



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202033607 A

(43)公開日：中華民國 109 (2020) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：108146377

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 12 月 18 日

(51)Int. Cl. : **C08G63/64 (2006.01)**

C08G63/78 (2006.01)

(30)優先權：2018/12/20 歐洲專利局

18214786.8

(71)申請人：德商科思創德意志股份有限公司 (德國) COVESTRO DEUTSCHLAND AG (DE)
德國

(72)發明人：梅爾 亞歷山大 MEYER, ALEXANDER (DE)；芬格特 湯瑪士 PFINGST,
THOMAS (DE)；胡爾 海爾穆堤 HEUER, HELMUT WERNER (DE)；賀杰爾
詹 HEIJL, JAN (BE)；柏汀 安娜貝爾 BERTIN, ANNABELLE (BE)

(74)代理人：何愛文；王仁君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 27 頁

(54)名稱

來自環脂族二酸和脂族二醇之聚酯碳酸酯及其製法

(57)摘要

本發明涉及一種用於起始自環脂族二酸和脂族二醇之產生聚酯碳酸酯的方法以及藉由所述方法產生的聚酯碳酸酯。根據本發明的方法是一種直接合成法，其中形成隨後的聚酯碳酸酯的所有結構元素已經在第一方法步驟中作為單體存在。

The present invention relates to a method for preparing a polyester carbonate starting from cycloaliphatic diacids and aliphatic diols and to the polyester carbonate prepared by the method. The method according to the invention is a direct synthesis in which all the structural elements that form the subsequent polyester carbonate are already present as monomers in the first step of the method.

【發明摘要】

【中文發明名稱】 來自環脂族二酸和脂族二醇之聚酯碳酸酯及其製法

【英文發明名稱】 POLYESTER CARBONATES FROM
CYCLOALIPHATIC DIACIDS AND ALIPHATIC
DIOLS AND METHOD FOR THE PREPARATION
THEREOF

【中文】

本發明涉及一種用於起始自環脂族二酸和脂族二醇之產生聚酯碳酸酯的方法以及藉由所述方法產生的聚酯碳酸酯。根據本發明的方法是一種直接合成法，其中形成隨後的聚酯碳酸酯的所有結構元素已經在第一方法步驟中作為單體存在。

【英文】

The present invention relates to a method for preparing a polyester carbonate starting from cycloaliphatic diacids and aliphatic diols and to the polyester carbonate prepared by the method. The method according to the invention is a direct synthesis in which all the structural elements that form the subsequent polyester carbonate are already present as monomers in the first step of the method.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 來自環脂族二酸和脂族二醇之聚酯碳酸酯及其製法

【英文發明名稱】 POLYESTER CARBONATES FROM
CYCLOALIPHATIC DIACIDS AND ALIPHATIC
DIOLS AND METHOD FOR THE PREPARATION
THEREOF

【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種用於起始自環脂族二酸和脂族二醇之產生聚酯碳酸酯的方法以及藉由所述方法產生的聚酯碳酸酯。

【先前技術】

【0002】 已知的是，聚酯、聚碳酸酯以及聚酯碳酸酯在機械性、耐熱性和耐候性方面具有良好的性質。取決於所使用的單體，每個聚合物基團具有表徵這種材料之特定的關鍵特徵。例如，聚碳酸酯尤其具有良好的機械性質，然而聚酯通常表現出更好的耐化學性。取決於所選單體，聚酯碳酸酯表現出來自所述兩種基團的性質特徵。

【0003】 芳香族聚碳酸酯或聚酯雖然通常具有良好的性質特徵，然而在耐老化和耐候性方面表現出弱點。例如，吸收UV光導致這些熱塑性材料變黃並且可能變脆。脂族聚碳酸酯和聚酯碳酸酯在這方面具有更好的性質、尤其是更好的抗老化及/或耐候性以及更好的光學性質（例如透射率）。脂族聚合物的另一個優點在於原料在生物利用度方面的易獲得性。脂族單體，諸如糖衍生物或異山梨醇，如今可從生物基原料中獲得，然而相反地，芳香族單體則無法或只能

受限地從生物原料中獲得。在本發明中，「生物基(bio-based)」這一表達應理解為：所涉及的化學化合物在專利申請時經由可再生的及/或永續的原料獲得、購買及/或較佳地是這樣的可再生的及/或永續的原料。該表達尤其用於與來自化石原料的原料劃定界限。原料是生物基的還是基於化石原料的，可以通過測量原料中的碳同位素來確定，因為碳同位素C14的相對量在化石原料中較低。這可以例如根據ASTM D6866-18 (2018)或ISO16620-1至-5 (2015)進行。

【0004】 脂族聚碳酸酯或聚酯碳酸酯的缺點通常在於其低的玻璃轉化溫度。因此，將環脂族醇用作(共)單體是有利的。這些主要對機械性質產生積極影響。如需進一步提高玻璃轉化溫度，也可以使用環脂族酸，諸如1,2-、1,3-或1,4-環己烷二羧酸或相應的萘衍生物作為(共)單體。然後視反應物的選擇而定，獲得聚酯或聚酯碳酸酯。本申請關於原料的直接轉化，也就是說例如從異山梨醇和環脂族二酸到相應的聚酯碳酸酯。環己烷二羧酸和異山梨醇的聚酯由Oh等人在2013年Macromolecules，第46期，第2930-2940頁中描述。然而，本發明較佳地涉及聚酯碳酸酯。

【0005】 由游離酸大規模製備聚酯碳酸酯通常只能在有限的程度上進行；這些通常是藉由對應的含酯單體與二醇的酯交換產生。例如，起始自二酸之二甲酯由1,4-環己烷二甲醇和1,4-環己烷二羧酸所製備之聚酯（EP3248999 A1、US5986040 A或Jaykannan等人在J. Polym Sci, Part A，Polym Chem.2004中，第42期，第3996頁）。然而，根據本發明還發現，與脂族醇發生酯化的環脂族二酸在生成聚酯碳酸酯的酯交換反應中令人驚訝地僅表現出低反應性，從而使得對應的聚酯碳酸酯的分子重量在酯交換反應之後相當低（見實施例6）。然後這些聚合物僅表現出不足的性質。

【0006】 在EP3026074 A1中描述了從相應的環脂族酸的二苯酯開始的反應。然而二酯必須以複雜的方式製造。在EP 3026074 A1和在EP 3248999 A1中描

述的用於產生二苯酯和由此所得的聚合物的方法不很理想，因為前體的收率很低（實施例1；EP3026074 A1），或需要使用諸如光氣的有毒物質（EP3248999 A1中的實施例1和實施例2）。另外，需要使用溶劑，而溶劑需要昂貴的加工步驟。由此，所描述的方法是相對複雜的方法，其尤其需要額外的純化步驟。

【0007】 US 2009/105393 A1揭示露了一種基於異山梨醇的聚碳酸酯聚合物，包括：異山梨醇單元、脂族單元（其衍生自C-14至C-44脂族二酸、C-14至44脂族二醇、或其組合）；以及視情況的額外單元，所述額外單元與異山梨醇單元和脂族單元不同，其中所述異山梨醇單元、脂族單元和額外單元各自為碳酸酯或碳酸酯和酯單元的組合。脂族聚碳酸酯或聚酯碳酸酯的常見缺點已在上文進行了討論。

【0008】 Kricheldorf等人（Macromol.Chem.Phys 2010，第211期，第1206-1214頁）描述了基於環己烷二羧酸和異山梨醇之聚酯不能從環己烷二酸或環己烷二甲酯出發獲得（或者只能得到很低的分子量）並且只能從環己烷二羧酸的鹽中製備。

【0009】 芳香族聚酯碳酸酯的簡單產生例如在WO 01/32742 A1中進行了描述。在其中展示了直接合成法或一鍋合成法，亦即，隨後形成聚酯碳酸酯的所有結構元素在合成開始時就已作為單體存在。在此，使用芳香族二羥基化合物，例如雙酚A、羧酸二酯和芳香族或直鏈脂族二元酸作為單體。由於在該文件中僅產生芳香族聚酯碳酸酯，因此可在縮合反應(其中去除所形成的苯酚)中使用300°C的溫度。在產生脂族聚酯碳酸酯時無法使用這樣的溫度，因為脂族二醇在這種溫度負荷下會被消除及/或容易熱分解。然而，同時需要高溫來建立所需的高分子量。在此，尤其脂族和芳香族二醇的不同反應性變得很明顯。從文獻中已知，例如異山梨醇很少完全併入聚合物中，而是取決於所選的反應條件，在聚合反應期間丟失達25%的異山梨醇。因此無法簡單地將芳香族二醇的反應條件

轉用到脂族二醇上。這一點尤其也明顯體現在：在WO01/32742 A1中縮聚作用(對應方法步驟(ii))的反應時間在較高的溫度下明顯比根據本發明的情況所觀察到的更長。

【0010】 同樣地，在JP1992-345616 A和DE2438053 A1中使用了芳香族結構單元和相應高的溫度。出於上述原因，無法將該處的教示轉用到脂族結構單元上。

【0011】 在尚未公開的專利申請EP18189636.6中描述了碳酸二苯酯與環己烷二羧酸反應生成環己烷二苯酯會導致混合物變成棕色並且需要進行蒸餾來純化環己烷二苯酯，以獲得光學性質良好的聚酯碳酸酯。另外，可觀察到在沒有蒸餾的情況下，導致變色的雜質被併入聚合物中並且由此無法通過沉澱來分離。這就意味著，在沒有蒸餾的情況下，無法獲得具有良好的光學性質的聚酯碳酸酯。基於這項發現，熟知該項技藝者不會考慮在存在所有單體的情況下的一鍋合成法，因為作為中間物形成的環己烷二苯酯的純化對聚合物的光學品質會被視為至關重要。

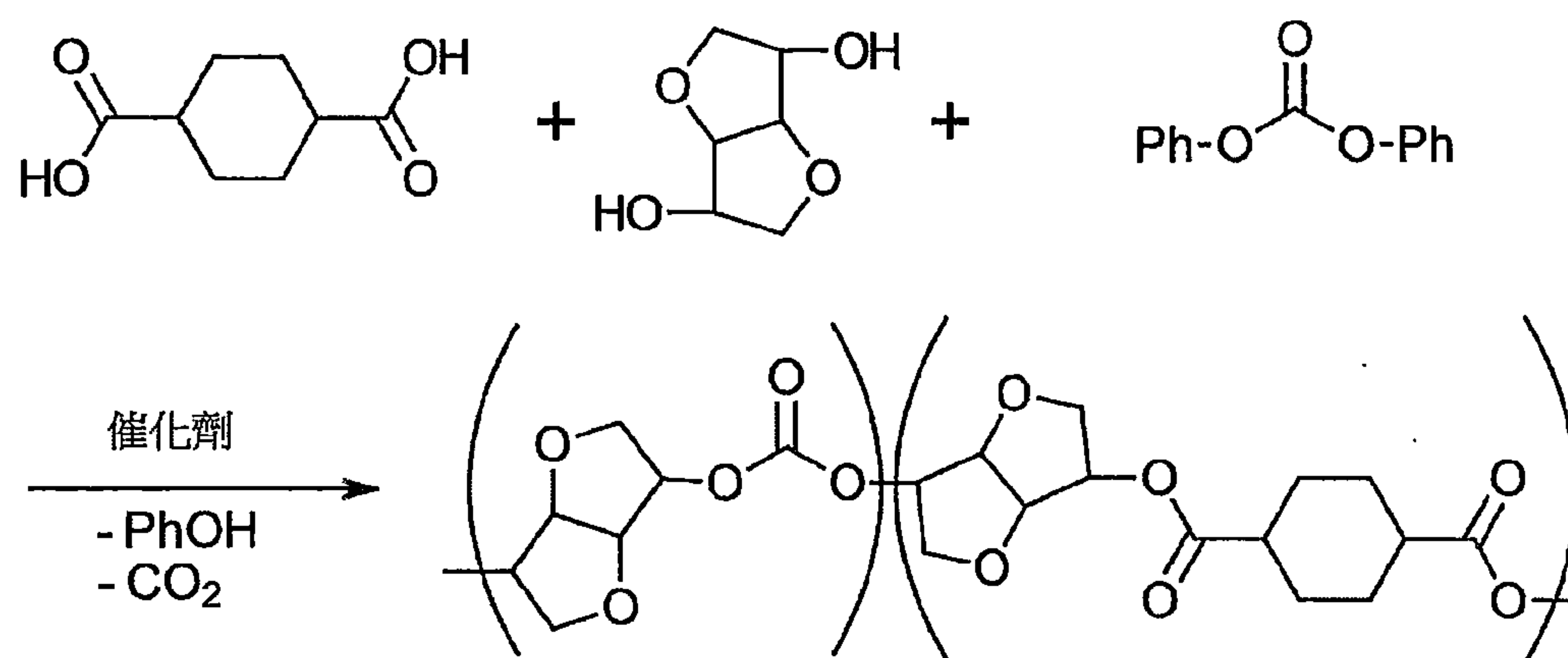
【發明內容】

【0012】 因此從該現有技術出發，本發明的目的在於，提供一種藉由熔融酯交換，由環脂族二酸和脂族二醇產生聚酯碳酸酯的方法，所述方法特別簡單。在此，「簡單」尤其應理解為這樣一種方法在裝置方面成本低廉、包括很少階段(尤其是純化階段)及/或因此在經濟和生態方面均有利。尤其地，所述方法應比在現有技術中關於由環脂族二酸和脂族二醇產生聚酯碳酸酯所描述的方法更為簡便。尤其地，本發明的目的在於，提供一種由環脂族二酸和脂族二醇產生聚酯碳酸酯的方法，所述方法較佳還以足夠高的莫耳質量來提供相應的聚酯碳酸酯。在此，「足夠高的莫耳質量」較佳理解為這樣一種聚合物，其具有為至

少1.12之相對溶液黏度(較佳在25°C下用余白羅德-黏度計在濃度為5 g/l的二氯甲烷中測量)及/或為至少40000 g/mol的重量平均分子量(較佳藉由凝膠滲透色譜法在二氯甲烷中用聚苯乙烯校準品測定)。

【0013】 上述目的中的至少一個、較佳全部通過本發明得以解決。令人驚訝地發現，藉由熔融酯交換由環脂族二酸和脂族二醇至聚酯碳酸酯之合成可以係直接合成法或一鍋合成法，其中隨後形成聚酯碳酸酯的所有結構元素在合成開始時就已作為單體存在。然而發現僅環脂族二酸和脂族二醇的特殊莫耳比才能導致具有相應的莫耳質量和由此還有相應的機械性質的聚合物。一方面，令人驚訝的是，儘管在現有技術的描述中對直接合成法有偏見，但其也可以用於環脂族二羧酸、脂族二羥基化合物(或者根據本發明也被稱為脂族二醇)和碳酸二芳基酯的反應。另外，完全令人驚訝的是，為了完全獲得相應的聚合物，所有脂族二羥基化合物與所有環脂族二羧酸的莫耳比是至關重要的。以此方式，可找到一種方法，所述方法使得能夠由環脂族二酸和脂族二醇獲得聚酯碳酸酯，所述方法特別簡單，也就是說，在設備方面成本低廉，需要很少階段(尤其是純化階段)，並且由此在經濟和生態方面均有利。

【0014】 另外，可獲得一種新的聚酯碳酸酯，所述聚酯碳酸酯具有不同結構，也就是說，其結構元素的統計學分佈與目前為止的現有技術中描述的聚酯碳酸酯不同。所述用於產生根據本發明的聚酯碳酸酯的方法可例如藉由環己烷二羧酸、異山梨醇和碳酸二苯酯的反應如下進行圖解描述：



(這三種特定的起始物質僅用於闡述本發明而不應理解為限制性的)

【0015】 在根據本發明的直接合成法中，可以先觀察到氣體的逸出（二氧化碳逸出）。如果在氣體的逸出已經實質減少後從混合物中取樣品，那麼可以分析證明已經形成了低聚物。這些低聚物在另一步驟中縮合成根據本發明的聚酯碳酸酯。根據本發明的實施例顯示，這些低聚物中的碳酸酯嵌段和酯嵌段（參見上圖）的統計學分佈已經與如在現有技術的僅有環己烷二羧酸衍生物與碳酸二苯酯和異山梨醇（例如）反應時之嵌段的純統計學分佈不同。另外，這些低聚物的反應性與純環己烷二苯酯、異山梨醇和純碳酸二苯酯的反應性不同。總體上，根據本發明的方法因此提供一種聚合物，其具有與由環己烷二苯酯、異山梨醇和碳酸二苯酯所獲得的聚合物不同嵌段的統計學分佈。

【0016】 另外，可以觀察到，根據本發明的聚酯碳酸酯在¹H-NMR具有比在EP3026074 A1中描述的藉由兩階段方法產生的聚酯碳酸酯更多的苯末端基。儘管在根據本發明的實施例中採用稍微過量的異山梨醇，仍形成了苯末端基。這是有利的，因為OH末端基尤其在高聚合物加工溫度下水解不穩定，可導致酯交換反應並且還可影響熱穩定性。

【0017】 因此，根據本發明提供了一種用於藉由熔融酯交換產生聚酯碳酸酯的方法，其包括以下步驟：

(i) 在使用至少一種催化劑並存在至少一種脂族二羥基化合物下，使至少一種環脂族二羧酸與至少一種碳酸二芳基酯反應，以及

(ii) 至少在去除縮合期間所脫去的化合物的情況下，進一步縮合從方法步驟(i)獲得的混合物，

其特徵在於，在方法步驟(i)中的反應之前，存在於方法步驟(i)中的所有脂族二羥基化合物與存在於方法步驟(i)中的所有環脂族二羧酸的莫耳比為1：0.6至1：0.05。

【0018】 根據本發明，在方法步驟(i)中，至少進行至少一種環脂族二羧酸與至少一種碳酸二芳基酯的反應。然而，根據本發明，不能排除由於至少一種脂族二羥基化合物存在而引起的進一步反應。實際上，在根據本發明的實施例中證明，在方法步驟(i)中已形成低聚物，其在MALDI-ToF質譜儀中具有質量差距，其對應於來自脂族二羥基化合物與碳酸酯的一個單元（伴隨失去了兩個羥基）。這就意味著，在方法步驟(i)中可能發生除了二酯形成以外的其他反應。然而，根據本發明，這也意味著，在開始方法步驟(ii)之前，所存在的所有環脂族二羧酸與化學計量對應的碳酸二芳基酯的反應不必完全發生。然而，根據本發明，較佳進行方法步驟(i)直至觀察到氣體形成明顯減少，然後才開始方法步驟(ii) (例如藉由應用真空去除縮合期間所脫去的化合物)。如上所述，然而，根據本發明，方法步驟(i)和(ii)之間不一定有明確的分離。

【實施方式】

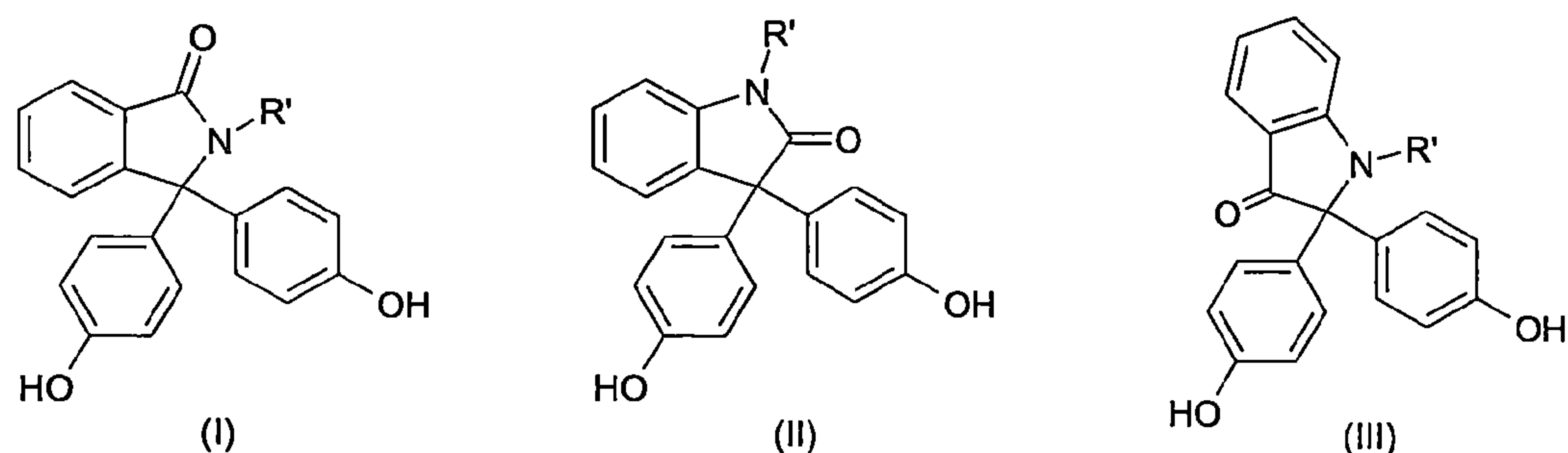
方法步驟(i)

【0019】 根據本發明的方法稱為直接合成法或一鍋合成法，因為隨後形成聚酯碳酸酯的所有結構元素在方法步驟(i)中已作為單體存在。這較佳意味著，根據本發明，所有脂族二羥基化合物、所有環脂族二羧酸以及所有碳酸二芳基

酯在此步驟中存在，即使分別超過一種二羥基化合物、環脂族二羧酸及/或碳酸二芳基酯。由此，根據本發明較佳的是，在方法步驟(ii)中縮合成聚酯碳酸酯的所有單體在方法步驟(i)期間就已存在。根據本發明，同樣可包括一種具體實例，其中在方法步驟(ii)中額外添加少量的至少一種碳酸二芳基酯。這特別可用於減少所得到的聚酯碳酸酯的OH末端基含量。這樣的程序例如描述於JP2010077398 A中。然而，在此必要的是，少量添加進方法步驟(ii)中的至少一種碳酸二芳基酯對應於存在於方法步驟(i)中的至少一種碳酸二芳基酯，使得隨後形成聚酯碳酸酯的所有結構元素仍然作為單體存在於方法步驟(i)中並且沒有添加其他結構元素。在這種意義上，仍然可稱之為直接合成法或一鍋合成法。

【0020】此外，根據本發明，也不排除在方法步驟(i)中存在芳香族二羥基化合物及/或芳香族二羧酸。然而，它們較佳僅以少量存在。特別較佳地，在方法步驟(i)中，參照所使用的二羥基化合物的總量，可用至多20莫耳%，進一步較佳至多10莫耳%且尤佳至多5莫耳%的芳香族二羥基化合物。同樣特別較佳的是，在方法步驟(i)中，參照所使用的二羧酸的總量，視情況地除了芳香族二羥基化合物之外，還存在至多20莫耳%，進一步較佳至多10莫耳%且尤佳至多5莫耳%的芳香族二羧酸。在這些情況下，根據本發明，脂族聚酯碳酸酯仍係較佳的。然而，特別較佳地，在方法步驟(i)中不使用芳香族二羥基化合物。同樣較佳地，在方法步驟(i)中不使用芳香族二羧酸。同樣較佳的是，在方法步驟(i)中既不使用芳香族二羥基化合物，也不使用芳香族二羧酸。

【0021】這些額外的芳香族二羥基化合物較佳係選自由以下所組成之群：雙酚A、1,1-雙-(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷、4,4'-二羥基聯苯(DOD)、4,4'-二羥基聯苯醚(DOD醚)、雙酚B、雙酚M、雙酚(I)至(III)

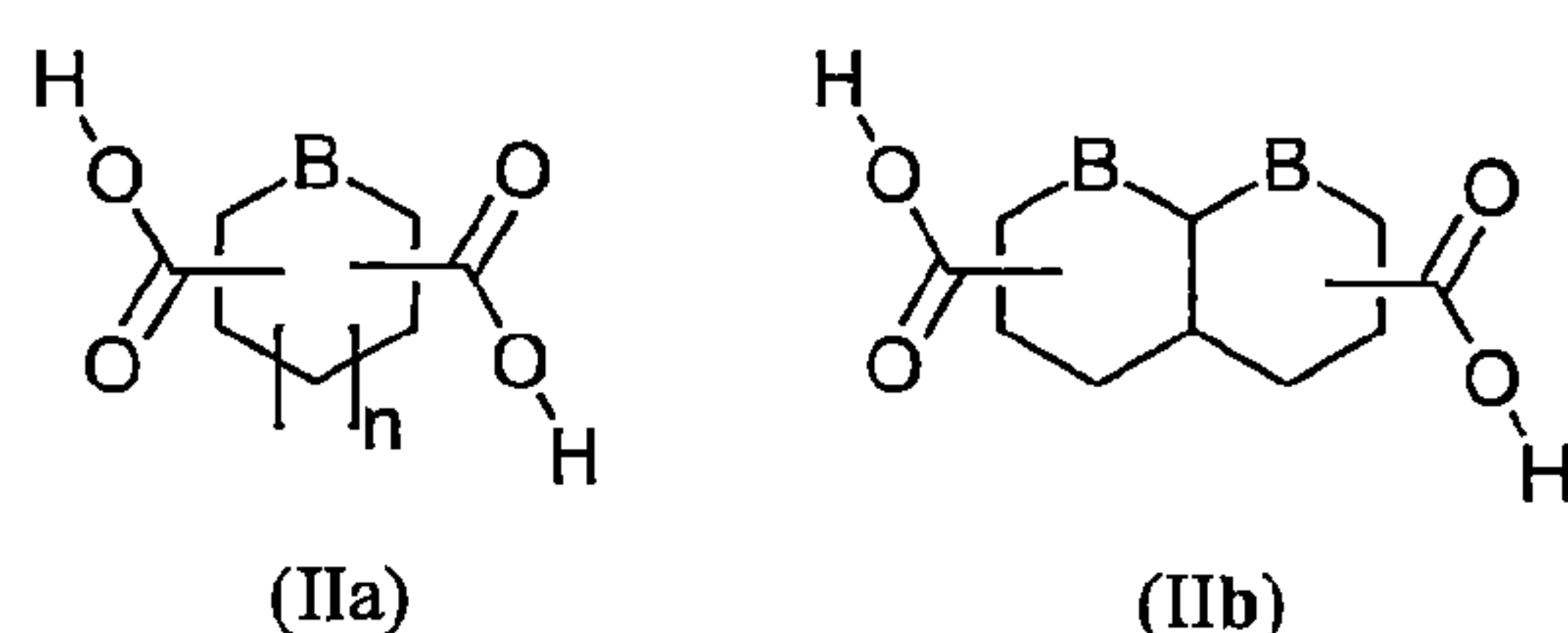


其中在這些式(I)至(III)中，R'分別代表C1-C4-烷基、芳烷基或芳基，較佳係甲基或苯基，尤佳係甲基。

【0022】 這些額外的芳香族二羧酸較佳係選自由以下所組成之群：間苯二甲酸、對苯二甲酸、呋喃二羧酸和2,6-萘二羧酸。已知的是，少量的這些芳香族二酸可降低脂族聚酯碳酸酯的吸水率。

【0023】 根據本發明，在方法步驟(i)中使用至少一種脂族二羥基化合物。所述至少一種脂族二羥基化合物較佳係選自由以下所組成之群：1,2-環己二醇、1,3-環己烷二醇、1,4-環己烷二醇、1,2-環己烷二甲醇、1,3-環己烷二甲醇、1,4-環己烷二甲醇、三環癸烷二甲醇、3,9-雙(1,1-二甲基-2-羥乙基)-2,4,8,10-四氧雜螺[5.5]十一烷、2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷、四氫-2,5-呋喃二甲醇和1,4:3,6-二脫水己糖醇(諸如異甘露糖醇(isomannide)、艾杜糖醇(isoidide)和異山梨醇)。也可以使用任何混合物。在此，所述至少一種脂族二羥基化合物尤佳為異山梨醇。

【0024】 根據本發明，同樣地在方法步驟(i)中使用至少一種環脂族二羧酸。在此較佳的是，所述至少一種環脂族二羧酸係選自化學式(IIa)、(IIb)的化合物或其混合物

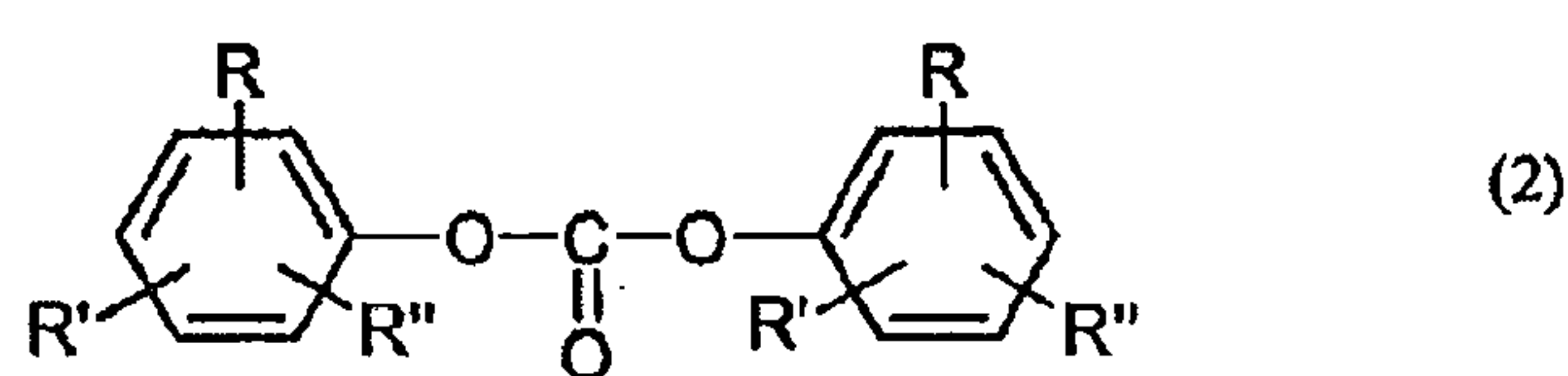


其中

B分別彼此獨立地代表碳原子或選自由O、S和N所組成之群的雜原子，且n是介於0和3之間的數字。此外較佳的是，B代表碳原子或O，並且n是介於0和3的數字，較佳為0或1。

【0025】 尤佳地，所述至少一種環脂族二羧酸係選自由以下所組成之群：1,4-環己烷二羧酸、1,3-環己烷二羧酸、1,2-環己烷二羧酸、四氫-2,5-呋喃二羧酸(Tetradihydro-2,5-furandicarbonsäure)、四氫-2,5-二甲基呋喃二羧酸、十氫-2,4-萘二羧酸、十氫-2,5-萘二羧酸、十氫-2,6-萘二羧酸和十氫-2,7-萘二羧酸。也可以使用任意混合物。尤佳的是1,4-環己烷二羧酸、1,3-環己烷二羧酸或1,2-環己烷二羧酸。

【0026】 根據本發明，同樣在方法步驟(i)中使用至少一種碳酸二芳基酯。較佳的是，所述至少一種碳酸二芳基酯係選自由式(2)的化合物所組成之群



其中

R、R'和 R'' 能夠分別彼此獨立地相同或不同並且代表氫、視情況分支的 C1-C34 烷基、C7-C34 烷基芳基、C6-C34 芳基、硝基、含羰基基團、含羧基基團、或鹵素基團。所述至少一種碳酸二芳基酯較佳為碳酸二苯酯、碳酸 4-第三丁基苯基-苯基酯、碳酸二(4-第三丁基苯基)酯、碳酸聯苯-4-基-苯基酯、碳酸二(聯苯-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、碳酸雙(甲基水楊基)酯、碳酸雙(乙基水楊基)酯、碳酸雙(丙基水楊基)酯、碳酸雙(2-苯甲醯基苯基)酯、碳酸雙(苯基水楊基)酯及/或碳酸雙(苄基水楊基)酯。所述至少一種碳酸二芳基酯尤其較佳為碳酸二苯酯、碳酸 4-第三丁基苯基-苯基酯、碳酸二-(4-第三丁基苯基)酯、碳酸聯苯-4-基-苯基酯、碳酸二(聯苯-4-

基)酯、碳酸 4-(1-甲基-1-苯基乙基)-苯基-苯基酯及/或碳酸二[4-(1-甲基-1-苯基乙基)苯基]酯。尤其較佳地，所述至少一種碳酸二芳基酯為碳酸二苯酯。

【0027】此外，根據本發明，在方法步驟(i)中存在至少一種催化劑。所述催化劑較佳為無機鹼及/或有機催化劑。尤其較佳地，所述至少一種催化劑為pKB值最高為5的無機鹼或有機鹼。

【0028】同樣較佳的是，所述至少一種無機鹼或所述至少一種有機催化劑係選自由以下所組成之群：鋰-、鈉-、鉀-、銻-、鈣-、鋁-、鎂-之-氫氧化物、-碳酸鹽、-鹵化物、-酚鹽、-二酚鹽、-氟化物、-乙酸鹽、-磷酸鹽、-磷酸氫鹽、-硼酸鹽、氫氧化四甲基銻、乙酸四甲基銻、氟化四甲基銻、四苯基硼酸四甲基銻、氟化四苯基鎂、四苯基硼酸四苯基鎂、氫氧化二甲基二苯基銻、氫氧化四乙基銻、四苯基硼酸十六基三甲基銻

(cetyltrimethylammoniumtetraphenylboranat)、十六基三甲基苯酚銻鹽

(cetyltrimethylammoniumphenolat)、二氮雜雙環十一烯(DBU)、二氮雜雙環壬烯(DBN)、1,5,7-三氮雜雙環-[4,4,0]-癸-5-烯、7-苯基-1,5,7-三氮雜雙環-[4,4,0]-癸-5-烯、7-甲基-1,5,7-三氮雜雙環-[4,4,0]-癸-5-烯、7,7'-亞己基二-1,5,7-三氮雜雙環-[4,4,0]-癸-5-烯、7,7'-亞癸基二-1,5,7-三氮雜雙環-[4,4,0]-癸-5-烯、7,7'-亞十二基二-1,5,7-三氮雜雙環-[4,4,0]-癸-5-烯、磷腈配體P1-第三辛基(第三辛基-亞胺基-參(二甲胺基)-磷烷)、磷腈配體P1-第三丁基(第三丁基-亞胺基-參(二甲基胺基)-磷烷)和2-第三丁基亞胺基-2-二乙胺基-1,3-二甲基全氫-1,3,2-二氮雜-2-磷烷(BEMP)。也可以使用任意的混合物。

【0029】所述至少一種催化劑特別較佳為有機鹼，較佳係上述的那些，尤佳為烷基胺、咪唑（衍生物）、胍鹼（諸如三氮雜雙環癸烯）、DMAP和相應的衍生物、DBN和DBU，最佳為DMAP。這些催化劑尤其帶有這樣的優點，在根據本發明的方法步驟(ii)中，其可例如藉由真空與在縮合期間所脫去的化合物一

起去除。這就意味著，所得到的聚酯碳酸酯僅包含少量甚至完全不含催化劑。這尤其帶來這樣的優點，即在聚合物中不存在無機鹽，所述無機鹽總是經由例如其中使用光氣的途徑得到。已知的是，這樣的鹽能夠對聚酯碳酸酯的穩定性造成負面影響，因為離子能夠催化地作用伴隨相應的降解。

【0030】 所述至少一種催化劑基於1莫耳環脂族二羧酸，較佳以1至5000 ppm、較佳以5至1000 ppm且特別較佳以20至200 ppm的量使用。

【0031】 根據本發明，已發現，在方法步驟(i)中的反應之前，存在於方法步驟(i)中的所有脂族二羥基化合物與存在於方法步驟(i)中的所有環脂族二羧酸的莫耳比必須為1：0.6至1：0.05，以獲得具有足夠莫耳質量的聚酯碳酸酯。該比例較佳為1：0.55至1：0.1，同樣較佳為1：0.5至1：0.15且尤佳為1：0.4至1：0.2。在此應注意的是，脂族二羥基化合物和環脂族二羧酸在隨後的聚酯碳酸酯中的比不應太高（也就是說加入的環脂族二羧酸不要太少），否則會得到具有非所欲性質的聚合物。具有高含量的衍生自二羥基化合物（諸如異山梨醇）的單元的聚合物大多非常硬並且因此具有不足的機械性質。如果衍生自環脂族二羧酸的單元的含量過少，聚合物的可加工性也會變差。另外，聚酯單元一般來說會導致聚酯碳酸酯的更佳的化學耐受性，這也是為何衍生自環脂族二羧酸的單元的含量同樣不應過低。

【0032】 根據本發明，較佳的是，所產生的聚酯碳酸酯具有1.12至1.60，特別較佳為1.18至1.50，尤佳為1.20至1.40的相對溶液黏度 η_{rel} 。較佳的是，在25°C下用余白羅德黏度計在濃度為5 g/l的二氯甲烷中測量相對溶液黏度。

【0033】 同樣較佳的是，所產生的聚酯碳酸酯具有為40 000 g/mol至150 000 g/mol，特別較佳為45 000 g/mol至90 000 g/mol的重量平均分子量。較佳藉由凝膠滲透色譜法在二氯甲烷中用聚苯乙烯校準品來測定。尤佳地，該質量平均值使用在實施例部分中描述的凝膠滲透色譜法來測定。

【0034】 根據本發明，這些分子量較佳被稱為「足夠的」分子量。

【0035】 此外，根據本發明的方法步驟(i)較佳地包括以下步驟(ia)至(ic)中的至少一者、特別較佳全部：

(ia)在存在至少一種催化劑的情況下將存在於方法步驟(i)中的所有組分(即至少所述至少一種環脂族二羧酸、至少一種碳酸二芳基酯和至少一種脂族二羥基化合物)熔融。這較佳地在保護氣體氛圍中進行，較佳地在氮及/或氬中進行。較佳地，步驟(ia)在不存在溶劑的情況下進行。在此上下文中，「溶劑」對熟知技藝者來說是已知的。根據本發明，用語「溶劑」較佳理解為在方法步驟(i)和(ii)任一者中都不會發生化學反應之化合物。例外是自反應所得到的那些化合物（例如酚，若使用碳酸二苯酯作為所述至少一種碳酸二芳基酯）。毫無疑問，無法排除起始化合物含有痕量溶劑的情況。根據本發明，這種情況應較佳包含在內。然而，根據本發明，較佳避免主動添加這樣的溶劑的步驟。

(ib)加熱混合物、較佳地從步驟(ia)中獲得的熔體。步驟(ia)和步驟(ib)也可重疊，因為在步驟(ia)中可能同樣需要加熱以產生熔體。加熱較佳首先在150°C至180°C下進行。

(ic)藉由引入混合能，較佳藉由攪拌，使混合物(較佳從步驟(ib)獲得的混合物)反應。其中，步驟(ic)與步驟(ib)也可重疊，因為可能已經藉由加熱開始混合物的反應。在這個情況下，熔體較佳已藉由步驟(ib)在正常壓力下加熱到介於150°C與180°C之間的溫度。在步驟(ic)中，逐步將溫度升高（視所觀察到的反應性而定）到210°C - 300°C，較佳220°C - 260°C。該反應性可經由氣體逸出以熟知技藝者已知的方式來評估。原則上，在此步驟中更高的溫度也是可行的，然而在更高的溫度下可能會發生副反應（例如變色）。因此，更高的溫度是不較佳的。在正常壓力下攪拌混合物直至氣體實質上停止逸出。根據本發明，可能的是，在

這些條件下，從至少一種羧酸與至少一種碳酸二芳基酯的反應得到的芳基醇（例如酚，當使用碳酸二苯酯時）已部分地被去除。

【0036】根據本發明，同樣觀察到，所述至少一種二羥基化合物也已經在這個時間點開始反應。因此，可偵測到包含來自至少一種二羥基化合物與至少一種碳酸二芳基酯的反應的碳酸酯單元及/或來自至少一種二羥基化合物與至少一種二羧酸的反應的酯單元的低聚物。

【0037】因此，根據本發明較佳的是，在進行方法步驟(ii)之前，從方法步驟(i)獲得的混合物包括低聚物，所述低聚物包括來自至少一種二羥基化合物與至少一種碳酸二芳基酯的反應的碳酸酯單元及/或來自至少一種二羥基化合物的反應的酯單元。

【0038】步驟(ic)中的反應時間取決於起始材料的量。較佳地，步驟(ic)的反應時間介於0.5 h至24 h之間、較佳地介於0.75 h和5 h之間且尤其較佳地介於1 h和3 h之間。在此，較佳選擇反應時間使得氣體的逸出實質上減少（參見上圖）。

【0039】根據本發明，較佳的是，在方法步驟(i)中的反應之前，存在於方法步驟(i)中的所有脂族二羥基化合物和存在於方法步驟(i)中的所有環脂族二羧酸的總量與存在於方法步驟(i)中的所有碳酸二芳基酯的莫耳比為1：0.4至1：1.6，較佳為1：0.5至1：1.5，進一步較佳為1：0.6至1：1.4，特別較佳為1：0.7至1：1.3，尤其較佳為1：0.8至1：1.2並且尤佳為1：0.9至1：1.1。熟知技藝者能夠按照起始物質的純度來選擇相應的最恰當的比例。

方法步驟(ii)

【0040】在方法步驟(ii)中，至少在去除縮合期間所脫去的化合物的情況下進一步縮合從方法步驟(i)獲得的混合物。根據本發明，「進一步」縮合這一表述應理解為，在方法步驟(i)中至少已經發生部分的縮合。在此較佳為在脫去芳

基醇的情況下至少一種環脂族二羧酸與至少一種碳酸二芳基酯的反應。然而，至低聚物的進一步縮合較佳的也已經發生（參見方法步驟(i)）。

【0041】用語「縮合」是熟知技藝者已知的。這較佳理解為一種反應，其中（相同物質或不同物質的）兩個分子結合形成更大的分子，脫去化學上簡單的物質的分子。在縮合期間所脫去的化合物在方法步驟(ii)中被去除。在此較佳的是，在方法步驟(ii)中藉由真空去除縮合期間所脫去的化合物。據此，較佳地，根據本發明的方法的特徵在於，在方法步驟(i)中的反應期間，揮發性成分視情況藉由逐步降低壓力被分離，所述揮發性成分具有低於在方法步驟(i)中形成的環脂族二酯、至少一種脂族二羥基化合物和至少一種碳酸二芳基酯的沸點。當要分離不同的揮發性成分時，較佳係逐步分離。如要確保揮發性成分的盡可能完全的分離，同樣較佳地選擇逐步分離。所述揮發性成分為在縮合期間所脫出的一種或多種化合物。

【0042】可例如如此進行逐步降低壓力，其中一旦頂部溫度降低，便降低壓力，以便確保持續去除在縮合期間所脫出的化合物。如果達到1 mbar，較佳<1 mbar的壓力，就繼續縮合，直至達到所需的黏度。這可例如藉由扭矩控制來進行，也就是說縮聚作用在達到所欲的攪拌器扭矩時中斷。

【0043】在方法步驟(ii)中縮合產物的分離較佳在210°C至280°C的溫度下、特別較佳地在215°C至260°C的溫度下並且尤其較佳地在220°C至250°C的溫度下進行。此外，在分離時真空較佳為500 mbar至0.01 mbar。特別是，藉由降低真空進行逐步的分離係較佳的。尤佳地，真空在最後一個階段係10 mbar至0.01 mbar。

【0044】在一個具體實例中，可能的是，在方法步驟(ii)中添加至少一種催化劑。這樣的添加仍然在本發明的範圍內，因為組成隨後的聚酯碳酸酯的所有結構元素還是在方法步驟(i)中作為單體存在。這額外的至少一種催化劑可以與

方法步驟(i)中存在的催化劑相同或者不同。較佳地，所述至少一種催化劑係選自方法步驟(i)中列明的催化劑中。如果所述催化劑具有與在方法步驟(i)和方法步驟(ii)中主要發生的反應不同的反應性，這樣的程序就可是有利的。

【0045】 在本發明的另一方面，提供一種聚酯碳酸酯，所述聚酯碳酸酯係以所有揭示的組合和較佳方式藉由前述根據本發明的方法獲得。如上所述，根據本發明的聚酯碳酸酯與藉由兩階段方法產生（亦即先藉由環脂族二羧酸與碳酸二芳基酯的反應產生二羧酸二芳基酯、純化此二羧酸二芳基酯並且隨後縮合二羧酸二芳基酯與碳酸二芳基酯和脂族二羥基化合物）的聚酯碳酸酯不同至存在不同的碳酸酯單元及/或酯單元的統計學分佈的程度。

實施例

【0046】 所用的材料：

環己烷二羧酸：1,4-環己烷二羧酸；CAS 1076-97-7 99%；Sigma-Aldrich 公司，德國慕尼黑，縮寫為 CHDA

氫化二聚酸：CAS 68783-41-5 $\geq 98\%$ ；Sigma-Aldrich 公司，德國慕尼黑，作為對照

碳酸二苯酯：碳酸二苯酯，99.5%，CAS 102-09-0；Acros Organics 公司，比利時赫爾，縮寫為 DPC

4-二甲基胺基吡啶：4-(二甲基胺基吡啶； $\geq 98.0\%$ ；純(purum)；CAS 1122-58-3；Sigma-Aldrich 公司，德國慕尼黑

異山梨醇：異山梨醇(CAS: 652-67-5)，99.8%，Polysorb PS A；Roquette Freres 公司（62136 Lestrem，法國）；縮寫為 ISB

二甲基環己烷 1,4-二羧酸酯：CAS 94-60-0，Sigma Aldrich 公司(97 %)；順式/反式混合物

分析方法：

確定玻璃轉化溫度：

【0047】 玻璃轉化溫度藉由根據 DIN EN ISO 11357-1:2009-10 和 ISO 11357-2:2013-05 標準的動態差示掃描量熱法(DSC)在 10 K/min 的加熱速率下在氮氣下測量玻璃轉化溫度(T_g)，玻璃轉化溫度確定為第二加熱過程中的轉折點。

化學表徵：

【0048】 ¹H-NMR：600 MHz；Bruker AV III HD 600 光譜儀；溶劑：CDCl₃

溶液黏度

【0049】 溶液黏度的測定：在 25°C 下用余白羅德黏度計在濃度為 5 g/l 的二氯甲烷中測定相對溶液黏度 (η_{rel}；也稱為 eta rel)。

凝膠滲透色譜法

【0050】 重量平均分子量 $\bar{M}_w$ 、數均 $\bar{M}_n$ 和分散度(D)藉由凝膠滲透色譜法確定，由 Currenta GmbH & Co. OHG 公司（德國勒弗庫森）使用二氯甲烷作為沖提液、以聚苯乙烯標準品的校準法測量。充提液也用於校準二氯甲烷。由交聯的苯乙烯-二乙烯基苯樹脂組成的管柱組合。分析管柱直徑：7.5 mm；長度：300 mm。管柱材料的粒徑：3 μm 至 20 μm。溶液濃度：1.0 g/l。流速：1.0 ml/min，溶液溫度：21°C。使用折射率(RI)檢測器來檢測。

MALDI-ToF-MS

【0051】 將樣品溶解在氯仿中。使用含 LiCl 的蔥三酚用作基質。以正反射器和線性模式分析樣品。

實施例 1：根據本發明；ISB：CHDA 1：0.5

【0052】 將 17.22 g (0.10 莫耳)的 1,4-環己烷二羧酸和 29.815 g (0.204 莫耳)的異山梨醇以及 64.26 g (0.3 莫耳)的碳酸二苯酯和對應於 0.01113 g (100 ppm) 的 0.010 重量%的 DMAP (4-二甲基氨基吡啶)置入具有短程分離器的燒瓶中。抽

真空 4 次和沖入氮氣將氧氣從混合物中排出。熔融混合物並且在正常壓力下伴隨攪拌將混合物加熱至 160°C。逐步將溫度升高（視觀察到的反應性而定）至 240°C。攪拌混合物直至停止逸出 CO₂，這費時大約 1 小時（起始自 160°C 的熔體）。蒸餾出酚。

【0053】 停止產生 CO₂ 之後，小心地逐步在約 20 分鐘內將真空降低至 100 mbar。連續地蒸餾出酚。繼續抽空直至達到小於 1 mbar 的壓力。在此壓力下再攪拌 30 分鐘，然後停止這批次。

【0054】 粗產物 5.9 g 棕色的樹脂；NMR (1-H-NMR) 指出獲得所預的化合物。

【0055】 獲得具有 1.335 之溶液黏度 η_{rel} 的淺棕色聚合物。

【0056】 更多數據參見表 1。

實施例 2：根據本發明；ISB：CHDA 1：0.4

【0057】 原則上按照實施例 1 中的描述進行實驗。與之不同的是，使用 17.22 g (0.10 莫耳) 的 1,4-環己烷二羧酸和 37.26 g (0.255 莫耳) 的異山梨醇以及 74.97 g (0.35 莫耳) 的碳酸二苯酯。使用跟實施例 1 同量的催化劑。

【0058】 獲得具有 1.288 的溶液黏度 η_{rel} 的淺棕色聚合物。

實施例 3：根據本發明；ISB：CHDA 1：0.3

【0059】 原則上按照實施例 1 中的描述進行實驗。與之不同的是，使用 17.22 g (0.10 莫耳) 的 1,4-環己烷二羧酸和 49.25 g (0.337 莫耳) 的異山梨醇以及 92.75 g (0.433 莫耳) 的碳酸二苯酯。使用跟實施例 1 同量的催化劑。

【0060】 獲得具有 1.278 的溶液黏度 η_{rel} 的淺棕色聚合物。

實施例 4：比較例；ISB：CHDA = 1：1

【0061】 原則上按照實施例 1 中的描述進行實驗。與之不同的是，使用 17.20 g (0.10 莫耳)的 1,4-環己烷二羧酸和 14.90 g (0.102 莫耳)的異山梨醇以及 42.80 g (0.20 莫耳)的碳酸二苯酯。使用跟實施例 1 同量的催化劑。

【0062】 獲得具有 1.025 的溶液黏度 η_{rel} 之脆性棕色熔體。
實施例 5：比較例；ISB：CHDA =1：0.8

【0063】 原則上按照實施例 1 中的描述進行實驗。與之不同的是，使用 17.20g (0.10 莫耳)的 1,4-環己烷二羧酸和 18.70 g (0.128 莫耳)的異山梨醇以及 48.20 g (0.225 莫耳)的碳酸二苯酯。使用跟實施例 1 同量的催化劑。

【0064】 獲得具有 1.053 的溶液黏度 η_{rel} 的脆性棕色熔體。
實施例 6：比較例；用來自 CHDA 的二甲酯替代 CHDA

【0065】 原則上按照實施例 1 中的描述進行實驗。與之不同的是，使用 20.20 g (0.10 莫耳)的二甲基環己烷-1,4-二羧酸酯和 37.26 g (0.255 莫耳)的異山梨醇以及 32.13 g (0.15 莫耳)的碳酸二苯酯。使用與實施例 1 相同的催化劑，但是量為 1000 ppm。

【0066】 獲得具有 1.054 的溶液黏度 η_{rel} 之脆性棕色熔體。
實施例 7：使用非根據本發明的酸的比較例

【0067】 原則上按照實施例 1 中的描述進行實驗。與之不同的是，使用 27.70 g (0.05 莫耳)的氫化二聚酸(CAS 68783-41-5)和 24.64 g (0.169 莫耳)的異山梨醇以及 46.40 g (0.217 莫耳)的碳酸二苯酯。使用跟實施例 1 同量的催化劑。

【0068】 獲得了液體產物。省略了確定溶液黏度，因為顯然沒有足夠的聚合物形成。

表 1：

	實施例 4	實施例 5	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 6
ISB：CHDA 比例	大約 1：1	大約 1:0.8	大約 1:0.5	大約 1:0.4	大約 1:0.3	大約 1:0.4

CHDA (莫耳)	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10(作為 羧酸二甲 酯)
DPC (莫耳)	0.2	0.225	0.30	0.35	0.433	0.15
ISB (莫耳)	0.102	0.128	0.204	0.255	0.337	0.255
催化劑	100 ppm DMAP	100 ppm DMAP	100 ppm DMAP	100 ppm DMAP	100 ppm DMAP	1000 ppm DMAP
Eta 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.)	

【0069】縮寫(n.p.)代表「未析出(not precipitated//nicht ausgefällt)」。

【0070】縮寫(p.)代表「有析出(precipitated//ausgefällt)」，聚合物分別在甲醇中析出。

【0071】實施例 1 至 3 表明，只要遵照異山梨醇與 CHDA 的根據本發明的比例，根據本發明的方法就會提供高黏度的所需聚酯碳酸酯。

【0072】這是令人驚訝的，因為基於游離酸的酯交換反應效果不佳（參見 Jayakannan, J. Polym.Sci, Part A: Polymer Chemistry, 2004, 第 42 期, 第 3996 頁）。儘管遵照了根據本發明的比例，起始自脂族酯的酯交換反應（參見比較例 6）令人驚訝地僅展現出非常低的分子量增加。

【0073】同樣的，實施例 7 與實施例 3 的對比表明，酸成分的選擇對足夠的聚合物結構是重要的。如果使用 US 2009/105393 A1 中描述的酸，則僅獲得液體產物。

【0074】另外，令人驚訝地，無法製備具有特定 ISB：CHDA 比例的聚合物。比較例 4 和 5 顯示，環己烷二羧酸比重較大的比例不會導致所欲的聚合物且或所獲得的分子量很低。這一點在文獻中也未知或無法推導得出。

實施例 8：方法步驟(i)中的反應

【0075】 將 17.22 g (0.10 莫耳)的 1,4-環己烷二羧酸和 29.228 g (0.20 莫耳)的異山梨醇以及 42.84 g (0.2 莫耳)的碳酸二苯酯和 0.0089 g (100 ppm)的 DMAP (4-二甲基胺基吡啶)置入具有短程分離器的燒瓶中。抽真空 4 次和沖入氮氣將氧氣從混合物中排出。在 160°C 融熔混合物；然後將溫度升至 190°C。在大約 30 分鐘內將溫度升至 240°C。在 240°C 攪拌約 30 分鐘。然後施加稍微的真空 20 分鐘-逐漸降低壓力；20 分鐘後，真空達到 200 mbar，且反應停止。稍微的真空用於去除酚，否則會干擾分析。

【0076】 為去除酚和諸如 CHDA 的極性物質的殘餘量，將沉積物溶解在二氯甲烷中並且用水萃取 3 次。使用 MALDI-ToF-MS 分析產物。

【0077】 發現間距為 172 Da 的峰，這清楚地指出形成了 ISB 碳酸酯單元(質量相當於 Li 加成物； $M + Li^*$)。

【0078】 此外，可識別到 555 Da 的峰，所述峰可能對應於 HO-ISB-碳酸酯-ISB-CHDA-苯基。(ISB 表示不帶兩個 OH 末端基(這二者將單獨描述)的異山梨醇單元，CHDA 代表環己烷(不帶兩個羧酸基團的環己烷二羧酸))

【0079】 在 607 Da 處找到的峰可能對應於 HO-ISB-碳酸酯-ISB-酯-CHDA-酯-ISB-OH 低聚物。

【0080】 同樣地，在 717 Da 處找到的峰可能對應於 HO-ISB-碳酸酯-ISB-碳酸酯-ISB-OH 低聚物。在 665 Da 處的其他峰可能對應於 HO-ISB-酯-CHDA-酯-ISB-酯-CHDA-酯-苯基並且在 837 Da 處具有另一 ISB 單元。

實施例 9：根據本發明 (ISB：CHDA 1：0.5；其他催化劑)

【0081】 原則上按照實施例 1 中的描述進行實驗。與之不同的是，將 17.22 g (0.10 莫耳)的 1,4-環己烷二羧酸和 29.815 g (0.204 莫耳)的異山梨醇以及 64.26 g

(0.3 莫耳)的碳酸二苯酯和對應於 0.0555g (500 ppm)的 0.010 重量%的 DBN (1,5-二氮雜雙環[4.3.0]壬-5-烯) 置入具有短程分離器的燒瓶中。

【0082】 獲得具有 1.14 的溶液黏度 η_{rel} 之淺棕色聚合物。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種用於藉由熔融酯交換產生聚酯碳酸酯的方法，其包括以下步驟：

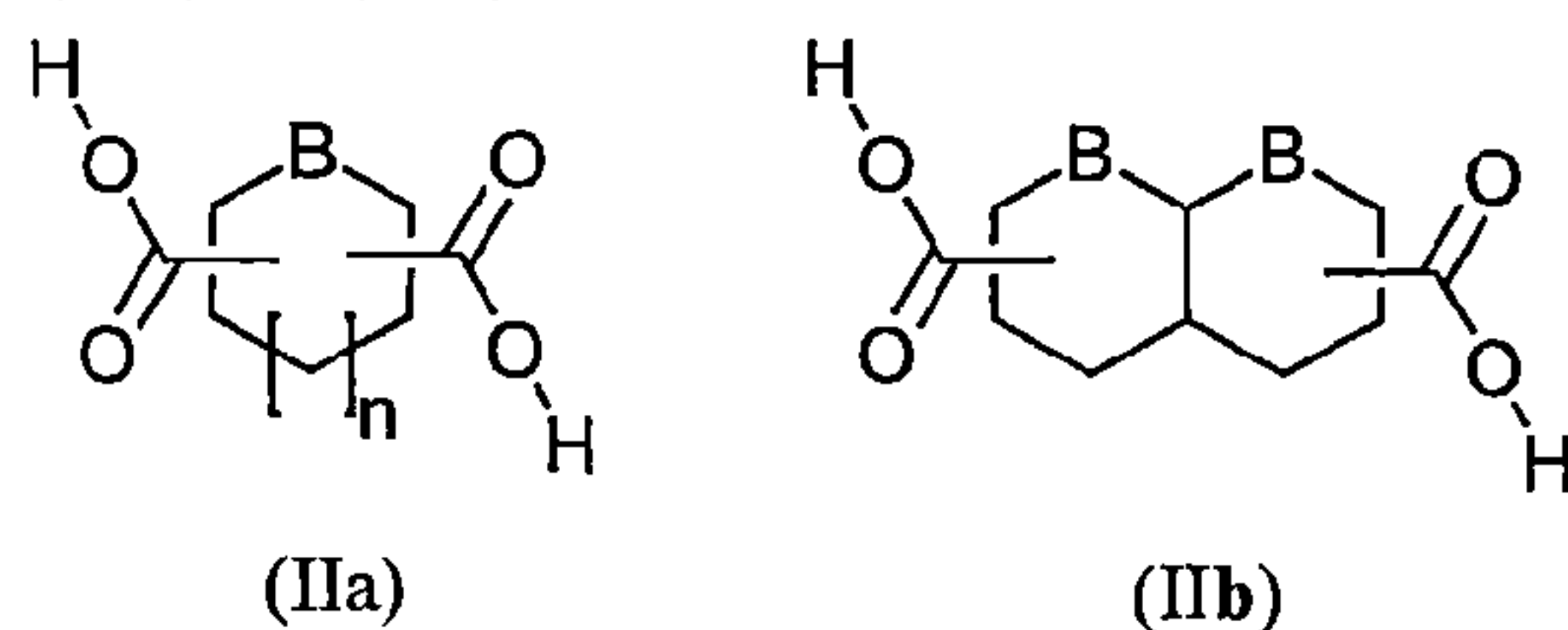
- (i) 在使用至少一種催化劑並存在至少一種脂族二羥基化合物下，使至少一種環脂族二羧酸與至少一種碳酸二芳基酯反應，以及
- (ii) 至少在去除縮合期間所脫出的化合物的情況下，進一步縮合從方法步驟(i)獲得的混合物，

其特徵在於，在方法步驟(i)中的反應之前，存在於方法步驟(i)中的所有脂族二羥基化合物與存在於方法步驟(i)中的所有環脂族二羧酸的莫耳比為1：0.6至1：0.05，較佳1：0.55至1：0.1，特別較佳1：0.5至1：0.15。

【請求項2】 根據請求項1所述的方法，其中，該至少一種脂族二羥基化合物係選自由以下所組成之群：1,2-環己烷二醇、1,3-環己烷二醇、1,4-環己烷二醇、1,2-環己烷二甲醇、1,3-環己烷二甲醇、1,4-環己烷二甲醇、三環癸烷二甲醇、3,9-雙(1,1-二甲基-2-羥乙基)-2,4,8,10-四氧雜螺[5.5]十一烷、2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷、四氫-2,5-呋喃二甲醇和 1,4:3,6-二脫水己糖醇(諸如異甘露糖醇(isomannide)、艾杜糖醇(isoidide)和異山梨醇。

【請求項3】 根據請求項2所述的方法，其中，該至少一種脂族二羥基化合物為異山梨醇。

【請求項4】 根據請求項1至3中任一項所述的方法，其中，該至少一種環脂族二羧酸係選自化學式(IIa)、(IIb)的化合物或其混合物

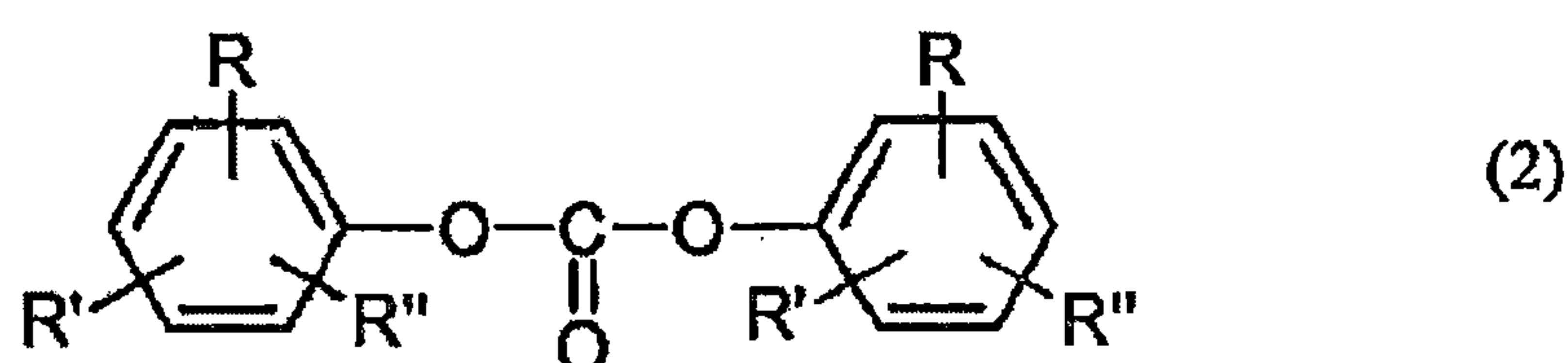


其中

B分別彼此獨立地代表碳原子或選自由O、S和N所組成之群的雜原子，且n是介於0和3之間的數字。

【請求項5】 根據請求項4所述的方法，其中，該至少一種環脂族二羧酸係選自由以下所組成之群：1,4-環己烷二羧酸、1,3-環己烷二羧酸、1,2-環己烷二羧酸、四氫-2,5-呋喃二羧酸(Tetradihydro-2,5-furandicarbonsäure)、四氫-2,5-二甲基呋喃二羧酸、十氫-2,4-萘二羧酸、十氫-2,5-萘二羧酸、十氫-2,6-萘二羧酸和十氫-2,7-萘二羧酸。

【請求項6】 根據請求項1至5中任一項所述的方法，其中，該至少一種碳酸二芳基酯自選自由式(2)的化合物所組成之群



其中

R、R'和R''能夠分別彼此獨立地相同或不同並且代表氫、視情況分支的C1-C34烷基、C7-C34烷基芳基、C6-C34芳基、硝基、含羰基基團、含羧基基團、或鹵素基團。

【請求項7】 根據請求項6所述的方法，其中，該至少一種碳酸二芳基酯為碳酸二苯酯。

【請求項8】 根據請求項1至7中任一項所述的方法，其中，在方法步驟(i)中的反應之前，存在於方法步驟(i)中的所有脂族二羥基化合物和存在於方法步驟(i)中的所有環脂族二羧酸的總量與存在於方法步驟(i)中的所有碳酸二芳基酯的莫耳比為1：0.4至1：1.6。

【請求項9】 根據請求項1至8中任一項所述的方法，其中，方法步驟(ii)在210°C至280°C範圍內的溫度下進行。

【請求項10】 根據請求項1至9中任一項所述的方法，其中，在方法步驟(ii)中縮合成聚酯碳酸酯的所有單體在方法步驟(i)期間就已存在。

【請求項11】 根據請求項1至10中任一項所述的方法，其中，在方法步驟(ii)中藉由真空去除縮合期間所脫出的化合物。

【請求項12】 根據請求項1至11中任一項所述的方法，其中，所產生的聚酯碳酸酯具有1.12至1.60的相對溶液黏度 η_{rel} 。

【請求項13】 根據請求項1至12中任一項所述的方法，其中，在方法步驟(i)中使用至少一種無機鹼及/或有機催化劑。

【請求項14】 根據請求項13所述的方法，其中，該至少一種無機鹼或該至少一種有機催化劑係選自由以下所組成之群：鋰-、鈉-、鉀-、銻-、鈣-、鋇-、鎂-之-氫氧化物、-碳酸鹽、-鹵化物、-酚鹽、-二酚鹽、-氟化物、-乙酸鹽、-磷酸鹽、-磷酸氫鹽、-硼酸鹽、氫氧化四甲基銨、乙酸四甲基銨、氟化四甲基銨、四苯基硼酸四甲基銨、氟化四苯基鎂、四苯基硼酸四苯基鎂、氫氧化二甲基二苯基銨、氫氧化四乙基銨、四苯基硼酸十六基三甲基銨

(cetyltrimethylammoniumtetraphenylboranat)、十六基三甲基苯酚銨鹽

(cethyltrimethylammoniumphenolat)、二氮雜雙環十一烯(DBU)、二氮雜雙環壬烯(DBN)、1,5,7-三氮雜雙環-[4,4,0]-癸-5-烯、7-苯基-1,5,7-三氮雜雙環-[4,4,0]-癸-5-烯、7-甲基-1,5,7-三氮雜雙環-[4,4,0]-癸-5-烯、7,7'-亞己基二-1,5,7-三氮雜雙環-[4,4,0]-癸-5-烯、7,7'-亞癸基二-1,5,7-三氮雜雙環-[4,4,0]-癸-5-烯、7,7'-亞十二基二-1,5,7-三氮雜雙環-[4,4,0]-癸-5-烯、磷腈配體P1-第三辛基(第三辛基-亞胺基-參(二甲胺基)-磷烷)、磷腈配體P1-第三丁基(第三丁基亞胺基參(二甲基胺基)-磷烷)和2-第三丁基亞胺基-2-二乙胺基-1,3-二甲基全氫-1,3,2-二氮雜-2-磷烷(BEMP)。

【請求項15】 一種聚酯碳酸酯，其係藉由根據請求項1至14中的任一項所述的方法獲得。