



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1865315 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 28

(21) 申请号 200610077805. 1

C08L 67/00 (2006. 01)

(22) 申请日 1999. 09. 07

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

09/181902 1998. 10. 29 US

CN 1180715 A, 1998. 05. 06,

CN 1101652 A, 1995. 04. 19,

CN 1210115 A, 1999. 03. 10,

EP 0448814 B1, 1995. 06. 21,

US 4643937 A, 1987. 02. 17,

JP 9216995 A, 1997. 08. 19,

CN 1039603 A, 1990. 02. 14,

(62) 分案原申请数据

99815242. 0 1999. 09. 07

(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

审查员 王东涛

(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

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 封新琴

(51) Int. Cl.

C08G 63/64 (2006. 01)

C08G 64/18 (2006. 01)

C08L 69/00 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

耐候嵌段共聚酯碳酸酯及含有它的共混物

(57) 摘要

制备嵌段共聚酯碳酸酯的方法可以通过下述步骤进行:首先,使间苯二酚或者烷基或卤化间苯二酚和至少一种芳族二羧酸酰氯进行反应,优选所述酰氯为间苯二甲酰氯、对苯二甲酰氯或其混合物,来制备羟端基的聚酯中间体;然后,使该中间体与二羟基芳族化合物优选双酚 A 以及碳酸酯卤优选光气进行反应。所得产物具有优良物理性能,包括具有高度耐候性。它们可以与诸如聚碳酸酯和聚羧酸亚烷基二醇酯等其它聚合物共混,从而改善其耐候性。

1. 一种嵌段共聚酯碳酸酯,其包含与芳基化物嵌段交替的有机碳酸酯嵌段,所述芳基化物嵌段包含衍生自间苯二甲酸和对苯二甲酸的混合物和 1,3-二羟基苯的芳基化物结构单元,且聚合度至少为 4,

其中间苯二甲酸酯和对苯二甲酸酯的摩尔比为 0.8-2.5 : 1。

2. 按照权利要求 1 的嵌段共聚酯碳酸酯,其中碳酸酯嵌段由双酚 A 碳酸酯单元组成。

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 10。

4. 按照权利要求 1 的嵌段共聚酯碳酸酯,其中芳基化物嵌段的聚合度为至少 10。

5. 权利要求 1 的嵌段共聚酯碳酸酯,其包含 10 ~ 90wt% 芳基化物嵌段。

6. 按照权利要求 1 的嵌段共聚酯碳酸酯,其中还包含来自链终止剂的残基。

7. 按照权利要求 6 的嵌段共聚酯碳酸酯,其中链终止剂是苯酚或对枯基苯酚。

8. 一种组合物,包含按照权利要求 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,所述其它聚合物选自聚碳酸酯、聚二羧酸亚烷基二醇酯和加聚物。

9. 按照权利要求 8 的组合物,其中其它聚合物是聚碳酸酯。

10. 按照权利要求 8 的组合物,其中其它聚合物是聚二羧酸亚烷基二醇酯。

11. 按照权利要求 8 的组合物,其中其它聚合物是聚对苯二甲酸 1,4-丁二醇酯。

12. 按照权利要求 8 的组合物,其中其它聚合物是聚对苯二甲酸乙二醇酯。

13. 按照权利要求 8 的组合物,其中嵌段共聚酯碳酸酯的碳酸酯嵌段由双酚 A 碳酸酯单元组成,且所述芳基化物嵌段的聚合度为至少 10。

14. 按照权利要求 8 的组合物,还包含至少一种抗冲击改善剂。

15. 按照权利要求 8 的组合物,其中碳酸酯嵌段的聚合度为至少 10。

16. 按照权利要求 8 的组合物,其包括 10-90 重量%的芳基化物嵌段。

17. 按照权利要求 14 的组合物,其中聚二羧酸亚烷基二醇酯是聚对苯二甲酸 1,4-丁二醇酯或聚对苯二甲酸乙二醇酯。

18. 按照权利要求 8 的组合物,其还包含至少一种颜料或染料。

19. 按照权利要求 8 的组合物,其还包含至少一种助流剂。

20. 按照权利要求 14 的组合物,其中聚二羧酸亚烷基二醇酯是聚对苯二甲酸 1,4-丁二醇酯或聚对苯二甲酸乙二醇酯,其还包括至少一种颜料或染料。

21. 一种自权利要求 8 的组合物制造的制品。

22. 按照权利要求 21 的制品,包括用于电气和电讯系统的外壳。

23. 一种制备嵌段共聚酯碳酸酯的方法,包括:

(A) 在碱性条件下使 1,3-二羟基苯和至少一种芳族二羧酸酰氯进行反应,制备聚合度至少为 4 的羟端基的聚酯中间体,和

(B) 使所述聚酯中间体和至少一种有机二羟基化合物和碳酰卤进行反应,

其中所述芳族二羧酸酰氯包括间苯二甲酰氯和对苯二甲酰氯的混合物,

其中间苯二甲酸酯和对苯二甲酸酯的摩尔比为 0.8-2.5 : 1。

24. 按照权利要求 23 的方法,其中在步骤 A 中 1,3-二羟基苯是间苯二酚或烷基间苯二酚。

25. 按照权利要求 23 的方法,其中在步骤 A 中的 1,3-二羟基苯是间苯二酚、烷基间苯二酚或卤代间苯二酚。

26. 按照权利要求 23 的方法,其中在步骤 B 中的有机二羟基化合物是双酚 A,碳酰卤是光气。

27. 按照权利要求 23 的方法,其中步骤 A 和步骤 B 均在两相系统中进行,所述两相系统包括水相和水不溶混的有机溶剂相。

28. 按照权利要求 23 的方法,其中步骤 B 中的 pH 在起始阶段保持在 5 ~ 9,在所述反应后期增加到 10 ~ 13。

29. 按照权利要求 23 的方法,其中至少一种有机二羟基化合物是双酚 A。

30. 按照权利要求 23 的方法,其中碳酰卤是光气。

31. 按照权利要求 25 的方法,其中步骤 B 的有机二羟基化合物是双酚 A,碳酰卤是光气,步骤 A 和步骤 B 均在两相系统中进行,所述两相系统包括水相和水不溶混的有机溶剂相。

32. 按照权利要求 23 的方法,其中碱性条件由碱金属氢氧化物提供。

33. 按照权利要求 32 的方法,其中碱金属氢氧化物是氢氧化钠。

34. 由权利要求 1 的共聚酯碳酸酯制备的汽车车体面板和装饰件,户外交通工具和设备、园艺用手扶拖拉机和户外工具,照明装置,以及电气和电讯系统外壳。

35. 一种嵌段共聚酯碳酸酯,其由与芳基化物嵌段交替的有机碳酸酯嵌段组成,所述芳基化物嵌段包含衍生自至少一种 1,3- 二羟基苯部分和至少一种芳族二羧酸的芳基化物结构单元,且芳基化物嵌段的聚合度为至少 4,

其中芳基化物嵌段衍生自间苯二甲酸和对苯二甲酸的混合物,和

其中间苯二甲酸酯和对苯二甲酸酯的摩尔比为 0.8-2.5 : 1。

36. 按照权利要求 35 的嵌段共聚酯碳酸酯,其中芳基化物嵌段的聚合度为至少 10。

37. 按照权利要求 35 的嵌段共聚酯碳酸酯,其包括 10 ~ 90wt% 的芳基化物嵌段。

38. 一种组合物,包含按照权利要求 35 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,所述其它聚合物选自聚碳酸酯、聚二羧酸亚烷基二醇酯和加聚物,所述加聚物选自链烯基芳族化合物与烯属不饱和腈、二烯和 / 或丙烯酸系单体的共聚物。

39. 按照权利要求 38 的组合物,其中所述其它聚合物是聚碳酸酯。

40. 按照权利要求 38 的组合物,其中所述其它聚合物是聚二羧酸亚烷基二醇酯。

41. 按照权利要求 40 的组合物,其中所述其它聚合物是聚对苯二甲酸 1,4- 丁二醇酯。

42. 按照权利要求 40 的组合物,其中所述其它聚合物是聚对苯二甲酸乙二醇酯。

43. 按照权利要求 39 的组合物,其中嵌段共聚酯碳酸酯的碳酸酯嵌段由双酚 A 碳酸酯单元组成,且所述芳基化物嵌段的聚合度为至少 10。

44. 一种自权利要求 38 的组合物制造的制品,其中所述制品选自汽车车体面板和装饰件,户外交通工具和设备,照明装置,以及电气和电讯系统外壳。

45. 由权利要求 14 的组合物制备的制品,其中所述制品选自汽车车体面板和装饰件,户外交通工具和设备,照明装置,以及电气和电讯系统外壳。

46. 由权利要求 17 的组合物制备的制品,其中所述制品选自汽车车体面板和装饰件,户外交通工具和设备,照明装置,以及电气和电讯系统外壳。

耐候嵌段共聚酯碳酸酯及含有它的共混物

[0001] 本案为分案申请,其母案是申请日为 1999 年 9 月 7 日、申请号为 99815242.0、发明名称为“耐候嵌段共聚碳酸酯及含有它的共混物”的申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及物质的树脂组合物,更具体地说,涉及具有改善的耐候性的嵌段共聚酯碳酸酯。

背景技术

[0003] 聚碳酸酯和聚酯,特别是聚二羧酯亚烷基二醇酯,以及其共混物是一类广泛应用的聚合物,其部分原因在于它们具有优良的物理性能,包括具有高的冲击强度。但是,存在着长期色泽不稳定的问题。这会引入泛黄,有损于聚合物的透明性和吸引力。失去光泽也是一种不希望发生的长期现象。

[0004] 聚碳酸酯和聚酯的泛黄主要由紫外辐射作用引起,这就是往往将这种泛黄称作“光致发黄”的原因。现已使用和提出抑制光致发黄的许多手段。这些手段之中,有许多都涉及在聚碳酸酯中混入紫外吸收化合物(UVA)。在大多数情况下,UVA 是低分子量化合物,必须以较低用量来使用,一般说最高为 1wt%,以避免聚合物物理性能降低,例如冲击强度和高温性能,后者反映为热畸变温度。

[0005] 现已将其它聚合物与聚碳酸酯和 / 或聚酯进行共混,以便改善它们的耐紫外辐射降解性能和抗失去光泽性,下文往往将这些性能统称为“耐候性”。这类共混物的例子是聚碳酸酯和包含间 / 对苯二甲酸间苯二酚单元的共聚酯的耐天候共混物,任选与衍生自脂族或脂环族二羟基化合物或二羧酸的“软嵌段”酯单元相组合。然而,这些共混物是不相溶混的,所以其应用仅限于不要求透明性的情况下。另外,有价值的是制造种种耐天候的和改善耐候性的聚合物。

[0006] 日本专利公开 56/133,332 叙述了一种“高交替取向”的共聚酯碳酸酯。它是由两步法制备的,第一步是制备聚合度为 1~2 的羟端基的聚酯低聚物,第二步是用碳酰卤如光气处理所述低聚物,制备聚酯和聚碳酸酯键基本交替的最终产物,即,碳酸酯嵌段的聚合度大约也为 1~2。据说,这种共聚酯碳酸酯具有优良的耐热性、耐溶剂性和可模塑性。但未详细提供其耐候性情况。

发明内容

[0007] 本发明以新发现的具有优良的耐候性的一类嵌段共聚酯碳酸酯为基础。所述共聚酯碳酸酯和其它聚合物的共混物,特别是聚碳酸酯和聚酯,具有抗失去光泽性和优良的物理性能。

[0008] 因此,本发明的一方面是一类嵌段共聚酯碳酸酯,其包含与芳基化物嵌段交替的有机聚碳酸酯嵌段,所述芳基化物嵌段包含衍生自 1,3-二羟基苯和至少一种芳族二羧酸的芳基化物结构单元,且聚合度至少为约 4。

[0009] 本发明的另一方面是,如上所述的嵌段共聚酯碳酸酯经 Fries 重排而获得的嵌段共聚物。

[0010] 再一个方面是包含下述树脂共混物以及所述共混物的任何反应产物的组合物,所述共混物是如上所述嵌段共聚酯碳酸酯和至少一种选自聚碳酸酯、聚二羧酸亚烷基二醇酯和加聚物的其它聚合物的共混物。

[0011] 还有一个方面是一种制备嵌段共聚酯碳酸酯的方法,包括:

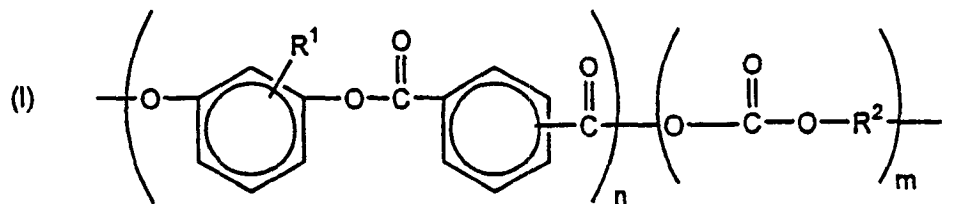
[0012] (A) 在碱性条件下使 1,3-二羟基苯和至少一种芳族二羧酸酰氯进行反应,制备聚合度至少为 4 的羟端基的聚酯中间体,和

[0013] (B) 使所述聚酯中间体和至少一种有机二羟基化合物和碳酰卤进行反应。

[0014] 具体实施方案

[0015] 本发明的嵌段共聚酯碳酸酯包含交替的碳酸酯和芳基化物嵌段。它们包含含有通式为下述的部分的聚合物,

[0016]



[0017] 式中, R^1 是氢、卤素或 C_{1-4} 烷基,每个 R^2 独立地,为二价有机基团, m 至少为约 10, n 至少为约 4。芳基化物嵌段因此含 1,3-二羟基苯部分,后者可以被卤素取代,通常被氯或溴取代,或者被甲基、乙基、丙基或丁基的 C_{1-4} 烷基取代。所述烷基基团优选为伯或仲基团,更优选为甲基,其最经常的位置是在两个氧原子的邻位,但是也可以考虑位于其它位置。最优选的部分是间苯二酚部分,其中 R^1 是氢。

[0018] 所述 1,3-二羟基苯部分键合到芳族二羧酸部分上,其可以是诸如间苯二甲酸酯或对苯二甲酸酯之类的单环部分,或者诸如萘二羧酸酯之类的多环部分。优选芳族二羧酸部分是间苯二甲酸酯和/或对苯二甲酸酯。可以存在所述部分的任何一种或者两者。对于大多数情况来说,两者均存在,间苯二甲酸酯和对苯二甲酸酯的摩尔比,范围为约 0.25 ~ 4.0 : 1,优选为约 0.8 ~ 2.5 : 1。

[0019] 在碳酸酯嵌段中,每个 R^2 独立地是有机基团。对于大多数情况来说,在聚合物中 R^2 基团总数的至少约 60% 是芳族有机基团,其余的是脂族、脂环族或芳族自由基。适宜的 R^2 基团包括间亚苯基、对亚苯基、亚 4,4' - 联苯基、亚 4,4' - 双(3,5-二甲基)联苯基、2,2-双(4-亚苯基)丙烷和相似的基团,后者例如相当于二羟基取代的芳烃者,正如在美国专利 4,217,438 中以名称或通式(一般的或具体的)所公开的,在此引入作为参考。

[0020] 更优选,各个 R^2 是芳族有机基团,还更优选通式为

[0021] (II) — A^1 — Y — A^2 —,

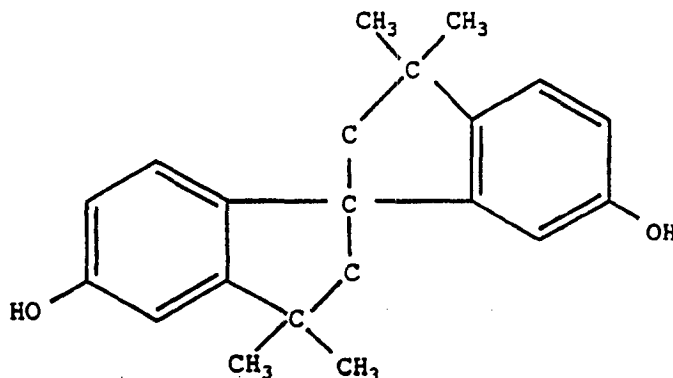
[0022] 的基团,式中 A^1 和 A^2 分别是单环二价芳基, Y 是桥接基团,其中以两个或两个碳原子隔开 A^1 和 A^2 。通式 II 中的自由价键相对于 Y 而言通常在 A^1 和 A^2 的间位或对位。具有通式 II 的 R^2 的化合物是双酚,为简便起见,在本文中往往使用术语“双酚”称呼二羟基取代的芳烃;然而,应当理解这种类型的非双酚化合物如果适当的话也可以使用。

[0023] 在通式 II 中, A^1 和 A^2 一般代表非取代的亚苯基或者其取代的衍生物,作为举例说

明的取代基（一个或多个）是烷基、链烯基和卤素（特别是溴）。优选非取代的亚苯基。优选 A^1 和 A^2 两者是亚对苯基，虽然两者都可以是亚邻或亚间苯基，或者一者是亚邻或亚间苯基，而另一者是亚对苯基。

[0024] 桥接基团 Y 是其中包含一个或两个原子隔开 A^1 和 A^2 者。优选实施方案是其中包含一个原子隔开 A^1 和 A^2 者。这种类型的说明的基团是 -O-、-S-、-SO-、-SO₂-、亚甲基、环己基-亚甲基、2-[2.2.1]-二环庚基亚甲基、亚乙基、亚异丙基、亚新戊基、亚环己基、亚环十五烷基、亚环十二烷基、亚金刚烷基以及具有以下通式的 2,2,2',2'-四氢-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺二[1H-茚]6,6'-二醇；

[0025]



[0026] 优选偕亚烷基（1,1-亚烷基）。但是，也包括不饱和基团。鉴于本发明目的的可用性和特别是适用性，所优选的双酚是 2,2-双（4-羟苯基）丙烷（“BPA”），其中 Y 是亚异丙基， A^1 和 A^2 分别是对亚苯基。

[0027] 芳基化物嵌段的聚合度 (DP)，以 n 代表，至少为约 4，优选至少为约 10，更优选至少为约 20，最优选为约 30 ~ 150。碳酸酯嵌段的 DP，以 m 代表，一般至少约 10，优选至少约 20，最优选为约 50 ~ 200。

[0028] 嵌段分布应能够提供芳基化物嵌段与碳酸酯嵌段的重量比为任何所需重量比的共聚物。一般说，优选含有约 10 ~ 90wt% 芳基化物嵌段的共聚物。

[0029] 在本发明的制备嵌段共聚酯碳酸酯方法的步骤 A 骤中，可以在碱性含水反应条件下使 1,3-二羟基苯与至少一种芳族二羧酸酐接触，前者可以是间苯二酚（优选）或者烷基或卤代间苯二酚，优选后者为间苯二甲酰氯、对苯二甲酰氯或它们的混合物。碱性条件一般通过加入碱金属氢氧化物来提供，通常采用氢氧化钠。通常还存在催化剂，大多数情况下用四烷基铵、四烷基磷或卤化六烷基胍鎓；作为有机溶剂，一般采用水不溶混的溶剂，优选氯化脂肪族化合物如二氯甲烷。因此，一般情况下该反应在两相系统中进行。

[0030] 为了制造羟端基的聚酯中间体，优选间苯二酚与酰氯的摩尔比为 1 : 1 以上，例如约 1.01 ~ 1.90 : 1。所存在碱与酰氯的摩尔比可以为约 2 ~ 2.5 : 1。催化剂的通常用量为约 0.1 ~ 10mol%，以所混合的酰氯为基准计。反应温度常常为约 25 ~ 50°C。

[0031] 在聚酯中间体制备完成之后，在进行相分离之前，采用弱酸将两相体系的水相酸化有时是有利的。然后，使含有聚酯中间体的有机相经历形成嵌段共聚酯碳酸酯的反应 - 步骤 B。然而，也可以考虑不经酸化或分离而进行步骤 B，这样做常常能够无损于收率或纯度。

[0032] 采用溶于有机液体的碱，完全在所述液体中制备聚酯中间体也属于本发明的范

围。适于该应用的碱包括叔胺,如三乙胺。

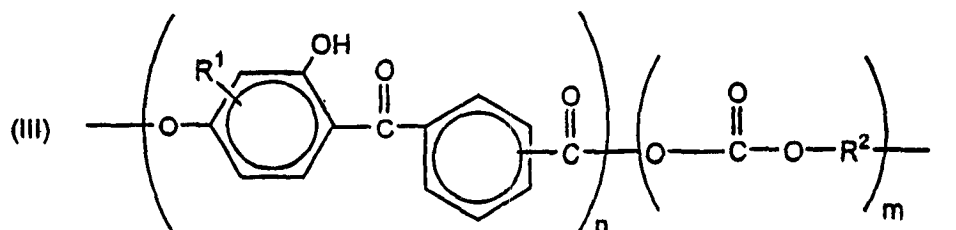
[0033] 在第二步中所使用的二羟基芳族化合物的通式通常为 $\text{HO-R}^2\text{-OH}$, 其中 R^2 如上文所限定。一般优选双酚 A。优选碳酰卤为光气。该反应可以按本领域认可的界面法进行(即,也在两相体系中),使用适宜的界面聚合催化剂和碱性试剂,也优选氢氧化钠,并且任选使用支化剂如 1,1,1-三(4-羟苯基)乙烷和/或链终止剂如苯酚或对枯基苯酚。为了抑制嵌段共聚物的混乱,对于光气化反应的起始阶段,保持 pH 为较低数值,一般为约 5~9;而在所述反应的后期,则可以升高至约 10~13。

[0034] 在两个反应完成之后,可以采用惯用方法分离出嵌段共聚酯碳酸酯。所述方法可以包括,例如,反溶剂沉淀、干燥和挤压造粒。也可以考虑采用其它成酯方法进行第一步,例如,通过使用芳族二酯和 1,3-二羟基苯在溶剂中或以熔体进行酯交换的方法。

[0035] 本发明的嵌段共聚酯碳酸酯是具有优良物理性能的聚合物。其透光性与聚碳酸酯相似。因此,其是基本透明的,在要求改善耐候性时,可以作为制造透明片材的聚碳酸酯的代用品使用。

[0036] 应当相信,本发明的嵌段共聚酯碳酸酯的耐候性和其它有益的性能,至少部分归因于发生了其中的芳基化物嵌段的热或光化学引导的 Fries 重排,从而生成了作为光稳定剂使用的二苯甲酮部分。例如,通式 I 部分能够重排生成下列通式部分,

[0037]



[0038] 式中, R^1 、 R^2 、 m 和 n 如上文所限定。也可以考虑经合成和聚合引入通式 III 部分。

[0039] 该嵌段共聚酯碳酸酯也可以用作其它聚合物的改善耐候性的添加剂,尤其是聚碳酸酯、聚酯和加聚物。本发明的共混组合物中的聚碳酸酯,在分子结构上大多相似于如上文所述的嵌段共聚酯碳酸酯的碳酸酯嵌段,一般优选双酚 A 均聚和共聚酯碳酸酯。聚酯常常为聚二羧酸亚烷基二醇酯,特别是聚芳烃二羧酸亚烷基二醇酯,优选聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸 1,4-丁二醇酯。加聚物包括均聚物和共聚物,特别是诸如苯乙烯等的链烯基芳族化合物与下述物质的共聚物,所述物质包括烯属不饱和腈如丙烯腈和甲基丙烯腈、二烯如丁二烯和异戊二烯、以及丙烯酸系单体如丙烯酸乙酯。这些包括 ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)和 ASA(丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸烷基酯)接枝共聚物。

[0040] 本发明的共混组合物可以通过诸如溶剂共混和经诸如挤出的熔体共混等惯用操作来制备。它们还可以含有本领域认可的添加剂,包括颜料、染料、冲击改善剂、稳定剂、助流剂和脱模剂。预计,共混组合物包括简单物理共混物及其任何反应产物,例如聚酯-聚碳酸酯交换产物。

[0041] 在该共混物中嵌段共聚酯碳酸酯的比例主要由有效改善耐候性的芳基化物嵌段的最终比例来决定,一般比例为在共混物中提供约 10~50wt% 芳基化物嵌段。鉴于本发明的嵌段共聚酯碳酸酯和其中可以混入的聚碳酸酯和聚酯之间存在着某种程度的不溶混性,所述共混物常常是不透明的。然而,通过调节嵌段共聚酯碳酸酯中芳基化物嵌段的长度,可

以制造透明的共混物。所述共混物的其它性能是优良的。

[0042] 本发明的嵌段共聚酯碳酸酯及其共混物可以用于各种用途,特别是涉及户外应用和贮藏的、因此需要耐天候性的那些应用。所述用途包括汽车车体面板和装饰件,户外交通工具和设备如割草机、园艺用手扶拖拉机和户外工具,照明装置,以及电气和电讯系统外壳。

[0043] 以如下实施例举例说明本发明。所有百分数和比例均以重量计,除非另有说明。分子量采用凝胶渗透色谱在氯仿中进行测定,以聚苯乙烯为标样,记作重均分子量 (M_w) 或数均分子量 (M_n)。

[0044] 实施例 1 ~ 10

[0045] 向若干装有机械搅拌器、氮气入口、回流冷凝器和两个均压加料漏斗的 1 升四颈烧瓶中,加入 5mmol 溴化四正丁基铵 (TBAB) 或氯化甲基三正丁基铵 (MTBAC)、不同量的间苯二酚和 150ml 脱气二氯甲烷。然后用氮气吹扫烧瓶,在所述各加料漏斗中分别装入 212mmol 的 15% 氢氧化钠水溶液 (保持在 20°C 下并用氮气吹扫),以及溶解在 100ml 二氯甲烷中的间苯二甲酰氯和对苯二甲酰氯的各种脱气混合物。

[0046] 将氢氧化钠溶液加入到氮气氛围下的烧瓶中,同时搅拌,随后间苯二酚溶解,形成半透明的两相混合物。然后加入间苯二甲酰氯 / 对苯二甲酰氯混合物,继续搅拌,随后放热导致弱回流。在 35°C 下继续搅拌 1hr。然后用亚磷酸酸化所得混合物至 pH 为 3,对两相进行分离,测定所得聚酯中间体的分子量。

[0047] 将聚酯中间体溶液加入到光气化反应器中,所述反应器装有搅拌器、回流冷凝器、光气入口和控制 pH 值的氢氧化钠输入系统。加入不同比例双酚 A、2mol% 对枯基苯酚 (以双酚 A 为基准计),以及以每 100mmol 双酚 A 计,0.1ml 三乙胺和 0.5ml 水。将 120mmol 光气,以每 100mmol 双酚 A 计,通入所得混合物中,历时 22min;加入 30% 氢氧化钠水溶液控制 pH 值为 8 ~ 9 直至剩下最后 5 分钟,随后将 pH 升高至 10.5 ~ 11。

[0048] 所得混合物经稀盐酸酸化,分离出有机相,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°C 下干燥过夜。

[0049] 各个实施例的结果列于表 1 中。实施例 6 ~ 9 为反应规模较大者 (每批 2.2kg)。

[0050] 表 1

[0051]

实施 例	催化剂	间苯二甲酰氯 / 对 苯二甲酰氯的 摩尔比	聚酯中间体 M _w	聚酯中间体 M _n	间苯二酚, 过量 mol%	产物, 聚酯嵌段 %	产物 M _w
1	TBAB	50/50	19,200	9,500	5	35	73,000
2	TBAB	50/50	16,900	8,300	5	35	95,000
3	MTBAC	50/50	17,000	8,600	5	50	99,000
4	TBAB	50/50	12,500	6,200	10	50	75,200
5	TBAB	70/30	32,300	16,100	3	50	86,500
6	MTBAC	50/50	17,200	8,900	5	50	90,700
7	MTBAC	50/50	32,400	16,500	3	50	81,200
8	MTBAC	50/50	14,500	7,200	5	80	78,100
9	MTBAC	50/50	24,300	12,100	5	20	75,100
10	MTBAC	50/50	53,500	28,100	3	20	67,300

[0052] 实施例 11

[0053] 将实施例 6 的产物样品 (2g) 和几种下文所述的其它材料溶解在二氯甲烷或氯仿

(8ml) 中,用刮板在玻璃板上涂布约 250 μm 厚的薄膜。使溶剂蒸发,留下约 40 μm 厚的薄膜,并用水使薄膜自玻璃板上浮起。采用 Gardner XL-835 雾度计测定所得薄膜的雾度值。

[0054] 所得结果示于表 II。评价了如下其它材料;市售双酚 A 聚碳酸酯 (PC),间苯二甲酸酯与对苯二甲酸酯基团之比为 1 : 1 的、分子量约 50,000 的间苯二酚聚芳基化合物 (RPA),PC 与实施例 6 的产物的共混物,以及两种 PC-RPA 共混物。

[0055] 表 II

[0056]

薄膜材料	雾度%
实施例 6	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

[0057] 这些结果说明,与不含碳酸酯嵌段的聚芳基化合物相比,实施例 6 的嵌段共聚酯碳酸酯与聚碳酸酯的共混物的相溶混性有所改善。

[0058] 实施例 12 ~ 16

[0059] 向装有回流冷凝器、机械搅拌器和均压加料漏斗的 1 升三颈烧瓶中加入不同量间苯二酚和三乙胺以及 100ml 二氯甲烷。所述烧瓶用氮气保护,经 4 ~ 8min 滴加各 10.151g (50mmol) 的间苯二甲酰氯和对苯二甲酰氯在 150ml 二氯甲烷中的溶液,如此保持平稳回流。在回流温度下再搅拌该混合物 30min,然后将其转移到分液漏斗中,用水洗涤一次,用稀盐酸洗涤二次,再用水洗涤一次。

[0060] 将低聚物溶液移至与实施例 1 ~ 10 相似的光气化反应器中。在加入双酚 A、三乙胺 (以双酚 A 为基准计,为 1mol%)、水和作为链终止剂的对枯基苯酚之后,如所述实施例叙述的那样,进行光气化反应。

[0061] 所得结果和产物参数列于表 III。所有共聚物均含有 50% 聚芳基化合物单元。

[0062] 表 III

[0063]

实施例	间苯二酚 g	三乙胺 ml	双酚 A g	用于光气化作用的 CH_2Cl_2 ml	用于光气化作用的水 ml	聚酯中间体 M_w	聚酯中间体 M_n	产物 M_w
12	13.76	36	22	250	50	10,500	3,500	77,200
13	12.23	32	21.7	250	50	20,000	6,300	85,500
14	11.59	32	21.5	250	50	28,500	10,700	86,300
15	11.236	31	21.2	250	50	43,700	13,500	90,500
16	22.02	58	31	300	55	3,550	1,440	32,700

[0064] 实施例 17

[0065] 将实施例 12 ~ 16 的各个嵌段共聚酯碳酸酯与市售双酚 A 聚碳酸酯进行溶液共混,采用实施例 11 的方法自这些溶液浇铸薄膜。进行雾度测定,所得结果示于表 IV。

[0066] 表 IV

[0067]

共聚物实施例	共聚物 g	PC, g	雾度%
12	0.4	1.6	4.32
12	0.8	1.2	5.54
12	1.0	1.0	22.6
12	1.5	0.5	14.6
12	2.0	0.0	0.33
13	2.0	0.0	0.27
14	2.0	0.0	0.29
15	2.0	0.0	0.22
16	0.4	1.6	0.58
16	0.8	1.2	1.09
16	1.0	1.0	1.27
16	1.5	0.5	2.75
16	2.0	0.0	0.39

[0068] 显而易见,纯共聚物,以及采用实施例 16 的共聚酯碳酸酯的某些共混物均给出基本透明的无雾薄膜。

[0069] 实施例 18

[0070] 通过干混、随后挤出制备 PC 与各种比例的 RPA 或实施例 6 的产物、以及与各种着色剂(二氧化钛为 2%,碳黑为 0.6%,黑色染料为 0.47%)的共混物,将共混物注塑成试验样品。使所得样品经加速耐气候试验,所用仪器为 Atlas Ci35a 氙弧光天候老化仪,其装有硅硼酸盐内过滤器和外过滤器,辐照度为 $0.77\text{w}/\text{m}^2$ (在 340nm 下),所用操作周期为 160min 光照,5min 黑暗,以及 15min 黑暗并喷水。在总计曝光量达 $935\text{KJ}/\text{m}^2$ 之后的光泽保留(60°角)比示于表 V 中。

[0071] 表 V

[0072]

聚合物	着色剂	光泽保留性%
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 610%	二氧化钛	36
PC/ 实施例 620%	二氧化钛	37
PC	碳黑	11
PC/RPA 10%	碳黑	22
PC/RPA 20%	碳黑	58
PC/Ex. 610%	碳黑	40
PC/Ex. 620%	碳黑	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 610%	黑色染料	70
PC/ 实施例 620%	黑色染料	87

[0073] 所述结果说明,与简单的聚芳基化合物和纯聚碳酸酯相比,本发明嵌段共聚酯碳酸酯所提供的耐候性有改善。

[0074] 实施例 19

[0075] 经干混、挤出制备 PC、30% 市售聚对苯二甲酸 1,4-丁二醇酯 (PBT) 和 0.47% 实施例 18 的黑色染料的共混物,再经注塑制得试样,采用实施例 18 的设备对共混物试样单独地和与 RPA 和实施例 6 产物组合进行评价。对各个样品测定使光泽损失 50% 所需要的曝光量 (在 340nm 下) 单位为 KJ/m^2 , 所得结果示于表 VI 中。

[0076] 表 VI

[0077]

PC, %	RPA, %	实施例 6, %	曝光量 KJ/m^2

70	--	--	420
50	20	--	864
30	--	40	1,400

[0078] 再次显而易见,本发明的嵌段共聚酯碳酸酯的存在显著改善了共混物的耐候性。

[0079] 总而言之,本发明提供以下具体实施方案:

[0080] 实施方案 1. 一种嵌段共聚酯碳酸酯,其包含与芳基化物嵌段交替的有机碳酸酯嵌段,所述芳基化物嵌段包含衍生自 1,3-二羟基苯和至少一种芳族二羧酸的芳基化物结构单元,且聚合度至少为 4。

[0081] 实施方案 2. 按照实施方案 1 的嵌段共聚酯碳酸酯,其中碳酸酯嵌段由双酚 A 碳酸酯单元组成。

[0082] 实施方案 3. 按照实施方案 1 的嵌段共聚酯碳酸酯,其中碳酸酯嵌段的聚合度为至少 10。

[0083] 实施方案 4. 按照实施方案 1 的嵌段共聚酯碳酸酯,其中芳基化物嵌段是间苯二甲酸间苯二酚酯或对苯二甲酸间苯二酚酯嵌段,或者其混合物。

[0084] 实施方案 5. 按照实施方案 4 的嵌段共聚酯碳酸酯,其中芳基化物嵌段衍生自间苯二甲酸和对苯二甲酸的混合物。

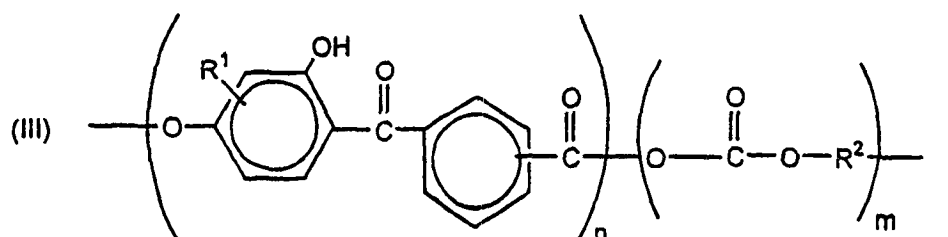
[0085] 实施方案 6. 按照实施方案 5 的嵌段共聚酯碳酸酯,其中在芳基化物嵌段中的间苯二甲酸根与对苯二甲酸根的摩尔比为 0.25 ~ 4.0 : 1。

[0086] 实施方案 7. 按照实施方案 5 的嵌段共聚酯碳酸酯,其中芳基化物嵌段的聚合度为至少 10。

[0087] 实施方案 8. 实施方案 5 的嵌段共聚酯碳酸酯,其包含 10 ~ 90wt% 芳基化物嵌段。

[0088] 实施方案 9. 一种嵌段共聚酯碳酸酯,包含通式如下的部分:

[0089]



[0090] 式中 R^1 是氢、卤素或 C_{1-4} 烷基;各个 R^2 独立地为二价有机基团;m 为至少 10, n 为至少 4。

[0091] 实施方案 10. 按照实施方案 9 的嵌段共聚酯碳酸酯,其中, R^1 是氢, R^2 是 2,2-双(4-亚苯基)丙烷或间亚苯基, n 为至少 10, m 为至少 20,所述的共聚酯碳酸酯包含摩尔比为 0.25 ~ 4.0 : 1 的间苯二甲酸酯和对苯二甲酸酯嵌段。

[0092] 实施方案 11. 按照实施方案 1 的嵌段共聚酯碳酸酯经 Fries 重排制得的嵌段共聚物。

[0093] 实施方案 12. 按照实施方案 11 的嵌段共聚物,其中碳酸酯嵌段由双酚 A 碳酸酯单元组成。

- [0094] 实施方案 13. 按照实施方案 11 的嵌段共聚物,其中碳酸酯嵌段的聚合度为至少 10。
- [0095] 实施方案 14. 一种组合物,包含按照实施方案 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,所述其它聚合物选自聚碳酸酯、聚二羧酸亚烷基二醇酯和加聚物,以及包含其任何反应产物。
- [0096] 实施方案 15. 按照实施方案 14 的共混物,其中其它聚合物是聚碳酸酯。
- [0097] 实施方案 16. 按照实施方案 15 的共混物,其中其它聚合物是双酚 A 聚碳酸酯。
- [0098] 实施方案 17. 按照实施方案 14 的共混物,其中其它聚合物是聚二羧酸亚烷基二醇酯。
- [0099] 实施方案 18. 按照实施方案 17 的共混物,其中其它聚合物是聚对苯二甲酸 1,4-丁二醇酯。
- [0100] 实施方案 19. 按照实施方案 17 的共混物,其中其它聚合物是聚对苯二甲酸乙二醇酯。
- [0101] 实施方案 20. 一种自实施方案 14 的组合物制造的制品。
- [0102] 实施方案 21. 按照实施方案 20 的制品,包括用于电气和电讯系统的外壳。
- [0103] 实施方案 22. 一种制备嵌段共聚酯碳酸酯的方法,包括:
- [0104] (A) 在碱性条件下使 1,3-二羟基苯和至少一种芳族二羧酸酰氯进行反应,制备聚合度至少为 4 的羟端基的聚酯中间体,和
- [0105] (B) 使所述聚酯中间体和至少一种有机二羟基化合物和碳酰卤进行反应。
- [0106] 实施方案 23. 按照实施方案 22 的方法,其中在步骤 A 中 1,3-二羟基苯是间苯二酚或烷基间苯二酚,且间苯二酚或烷基间苯二酚与酰氯的摩尔比为 1.01 ~ 1.90 : 1。
- [0107] 实施方案 24. 按照实施方案 22 的方法,其中在步骤 A 中的 1,3-二羟基苯是间苯二酚、烷基间苯二酚或卤代间苯二酚,所述至少一种二羧酸酰氯是间苯二甲酰氯、对苯二甲酰氯或其混合物。
- [0108] 实施方案 25. 按照实施方案 22 的方法,其中在步骤 B 中的有机二羟基化合物是双酚 A,碳酰卤是光气。
- [0109] 实施方案 26. 按照实施方案 22 的方法,其中步骤 A 和步骤 B 均在两相系统中进行,所述两相系统包括水相和水不溶混的有机溶剂相。
- [0110] 实施方案 27. 按照实施方案 22 的方法,其中步骤 B 中的 pH 在起始阶段保持在 5 ~ 9,在所述反应后期增加到 10 ~ 13。
- [0111] 实施方案 28. 按照实施方案 2 的嵌段共聚酯碳酸酯,其中芳基化物嵌段是其中间苯二甲酸根与对苯二甲酸根的摩尔比率为 0.25-4.0 : 1 的间苯二甲酸间苯二酚酯和对苯二甲酸间苯二酚酯的混合物。
- [0112] 实施方案 29. 按照实施方案 11 的嵌段共聚酯碳酸酯,其中所述芳基化物嵌段是间苯二甲酸间苯二酚酯嵌段、或对苯二甲酸间苯二酚酯嵌段、或其混合物。
- [0113] 实施方案 30. 按照实施方案 29 的嵌段共聚酯碳酸酯,其中所述芳基化物嵌段衍生自间苯二甲酸和对苯二甲酸的混合物。
- [0114] 实施方案 31. 按照实施方案 30 的嵌段共聚酯碳酸酯,其中在芳基化物嵌段中间苯二甲酸根与对苯二甲酸根的摩尔比率为 0.25-4.0 : 1。

[0115] 实施方案 32. 按照实施方案 15 的组合物, 其中聚碳酸酯包含共聚酯碳酸酯的聚碳酸酯嵌段的那些结构单元。

[0116] 实施方案 33. 按照实施方案 16 的组合物, 其中嵌段共聚酯碳酸酯的碳酸酯嵌段由双酚 A 碳酸酯单元组成, 所述芳基化物嵌段是间苯二甲酸根与对苯二甲酸根的摩尔比为 0.25-4.0 : 1 的间苯二甲酸间苯二酚酯和对苯二甲酸间苯二酚酯的混合物, 且所述芳基化物嵌段的聚合度为至少 10。

[0117] 实施方案 34. 按照实施方案 24 的方法, 其中至少一种二羧酸酰氯是间苯二甲酸根与对苯二甲酸根的摩尔比率为 0.25-4.0 : 1 的间苯二甲酰氯和对苯二甲酰氯的混合物。

[0118] 实施方案 35. 按照实施方案 22 的方法, 其中共聚酯碳酸酯是从反应混合物中分离出来的。

[0119] 实施方案 36. 按照实施方案 22 的方法, 其中至少一种有机二羟基化合物是双酚 A。

[0120] 实施方案 37. 按照实施方案 22 的方法, 其中碳酰卤是光气。

[0121] 实施方案 38. 按照实施方案 24 的方法, 其中二羧酸酰氯是间苯二甲酰氯与对苯二甲酰氯的摩尔比率为 0.25-4.0 : 1 的间苯二甲酰氯和对苯二甲酰氯的混合物, 步骤 B 的有机二羟基化合物是双酚 A, 碳酰卤是光气, 步骤 A 和步骤 B 均在两相系统中进行, 所述两相系统包括水相和水不溶混的有机溶剂相。

[0122] 实施方案 39. 按照实施方案 1 的共聚酯碳酸酯, 其中还包含链终止剂。

[0123] 实施方案 40. 按照实施方案 39 的共聚酯碳酸酯, 其中链终止剂是苯酚或对枯基苯酚。

[0124] 实施方案 41. 由实施方案 1 的共聚酯碳酸酯制备的制品。

[0125] 实施方案 42. 按照实施方案 22 的方法, 其中碱性条件由碱金属氢氧化物提供。

[0126] 实施方案 43. 按照实施方案 42 的方法, 其中碱金属氢氧化物是氢氧化钠。

[0127] 实施方案 44. 一种嵌段共聚酯碳酸酯, 其由与芳基化物嵌段交替的有机碳酸酯嵌段组成, 所述芳基化物嵌段包含衍生自至少一种 1,3-二羟基苯部分和至少一种芳族二羧酸的芳基化物结构单元, 且芳基化物嵌段的聚合度为至少 4。

[0128] 实施方案 45. 按照实施方案 44 的嵌段共聚酯碳酸酯, 其中碳酸酯嵌段由双酚 A 碳酸酯单元组成。

[0129] 实施方案 46. 按照实施方案 44 的嵌段共聚酯碳酸酯, 其中碳酸酯嵌段的聚合度为至少 10。

[0130] 实施方案 47. 按照实施方案 44 的嵌段共聚酯碳酸酯, 其中芳基化物嵌段是间苯二甲酸间苯二酚酯或对苯二甲酸间苯二酚酯嵌段, 或者其混合物。

[0131] 实施方案 48. 按照实施方案 47 的嵌段共聚酯碳酸酯, 其中芳基化物嵌段衍生自间苯二甲酸和对苯二甲酸的混合物。

[0132] 实施方案 49. 按照实施方案 48 的嵌段共聚酯碳酸酯, 其中在芳基化物嵌段中的间苯二甲酸根与对苯二甲酸根的摩尔比为 0.25 ~ 4.0 : 1。

[0133] 实施方案 50. 按照实施方案 48 的嵌段共聚酯碳酸酯, 其中芳基化物嵌段的聚合度为至少 10。

[0134] 实施方案 51. 按照实施方案 48 的嵌段共聚酯碳酸酯, 其由 10 ~ 90wt% 的芳基化物嵌段组成。

[0135] 实施方案 52. 按照实施方案 45 的嵌段共聚酯碳酸酯, 其中所述芳基化物嵌段的聚合度为至少 10, 且包含间苯二甲酸根与对苯二甲酸根的摩尔比为 0.25 ~ 4.0 : 1 的间苯二甲酸间苯二酚酯和对苯二甲酸间苯二酚酯嵌段的混合物。

[0136] 实施方案 53. 按照实施方案 44 的嵌段共聚酯碳酸酯经 Fries 重排制得的嵌段共聚物。

[0137] 实施方案 54. 按照实施方案 53 的嵌段共聚物, 其中碳酸酯嵌段由双酚 A 碳酸酯单元组成。

[0138] 实施方案 55. 按照实施方案 53 的嵌段共聚物, 其中碳酸酯嵌段的聚合度为至少 10。

[0139] 实施方案 56. 按照实施方案 53 的嵌段共聚物, 其中所述芳基化物嵌段是间苯二甲酸间苯二酚酯、或对苯二甲酸间苯二酚酯嵌段、或其混合物。

[0140] 实施方案 57. 按照实施方案 56 的嵌段共聚物, 其中芳基化物嵌段衍生自苯二甲酸和对苯二甲酸的混合物。

[0141] 实施方案 58. 按照实施方案 57 的嵌段共聚物, 其中在芳基化物嵌段中间苯二甲酸根与对苯二甲酸根的摩尔比率为 0.25-4.0 : 1。

[0142] 实施方案 59. 一种组合物, 包含按照实施方案 44 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, 所述其它聚合物选自聚碳酸酯、聚二羧酸亚烷基二醇酯和加聚物, 所述加聚物选自链烯基芳族化合物与烯属不饱和腈、二烯和 / 或丙烯酸系单体的共聚物。

[0143] 实施方案 60. 按照实施方案 59 的共混物, 其中所述其它聚合物是聚碳酸酯。

[0144] 实施方案 61. 按照实施方案 60 的共混物, 其中所述其它聚合物是双酚 A 聚碳酸酯。

[0145] 实施方案 62. 按照实施方案 60 的共混物, 其中所述聚碳酸酯包含共聚酯碳酸酯的聚碳酸酯嵌段的那些结构单元。

[0146] 实施方案 63. 按照实施方案 59 的共混物, 其中所述其它聚合物是聚二羧酸亚烷基二醇酯。

[0147] 实施方案 64. 按照实施方案 63 的共混物, 其中所述其它聚合物是聚对苯二甲酸 1,4-丁二醇酯。

[0148] 实施方案 65. 按照实施方案 63 的共混物, 其中所述其它聚合物是聚对苯二甲酸乙二酯。

[0149] 实施方案 66. 按照实施方案 61 的共混物, 其中嵌段共聚酯碳酸酯的碳酸酯嵌段由双酚 A 碳酸酯单元组成, 所述芳基化物嵌段是间苯二甲酸根与对苯二甲酸根比率为 0.25-4.0 : 1 的间苯二甲酸间苯二酚酯和对苯二甲酸间苯二酚酯的混合物, 且所述芳基化物嵌段的聚合度为至少 10。

[0150] 实施方案 67. 一种自实施方案 59 的组合物制造的制品。

[0151] 实施方案 68. 按照实施方案 17 的共混物, 还包含至少一种抗冲击改性剂。

[0152] 实施方案 69. 按照实施方案 68 的共混物, 其中碳酸酯嵌段由双酚 A 碳酸酯单元组成。

[0153] 实施方案 70. 按照实施方案 68 的共混物, 其中碳酸酯嵌段的聚合度为至少 10。

[0154] 实施方案 71. 按照实施方案 68 的共混物,其中芳基化物嵌段是间苯二甲酸间苯二酚酯、或对苯二甲酸间苯二酚酯嵌段、或其混合物。

[0155] 实施方案 72. 按照实施方案 71 的共混物,其中所述芳化物嵌段衍生自间苯二甲酸和对苯二甲酸的混合物。

[0156] 实施方案 73. 按照实施方案 72 的共混物,其中在芳基化物嵌段中间苯二甲酸根与对苯二甲酸根的摩尔比率为 0.25-4.0 : 1。

[0157] 实施方案 74. 按照实施方案 72 的共混物,其中芳基化物嵌段的聚合度为至少 10。

[0158] 实施方案 75. 按照实施方案 72 的共混物,其由 10-90 重量%的芳基化物嵌段组成。

[0159] 实施方案 76. 按照实施方案 68 的共混物,其中聚二羧酸亚烷基二醇酯是聚对苯二甲酸 1,4- 丁二醇酯或聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0160] 实施方案 77. 按照实施方案 17 的共混物,其还包含至少一种颜料或染料。

[0161] 实施方案 78. 按照实施方案 17 的共混物,其还包含至少一种助流剂。

[0162] 实施方案 79. 按照实施方案 68 的共混物,其中聚二羧酸亚烷基二醇酯是聚对苯二甲酸 1,4- 丁二醇酯或聚对苯二甲酸乙二醇酯,其还包含至少一种颜料或染料。

[0163] 实施方案 80. 由实施方案 68 的组合物制备的制品。

[0164] 实施方案 81. 由实施方案 76 的组合物制备的制品。