



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102066458 B

(45) 授权公告日 2013. 06. 12

(21) 申请号 200980122113. 6

C08G 64/24 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 04. 06

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

US 5274068 , 1993. 12. 28, 说明书实施例 1.

12/101, 953 2008. 04. 11 US

US 4286083 , 1981. 08. 25, 说明书实施例 1、

4.

(85) PCT申请进入国家阶段日

审查员 王正伟

2010. 12. 13

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/039594 2009. 04. 06

(87) PCT申请的公布数据

W02009/126549 EN 2009. 10. 15

(73) 专利权人 沙伯基础创新塑料知识产权有限公司

地址 荷兰贝亨奥普佐姆

(72) 发明人 詹姆斯·A·马胡德

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

代理人 吴培善 封新琴

(51) Int. Cl.

C08G 63/64 (2006. 01)

C08G 64/16 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书16页

(54) 发明名称

制备聚酯碳酸酯的方法

(57) 摘要

本申请公开了一种用于制备聚酯碳酸酯的方法。该方法使得以超过 99% 的水平一致地引入己二酸至由二羟基化合物如双酚-A 产生的聚合物。文中还公开了如此生产的聚酯碳酸酯，以及由聚酯碳酸酯形成的制品。

1. 一种用于制备聚酯碳酸酯的方法,该方法包括:

制备初始混合物,其包含水、基本上与水不混溶的有机溶剂、二羟基化合物、催化剂、和己二酸,其中有机溶剂与水的体积比为 10 : 1 以上;

通过以第一光气化速度添加光气使初始混合物起反应,直至所添加的光气与二羟基化合物和己二酸之和的摩尔比为至少 70%,同时保持 pH 在 4 至 6 之间,以形成反应混合物;

升高 pH 至 9.5;以及

使 pH 在 9.5 保持 5 分钟至 60 分钟。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述有机溶剂为二氯甲烷。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述催化剂为三乙胺。

4. 根据权利要求 2 所述的方法,其中所述催化剂为三乙胺。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的方法,其中所述初始混合物中有机溶剂与水的体积比为 20 : 1 以上。

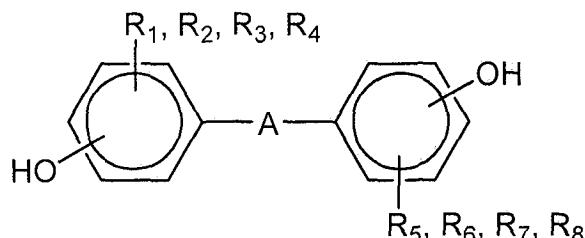
6. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的方法,其中所述初始混合物中,催化剂与二羟基化合物和己二酸之和的摩尔比为至少 4%。

7. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的方法,其中所述初始混合物中,催化剂与二羟基化合物和己二酸之和的摩尔比为 5% 以上。

8. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的方法,其中所述初始混合物中,催化剂与二羟基化合物和己二酸之和的摩尔比为 8% 以上。

9. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的方法,该方法进一步包括以第二光气化速度将光气加入反应混合物中,同时保持反应混合物的 pH 为 9.5。

10. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的方法,其中所述二羟基化合物具有式 (I) 的结构:



其中, R₁ 至 R₈ 各自独立地选自氢, 卤素, 硝基, 氰基, C₁-C₂₀ 脂族基团, C₄-C₂₀ 环烷基, 和 C₆-C₂₀ 芳基; A 选自键, -O-, -S-, -SO₂-, C₁-C₁₂ 脂族基团, C₆-C₂₀ 芳族基团, 和 C₆-C₂₀ 脂环族基团。

11. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的方法,其中第一光气化速度使得直至 20 分钟后,所添加的光气与二羟基化合物和己二酸之和的摩尔比才达到 70%。

12. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的方法,其中所述初始混合物还包含封端剂。

13. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的方法,其中封端剂与碳酸酯前体一起添加至初始混合物。

14. 根据权利要求 10 所述的方法,其中所述 C₁-C₂₀ 脂族基团是 C₁-C₂₀ 烷基。

15. 根据权利要求 10 所述的方法,其中所述 C₁-C₁₂ 脂族基团是 C₁-C₁₂ 烷基。

16. 用于制备聚酯碳酸酯的方法,该方法包括:

制备初始混合物，其包含水、基本上与水不混溶的有机溶剂、二羟基化合物、催化剂、和己二酸，其中催化剂与二羟基化合物和己二酸之和的摩尔比为至少 4%；

通过以第一光气化速度添加光气使初始混合物起反应，直至所添加光气与二羟基化合物和己二酸之和的摩尔比为至少 70%，同时保持 pH 在 4.5 至 6.0 之间，以形成反应混合物；以及

添加光气，同时使 pH 在 9.5 保持 20 分钟至 40 分钟。

17. 根据权利要求 16 所述的方法，其中所述初始混合物中有机溶剂与水的体积比为 10 : 1 以上。

18. 用于制备聚酯碳酸酯的方法，该方法包括：

制备初始混合物，其包含水、基本上与水不混溶的有机溶剂、二羟基化合物、催化剂、和己二酸，其中 (i) 有机溶剂与水的体积比为 10 : 1 以上，和 (ii) 催化剂与二羟基化合物和己二酸之和的摩尔比为至少 4%；

通过以第一光气化速度添加光气使初始混合物起反应，直至所添加的光气与二羟基化合物和己二酸之和的摩尔比为至少 70%，同时保持 pH 在 4 至 6 之间，以形成反应混合物；

升高 pH 至 9.5；以及

添加光气，同时使 pH 保持在 9.5，直至反应基本完成。

19. 根据权利要求 18 所述的方法，其中所述初始混合物中有机溶剂与水的体积比为 20 : 1 以上。

20. 根据权利要求 18 所述的方法，其中所述初始混合物中，催化剂与二羟基化合物和己二酸之和的摩尔比为 5% 以上。

21. 根据权利要求 19 所述的方法，其中所述初始混合物中，催化剂与二羟基化合物和己二酸之和的摩尔比为 5% 以上。

22. 根据权利要求 18 至 21 中任一项所述的方法，其中所述初始混合物中，催化剂与二羟基化合物和己二酸之和的摩尔比为 8% 以上。

23. 聚酯碳酸酯，其由前述权利要求中任一项所述的方法形成。

24. 制品，其由权利要求 23 所述的聚酯碳酸酯形成。

制备聚酯碳酸酯的方法

背景技术

[0001] 本公开涉及制备聚酯碳酸酯(PEC)组合物的方法。关于此点，本公开涉及聚酯碳酸酯的界面合成，并涉及通过该方法生产的组合物。

[0002] 聚碳酸酯(PC)是衍生自双酚和光气或它们衍生物的合成热塑性树脂。它们是线性碳酸聚酯，能够由二羟基化合物与光气的反应或经由通过二羟基化合物与碳酸二酯的反应的酯交换来界面形成。

[0003] 聚碳酸酯的期望性质包括透明度或透光度(即90%以上透光率)、高冲击强度和韧性、耐热性、耐候性和耐臭氧性、良好的延性、其是可燃的但自熄性的、良好的电阻、无腐蚀性、无毒性、等等。它们对于诸如通过模塑、挤出和热成形方法形成各种产品是有用的。

[0004] 在生产聚碳酸酯时，均聚碳酸酯一般由二羟基化合物如双酚-A的聚合形成。然而，当二羧酸与双酚-A共聚时，形成聚酯碳酸酯。各种二羧酸与双酚-A共聚形成各种聚酯碳酸酯。该聚酯碳酸酯一般具有比双酚-A均聚物更低的玻璃化转变温度、更好的熔体流动速率、和更好的延性。

[0005] 己二酸(也称为己烷二酸；1,4-丁烷二羧酸； $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$)可能是最适宜与双酚-A共聚的二羧酸之一。这部分归因于其成本低。然而，短链二羧酸如己二酸难以引入至聚酯碳酸酯。己二酸差的引入性可能产生不期望的品质问题，同时不完全引入会在工艺物流中遗留残余己二酸，这可能不利地影响下游操作。

[0006] 当以活化形式如酰氯或酸酐形式使用时，短链二羧酸经由界面聚合被成功地引入。参见例如美国专利5,015,720。然而，这些活化形式比简单二羧酸更昂贵。此外，它们可能含有引起最终聚合物被高度着色的有色污染物。这对于寻求透明的或浅颜色的聚合物组合物的应用是不期望的。

[0007] 美国专利5,274,068描述了经由使用简单二羧酸如己二酸的界面聚合来生产聚酯碳酸酯的方法。该专利的实施例实现了17%至99%范围的己二酸引入率。这么大的变动说明一些关键工艺变量还未被确定。所述变动对于商业制造工艺通常也是不可接受的。具体而言，随着允许反应发生的时间量仅仅小的变化，出现宽范围的引入率。

[0008] 因此，期望形成允许将高水平己二酸一致地引入至聚酯碳酸酯的新方法。

发明内容

[0009] 在各种实施方案中公开的是生产聚酯碳酸酯的方法，其能引入基本上全部的相对短链的二羧酸(如己二酸)。还公开的是通过这些方法生产的所得聚酯碳酸酯或由此形成的制品。

[0010] 在一种实施方案中，公开了生产聚酯碳酸酯的方法，其中该方法包括：

[0011] 制备初始混合物，其包水、基本上与水不混溶的有机溶剂、二羟基化合物、催化剂和己二酸，其中有机溶剂与水的体积比为10：1以上；

[0012] 通过以第一光气化速度(first phosgenation rate)添加光气使初始混合物起反应，直至所添加的光气与所述二羟基化合物和己二酸之和的摩尔比为至少70%，同时使pH

保持在约 4 至约 6 之间,以形成反应混合物;

[0013] 升高 pH 至约 9.5 ;和

[0014] 使 pH 在约 9.5 保持约 5 分钟至约 60 分钟。

[0015] 在进一步实施方案中,有机溶剂可以是二氯甲烷。催化剂可以是三乙胺。

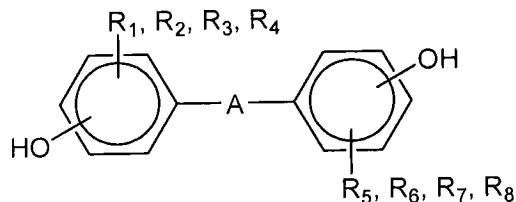
[0016] 初始混合物中有机溶剂与水的体积比可以为约 20 : 1 以上。

[0017] 在一些实施方案中,初始混合物中催化剂与所述二羟基化合物和己二酸之和的摩尔比可以为至少 4%,或约 5% 以上,或约 8% 以上。

[0018] 在某些实施方案中,本方法可以进一步包括以第二光气化速度将光气加入反应混合物中,同时保持 pH 在约 9.5。

[0019] 在其它实施方案中,二羟基化合物可以具有式 (I) 的结构:

[0020]



[0021] 其中, R₁ 至 R₈ 各自独立地选自氢、卤素、硝基、氰基、C₁-C₂₀ 脂族基团、C₁-C₂₀ 烷基、C₄-C₂₀ 环烷基、和 C₆-C₂₀ 芳基; 和 A 选自键、-O-、-S-、-SO₂-C₁-C₁₂ 脂族基团、C₁-C₁₂ 烷基、C₆-C₂₀ 芳族基团、和 C₆-C₂₀ 脂环族基团。

[0022] 第一光气化速度可以使得直至 20 分钟后或直至 35 分钟后,所添加的光气与所述二羟基化合物和己二酸之和的摩尔比才达到 70%。

[0023] 在一些实施方案中,初始混合物进一步包括封端剂。在一些实施方案中,将封端剂与碳酸酯前体一起加入初始混合物中。

[0024] 本方法形成能用于形成制品的聚酯碳酸酯。

[0025] 在其它实施方案中,公开制备聚酯碳酸酯的方法,其中该方法包括:

[0026] 制备初始混合物,其包含水、基本上与水不混溶的有机溶剂、二羟基化合物、催化剂、和己二酸,其中催化剂与所述二羟基化合物和己二酸之和的摩尔比为至少 4%;

[0027] 通过以第一光气化速度添加光气使初始混合物起反应,直至所添加光气与所述二羟基化合物和己二酸之和的摩尔比为至少 70%,同时保持 pH 在约 4.5 至约 6.0 之间,以形成反应混合物;和

[0028] 通过添加光气,同时使 pH 在约 9.5 保持约 20 分钟至约 40 分钟来完成反应。

[0029] 在再其它实施方案中,公开制备聚酯碳酸酯的方法,其中该方法包括:

[0030] 制备初始混合物,其包含水、基本上与水不混溶的有机溶剂、二羟基化合物、催化剂、和己二酸,其中 (i) 有机溶剂与水的体积比为 10 : 1 以上,和 (ii) 催化剂与所述二羟基化合物和己二酸之和的摩尔比为至少 4%;

[0031] 通过以第一光气化速度添加光气使初始混合物起反应,直至所添加的光气与所述二羟基化合物和己二酸之和的摩尔比为至少 70%,同时保持 pH 在约 4 至约 6 之间,以形成反应混合物;

[0032] 升高 pH 至约 9.5 ;和

[0033] 添加光气,同时使 pH 保持在约 9.5,直至反应基本完成。

[0034] 还公开了使用该方法形成的聚酯碳酸酯以及由该聚酯碳酸酯形成的制品。以下更具体地描述这些和其它非限定性特征。

具体实施方式

[0035] 在本申请的说明书和权利要求书中的数值，特别是当它们涉及聚合物组合物时，其反映可含有不同特征的各聚合物的组合物的平均值。此外，除非有相反说明，数值应理解为包括以下数值：当还原为相同位数的有效数字时与所述值相同的数值，和与所述值的差异小于本发明中所述该类常规用于确定该值的测量技术的实验误差的数值。

[0036] “单数形式”一个 (a) ”、”一种 (an) ” 和” 该 (the) ” 包括复数个对象，除非上下文中另外清楚地说明。文中公开的所有范围包括所列举的端点并可独立地组合（例如，“2 克至 10 克”的范围包括端点 2 克和 10 克，以及所有中间值）。

[0037] 与数量相关使用的修饰语”约”包括所述值并具有由语境表明的意思（例如，其至少包括与特定数量的测量有关的误差程度）。

[0038] 使用标准命名来描述化合物。例如，任何未被任何所指出的基团取代的位点应理解为具有其价态由所指出的键或氢原子所填满。不在两个字母或符号之间的破折号 (‘ -’) 用于表明取代基的连接点。例如，醛基 (-CHO) 通过羧基的碳来连接。

[0039] 术语“脂族基团”是指直线型或支化的原子排列，其不是环状的，并具有至少为一的价态。脂族基团包括至少一个碳原子，并可以包括杂原子如氮、硫、硅、硒与氧。脂族基团可以是取代的或未取代的。范例性脂族基团包括但不限于甲基、乙基、异丙基、异丁基、氯甲基、羟甲基 (-CH₂OH)、巯基甲基 (-CH₂SH)、甲氨基、甲氨基羧基 (CH₃OCO-)、硝基甲基 (-CH₂NO₂)、和硫代羧基。

[0040] 术语“烷基”是指直线型或支化的仅由碳和氢构成的原子排列。烷基可以是饱和或不饱和的；换言之，它们可以是烷烃、烯烃、或炔烃。范例性烷基包括但不限于甲基、乙基、和异丙基。

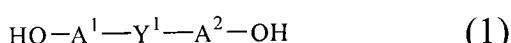
[0041] 术语“芳族基团”是指具有至少为一的价态并包含至少一个芳族基团的原子排列。该原子排列可以包括杂原子如氮、硫、硒、硅和氧。芳族基团还可以包括非芳族成分。例如，苄基是芳族基团，其包含苯环（芳族成分）和亚甲基（非芳族成分）。范例性芳族基团包括但不限于苯基、吡啶基、呋喃基、噻吩基、萘基、联苯、4- 三氟甲基苯基、4- 氯甲基苯-1- 基、和 3- 三氯甲基苯-1- 基 (3-CCl₃Ph-)。

[0042] 术语“脂环族基团”是指环状但非芳族的原子排列。脂环族基团可以包括杂原子如氮、硫、硒、硅和氧。脂环族基团可以包含一个或多个非环状部分。例如，环己基甲基 (C₆H₁₁CH₂) 是脂环族官能团，其包含环己基环（环状但非芳族的原子排列）和亚甲基（非环状成分）。范例性脂环族基团包括但不限于环丙基、环丁基、1,1,4,4- 四甲基环丁基、哌啶基、和 2,2,6,6- 四甲基哌啶基。

[0043] 本公开的聚酯碳酸酯由包含以下的初始混合物制备：水，基本上与水不混溶的有机溶剂，二羟基化合物，催化剂，和己二酸。

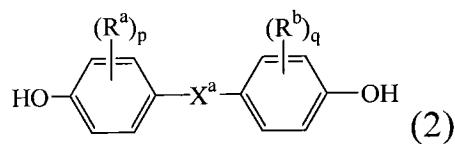
[0044] 二羟基化合物一般具有式 HO-R¹-OH，其包括式 (1) 的二羟基化合物

[0045]



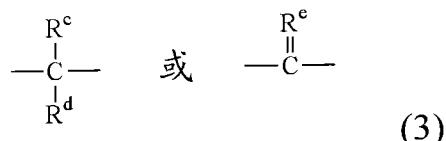
[0046] 其中 Y¹、A¹ 和 A² 如上所述。还包括的是通式 (2) 的双酚化合物：

[0047]



[0048] 其中 R^a 和 R^b 各自独立地表示卤素原子或一价烃基, 可以相同或不同; p 和 q 各自独立地为 0 至 4 的整数; X^a 表示式 (3) 基团之一：

[0049]

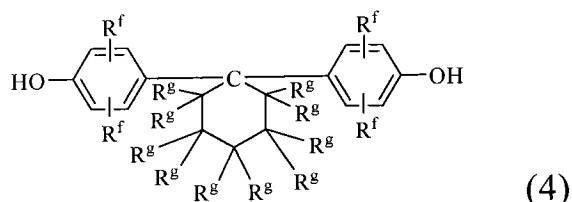


[0050] 其中 R^c 和 R^d 各自独立地表示氢原子或者一价直链或环状烃基, R^e 是二价烃基。

[0051] 在一种实施方案中, 含有杂原子的环状亚烷基包含至少一个具有 2 价以上的杂原子和至少两个碳原子。用于含有杂原子的环状亚烷基的杂原子包括 -O-、-S-、和 -N(Z)-, 其中 Z 为选自以下的取代基: 氢, 羟基, C₁₋₁₂ 烷基, C₁₋₁₂ 烷氧基, 或 C₁₋₁₂ 酰基。如果存在, 环状亚烷基或含杂原子的环状亚烷基可以具有 3 至 20 个原子, 并可以是单一的饱和或不饱和环、或稠合的多环体系, 其中稠合环是饱和的、不饱和的、或芳族的。

[0052] 可以使用其它含有取代的或未取代的环己烷单元的双酚, 例如式 (4) 的双酚：

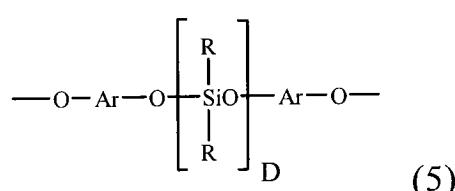
[0053]



[0054] 其中各 R^f 独立地为氢, C₁₋₁₂ 烷基, 或卤素; 各 R^g 独立地为氢或 C₁₋₁₂ 烷基。取代基可以是脂族或芳族的、直链的、环状、双环的、支化的、饱和的、或不饱和的。该含有环己烷的双酚 (例如两摩尔酚与一摩尔氢化异佛尔酮的反应产物) 可用于制备具有高玻璃化转变温度和高热变形温度的聚碳酸酯聚合物。

[0055] 在一些实施方案中, 聚酯碳酸酯可以含有式 (5) 的结构单元：

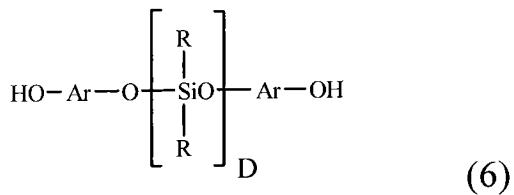
[0056]



[0057] 其中 D 的平均值为 2 至 1,000; 各 R 可以独立地为 C_{1-C₁₃} 烷基, C_{1-C₁₃} 烷氧基, C_{2-C₁₃} 链烯基, C_{2-C₁₃} 链烯氧基, C_{3-C₆} 环烷基, C_{3-C₆} 环烷氧基, C_{6-C₁₄} 芳基, C_{6-C₁₀} 芳氧基, C_{7-C₁₃} 芳烷基, C_{7-C₁₃} 芳基烷氧基, C_{7-C₁₃} 烷基芳基, 或 C_{7-C₁₃} 烷基芳氧基; 各 Ar 可以独立地相同或不同, 为取代的或未取代的 C_{6-C₃₀} 亚芳基, 其中键直接与芳族部分相连。式 (5) 中适宜的 Ar 基团可以与上述式 (1) 或 (2) 中所示的那些类似。

[0058] 式 (5) 的单元可以衍生自相应的式 (6) 二羟基化合物：

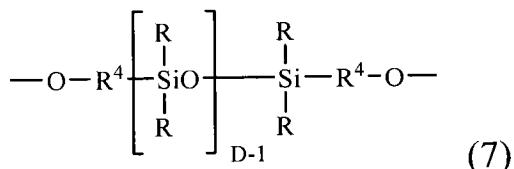
[0059]



[0060] 其中 R、Ar 和 D 如上所述。式 (6) 化合物可以通过在相转移条件下二羟基亚芳基化合物与例如 α , ω -双乙酰氧基聚二有机硅氧烷的反应来获得。

[0061] 在其它实施方案中, 硅氧烷单元可以衍生自式 (7) 的结构单元 :

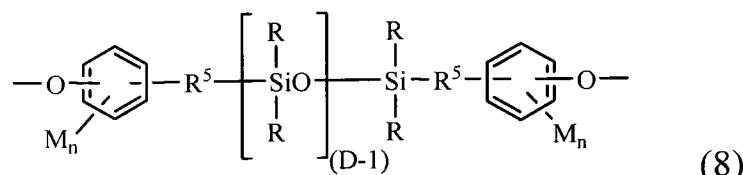
[0062]



[0063] 其中 R 和 D 如上所述, R^4 每次出现时独立地为二价 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 亚烷基, 其中聚合的聚硅氧烷单元是其相应的二羟基化合物的反应残基。

[0064] 在其它实施方案中, 硅氧烷单元可以衍生自式 (8) 的结构单元 :

[0065]

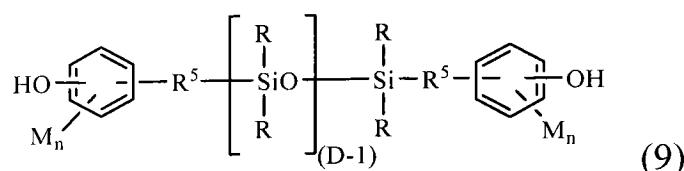


[0066] 其中 R 和 D 如上所述。式 (8) 中的各 R^5 独立地为二价 $\text{C}_2\text{-C}_8$ 脂族基团。式 (8) 中的各 M 可以相同或不同, 可以为卤素、氰基、硝基、 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷硫基、 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷氧基、 $\text{C}_2\text{-C}_8$ 链烯基、 $\text{C}_2\text{-C}_8$ 链烯氧基、 $\text{C}_3\text{-C}_8$ 环烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_8$ 环烷氧基、 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 芳基、 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 芳氧基、 $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ 芳烷基、 $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ 芳基烷氧基、 $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ 烷基芳基、或 $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ 烷基芳氧基, 其中各 n 独立地为 0、1、2、3 或 4。

[0067] 在一种实施方案中, M 为溴或氯, 烷基如甲基、乙基、或丙基, 烷氧基如甲氧基、乙氧基、或丙氧基, 或者芳基如苯基、氯苯基、或甲苯基; R^5 为二亚甲基、三亚甲基或四亚甲基; R 为 C_{1-8} 烷基, 卤代烷基如三氟丙基、氰基烷基, 或者芳基如苯基、氯苯基或甲苯基。在另一实施方案中, R 为甲基, 或甲基与三氟丙基的混合物, 或甲基和苯基的混合物。在再一实施方案中, M 为甲氧基, n 为 1, R^5 为二价 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 脂族基团, R 为甲基。

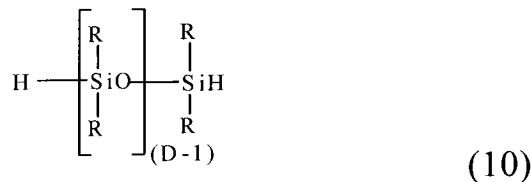
[0068] 式 (8) 的单元可以衍生自相应的二羟基聚二有机硅氧烷 (9) :

[0069]



[0070] 其中 R、D、M、 R^5 和 n 如上所述。该二羟基聚硅氧烷能通过进行式 (10) 硅氧烷氢化物与脂族不饱和一元酚的铂催化加成来制备 :

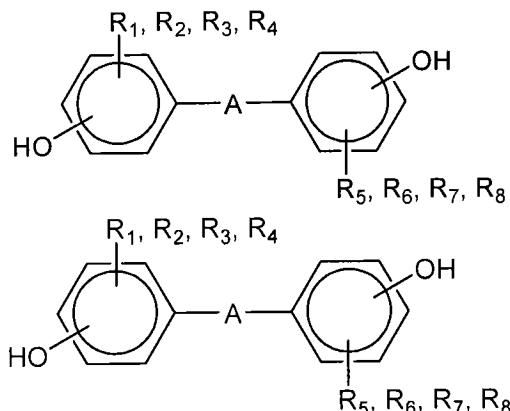
[0071]



[0072] 其中 R 和 D 如前所述。有用的脂族不饱和一元酚包括例如丁子香酚, 2- 烯丙基苯酚, 4- 烯丙基-2- 甲基苯酚, 4- 烯丙基-2- 苯基苯酚, 4- 烯丙基-2- 溴苯酚, 4- 烯丙基-2- 叔丁氧基苯酚, 4- 苯基-2- 苯基苯酚, 2- 甲基-4- 丙基苯酚, 2- 烯丙基-4,6- 二甲基苯酚, 2- 烯丙基-4- 溴-6- 甲基苯酚, 2- 烯丙基-6- 甲氧基-4- 甲基苯酚和 2- 烯丙基-4,6- 二甲基苯酚。还可以使用包含前述至少一种脂族不饱和一元酚的混合物。

[0073] 在具体实施方案中, 二羟基化合物可以具有式 (I) 的结构 :

[0074]



[0075] 其中 R₁ 至 R₈ 各自独立地选自氢, 卤素, 硝基, 氰基, C₁-C₂₀ 烷基, C₁-C₂₀ 脂族基团, C₄-C₂₀ 环烷基, 和 C₆-C₂₀ 芳基; A 选自键, -O-, -S-, -SO₂-, C₁-C₁₂ 烷基, C₆-C₂₀ 芳族基团, C₁-C₂₀ 脂族基团, 和 C₆-C₂₀ 脂环族基团。

[0076] 在具体实施方案中, 式 (I) 的二羟基化合物为 2,2- 双 (4- 羟基苯基) 丙烷 (即双酚-A 或 BPA)。其它示例性的式 (I) 化合物包括 :

- [0077] 2,2- 双 (3- 溴-4- 羟基苯基) 丙烷;
- [0078] 2,2- 双 (4- 羟基-3- 甲基苯基) 丙烷;
- [0079] 2,2- 双 (4- 羟基-3- 异丙基苯基) 丙烷;
- [0080] 2,2- 双 (3- 叔丁基-4- 羟基苯基) 丙烷;
- [0081] 2,2- 双 (3- 苯基-4- 羟基苯基) 丙烷;
- [0082] 2,2- 双 (3,5- 二氯-4- 羟基苯基) 丙烷;
- [0083] 1,1- 双 (4- 羟基苯基) 环己烷;
- [0084] 1,1- 双 (3- 氯-4- 羟基苯基)-3,3,5- 三甲基环己烷;
- [0085] 4,4'- - 二羟基-1,1- 联苯;
- [0086] 4,4'- - 二羟基-3,3' - 二甲基-1,1- 联苯;
- [0087] 4,4'- - 二羟基-3,3' - 二辛基-1,1- 联苯;
- [0088] 4,4'- - 二羟基二苯基醚;
- [0089] 4,4'- - 二羟基二苯基硫醚; 和
- [0090] 1,3- 双 (2-(4- 羟基苯基)-2- 丙基) 苯。

[0091] 在一些实施方案中,使用超过一种二羟基化合物。例如,式(6)或(9)的含有硅氧烷的二羟基化合物可与双酚-A一起使用。在其它实施方案中,使用仅一种二羟基化合物。

[0092] 在一些实施方案中,己二酸与二羟基化合物的摩尔比低于约15%。在具体实施方案中,摩尔比为约1:9。在没有形成酐键情况下,更高水平的己二酸变得更难以完全引入至聚合物骨架,而形成酐键不利地影响聚合物稳定性。

[0093] 水和基本上与水不混溶的有机溶剂使得界面聚合在它们的界面处发生。合适的有机溶剂是本领域中已知的。范例性有机溶剂包括二氯甲烷,氯仿,和氯苯。在具体实施方案中,所用有机溶剂为二氯甲烷。

[0094] 适用于界面聚合反应的催化剂一般为本领域技术人员所已知。它们包括脂族胺如三乙胺。一般而言,三烷基胺是特别优选的,其中烷基含有最多约4个碳原子。其它适当的催化剂是相转移催化剂。式 $(R^3)_4Q^+X^-$ 催化剂是可以使用的相转移催化剂,其中各 R^3 相同或不同,为 C_{1-10} 烷基;Q为氮或磷原子;X为卤素原子或 C_{1-8} 烷氧基或 C_{6-18} 芳氧基。有用的相转移催化剂包括例如 $[CH_3(CH_2)_3]_4NX$ 、 $[CH_3(CH_2)_3]_4PX$ 、 $[CH_3(CH_2)_5]_4NX$ 、 $[CH_3(CH_2)_6]_4NX$ 、 $[CH_3(CH_2)_4]_4NX$ 、 $CH_3[CH_3(CH_2)_3]_3NX$ 、和 $CH_3[CH_3(CH_2)_2]_3NX$,其中X为 Cl^- 、 C_{1-8} 烷氧基或 C_{6-18} 芳氧基。相转移催化剂的有效量可以为约0.1重量%至约10重量%,基于初始混合物中二羟基化合物的重量。在另一实施方案中,相转移催化剂的有效量可以为约0.5重量%至约2重量%,基于初始混合物中二羟基化合物的重量。

[0095] 不被理论所束缚,认为二羧酸的引入水平由几个因素决定。那些因素包括(1)有机溶剂与水的比例和(2)初始混合物的初始pH。其它因素包括(3)光气添加至初始混合物的速度;(4)添加至初始混合物的光气总量;和(5)催化剂用量。

[0096] 在一些实施方案中,有机溶剂与水的体积比为10:1以上。在更具体的实施方案中,体积比为约20:1以上。不被理论所束缚,认为减少初始混合物中水的量使得己二酸转移至它能与光气进行反应的有机相的速度增大。

[0097] 在一些实施方案中,初始混合物中催化剂与二羟基化合物和己二酸之和(即,二羟基化合物+己二酸)的摩尔比为至少4%。在其它实施方案中,摩尔比为约5%以上,或约8%以上。不被理论所束缚,还认为增加催化剂的量也使己二酸转移至有机相的速度增大。

[0098] 然后,初始混合物通过以第一光气化速度添加光气至初始混合物而起反应,直至所添加的光气与二羟基化合物和己二酸之和的摩尔比为至少70%。在添加光气的同时,使pH保持在约4至约6。不被理论所束缚,认为保持pH在该范围内减少由二羟基化合物形成二价阴离子,这可能降低二羟基化合物与光气的反应性,但仍然使得己二酸阴离子存在相当大的浓度。在pH约4至约6时增加光气的添加量似乎使得己二酸与光气之间的反应量增加。

[0099] 在一些实施方案中,光气以如此速度添加至初始混合物,使得35分钟之后,在更具体实施方案中20分钟之后,所添加的光气与二羟基化合物和己二酸之和的摩尔比为至少70%。不被理论所束缚,认为该低的添加速度增加使得有机相中己二酸的浓度将会过早耗尽的可能性最小化。在一些实施方案中,光气在约15分钟至约40分钟范围内的第一时间添加。换言之,pH在约20分钟至约40分钟的时间内并未升高。

[0100] 添加光气后,pH升高至约9.5,并保持在该水平下一段时间,或直至反应基本完成

或完成。一定量的酐键由己二酸的光气化而产生。这些酐键在低 pH 下是稳定的,但在高 pH 下与二羟基化合物起反应。如果 pH 升高过快,产生差的己二酸引入。如果 pH 升高过慢,酐键将残留在所得聚酯碳酸酯中,且将不是热稳定的。如果 pH 升高,同时一些二羟基化合物尚待与酐化合物起反应,那么需要添加另外的光气以消耗任何残留的二羟基化合物并使反应完全。pH 保持在约 9.5 的时间可以为约 5 分钟至约 60 分钟。在更具体的实施方案中,所述时间为约 20 至约 40 分钟。然后,聚酯碳酸酯能使用本领域已知的方法从反应混合物中分离。

[0101] 还发现,如果在聚合工艺期间添加任选的封端剂,最终聚酯碳酸酯的延性和 / 或脆性可能受到何时添加封端剂的影响。在一些实施方案中,可以将封端剂添加至初始混合物。在其它实施方案中,封端剂与光气一起添加至初始混合物,即历时比添加至初始混合物更长的时间。

[0102] 通过最优化这些因素,己二酸能以超过 99% 的水平可再现地被引入至双酚 -A 聚酯碳酸酯。

[0103] 根据期望,还可将通常引入至该种树脂组合物中的各种添加剂加入聚酯碳酸酯中。所述添加剂包括例如热稳定剂;抗氧化剂;光稳定剂;增塑剂;抗静电剂;脱模剂;和起泡剂。热稳定剂的实例包括亚磷酸三苯酯,亚磷酸三-(2,6-二甲基苯基)酯,亚磷酸三-(2,4-二-叔丁基-苯基)酯,亚磷酸三-(混合的单-和二-壬基苯基)酯,苯膦酸二甲酯和磷酸三甲酯。抗氧化剂的实例包括 3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八酯,和季戊四醇四 [3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]。光稳定剂的实例包括 2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑,2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)-苯并三唑和 2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮。增塑剂的实例包括 4,5-环氧-六氢邻苯二甲酸二辛酯,三-(辛氧基羰基乙基)异氰脲酸酯,三硬脂酸甘油酯和环氧化大豆油。抗静电剂的实例包括单硬脂酸甘油酯,十八烷基磺酸钠,和十二烷基苯磺酸钠。脱模剂的实例包括季戊四醇四硬脂酸酯,硬脂酸十八酯,蜂蜡,褐煤蜡和石蜡。

[0104] 如果需要,可以添加着色剂。这些包括颜料,染料,和量子点 (quantumdot)。其量可以根据需要变化,以实现期望的颜色。

[0105] 可以使用 UV 吸收剂。范例性 UV 吸收剂包括羟基二苯甲酮;羟基苯并三唑;羟基苯并三嗪;氰基丙烯酸酯;草酰替苯胺;苯并噁嗪酮;等等,或包含至少一种前述 UV 吸收剂的组合。

[0106] 可以包括抗滴落剂 (anti-drip agent)。抗滴落剂可以为例如形成原纤维或形成非原纤维的含氟聚合物如聚四氟乙烯 (PTFE)。抗滴落剂可以被上述刚性共聚物例如苯乙烯-丙烯腈共聚物 (SAN) 包封。包封在 SAN 中的 PTFE 也称为 TSAN。包封的含氟聚合物可以在含氟聚合物例如水性分散体存在下,通过聚合包封聚合物来制备。TSAN 可以提供相对于 PTFE 的显著优点,这是因为 TSAN 可以更容易地分散于组合物中。有用的 TSAN 可以包含例如 50wt% PTFE 和 50wt% SAN,基于包封的含氟聚合物总重量。SAN 可以包含例如 75wt% 苯乙烯和 25wt% 丙烯腈,基于共聚物总重量。作为选择,含氟聚合物可以以一些方式与第二聚合物例如芳族聚碳酸酯树脂或 SAN 预共混,以形成用作抗滴落剂的聚集材料。可以使用任一上述方法来生产包封的含氟聚合物。

[0107] 可以添加盐类阻燃剂。阻燃剂可以是 K、Na、或 Li 盐。有用的盐类阻燃剂包括无机

质子酸或包含至少一个碳原子的有机 Bronsted 酸的碱金属盐或碱土金属盐。这些盐不应含有氯和 / 或溴。优选地，盐类阻燃剂是磺酸盐。在具体实施方案中，盐类阻燃剂选自 3- 苯磺酰基 - 苯磺酸钾 (KSS)，全氟丁烷磺酸钾 (Rimar 盐)，和包含至少一种前述盐类阻燃剂的组合。

[0108] 可以使用前述添加剂的任意组合。可以在混合用于形成聚酯碳酸酯的各成分的期间的适当时刻混入所述添加剂。

[0109] 可以通过常规塑料加工技术将本公开的聚酯碳酸酯制成制品。成型制品可以通过压塑、注塑或本领域技术人员已知的模塑技术来制造。所述制品可以包括但不限于膜、片、管材 (pipe)、管 (tube)、型材 (profile)、模塑品、预成型品、拉伸成型膜和拉伸成型容器、注塑容器、挤塑膜和挤塑容器、热成型制品等。用本公开的组合物制备的制品可以用于各种广泛应用于。

[0110] 提供以下实施例来说明本发明的聚酯碳酸酯和方法。实施例只是说明性的，并非意图使公开内容受限于此处所述的材料、条件或工艺参数。

[0111] 实施例

[0112] 实施例 1

[0113] 75-L 反应器装备有机械搅拌器和周转 (turnover) 时间 < 30 秒的再循环环路 (recirculation loop)、冷凝器、和碱洗涤器排气系统。在实施例 E1 中，反应器中加入双酚 -A (4200g, 18.42 摩尔)、己二酸 (300g, 2.05 摩尔)、对 - 构基苯酚 (PCP) (145g, 0.68 摩尔)、三乙胺 (30ml, 或 0.22 摩尔)、葡萄糖酸钠 (10g, 0.45 摩尔)、去离子水 (1L)、和二氯甲烷 (24L)。然后以 80g/min 的速度向反应器中加入光气 (1264g, 12.74 摩尔)，同时以足以保持 pH 为 6.0 的速度加入 50wt% 的 NaOH 水溶液。在整个光气投料期间去离子水以 50g/分钟与光气共进料，以防止 NaCl 沉淀。初始光气化完成后，添加去离子水 (9L)，pH 通过添加 50wt% 的 NaOH 水溶液来升高至 9.5。然后，以 80g/分钟添加另外的光气 (1476g, 14.9 摩尔)，同时以足以保持 pH 为 9.5 的速度添加 50wt% 在水中的 NaOH。然后，反应器用氮气吹扫 10 分钟，以去除任何残留的光气。总共使用 4919g 的 50wt% 的 NaOH 溶液。通过 GPC 测量聚合物 Mw 为 24,531，相对于 PC 标准物。使用蒸发光散射检测器 (evaporative light scattering detector) 对盐水相中残留己二酸进行 HPLC 分析，得到 648ppm 己二酸，相当于 96.0% 的己二酸引入率。

[0114] 使用上述方法制备四个另外实施例配方 E2-E5。它们在催化剂用量和在低 pH 时的光气添加量方面变化。盐水中的较低量己二酸表明较多己二酸引入至聚酯碳酸酯。使用 HPLC 测试来测量所剩己二酸的残余量，这是因为 NMR 峰的积分典型地具有仅 ±2% 的精度。

[0115] 三乙胺用作催化剂。对一枯基苯酚 (PCP) 是封端剂。添加葡萄糖酸钠，从而有助于去除痕量金属杂质。配方和结果示于下表 1 中。

[0116] 表 1

[0117]

	单位	E1	E2	E3	E4	E5
初始配方：						

水	L	1	1	1	1	1
CH ₂ Cl ₂	L	24	24	24	24	24
双酚-A	g	4200	4200	4200	4200	4200
三乙胺	mL	30	25	125	25	125
己二酸	g	300	300	300	300	300
PCP	g	145	145	145	145	145
葡萄糖酸钠	g	10	10	10	10	10
第一光气化						
初始 pH		6	6	6	6	6
添加的总光气	g	1264	1000	1000	1500	1500
光气化速度	g / min	80	80	80	80	80
共进料水	g / min	50	50	50	50	50
第二配方						
水	L	9	9	9	9	9
第二光气化						
pH		9.5	9.5	9.5	9.5	9.5
添加的总光气	g	1476	1750	1750	1250	1250
光气化速度	g / min	80	80	80	80	80
总共添加的 50wt% NaOH 溶液	g	4919	5189	4547	5219	5077
聚合物 Mw	Da	24531	24406	25024	24318	24524
盐水中的己二酸	ppm	648	816	83	127	65

盐水相	g	18801	18774	18132	19116	18974
己二酸引入率	%	96.0	94.9	99.5	99.2	99.6

[0118] 结果显示：当在初始配方中使用非常少的水时，能一致地 (consistently) 实现非常高水平的己二酸引入率。比较具有高催化剂水平的批料 (E3/E5) 与具有低催化剂水平的批料 (E2/E4)，表明催化剂的量增加使得盐水中残留的己二酸 (即未被引入的) 量降低。比较 E2/E3 与 E4/E5，随着初始光气化的量增加，残留己二酸的量也降低。

[0119] 实施例 2

[0120] 提供装备有机械搅拌器和周转时间 < 2 分钟的再循环环路、冷凝器、和碱洗涤器排气系统的 200 加仑反应器。在实施例 E6 中，反应器中加入双酚 -A (150 磅)、己二酸 (14 磅)、三乙胺 (0.66kg)、葡萄糖酸钠 (0.36 磅)、去离子水 (35 加仑)、和二氯甲烷 (100 加仑)。然后，以 200 磅 / 小时的速度向反应器中加入光气 (85 磅)，同时以保持 pH 为 6.0 的速度添加 50wt% 的 NaOH 水溶液。在五分钟内将 33wt% 的对 - 枸基苯酚在二氯甲烷中的溶液 (7.0kg) 共进料至反应器中，以限制聚合物分子量增长，加入 5 磅光气后开始 PCP 添加。添加 60 磅光气之后，提高添加 50wt% 的 NaOH 水溶液的速度以保持反应器 pH 为 10.3，并再添加 15 加仑去离子水。添加 76 磅光气之后，光气添加速度降低至 150 磅 / 小时。然后以 150 磅 / 小时添加另外的光气 (10 磅)，同时以使 pH 降低至 8.8 的速度添加 50wt% 的 NaOH 水溶液。在该批料中总共使用 188.6 磅 50wt% NaOH 溶液。使用蒸发光散射检测器对盐水相中残留己二酸进行 HPLC 分析，得到 1061ppm 己二酸，相当于 94.4% 的己二酸引入率。

[0121] 类似于 E6 并改变催化剂量和初始 pH，制备两个添加配方 E7 和 E8。相关的变量和结果示于下表 2 中。

[0122] 表 2

[0123]

	单位	E6	E7	E8
三乙胺量	mol%	1	5	5
初始水量	加仑	35	35	35
初始 pH		6	6	5
总共添加的 NaOH 溶液	磅	188.6	199.2	179.9
盐水	磅	728	739	719
盐水中的己二酸	ppm	1061	525	49
己二酸引入率	%	94.4	97.2	99.7

[0124] 此外,结果表明随着初始配方中催化剂(三乙胺)的量增加,盐水中己二酸的量降低。比较 E7 与 E8,降低初始 pH 也使得盐水中己二酸的量降低。

[0125] 实施例 3

[0126] 为了更好地理解这些变量的相对重要性,使用半阶乘实验设计(halffactorial experimental design)来检测初始水、初始 pH、在该初始 pH 时添加的光气量、和光气添加速度的效果。使用实施例 1 的方法制备一系列配方 E10-E17。对于具有低水平初始水的批料(E10, E12, E14 和 E16),当 pH 升高至 9.5 时添加另外的 8L 去离子水投料。通过 NMR 对最终分离出的树脂测量己二酸的引入率水平。相关变量和结果示于下表 3 中。

[0127] 表 3

[0128]

	E10	E11	E12	E13	E14	E15	E16	E17
初始水 (L)	2	10	2	10	2	10	2	10
第一光气化								
初始 pH	6	6	6	6	4	4	4	4
总共添加的光气 (g)	1565	1175	1175	1565	1175	1565	1565	1175
光气化速度 (g/min)	40	40	80	80	40	40	80	80
%己二酸引入率	68	51	78	35	86	82	84	61

[0129] 初始 pH = 4 的各批料的引入率的平均水平为 78%,而初始 pH = 6 的各批料的引入率的平均水平仅为 58%,这表明较低的初始 pH 对己二酸引入率具有强烈的积极效果。2L 初始水的各批料的引入率的平均水平为 79%,而 10L 初始水的各批料的引入率的平均水平仅为 57%,这表明减少初始水对己二酸引入率具有强烈的积极作用。较慢的光气化速度具有较小的积极作用,40g/min 添加速度得到平均己二酸引入率 72%,而 80g/min 添加速度得到平均引入率 64%。在初始低 pH 时添加更多光气具有最小作用,当在初始低 pH 时添加 1175 克或 1565 克光气时,平均己二酸引入率之间没有明显区别。然而,在低 pH 添加的光气量显示出与其它变量如 pH 的明显相互作用,从而影响己二酸引入率的整体水平。

[0130] 实施例 4

[0131] 75-L 反应器装备有机械搅拌器和周转时间 < 30 秒的再循环环路、冷凝器、和碱洗涤器排气系统。在实施例 E18 中,反应器中加入双酚-A(4200g,18.42 摩尔)、己二酸(300g,2.05 摩尔)、对-枯基苯酚(145g,0.68 摩尔)、三乙胺(30ml,或 0.22 摩尔)、葡糖酸钠(10g,0.45 摩尔)、去离子水(2L)、和二氯甲烷(24L)。然后,以 40g/min 的速度向反应器中加入光气(1565g,115.8 摩尔),同时以足以保持 pH 为 4.0 的速度添加 50wt% 的 NaOH 水溶液。初始光气化完成后,添加去离子水(8L),并且通过添加 50wt% 的 NaOH 水溶液,将 pH 升高至 9.5。然后,以 80g/分钟添加另外的光气(1175g,11.9 摩尔),同时以足以保持 pH 为 9.5 的速度添加 50wt% 的 NaOH 水溶液。然后,反应器用氮气吹扫 10 分钟,以去除任何残留的光

气。聚合物 M_w 通过 GPC 测量为 25,180, 相对于 PC 标准物。通过 NMR 对最终聚合物测量己二酸引入率。

[0132] 改变初始 pH 和初始水量, 制备两种其它配方 E19 和 E20。批料 E18 和 E19 在初始光气化后添加 8L 去离子水, 而批料 E20 在初始光气化后添加 9L 水。这些配方显示出降低初始水量 (即, 增加有机溶剂与水的比例) 的益处。结果示于下表 4 中。

[0133] 表 4

[0134]

	E18	E19	E20
初始水 (L)	2	2	1
第一光气化			
初始 pH	4	3	3.5
光气化速度 (g/min)	40	40	40
% 己二酸引入率	88	89	95

[0135] 降低初始水量使被引入的己二酸量增加。

[0136] 实施例 5

[0137] 以提前进料 (upfront) (即在初始混合物中) 或作为光气化期间的共进料 (cofeed) 方式添加封端剂 (PCP), 对十四种配方 E21-E34 测试延性效果。结果示于下表 5 和 6 中。

[0138] 表 5

[0139]

初始配方	单位	E21	E22	E23	E24	E25	E26	E27	E28
CH ₂ Cl ₂	L	20	20	24	20	24	24	24	24
水	L	2	2	2	2	2	2	2	2
BPA	g	4200	4200	4200	4200	4200	4200	4200	4200
己二酸	g	300	300	300	300	300	300	300	300
三乙胺	ml	30	30	30	30	30	30	30	30
PCP	g	120	140	140	160	160	160	160	180
葡萄糖酸钠	g	10	10	10	10	10	10	10	10
第一光气化步骤									
pH		4	4	4	4	4	4	4	4
总共添加的光气	g	1565	1565	1565	1565	1565	1565	1565	1565
光气化速度	g/min	80	80	80	80	80	80	80	80
共进料 PCP	g	0	0	0	0	0	0	0	0
第二光气化步骤									
水	L	8	8	8	8	8	8	8	8
pH		9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5
总共添加的光气	g	1175	1175	1175	1175	1175	1175	1175	1175
光气化速度	g/min	80	80	80	80	80	80	80	80
PCP 进料		提前	提前	提前	提前	提前	提前	提前	提前
MVR	g/10min	12.8	18.7	23.6	27.0	29.1	34.3	34.6	65.3
缺口伊佐德冲击能量@ 23°C	MPa	903.0	846.0	852	791.0	833	719.0	749.0	685
延性@ 23°C	%	100	100	100	100	100	100	100	100
延性@ 0°C	%	100	100	100	100	100	100	100	0
延性@-10°C	%	80	100	60	60	25	0	40	0
延性@-20°C	%	80	80	0	0	0		0	0
估计的 D/B 温度	C	-23.8	-23.8	-11.7	-11.7	-6.7	-5.0	-9.8	11.5

[0140] 表 6

[0141]

初始配方	单位	E29	E30	E31	E32	E33	E34
CH ₂ Cl ₂	L	24	24	24	24	24	24
水	L	2	2	2	2	2	2
BPA	g	4200	4200	4200	4200	4200	4200
己二酸	g	300	300	300	300	300	300
三乙胺	ml	30	30	30	30	30	30
PCP	g	0	0	0	0	0	0
葡萄糖酸钠	g	10	10	10	10	10	10

第一光气化步骤							
pH		4	4	4	4	4	4
总共添加的光气	g	1565	1565	1565	1565	1565	1565
光气化速度	g/min	80	80	80	80	80	80
共进料 PCP	g	140	160	160	160	160	180

第二光气化步骤							
水	L	8	8	8	8	8	8
pH		9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5
总共添加的光气	g	1175	1175	1175	1175	1175	1175
光气化速度	g/min	80	80	80	80	80	80
PCP 进料		共进料	共进料	共进料	共进料	共进料	共进料
MVR	g/10min	19.3	27.6	29.9	30.0	32.3	40.6
缺口伊佐德冲击能量@23°C	MPa	808	749.0	740.0	715.0	798	792
延性@ 23°C	%	100	100	100	100	100	100
延性@ 0°C	%	100	100	100	40	60	100
延性@ -10°C	%	20	25	0	0	0	20
延性@ -20°C	%	0	0	0		0	0
估计的 D/B 温度	C	-6.3	-6.7	-5.0	3.8	-1.7	-6.3

[0142] 结果表明,在光气化之前添加 PCP 形成具有比由光气化期间共进料 PCP 制得的类似聚合物更好的延性的聚合物。较低的延性 / 脆性转变温度是优选的。对于终端用途,仅 5°C 的延性 / 脆性转变温度改进就能是显著的。

[0143] 一般而言,Mw 较低的聚合物比 Mw 较高的聚合物具有更高的流动性 (flow) 和更差的延性,所以必须在等价的流动性下比较延性 / 脆性转变温度。然而,用于延性的缺口伊佐

德测试中涉及的数据分散表明必须进行多次比较,以确保统计显著性。比较均具有 MVR 约 19 的 E22 和 E29, 表明共进料的 (cofed)E29 具有延性 / 脆性转变温度 -6.3°C, 而提前进料的 (upfront)E22 具有延性 / 脆性转变温度 -23.8°C。比较均具有 MVR 约 27 的 E24 和 E30, 表明共进料的 E30 具有延性 / 脆性转变温度 -6.7°C, 而提前进料的 E24 具有延性 / 脆性转变温度 -11.7°C。比较具有 MVR 约 30 的 E25 和 E31 以及 E32, 表明共进料的 E31 和 E32 分别具有延性 / 脆性转变温度 -5.0°C 和 3.8°C, 而提前进料的 E25 具有延性 / 脆性转变温度 -6.7°C。比较具有 MVR 约 33 的 E26 以及 E27 和 E33, 表明共进料的 E33 具有延性 / 脆性转变温度 -1.7°C, 而提前进料的 E26 和 E27 分别具有延性 / 脆性转变温度 -5.0°C 和 -9.8°C。结论是以添加封端剂至初始混合物来代替共进料封端剂, 改进聚酯碳酸酯的延性性能。

[0144] 已参考范例性实施方案描述了本公开的聚酯碳酸酯和方法。显然, 在阅读和理解前述详细描述时, 本领域人员会想到各种改进和替换。范例性实施方案应理解为包括所有的所述改进和替换, 只要它们在所附权利要求书或其等价物的范围内即可。