



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103703051 B

(45)授权公告日 2017.05.03

(21)申请号 201280017439.4

H·维亚尔

(22)申请日 2012.04.05

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

(65)同一申请的已公布的文献号

代理人 陈文平

申请公布号 CN 103703051 A

(43)申请公布日 2014.04.02

(51)Int.Cl.

C08G 64/02(2006.01)

(30)优先权数据

C08G 64/30(2006.01)

1152950 2011.04.05 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(56)对比文件

2013.10.08

CN 101490130 A, 2009.07.22, 说明书第3页
倒数第2行-第4页第6行, 第6页倒数第3行-第7页
第2行, 实施例1.

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2012/050748 2012.04.05

JP 特开2003-292603 A, 2003.10.15, 说明书
第1-64段.

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/136942 FR 2012.10.11

CN 101448871 A, 2009.06.03, 权利要求1-
13.

(73)专利权人 罗盖特公司

审查员 王芳

地址 法国莱斯特朗

(72)发明人 M·伊贝尔 E·若西安

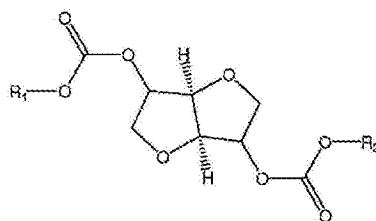
权利要求书4页 说明书16页

(54)发明名称

用于从双脱水己糖醇碳酸二烷基酯制造聚碳酸酯的方法

(57)摘要

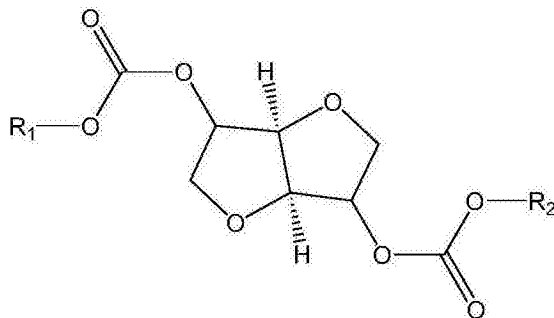
本发明涉及一种用于制造具有大于或等于50°C的玻璃化转变温度的聚碳酸酯的方法,该方法包括:步骤(1)将一种具有化学式(I)的单体引入到一个反应器中并且R1和R2是相同的或不同的烷基基团;步骤(2)将至少一种环状二元醇或包含至少20mol%的多种环状二元醇的一种二元醇类的混合物(B)引入到该反应器中;随后步骤(3)经由包含这些单体(A)和(B)的多种单体的混合物的酯基转移进行缩聚反应;步骤(4)回收在步骤(3)过程中所形成的聚碳酸酯。



(I)

1. 一种用于制造具有大于或等于50℃的玻璃化转变温度的聚碳酸酯的方法,其特征在于该方法包括:

■步骤(1)将具有以下化学式的单体(A)引入到一个反应器中:



R1和R2是相同的或不同的烷基基团;

■步骤(2)将至少一种环状二元醇或包含至少20mol%的环状二元醇的一种二元醇类的混合物(B)引入到该反应器中;

■随后的步骤(3)通过包含单体(A)和(B)的单体混合物的酯基转移进行缩聚反应;

■步骤(4)回收在步骤(3)中所形成的聚碳酸酯。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于由(A)携带的烷基基团R1和R2包含从1至10个碳原子。

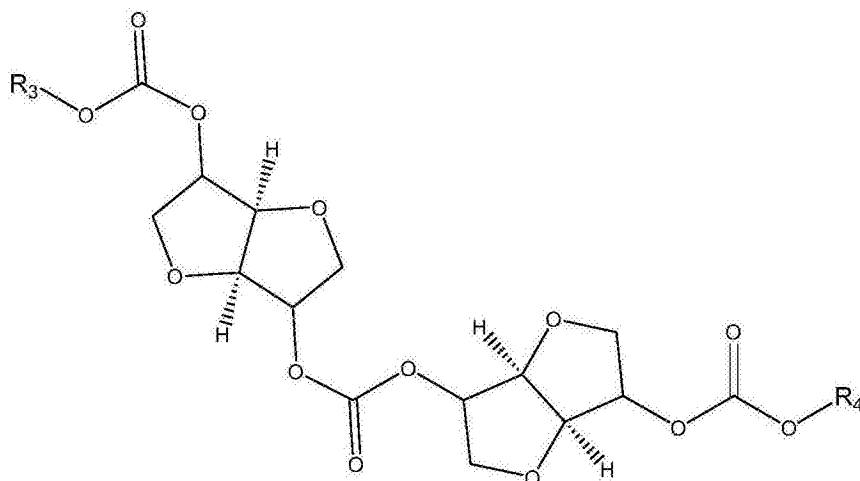
3. 如权利要求1所述的方法,其特征在于(B)是一种二元醇类的混合物,该混合物包含相对于二元醇类的总数而言至少50mol%的一种环状二元醇或环状二元醇的混合物。

4. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于该环状二元醇是选自:

- 双酚类;
- 双脱水己糖醇类;
- 环己烷二甲醇类;
- 三环癸烷二甲醇类;
- 五环戊烷二甲醇类;
- 十氢萘二甲醇类;
- 降蒎烷二甲醇类;
- 金刚烷二甲醇类;
- 环己二醇类;
- 三环癸烷二醇类;
- 五环十五烷二醇类;
- 十氢萘二醇类;
- 降蒎烷二醇类;
- 以及金刚烷二醇类。

5. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于该环状二元醇是选自异山梨醇、异甘露醇以及异艾杜糖醇、1,2-环己烷二甲醇、1,3-环己烷二甲醇以及1,4-环己烷二甲醇。

6. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于该方法包括步骤(1')引入具有以下化学式的单体(C):



R3和R4是相同的或不同的烷基基团。

7. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于该单体(A)是异山梨醇碳酸二烷基酯。

8. 如权利要求6所述的方法,其特征在于所引入的单体(A)、(B)以及(C)的摩尔量相对于它们的总数而言为:

- 从1%至60%的(A);
- . 从40%至60%的(B);
- . 以及从0%至39%的(C),
- (A)、(B)以及(C)之和是100%。

9. 如权利要求6所述的方法,其特征在于这些单体(A)、(B)以及(C)构成被引入到该反应器中的单体总量的多于90mol%。

10. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于步骤(3)在存在一种酯基转移催化剂的情况下发生。

11. 如权利要求10所述的方法,其特征在于该催化剂是选自包含至少一种碱金属离子、一种环状氮化合物或一种季铵离子的催化剂。

12. 如权利要求11所述的方法,其特征在于相对于(A)和(C)的量,该催化剂的摩尔量在从 $10^{-7}\%$ 至1%的范围。

13. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于步骤(3)的至少一部分是在从 100°C 至 250°C 的温度下进行。

14. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于步骤(3)的至少一部分是在从30kPa至110kPa范围的压强下进行。

15. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于在步骤(4)中回收的该聚碳酸酯具有从 90°C 至 180°C 范围的玻璃化转变温度。

16. 如权利要求1所述的方法,其特征在于由(A)携带的烷基基团R1和R2包含从1至6个碳原子。

17. 如权利要求1所述的方法,其特征在于由(A)携带的烷基基团R1和R2包含从1至4个碳原子。

18. 如权利要求1所述的方法,其特征在于由(A)携带的烷基基团R1和R2选自甲基和乙基基团。

19. 如权利要求1所述的方法,其特征在于(B)是二元醇的混合物,该混合物包含相对于

二元醇类的总数而言至少80mol%的一种环状二元醇或环状二元醇的混合物。

20. 如权利要求1所述的方法,其特征在于(B)由一种环状二元醇或环状二元醇的混合物组成。

21. 如权利要求4所述的方法,其特征在于所述双酚类选自2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚A)、2,2-双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)丙烷、双(4-羟基苯基)甲烷(双酚F)、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷(双酚C)或1,1-双(4-羟基苯基)乙烷(双酚AD)。

22. 如权利要求4所述的方法,其特征在于所述双脱水己糖醇类选自异山梨醇、异甘露醇或异艾杜糖醇。

23. 如权利要求4所述的方法,其特征在于所述环己烷二甲醇类选自1,2-环己烷二甲醇、1,3-环己烷二甲醇或1,4-环己烷二甲醇。

24. 如权利要求4所述的方法,其特征在于所述十氢萘二甲醇类选自2,6-十氢萘二甲醇、1,5-十氢萘二甲醇或2,3-十氢萘二甲醇。

25. 如权利要求4所述的方法,其特征在于所述降莰烷二甲醇类选自2,3-降莰烷二甲醇或2,5-降莰烷二甲醇。

26. 如权利要求4所述的方法,其特征在于所述金刚烷二甲醇类选自1,3-金刚烷二甲醇。

27. 如权利要求4所述的方法,其特征在于所述环己二醇类选自1,2-环己二醇、1,3-环己二醇或1,4-环己二醇。

28. 如权利要求6所述的方法,其特征在于R3和R4包含1至10个碳原子。

29. 如权利要求6所述的方法,其特征在于R3和R4包含1至6个碳原子。

30. 如权利要求6所述的方法,其特征在于R3和R4包含1至4个碳原子。

31. 如权利要求6所述的方法,其特征在于R3和R4选自甲基和/或乙基基团。

32. 如权利要求6所述的方法,其特征在于所引入的单体(A)、(B)以及(C)的摩尔量相对于它们的总数而言为:

■从39%至59%的(A);

■从40%至60%的(B);

■以及从1%至10%的(C),

(A)、(B)以及(C)之和是100%。

33. 如权利要求10所述的方法,其特征在于所述酯基转移催化剂是包含至少一种碱金属或碱土金属离子、一种季铵离子、一种季磷离子、一种环状氮化合物、一种碱性基于硼的化合物或一种碱性基于磷的化合物的催化剂。

34. 如权利要求11所述的方法,其特征在于所述催化剂选自碳酸铯、三唑类或四甲基氢氧化铵。

35. 如权利要求11所述的方法,其特征在于相对于(A)和(C)的量,该催化剂的摩尔量在从 $10^{-4}\%$ 至0.5%的范围。

36. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于步骤(3)的至少一部分是在从150°C至235°C范围的温度下进行。

37. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于步骤(3)的至少一部分是在从90kPa至105kPa范围的压力下进行。

38. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于步骤(3)的至少一部分是在大气压下进行。

39. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于在步骤(4)中回收的该聚碳酸酯具有从110°C至170°C范围的玻璃化转变温度。

用于从双脱水己糖醇碳酸二烷基酯制造聚碳酸酯的方法

发明领域

[0001] 本发明涉及一种用于制造具有将在以下进行描述的优点的聚碳酸酯的新颖方法，并且涉及可以经由这种方法获得的聚碳酸酯。

[0002] 技术问题

[0003] 面对化石资源(如石油)的耗竭和价格上涨，源自短期可再生生物资源的聚合物的研发已经在生态上和经济上变得势在必行。

[0004] 在这种背景下，使用源自植物(聚)糖类的双脱水己糖醇作为用于通过缩聚反应制造聚合物的二羟基化单体似乎是替代石化来源的单体的一种有前途的方法。

[0005] 在这些聚合物之中，聚碳酸酯类是具有有利特性、特别是有利机械或光学特性的非晶态热塑性材料。常规地，它们是通过二元醇和碳酸二苯酯、光气或双光气的缩聚反应获得。

[0006] 作为举例，专利申请EP2033981A1中描述了基于双脱水己糖醇的聚碳酸酯的制备。所述文献描述了异山梨醇的、至少一种第二脂环族二元醇、以及碳酸二苯酯的一种混合物的缩聚反应。

[0007] 该方法具有以下缺点：产生大量的毒性化合物酚作为该聚合反应的副产物。

[0008] 在大分子(Macromolecules), 2006, 9061-9070中，由Saber CHATTI撰写的、名称为“异山梨醇的环状和非环状聚碳酸酯(1,4:3,6-双脱水-D-葡萄糖醇)”(“Cyclic and Noncyclic Polycarbonates of Isosorbide(1,4:3,6-dianhydro-D-glucitol)”)的文章中还描述了一种用于制造基于异山梨醇的聚碳酸酯的方法的另一个实例。使得能有效地制造聚碳酸酯的仅有的方法本身使用毒性的、或甚至剧毒的试剂或溶剂，如光气、双光气、吡啶或双氯甲酸酯。

[0009] 还可以提及专利申请US2004/0241553A1，该申请描述了一种离子传导电解质和一种电解质盐，该离子传导电解质是基于包含双脱水己糖醇碳酸酯基团的一种化合物。基于双脱水己糖醇碳酸酯的这种电解质化合物可任选地是一种聚合物。

[0010] 在所述文献的化学式(6)中所描述的用于制造这种电解质化合物的一种中间体是选自某些双脱水己糖醇碳酸二烷基酯和双脱水己糖醇碳酸二苯酯。然而，根据其中这种化合物是一种聚合物的变化形式，它往往是从双脱水己糖醇碳酸二苯酯制造的。

[0011] 用于制造这种聚合物化合物的方法还产生酚。

[0012] 该聚合物是通过与选自脂肪族二元醇类和低聚醚类的一种单体的共聚反应来获得的。这样产生一种柔性聚合物，这种柔性是获得该电解质的良好离子传导性的一个必要条件。

[0013] 虽然例如从文献US2010/196720已知可以通过使碳酸二烷基酯与异山梨醇和一种环状二元醇反应来制造聚碳酸酯，但是本申请人已经观察到经由这些方法获得的产率通常是不令人满意的(参见实例)。

[0014] 因此目前仍然需要找到用于制造在室温下是刚性的聚碳酸酯的新颖途径。

[0015] 通过表述“在室温下是刚性的聚碳酸酯”，本申请人意指具有大于或等于的50°C的

玻璃化转变温度的一种聚碳酸酯。

[0016] 具体地说,找到产生比通常在标准合成方法中所产生的那些毒性低的化合物的方法是有利的。

[0017] 对于这种方法来说,还有利的是使用略微毒性的试剂。

[0018] 在它的研究过程中,本申请人已经成功地研发了一种用于获得包含衍生自特定双脱水己糖醇衍生物的单元的聚碳酸酯的新颖方法,所述聚碳酸酯具有一种刚性性质,同时满足以上所列出的问题中的至少一个。

[0019] 确切地说,通过使用根据本发明的方法,有可能在制造过程中不产生任何酚,而产生毒性较低的醇。

[0020] 此外,该方法还使得有可能免除使用毒性试剂如光气及其衍生物。

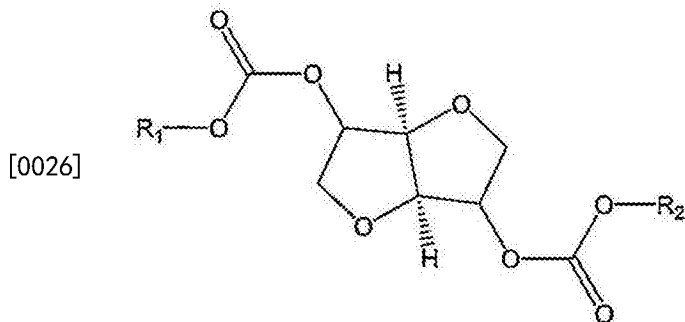
[0021] 这种新颖方法包括通过二碳酸烷基酯类型的一种双脱水己糖醇衍生物与一种环状二元醇之间的酯基转移而进行的一种缩聚反应。

[0022] 因此形成的聚碳酸酯可以用于任何类型的应用中,包括要求最高的应用。

[0023] 发明概述

[0024] 因此本发明的一个主题是一种用于制造具有大于或等于50°C的玻璃化转变温度的一种聚碳酸酯的方法,该方法包括:

[0025] ■ 步骤(1) 将一种具有以下化学式的单体(A)引入到一个反应器中:



[0027] R1和R2是相同的或不同的烷基基团;

[0028] ■ 步骤(2) 将至少一种环状二元醇或包含至少20mol%的多种环状二元醇的一种二元醇类的混合物(B)引入到该反应器中;

[0029] ■ 随后的步骤(3) 通过包含单体(A)和(B)的单体混合物的酯基转移进行缩聚反应;

[0030] ■ 步骤(4) 回收在步骤(3)中所形成的聚碳酸酯。

[0031] 出人意料地,本申请人已经设法找到了一种用于制造在室温下是刚性的聚碳酸酯的新颖方法,该方法具有已经列出的优点。具体地说,这种方法使得有可能获得相对于已经描述的使用一种双脱水己糖醇和代替单体(A)的一种碳酸二烷基酯的方法的一个改进的产率。

[0032] 由(A)携带的烷基基团R1和R2可以包含从1至10个,有利地从1至6个,例如从1至4个碳原子,并且最特别地选自甲基和乙基基团。

[0033] 有利地,(B)是一种二元醇类的混合物,该混合物包含相对于二元醇类的总数而言,至少50mol%、优选至少80%的一种环状二元醇或多种环状二元醇的一种混合物,并且最优选地由一种环状二元醇或多种环状二元醇的一种混合物组成。

[0034] 优选地, 这一种或多种环状二元醇是选自:

[0035] ■ 双酚类, 如 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚A)、2,2-双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)丙烷、双(4-羟基苯基)甲烷(双酚F)、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷(双酚C)、以及 1,1-双(4-羟基苯基)乙烷(双酚AD);

[0036] ■ 双脱水己糖醇类, 如异山梨醇、异甘露醇以及异艾杜糖醇;

[0037] ■ 环己烷二甲醇类, 如 1,2-环己烷二甲醇、1,3-环己烷二甲醇以及 1,4-环己烷二甲醇;

[0038] ■ 三环癸烷二甲醇类;

[0039] ■ 五环戊烷二甲醇类;

[0040] ■ 十氢萘二甲醇类, 如 2,6-十氢萘二甲醇、1,5-十氢萘二甲醇以及 2,3-十氢萘二甲醇;

[0041] ■ 降萘烷二甲醇类, 如 2,3-降萘烷二甲醇和 2,5-降萘烷二甲醇;

[0042] ■ 金刚烷二甲醇类, 如 1,3-金刚烷二甲醇;

[0043] ■ 环己二醇类, 如 1,2-环己二醇、1,3-环己二醇以及 1,4-环己二醇;

[0044] ■ 三环癸烷二醇类;

[0045] ■ 五环十五烷二醇类;

[0046] ■ 十氢萘二醇类;

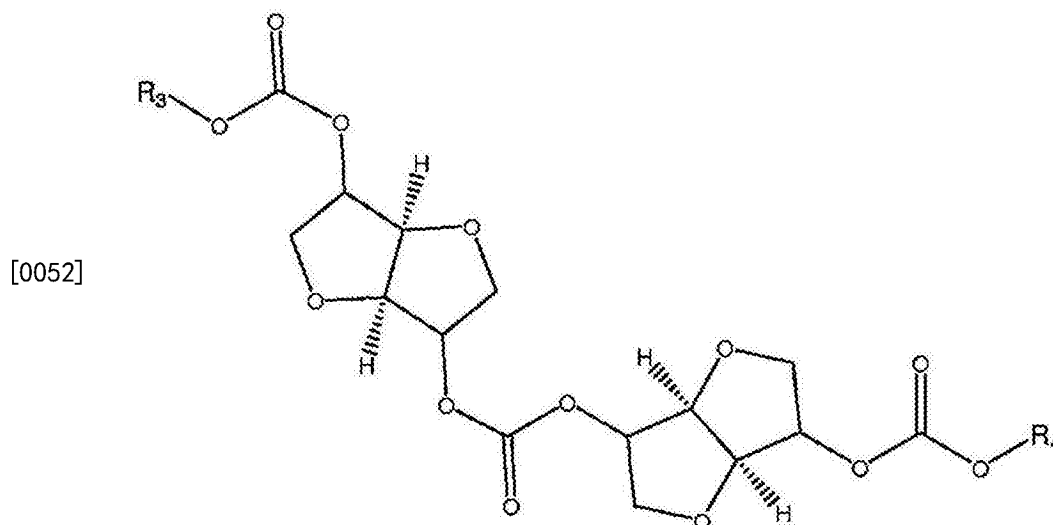
[0047] ■ 降萘烷二醇类;

[0048] ■ 以及金刚烷二醇类。

[0049] 该环状二元醇优选地是非芳香族的。优选地, 该环状二元醇是选自异山梨醇、异甘露醇以及异艾杜糖醇、1,2-环己烷二甲醇、1,3-环己烷二甲醇以及 1,4-环己烷二甲醇, 优选是异山梨醇。

[0050] 有利地, (A) 是一种异山梨醇碳酸二烷基酯。

[0051] 根据按照本发明的方法的一个变化形式, 它包括步骤(1') 引入一种具有以下化学式的单体(C):



[0053] R3和R4是相同的或不同的烷基基团, 这些烷基基团包含, 例如, 从 1 至 10 个, 有利地从 1 至 6 个并且优选从 1 至 4 个碳原子, 并且最特别地是选自甲基和乙基基团。

[0054] 所引入的单体 (A)、(B) 以及 (C) 的摩尔量相对于它们的总数而言,有利地为:

[0055] ■从1%至60%,优选从39%至59%的 (A);

[0056] ■从40%至60%的 (B);

[0057] ■以及从0%至39%,优选从1%至10%的 (C),

[0058] (A)、(B) 以及 (C) 之和是100%。

[0059] 优选地, (A)、(B) 以及 (C) 构成所引入到反应器中的单体总量的多于90mol%。

[0060] 本发明涉及一种使用单体 (A)、(B) 以及可任选的 (C) 的一种特定混合物的方法。酯基转移缩合反应的类型和条件没有具体限制。

[0061] 然而,步骤 (3) 有利地是在存在用于通过酯基转移进行缩聚反应的一种已知催化剂的情况下进行,该催化剂有利地是包含至少一种碱金属或碱土金属离子、一种季铵离子、一种季磷离子、一种环状氮化合物、一种碱性基于硼的化合物或一种碱性基于磷的化合物的一种催化剂。

[0062] 优选地,该催化剂是选自包含至少一种碱金属离子的催化剂、包含一种环状氮化合物的催化剂、以及包含一种季铵离子的催化剂,如碳酸铯、三唑类或四甲基氢氧化铵,最优选是碳酸铯。

[0063] 相对于 (A) 和可任选的 (C) 的量,可任选的催化剂的摩尔量有利地在从 $10^{-7}\%$ 至1%并且优选地从 $10^{-4}\%$ 至0.5%的范围。

[0064] 有利地,根据本发明的方法的步骤 (3) 是在一种惰性气氛下 (例如在氮气下) 进行。

[0065] 根据本发明的方法的步骤 (3) 的至少一部分可以是在从100°C至250°C、并且优选从150°C至235°C范围的温度下进行。

[0066] 根据该方法的一个有利实施例,步骤 (3) 的至少一部分是在从30kPa至110kPa、有利地从50至105kPa并且优选从90至105kPa范围的压力下、例如在大气压力下进行。

[0067] 确切地说,根据标准方法,酯基转移缩合反应必须在相对高真空下、通常在20kPa的最大压力下形成,以便能够令人满意地进行它。本发明的方法具有在相对轻度的真空下操作的优点。

[0068] 在步骤 (4) 中所回收的聚碳酸酯有利地具有从90°C至180°C、例如从110°C至170°C范围的玻璃化转变温度。当 (A) 是一种异山梨醇碳酸二烷基酯并且 (B) 是包含至少80%异山梨醇的一种二元醇组合物时,该聚碳酸酯可以达到这种玻璃化转变温度。

[0069] 该聚碳酸酯可以在25°C下具有从1000至4000Mpa范围的杨氏模量 (Young's modulus)。它有利地具有大于或等于5000g/mol、优选从8000至200000g/mol范围的重均摩尔质量。如在下文详细说明中所解释的,本领域的技术人员可以改变该聚碳酸酯的玻璃化转变温度,这种改变尤其是通过选择 (B) 来进行。

[0070] 现在将在下文更详细地描述本发明。

[0071] 发明详细说明

[0072] 根据本发明,术语“聚碳酸酯”意指包含通过经由碳酸酯键连接的单体的反应所形成的重复单元、并且具体地说是以上所描述的这些重复单元的任何聚合物。这些重复单元是通过已经呈现的 (A) 和 (B) 的反应来形成。

[0073] 该聚碳酸酯可以仅包含经由碳酸酯键连接的重复单元;它还可以是含有经由碳酸酯键连接的重复单元以及经由其他键如羧酸酯或氨基甲酸酯键连接的重复单元的一种共

聚物。

[0074] 在本专利申请中,术语“单体”意指含有能够在一个酯基转移缩合反应中与一种醇官能团或一种碳酸烷基酯官能团反应的至少两种官能团的一种化合物。

[0075] 当它们与术语“单体”或“二聚物”组合时,数值“一”、“二”或“更多”在本专利申请中意指不同类型单体的数目。作为举例,当以单数形式使用术语“单体”或“二元醇”时,这显然并不意指仅一个分子被引入或反应,而是相同类型的数个分子被引入或反应。

[0076] 如之前所解释的,本发明涉及一种用于通过单体(A)和(B)的缩聚反应制造聚碳酸酯的方法。

[0077] 根据一种变化形式,还可以引入单体(C)。(C)可以是(A)的一种二聚物。取决于所使用的双脱水己糖醇,可以获得二聚物(C)的一种或多种构象。

[0078] 在引入步骤(1)过程中将(A)放置于反应器中。单体(A)可以是选自异山梨醇碳酸二烷基酯、异甘露醇碳酸二烷基酯以及异艾杜糖醇碳酸二烷基酯。

[0079] 单体(A)可以通过使用例如用于制造双脱水己糖醇碳酸二烷基酯的已知方法来获得。

[0080] 例如,有可能通过使双脱水己糖醇与一种氯甲酸烷基酯反应来制造单体(A),这些试剂是以1:2的摩尔比例引入到反应器中。这种类型的方法在例如文献JP6-261774的实例5中进行了描述。本申请人已经观察到,根据这种方法,仅形成双脱水己糖醇碳酸二烷基酯,而没有二聚物。

[0081] 可以通过例如以下步骤来制造单体(C):在一个第一步骤中使一摩尔的双脱水己糖醇与一摩尔的氯甲酸烷基酯反应以便形成双脱水己糖醇碳酸单烷基酯,并且然后在一个第二步骤中使一摩尔的光气与两摩尔的、在该第一步骤中所形成的双脱水己糖醇碳酸单烷基酯反应。

[0082] 用于制造单体(A)和(C)的一种可能性是使用使它们能够同时合成的一种方法。确切地说,本申请人还已经研发了一种用于制造这样一种混合物的方法。这种方法在国际专利申请PCT/FR2010/052066中进行了详细描述。

[0083] 这种制备方法包括按照以下顺序的以下步骤:

[0084] (a) 含有以下各项的一种初始反应混合物的制备

[0085] -至少一种双脱水己糖醇,

[0086] -相对于存在的双脱水己糖醇的量,至少二摩尔当量的至少一种碳酸二烷基酯,以及

[0087] -一种酯基转移催化剂,例如碳酸钾,

[0088] (b) 在装备有一个精馏柱的反应器中将该反应混合物加热至大于或等于通过酯基转移反应形成的醇R-OH的沸点、或大于或等于通过所获得的醇R-OH与存在于该反应混合物中的另一种组分一起形成的共沸混合物的沸点、并且最高等于该反应混合物的沸点的一个温度,该精馏柱包括的理论蒸馏塔板数是足以从该反应混合物分离所获得的醇或分离所获得的醇与存在于该反应混合物中的另一种组分一起形成的共沸混合物。

[0089] 在该方法结束时所获得的溶液包含单体(A)和(C)与碳酸二烷基酯的一种混合物。进行蒸馏并且回收不含碳酸二烷基酯的(A)与(C)的混合物。

[0090] 可以通过改变初始反应混合物来改变比率(A)/(C):相对于反应介质中初始存在

的双脱水己糖醇的量,这种混合物有利地包含从2.1至100摩尔当量、优选从5至60摩尔当量并且具体地说从10至40摩尔当量的碳酸二烷基酯。碳酸二烷基酯的量越高,所获得的单体的溶液中的比率(A)/(C)越高。

[0091] 例如,本申请人已经发现通过使异山梨醇和碳酸二甲酯在存在碳酸钾的情况下在以上所描述的方法的条件下反应,可以获得包含具有从约4(当碳酸二烷基酯/异山梨醇比率是10时)至约20(当碳酸二烷基酯/异山梨醇比率是40时)范围的比率(A)/(C)的(A)和(C)的单体的溶液。

[0092] 单体(A)和(C)可以然后经由真空蒸馏技术(例如使用刮膜式蒸发器(scraped-film evaporator))进行分离。

[0093] 用于(A)和(C)的同时合成的这种方法具有以下优点:使用例如比文献JP6-261774中所描述的方法中所使用的氯甲酸烷基酯毒性低的多种试剂;这些合成副产物还比用氯甲酸酯(在烷基为甲基的情况下是甲醇,在烷基为乙基的情况下是乙醇)合成过程中所放出的氯化物质毒性低。

[0094] 关于单体(B),它是一种环状二元醇、多种环状二元醇的一种混合物、或包含至少20mol%的环状二元醇的一种二元醇类的混合物。

[0095] 环状二元醇可以包含一个或多个环,例如从2至4个环,优选2个环。每个环优选包含4至10个原子。这些环中所包含的这些原子可以是选自碳、氧、氮、以及硫。优选地,该环的构成原子是碳或碳和氧。

[0096] 该环状二元醇可以是芳香族的或非芳香族的。

[0097] 芳香族二元醇优选包含从6至24个碳原子。

[0098] 非芳香族环状二元醇可以包含从4至24个碳原子并且有利地从6至20个碳原子。

[0099] 根据其中(B)是包含至少20mol%的多种环状二元醇的一种二元醇类的混合物的变化形式,有可能与这一种或多种环状二元醇一起使用非环状二元醇类,如直链或支链烷基二元醇类。这种非环状二元醇可以包含从2至10个碳原子,例如乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、或1,10-癸二醇。

[0100] 根据本发明的方法,有可能引入除(A)、(B)以及可任选的(C)以外的单体。例如,有可能引入包含多于两个醇或碳酸烷基酯官能团的单体。还有可能引入包含选自羧酸、羧酸酯以及胺官能团或这些官能团的混合物的数种官能团的单体。还有可能引入其他单体如双脱水己糖醇碳酸单烷基酯以及具有大于或等于3的聚合度的(A)的低聚物。

[0101] 还有可能引入其他产物或可替代地其他产物如双脱水己糖醇二烷基醚、双脱水己糖醇单烷基醚、或双脱水己糖醇单烷基醚碳酸单烷基酯,其可以是(A)或(C)的合成副产物。还有可能引入链终止剂,这些链终止剂是包含能够与一种醇或碳酸酯官能团反应的仅一种官能团的化合物。

[0102] 然而,基于引入到反应器中的单体的总量,(A)、(B)以及(C)之和优选构成所引入的单体总量的多于90mol%,有利地多于95mol%,或甚至多于99mol%。最优选地,引入反应器中的这些单体主要由单体(A)、(B)以及(C)组成。显然,优选限制所引入的碳酸二芳基酯和卤化单体的量,例如限于所引入的单体总摩尔数的小于5%的量。在一个特别优选的实施例中,没有引入选自碳酸二芳基酯和卤化单体的单体。

[0103] 引入步骤(1)、(2)以及可任选的(1')的顺序是不重要的。步骤(1)可以在步骤(2)

之前进行,或反之亦然。还有可能同时进行这两个步骤。根据一种变化形式,在将单体(A)、(B)以及可任选的(C)引入到反应器中之前制备它们的预混物。当在该方法中使用可任选的单体(C)时,它可以作为与(A)的混合物被引入。这种混合物可以例如根据国际专利申请PCT/FR2010/052066中所描述的合成方法来直接地制成。在引入多种单体的混合物的情况下,这些单体各自的量可以经由色谱法、例如气相色谱法(GC)来确定。

[0104] 例如,为了确定一种混合物的(A)和(C)的量,这些成分各自的量可以通过GC分析三甲基甲硅烷基衍生物的形式来进行测量。

[0105] 该样品可以根据以下方法来进行制备:在烧杯中称量500mg样品和50mg具有已知纯度的葡萄糖五乙酸酯(内部标准)。添加50ml吡啶并且搅拌混合物直到完全溶解。将1ml置于一个坩锅中,添加0.5ml双(三甲基甲硅烷基)三氟乙酰胺并且然后将混合物在70°C下加热40分钟。

[0106] 为了产生色谱,可以使用一台VARIAN3800色谱仪,该色谱仪配备有:

[0107] -具有0.25 μ m的膜厚度、30m长以及0.32mm直径的一个柱DB1,

[0108] -配备有具有玻璃棉的内衬管(focus liner)并且加热至300°C的1177类型的一个注射器,使用30的分流比、氢流速是1.7ml/分钟,

[0109] -加热至300°C的温度、灵敏度设定为 10^{-11} 的一个FID检测器。

[0110] 可以在分流模式下将1.2 μ l样品引入到该色谱仪中,该柱在7°C/分钟的斜升速度下从100°C加热至320°C并且然后在320°C下加热15分钟的阶段。在这些分析条件下,当(A)是一种异山梨醇碳酸二甲酯并且(C)是(A)的二聚物时,(A)具有约0.74的相对保留时间,(C)具有从约1.34至1.79范围的相对保留时间,该内部标准具有约15.5分钟的保留时间。

[0111] 借助于该色谱,这些成分各自的质量百分数可以通过测定相对应的峰的面积并且通过针对每种成分计算与其对应的峰的面积与所有峰(除了内部标准的峰之外)的总面积的比率来进行计算。

[0112] 为了允许根据本发明的方法形成聚碳酸酯,单体(A)经由一种酯基转移反应与单体(B)和可任选的(C)反应,这种反应是在一个反应器中进行。这种反应可以在不存在催化剂的情况下发生。然而,一种适合的催化剂的存在使得有可能加速该反应和/或增加在步骤(3)中因此形成的聚碳酸酯的聚合度。

[0113] 关于在步骤(3)中可任选地使用的酯基转移催化剂,它可以是包含至少一种碱金属或碱土金属离子、一种季铵离子、一种季磷离子、一种环状氮化合物、一种碱性基于硼的化合物或一种碱性基于磷的化合物的一种催化剂。

[0114] 作为包含至少一种碱金属离子的催化剂的实例,可以提及铯、锂、钾或钠盐。这些盐可以具体地是碳酸盐类、氢氧化物类、乙酸盐类、硬脂酸盐类、氢硼化物类、硼化物类、磷酸盐类、醇盐类或酚盐类、以及还有它们的衍生物。

[0115] 作为包含至少一种碱土金属离子的催化剂,可以提及钙、钡、镁或锶盐。这些盐可以具体地是碳酸盐类、氢氧化物类、乙酸盐类或硬脂酸盐类、以及还有它们的衍生物。

[0116] 关于碱性基于硼的化合物,它们优选地是烷基或苯基硼衍生物如四苯基硼的盐。

[0117] 包含碱性基于磷的化合物的这些催化剂可以是膦类。

[0118] 包含一种季铵离子的这些催化剂优选地是氢氧化物类,如四甲基氢氧化铵。

[0119] 包含一种环状氮化合物的这些催化剂优选地是三唑、四唑、吡咯、咪唑、吡嗪、哒

嗪、甲基吡啶、哌啶、吡啶、氨基喹啉或咪唑衍生物。

[0120] 相对于(A)和可任选的(C)的量,催化剂的摩尔量有利地在从 $10^{-7}\%$ 至 1% 并且优选地从 $10^{-4}\%$ 至 0.5% 的范围。它的量可以根据所使用的催化剂进行调整。作为举例,优选使用从 $10^{-3}\%$ 至 $10^{-1}\%$ 的包含至少一种碱金属离子的催化剂。

[0121] 可任选地将添加剂如稳定剂添加至单体(A)、(B)、(C)之中。

[0122] 该稳定剂可以是例如基于磷酸的一种化合物如磷酸三烷基酯、基于亚磷酸的一种化合物如亚磷酸酯或磷酸酯衍生物、或这些酸的一种盐,例如,锌盐;这种稳定剂使得有可能限制在该聚合物的制造过程中它的着色。稳定剂的使用可能是有利的,特别是当该缩聚反应是在熔体中进行时。然而,稳定剂的量通常是小于单体(A)、(B)以及(C)的总摩尔数的 0.01% 。

[0123] 在根据本发明的聚碳酸酯制造方法中,单体(A)、(B)以及可任选的(C)的缩聚反应步骤是在步骤(3)的过程中进行。缩聚反应类型和条件没有具体限制。

[0124] 这种反应可以是在熔体中进行,即通过在不存在溶剂的情况下加热该反应介质。这种缩聚反应还可以在存在溶剂的情况下进行。这种反应优选地在熔体中进行。

[0125] 进行这一步骤(3)持续足以获得一种聚碳酸酯的一段时间。有利地,步骤(3)的持续时间在从1小时至24小时、例如从2至12小时的范围。优选地,将反应器在步骤(3)过程中热调节至从 100°C 至 250°C 并且优选从 150°C 至 235°C 范围的温度。

[0126] 有可能在等温下进行全部步骤(3)。然而,通常优选在这个步骤过程中增加温度,在多个温度阶段抑或通过使用温度斜升来增加温度。在步骤(3)过程中的这种温度增加使得有可能改进通过酯基转移进行的缩聚反应的进度并且因此增加所获得的最终聚碳酸酯的分子量,所述聚碳酸酯此外具有比当该方法的全部步骤(3)在它的最高温度下进行时更弱的着色。

[0127] 不用说,优选在一种惰性气氛下、例如在氮气下进行步骤(3)。

[0128] 使用在该酯基转移缩合反应过程中产生酚的标准方法时,为了能够从反应介质去除这种酚,必须在真空下进行整个反应。为了去除在根据本发明的方法过程中所产生的醇,反应器中的真空不是必须的,因为所产生的这些醇可以比酚更容易地蒸馏出去。

[0129] 根据本发明的方法因此具有以下优点:通过酯基转移进行的缩聚反应的步骤不是必须在高真空下发生。因此,根据本发明的方法的一个变化形式,步骤(3)的至少一部分是在从 30kPa 至 110kPa 、有利地从 50 至 105kPa 并且优选从 90 至 105kPa 范围的压力下、例如在大气压力下进行。优选地,步骤(3)的总持续时间的至少一半是在这种压力下进行。

[0130] 然而,步骤(3)可以全部地或部分地在稍微更高真空下进行,例如在反应器的内部具有在 100Pa 与 20kPa 之间的压力。显然,这种真空是根据反应器内部的温度和聚合度进行调整:当聚合度低时,在过低压力和过高温度的情况下,该反应不能正确地进行,因为这些单体通过蒸馏从反应器萃取出。在一个稍微更高真空下的这个步骤可以在反应结束时进行,这样此外使得有可能去除一些残余物质。

[0131] 作为举例,可以通过进行以下不同的连续步骤来进行该方法:

[0132] --一个第一步骤,在 170°C 下在大气压力下持续2小时30分钟;

[0133] --一个第二步骤,在 200°C 下在大气压力下持续1小时;

[0134] --一个第三步骤,在 220°C 下在大气压力下持续1小时;

- [0135] 一个第四步骤,在235℃下在大气压力下持续1小时;
- [0136] 一个第五步骤,在235℃下在约300Pa的压力下持续1小时。
- [0137] 反应器通常配备有一个用于去除在通过酯基转移进行的缩聚反应过程中产生的醇的装置,例如连接至一个冷凝器上的一个蒸馏头。
- [0138] 反应器通常配备有一个搅拌装置如具有叶片的一个搅拌系统。
- [0139] 单体(A)和(B)在步骤(3)过程中随机地一起反应。当进行单体(B)的单一引入时,因此获得在聚合物中具有随机分布的二元醇(B)的一种聚碳酸酯。然而,有可能在开始缩合酯基转移步骤(3)之后进行单体(B)的引入的一个或多个另外步骤。
- [0140] 该方法可以以间歇的方式、以连续的方式、或以半连续半间歇的方式进行。
- [0141] 回收在步骤(4)中的过程中所形成的聚碳酸酯。这种聚碳酸酯可以借助于制粒机以颗粒的形式或以任何其他形式直接地转化。还有可能在继步骤的(4)之后的一个步骤中对因此获得的聚合物进行纯化,例如通过将该聚合物溶解于一种溶剂如氯仿中并且然后通过添加一种非溶剂如甲醇来进行沉淀。
- [0142] 所形成的聚碳酸酯的玻璃化转变温度是大于或等于50℃。聚碳酸酯的玻璃化转变温度可以通过选择在该方法过程中的合成条件来进行调整。本申请人因此已经观察到通过选择基本上等于1的单体(A)/(B)的摩尔比,有可能获得具有最高玻璃化转变温度的聚碳酸酯。当这些条件偏离等摩尔浓度(A/B=1)时,玻璃化转变温度降低。玻璃化转变温度还根据单体(B)的性质而显著变化。确切地说,如果希望获得具有实质上高温的聚碳酸酯,那么优选使用(至少部分地)环状二元醇而不是直链二元醇。
- [0143] 玻璃化转变温度可以通过差示热量分析进行测量。例如,使用一台梅特勒(Mettler)DSC30型机器,该机器配备有铝坩锅,在温度和热通量方面用铟进行校准(例如参见119441)。在一个穿孔铝坩锅中称量约15mg样品。该方法可以按照 ([0144] 将坩锅在氮气流下在25℃的温度下放置于烘箱中。
[0145] 从25℃至-100℃施加一个快速冷却斜坡。
[0146] 从-100℃至200℃施加在10℃/分钟下的一个加热斜升。
[0147] 从200℃至-100℃施加一个新的快速冷却斜坡。
[0148] 从-100℃至200℃在10℃/分钟下施加一个第二加热斜升。
[0149] 玻璃化转变温度是根据3切线方法通过中点的温度给出。
[0150] 借助于本发明的方法,有可能获得大于或等于40%、有利地大于50%并且优选大于55%的质量产率,该质量产率是由所回收的聚碳酸酯的质量与所使用的单体的总质量的比率所定义。
[0151] 现在将在以下实例中详细地描述多个实施例。应指出这些示例性实例不会以任何方式限制本发明的范围。
[0152] 实例
[0153] 单体的制备
[0154] 在根据本发明的聚碳酸酯制造方法中有用的异山梨醇碳酸二甲酯(单体A)和异山梨醇碳酸二甲酯二聚物(单体C)是根据以下所描述的方案获得。
[0155] 合成1
[0156] 将800g异山梨醇(5.47mol)并且然后9862g碳酸二甲酯(=20当量的碳酸二甲酯)

以及2266g碳酸钾引入到一个20升反应器中,该反应器是经由用热交换流体维持恒温的一个浴加热、配备有具有叶片的一个机械搅拌系统、用于控制反应介质的温度的一个系统、以及安装在一个回流头上的一个精馏柱。在开始去除所形成的甲醇之前,将该反应混合物以全回流加热一小时,在该时间之后柱头蒸汽的温度达到64℃。然后将该反应介质的加热保持在68℃与75℃之间的一个温度下13小时,在该时间之后柱头蒸汽的温度达到90℃并且稳定在这一温度(碳酸二甲酯的沸点)。这是酯基转移反应完成和不再形成甲醇的标志。过滤反应介质以便从中去除悬浮的碳酸钾。在蒸馏出过量碳酸二甲酯之后,回收白色固体,该固体包含91.5%异山梨醇碳酸二甲酯(IDMC)和8.5%二聚物,这些百分数是通过GC测定。该固体不含未反应的异山梨醇。

[0157] 合成2

[0158] 重复合成1,唯一不同之处在于使用10当量的碳酸二甲酯。在蒸馏出过量碳酸二甲酯之后,回收白色固体,该白色固体包含79%异山梨醇碳酸二甲酯(IDMC)和21%二聚物,这些百分数是通过GC测定。该固体不含未反应的异山梨醇。

[0159] 合成3

[0160] 将合成1中所获得的产物的一部分在呈“短间歇式”构型的刮膜式蒸发器上在高真空(<1mbar)下蒸馏。将该蒸发器加热至140℃并且在70℃以140g/h的流速引入该产物。

[0161] 所获得的蒸馏物是含有按重量计100%异山梨醇碳酸二甲酯并且不含任何痕量的二聚物的白色固体。

[0162] 聚碳酸酯的制备

[0163] 实例1

[0164] 将42.5g (0.162mol) 异山梨醇碳酸二甲酯(A)、23.7g (0.162mol) 异山梨醇(B) (即1/1的(A)/(B)摩尔比)以及0.0112g (1.62×10^{-4} mol) 1,2,4-三唑放置于100ml反应器中,该反应器用通过热交换流体维持恒温的一个浴进行加热、配备有一个具有叶片的机械搅拌系统、用于控制反应介质的温度的一个系统、一个氮气入口管、连接至一个冷凝器上和用于接收冷凝物的一个容器上的一个蒸馏头、以及一个调节真空系统。将该装置放置在氮气氛下并且通过热交换流体加热反应介质。温度在170℃下2小时30分钟、在200℃下1小时、在220℃下1小时、并且在235℃下1小时的多个阶段中逐渐增加。各阶段之间的温度增加经30分钟发生。在反应过程中,观察到甲醇的蒸馏。在235℃阶段结束时,将装置放置在真空下1小时(残余压力低于300帕斯卡),同时将温度保持在235℃,以便继续蒸馏并且去除残余低分子量物质。在冷却该反应介质之后,获得具有90℃的玻璃化转变温度的一种聚合物。

[0165] 操作条件整理在以下表1中。

[0166] 实例2

[0167] 重复实例1,唯一不同之处在于异山梨醇碳酸二甲酯(A)包含按重量计21%的二聚物(C),从而保持1/1的((A)+(C))/(B)摩尔比。

[0168] 获得具有120℃的玻璃化转变温度的一种聚合物。

[0169] 操作条件整理在以下表1中。

[0170] 实例3

[0171] 重复实例2,唯一不同之处在于异山梨醇被异艾杜糖醇替代,同时保持1/1的((A)+(C))/(B)摩尔比。

[0172] 获得具有85℃的玻璃化转变温度的一种聚合物。

[0173] 操作条件整理在以下表1中。

[0174] 实例4

[0175] 重复实例2,唯一不同之处在于异山梨醇被异甘露醇替代,同时保持1/1的((A)+(C))/(B)摩尔比。

[0176] 获得具有93℃的玻璃化转变温度的一种聚合物。

[0177] 操作条件整理在以下表1中。

[0178] 实例5

[0179] 重复实例2,唯一不同之处在于异山梨醇被1,4-环己烷二甲醇(1,4CHDM)替代,同时保持1/1的((A)+(C))/(B)摩尔比。

[0180] 获得具有51℃的玻璃化转变温度的一种聚合物。

[0181] 操作条件整理在以下表1中。

[0182] 实例6(对比)

[0183] 重复实例2,唯一不同之处在于异山梨醇被三甘醇替代,同时保持1/1的((A)+(C))/(B)摩尔比。

[0184] 获得具有-1℃的玻璃化转变温度的一种聚合物。

[0185] 操作条件整理在以下表1中。

[0186] 实例7(对比)

[0187] 重复实例2,唯一不同之处在于异山梨醇被乙二醇替代,同时保持1/1的((A)+(C))/(B)摩尔比。

[0188] 获得具有20.5℃的玻璃化转变温度的一种聚合物。

[0189] 操作条件整理在以下表1中。

[0190] 表1

[0191]

实例	(B)	m% (C) / ((A) + (C))	Tv (°C)
1	异山梨醇	0	90
2	异山梨醇	21	120
3	异艾杜糖醇	21	85
4	异甘露醇	21	93
5	1,4CHDM	21	51
6	三甘醇	21	-1
7	乙二醇	21	20.5

[0192] 实例8(对比)

[0193] 将93.0g (0.343mol) 的按重量计91.5%的异山梨醇碳酸二甲酯(A)与按重量计8.5%的二聚物(C)的一种混合物、21.2g (0.342mol) 乙二醇(B) (即1/1的((A)+(C))/(B)摩尔比)以及0.0067g (2.05×10^{-5} mol) 碳酸铯(即相对于(A)+(C) 0.006mol%)放置于与实例1中所使用的反应器相同的反应器中。将该装置放置在氮气氛下并且经由热交换流体加热该反应介质。温度在170℃下2小时30分钟、在200℃下1小时、在220℃下1小时、并且在235℃下1小时的多个阶段中逐渐升高。各阶段之间的温度增加经30分钟发生。在反应过程中,观察到

甲醇的蒸馏。在235℃阶段结束时,将装置放置在真空下1小时(残余压力低于300帕斯卡),同时将温度保持在235℃,以便继续蒸馏并且去除残余低分子量物质。在冷却该反应介质之后,获得具有31.5℃的玻璃化转变温度的一种聚合物。

[0194] 操作条件整理在以下表2中。

[0195] 实例9

[0196] 重复实例8,唯一不同之处在于乙二醇被乙二醇/异山梨醇的一种80/20摩尔混合物替代,同时保持1/1的((A)+(C))/(B)摩尔比。

[0197] 获得具有50℃的玻璃化转变温度的一种聚合物。

[0198] 操作条件整理在以下表2中。

[0199] 实例10

[0200] 重复实例8,唯一不同之处在于乙二醇被乙二醇/异山梨醇的一种50/50摩尔混合物替代,同时保持1/1的((A)+(C))/(B)摩尔比。

[0201] 获得具有76.5℃的玻璃化转变温度的一种聚合物。

[0202] 操作条件整理在以下表2中。

[0203] 实例11

[0204] 重复实例8,唯一不同之处在于乙二醇被乙二醇/异山梨醇的一种20/80摩尔混合物替代,同时保持1/1的((A)+(C))/(B)摩尔比。

[0205] 获得具有112.5℃的玻璃化转变温度的一种聚合物。

[0206] 操作条件整理在以下表2中。

[0207] 实例12

[0208] 重复实例8,唯一不同之处在于乙二醇被异山梨醇替代,同时保持1/1的((A)+(C))/(B)摩尔比。

[0209] 获得具有145℃的玻璃化转变温度的一种聚合物。

[0210] 操作条件整理在以下表2和3中。

[0211] 实例13

[0212] 重复实例8,唯一不同之处在于乙二醇被1,4-CHDM替代,同时保持1/1的((A)+(C))/(B)摩尔比。

[0213] 获得具有68℃的玻璃化转变温度的一种聚合物。

[0214] 操作条件整理在以下表2中。

[0215] 表2

[0216]

实例	(B)	T _v (°C)
8	乙二醇	32
9	80%乙二醇-20%异山梨醇	50
10	50%乙二醇-50%异山梨醇	77
11	20%乙二醇-80%异山梨醇	113
12	异山梨醇	145
13	1,4CHDM	68

[0217] 实例14

- [0218] 重复实例12,唯一不同之处在于1,2,4-三唑用作催化剂(相对于(A)+(C)为0.1mol%的比例),同时保持1/1的((A)+(C))/(B)摩尔比。
- [0219] 获得具有130°C的玻璃化转变温度的一种聚合物。
- [0220] 操作条件整理在以下表3中。
- [0221] 实例15
- [0222] 重复实例12,唯一不同之处在于四甲基氢氧化铵(相对于异山梨醇碳酸二甲酯为0.1mol%)用作催化剂,同时保持1/1的((A)+(C))/(B)摩尔比。
- [0223] 获得具有115°C的玻璃化转变温度的一种聚合物。
- [0224] 操作条件整理在以下表3中。
- [0225] 实例16
- [0226] 重复实例12,唯一不同之处在于使用0.8/1的((A)+(C))/(B)摩尔比。
- [0227] 获得具有125°C的玻璃化转变温度的一种聚合物。
- [0228] 操作条件整理在以下表3中。
- [0229] 实例17
- [0230] 重复实例12,唯一不同之处在于使用1.25/1的((A)+(C))/(B)摩尔比。
- [0231] 获得具有140°C的玻璃化转变温度的一种聚合物。
- [0232] 操作条件整理在以下表3中。
- [0233] 实例18
- [0234] 重复实例17,唯一不同之处在于引入0.004%的摩尔百分数的催化剂,同时保持1.25/1的((A)+(C))/(B)摩尔比。
- [0235] 获得具有134°C的玻璃化转变温度的一种聚合物。
- [0236] 操作条件整理在以下表3中。
- [0237] 实例19
- [0238] 重复实例17,唯一不同之处在于引入0.002%的摩尔百分数的催化剂,同时保持1.25/1的((A)+(C))/(B)摩尔比。
- [0239] 获得具有127°C的玻璃化转变温度的一种聚合物。
- [0240] 操作条件整理在以下表3中。
- [0241] 表3

[0242]

实例	催化剂的性质	((A)+(C)) /(B) 摩尔比	催化剂/((A) +(C)) mol%	Tv (° C)
12	碳酸铯	1.0	0.006	145
14	1,2,4-三唑	1.0	0.1	130
15	四甲基氢氧化铵	1.0	0.1	115
16	碳酸铯	0.8	0.006	125
17	碳酸铯	1.25	0.006	140
18	碳酸铯	1.25	0.004	134

[0243]

19	碳酸铯	1.25	0.002	127
----	-----	------	-------	-----

[0244] 据发现使用等摩尔比的A和B的实例12的聚碳酸酯的玻璃化转变温度是高于分别使用等于0.8和1.25的(A)/(B)比率的实例16和17的那些玻璃化转变温度。

[0245] 据发现玻璃化转变温度总体上随着催化剂的量增加而增加。

[0246] 实例20

[0247] 将71.6g (0.796mol) 碳酸二甲酯(DMC)、113.5g (0.777mol) 异山梨醇(B) (即1.024/1的DMC/异山梨醇摩尔比)、以及0.015g (4.6×10^{-5} mol) 碳酸铯(即相对于异山梨醇0.006mol%)放置于与实例1中所使用的反应器相同的反应器中。将该装置放置在氮气氛下并且经由热交换流体加热反应介质。温度在80°C下1小时、在170°C下2小时30分钟、在200°C下1小时、并且在235°C下1小时的多个阶段中逐渐升高。各阶段之间的温度增加经30分钟发生。在反应过程中,观察到甲醇的蒸馏。在235°C阶段结束时,将装置放置在真空下30分钟(残余压力低于300帕斯卡),同时将温度保持在235°C,以便继续蒸馏并且去除残余低分子量物质。在冷却该反应介质之后,获得具有116.5°C的玻璃化转变温度的一种聚合物。

[0248] 该合成所获得的质量产率是17%。

[0249] 操作条件整理在以下表4中。

[0250] 实例21

[0251] 重复实例20,唯一不同之处在于异山梨醇被1,4CHDM/异山梨醇的一种50/50摩尔混合物(B)替代,同时保持1.025/1的DMC/(异山梨醇+CHDM)摩尔比。获得具有-28°C的玻璃化转变温度的一种聚合物。

[0252] 该合成所获得的质量产率是15%。

[0253] 实例22

[0254] 重复实例20,唯一不同之处在于在80°C下1小时的阶段被在80°C下3小时的阶段替代。获得具有70.5°C的玻璃化转变温度的一种聚合物。

[0255] 该合成所获得的质量产率是18.5%。

[0256] 表4

[0257]

实例	(B)	在 80° C 下的阶段的持续时间	Tv (° C)	%质量产率
20	异山梨醇	1 小时	116.5	17
21	50%异山梨醇 -50% CHDM	1 小时	-28	15
22	异山梨醇	3 小时	70.5	18.5

[0258] 测试20显示通过使用用于通过使双脱水己糖醇与一种碳酸二烷基酯反应获得聚碳酸酯的一种方法,可以获得具有高玻璃转变温度的聚碳酸酯。然而,这种方法的产率非常低,其在工业方法中使用将是成本昂贵的。

[0259] 即使通过增加该聚合物的制造时间,仍然不可能令人满意地增加这一产率。测试22甚至显示这种时间增加对所获得的聚碳酸酯的玻璃化转变温度具有负面影响。

[0260] 此外,当使用除双脱水己糖醇类以外的一种另外环状二元醇(如CHDM)时,所形成的聚碳酸酯在所有情况下具有非常低的玻璃化转变温度。

[0261] 实例23

[0262] 将67g (0.256mol) 异山梨醇碳酸二甲酯(A)、36.9g (0.256mol) 1,4CHDM(B) (即1/1的(A)/(B)摩尔比)、以及0.0050g (1.53×10^{-5} mol) 碳酸铯(即相对于(B)为0.006mol%) 放置于与实例1中所使用的反应器相同的反应器中。将该装置放置在氮气氛下并且经由热交换流体加热反应介质。温度在80°C下1小时、在170°C下2小时30分钟、在200°C下1小时、并且在235°C下1小时的多个阶段中逐渐升高。各阶段之间的温度增加经30分钟发生。在反应过程中,观察到甲醇的蒸馏。在235°C阶段结束时,将装置放置在真空下1小时(残余压力低于300帕斯卡),同时将温度保持在235°C,以便继续蒸馏并且去除残余低分子量物质。在冷却该反应介质之后,获得具有61.0°C的玻璃化转变温度的一种聚合物。

[0263] 该合成所获得的质量产率是64%。

[0264] 操作条件整理在以下表5中。

[0265] 实例24

[0266] 重复实例23,唯一不同之处在于1,4CHDM被异山梨醇(B)替代,同时保持1.025/1的A/B摩尔比。获得具有119°C的玻璃化转变温度的一种聚合物。

[0267] 该合成所获得的质量产率是59%。

[0268] 表5

[0269]

实例	共聚单体	(B)	T _v (° C)	%质量产率
23	异山梨醇碳酸二甲酯 (A)	1,4 CHDM	61	64
24	异山梨醇碳酸二甲酯 (A)	异山梨醇	119	59

[0270] 这些测试显示借助于根据本发明的方法,可以获得具有高玻璃化转变温度的聚碳酸酯,同时通过使用一种使用多种双脱水己糖醇碳酸二烷基酯代替碳酸二烷基酯和双脱水己糖醇的方法,获得优异的缩聚反应产率。

[0271] 使用相同缩聚反应条件,这些测试显示以这种方式产率可以是三倍或甚至四倍(对于测试24是59%,而不是测试20的17%,并且对于测试23是64%,而不是测试21的15%)。

[0272] 此外,所获得的这些聚合物的玻璃化转变温度是更高的。对于在双脱水己糖醇之外使用另外二元醇的聚碳酸酯来说,这是特别显著的(61°C而不是-28°C)。