



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101182372 B

(45) 授权公告日 2010. 12. 01

(21) 申请号 200710197185. X

US 5698732 A, 1997. 12. 16, 说明书第 1 栏第 25 行 - 第 6 栏第 12 行.

(22) 申请日 2002. 07. 05

审查员 庞明娟

(62) 分案原申请数据

02829553. 6 2002. 07. 05

(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 詹姆斯·E·皮克特

泰比里厄·M·西克洛万

约瑟夫·A·苏里亚诺

丹尼尔·J·布鲁内里

(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 64/24 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1210120 A, 1999. 03. 10, 说明书第 2 页第 15 行 - 第 3 页第 8 行.

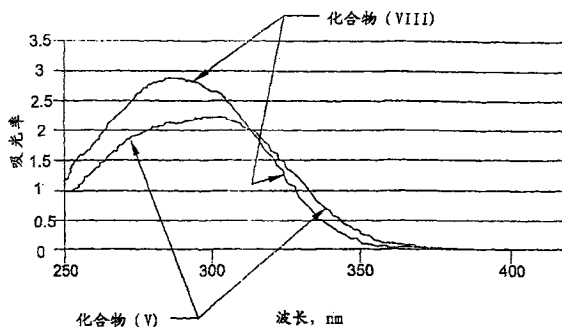
权利要求书 2 页 说明书 26 页 附图 3 页

(54) 发明名称

含 N, N' - 草酰二苯胺结构单元的耐气候性聚碳酸酯、其制造方法及由其制得的制品

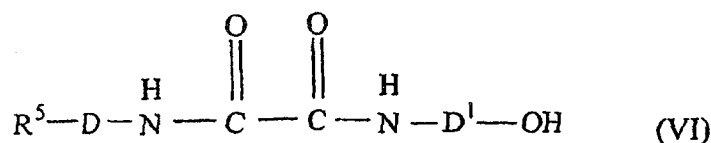
(57) 摘要

本发明的目的是提供耐气候性的聚碳酸酯。本发明提供含 N, N' - 草酰二苯胺结构单元的耐气候性聚碳酸酯、其制造方法及由其制得的制品涉及一种聚碳酸酯。本发明的聚碳酸酯含有衍生自至少一种第一二元酚、碳酸酯前体、和含 N, N' - 草酰二苯胺化合物的结构单元。

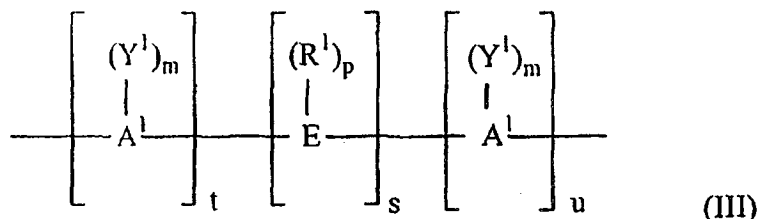


1. 一种聚碳酸酯,其含有衍生自至少一种第一二元酚、碳酸酯前体、和含 N, N' - 草酰二苯胺化合物的结构单元;

其中所述含 N, N' - 草酰二苯胺化合物为具有结构式 (VI) 的一元酚:



其中 D 和 D' 各自独立地是具有结构式 (III) 的二价芳基:



其中 A<sup>1</sup> 是芳基;E 是至少一种烷撑、烷叉、或者脂环族基、含硫键、含磷键、醚键、羰基、叔氨基或含硅键;R<sup>1</sup> 是氢或者一价烃基;Y<sup>1</sup> 选自一价烃基、卤素、硝基以及 OR<sup>2</sup>, 其中 R<sup>2</sup> 是一价烃基;“m”表示从 0, 包括 0, 到 A<sup>1</sup> 上可取代的位置数的任何整数;“p”表示从 0, 包括 0, 到 E 上可取代的位置数的整数;“t”表示至少等于 1 的整数;“s”是 0 或者 1;以及“u”表示包括 0 的任何整数;并且 R<sup>5</sup> 选自氢、一价烃基、卤素、硝基以及 OR<sup>2</sup>, 其中 R<sup>2</sup> 是一价烃基。

2. 权利要求 1 的聚碳酸酯,其中所述第一二元酚具有 HO-D-OH 结构,其中 D 是具有结构式 (III) 的二价芳基。

3. 权利要求 1 的聚碳酸酯,其中所述第一二元酚是选自 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷、1,1-二(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷、3-(4-羟基苯基)-1,1,3-三甲基茛满-5-酚、1-(4-羟基苯基)-1,3,3-三甲基茛满-5-酚、和 6,6'-二羟基-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺二茛满中的至少一种物质。

4. 权利要求 1 的聚碳酸酯,其中 D 和 D' 是不同的。

5. 权利要求 1 的聚碳酸酯,其中 D 和 D' 是相同的。

6. 权利要求 1 的聚碳酸酯,其中所述含 N, N' - 草酰二苯胺的一元酚是 N-[4-[1-(4-羟基苯基)-1-甲基乙基]苯基]-N' -1-[2-乙氧苯基]-乙二酰胺。

7. 权利要求 1 的聚碳酸酯,其中以衍生自二元酚的结构单元总量为基准,衍生自含 N, N' - 草酰二苯胺一元酚的结构单元量为 0.1mol% -10mol%。

8. 权利要求 1 的聚碳酸酯,其中以衍生自链终止剂的结构单元总量为基准,衍生自含 N, N' - 草酰二苯胺一元酚的结构单元量为 1mol% -100mol%。

9. 权利要求 1 的聚碳酸酯,其中以衍生自链终止剂的结构单元总量为基准,衍生自含 N, N' - 草酰二苯胺一元酚的结构单元量为 100mol%。

10. 权利要求 1 的聚碳酸酯,其中卤素包含溴或氯。

11. 一种聚碳酸酯,其含有衍生自双酚 A、N-[4-[1-(4-羟基苯基)-1-甲基乙基]苯基]-N' -[2-乙氧苯基]-乙二酰胺、和碳酸酯前体的结构单元。

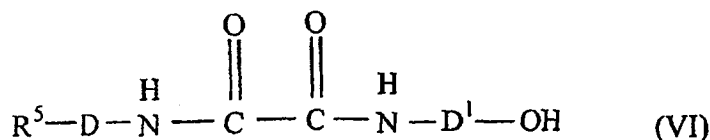
12. 权利要求 11 的聚碳酸酯,其中以衍生自二元酚的结构单元总量为基准,衍生自含 N-[4-(1-(4-羟基苯基)-1-甲基乙基)苯基]-N' -[2-乙氧苯基]-乙二酰胺的结构单元

量为 1mol% -10mol%。

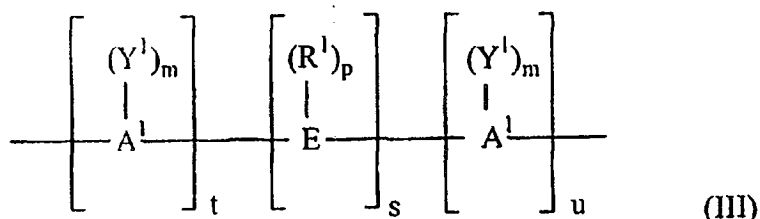
13. 含有前述权利要求任一项的聚碳酸酯的制品。

14. 一种制造聚碳酸酯的方法,该聚碳酸酯含有衍生自至少一种第一二元酚和至少一种含 N, N' - 草酰二苯胺化合物的结构单元,该方法包括以下步骤:将至少一种第一二元酚、碳酸酯前体和至少一种含 N, N' - 草酰二苯胺化合物在反应条件下接触;

其中所述含 N, N' - 草酰二苯胺化合物为具有结构式 (VI) 的一元酚:



其中 D 和 D<sup>1</sup> 各自独立地是具有结构式 (III) 的二价芳基:



其中 A<sup>1</sup> 是芳基;E 是至少一种烷撑、烷叉、或者脂环族基、含硫键、含磷键、醚键、羰基、叔氨基或含硅键;R<sup>1</sup> 是氢或者一价烃基;Y<sup>1</sup> 选自一价烃基、卤素、硝基以及 OR<sup>2</sup>,其中 R<sup>2</sup> 是一价烃基;"m"表示从 0,包括 0,到 A<sup>1</sup> 上可取代的位置数的任何整数;"p"表示从 0,包括 0,到 E 上可取代的位置数的整数;"t"表示至少等于 1 的整数;"s"是 0 或者 1;以及"u"表示包括 0 的任何整数;并且 R<sup>5</sup> 选自氢、一价烃基、卤素、硝基以及 OR<sup>2</sup>,其中 R<sup>2</sup> 是一价烃基。

15. 权利要求 14 的方法,其中所述第一二元酚具有 HO-D-OH 结构,其中 D 是具有结构式 (III) 的二价芳基。

16. 权利要求 14 的方法,其中所述第一二元酚是选自 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷、1,1-二(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷、3-(4-羟基苯基)-1,1,3-三甲基茛满-5-酚、1-(4-羟基苯基)-1,3,3-三甲基茛满-5-酚、和 6,6'-二羟基-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺二茛满中的至少一种物质。

17. 权利要求 14 的方法,其中 D 和 D<sup>1</sup> 是不同的。

18. 权利要求 14 的方法,其中 D 和 D<sup>1</sup> 是相同的。

19. 权利要求 14 的方法,其中所述含 N, N' - 草酰二苯胺一元酚是 N-[4-(1-(4-羟基苯基)-1-甲基乙基)苯基]-N'-1-[2-乙氧苯基]-乙二酰胺。

20. 权利要求 14 的方法,其中以衍生自二元酚的结构单元总量为基准,衍生自含 N, N' - 草酰二苯胺一元酚的结构单元量为 0.1mol% -10mol%。

21. 权利要求 14 的方法,其中以衍生自链终止剂的结构单元总量为基准,衍生自含 N, N' - 草酰二苯胺一元酚的结构单元量为 1mol% -100mol%。

22. 权利要求 14 的方法,其中以衍生自链终止剂的结构单元总量为基准,衍生自含 N, N' - 草酰二苯胺一元酚的结构单元量为 100mol%。

23. 权利要求 14 的方法,其中卤素包含溴或氯。

## 含 N,N' - 草酰二苯胺结构单元的耐气候性聚碳酸酯、其制造方法及由其制得的制品

[0001] 本申请是申请日为 2002 年 7 月 5 日、申请号为 02829553.6 (PCT/US2002/021433)、题目为“含 N,N' - 草酰二苯胺结构单元的耐气候性聚碳酸酯、其制造方法及由其制得的制品”专利申请的分案申请。

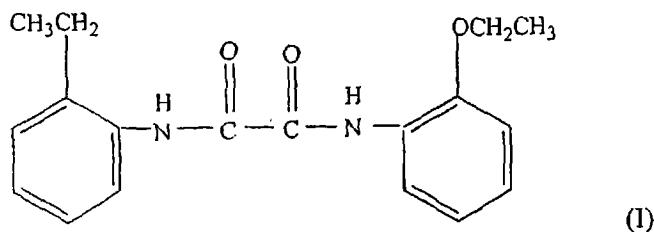
[0002] 发明背景

[0003] 本发明涉及耐气候性的聚碳酸酯,更具体地说,本发明涉及含 N,N' - 草酰二苯胺结构单元的耐气候性聚碳酸酯、其制造方法、和由其生产的制品。

[0004] 聚碳酸酯是被广泛使用的一类聚合物,部分原因是由于其优异的物理性能,包括高冲击强度。但是,聚碳酸酯对于在大气现象中暴露时发生变化的抗性(通常称为“耐气候性”)并不理想。特别是,颜色的长期稳定性是一个问题,因为聚碳酸酯容易发黄,其损坏聚合物的透明度和魅力。聚碳酸酯发黄主要是由紫外线照射作用引起的,这就是这种发黄经常被称为“光发黄”的原因。已经使用和提出很多方法用于抑制与气候老化相关的光发黄和其它有害现象。这些方法中有很多都包括在聚碳酸酯组合物中混合入紫外线吸收化合物(UVA's)。UVA's 多半是低分子量化合物并且它们的用量必须比较低,通常至多约 1% 重量,以避免聚合物的物理性能下降,例如在热变形温度下反映出的冲击强度和高温性能下降。长期以来一直希望能得到不需要添加低分子量 UVA's 而具有有效的耐气候性的聚碳酸酯组合物。

[0005] 一个典型的 UVA 例子是从 Clariant Corporation 可得到的商品名为 SANDUVOR VSU 的含 N,N' - 草酰二苯胺化合物,其具有结构式 (I):

[0006]



[0007] 普通转让的美国专利 No. 5,847,196 公开了一种含有芳香族羟基官能度的单和双官能 N,N' - 草酰二苯胺类的合成。然而,用其中所提示的方法制造的 N,N' - 草酰二苯胺本身颜色很深。而且其中没有提示可以由这样的 N,N' - 草酰二苯胺衍生聚碳酸酯。现在需要一种制备含芳香族羟基官能度的 N,N' - 草酰二苯胺的方法,该官能度可产生具有少许颜色或者无色的 N,N' - 草酰二苯胺,其可用于制备基本上无色透明的聚碳酸酯。

[0008] 发明概述

[0009] 在努力进行试验研究之后,本发明人发现含有 N,N' - 草酰二苯胺结构单元的聚碳酸酯基本上是无色的并且表现出优异的耐气候性。因此,在一个实施方式中,本发明是一种含有衍生自至少一种二元酚、碳酸酯前体以及选自含 N,N' - 草酰二苯胺化合物、含草氨酸酯化合物及其混合物中的至少一种物质的结构单元的聚碳酸酯。在另一个实施方式中,本发明是一种含有衍生自至少一种二元酚和选自含 N,N' - 草酰二苯胺化合物、含草氨酸

酯化合物及其混合物中的至少一种物质的结构单元的聚碳酸酯的制备方法,该方法包括以下步骤:在反应条件下将至少一种二元酚、碳酸酯前体与选自含 N, N' - 草酰二苯胺化合物、含草氨酸酯化合物及其混合物中的至少一种物质接触。在又一个实施方式中,本发明是一种含 N, N' - 草酰二苯胺结构单元的聚碳酸酯的制品。在还有的另一个实施方式中,本发明是一种制造对称或不对称的含 N, N' - 草酰二苯胺二元酚的方法,该方法包括以下步骤:将至少一种含有羟基的芳香胺与二芳基草酸酯或二烷基草酸酯(该二烷基草酸酯具有的各烷基每个都被至少一种吸电子基团取代)接触。在又一个实施方式中,本发明是一种含 N, N' - 草酰二苯胺一元酚的制备方法,该方法包括以下步骤:将含有羟基的芳香胺与二芳基草酸酯或二烷基草酸酯(该二烷基草酸酯具有的各烷基每个都被至少一种吸电子基团取代)接触。根据以下说明书和所附权利要求书,本发明的各种其它特征、方面和优点将会更清楚。

[0010] 附图的简要说明

[0011] 图 1 表示化合物 (V) 的双(碳酸苯酯)衍生物和化合物 (VIII) 的碳酸一苯酯衍生物的紫外线光谱。

[0012] 图 2 表示在曝光于紫外线照射下时双酚 A 聚碳酸酯板与含有双酚 A 聚碳酸酯并具有含双酚 A 和 N, N' - 草酰二苯胺结构单元的聚碳酸酯覆盖层的板相比较的发黄指数 ( $\delta YI$ ) 变化。

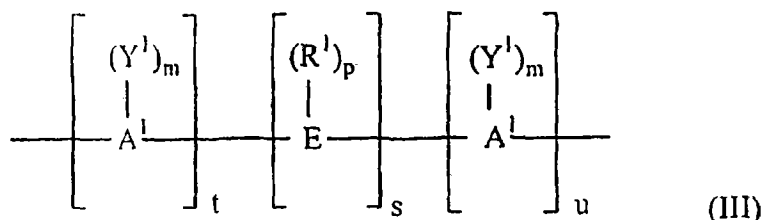
[0013] 图 3 表示在曝光于紫外线照射下时双酚 A 聚碳酸酯板与含有双酚 A 聚碳酸酯并具有含双酚 A 和 N, N' - 草酰二苯胺结构单元的聚碳酸酯覆盖层的板相比较的颜色 ( $\delta E$ ) 变化。

[0014] 本申请包括:

[0015] 1. 一种聚碳酸酯,其含有衍生自至少一种二元酚、碳酸酯前体、以及选自含 N, N' - 草酰二苯胺化合物、含草氨酸酯化合物及它们的混合物中的至少一种物质的结构单元。

[0016] 2. 项 1 的聚碳酸酯,其中二元酚具有 HO-D-OH 结构,其中 D 是具有结构式 (III) 的二价芳基:

[0017]



[0018] 其中  $A^1$  是芳基;E 是至少一种亚烃基、亚烷基、或者脂环族基;含硫键;含磷键;醚键;羰基;叔氨基;或含硅键; $R^1$  是氢或者一价烃基; $Y^1$  选自一价烃基、卤素、溴、氯;硝基;以及  $OR^2$ , 其中  $R^2$  是一价烃基;“m”表示从 0(包括 0)到  $A^1$  上可取代的位置数的任何整数;“p”表示从 0(包括 0)到 E 上可取代的位置数的整数;“t”表示至少等于 1 的整数;“s”是 0 或者 1;以及“u”表示包括 0 的任何整数。

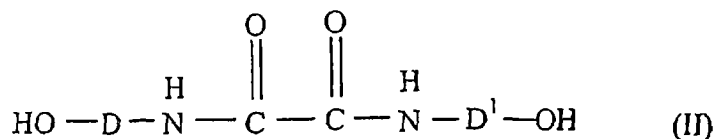
[0019] 3. 项 1 的聚碳酸酯,其中所述二元酚是选自 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷、1,1-二(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷、3-(4-羟基苯基)-1,1,3-三甲基茛满-5-酚、1-(4-羟基

苯基)-1,3,3-三甲基茛满-5-酚、和6,6'-二羟基-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺二茛满的至少一种物质。

[0020] 4. 项1的聚碳酸酯,其中所述含N,N'-草酰二苯胺化合物是一种含N,N'-草酰二苯胺二元酚。

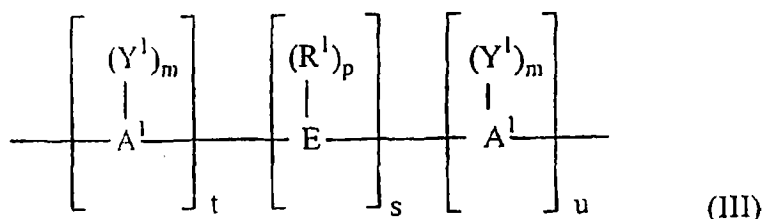
[0021] 5. 项4的聚碳酸酯,其中所述含N,N'-草酰二苯胺二元酚具有结构式(II):

[0022]



[0023] 其中D和D'各自独立地是具有结构式(III)的二价芳基:

[0024]



[0025] 其中A<sup>1</sup>是芳基;E是至少一种亚烃基、亚烷基、或者脂环族基;含硫键;含磷键;醚键;羰基;叔氨基;或含硅键;R<sup>1</sup>是氢或者一价烃基;Y<sup>1</sup>选自一价烃基、卤素、溴、氯;硝基;以及OR<sup>2</sup>,其中R<sup>2</sup>是一价烃基;"m"表示从0(包括0)到A<sup>1</sup>上可取代的位置数的任何整数;"p"表示从0(包括0)到E上可取代的位置数的整数;"t"表示至少等于1的整数;"s"是0或者1;以及"u"表示包括0的任何整数。

[0026] 6. 项5的聚碳酸酯,其中D和D'是不同的。

[0027] 7. 项5的聚碳酸酯,其中D和D'是相同的。

[0028] 8. 项7的聚碳酸酯,其中所述含N,N'-草酰二苯胺的二元酚是N,N'-二[4-[1-(4-羟基苯基)-1-甲基乙基]苯基]乙二酰胺。

[0029] 9. 项4的聚碳酸酯,其中以衍生自二元酚的结构单元总量为基准,衍生自含N,N'-草酰二苯胺二元酚的结构单元量的范围约为0.1mol%-80mol%。

[0030] 10. 项4的聚碳酸酯,其中以衍生自二元酚的结构单元总量为基准,衍生自含N,N'-草酰二苯胺二元酚的结构单元量的范围约为0.5mol%-50mol%。

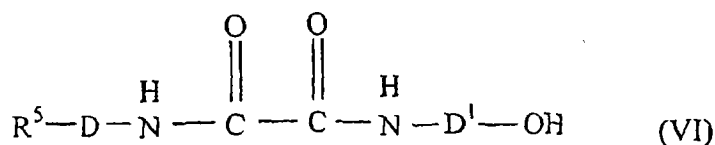
[0031] 11. 项4的聚碳酸酯,其中以衍生自二元酚的结构单元总量为基准,衍生自含N,N'-草酰二苯胺二元酚的结构单元量的范围约为1mol%-30mol%。

[0032] 12. 项4的聚碳酸酯,其中以衍生自二元酚的结构单元总量为基准,衍生自含N,N'-草酰二苯胺二元酚的结构单元量的范围约为1mol%-20mol%。

[0033] 13. 项1的聚碳酸酯,其中所述含N,N'-草酰二苯胺化合物是一种含N,N'-草酰二苯胺的一元酚。

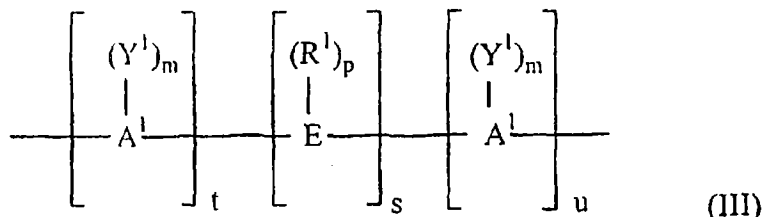
[0034] 14. 项13的聚碳酸酯,其中所述含N,N'-草酰二苯胺一元酚具有结构式(VI):

[0035]



[0036] 其中 D 和 D<sup>1</sup> 各自独立地是具有结构式 (III) 的二价芳基：

[0037]



[0038] 其中 A<sup>1</sup> 是芳基；E 是至少一种亚烷基、亚烷基、或者脂环族基；含硫键；含磷键；醚键；羰基；叔氨基；或含硅键；R<sup>1</sup> 是氢或者一价烃基；Y<sup>1</sup> 选自一价烃基、卤素、溴、氯；硝基；以及 OR<sup>2</sup>，其中 R<sup>2</sup> 是一价烃基；“m”表示从 0（包括 0）到 A<sup>1</sup> 上可取代的位置数的任何整数；“p”表示从 0（包括 0）到 E 上可取代的位置数的整数；“t”表示至少等于 1 的整数；“s”是 0 或者 1；以及“u”表示包括 0 的任何整数；并且 R<sup>5</sup> 选自氢、一价烃基；卤素、溴、氯；硝基；以及 OR<sup>2</sup>，其中 R<sup>2</sup> 是一价烃基。

[0039] 15. 项 14 的聚碳酸酯，其中所述含 N, N' - 草酰二苯胺的一元酚是 N-[4-[1-(4-羟基苯基)-1-甲基苯基]-N'-1-[2-乙氧苯基]-乙二酰胺。

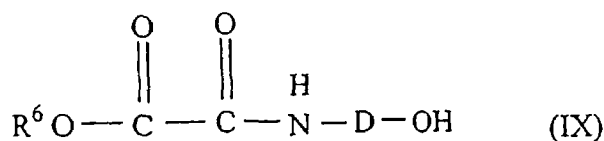
[0040] 16. 项 13 的聚碳酸酯，其中以衍生自二元酚的结构单元总量为基准，具有衍生自含 N, N' - 草酰二苯胺一元酚的结构单元量的范围约为 0.1mol% - 10mol%。

[0041] 17. 项 16 的聚碳酸酯，其中以衍生自链终止剂的结构单元总量为基准，具有衍生自含 N, N' - 草酰二苯胺一元酚的结构单元量的范围约为 1mol% - 100mol%。

[0042] 18. 项 17 的聚碳酸酯，其中以衍生自链终止剂的结构单元总量为基准，具有衍生自含 N, N' - 草酰二苯胺一元酚的结构单元量为 100mol%。

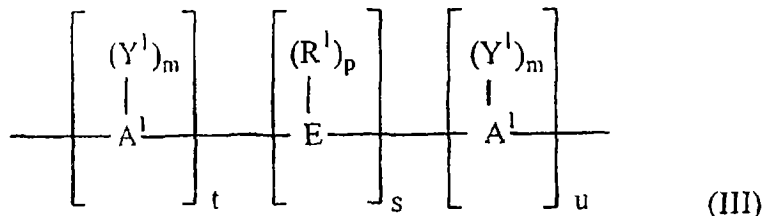
[0043] 19. 项 1 的聚碳酸酯，其中所述含草氨酸酯化合物是具有结构式 (IX) 的一元酚：

[0044]



[0045] 其中 D 是具有结构式 (III) 的二价芳基：

[0046]



[0047] 其中 A<sup>1</sup> 是芳基；E 是至少一种亚烷基、亚烷基、或者脂环族基；含硫键；含磷键；醚键；羰基；叔氨基；或含硅键；R<sup>1</sup> 是氢或者一价烃基；Y<sup>1</sup> 选自一价烃基、卤素、溴、氯；硝基；以及 OR<sup>2</sup>，其中 R<sup>2</sup> 是一价烃基；“m”表示从 0（包括 0）到 A<sup>1</sup> 上可取代的位置数的任何整数；“p”表示从 0（包括 0）到 E 上可取代的位置数的整数；“t”表示至少等于 1 的整数；“s”是 0 或

者 1 ;以及“u”表示包括 0 的任何整数 ;并且 R<sup>6</sup> 是一价烃基,其可以非强制性地用吸电子基团取代。

[0048] 20. 项 19 的聚碳酸酯,其中所述含草氨酸酯一元酚是具有式 (IX) 的化合物,其中 D 是衍生自 2-(4-氨基苯基)-2-(4'-羟基苯基)丙烷的残基以及 R<sup>6</sup> 是三氟乙基。

[0049] 21. 项 1 的聚碳酸酯,其包括衍生自含 N, N' - 草酰二苯胺的二元酚、以及或者含 N, N' - 草酰二苯胺的一元酚或者含草氨酸酯的一元酚或两者的结构单元。

[0050] 22. 项 1 的聚碳酸酯,其中所述碳酸酯前体选自光气、二芳基碳酸酯,以及二苯基碳酸酯。

[0051] 23. 一种聚碳酸酯,其含有衍生自双酚 -A、N, N' - 二 [4-[1-(4-羟基苯基)-1-甲基乙基]苯基]乙二酰胺、和碳酸酯前体的结构单元。

[0052] 24. 项 23 的聚碳酸酯,以衍生自二元酚的结构单元总量为基准,其含有衍生自 N, N' - 二 [4-[1-(4-羟基苯基)-1-甲基乙基]苯基]乙二酰胺的结构单元量的范围约为 20mol% -50mol%。

[0053] 25. 一种聚碳酸酯,其含有衍生自双酚 -A、N-[4-[1-(4-羟基苯基)-1-甲基苯基]-N'-1-[2-乙氧苯基]-乙二酰胺、和碳酸酯前体的结构单元。

[0054] 26. 项 25 的聚碳酸酯,以衍生自二元酚的结构单元总量为基准,其含有衍生自 N-[4-[1-(4-羟基苯基)-1-甲基苯基]-N'-1-[2-乙氧苯基]-乙二酰胺的结构单元量的范围约为 1mol% -10mol%。

[0055] 27. 一种含有项 1 聚碳酸酯的制品。

[0056] 28. 一种含有项 4 聚碳酸酯的制品。

[0057] 29. 一种含有项 8 聚碳酸酯的制品。

[0058] 30. 一种含有项 13 聚碳酸酯的制品。

[0059] 31. 一种含有项 15 聚碳酸酯的制品。

[0060] 32. 一种含有项 19 聚碳酸酯的制品。

[0061] 33. 一种含有项 21 聚碳酸酯的制品。

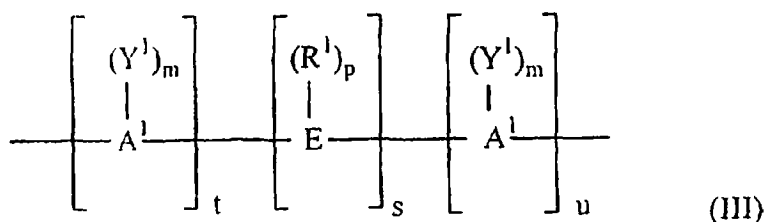
[0062] 34. 一种含有项 23 聚碳酸酯的制品。

[0063] 35. 一种含有项 25 聚碳酸酯的制品。

[0064] 36. 一种制造聚碳酸酯的方法,该聚碳酸酯含有衍生自至少一种二元酚以及选自含 N, N' - 草酰二苯胺化合物、含草氨酸酯化合物、及它们的混合物中的至少一种物质的结构单元,该方法包括以下步骤:将至少一种二元酚、碳酸酯前体和选自含 N, N' - 草酰二苯胺化合物、含草氨酸酯化合物、及它们混合物中的至少一种物质在反应条件下接触。

[0065] 37. 项 36 的方法,其中二元酚具有 HO-D-OH 结构,其中 D 是具有结构式 (III) 的二价芳基:

[0066]





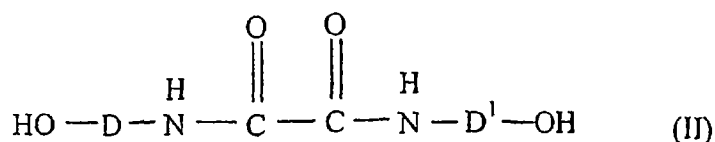
[0067] 其中  $A^1$  是芳基 ;E 是至少一种亚烷基、亚烷基或者脂环族基 ;含硫键 ;含磷键 ;醚键 ;羰基 ;叔氨基 ;或含硅键 ; $R^1$  是氢或者一价烃基 ; $Y^1$  选自一价烃基、卤素、溴、氯 ;硝基 ;以及  $OR^2$ , 其中  $R^2$  是一价烃基 ;“m”表示从 0 (包括 0) 到  $A^1$  上可取代的位置数的任何整数 ;“p”表示从 0 (包括 0) 到 E 上可取代的位置数的整数 ;“t”表示至少等于 1 的整数 ;“s”是 0 或者 1 ;以及“u”表示包括 0 的任何整数。

[0068] 38. 项 37 的方法, 其中所述二元酚是选自 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷、1,1-二(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷、3-(4-羟基苯基)-1,1,3-三甲基茛满-5-酚、1-(4-羟基苯基)-1,3,3-三甲基茛满-5-酚、和 6,6'-二羟基-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺二茛满中的至少一种物质。

[0069] 39. 项 36 的方法, 其中所述含 N, N' - 草酰二苯胺化合物是一种含 N, N' - 草酰二苯胺的二元酚。

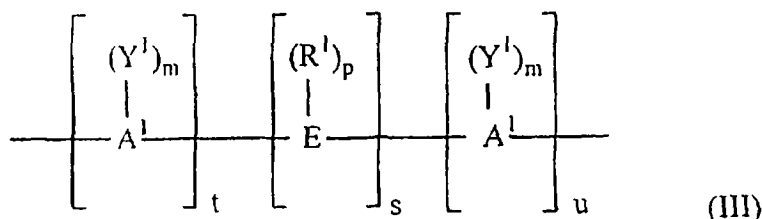
[0070] 40. 项 39 的方法, 其中所述含 N, N' - 草酰二苯胺的二元酚具有结构式 (II) :

[0071]



[0072] 其中 D 和  $D^1$  各自独立地是具有结构式 (III) 的二价芳基 :

[0073]



[0074] 其中  $A^1$  是芳基 ;E 是至少一种亚烷基、亚烷基、或者脂环族基 ;含硫键 ;含磷键 ;醚键 ;羰基 ;叔氨基 ;或含硅键 ; $R^1$  是氢或者一价烃基 ; $Y^1$  选自一价烃基、卤素、溴、氯 ;硝基 ;以及  $OR^2$ , 其中  $R^2$  是一价烃基 ;“m”表示从 0 (包括 0) 到  $A^1$  上可取代的位置数的任何整数 ;“p”表示从 0 (包括 0) 到 E 上可取代的位置数的整数 ;“t”表示至少等于 1 的整数 ;“s”是 0 或者 1 ;以及“u”表示包括 0 的任何整数。

[0075] 41. 项 40 的方法, 其中 D 和  $D^1$  是不同的。

[0076] 42. 项 40 的方法, 其中 D 和  $D^1$  是相同的。

[0077] 43. 项 42 的方法, 其中所述含 N, N' - 草酰二苯胺二元酚是 N, N' - 二[4-[1-(4-羟基苯基)-1-甲基乙基]苯基]乙二酰胺。

[0078] 44. 项 39 的方法, 其中以衍生自二元酚的结构单元总量为基准, 衍生自含 N, N' - 草酰二苯胺二元酚的结构单元量的范围约为 0.1mol% -80mol%。

[0079] 45. 项 39 的方法, 其中以衍生自二元酚的结构单元总量为基准, 衍生自含 N, N' - 草酰二苯胺二元酚的结构单元量的范围约为 0.5mol% -50mol%。

[0080] 46. 项 39 的方法, 其中以衍生自二元酚的结构单元总量为基准, 衍生自含 N, N' - 草酰二苯胺二元酚的结构单元量的范围约为 1mol% -30mol%。

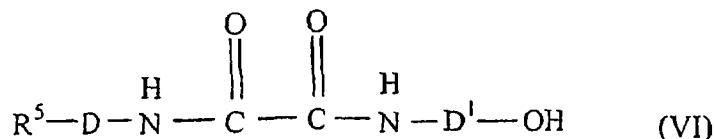
[0081] 47. 项 39 的方法, 其中以衍生自二元酚的结构单元总量为基准, 衍生自含 N,

N' - 草酰二苯胺二元酚的结构单元量的范围约为 1mol% -20mol%。

[0082] 48. 项 36 的方法,其中所述含 N, N' - 草酰二苯胺化合物是一种含 N, N' - 草酰二苯胺一元酚。

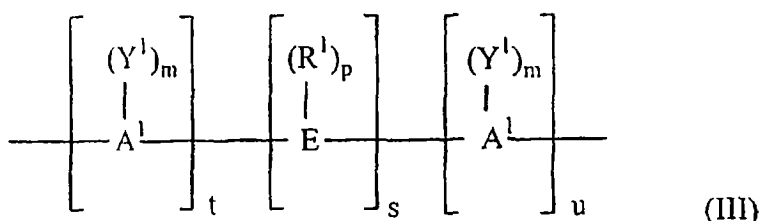
[0083] 49. 项 48 的方法,其中所述含 N, N' - 草酰二苯胺一元酚具有结构式 (VI) :

[0084]



[0085] 其中 D 和 D' 各自独立地是具有结构式 (III) 的二价芳基 :

[0086]



[0087] 其中 A<sup>1</sup> 是芳基 ;E 是至少一种亚烃基、亚烷基、或者脂环族基 ;含硫键 ;含磷键 ;醚键 ;羰基 ;叔氨基 ;或含硅键 ;R<sup>1</sup> 是氢或者一价烃基 ;Y<sup>1</sup> 选自一价烃基、卤素、溴、氯 ;硝基 ;以及 OR<sup>2</sup>,其中 R<sup>2</sup> 是一价烃基 ;“m”表示从 0 (包括 0) 到 A<sup>1</sup> 上可取代的位置数的任何整数 ;“p”表示从 0 (包括 0) 到 E 上可取代的位置数的整数 ;“t”表示至少等于 1 的整数 ;“s”是 0 或者 1 ;以及“u”表示包括 0 的任何整数 ;并且 R<sup>5</sup> 选自氢、一价烃基 ;卤素、溴、氯 ;硝基 ;以及 OR<sup>2</sup>,其中 R<sup>2</sup> 是一价烃基。

[0088] 50. 项 49 的方法,其中所述含 N, N' - 草酰二苯胺的一元酚是 N-[4-[1-(4-羟基苯基)-1-甲基苯基]-N' -1-[2-乙氧苯基]-乙二酰胺。

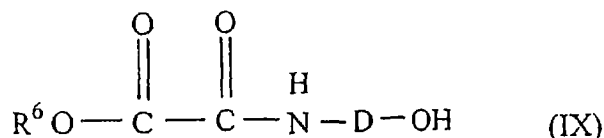
[0089] 51. 项 48 的方法,其中以衍生自二元酚的结构单元总量为基准,具有衍生自含 N, N' - 草酰二苯胺的一元酚的结构单元量的范围约为 0.1mol% -10mol%。

[0090] 52. 项 48 的方法,其中以衍生自链终止剂的结构单元总量为基准,衍生自含 N, N' - 草酰二苯胺的一元酚的结构单元量的范围约为 1mol% -100mol%。

[0091] 53. 项 48 的方法,其中以衍生自链终止剂的结构单元总量为基准,衍生自含 N, N' - 草酰二苯胺的一元酚的结构单元量为 100mol%。

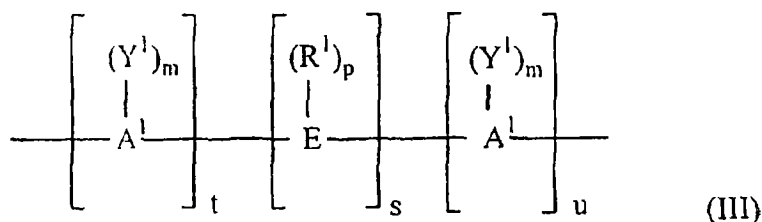
[0092] 54. 项 36 的方法,其中所述含草氨酸酯化合物是具有结构式 (IX) 的一元酚 :

[0093]



[0094] 其中 D 是具有结构式 (III) 的二价芳基 :

[0095]



[0096] 其中  $A^1$  是芳基；E 是至少一种亚烷基、亚烷基、或者脂环族基；含硫键；含磷键；醚键；羰基；叔氨基；或含硅键； $R^1$  是氢或者一价烃基； $Y^1$  选自一价烃基、卤素、溴、氯；硝基；以及  $OR^2$ ，其中  $R^2$  是一价烃基；“m”表示从 0（包括 0）到  $A^1$  上可取代的位置数的任何整数；“p”表示从 0（包括 0）到 E 上可取代的位置数的整数；“t”表示至少等于 1 的整数；“s”是 0 或者 1；以及“u”表示包括 0 的任何整数；并且  $R^6$  是一价烃基，其可以非强制性地用吸电子基团取代。

[0097] 55. 项 54 的方法，其中所述含草氨酸酯的一元酚是具有式 (IX) 的化合物，其中 D 是衍生自 2-(4-氨基苯基)-2-(4'-羟基苯基)丙烷的残基以及  $R^6$  是三氟乙基。

[0098] 56. 项 36 的方法，其中所述聚碳酸酯包括衍生自含 N, N' - 草酰二苯胺的二元酚、以及或者含 N, N' - 草酰二苯胺的一元酚或者含草氨酸酯的一元酚或两者的结构单元。

[0099] 57. 项 36 的方法，其中所述碳酸酯前体选自光气、二芳基碳酸酯，以及二苯基碳酸酯。

[0100] 58. 项 36 的方法，其中所述在反应条件下接触的步骤选自溶液方法、界面方法、熔融方法、酯交换方法、固相方法和再分布方法以及其组合。

[0101] 59. 一种制造含有 N, N' - 草酰二苯胺结构单元的聚碳酸酯的方法，该方法包括以下步骤：将双酚-A、N, N' - 二[4-[1-(4-羟基苯基)-1-甲基乙基]苯基]乙二酰胺和碳酸酯前体在反应条件下接触。

[0102] 60. 项 59 的方法，其中以衍生自二元酚的结构单元总量为基准，所述聚碳酸酯含有衍生自 N, N' - 二[4-[1-(4-羟基苯基)-1-甲基乙基]苯基]乙二酰胺的结构单元量的范围约为 20mol% - 50mol%。

[0103] 61. 项 59 的方法，其中所述在反应条件下接触的步骤选自溶液方法、界面方法、熔融方法、酯交换方法、固相方法、或再分布方法、或它们的组合。

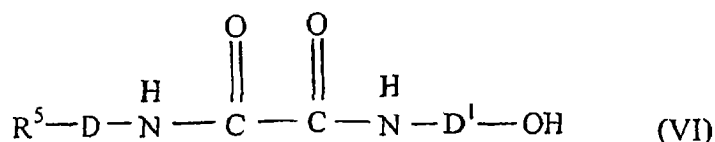
[0104] 62. 一种制造含有 N, N' - 草酰二苯胺结构单元的聚碳酸酯的方法，该方法包括以下步骤：将双酚-A、N-[4-[1-(4-羟基苯基)-1-甲基乙基]-N' -1-[2-乙氧苯基]-乙二酰胺和碳酸酯前体在反应条件下接触。

[0105] 63. 项 62 的方法，其中以衍生自二元酚的结构单元总量为基准，所述聚碳酸酯含有衍生自 N-[4-[1-(4-羟基苯基)-1-甲基乙基]-N' -1-[2-乙氧苯基]-乙二酰胺的结构单元量的范围约为 1mol% - 10mol%。

[0106] 64. 项 62 所述的方法，其中所述在反应条件下接触的步骤选自溶液方法、界面方法、熔融方法、酯交换方法、固相方法、或再分布方法、或它们的组合。

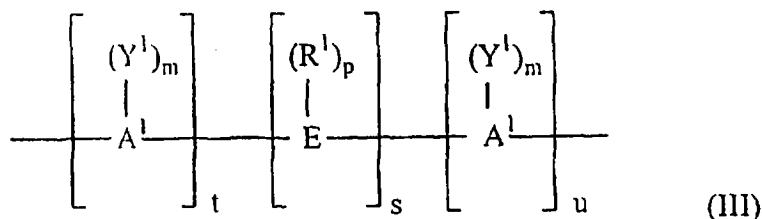
[0107] 65. 一种含 N, N' - 草酰二苯胺一元酚具有结构式 (VI)：

[0108]



[0109] 其中 D 和 D<sup>1</sup> 各自独立地是具有结构式 (III) 的二价芳基：

[0110]

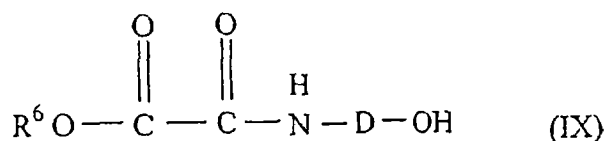


[0111] 其中 A<sup>1</sup> 是芳基；E 是至少一种亚烷基、亚烷基、或者脂环族基；含硫键；含磷键；醚键；羰基；叔氨基；或含硅键；R<sup>1</sup> 是氢或者一价烃基；Y<sup>1</sup> 选自一价烃基、卤素、溴、氯；硝基；以及 OR<sup>2</sup>，其中 R<sup>2</sup> 是一价烃基；“m”表示从 0（包括 0）到 A<sup>1</sup> 上可取代的位置数的任何整数；“p”表示从 0（包括 0）到 E 上可取代的位置数的整数；“t”表示至少等于 1 的整数；“s”是 0 或者 1；以及“u”表示包括 0 的任何整数；并且 R<sup>5</sup> 选自氢、一价烃基；卤素、溴、氯；硝基；以及 OR<sup>2</sup>，其中 R<sup>2</sup> 是一价烃基。

[0112] 66. 项 65 的含 N, N' - 草酰二苯胺一元酚，其是 N-[4-[1-(4-羟基苯基)-1-甲基苯基]-N' -1-[2-乙氧苯基]-乙二酰胺。

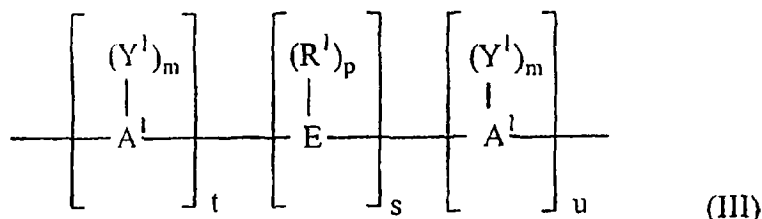
[0113] 67. 一种具有结构式 (IX) 的含 N, N' - 草酰二苯胺一元酚：

[0114]



[0115] 其中 D 是具有结构式 (III) 的二价芳基：

[0116]

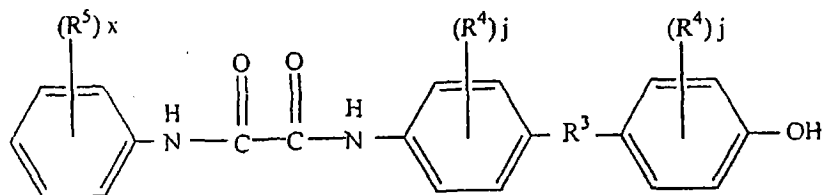


[0117] 其中 A<sup>1</sup> 是芳基；E 是至少一种亚烷基、亚烷基、或者脂环族基；含硫键；含磷键；醚键；羰基；叔氨基；或含硅键；R<sup>1</sup> 是氢或者一价烃基；Y<sup>1</sup> 选自一价烃基、卤素、溴、氯；硝基；以及 OR<sup>2</sup>，其中 R<sup>2</sup> 是一价烃基；“m”表示从 0（包括 0）到 A<sup>1</sup> 上可取代的位置数的任何整数；“p”表示从 0（包括 0）到 E 上可取代的位置数的整数；“t”表示至少等于 1 的整数；“s”是 0 或者 1；以及“u”表示包括 0 的任何整数；并且 R<sup>6</sup> 是被吸电子基团取代的一价烃基。

[0118] 68. 项 67 的含 N, N' - 草酰二苯胺的一元酚，其为具有式 (IX) 的化合物，其中 D 是衍生自 2-(4-氨基苯基)-2-(4'-羟基苯基)丙烷的残基以及 R<sup>6</sup> 是三氟乙基。

[0119] 69. 一种具有如下结构式的含 N, N' - 草酰二苯胺的一元酚：

[0120]



[0121] 其中  $R^3$  是亚烃基、亚烷基、或者脂环族基； $R^4$  和  $R^5$  各自独立地是卤素、溴基、氯基、烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、环烷基或  $OR^2$ ，其中  $R^2$  是一价烃基；以及“x”和“j”表示从 0（包括 0）到芳环上可取代的位置数的任意整数。

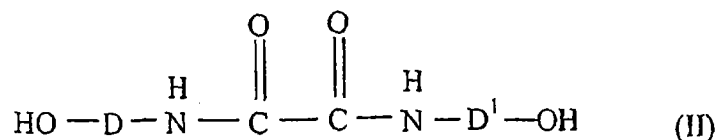
[0122] 70. 项 69 的一元酚，其为 N-[4-[1-(4-羟基苯基)-1-甲基苯基]-N'-1-[2-乙氧苯基]-乙二酰胺。

[0123] 71. 一种制造对称的含 N, N' - 草酰二苯胺的二元酚的方法，该方法包括以下步骤：将含有羟基的芳香胺与二芳基草酸酯或其具有的各烷基每个都被至少一种吸电子基团取代的二烷基草酸酯接触。

[0124] 72. 项 71 的方法，其中所述吸电子基团是氟基或者氯基。

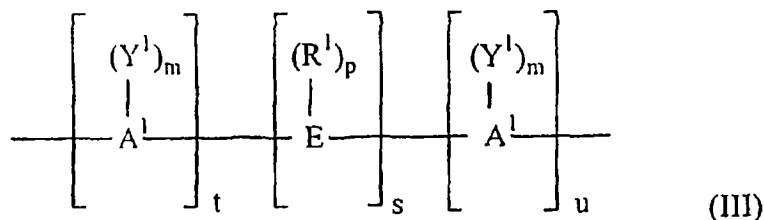
[0125] 73. 项 71 的方法，其中所述含 N, N' - 草酰二苯胺二元酚具有以下结构式：

[0126]



[0127] 其中 D 是具有结构式 (III) 的二价芳基：

[0128]



[0129] 其中  $A^1$  是芳基；E 是至少一种亚烃基、亚烷基、或者脂环族基；含硫键；含磷键；醚键；羰基；叔氨基；或含硅键； $R^1$  是氢或者一价烃基； $Y^1$  选自一价烃基、卤素、溴、氯；硝基；以及  $OR^2$ ，其中  $R^2$  是一价烃基；“m”表示从 0（包括 0）到  $A^1$  上可取代的位置数的任何整数；“p”表示从 0（包括 0）到 E 上可取代的位置数的整数；“t”表示至少等于 1 的整数；“s”是 0 或者 1；以及“u”表示包括 0 的任何整数。

[0130] 74. 项 71 的方法，其中所述接触的温度范围约为  $30^\circ\text{C}$  -  $100^\circ\text{C}$ 。

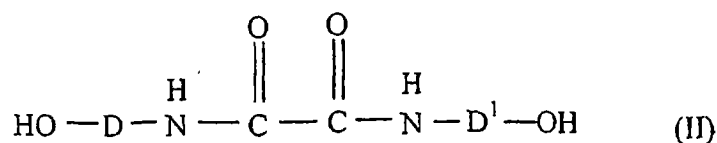
[0131] 75. 一种制造对称的含 N, N' - 草酰二苯胺二元酚的方法，该方法包括以下步骤：将一种选自 3-氨基酚、4-氨基酚和 2-(4-氨基苯基)-2-(4'-羟基苯基)丙烷的芳香胺与二(三氟乙基)草酸酯在约为  $30^\circ\text{C}$  -  $100^\circ\text{C}$  范围的温度下接触。

[0132] 76. 一种制备不对称的含 N, N' - 草酰二苯胺的二元酚的方法，该方法包括以下步骤：将含有羟基的芳胺与二芳基草酸酯或其含有的各烷基每个都被至少一种吸电子基团取代的二烷基草酸酯接触，接着将草氨酸酯中间体与含有羟基并且不同于所述第一芳胺的第二芳胺接触。

[0133] 77. 项 76 的方法，其中所述吸电子基团是氟基或者氯基。

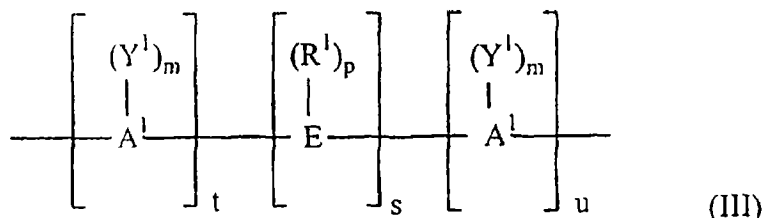
[0134] 78. 项 76 的方法,其中所述含 N, N' - 草酰二苯胺的二元酚具有结构式 (II):

[0135]



[0136] 其中 D 和 D' 各自独立地是具有结构式 (III) 的二价芳基:

[0137]



[0138] 其中 A<sup>1</sup> 是芳基; E 是至少一种亚烷基、亚烷基、或者脂环族基; 含硫键; 含磷键; 醚键; 羰基; 叔氨基; 或含硅键; R<sup>1</sup> 是氢或者一价烃基; Y<sup>1</sup> 选自一价烃基、卤素、溴、氯; 硝基; 以及 OR<sup>2</sup>, 其中 R<sup>2</sup> 是一价烃基; “m”表示从 0 (包括 0) 到 A<sup>1</sup> 上可取代的位置数的任何整数; “p”表示从 0 (包括 0) 到 E 上可取代的位置数的整数; “t”表示至少等于 1 的整数; “s”是 0 或者 1; 以及“u”表示包括 0 的任何整数。

[0139] 79. 项 76 的方法,其中所述接触的温度范围约为 30°C -100°C。

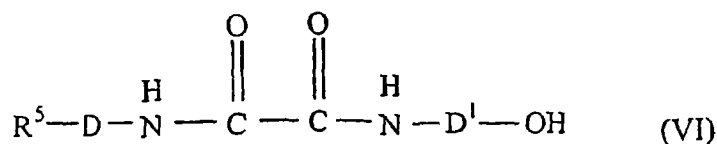
[0140] 80. 一种制备不对称的含 N, N' - 草酰二苯胺二元酚的方法,该方法包括以下步骤:将含有羟基的芳胺与二(三氟乙基)草酸酯接触,接着将草氨酸酯中间体与含有羟基并且不同于所述第一芳胺的第二芳胺接触,其中所述芳胺选自 3-氨基酚、4-氨基酚和 2-(4-氨基苯基)-2-(4'-羟基苯基)丙烷,并且在每个步骤中所述接触的温度范围约为 30°C -100°C。

[0141] 81. 一种制备含 N, N' - 草酰二苯胺一元酚的方法,该方法包括以下步骤:将芳胺与二芳基草酸酯或其含有的各烷基每个都被至少一种吸电子基团取代的二烷基草酸酯接触,接着将草氨酸酯中间体与不同于所述第一芳胺的第二芳胺接触,其中仅有一个芳胺含有羟基。

[0142] 82. 项 81 的方法,其中所述吸电子基团是氟基或者氯基。

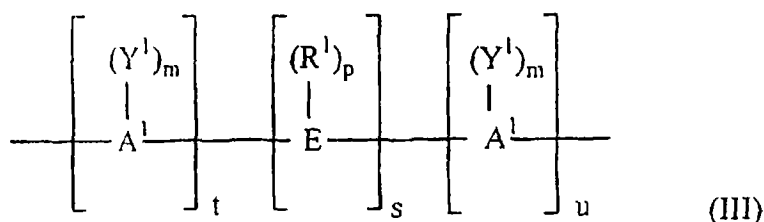
[0143] 83. 项 81 的方法,其中所述含 N, N' - 草酰二苯胺一元酚具有结构式 (VI):

[0144]



[0145] 其中 D 和 D' 各自独立地是具有结构式 (III) 的二价芳基:

[0146]



[0147] 其中  $A^1$  是芳基 ;E 是至少一种亚烷基、亚烷基、或者脂环族基 ;含硫键 ;含磷键 ;醚键 ;羰基 ;叔氨基 ;或含硅键 ; $R^1$  是氢或者一价烃基 ; $Y^1$  选自一价烃基、卤素、溴、氯 ;硝基 ;以及  $OR^2$ , 其中  $R^2$  是一价烃基 ;“m”表示从 0 (包括 0) 到  $A^1$  上可取代的位置数的任何整数 ;“p”表示从 0 (包括 0) 到 E 上可取代的位置数的整数 ;“t”表示至少等于 1 的整数 ;“s”是 0 或者 1 ;以及“u”表示包括 0 的任何整数 ;并且  $R^5$  选自氢、一价烃基 ;卤素、溴、氯 ;硝基 ;以及  $OR^2$ , 其中  $R^2$  是一价烃基。

[0148] 84. 项 81 的方法, 其中所述接触的温度范围约为  $30^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$ 。

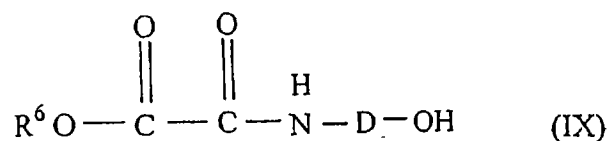
[0149] 85. 一种制备含 N, N' - 草酰二苯胺的一元酚的方法, 该方法包括以下步骤 :将芳胺与二 (三氟乙基) 草酸酯接触, 接着将草氨酸酯中间体与不同于所述第一芳胺的第二芳胺接触, 其中仅有一个芳胺含有羟基, 并且其中所述芳胺选自苯胺、氨基苯乙醚、3- 氨基酚、4- 氨基酚、和 2-(4- 氨基苯基)-2-(4'- 羟基苯基) 丙烷, 并且在每个步骤中所述接触的温度范围约为  $30^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$ 。

[0150] 86. 一种制备含草氨酸酯的一元酚的方法, 该方法包括以下步骤 :将含有羟基的芳胺与二芳基草酸酯或其含有的各烷基每个都被至少一种吸电子基团取代的二烷基草酸酯接触。

[0151] 87. 项 86 的方法, 其中所述吸电子基团是氟基或者氯基。

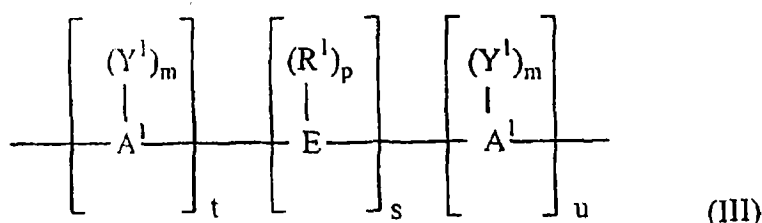
[0152] 88. 项 86 的方法, 其中所述含 N, N' - 草酰二苯胺的一元酚具有结构式 (IX) :

[0153]



[0154] 其中 D 是具有结构式 (III) 的二价芳基 :

[0155]



[0156] 其中  $A^1$  是芳基 ;E 是至少一种亚烷基、亚烷基、或者脂环族基 ;含硫键 ;含磷键 ;醚键 ;羰基 ;叔氨基 ;或含硅键 ; $R^1$  是氢或者一价烃基 ; $Y^1$  选自一价烃基、卤素、溴、氯 ;硝基 ;以及  $OR^2$ , 其中  $R^2$  是一价烃基 ;“m”表示从 0 (包括 0) 到  $A^1$  上可取代的位置数的任何整数 ;“p”表示从 0 (包括 0) 到 E 上可取代的位置数的整数 ;“t”表示至少等于 1 的整数 ;“s”是 0 或者 1 ;以及“u”表示包括 0 的任何整数 ;以及  $R^6$  是被吸电子基团取代的一价烃基。

[0157] 89. 项 88 的方法, 其中所述吸电子基团是氟基或者氯基。

[0158] 90. 项 86 的方法, 其中所述接触的温度范围约为  $30^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$ 。

[0159] 91. 一种制备含草氨酸酯一元酚的方法, 该方法包括以下步骤 :将含有羟基的芳胺与二 (三氟乙基) 草酸酯接触, 其中所述芳胺选自 3- 氨基酚、4- 氨基酚、和 2-(4- 氨基苯基)-2-(4'- 羟基苯基) 丙烷, 并且在每个步骤中所述接触的温度范围约为  $30^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$ 。

[0160] 92. 一种二烷基草酸酯, 其含有的各烷基每个都被至少一种吸电子基团取代, 其中

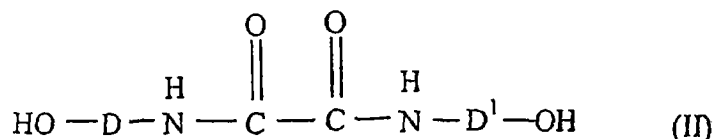
所述吸电子基团是选自氟基和氯基的至少一种基团。

[0161] 93. 项 92 的二烷基草酸酯, 其为二(三氟乙基)草酸酯。

[0162] 发明详述

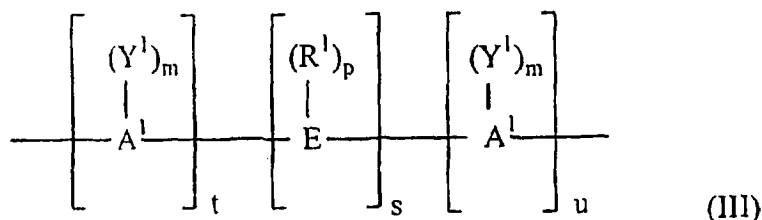
[0163] 本发明各种实施方式中的含 N, N' - 草酰二苯胺化合物包括式 (II) 的含 N, N' - 草酰二苯胺二元酚类:

[0164]



[0165] 其中 D 和 D' 各自独立地是二价芳基。在各种实施方式中 D 和 D' 独立地具有结构式 (III);

[0166]



[0167] 其中 A<sup>1</sup> 表示芳基, 例如亚苯基、亚联苯基、亚萘基等; E 可以是亚烷基或 1, 1- 亚烷基, 包括 (但不限于): 亚甲基、1, 2- 亚乙基、1, 1- 亚乙基、1, 2- 亚丙基、亚丙基、异亚丙基、亚丁基、1, 1- 亚丁基、1, 1- 异亚丁基、1, 5- 亚戊基、亚戊基、异亚戊基。当 E 是亚烷基或 1, 1- 亚烷基时, 它也可以是由不同于亚烷基或 1, 1- 亚烷基的部分连接的两种或更多亚烷基或 1, 1- 亚烷基构成, 该不同于亚烷基或 1, 1- 亚烷基的部分例如芳族键; 叔氨基键; 醚键; 羰基键; 含硅键; 或者含硫键, 其包括 (但不限于) 硫化物、亚砷、砷; 或者含磷键, 其包括 (但不限于) 氧磷基、磷酰基。另外, E 可以是脂环族基, 其包括 (但不限于) 环亚戊基、环亚己基、3, 3, 5- 三甲基环亚己基、甲基环亚己基、2-[2. 2. 1]- 二环亚庚基、亚新戊基、环亚十五烷基、环亚十二烷基、亚金刚烷基; 含硫键例如硫化物、亚砷或砷; 含磷键例如氧磷基或磷酰基; 醚键; 羰基键; 叔氨基; 或含硅键例如硅烷或者甲硅烷氧基。R<sup>1</sup> 表示氢或者一价烃基, 例如烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、或环烷基。在各种实施方式中一价烃基 R<sup>1</sup> 可以是卤素取代, 特别是氟或氯取代的, 例如二氯亚烷基。Y<sup>1</sup> 可以是无机原子包括 (但不限于) 卤素 (氟、溴、氯、碘); 无机基团包括 (但不限于) 硝基; 有机基团包括 (但不限于) 一价烃基例如烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、或环烷基、或含氧基例如 OR<sup>2</sup>, 其中 R<sup>2</sup> 是一价烃基例如烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、或环烷基; 唯一必要的是 Y<sup>1</sup> 对用于制备聚碳酸酯的反应物和反应条件是惰性的并且不受其影响。字母“m”表示从 0, 包括 0, 到 A<sup>1</sup> 上可取代的位置数的任何整数; “p”表示从 0, 包括 0, 到 E 上可取代的位置数的整数; “t”表示至少等于 1 的整数; “s”是 0 或者 1; 以及“u”表示包括 0 的任何整数。

[0168] 在本发明上下文中, 烷基或基团通常是含有 1-18 个碳原子的那些, 并且包括支链烷基和直链烷基。这些烷基的一些举例说明的非限制性例子包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、戊基、新戊基和己基。环烷基或基团通常是含有 3- 大约 12 个环上碳原子的那些。这些环烷基的一些举例说明的非限制性例子包括环丁基、环戊基、环己基、甲基环己

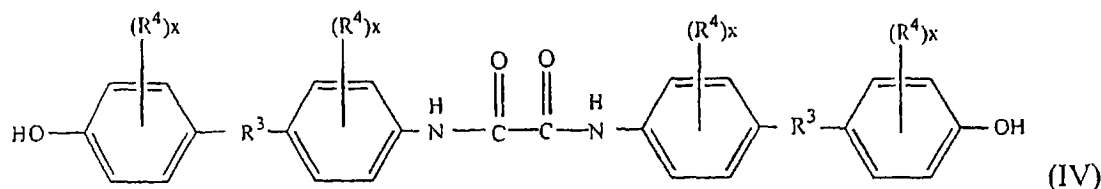


基、环庚基。芳基或基团通常是含有 6-12 个环上碳原子的那些。这些芳基的一些举例说明的非限制性例子包括苯基、联苯基、萘基。典型的芳烷基和烷芳基或基团是含有 7- 大约 24 个碳原子的那些,这些包括(但不限于)苯甲基、乙苯基、苯基丁基、苯基丙基、丙基苯基和苯基乙基。

[0169] 当如上式 (III) 所表示的具有多于一个 Y 取代基时,它们可以是相同或者不同的。当具有多于一个 R<sup>1</sup> 取代基时,它们可以是相同或者不同的。在式 (III) 中“s”是 0 和“u”不是 0 处,芳环没有直接与中间亚烷基或其它桥连接。芳残基 A<sup>1</sup> 上的羟基和 Y<sup>1</sup> 的位置可以在邻位、间位或对位中变化,并且可分类为连位、不对称或对称关系,在此芳残基的两个或多个环碳原子被 Y<sup>1</sup> 和羟基取代。

[0170] 在一个实施方式中,式 (II) 的 D 和 D<sup>1</sup> 是相同的,并且该化合物是对称的含 N, N' - 草酰二苯胺二元酚。在另一个实施方式中式 (II) 的 D 和 D<sup>1</sup> 是不同的,并且该化合物是不对称的含 N, N' - 草酰二苯胺二元酚。在一个特定的实施方式中,式 (II) 的含 N, N' - 草酰二苯胺二元酚包括式 (IV) 的那些:

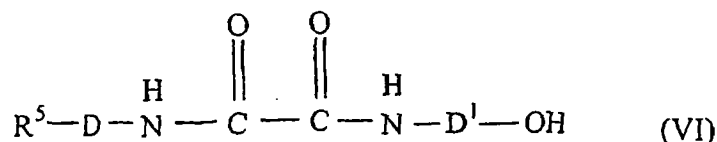
[0171]



[0172] 其中 R<sup>3</sup> 是亚烃基、亚烷基或者脂环族基包括(但不限于):亚甲基、1,2-亚乙基、1,1-亚乙基、1,2-亚丙基、亚丙基、异亚丙基、亚丁基、1,1-亚丁基、1,1-异亚丁基、1,5-亚戊基、亚戊基、异亚戊基、环亚戊基、环亚己基、3,3,5-三甲基环亚己基、甲基环亚己基、2-[2.2.1]-二环亚庚基、亚新戊基、环亚十五烷基、环亚十二烷基、亚金刚烷基、二氯亚烷基;R<sup>4</sup> 是卤素、溴基、氯基、烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、环烷基或 OR<sup>2</sup>, 其中 R<sup>2</sup> 是一价烃基,例如烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、或环烷基;以及“x”表示从 0(包括 0)到芳环上可取代的位置数的任何整数。当存在 R<sup>4</sup> 时,任何 R<sup>4</sup> 取代基可以是在杂原子芳环键邻位或间位。在另一个特定实施方式中,式 (IV) 的 R<sup>3</sup> 是异亚丙基并且“x”是 0,该化合物是 N, N' - 二[4-[1-(4-羟基苯基)-1-甲基乙基]苯基]乙二酰胺,在此也称为化合物 (V)。

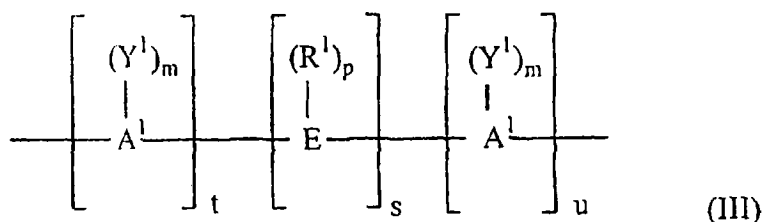
[0173] 在本发明各种实施方式中含 N, N' - 草酰二苯胺化合物也包括式 (VI) 的含 N, N' - 草酰二苯胺一元酚:

[0174]



[0175] 其中 D 和 D<sup>1</sup> 各自独立地是二价芳基,并且 R<sup>5</sup> 是氢或者一价烃基,例如烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、或环烷基;无机原子包括(但不限于)卤素(氟、溴、氯、碘);无机基团包括(但不限于)硝基;或含氧基例如 OR<sup>2</sup>, 其中 R<sup>2</sup> 是一价烃基例如烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、或环烷基;唯一必要的是 R<sup>5</sup> 对用于制备聚碳酸酯的反应物和反应条件是惰性的并且不受其影响。在各种实施方式中 D 和 D<sup>1</sup> 各自独立地具有结构式 (III);

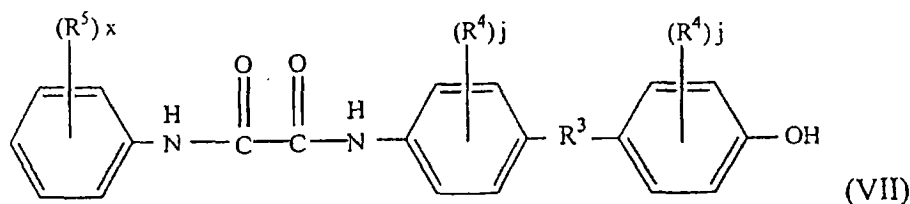
[0176]



[0177] 其中  $A^1$ 、 $Y^1$ 、 $E$ 、 $R^1$ 、 $m$ 、 $p$ 、 $t$ 、 $s$  和  $u$  具有如上所述相同的定义和范围。

[0178] 在一个特定实施方式中,式 (VI) 的含  $N, N'$ -草酰二苯胺一元酚类包括式 (VII) 的那些:

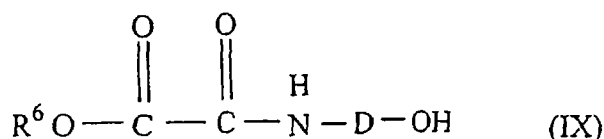
[0179]



[0180] 其中  $R^3$  是亚烷基、亚烷基或者脂环族基包括 (但不限于): 亚甲基、1,2-亚乙基、1,1-亚乙基、1,2-亚丙基、亚丙基、异亚丙基、亚丁基、1,1-亚丁基、1,1-异亚丁基、1,5-亚戊基、亚戊基、异亚戊基、环亚戊基、环亚己基、3,3,5-三甲基环亚己基、甲基环亚己基、2-[2.2.1]-二环亚庚基、亚新戊基、环亚十五烷基、环亚十二烷基、亚金刚烷基、二氯亚烷基;  $R^4$  和  $R^5$  各自独立地是卤素、溴基、氯基、烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、环烷基或  $OR^2$ , 其中  $R^2$  是一价烃基, 例如烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、或环烷基; 以及“ $x$ ”和“ $j$ ”表示从 0 (包括 0) 到芳环上可取代的位置数的任意整数。当存在  $R^4$  时,任何  $R^4$  取代基可以是在杂原子芳环键邻位或间位, 并且任何  $R^5$  取代基可以是在杂原子芳环键邻位、间位或对位。在另一个特定实施方式中,式 (VII) 中的  $R^3$  是异亚丙基; 并且“ $j$ ”是 0; 以及“ $x$ ”是 1; 并且  $R^5$  是在杂原子芳环键邻位的  $OCH_2CH_3$ , 该化合物此后有时称为化合物 (VIII) 或者  $N$ -[4-[1-(4-羟基苯基)-1-甲基苯基]- $N'$ -1-[2-乙氧苯基]-乙二酰胺。

[0181] 在本发明各种实施方式中也包括式 (IX) 的含草氨酸酯的一元酚类:

[0182]



[0183] 其中  $D$  是具有如上所述相同的定义和范围的二价芳基以及  $R^6$  是一价烃基, 例如烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、或环烷基, 其可以非强制性地用吸电子基团取代, 该吸电子基团包括 (但不限于) 卤素、氯基、氟基、硝基、羧基、三卤代乙酰基和三氟代乙酰基。举例说明的  $R^6$  例子包括 (但不限于) 苯基、甲基、水杨基、2-氯代苯基、2-硝基苯基、2-三氟代乙酰基苯基、2-二氟代苯基、乙基、丁基、氯乙基和三氟乙基。在特定的实施方式中,  $D$  是衍生自化合物 2-(4-氨基苯基)-2-(4'-羟基苯基)丙烷的残基以及  $R^6$  是乙基、丁基和三氟乙基。

[0184] 制造本发明含  $N, N'$ -草酰二苯胺化合物的方法包括本领域已知的那些方法。在一个实施方式中,至少一种芳胺与二官能草酸衍生物在反应条件下接触。适用于制备式 (II) 的含  $N, N'$ -草酰二苯胺二元酚的芳胺包括 (但不限于) 具有  $H_2N-D-OH$  和  $H_2N-D^1-OH$  结构的那些, 其中  $D$  和  $D^1$  具有如上所述给出的定义和范围。适用于制备式 (VI) 的含  $N,$

$N'$  - 草酰二苯胺一元酚的芳胺包括 (但不限于) 具有  $H_2N-D-R^5$  和  $H_2N-D^1-OH$  结构的那些, 其中  $D$ 、 $D^1$  和  $R^5$  具有如上所述给出的定义和范围。芳胺的典型例子包括 (但不限于) 苯胺、氨基苯乙醚、3-氨基酚、4-氨基酚和 2-(4-氨基苯基)-2-(4'-羟基苯基)丙烷。合适的二官能草酸衍生物包括 (但不限于) 草酸、草酰氯、草酸二酯类和草酸单酯 - 一元酸氯化物类。在特定的实施方式中, 合适的二官能草酸衍生物包括 (但不限于) 草酸二芳基酯类和二芳基酯类, 例如草酸二乙酯和草酸二丁酯, 以及草酸单烷基酯 - 一元酸氯化物, 例如乙基草酰基氯化物。本领域已知的催化剂, 例如路易斯酸, 可提高芳胺与二官能草酸衍生物反应的反应速率, 并且催化剂可非强制性地存在于任何制备含  $N, N'$  - 草酰二苯胺化合物的反应中。

[0185] 在一个实施方式中, 两当量单一芳胺可在一个或更多步骤中与二官能草酸衍生物反应以提供对称的含  $N, N'$  - 草酰二苯胺化合物。在另一个实施方式中, 两种不同的芳胺各一当量可以在分别的步骤中与二官能草酸衍生物反应以提供不对称的含  $N, N'$  - 草酰二苯胺化合物。在另一个实施方式中, 一当量芳胺可与二官能草酸衍生物反应以提供不对称的含  $N, N'$  - 草酰二苯胺化合物。在特定的实施方式中, 两当量单一芳胺可在一个或更多步骤中与二官能草酸衍生物反应以提供对称的含  $N, N'$  - 草酰二苯胺二元酚。在另一个特定实施方式中, 两种不同的芳胺各一当量可以在分别的步骤中与二官能草酸衍生物反应以提供不对称的含  $N, N'$  - 草酰二苯胺二元酚或者含  $N, N'$  - 草酰二苯胺一元酚 (例如, 如果芳胺中只有一种含有羟基)。在另一个特定实施方式中, 一当量芳胺可与二官能草酸衍生物反应以提供含草氨酸酯的一元酚。

[0186] 通过将芳胺与二烷基草酸酯在美国专利 No. 5, 847, 196 中所教导的条件下反应合成对称的含  $N, N'$  - 草酰二苯胺二元酚所提供的深色化合物不适合用于制备基本上无色透明的聚碳酸酯。相反地, 本发明人已经意外地发现了芳胺与含有芳基或者含有被吸电子基团取代的烷基 (该芳基包括, 但不限于苯基、甲基水杨基、2-氯苯基、2-硝基苯基、2-三氟代乙酰基苯基、2-氟代苯基; 该被吸电子基团取代的烷基包括, 但不限于氟基或者氯基) 的草酸二酯类反应可以在低温下进行并且提供具有少许颜色或无色的对称或不对称的含  $N, N'$  - 草酰二苯胺一元酚和二元酚两者, 其可用于制备基本上无色透明的聚碳酸酯。虽然本发明不依赖于任何操作理论, 但是认为在合成含  $N, N'$  - 草酰二苯胺酚类中使用较低的温度可能是减少颜色形成的一个因素。因此, 在一个实施方式中, 本发明是一种制备对称的含  $N, N'$  - 草酰二苯胺二元酚的方法, 该方法包括以下步骤: 将含有羟基的芳胺与二芳基草酸酯或其含有的各烷基每个都被至少一种吸电子基团取代的二烷基草酸酯接触。在另一个实施方式中, 本发明是一种制备不对称的含  $N, N'$  - 草酰二苯胺二元酚的方法, 该方法包括以下步骤: 将含有羟基的芳胺与二芳基草酸酯或其含有的各烷基每个都被至少一种吸电子基团取代的二烷基草酸酯接触, 接着将草氨酸酯中间体与含有羟基并且不同于所述第一芳胺的第二芳胺接触。在还有的另一个实施方式中, 本发明是一种制备不对称的含  $N, N'$  - 草酰二苯胺一元酚的方法, 该方法包括以下步骤: 将芳胺与二芳基草酸酯或其含有的各烷基每个都被至少一种吸电子基团取代的二烷基草酸酯接触, 接着将草氨酸酯中间体与不同于所述第一芳胺的第二芳胺接触, 其中仅有一种芳胺含有羟基。在还有的另一个实施方式中, 本发明是一种制备含草氨酸酯一元酚的方法, 该方法包括以下步骤: 将含有羟基的芳胺与二芳基草酸酯或其含有的各烷基每个都被至少一种吸电子基团取代的二烷基草酸酯接触。

[0187] 在一个实施方式中,用于将芳胺与二芳基草酸酯或其含有的各烷基每个都被至少一种吸电子基团取代的二烷基草酸酯接触的反应温度是在大约 30°C - 大约 150°C 的范围内;在另一个实施方式中,是在大约 30°C - 大约 100°C 的范围内;以及在还有的另一个实施方式中,是在大约 30°C - 大约 75°C 的范围内。当将芳胺与草氨酸酯中间体接触时,也应用这些相同的温度范围。举例说明的二芳基草酸酯包括(但不限于)二苯基草酸酯、二(2-氯代苯基)草酸酯、二(2-硝基苯基)草酸酯、以及二(2-氟代苯基)草酸酯。举例说明的其含有的各烷基每个都被至少一种吸电子基团取代的二烷基草酸酯包括(但不限于)二(三氟代乙基)草酸酯和二(氯乙基)草酸酯。

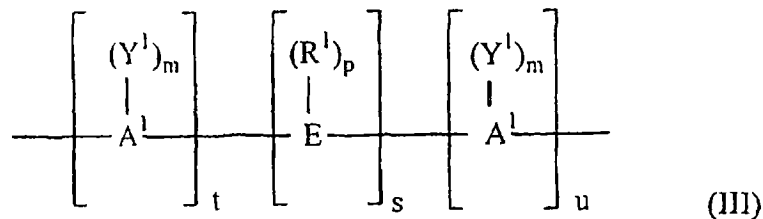
[0188] 在另一个实施方式中,本发明包括含 N,N' - 草酰二苯胺结构单元的聚碳酸酯。在一个特定实施方式中,本发明聚碳酸酯包括衍生自至少一种含 N,N' - 草酰二苯胺化合物、至少一种二元酚和碳酸酯前体的结构单元。可以使用任何已知方法来制备含 N,N' - 草酰二苯胺结构单元的聚碳酸酯。典型的方法包括(但不限于)溶液方法、界面方法、熔融方法、酯交换方法、固相方法和再分布方法、以及这些方法的组合。在一个实施方式中,可以通过在反应条件下将含有至少一种 N,N' - 草酰二苯胺部分的至少一种化合物与至少一种二元酚以及碳酸酯前体结合来制造含 N,N' - 草酰二苯胺结构单元的聚碳酸酯。

[0189] 适用于制备聚碳酸酯的二元酚包括由式 X 表示的那些:

[0190] (X) OH---D---OH

[0191] 其中 D 是二价芳基。在各种实施方式中 D 具有结构式 (III);

[0192]

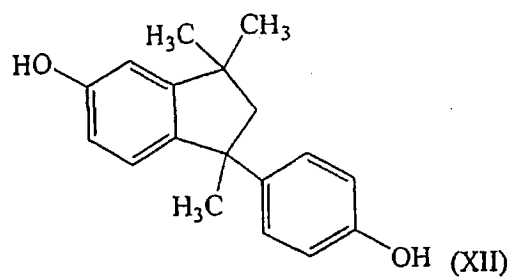
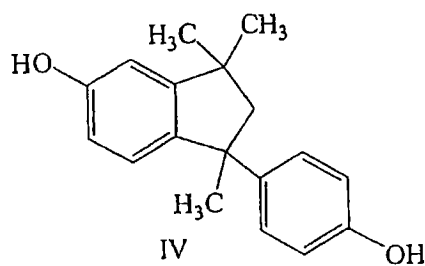
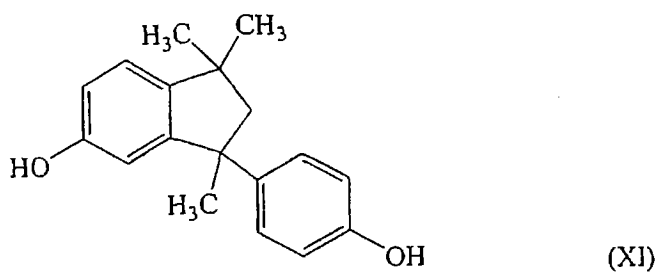
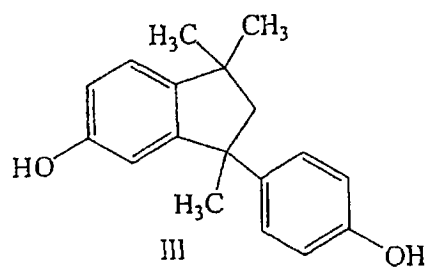


[0193] 其中 A<sup>1</sup>、Y<sup>1</sup>、E、R<sup>1</sup>、m、p、t、s 和 u 具有如上所述相同的定义和范围。

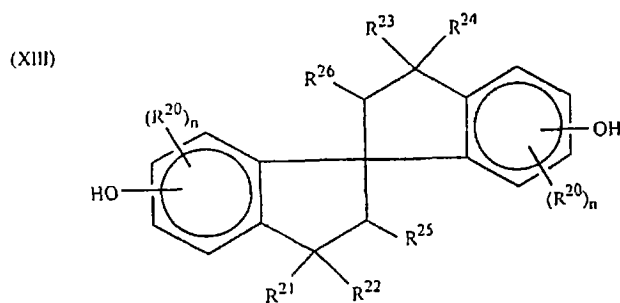
[0194] 式 (X) 的二元酚的一些举例说明的非限制性例子包括美国专利 4, 217, 438 中以名称或公式(泛指或特指的)公开的二羟基取代的芳烃。在本发明各种实施方式中,二元酚包括 6-羟基-1-(4'-羟基苯基)-1,3,3-三甲基茛满、4,4'-(3,3,5-三甲基环亚己基)二元酚;1,1-二(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷;2,2-二(4-羟基苯基)丙烷(通常称为双酚-A);2,2-二(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷;2,2-二(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷;2,2-二(4-羟基-3-乙基苯基)丙烷;2,2-二(4-羟基-3,异丙基苯基)丙烷;2,4'-二羟基二苯基甲烷;二(2-羟基苯基)甲烷;二(4-羟基-苯基)甲烷;二(4-羟基-5-硝基苯基)甲烷;二(4-羟基-2,6-二甲基-3-甲氧基苯基)甲烷;1,1-二(4-羟基苯基)乙烷;1,1-二(4-羟基-2-氯苯基)乙烷;2,2-二(3-苯基-4-羟基苯基)-丙烷;二(4-羟基苯基)环己基甲烷;2,2-二(4-羟基苯基)-1-苯基丙烷;对苯二酚,间苯二酚;C<sub>1-3</sub>烷基取代的间苯二酚。

[0195] 合适的二元酚也包括含有茛满结构单元的那些,例如由式 (XI) 表示的,该化合物是 3-(4-羟基苯基)-1,1,3-三甲基茛满-5-酚,以及由式 (XII) 表示的,该化合物是 1-(4-羟基苯基)-1,3,3-三甲基茛满-5-酚:

[0196]



[0197] 合适的二元酚也包括含有螺二茛满结构单元的那些,例如由式 (XIII) 表示的:  
[0198]



[0199] 其中每个  $R^{20}$  是独立地选自一价烃基或者卤基;每个  $R^{21}$ ,  $R^{22}$ ,  $R^{23}$ , 和  $R^{24}$  独立地是  $C_{1-6}$

烷基；每个  $R^{25}$  和  $R^{26}$  独立地是 H 或者  $C_{1-6}$  烷基；以及每个  $n$  是独立地选自 0-3（包括 0 和 3）的正整数。由  $R^{20}$  表示的一价烃基包括烷基、环烷基、芳基、芳烷基和烷芳基，其定义如上所述。在各种实施方式中，由  $R^{20}$  表示的卤基是氟、氯和溴。

[0200] 在式 (XIII) 的二元酚化合物中，当有多于一个  $R^{20}$  取代基存在时，它们可以是相同或者不同的。芳核残基上羟基和  $R^{20}$  的相对位置可以在邻位或者间位变化。每个羟基的位置独立地在每个芳环上的任何未取代位置。在一个实施方式中，每个羟基独立地在每个芳环的位置 5 或 6 和 5' 或 6'。在另一个实施方式中，每个羟基在每个芳环的位置 6 和 6'。

[0201] 在各种实施方式中，每个  $R^{20}$  是独立地选自氟、溴和含有 1- 大约 5 个碳原子的低级烷基，每个  $R^{21}$ ,  $R^{22}$ ,  $R^{23}$ , 和  $R^{24}$  独立地是  $C_{1-6}$  烷基；每个  $R^{25}$  和  $R^{26}$  独立地是 H 或者  $C_{1-6}$  烷基；以及每个  $n$  独立地是 0-3。在某些实施例中，每个  $R^{20}$  是独立地选自氯和含有 1- 大约 3 个碳原子的低级烷基，每个  $R^{21}$ ,  $R^{22}$ ,  $R^{25}$ , 和  $R^{24}$  独立地是  $C_{1-2}$  烷基；每个  $R^{25}$  和  $R^{26}$  独立地是 H 或者  $C_{1-2}$  烷基；以及每个  $n$  独立地是 0-2。在其它实施方式中，每个  $R^{21}$ ,  $R^{22}$ ,  $R^{23}$ , 和  $R^{24}$  是甲基；每个  $R^{25}$  和  $R^{26}$  是 H；以及每个  $n$  是 0。

[0202] 在一个实施方式中，适用于本发明形成聚碳酸酯的螺二元酚是 6,6'-二羟基-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺二茚满（有时称为“SBI”），其中式 (XIII) 中的  $n$  是 0 并且与该聚合物分子的剩余部分连接的键在芳环上的特定位置上。

[0203] 在各种实施方式中，用于制备聚碳酸酯的碳酸酯前体包括至少一种羰基卤化物、碳酸酯或卤甲酸酯。可在此使用的羰基卤化物是羰基氯化物、羰基溴化物及其混合物。可在此使用的典型碳酸酯包括（但不限于）二芳基碳酸酯，其包括（但不限于）二苯基碳酸酯、二（卤代苯基）碳酸酯类、二（氯代苯基）碳酸酯、二（溴代苯基）碳酸酯、二（三氯代苯基）碳酸酯、二（三溴代苯基）碳酸酯、二（烷基苯基）碳酸酯、二（甲苯基）碳酸酯；二（萘基）碳酸酯、二（氯代萘基）碳酸酯、苯基甲苯基碳酸酯、氯苯基氯萘基碳酸酯、二（甲基水杨基）碳酸酯、以及其混合物。适合于在此使用的卤代甲酸酯包括二元酚的二卤代甲酸酯，其包括（但不限于）对苯二酚、双酚-A、6-羟基-1-(4'-羟基苯基)-1,3,3'-三甲基茚满、4,4'-(3,3,5-三甲基环亚己基)二元酚；1,1'-二(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷等等的二氯代甲酸酯；二卤代甲酸酯封端的聚碳酸酯低聚物类例如含有对苯二酚、双酚-A、6-羟基-1-(4'-羟基苯基)-1,3,3'-三甲基茚满、4,4'-(3,3,5-三甲基环亚己基)二元酚、1,1'-二(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷或诸如此类的低聚物；以及二醇类的二卤代甲酸酯包括（但不限于）乙二醇、新戊二醇和聚乙二醇的二卤代甲酸酯。可以使用卤甲酸酯的混合物。在特定的实施方式中，使用羰基氯化物，也称为光气。

[0204] 在一个实施方式中，本发明聚碳酸酯包括分布在聚碳酸酯链范围内的  $N, N'$ -草酰二苯胺结构单元。在一个特定实施方式中，聚碳酸酯合成反应的组分包括含有至少一种  $N, N'$ -草酰二苯胺部分的至少一种二元酚和不含有  $N, N'$ -草酰二苯胺部分的至少一种二元酚，后者被描述为例如式 (X)、(XI)、(XII) 和 (XIII)。在各种实施方式中，用于制备含  $N, N'$ -草酰二苯胺结构单元的聚碳酸酯的组分包括如上所述的一种二元酚与含  $N, N'$ -草酰二苯胺二元酚组合，或者两种或多种不同的二元酚的混合物与含  $N, N'$ -草酰二苯胺二元酚组合。在特定的实施方式中，单独使用式 (X) 的二元酚与含  $N, N'$ -草酰二苯胺二元酚组合，并且它是 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷（双酚-A 或者“BPA”），其中式 (III) 中的 D 是二(4-苯基)异亚丙基。在其它实施方式中，包括两种或多种二元酚与含  $N, N'$ -草酰

二苯胺二元酚组合使用的特定混合物是含有双酚-A和1,1-二(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷的混合物,或者是含有双酚-A和6,6'-二羟基-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺二茛满的混合物。

[0205] 用于制备本发明聚碳酸酯的反应条件包括(但不限于)溶液方法、界面方法、熔融方法、酯交换方法、固相方法、和再分布方法、以及它们的组合。溶液方法可包括化学计算量的碱,例如三乙胺或吡啶。如果使用界面方法,添加各种相转移催化剂不是必须的。合适的相转移催化剂包括(但不限于)叔胺例如三乙胺、铵盐例如溴化四丁铵、或者六乙基胍氯化物(hexaethylguanidinium chloride)。

[0206] 在一个实施方式中,所述聚碳酸酯是通过熔融方法或者酯交换方法来制备的。该方法不需要使用光气或者溶剂,并且将形成的低分子量杂质减至最少,例如最终聚合物中的环状的或线型低分子量低聚物。通常将该单体与碳酸酯原料(例如二芳基碳酸酯)以及少量催化剂(例如碱金属氢氧化物或氢氧化铵)混合,并且根据拟定的程序在真空下加热,其中通过一系列阶段升高温度同时反应混合物上的顶部空间的压力从环境压力降至大约1Torr。各阶段的时间和温度应使材料通过发泡等之后其机械损失能够得以避免。酚和过量二苯基碳酸酯可以在顶部被除去以完成该聚合反应过程。然后将该高聚物产物分离为熔体,该熔体可以在造粒之前与其它添加剂混合,例如稳定剂和脱模剂。合适的碳酸酯原料、催化剂和反应条件可以在例如美国专利5,880,248,以及Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Volume 19, pp. 585-600中找到,在此作为参考文献引用。

[0207] 在各种实施方式中,通过凝胶渗透色谱法对比聚苯乙烯标准来测量,可得本发明聚碳酸酯的重均分子量范围约为5,000-100,000,在其它实施方式中,重均分子量范围约为10,000-65,000,并且在还有的其它实施方式中,重均分子量范围约为18,000-55,000。在其它的实施方式中,通过凝胶渗透色谱法对比聚苯乙烯标准来测量,可得本发明聚碳酸酯的重均分子量范围约为40,000-55,000。

[0208] 衍生自含N,N'-草酰二苯胺二元酚的聚碳酸酯结构单元的量将依照聚碳酸酯树脂的预期成品使用目的而变化。以衍生自二元酚(其包括衍生自含N,N'-草酰二苯胺二元酚和不含N,N'-草酰二苯胺部分的二元酚两者的那些结构单元)的结构单元总量为基准,在各种实施方式中,衍生自含N,N'-草酰二苯胺二元酚的聚碳酸酯结构单元量的范围可约为0.1mol%-80mol%,在其它的实施方式中,范围可约为0.5mol%-50mol%,在其它的实施方式中,范围可约为1mol%-30mol%,在其它的实施方式中,范围可约为1mol%-20mol%,以及在还有的其它实施方式中,范围可约为1mol%-10mol%。无论聚碳酸酯包括的结构单元是衍生自不含有N,N'-草酰二苯胺部分的单一二元酚,还是包括不含有N,N'-草酰二苯胺部分的两种或更多种二元酚的混合物,这些衍生自含N,N'-草酰二苯胺二元酚的聚碳酸酯结构单元量都是合适的。

[0209] 分子量调节剂(也称为链终止剂或止链剂),若有此需要,在任何用于制备聚碳酸酯的方法中均可以将其加入酚的反应物中,例如在将反应物与碳酸酯前体接触之前或期间。在链终止剂存在的条件下制备的聚碳酸酯包括衍生自所述链终止剂的结构单元。可用的链终止剂包括(但不限于)一元酚例如苯酚、苯并二氢吡喃-1、对叔丁基酚、异辛基酚、异壬基酚、对枯基酚等等。在各种实施方式中,具有衍生自链终止剂的结构单元量的范

围约为 0.1mol% -10mol%，在其它的实施方式中，该范围可约为 1mol% -10mol%，在其它的实施方式中，该范围可约为 4mol% -10mol%，以及在还有的实施方式中，该范围可约为 4mol% -7mol%，以衍生自二元酚的结构单元总量为基准，。应用一种或更多种链终止剂的技术是本领域熟知的，并且可以使用在任何有关控制聚碳酸酯树脂分子量的方法中。

[0210] 在一个实施方式中，本发明聚碳酸酯包括至少一种 N, N' - 草酰二苯胺结构单元或草氨酸酯结构单元连接到聚碳酸酯链上的至少一个端点上。在特定的实施方式中，连接到聚碳酸酯链上的至少一个端点的 N, N' - 草酰二苯胺结构单元可衍生自含 N, N' - 草酰二苯胺的二元酚。在另一个特定实施方式中，连接到聚碳酸酯链上的至少一个端点上的 N, N' - 草酰二苯胺结构单元或草氨酸酯结构单元可衍生自含 N, N' - 草酰二苯胺的一元酚或者含草氨酸酯的一元酚。在后者的实施方式中，聚碳酸酯合成反应的组分可包括至少一种含有至少一种 N, N' - 草酰二苯胺部分的一元酚作为链终止剂，或者至少一种含有至少一种草氨酸酯部分的一元酚作为链终止剂。含 N, N' - 草酰二苯胺一元酚和含草氨酸酯一元酚的混合物也可以用作链终止剂。

[0211] 含至少一种 N, N' - 草酰二苯胺部分或者至少一种含草氨酸酯部分的一元酚分别包括式 (VI) 的那些和式 (IX) 的那些。所述含 N, N' - 草酰二苯胺一元酚或者含草氨酸酯一元酚或其混合物可包括添加到聚碳酸酯合成反应中的任何链终止剂的全部或至少一部分量，并且后来作为结构单元存在于聚碳酸酯产物中。在一个实施方式中，添加到聚碳酸酯合成反应中的基本上全部链终止剂包括 N, N' - 草酰二苯胺部分或草氨酸酯部分或其混合物。在各种实施方式中，以衍生自一元酚的结构单元总量为基准（其包括衍生自含 N, N' - 草酰二苯胺和草氨酸酯两者的一元酚，以及不含 N, N' - 草酰二苯胺或草氨酸酯部分的任何一元酚的那些结构单元），衍生自含 N, N' - 草酰二苯胺一元酚或者含草氨酸酯一元酚（或其混合物）的聚碳酸酯结构单元量的范围可以是 0mol% - 大约 100mol%，在其它实施方式中，范围约为 1mol% -100mol%，在其它实施方式中，范围约为 1mol% -90mol%，在其它实施方式中，范围约为 10mol% -80mol%，在其它实施方式中，范围约为 20mol% -70mol%，以及在还有的其它实施方式中，范围约为 30mol% -60mol%。

[0212] 全部或至少一部分聚碳酸酯链可具有至少一种 N, N' - 草酰二苯胺或草氨酸酯结构单元（或含有这两种结构单元的混合物）连接到至少一个端点上。在一个实施方式中，基本上全部聚碳酸酯具有至少一种 N, N' - 草酰二苯胺或草氨酸酯结构单元连接到链上的两个端点上。在另一个实施方式中，聚碳酸酯合成反应中含有支化剂并且基本上全部聚碳酸酯链具有至少一种 N, N' - 草酰二苯胺或草氨酸酯结构单元连接到端点上。本领域技术人员将认识到在不背离本发明范围的情况下，连接了至少一种 N, N' - 草酰二苯胺或草氨酸酯结构单元的链端数量可以发生变化并且链端类型可以发生变化（例如直链或支链）。

[0213] 在还有的实施方式中，本发明聚碳酸酯包括分布在聚碳酸酯链范围内的 N, N' - 草酰二苯胺结构单元以及连接到聚碳酸酯链上至少一个端点上的至少一种 N, N' - 草酰二苯胺或草氨酸酯结构单元。在特定的实施方式中，聚碳酸酯合成反应中的组分包括至少一种含有至少一种 N, N' - 草酰二苯胺部分的二元酚和至少一种含有至少一种 N, N' - 草酰二苯胺或草氨酸酯部分的一元酚。举例说明的含 N, N' - 草酰二苯胺的二元酚和含 N, N' - 草酰二苯胺或草氨酸酯的一元酚包括如上所述的那些。相对于所具有的二元酚总量的含 N, N' - 草酰二苯胺二元酚的量以及相对于所具有的一元酚总量的含 N, N' - 草



酰二苯胺或草氨酸酯一元酚的量是在如上所述的范围内。

[0214] 本发明的另一个实施方式是包括含 N,N' - 草酰二苯胺结构单元 (或草氨酸酯结构单元) 的聚碳酸酯的制品。在各种实施方式中, 制品可基本上由含 N,N' - 草酰二苯胺结构单元 (或草氨酸酯结构单元) 组成的聚碳酸酯, 例如与本领域已知的聚碳酸酯添加剂混合, 该添加剂例如常规的 UV 屏蔽剂。在其它实施方式中, 本发明制品是包括两层或更多层的多层制品, 通常是彼此接触并重叠相连。在各种实施方式中, 多层制品包括含有至少一种热塑性聚合物、热固性聚合物、纤维素材料、玻璃、陶瓷、或金属的底基层, 以及其上具有至少一层涂布层、所述涂布层含有含 N,N' - 草酰二苯胺的聚碳酸酯。非强制性地, 该多层制品还可包括中间层, 例如在任何底基层和任何涂布层 (该涂布层含有含 N,N' - 草酰二苯胺的聚碳酸酯) 之间的粘合剂中间层 (或粘结层)。本发明的多层制品包括 (但不限于) 含有底基层和涂布层 (该涂布层含有含 N,N' - 草酰二苯胺的聚碳酸酯) 的那些制品; 包括底基层并且在所述底基层的每一面上具有含所述聚碳酸酯的涂布层的那些制品; 以及包括底基层和至少一层含有含 N,N' - 草酰二苯胺聚碳酸酯的涂布层, 并且在底基层和涂布层之间具有至少一层中间层的那些制品。任何中间层可以是透明的和 / 或可含有添加剂, 例如着色剂或装饰性材料例如金属片。如果需要, 在含有含 N,N' - 草酰二苯胺聚碳酸酯的涂布层之上可以含有面层, 以提供例如耐磨性或抗刮性。在一个实施方式中, 底基层、含有含 N,N' - 草酰二苯胺聚碳酸酯的涂布层以及任何中间层或面层彼此接触并重叠相连。在任何实施方式中, 含 N,N' - 草酰二苯胺或草氨酸酯的聚碳酸酯层可包括本领域已知的与聚碳酸酯一起使用的常规添加剂, 包括常规 UV 屏蔽剂、热稳定剂、流动促进剂、润滑剂、染料、颜料等等。

[0215] 可制造的含有本发明组合物的典型多层制品包括飞机、汽车、卡车、军用交通工具 (包括汽车、飞机和水运交通工具)、以及摩托车的内外部件, 包括板、直角板、振动器板 (rocker panels)、装饰物、挡泥板、门、行李仓盖、发动机盖 (trunk lids)、车蓬、引擎顶盖 (bonnets)、车顶、保险杠、仪表板、格栅、反光镜外壳、嵌花柱、外罩、主体侧面模塑件、车轮外胎、毂盖、门把手、汽车偏导器、窗框、头灯窗、头灯、尾灯、尾灯外壳、尾灯窗、牌照板外壳、车顶架和供电板; 用于户外交通工具和设备的外壳、外罩、板和部件; 用于有线电通信和远程通信设备的外罩; 户外设施; 船和海运设备, 包括装饰物、外壳和外罩; 外装电动机外壳; 深度找寻器外壳、个人水上飞机; 喷气式滑雪撬; 游泳池; 温泉浴场; 热浴盆; 踏板; 踏板罩; 建筑物及其构造应用例如玻璃窗、屋顶、窗户、地板、装饰性窗户设备或再加工装置; 图片、绘画、海报等陈列物的玻璃状保护面层; 光学透镜; 镜片; 矫正镜片; 可嵌入镜片; 墙板和门; 保护图案; 户外和户内招牌; 自动出纳机 (ATM) 的外壳、外罩、板和部件; 园艺用手扶拖拉机、草坪剪草机、以及工具包括剪草和园艺用工具的外壳、外罩、板和部件; 窗和门装饰物; 运动设备和玩具; 雪上机动车的外壳、外罩、板和部件; 娱乐运动板和部件; 运动场设备; 塑料-木组合制品; 高尔夫球路线标记; 公用保障设施凹坑盖; 计算机外壳; 台式计算机外壳; 便携式计算机外壳; 手提电脑外壳; 掌上电脑外壳; 监视器外壳; 打印机外壳; 键盘; 传真机外壳; 复制机外壳; 电话外壳; 手机外壳; 无线电发报机外壳; 无线电接收器外壳; 灯具; 照明设备; 网络接口设备外壳; 变压器外壳; 空调器外壳; 用于公共交通工具的外罩或座位; 用于火车、地铁或公共汽车的外罩或座位; 计量器外壳; 天线外壳; 卫星圆盘天线外壳; 涂布安全帽和个人保护设备; 涂布合成或天然纺织品; 涂布照相图片; 涂布油漆

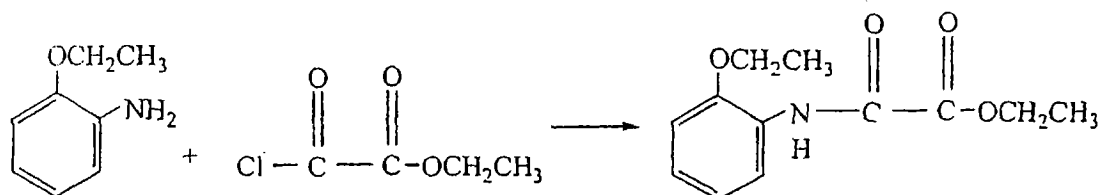
制品；涂布染料制品；涂布荧光制品；涂布发泡制品；等等应用。本发明还进一步思考研究关于所述制品的另外的制造操作，例如（但不限于）模塑、模内装潢、油漆烘箱烘烤、层合、和 / 或热成型。

[0216] 不用另外煞费苦心，可以相信的是，利用此处的说明，本领域技术人员能够将本发明应用到其最完美的程度。包括下面的实施例也为本领域技术人员在实施本发明时提供了附加的指导。一些例子是要求保护的本发明各种实施方式的举例说明，而其它的是对比例。所给出的例子只是有助于说明本发明应用的代表性方法，因此，这些实施例不是用来以任何方式限制如所附权利要求所定义的本发明。

[0217] 除非另有规定，溶剂和试剂是通过在氯化钙上回流加热来干燥的。玻璃转化温度是通过在空气中加热速率为 20°C / 分钟下利用示差扫描量热法 (DSC) 来测定的。分子量是通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 并且对比聚苯乙烯标准来测定的。

[0218] 实施例 1

[0219]

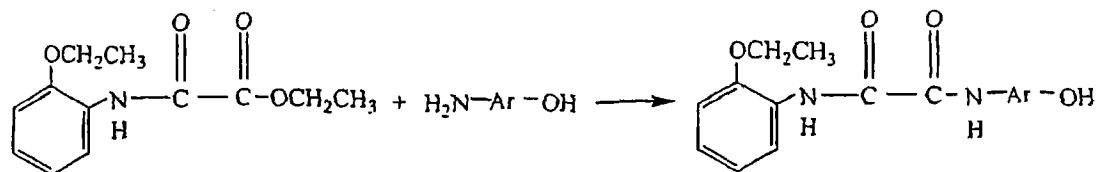


(XII)

[0220] 合成化合物 (XII)：在新蒸馏的邻氨基苯乙醚 (2.61 毫升 [ml], 20 毫摩尔 [mmol]) 于无水二氯甲烷 (50ml) 中的冷 (0°C) 溶液中，加入无水三乙基胺 (4.2ml, 30mmol) 接着用大约 10 分钟滴加乙基草酰基氯化物 (2.25ml, 20.4mmol)。可以使该反应温热到室温并且搅拌 1 小时。采用己烷 / 乙酸乙酯的薄层色谱法 (TLC) 指示原材料完全转化。将反应混合物用 1N 盐酸清洗两次，水洗两次并且在无水硫酸钠上干燥。在减压下将溶剂除去以得到草氨酸酯，化合物 (XII)，通过高效液相色谱法 (HPLC) 其纯度大于 99%，为具有 GC-MS :m/e 237.2 (M+) 的淡黄色晶体。

[0221] 实施例 2

[0222]



(VI)

[0223] 合成化合物 (VI) ;Ar = 2,2-(4,4'-亚苯基)丙基 (也称为化合物 (VIII))：将草氨酸酯，化合物 (XII)，(2.415g, 10.18mmol) 和 2-(4-氨基苯基)-2-(4'-羟基苯基)丙烷 (2.545g, 11.2mmol) 的混合物悬浮在邻二氯苯 (10ml) 中，脱气，并加热回流 20 小时。TLC 指示草氨酸酯完全转化。将反应混合物原料在减压下浓缩，吸收在二氯甲烷中，并且通过硅胶塞过滤。将产物由己烷 / 二氯甲烷再结晶并且通过硅胶再次过滤，生产出理想的为白色细晶体的 N,N'-草酰二苯胺。

**[0224] 实施例 3**

**[0225]** 合成化合物 (VI) ;Ar = 4- 亚苯基 :在 25ml 烧瓶中加入草氨酸酯、化合物 (XII) (4.65g, 19.6mmol)、纯对氨基酚 (3g, 27.5mmol)、邻二氯苯 (12ml) 以及 N,N- 二甲基乙酰胺 (2ml)。将烧瓶中的内容物用氮气流脱气,然后加热到 150°C 持续 10 小时。TLC 指示草氨酸酯完全转化。将反应混合物在减压下浓缩。通过与乙酸乙酯一起研磨除去过量对氨基酚,并且将剩余的褐色粉末由乙酸乙酯 / 甲醇再结晶来得到为淡褐色粉末的粗制品。

**[0226] 实施例 4**

**[0227]** 合成二 (三氟代乙基) 草酸酯 :在配备有机械搅拌器、压力均衡添加漏斗及回流冷凝器的干燥烧瓶中加入无水二乙醚 (250ml)、三氟乙醇 (69.2ml, 0.95mol) 以及无水吡啶 (114ml, 1.41mol)。在冷 (0°C) 混合物中滴加入草酰氯 (41ml, 0.47mol)。然后将烧瓶中的内容物在室温搅拌 30 分钟,以及将该浑浊浆料过滤,并且用二乙醚清洗。将该滤液用 1N 冷盐酸清洗两次,然后水洗,并在无水硫酸钠上干燥,然后分馏。。当回收了大约 20ml 的三氟乙醇和中间初馏物时,将在 159-161°C 和常压下沸腾的主要部分收集以提供为无色液体的二 (三氟代乙基) 草酸酯,其在湿空气中发烟,GC-MS m/e 254.2. GC 纯度 99.9+%。

**[0228] 实施例 5**

**[0229]** 合成含 N, N' - 草酰二苯胺一元酚 :将氨基酚与过量的二 (三氟代乙基) 草酸酯在或不在溶剂中结合,该溶剂例如四氢呋喃或乙酸乙酯。将该混合物加热,例如在 71.5°C 乙二醇浴中加热直到分析显示氨基酚原材料基本上完全消失。将过量草酸酯从混合物中蒸馏出并且通过常规方法将该一元酚产物分离和提纯。

**[0230] 实施例 6**

**[0231]** 合成对称的含 N, N' - 草酰二苯胺二元酚的常规步骤 :在 50ml 烧瓶中加入氨基酚 (50mmol)、二 (三氟代乙基) 草酸酯 (6.355g, 25mmol) 和四氢呋喃或乙酸乙酯 (12ml)。利用氮将该混合物脱气并将其在 71.5°C 乙二醇浴中加热大约 5-10 小时。在 2-(4- 氨基苯基)-2-(4'- 羟基苯基) 丙烷的情况下,该产物通过由乙酸乙酯 / 异丙醇再结晶来提纯以提供具有适当的核磁共振 (NMR) 光谱的白色针状物。HPLC 分析显示该产物纯度约为 99%。

**[0232] 对比例 6**

**[0233]** 利用美国专利 5,847,196 中的步骤由草酸二乙酯和 2-(4- 氨基苯基)-2-(4'- 羟基苯基) 丙烷制备对称的含 N, N' - 草酰二苯胺的二元酚,得到深色的产物。TLC 显示通过再结晶之后该产物中的杂质没有完全除去。

**[0234] 实施例 7**

**[0235]** 合成不对称的含 N, N' - 草酰二苯胺二元酚的常规步骤 :将第一氨基酚与过量二 (三氟代乙基) 草酸酯在或不在溶剂中结合,该溶剂例如四氢呋喃或乙酸乙酯。将该混合物加热,例如在 71.5°C 乙二醇浴中加热直到分析显示氨基酚原材料基本上完全消失。将过量草酸酯从混合物中蒸馏出。将该一元酚产物与第二氨基酚在或不在溶剂中结合,该溶剂例如四氢呋喃或乙酸乙酯,以及将该混合物加热,例如在 71.5°C 乙二醇浴中加热直到分析显示氨基酚基本上完全消失。将过量草酸酯从混合物中蒸馏出。通过常规方法将该二元酚产物分离和提纯。

**[0236] 实施例 8**

**[0237]** 合成氯甲酸苯酯封端 N, N' - 草酰二苯胺的常规步骤 :在 5ml 烧瓶中加入含 N,

N' - 草酰二苯胺一元酚或二元酚 (0.172mmol)、二氯甲烷 /THF 4/1(vol/vol) (1.5ml, 干燥) 和吡啶 (对于二官能 N,N' - 草酰二苯胺为 30 微升、2.1 当量 [eq.] 且干燥, 或对于单官能 N,N' - 草酰二苯胺为 16 微升、1.05 当量 eq. 且干燥)。然后加入氯甲酸苯酯 (对于二官能 N,N' - 草酰二苯胺为 46 微升、2.1 当量 eq., 或对于单官能 N,N' - 草酰二苯胺为 23 微升、1.05 当量 eq.), 以及将该混合物在室温下搅拌直到无色并且原材料消失 (TLC)。通过硅胶塞过滤和由乙酸乙酯 / 己烷再结晶来回收该产物。

[0238] 其两者都用氯甲酸苯酯封端的含 N,N' - 草酰二苯胺一元酚 (化合物 (VIII)) 和含 N,N' - 草酰二苯胺二元酚 (化合物 (V)) 的紫外线 (UV) 光谱示于图 1。该光谱显示谱尾没有进入该光谱的可见光区, 最可能引起碳酸酯降解的 UV 光谱部分覆盖范围良好, 以及非常大的消光系数。

[0239] 实施例 9

[0240] 聚碳酸酯 (A): 将含 N,N' - 草酰二苯胺一元酚 (化合物 (VIII)) 以 5mol% 混入聚碳酸酯。在 250ml 光气化反应器中加入 BPA (3.424g, 15mmol)、N,N' - 草酰二苯胺 (VIII) (314 毫克 [mg], 5mol%, 9.2wt%)、二氯甲烷 (50ml)、水 (40ml) 和三乙胺 (45 毫升, 2mol%)。然后以 0.25g/min 的速率加入光气 (1.8g, 1.2eq.) 并且通过分离水层和有机层、用稀盐酸清洗有机相两次以及水洗两次来处理该聚合物溶液, 并接着沉淀在热水中以提供具有 Mw 为 35,000, Mw/Mn 为 2.3, Tg 为 148°C 的无色透明聚合物。

[0241] 实施例 10

[0242] 聚碳酸酯 (B): 将由本发明方法制造的含 N,N' - 草酰二苯胺二元酚 (化合物 (V)) 以 20mol% 混入聚碳酸酯。在 250ml 光气化反应器中加入 BPA (2.740g, 12mmol)、N,N' - 草酰二苯胺 (V) (1.526g, 3mmol, 35.8wt%)、二氯甲烷 (70ml)、水 (40ml)、对枯基酚 (110mg, 3.5mol%) 和三乙胺 (45 毫升, 2mol%)。然后以 0.25g/min 的速率加入光气 (1.8g, 1.2eq.) 并且按照常规来处理该聚合物溶液, 并接着沉淀在热水中以提供具有 Mw 为 42,000, Mw/Mn 为 2.3, Tg 为 153°C 的无色透明聚合物。

[0243] 对比例 10

[0244] 聚碳酸酯 (D): 利用制备聚碳酸酯 B 的方法将由对比例 6 的方法制备的含 N,N' - 草酰二苯胺二元酚 (化合物 (V)) 以 20mol% 混入聚碳酸酯, 可得到深色聚合物。

[0245] 实施例 11

[0246] 聚碳酸酯 (C): 将由本发明方法制备的含 N,N' - 草酰二苯胺二元酚 (化合物 (V)) 以 50mol% 混入聚碳酸酯, 在 250ml 光气化反应器中加入 BPA (1.141g, 5mmol)、N,N' - 草酰二苯胺 (V) (2.543g, 5mmol, 69wt%)、二氯甲烷 (70ml)、水 (40ml)、对枯基酚 (74mg, 3.5mole%) 和三乙胺 (45 毫升, 2mole%)。然后以 0.25g/min 的速率加入光气 (1.2g, 1.2eq.), 并且照常规来处理该聚合物溶液, 接着沉淀在热水中以提供具有 Mw 为 42,000, Mw/Mn 为 2.3, Tg 为 155°C 的无色透明聚合物。

[0247] 包括聚碳酸酯 (A) 的涂层 (其含有 N,N' - 草酰二苯胺结构单元作为端基) 或聚碳酸酯 (B) 或 (C) 的涂层 (其含有 N,N' - 草酰二苯胺结构单元分布在聚碳酸酯链内) 的多层制品是利用含有双酚-A 聚碳酸酯的底基来制备的。通过压塑法在含有 2wt% 二氧化钛的特定双酚-A 聚碳酸酯底基板上涂布一层约为 30mils 厚的含 N,N' - 草酰二苯胺聚碳酸酯 A, B 或 C。将该制品在配备有硼硅酸盐内外过滤器的 Atlas Ci35a xenon arc 耐候候试

验机上,在 340 纳米 (nm) 和 0.77 瓦特每平方米 ( $\text{W}/\text{m}^2$ ) 的辐照度下进行加速气候老化。温度为:黑板  $70^\circ\text{C}$ ,干球温度  $45^\circ\text{C}$ ,湿球温度降低  $10^\circ\text{C}$ 。160 分钟 (min) 循环光照接着 5 分钟黑暗和 15 分钟黑暗并喷水。在 MacBeth ColorEye 7000A 色度计上测定样品颜色,结果记录为  $\Delta E^*$  ( $\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{0.5}$ )。以反射比方式来测量颜色。在 BykGardner Micro Trigloss 光泽计上测得光泽度为 ( $60^\circ$ )。根据 ASTM D1925 测量发黄指数 (YI)。

[0248] 将双酚 A 聚碳酸酯板与含有双酚 A 聚碳酸酯并具有含双酚 A 和 N,N' - 草酰二苯胺结构单元的聚碳酸酯 (聚碳酸酯 A, B, C) 覆盖层的板相比较,图 2 表示其曝光于紫外线照射下时发黄指数 ( $\delta \text{YI}$ ) 的变化,以及图 3 表示其曝光于紫外线照射下时的颜色 ( $\delta E$ ) 变化。结果显示在 2,000 小时连续曝光之后,包括含 N,N' - 草酰二苯胺结构单元聚碳酸酯的全部三组板表现出比双酚 A 聚碳酸酯对比板低得多的发黄和颜色变化,值得注意的是,即使 N,N' - 草酰二苯胺部分仅以有限的量存在,含有聚碳酸酯 A (含有 N,N' - 草酰二苯胺结构单元作为端基) 的板也显示出聚碳酸酯底基具有良好的紫外线稳定性。

[0249] 虽然在典型的实施方式中已经举例说明和描述了本发明,但这并不表示本发明要受所示具体细节的限制,因为凡是不偏离本发明构思的各种修改和替换都是可以做的。因此,对于本领域的熟练技术人员来说,仅仅用常规实验就能够对这里公开的本发明作进一步的修改和等同替换,且所有这样的修改和等同替换都认为是在所附权利要求所定义的发 明构思和范围之内。这里所有提到的专利均作为参考文献引用。

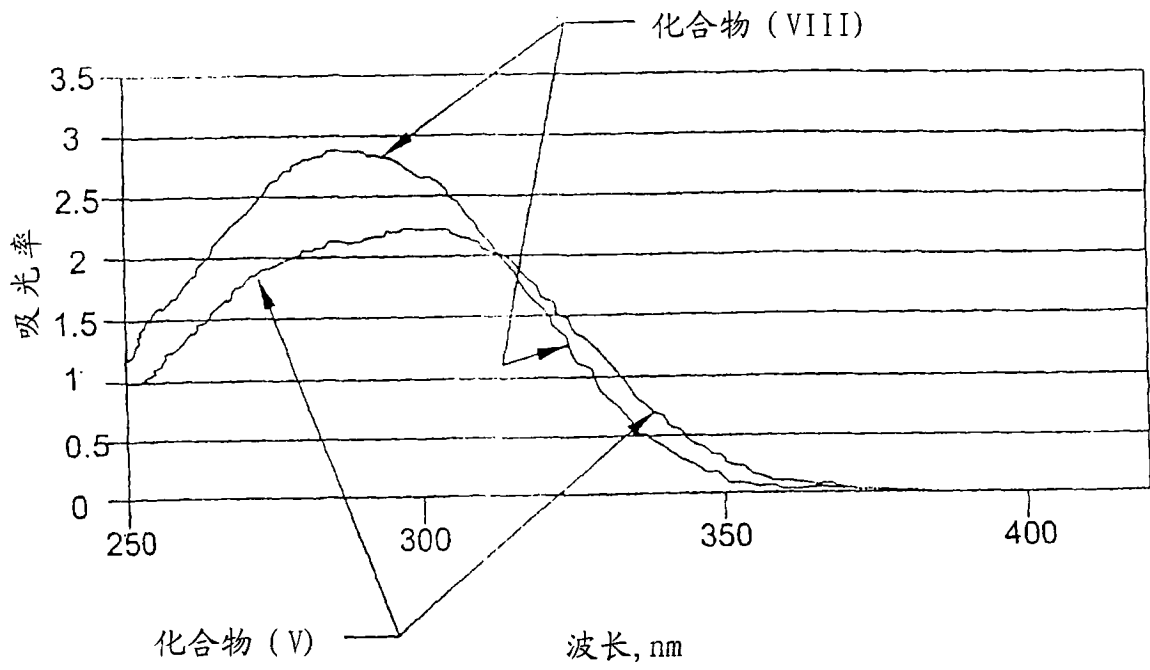


图 1

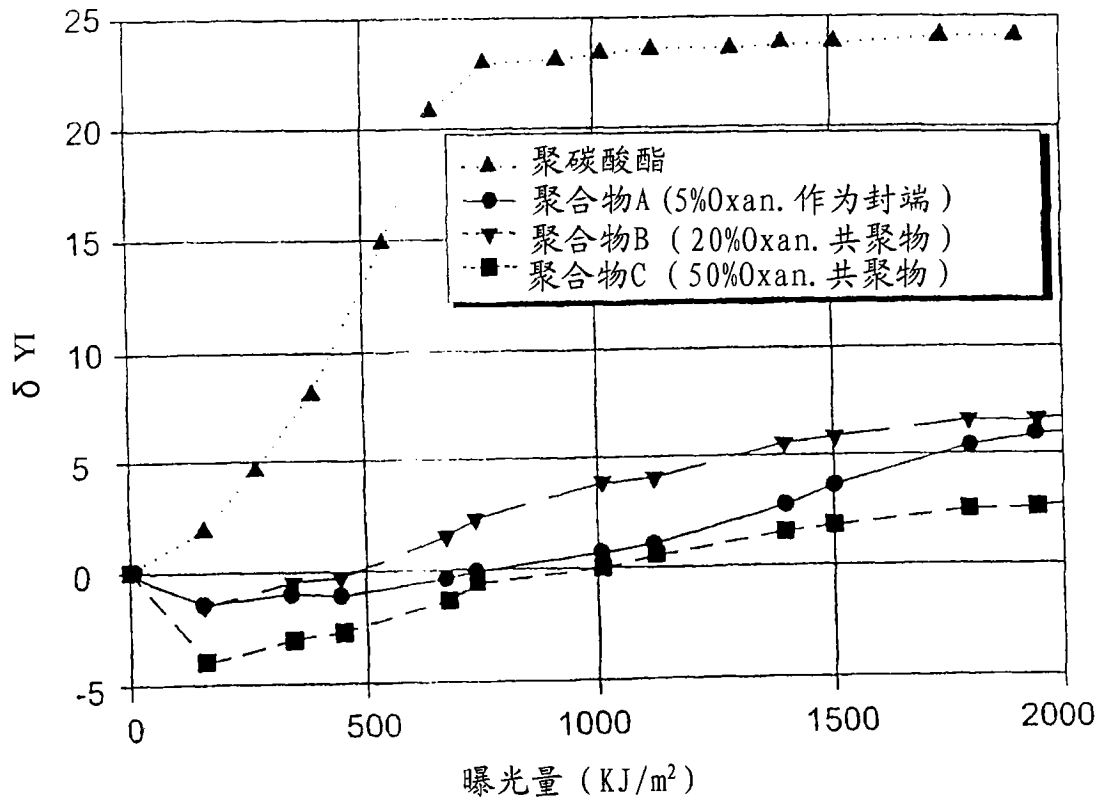


图 2

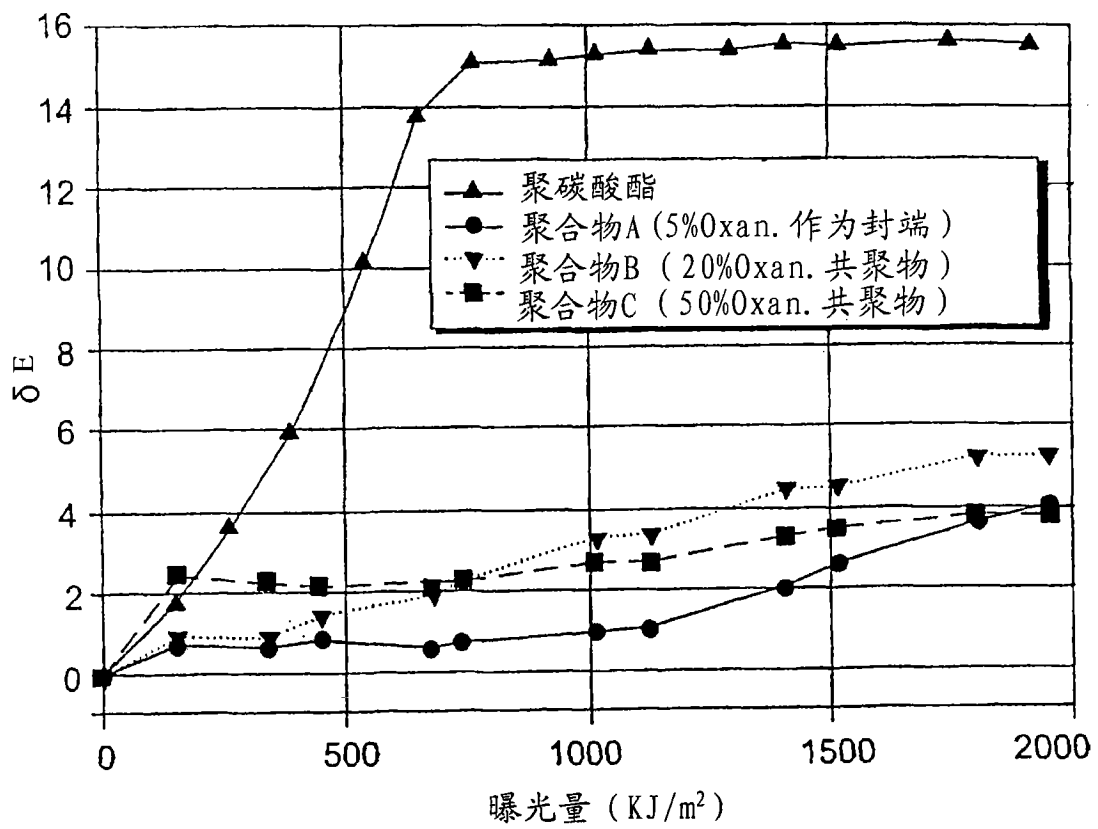


图 3