

[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 200610142169.6

[51] Int. Cl.

C08G 63/64 (2006.01)

C08G 64/18 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

C08J 5/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年2月18日

[11] 授权公告号 CN 100462388C

[22] 申请日 1999.10.19

[21] 申请号 200610142169.6

分案原申请号 99815062.2

[30] 优先权

[32] 1998.10.29 [33] US [31] 09/181902

[32] 1999.10.12 [33] US [31] 09/416529

[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 T·M·斯克洛范 J·L·韦布

S·B·布朗 小 D·J·布克利

J·E·皮克特

[56] 参考文献

EP0736558A2 1996.10.9

EP0193176A2 1986.9.3

US3460961 1969.8.12

审查员 李开杨

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 封新琴

权利要求书5页 说明书42页

[54] 发明名称

耐候嵌段共聚酯碳酸酯、其制备方法和包含它们的共混物

[57] 摘要

通过首先进行至少一种间苯二酚或烷基-或卤代间苯二酚与至少一种芳香二酰氯(优选间苯二甲酰氯、对苯二甲酰氯或其混合物)之间的反应制备羟基末端的聚酯中间体并然后优选在二羟基化合物诸如双酚A的存在下进行所述中间体与碳酸酯前体的反应制备嵌段共聚酯碳酸酯。所述产物具有优良的物理性质,包括高度的耐候性。它们可与其它聚合物诸如聚碳酸酯、聚(羧酸亚烷基酯)、聚芳化物、聚醚酰亚胺和加聚物共混来改善其耐候性。

1.一种嵌段共聚酯碳酸酯，包括和芳化物嵌段交替的有机碳酸酯嵌段，所述芳化物嵌段包括源于至少一种1,3-二羟基苯部分和至少一种芳香二羧酸的芳化物结构单元并具有至少4的聚合度。

2.按照权利要求1的嵌段共聚酯碳酸酯，其中所述碳酸酯嵌段选自双酚A碳酸酯嵌段、未取代间苯二酚碳酸酯嵌段和它们的混合物。

3.按照权利要求1的嵌段共聚酯碳酸酯，其中碳酸酯嵌段的聚合度为至少3。

4.按照权利要求1的嵌段共聚酯碳酸酯，其中芳化物结构单元包括至少一种与间苯二甲酸酯或对苯二甲酸酯结合的未取代的间苯二酚或取代的间苯二酚或它们的混合物。

5.按照权利要求4的嵌段共聚酯碳酸酯，其中所述芳化物结构单元为间苯二甲酸酯和对苯二甲酸酯的混合物。

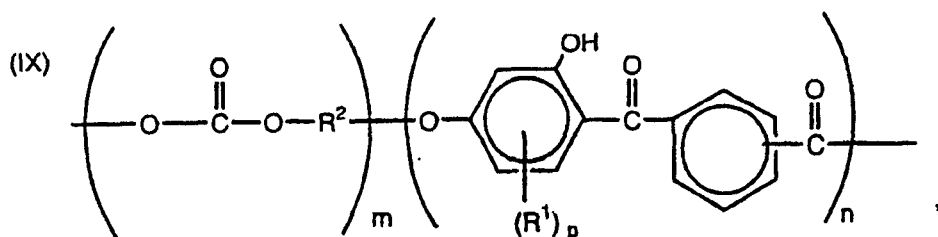
6.按照权利要求5的嵌段共聚酯碳酸酯，其中在芳化物结构单元中间苯二甲酸酯与对苯二甲酸酯的摩尔比率为0.25-4.0:1。

7.按照权利要求5的嵌段共聚酯碳酸酯，其中所述芳化物嵌段的聚合度为至少10。

8.按照权利要求5的嵌段共聚酯碳酸酯，其包括10-99%重量的芳化物嵌段。

9.一种嵌段共聚酯碳酸酯，包括和芳化物嵌段交替的有机碳酸酯嵌段，所述碳酸酯嵌段具有至少3的聚合度并且包括源于双酚A的结构单元，并且所述芳化物嵌段具有至少4的聚合度并且包括源于未取代间苯二酚和比率为0.25-4.0:1的间苯二甲酸酯和对苯二甲酸酯残基混合物的结构单元。

10.一种嵌段共聚酯碳酸酯，包括下式的部分：



式中各个 R^1 独立地为卤素或 C_{1-4} 烷基, 各个 R^2 独立地为二价有机基团, p 为 0-3, m 为至少 3 并且 n 为至少 4。

11.按照权利要求 10 的嵌段共聚酯碳酸酯, 其中 p 为 0; R^2 为 2,2-双(4-亚苯基)丙烷、或间亚苯基或它们的混合物; n 为至少 10, m 为至少 20, 所述共聚酯碳酸酯包括间苯二甲酸酯和对苯二甲酸酯的摩尔比率为 0.25-4.0:1 的间苯二甲酸酯和对苯二甲酸酯的结构单元。

12.通过按照权利要求 1 的嵌段共聚酯碳酸酯的 Fries 重排获得的嵌段共聚物。

13.按照权利要求 12 的嵌段共聚物, 其中所述碳酸酯嵌段选自双酚 A 碳酸酯嵌段、未取代的间苯二酚碳酸酯嵌段和它们的混合物。

14.按照权利要求 12 的嵌段共聚物, 其中碳酸酯嵌段的聚合度为至少 10。

15.按照权利要求 12 的嵌段共聚酯碳酸酯, 其中芳化物嵌段包括间苯二甲酸酯残基或对苯二甲酸酯残基或它们的混合物。

16.按照权利要求 15 的嵌段共聚酯碳酸酯, 其中芳化物嵌段由间苯二甲酸酯和对苯二甲酸酯的残基的混合物组成。

17.按照权利要求 16 的嵌段共聚酯碳酸酯, 其中芳化物嵌段中间苯二甲酸酯与对苯二甲酸酯的摩尔比率为 0.25-4.0:1。

18.一种组合物, 它包括按照权利要求 1 的嵌段共聚酯碳酸酯与至少一种其它聚合物的树脂共混物和它们的任何反应产物, 所述其它聚合物选自聚碳酸酯、聚二羧酸烷撑二醇酯、聚芳化物、聚醚酰亚胺和加聚物。

19.按照权利要求 18 的组合物, 其中所述其它聚合物是聚碳酸酯。

20.按照权利要求 19 的组合物, 其中所述聚碳酸酯所含的结构单元包括在共聚酯碳酸酯的聚碳酸酯嵌段中的那些结构单元。

21.按照权利要求 19 的组合物, 其中所述其它聚合物是双酚 A 聚碳酸酯。

22.按照权利要求 18 的组合物, 其中所述其它聚合物是聚二羧酸烷撑二醇酯。

23.按照权利要求 22 的组合物, 其中所述其它聚合物是选自聚(对苯二甲酸 1,4-丁二酯)、聚(对苯二甲酸乙二酯)、聚(萘二甲酸 1,4-丁二酯)、聚(萘二甲酸乙二酯)、聚对苯二甲酸丙二酯、聚(环己烷二甲醇对苯二甲

酸酯)、聚(环己烷二甲醇-共聚-对苯二甲酸乙二酯)和聚(1,4-环己烷二甲基-1,4-环己烷二羧酸酯)中的至少一种。

24.按照权利要求 23 的组合物,其中所述其它聚合物是聚(对苯二甲酸乙二酯)。

25.按照权利要求 18 的组合物,其中所述其它聚合物是聚芳化物。

26.按照权利要求 25 的组合物,其中所述聚芳化物所含的结构单元包括在共聚酯碳酸酯的聚芳化物嵌段中的那些结构单元。

27.按照权利要求 25 的组合物,其中所述聚芳化物所含的结构单元包含在共聚酯碳酸酯的聚碳酸酯嵌段中的那些结构单元。

28.一种组合物,它包括双酚 A 聚碳酸酯和与芳化物嵌段交替的有机碳酸酯嵌段的嵌段共聚酯碳酸酯的树脂共混物,所述碳酸酯嵌段具有至少 3 的聚合度并且包括源于双酚 A 的结构单元,所述芳化物嵌段具有至少 4 的聚合度并且包括源于未取代间苯二酚和间苯二甲酸酯和对苯二甲酸酯残基的比率为 0.25-4.0:1 的间苯二甲酸酯和对苯二甲酸酯的混合物的结构单元。

29.由权利要求 18 的组合物制备的制品。

30.按照权利要求 29 的制品,其为汽车、卡车、军用车、农用车、或摩托车外部和内部部件、用于室外机车和装置的套、罩、板、部件或装饰物、电子装置和电信装置、网络界面装置、室外用家具、飞机、船或海上设备、外装电动机、测深计、小型水运工具、喷气雪橇、池、温泉、热盆、阶梯、或阶梯覆盖物、自动取款机、草坪和花园用拖拉机、割草机、工具、运动器具或玩具、摩托雪橇、娱乐器具、高尔夫球场标示物、或运动场设备的套、罩、板、部件或装饰物;用于计算机、台式计算机罩、手提计算机、膝上计算机、掌上计算机、监视器、打印机、键盘、传真机、复印机、电话机、移动电话机、无线电发射器、无线电接收器、量器、天线、灯具、照明设备、变压器、空调器的套、罩、板、部件或装饰物;用于建筑物或结构物的制品、用于相片、画、招贴画或陈列物品的处理的玻璃罩;保护的图表;室外或室内标牌;由塑料-木材组合物制备的制品;实用的地下温室覆盖物;公共运输设备的外包材料和座位;火车、地铁或公共汽车的外包材料和座位;卫星反射器的外包材料;涂覆的头盔或个人的保护设备;涂覆的合成或天然织物;涂覆的胶卷或相

片；涂覆的印刷品；涂覆的染色制品；涂覆的荧光制品；或涂覆的泡沫制品。

31.按照权利要求 29 的制品，其为面板、边板、嵌板、装饰物、挡板、门、活动车顶、行李箱盖、罩、机罩、顶盖、缓冲挡、招牌、栅栏、镜罩、柱镶饰、外罩、主体侧铸件、车轮罩、毂盖、门拉手、汽车偏导器、窗架、车头灯前盖、车头灯、尾灯、尾灯罩、尾灯前盖、牌照框、顶盖架或踏脚板、釉料、屋顶、窗、窗装饰物、地板、墙板、门、门装饰物、装饰窗布置和处理。

32.制备嵌段共聚酯碳酸酯的方法，其包括下面步骤：

(A) 通过至少一种 1,3-二羟基苯部分与至少一种芳族二酰氯在碱性条件下反应制备具有至少 4 的聚合度的羟基封端的聚酯中间体；和

(B) 将所述聚酯中间体与碳酸酯前体反应。

33.按照权利要求 32 的方法，其中所述共聚酯碳酸酯从反应混合物回收。

34.按照权利要求 32 的方法，其中在步骤 A 中所述至少一种 1,3-二羟基苯部分与二酰氯的摩尔比率在 1.01-1.90:1 的范围。

35.按照权利要求 32 的方法，其中在步骤 A 中所述至少一种 1,3-二羟基苯部分与二酰氯的摩尔比率在 1.01-1.25:1 的范围。

36.按照权利要求 32 的方法，其中在步骤 A 的 1,3-二羟基苯部分为未取代间苯二酚，所述二酰氯为间苯二甲酰氯、对苯二甲酰氯或其混合物。

37.按照权利要求 36 的方法，其中所述 1,3-二羟基苯部分为未取代的间苯二酚，所述二酰氯为间苯二甲酰氯和对苯二甲酰氯的混合物。

38.按照权利要求 37 的方法，其中间苯二甲酰氯与对苯二甲酰氯的摩尔比率为 0.25-4.0:1。

39.按照权利要求 32 的方法，其中步骤 B 的反应在至少一种不同于羟基封端的聚酯中间体的有机二羟基化合物的存在下进行。

40.按照权利要求 39 的方法，其中至少一种有机二羟基化合物与步骤 A 的至少一种 1,3-二羟基苯部分相同。

41.按照权利要求 40 的方法，其中所述至少一种有机二羟基化合物是未取代的间苯二酚。

42.按照权利要求 39 的方法，其中所述至少一种有机二羟基化合物不

同于步骤 A 的 1,3-二羟基苯部分。

43.按照权利要求 42 的方法,其中所述至少一种有机二羟基化合物是双酚 A。

44.按照权利要求 42 的方法,其中至少一种聚碳酸酯均聚物在共聚酯碳酸酯的存在下制备或与共聚酯碳酸酯同时制备。

45.按照权利要求 44 的方法,其中所述至少一种有机二羟基化合物是双酚 A。

46.按照权利要求 39 的方法,其中步骤 B 的反应在有机二羟基化合物的混合物的存在下进行,所述有机二羟基化合物中至少一种与步骤 A 的 1,3-二羟基苯部分相同并且至少一种不同。

47.按照权利要求 46 的方法,其中有机二羟基化合物的混合物是由未取代的间苯二酚和双酚 A 组成的。

48.按照权利要求 32 的方法,其中碳酸酯前体是光气。

49.按照权利要求 32 的方法,其中步骤 A 和 B 均在包括水相和水不溶混的有机溶剂的两相体系中进行。

50.按照权利要求 32 的方法,其中步骤 B 的 pH 在最初部分保持在 4-9 的范围并在所述反应的后面部分提高到 10-13。

51.制备嵌段共聚酯碳酸酯的方法,包括下面步骤:

(A) 通过未取代间苯二酚与间苯二甲酰基和对苯二甲酰基的比率为 0.25-4.0:1 的间苯二甲酰氯和对苯二甲酰氯的混合物的反应制备聚合度至少为 4 的羟基封端的聚酯中间体; 和

(B) 在包括水相和二氯甲烷的两相体系中在双酚 A 的存在下进行所述聚酯中间体与光气的反应。

52.按照权利要求 32 的方法制备的共聚酯碳酸酯。

53.按照权利要求 43 的方法制备的共聚酯碳酸酯。

54.按照权利要求 47 的方法制备的共聚酯碳酸酯。

55.按照权利要求 45 的方法制备的共聚酯碳酸酯和聚碳酸酯均聚物的共混物。

耐候嵌段共聚酯碳酸酯、其制备方法和包含它们的共混物

本申请是分案申请，其母案是申请日为1999年10月19日、申请号为99815062.2、和发明名称为“耐候嵌段共聚酯碳酸酯、其制备方法和包含它们的共混物”的申请。

相关申请的交叉参考

本申请与1999年8月5日提出的系列号为09/368706的Daniel J. Brunelle等人的题为“热稳定聚合物、其制备方法和由其制备的制品”的共同未决的申请相关，该申请转让给本发明的受让人并且通过引用并入本文。

发明背景

本发明涉及树脂组合物类物质，更具体地说涉及具有改善的耐候性的共聚酯碳酸酯。

聚碳酸酯和聚酯特别是聚(二羧酸亚烃酯)和其共混物是一类广泛使用的聚合物，部分是因为它们具有优良的物理性能(包括高的冲击强度)。但是，它们也具有颜色的长期不稳定性问题。它们会发黄，破坏聚合物的透明性和吸引人的外观。其缺陷还包括长时间后会失去光泽。

聚碳酸酯和聚酯的发黄很大程度上由紫外光辐射的作用引起，所以这种发黄通常称为“光发黄”。前人已经使用和提出了各种抑制光发黄的方法。其中许多涉及在聚碳酸酯中混入紫外光吸收化合物(UVA's)。大多数情况下，紫外光吸收化合物是低分子量化合物，并且它们必须以较低的水平(一般最高为1%(重量))使用以避免聚合物物理性质如冲击强度和由热变形温度反映的高温性能的损失。

也有人将其它聚合物与聚碳酸酯和/或聚酯共混来改善耐紫外辐

射降解性和防止失去光泽(后文有时将其一起称为“耐候性”)。这种类型的共混物的例子是聚碳酸酯与包括间苯二酚间/对苯二甲酸酯单元(任选连接源于例如脂族或脂环二羟基化合物或二羧酸的“软嵌段”酯单元)的共聚聚酯的耐候共混物。但是,这种共混物一般不易溶混并且其使用因此而限于不需要透明性的场合。此外,生产更多种多样的耐候聚合物和改善了耐候性的聚合物具有重要的意义。

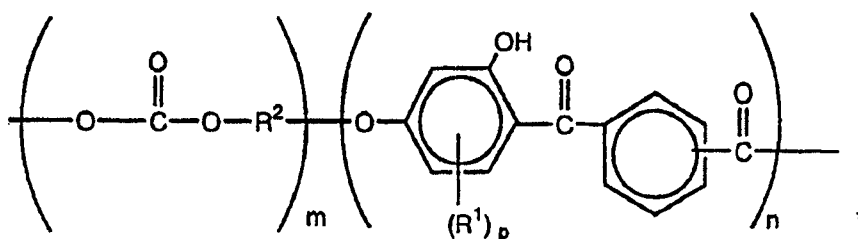
日本公开 56/133332 描述了“具有高度交变取向”的共聚酯碳酸酯。它们通过两步法制备,第一步制备具有 1-2 聚合度的羟基封端的聚酯低聚物。第二步用碳酸酯前体诸如光气处理所述低聚物来形成具有基本上交变的聚酯和聚碳酸酯键的终产物;即碳酸酯嵌段的聚合度也为约 1-2。据称这些共聚酯碳酸酯具有优良的耐热性、耐溶剂性和可模塑性。但是没有提供其耐候性的细节。

本发明简述

本发明是以一类具有优良耐候性的嵌段共聚酯碳酸酯的发现为基础的。所述共聚酯碳酸酯与其它聚合物(尤其聚碳酸酯和聚酯)的共混物能保持良好的光泽并具有优异的物理性质。

因此,本发明的一个方面是嵌段共聚酯碳酸酯,它包括与芳化物嵌段交替的有机碳酸酯嵌段,所述芳化物嵌段包括源于至少一个 1,3-二羟基苯部分和至少一个芳族二羧酸部分的芳化物结构单元,并且具有至少约 4 的聚合度。

本发明的另一方面是嵌段共聚物,它包括下式的部分:



式中各个 R^1 独立地为卤素或 C_{1-4} 烷基,各个 R^2 独立地为二价有机基团, p 为 0-3, m 为至少约 3 并且 n 为至少约 4。

另一方面是组合物,它包括如上所述的嵌段共聚酯碳酸酯与至少一种其它聚合物的树脂共混物及其任何反应产物,所说其它聚合物

选自聚碳酸酯、聚(二羧酸烷基二醇酯)、聚芳化物、聚醚酰亚胺和加聚物。

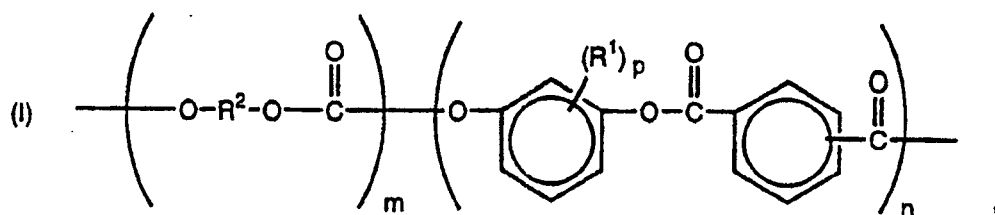
再一方面是制备嵌段共聚酯碳酸酯的方法，其包括下面步骤：

(A) 通过至少一种 1,3-二羟基苯部分与至少一种芳族二酰氯在碱性条件下反应制备具有至少 4 的聚合度的羟基封端（羟基末端 hydroxy-terminated）的聚酯中间体；和

(B) 将所述聚酯中间体与碳酸酯前体反应。

详细说明；优选的实施方案

在一种实施方案中，本发明包括嵌段的共聚酯碳酸酯，它含有和芳化物嵌段交替的碳酸酯。它们包括含下式结构单元的聚合物：



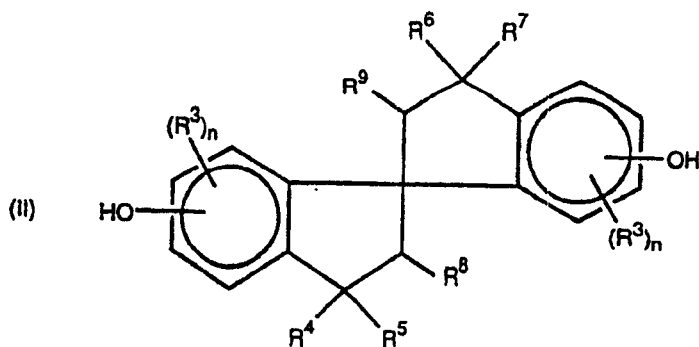
式中各 R^1 独立地为卤素或 C_{1-12} 烷基， p 为 0-3，各个 R^2 独立地为二价有机基团， m 为至少 1 并且 n 为至少约 4。优选 n 为至少约 10，更优选为至少约 20，最优选约 30-150。优选 m 为至少约 3，更优选为至少约 10，最优选约 20-200。在特别优选的实施方案中， m 在约 20 到 50 之间。在本文中“和芳化物嵌段交替的碳酸酯”是指所述共聚酯碳酸酯包括至少一个碳酸酯嵌段和至少一个芳化物嵌段。

所述芳化物嵌段包括含有可以是未取代或取代的 1,3-二羟基苯部分的结构单元。烷基取代基(如果存在)优选为直链或分支的烷基，并且其通常位于两个氧原子的邻位，但也会位于其它环位。适合的 C_{1-12} 烷基包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、壬基、癸基和芳基取代的烷基如苄基，特别优选甲基。适合的卤素取代基为溴、氯和氟。含烷基和卤素取代基的 1,3-二羟基苯部分也适用。 p 的值可以为 0-3，优选 0-2，更优选 0-1。优选的 1,3-二羟基苯部分为 2-甲基间苯二酚。最优选的 1,3-二羟基苯部分是其中 p 为 0 的

未取代的间苯二酚。也可使用含 1,3-二羟基苯部分的混合物(如未取代的间苯二酚与 2-甲基间苯二酚的混合物)的聚合物。

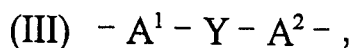
在所述芳化物结构单元中,所述 1,3-二羟基苯部分与芳香二羧酸部分结合,所述芳香二羧酸部分可以是单环部分诸如间苯二甲酸酯或对苯二甲酸酯或其氯取代的衍生物,或多环部分诸如二羧酸联苯基酯、二苯基醚二羧酸酯、二苯基砜二羧酸酯、二苯基酮二羧酸酯、二苯基硫化物二羧酸酯或萘二甲酸酯,优选萘-2,6-二甲酸酯;或单环和/或多环芳香二羧酸酯的混合物。优选所述芳香二羧酸部分为间苯二甲酸酯和/或对苯二甲酸酯。可存在两个部分中的一个或两个均存在。在大多数情况下,间苯二甲酸酯与对苯二甲酸酯以约 0.25-4.0:1 的摩尔比率存在。当间苯二甲酸与对苯二甲酸的比率大于约 4.0:1 时,可形成不可接受水平的环状低聚物。当间苯二甲酸酯与对苯二甲酸酯比率小于约 0.25:1 时,可形成不可接受水平的不溶性聚合物。优选间苯二甲酸酯与对苯二甲酸酯的摩尔比率为约 0.4-2.5:1,更优选为约 0.67-1.5:1。

在碳酸酯嵌段中,每个 R^2 独立地为源于二羟基化合物的有机基团。大多数情况下,聚合物中 R^2 基团的总数的至少约 60% 为芳香有机基团,其余为脂族、脂环或芳香基团。适合的 R^2 基团包括间-亚苯基、对亚苯基、4,4'-亚联苯基、4,4'-双(3,5-二甲基)-亚苯基、2,2-双(4-亚苯基)丙烷和类似的基团诸如相应于由通过引用并入本文的美国专利 4217438 中的名称或式(通式或具体式)公开的二羟基取代的芳香烃的那些基团。适用的二羟基取代的芳香烃包括具有式 II 的 2,2,2',2'-四氢-1,1'-螺双[1H-茚]二醇:



式中各个 R^3 独立地选自一价烃基和卤素基团；各个 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 独立地为 C_{1-6} 烷基；各个 R^8 和 R^9 独立地为 H 或 C_{1-6} 烷基；各个 n 独立地选自具有 0-3 (包括在内) 的值的正整数。优选的 2,2,2',2'-四氢-1,1'-螺双[1H-茚]二醇为 2,2,2',2'-四氢-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双[1H-茚]-6,6'-二醇。

更优选，各个 R^2 为芳香有机基团，并且更优选下式的基团：



式中各个 A^1 和 A^2 为单环二价芳基基团，并且 Y 为桥连基团，其中一个或两个碳原子分隔开 A^1 和 A^2 。在式 III 中的自由价键通常为 A^1 和 A^2 上相对 Y 的间位或对位。 R^2 具有式 III 的化合物为双酚，为了简便起见，术语“双酚”在本文中有时用来指二羟基取代的芳香烃；但是，应该理解这种类型的非双酚化合物也可按需使用。

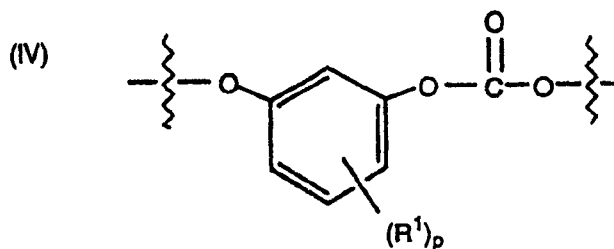
在式 III 中， A^1 和 A^2 通常表示未取代的亚苯基或其取代的衍生物，示例性的取代基(一个或多个)为烷基、链烯基和卤素(特别是溴)。优选未取代的亚苯基基团。尽管 A^1 和 A^2 可均为邻位或间位亚苯基或其中之一为邻位或间位亚苯基而另一个为对亚苯基，但是优选两者均为对亚苯基。

桥连基团 Y 是分隔 A^1 和 A^2 的一个或两个原子的基团。优选的实施是一个原子分隔 A^1 和 A^2 。这种类型的示例性基团为 $-C=O$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 或 $-SO_2-$ 、亚甲基、环己基亚甲基、2-[2.2.1]-双环庚基亚甲基、亚乙基、亚异丙基、亚新戊基、亚环己基、亚环十五基、亚环十二基和亚金刚烷基。

通常优选偕-亚烷基基团。但是,也包括不饱和基团。基于可达到和尤其适于本发明目的的原因,优选的双酚为 2,2-双(4-羟基-苯基)丙烷(后文称为双酚 A 或 BPA),其中 Y 为亚异丙基并且 A¹和 A²各为对亚苯基。

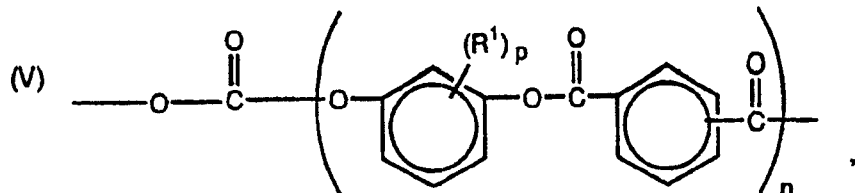
如后文所述根据未反应的 1,3-二羟基苯部分是否存在于反应混合物中,在碳酸酯嵌段中的 R²可包括或至少部分包括源于 1,3-二羟基苯部分的基团。所以,在本发明的一种实施方案中,所述共聚酯碳酸酯包括碳酸酯嵌段,其 R²基团源于与聚芳化物嵌段中的至少一个 1,3-二羟基苯部分相同的二羟基化合物。在另一个实施方案中,所述共聚酯碳酸酯包括碳酸酯嵌段,其 R²源于与聚芳化物嵌段中的 1,3-二羟基苯部分不同的二羟基化合物。在再一个实施方案中,所述共聚酯碳酸酯包括含有源于二羟基化合物的 R²基团的混合物的碳酸酯嵌段,所述 R²基团的至少一个与聚芳化物嵌段中的 1,3-二羟基苯部分相同并且至少一个与聚芳化物嵌段中的 1,3-二羟基苯部分不同。如果存在源于二羟基化合物的 R²基团的混合物,那么与存在于聚芳化物嵌段中的二羟基化合物相同的二羟基化合物与不同的二羟基化合物的摩尔比率一般为约 1:999 到 999:1。在特别优选的实施方案中,所述共聚酯碳酸酯包括的碳酸酯嵌段包含源于未取代间苯二酚、取代的间苯二酚和双酚 A 的至少两种的 R²基团的混合物。

二嵌段、三嵌段和多嵌段共聚酯碳酸酯包括在本发明的范围内。在包括芳化链部分的嵌段和包括有机碳酸酯链部分的嵌段之间的化学键通常包含芳化物部分的双酚残基和有机碳酸酯部分的-(C=O)-O-部分之间的碳酸酯键,尽管也可能是其它类型的键诸如酯键和/或酸酐键。一种典型的在所述嵌段之间的碳酸酯键列于式 IV,式中 R¹和 p 和前面的定义相同:



在一个实施方案中, 所述共聚酯碳酸酯基本上由二嵌段共聚物组成, 其在芳化物嵌段和有机碳酸酯嵌段之间具有碳酸酯键。在另一个实施方案中, 所述共聚酯碳酸酯基本上由三嵌段碳酸酯-酯-碳酸酯共聚物组成, 在芳化物嵌段和有机碳酸酯端嵌段之间具有碳酸酯键。在芳化物嵌段和有机碳酸酯嵌段之间具有至少一个碳酸酯键的共聚酯碳酸酯通常用含有至少一个(并优选两个)羟基末端位的含1,3-二羟基苯芳化物的低聚物(后文有时称为羟基末端的聚酯中间体)制备。

在另一个实施方案中, 所述共聚酯碳酸酯包括如式 V 所示的碳酸酯键连接的芳化物嵌段:



式中 R^1 、 p 和 n 与前面的定义相同, 所述芳化物结构单元如式 I 所示。包含式 V 的共聚酯碳酸酯可源于羟基末端的聚酯中间体与碳酸酯前体在基本上没有与羟基末端的聚酯中间体不同的二羟基化合物的存在下的反应。

在本发明的共聚酯碳酸酯中, 嵌段的分布可以达到其具有所需的芳化物嵌段与碳酸酯嵌段的重量比例。通常优选含约 10-99%(重量)芳化物嵌段的共聚物。

在制备嵌段共聚酯碳酸酯的本发明方法的步骤 A 中, 聚酯中间体通过结合至少一个 1,3-二羟基苯部分(其可以是未取代的间苯二酚(优选)或烷基和/或卤素取代的间苯二酚或其混合物)与至少一种芳香

二酰卤(优选间苯二酰氯、对苯二酰氯或其混合物)来制备。1,3-二羟基苯部分与二酰氯的摩尔比率优选大于1:1,例如在约1.01-1.90:1的范围,更优选在约1.01-1.25:1的范围。

所述反应可在至少一种酸受体的存在下进行。适合的酸受体包括至少一种胺、碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物和碱土金属氧化物。优选的试剂是叔胺或碱金属氢氧化物,诸如氢氧化钾或氢氧化钠。特别优选的试剂是氢氧化钠。所述酸受体可以方便的形式诸如固体或液体形式(最优选水溶液形式)包括在反应混合物中。酸受体如碱性试剂可以约2-2.5:1的对二酰卤的摩尔比率存在。

所述方法的步骤还包括在反应混合物中混入至少一种催化剂。所述催化剂可以具有酰氯基团的总摩尔量的0-10%(摩尔)并优选0.2-6%(摩尔)的总水平存在。适合的催化剂包括叔胺、季铵盐、季磷盐、六烷基胍盐和其混合物。

适合的叔胺包括三乙胺、二甲基丁基胺、二异丙基乙基胺、2,2,6,6-四甲基哌啶和其混合物。其它可用的叔胺包括N-C₁-C₆-烷基吡咯烷诸如N-乙基吡咯烷、N-C₁-C₆-哌啶诸如N-乙基哌啶、N-甲基哌啶和N-异丙基哌啶, N-C₁-C₆-吗啉诸如N-乙基吗啉和N-异丙基吗啉, N-C₁-C₆-二氢吡啶, N-C₁-C₆-二氢异吡啶, N-C₁-C₆-四氢喹啉, N-C₁-C₆-四氢异喹啉, N-C₁-C₆-苯并吗啉, 1-氮杂双环-[3.3.0]-辛烷、奎宁环、N-C₁-C₆-烷基-2-氮杂双环-[2.2.1]-辛烷、N-C₁-C₆-烷基-2-氮杂双环-[3.3.1]-壬烷和N-C₁-C₆-烷基-3-氮杂双环-[3.3.1]-壬烷, N,N,N',N'-四烷基烷撑二胺(包括N,N,N',N'-四乙基-1,6-己二胺。特别优选的叔胺是三乙胺和N-乙基哌啶。

如果所述催化剂包括至少一种叔胺,那么所述催化剂可以基于酰氯基团的总摩尔量的0.1-10%(摩尔)、优选0.2-6%(摩尔)、更优选0.5-2%(摩尔)的总水平存在。在本发明的一个实施方案中,所有所述的至少一种叔胺在将二酰氯加入到1,3-二羟基苯部分前的反应开始时存在。在另一种实施方案中,叔胺的一部分在反应开始时存在,一

部分在二酰氯加入到1,3-二羟基苯部分后或加入时加入。在后一种实施方案中,最初与1,3-二羟基苯部分共存的叔胺的量占胺催化剂总量的约0.005-10%(重量)、优选约0.01-1%(重量)并更优选约0.02-0.3%(重量)的范围。

适用的季铵盐、季磷盐、六烷基胍盐包括卤化物盐诸如四乙基溴化铵、四乙基氯化铵、四丙基溴化铵、四丙基氯化铵、四丁基溴化铵、四丁基氯化铵、甲基三丁基氯化铵、苄基三丁基氯化铵、苄基三乙基氯化铵、苄基三甲基氯化铵、三辛基甲基氯化铵、鲸蜡基二甲基苄基氯化铵、辛基三乙基溴化铵、癸基三乙基溴化铵、月桂基三乙基溴化铵、鲸蜡基三甲基溴化铵、鲸蜡基三乙基溴化铵、N-月桂基氯化吡啶鎓、N-月桂基溴化吡啶鎓、N-庚基溴化吡啶鎓、三辛基甲基氯化铵(有时称为 ALIQUAT 336)、甲基三-C₈-C₁₀-烷基氯化铵(有时称为 ADOGEN 464)、N,N,N',N',N'-五烷基- α,ω -胺铵盐诸如美国专利 5821322 中公开的这种物质;四丁基溴化磷、苄基三苯基氯化磷、三乙基十八烷基溴化磷、四苯基溴化磷、三苯基甲基溴化磷、三辛基乙基溴化磷、鲸蜡基三乙基溴化磷、六烷基卤化胍盐、六乙基氯化胍盐等,和它们的混合物。

通常还存在一种常常为水不溶混的有机溶剂。适用的水不溶混溶剂包括二氯甲烷、三氯乙烯、四氯乙烷、氯仿、1,2-二氯乙烷、甲苯、二甲苯、三甲基苯、氯苯、邻二氯苯和它们的混合物。特别优选的水不溶混溶剂是氯代的脂族化合物诸如二氯甲烷。因此所述反应通常在一种两相体系中进行。

如果需要,所述反应混合物还可包括一种还原剂。适用的还原剂包括例如亚硫酸钠、亚硫酸氢钠或硼氢化物诸如硼氢化钠。所述还原剂存在时,其通常以基于1,3-二羟基苯部分摩尔数的0.25-2%(摩尔)的量使用。所述反应混合物也可包括金属螯合剂诸如葡萄糖酸钠。

反应混合物的温度可以为约0℃到存在的溶剂或溶剂混合物的沸点。在使用水和基本不溶混于水的有机溶剂的界面方法中,温度

范围一般为环境温度到反应条件下的水-有机溶剂混合物的沸点。在一种优选的实施方案中,所述反应在水-有机溶剂混合物中的有机溶剂的沸点温度下进行。在一种特别优选的实施方案中,所述反应在二氯甲烷的沸点温度下进行。

聚酯中间体制备完成后,在相分离前进行两相体系的水相的酸化有时是有益的。含聚酯中间体的有机相然后可进行形成嵌段共聚酯碳酸酯的步骤B的反应。或者,所述聚酯中间体可从溶液回收并用于后续的共聚物形成步骤。但是,也可在没有酸化或分离下进行到步骤B,这在不损失收率或纯度下通常是可能的。

来自步骤A的聚酯中间体通常具有至少约900、优选至少约2400并更优选至少约4800的重均分子量(以聚苯乙烯为标准)。在特别优选的实施方案中,所述低聚物具有约10000到约40000并更优选约15000到约32000的重均分子量。所述中间体一般具有约300-1500 ppm的羧酸端基和约2-37000 ppm并优选约2400-9700 ppm的酚羟基端基。羧酸端基可通过在反应条件下酰氯基的水解而产生或以二酰氯原料中存在的外加酸基存在。

使用可溶于有机液体的酸受体在所述液体中完全没有水的情况下制备聚酯中间体也在本发明的范围内。适用于这种用途的酸受体包括叔胺诸如三乙胺。在基本无溶剂的方法如熔融法或固态聚合法中制备聚酯中间体也在本发明的范围内。也考虑通过其它成酯方法进行第一步骤,如通过使用溶剂中的或熔体的芳香二酯和1,3-二羟基苯的酯交换所示的方法。

在所述方法的步骤B中,碳酸酯前体优选为光气。使用光气时,这个步骤可按照本领域已知的界面方法(即也在两相体系中)使用适合的界面聚合催化剂和碱性试剂(优选为氢氧化钠)来进行。任选存在如下所述的支化剂和/或链终止剂。为了抑制嵌段共聚物的杂乱,将pH维持在较低的水平,通常在光气化反应的最初部分为约4-9;在所述反应的后面部分可提高到约10-13。

步骤 B 优选在不同于羟基末端的聚酯中间体的至少一种有机二羟基化合物的存在下进行。所述有机二羟基化合物通常具有式 HO-R²-OH，其中 R² 和前面的定义相同。所以，在一种实施方案中，本发明方法包括在与步骤 A 制备的聚芳化物嵌段中的至少一种 1,3-二羟基苯部分相同的至少一种式 HO-R²-OH 的有机二羟基化合物的存在下进行步骤 B 的反应。在另一种实施方案中，所述方法包括在不同于步骤 A 制备的聚芳化物嵌段中的任何 1,3-二羟基苯部分的至少一种式 HO-R²-OH 的有机二羟基化合物的存在下进行步骤 B 的反应。在一种优选的实施方案中，所述方法包括在至少一种与聚芳化物嵌段中的 1,3-二羟基苯部分相同并且至少一种与其不同的式 HO-R²-OH 的有机二羟基化合物的混合物的存在下进行步骤 B 的反应。在一种更优选的实施方案中，所述方法包括在两种式 HO-R²-OH 的有机二羟基化合物(一种与聚芳化物嵌段中的 1,3-二羟基苯部分相同，另一种则不同)的混合物的存在下进行步骤 B 的反应。当存在二羟基化合物的混合物时，与聚芳化物嵌段中存在的二羟基化合物相同的与不同的二羟基化合物的摩尔比率通常为约 1:999 到 999:1。在特别优选的实施方案中，所述方法包括在包括未取代基间苯二酚、取代间苯二酚和双酚 A 的至少两种的二羟基化合物的混合物的存在下进行步骤 B 的反应。

所述至少一种不同于羟基末端的聚酯中间体的有机二羟基化合物可通过常规的混合方法导入到步骤 B 的反应混合物中。在一种实施方案中，所述至少一种有机二羟基化合物可以来自步骤 A 的未反应 1,3-二羟基苯部分的形式存在。在另一种实施方案中，所述至少一种有机二羟基化合物可在步骤 A 后、在步骤 B 与碳酸酯前体反应之前或之间加入。在一种优选的实施方案中，至少一种有机二羟基化合物以来自步骤 A 的未反应 1,3-二羟基苯部分的形式存在以及至少一种有机二羟基化合物可在步骤 A 后、在步骤 B 中与碳酸酯前体反应之前或之间加入。在步骤 A 后、在步骤 B 中与碳酸酯前体反应之前

或之间加入的二羟基化合物可与步骤 A 中最初存在的 1,3-二羟基苯部分相同或不同。在一种特别优选的实施方案中,所述至少一种有机二羟基化合物包括来自步骤 A 的至少一种未取代的间苯二酚或取代的间苯二酚和在步骤 A 后加入的不同于未取代间苯二酚或取代间苯二酚的至少一种二羟基化合物。在一种特别优选的实施方案中,在步骤 A 中使用了摩尔过量的间苯二酚(相对于存在的酰氯物质的总摩尔数),在这种情况下可能存在一些未反应的残留的间苯二酚,双酚 A 在步骤 B 中与碳酸酯前体反应之前或之间加入。来自步骤 A 的未反应的残留 1,3-二羟基苯部分的量少于步骤 A 中最初存在的 1,3-二羟基苯部分的约 15%(摩尔),优选少于约 10%(摩尔)并更优选少于约 5%(摩尔)。在一种特别优选的实施方案中,来自步骤 A 的未反应的残留 1,3-二羟基苯部分的量低于最初存在于步骤 A 的 1,3-二羟基苯部分的约 2%(摩尔)。

在步骤 A 和 B 或两者其中的一个中也可存在至少一种链终止剂(后文中有时也称为封端剂),所述链终止剂可混入到本发明的共聚酯碳酸酯的结构中。当在步骤 A 中使用链终止剂时,其量使大部分聚酯中间体端基以羟基形成保留而用于通过与碳酸酯前体反应在步骤 B 中形成共聚物。如果在步骤 A 和 B 中均使用链终止剂,那么所述链终止剂可相同或不同。加入至少一种链终止剂的一个目的是限制包括芳化聚酯链成员的聚合物的分子量,因此提供具有控制的分子量和适合的可加工性能的聚合物。链终止剂可以是单酚化合物、单酰氯和/或单氯甲酸酯中的至少一种。通常,在用于步骤 A 和/或步骤 B 中时在单酚化合物的情况下基于二羟基化合物的总量,和在用于步骤 A 时在单酰氯和/或单氯甲酸酯的情况下基于二酰氯的总量,所述至少一种链终止剂可以 0.05-10%(摩尔)的量存在。

适合作为链终止剂的单酚化合物包括单环酚类诸如苯酚、 C_1 - C_{22} 烷基取代的酚类、对枯基苯酚、对叔丁基苯酚、羟基联苯、二酚的单醚诸如对甲氧基苯酚。烷基取代的酚类包括具有含 8 到 9 个碳原

子的支链烷基取代基的酚类，如美国专利 4334053 所述优选其中约 47-89% 的氢原子为甲基基团的部分。对于某些实施方案来说，优选将单酚紫外光屏蔽剂作为封端剂使用。这种化合物包括 4-取代的-2-羟基二苯酮和其衍生物、水杨酸芳酯、二酚的单酯诸如间苯二酚单苯甲酸酯、2-(2-羟基芳基)-苯并三唑和其衍生物、2-(2-羟基芳基)-1,3,5-三嗪和其衍生物以及类似的化合物。特别优选的单酚链终止剂为苯酚、对枯基苯酚和间苯二酚单苯甲酸酯。

适合作为链终止剂的单酰氯包括单环单酰氯诸如苯甲酰氯、C₁-C₂₂ 烷基取代的苯甲酰氯、甲苯甲酰氯、卤素取代的苯甲酰氯、溴苯甲酰氯、肉桂酰氯、4-nadimido 苯甲酰氯和其混合物；多环单酰氯诸如 1,2,4-苯三酸酐氯化物和萘甲酰氯；和单环和多环单酰氯的混合物。具有上至 22 个碳原子的脂族单羧酸的氯化物也适用。脂族单羧酸的官能化氯化物诸如丙烯酰氯和甲基丙烯酰氯也适用。适合的单氯甲酸酯包括单环的单氯甲酸酯诸如氯甲酸苯酯、烷基取代的氯甲酸苯酯、氯甲酸对枯基苯酯、氯甲酸甲苯酯、和其混合物。

链终止剂可与 1,3-二羟基苯混合，可包含在二酰氯溶液中，或在预缩合物的生产后加入到反应混合物中。如果单酰氯和/或单氯甲酸酯被用作链终止剂，则优选将它们与二酰氯一起导入。这些链终止剂也可在二羧酸的氯化物基本上反应或基本完成反应时加入到反应混合物中。如果酚类化合物被用作链终止剂，它们可在步骤 A 和/或步骤 B 的反应期间加入到反应混合物中。

在另一种实施方案中，本发明的方法可包括在步骤 A 和/或步骤 B 中包含至少一种支化剂。所述支化剂可混入到本发明的共聚酯碳酸酯的结构中。适合的支化剂包括三官能或更高官能的酰氯和/或三官能或更高官能的苯酚。如果包括这些支化剂，那么这些支化剂可以分别占二酰氯或存在的总二羟基混合物的 0.005-1%(摩尔)的量存在。适用的支化剂的实例包括三官能或更高级的酰氯，诸如 1,3,5-苯三酰氯、氰脲酰氯、3,3',4,4'-二苯酮四酰氯、1,4,5,8-萘四酰氯或 1,2,4,5-

苯四酰氯，和三官能或更高级的酚诸如间苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟苯基)-2-庚烯、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟苯基)庚烷、1,3,5-三(4-羟苯基)苯、1,1,1-三(4-羟苯基)乙烷、三(4-羟苯基)-苯基甲烷、2,2-双[4,4-双(4-羟苯基)-环己基]丙烷、2,4-双(4-羟苯基异丙基)苯酚、四(4-羟苯基)甲烷、2,6-双(2-羟基-5-甲基苄基)-4-甲基苯酚、2-(4-羟苯基)-2-(2,4-二羟苯基)丙烷、四(4-[4-羟苯基异丙基]苯氧基)甲烷、1,4-双[(4,4-二羟基三苯基)甲基]苯。

两个反应完成后，可以溶液形式使用嵌段共聚酯碳酸酯或通过方便的方法转移到某些其它溶剂中备用。对于大多数应用来说，所述共聚酯碳酸酯被回收并通过常规方法从溶液回收。它们可包括例如反溶剂沉淀、洗涤、干燥和通过挤压脱挥发份-制粒的至少一个步骤。

通过本发明方法制备的嵌段共聚酯碳酸酯通常具有低于约 100 ppm、优选低于约 50 ppm 并更优选低于约 20 ppm 的酚端基。所述共聚物通常含有低于约 50 ppm 并优选低于约 25 ppm 的游离 1,3-二羟基苯部分。所述共聚物通常具有低于约 200 ppm、优选低于约 100 ppm 并更优选低于约 50 ppm 的羧酸端基。在所述共聚酯碳酸酯中羧酸端基的浓度通常低于来自步骤 A 的聚酯中间体中存在的浓度。在所述聚酯中间体中的羧酸端基可与步骤 B 中的碳酸酯前体反应。例如，当光气为碳酸酯前体时，羧基团可反应形成酰氯并然后可与存在的酚基如聚酯中间体上的酚端基和在步骤 A 中加入的游离 1,3-二羟基苯部分反应。

在其一种实施方案中，本发明包括所述的共聚酯碳酸酯。在制备所述共聚酯碳酸酯的方法中，也可能在接着的步骤 B 出现并不与碳酸酯部分共价键合的来自步骤 A 的一些聚酯中间体。例如可能存在拥有端基的聚酯中间体，其没有与碳酸酯前体的反应性。这些端基的实例包括羧酸或酰氯或没有任何官能基的封端的物质。所以，在其另一实施方案中，本发明包括所述共聚酯碳酸酯连同含有在共聚酯碳酸酯的聚芳化物嵌段中的那些结构单元的聚芳化物均聚物，所

述聚芳化物均聚物以与没有分离所述共聚酯碳酸酯的共聚酯碳酸酯的相同的方法在步骤 A 中制备。需要分离基本纯的共聚酯碳酸酯时，在共聚酯碳酸酯中存在的所述聚芳化物均聚物的水平优选低于共聚酯碳酸酯的约 20%(重量)，更优选低于约 10%(重量)，最优选低于约 4%(重量)。在特别优选的实施方案中，所述聚芳化物均聚物的水平低于约基本纯净的分离的共聚酯碳酸酯的约 1%(重量)。需要通过在步骤 A 和 B 的合成中制备共聚酯碳酸酯与聚芳化物均聚物的共混物时，在这种共混物中共聚酯碳酸酯的比例通常最高为所述组合物的约 80%(重量)。

当不同于步骤 A 的 1,3-二羟基苯部分的有机二羟基化合物在步骤 B 中存在时，根据反应参数诸如 pH 和温度不同所述二羟基化合物可与在共聚酯碳酸酯和在存在的聚芳化物均聚物中的芳化物嵌段进行酯交换。因此，在其另一种实施方案中，本发明包括所述共聚酯碳酸酯以及聚芳化物共聚物，其结构单元包括来自步骤 A 的 1,3-二羟基苯部分和加入步骤 B 的有机二羟基化合物，两者均按所述与芳香二羧酸部分结合，所述聚芳化物共聚物源于所述合成方法。在共聚酯碳酸酯中存在的所述聚芳化物共聚物的水平优选低于约共聚酯碳酸酯的约 20%(重量)，更优选低于约 5%(重量)并最优选低于约 2%(重量)。在特别优选的实施方案中，所述聚芳化物共聚物的水平少于约共聚酯碳酸酯的 1%(重量)。

在再一个实施方案中，本发明包括共聚酯碳酸酯，其中一部分芳化物嵌段如上所述进行了与在步骤 B 加入的有机二羟基化合物的酯交换并混入了有机二羟基混合物。例如，在一典型实施方案中，可生产出共聚酯碳酸酯，其中有机二羟基化合物诸如双酚 A 在羟基端基的聚酯中间体形成碳酸酯嵌段之前、期间或之后混入到一部分芳化物嵌段中。混入到所述芳化物嵌段中的在步骤 B 中加入的所述有机二羟基化合物的水平优选低于共聚酯碳酸酯的约 20%(重量)，更优选低于约 5%(重量)并最优选低于约 2%(重量)。在特别优选的实施方案

案中，在步骤 B 中加入所述芳化物嵌段的所述有机二羟基化合物的混入水平低于共聚酯碳酸酯的约 1%(重量)。

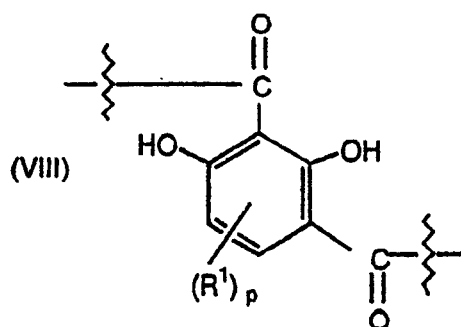
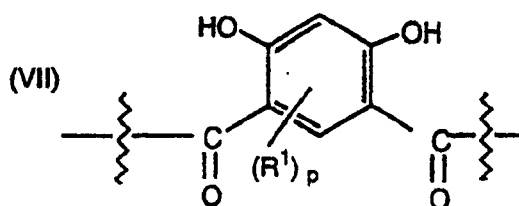
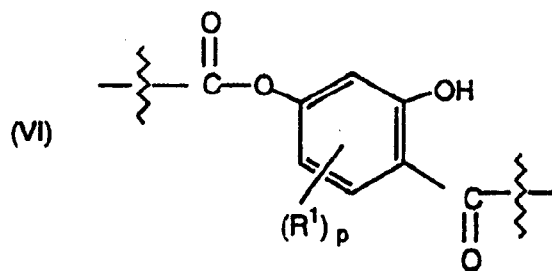
当步骤 B 在不同于步骤 A 产生的羟基末端的聚酯中间体的至少一种有机二羟基化合物的存在下进行，可形成并不与聚酯中间体共价键合的聚碳酸酯均聚物。所以，在其另一实施方案中，本发明包括所述共聚酯碳酸酯连同聚碳酸酯均聚物，所述聚碳酸酯均聚物包括含有在所述共聚酯碳酸酯中的聚碳酸酯嵌段的那些结构单元，所述聚碳酸酯均聚物以与所述共聚酯碳酸酯相同的方法在步骤 B 中制备并且没有分离所述共聚酯碳酸酯。当需要分离基本纯的共聚酯碳酸酯时，在共聚酯碳酸酯中存在的所述聚碳酸酯均聚物的水平优选低于共聚酯碳酸酯的约 20%(重量)，更优选低于约 10%(重量)，最优选低于约 4%(重量)。在特别优选的实施方案中，所述聚碳酸酯共聚物的水平少于分离的基本纯的共聚酯碳酸酯的约 2%(重量)。当需要通过步骤 A 和 B 的合成来制备共聚酯碳酸酯与至少一种聚碳酸酯均聚物的共混物时，在所述共混物中的聚碳酸酯均聚物的至少一种可基本上与在步骤 B 中共聚酯碳酸酯中碳酸酯嵌段形成同时制备。或者，在所述共混物中的所述至少一种聚碳酸酯均聚物可在嵌段共聚酯碳酸酯的形成至少部分或基本完成后制备，例如在一种选择中，通过加入更多的有机二羟基化合物、碳酸酯前体和链终止剂来制备。在这些共混物中共聚酯碳酸酯的比例主要由得到的芳化物嵌段的比例决定，其包括活性的耐候性改良物质，典型的比例提供了共混物约 10-50%(重量)的芳化物嵌段。通常共聚酯碳酸酯与最高约 95%(重量)聚碳酸酯均聚物的共混物可通过步骤 A 和 B 的合成制备。在一具体实施方案中包括双酚 A 碳酸酯嵌段的共聚酯碳酸酯的共混物可在光气的存在下通过步骤 A 和步骤 B 的合成与双酚 A 聚碳酸酯均聚物一起制备。

此外当步骤 B 在至少一种不同于在步骤 A 中生产的羟基端基的聚酯中间体的有机二羟基化合物的存在下进行，一种新的聚芳化

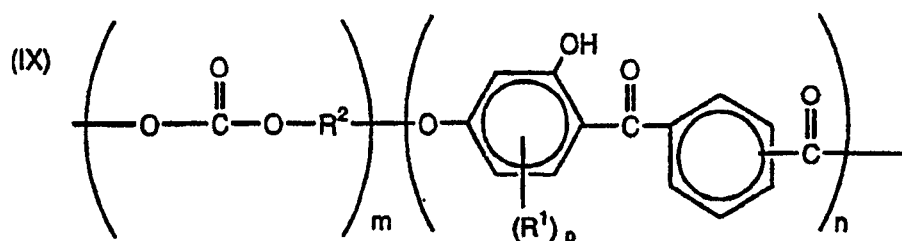
物均聚物可通过例如所述有机二羟基化合物与在反应混合物中存在的芳香二酰氯的反应来形成。例如，芳香二羧酸可通过芳香二酰氯的水解或作为在芳香二酰氯中最初存在的杂质存在于步骤 A 的反应混合物中。所述芳香二羧酸可通过与光气在步骤 B 的反应转变成相应的二酰氯。所以，在其另一实施方案中，本发明包括所述共聚酯碳酸酯连同聚芳化物均聚物，所述芳化物均聚物的结构单元如上所述包括在步骤 B 中加入的有机二羟基化合物连同芳香二羧酸部分，所述聚芳化物均聚物以相同于共聚酯碳酸酯的方法制备并且没有分离所述共聚酯碳酸酯。在共聚酯碳酸酯中存在的所述聚芳化物均聚物的水平优选低于共聚酯碳酸酯的约 12%(重量)，更优选低于约 6%(重量)并最优选低于约 4%(重量)。在特别优选的实施方案中，所述聚芳化物均聚物的水平低于共聚酯碳酸酯的约 2%(重量)。在一示例性实例中，来自对苯二甲酰氯和/或间苯二甲酰氯与在步骤 B 中加入的双酚 A 的反应的双酚 A 聚芳化物可存在于本发明的共聚酯碳酸酯中。

本发明的嵌段共聚酯碳酸酯是具有优异物理性质的聚合物。其透光性类似于聚碳酸酯。因此，它们基本透明并且在需要改良的耐候性时的透明板材的制备中用作聚碳酸酯的替代品。

相信本发明共聚酯碳酸酯的耐候性和某些其它有益性质至少部分归结于芳化物嵌段的热或光化学诱导的 Fries 重排而产生具有紫外辐射稳定剂作用的邻羟基二苯酮部分或其类似物。更具体地说，至少一部分芳化物聚酯链成员可重排产生至少一个与至少一个酮基邻位的羟基的链成员。这种重排的链成员通常为邻羟基二苯酮型链成员，其包括一个或多个下面的结构部分：

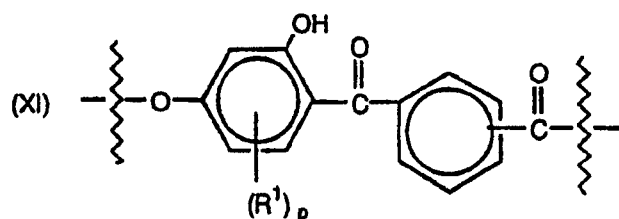
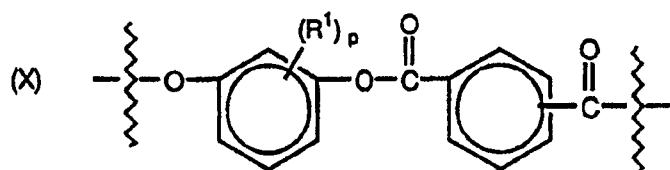


式中 R^1 和 p 和前面的意义相同。因此在其一个实施方案中，本发明包括含共聚酯碳酸酯的组合物，所述共聚酯碳酸酯包括含有式 IX 所示的结构单元，式 IX 中 R^1 、 R^2 、 p 、 m 和 n 与前面的意义相同：



也设想通过在共聚酯碳酸酯中适合的单体的合成和聚合导入在式 VI、VII 和 VIII 中所示类型的部分。在一种实施方案中，本发明提供

了包含由式 X 和 XI 表示的结构单元的共聚酯碳酸酯，



式中 R^1 和 p 与前面的定义相同并且其中由式 X 表示的结构单元与由式 XI 表示的结构单元的摩尔比率范围为约 99:1 到 1:1 并优选约 99:1 到 80:20。虽然间苯二甲酸酯和对苯二甲酸酯单元说明于式 X 和 XI，但是在芳化物嵌段中的二羧酸残基可源于如上文定义的适合的二羧酸残基或适合的二羧酸残基的混合物。在优选的实施方式中在式 X 和 XI 中的 p 为 0 并且芳化物嵌段包括源于间苯二甲酸和对苯二甲酸残基的混合物的二羧酸残基，其中间苯二甲酸酯与对苯二甲酸酯的摩尔比率为约 0.25-4.0:1，优选约 0.4-2.5:1，并更优选约 0.67-1.5:1。

所述嵌段共聚酯碳酸酯也可用作其它聚合物，特别是聚碳酸酯、聚酯、聚芳化物、聚醚亚胺和加聚物的耐候性改良添加剂。在本发明的共混组合物中的聚碳酸酯大部分在分子结构上与如上所述的嵌段共聚酯碳酸酯的碳酸酯嵌段相似，通常优选双酚 A 均聚和共聚碳酸酯。聚酯的例子有聚(二羧酸烷基二醇酯)，特别是聚(对苯二甲酸乙二酯)(后文有时称为“PET”)、聚(对苯二甲酸 1,4-丁二酯)(后文有时称为“PBT”)、聚(对苯二甲酸丙二酯)(后文有时称为“PCT”)聚(环己烷二甲醇-共-亚乙基对苯二甲酸酯)(后文有时称为“PTT”)、聚(萘二

甲酸乙二酯)(后文有时称为“PEN”)、聚(萘二甲酸 1,4-丁二酯)(后文有时称为“PBN”)、聚(环己烷二甲醇对苯二甲酸酯)(后文有时称为“PCT”)、聚(环己烷二甲醇-共聚-对苯二甲酸乙二酯)(后文有时称为“PETG”)和聚(1,4-环己烷二甲基-1,4-环己烷二羧酸酯)(后文有时称为“PCCD”), 以及特别需要提及的聚(芳烃二酸亚烷基酯), 并优选聚(对苯二甲酸乙二酯)和聚(对苯二甲酸酯 1,4-丁二酯)。聚芳化物包括其结构单元包括在共聚酯碳酸酯的芳化物嵌段中存在的 1,3-二羟基苯部分的聚芳化物、其结构单元包括在合成所述共聚酯碳酸酯的碳酸酯嵌段形成步骤中加入的有机二羟基化合物的聚芳化物和其结构单元包括前述的两种二羟基部分的聚芳化物。示例性例子包括含有与未取代间苯二酚、取代间苯二酚和双酚 A 的一种或多种结合的对苯二甲酸酯和/或间苯二甲酸酯结构单元的聚芳化物。可用于本发明的聚醚酰亚胺树脂为总体为人们熟悉的化合物, 其制备和性质描述于美国专利 3803085 和 3905942 号, 两者均通过引用并入本文。

适合的加聚物包括加聚物和共聚物, 特别是链烯基芳香化合物的均聚物, 诸如聚苯乙烯(包括间同立构聚苯乙烯), 以及链烯基芳香化合物与烯不饱和腈诸如丙烯腈和甲基丙烯腈; 二烯烃诸如丁二烯和异戊二烯; 和/或丙烯酸单体诸如丙烯酸乙酯的共聚物。后面的共聚物包括 ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)和 ASA(丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸烷基酯)共聚物。适合的加聚物也包括丙烯酸聚合物诸如(甲基)丙烯酸酰胺或(甲基)丙烯酸烷基酯的聚合物诸如聚(甲基丙烯酸甲酯)(“PMMA”), 其中命名“甲基(丙烯酸…)”指示代表丙烯酸聚合物和甲基丙烯酸聚合物两者。

在这些共混物中嵌段共聚酯碳酸酯的比例主要由得到的芳化物嵌段的比例确定, 所述芳化物嵌段包括活性耐候性改善物, 通常其比例提供共混物约 10-50%(重量)的芳化物嵌段。由于本发明的共聚酯碳酸酯和可能混入的各种聚合物的某种程度上的不相容性, 所述共混物通常并不透明。但是, 透明共混物可通常通过调节嵌段共聚酯

碳酸酯中芳化物嵌段的长度来制备。所述共混物的其它性质优异。

本发明的共混物组合物可通过诸如溶剂共混或通过挤压方法的熔体共混等常规操作方法制备。它们可另外包含本领域人们熟悉的添加剂诸如抗冲改性剂、紫外屏蔽剂、阻燃剂、稳定剂、酯交换抑制剂、流动组剂和释模剂。所述共混物可包含填充剂诸如玻璃纤维、玻璃纤维织物、碎玻璃、编织玻璃纤维织物、玻璃球、KEVLAR 纤维、聚苯硫纤维、编织玄武岩纤维织物、硅酸盐、沸石、二氧化钛、石粉、碳纤维、炭黑、石墨、碳酸钙、滑石、云母、锌钡白、氧化锌、硅酸锆、氧化铁、硅藻土、碳酸钙、氧化镁、氧化铬、氧化锆、氧化铝、碎石英、滑石、粘土、高岭土、石棉、纤维素、木粉、软木、棉花和合成织物纤维、特别是强化填料诸如玻璃纤维和碳纤维，以及着色剂诸如金属片、玻璃片和玻璃珠、陶瓷粒、其它聚合物颗粒、染料和颜料(有机、无机或有机金属)。此外，所述共混物组合物包括简单的物理共混物和如聚酯-聚碳酸酯酯交换产物所说明的其反应产物。

本发明的嵌段共聚碳酸酯和其共混物可用于各种用途，特别是涉及室外使用和存贮的用途并因此需要耐候性。这些用途包括汽车、卡车、农用车、军用车、和摩托车外部和内部部件包括面板、边板(quarter panel)、嵌板、装饰物、挡板、门、活动车顶、行李箱盖、罩、机罩、顶盖、缓冲挡、招牌、栅栏、镜罩、柱镶饰、外罩、主体侧铸件、车轮罩、毂盖、门拉手、汽车偏导器、窗架、车头灯前盖、车头灯、尾灯、尾灯罩、尾灯前盖、牌照框、顶盖架和踏脚板；室外机车和装置的套、罩、板和部件；电子装置和电信装置的护罩；室外用家具；飞机部件；船和海上设备，包括装饰物、被罩和护罩；外装电动机护罩；测深计护罩，小型水运工具；喷气雪橇；池；温泉；热盆(hot-tubs)；阶梯；阶梯覆盖物(step coverings)；建筑方面的用途诸如釉料、屋顶、窗、地板、装饰窗布置和处理；用于相片、画、招贴画和类似陈列物品的处理的玻璃罩；墙板和门；保护的图

表; 室外和室内标牌; 用于自动取款机(ATM)的外壳、外罩、面板和部件; 用于草坪和花园用拖拉机、割草机和工具(包括草坪和花园用具)的机壳、外罩、面板和部件; 窗饰和门饰; 运动器具和玩具; 摩托雪橇的机壳、外罩、面板和部件; 娱乐器具面板和部件; 运动场设备; 由塑料-木料组合物制备的物品; 高尔夫球场标示物; 实用地下温室覆盖物(utility pit cover)、计算机罩; 台式计算机罩; 手提计算机罩; 膝上计算机罩; 掌上计算机罩; 监视器罩; 打印机罩; 键盘; 传真机罩; 复印机罩; 电话机罩; 移动电话机罩; 无线电发射器罩; 无线电接收器罩; 灯具; 照明设备; 网络界面装置外罩; 变压器罩; 空调器罩; 公共运输设备的外包材料和座位; 火车、地铁或公共汽车的外包材料和座位; 量器罩; 天线罩; 卫星反射器的外包材料; 涂覆头盔和个人保护设备。涂覆的合成和天然织物; 涂覆的胶卷和相片; 涂覆的印刷品; 涂覆的染色制品; 涂覆的荧光制品; 涂覆泡沫制品; 和类似的应用。本发明还考虑另外的对所述制品的制造, 诸如(但不限于)模塑、模内装饰、漆炉烘烤、层压和/或热成形。

本发明通过下面的实施例说明。除非另加说明, 其所有的百分比和比率均以重量计。分子量参照聚苯乙烯通过凝胶渗透色谱在氯仿中测定并以重均分子量(M_w)或数均分子量(M_n)报告。

实施例 1-10

这些实施例说明羟基封端的间苯二酚间/对苯二甲酸酯低聚物的制备。往配有机械搅拌器、pH 电极、冷凝器和附加的与计量泵相连的两根管子的一升 Morton 烧瓶装入间苯二酚(12.11 g, 0.11 mol)、水(18 ml)、二氯甲烷(200 ml)和三乙胺(140-560 微升, 1-4%(摩尔), 基于酰氯)。在 500 转/分(rpm)下搅拌所述混合物。使用两步添加方案投加酰氯溶液和碱溶液。在第一步, 将大部分碱(17.5 ml 33%氢氧化钠水溶液的总碱量的 60-80%)和全部的酰氯溶液[70 ml 间苯二甲酰氯(10.15 g, 0.05 mol)和对苯二甲酰氯(10.15 g, 0.05 mol)的二氯甲烷溶液]以恒定速

率加入，剩余的碱在第二步中以连续降低的速率加入。所述碱从刻度滴定管泵入并且每30秒检查其量以控制化学计量。其pH在约3.5和约8之间变化。第一步的长度为7到13分钟，步骤1和2的总时间恒定为25分钟。将反应混合物再搅拌30分钟的总反应时间。反应条件和分离出的聚合物的重均分子量列于表1。

表1

实施例	第一步加入的碱, %	加碱时间(分钟)	三乙胺%(摩尔)	低聚物 M_w^a
1	60	7	1	27.3
2	60	7	4	26.9
3	60	13	4	24.5
4	60	13	1	26
5	70	10	2.5	28.3
6	70	10	2.5	23
7	80	7	4	28.4
8	80	7	1	30.8
9	80	13	4	29.5
10	80	13	1	30.4

^a 乘以 10^{-3}

实施例 11-27

除了在某些实验中使用了13-15%(摩尔)总过量的间苯二酚外，重复实施例1-10的方法。在某些实验中，加入了少量封端剂(1%(摩尔)苯酚)。在某些情况下，外加热反应混合物到回流点3分钟。反应条件和分离聚合物的重均分子量列于表2。

表 2

实施例	三乙胺 %(摩尔)	说明 ^a	回流 ^b	M _w ^c
11	4	1% PhOH	Y	19.5
12	4	15%过量 Rs	N	19.9
13	4	0.5% PhOH	N	21.6
14	4	15%过量 Rs	Y	21.8
15	4	1% PhOH	N	21.9
16	4	1% PhOH	Y	22.2
17	4		N	22.3
18	4	13%过量 Rs	N	22.4
19	4	1% PhOH	Y	22.4
20	4	1% PhOH	Y	22.5
21	4	1% PhOH	N	22.7
22	4	0.5%PhCOCl	N	24.6
23	2.5	1% PhOH	Y	24.7
24	4		N	24.8
25	4		Y	25.3
26	4		N	26.6
27	3		Y	30.3

^aPhOH(苯酚); Rs (间苯二酚); PhCOCl (苯甲酰氯)

^bY (是); N (否)

^c乘以 10⁻³

实施例 28-45

除了在将二酰氯加入到间苯二酚中后加入一部分叔胺外, 重复实施例 1-10 的步骤。总共加入了 4%(摩尔)的叔胺(40000 ppm; 基于二酰氯的摩尔数)。反应条件和所分离的聚合物的重均分子量列于表 3。实施例 45 是对照实验, 其中在将二酰氯加入到间苯二酚前在反应的开始时所有的叔胺均存在。

表 3

实施例	在第一步加入的碱%	加碱时间(分钟)	最初加入的TEA (ppm)	M_w^a
28	80	7	50	29.3
29	80	7	10	23.1
30	80	7	10	22.2
31	80	7	50	29.4
32	96	7	10	32.7
33	96	7	50	34.4
34	88	10	30	26.5
35	88	10	30	25.6
36	80	13	50	25.9
37	80	13	10	25.2
38	96	13	50	29.4
39	96	13	10	22.14
40	96	13	50	26.7
41	96	13	10	23.6
42	96	16	10	21.6, 22.0
43	96	19	10	24.1, 22.3
44	64	7	10	21.46, 23.31
45	96	16	40000	24.7, 23.1

^a 乘以 10^{-3}

实施例 46-55

这些实施例说明了以制备羟基末端的间苯二酚间/对苯二甲酸酯低聚物为起始的间苯二酚间/对苯二甲酸酯-嵌段-共聚碳酸酯的制备。在多个配有机械搅拌器、氮气进口、回流冷凝器和两个等压加料漏斗的一升四颈烧瓶中装入 5 毫摩尔(mmol)四正丁基溴化铵(TBAB)或甲基三正丁基氯化铵(MTBAC); 各种不同量的间苯二酚和 150 ml 脱气二氯甲烷。然后将烧瓶用氮气冲洗并在加料漏斗中装入 212 mmol

15%氢氧化钠水溶液(保持在 20℃并用氮气冲洗)和各种溶解于 100 ml 二氯甲烷中的间苯二甲酰氯和对苯二甲酰氯的脱气混合物。

在氮气气氛下在搅拌下将氢氧化钠溶液加入到烧瓶中, 由此间苯二甲酰氯溶解形成半透明的两相混合物。然后在连续搅拌下加入间苯二甲酰氯/对苯二甲酰氯混合物, 由此放热引起弱回流。在 35℃下继续搅拌 1 小时。然后用亚磷酸将混合物酸化到 pH 为 3, 分离两相并测定得到的聚酯中间体的分子量。

将聚酯中间体溶液加入到配有搅拌器、回流冷凝器、光气进口和控制 pH 氢氧化钠投放系统的光气化反应器中。加入各种比例的双酚 A、2%(摩尔)(基于双酚 A)对枯基苯酚和相应于每 100 mmol 双酚 A 的 0.1 ml 三乙胺和 0.5 ml 水。用 22 分钟将每 100 mmol 双酚 A 120 mmol 的光气通入到混合物中, 同时通过加入 30%氢氧化钠水溶液将 pH 控制在 8-9 的范围直到最后的 5 分钟, 此时将 pH 上升到 10.5-11。

用稀盐酸溶液酸化混合物并分离有机相并用水洗涤。通过倾入甲醇中沉淀出所需的嵌段共聚酯碳酸酯并在 60℃干燥过夜。

各个实施例的结果列在表 4。实施例 51-54 代表较大规模的反应(每批 2.2 kg)。

RD-26354/USA, 其为 CIP

表 4

实施例	催化剂	间/对苯二甲 酰基摩尔比率	聚酯中间 体 M_w	聚酯中间 体 M_n	间苯二酚, %(摩尔)过量	产物, %聚酯 嵌段	产物 M_w
46	TBAB	50/50	19,200	9,500	5	35	73,000
47	TBAB	50/50	16,900	8,300	5	35	95,000
48	MTBAC	50/50	17,000	8,600	5	50	99,000
49	TBAB	50/50	12,500	6,200	10	50	75,200
50	TBAB	70/30	32,300	16,100	3	50	86,500
51	MTBAC	50/50	17,200	8,900	5	50	90,700
52	MTBAC	50/50	32,400	16,500	3	50	81,200
53	MTBAC	50/50	14,500	7,200	5	80	78,100
54	MTBAC	50/50	24,300	12,100	5	20	75,100
55	MTBAC	50/50	53,500	28,100	3	20	67,300

实施例 56

该实施例说明以制备羟基末端的间苯二酚间/对苯二甲酸酯低聚物为起始的间苯二酚间/对苯二甲酸酯-嵌段-共聚碳酸酯的制备。往配有玻璃叶轮、离心循环泵、回流冷凝器和压力平衡加液漏斗的三升玻璃反应器装入间苯二酚(605.6 g, 5.5 mol)、甲基三丁基氯化铵(82.5 g 75%(重量)水溶液; 0.275 mol)、二氯甲烷(6.5 升)和水(2.5 升)。打开循环泵并在搅拌下用氮气将混合物脱气。用 50%氢氧化钠水溶液将水相的 pH 调节到 7。实施反应: 通过在搅拌下加入二酰氯溶液(均 507.5 g 的间苯二甲酰氯和对苯二甲酰氯; 总共 5.00 mol 在 2.0 升二氯甲烷的溶液), 同时加入 50%氢氧化钠水溶液, 加入的速率使得 pH 维持在 6 到 8 之间。使用三步程序加入二酰氯, 加入的速率不断减慢。在二酰氯添加开始时启动计时器。将 pH 维持在 8 并同时使用下列方案用 8 分钟加入二酰氯: 用第一个 2 分钟加入全部二酰氯的 40%; 用下一个 2 分钟加入全部二酰氯的 30%; 用接着的 4 分钟加入剩余的全部 30%的二酰氯。在整个时间内运行循环环管。

在添加完二酰氯后, 用两到三分钟将 pH 缓慢上升到 11-12, 将反应混合物搅拌 10 分钟。形成的聚合物为重均分子量(M_w)约 20,000 的羟基端基的低聚物。

然后加入双酚 A (1102 g, 4.83 mol)、二氯甲烷(4.0 l)、三乙胺(17 ml, 0.12 mol)、对枯基苯酚封端剂(60 g)和水(6.0 l)并打开循环环管。将光气在 pH 7.5-8.5 下导入并然后使用比理论值过量 15%的光气缓慢将 pH 提高到 10-10.5。

分离反应混合物, 有机相依次用 1N 盐酸、0.1 N 盐酸和水(两次)洗涤, 通过在甲醇中沉淀分离出聚合物。获得的聚合物为所需的间苯二酚间/对苯二甲酸酯-共聚-BPA 聚碳酸酯共聚物。

实施例 57-61

将共聚酯碳酸酯样品在真空 120℃ 下干燥 15 小时。将约 25-30 毫

克的样品置于直径2厘米(cm)的圆型冲模腔中并盖上相同尺寸的柱形活塞. 将含样品的模组合件在 Carver 压机中在 500-4,000 磅表压(lbs.g) 290°C 下加热 5 分钟, 然后移出并在冷却单元上冷却. 热处理产生了约 1 密尔厚度和 2 厘米直径的膜. 在热处理前后使用聚苯乙烯标准通过 GPC 测量样品的分子量. 表 5 显示了使用实施例 56 的方法制备的含间苯二酚芳化物的共聚酯碳酸酯的熔体稳定性的实施例. 在表中的%(重量)间苯二酚芳化物是指在聚合物中的%(重量)间苯二酚芳化物链成分, 其余的成分(mers)是有机碳酸酯成分.

表 5

实施例	%(重量)间苯二酚芳化物	%Mw 保留值, 熔体加工 ^c	%Mw 保留值, 胺检验 ^d
57 ^a	50	89.4	98
58 ^a	80	84	97.9
59 ^a	50	84.8	94
60 ^b	50	98.8	99.5
61 ^b	35	98.7	99.3

^a 最终反应混合物在 pH 10 下搅拌 5 分钟

^b 最终反应混合物在 pH 10-12 搅拌 20 分钟

^c 在挤压后

^d 在用二异丁基胺溶液处理后

实施例 62

将实施例 51 产物的样品(2g)和几种后文所述的其它材料溶解于二氯甲烷或氯仿(8 ml)中并在玻璃板上用医用刀片涂出约 250 微米厚度的膜. 蒸发掉溶剂而留下约 40 微米厚的膜, 并用水将其从玻璃板悬浮出来. 试验 Gardner XL-835 雾度计测量膜的雾度值.

结果列于表 6. 评价下面的其它材料: 商品双酚 A 聚碳酸酯(PC)、间苯二甲酸酯与对苯二甲酸酯比率为 1:1 并且具有约 50,000 分子量

的间苯二酚聚芳化物(RPA)、PC与实施例6的产物的共混物和两种PC-RPA共混物。

表6

膜材料	雾度, %
实施例51	0.8
PC	0.8
RPA	0.8
PC/实施例6, 1.5:1	12.7
PC/RPA, 4:1	69.0
PC/RPA, 1:1	38.5

这些结果表明与不含碳酸酯嵌段的聚芳化物相比, 实施例51的嵌段共聚酯碳酸酯与聚碳酸酯的共混物具有改善的相容性。

实施例63-67

往配有回流冷凝器、机械搅拌器和均压加液漏斗的1升三颈烧瓶中加入各种量的间苯二酚和三乙胺以及100 ml 二氯甲烷。将烧瓶充入氮气并用4-8分钟滴加各为10.151 g (50 mmol)的间苯二甲酰氯和对苯二甲酰氯在150 ml 二氯甲烷中的溶液并保持轻微的回流。将混合物在回流温度下再搅拌30分钟, 然后转移到分液漏斗并用水洗一次、用稀盐酸洗两次并再用水洗。

将低聚物溶液转移到类似于实施例46-55的光气化反应器中。加入双酚A、三乙胺(1%(摩尔), 基于双酚A)、水和作为链终止剂的对-枯基苯酚后, 按所述实施例的所述进行光气化。结果和产品参数列于表7。所有所述共聚物均包含50%的聚芳化物单元。

RD-26354/USA, 其为 CIP.

表 7

实施例	间苯二酚, g	三乙胺, ml	双酚 A, g	用于光气化的 CH_2Cl_2 , ml	用于光气化的 的水, ml	聚酯中间 体, M_w	聚酯中间 体, M_n	产物, M_w
63	13.76	36	22	250	50	10,500	3,500	77,200
64	12.23	32	21.7	250	50	20,000	6,300	85,500
65	11.59	32	21.5	250	50	28,500	10,700	86,300
66	11.236	31	21.2	250	50	43,700	13,500	90,500
67	22.02	58	31	300	55	3,550	1,440	32,700

实施例 68-70

往配有衬玻璃叶轮、回流冷凝器和循环回路的 30 升玻璃反应器中装入间苯二酚(1355 g, 12.3 mol)、三乙胺(34 ml, 2%(摩尔))、间苯二酚单苯甲酸酯(73 g, 2.85%(摩尔))、9 升二氯甲烷和 2 升水。在循环和充入氮气下搅拌混合物。用 8 分钟加入间苯二甲酰氯(1218 g, 6 mol)和对苯二甲酰氯(1218 g, 6 mol)在 3 升二氯甲烷中的溶液。同时, 以 150 ml/min 的速率加入 50%氢氧化钠水溶液 8.5 分钟。反应的 pH 在 6 到 8 之间, 最终达到 7-8.5。搅拌再持续另外 12 分钟, 并定期取出样品供 GPC 分析。在将光气加入反应之前, 导入 2 升水。在加入光气时, 对于第一个 50%的光气(0.2 lbs)来说, 反应的 pH 保持在 7-8, 然后在加入剩余的 50%光气(0.2 lbs)时, pH 提高到 9.5-10.5。加入的光气总量为基于理论上存在的酚基摩尔数化学计量的量的 4 倍, 所述理论存在的酚基摩尔数通过从加入的总酚基摩尔数减去加入的酰氯的总摩尔数计算。从反应混合物分离出有机相, 用 1N 盐酸、0.1N 盐酸洗涤, 并用水洗涤 3 次。最后从甲醇沉淀出聚合物。分离以及挤压后的材料的分子量在表 8 中显示, 表 8 还列出了实施例 69 和 70 的相似数据, 除了使用不同水平的间苯二酚单苯甲酸酯外, 实施例 69 和 70 的材料以与实施例 68 相同的方式制备。YI 值在用挤压样品制备的 10 密尔片上测得。

表 8

实施例	Mw-粉末	Mw-颗粒	YI
68	53646	50787	6.34
69	48655	45884	5.8
70	41786	40183	3.8

实施例 71

将实施例 63-67 的各种嵌段共聚酯碳酸酯是共混商品双酚 A 聚碳酸酯的溶液, 并使用实施例 62 的方法从这些溶液流延膜。进行雾度

测量并且其结果列于表 9。

表 9

共聚物实施例	共聚物, g	PC, g	雾度, %
63	0.4	1.6	4.32
63	0.8	1.2	5.54
63	1.0	1.0	22.6
63	1.5	0.5	14.6
63	2.0	0.0	0.33
64	2.0	0.0	0.27
65	2.0	0.0	0.29
66	2.0	0.0	0.22
67	0.4	1.6	0.58
67	0.8	1.2	1.09
67	1.0	1.0	1.27
67	1.5	0.5	2.75
67	2.0	0.0	0.39

显然纯共聚物以及某些使用实施例 67 的共聚酯碳酸酯的共混物提供了基本透明无浑浊的膜。

实施例 72

通过干混后挤压制备 PC 与不同比例的其间苯二甲酸酯与对苯二甲酸酯基比率为 1:1 的 RPA 或实施例 51 的产品以及各种着色剂(2% 的二氧化钛、0.6% 的炭黑、0.47% 的黑色染料, 均以总共混物的总量 % 计)的共混物, 并注模形成测试样品。将样品在配有硼硅酸盐内外滤光器(每平方米 0.77 瓦(W/m²)的辐照度, 340 纳米(nm))的 Atalas Ci35a 氙弧老化试验机中进行加速老化测试, 使用 160 分钟的光照、5 分钟黑暗和 15 分钟黑暗并伴喷水的循环处理。在总共曝光 935 千焦/平方米(kJ/m²)后保光性(60°角)比例列在表 10。

表 10

聚合物	着色剂	保光性, %
PC	二氧化钛	17
PC/RPA 10%	二氧化钛	14
PC/RPA 20%	二氧化钛	30
PC/实施例 51 10%	二氧化钛	36
PC/实施例 51 20%	二氧化钛	37
PC	炭黑	11
PC/RPA 10%	炭黑	22
PC/RPA 20%	炭黑	58
PC/实施例 51 10%	炭黑	40
PC/实施例 51 20%	炭黑	69
PC	黑色染料	70
PC/RPA 10%	黑色染料	55
PC/RPA 20%	黑色染料	77
PC/实施例 51 10%	黑色染料	70
PC/实施例 51 20%	黑色染料	87

这些结果表明了本发明的嵌段共聚酯碳酸酯提供了相应于纯聚碳酸酯在耐候性上的改善。

实施例 73

干混 PC、30%商品聚(对苯二甲酸 1,4-丁二酯)(PBT)和 0.47%实施例 72 的黑色染料(均为总共混物的%(重量))、挤压并单独和与具有 1:1 间苯二甲酸酯与对苯二甲酸酯基比例的 RPA 或实施例 51 的产物一起注塑成在实施例 72 的装置中评价的测试样品。测定每个样品引起 50%光泽损失所需的在 340 nm 处的曝光量(kJ/m²)；结果列于表 11。

表 11

PC, %	PRA, %	实施例 51, %	曝光量, kJ/m ²
70	--	--	420
50	20	--	864
30	--	40	1,400

从表 11 可再次明显看出本发明的嵌段共聚酯碳酸酯显著改善了共混物的耐候性。

实施例 74

通过熔体挤压制备嵌段共聚酯碳酸酯与商品聚(对苯二甲酸 1,4-丁二酯)的共混物。所述 PBT 具有 1.17 dl./g. 的 IV (30°C, 1:1 苯酚/1,1,2,2-四氯乙烷)。所述共聚酯碳酸酯具有 50%(重量)碳酸酯嵌段含量, 其聚芳化物嵌段包含 60:40 的对苯二甲酸酯:间苯二甲酸酯单元。使用 DSC 以每分钟 20°C 的加热速率测定玻璃化温度。采用 ASTM D256 测定凹口伊佐德冲击强度。雾度%如实施例 62 那样在八分之一英寸厚条上进行。耐汽油性如 R. L. Bergen 在 SPE Journal, 18 卷(6 期), 1-4 页(1962)中的所述使用 Mobile Premium 无铅汽油和 Bergen 夹具进行。动态粘度值使用流变学动态分光计(RDS)在 250°C 测定。在模塑测试件上测得的性质在表 12 给出。

表 12

% (重量) PBT	Tg (°C)	动态粘度, 泊		凹口伊佐德 冲击强度, ft.-lb./inch	%雾度	耐汽油性, ε in./in. × 100
		1 rad/sec	100 rad/sec			
0	143	91809	45234	15.0	5.12	0.73
10	129	52581	30643	18.9	5.51	0.75
20	115	41376	25726	19.9	4.45	0.73
35	98	35836	22145	26.2	5.32	0.66
50	81	29256	19077	20.4	7.05	1.06
65	64	23319	16426	25.3	87.4	>1.69
80	50	21732	15331	--	--	>1.69
90	48	14474	11367	1.0	--	>1.69
100	43	9466	7864	0.9	--	>1.69

实施例 75

通过熔体挤压制备嵌段共聚酯碳酸酯与商品聚(对苯二甲酸乙二酯)的共混物。所述 PET 具有 0.78dl/g 的 IV (30°C, 1:1 苯酚/1,1,2,2-四氯乙烷)。所述共聚酯碳酸酯具有 50%(重量)的碳酸酯嵌段含量, 并且其聚芳化物嵌段包含 60:40 对苯二甲酸酯:间苯二甲酸酯单元。玻璃化温度、凹口伊佐德冲击强度值、%雾度和耐汽油性如实施例 74 所述那样测定。使用流变学动态光度计(RDS)在 275°C 测定动态粘度值。在模塑测试件上测得的性质列于表 13。

表 13

% (重量) PET	Tg (°C)	动态粘度, 泊		凹口伊佐德 冲击强度, ft.-lb/inch	%雾度	耐汽油性, ε in./in. × 100
		1 rad/sec	100 rad/sec			
0	139	26078	19505	14.6	6.61	1.09
10	131	14548	12097	17.3	5.71	0.54
20	122	11129	9602	8.8	5.87	0.5
35	107	--	--	2.0	7.53	0.7
50	100	5072	4145	1.2	9.77	0.51
65	92	5750	4452	1.0	10.4	0.5
80	85	4735	--	0.7	13.8	0.5
90	80	2467	--	0.6	26.1	0.49
100	77	1436	1426	--	18.1	0.49

实施例 76

通过熔体挤压制备嵌段共聚酯碳酸酯与商品聚(1,4-环己烷二甲醇对苯二甲酸酯)的共混物。所述 PCT 具有 0.77 dl./g 的标称固有粘度。所述共聚酯碳酸酯具有 40%(重量)的碳酸酯嵌段含量, 并且其聚芳化物嵌段包含 50:50 对苯二甲酸酯:间苯二甲酸酯单元。玻璃化温度、凹口伊佐德冲击强度值、%雾度和耐汽油性如实施例 74 所述那样测定。使用流变学动态光度计(RDS)在 275°C 测定动态粘度值。在模塑测试件上测得的性质列于表 14。

表 14

% (重量) PCT	Tg (°C)	动态粘度, 泊		凹口伊佐德 冲击强度, ft.-lb/inch	%雾度	耐汽油性, ϵ in./in. \times 100
		1 rad/sec	100 rad/sec			
0	141	12746	10871	15.7	5.35	0.5
10	139	7354	6519	14.4	4.44	0.5
20	130	6130	5295	15.6	4.41	0.8
35	123	5453	4672	16.8	4.84	1.19
50	119	--	--	18.0	5.86	1.17
65	113	--	--	20.3	59.5	>1.69
80	107	--	--	14.8	13.1	>1.69
90	103	--	--	20.8	18.0	>1.69
100	96	--	--	--	--	>1.69

实施例 77

通过熔体挤压制备嵌段共聚酯碳酸酯与商品聚(1,4-环己烷二甲基-1,4-环己烷二羧酸酯)的共混物。所述 PCCD 具有在 250°C 下的 2400 泊的熔体粘度。所述共聚酯碳酸酯具有 50%(重量)的碳酸酯嵌段含量, 并且其聚芳化物嵌段包含 50:50 对苯二甲酸酯:间苯二甲酸酯单元。玻璃化温度、凹口伊佐德冲击强度值、%雾度和耐汽油性如实施例 74 所述那样测定。使用流变学动态光度计(RDS)在 250°C 测定动态粘度值。在模塑测试件上测得的性质列于表 15。

表 15

% (重量) PCCD	Tg 1 (°C)	Tg 2 (°C)	动态粘度, 泊		凹口伊佐德 冲击强度, ft.-lb/inch	%雾 度	耐汽油性, ϵ in./in. \times 100
			1 rad/sec	100 rad/sec			
0	--	143	70152	38401	14.4	2.88	1.13
10	142	126	17435	13663	13.3	7.98	0.49
20	141	119	18058	13584	15.4	7.58	0.48
35	139	107	6993	6203	18.4	16.0	0.5
50	139	98	4899	4514	20.2	71.5	0.86
65	--	87	3112	2977	24.6	85.1	>1.69
80	--	77	1533	1488	22.0	25.0	>1.69
90	--	73	1189	1179	20.3	14.6	>1.69
100	--	66	2441	2300	19.7	16.4	>1.69

实施例 78

通过熔体挤压制备嵌段共聚酯碳酸酯与商品苯乙烯-丙烯腈共聚物的共混物。所述 SAN 具有约 25% (摩尔) 的 AN 含量。所述共聚酯碳酸酯具有 40% (重量) 的碳酸酯嵌段含量, 并且其聚芳化物嵌段包含 50:50 对苯二甲酸酯:间苯二甲酸酯单元。玻璃化温度、凹口伊佐德冲击强度值和耐汽油性如实施例 74 所述那样测定。使用流变学动态光度计 (RDS) 在 275°C 测定动态粘度值。因为所述共混物基本上不透明, 所以没有测定雾度值。在模塑测试件上测得的性质列于表 16。

表 16

% (重量) SAN	Tg 1 (°C)	Tg 2 (°C)	动态粘度, 泊		凹口伊佐德 冲击强度, ft.-lb/inch	耐汽油性, ϵ in./in. \times 100
			1 rad/sec	100 rad/sec		
0	--	141	12746	10871	13.1	0.75
10	114	141	15270	9136	2.5	0.76
20	112	138	15407	8011	1.4	0.74
35	111	136	9290	5511	0.9	0.73
50	109	136	2980	2582	0.6	0.75
65	110	137	1695	1443	0.2	0.76
80	109	136	1167	1024	0.2	0.74
90	109	--	927	839	0.2	0.73
100	109	--	754	702	0.2	0.72

实施例 79

通过熔体挤压制备嵌段共聚酯碳酸酯与商品聚甲基丙烯酸甲酯的共混物。所述 PMMA 在 275°C 具有 2300 泊的熔体粘度。所述共聚酯碳酸酯具有 50%(重量)的碳酸酯嵌段含量, 并且其聚芳化物嵌段包含 50:50 对苯二甲酸酯:间苯二甲酸酯单元。玻璃化温度、凹口伊佐德冲击强度值和耐汽油性如实施例 74 所述那样测定。使用流变学动态光度计(RDS)在 275°C 测定动态粘度值。因为所述共混物基本上不透明, 所以没有测定雾度值。在模塑测试件上测得的性质列于表 17。

表 17

% (重量) PMMA	Tg 1 (°C)	Tg 2 (°C)	动态粘度, 泊		凹口伊佐德 冲击强度, ft.-lb/inch	耐汽油性, ϵ in./in. \times 100
			1 rad/sec	100 rad/sec		
0	--	143	21805	16899	14.4	1.13
10	108	142	26441	14893	2.8	1.17
20	108	141	24570	12084	1.0	1.13
35	108	142	13792	8586	1.1	1.06
50	108	143	7464	5480	0.8	0.94
65	108	141	3983	3243	0.3	0.66
80	108	142	2174	2586	0.3	--
90	107	142	2700	2191	0.3	--
100	107	--	2272	1832	0.2	--

实施例 80

通过熔体挤压制备嵌段共聚酯碳酸酯与商品聚(BPA-碳酸酯)-共聚-聚(二甲基硅氧烷)的共混物。所述共聚物具有约 20%(重量)的二甲基硅氧烷嵌段单元。所述共聚酯碳酸酯具有 50%(重量)的碳酸酯嵌段含量, 并且其聚芳化物嵌段包含 50:50 对苯二甲酸酯:间苯二甲酸酯单元。玻璃化温度、凹口伊佐德冲击强度值和耐汽油性如实施例 74 所述那样测定。使用流变学动态光度计(RDS)在 275°C 测定动态粘度值。因为所述共混物基本上不透明, 所以没有测定雾度值。在模塑测试件上测得的性质列于表 18。

表 18

% (重量) PDMS	Tg (°C)	动态粘度, 泊		凹口伊佐德冲 击强度, ft.- lb/inch	耐汽油性, ϵ in./in. \times 100
		1 rad/sec	100 rad/sec		
0	142	21805	16899	14.4	1.13
10	143	22559	14878	14.5	1.09
20	144	27721	14949	13.3	1.25
35	143	34989	14385	13.3	--
50	145	41927	13794	17.6	--
65	144	41928	11544	14.3	--
80	145	46669	10854	12.1	--
90	145	48947	10425	8.5	--
100	145	61373	12353	6.0	--

虽然前面为了说明而提出了典型的实施方案, 但是前面的说明并不能看作是对本发明范围的限定。因此, 在没有背离本发明的精神和范围的情况下, 本领域技术人员可作出各种修改、适配和替换。