



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113166384 B

(45) 授权公告日 2023. 02. 17

(21) 申请号 201980084683.4	(72) 发明人 A·迈尔 T·普芬格斯特 H·W·许尔 J·海吉尔 A·贝尔廷
(22) 申请日 2019.12.12	
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 113166384 A	(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001 专利代理师 章敏 李唐
(43) 申请公布日 2021.07.23	
(30) 优先权数据 18214786.8 2018.12.20 EP	(51) Int.Cl. C08G 63/64 (2006.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2021.06.18	(56) 对比文件 CN 105392818 A, 2016.03.09 CN 101889041 A, 2010.11.17 US 2016200935 A1, 2016.07.14 US 2004010112 A1, 2004.01.15
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/EP2019/084847 2019.12.12	审查员 李鑫宇
(87) PCT国际申请的公布数据 W02020/126806 DE 2020.06.25	
(73) 专利权人 科思创知识产权两合公司 地址 德国勒沃库森	权利要求书2页 说明书12页

(54) 发明名称

由脂环族二酸和脂族二醇制成的聚酯碳酸酯及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及由脂环族二酸和脂族二醇出发制备聚酯碳酸酯的方法和通过该方法制成的聚酯碳酸酯。根据本发明的方法是直接合成, 其中形成后续聚酯碳酸酯的所有结构单元在所述第一方法步骤中已作为单体存在。

1. 通过熔融酯交换制备聚酯碳酸酯的方法, 其包括步骤

(i) 使用至少一种催化剂和在至少一种脂族二羟基化合物存在下使至少一种脂环族二羧酸与至少一种碳酸二芳基酯反应, 和

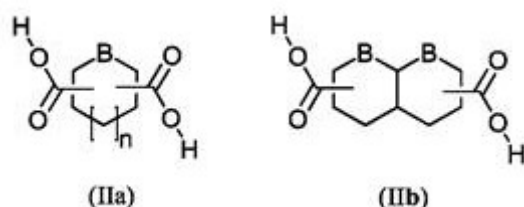
(ii) 对获自所述方法步骤 (i) 的混合物施以进一步缩合, 至少随之除去在缩合中消去的化学化合物,

其特征在于在所述方法步骤 (i) 中反应前, 所述方法步骤 (i) 中存在的所有脂族二羟基化合物与所述方法步骤 (i) 中存在的所有脂环族二羧酸的摩尔比为 1:0.6 至 1:0.05。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于所述至少一种脂族二羟基化合物选自环己烷-1, 2-二醇、环己烷-1, 3-二醇、环己烷-1, 4-二醇、环己烷-1, 2-二甲醇、环己烷-1, 3-二甲醇、环己烷-1, 4-二甲醇、三环癸烷二甲醇、3, 9-双(1, 1-二甲基-2-羟乙基)-2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5.5]十一烷、2, 2-双(4-羟基环己基)丙烷、四氢-2, 5-呋喃二甲醇和 1, 4:3, 6-二脱水己糖醇。

3. 根据权利要求 2 的方法, 其特征在于所述至少一种脂族二羟基化合物是异山梨醇。

4. 根据权利要求 1 至 3 任一项的方法, 其特征在于所述至少一种脂环族二羧酸选自化学式 (IIa)、(IIb) 的化合物或其混合物

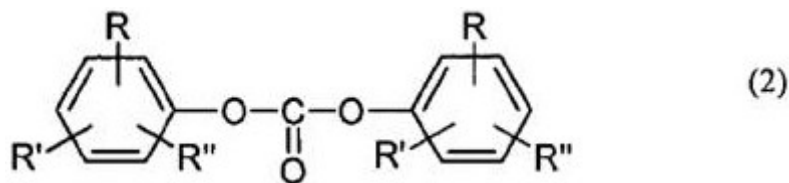


其中

B 在每种情况下彼此独立地代表碳原子或选自 O、S 和 N 的杂原子且 n 是 0 至 3 的数值。

5. 根据权利要求 4 的方法, 其特征在于所述至少一种脂环族二羧酸选自环己烷-1, 4-二甲酸、环己烷-1, 3-二甲酸、环己烷-1, 2-二甲酸、四氢-2, 5-呋喃二甲酸、四氢-2, 5-二甲基呋喃二甲酸、十氢-2, 4-萘二甲酸、十氢-2, 5-萘二甲酸、十氢-2, 6-萘二甲酸和十氢-2, 7-萘二甲酸。

6. 根据权利要求 1 至 3 任一项的方法, 其特征在于所述至少一种碳酸二芳基酯选自式 (2) 的化合物



其中

R、R' 和 R'' 可在每种情况下彼此独立地相同或不同并代表氢、任选支化的 C1-C34 烷基、C7-C34 烷基芳基、C6-C34 芳基、硝基、含羰基的基团、含羧基的基团或卤素基团。

7. 根据权利要求 6 的方法, 其特征在于所述至少一种碳酸二芳基酯是碳酸二苯酯。

8. 根据权利要求 1 至 3 任一项的方法, 其特征在于在所述方法步骤 (i) 中反应前, 所述方法步骤 (i) 中存在的所有脂族二羟基化合物和所述方法步骤 (i) 中存在的所有脂环族二羧酸的总和与所述方法步骤 (i) 中存在的所有碳酸二芳基酯的摩尔比为 1:0.4 至 1:1.6。

9. 根据权利要求1至3任一项的方法,其特征在于所述方法步骤(ii)在210℃至280℃的温度下进行。

10. 根据权利要求1至3任一项的方法,其特征在于在所述方法步骤(ii)中缩合成聚酯碳酸酯的所有单体在所述方法步骤(i)的过程中已存在。

11. 根据权利要求1至3任一项的方法,其特征在于在所述方法步骤(ii)中借助真空除去在缩合中消去的化学化合物。

12. 根据权利要求1至3任一项的方法,其特征在于制成的聚酯碳酸酯具有1.12至1.60的相对溶液粘度 η_{rel} 。

13. 根据权利要求1至3任一项的方法,其特征在于在所述方法步骤(i)中使用至少一种无机碱和/或有机催化剂。

14. 根据权利要求13的方法,其特征在于所述至少一种无机碱或所述至少一种有机催化剂选自锂、钠、钾、铯、钙、钡和镁的氢氧化物、碳酸盐、卤化物、酚盐、二酚盐、氟化物、乙酸盐、磷酸盐、磷酸氢盐、硼酸盐、氢氧化四甲基铵、乙酸四甲基铵、氟化四甲基铵、四苯基硼酸四甲基铵、氟化四苯基磷、四苯基硼酸四苯基磷、氢氧化二甲基二苯基铵、氢氧化四乙基铵、四苯基硼酸十六烷基三甲基铵、十六烷基三甲基铵苯酚盐、二氮杂双环十一碳烯(DBU)、二氮杂双环壬烯(DBN)、1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯、7-苯基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯、7-甲基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯、7,7'-亚己基二-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯、7,7'-亚癸基二-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯、7,7'-亚十二烷基二-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯、磷腈碱P1-叔辛基(叔辛基亚氨基三(二甲基氨基)磷烷)、磷腈碱P1-叔丁基(叔丁基-亚氨基三(二甲基氨基)磷烷)和2-叔丁基亚氨基-2-二乙基氨基-1,3-二甲基全氢-1,3,2-二氮杂-2-磷烷(BEMP)。

15. 通过根据权利要求1至14任一项的方法获得的聚酯碳酸酯。

由脂环族二酸和脂族二醇制成的聚酯碳酸酯及其制备方法

[0001] 本发明涉及由脂环族二酸和脂族二醇出发制备聚酯碳酸酯的方法和通过该方法制成的聚酯碳酸酯。

[0002] 已知聚酯、聚碳酸酯和聚酯碳酸酯具有良好的机械性质、耐热变形性和耐风化性。根据所用单体,各聚合物类别具有这类材料特有的某些关键特征。例如,聚碳酸酯特别具有良好的机械性质,而聚酯通常表现出更好的耐化学品性。根据所选单体,聚酯碳酸酯表现出来自所述两类的性质状况。

[0003] 虽然芳族聚碳酸酯或聚酯通常具有良好的性质状况,但它们在耐老化性和耐风化性方面表现出缺点。例如,紫外线的吸收造成这些热塑性材料的黄化和任选脆变。脂族聚碳酸酯和聚酯碳酸酯在这方面具有更好的性质,特别是更好的耐老化性和/或耐风化性和更好的光学性质(例如透射率)。脂族聚合物的另一优点在于原材料在生物可得性方面更容易获得。脂族单体,如糖衍生物或异山梨醇如今可获自生物原材料,而与此相反,芳族单体不可以或仅可有限地获自生物原材料。在本发明中,词语“生物基”被理解是指所涉化合物在申请的时间点可通过可再生和/或可持续原材料得到、获得和/或优选是这样的可再生和/或可持续原材料。该词语特别用于区别于来自化石原材料的原材料。原材料是生物基还是基于化石原材料可通过测量原材料中的碳同位素来确定,因为碳同位素C14的相对量在化石原材料中较低。这可例如根据ASTM D6866-18 (2018)或ISO16620-1至-5 (2015)进行。

[0004] 脂族聚碳酸酯或聚酯碳酸酯的缺点通常是其玻璃化转变温度低。因此,有利的是使用脂环族醇作为(共聚)单体。这些尤其对机械性质具有有益的影响。为了进一步提高玻璃化转变温度,也可使用脂环族酸,如环己烷-1,2-、-1,3-或-1,4-二甲酸或相应的萘衍生物作为(共聚)单体。根据反应物的选择,此时获得聚酯或聚酯碳酸酯。本申请涉及原材料,即例如异山梨醇和脂环族二酸直接转化成相应的聚酯碳酸酯。Oh等人在Macromolecules 2013, 46, 2930-2940中描述了环己烷二甲酸和异山梨醇的聚酯。但是本发明优选涉及聚酯碳酸酯。

[0005] 工业大规模由游离酸制备聚酯碳酸酯通常仅有限可行;它们通常通过相应的含酯单体与二醇的酯交换制备。例如,来自环己烷-1,4-二甲醇和环己烷-1,4-二甲酸的聚酯由该二酸的二甲酯制备(EP3248999 A1、US5986040 A或Jaykannan等人在J. Polym Sci, A部分, Polym Chem. 2004, 第42卷, 3996中)。但是,根据本发明发现,用脂族醇酯化的脂环族二酸令人惊讶地在产生聚酯碳酸酯的酯交换反应中仅表现出低反应性,以使得在酯交换反应后的相应聚酯碳酸酯的分子量更可能是低的(见实施例6)。这样的聚合物因此仅表现出不足的性质。

[0006] EP3026074 A1描述了由相应的脂环族酸的二苯酯出发的反应。但是,对此所需的二酯的制备是复杂的。EP 3026074 A1和EP 3248999 A1中描述的用于制备二苯酯的方法和所得聚合物非最优,因为前体的收率低(实施例1;EP3026074 A1)或必须使用有毒物质,如光气(EP3248999 A1中的实施例1和实施例2)。也必须使用溶剂,其需要昂贵的加工步骤。所述方法因此是特别需要附加提纯步骤的相对复杂的方法。

[0007] US 2009/105393 A1公开了一种基于异山梨醇的聚碳酸酯聚合物,其包含:异山梨醇单元、衍生自脂族C14至C44二酸、脂族C14至C44二醇其组合的脂族单元;和任选不同于异山梨醇单元和脂族单元的附加单元,其中异山梨醇单元、脂族单元和附加单元各自是碳酸酯或碳酸酯和酯单元的组合。上文已论述了脂族聚碳酸酯或聚酯碳酸酯的常见缺点。

[0008] Kricheldorf等人(Macromol. Chem. Phys 2010, 211, 1206-1214)描述了环己烷二甲酸和异山梨醇的聚酯无法由环己烷二酸或环己烷二甲酯获得(或仅产生极低的分子量)并且只可由环己烷二甲酸的酰基氯制备。

[0009] 例如在W0 01/32742 A1中描述了芳族聚酯碳酸酯的简易制备。在此描述了直接合成或一锅法合成,即其中形成后续聚酯碳酸酯的所有结构单元在合成开始时已作为单体存在的合成。在此使用芳族二羟基化合物如双酚A、羧酸二酯和芳族或线性脂族二酸作为单体。由于在该文献中仅制备芳族聚酯碳酸酯,在缩合反应中可以使用300℃的温度,其中除去形成的酚。当制备脂族聚酯碳酸酯时不可能使用这样的温度,因为脂族二醇在受到这样的热应力时被消除和/或倾向于热分解。但是,同时需要高温以建立所需的高分子量。在此特别清楚的是脂族二醇和芳族二醇的不同反应性。例如,从该文献中已知,异山梨醇很少完全并入聚合物,而是在聚合反应的过程中取决于所选反应条件而损失最多25%的异山梨醇。因此不可能容易地将用于芳族二醇的反应条件转用于脂族二醇。这从以下事实特别显而易见:W001/32742 A1中的缩聚(相当于方法步骤(ii))的反应时间在较高温度下明显长于根据本发明观察到的时间。

[0010] JP1992-345616 A和DE2438053 A1同样使用芳族结构单元和相应地使用高温。由于上文提到的原因,其中的教导不可能转用于脂族结构单元。

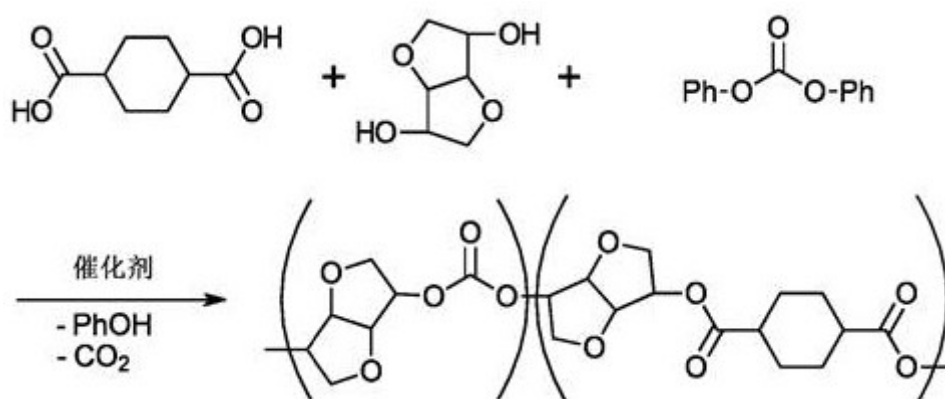
[0011] 在尚未公开的专利申请EP18189636.6中描述了,碳酸二苯酯与环己烷二甲酸反应成环己烷二苯酯会导致该混合物的棕色变色,并且必须进行蒸馏以提纯环己烷二苯酯,从而获得具有良好光学性质的聚酯碳酸酯。还可以观察到,在没有蒸馏时,变色的杂质并入聚合物中并因此无法通过沉淀分离出去。这意味着,在没有蒸馏时,不能获得具有良好光学性质的聚酯碳酸酯。基于这种观察,本领域技术人员不考虑在所有单体存在下的一锅法合成,因为作为中间体形成的环己烷二苯酯的提纯被认为对聚合物的光学品质而言是必不可少的。

[0012] 基于现有技术,本发明的目的因此是提供由脂环族二酸和脂族二醇通过熔融酯交换制备聚酯碳酸酯的方法,其是特别简单的。在这方面,“简单”被理解为特别是指在设备方面不昂贵、包括较少步骤,特别是提纯步骤和/或因此在经济上和/或在环境上有利的。该方法特别应该比现有技术方法中关于由脂环族二酸和脂族二醇制备聚酯碳酸酯的所述方法更简单。特别地,本发明的目的是提供由脂环族二酸和脂族二醇制备聚酯碳酸酯的方法,其优选另外提供具有足够高摩尔质量的相应聚酯碳酸酯。“足够高摩尔质量”在此优选被理解为是指具有至少1.12的相对溶液粘度(优选使用乌氏粘度计在二氯甲烷中在5 g/l的浓度下在25℃下测量)和/或至少40000 g/mol的质均摩尔质量(优选通过在二氯甲烷中用聚苯乙烯校准的凝胶渗透色谱法测定)的聚合物。

[0013] 通过本发明实现至少一个,优选所有上述目的。令人惊讶地发现,由脂环族二酸和脂族二醇通过熔融酯交换合成聚酯碳酸酯可以在直接合成或一锅法合成中进行,其中形成后续聚酯碳酸酯的所有结构单元在合成开始时已作为单体存在。但是发现,只有脂环族二

酸和脂族二醇的特定摩尔比带来具有相应摩尔质量和因此相应机械性质的聚合物。一方面令人惊讶的是,尽管有现有技术的所述偏见,但直接合成也适用于脂环族二羧酸、脂族二羟基化合物(或根据本发明也称为脂族二醇)和碳酸二芳基酯的反应。另外完全令人惊讶的是,所有脂族二羟基化合物与所有脂环族二羧酸的摩尔比对在根本上获得相应聚合物至关重要。以此方式可以发现提供由脂环族二酸和脂族二醇获得聚酯碳酸酯的方法,其特别简单,即在设备方面不昂贵、包括较少步骤,特别是提纯步骤和因此在经济上和在环境上有利。

[0014] 此外可以获得新型聚酯碳酸酯,其具有与先前描述的现有技术的聚酯碳酸酯不同结构,即结构单元的不同统计分布。制备根据本发明的聚酯碳酸酯的方法可如下所示例如通过环己烷二甲酸、异山梨醇和碳酸二苯酯的反应示意性描述:



[0016] (这三种特定原料物质的列举仅为了阐明本发明而不应被理解为限制)。

[0017] 在根据本发明的直接合成中,可以最初观察气体生成(二氧化碳生成)。如果在气体生成基本停止后从混合物中提取样品,可通过分析证实已形成低聚物。这些低聚物在进一步步骤中缩合以形成根据本发明的聚酯碳酸酯。根据本发明的实施例表明,这些低聚物中的碳酸酯嵌段和酯嵌段(见上图)的统计分布已经不同于如现有技术中仅当环己烷二甲酸的衍生物与碳酸二苯酯和异山梨醇反应时(示例性)的嵌段的纯统计分布。此外,这些低聚物的反应性不同于纯环己烷二苯酯、异山梨醇和纯碳酸二苯酯。在总体上,通过根据本发明的方法因此获得一种聚合物,其中不同嵌段的统计分布不同于由环己烷二苯酯、异山梨醇和碳酸二苯酯获得的聚合物。

[0018] 还可以观察到,根据本发明的聚酯碳酸酯在¹H NMR中表现出比EP3026074 A1中描述的通过两步法制备的聚酯碳酸酯更多的苯基端基。尽管在根据本发明的实施例中使用了轻微过量的异山梨醇来操作,但仍形成苯基端基。这些是有利的,因为OH端基特别在该聚合物的高加工温度下水解不稳定,可导致酯交换反应并且也可损害热稳定性。

[0019] 根据本发明,因此提供通过熔融酯交换制备聚酯碳酸酯的方法,其包括步骤:

[0020] (i) 使用至少一种催化剂和在至少一种脂族二羟基化合物存在下使至少一种脂环族二羧酸与至少一种碳酸二芳基酯反应,和

[0021] (ii) 对获自所述方法步骤(i)的混合物施以进一步缩合,至少随之除去在缩合中消去的化学化合物,

[0022] 其特征在于在所述方法步骤(i)中反应前,所述方法步骤(i)中存在的所有脂族二羟基化合物与所述方法步骤(i)中存在的所有脂环族二羧酸的摩尔比为1:0.6至1:0.05。

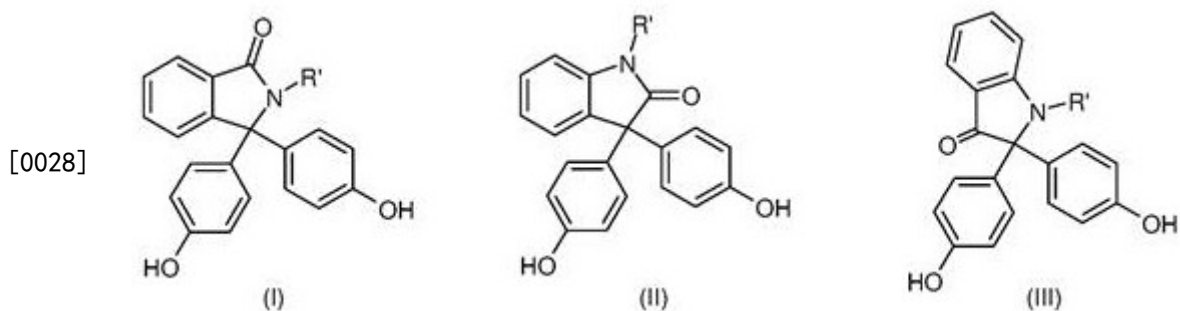
[0023] 根据本发明,在所述方法步骤(i)中至少发生至少一种脂环族二羧酸与至少一种碳酸二芳基酯的反应。但是,根据本发明无法排除在所述至少一种脂族二羟基化合物的存在下产生进一步的反应。实际上,在根据本发明的实施例中可以证实,在所述方法步骤(i)中已形成低聚物,其在MALDI-ToF质谱仪中具有与来自脂族二羟基化合物与碳酸酯的单元(损失两个羟基)对应的质量差。这意味着,在所述方法步骤(i)中,除二酯的形成外还可发生进一步的反应。但是,根据本发明,这也意味着存在的所有脂环族二羧酸与相应化学计量的碳酸二芳基酯的反应不需要在引发所述方法步骤(ii)之前完全发生。但是根据本发明优选的是,所述方法步骤(i)进行如此之久,直至可以观察到气体形成基本停止,并且然后才例如通过施加真空来引发所述方法步骤(ii)以除去在缩合中消去的化学化合物。但是,如上文所述,无法任选地根据本发明实现所述方法步骤(i)和(ii)的清晰的彼此分界。

[0024] 方法步骤(i)

[0025] 根据本发明的方法被称为直接合成或一锅法合成,因为在所述方法步骤(i)中,形成后续聚酯碳酸酯的所有结构单元已作为单体存在。这优选意味着,根据本发明,所有脂族二羟基化合物、所有脂环族二羧酸以及所有碳酸二芳基酯存在于这一步骤中,即使是多于仅各一种二羟基化合物、脂环族二羧酸和/或碳酸二芳基酯。因此根据本发明优选的是,在所述方法步骤(ii)中缩合成聚酯碳酸酯的所有单体在所述方法步骤(i)的过程中已存在。根据本发明同样可以包括其中在所述方法步骤(ii)中另外加入小比例的所述至少一种碳酸二芳基酯的实施方案。这可有针对性地用于降低形成的聚酯碳酸酯的OH端基含量。这种方式描述在例如JP2010077398 A中。但是,为了始终还使形成后续聚酯碳酸酯的所有结构单元在所述方法步骤(i)中作为单体存在并且不加入其它结构单元,在此在所述方法步骤(ii)中少量加入的所述至少一种碳酸二芳基酯必须与在所述方法步骤(i)中存在的所述至少一种碳酸二芳基酯对应。在这种意义上因此仍被称为直接合成或一锅法合成。

[0026] 此外,根据本发明不排除在所述方法步骤(i)中存在芳族二羟基化合物和/或芳族二羧酸。但是,这些优选仅以小比例存在。特别优选的是,在所述方法步骤(i)中另外以最多20摩尔%,更优选最多10摩尔%,最优选最多5摩尔%存在芳族二羟基化合物,在每种情况下基于所用二羟基化合物的总摩尔量计。同样特别优选的是,在所述方法步骤(i)中另外地,任选也除芳族二羟基化合物外以最多20摩尔%,更优选最多10摩尔%,最优选最多5摩尔%存在芳族二羧酸,在每种情况下基于所用二羧酸的总摩尔量计。在这些情况下,根据本发明优选仍然还被称为脂族聚酯碳酸酯。但是,特别优选在所述方法步骤(i)中不使用芳族二羟基化合物。也优选在所述方法步骤(i)中不使用芳族二羧酸。同样优选的是在所述方法步骤(i)中既不使用芳族二羟基化合物、也不使用芳族二羧酸。

[0027] 这些附加芳族二羟基化合物优选选自双酚A、1,1-双(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷、4,4'-二羟基联苯(DOD)、4,4'-二羟基联苯醚(DOD醚)、双酚B、双酚M和双酚(I)至(III)

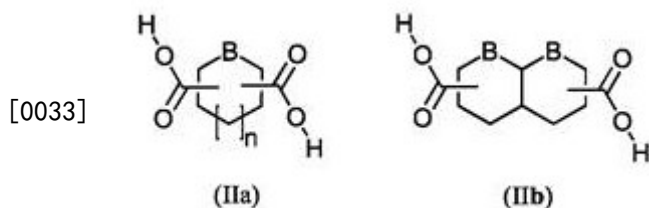


[0029] 其中在这些式 (I) 至 (III) 中, R' 在每种情况下代表 C1-C4 烷基、芳烷基或芳基, 优选甲基或苯基, 最优选甲基。

[0030] 这些附加芳族二羧酸优选选自间苯二甲酸、对苯二甲酸、呋喃二甲酸和萘-2,6-二甲酸。已知的是, 小比例的这些芳族二酸可减少脂族聚酯碳酸酯的吸水。

[0031] 根据本发明, 在所述方法步骤 (i) 中使用至少一种脂族二羟基化合物。所述至少一种脂族二羟基化合物优选选自环己烷-1,2-二醇、环己烷-1,3-二醇、环己烷-1,4-二醇、环己烷-1,2-二甲醇、环己烷-1,3-二甲醇、环己烷-1,4-二甲醇、三环癸烷二甲醇、3,9-双(1,1-二甲基-2-羟乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷、四氢-2,5-呋喃二甲醇和1,4:3,6-二脱水己糖醇, 如异甘露糖醇(Isomannid)、异艾杜糖醇(Isoidid)和异山梨醇。也可使用任意混合物。所述至少一种脂族二羟基化合物在此最优选是异山梨醇。

[0032] 根据本发明, 在所述方法步骤 (i) 中还使用至少一种脂环族二羧酸。在此, 所述至少一种脂环族二羧酸优选选自化学式 (IIa)、(IIb) 的化合物或其混合物

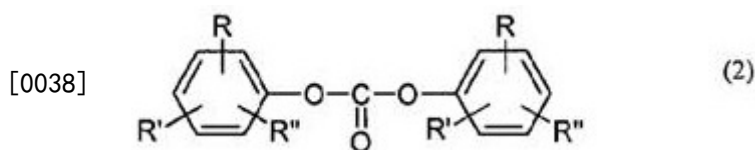


[0034] 其中

[0035] B 在每种情况下彼此独立地代表碳原子或选自 O、S 和 N 的杂原子, 且 n 是 0 至 3 的数值。在此进一步优选的是, B 代表碳原子或 O, 且 n 是 0 至 3 的数值, 优选 0 或 1。

[0036] 特别优选的是, 所述至少一种脂环族二羧酸选自环己烷-1,4-二甲酸、环己烷-1,3-二甲酸、环己烷-1,2-二甲酸、四氢-2,5-呋喃二甲酸、四氢-2,5-二甲基呋喃二甲酸、十氢-2,4-萘二甲酸、十氢-2,5-萘二甲酸、十氢-2,6-萘二甲酸和十氢-2,7-萘二甲酸。也可使用任意混合物。最优选的是环己烷-1,4-二甲酸、环己烷-1,3-二甲酸或环己烷-1,2-二甲酸。

[0037] 根据本发明, 在所述方法步骤 (i) 中还使用至少一种碳酸二芳基酯。在此, 所述至少一种碳酸二芳基酯优选选自式 (2) 的化合物



[0039] 其中

[0040] R、R'和R''可在每种情况下彼此独立地相同或不同并代表氢、任选支化的C1-C34烷基、C7-C34烷基芳基、C6-C34芳基、硝基、含羰基的基团、含羧基的基团或卤素基团。所述至少一种碳酸二芳基酯优选是碳酸二苯酯、碳酸4-叔丁基苯基-苯基酯、碳酸二(4-叔丁基苯基)酯、碳酸联苯-4-基-苯基酯、碳酸二(联苯-4-基)酯、碳酸4-(1-甲基-1-苯基乙基)苯基-苯基酯、碳酸二[4-(1-甲基-1-苯基乙基)苯基]酯、碳酸双(甲基水杨基)酯、碳酸双(乙基水杨基)酯、碳酸双(丙基水杨基)酯、碳酸双(2-苯甲酰基苯基)酯、碳酸双(苯基水杨基)酯和/或碳酸双(苄基水杨基)酯。特别地,所述至少一种碳酸二芳基酯优选是碳酸二苯酯、碳酸4-叔丁基苯基-苯基酯、碳酸二(4-叔丁基苯基)酯、碳酸联苯-4-基-苯基酯、碳酸二(联苯-4-基)酯、碳酸4-(1-甲基-1-苯基乙基)苯基-苯基酯和/或碳酸二[4-(1-甲基-1-苯基乙基)苯基]酯。所述至少一种碳酸二芳基酯特别优选是碳酸二苯酯。

[0041] 此外,根据本发明在所述方法步骤(i)中存在至少一种催化剂。这优选是无机碱和/或有机催化剂。所述至少一种催化剂特别优选是具有最高5的 pK_b 的无机或有机碱。

[0042] 所述至少一种无机碱或所述至少一种有机催化剂也优选选自锂、钠、钾、铯、钙、钡、镁的氢氧化物、碳酸盐、卤化物、酚盐、二酚盐、氟化物、乙酸盐、磷酸盐、磷酸氢盐、硼酸盐、氢氧化四甲基铵、乙酸四甲基铵、氟化四甲基铵、四苯基硼酸四甲基铵、氟化四苯基磷、四苯基硼酸四苯基磷、氢氧化二甲基二苯基铵、氢氧化四乙基铵、四苯基硼酸十六烷基三甲基铵、十六烷基三甲基铵苯酚盐、二氮杂双环十一碳烯(DBU)、二氮杂双环壬烯(DBN)、1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯、7-苯基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯、7-甲基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯、7,7'-亚己基二-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯、7,7'-亚癸基二-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯、7,7'-亚十二烷基二-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯、磷腈碱P1-叔辛基(叔辛基亚氨基三(二甲基氨基)磷烷)、磷腈碱P1-叔丁基(叔丁基-亚氨基三(二甲基氨基)磷烷)和2-叔丁基亚氨基-2-二乙基氨基-1,3-二甲基全氢-1,3,2-二氮杂-2-磷烷(BEMP)。也可使用任意混合物。

[0043] 所述至少一种催化剂非常优选是有机碱,优选上文提到的那些,尤其优选烷基胺、咪唑(衍生物)、胍碱,如三氮杂双环癸烯、DMAP和相应的衍生物、DBN和DBU,最优选DMAP。这些催化剂具有特定优点在于,在根据本发明的方法步骤(ii)中,它们可与在缩合中消去的化学化合物一起例如通过真空除去。这意味着所得聚酯碳酸酯含有仅小含量至完全不再含有催化剂。这具有特定优点在于在该聚合物中不存在无机盐,其例如始终通过使用光气的途径形成。已知的是,这些盐对聚酯碳酸酯的稳定性具有不利影响,因为这些离子可对相应的降解产生催化作用。

[0044] 优选使用基于1摩尔脂环族二羧酸计1至5000 ppm,优选5至1000 ppm,更优选20至200 ppm的量的所述至少一种催化剂。

[0045] 根据本发明发现,在所述方法步骤(i)中反应前,所述方法步骤(i)中存在的所有脂族二羟基化合物与所述方法步骤(i)中存在的所有脂环族二羧酸的摩尔比需要为1:0.6至1:0.05,以获得具有足够摩尔质量的聚酯碳酸酯。优选地,这一比率为1:0.55至1:0.1,同样优选1:0.5至1:0.15,最优选1:0.4至1:0.2。在此必须指出,在后续聚酯碳酸酯中的脂族二羟基化合物与脂环族二羧酸的比率不应太高(即不并入太少的脂环族二羧酸),因为否则获得具有不合意的性质的聚合物。具有高含量的衍生自二羟基化合物如异山梨醇的单元的

聚合物通常具有极高刚性,因此机械性质不足。如果衍生自脂环族二羧酸的单元的含量太低,所得聚合物的可加工性也变得较差。此外,聚酯单元通常产生聚酯碳酸酯的更好化学稳定性,因此衍生自脂环族二羧酸的单元的含量同样不应太低。

[0046] 根据本发明优选的是,制成的聚酯碳酸酯具有1.12至1.60,更优选1.18至1.50,最优选1.20至1.40的相对溶液粘度 η_{rel} 。在此优选的是,使用乌氏粘度计在二氯甲烷中在5 g/l的浓度下在25℃下测量相对溶液粘度。

[0047] 同样优选的是,制成的聚酯碳酸酯具有40000 g/mol至150000 g/mol,更优选45000 g/mol至90000 g/mol的质均摩尔质量。这优选通过在二氯甲烷中用聚苯乙烯校准的凝胶渗透色谱法测定。最优选通过实施例部分中描述的凝胶渗透色谱法测定这种质均摩尔质量。

[0048] 根据本发明,这些摩尔质量优选被称为“足够”摩尔质量。

[0049] 此外,根据本发明的方法步骤(i)优选包含至少一个,更优选所有下列(ia)至(ic):

[0050] (ia) 在所述至少一种催化剂存在下熔融所述方法步骤(i)中存在的所有组分,即至少所述至少一种脂环族二羧酸、所述至少一种碳酸二芳基酯和所述至少一种脂族二羟基化合物。这优选在保护气体气氛下,优选在氮气和/或氩气下进行。步骤(ia)优选在不存在溶剂的情况下进行。术语“溶剂”在这方面是本领域技术人员已知的。根据本发明,术语“溶剂”优选被理解是指是在所述方法步骤(i)或(ii)中都不发生化学反应的化合物。例外是由该反应形成的化合物(例如苯酚——如果使用碳酸二苯酯作为所述至少一种碳酸二芳基酯)。当然不可能排除原料化合物含有痕量的溶剂。根据本发明优选涵盖了这一情况。但是,根据本发明优选的是,避免加入这样的溶剂的主动步骤。

[0051] (ib) 加热该混合物,优选获自步骤(ia)的熔体。在此,步骤(ia)和步骤(ib)也可重叠,因为也可能需要加热以产生步骤(ia)中的熔体。优选首先加热到150℃至180℃。

[0052] (ic) 在优选通过搅拌引入混合能的情况下,使该混合物,优选获自步骤(ib)的混合物反应。在此,步骤(ic)也可与步骤(ib)重叠,因为通过加热可能已引发混合物的反应。熔体在此优选已通过步骤(ib)在标准压力下加热到150至180℃的温度。将步骤(ic)中的温度逐步地取决于观察到的反应性而提高到210℃-300℃,优选220-260℃。可以本领域技术人员已知的方式由气体生成估计反应性。原则上,甚至更高的温度在这一步骤中也是可能的,但在更高的温度下可发生副反应(例如变色)。更高的温度因此较不优选。在标准压力下搅拌如此之久,直至气体生成基本停止。根据本发明,可以在这些条件下已部分一起除去由所述至少一种羧酸与所述至少一种碳酸二芳基酯的反应产生的芳基醇(例如苯酚——如果使用碳酸二苯酯)。

[0053] 根据本发明也观察到,所述至少一种二羟基化合物在此时同样已开始反应。例如可证实含有来自所述至少一种二羟基化合物与所述至少一种碳酸二芳基酯的反应的碳酸酯单元和/或来自所述至少一种二羟基化合物与所述至少一种二羧酸的反应的酯单元的低聚物。

[0054] 根据本发明,因此优选的是,在进行所述方法步骤(ii)之前,获自所述方法步骤(i)的混合物包含含有来自所述至少一种二羟基化合物与所述至少一种碳酸二芳基酯的反应的碳酸酯单元和/或来自所述至少一种二羟基化合物的反应的酯单元的低聚物。

[0055] 步骤(ic)中的反应时间取决于原料的量。优选地,步骤(ic)的反应时间为0.5 h至24 h,优选0.75 h至5 h,更优选1 h至3 h。在此优选的是应该选择反应时间,以使得气体生成基本停止(见上文的反应图式)。

[0056] 根据本发明优选的是,在所述方法步骤(i)中反应前,所述方法步骤(i)中存在的所有脂族二羟基化合物和所述方法步骤(i)中存在的所有脂环族二羧酸的总和与所述方法步骤(i)中存在的所有碳酸二芳基酯的摩尔比为1:0.4至1:1.6,优选1:0.5至1:1.5,更优选1:0.6至1:1.4,更优选1:0.7至1:1.3,特别优选1:0.8至1:1.2,最优选1:0.9至1:1.1。本领域技术人员能够根据原料物质的纯度来选择相应的最佳合适比率。

[0057] 方法步骤(ii)

[0058] 在所述方法步骤(ii)中,获自所述方法步骤(i)的混合物发生进一步缩合,至少随之除去在缩合过程中消去的化学化合物。在本发明中,词语“进一步”缩合被理解为是指在所述方法步骤(i)中至少部分已发生缩合。这优选是伴随着芳基醇消去的所述至少一种脂环族二羧酸与所述至少一种碳酸二芳基酯的反应。但是,优选还已发生进一步缩合成低聚物(对此参见方法步骤(i))。

[0059] 术语“缩合”是本领域技术人员已知的。这优选被理解为是指其中两个分子(相同物质或不同物质)合并形成更大分子且其中随之消去化学上简单物质的分子的反应。在所述方法步骤(ii)中除去这种在缩合中消去的化合物。在此优选的是,在所述方法步骤(ii)中借助真空除去在缩合中消去的化学化合物。因此优选的是,根据本发明的方法的特征在于,在所述方法步骤(i)中的反应过程中,任选在逐步减压下,分离出沸点低于在所述方法步骤(i)中形成的脂环族二酯、所述至少一种脂族二羟基化合物和低于所述至少一种碳酸二芳基酯的挥发性成分。如果分离出不同的挥发性成分,在此优选选择逐步分离。为了确保尽可能完全分离出所述一种或多种挥发性成分,同样优选选择逐步分离。挥发性成分是在缩合中消去的一种或多种化学化合物。

[0060] 可以例如这样进行压力的逐步降低,以使得一旦顶部温度下降就降低压力以确保连续除去在缩合中消去的化学化合物。当达到1毫巴,优选< 1毫巴的压力时,继续缩合,直至达到所需粘度。这可例如通过控制扭矩来进行,即在达到所需搅拌器扭矩时停止缩聚。

[0061] 所述方法步骤(ii)中的缩合产物的分离优选在210℃至280℃,更优选215℃至260℃,特别优选220℃至250℃的温度下进行。分离过程中的压力进一步优选为500毫巴至0.01毫巴。特别优选的是,通过降低真空而逐步分离。最终阶段中的真空最优选为10毫巴至0.01毫巴。

[0062] 在一个实施方案中,可以在所述方法步骤(ii)中加入至少一种催化剂。本发明始终还涵盖这样的加入,因为形成后续聚酯碳酸酯的所有结构单元仍作为单体存在于所述方法步骤(i)中。这种附加的至少一种催化剂可与所述方法步骤(i)中存在的催化剂相同或不同。所述至少一种催化剂优选选自在所述方法步骤(i)中提到的催化剂。如果这些催化剂对在所述方法步骤(i)和所述方法步骤(ii)中主要发生的反应具有不同的反应性,这样的方式是有利的。

[0063] 在本发明的另一个方面中,提供通过所有公开的组合和优选项中的上述根据本发明的方法获得的聚酯碳酸酯。如上文已经解释,根据本发明的聚酯碳酸酯与通过两段法制备的聚酯碳酸酯(即首先通过脂环族二羧酸与碳酸二芳基酯的反应制备二羧酸二芳基

酯,提纯所述二羧酸二芳基酯,接着使二羧酸二芳基酯与碳酸二芳基酯和脂族二羟基化合物缩合)的不同在于存在碳酸酯单元和/或酯单元的不同的统计分布。

实施例

[0064] 所用材料:

[0065] 环己烷二甲酸: 环己烷-1,4-二甲酸;CAS 1076-97-7、99%;Sigma-Aldrich, München, 德国,缩写为CHDA

[0066] 氢化二聚酸CAS 68783-41-5 $\geq$ 98%,Sigma-Aldrich, München, 德国,作为对比

[0067] 碳酸二苯酯: 碳酸二苯酯,99.5%,CAS 102-09-0;Acros Organics, Geel, 比利时,缩写为DPC

[0068] 4-二甲基氨基吡啶: 4-(二甲基氨基)吡啶; $\geq$ 98.0%;purum;CAS 1122-58-3;Sigma-Aldrich, München, 德国

[0069] 异山梨醇: 异山梨醇(CAS: 652-67-5),99.8%,Polysorb PS A;Roquette Freres (62136 Lestrem, 法国);缩写为ISB

[0070] 环己烷-1,4-二甲酸二甲酯: CAS 94-60-0 Sigma Aldrich (97%);顺式/反式混合物

[0071] 分析方法:

[0072] 玻璃化转变温度的测定:

[0073] 根据标准DIN EN ISO 11357-1:2009-10和ISO 11357-2:2013-05在氮气下在10 K/min的加热速率下通过动态差示扫描量热法(DSC)测定玻璃化转变温度,其中测定作为在第二次加热运行中的拐点测得的玻璃化转变温度(T_g)。

[0074] 化学表征:

[0075] ¹H NMR: 600 MHz;Bruker AV III HD 600能谱仪;溶剂: CDCl₃

[0076] 溶液粘度

[0077] 溶液粘度的测定: 使用乌氏粘度计在二氯甲烷中在5 g/l的浓度下在25℃下测定相对溶液粘度(η_{rel} ;也称为 η_{rel})。

[0078] 凝胶渗透色谱法

[0079] 通过使用二氯甲烷作为洗脱剂的凝胶渗透色谱法测定质均摩尔质量 $\overline{M}_w$ 、数均摩尔质量 $\overline{M}_n$ 和分散度(D)值,其中用由Currenta GmbH & Co. OHG, Leverkusen测得的聚苯乙烯标样校准。用于校准的洗脱剂也是二氯甲烷。交联苯乙烯-二乙烯基苯树脂的柱组合。分析柱的直径: 7.5 mm;长度: 300 mm。柱材料的粒度: 3 μ m至20 μ m。溶液的浓度: 1.0 g/l。流量: 1.0 ml/min,溶液的温度: 21℃。使用折射率(RI)检测器的检测。

[0080] MALDI-ToF-MS

[0081] 将样品溶解在氯仿中。所用基质是含LiCl的蒽三酚。在正离子反射和线性模式中分析样品。

[0082] 实施例1: 本发明;ISB:CHDA 1:0.5

[0083] 在配有短程分离器的烧瓶中预先装载17.22克(0.10摩尔)环己烷-1,4-二甲酸和29.815克(0.204摩尔)异山梨醇以及64.26克(0.3摩尔)碳酸二苯酯和相当于0.010重量%的

0.01113克(100 ppm) DMAP(4-二甲基氨基吡啶)。通过抽真空和用氮气通气四次,将该混合物脱除氧气。熔融该混合物并在标准压力下在搅拌下加热到160℃。根据观察到的反应性,将温度逐步提高到240℃。搅拌如此之久,直至CO₂生成停止:这花费约1小时(从在160℃下熔融开始)。在此蒸馏出苯酚。

[0084] 在CO₂生成停止后,小心地逐步在约20分钟内将真空降低到100毫巴。在此继续蒸馏出苯酚。继续抽真空直至达到小于1毫巴的压力。在此压力下搅拌另外约30分钟,此后停止配制。

[0085] 粗产物5.9克棕色树脂;NMR (1H NMR)证实获得所需化合物。

[0086] 获得具有 η_{rel} 1.335的溶液粘度的浅棕色聚合物。

[0087] 在表1中给出进一步的数据。

[0088] 实施例2: 本发明; ISB:CHDA 1:0.4

[0089] 该实验原则上基本如实施例1中所述进行。与此不同的是使用17.22克(0.10摩尔)环己烷-1,4-二甲酸和37.26克(0.255摩尔)异山梨醇以及74.97克(0.35摩尔)碳酸二苯酯。使用与实施例1中相同量的催化剂。

[0090] 获得具有 η_{rel} 1.288的溶液粘度的浅棕色聚合物。

[0091] 实施例3: 本发明; ISB:CHDA 1:0.3

[0092] 该实验原则上如实施例1中所述进行。与此不同的是使用17.22克(0.10摩尔)环己烷-1,4-二甲酸和49.25克(0.337摩尔)异山梨醇以及92.75克(0.433摩尔)碳酸二苯酯。使用与实施例1中相同量的催化剂。

[0093] 获得具有 η_{rel} 1.278的溶液粘度的浅棕色聚合物。

[0094] 实施例4: 对比例; ISB:CHDA = 1:1

[0095] 该实验原则上如实施例1中所述进行。与此不同的是使用17.20克(0.10摩尔)环己烷-1,4-二甲酸和14.90克(0.102摩尔)异山梨醇以及42.80克(0.20摩尔)碳酸二苯酯。使用与实施例1中相同量的催化剂。

[0096] 获得具有 η_{rel} 1.025的溶液粘度的脆性棕色熔体。

[0097] 实施例5: 对比例; ISB:CHDA = 1:0.8

[0098] 该实验原则上如实施例1中所述进行。与此不同的是使用17.20克(0.10摩尔)环己烷-1,4-二甲酸和18.70克(0.128摩尔)异山梨醇以及48.20克(0.225摩尔)碳酸二苯酯。使用与实施例1中相同量的催化剂。

[0099] 获得具有 η_{rel} 1.053的溶液粘度的脆性棕色熔体。

[0100] 实施例6: 对比例; 使用CHDA的二甲酯代替CHDA

[0101] 该实验原则上如实施例1中所述进行。与此不同的是使用20.20克(0.10摩尔)环己烷-1,4-二甲酸二甲酯和37.26克(0.255摩尔)异山梨醇以及32.13克(0.15摩尔)碳酸二苯酯。使用与实施例1中相同的催化剂,但以1000 ppm的量。

[0102] 获得具有 η_{rel} 1.054的溶液粘度的脆性棕色熔体。

[0103] 实施例7: 使用非本发明的酸的对比例

[0104] 该实验原则上如实施例1中所述进行。与此不同的是使用27.70克(0.05摩尔)氢化二聚酸(CAS 68783-41-5)和24.64克(0.169摩尔)异山梨醇以及46.40克(0.217摩尔)碳酸二苯酯。使用与实施例1中相同量的催化剂。

[0105] 获得液体产物。省略溶液粘度的测定,因为显然发生不充分的聚合物生长。

[0106] 表1:

[0107]

	实施例 4	实施例 5	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 6
ISB:CHDA 比	约 1:1	约 1:0.8	约 1:0.5	约 1:0.4	约 1:0.3	约 1:0.4
CHDA (摩尔)	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10 (作为 羧酸二甲 酯)
DPC (摩尔)	0.2	0.225	0.30	0.35	0.433	0.15
ISB (摩尔)	0.102	0.128	0.204	0.255	0.337	0.255
催化剂	100 ppm DMAP	100 ppm DMAP	100 ppm DMAP	100 ppm DMAP	100 ppm DMAP	1000 ppm DMAP
η_{rel}	1.025 (n.p.)	1.053 (n.p.)	1.391 (n.p.)	1.29 (n.p.)	1.28 (n.p.)	1.054 (n.p.)
GPC	-	-	Mn = 23360 g/mol Mw = 90430 g/mol (n.p.)	Mn = 31000 g/mol Mw = 61000 g/mol (n.p.)	Mn = 27400 g/mol Mw = 64400 g/mol (n.p.)	
DSC	-	-	151 (p.)	154 (p.)	156 (p.)	

[0108] 缩写 (n.p.) 代表“未沉淀/未沉淀”

[0109] 缩写 (p.) 代表“沉淀/沉淀”;聚合物在每种情况下在甲醇中沉淀。

[0110] 实施例1至3表明,只要遵循根据本发明的异山梨醇与CHDA的比率,根据本发明的方法提供高粘度的所需聚酯碳酸酯。

[0111] 这是令人惊讶的,因为由游离酸出发的酯交换反应表现不好(参见Jayakannan, J. Polym. Sci, A部分: Polymer Chemistry, 2004 第42卷, 3996)。由脂族酯出发的酯交换反应(参见对比例6)表明,尽管遵循根据本发明的比率,令人惊讶地仅获得极低的分子量增长。

[0112] 同样地,实施例7与实施例3的比较表明,酸组分的选择对足够的聚合物增长是重要的。如果使用如US 2009/105393 A1中所述的酸,仅获得液体产物。

[0113] 也令人惊讶的是无法合成具有特定ISB:CHDA比率的聚合物。例如对比例 4和5表明,具有较大比例的环己烷二甲酸的比率没有产生所需聚合物或所得分子量极低。这也不是由文献已知的或不是可由文献推知的。

[0114] 实施例8: 方法步骤(i)中的反应

[0115] 在配有短程分离器的烧瓶中预先装载17.22克(0.10摩尔)环己烷-1,4-二甲酸和29.228克(0.20摩尔)异山梨醇以及42.84克(0.2摩尔)碳酸二苯酯和0.0089克(100 ppm)DMAP(4-二甲基氨基吡啶)。通过抽真空和用氮气通气四次,将该混合物脱除氧气。在160℃下熔融该混合物,此后将温度提高到190℃。在约30分钟内,将温度提高到240℃。在240℃下搅拌约30分钟。然后施加轻微真空20分钟——逐步降低压力;在20分钟后达到200毫巴真空并停止反应。轻微真空用于除去苯酚,因为否则这会干扰分析。

[0116] 为了除去残留量的苯酚和极性物质如CHDA,将该配制物溶解在二氯甲烷中并用水萃取三次。产物通过MALDI-ToF-MS分析。

[0117] 观察到间距为172 Da的峰,这清楚暗示了形成ISB碳酸酯单元(该质量对应于Li加

合物： $M + Li^*$ ）。

[0118] 此外可以识别到在555 Da的峰，其可对应于HO-*ISB*-碳酸酯-*ISB*-酯-CHDA-苯基（在此*ISB*是指异山梨醇单元减去两个OH端基（这些单独描述）；CHDA代表环己烷（环己烷二甲酸减去两个羧酸基团））。

[0119] 在607 Da观察到的峰可对应于HO-*ISB*-碳酸酯-*ISB*-酯-CHDA-酯-*ISB*-OH低聚物。

[0120] 同样地，在717 Da观察到的峰可对应于HO-*ISB*-碳酸酯-*ISB*-碳酸酯-*ISB*-OH低聚物。在665 Da的其它峰可对应于HO-*ISB*-酯-CHDA-酯-*ISB*-酯-CHDA-酯-苯基的存在，且在837 Da的峰可对应于加上另一个*ISB*单元。

[0121] 实施例9：本发明；(*ISB*:CHDA 1:0.5；不同的催化剂)

[0122] 该实验原则上如实施例1中所述进行。与此不同的是在配有短程分离器的烧瓶中预先装载17.22克(0.10摩尔)环己烷-1,4-二甲酸和29.815克(0.204摩尔)异山梨醇以及64.26克(0.3摩尔)碳酸二苯酯和相当于0.010重量%的0.0555克(500 ppm)DBN(1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯)。

[0123] 获得具有 η_{rel} 1.14的溶液粘度的浅棕色聚合物。