

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 224**

51 Int. Cl.:

**C08G 79/04** (2006.01)

**C08L 67/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2004 E 04714132 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2012 EP 1597303**

54 Título: **Método de preparación de polifosfonatos ramificados**

30 Prioridad:

**24.02.2003 US 374829**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**26.03.2013**

73 Titular/es:

**FRX POLYMERS, INC. (100.0%)  
200 Turnpike Road  
Chelmsford, MA 01824 , US**

72 Inventor/es:

**VINCIGUERRA, MICHAEL;  
FREITAG, DIETER;  
RICE, NORMAN y  
LUSIGNEA, RICHARD**

74 Agente/Representante:

**PÉREZ BARQUÍN, Eliana**

**ES 2 399 224 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Método de preparación de polifosfonatos ramificados

- 5 Se sabe que los polifosfonatos muestran una excelente resistencia al fuego y se sabe (véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. n.º 2.682.522) que pueden producirse polifosfonatos lineales mediante condensación por fusión de un éster diarílico del ácido fosfónico y un bisfenol usando un catalizador metálico (por ejemplo, fenolato de sodio) a alta temperatura. Este enfoque produjo polifosfonatos de bajo peso molecular que mostraban una dureza escasa.
- 10 En consecuencia, para mejorar la dureza se desarrolló un enfoque sintético para producir polifosfonatos ramificados mediante el procedimiento de transesterificación (véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. n.º 4.331.614). Este enfoque implicaba la reacción de transesterificación de un éster diarílico del ácido fosfónico, un bisfenol, un agente de ramificación (tri o tetrafenol o éster del ácido fosfónico) y un catalizador preferido (por ejemplo, fenolato de sodio) llevada a cabo en la masa fundida, habitualmente en un autoclave. Varias patentes han abordado el uso de agentes de ramificación en polifosfonatos (véanse, por ejemplo, las patentes de EE.UU. n.ºs 2.716.101, 3.326.852, 4.328.174, 4.331.614, 4.374.971, 4.415.719, 5.216.113, 5.334.692 y 4.374.971). Estos enfoques produjeron polifosfonatos ramificados, sin embargo su coste y propiedades no eran suficientes para su aceptación general en el mercado. Por ejemplo en polifosfonatos ramificados (véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. n.º 4.331.614), se reivindican pesos moleculares promedio en número tan altos como 200.000 g/mol con un requisito mínimo de 11.000 g/mol con dispersidades de polímeros inferiores a 2,5. En consecuencia, estos polifosfonatos mostraban altas viscosidades de la masa fundida. Este enfoque fue satisfactorio en la producción de polifosfonatos de alto peso molecular que mostraban dureza mejorada, pero se sacrificaba la procesabilidad. Otra desventaja de este procedimiento es que requiere monómeros de alta pureza, preferiblemente superior al 99,7%, lo que lo hace caro. Otro inconveniente de los polifosfonatos tanto lineales como ramificados era la falta de estabilidad hidrolítica, algo de opacidad y, en el caso de bisfenoles de volumen alto menos caros como bisfenol A, estabilidad térmica limitada e insuficiente tal como se determina mediante la  $T_g$ .

En resumen, los polifosfonatos lineales producidos mediante el procedimiento de transesterificación mostraban excelente resistencia a la llama y buen flujo del fundido (por ejemplo, buena procesabilidad), pero eran quebradizos debido a su bajo peso molecular. Los polifosfonatos ramificados producidos mediante el procedimiento de transesterificación mostraban excelente resistencia a la llama y buena dureza, pero no eran fácilmente procesables en estado fundido debido a su alto peso molecular y baja polidispersidad. Para polifosfonatos preparados a partir de bisfenoles de volumen alto menos caros como bisfenol A, el polifosfonato tenía escasa estabilidad térmica e hidrolítica.

35 El documento EP-A-0028345 da a conocer un método para la producción de polifosfonatos usando un intercambio libre de disolvente de un fosfonato de diarilo con al menos un compuesto dihidroxiaromático en una atmósfera libre de oxígeno a presión reducida o atmosférica. No está presente catalizador de fosfonio.

Se han usado de manera notificada catalizadores de fosfonio cuaternario y mezclas de catalizador de fosfonio cuaternario a base de fenol acuoso en la síntesis de policarbonatos (véanse, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 3.442.854 y 6.291.630 y el documento WO 99/46315). Sin embargo, estos catalizadores no se han aplicado a la síntesis de polifosfonatos, ni es obvio que funcionarían mejor que cualquier otro catalizador preferido o conocido para estos materiales.

#### 45 Sumario

En vista de sus deseables propiedades retardantes de la llama, hay una necesidad de polifosfonatos ramificados que sean duros, fácilmente procesables en estado fundido, muestren estabilidad térmica e hidrolítica mejorada. Esta combinación de propiedades no ha podido lograrse de una manera rentable mediante composiciones o enfoques sintéticos pasados. Las realizaciones de la presente invención se refieren a composiciones y a un procedimiento de preparación de polifosfonatos moldeables ramificados a partir de bisfenoles de volumen alto menos caros como bisfenol A y otros reactivos fácilmente disponibles y de bajo coste. Los polifosfonatos de la presente invención son fácilmente procesables en estado fundido, son duros, transparentes, tienen estabilidad térmica mejorada y puede hacerse que tengan estabilidad hidrolítica potenciada.

55 La presente invención se refiere a un método para preparar un polifosfonato ramificado moldeable que comprende:

60 calentar una mezcla de un catalizador de polimerización de fosfonio eliminable, una cantidad de uno o más ésteres diarílicos del ácido fosfónico y un bisfenol en un recipiente a presión reducida de manera que un compuesto hidroxiaromático generado mediante la reacción y al menos una parte del catalizador de polimerización se eliminan mediante el calentamiento y la presión reducida; y

mediante lo cual se forma el fosfonato ramificado moldeable.

65 La cantidad de éster diarílico del ácido fosfónico y un bisfenol puede estar en una razón estequiométrica o no estequiométrica para formar el polifosfonato. Al menos una parte del catalizador de polimerización se elimina del

recipiente mediante el calentamiento y la presión reducida y puede incluir pero sin limitarse a catalizadores que se evaporan, subliman o se degradan térmicamente. Los ésteres diarílicos fosfónicos, compuesto(s) hidroxiaromático(s) tal(es) como bisfenol A o una mezcla de bisfenol A y otros bisfenoles en los que la cantidad de bisfenol A en la mezcla puede oscilar entre menos del 100% y menos de aproximadamente el 0,5%, calentados en presencia del catalizador, forman un polifosfonato transparente, fácilmente moldeable que tiene uno o más de, y preferiblemente la combinación de una  $T_g$  de al menos 100°C, una polidispersidad de 3,2 o más, preferiblemente de aproximadamente 2,5 o más, y más preferiblemente de 2,3 o más, un  $M_w$  de al menos 10.000 g/mol, y una viscosidad relativa de más de 1,1 cuando se mide en una disolución al 0,5 por ciento en cloruro de metileno. La polidispersidad y el  $M_w$  son los factores que se relacionan con la buena procesabilidad y dureza de los polímeros de la presente invención. El éster diarílico del ácido fosfónico, bisfenol y un catalizador de polimerización pueden añadirse juntos o en cualquier orden que dé como resultado la reacción de transesterificación.

Puede usarse un agente de ramificación en la reacción de polimerización y puede incluir un agente de ramificación que puede generarse mediante la acción del catalizador de polimerización con un bisfenol y o mediante compuestos tri o tetrahidroxiaromáticos o ésteres triarílicos del ácido fosfórico añadidos. El polifosfonato ramificado puede prepararse mediante la polimerización catalítica de ácido fosfónico-diarilo, ácido fosfónico-triarilo y combinaciones de estos con compuestos hidroxiaromáticos incluyendo dihidroxilo, trihidroxilo, tetrahidroxilo y combinaciones de estos compuestos hidroxiaromáticos. Una parte del catalizador de polimerización puede eliminarse durante el calentamiento. Preferiblemente, el catalizador tiene una presión de vapor que permite que se elimine una parte o todo del mismo durante el procedimiento de calentamiento. El calentamiento puede detenerse cuando sustancialmente todo el compuesto hidroxiaromático volátil generado se elimina del recipiente de reacción.

También se describe un método de preparación de un polifosfonato que incluye calentar una polifosfonato y un catalizador de polimerización eliminable en un recipiente para formar un polifosfonato ramificado moldeable hidrolíticamente estable a presión reducida. La presión reducida puede usarse para eliminar una parte del catalizador volátil del recipiente así como monómeros residuales de materiales de subproductos y policondensación generados por el calentamiento. El polifosfonato que se calienta con el catalizador de polimerización eliminable tiene preferiblemente una viscosidad relativa de más de 1,05 cuando se mide en una disolución al 0,5 por ciento en cloruro de metileno, es transparente, o tiene un  $T_g$  de al menos 90°C.

El método de la presente invención puede formar una composición que incluye un polifosfonato ramificado moldeable caracterizado por tener una  $T_g$  de al menos 100°C, preparado calentando una cantidad de éster diarílico del ácido fosfónico, monómero de bisfenol A o una mezcla de bisfenol A y otros bisfenoles, con un catalizador de fosfonio eliminable en un recipiente a presión reducida para formar un polifosfonato. La presión reducida ayuda en la eliminación de materiales volátiles tales como un exceso de reactivo, catalizador de fosfonio y productos de reacción generados por el calentamiento. El polifosfonato formado es un termoplástico fácilmente moldeable que también puede tener una viscosidad relativa de más de 1,1 cuando se mide en una disolución al 0,5 por ciento en cloruro de metileno, un  $M_w$  de al menos 10.000 g/mol, puede hacerse que sea transparente y puede tener una polidispersidad de 3,2 o más, preferiblemente de aproximadamente 2,5 o más y más preferiblemente de 2,3 o más. El polifosfonato puede prepararse mediante la polimerización catalítica de ácido fosfónico-diarilo, éster triarílico fosfórico y combinaciones de estos con compuestos hidroxiaromáticos que incluyen dihidroxilo, trihidroxilo, tetrahidroxilo y combinaciones de estos compuestos hidroxiaromáticos. El éster diarílico del ácido fosfónico, un bisfenol, otros reactivos y el catalizador de polimerización pueden añadirse juntos o en cualquier orden que dé como resultado la reacción de transesterificación. En una realización preferida, el polifosfonato se prepara haciendo reaccionar al menos éster difenílico del ácido metilfosfónico, 2,2-bis(4-dihidroxifenil)propano y catalizadores de fenolato de tetrafenilfosfonio en un recipiente y calentando a presión reducida.

El método de la presente invención puede formar una composición que es un polifosfonato ramificado hidrolíticamente estable, caracterizado por tener una  $T_g$  mayor que 100°C preparado calentando una cantidad de un polifosfonato ramificado con un catalizador de polimerización eliminable en un recipiente a presión reducida para eliminar un compuesto hidroxiaromático generado por el calentamiento. Preferiblemente, el polifosfonato se prepara a partir de bisfenol A o bisfenol A con otros bisfenoles en el que la cantidad de bisfenol A en la mezcla puede oscilar entre menos del 100% y menos de aproximadamente el 0,5%, un éster diarílico fosfónico y catalizador de fosfonio. Puede hacerse que el polifosfonato hidrolíticamente estable tenga al menos uno, y preferiblemente todas las siguientes propiedades: transparente, una polidispersidad de 3,2 o más, preferiblemente de aproximadamente 2,5 o más, y más preferiblemente de 2,3 o más,  $M_w$  mayor que 15.000 g/mol, es un termoplástico fácilmente moldeable y tiene una viscosidad relativa de más de 1,15, cuando se mide en una disolución al 0,5 por ciento en cloruro de metileno. Un polifosfonato ramificado hidrolíticamente estable preferido es uno en el que menos de 0,5 gramos del polifosfonato hidrolíticamente estable es soluble en un volumen de 100 ml de cloruro de metileno. La estabilidad hidrolítica del polifosfonato puede caracterizarse por formar menos del 5% de productos de degradación, tiene menos del 5% de pérdida de transparencia, o menos del 5% de pérdida en resistencia cuando se calienta en agua en ebullición durante 6 horas. El polifosfonato y catalizador de polimerización pueden añadirse juntos o en cualquier orden que dé como resultado material de polifosfonato hidrolíticamente estable. La composición puede caracterizarse por formar menos del 5% de producto de degradación y no pierde dureza cuando se calienta en agua en ebullición durante 6 horas. La composición de polifosfonato se prepara preferiblemente haciendo reaccionar al menos catalizador de fenolato de tetrafenilfosfonio, éster difenílico del ácido metilfosfónico y 2,2-bis(4-dihidroxifenil)propano.

Otra realización de la presente invención es un procedimiento en el que un catalizador de fosfonio específico y un intervalo de razones estequiométricas o no estequiométricas de éster diarílico del ácido fosfónico con respecto a bisfenol proporcionan polifosfonatos moldeables ramificados con una distribución de peso molecular amplia que a su vez controla la dureza, las características de procesamiento y la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del polímero. Este procedimiento puede proporcionar polifosfonatos moldeables ramificados con una excelente combinación de dureza y procesabilidad, y sorprendentemente  $T_g$  superior en comparación con polifosfonatos notificados anteriormente. Opcionalmente, puede usarse una segunda etapa de calentamiento en el procedimiento que proporciona una mejora en la estabilidad hidrolítica y opacidad (por ejemplo, transparencia mejorada) mientras se mantiene la procesabilidad. El método para producir estos polifosfonatos incluye calentar un éster diarílico del ácido fosfónico, un bisfenol y un catalizador de tetrafenilfosfonio en un recipiente de reacción a presión reducida para eliminar el fenol generado por el calentamiento para formar un polifosfonato ramificado moldeable. El éster diarílico del ácido fosfónico que está en una cantidad equivalente o no equivalente estequiométrica del bisfenol. El recipiente en el que se forma el polifosfonato puede incluir uno o más éster(es) diarílico(s) del ácido fosfónico, bisfenoles y un agente de ramificación que se añade o se genera *in situ*. Preferiblemente, el número de moles de grupos reactivos del éster diarílico del ácido fosfónico está dentro de  $\pm 20\%$  del número de moles de grupos reactivos del bisfenol. En el método, el catalizador de tetrafenilfosfonio incluye fenolato de tetrafenilfosfonio, el agente de ramificación incluye 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano, el éster diarílico del ácido fosfónico incluye éster difenílico del ácido metilfosfónico, y el bisfenol incluye 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano o bisfenol A y cualquiera de 4,4'-dihidroxi-bifenilo, 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3-dimetil-5-metil-ciclohexano, 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona, 4,4'-dihidroxi-difenil éter y sulfuro de 4,4'-dihidroxi-difenilo, o una combinación de estos.

Otra realización de la presente invención es un método de preparación de polifosfonatos moldeables ramificados que incluye calentar a presión reducida un polifosfonato ramificado y un catalizador de tetrafenilfosfonio en un recipiente para formar un polifosfonato moldeable ramificado hidrolíticamente estable y eliminar materiales tales como compuestos hidroxiaromáticos generados por el calentamiento del catalizador y polifosfonato juntos. El calentamiento puede usarse para eliminar el catalizador de tetrafenilfosfonio del polifosfonato.

Otra realización de la presente invención es polifosfonato moldeable ramificado formado calentando un éster diarílico del ácido fosfónico, un bisfenol y un catalizador de tetrafenilfosfonio en un recipiente de reacción calentado a presión reducida para eliminar material generado por el calentamiento para formar un polifosfonato moldeable y preferiblemente transparente. La presión reducida puede usarse para eliminar fenol, un exceso de reactivos, catalizador de tetrafenilfosfonio o una combinación de estos del recipiente de reacción. El éster diarílico del ácido fosfónico en el recipiente puede ser un equivalente o no equivalente estequiométrico con respecto a la cantidad del bisfenol. El recipiente puede incluir uno o más de cada uno de ésteres diarílicos del ácido fosfónico, ésteres triarílicos fosfóricos, bisfenoles, compuestos trihidroxi y tetrahidroxiaromáticos o una combinación de estos. El polifosfonato preparado incluye uno o más, y preferiblemente todas las siguientes propiedades: una viscosidad relativa mayor que 1,1 cuando se mide en una disolución al 0,5 por ciento en cloruro de metileno a 23°C; una polidispersidad de 3,2 o más, preferiblemente de aproximadamente 2,5 o más, y más preferiblemente de 2,3 o más; un  $M_w$  de más de 10.000 g/mol, una  $T_g$  de al menos 100°C tal como se mide mediante calorimetría diferencial de barrido cuando el polifosfonato se prepara a partir de un bisfenol que es bisfenol A o una combinación de bisfenol A y otros bisfenoles y un catalizador de fosfonio.

En una realización, el método de la presente invención incluye un polifosfonato y un catalizador de tetrafenilfosfonio en un recipiente de reacción calentado a presión reducida para formar un polifosfonato ramificado moldeable hidrolíticamente estable y eliminar el material generado por el calentamiento tal como fenol, fenoles oligoméricos y catalizador. El polifosfonato formado es moldeable y, más preferiblemente, se caracteriza porque menos de 0,5 g del polifosfonato hidrolíticamente estable es soluble en 100 ml de cloruro de metileno. El polifosfonato hidrolíticamente estable incluye uno o más, y preferiblemente todas las siguientes propiedades cuando el polifosfonato hidrolíticamente estable se prepara a partir de un polifosfonato preparado con bisfenol A o una mezcla de bisfenol A y otros bisfenoles en los que la cantidad de bisfenol A en la mezcla puede oscilar entre menos del 100% y menos de aproximadamente el 0,5%, y un catalizador de tetrafenilfosfonio. El polifosfonato hidrolíticamente estable es transparente, tiene una  $T_g$  de al menos 100°C (cuando el polifosfonato incluye unidades estructurales derivadas de bisfenol A o bisfenol A y otros bisfenoles), una polidispersidad de 3,2 o más, preferiblemente de aproximadamente 2,5 o más, y más preferiblemente de 2,3 o más, un  $M_w$  de más de 15.000 g/mol, y  $\eta_{rel}$  de 1,15 o más. Preferiblemente, la estabilidad hidrolítica del polifosfonato puede caracterizarse porque forma menos del 5% de productos de degradación, tiene menos del 5% de pérdida de transparencia, o menos del 5% de pérdida en resistencia cuando se calienta en agua en ebullición durante 6 horas.

En una realización, el método de la presente invención forma una composición de polímero que incluye al menos un polifosfonato moldeable ramificado y al menos otro polímero, preferiblemente un polímero termoplástico con el que es miscible. El polifosfonato puede formarse calentando un éster diarílico del ácido fosfónico, un bisfenol y un catalizador de fosfonio en un recipiente de reacción a presión reducida para formar un polifosfonato moldeable ramificado y eliminando el material generado por el calentamiento del recipiente. El éster diarílico del ácido fosfónico puede estar en una cantidad equivalente o no equivalente estequiométrica en comparación con el bisfenol. El recipiente puede incluir uno o más cada uno de éster diarílico del ácido fosfónico, bisfenoles, así como

ésteres triarílicos, compuestos de tri y tetrahidroxilo. El polifosfonato es moldeable, y puede hacerse que incluya uno o más, y preferiblemente todas las siguientes propiedades tales como ser transparente, tener una  $T_g$  de al menos  $100^\circ\text{C}$  (cuando el polifosfonato preparado con bisfenol A o una mezcla de bisfenol A y otros bisfenoles en los que la cantidad de bisfenol A en la mezcla puede oscilar entre menos del 100% y menos de aproximadamente el 0,5%, y un catalizador de fosfonio), una polidispersidad de 3,2 o más, preferiblemente de aproximadamente 2,5 o más y más preferiblemente de 2,3 o más, un  $M_w$  mayor que aproximadamente 10.000 g/mol o más, o un  $\eta_{rel}$  de al menos 1,1.

El polímero termoplástico puede incluir pero sin limitarse a un policarbonato, poliacrilato, poliacrilonitrilo, poliéster, poliamida, poliestireno, poliuretano, poliepoxi, poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno), poliimida, poliariolato, poli(arilen éter), polietileno, polipropileno, poli(sulfuro de fenileno), poli(éster vinílico), poli(cloruro de vinilo), polímero de bismaleimida, polianhídrido, polímero cristalino líquido, poliéter, poli(óxido de fenileno), polímero de celulosa, un polifosfonato hidrolíticamente estable, o una combinación de estos. Las realizaciones preferidas incluyen polímeros termoplásticos miscibles que son sustancialmente policarbonato, o poliestireno y poli(óxido de fenileno), o policarbonato y poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno). Preferiblemente, la composición muestra un índice de oxígeno limitante de al menos 27.

En una realización, el método de la invención forma una composición de polímero que incluye al menos un polifosfonato moldeable ramificado hidrolíticamente estable y al menos otro polímero, preferiblemente un polímero termoplástico con el que es miscible. El polifosfonato moldeable ramificado hidrolíticamente estable puede formarse a partir de un polifosfonato y un catalizador de fosfonio en un recipiente de reacción que se calienta a presión reducida para formar el polifosfonato hidrolíticamente estable y eliminar el material generado por el calentamiento. El polifosfonato hidrolíticamente estable es moldeable y preferiblemente puede hacerse que tenga una o más de las siguientes propiedades incluyendo transparencia, una  $T_g$  de al menos  $100^\circ\text{C}$  (cuando el polifosfonato hidrolíticamente estable se prepara a partir de un polifosfonato preparado con bisfenol A o una mezcla de bisfenol A y otros bisfenoles en los que la cantidad de bisfenol A en la mezcla puede oscilar entre menos del 100% y menos de aproximadamente el 0,5%, y un catalizador de fosfonio), una polidispersidad de 3,2 o más, preferiblemente de aproximadamente 2,5 o más, y más preferiblemente de 2,3 o más, un  $M_w$  de más de aproximadamente 15.000 g/mol, o un  $\eta_{rel}$  de al menos 1,15. El polímero termoplástico miscible puede incluir pero sin limitarse a un policarbonato, poliacrilato, poliacrilonitrilo, poliéster, poliamida, poliestireno, poliuretano, poliepoxi, poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno), poliimida, poliariolato, poli(arilen éter), polietileno, polipropileno, poli(sulfuro de fenileno), poli(éster vinílico), poli(cloruro de vinilo), polímero de bismaleimida, polianhídrido, polímero cristalino líquido, poliéter, poli(óxido de fenileno), polímero de celulosa, un polifosfonato que tiene una  $T_g$  de al menos  $100^\circ\text{C}$ , o una combinación de estos. Las realizaciones preferidas incluyen polímeros termoplásticos miscibles que son sustancialmente policarbonato, o poliestireno y poli(óxido de fenileno), o policarbonato y poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno). Preferiblemente, la composición muestra un índice de oxígeno limitante de al menos 27.

El método de la presente invención puede usarse para producir artículos de fabricación preparados a partir de los polifosfonatos moldeables ramificados, de manera opcional hidrolíticamente estables, o a partir de composiciones de polímero que comprenden estos polifosfonatos ramificados. Los polifosfonatos moldeables ramificados formados mediante el método de la presente invención pueden usarse como recubrimientos sobre plásticos, metales, cerámica o productos de madera o pueden usarse para fabricar películas autoestables, fibras, espumas, artículos moldeados y materiales compuestos reforzados con fibra.

El método de la presente invención puede usar un catalizador para catalizar la reacción de bisfenol A y ésteres diarílicos fosfónicos de alquilo inferior para formar polifosfonatos moldeables ramificados con polidispersidad superior y  $T_g$  superior en comparación con un polifosfonato formado a partir de la reacción similar de fenolato de sodio, bisfenol A y los ésteres diarílicos fosfónicos de alquilo inferior. Catalizadores preferidos usados en la presente invención son aquéllos que cuando se calientan con un polifosfonato preparado con el mismo o un catalizador similar, dan como resultado además un aumento en la estabilidad hidrolítica del polifosfonato de partida, y preferiblemente forman un polifosfonato hidrolíticamente estable caracterizado porque menos de 0,5 g del polifosfonato hidrolíticamente estable es soluble en un volumen de 100 ml de cloruro de metileno.

Ventajosamente, la presente invención proporciona polifosfonatos moldeables ramificados que tienen una combinación de buena dureza y procesabilidad. Sin querer restringirse a la teoría, esta combinación de propiedades se debe en parte a la alta polidispersidad del polímero, que puede ser de 3,2 o más, preferiblemente de aproximadamente 2,5 o más, y más preferiblemente de 2,3 o más, y que indica la presencia de polifosfonatos ramificados de peso molecular tanto alto como bajo. Los polifosfonatos de alto peso molecular proporcionan mayor dureza del polímero y los polifosfonatos de bajo peso molecular proporcionan procesabilidad del polímero mejorada. Sin querer restringirse a la teoría, la alta polidispersidad del polifosfonato puede deberse en parte a la reacción de razones estequiométricas o no estequiométricas de  $\pm 20\%$  de bisfenoles como bisfenol A y éster diarílico fosfónico con un catalizador que minimiza las reacciones secundarias de estos bisfenoles. La baja opacidad en los polifosfonatos de la presente invención puede deberse a esta reducción en las reacciones secundarias entre bisfenoles como bisfenol A y el catalizador y la eliminación de estos niveles inferiores de subproductos de reacción secundaria mediante la destilación prolongada.

Cuando una razón estequiométrica o no estequiométrica de  $\pm 20\%$  de bisfenol A y éster diarílico fosfónico se polimerizan con este catalizador, la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , de los polifosfonatos ramificados resultantes es al menos  $10^\circ\text{C}$  mayor que la  $T_g$  de un polifosfonato preparado a partir de bisfenol A y éster diarílico fosfónico con un catalizador de fenolato de sodio.

Además de mejorar la  $T_g$  y polidispersidad de polifosfonatos moldeables ramificados formados a partir de aproximadamente una razón estequiométrica o no estequiométrica de  $\pm 20\%$  de bisfenoles como bisfenol A y éster diarílico fosfónico, una ventaja adicional del catalizador usado en el método de la presente invención es que puede usarse para aumentar además la estabilidad hidrolítica de estos polifosfonatos. El catalizador puede usarse para promover el crecimiento de la cadena y la ramificación adicional del polifosfonato para formar materiales de peso molecular superior incluyendo aquéllos que muestran estabilidad hidrolítica excepcional y ya no son solubles en cloruro de metileno, pero que todavía son moldeables y procesables. Sin querer restringirse a la teoría, la pérdida parcial por vaporización o degradación del catalizador en la masa fundida del polifosfonato disminuye la cantidad de catalizador en el polifosfonato final mejorando de ese modo su estabilidad hidrolítica.

Mientras la reacción de un catalizador de fosfonio y razones no estequiométricas o estequiométricas de éster diarílico fosfónico y bisfenoles como bisfenol A puede formar un polifosfonato moldeable ramificado con polidispersidad de 3,2 o mayor, preferiblemente de aproximadamente 2,5 o mayor y más preferiblemente de 2,3 o mayor,  $M_w$  de 10.000 o mayor, y una  $T_g$  al menos  $10^\circ\text{C}$  mayor que los mismos monómeros polimerizados con un catalizador de fenolato de sodio, la presente invención no se limita a cualquier catalizador, bisfenol o éster diarílico fosfónico particular. Por ejemplo, puede combinarse bisfenol A con otros bisfenoles en los que la cantidad de bisfenol A en la mezcla puede oscilar entre menos del 100% y menos de aproximadamente el 0,5%, y combinarse entonces con éster diarílico fosfónico y catalizador para dar polifosfonatos.

Ventajosamente, el método de la presente invención permite el uso de monómeros menos puros (por ejemplo, menos caros) e hidroxifenoles menos caros tales como bisfenol A. Esto lo convierte en económicamente viable y rentable para la fabricación de una variedad de productos y materiales de construcción a partir de estos polifosfonatos o bien solos o bien con otros materiales de ingeniería, que se aprovechan de las propiedades retardantes de la llama únicas de estos polifosfonatos.

La estabilidad hidrolítica mejorada de los polifosfonatos moldeables ramificados formados usando el método de la presente invención es ventajosa durante operaciones de moldeo o cuando los artículos fabricados a partir de estos polifosfonatos se usan en entornos de humedad y calor altos tales como automoción, marina o aviones. Con el fin de formar una resina de moldeo satisfactoria a una escala comercial, un polímero debe poder moldearse de manera conveniente sin degradación significativa en las propiedades físicas.

La claridad es importante en aplicaciones ópticas o aquellas aplicaciones en las que los artículos deben ser transparentes. Los polifosfonatos formados usando el método de la presente invención pueden prepararse para que muestren alta resistencia al impacto así como claridad óptica que les permite emplearse como lentes, pantallas protectoras y ventanas como resultado de su transparencia.

Ventajosamente, los polifosfonatos formados usando el método de la presente invención tienen temperaturas de transición vítrea superiores y son por tanto más resistentes al reblandecimiento cuando se calientan proporcionando mayor dureza en estas condiciones. En determinadas operaciones de moldeo, es deseable usar un polifosfonato ramificado con alta resistencia a la fusión. Por ejemplo, el moldeo por soplado de botellas y la extrusión de productos de lámina a partir de polifosfonato requiere que el polifosfonato tenga alta resistencia a la fusión. Además, pueden usarse resinas de polifosfonato ramificado en procedimientos de extrusión para la producción de perfiles, láminas sólidas, láminas de múltiples paredes, láminas corrugadas u otros materiales estructurales.

## 50 Descripción de los dibujos

En parte, otros aspectos, características, beneficios y ventajas de las realizaciones de la presente invención resultarán evidentes con respecto a la siguiente descripción, reivindicaciones adjuntas y dibujos adjuntos en los que:

La figura 1 es una fotografía de: (A) muestra de polifosfonato preparado usando un catalizador de polimerización de fenolato de sodio del ejemplo 3; (B) muestra de polifosfonato preparado usando un catalizador de polimerización de fenolato de sodio del ejemplo 3 después del tratamiento en agua en ebullición; (C) muestra del polifosfonato del ejemplo 5 de la presente invención después del mismo tratamiento en agua en ebullición.

## 60 Descripción detallada

Antes de describir las presentes composiciones y métodos, debe entenderse que esta invención no se limita a las moléculas, composiciones, metodologías o protocolos particulares descritos, ya que estos pueden variar. También debe entenderse que la terminología usada en la descripción es para el fin de describir sólo las versiones o realizaciones particulares, y no pretende limitar el alcance de la presente invención que se limitará sólo por las reivindicaciones adjuntas.

También debe observarse que tal como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares “un”, “una”, y “el/la” incluyen referencia al plural a menos que el contexto dicte claramente lo contrario. A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen los mismos significados que entiende comúnmente un experto habitual en la técnica. Aunque puede usarse cualquier método y material similar o equivalente a los descritos en el presente documento en la práctica o las pruebas de las realizaciones de la presente invención, se describen ahora los métodos, dispositivos y materiales preferidos.

La presente invención se refiere a métodos para preparar polifosfonatos moldeables ramificados, retardantes de la llama que tienen una combinación ventajosa de propiedades incluyendo procesabilidad y dureza mejoradas debido a una polidispersidad de 3,2 o mayor, preferiblemente de aproximadamente 2,5 o mayor, y más preferiblemente de 2,3 o mayor; un  $M_w > 10.000$  g/mol,  $T_g$  al menos  $10^\circ\text{C}$  superior (basándose en polifosfonatos preparados con bisfenol A o bisfenol A en combinación con otros bisfenoles, y éster diarílico metilfosfónico) y opacidad baja en comparación con un polifosfonato similar preparado usando bisfenol A y un catalizador de fenolato de sodio. El método de la presente invención usa un procedimiento de polimerización que implica hacer reaccionar por fusión un éster diarílico del ácido fosfónico, un bisfenol (bisfenol A o bisfenol A en combinación con otros bisfenoles), un agente de ramificación opcionalmente añadido en presencia de un catalizador de polimerización. La estabilidad hidrolítica de los polifosfonatos preparados de esta manera puede adaptarse mediante reacción adicional con catalizador de polimerización añadido, preferiblemente un catalizador de fosfonio, y calentamiento.

Los términos “retardante de la llama”, “resistente a la llama”, “resistente al fuego” o “resistencia al fuego”, tal como se usan en el presente documento, significan que el polímero muestra un índice de oxígeno limitante (LOI) de al menos 27.

Las condiciones de reacción de la polimerización por fusión no están limitadas particularmente y puede realizarse en un amplio intervalo de condiciones de funcionamiento. Por tanto, se entenderá que el término “condiciones de polimerización por fusión” significa aquellas condiciones necesarias para efectuar la reacción entre el éster diarílico del ácido fosfónico y un compuesto dihidroxiaromático con un catalizador de polimerización, preferiblemente un catalizador de fosfonio. Los ésteres diarílicos del ácido fosfónico y, opcionalmente, el éster triarílico fosfórico se hacen reaccionar con los compuestos dihidroxiaromáticos que pueden mezclarse con compuestos de trihidroxilo o tetrahidroxilo en una atmósfera libre de oxígeno y humedad que puede incluir pero sin limitarse a una presión reducida y o una aspersión de un gas inerte como nitrógeno o argón. La temperatura del recipiente de reacción puede estar en el intervalo de desde aproximadamente  $100^\circ\text{C}$  hasta  $350^\circ\text{C}$  y, más particularmente, a temperaturas en el intervalo de desde  $200^\circ\text{C}$  hasta  $310^\circ\text{C}$ .

La reacción se realiza preferiblemente a una temperatura alta en la masa fundida a una presión reducida. La temperatura y presión de reacción pueden ajustarse en varias fases durante el transcurso de la reacción. La temperatura puede cambiarse durante la reacción dentro de este intervalo sin limitación. Mientras que los compuestos hidroxiaromáticos volátiles tales como fenol se eliminan por destilación a temperatura elevada, preferiblemente a una presión reducida que puede incluir una purga de gas inerte, la reacción se continúa hasta que se alcanza el grado requerido de condensación, lo que puede indicarse mediante una disminución o un cese del desprendimiento de productos de reacción. La presión del recipiente de reacción se elige para ayudar en la eliminación de productos de reacción volátiles, exceso de reactivos y un catalizador de polimerización, preferiblemente un catalizador de fosfonio eliminable, del recipiente. Sin limitación, la presión puede elegirse para lograr este efecto y puede oscilar entre por encima de la presión atmosférica y por debajo de la presión atmosférica. Preferiblemente, en cualquier momento durante el procedimiento de reacción, la presión del recipiente incluye presión en el intervalo de desde aproximadamente 760 mm Hg hasta aproximadamente 0,3 mm Hg o menos. El tiempo de reacción depende de varios factores incluyendo pero sin limitarse a la temperatura, concentración, eliminación de reactivos del recipiente, y o la inclusión de calentamiento adicional y adiciones de catalizador. Generalmente la reacción se completa cuando el exceso de reactivos y productos de reacción volátiles se eliminan del recipiente en una cantidad para proporcionar un polifosfonato moldeable ramificado, de manera preferible hidrolíticamente estable, con transparencia,  $T_g$ ,  $M_w$ , viscosidad relativa y polidispersidad deseadas para su uso previsto. Preferiblemente, los reactivos se calientan durante menos de aproximadamente 15 horas.

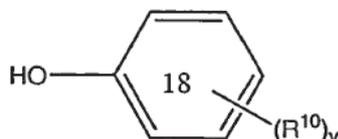
La polimerización por fusión puede lograrse en una o más fases, tal como se conoce en la técnica con otros catalizadores de polimerización. El catalizador de polimerización y cualquier co-catalizador pueden añadirse juntos en la misma fase o en diferentes fases. El catalizador de polimerización puede añadirse de una manera continua o semicontinua al recipiente en el que una o más fases del procedimiento se combinan para formar un procedimiento de una única fase. La polimerización por fusión para formar los polifosfonatos de la presente invención puede ser un procedimiento de flujo continuo o discontinuo.

En una realización, el procedimiento se realiza en un procedimiento de dos fases. En la primera fase el catalizador de polimerización, preferiblemente un catalizador de fosfonio, compuestos dihidroxiaromáticos, preferiblemente bisfenol A o una mezcla de bisfenol A y otros bisfenoles, y uno o más fosfonatos de diarilo se calientan juntos en un recipiente a presión reducida. La primera fase se realiza a una temperatura suficiente para formar un polifosfonato y

para eliminar mediante destilación o sublimación productos de reacción volátiles tales como compuestos hidroxiaromáticos, disolventes, exceso de reactivos, catalizadores de polimerización o una combinación de estos. Puede ser beneficioso usar un condensador para eliminar selectivamente los materiales volátiles y prevenir la eliminación de monómeros. El polifosfonato formado en la primera fase puede enfriarse y en una segunda fase calentarse a presión reducida o calentarse a presión reducida en presencia de una o más adiciones de un catalizador de polimerización, preferiblemente un catalizador de fosfonio volátil. Cuando sea deseable, el catalizador puede añadirse al recipiente de una manera discontinua, semidiscontinua o casi continua. El catalizador puede añadirse en toda su cantidad en la primera fase, o puede añadirse en lotes en la primera, segunda y posteriores fases de modo que la cantidad total está dentro del intervalo requerido. Se continua el calentamiento para eliminar subproductos de reacción volátiles, eliminar una parte y preferiblemente todo el catalizador de la masa fundida y formar un material hidrolíticamente estable. Preferiblemente, menos de 0,5 gramos del material hidrolíticamente estable formado son solubles en 100 mililitros de cloruro de metileno a temperatura ambiente o aproximadamente 23°C.

Es preferible que en la primera, segunda o cualquiera fase posterior de la etapa de policondensación se eleve la temperatura de reacción mientras se reduce la presión del sistema de reacción en comparación con el inicio de la reacción y ocasionando de ese modo una reacción entre el catalizador de polimerización, cuanto está presente, compuestos hidroxiaromáticos, éster diarílico fosfónico y éster triarílico fosfórico y cualquier fosfonato poliigomérico formado en el recipiente. Cuando la polimerización por fusión se realiza a diferentes temperaturas, el catalizador de polimerización puede añadirse en cualquier momento durante el calentamiento, sin embargo es preferible que el catalizador de polimerización se añada al recipiente cuando está a una temperatura inferior en el ciclo de calentamiento. Pueden añadirse catalizadores de polimerización que tienen presiones de vapor altas a la masa fundida a temperaturas inferiores y o presiones del recipiente superiores para maximizar su tiempo de contacto con los reactivos. Es preferible añadir los catalizadores al recipiente de reacción antes de que la temperatura sea mayor que aproximadamente 200°C.

La reacción puede realizarse como un procedimiento discontinuo, semidiscontinuo o continuo. El material y la estructura del reactor usado en la presente invención no está limitado particularmente siempre que el reactor tenga una capacidad ordinaria de agitación, calentamiento, presión reducida y orificios de entrada para la adición y eliminación de reactivos, disolventes, catalizador eliminable o subproductos de reacción. El reactor está equipado preferiblemente, por ejemplo, con un condensador de temperatura controlada o dedo frío, para la eliminación selectiva de compuestos hidroxiaromáticos o compuestos derivados de fenol de subproductos formados tales como pero sin limitarse a los de fórmula (XI):



(XI)

en la que cada  $(R^{10})_v$ , puede ser independientemente un hidrógeno, alquilo inferior o isopropenilo, y  $v$  es un número entero 1-5. Estos compuestos pueden generarse como subproductos durante el transcurso de la reacción de polimerización y algunos de estos compuestos pueden existir en forma oligomérica. Es preferible que el reactor pueda agitarse en condiciones de viscosidad relativamente altas puesto que la viscosidad del sistema de reacción aumenta en fases posteriores de la reacción.

Puede haber un exceso estequiométrico o desequilibrio (por ejemplo, la razón molar de grupos reactivos de ácido fosfónico con respecto a grupos reactivos de fenol di, tri, tetraaromático) que puede diferir de una razón estequiométrica exacta. Preferiblemente, el número de equivalentes o moles de grupos hidroxilo reactivos de un compuesto hidroxiaromático (di, tri, tetraaromático o combinación) usado para formar el polifosfonato con respecto al número de equivalentes de grupos reactivos de fosfonatos de arilo usados para formar el polifosfonato está dentro de  $\pm 20\%$ , puede estar dentro de  $\pm 15\%$ , puede estar dentro de  $\pm 10\%$  de cada uno, y puede estar dentro de  $\pm 5\%$  o menos. Un experto en la técnica podría preparar polifosfonatos de la presente invención caracterizados por tener al menos uno o todos de viscosidad relativa mayor que 1,1, polidispersidad de 3,2 o mayor, preferiblemente de aproximadamente 2,5 o mayor y más preferiblemente de 2,3 o mayor, un  $M_w$  mayor que aproximadamente 10.000 g/mol, ópticamente transparente, tener una temperatura de transición vítrea de al menos 100°C (cuando el polifosfonato se prepara con bisfenol A o una mezcla de bisfenol A y otros bisfenoles y un catalizador de fosfonio) con razones estequiométricas o no estequiométricas de estos reactivos. Por ejemplo, puede usarse un exceso o deficiencia de dentro de  $\pm 20\%$  del número estequiométrico de equivalentes o moles de grupos hidroxilo reactivos de bisfenol A con respecto al número de equivalentes de grupos reactivos de óxido de metildifenoxifosfina en la práctica de realizaciones de esta invención. Este desequilibrio estequiométrico puede estar dentro de  $\pm 15\%$  en moles de

exceso de o bien el éster diarílico del ácido fosfónico o bien el bisfenol. Esta razón de desequilibrio estequiométrico puede estar dentro del 10% en moles de exceso de o bien el éster diarílico del ácido fosfónico o bien el bisfenol. Es sorprendente que un exceso molar tan grande de los monómeros conduzca a polifosfonatos con una combinación deseable de propiedades.

La cantidad de compuesto hidroxiaromático con respecto al éster arílico del ácido fosfónico usado puede usarse para afectar a las propiedades de los polifosfonatos. Como ilustración, las primeras dos muestras en el ejemplo 5 en las que se usa un exceso de bisfenol, los polifosfonatos ramificados preparados a partir de óxido de metildifenoxyfosfina y 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A) muestra una  $T_g$  de al menos 105°C. Estos ejemplos muestran un peso molecular promedio de peso ( $M_w$ ) que oscila entre aproximadamente 12.000 y aproximadamente 14.000 g/mol con dispersidades de polímero mayores que aproximadamente 3. En comparación, los polifosfonatos ramificados preparados a partir de los mismos monómeros usando fenolato de sodio como catalizador tal como se da a conocer en la patente de EE.UU. n.º 4.331.614 muestran una  $T_g$  de sólo 90°C (90,6°C en la comparación del ejemplo 3 de la presente descripción),  $M_n$  de 21.400 g/mol y una dispersidad de menos de 2.

El método de la presente invención producen polifosfonatos moldeables, ramificados que pueden caracterizarse por mostrar al menos una, y preferiblemente todas de una distribución de peso molecular amplia con polidispersidades de 3,2 o mayor, preferiblemente 2,5 o mayor, y más preferiblemente 2,3 o mayor, un  $M_w$  de más de aproximadamente 10.000, una  $T_g$  de al menos 100°C (cuando el polifosfonato se prepara con bisfenol A o una mezcla de bisfenol A y otros bisfenoles y un catalizador de fosfonio), una viscosidad relativa de al menos 1,1, transparencia, y opcionalmente estabilidad hidrolítica. Aunque se describan preferiblemente como polifosfonatos ramificados, los presentes métodos no están limitados por esta descripción y el polifosfonato puede tener oligómeros lineales, cíclicos o parcialmente reticulados de polifosfonatos en los que se producen las propiedades de distribución de peso molecular amplia con polidispersidades de 3,2 o mayor, preferiblemente de aproximadamente 2,5 o mayor, y más preferiblemente de aproximadamente 2,3 o mayor, un  $M_w$  mayor que aproximadamente 10.000, una  $T_g$  de al menos 100°C (cuando el polifosfonato hidrolíticamente estable o polifosfonato se prepara con bisfenol A o una mezcla de bisfenol A y otros bisfenoles y un catalizador de fosfonio), una viscosidad relativa de al menos 1,1, transparencia y estabilidad hidrolítica. Debido a la distribución de peso molecular amplia y el  $M_w$  relativamente alto, los polifosfonatos ramificados de esta invención muestran una excelente combinación de  $T_g$ , dureza y procesabilidad altas que podrían no lograrse mediante otros métodos sintéticos que dan como resultado polidispersidades inferiores. No se esperaba que el uso de un exceso molar de cualquier monómero conjuntamente con un catalizador de fosfonio produjera tales resultados.

Al completar la reacción de policondensación para formar un polifosfonato o un polifosfonato hidrolíticamente estable, la masa fundida de polifosfonato formada puede convertirse mediante métodos conocidos para el procesamiento de polímeros en gránulos o directamente en estructuras conformadas, tales como películas, fibras, láminas o cerdas. Los polifosfonatos así obtenidos pueden procesarse en la masa fundida en máquinas de procesamiento convencionales, tales como prensas extrusoras y máquinas de moldeo por inyección, para dar productos caracterizados por extrema resistencia a la llama y estabilidad térmica alta bajo carga. Otras propiedades valiosas de los polifosfonatos según la invención son sus excelentes propiedades mecánicas, tales como por ejemplo su extrema dureza y su resistencia a la tracción.

Pueden fabricarse artículos de fabricación a partir de los polifosfonatos termoplásticos formados mediante el método de la presente invención. Tales artículos serían ventajosos en temperaturas altas, entornos de humedad alta o entornos en los que la necesidad de reducir el riesgo o la propagación del fuego es importante. Con el polifosfonato moldeable ramificado formado mediante el método de la presente invención, materiales compuestos, o combinaciones con otros termoplásticos pueden crearse una variedad de materiales que incluyen pero no se limitan a aquéllos tales como fibras, una película, un recubrimiento, un molde, una espuma, un artículo reforzado con fibra o cualquier combinación de los mismos. Con estos materiales pueden crearse artículos tales como pero sin limitarse a una carpa y otras estructuras portátiles de campo, uniformes, cubiertas de electrodomésticos para tubos de imagen de televisión, tostadoras, planchas, o componentes usados en automoción, aviación o vehículos marinos.

Las propiedades de los polifosfonatos pueden cambiarse para abordar las necesidades materiales y las necesidades de propiedades físicas de una aplicación de uso final particular. Por ejemplo, en una aplicación tal como el alojamiento para un motor fueraborda en el que se usa una cantidad relativamente pequeña de polifosfonato pero es sumamente deseable la estabilidad hidrolítica y la resistencia a la llama, puede ser deseable preparar una composición de polifosfonato mediante los presentes métodos usando una segunda fase de calentamiento con catalizador de polimerización añadido, preferiblemente un catalizador de fosfonio, y tiempos de calentamiento largos. El polifosfonato formado mediante este tratamiento es hidrolíticamente estable, preferiblemente insoluble en una disolución de cloruro de metileno al 0,5%, y preferiblemente se elimina todo el catalizador del polifosfonato mediante este tratamiento. El polifosfonato hidrolíticamente estable que tiene un índice de flujo del fundido relativamente bajo (es decir, viscosidad alta) podría formarse para dar un alojamiento mediante una operación de extrusión. Para objetos de formas intrincadas, una estabilidad hidrolítica suficiente para el moldeo puede ser todo lo que se requiere, y un polifosfonato con un procedimiento de calentamiento de segunda fase corto con catalizador puede ser mejor para producir un índice de flujo del fundido alto (es decir, viscosidad baja) debido a que es más fácil garantizar

que un material de viscosidad inferior llenará completamente una cavidad de molde que tiene un forma complicada con aberturas pequeñas.

Los polifosfonatos aromáticos, termoplásticos obtenidos mediante el procedimiento de la presente invención pueden extruirse para dar muestras de prueba a de 220°C a 350°C. Las propiedades mecánicas de diversas muestras de polifosfonatos de la presente invención pueden someterse a ensayo de impacto tanto midiendo resistencia al impacto según la norma ASTM D 256 como midiendo resistencia al impacto con muesca según la norma ASTM D 256. La dureza de las placas de ensayo puede medirse mediante la dureza a la indentación de bola HK según la norma DIN 53 456. Las propiedades mecanicoelásticas pueden someterse a ensayo mediante ensayos de deformación por tensión, por ejemplo midiendo el módulo E en flexión según la norma DIN 53 457, midiendo el módulo E en tensión según la norma DIN 53 457. La estabilidad térmica bajo carga puede someterse a ensayo midiendo el punto de reblandecimiento Vicat (VSP) según la norma DIN 53 460 o ISO/R 75. La transparencia de las probetas puede compararse usando espectroscopía de absorción UV-VIS o mediante inspección visual.

Los polifosfonatos moldeable ramificados producidos por medio del método sintético de la presente invención son autoextinguibles porque inmediatamente dejan de arder cuando se retiran de una llama. Cualquier gota producida por la fusión de estos polifosfonatos ramificados en una llama instantáneamente deja de arder y no propaga el fuego a ningún material circundante. Además, estos polifosfonatos ramificados no desprenden ningún humo perceptible cuando se aplica una llama. El LOI de un material es indicativo de su capacidad para arder una vez que se le ha prendido fuego. El ensayo para LOI se realiza según un procedimiento expuesto por la American Society for Test Methods (ASTM). El ensayo, ASTM D2863, proporciona información cuantitativa sobre la capacidad del material para arder o "facilidad de arder". Si un material polimérico tiene un LOI de al menos 27, arderá, generalmente, sólo cuando se aplica calor muy alto. La resistencia al fuego también puede someterse a ensayo tanto midiendo el índice de O<sub>2</sub> según la norma ASTM D 2863-70 como también midiendo el tiempo tras arder según el ensayo UL (objeto 94).

En este ensayo, a los materiales sometidos a ensayo se les facilitan clasificaciones de UL-94 V-O, UL-94 V-1 y UL-94 V-II basándose en los resultados obtenidos con las diez muestras de ensayo. En resumen, los criterios para cada una de estas clasificaciones UL-94-V son como siguen:

UL-94 V-O: el tiempo de incandescencia y/o ardimiento promedio tras retirar la llama de ignición no debe exceder de 5 segundos y ninguna de las muestras de ensayo debe liberar ninguna gota que prenda fuego a lana de algodón absorbente.

UL-94 V-I: el tiempo de incandescencia y/o ardimiento promedio retirar la llama de ignición no debe exceder de 25 segundos y ninguna de las muestras de ensayo debe liberar ninguna gota que prenda fuego a lana de algodón absorbente.

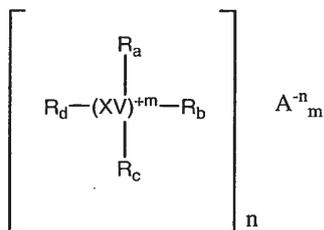
UL-94 V-II: el tiempo de incandescencia y/o ardimiento promedio tras retirar la llama de ignición no exceder de 25 segundos y las muestras de ensayo liberan partículas en llamas que prenden fuego a lana de algodón absorbente.

Cuando se usa bisfenol A, no se requiere de un agente de ramificación. Sin querer restringirse a la teoría, se cree que una parte del bisfenol A puede someterse a una o más reacciones que producen compuestos y oligómeros que contienen grupos hidroxilo múltiples que posteriormente funcionan como agentes de ramificación (por ejemplo, forman agentes de ramificación *in situ*). El bisfenol A y otros bisfenoles similares pueden denominarse bisfenoles separables porque pueden someterse a estas reacciones para formar especies de ramificación *in situ* en condiciones de policondensación.

En los ejemplos que usan éster diarílico del ácido fosfónico en exceso, polifosfonatos preparados a partir de óxido de metildifenoxifosfina y bisfenol A mostraron una T<sub>g</sub> de al menos 100°C. Los polifosfonatos preparados en estos ejemplos son casi incoloros, muestran opacidad baja y tienen un M<sub>w</sub> que oscila entre 12.000 y 35.000 g/mol con dispersidades de polímero mayores que aproximadamente 3.

Los catalizadores de polimerización usados en la presente invención facilitan la reacción de polimerización por condensación entre ésteres diarílicos fosfónicos y o ésteres triarílicos fosfóricos y compuestos hidroxiaromáticos tales como pero sin limitarse a bisfenol A, o bisfenol A en combinación con otros bisfenoles. El catalizador de polimerización puede incluir una mezcla de catalizadores y opcionalmente un co-catalizador elegido de modo que los polifosfonatos preparados por los mismos tienen una distribución de peso molecular amplia con polidispersidades de 3,2 o mayor, preferiblemente de aproximadamente 2,5 o mayor, y más preferiblemente de 2,3 o mayor, un M<sub>w</sub> de más de aproximadamente 10.000, una T<sub>g</sub> de al menos 100°C cuando el polifosfonato hidrolíticamente estable o polifosfonato se prepara con bisfenol A o una mezcla de bisfenol A y otros bisfenoles y el catalizador de polimerización. Estos catalizadores de polimerización son menos alcalinos que NaOH, y preferiblemente no contienen un catión alcalino, alcalinotérreo u otro catión metálico. Los catalizadores son preferiblemente eliminables mediante calentamiento durante la reacción de policondensación. La eliminación de una parte o todo el catalizador de la masa fundida de reacción puede controlarse mediante el ciclo de calentamiento, tiempo, presión del recipiente y presión de vapor del catalizador. El catalizador de la masa fundida puede eliminarse mediante evaporación,

sublimación o descomposición térmica. Se ilustran catalizadores de polimerización útiles en el procedimiento de la presente invención mediante aquéllos de fórmula (XII):



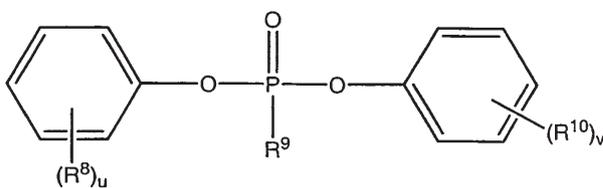
(XII)

5 en la que (XV) puede ser un átomo de nitrógeno, fósforo o arsénico, y es preferiblemente fósforo. El contraíón "A" es un anión que puede ser pero sin limitarse a, fenolato, acetato, borohidruros, halógeno, hidróxido, propionato, formiato, butirato;  $R_{a-d}$  puede ser independientemente fenilo, terc-butilo, metilo, etilo, propilo, butilo u otros grupos siempre que el catalizador actúe como catalizador de polimerización para formar polifosfonatos de la presente invención, preferiblemente aquéllos incluyendo un monómero de bisfenol A. Preferiblemente el anión es fenolato o acetato. El catalizador de polimerización puede elegirse basándose en su actividad catalítica así como presión de vapor. Cuando es deseable eliminar tanto catalizador como sea posible de la masa fundida de reacción, puede elegirse un catalizador que tiene una presión de vapor inferior.

15 El catalizador que tiene la estructura (XII) se emplea en una cantidad que corresponde a entre aproximadamente 0,00004 moles y aproximadamente 0,0012 moles por un mol del compuesto hidroxiaromático usado para el polifosfonato. La cantidad de catalizador puede usarse para controlar la velocidad de reacción y controlar el peso molecular. El catalizador de polimerización puede añadirse en una variedad de formas según el método de la presente invención. El catalizador puede añadirse como sólido, por ejemplo un polvo, disuelto en un disolvente o como una masa fundida. Cuando se desea un aumento en el peso molecular de un polifosfonato, puede usarse la cantidad de catalizador, un catalizador con una presión de vapor inferior, o una presión del recipiente inferior para aumentar el peso molecular. El peso molecular de polifosfonato preparado mediante el procedimiento de la presente invención puede oscilar entre aproximadamente 10.000 y aproximadamente 35.000 g/mol.

25 Se prefiere un catalizador de polimerización de fosfonio en diversas realizaciones de la presente invención. Incluso más preferiblemente, el catalizador de fosfonio es un catalizador de tetrafenilfosfonio o sus derivados y anión asociado. Los ejemplos de aniones preferidos incluyen borohidruro de tetraarilo, un haluro y un grupo fenolato sustituido o no sustituido (disponible comercialmente de, por ejemplo, Fisher Scientific, Pittsburgh, PA; Fisher Scientific; y Sigma-Aldrich). El catalizador más preferido para su uso en el presente documento es fenolato de tetrafenilfosfonio. La cantidad molar de catalizador de fosfonio usado (en relación con la cantidad molar de bisfenol) es de desde aproximadamente 0,00004 moles hasta aproximadamente 0,0012 moles por un mol de bisfenol.

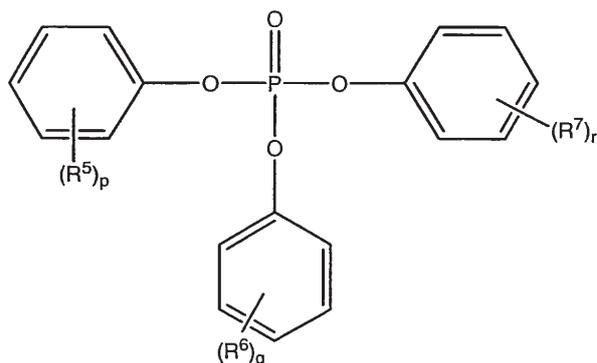
35 Los ésteres diarílicos del ácido fosfónico o mezclas de los mismos usados para preparar polifosfonatos de la presente invención incluyen aquéllos de fórmula (XIII):



(XIII)

40 en la que cada  $(R^8)_u$  y cada  $(R^{10})_v$  puede ser independientemente un hidrógeno, alquilo inferior de  $C_1-C_4$ , y u y v son independientemente números enteros en los que  $u=1-5$ , y  $v=1-5$ ;  $R^9$  puede ser alquilo inferior  $C_1-C_4$ . En realizaciones preferidas, el éster diarílico del ácido fosfónico incluye éster difenílico del ácido metilfosfónico u óxido de metildifenoxifosfina en el que  $R^9$  es un radical metilo.

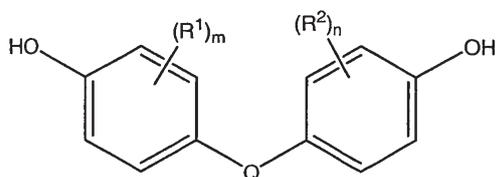
45 También pueden usarse ésteres triarílicos fosfóricos en la reacción de polimerización y corresponden a la siguiente fórmula (XIV):



(XIV)

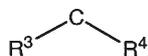
en la que cada  $(R^5)_p$ ,  $(R^6)_q$ , y  $(R^7)_r$  pueden ser independientemente un hidrógeno, alquilo inferior de  $C_1-C_4$ , y en la que  $p$ ,  $q$ , y  $r$  son números enteros que oscilan independientemente entre 1 y 5. Un éster triarílico fosfórico preferido es éster trifenílico fosfórico.

Pueden usarse diversos compuestos dihidroxiaromáticos solos o en combinación entre sí en la presente invención para formar polifosfonatos y polifosfonatos que son más hidrolíticamente estables, tienen  $T_g$  superior que polifosfonatos preparados con los mismos compuestos dihidroxiaromáticos, cuando un bisfenol es BPA, éster diarílico fosfónico y un catalizador de fenolato de sodio, y tienen una polidispersidad por encima de aproximadamente 2,3. Estos compuestos dihidroxiaromáticos pueden ser pero sin limitarse a aquéllos representados por la estructura (XV):



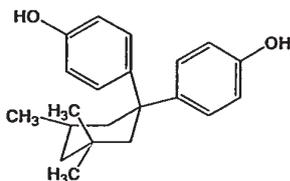
(XV)

en la que cada  $(R^1)_m$  y  $(R^2)_n$  puede ser independientemente un hidrógeno, átomo de halógeno, grupo nitro, grupo ciano, grupo alquilo  $C_1-C_{20}$ , grupo cicloalquilo  $C_4-C_{20}$  o grupo que contiene arilo  $C_6-C_{20}$ ;  $m$  y  $n$  son independientemente números enteros 1-4; y  $Q$  puede ser un enlace, átomo de oxígeno, átomo de azufre, o grupo  $SO_2$  para bisfenoles no separables, y para bisfenoles separables  $Q$  puede ser el grupo



en el que  $R^3$  y  $R^4$  puede ser independientemente un átomo de hidrógeno, grupo alquilo  $C_1-C_4$  alquilo inferior, arilo y arilo sustituido.  $R^3$  y  $R^4$  pueden combinarse para formar un anillo cicloalifático  $C_4-C_{20}$  que está sustituido opcionalmente con uno o más grupos alquilo  $C_1-C_{20}$ , grupos arilo o una combinación de los mismos.

Preferiblemente, el bisfenol usado en el método y composición de la presente invención incluye bisfenol A. Cuando se combina bisfenol A con otros bisfenoles como 2,2-bis(4-hidroxi-3-metilfenil)propano; 2,2-bis(3-cloro-4-hidroxifenil)propano; 2,2-bis(3-bromo-4-hidroxifenil)propano; 2,2-bis(4-hidroxi-3-isopropilfenil)propano; 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano; 1,1-bis(4-hidroxi-3-metilfenil)ciclohexano; 4,4'-dihidroxi-difenilo; 4,4'-dihidroxi-difeniléter; 4,4'-dihidroxi-difenilsulfuro; 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona, 9,9-dihidroxi-difenilfluoreno; 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3-dimetil-5-metilciclohexano (TMC) fórmula (XVI), la cantidad de bisfenol A puede oscilar entre menos del 100% y menos de aproximadamente el 0,5%. Estos bisfenoles están disponibles comercialmente de, por ejemplo, Sigma-Aldrich Co., Milwaukee, WI; Biddle Sawyer Corp., Nueva York, NY; y Reichold Chemicals, Inc., Research Triangle Park, NC, o pueden prepararse usando métodos de la bibliografía.



(XVI)

Los compuestos de trihidroxilo y tetrahidroxilo preferidos para preparar polifosfonatos con una  $T_g$  de al menos 100°C y que puede tratarse adicionalmente para formar polifosfonatos hidrolíticamente estables pueden incluir pero sin limitarse a floroglucinol; 4,6-dimetil-2,4, 6-tri-(4-hidroxifenil)-2-hepteno; 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano; 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno; 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano; tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano; 2,2-bis-[4,4-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexil]-propano; 2,4-bis-(4-hidroxifenil)isopropilfenol; 2,6-bis-(2'-hidroxi-5'-metilbencil)-4-metilfenol 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenol)-propano; tetra-(4-hidroxifenil)metano; tetra-[4-(4-hidroxifenilisopropil)fenoxi]metano y 1,4-bis-(4,4"-dihidroxitriifenilmetil)-benceno o mezclas de los mismos.

En la preparación de polifosfonatos en la que se usa un agente de ramificación adicional, por ejemplo en la que el compuesto hidroxiaromático que no pueden separarse como bisfenol A para formar compuestos hidroxilados *in situ*, el agente de ramificación contiene al menos más de dos grupos funcionales que pueden ser éster fosfórico o hidroxílico. Los ejemplos incluyen 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano, fosfato de trisfenilo, isoprenilfenol oligomérico y otros. Un agente de ramificación preferido es 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano (un producto de DuPont, Wilmington, DE, disponible comercialmente de Electronic Polymers, Dallas, TX). La cantidad molar de agente de ramificación usado (en relación con un mol de bisfenol) es de desde aproximadamente 0,0005 moles hasta aproximadamente 0,030 moles, prefiriéndose el intervalo de aproximadamente 0,0010 moles a aproximadamente 0,020 moles por un mol de bisfenol.

La capacidad para usar monómero de pureza inferior para preparar los polifosfonatos de la presente invención es una ventaja importante debido a que mitiga la necesidad de etapas de purificación adicionales, lo que contribuye a la reducción de costes. Siguiendo el método de la presente invención, se obtienen polifosfonatos ramificados con excepcional resistencia a la llama, estabilidad térmica mejorada, dureza mejorada en combinación con procesabilidad mejorada de una polidispersidad mayor que 2,3. Además, una segunda etapa de calentamiento tras la reacción confiere estabilidad hidrolítica mejorada y polifosfonatos libres de opacidad y extremadamente claros. La expresión "estabilidad térmica mejorada", tal como se usa en el presente documento, se refiere a un aumento en la temperatura de transición vítrea de los polifosfonatos ramificados de la presente invención en comparación con otros polifosfonatos ramificados anteriormente notificados. Por ejemplo, el polifosfonato ramificado a base de bisfenol A descrito en la patente de EE.UU. n.º 4.331.164, (columna 10) y en Die Angewandte Makromolekulare Chemie [(Vol. 132,8 (1985))] tiene una  $T_g$  de 90°C, mientras que los polifosfonatos ramificados de la presente invención que usan bisfenol A, óxido de metilidifenoxi-fosfina y un catalizador de fosfonio muestran una  $T_g$  de al menos 107°C. Ambas muestras tienen viscosidades de disolución relativas similares. Este aumento significativo en  $T_g$  implica una mejor retención de propiedades a temperaturas elevadas.

La estabilidad hidrolítica puede medirse sumergiendo muestras de polifosfonatos preparados en agua en ebullición durante varias horas y midiendo la cantidad de descomposición. El polifosfonato hidrolíticamente estable se prepara a partir de un polifosfonato preparado con bisfenol A o una mezcla de bisfenol A y otros bisfenoles y un catalizador de fosfonio. Este polifosfonato hidrolíticamente estable puede tener una polidispersidad de 3,2 o más, preferiblemente de aproximadamente 2,5 o más, y más preferiblemente de 2,3 o más, un  $M_w$  de más de aproximadamente 15.000 g/mol, o un  $\eta_{rel}$  de al menos 1,15. Para fines de la presente invención, los materiales hidrolíticamente estables muestran menos del 20%, preferiblemente menos del 5% de degradación en resistencia y o un cambio en masa. La estabilidad hidrolítica también puede medirse mediante análisis termogravimétrico con un gas que contiene vapor de agua o un gas saturado con agua. Preferiblemente se observa menos del 5% de cambio de masa. La estabilidad hidrolítica puede medirse sobre probetas de polifosfonato, sumergidas en agua en ebullición durante diversos periodos de tiempo y comparando la viscosidad de las probetas tratadas con respecto a la de de probetas sin tratar tal como se da a conocer en la patente de EE.UU. n.º 4.594.404.

Los polifosfonatos formados mediante el método de la presente invención pueden combinarse con termoplásticos miscibles para formar combinaciones. Esta composición de polímero puede incluir al menos un polifosfonato moldeable ramificado formado mediante el método de la presente invención con al menos otro polímero miscible, que puede ser una materia prima o plástico de ingeniería. La composición de polímero puede producirse mediante combinación, mezclado o composición de los polímeros constituyentes. Debido a la estructura y las propiedades de los polifosfonatos formados mediante el método de la presente invención, las composiciones de polímero resultantes muestran una resistencia a la llama excepcional (por ejemplo, LOI superior), en el caso de la combinación con policarbonato una estabilidad térmica excepcional (disminución de  $T_g$  mínima tal como se ilustra en el ejemplo 4), y

características de procesamiento (por ejemplo, viscosidad de la masa fundida reducida en el caso de la combinación con policarbonato) y poco color. El término "composición de polímero", tal como se usa en el presente documento, se refiere a una composición que comprende al menos un polifosfonato moldeable ramificado formado mediante el método de la presente invención y al menos otro polímero. Los ejemplos de estos otros polímeros incluyen pero sin limitarse a policarbonato, poliacrilato, poliacrilonitrilo, poliéster, poliamida, poliestireno (incluyendo poliestireno de alta resistencia al impacto), poliuretano, poliepoxi, poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno), poliimida, poliariolato, poli(arileno éter), polietileno, polipropileno, poli(sulfuro de fenileno), poli(éster vinílico), poli(cloruro de vinilo), polímero de bismaleimida, polianhídrido, polímero cristalino líquido, polímero de celulosa o cualquier combinación de los mismos (disponibles comercialmente de, por ejemplo, GE Plastics, Pittsfield, MA; Rohm & Haas Co., Filadelfia, PA; Bayer Corp. -Polymers, Akron, OH; Reichold; DuPont; Huntsman LLC, West Deptford, NJ ; BASF Corp., Mount Olive, NJ; Dow Chemical Co., Midland, MI; GE Plastics; DuPont; Bayer; Dupont; ExxonMobil Chemical Corp., Houston, TX; ExxonMobil.; Mobay Chemical Corp., Kansas City, KS; Goodyear Chemical, Akron, OH; BASF Corp.; 3M Corp., St. Paul, MN; Solutia, Inc., St. Louis, MO; DuPont; y Eastman Chemical Co., Kingsport, TN, respectivamente). Las composiciones de polímero pueden producirse mediante combinación, mezclado o composición de los polímeros miscibles constituyentes. Los polifosfonatos moldeables ramificados formados mediante el método de la presente invención confieren inesperadamente propiedades retardantes de la llama altas y procesabilidad significativamente mejor a las composiciones de polímero resultantes, con un efecto insignificante sobre su estabilidad térmica, dureza y color tal como se ilustra en la tabla III.

Se contempla que polifosfonatos moldeables ramificados formados mediante el método de la presente invención o composiciones de polímero de los mismos puedan comprender otros componentes, tales como pero sin limitarse a fibras de vidrio, metal, a base de carbono o cerámicas; cargas, tensioactivos, aglutinantes orgánicos, aglutinantes poliméricos, agentes de reticulación, agentes de acoplamiento, agentes antigoteo, colorantes, tintas, tintes o cualquier combinación de los mismos.

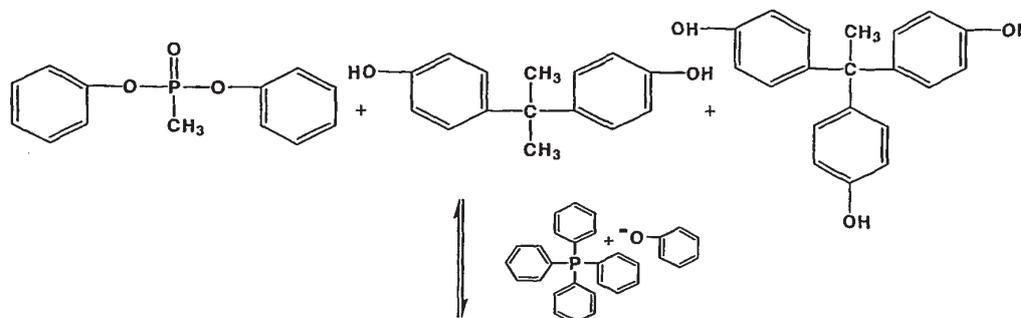
Los polifosfonatos ramificados moldeables formados mediante el método de la presente invención y las composiciones de polímero de los mismos pueden usarse como recubrimientos sobre plásticos, metales, cerámica, o productos de madera o pueden usarse para fabricar artículos, tales como películas autoestables, fibras, espumas, artículos moldeados y materiales compuestos reforzados con fibras. Estos artículos pueden ser muy adecuados para aplicaciones que requieren resistencia al fuego.

Los polifosfonatos ramificados moldeables formados mediante el método de la presente invención y las composiciones que los incluyen muestran una resistencia a la llama extraordinaria y una combinación más ventajosa de estabilidad térmica (por ejemplo,  $T_g$ ), dureza en combinación con procesabilidad de la polidispersidad de los polifosfonatos que es de al menos aproximadamente 2,5 y preferiblemente al menos aproximadamente 2,3, estabilidad hidrolítica y opacidad baja en comparación con otros polifosfonatos ramificados. Tales mejoras hacen a estos materiales útiles en aplicaciones en los sectores de electrónica y automoción que requieren un retardo del fuego extraordinario, rendimiento en alta temperatura y opacidad baja. El método para sintetizar estos polifosfonatos ramificados requiere materiales de partida menos puros que los métodos del estado de la técnica, lo que reduce de ese modo los costes de producción.

Diversos aspectos de la presente invención se ilustrarán con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos.

**Ejemplo 1**

Este ejemplo ilustra la síntesis de un polifosfonato ramificado de la presente invención usando un catalizador de fosfonio, compuestos di y trihidroxiaromáticos y un éster diarílico del ácido fosfónico. El polifosfonato formado mostró una viscosidad relativa de 1,18 a 25°C. El sólido mostró una  $T_g$  de aproximadamente 104,5°C mediante CDB.



Polifosfonato ramificado

Se lavó con nitrógeno un matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 ml equipado con un agitador mecánico, una columna de destilación (10 cm) llena de cilindros de vidrio huecos, un condensador y un adaptador de vacío

con válvula de control durante 0,5 horas. Se colocaron en el matraz óxido de metildifenoxi-fosfina (38,66 g), debido a que este compuesto es puro al 95,9% tal como se determinó mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) la cantidad precisa de este compuesto es en realidad (37,07 g, 0,1493 moles), 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A), (33,28 g, 0,1458 moles), fenolato de tetrafenilfosfonio (0,012 g,  $2,77 \times 10^{-5}$  moles, 0,00019 moles por un mol de bisfenol) y 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano (0,459 g, 0,0015 moles, 0,0103 moles por mol de bisfenol) y se lavó el matraz con nitrógeno de nuevo. (Este es un exceso del 2,4 por ciento del número de moles de óxido de metildifenoxifosfina en relación con la cantidad molar de bisfenol). Se envolvió la columna de destilación con cinta de calentamiento y se calentó. Se colocó el recipiente de reacción en un baño de aceite y se calentó hasta 246°C hasta que los sólidos en el matraz se fundieron. Se calentó adicionalmente la mezcla de reacción y se ajustó el vacío a diversos tiempos durante la reacción tal como se indica en la tabla I a continuación.

Tabla I. Parámetros de reacción para el ejemplo 1.

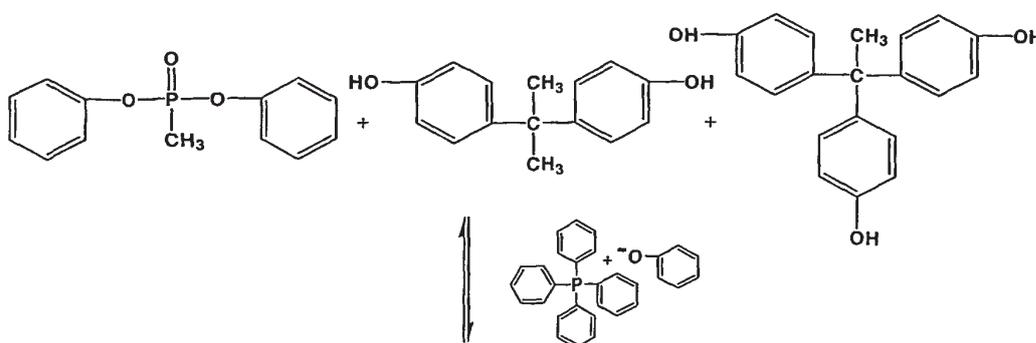
Tiempo tras comenzar (minutos)	Temperatura del baño de aceite (°C)	Temperatura del vapor (°C)	Vacío (mm Hg)
0	246	29	760
15	251	32	420
30	253	33	183
90	240	28	183
105	252	28	177
110	254	110	99 (comenzó a destilar fenol)
120	258	96	89
180	265	80	85
210	266	84	23
240	287	75	5
255	291	110	0
315	306	65	0 (comenzó el calentamiento de la columna)
360	316	147	0
390	308	150	0
420	309	152	0
450	314	148	0
510	313	149	0
600	314	145	0
660	Detenido	Detenido	Detenido

Durante el transcurso de esta reacción, se recogieron 31,4 g de destilado. Al final de la reacción hubo un aumento en la viscosidad de la masa fundida de polímero. Tras enfriarse, la masa fundida de color amarillo pálido, viscosa comenzó a solidificar. A medida que solidificaba, el sólido estaba duro y separó mediante escamación del vidrio de las paredes internas del matraz. Tras enfriar adicionalmente hasta temperatura ambiente, se rompió el matraz para aislar el sólido. El polímero sólido no pudo agrietarse ni romperse con un martillo. Era tan duro que tuvo que retirarse del eje de agitación con una sierra. Una disolución al 0,5% del polímero en cloruro de metileno mostró una viscosidad relativa de 1,18 a 25°C. El sólido mostró una  $T_g$  de aproximadamente 104,5°C mediante calorimetría diferencial de barrido (CDB; TA Instruments Inc., modelo 2010). No hubo pruebas de ningún material insoluble, lo que indica que no se formó polímero reticulado. Se moldeó por colada una película, según métodos de moldeo por colada comunes, a partir de una disolución de cloruro de metileno/polímero sobre una placa de vidrio y posteriormente se trató térmicamente para eliminar el disolvente. La película era transparente e incolora. Debe indicarse que se mantuvo la temperatura de reacción ligeramente por encima de 300°C durante más de aproximadamente 3,5 horas. Durante este tiempo, no se observó disminución en la viscosidad de la masa fundida, y no hubo ningún indicio posterior de que se formase un polímero reticulado.

Se fabricó una placa a partir de este polímero mediante moldeo por compresión. Se sometió esta placa a un ensayo de ardimiento colocando la placa directamente en la llama de un soplete de propano. En primer lugar, la placa se ablandó y luego se fundió debido a su naturaleza termoplástica. Las gotas de plástico fundido que goteaban de la placa se autoextinguieron inmediatamente una vez que estaban fuera de la llama directa. Además, las gotas no esparcían o propagaban el fuego a ningún material circundante. Además, la placa dejó de arder inmediatamente tras retirarla de la llama. Durante este ensayo, no se desprendió humo oscuro de la placa mientras estaba en la llama o tras eliminar la llama. Este ensayo demuestra las características retardantes de la llama extraordinarias de este polifosfonato y, lo más importante, su capacidad para autoextinguirse. Estas propiedades son importantes para aplicaciones que requieren resistencia al fuego.

### Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la síntesis de un polifosfonato ramificado de la presente invención usando un catalizador de fosfonio, compuestos di y trihidroxiaromáticos y un éster diarílico del ácido fosfónico. El polifosfonato formado mostró una viscosidad relativa de 1,19 a 25°C y el sólido mostró una  $T_g$  de aproximadamente 105,6°C mediante CDB.



### Polifosfonato ramificado

Se lavó con nitrógeno un matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 ml equipado con un agitador mecánico, una columna de destilación (10 cm) llena de cilindros de vidrio huecos, un condensador y adaptador de vacío con válvula de control durante 0,5 horas. Se colocaron en el matraz óxido de metildifenoxifosfina (38,66 g), debido a que este compuesto es puro al 95,9% tal como se determinó mediante HPLC, la cantidad precisa de este compuesto es en realidad (37,07 g, 0,1493 moles), 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A), (33,28 g, 0,1457 moles), fenolato de tetrafenilfosfonio (0,012 g,  $2,77 \times 10^{-5}$  moles, 0,00019 moles por un mol de bisfenol) y 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano (0,459 g, 0,0015 moles, 0,0103 moles por mol de bisfenol) y se lavó el matraz con nitrógeno de nuevo. (Este es un exceso del 2,4% molar de exceso de óxido de metildifenoxifosfina en relación con la cantidad molar de bisfenol). Se envolvió la columna de destilación con cinta de calentamiento y se calentó. Se colocó el recipiente de reacción en un baño de aceite y se calentó hasta 246°C hasta que los sólidos en el matraz se fundieron. Se calentó adicionalmente la mezcla de reacción y se ajustó el vacío a diversos tiempos durante la reacción tal como se indica en la tabla II a continuación.

Tabla II. Parámetros de reacción para el ejemplo 2.

Tiempo tras comenzar (minutos)	Temperatura del baño de aceite (°C)	Temperatura del vapor (°C)	Vacío (mm Hg)
0	246	30	760
15	259	30	267
30	261	30	168
60	242	30	168
90	240	32	143
96	240	32	315
112	254	112	113 (comenzó a destilar fenol)
150	260	95	103
192	256	85	137

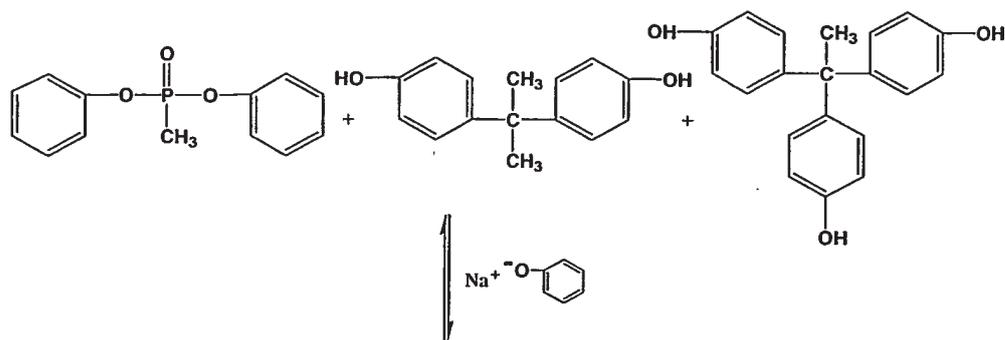
203	264	100	97
240	258	95	46
280	271	50	1 (comenzó el calentamiento de la columna)
330	300	107	0
379	307	120	0
416	310	110	0
450	313	114	0
509	315	125	0
538	321	130	0
561	313	120	0
581	308	115	2
607	307	120	3
625	306	120	3
685	306	120	3
690	Detenido	Detenido	Detenido

5 Durante el transcurso de esta reacción, se recogieron 34,4 g de destilado. Al final de la reacción hubo un aumento en la viscosidad de la masa fundida de polímero. Tras enfriarse, la masa fundida de color amarillo claro, viscosa comenzó a solidificar. A medida que solidificaba, el sólido estaba muy duro separó mediante escamación del vidrio de las paredes internas del matraz. Tras enfriar adicionalmente hasta temperatura ambiente, se rompió el matraz para aislar el sólido. El polímero sólido no pudo agrietarse o romperse con un martillo. Era tan duro que tuvo que retirarse del eje de agitación con una sierra. Una disolución al 0,5% del polímero en cloruro de metileno mostró una viscosidad relativa de 1,19 a 25°C. El sólido mostró una  $T_g$  de aproximadamente 105,6°C mediante CDB. No hubo pruebas de ningún material insoluble, lo que indica que no se formó polímero reticulado. Se moldeó por colada una película a partir de una disolución de cloruro de metileno/polímero sobre una placa de vidrio y posteriormente se trató térmicamente para eliminar el disolvente. La película era transparente e incolora. Debe indicarse que se mantuvo la temperatura de reacción ligeramente por encima de 300°C durante más de aproximadamente 3,5 horas. Durante este tiempo, no se observó ninguna disminución en la viscosidad de la masa fundida, y no hubo ningún indicio posterior de que se formase ningún polímero reticulado.

15 Se moldeó por compresión una placa a partir de este polímero. Se sometió esta placa a un ensayo de ardimiento colocando la placa directamente en la llama de un soplete de propano. En primer lugar, la placa se ablandó y luego se fundió debido a su naturaleza termoplástica. Las gotas de plástico fundido que goteaban de la placa se autoextinguieron inmediatamente una vez que estaban fuera de la llama directa. Además, las gotas no esparcían o propagaban el fuego a ningún material circundante. Además, la placa dejó de arder inmediatamente tras retirarla de la llama. Durante este ensayo, no se desprendió humo oscuro de la placa mientras estaba en la llama o tras eliminar la llama. Este ensayo demuestra las características retardantes de la llama extraordinarias de este polifosfonato y, lo más importante, su capacidad para autoextinguirse. Estas propiedades son importantes para aplicaciones que requieren resistencia al fuego.

### 25 **Ejemplo 3 (ejemplo comparativo)**

30 Este ejemplo ilustra preparación de un polifosfonato usando un catalizador de fenolato alcalino y bisfenol A. El polifosfonato formado mostró una viscosidad relativa de 1,09 a 23°C y el sólido mostró una  $T_g$  de aproximadamente 90,6°C mediante CDB.



#### Polifosfonato ramificado

5 Se preparó un polifosfonato ramificado siguiendo la información contenida en las patentes de EE.UU. n.<sup>os</sup> 4.331.614 y 4.415.719 para comparación con los polifosfonatos ramificados de la presente invención. El exceso molar de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A), (33,28 g, 0,1457 moles) con respecto al diéster fosfónico (37,07 g, 0,1493 moles) era del 2,4% molar. La cantidad de fenolato de sodio usado (0,006 g, 5,16 x 10<sup>-5</sup> moles) era de 3,54 x 10<sup>-4</sup> moles en relación con un mol de bisfenol, y se usaron (0,459 g, 1,5 x 10<sup>-3</sup> moles) de 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano (es decir, agente de ramificación). La reacción, realizada en condiciones similares a las descritas para los ejemplos 1 y 2, produjo una masa fundida relativamente viscosa. Se aisló el polímero y mostró algo de dureza, pero no era tan duro como los polímeros descritos en los ejemplos 1 y 2. Una disolución al 0,5% del polímero en cloruro de metileno mostró una viscosidad relativa de aproximadamente 1,09 a 23°C. Se moldeó por colada una película a partir de la disolución de cloruro de metileno, mostró una T<sub>g</sub> de aproximadamente 90,6°C, dureza inferior y color amarillo.

#### Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra la preparación de un material compuesto de polímero formado mediante la combinación de polifosfonato ramificado según la presente invención y policarbonato y la evaluación de sus propiedades.

20 Se mezclaron fundidos el polifosfonato ramificado del ejemplo 1 y un policarbonato disponible comercialmente, Bayer®; 2858, en una máquina de mezclado Brabender™ con elementos de mezclado de 25 mm co-rotatorios. Se mezclaron fundidas las muestras a 230°C, 20 rpm durante 5 minutos. Posteriormente, se retiró la combinación fundida del cabezal de mezclado y se colocó en un molde abierto (10 cm x 10 cm) y se calentó hasta 220°C durante 15 minutos. Posteriormente, el molde se cerró y se aplicaron 20 bar de presión y se mantuvieron durante 15 minutos. Se enfrió al aire el molde y se retiró la placa moldeada (10 cm x 10 cm x 0,3 cm). Se midió el índice de oxígeno limitante (LOI) de la placa según la norma ASTM D2863. Los datos relevantes para esta combinación de polímero se presentan en la tabla III.

30 Tabla III. Caracterización del polímero de combinación de polifosfonato/policarbonato.

Polifosfonato (%)	Policarbonato (%)	Tg (°C) (de Brabender)	LOI (del molde)
0	100	146-148	26
10	90	145	28,6
20	80	143	44
100	0	105	>50

35 Los resultados indican que la adición del 10-20%, en peso, del polifosfonato ramificado de la presente invención a un policarbonato comercial proporciona una mejora significativa en el LOI. Además, el polifosfonato no reduce significativamente la T<sub>g</sub> de la composición de polímero de combinación resultante. Esto es muy ventajoso debido a que no disminuye la temperatura de uso. Este comportamiento es inesperado debido a que como regla general, el efecto de las mezclas sobre la T<sub>g</sub> en policarbonatos predice que a un nivel de carga del 10% y el 20%, en peso, del polifosfonato, la composición de polímero de combinación resultante debe mostrar una T<sub>g</sub> de 142°C y 138°C, respectivamente.

#### Ejemplo 5

45 Este ejemplo ilustra la síntesis de polifosfonatos hidrolíticamente estables. Se prepararon una serie de polifosfonatos ramificados según la invención a diferentes estequiometrías usando el equipo y condiciones descritas para los ejemplos 1 y 2. La información detallada para cada lote se proporciona en la tabla IV a continuación.

Tabla IV. Información por lote de polifosfonato.

Lote	BPA (g)	% de pureza de P-diéster	P-diéster (g)	Catalizador (g)	Agente de ramificación (g)	Tg (°C)	$\eta$ rel	M <sub>w</sub>	Comentario
FX-176	33,28	97,7	30,61	0,0125	0,9192	105	1,12	~12000	BPA en exceso; menos el 20% de P-diéster
FX-178	33,28	97,7	32,18	0,0127	0,9207	107	1,14	~14000	BPA en exceso; menos el 11,8% de P-diéster
FX-182	33,28	95,6	38,80	0,0128	0,4596	105	1,13		1% de exceso de P-diéster
FX-183	33,28	95,6	40,35	0,0128	0,4596	106	1,15		5% de exceso de P-diéster
FX-184	33,28	95,6	42,31	0,0128	0,4596	106	1,19		10% de exceso de P-diéster
FX-155-1A	33,28	92	40,33	0,012	0,459	103	No puede determinarse puesto que no es soluble		1% de exceso de P-diéster Tiempo de reacción más largo (8,5 h); tras la reacción con 20 g de producto + 6 mg de catalizador y 2,5 h de tiempo tras la reacción según las etapas 9-15 a continuación. Tras la post-reacción no era completamente soluble en CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

BPA = 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A)

P-Diéster = Óxido de metil difenoxifosfina

5

En la tabla V se resumen las condiciones de reacción para cada serie. Además de seguir estos parámetros, se sometieron estos ejemplos a una etapa de "post-reacción". Esta etapa implicaba calentamiento adicional a 305°C, pero con una trayectoria de destilación mucho más corta permitiendo eliminación de compuestos volátiles adicionales y opcionalmente la adición de una nueva cantidad de catalizador. Se encontró que esta etapa proporcionaba una combinación mejorada de estabilidad hidrolítica y opacidad (por ejemplo, transparencia mejorada) mientras se mantenía la procesabilidad. Se realizaron las reacciones descritas en el ejemplo 5 según el siguiente procedimiento general.

10

15

20

Se cargan los productos químicos en el reactor. (Se describen las estequiometrías químicas en la tabla IV.). Se enciende el controlador de temperatura del baño de aceite para calentar los baños de aceite hasta 250°C y se encendió el controlador de temperatura para la columna de destilación para calentar las columnas hasta 130°C. Se colocó hielo en la trampa del colector y se colocó nitrógeno líquido en la segunda trampa. Cuando la temperatura del aceite alcanzó 250°C, se ajustó el regulador de vacío a 200 mm Hg, se encendió la bomba de vacío y se abrió la válvula de vacío. Se realizaron las reacciones según los parámetros en la tabla V. Se retiró el baño de aceite, se cerró la válvula de vacío y se apagó la bomba de vacío. Se dejó que se enfriase la mezcla de reacción durante 16 horas. Se abrió la válvula de vacío.

25

30

En una segunda fase o post-reacción, se reinstaló el adaptador de destilación en un ángulo de 75° directamente en la boca derecha del matraz de 250 ml de la primera etapa de reacción y se conectó a un nuevo matraz de 100 ml de dos bocas que sirvió como un colector/trampa. Después de añadir opcionalmente nuevo catalizador (véase por ejemplo FX 155-1A en la tabla IV), se fijó el regulador de vacío en 0 (vacío completo) y se encendió la bomba de vacío, y se abrió la válvula de vacío. Se aplicó la cinta de calentamiento desde la boca derecha del matraz de 250 ml hasta el ángulo superior del adaptador de destilación. Se fijó el controlador de temperatura del baño de aceite a 305°C. Se fijó el controlador de temperatura para la envoltura de cinta del adaptador de destilación a 150°C. Se calentó la reacción a 305°C durante 5-6 horas o menos cuando se usó nuevo catalizador. Tras calentar durante 1 hora, se fijó el controlador de temperatura para la cinta que envolvía el adaptador de destilación a 180°C.

Tabla V. Parámetros de reacción para el ejemplo 5.

Tiempo (min.)	Temperatura del baño de aceite (°C)	Temperatura de la columna de destilación (°C)	Vacío (mm Hg)	Comentario
	250	130		Comienza el calentamiento
0	250	130	200	Comienza el vacío
30	250	130	150	
55	250	130	100	
125	250	100	80	

135	250	100	50	
170	250	100	20	
200	250	100	10	
210	250	100	<0,3	Vacío completo
225	270	100	<0,3	
270	305	100	<0,3	
290	305	130	<0,3	
295	305	150	<0,3	
315	305	180	<0,3	
360	305	180	<0,3	Se apaga el calor

**Ejemplo 6**

5 Este ejemplo ilustra la estabilidad hidrolítica de los polifosfonatos de la presente invención en comparación con la preparación del polifosfonato del ejemplo 3.

10 Se colocaron una muestra moldeada (aproximadamente 2 cm x 2 cm x 1 cm de grosor) de los polifosfonatos preparados tal como se describe en el ejemplo 3, figura 1(A) (muestra de comparación del estado de la técnica preparada usando fenolato de sodio como catalizador) y el ejemplo 5 (FX-155-1A, tabla IV) en agua destilada y se calentó hasta 100°C durante 6 horas. Antes de la exposición al agua, las muestras eran transparentes y estaban en una única pieza. Tras la exposición, el molde de polifosfonato del ejemplo 3 se había roto en varias piezas más pequeñas que tenían una superficie opaca, blanca escarchada y parecía haberse formado espuma debido a la generación de productos volátiles tal como se muestra en la figura 1(B). Las piezas pequeñas eran frágiles y se rompían fácilmente tras su manipulación. El molde de polifosfonato del ejemplo 5 se mantuvo en una pieza y no mostraba blanqueamiento (excepto por una zona muy pequeña en una esquina) y una pequeña reducción en la transparencia visual tal como se ilustra en la figura 1(C). Además, no había signos visibles de formación de espuma. Este ejemplo demuestra la mejora en estabilidad hidrolítica de los polifosfonatos de la presente invención en comparación con polifosfonatos anteriormente notificados.

20 **Ejemplo 7**

Este ejemplo ilustra composiciones de polifosfonato de la presente invención que tienen diversas polidispersidades que pueden obtenerse a partir del método de la presente invención.

Muestra	Exceso o deficiencia en % molar de óxido de metildifenoxifosfina	$\eta_{rel}$	$M_a$	$M_w$	Dispersidad
FX161-1A	+1	1,21-1,22	3579	20081	5,61
FX164-1A	-1	1,17	3305	16604	5,02
FX-171-1A	-10	1,11	3167	10142	3,20
FX173-1A	+10	1,14	3392	14403	4,25
FX186-1A	+15	1,25			
FX189-1A	+15	1,30			

25 Aunque la presente invención se ha descrito con considerable detalle con referencia a determinadas realizaciones preferidas de la misma, otras versiones son posibles.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un polifosfonato ramificado moldeable que comprende:

5 calentar una mezcla de un catalizador de polimerización de fosfonio eliminable, una cantidad de uno o más éster(es) diarílico(s) del ácido fosfónico y un bisfenol en un recipiente a presión reducida de manera que un compuesto hidroxiaromático generado mediante la reacción y al menos una parte del catalizador de polimerización se eliminan mediante el calentamiento y la presión reducida; y

10 mediante lo cual se forma el polifosfonato ramificado moldeable.

2. El método según la reivindicación 1, en el que dicha mezcla comprende además un agente de ramificación.

3. El método según la reivindicación 2, en el que dicho agente de ramificación es un éster triarílico fosfórico.

15 4. El método según la reivindicación 2, en el que dicho agente de ramificación es 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano.

5. El método según la reivindicación 1, en el que dicho(s) uno o más bisfenol(es) forma(n) un agente de ramificación *in situ*.

20 6. El método según la reivindicación 1, que comprende además terminar la etapa de calentamiento cuando sustancialmente todo el compuesto hidroxiaromático generado se elimina del recipiente de reacción.

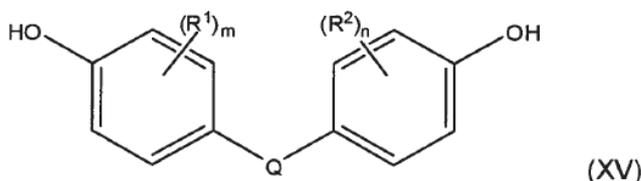
25 7. El método según la reivindicación 1, que comprende además mezclar dicho(s) uno o más éster(es) diarílico(s) del ácido fosfónico y dicho(s) uno o más bisfenol(es) en una razón no estequiométrica.

8. El método según la reivindicación 1, en el que el número de moles de grupos reactivos de dicho(s) uno o más éster(es) diarílico(s) del ácido fosfónico está dentro de  $\pm 20\%$  del número de moles de grupos reactivos de dicho(s) uno o más bisfenol(es).

30 9. El método según la reivindicación 1, en el que dicho(s) uno o más bisfenol(es) es/son bisfenol A.

10. El método según la reivindicación 1, en el que dicho(s) uno o más bisfenol(es) es/son un bisfenol de fórmula (XV):

35

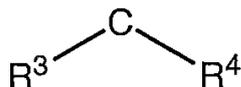


en la que:

40  $(R^1)_m$  y  $(R^2)_n$  se seleccionan independientemente de hidrógeno, átomo de halógeno, grupo nitro, grupo ciano, grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, grupo cicloalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> o grupo que contiene arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>;

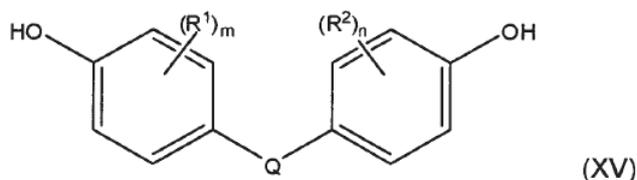
m y n son independientemente números enteros 1-4; y

45 Q se selecciona de un enlace, átomo de oxígeno, átomo de azufre, grupo SO<sub>2</sub> y el grupo:



50 en el que R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se seleccionan independientemente de un átomo de hidrógeno, grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilo inferior, arilo y arilo sustituido o R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se combinan para formar un anillo cicloalifático C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> sustituido opcionalmente con uno o más grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, grupos arilo o combinaciones de los mismos.

11. El método según la reivindicación 1, en el que dicho(s) uno o más bisfenol(es) es/son una mezcla de bisfenol A y uno o más bisfenol(es) de fórmula (XV):

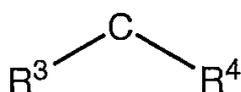


en la que:

- 5 (R<sup>1</sup>)<sub>m</sub> y (R<sup>2</sup>)<sub>n</sub> se seleccionan independientemente de hidrógeno, átomo de halógeno, grupo nitro, grupo ciano, grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, grupo cicloalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, o grupo que contiene arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>;

m y n son independientemente números enteros 1-4; y

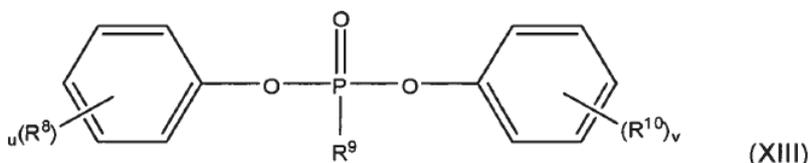
- 10 Q se selecciona de un enlace, átomo de oxígeno, átomo de azufre, grupo SO<sub>2</sub> y el grupo:



- 15 en el que R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se seleccionan independientemente de un átomo de hidrógeno, grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilo inferior, arilo y arilo sustituido o R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se combinan para formar un anillo cicloalifático C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> sustituido opcionalmente con uno o más grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, grupos arilo o combinaciones de los mismos.

- 20 12. El método según la reivindicación 1, en el que dicho(s) uno o más bisfenol(es) es/son una combinación de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, junto con uno o más de 2,2-bis(3-cloro-4-hidroxifenil)propano; 2,2-bis(3-bromo-4-hidroxifenil)propano; 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano; 1,1-bis(4-hidroxifenil-3-metilfenil)ciclohexano; 4,4'-dihidroxidifenilo; 4,4'-dihidroxidifeniléter; 4,4'-dihidroxidifenilsulfuro; 4,4'-dihidroxidifenilsulfona; 9,9-dihidroxidifenilfluoreno; o 1,1-bis(4-hidroxifenil-3,3-dimetil-5-metil)ciclohexano.

- 25 13. El método según la reivindicación 1, en el que dichos uno o más ésteres diarílicos del ácido fosfónico son de fórmula (XIII):



en la que:

- 30 (R<sup>8</sup>)<sub>u</sub> y (R<sup>10</sup>)<sub>v</sub> se seleccionan independientemente de hidrógeno y alquilo inferior de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

u y v son independientemente números enteros de 1-5; y

- 35 R<sup>9</sup> es un alquilo inferior C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

14. El método según la reivindicación 1, en el que dicho(s) uno o más éster(es) diarílico(s) del ácido fosfónico comprende(n) éster difenílico del ácido metilfosfónico.

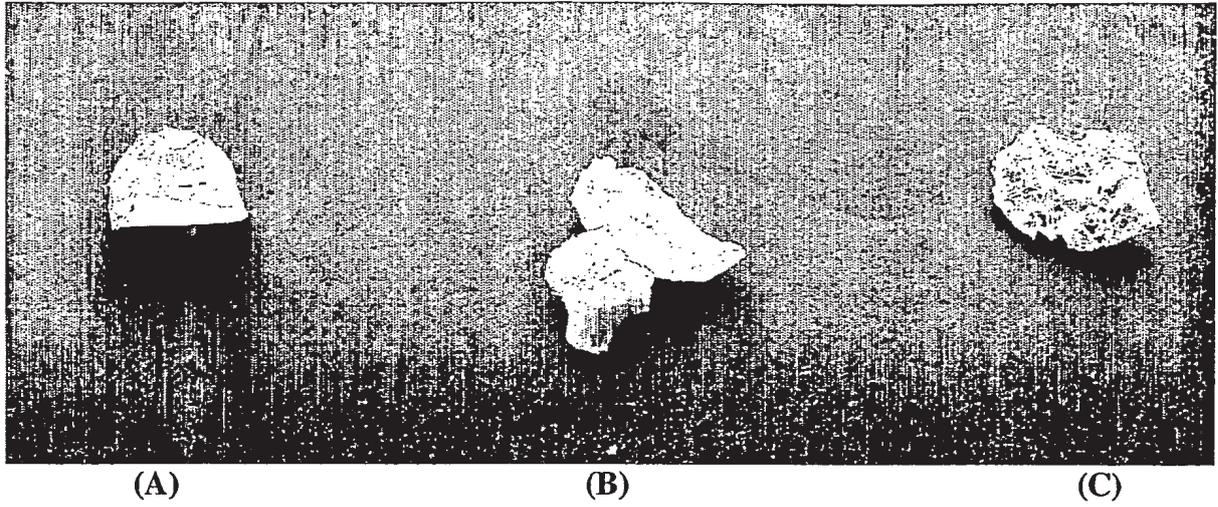
- 40 15. El método según las reivindicaciones 1, 9 ó 10, en el que dicho polifosfonato ramificado tiene una T<sub>g</sub> de al menos 100°C tal como se determina mediante calorimetría diferencial de barrido (CDB).

- 45 16. El método según la reivindicación 1, en el que dicho polifosfonato ramificado tiene una viscosidad relativa mayor que 1,1 cuando se mide en una disolución al 0,5 por ciento en cloruro de metileno a 23°C.

17. El método según la reivindicación 1, en el que dicho polifosfonato ramificado tiene una polidispersidad mayor que 2,3.

- 50 18. El método según la reivindicación 1, que comprende además combinar dicho polifosfonato ramificado con al menos un polímero adicional para preparar una composición de polímero.

- 5 19. El método según la reivindicación 18, en el que dicho polímero adicional es un polímero termoplástico seleccionado de policarbonato, poliacrilato, poliacrilonitrilo, poliéster, poliamida, poliestireno, poliuretano, poliepoxi, poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno), poliimida, poliarilato, poli(arilen éter), polietileno, polipropileno, poli(sulfuro de fenileno), poli(éster vinílico), poli(cloruro de vinilo), polímero de bismaleimida, polianhídrido, polímero cristalino líquido, poliéter, poli(óxido de fenileno), polímero de celulosa, un polifosfonato hidrolíticamente estable y combinaciones de los mismos.
- 10 20. El método según la reivindicación 19, en el que dicha composición de polímero muestra un índice de oxígeno limitante de al menos 27.
21. El método según la reivindicación 1, que comprende además eliminar al menos parte de dicho catalizador de fosfonio calentando el polifosfonato ramificado para formar un polifosfonato ramificado hidrolíticamente estable a presión reducida.
- 15 22. El método según la reivindicación 21, en el que menos de 0,5 g de dicho polifosfonato hidrolíticamente estable son solubles en un volumen de 100 ml de cloruro de metileno a 23°C.
- 20 23. El método según la reivindicación 21, en el que dicho polifosfonato hidrolíticamente estable tiene una polidispersidad de más de aproximadamente 2,3.
24. El método según la reivindicación 21, en el que dicho polifosfonato hidrolíticamente estable tiene una  $T_g$  de al menos 100°C tal como se determina mediante calorimetría diferencial de barrido (CDB).
- 25 25. El método según la reivindicación 21, en el que dicho polifosfonato hidrolíticamente estable tiene una viscosidad relativa de más de 1,15 cuando se mide en una disolución al 0,5 por ciento en cloruro de metileno a 23°C.
26. El método según la reivindicación 21, en el que se crea menos del 5% de un producto de degradación de dicho polifosfonato hidrolíticamente estable cuando se calienta en agua en ebullición durante 6 horas.
- 30 27. El método según la reivindicación 21, en el que dicho polifosfonato hidrolíticamente estable es transparente.
28. El método según las reivindicaciones 1 ó 21, en el que dicho catalizador de fosfonio es fenolato de tetrafenilfosfonio.
- 35 29. El método según la reivindicación 21, que comprende además combinar dicho polifosfonato hidrolíticamente estable con al menos un polímero adicional para preparar una composición de polímero.
- 40 30. El método según la reivindicación 29, en el que dicho polímero adicional se selecciona de policarbonato, poliacrilato, poliacrilonitrilo, poliéster, poliamida, poliestireno, poliuretano, poliepoxi, poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno), poliimida, poliarilato, poli(arilen éter), polietileno, polipropileno, poli(sulfuro de fenileno), poli(éster vinílico), poli(cloruro de vinilo), polímero de bismaleimida, polianhídrido, polímero cristalino líquido, poliéter, poli(óxido de fenileno), polímero de celulosa, un polifosfonato hidrolíticamente estable preparado mediante el método según la reivindicación 24, y combinaciones de los mismos.
- 45 31. El método según la reivindicación 29, en el que dicha composición de polímero muestra un índice de oxígeno limitante de al menos 27.



**FIG. 1**