



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 114787234 B

(45) 授权公告日 2024. 11. 12

(21) 申请号 202080087304.X

(22) 申请日 2020.12.15

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114787234 A

(43) 申请公布日 2022.07.22

(30) 优先权数据
19216480.4 2019.12.16 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.06.16

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2020/086099 2020.12.15

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/122514 DE 2021.06.24

(73) 专利权人 科思创德国股份有限公司
地址 德国勒沃库森

(72) 发明人 A·迈耶 J·海尔 H·W·豪雅
A·贝尔廷

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001
专利代理师 张华 李唐

(51) Int.Cl.
C08G 63/64 (2006.01)
C08G 63/78 (2006.01)
C08G 63/83 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 101889041 A, 2010.11.17
CN 113166384 A, 2021.07.23
JP H1087799 A, 1998.04.07
审查员 祝杰

权利要求书4页 说明书16页

(54) 发明名称

得自脂族二酸和脂族二醇的聚酯碳酸酯及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种从脂族二酸和脂族二醇出发制备聚酯碳酸酯的方法,根据该方法制备的聚酯碳酸酯以及包含所述聚酯碳酸酯的模塑料和成型体。根据本发明的方法是直接合成,其中构建后续聚酯碳酸酯的所有结构要素在第一方法步骤中已经作为单体存在并且其中使用两种催化剂。

1. 借助于熔融酯交换制备聚酯碳酸酯的方法, 包括以下步骤:

(i) 在至少一种脂族二羟基化合物的存在下和在第一催化剂和/或第二催化剂的存在下, 至少使至少一种直链脂族二羧酸和/或至少一种脂环族二羧酸与至少一种碳酸二芳基酯反应,

(ii) 在第一催化剂和第二催化剂的存在下, 使得自方法步骤(i)的混合物进一步缩合, 至少除去缩合时解离的化学化合物,

其中第一催化剂是至少一种叔氮碱,

其中第二催化剂是至少一种起碱性作用的碱金属盐,

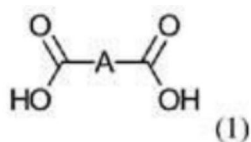
并且其中方法步骤(ii)中碱金属阳离子的比例为0.0008至0.0030重量%, 基于方法步骤(i)中使用的所有组分计。

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

3. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于, 所述至少一种脂族二羟基化合物选自异甘露醇、异艾杜醇和异山梨醇。

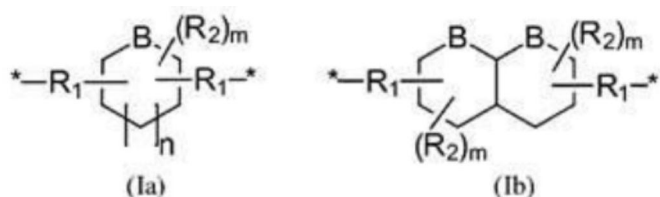
4. 根据权利要求3所述的方法, 其特征在于, 所述至少一种脂族二羟基化合物是异山梨醇。

5. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法, 其特征在于, 所述至少一种直链脂族二羧酸和/或所述至少一种脂环族二羧酸由通式(1)表示:



其中A代表 R_3 或代表式(Ia)或(Ib)之一,

其中 R_3 代表具有3至16个碳原子的直链亚烷基, 并且该亚烷基任选地被单取代或多取代, 或者



其中

B在每种情况下彼此独立地代表 CH_2 基团、O或S,

R_1 在每种情况下彼此独立地代表单键或具有1至10个碳原子的亚烷基, 和

R_2 在每种情况下彼此独立地代表具有1至10个碳原子的烷基,

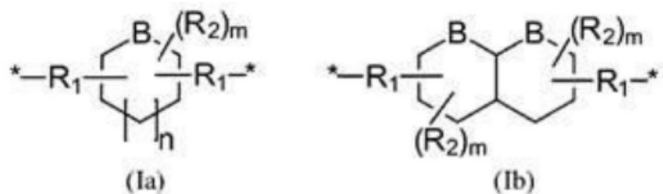
n是0至3的数,

m是0至6的数, 和“*”给出式(1)的羧酸基团存在的位置。

6. 根据权利要求5所述的方法,

其中A代表R₃或代表式 (Ia) 或 (Ib) 之一,

其中R₃代表具有3至8个碳原子的直链亚烷基,并且该亚烷基任选地被单取代或多取代,或者



其中

B在每种情况下彼此独立地代表CH₂基团、0或S,

R₁在每种情况下彼此独立地代表单键或具有1至9个碳原子的亚烷基,和

R₂在每种情况下彼此独立地代表具有1至9个碳原子的烷基,

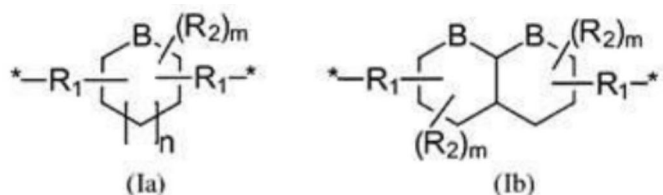
n是0至2的数,

m是0至3的数,和“*”给出式 (1) 的羧酸基团存在的位置。

7. 根据权利要求5的方法,

其中A代表R₃或代表式 (Ia) 或 (Ib) 之一,

其中R₃代表具有3至6个碳原子的直链亚烷基,并且该亚烷基任选地被单取代或多取代,或者



其中

B在每种情况下彼此独立地代表CH₂基团、0或S,

R₁在每种情况下彼此独立地代表单键或具有1至8个碳原子的亚烷基和R₂在每种情况下彼此独立地代表具有1至8个碳原子的烷基,

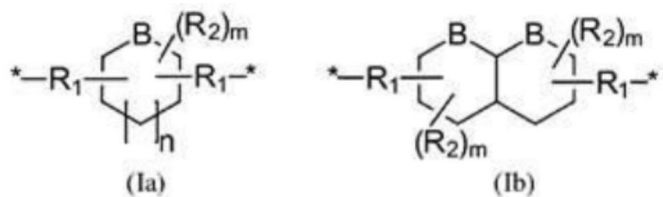
n是0至1的数,

m是0至2的数,和“*”给出式 (1) 的羧酸基团存在的位置。

8. 根据权利要求5所述的方法,

其中A代表R₃或代表式 (Ia) 或 (Ib) 之一,

其中R₃代表具有3或4个碳原子的直链亚烷基,并且该亚烷基任选地被单取代或多取代,或者



其中

B在每种情况下彼此独立地代表CH₂基团、0或S,

R_1 在每种情况下彼此独立地代表单键或具有1至5个碳原子的亚烷基,和

R_2 在每种情况下彼此独立地代表具有1至8个碳原子的烷基,

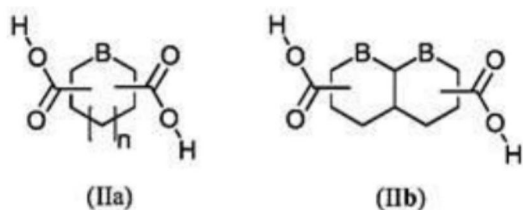
n 是1,

m 是0,和“*”给出式(1)的羧酸基团存在的位置。

9.根据权利要求5所述的方法,

其中 R_1 代表单键。

10.根据权利要求5所述的方法,其特征在于, R_3 选自 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 和 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 并且所述脂环族二羧酸是氢化二聚脂肪酸或式(IIa)、(IIb)的化合物或其混合物

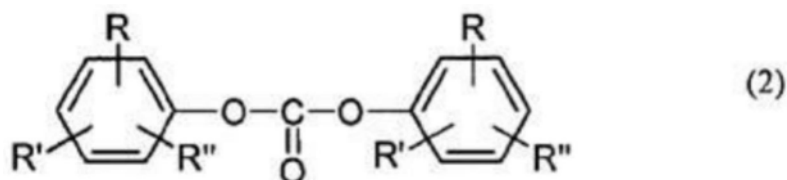


其中

B 在每种情况下彼此独立地代表 CH_2 基团或选自O和S的杂原子,并且 n 是0至3的数。

11.根据权利要求10所述的方法,其特征在于,所述至少一种脂环族二羧酸是环己烷-1,4-二甲酸。

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



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

13.根据权利要求12所述的方法,其特征在于,所述至少一种碳酸二芳基酯是碳酸二苯酯。

14.根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其特征在于,所述第一催化剂选自衍生自胍的碱、4-二甲氨基吡啶、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯(DBN)、1,5,7-三氮杂双环[5.4.0]癸-5-烯以及这些物质的混合物。

15.根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其特征在于,第一催化剂的用量为0.002至0.1重量%,基于方法步骤(i)中使用的所有组分计。

16.根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其特征在于,所述第一催化剂选自衍生自胍的碱、4-二甲氨基吡啶、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯(DBN)、1,5,7-三氮杂双环[5.4.0]癸-5-烯以及这些物质的混合物,其中第一催化剂的用量为0.002至0.1重量%,基于方法步骤(i)中使用的所有组分计。

17. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法, 其特征在于, 所述第二催化剂选自苯酚钠、苯酚锂、氢氧化钠、氢氧化锂、苯甲酸钠、苯甲酸锂及其混合物。

18. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法, 其特征在于, 在方法步骤(ii)中借助于真空除去缩合时解离的化学化合物。

19. 聚酯碳酸酯, 其可通过根据权利要求1至18中任一项所述的方法获得。

20. 模塑料, 其包含根据权利要求19所述的聚酯碳酸酯。

21. 成型体, 其包含根据权利要求19所述的聚酯碳酸酯。

得自脂族二酸和脂族二醇的聚酯碳酸酯及其制备方法

[0001] 本发明涉及一种由脂族、优选脂环族二酸和脂族二醇出发制备聚酯碳酸酯的方法,通过该方法制备的聚酯碳酸酯本身、包含该聚酯碳酸酯的模塑料以及包含该聚酯碳酸酯的成型体。

[0002] 已知聚酯、聚碳酸酯和聚酯碳酸酯在机械、耐热变形性和耐风化性方面具有良好的性能。取决于所用单体,每组聚合物都具有这类材料特有的某些关键特征。例如,聚碳酸酯具有特别好的机械性能,而聚酯通常表现出更好的耐化学品性。取决于所选单体,聚酯碳酸酯显示出所述两组的性能特征。

[0003] 芳族聚碳酸酯或聚酯尽管通常具有良好的性能特征,但在耐老化性和耐候性方面表现出弱点。例如,由于吸收紫外光导致这些热塑性材料变黄和任选变脆。脂族聚碳酸酯和聚酯碳酸酯在这方面具有更好的性能,特别是更好的耐老化性和/或耐候性以及更好的光学性能(例如透射率)。

[0004] 脂族聚碳酸酯或聚酯碳酸酯的缺点通常是其玻璃化转变温度低。因此使用脂环族醇作为(共聚)单体是有利的。这种脂环族醇例如是TCD醇(三环癸烷二甲醇)、环己烷二醇、环己烷二甲醇和基于1,4:3,6-二脱水己糖醇如异山梨醇和异构体异甘露醇和异艾杜醇的生物基二醇。为了进一步提高玻璃化转变温度,还可以使用脂环族酸作为(共聚)单体,如环己烷-1,2-、-1,3-或-1,4-二甲酸或相应的萘衍生物。根据反应物的选择,然后获得聚酯或聚酯碳酸酯。本申请涉及将原料即例如异山梨醇和脂族、优选脂环族二酸直接转化为相应的聚酯碳酸酯。Oh等人在Macromolecules 2013,46,2930-2940中描述了环己烷二羧酸与异山梨醇的聚酯。然而,本发明优选涉及聚酯碳酸酯。

[0005] 聚酯碳酸酯以工业规模例如通过相应的含酯单体与二醇的酯交换来制备。例如,环己烷-1,4-二甲醇与环己烷-1,4-二羧酸的聚酯是从二酸的二甲酯出发来制备的(这种聚酯和聚碳酸酯的共混物:杜邦的Xyrex®)。

[0006] 然而,对于酯交换反应,苯酯比它们的脂族类似物具有明显更高的反应性。EP 3026074 A1和EP 3248999 A1中描述了具有苯酯作为中间步骤的制备聚酯碳酸酯的方法。

[0007] 在EP 3026074 A1中,在实施例1中描述了二酸与苯酚直接反应生成相应的酯。在EP 3026074 A1的实施例2中,二甲酯与苯酚反应。然而,这两种制备苯酯的变体的产率仍然能够进一步提高。然后制备聚酯碳酸酯。

[0008] EP 3248999 A1描述了在溶剂中并使用光气制备二苯酯。由于生成脂族聚酯碳酸酯的后续反应不涉及使用光气,在设备的一部分中的光气方法与酯交换方法的结合是非常不利的。因此,EP 3248999 A1中描述的方法也不是最佳的。

[0009] 在Kricheldorf等人(Macromol.Chem.Phys 2010,211,1206-1214)中记载了,基于环己烷二羧酸和异山梨醇的聚酯不能从环己烷二酸或环己烷二甲酯出发获得(或仅产生非常低的分子量),并且仅能由环己烷二羧酸的酰氯制得。

[0010] 例如在W0 01/32742 A1中描述了芳族聚酯碳酸酯的简单制备。那里示出了一种直接合成或一锅法合成,即,其中构建后续聚酯碳酸酯的所有结构要素在合成开始时已经作为单体存在的合成。在此,芳族二羟基化合物例如双酚A、羧酸二酯和芳族或直链脂族二酸

用作单体。由于该文献仅制备了芳族聚酯碳酸酯,因此可以在缩合反应中使用300℃的温度,除去所形成的苯酚。当制备脂族聚酯碳酸酯时,不可能使用这样的温度,因为脂族二醇在该温度负荷下消除和/或易于热分解。然而,为了构建所需的高分子量,同时又需要高温。在此,脂族和芳族二醇的不同反应性变得特别明显。由该文献已知,例如,异山梨醇很少完全构建到聚合物中,而是取决于所选择的反应条件,在聚合反应过程中损失掉至多25%的异山梨醇。因此,将芳族二醇的反应条件转移到脂族二醇并非容易办到的。这从以下事实尤其可以看出,即,W001/32742 A1中的缩聚(对应于方法步骤(ii))的反应时间在较高温度下比根据本发明观察到的明显更长。该文件还描述了在实施例中使用非常少量的碱金属离子作为催化剂,和在通用部分中使用了非常宽的用量范围。此外,使用季氮碱作为另外的催化剂。这些通常是难挥发的盐,它们大都保留在反应系统中。此外,所得二酯然后与芳族醇(例如苯酚)反应生成聚酯碳酸酯。酚的酸度明显高于脂族醇。

[0011] JP1992-345616 A和DE2438053 A1中同样使用芳族结构单元并相应使用高温。由于上述原因,不可能将那里的教导转移到脂族结构单元上。

[0012] 因此,从该现有技术出发,本发明的目的在于提供一种借助于熔融酯交换由脂族、优选脂环族二酸和脂族二醇制备聚酯碳酸酯的方法,该方法特别简单,并且同时提供了一种具有合适摩尔质量的聚酯碳酸酯。在此,“简单”尤其应理解为是指其设备不复杂、包括很少阶段、尤其是纯化阶段和/或因此在经济上和生态上有利的方法。

[0013] 在此,合适的摩尔质量被理解为是指具有1.17至1.35、优选1.18至1.32、特别优选1.20至1.31的相对溶液粘度的聚合物,在每种情况下在二氯甲烷中在5g/l的浓度下在25℃下用乌氏粘度计测量。本领域技术人员已知借助于乌氏粘度计确定相对溶液粘度。根据本发明,这优选根据DIN 51562-3;1985-05进行。在此,测量要测量的聚酯碳酸酯通过乌氏粘度计的通过时间,以便随后确定聚合物溶液与其溶剂之间的粘度差异。为此,首先借助于测量纯溶剂二氯甲烷、三氯乙烯和四氯乙烯校准乌氏粘度计(在此始终进行至少3次测量,最多9次测量)。随后用溶剂二氯甲烷进行实际校准。然后将聚合物样品称重,溶解在二氯甲烷中,然后三次测定该溶液的通过时间。通过Hagenbach校正对通过时间的平均值进行校准,并计算相对溶液粘度。

[0014] 在溶液粘度高于所给出的范围的情况下,热塑性可加工性仅能很困难地实现。溶液粘度过低导致机械和热性能不足。

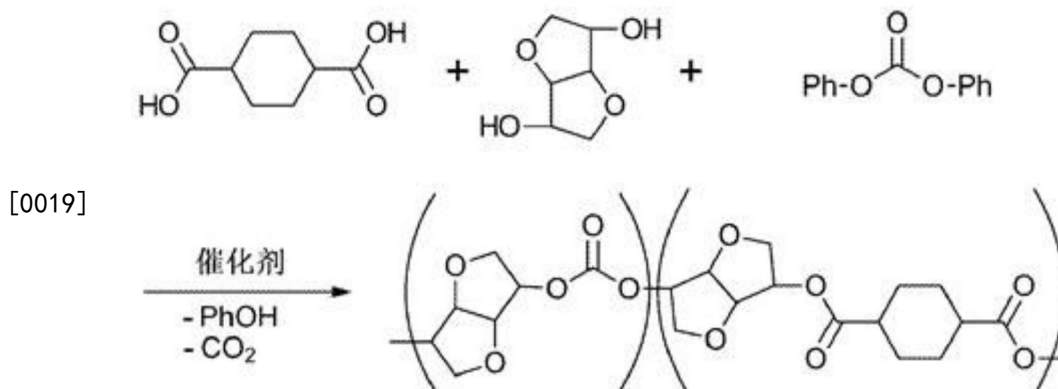
[0015] 本发明已经实现了上述目的中的至少一个,优选全部。令人惊讶地发现,借助于熔融酯交换以直接合成或一锅合成由脂族、优选脂环族二酸和脂族二醇合成聚酯碳酸酯是可行的,其中构建后续聚酯碳酸酯的所有结构要素在合成开始时已经作为单体存在。

[0016] 然而,已证实,为此需要使用两种特别选择的催化剂的混合物,其中反应混合物中碱金属阳离子的比例也必须在特定范围内。一方面,令人惊讶的是,尽管存在现有技术中描述的偏见,直接合成也适用于脂族(优选脂环族)二羧酸、脂族二羟基化合物(根据本发明也称为脂族二醇)和碳酸二芳基酯的反应。在此,可以使用不同摩尔比的脂族、优选脂环族二酸和脂族二醇,并且仍然获得具有合适摩尔质量的聚合物。然而,脂族、优选脂环族二酸和脂族二醇的特定摩尔比是特别有利的。

[0017] 此外令人惊讶的是,对聚合反应的成功起决定作用的不是催化剂混合物中催化剂的总量,而是碱金属阳离子的比例。以此方式能够找到一种由脂族、优选脂环族二酸和脂族

二醇获得聚酯碳酸酯的方法,其特别简单,即,设备不复杂、需要很少阶段、尤其是纯化阶段并因此在经济上和生态上是有利的。此外已证实有利的是,根据本发明的叔氮碱,特别是DMAP,可以通过真空从系统中除去。因此可以有效且容易地从系统中除去催化剂。

[0018] 制备根据本发明的聚酯碳酸酯的方法例如可以通过环己烷二甲酸、异山梨醇和碳酸二苯酯的反应示意性描述如下:



[0020] (列举这三种特定的起始物质仅用于阐明本发明,不应理解为限制)。

[0021] 在根据本发明的直接合成中,首先通过二氧化碳逸出而观察到气体形成。如果在气体形成基本平息之后从混合物中取样,则可以分析证明已经形成了低聚物。这些低聚物在进一步的步骤中缩合成根据本发明的聚酯碳酸酯。此外,可以观察到根据本发明的聚酯碳酸酯在¹H-NMR中具有比EP3026074 A1中描述的通过两阶段法制备的聚酯碳酸酯更多的苯基端基。即使在根据本发明的实施例中用稍微过量的异山梨醇来工作,仍然形成苯基端基。这些是有利的,因为OH端基是水解不稳定的,特别是在聚合物的高加工温度下,会导致酯交换反应,并且还会损害热稳定性。

[0022] 因此,根据本发明提供了一种借助于熔融酯交换制备聚酯碳酸酯的方法,包括以下步骤:

[0023] (i) 在至少一种脂族二羟基化合物的存在下和在第一催化剂和/或第二催化剂的存在下,使至少一种直链脂族二羧酸和/或至少一种环脂族二羧酸与至少一种碳酸二芳基酯反应,和

[0024] (ii) 在第一和第二催化剂的存在下使得自方法步骤(i)的混合物进一步缩合,至少除去缩合时解离的化合物,

[0025] 其中第一催化剂是至少一种叔氮碱,

[0026] 其中第二催化剂是至少一种起碱性作用的碱金属盐,

[0027] 并且其中方法步骤(ii)中碱金属阳离子的比例为0.0008至0.0030重量%,基于方法步骤(i)中使用的所有组分计。

[0028] 根据本发明同样提供了一种借助于熔融酯交换制备聚酯碳酸酯的方法,包括以下步骤:

[0029] (i) 在至少一种脂族二羟基化合物的存在下和在第一催化剂和/或第二催化剂的存在下,使至少一种脂环族二羧酸与至少一种碳酸二芳基酯反应,和

[0030] (ii) 在第一和第二催化剂的存在下使得自方法步骤(i)的混合物进一步缩合,至少除去缩合时解离的化合物,

[0031] 其中第一催化剂是至少一种叔氮碱,

[0032] 其中第二催化剂是至少一种起碱性作用的碱金属盐,

[0033] 并且其中方法步骤(ii)中碱金属阳离子的比例为0.0008至0.0030重量%,基于方法步骤(i)中使用的所有组分计。

[0034] 在根据本发明的方法步骤(ii)中碱金属阳离子的比例为优选0.0009至0.0025重量%,特别优选0.0010至0.0020重量%,在每种情况下基于方法步骤(i)中使用的所有组分计。

[0035] 在一个优选的实施方式中,第一催化剂和第二催化剂存在于方法步骤(i)中。

[0036] 也可以在方法步骤(i)中使用部份量的第一催化剂和/或部份量的第二催化剂,然后在方法步骤(ii)中使用各自的剩余部分。

[0037] 然而,优选在方法步骤(i)中使用全部量的第一和/或第二催化剂。最优选地,在方法步骤(i)中使用两种催化剂的全部量。

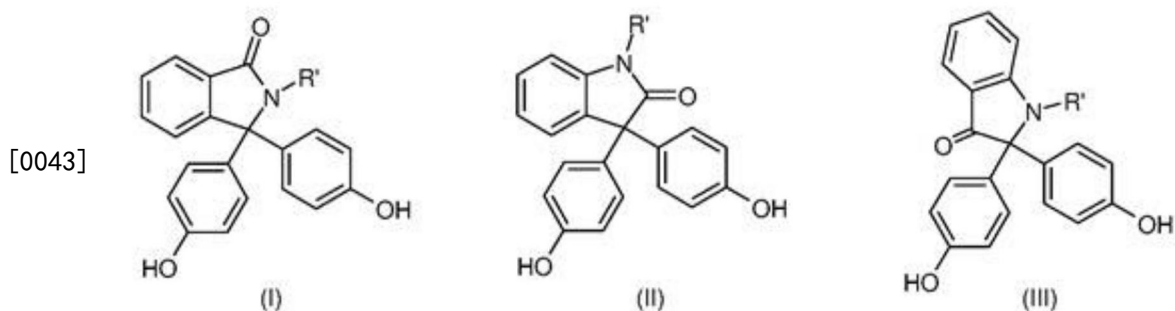
[0038] 根据本发明,在方法步骤(i)中至少发生至少一种直链脂族二羧酸和/或至少一种环脂族二羧酸与至少一种碳酸二芳基酯的反应。然而,根据本发明,不能排除由于至少一种脂族二羟基化合物的存在还发生进一步的反应。然而,根据本发明,优选进行方法步骤(i),直到可以观察到气体形成大大减少,然后才例如通过施加真空引发方法步骤(ii),以除去在冷凝过程中解离的化合物。然而,如上面已经描述的,根据本发明,可能不能清楚地将方法步骤(i)和(ii)彼此分开。

[0039] 方法步骤(i)

[0040] 根据本发明的方法被称为直接合成或一锅合成,因为在方法步骤(i)中,构建后续聚酯碳酸酯的所有结构要素已经作为单体存在。这优选意味着,根据本发明,所有脂族二羟基化合物、所有直链脂族和/或脂环族二羧酸以及所有碳酸二芳基酯都存在于该步骤中,即使当它涉及不止一种二羟基化合物、不止一种直链脂族和/或脂环族二羧酸和/或不止一种碳酸二芳基酯时。因此,根据本发明,优选在方法步骤(ii)中缩合成聚酯碳酸酯的所有单体在方法步骤(i)期间已经存在。根据本发明,同样包括在方法步骤(ii)中另外加入小比例的至少一种碳酸二芳基酯的实施方式。这可以有目的地用以降低所形成的聚酯碳酸酯的OH端基含量。例如在JP2010077398 A中描述了这样一种方法。然而,在此在方法步骤(ii)中少量添加的至少一种碳酸二芳基酯必需相应于方法步骤(i)中存在的至少一种碳酸二芳基酯,由此使构建后续聚酯碳酸酯的所有结构要素始终还作为单体存在于方法步骤(i)中并且不添加其他结构要素。因此,在这个意义上,该方法始终仍可称为直接合成或一锅合成。

[0041] 此外,本发明也不排除在方法步骤(i)中存在芳族二羟基化合物和/或芳族二羧酸。然而,这些优选仅以小比例存在。在方法步骤(i)中,特别优选另外存在至多20mol%、更优选至多10mol%、非常特别优选至多5mol%的芳族二羟基化合物,基于所用的二羟基化合物的总的物质的量计。同样特别优选的是,在方法步骤(i)中,除了芳族二羟基化合物之外,任选额外还存在至多20mol%,更优选至多10mol%,非常特别优选至多5mol%的芳族二羧酸,基于所用的二羧酸的总的物质的量计。在这些情况中,根据本发明优选始终还被称为脂族聚酯碳酸酯。然而,特别优选在方法步骤(i)中不使用芳族二羟基化合物。同样优选在方法步骤(i)中不使用芳族二羧酸。同样优选的是,在方法步骤(i)中既不使用芳族二羟基化合物也不使用芳族二羧酸。

[0042] 这些额外的芳族二羟基化合物优选选自双酚A、1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷、4,4'-二羟基联苯(DOD)、4,4'-二羟基二苯醚(DOD醚)、双酚B、双酚M、双酚(I)至(III)



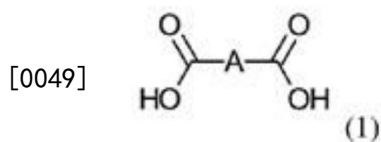
[0044] 其中,在式(I)至(III)中, R' 在每种情况下代表C1-C4烷基、芳烷基或芳基,优选代表甲基或苯基,非常特别优选代表甲基。

[0045] 这些额外的芳族二羧酸优选选自间苯二甲酸、对苯二甲酸、呋喃二甲酸和萘-2,6-二甲酸。已知少比例的这些芳族二酸可以减少脂族聚酯碳酸酯的吸水性。

[0046] 根据本发明,在方法步骤(i)中使用至少一种脂族二羟基化合物。所述至少一种脂族二羟基化合物优选选自环己烷-1,2-二醇、环己烷-1,3-二醇、环己烷-1,4-二醇、环己烷-1,2-二甲醇、环己烷-1,3-二甲醇、环己烷-1,4-二甲醇、三环癸烷二甲醇、3,9-双(1,1-二甲基-2-羟乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷、四氢呋喃-2,5-二甲醇和1,4:3,6-二脱水己糖醇如异甘露醇、异艾杜醇和异山梨醇。也可以使用任意混合物。所述至少一种脂族二羟基化合物非常特别优选是异山梨醇。

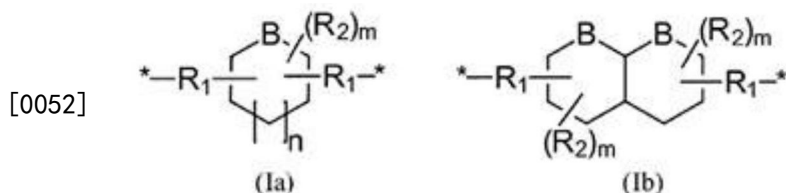
[0047] 同样地,根据本发明,在方法步骤(i)中,使用至少一种直链脂族二羧酸和/或至少一种脂环族二羧酸。优选使用至少一种脂环族二羧酸。还优选使用至少一种直链脂族二羧酸。同样优选使用直链脂族二羧酸和脂环族二羧酸的混合物。

[0048] 特别优选的是,所述至少一种直链脂族二羧酸和/或所述至少一种脂环族二羧酸由通式(1)表示:



[0050] 其中A代表 R_3 或代表式(Ia)或(Ib)之一,

[0051] 其中 R_3 代表具有3至16个碳原子、优选3至8个碳原子、特别优选3至6个碳原子、进一步优选3或4个碳原子的直链亚烷基,并且该亚烷基可以任选地被单取代或多取代,或者



[0053] 其中

[0054] B在每种情况下彼此独立地代表 CH_2 基团、O或S,

[0055] R_1 在每种情况下彼此独立地代表单键或具有1至10个碳原子的亚烷基,优选单键

或具有1至9个碳原子的亚烷基,特别优选单键或具有1至8个碳原子的亚烷基,同样优选单键或具有1至5个碳原子的亚烷基,特别优选单键,和

[0056] R_2 在每种情况下彼此独立地代表具有1至10个碳原子、优选1至9个碳原子、特别优选1至8个碳原子的烷基,

[0057] n 是0至3的数,优选0至2,特别优选0至1,非常特别优选1,

[0058] m 是0至6的数,优选0至3,特别优选0至2,非常特别优选0,和“*”给出式(1)的羧酸基团存在的位置。

[0059] 在此应理解,当 R_1 是单键时, R_1 因此包含零个碳原子。

[0060] 根据本发明,术语“直链亚烷基”和“直链(脂族)二羧酸”用于与“脂环族亚烷基”和“脂环族二羧酸”区分开。在此,直链变体不包含环体系(Cyclus)。然而,例如,代表直链亚烷基的 R_3 可以被任选取代。这导致直链亚烷基在最广义上也可以被描述为“支化的”。因此,根据本发明,术语“直链亚烷基”优选还包括“支化的亚烷基”。然而,它们在任何情况下都不包含环体系。

[0061] 如果A代表 R_3 ,则优选 R_3 代表具有3至16个碳原子、优选3至8个碳原子、特别优选3至6个碳原子、进一步优选3或4个碳原子的直链亚烷基,并且该亚烷基可以任选地被单取代或多取代。在此,该亚烷基可以优选被至少一个优选具有1至5个碳原子的烷基取代。特别优选地,该直链亚烷基未被取代或被至少一个具有1至5个碳原子、优选1至4个碳原子、特别优选1至3个碳原子的亚烷基取代。如果它被取代,它具有至少一个叔碳原子,但也任选具有至少一个季碳原子。特别优选直链亚烷基 R_3 未被取代或被1至3个亚烷基取代。如果存在多于一个取代,则它们可以存在于直链亚烷基 R_3 的一个碳原子上(产生一个季碳原子)或多个碳原子上(产生两个叔碳原子)。此外优选的是,直链亚烷基 R_3 未被取代或被1至3个甲基取代。非常特别优选地, R_3 选自 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 和 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 。同样优选 R_3 选自 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 和 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 。非常特别优选 R_3 代表 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ (3,3-二甲基戊二酸)。

[0062] 如果A代表式(1a)或(1b)之一,则优选的是

[0063] B在每种情况下彼此独立地代表 CH_2 基团、O或S,优选 CH_2 基团,

[0064] R_1 在每种情况下彼此独立地代表单键或具有1至10个碳原子的直链亚烷基,特别优选单键,和

[0065] R_2 在每种情况下彼此独立地代表具有1至10个碳原子、优选1至9个碳原子、特别优选1至8个碳原子的直链烷基,

[0066] n 是0至3的数,优选0至2,特别优选0至1,非常特别优选1,

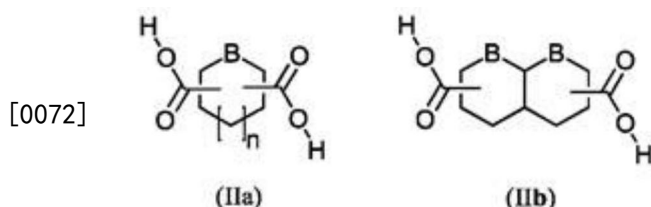
[0067] m 是0至6的数,优选0至3,特别优选0至2,非常特别优选0,和“*”给出式(1)的羧酸基团存在的位置。

[0068] 从 m 的数已经可以看出,在式(1a)和(1b)中,两个 R_2 可能存在于各一个碳原子上,或者一个 R_1 -*和一个 R_2 存在于各一个碳原子上。也可能始终只有一个取代基 R_1 -*或 R_2 存在于一个碳原子上。

[0069] 特别地,优选脂环族二羧酸是氢化二聚脂肪酸或式(IIa)、(IIb)的化合物或其混合物。氢化二聚脂肪酸是本领域技术人员已知的。在此,尤其已知其可以是不同化合物的混合物。该混合物还可以包含脂环族和直链化合物。根据本发明,这些包括在使用至少一种直链脂族二羧酸和至少一种脂环族二羧酸中。

[0070] 因此优选使用氢化二聚脂肪酸作为根据本发明的直链脂族和/或脂环族二羧酸。

[0071] 优选的是,所述至少一种脂环族二羧酸选自化学式(IIa)、(IIb)的化合物或其混合物



[0073] 其中

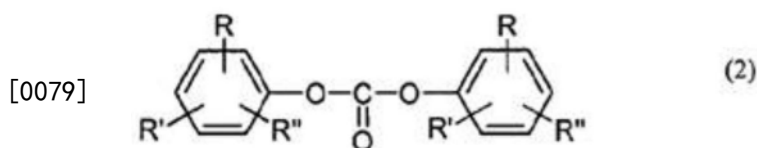
[0074] B在每种情况下彼此独立地代表碳原子或选自O和S的杂原子,优选表示CH₂基团或选自O和S的杂原子,并且n是0至3的数。此外,在此优选B代表碳原子或O,优选代表CH₂基团或O,并且n是0至3的数,优选0或1。

[0075] 所述至少一种直链脂族二羧酸特别优选选自2,2,4-三甲基己二酸、2,4,4-三甲基己二酸、2,2,5-三甲基己二酸和3,3-二甲基戊二酸。非常特别优选是3,3-二甲基戊二酸。

[0076] 所述至少一种脂环族二羧酸特别优选选自环己烷-1,4-二甲酸、环己烷-1,3-二甲酸、环己烷-1,2-二甲酸、四氢呋喃-2,5-二甲酸、四-二氢二甲基呋喃-2,5-二甲酸、十氢萘-2,4-二甲酸、十氢萘-2,5-二甲酸、十氢萘-2,6-二甲酸、十氢萘-2,7-二甲酸和氢化二聚脂肪酸。所述至少一种脂环族二羧酸同样优选选自环己烷-1,4-二甲酸、环己烷-1,3-二甲酸、环己烷-1,2-二甲酸、四-二氢呋喃-2,5-二甲酸、四氢二甲基呋喃-2,5-二甲酸、十氢萘-2,4-二甲酸、十氢萘-2,5-二甲酸、十氢萘-2,6-二甲酸和十氢萘-2,7-二甲酸。也可以使用任意混合物。非常特别优选它是环己烷-1,4-二甲酸、环己烷-1,3-二甲酸或环己烷-1,2-二甲酸。

[0077] 特别地,进一步优选使用直链脂族二羧酸和脂环族二羧酸的混合物。在此,特别优选的是所述至少一种直链脂族二羧酸选自2,2,4-三甲基己二酸、2,4,4-三甲基己二酸、2,2,5-三甲基己二酸和3,3-二甲基戊二酸,并且所述至少一种脂环族二羧酸选自环己烷-1,4-二甲酸、环己烷-1,3-二甲酸、环己烷-1,2-二甲酸、四氢呋喃-2,5-二甲酸、四-二氢二甲基呋喃-2,5-二甲酸、十氢萘-2,4-二甲酸、十氢萘-2,5-二甲酸、十氢萘-2,6-二甲酸、十氢萘-2,7-二甲酸和氢化二聚脂肪酸。特别优选3,3-二甲基戊二酸和环己烷-1,4-二甲酸、环己烷-1,3-二甲酸或环己烷-1,2-二甲酸的混合物。

[0078] 根据本发明,至少一种碳酸二芳基酯也用于方法步骤(i)中。在此优选的是,所述至少一种碳酸二芳基酯选自式(2)化合物



[0080] 其中

[0081] 其中R、R' 和R" 在每种情况下可以彼此独立地相同或不同并且代表氢、任选支化的C1-C34烷基、C7-C34烷基芳基、C6-C34芳基、硝基、含碳基的基团、含羧基的基团或卤素基团。所述至少一种碳酸二芳基酯优选是碳酸二苯酯、4-叔丁基苯基-苯基-碳酸酯、二(4-叔丁基苯基)碳酸酯、联苯-4-基-苯基-碳酸酯、二(联苯-4-基)碳酸酯、4-(1-甲基-1-苯基乙基)苯基-苯基-碳酸酯、二-[4-(1-甲基-1-苯基乙基)苯基]碳酸酯、双(甲基水杨基)碳酸酯、双(乙基水杨基)碳酸酯、双(丙基水杨基)碳酸酯、双(2-苯甲酰基苯基碳酸酯)、双(苯基水杨基)碳酸酯和/或双(苄基水杨基)碳酸酯。特别优选所述至少一种碳酸二芳基酯是碳酸二苯酯、4-叔丁基苯基-苯基-碳酸酯、二(4-叔丁基苯基)碳酸酯、联苯-4-基-苯基-碳酸酯、二-(联苯-4-基)碳酸酯、4-(1-甲基-1-苯基乙基)苯基-苯基-碳酸酯和/或二[4-(1-甲基-1-苯基乙基)苯基]碳酸酯。所述至少一种碳酸二芳基酯特别优选是碳酸二苯酯。

[0082] 此外,根据本发明,第一催化剂和/或第二催化剂存在于方法步骤(i)中。

[0083] 第一催化剂是叔氮碱。该第一催化剂优选选自衍生自胍的碱、4-二甲氨基吡啶(DMAP)、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯、1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯、1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯、六甲基亚氨代磷酸三酰胺、1,2-二甲基-1,4,5,6-四氢吡啶、7-甲基-1,5,7-三氮杂双环癸-5-烯、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、DBN、乙基咪唑、N,N-二异丙基乙胺(Hünig碱)、吡啶、TMG以及这些物质的混合物。进一步优选地,第一催化剂选自衍生自胍的碱、4-二甲氨基吡啶(DMAP)、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯、1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯、1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯。特别优选使用4-二甲氨基吡啶。

[0084] 第一催化剂优选以0.002-0.10重量%的量,更优选以0.005-0.050重量%的量,特别优选以0.008-0.030重量%的量来使用,在每种情况下基于方法步骤(i)中使用的所有组分计。

[0085] 含于方法步骤(ii)中的碱金属阳离子优选为锂离子、钾离子、钠离子、铯离子及其混合物。

[0086] 所使用的第二催化剂是有机或无机的弱酸的碱金属或碱土金属盐(在25℃下pKa为3至7)。合适的弱酸是例如羧酸,优选C2-C22羧酸,如乙酸、丙酸、油酸、硬脂酸、月桂酸、苯甲酸、4-甲氧基苯甲酸、3-甲基苯甲酸、4-叔丁基苯甲酸、对甲苯乙酸、4-羟基苯甲酸、水杨酸、多元羧酸的偏酯,例如琥珀酸的单酯、支链脂族羧酸,如2,2-二甲基丙酸、2,2-二甲基丙酸、2,2-二甲基丁酸、2-乙基己酸。

[0087] 合适的有机和无机盐是或衍生自碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢锂、碳酸钠、碳酸锂、碳酸钾、乙酸钠、乙酸钾、乙酸锂、硬脂酸钠、硬脂酸钾、硬脂酸锂、油酸钠、油酸锂、油酸钾、苯甲酸钠、苯甲酸钾、苯甲酸锂,BPA的二钠盐、二钾盐和二锂盐。也可以使用碳酸氢钙、碳酸氢钡、碳酸氢镁、碳酸氢锶、碳酸钙、碳酸钡、碳酸镁、碳酸锶、乙酸钙、乙酸钡、乙酸镁、乙酸锶、硬脂酸钙、硬脂酸钡、硬脂酸镁和相应的油酸盐。此外,可以使用相应的酚盐,特别是苯酚盐。这些盐可以单独使用或混合使用。

[0088] 第二催化剂优选选自氢氧化钠、氢氧化锂、苯酚钠、苯酚锂、苯甲酸钠、苯甲酸锂、氯化锂、乙酰丙酮锂和碳酸铯以及这些物质的混合物。特别优选使用苯酚钠、苯酚锂、氢氧化钠、氢氧化锂、苯甲酸钠、苯甲酸锂、氯化锂和/或乙酰丙酮锂。氯化锂优选作为水溶液使

用,例如以15%的溶液的形式。

[0089] 第二催化剂同样优选选自氢氧化钠、苯酚钠、苯甲酸钠和碳酸铯以及这些物质的混合物。特别优选使用苯酚钠、氢氧化钠和/或苯甲酸钠。苯甲酸钠优选作为水溶液使用,例如以15%的溶液的形式。

[0090] 已发现,在方法步骤(i)中的反应之前存在于方法步骤(i)中的所有脂族二羟基化合物与存在于方法步骤(i)中的所有脂环族二羧酸的摩尔比优选为1:0.6至1:0.05,更优选1:0.5至1:0.15,非常特别优选1:0.4至1:0.2。

[0091] 为了获得特别有利的机械性能、良好的耐化学性和良好的加工性能,后续聚酯碳酸酯中的脂族二羟基化合物和脂环族二羧酸的比率优选不应过高(即构建入的脂环族二羧酸不应过低)。

[0092] 此外,根据本发明的方法步骤(i)优选包括以下步骤(ia)至(ic)中的至少一个,特别优选所有:

[0093] (ia)在至少一种催化剂的存在下熔融存在于方法步骤(i)中的所有组分,即至少所述至少一种直链脂族和/或至少一种环脂族二羧酸、至少一种碳酸二芳基酯和至少一种脂族二羟基化合物。这优选在保护气体气氛下进行,优选在氮气和/或氩气下进行。步骤(ia)优选在不存在溶剂的情况下进行。术语“溶剂”在本文中为本领域技术人员已知。根据本发明,术语“溶剂”优选地被理解是指是在方法步骤(i)和(ii)的任一个中均不发生化学反应的化合物。例外是通过反应形成的那些化合物(例如当碳酸二苯酯用作所述至少一种碳酸二芳基酯时的苯酚)。当然,不能排除起始化合物中含有痕量的溶剂。根据本发明,这种情况优选应被涵盖。然而,根据本发明,优选避免添加这种溶剂的主动步骤。

[0094] (ib)加热所述混合物,优选得自步骤(ia)的熔体。在此,步骤(ia)和步骤(ib)也可以重合,因为在步骤(ia)中为产生熔体同样会需要加热。优选首先加热至150℃至180℃。

[0095] (ic)在引入混合能量的情况下,优选通过搅拌,使混合物、优选得自步骤(ib)的混合物反应。在此,步骤(ic)也可以与步骤(ib)重合,因为通过加热可能已经引发混合物的反应。在此,熔体优选已经通过步骤(ib)在常压下加热到150-180℃的温度。根据所选择的催化剂,温度可以保持在160-200℃。或者,根据观察到的反应性,步骤(ic)中的温度逐步升高至200℃-300℃,优选210-260℃,特别优选215-240℃。可以以本领域技术人员已知的方式通过气体形成估计反应性。原则上,在该步骤中更高的温度也是可能的,但在更高的温度下可能会发生副反应(例如变色)。因此较高的温度不太优选。在常压下搅拌,直到气体的形成基本上停止。根据本发明,在这些条件下,通过至少一种羧酸与至少一种碳酸二芳基酯反应形成的芳基醇(例如当使用碳酸二苯酯时的苯酚)可能已经部分地被除去。

[0096] 根据本发明同样观察到,所述至少一种二羟基化合物在此时间点同样已经开始反应。因此可以检测到包含得自所述至少一种二羟基化合物与所述至少一种碳酸二芳基酯的反应的碳酸酯单元和/或得自所述至少一种二羟基化合物与所述至少一种二羧酸的反应的酯单元的低聚物。

[0097] 因此,根据本发明优选的是,在进行方法步骤(ii)之前,得自方法步骤(i)的混合物包含低聚物,所述低聚物包含得自所述至少一种二羟基化合物与所述至少一种碳酸二芳基酯的反应的碳酸酯单元和/或得自所述至少一种二羟基化合物的反应的酯单元。

[0098] 步骤(ic)中的反应时间取决于起始材料的量。优选地,步骤(ic)的反应时间为

0.5-24小时,优选0.75-5小时,特别优选1-3小时。在此优选的是,选择反应时间,从而使得气体的形成已基本平息(参见上面的反应方案)。

[0099] 根据本发明,在方法步骤(i)中的反应之前存在于方法步骤(i)中的所有脂族二羟基化合物和存在于方法步骤(i)中的所有直链脂族和/或脂环族二羧酸的总和与存在于方法步骤(i)中的所有碳酸二芳基酯的摩尔比为1:0.4至1:1.6,优选1:0.5至1:1.5,进一步优选1:0.6至1:1.4,特别优选1:0.7至1:1.3,特别优选1:0.8至1:1.2,非常特别优选1:0.9至1:1.1。本领域技术人员能够根据起始物质的纯度选择最佳合适比率。

[0100] 方法步骤(ii)

[0101] 在方法步骤(ii)中,由方法步骤(i)获得的混合物进一步缩合,至少除去缩合时解离的化学化合物。根据本发明,表述“进一步”缩合应理解为是指在方法步骤(i)中缩合至少部分地已经发生。这优选涉及所述至少一种直链脂族和/或至少一种脂环族二羧酸与至少一种碳酸二芳基酯的反应,解离出芳基醇。然而,优选进一步缩合成低聚物也已经发生(参见方法步骤(i))。

[0102] 当在方法步骤(i)中仅使用第一催化剂或仅使用第二催化剂时,则在方法步骤(ii)中添加在方法步骤(i)中未使用的催化剂。

[0103] 术语“缩合”是本领域技术人员已知的。这优选地被理解为是指其中(相同物质或不同物质的)两个分子结合成更大分子的反应,由此解离出化学上简单物质的分子。在缩合时解离的化合物在方法步骤(ii)中被除去。在此优选的是,在方法步骤(ii)中借助于真空除去缩合时解离的化学化合物。因此,优选本发明方法的特征在于,在方法步骤(i)中的反应期间,任选逐步减压,分离出沸点低于方法步骤(i)中形成的脂环族二酯、所述至少一种脂族二羟基化合物和低于所述至少一种碳酸二芳基酯的挥发性成分。当分离不同的挥发性成分时,在此优选选择逐步分离。同样优选选择逐步分离,以确保尽可能完全分离一种或多种挥发性成分。所述挥发性成分是在缩合时解离的一种或多种化学化合物。

[0104] 逐步降低压力例如可以如此进行,即,一旦塔顶温度下降,就降低压力,以确保连续除去在冷凝中解离的化学化合物。当压力达到1mbar,优选<1mbar时,继续冷凝,直到达到所需粘度。这可以例如通过扭矩控制来进行,即,在达到所需的搅拌器扭矩时中断缩聚。

[0105] 方法步骤(ii)中缩合产物的分离优选在200℃至280℃,特别优选210℃至260℃,尤其优选220℃至250℃的温度下进行。进一步优选,分离时的真空为500mbar至0.01mbar。特别优选的是,通过降低真空逐步进行分离。非常特别优选地,最后阶段中的真空度为10mbar至0.01mbar。

[0106] 在本发明的另一方面中提供了一种聚酯碳酸酯,其通过本发明的上述方法以所有公开的组合和优选获得。根据本发明的聚酯碳酸酯本身可以加工成所有类型的成型体。它也可以与其他热塑性塑料和/或聚合物添加剂一起加工成热塑性模塑料。本发明的其它主题是模塑料和成型体。

[0107] 聚合物添加剂优选选自阻燃剂、防滴落剂、阻燃增效剂、抑烟剂、润滑剂和脱模剂、成核剂、抗静电剂、导电添加剂、稳定剂(例如水解-、热老化-和UV-稳定剂以及酯交换抑制剂)、流动促进剂、相增容剂、染料和颜料、抗冲改性剂以及填料和增强材料。

[0108] 热塑性模塑料可以例如通过以已知方式混合聚酯碳酸酯和其他成分并在优选200℃至320℃的温度下在常规设备例如内部捏合机、挤出机和双轴螺杆中熔融混炼并熔融挤

出来制备。该工艺在本申请范围内通常称为混炼。

[0109] 因此,将模塑料理解为是指,当组合物的成分被熔融混炼并熔融挤出时获得的产物。

[0110] 由根据本发明的聚酯碳酸酯或包含该聚酯碳酸酯的热塑性模塑料制成的成型体可以例如通过注塑、挤出和吹塑方法来制备。另一种加工形式是通过由先前制备的片材或箔深拉来制备成型体。

[0111] 下面描述本发明的实施方式0至24:

[0112] 0.借助于熔融酯交换制备聚酯碳酸酯的方法,包括以下步骤:

[0113] (i) 在至少一种脂族二羟基化合物的存在下和在第一催化剂和/或第二催化剂的存在下,使至少一种直链脂族和/或脂环族二羧酸与至少一种碳酸二芳基酯反应,

[0114] (ii) 在第一催化剂和第二催化剂的存在下,使得自方法步骤(i)的混合物进一步缩合,至少除去缩合时解离的化学化合物,

[0115] 其中第一催化剂是至少一种叔氮碱,

[0116] 其中第二催化剂是至少一种起碱性作用的碱金属盐,

[0117] 并且其中方法步骤(ii)中碱金属阳离子的比例为0.0008至0.0030重量%,基于方法步骤(i)中使用的所有组分计。

[0118] 1.借助于熔融酯交换制备聚酯碳酸酯的方法,包括以下步骤:

[0119] (i) 在至少一种脂族二羟基化合物的存在下和在第一催化剂和/或第二催化剂的存在下,使至少一种脂环族二羧酸与至少一种碳酸二芳基酯反应,

[0120] (ii) 在第一催化剂和第二催化剂的存在下,使得自方法步骤(i)的混合物进一步缩合,至少除去缩合时解离的化学化合物,

[0121] 其中第一催化剂是至少一种叔氮碱,

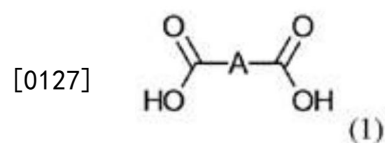
[0122] 其中第二催化剂是至少一种起碱性作用的碱金属盐,

[0123] 并且其中方法步骤(ii)中碱金属阳离子的比例为0.0008至0.0030重量%,基于方法步骤(i)中使用的所有组分计。

[0124] 2.根据实施方式0或1的方法,其特征在于,所述至少一种脂族二羟基化合物选自环己烷-1,2-二醇、环己烷-1,3-二醇、环己烷-1,4-二醇、环己烷-1,2-二甲醇、环己烷-1,3-二甲醇、环己烷-1,4-二甲醇、三环癸烷二甲醇、3,9-双(1,1-二甲基-2-羟乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷、四氢呋喃-2,5-二甲醇和1,4:3,6-二脱水己糖醇如异甘露醇、异艾杜醇和异山梨醇。

[0125] 3.根据实施方式2的方法,其特征在于,所述至少一种脂族二羟基化合物是异山梨醇。

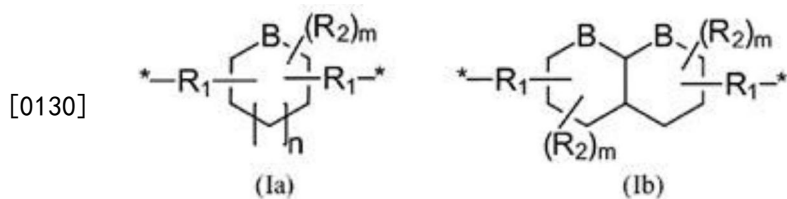
[0126] 根据前述实施方式中任一项的方法,其特征在于,所述至少一种直链脂族二羧酸和/或所述至少一种脂环族二羧酸由通式(1)表示:



[0128] 其中A代表R₃或代表式(Ia)或(Ib)之一,

[0129] 其中R₃代表具有3至16个碳原子、优选3至8个碳原子、特别优选3至6个碳原子、进

一步优选3或4个碳原子的直链亚烷基,并且该亚烷基可以任选地被单取代或多取代,或者



[0131] 其中

[0132] B在每种情况下彼此独立地代表CH₂基团、O或S,

[0133] R₁在每种情况下彼此独立地代表单键或具有1至10个碳原子的亚烷基,优选单键或具有1至9个碳原子的亚烷基,特别优选单键或具有1至8个碳原子的亚烷基,同样优选单键或具有1至5个碳原子的亚烷基,特别优选单键,和

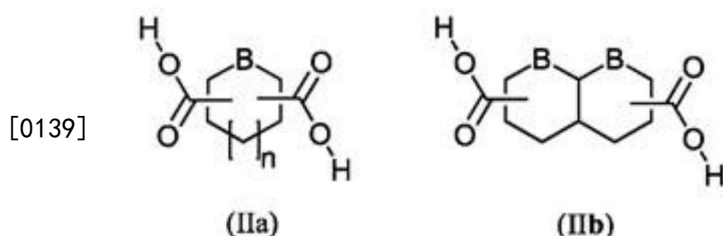
[0134] R₂在每种情况下彼此独立地代表具有1至10个碳原子、优选1至9个碳原子、特别优选1至8个碳原子的烷基,

[0135] n是0至3的数,优选0至2,特别优选0至1,非常特别优选1,

[0136] m是0至6的数,优选0至3,特别优选0至2,非常特别优选0,和“*”给出式(1)的羧酸基团存在的位置。

[0137] 4.根据实施方式3所述的方法,其特征在于,R₃选自-CH₂-CH₂-CH₂-、-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-、-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-、-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-、-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-、-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-、-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-、-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-C(CH₃)₂-、-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-CH(CH₃)-和-CH(CH₃)-CH₂-CH₂-C(CH₃)₂-。

[0138] 5.根据前述实施方式中任一项的方法,其特征在于,所述至少一种脂环族二羧酸选自化学式(IIa)、(IIb)的化合物或其混合物,



[0140] 其中

[0141] B在每种情况下彼此独立地代表碳原子或选自O和S的杂原子,优选CH₂基团或选自O和S的杂原子,并且n是0至3的数。

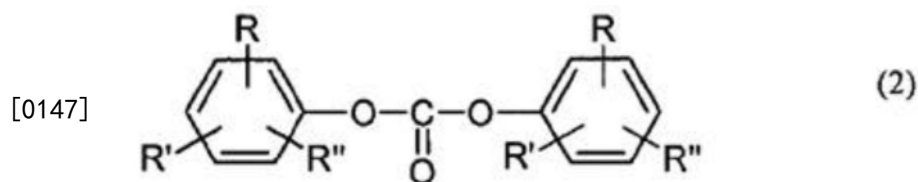
[0142] 6.根据前述实施方式中任一项的方法,其特征在于,所述至少一种脂环族二羧酸选自环己烷-1,4-二甲酸、环己烷-1,3-二甲酸、环己烷-1,2-二甲酸、四-二氢呋喃-2,5-二甲酸、四-二氢二甲基呋喃-2,5-二甲酸、十氢萘-2,4-二甲酸、十氢萘-2,5-二甲酸、十氢萘-2,6-二甲酸、十氢萘-2,7-二甲酸和氢化二聚脂肪酸。

[0143] 7.根据前述实施方式中任一项的方法,其特征在于,在式(Ia)和(Ib)中,B代表CH₂基团。

[0144] 8.根据前述实施方式中任一项的方法,其特征在于,所述至少一种脂环族二羧酸选自环己烷-1,4-二甲酸、环己烷-1,3-二甲酸、环己烷-1,2-二甲酸以及这些脂族二羧酸的混合物。

[0145] 9. 根据前述实施方式中任一项的方法, 其特征在于, 所述至少一种脂环族二羧酸是环己烷-1,4-二甲酸。

[0146] 10. 根据前述实施方式中任一项的方法, 其特征在于, 所述至少一种碳酸二芳基酯选自式(2)的化合物



[0148] 其中

[0149] 其中R、R' 和R'' 在每种情况下可以彼此独立地相同或不同并且代表氢、任选支化的C1-C34烷基、C7-C34烷基芳基、C6-C34芳基、硝基、含羰基的基团、含羧基的基团或卤素基团。

[0150] 11. 根据前述实施方式中任一项的方法, 其特征在于, 所述至少一种碳酸二芳基酯是碳酸二苯酯。

[0151] 12. 根据前述实施方式中任一项的方法, 其特征在于, 所述第一催化剂选自衍生自胍的碱、4-二甲氨基吡啶、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯(DBN)、1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯以及这些物质的混合物。

[0152] 13. 根据前述实施方式中任一项的方法, 其特征在于, 所述第一催化剂是4-二甲氨基吡啶。

[0153] 14. 根据前述实施方式中任一项的方法, 其特征在于, 第一和第二催化剂存在于方法步骤(i)中。

[0154] 15. 根据前述实施方式中任一项的方法, 其特征在于, 第一催化剂的用量为0.002至0.1重量%, 基于方法步骤(i)中使用的所有组分计。

[0155] 16. 根据前述实施方式中任一项的方法, 其特征在于, 在方法步骤(i)中的反应之前, 存在于方法步骤(i)中的所有脂族二羟基化合物与存在于方法步骤(i)中的所有直链脂族和/或脂环族二羧酸, 优选脂环族二羧酸的摩尔比为1:0.6至1:0.05。

[0156] 17. 根据前述实施方式中任一项的方法, 其特征在于, 在方法步骤(i)中的反应之前存在于方法步骤(i)中的所有脂族二羟基化合物和存在于方法步骤(i)中的所有直链脂族和/或脂环族二羧酸、优选脂环族二羧酸的总和与存在于方法步骤(i)中的所有碳酸二芳基酯的摩尔比为1:0.4至1:1.6。

[0157] 18. 根据前述实施方式中任一项的方法, 其特征在于, 方法步骤(ii)中的碱金属阳离子选自锂阳离子、钾阳离子、钠阳离子、铯阳离子及其混合物。

[0158] 19. 根据实施方式18的方法, 其特征在于, 第二催化剂选自苯酚钠、苯酚锂、氢氧化钠、氢氧化锂、苯甲酸钠、苯甲酸锂及其混合物, 优选选自苯酚钠、氢氧化钠、苯甲酸钠及其混合物。

[0159] 20. 根据前述实施方式中任一项的方法, 其特征在于, 方法步骤(ii)在210℃至280℃的温度下进行。

[0160] 21. 根据前述实施方式中任一项的方法, 其特征在于, 在方法步骤(ii)中缩合成聚

酯碳酸酯的所有单体在方法步骤(i)期间已经存在。

[0161] 22.根据前述实施方式中任一项的方法,其特征在于,在方法步骤(ii)中借助于真空除去缩合时解离的化学化合物。

[0162] 23.聚酯碳酸酯,其可通过根据实施方式0至22中任一项的方法获得。

[0163] 24.模塑料,其包含根据实施方式23的聚酯碳酸酯。

[0164] 25.成型体,其包含根据实施方式23的聚酯碳酸酯。

实施例

[0165] 使用的材料:

[0166] 环己烷二甲酸:环己烷-1,4-二甲酸;CAS1076-97-799%;日本东京化学工业公司缩写为CHDA。根据元素分析,CHDA含有少于1ppm的钠。

[0167] 碳酸二苯酯:碳酸二苯酯,99.5%,CAS102-09-0;Acros Organics,Geel,比利时,缩写为DPC

[0168] 4-二甲氨基吡啶:4-二甲氨基吡啶; $\geq 98.0\%$;纯;CAS1122-58-3;Sigma-Aldrich,德国慕尼黑,缩写为DMAP

[0169] 异山梨醇:异山梨醇(CAS:652-67-5),99.8%,Polysorb PS A;Roquette Freres (62136Lestrem,法国);缩写为ISB

[0170] 苯甲酸钠:苯甲酸钠(CAS 532-32-1);Sigma-Aldrich,慕尼黑,德国

[0171] 3,3-二甲基戊二酸:(CAS 4839-46-7)ABCR GmbH,Karlsruhe,德国

[0172] 氢氧化锂(LiOH):(CAS 1310-66-3);Sigma-Aldrich,慕尼黑,德国

[0173] 分析方法:

[0174] 溶液粘度

[0175] 溶液粘度的测定:相对溶液粘度(η_{rel} ;也称为 η_{rel})用乌氏粘度计在25℃下在5g/1的浓度下在二氯甲烷中测定。测定按照DIN 51562-3;1985-05进行。在此,通过乌氏粘度计测量要测量的聚酯碳酸酯的通过时间,以便随后确定聚合物溶液与其溶剂之间的粘度差。为此,首先借助于测量纯溶剂二氯甲烷、三氯乙烯和四氯乙烯进行乌氏粘度计的校准(在此始终进行至少3次测量,最多9次测量)。随后用溶剂二氯甲烷进行真正的校准。然后将聚合物样品称重,溶解在二氯甲烷中,然后三次测定该溶液的通过时间。通过Hagenbach校正对通过时间的平均值进行校准,并计算相对溶液粘度。

[0176] 实施例1:10ppmNa

[0177] 将17.20g (0.10mol) 环己烷-1,4-二甲酸和29.83g (0.204mol) 异山梨醇以及64.30g (0.3mol) 碳酸二苯酯、0.0111g DMAP(4-二甲氨基吡啶;100ppm基于起始材料CHDA、DPC和ISB计)以及50.2 μ l苯甲酸钠水溶液(141.4g/l),相当于约10ppm钠,预先装入带有短程分离器的烧瓶中。通过四次抽真空并通以氮气,除去混合物中的氧。将混合物熔化并在常压下搅拌加热至160℃。将混合物在160℃搅拌50分钟,在175℃搅拌50分钟,在190℃搅拌30分钟,在205℃搅拌50分钟。与此同时,连续产生二氧化碳。在CO₂产生完结之后,将浴温调节至220℃。再过20分钟后,施加真空。压力在30分钟内降至10mbar。与此同时,苯酚被连续除去。在10mbar下搅拌约10分钟。然后将压力降至<1mbar(约0.7mbar)并继续冷凝10分钟。然后停止该方法。

[0178] 获得溶液粘度为 η_{rel} 1.258的浅棕色聚合物。

[0179] 如对实施例1所说明的那样制备其他实施例(Ex.)和比较例(Comp.),其中仅改变苯甲酸钠和DMAP的使用量。数据汇总在表1中。在每种情况下给出以ppm计的DMAP和碱金属的重量比例,由所用组分的称重得出。

[0180] 在所有情况中,两种催化剂均在方法步骤(i)中加入。催化剂完全保留在反应混合物中。DMAP和碱金属的比例基于方法步骤(i)中使用的所有组分计。

[0181] 表1:

[0182]	DMAP [ppm]	碱金属 [ppm]	η_{rel}
Comp. 1	100	1	1.018
Comp. 2	100	5	1.103
Ex. 1	100	10	1.258
Ex. 2	100	8	1.21
Ex. 3	100	20	1.293
Comp. 3	100	50	1.41
Comp. 4	0	10	1.019

[0183] 实施例1-4表明,本发明的方法提供了所需粘度窗口内的所需聚酯碳酸酯。如果碱金属离子的含量过低-如比较例1和2中所示-只能实现不足的分子量构建。如果碱金属含量过高-如比较例3中所示-则将产生实际上不再能够加工的粘度。如果仅使用一种催化剂(比较例4),则又得到过低的粘度。

[0184] 真空运行方式-根据本发明的;

[0185] 实施例4

[0186] 将103.2g (0.60mol) 环己烷-1,4-二甲酸和176.35g (1.206mol) 异山梨醇以及385.8g (1.80mol) 碳酸二苯酯、0.0666g DMAP (4-二甲氨基吡啶;100ppm,基于原料CHDA、DPC和ISB计)以及30ppm呈苯甲酸钠水溶液形式的钠(浓度与实施例1中相同)预先装入带有短程分离器的烧瓶中。通过四次抽真空并通以氮气,除去混合物中的氧。将混合物熔化并在常压下搅拌加热至180℃。在起始材料完全熔化之后,搅拌20分钟。随后在25分钟内将压力降至240mbar。压力在40分钟内降至140mbar。与此同时,苯酚被连续蒸馏掉。然后,给反应混合物通以氮气,并检查混合物是否仍在产生CO₂。在CO₂产生完结之后,开始冷凝阶段(阶段2)(如果在此时间点仍可观察到CO₂产生,则等到其停止;在此时间点可再添加一次100ppm DMAP-这是必要的,如果该催化剂在第一阶段中已被完全除去-这可以通过缓慢的缩聚阶段注意到)。将压力调节至140mbar,浴温调节至105℃。在15分钟内,将压力降至70mbar。在进一步的进程中,在50分钟内,将压力降至1mbar,浴温升至240℃。在1mbar和240℃下,再搅拌20分钟。如果熔体在搅拌器上提升,则将其从搅拌器上除去并返回到熔体中。为此,该方法必须短时通风。获得具有1.32的 η_{rel} 的浅棕色缩聚物。

[0187] 实施例4表明,通过根据本发明的方法,借助于真空,可以明显减少阶段1中的反应时间。尽管使用量较高,但因此可以明显缩短阶段1。

[0188] 实施例5:3,3-二甲基戊二酸

[0189] 将24.63g (0.1685mol) 异山梨醇、8.01g (0.05mol) 3,3-二甲基戊二酸和46.36g

(0.2165mol) 碳酸二苯酯以及100ppm(0.079g) DMAP和30ppm Li (作为LiOH的水溶液,借助于储备溶液(100.00g/L->0.078mL) 预先装入带有短程分离器的三颈烧瓶中。通过四次抽真空并通以氮气,除去烧瓶内容物中的氧。将混合物加热至160℃并熔化。熔化后,在160℃搅拌45分钟。然后在1.5小时内逐步将温度升至225℃。在30分钟内将压力降至500mbar。与此同时,苯酚被连续除去。温度升至235℃,并且压力在2小时内缓慢降至0.1mbar。在235℃和0.1mbar下搅拌10分钟后,终止反应并取出熔体。

[0190] 获得溶液粘度为1.256、玻璃化转变温度为121℃的浅色聚合物熔体。

[0191] 实施例6:3,3-二甲基戊二酸和环己烷二甲酸的混合物

[0192] 将29.83g (0.2040mol) 异山梨醇、8.01g (0.05mol) 3,3-二甲基戊二酸、8.60g (0.050mol) 环己烷二甲酸和64.30g (0.30mol) 碳酸二苯酯以及100ppm(0.0111g) DMAP和作为苯甲酸钠(0.0069g) 的10ppm Na预先装入带有短程分离器的三颈烧瓶中。通过四次抽真空并通以氮气,除去烧瓶内容物中的氧。将混合物加热至160℃并熔化。熔化后,在160℃搅拌15分钟。将温度升至175℃并在该温度下搅拌75分钟。然后再次加入100ppm(0.0111g) DMAP并在175℃下再搅拌30分钟。在气体产生完结之后,在1.5小时内将温度逐步升至220℃。与此同时,苯酚被连续除去。然后将温度升高到230℃,在1小时内将压力逐步降低到1mbar。在1mbar下再搅拌10分钟,然后取出熔体。

[0193] 获得溶液粘度为 η_{rel} 1.24的浅色聚合物熔体。

[0194] 实施例5和6表明,直链脂族二羧酸以及直链脂族二羧酸与脂环族二羧酸的混合物也提供具有所需的且可加工的粘度的聚酯碳酸酯。