后，压力降低至 100 托。保持此压力和温度 45 分钟，在此过程中收集到 1 毫升苯酚。然后压力降低至 50 托，并保持 60 分钟，获得另外的 1.毫升苯酚。然后温度升至 220°C，60 分钟后获得另外的 1.2 毫升苯酚。在接下来的 30 分钟中，将反应器保持在 220°C 和 25 托。最后，将温度升高至 240°C，并施加完全真空 45 分钟。苯酚最终的量为大约 3.5 毫升(80% 理论值)。将粘稠琥珀色的材料倾倒在铝盘上，得到 4.5 克产物低聚的羟基封端的聚酯。GPC 分析指出 M_w 为 8026。该材料的 T_g 为 112°C。包含衍生于间苯二酚、间苯二甲酸和间苯二甲酸或其衍生物的结构单元的低聚的羟基封端的聚酯被称作“ITR 低聚物”。

根据本发明描述于实施例 11 的方法，通过间苯二酚与 1:1 的间苯二甲酸二苯酯和对苯二甲酸二苯酯的混合物的熔融反应制备一系列含实施例 12-19 的低聚的羟基封端的聚酯。实施例 11-19 的低聚的羟基封端的聚酯的数据总结于表 3。重均分子量 M_w 由使用聚苯乙烯分子量标准物的 GPC 确定。

表 3 羟基封端的聚酯低聚物

实施例	M_w , 低聚物 ^a	过量间苯二酚%	移除的苯酚%	T_g
11	8026	10	80	112°C
12	8327	10	——	115°C
13	9891	10	86	118°C
14	14400	10	93	——
15	5511	32	98	——
16	11080	10	95	——
17	1306	100	93	——
18	5209	32	95	——
19	9541	10	93	——

^a 使用聚苯乙烯标准物的 GPC 确定的 M_w

通过固相聚合的嵌段共聚物

实施例 20

由实施例 1 制备的聚合度大约 8.4 的 1.0 克无定形水杨酸甲酯封端的聚碳酸酯低聚物($M_w=4820$, $M_n=2138$), 和实施例 11 中制备的 2 克 ITR 低聚物(用二氧磷杂茂烷(dioxaphospholane)衍生物的定量的 ^{13}C -NMR 和 ^{31}P -NMR 确定聚合度(DP)大约 9.2)制备的混合物溶解于二氯甲烷中。加入大约两倍的二氯甲烷量的乙酸乙酯, 使低聚物的混合物结晶并从溶液中沉淀出来。如此沉淀的材料从液相中通过过滤分离出来。然后将液相蒸发并干燥, 而残余物与从过滤回收的固体合并在一起。在真空烘箱中大约 60°C 下干燥一整夜后, 得到的粉末用差示扫描量热法(DSC)描述, 其指出玻璃化转变温度(T_g)为大约 100°C , 与熔点相应的两个宽峰分别在大约 148°C 和 200°C 。保存部分结晶的甲基水杨基封端的聚碳酸酯低聚物和 ITR 低聚物的混合物的一部分以用于实施例 21。然后粉末的第二部分进行在固相聚合条件下的加热步骤。

步骤	温度	时间	总时间
1	140°C	240 分钟	240 分钟
2	155°C	150 分钟	390 分钟
3	165°C	150 分钟	540 分钟

固相聚合后, 用 DSC 分析产物嵌段共聚酯碳酸酯, 并表明 T_g 为大约 129°C , 与熔点相应的两个宽峰分别在大约 187°C 和 208°C 。GPC 显示使用聚苯乙烯标准物, $M_w=28000$ 道尔顿和 $M_n=9540$ 道尔顿的单峰。定量的 ^{13}C -NMR 指出嵌段的共聚物平均聚碳酸酯嵌段长度为大约 4.05 和平均聚酯嵌段长度为大约 7。

实施例 21

保存用于以后应用的实施例 20 的一步份粉末在固相聚合条件下进行下面加热步骤。

步骤	温度	时间	总时间
1	$140\sim 160^\circ\text{C}$	185 分钟	185 分钟
2	165°C	25 分钟	210 分钟
3	170°C	20 分钟	230 分钟

使用聚苯乙烯标准物的产物共聚酯碳酸酯的 GPC 分析显示 $M_w=18880$

和 $M_n=9230$ 的单窄峰。定量的 ^{13}C -NMR 指出平均聚碳酸酯嵌段长度为大约 4.15 而平均聚酯嵌段长度为大约 8.9 的嵌段共聚物。

实施例 22

在实施例 1 制备的水杨酸甲酯封端的聚碳酸酯低聚物($M_w=4820$, $M_n=2138$, DP 大约 8.4)溶解于二氯甲烷中,接着加入大约 5 倍二氯甲烷用量的乙酸乙酯沉淀。沉淀物从液相中过滤出来。然后蒸发液相以获得固体残余。然后合并沉淀物和来自液相的固体残余以形成沉淀物和从液相蒸发获得的固体残余的混合物。研磨混合物,然后机械振动以获得基本包含部分结晶的甲基水杨基封端的聚碳酸酯低聚物的粉末。然后部分结晶的甲基水杨基封端的聚碳酸酯低聚物与等量的低聚的羟基封端的聚酯细粒(使用实施例 11 的操作和比例;使用聚苯乙烯标准物 $M_w=8845$, DP=大约 9.2)在实验室研磨混合机(laboratory mill mixer)中研磨并混合多次。在用 DSC 分析时,低聚物的混合物的 T_g 为大约 105°C ,并具有大约 170°C 的与熔点相对应的宽峰。保留一部分以便在实施例 23 和 24 中应用。混合物的第二部分在固相聚合条件下进行下列加热步骤。

步骤	温度	时间	总时间
1	$150\sim 170^\circ\text{C}$	90 分钟	90 分钟
2	170°C	90 分钟	180 分钟
3	180°C	80 分钟	260 分钟
4	185°C	60 分钟	320 分钟
5	200°C	30 分钟	350 分钟
6	205°C	90 分钟	440 分钟

产物共聚酯碳酸酯的 T_g 为大约 135°C ,并具有大约 169°C 和 221°C 的分别与熔点相对应的宽峰。使用聚苯乙烯标准物的产物的 GPC 分析显示具有 $M_w=79830$ 和 $M_n=21720$ 的宽峰。定量的 ^{13}C -NMR 表明平均聚碳酸酯链端长度为大约 6.7 而评价聚酯嵌段长度为大约 8.6 的嵌段共聚物。

实施例 23

实施例 22 制备的部分结晶的混合物的一部分在固相聚合条件下,进行下列加热步骤。

步骤	温度	时间	总时间
1	$160\sim 195^\circ\text{C}$	140 分钟	140 分钟
2	195°C	50 分钟	190 分钟

3	210~215°C	25 分钟	215 分钟
4	215°C	80 分钟	295 分钟

产物共聚酯碳酸酯的 T_g 为大约 143°C, 大约在 130°C、161°C 和 243°C 的分别与熔点相对应的三个宽峰。使用聚苯乙烯标准物的产物 GPC 分析显示具有 $M_w=73540$ 和 $M_n=24000$ 的宽峰。定量的 ^{13}C -NMR 指出嵌段的共聚物的平均聚碳酸酯嵌段长度为大约 4.25 而平均聚酯嵌段的长度为大约 6.4。

实施例 24

固相聚合条件下, 实施例 22 制备的部分结晶的混合物的一部分进行下列加热步骤。

步骤	温度	时间	总时间
1	170 - 200°C	75 分钟	75 分钟
2	200°C	60 分钟	135 分钟

产物共聚酯碳酸酯的 T_g 为大约 133°C, 并具有大约在 162°C、221°C 的分别与熔点相对应的两个宽峰。使用聚苯乙烯标准物的产物 GPC 分析显示具有 $M_w=41250$ 和 $M_n=14020$ 的宽峰。定量的 ^{13}C -NMR 显示平均聚碳酸酯嵌段长度为大约 5.65 而平均聚酯嵌段的长度为大约 7 的嵌段的共聚物。

对比例 1

按照描述于美国专利 6031063 中的方法, 用异丙醇蒸气结晶由双酚 A 和碳酸二苯酯的熔融聚合制备的无定形低聚的双酚 A 聚碳酸酯样品粉末(重均分子量(M_w)大约 5600 道尔顿, 数均分子量(M_n)大约 2300 道尔顿, DP 大约 9.1)。获得了部分结晶的低聚的聚碳酸酯粉末。部分结晶的低聚的聚碳酸酯的封端比例为大约 60%, 即 60%的低聚物链端基为衍生于碳酸二苯酯的苯氧基, 而大约 40%的链端基为羟基。一部分部分结晶的低聚的聚碳酸酯与等量的低聚的羟基封端聚酯(DP=大约 9.2, 用 ^{13}C -NMR)细粉末(按实施例 11 的工艺和比例制备的)一起在实验室研磨混合机中混合几分钟。然后将混合物在固相聚合条件下进行下列加热步骤。

步骤	温度	时间	总时间
1	170~200°C	75 分钟	75 分钟
2	200°C	60 分钟	135 分钟

得自固相聚合的产物使用聚苯乙烯标准物进行 GPC 分析, 该分析显示

具有 $M_w=13020$ 和 $M_n=5080$ 的宽峰。定量的 ^{13}C -NMR 显示平均聚碳酸酯嵌段长度为大约 2.35 而平均聚酯嵌段长度为大约 4.3 的嵌段的共聚物。

实施例 20-24 列出的数据解释了本发明的方法，其在温和条件下获得了共聚酯碳酸酯。对比 1 解释了用于制备共聚酯碳酸酯的传统固相聚合技术的局限。实施例 20-24 和对比例 1 的数据示于表 4。

表 4 通过 SSP 得到的嵌段共聚酯碳酸酯

实施例	M_w^a	M_n^a	观测到的 PC 嵌段长度 ^b / %保留率 ^c		观测到的 TTR 嵌段长度 ^b / %保留率 ^c	
20	28000	9450	4.0	47.6%	7	76.1%
21	18880	9230	4.1	48.8%	8.9	96.7%
22	79830	21720	6.7	79.8%	8.6	93.5%
23	73540	24000	4.2	50.0%	6.4	69.6%
24	41250	14020	5.6	66.7%	7	76.1%
CE-1	13020	5080	2.3	25.2%	4.3	46.7%

^a 使用聚苯乙烯标准物的 GPC 确定的重均分子量，

^b 由 ^{13}C -NMR 确定的嵌段长度，

^c 嵌段长度保留率，共聚酯碳酸酯产物中的聚碳酸酯或聚酯嵌段的平均 DP 与起始低聚物的 DP 之比。

在实施例 20-24 中，大约 70~97%的初始聚酯嵌段长度保留在产物共聚酯碳酸酯中。例如在实施例 20 中，羟基封端的 ITR 低聚物的平均嵌段长度，也称作其聚合度(DP)为大约 9.2。固相聚合后，产物共聚酯碳酸酯包含平均嵌段长度为大约 7 的聚酯嵌段(ITR 嵌段)。因此大约 76%的初始聚酯嵌段长度保留在产物共聚酯碳酸酯中。实施例 20~24 与对比例 1(CE-1)的比较表明，不但更完全地保留了低聚物原料(聚碳酸酯和聚酯)的嵌段长度，而且分子量增加更快。因此，本发明的方法提供具有基本分子量(M_w 为大约 19000~79000 道尔顿)的嵌段共聚碳酸酯，而利用常规固相聚合技术(对比例 1)所得到的共聚酯碳酸酯更无规，且分子量低($M_w < 15000$ 道尔顿)。

具体参考优选实施方式，详细描述了本发明，但是本领域普通技术人员应该理解可以进行变化和改进而脱离本发明的精神和实质。