

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 63/64 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03804250.9

[45] 授权公告日 2009 年 9 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100537632C

[22] 申请日 2003.1.27 [21] 申请号 03804250.9
[30] 优先权
[32] 2002. 2. 19 [33] US [31] 09/683,807
[86] 国际申请 PCT/US2003/002247 2003.1.27
[87] 国际公布 WO2003/070804 英 2003.8.28
[85] 进入国家阶段日期 2004.8.19
[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 汉斯-彼得·布拉克 詹·P·伦斯
[56] 参考文献
CN1039603A 1990.2.14
审查员 汤冬梅

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 宋 莉 封新琴

权利要求书 3 页 说明书 10 页 附图 2 页

[54] 发明名称

聚(碳酸酯-共-酯)共聚物的生产

[57] 摘要

使用合成策略合成聚(碳酸酯-共-酯)嵌段共聚物,该合成策略可以引入通常用于聚碳酸酯聚合物生产的常规熔体设备。聚(碳酸酯-共-酯)共聚物的聚碳酸酯嵌段衍生自聚碳酸酯反应混合物,该混合物分别包括芳族二羟基化合物和碳酸二酯,如双酚 A 和碳酸二苯酯。共聚物的第二嵌段衍生自聚酯预聚物,聚酯预聚物包括二元醇、二元酸或二酯和至少一种单体,选择该单体以有利地向聚(碳酸酯-共-酯)共聚物中引入所需的性能。将聚酯预聚物引入聚碳酸酯反应混合物中以形成聚(碳酸酯-共-酯)共聚物。可以通过改变许多反应条件而变化共聚物的性能。

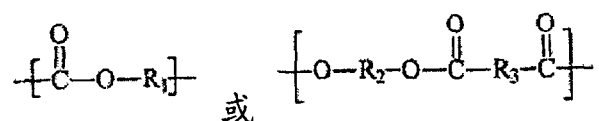
1. 一种生产聚(碳酸酯-共-酯)共聚物的方法, 包括如下步骤:

(a)产生包括芳族二羟基化合物, 碳酸二酯, 和催化剂的反应混合物,

(b)混合聚酯预聚物与反应混合物,

(c)在熔融条件下将反应混合物达到热平衡, 在热平衡下的反应混合物进一步包括挥发性组分和聚碳酸酯聚合物, 和

(d)从反应混合物中除去挥发性组分以增加聚碳酸酯的分子量, 其中聚酯预聚物包括如下结构:



其中基团 R_1 , R_2 和 R_3 可以在相同的预聚物中变化并表示支化 C_1 - C_{40} 烷基或线性 C_1 - C_{40} 烷基。

2. 权利要求 1 的方法, 其中从反应物合成聚酯预聚物, 反应物包括至少一种二元醇和至少一种二元酸, 且每种二元醇具有 R_2 基团。

3. 权利要求 2 的方法, 其中用于每种二元醇的 R_2 基团选自己二醇、乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、新戊二醇、庚二醇、辛二醇、癸二醇、和十二烷二醇。

4. 权利要求 2 的方法, 其中至少一种二元酸选自碳酸、草酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、癸二酸、癸烷二酸、十二烷二酸和 C_{36} 酸。

5. 权利要求 1 的方法, 其中 R_1 是己内酯。

6. 权利要求 1 的方法, 其中聚酯预聚物包括两个端基, 且每个端基彼此相同或不同, 所述端基选自醇、羧酸、烷基酯、芳基酯、或芳烷基酯。

7. 权利要求 1 的方法, 其中聚酯预聚物的分子量小于 3250g/mol。

8. 权利要求 1 的方法, 其中芳族二羟基化合物是双酚。

9. 权利要求 8 的方法, 其中双酚是双酚 A。

10. 权利要求 1 的方法, 其中碳酸二酯是碳酸二苯酯。

11. 权利要求 1 的方法, 其中催化剂包括氢氧化四甲基铵。

12. 权利要求 11 的方法, 其中催化剂进一步包括氢氧化钠。

13. 权利要求 1 的方法, 其中在非反应性气体下进行反应混合物加热以

熔融反应混合物和达到热平衡。

14. 权利要求 13 的方法, 其中非反应性气体选自氮气、氩气、和氦气。

15. 权利要求 13 的方法, 其中在小于一个大气压惰性气体的压力下进行反应混合物的加热。

16. 权利要求 13 的方法, 其中在 0.5-1.6 毫巴惰性气体的压力下进行反应混合物的加热。

17. 权利要求 13 的方法, 其中在 1.6-170 毫巴惰性气体的压力下进行反应混合物的加热。

18. 权利要求 1 的方法, 其中在 180 和 300°C 之间进行用于建立热平衡的反应混合物的加热。

19. 权利要求 1 的方法, 其中在反应混合物建立热平衡之后进行聚酯预聚物的混合。

20. 权利要求 19 的方法, 其中在聚碳酸酯的分子量达到至少 3000 克每摩尔之后进行聚酯预聚物与反应混合物的混合。

21. 权利要求 19 的方法, 其中在聚碳酸酯的分子量达到至少 5000 克每摩尔之后进行聚酯预聚物与反应混合物的混合。

22. 权利要求 19 的方法, 其中在聚碳酸酯的分子量达到至少 10,000 克每摩尔之后进行聚酯预聚物与反应混合物的混合。

23. 权利要求 1 的方法, 其中在反应混合物建立热平衡之前进行聚酯预聚物与反应混合物的混合。

24. 权利要求 1 的方法, 其中静态混合器混合聚酯预聚物与反应混合物。

25. 权利要求 1 的方法, 其中熔体捏合机混合聚酯预聚物与反应混合物。

26. 权利要求 6 的方法, 其中所述芳基酯是苯基酯。

27. 一种聚(碳酸酯-共-酯)软嵌段共聚物, 其是由权利要求 1-26 中任一的方法制备的, 所述共聚物包括至少一个从碳酸二芳基酯和双酚形成的聚碳酸酯区域和一个聚酯区域, 所述聚酯从二元酸和二元醇形成为预聚物, 任选地通过加入端基而改性, 其中共聚物的玻璃化转变温度 T_g 为 110-160°C。

28. 权利要求 27 的共聚物, 其中共聚物包含小于 3 重量%未引入共聚物中的聚酯预聚物。

29. 权利要求 28 的共聚物, 其中共聚物包含小于 2 重量%未引入共聚物中的聚酯预聚物。

30. 权利要求 28 的共聚物, 其中共聚物包含小于 1 重量%未引入共聚物中的聚酯预聚物。

31. 权利要求 28 的共聚物, 其中共聚物包含小于 0.5 重量%未引入共聚物中的聚酯预聚物。

32. 权利要求 27 的共聚物, 其中共聚物的玻璃化转变温度 T_g 为 120-150°C。

33. 权利要求 27 的共聚物, 其中聚酯形成成为二元酸的预聚物且共聚物中组分的摩尔比由如下公式表达:

$$\text{碳酸二芳基酯} = f \times (\text{双酚} + 2 \times \text{二元酸})$$

其中 f 是 1-1.3。

34. 权利要求 33 的共聚物, 其中 f 是 1.05-1.1。

35. 权利要求 27 的共聚物, 其中聚酯形成成为二元醇的预聚物且共聚物中组分的摩尔比由如下公式表达:

$$\text{碳酸二芳基酯} = f \times (\text{双酚} + \text{二元醇})$$

其中 f 是 1-1.3。

36. 权利要求 35 的共聚物, 其中 f 是 1.05-1.1。

37. 权利要求 27 的共聚物, 其中聚酯形成成为含有加入的二苯基酯端基的二元酸的预聚物, 且共聚物中组分的摩尔比由如下公式表达:

$$\text{碳酸二芳基酯} + \text{二苯基酯预聚物} = f \times \text{双酚}$$

其中 f 是 1-1.3。

38. 权利要求 37 的共聚物, 其中 f 是 1.05-1.1。

39. 权利要求 27 的共聚物, 其中共聚物的分子量是 1×10^4 - 1×10^5 g/mol。

40. 权利要求 27 的共聚物, 其中共聚物的分子量是 2×10^4 - 8×10^4 g/mol。

41. 权利要求 27 的共聚物, 其中共聚物的分子量是 2.5×10^4 - 6×10^4 g/mol。

42. 权利要求 27 的共聚物, 其中共聚物的熔体粘度小于相同分子量、不含聚酯组分的聚碳酸酯均聚物的熔体粘度。

聚(碳酸酯-共-酯)共聚物的生产

发明背景

本发明涉及通过向通常用于合成聚碳酸酯的方法，熔体酯交换方法中引入合成步骤，而生产聚(碳酸酯-共-酯)嵌段共聚物。

嵌段共聚物具有独特的性能，该性能允许共聚物热性能，机械性能和其它这样性能的改进，该改进不可能通过其它类型聚合物，如无规聚共聚物的合成达到。聚(碳酸酯-共-酯)共聚物是本领域已知的，如公开于美国专利 4935785 并是嵌段共聚物的代表。如与相同分子量的聚碳酸酯均聚物相比，嵌段共聚物具有改进的流变性能，该流变性能导致模塑制品的更好复制。

各种嵌段共聚碳酸酯是本领域已知的并已经使用界面法合成，界面法不希望地要求使用碳酰氯。专利合作条约(PCT)申请 WO00/26274 公开了使用先前合成的聚酯中间体与有机二羟基化合物和碳酰氯的嵌段共聚碳酸酯的合成。日本专利 6319975 公开了通过预聚物的缩聚，而制备聚碳酸酯共聚物，通过反应苯乙烯树脂和聚碳酸酯低聚物与芳族二羟基化合物获得该预聚物。这些聚碳酸酯共聚物的合成使用界面法。

此外，不容易引入一些低分子量二元酸单体。包含己二酸的共聚酯碳酸酯组合物的一些例子存在于文献中。参见，例如，JP61149901(Idemitsu Kosan Co.,Ltd.1986)，JP19660527(Asahi Chemical Industry Co.,1969)，J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. (1967)，5(4)，927-30。然而，使用己二酰二氯在界面工艺中已经制备了这些共聚物，该界面工艺不是商业上非常可行的途径。使用界面工艺的二元酸直接引入仅使用长链二元酸如癸二酸和十二烷酸(DDDA)是可能的。

发明概述

本发明公开了聚(碳酸酯-共-酯)嵌段共聚物的生产。生产聚(碳酸酯-共-酯)嵌段共聚物的方法包括如下步骤：

(a)产生包括芳族二羟基化合物(如双酚 A(“BPA”))，碳酸二酯(如碳酸二苯酯(“DPC”))，和催化剂的反应混合物，

(b)混合聚酯预聚物与反应混合物，该聚酯预聚物包括二元酸，二元醇或二酯，和至少一种选择以向聚(碳酸酯-共-酯)中引入所需性能的单体，和任选地与碳酸二酯预反应以改进它的引入和反应，

(c)在熔融状态下使反应混合物达到热平衡，其中在热平衡下的反应混合物进一步包括挥发性组分和聚碳酸酯聚合物，和

(d)从反应混合物中除去挥发性组分以增加聚碳酸酯的分子量。

本发明的方法可以引入用于聚碳酸酯生产的常规熔体设施，因此消除了碳酰氯和其它溶剂的需要。

附图简述

图 1 显示用于聚(碳酸酯-共-酯)生产的典型聚碳酸酯熔体设备的示意图；和

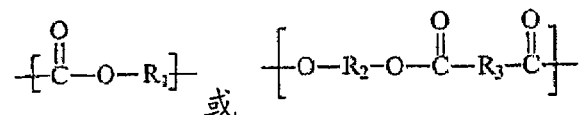
图 2 比较根据本发明的共聚物和缺乏聚酯组分的聚碳酸酯均聚物的熔体粘度。

发明详述

本发明的合成策略呈现聚(碳酸酯-共-酯)嵌段共聚物生产的新型和有效方式。本发明的共聚物由两种或多种聚合物嵌段组成，一种类型的嵌段包括聚碳酸酯嵌段和第二类型的嵌段包括具有任何数目可能单体的聚酯。使用常规熔体酯交换方法合成聚碳酸酯嵌段。此方法消除了碳酰氯和其它氯化化合物的需要并导致具有高质量光学性能的嵌段共聚物。通过向聚碳酸酯嵌段合成中包括的熔体酯交换工艺中引入嵌段共聚物的总体合成(overall synthesis)，本发明达到进一步的目的。这种进步使合成嵌段共聚物所需的反应器总数量最小化。

本发明此外解决大多数简单二元醇或二元酸单体的挥发性/顶部(overhead)问题。这些物质的大多数具有相似于或甚至低于 DPC 和 BPA 的沸点：DPC 301-302°C，BPA：220°C/4mm，1,6-己二醇：250°C，ε-己内酯：97°C/10mm，己二酸：337.5°C，十二烷酸 245°C/10mm。这意味着由于新的附加反应混合物组分(共聚单体)的同时脱挥发份，脱挥发份的酚从顶部的回收/循环变得更为复杂。用于本发明的聚酯预聚物具有足够高的 MW 和因此足够低的挥发性，使得它们不脱挥发份到顶部系统。

从至少两种聚合物嵌段合成聚(碳酸酯-共-酯)软嵌段共聚物。第一聚合物嵌段是聚碳酸酯嵌段并分别衍生自二羟基化合物和碳酸二酯,优选双酚 A 和碳酸二苯酯。第二聚合物嵌段衍生自具有如下化学结构的聚酯预聚物:



选择用于聚酯预聚物的基团 R_1 , R_2 和 R_3 可以相同或不同并可以在相同的预聚物中变化和包括芳基、芳烷基、线性或支化 C_1 - C_{40} 烷基、和线性或支化 C_1 - C_{40} 烷氧基。优选的 R 基团是容易获得和便宜的那些,例如线性脂族类: C_2 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、 C_{12} 、 C_{36} , 支化脂族类: $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$, 和苯基。

根据此低聚物通过酯交换或酯化与聚碳酸酯嵌段反应的需要,选择聚酯预聚物的端基。因此,聚酯预聚物的合适端基包括醇、羧酸、烷基酯、苯基酯、芳基酯、或芳烷基酯基团。选择的聚酯预聚物端基可以相同或不同。可以通过简单改变用于制备聚酯的两种不同类型单体,即二元酸和二元醇单体的化学计量不平衡达到不同的聚酯端基(二元醇或二元酸)和分子量。例如,化学计量不平衡对端基类型和分子量的效应讨论于 Principles of Polymerization, George Odian, 1991, John Wiley&Sons, Inc. 二元酸和二元醇单体在聚己内酯预聚物的情况下用作引发剂,并选择将基团引入到会在熔体 PC 工艺中反应的预聚物中。因此,优选的引发剂引入酸、醇、或酯端基到预聚物上。这些端基然后与 BPA/DPC/PC 低聚物反应。

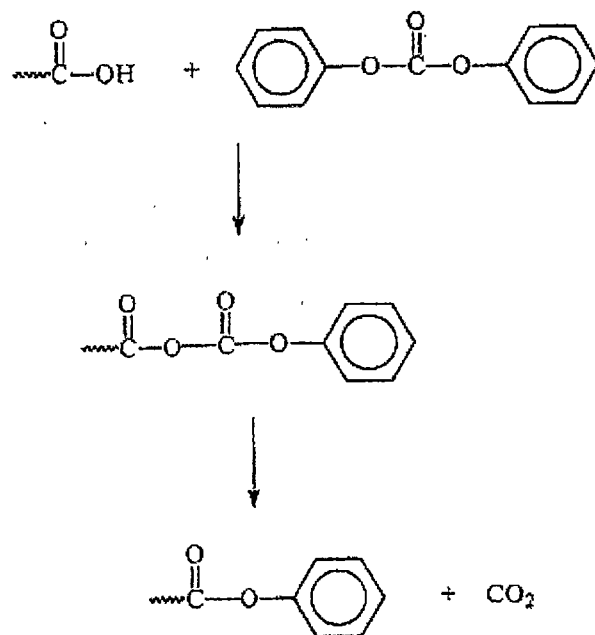
聚酯预聚物可以合成或选自市售化合物。优选使用分子量小于 3250g/mol 的聚酯预聚物。聚酯预聚物的合成在确定嵌段共聚物最终产物的性能中提供更大的自由程度,同时从市售化合物选择聚酯预聚物最小化了进一步现场(on-site)反应器的需要。由一种或多种二元酸单体与一种或多种二元醇单体的聚合完成聚酯预聚物的合成。不受限制地,二元酸单体可以是 C_2 - C_{36} 二元酸,如碳酸、草酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、癸二酸、癸二酸、十二烷二酸、 C_{36} 酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸。不受限制地,二元醇单体可以是 C_2 - C_{36} 二元醇,如己二醇、乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、新戊二醇、庚二醇、辛二醇、癸二醇、和十二烷二醇。

聚酯预聚物也可以商业采购。在表 1 中给出可用作合适聚酯预聚物的市售二元醇或二元醇的例子。

表 1

产品名称	Priplast 3196	CAPA 504005	CAPA 006005
分子量(g/mol)	3000	2000	1200
引发剂		脂族聚碳酸酯	十二烷二酸
单体	氢化二聚的 C ₃₆ 脂肪酸, 己二醇	ϵ -己内酯	ϵ -己内酯
端基	二元酸	二元醇	二元酸

可以将聚酯预聚物的端基改性成不同的端基。可以从具有二元酸端基的聚酯预聚物, 通过聚酯预聚物与 DPC 反应制备含有二苯基酯端基的聚酯预聚物。使用二苯基酯端基使要脱挥份的苯酚数量和由于在以下反应中释放的 CO₂ 形成的任何压力积累最小化。酸基团与碳酸酯的直接反应得到不稳定的反应中间体。如果不使用预反应步骤, 优选是酯端基以更快速地建立分子量。



为从聚碳酸酯嵌段或低聚物和聚酯预聚物生产聚(碳酸酯-共-酯)共聚物, 将聚酯预聚物引入反应混合物中, 其中聚碳酸酯嵌段或低聚物从 BPA 和 DPC 合成。聚酯预聚物的引入可在聚碳酸酯嵌段聚合物合成的各个阶段进行。使用图 1 所示的常规熔体加工设备生产聚碳酸酯嵌段或低聚物含有几个加工步骤, 该步骤包括: 1)在合适催化剂的存在下通过混合 BPA 和 DPC 形成反应混合物; 2)在熔融条件下将反应混合物达到热平衡直到存在聚碳酸酯聚合物和挥发性副产物(例如, 苯酚)并与 BPA 和 DPC 平衡; 和 3)通过从反应混合物中除去苯酚, 增加聚碳酸酯聚合物的分子量。在热平衡下建立熔

融反应混合物的方法可以以如下方式进行：首先混合未熔融的材料，然后加热以形成平衡化的熔体；预熔融材料的单独部分然后将它们结合；或其结合。

可以在任何以上步骤期间将聚酯预聚物加入到 BPA 和 DPC 的反应混合物中。然而，如果使用二酯或二元醇，优选的方法是在已经达到热平衡之后向反应混合物中加入聚酯预聚物。在热平衡下，BPA 和 DPC 形成聚碳酸酯聚合物和挥发性组分，即苯酚。通过除去苯酚增加聚碳酸酯聚合物的分子量。如果使用二元酸，需要预反应以形成二酯，因此优选在开始在 1 大气压下，直接向 BPA、DPC 和催化剂的混合物中加入二元酸聚酯预聚物。这允许在施加真空以除去苯酚和增加分子量之前形成二元酸的二苯基酯。通过在热平衡下调节从反应混合物的苯酚脱除，可以在与聚碳酸酯嵌段或低聚物达到所需分子量相关的特殊的时间点加入聚酯预聚物。

一旦向 BPA 和 DPC 的反应混合物中加入聚酯预聚物，其中合成聚碳酸酯嵌段，聚酯预聚物的官能端基通过酯交换或酯化与聚碳酸酯嵌段反应，以形成嵌段-聚碳酸酯-嵌段-聚酯共聚物。形成的共聚物特性依赖于加入到 BPA/DPC 混合物中的聚酯预聚物数量。加入的聚酯预聚物数量的所需范围为约 0.1-50 重量%，相对于单体 BPA 的数量。需要聚(碳酸酯-共-酯)由 GPC 测量和相对于聚苯乙烯标准物的分子量为 10,000-100,000g/mol，优选是 20,000-80,000g/mol，和最优选是 25,000-60,000。

使用本发明方法制备的化合物是独特的，具体地在共聚单体的同一性、它们相对于 BPA 的精确含量或比例、和嵌段结构(blocky structure)方面。预聚物有足够的分子量使得它们不容易溶于二氯甲烷以得到低粘度溶液，该溶液然后容易在界面 PC 聚合方法中处理。因此，本发明进一步提供聚(碳酸酯-共-酯)嵌段共聚物组合物。本发明的组合物包括至少一个聚碳酸酯(从碳酸二芳基酯和双酚形成)区域(region)和一个聚酯区域。

在其中聚酯是二元酸衍生物的情况下，组合物中组分的摩尔比可以由如下公式表达：

$$\text{碳酸二芳基酯} = f \times (\text{双酚} + 2 \times \text{二元酸})$$

其中 f 优选是 1-1.3，更优选 1.05-1.1，和最优选 1.08。

在其中聚酯是二元醇衍生物的情况下，组合物中组分的摩尔比可以由如下公式表达：

$$\text{碳酸二芳基酯} = f \times (\text{双酚} + \text{二元醇})$$

其中 f 优选是 1-1.3, 更优选 1.05-1.1, 和最优选 1.08。经验上已经观察到在二元酸的情况下比二元醇或二苯基酯需要更多的 DPC。这可来自由于中间体形成等驱动反应更剧烈(harder)的需要。(参见酸的先前反应方案)

在其中聚酯是含有二苯基酯端基的二元酸衍生物的情况下, 组合物中组分的摩尔比可以由如下公式表达:

碳酸二芳基酯+二苯基酯预聚物=f×双酚

其中 f 优选是 1-1.3, 更优选 1.05-1.1, 和最优选 1.08。

本发明的共聚物组合物的 Tg 值为约 110-160°C 和优选约 120-150°C。共聚物的分子量优选是 2×10^4 - 8×10^4 g/mol, 例如约 25,000-60,000。此外, 组合物优选包含小于 3 重量%, 更优选小于 2 重量%, 仍然更优选小于 1 重量% 和最优选小于 0.4 重量% 未引入的聚酯预聚物。可以由质子和碳 NMR 谱测定未引入聚酯预聚物的数量。通过控制组分的比例, 如上讨论的那样, 和通过控制工艺参数如反应器和搅拌器或螺杆设计, 搅拌速度以优化反应物的混合和反应时间, 温度和压力以优化反应动力学和平衡, 达到聚酯预聚物的这样小的残余数量。

详细描述了本发明, 提供以下实施例。不应当认为该实施例是限制本发明的范围, 仅认为是其说明和代表。

实施例 1: 从商业供应商订购二元酸聚酯预聚物以满足如下规定: 含有羧酸端基, 在预聚物主链中包含氢化二聚的 C₃₆ 脂肪酸, 和分子量为约 1,300 g/mol。在此命名为预聚物 A 的供应预聚物用于制备聚(碳酸酯-共-酯)共聚物。将单体 DPC(25.30g, 0.118mol)、BPA(24.55g, 0.107mol)和二元酸聚酯预聚物(预聚物 A, 1.08g)与催化剂在 230°C 下, 在 1 大气压氮气下, 在间歇反应器管中反应 1 小时。氢氧化四甲基铵(TMAH)和 NaOH 用作催化剂, 并相对于 BPA 以对于 TMAH 为 2.5×10^{-4} 和对于 NaOH 为 1.5×10^{-6} 摩尔比, 作为水溶液(100μL)加入到反应混合物中。在预反应之后, 在作为时间函数的增加温度和降低压力下, 根据表 2 中的如下反应情况进行聚合反应。

表 2

时间(min)	温度 (°C)	压力(毫巴)
10	180	1013
60	230	170
30	270	20
30	300	0.5 ~ 1.6

在 300°C 和 0.5-1.6 毫巴的最终反应阶段之后, 以 NaOH 摩尔浓度的 6 倍的摩尔比将甲苯磺酸丁酯在甲苯溶液中作为骤冷剂加入。通过在氯仿中溶解和随后采用甲醇沉淀, 精制共聚物产物。将产物通过过滤分离和在真空下在 50°C 下干燥。差示扫描量热计(DSC)指示玻璃化转变温度(T_g) 133°C。通过凝胶渗透色谱(GPC)使用在二氯甲烷中的 1mg/ml 聚合物溶液, 对于聚苯乙烯标准物, 分子量 M_w 测定为 5.10×10^4 g/mol。在此实施例中用于 BPA、DPC 和二元酸聚酯预聚物的反应物摩尔比由如下表达式给出: $DPC = 1.08 \times (BPA + 2 \times \text{酸})$ 。精制聚合物的质子和碳 NMR 确认化学引入了聚酯预聚物且结构是嵌段共聚物的结构, 并存在小于 1.3 重量%的未引入聚酯预聚物。

实施例 2: 重复根据实施例 1 的条件和步骤, 区别在于初始合成不同的预聚物和用于聚酯预聚物 UCN99.159 取代。从二元酸聚酯预聚物预聚物 A(18.1g)与 DPC(8.9g/mol)制备含有二苯基酯端基的预聚物。DPC 对二元酸的摩尔比是 3:1。在 220°C 的温度下在 1 大气压氮气下进行反应并以对于二元酸的 4.25×10^{-6} 摩尔比下使用 TMAH 作为催化剂。在一小时反应时间之后, 由真空蒸馏精制二苯基酯封端的预聚物以除去苯酚副产物。由 NMR 确认二苯基酯封端的预聚物结构。

在实施例 1 中给出的条件下(省略二酯, DPC 和 BPA 的预反应, 如先前说明的那样)和进一步在表 2 中说明的条件下, 将合成的二苯基酯(1.05g), DPC(2.51g, 0.117mol)和 BPA(24.9g, 0.109mol)一起加入。如实施例 1 中骤冷反应和精制和分析产物。共聚物产物由 DSC 测量的玻璃化转变温度(T_g) 为 136°C。通过 GPC 使用在二氯甲烷中的 1mg/ml 聚合物溶液, 对于聚苯乙烯标准物, 分子量 M_w 测定为 4.30×10^4 g/mol。在此实施例中对于 BPA, DPC 和二苯基酯聚酯预聚物的反应物摩尔比由如下表达式给出: $DPC + DPE = 1.08 \times BPA$ 。精制聚合物的质子和碳 NMR 确认化学引入了聚酯预

聚物且结构是嵌段共聚物的结构，并存在小于 0.4 重量%的未引入聚酯预聚物。

实施例 3:将单体 DPC(25.0g, 0.116mol)和 BPA(24.5g, 0.107mol)与二元酸聚酯预聚物预聚物 A(1.42g)一起加入。TMAH 和 NaOH 用作催化剂作为水溶液(100 μ L)加入到反应混合物中，相对于 BPA，对于 TMAH 的摩尔比为 2.5×10^{-4} 和对于 NaOH 的摩尔比为 1.5×10^{-6} 。将聚酯预聚物和 DPC 和 BPA 单体首先在 230 $^{\circ}$ C 下在氮气及大气压下预反应一小时。然后在作为时间函数的增加温度和降低压力下，根据表 3 中的如下反应情况进行聚合反应。

表 3

时间(min)	温度 ($^{\circ}$ C)	压力(毫巴)
10	180	1013(1 大气压)
30	180	130
30	180	65
30	220	65
30	220	13
30	270	13
30	270	8
30	270	0.5 ~ 1.6
60	300	0.5 ~ 1.6

如实施例 1 中骤冷反应并精制和分析产物。由 DSC 测定的共聚物产物的玻璃化转变温度(T_g)为 128 $^{\circ}$ C。通过 GPC 使用在二氯甲烷中的 1mg/ml 聚合物溶液，对于聚苯乙烯标准物，分子量 M_w 测定为 4.14×10^4 g/mol。精制聚合物的质子和碳 NMR 确认化学引入了聚酯预聚物和结构是嵌段共聚物的结构，和存在小于 1.0 重量%的未引入聚酯预聚物。

实施例 4:将单体 DPC(25.0g, 0.116mol)和 BPA(24.4g, 0.107mol)与二元酸聚酯预聚物预聚物 A(2.36g)一起加入。TMAH 和 NaOH 用作催化剂和作为水溶液(100 μ L)加入到反应混合物中，相对于 BPA，对于 TMAH 的摩尔比为 2.5×10^{-4} 和对于 NaOH 的摩尔比为 1.5×10^{-6} 。将聚酯预聚物和 DPC 和 BPA 单体首先在 230 $^{\circ}$ C 下在氮气及大气压下预反应一小时。将聚合反应根据表 3 中的如下反应情况进行并按照在实施例 1 中详细说明的那样骤冷，精制和分析。由 DSC 测定的共聚物产物玻璃化转变温度(T_g)为 111 $^{\circ}$ C。通过 GPC 使用在二

氯甲烷中的 1mg/ml 聚合物溶液, 对于聚苯乙烯标准物, 分子量 M_w 测定为 4.16×10^4 g/mol。精制聚合物的质子和碳 NMR 确认化学引入了聚酯预聚物且结构是嵌段共聚物的结构, 和存在小于 2.6 重量%的未引入聚酯预聚物。

实施例 5:将单体 DPC(25.0g, 0.117mol)和 BPA(24.6g, 0.108mol)与二元酸聚酯预聚物 CAPA504005(1.27g)一起加入。TMAH 和 NaOH 用作催化剂和作为水溶液(100 μ L)加入到反应混合物中, 相对于 BPA, 对于 TMAH 的摩尔比为 2.5×10^{-4} 和对于 NaOH 的摩尔比为 1.5×10^{-6} 。根据表 4 中的如下反应情况进行聚合反应:

表 4

时间(min)	温度 (°C)	压力(毫巴)
10	180	1013(1 大气压)
60	230	170
30	270	20
60	300	0.5 ~ 1.6

如在实施例 1 中详细说明的那样, 将共聚物产物骤冷, 精制和分析。由 DSC 测定的共聚物产物的玻璃化转变温度(T_g)为 130°C。通过 GPC 使用在二氯甲烷中的 1mg/ml 聚合物溶液, 对于聚苯乙烯标准物, 分子量 M_w 测定为 5.44×10^4 g/mol。在此实施例中对于 BPA, DPC 和二元醇聚酯预聚物的反应物摩尔比由如下表达式给出: $DPC = 1.08 \times (BPA + \text{二元醇})$ 。精制聚合物的质子和碳 NMR 确认化学引入了聚酯预聚物且结构是嵌段共聚物的结构, 并存在小于 2.3 重量%的未引入聚酯预聚物。

实施例 6:重复根据实施例 1 的条件和步骤, 区别在于: 1)将 22.3g(0.977mol)BPA 和 2.70g 二元醇聚酯预聚物 Priplast 3196 加入到间歇反应器管中。共聚物产物的玻璃化转变温度(T_g)测定为 125°C和对聚苯乙烯标准物, 分子量 M_w 测定为 2.95×10^4 g/mol。精制聚合物的质子和碳 NMR 确认化学引入了聚酯预聚物且结构是嵌段共聚物的结构, 和存在小于 0.9 重量%的未引入聚酯预聚物。

实施例 7:将单体 DPC(25.1g, 0.117mol)和 BPA(24.4g, 0.108mol)与二元酸聚酯预聚物 CAPA006005(1.3g)一起加入。氢氧化四甲基铵(TMAH)和 NaOH 用作催化剂和作为水溶液(100 μ L)加入到反应混合物中, 相对于 BPA 对于 TMAH 的摩尔比为 2.5×10^{-4} 和对于 NaOH 的摩尔比为 1.5×10^{-6} 。将二元

酸预聚物和单体在 230°C 下在氮气及大气压下预反应一小时，然后根据表 4 中的如下反应情况进行聚合反应。如在实施例 1 中详细说明的那样，将共聚物产物骤冷、精制和分析。由 DSC 测定的共聚物产物的玻璃化转变温度(T_g) 为 132°C。通过 GPC 使用在二氯甲烷中的 1mg/ml 聚合物溶液，对于聚苯乙烯标准物，分子量 M_w 测定为 5.25×10^4 g/mol。精制聚合物的质子和碳 NMR 确认化学引入了聚酯预聚物且结构是嵌段共聚物的结构，和存在小于 2.5 重量%的未引入聚酯预聚物。

对比例

重复实施例但不将聚酯预聚物加入到反应器管中。允许聚合进行各种时间以达到如下分子量； 3.8×10^4 g/mol(对比例 1)， 4.44×10^4 g/mol(对比例 2)和 5.29×10^4 g/mol(对比例 3)。对于获得的产物测量的玻璃化转变温度分别是 144°C，146°C 和 148°C。

实施例 8:对实施例 1, 2, 3 和 5 的产物进行粘度测量以确定在 240°C 的粘度分布(profile)。如图 2 所示，与 $MW=4.44 \times 10^4$ 的对比均聚物相比，共聚物样品实施例 1($MW=5.1 \times 10^4$)和实施例 5($MW=5.44 \times 10^4$)具有相同或更低的熔体粘度。由于缠结更高的分子量得到改进的聚合物延性，它是需要的，但更高的分子量一般也引起更高的熔体粘度和因此更低的熔体流动。更低的熔体流动意味着更难以采用复杂结构快速地模塑部件。因此，对相似分子量的均聚物，具有高分子量聚合物但具有改进流动(软嵌段共聚物)是优点。或者，可以通过保持分子量和因此保持聚合物延性但引入软嵌段以改进流动，而改进流动-延性平衡(flow-ductility balance)。

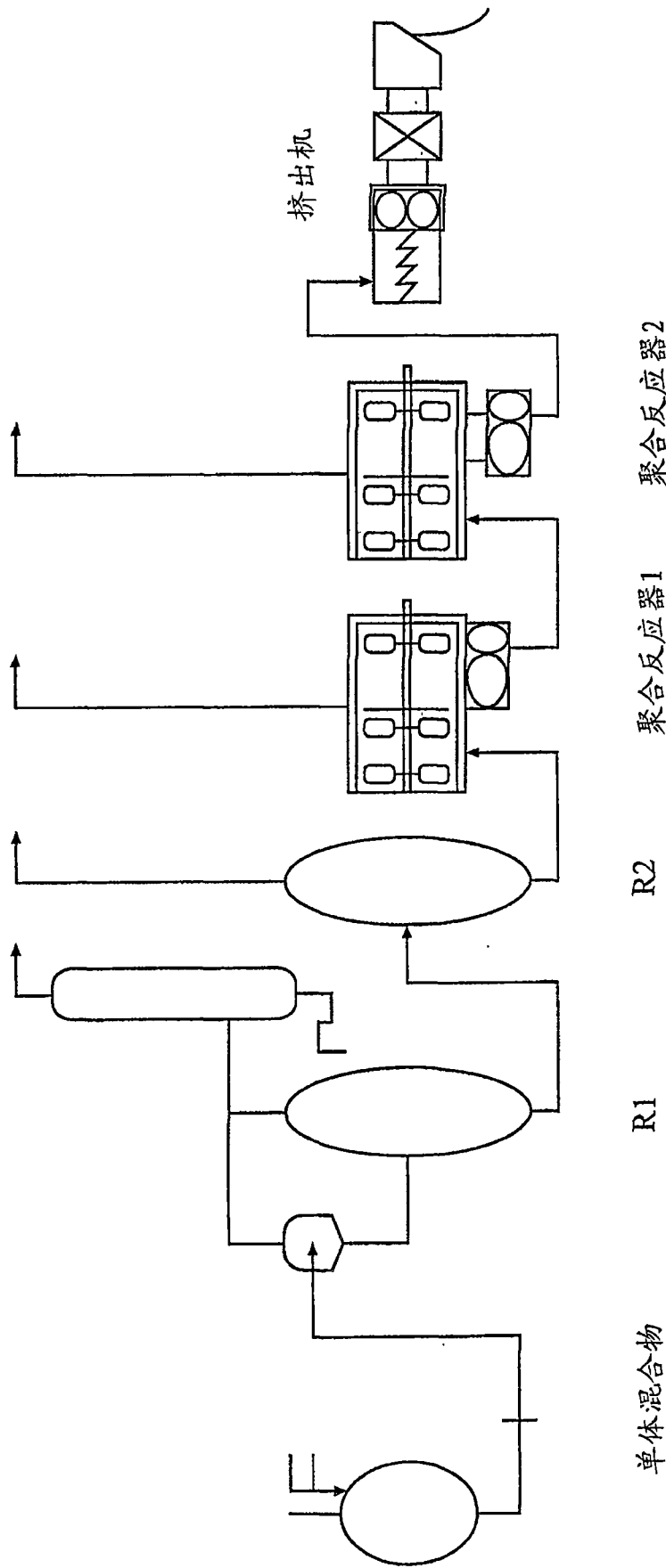


图 1

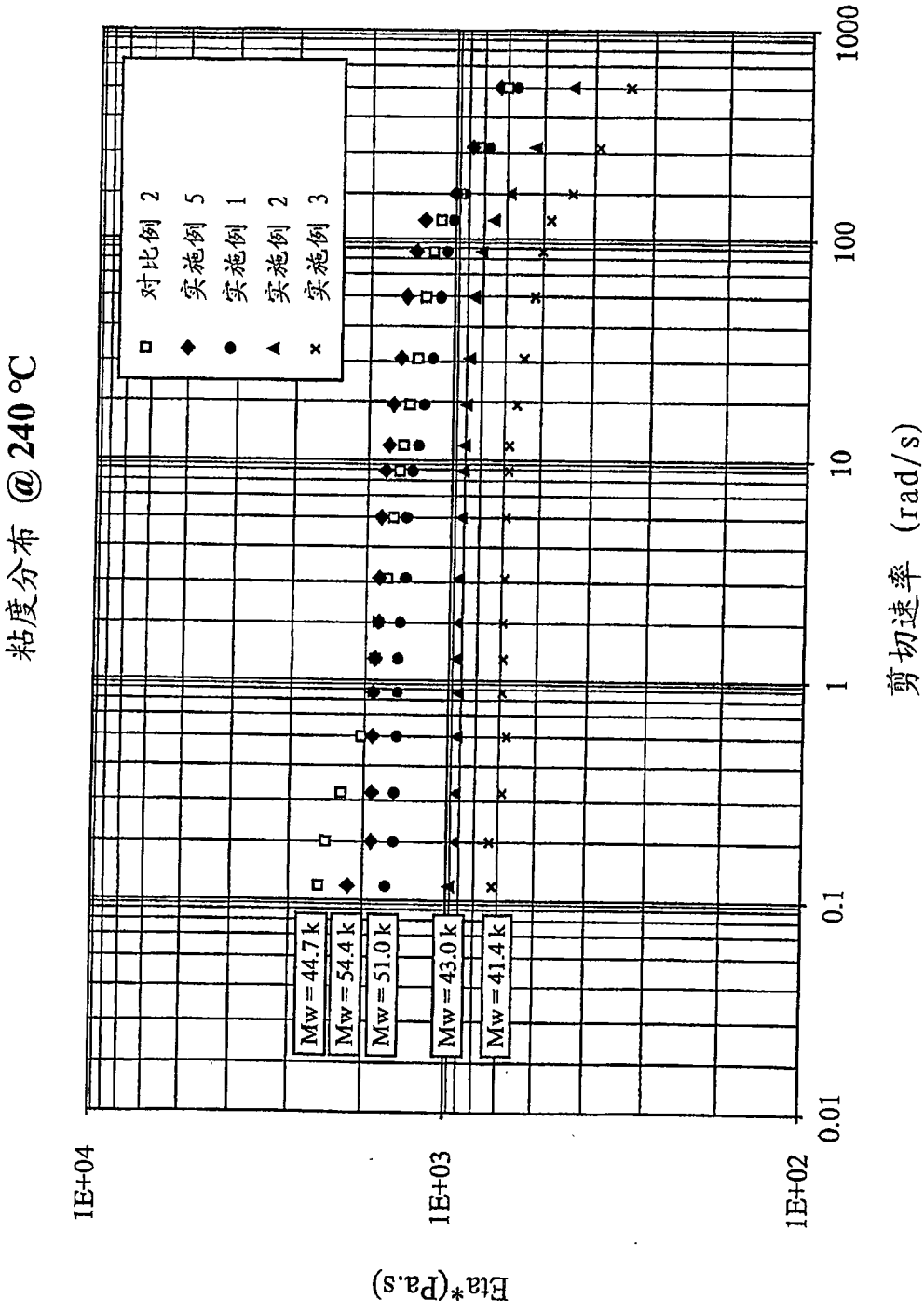


图 2