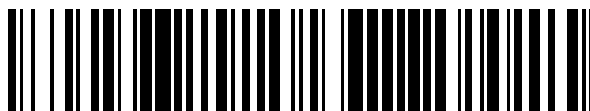


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 452 717**

51 Int. Cl.:

**C08L 85/02** (2006.01)

**C08G 79/02** (2006.01)

**C08G 64/18** (2006.01)

**C08G 81/00** (2006.01)

**C08G 79/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.08.2006 E 06789719 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2013 EP 1919977**

54 Título: **Poli(bloque de fosfonato-éster) y poli(bloque de fosfonato-carbonato) y métodos de prepararlos**

30 Prioridad:

**11.08.2005 US 707323 P**

**11.08.2005 US 707304 P**

**10.08.2006 US 463803**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**02.04.2014**

73 Titular/es:

**FRX POLYMERS, INC. (100.0%)**

**200 Turnpike Road**

**Chelmsford, MA 01824 , US**

72 Inventor/es:

**FREITAG, DIETER**

74 Agente/Representante:

**PÉREZ BARQUÍN, Eliana**

**ES 2 452 717 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**

Poli(bloque de fosfonato-éster) y poli(bloque de fosfonato-carbonato) y métodos de prepararlos

5 **ANTECEDENTES**

10 Poliéster-fosfonatos al azar y policarbonato-fosfonatos al azar se pueden preparar mediante condensación en masa fundida a partir de bisfenol, monómeros de éster de ácido fosfónico y monómeros de éster de ácido carboxílico, o a partir de bisfenol, monómeros de ácido fosfónico y monómeros de carbonato de difenilo (véanse, por ejemplo, los documentos DE-OS (memorias publicadas alemanas) N<sup>os</sup>: 2.925.206 y 2.925.208). Los polímeros preparados utilizando estos métodos son mezclas aleatorias (o estadísticas) de los monómeros, y estos materiales no tienen una buena resistencia en comparación con el policarbonato solo.

15 En la patente de EE.UU. N<sup>o</sup> 4.782.123 se preparan copolifosfonatos mediante extrusión de disoluciones de poliésteres aromáticos y polifosfonatos aromáticos a temperaturas elevadas para dar copolifosfonatos. Este procedimiento requiere el uso y después la subsiguiente separación del disolvente orgánico a partir de la mezcla de productos. Este procedimiento extra y la eliminación concomitante del disolvente orgánico hacen a este procedimiento indeseable y costoso.

20 En la patente de EE.UU. N<sup>o</sup> 4.762.905 se preparan polifosfonato-carbonatos termoplásticos mediante policondensación de al menos un compuesto dihidroxi aromático con un carbonato de diarilo y un éster diarílico del ácido fosfónico, en presencia de un catalizador de policondensación de carácter básico con calentamiento bajo presión reducida. De nuevo, estos métodos proporcionan una mezcladura estadística de monómeros carbonato y fosfonato en el polímero. En los casos en los que en el polímero se producen bloques de fosfonato o carbonato, es difícil controlar su longitud. El polímero de bloques preparado a partir de los monómeros no tiene una buena resistencia en comparación con el policarbonato ni un buen índice de oxígeno limitante en comparación con el polifosfonato.

30 En la patente de EE.UU. N<sup>o</sup> 4.508.890 se preparan polifosfonato-carbonatos termoplásticos mediante policondensación de al menos un compuesto dihidroxi aromático con un carbonato de diarilo y un éster diarílico del ácido fosfónico en presencia de un catalizador neutro. Los catalizadores neutros son costosos y no proporcionan un control frente al tamaño del bloque de polifosfonato en el polímero de bloques. También, en los casos en los que los catalizadores neutros permanecen en el producto polímero final, esto puede provocar problemas tales como una turbidez incrementada, una estabilidad hidrolítica reducida, una transparencia óptica reducida, un color incrementado y pueden catalizar la degradación térmica del polímero durante el uso a temperatura elevada. El polímero de bloques preparado a partir de los monómeros y el catalizador neutro no tiene una buena resistencia en comparación con el policarbonato ni un buen índice de oxígeno limitante en comparación con polifosfonato.

40 El documento US 4719279 describe la combinación de oligofosfonatos con monómeros de carbonato en un proceso de límite de fases. Se forma una mezcla de productos de policarbonato y cada uno de los policarbonatos puede incluir una gama de componentes policarbonato.

El documento US 4229552 describe un retardador del fuego que incluye oligofosfonatos enlazados por una sulfona.

45 **SUMARIO**

50 La invención proporciona un método para preparar polímeros, que comprende: combinar al menos un oligómero fosfonato o un polifosfonato con uno o más poliésteres o policarbonatos en un proceso en masa fundida para formar una mezcla; proporcionar un catalizador de transesterificación, en donde se forma una mezcla de reacción cuando se proporciona el catalizador de transesterificación; calentar la mezcla de reacción; y separar los subproductos de la reacción volátiles, en el que se forma un poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato) cuando se están generando subproductos de reacción esencialmente no volátiles. El método de algunas realizaciones de la invención puede incluir, además, una segunda etapa de calentamiento, en donde el poli(bloque de fosfonato-éster) o poli(bloque de fosfonato-carbonato) se puede calentar durante al menos 55 aproximadamente 5 horas, y la segunda etapa de calentamiento puede aumentar el M<sub>n</sub> del poli(bloque de fosfonato-éster) o poli(bloque de fosfonato-carbonato).

Los bloques de oligómero de polifosfonato o de polifosfonato en los polímeros de bloques de la invención pueden constituir al menos aproximadamente 20% en peso hasta aproximadamente 99,5% en peso con relación al

poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato) total, y en algunas realizaciones los bloques de oligómero de fosfonato o de polifosfonato pueden constituir al menos aproximadamente 0,5% en peso hasta aproximadamente 20% en peso con relación al peso total del poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato).

5 El catalizador de transesterificación proporcionado en realizaciones de la invención se puede proveer de al menos uno del oligómero de fosfonato o del polifosfonato y puede ser el mismo catalizador de transesterificación utilizado en una reacción para preparar el oligómero de fosfato o polifosfonato, o el catalizador de transesterificación se puede proporcionar mediante una etapa de añadir un catalizador de transesterificación. En determinadas  
10 realizaciones, el catalizador de transesterificación puede ser un catalizador de transesterificación de carácter básico.

En algunas realizaciones de la invención, el método puede incluir, además, mezclar el poli(bloque de fosfonato-éster) o poli(bloque de fosfonato-carbonato) con un segundo polímero, y en otras realizaciones, mezclar el  
15 poli(bloque de fosfonato-éster) o poli(bloque de fosfonato-carbonato) y el segundo polímero puede incluir mezclar el poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato) y el segundo polímero y separar subproductos volátiles. En realizaciones de la invención, el segundo polímero puede ser plástico, policarbonatos (PCs), poliacrilonitrilos, poliestirenos, poliamidas, poliamidas cargadas con vidrio, poliamidas no cargadas con vidrio, PA 6, PA 6.6, PA 4.6, poliésteres, poliésteres cargados con vidrio, poliésteres no cargados con vidrio,  
20 polietileno, poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poliuretanos, poliureas, poliepoxis, poliimidias, poliariato, poli(arilen éter), polietileno, poli(óxido de etileno), poli(sulfuro de fenileno), polipropileno, poli(óxido de fenileno) (PPO), poli(éster vinílico), poli(cloruro de polivinilo), polímero de bismaleimida, polianhídrido, poliacrilonitrilo-butadieno-estirenos (ABS), ABS/PCs, poliestirenos de alta resistencia al impacto (HIPS), PPO/HIPS, polímero cristalino líquido, polímero de celulosa o mezclas de los mismos. El segundo polímero se puede mezclar con el polímero utilizando un método de mezcla, reunión o amasado conocido en la técnica tal como, pero no limitado a mezcla en estado fundido.

El oligómero de fosfonato o el polifosfonato formado por realizaciones de métodos de la invención puede tener una viscosidad en disolución ( $\eta_{rel}$ ) de aproximadamente 1,03 a más de aproximadamente 1,35 y puede tener una  $T_g$  de  
30 aproximadamente 28°C a aproximadamente 107°C. En algunas realizaciones, el oligómero de fosfonato puede ser ramificado o lineal y se puede preparar con hasta aproximadamente 50% en moles de un agente de ramificación. En otras realizaciones, el oligómero de fosfonato o el polifosfonato puede tener un peso molecular ( $M_n$ ) de aproximadamente 2.000 g/mol a aproximadamente 35.000 g/mol, y en determinadas realizaciones el oligómero de fosfonato o el polifosfonato puede prepararse a partir de al menos una mezcla estequiométricamente desequilibrada  
35 de un éster diarílico del ácido fosfórico y un bisfenol.

El poliéster de policarbonato de realizaciones del método de la invención puede ser poliésteres aromáticos y alifáticos, policarbonatos aromáticos y alifáticos, poli(tereftalatos de alquileno), poli(tereftalato de etileno),  
40 poli(naftalatos de alquileno), poli(naftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), policaprolactona, poli(adipato de butileno), poli(sebacato de hexametileno), co-poliésteres aromáticos y alifáticos, y combinaciones de los mismos.

El método de realizaciones puede incluir una segunda etapa de calentamiento en que el  $M_n$  del poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato) aumenta y la adición de un segundo polímero a una mezcla con el poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato).  
45

Todavía otras realizaciones de la invención incluyen la preparación de una mezcla de polímeros que comprende un poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato) preparada por el método de la invención, y un segundo polímero. En algunas realizaciones el poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato) y el segundo polímero se pueden mezclar utilizando un procedimiento en masa fundida.  
50

El oligómero de fosfonato o el polifosfonato de realizaciones de la invención puede tener una viscosidad en disolución ( $\eta_{rel}$ ) de aproximadamente 1,03 a más de aproximadamente 1,35 y puede tener una  $T_g$  de aproximadamente 28°C a aproximadamente 107°C. En algunas realizaciones, el oligómero de fosfonato o el polifosfonato puede ser ramificado o lineal, y se puede preparar con hasta aproximadamente 50% en moles de un agente de ramificación. En otras realizaciones, el oligómero de fosfonato o el polifosfonato puede tener un peso molecular ( $M_n$ ) de aproximadamente 2.000 g/mol a aproximadamente 35.000 g/mol, y en determinadas realizaciones el oligómero de fosfonato o polifosfonato puede prepararse a partir de al menos una mezcla estequiométricamente desequilibrada de un éster diarílico del ácido fosfórico y un bisfenol.  
55

El poliéster o policarbonato que forman los polímeros de bloques de la invención puede ser poliésteres aromáticos y alifáticos, policarbonatos aromáticos y alifáticos, poli(tereftalatos de alquileno), poli(tereftalato de etileno), poli(naftalatos de alquileno), poli(naftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), policaprolactona, poli(adipato de butileno), poli(sebacato de hexametileno), co-poliésteres aromáticos y alifáticos, y combinaciones de los mismos. El poliéster en algunas realizaciones puede tener un  $M_w$  de aproximadamente 20.000 g/mol hasta aproximadamente 35.00 g/mol.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA

Antes de describir las presentes composiciones y métodos, se ha de entender que éstas no están limitadas a las composiciones, metodologías ni protocolos particulares descritos, ya que éstos pueden variar. También se entiende que la terminología utilizada en la descripción es con el fin de describir las versiones o realizaciones particulares solamente, y no pretenden limitar su alcance que quedará limitado únicamente por las reivindicaciones adjuntas.

Ha de señalarse que, tal como se utiliza en esta memoria y en las reivindicaciones adjuntas, las formas en singular “un”, “una”, “el” y “la” incluyen referencias en plural, a menos que el contexto claramente dictamine otra cosa. Así, por ejemplo, la referencia a un “policarbonato” es una referencia a uno o más policarbonatos y equivalentes del mismo conocidos por los expertos en la técnica, etcétera. A menos que se defina de otro modo, todos los términos técnicos y científicos utilizados en esta memoria tienen los mismos significados que los que habitualmente se entienden por parte de un experto ordinario en la técnica. A pesar de que cualesquiera métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en esta memoria se pueden utilizar en la práctica o el ensayo de realizaciones descritas, se describen ahora los métodos, dispositivos y materiales preferidas.

“Opcional” u “opcionalmente” significa que el fenómeno o circunstancia subsiguientemente descrito puede o puede no producirse, y que la descripción incluye casos en los que el fenómeno se produce y casos en los que no lo hace.

Realizaciones de la presente invención pueden generalmente estar dirigidas a un método para producir un poli(bloque de fosfonato-éster) o poli(bloque de fosfonato-carbonato) mediante la transesterificación o policondensación de fosfonatos oligoméricos y/o polifosfonatos con poliésteres y/o policarbonatos.

Tal como se utiliza en esta memoria, las expresiones “poli(bloque de fosfonato-éster)” y “poli(bloque de fosfonato-carbonato)” se refieren a polímeros constituidos por bloques de fosfonato oligomérico o de polifosfonato y de poliéster o policarbonato.

La invención proporciona métodos para preparar poli(bloque de fosfonato-éster) y poli(bloque de fosfonato-carbonato). Al menos un fosfonato oligomérico y/o un polifosfonato y uno o más poliésteres y/o policarbonatos se combinan para formar una mezcla. A la mezcla se proporciona un catalizador de transesterificación. En algunas realizaciones, el catalizador de transesterificación se puede proporcionar en forma de un catalizador de transesterificación residual a partir de la mezcla de reacción utilizada para preparar el fosfonato oligomérico y/o polifosfonato, y en otras, el catalizador de transesterificación se puede proporcionar en una etapa separada de añadir un catalizador de transesterificación. La mezcla de reacción que incluye un catalizador de transesterificación se calienta luego y los subproductos de la reacción volátiles generados se separan. La reacción produce el poli(bloque de fosfonato-éster) y poli(bloque de fosfonato-carbonato).

El poli(bloque de fosfonato-éster) y poli(bloque de fosfonato-carbonato) producido por realizaciones de la invención puede exhibir propiedades superiores tales como, pero no limitadas a una resistencia al impacto mejorada, estabilidad térmica, resistencia al fuego y combinaciones de éstas en comparación con las de mezclas que incluyen polifosfonato y poliéster y/o policarbonato preparadas por métodos convencionales tales como, por ejemplo, mezclado en masa fundida. Sin desear estar ligados por la teoría, estas propiedades mejoradas pueden surgir del enlace químico formado entre los bloques del poli(bloque de fosfonato-éster) y poli(bloque de fosfonato-carbonato). Para el ejemplo comparativo, mezclas preparadas que utilizan métodos convencionales no están químicamente enlazadas, según se evidencia por las distintas  $T_g$ s que normalmente se presentan en mezclas de estos polímeros. Poli(fosfonato-éster) al azar y poli(fosfonato-carbonato) al azar, preparados al hacer reaccionar bisfenol, un éster difenílico del ácido fosfórico y un monómero de éster difenílico de ácido carboxílico y/o un monómero de carbonato de difenilo o juntos al mismo tiempo resulta en mezclas estadísticas de los monómeros que no tienen bloque o que no tienen bloques lo suficientemente largos como para proporcionar las características del poli(bloque de fosfonato-éster) y poli(bloque de fosfonato-carbonato) utilizando el método de la invención.

En contraposición, los métodos de la presente invención permiten un control sobre el tamaño del bloque tanto del

fosfonato oligomérico y/o polifosfonato como del poliéster y/o policarbonato en el poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato) resultante. En algunas realizaciones, el tamaño de los bloques se controla mediante la elección del polímero y/o del material de partida oligomérico. Por lo tanto, sin desear estar ligados por la teoría, el número (porcentaje en peso) y la longitud de los bloques (tamaño de los bloques) de unidades fosfonato oligomérico y/o polifosfonato, utilizadas para preparar el poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato), así como el número y la longitud de los bloques de las unidades de poliéster y/o policarbonato pueden ser los responsables de las propiedades mejoradas del polímero de bloques. La presencia y tipo de otros componentes tales como, por ejemplo, el tipo de bisfenol o la presencia y el tipo de agente de ramificación también pueden contribuir en las propiedades mejoradas. Por ejemplo, el grado de ramificación en el poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato) resultante puede controlarse mediante la elección de fosfonatos oligoméricos y/o polifosfonatos lineales o ramificados, mediante la elección de poliéster lineal o ramificado, policarbonato lineal o ramificado o combinaciones de éstos, y la elección del  $M_w$  de bisfenol en el fosfonato oligomérico y/o el polifosfonato puede controlar el contenido en fósforo del polímero de bloques final. La elección de los componentes puede controlar la resistencia a la llama, la dureza y la estabilidad al calor ( $T_g$ ).

La relación de mezcladura del polifosfonato con el poliéster también puede controlar las propiedades del poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato) de la invención. En algunas realizaciones, el poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato) puede estar constituido por al menos aproximadamente 20% a aproximadamente 99,5% de oligómero de fosfonato y/o polifosfonato. El poliéster y/o policarbonato pueden entonces constituir el resto del polímero o de aproximadamente 0,5% hasta aproximadamente 80% del poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato) final.

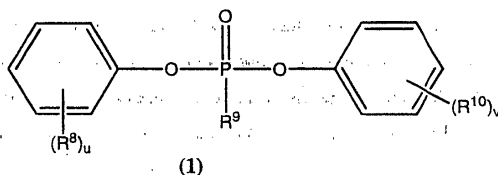
Ventajosamente, realizaciones de la presente invención pueden proporcionar un poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato) con un índice de oxígeno limitante mayor y un poliéster o policarbonato solo de resistencia a la llama y mejor dureza, una mayor temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) que el fosfonato oligomérico y/o polifosfonato solo. Además de ello, puede reducirse el uso de halógenos que pueden encontrarse en otros materiales poliméricos resistentes a la llama, o elimina halógenos. Por lo tanto, el poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato) de realizaciones de la invención puede ser útil para una diversidad de aplicaciones. Por ejemplo, el poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato) puede proporcionar materiales resistentes a la llama con el fin de proporcionar alojamiento a una diversidad de equipos electrónicos tales como, pero no limitados a televisiones, ordenadores, monitores de ordenador, teléfonos y teléfonos móviles. En otras realizaciones, estos polímeros de bloques pueden proporcionar un revestimiento ópticamente transparente y resistente a la llama para un sustrato subyacente tal como, por ejemplo, material fibroso, tela, metal, alambre, otros materiales plásticos, y similares.

Los fosfonatos oligoméricos y/o polifosfonatos que se pueden utilizar para preparar el poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato) de realizaciones de la invención pueden tener una  $\eta_{rel}$  mayor que aproximadamente 1,03 según se mide en  $CH_2Cl_2$  al 0,5% y, en determinadas realizaciones, de aproximadamente 1,03 a aproximadamente 1,35. En algunas realizaciones, la  $\eta_{rel}$  puede ser de aproximadamente 1,04 a aproximadamente 1,18, y en otras realizaciones, puede ser de aproximadamente 1,18 a aproximadamente 1,35. La  $T_g$  de los fosfonatos oligoméricos y/o polifosfonatos para uso en realizaciones de la invención puede ser de aproximadamente 28°C a aproximadamente 107°C, en algunas realizaciones, de aproximadamente 28°C a aproximadamente 105°C, y todavía en otras realizaciones, de aproximadamente 28°C a aproximadamente 100°C. Los fosfonatos oligoméricos y/o polifosfonatos utilizados en realizaciones pueden ser lineales, ramificados o combinaciones de éstos. Los pesos moleculares ( $M_n$ ) para fosfonatos oligoméricos y/o polifosfonatos utilizados en realizaciones de la invención pueden ser de aproximadamente 2.000 y aproximadamente 35.0000 g/mol en algunas realizaciones, de aproximadamente 4.000 a aproximadamente 18.000 g/mol en otras realizaciones, y de aproximadamente 18.000 a aproximadamente 35.000 g/ml todavía en otras. Bloques o grupos de fosfonatos oligoméricos y/o polifosfonatos ramificados o lineales en el poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato) final pueden tener un  $M_n$  mayor que 2.000 g/mol en algunas realizaciones y mayor que 8.000 g/mol en otras realizaciones.

En determinadas realizaciones de la invención, fosfonatos oligoméricos y/o polifosfonatos se pueden preparar utilizando el método descrito en el documento US 2006-0020104. En síntesis, el método para preparar fosfonatos oligoméricos y/o polifosfonatos puede incluir combinar uno o más fosfonatos tales como éster diarílico del ácido fosfónico, con uno o más bisfenoles para formar una mezcla y, opcionalmente, un catalizador de transesterificación y/o catalizador de ramificación. La mezcla se puede calentar entonces y se pueden separar los componentes volátiles generados como subproductos de la reacción de polimerización. El calentamiento de la mezcla puede continuar hasta que se haya producido el fosfonato oligomérico y/o polifosfonato deseado. En algunas

realizaciones, puede variarse el tiempo de reacción para obtener el peso molecular deseado de fosfonatos oligoméricos y/o polifosfonatos producto y, en otras realizaciones, el calentamiento se detiene cuando se ha detenido esencialmente o se ha detenido el desprendimiento de fenol.

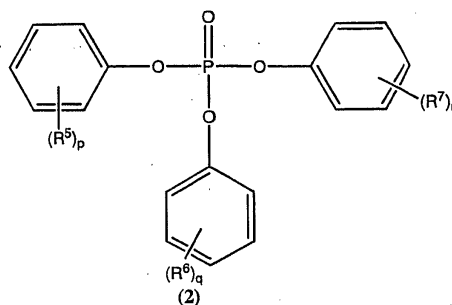
- 5 Ésteres diarílicos del ácido fosfónico, alternativamente denominados fosfodiésteres, utilizados para producir fosfonatos oligoméricos y/o polifosfonatos pueden incluir los de la fórmula (1):



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

- 15 Fosfodiésteres tales como los de fórmula (1), utilizados para preparar fosfonatos oligoméricos y/o polifosfonatos en realizaciones de la invención pueden tener una relación molar: fosfodiéster de estructura 1 hasta  $\pm 50\%$  en moles en relación con bisfenol, en algunas realizaciones de hasta  $\pm 20\%$  en moles, y en otras realizaciones de hasta  $\pm 10\%$  en moles.

Ésteres triarílicos fosfóricos de fórmula general (2) también se pueden utilizar, en calidad de un agente de ramificación, para preparar fosfonatos oligoméricos y/o polifosfonatos.



- 20 en que cada uno de  $(R^5)_p$ ,  $(R^6)_q$  y  $(R^7)_r$  puede ser independientemente un hidrógeno, alquilo inferior de  $C_1-C_4$ , y en los casos en los que  $p$ ,  $q$  y  $r$  son números enteros que oscilan independientemente entre 1 y 5. En determinadas realizaciones, el agente de ramificación puede ser éster triarílico fosfórico es éster trifenílico fosfórico.

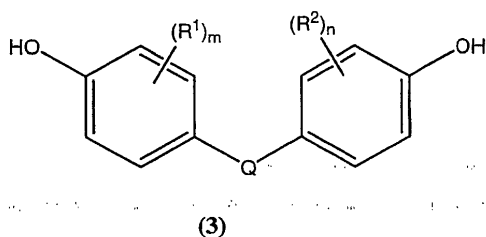
- 25 En la preparación de fosfonatos oligoméricos y/o polifosfonatos, en la que se utiliza un agente de ramificación, por ejemplo en los casos en los que el compuesto hidroxil aromático no puede disociarse tal como bisfenol A, para formar compuestos poli-hidroxilados *in situ*, el agente de ramificación puede contener al menos más de dos grupos funcionales que pueden ser hidroxilo o éster fosforoso. Ejemplos de agentes de ramificación pueden incluir, pero no se limitan a 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano, fosfato de tris-fenilo, isopropenil-fenol oligomérico y otros.

- 30 Compuestos trihidroxil, tetrahidroxil u oligohidroxil (resinas de fenol-formaldehído) son agentes de ramificación que también se pueden utilizar para preparar fosfonatos oligoméricos y/o polifosfonatos ramificados para uso en realizaciones de la invención. Compuestos trihidroxil y tetrahidroxil pueden incluir, pero no se limitan a fluoroglucinol; 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)isopropil-fenol; 2,6-bis-(2'-hidroxil-5'-metil-bencil)-4-metil-fenol; 2(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano; tetra(4-hidroxifenil)metano; tetra-[4-(4-hidroxifenil-isopropil)fenoxil]-metano y 1,4-bis(4,4"-dihidroxil-trifenil-metil)-benceno o mezclas de los mismos.

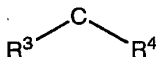
- 40 En realizaciones que incluyen un agente de ramificación en la mezcla, fosfonato y bisfenol se pueden proporcionar en una concentración suficiente para que reaccionen, o reaccionen por completo, con el agente de ramificación, al tiempo que conserven un desequilibrio estequiométrico del bisfenol o fosfonato en la mezcla. La cantidad de agente de ramificación utilizada en realizaciones (con relación a bisfenol) puede ser de aproximadamente 0,0005 moles a

aproximadamente 0,5 moles, prefiriéndose el intervalo de aproximadamente 0,001 moles a aproximadamente 0,5 moles por cada mol de bisfenol, y siendo el más preferido un intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,1. Un agente de ramificación que se puede utilizar en otras realizaciones para formar los oligómeros de fosfonatos oligoméricos y/o polifosfonatos puede incluir, pero no se limita a fosfato de trifenilo. En otras realizaciones, que tienen un agente de ramificación incluido en la mezcla, el agente de ramificación puede estar presente en hasta aproximadamente 10% en moles, y en otras realizaciones, el agente de ramificación puede estar presente en hasta aproximadamente 50% en moles.

Se pueden utilizar diversos compuestos dihidroxi aromáticos o bisfenoles solos o en combinación con otros para formar fosfonatos oligoméricos y/o polifosfonatos para uso en realizaciones de la invención. Los compuestos dihidroxi aromáticos pueden ser, pero no se limitan a los de fórmula general (3):



en donde cada uno de  $(R^1)_m$  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 de 1 a 4; y Q puede ser un enlace, un átomo de oxígeno, átomo de azufre o grupo  $SO_2$  para bisfenoles no escindibles, y para bisfenoles escindibles, Q puede ser el grupo



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

Se pueden utilizar uno o más bisfenoles para preparar fosfonatos oligoméricos y/o polifosfonatos, y estos bisfenoles pueden incluir, pero no se limitan a bisfenol A, resorcinol, hidroquinona, y mezclas de éstos o mezclas que incluyen otros bisfenoles de fórmula (3) tales como, pero no limitados a 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, sulfuro de 4,4'-dihidroxi-difenilo, 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona, 9,9-dihidroxi-difenilfluoreno, 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3-dimetil-5-metilciclohexano (TMC). También pueden ser útiles en realizaciones de la invención otros bisfenoles tales como resorcinol e hidroquinona y mezclas de éstos con o sin uno o más bisfenoles de estructura (3).

Por ejemplo, la cantidad de bisfenol A, en realizaciones de la invención, puede oscilar entre aproximadamente 100% y aproximadamente 0,5% en relación con otros bisfenoles. En algunas realizaciones, el contenido en fósforo de polímeros de realizaciones de la invención se puede controlar por el peso molecular ( $M_w$ ) del bisfenol utilizado en los fosfonatos oligoméricos o polifosfonatos. En particular, un bisfenol de menor peso molecular producirá un mayor contenido en fósforo de fosfonato oligomérico y/o polifosfonato. Por ejemplo, bisfenoles tales como resorcinol, hidroquinona o combinaciones de éstos o de bisfenoles de un peso molecular bajo similar pueden utilizarse para producir fosfonatos oligoméricos y/o polifosfonatos con un elevado contenido en fósforo.

El catalizador de transesterificación puede ser cualquier catalizador de transesterificación. En algunas realizaciones, el catalizador de transesterificación es un catalizador de transesterificación no neutro tal como, por ejemplo, tetrafenilfenolato de fosfonio, fenolato de metal, fenolato de sodio, sodio u otras sales de metales de bisfenol A, fenolato de amonio, catalizadores de transesterificación que no contienen halógeno y similares, o catalizadores de transesterificación tales como los descritos en los documentos WO 2004/076536 y WO 2004/076537.

En la preparación de uno o más del fosfonato oligomérico y/o polifosfonato puede estar presente uno o más bisfenoles en un exceso estequiométrico que puede ser de hasta aproximadamente 50% en moles con relación al éster diarílico del ácido fosfórico. En algunas realizaciones, el exceso estequiométrico puede ser de

aproximadamente 2 ó 3% en moles hasta aproximadamente 15 ó 16% en moles, y en otras realizaciones el exceso estequiométrico puede ser de aproximadamente 5% en moles a aproximadamente 15% en moles, de aproximadamente 5% en moles a aproximadamente 25% en moles o de aproximadamente 5 a aproximadamente 50% en moles.

5 En otras realizaciones dirigidas a preparar el uno o más fosfonatos oligoméricos y/o polifosfonatos, la mezcla de éster diarílico del ácido fosfórico y bisfenol puede incluir un exceso molar de éster diarílico del ácido fosfórico de aproximadamente 1% en moles a aproximadamente 30% en moles con relación al bisfenol.

10 La temperatura a la que las mezclas de reacción se utilizan para preparar fosfonatos oligoméricos y/o polifosfonatos que se pueden calentar puede oscilar entre aproximadamente 150°C y aproximadamente 310°C en realizaciones de la invención, y de aproximadamente 250°C a aproximadamente 300°C en otras realizaciones. En algunas realizaciones, el calentamiento puede continuar durante aproximadamente un día (24 horas) y el calentamiento puede incluir el calentamiento a varias temperaturas diferentes en este intervalo durante este u otro periodo de tiempo. En algunas realizaciones, el calentamiento se puede producir como un proceso escalonado en el que cada una de las temperaturas (etapas) se produce durante un tiempo específico en el transcurso de la reacción de policondensación, y en otras el calentamiento se puede repetir en una segunda serie de etapas similares con un catalizador adicional opcional. Por ejemplo, en realizaciones, la reacción puede discurrir durante aproximadamente 6 hasta aproximadamente 12 horas, seguida de un segundo período de tiempo.

20 Subproductos de reacción volátiles se pueden separar como parte de métodos para preparar fosfonatos oligoméricos y/o polifosfonatos de realizaciones de la invención por cualquier método conocido en la técnica que incluye, pero no se limita a utilizar presión reducida, un flujo de un gas inerte, o una combinación de estos u otros métodos. En realizaciones que utilizan presión reducida, la presión puede reducirse utilizando, por ejemplo, un vacío, y la reacción puede tener lugar a una presión de aproximadamente 280 hasta aproximadamente 0,1 milibar. En otras realizaciones, se puede utilizar un flujo de un gas inerte para separar los subproductos volátiles. En determinadas realizaciones, el gas inerte puede utilizarse en combinación con un vacío continuo. Sin desear estar ligados por la teoría, la cantidad de compuestos hidroxí aromáticos y/u otros subproductos generados, separados de la mezcla de reacción, puede proporcionar un fosfonato oligomérico y/o polifosfonato con la  $\eta_{rel}$ ,  $T_g$ , contenido en fósforo, LOI, resistencia al impacto, o cualquier combinación de éstos necesaria para cumplir los requisitos de aplicación y/o tratamiento anticipados del poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato). En algunas realizaciones, la separación de una cantidad suficiente de subproducto generado en la reacción de un polifosfonato oligomérico y/o polifosfonato con un poliéster y/o policarbonato, proporciona un poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato) con un índice de oxígeno limitante mayor que el del poliéster y/o policarbonato, y una  $T_g$  mayor que la del fosfonato oligomérico y/o polifosfonatos utilizados en su producción.

40 Fosfonato oligomérico y/o polifosfonatos preparados en el método de la invención se pueden preparar mediante un proceso discontinuo, semi-discontinuo o continuo. El material y la estructura del reactor utilizado en realizaciones de la presente invención pueden no estar particularmente limitados, en tanto que el reactor tenga la capacidad de agitar, calentar y reducir la presión, y tenga lumbreras para la adición y separación de reactivos, disolventes, catalizador y/o subproductos de la reacción. En determinadas realizaciones de la invención, el reactor puede estar equipado, por ejemplo, con un condensador controlado en temperatura o dedo frío para la separación selectiva de subproducto tal como compuestos hidroxí aromáticos o compuestos derivados de fenol o fosfodiéster o carbonato de difenilo.

50 Ventajosamente, se pueden utilizar monómeros de menor pureza para producir los fosfonatos oligoméricos y/o polifosfonatos. Esta es una ventaja principal, ya que mitiga la necesidad de etapas de purificación adicionales, lo cual contribuye a una reducción de los costos. Al seguir el método de la presente invención, fosfonatos oligoméricos y/o polifosfonatos ramificados se pueden combinar con poliésteres tales como un policarbonato para formar polímeros que tengan una resistencia a la llama ventajosa, estabilidad térmica, dureza y puedan ser tratados en masa fundida. Además, se puede utilizar una segunda etapa de calentamiento después de la reacción con catalizador opcionalmente añadido para impartir una estabilidad hidrolítica mejorada y fosfonatos oligoméricos y/o polifosfonatos extremadamente transparentes y exentos de turbidez.

55 Realizaciones de la invención proporcionan métodos para utilizar los fosfonatos oligoméricos y/o polifosfonatos descritos antes en esta memoria para producir poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato) con una cantidad y tamaño controlados (al que también se alude como longitud del bloque) de fosfonato oligomérico y/o polifosfonatos. La capacidad de controlar la cantidad y la distribución del tamaño de fosfonato



oligomérico y/o polifosfonato y de enlazar químicamente el fosfonato oligomérico y/o polifosfonato a un poliéster y/o policarbonato puede ser ventajosa frente a los preparados por métodos convencionales, ya que se puede preparar un producto uniforme con una sola  $T_g$ . Además de ello, métodos convencionales para preparar poli(fosfonato-éster) y/o poli(fosfonato-carbonato) pueden resultar en mezclas estadísticas de grupos fosfonato y carbonato. Además, métodos convencionales que incluyen mezclar fosfonato oligomérico y/o polifosfonato de bajo peso molecular con poliéster y/o policarbonato bajo condiciones en las que no se produce la transesterificación, resultan en un producto con una dureza baja, una baja estabilidad térmica (dos  $T_g$ s distintas) y un bajo índice de oxígeno limitante. En resumen, los polímeros de bloques de realizaciones de la invención pueden permitir propiedades ventajosas con respecto a la aplicación del polímero, debido a la capacidad de controlar más estrechamente la cantidad y el tamaño de los componentes del polímero y el enlace químico en estos componentes.

El poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato) preparado por el método de la invención puede caracterizarse por ser formado a partir de al menos un fosfonato oligomérico y/o polifosfonato y uno o más poliésteres y/o policarbonatos, en que el al menos un fosfonato oligomérico y/o polifosfonato y uno o más poliésteres o policarbonatos puede estar enlazado covalentemente entre sí que, en general, puede conducir a una  $T_g$ . El poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato) también puede caracterizarse por tener un mayor contenido en fósforo que el poliéster de partida, y un índice de oxígeno limitante mejorado frente al poliéster de partida.

Poliésteres adecuados para uso en el método de la invención pueden incluir cualquier polímero que tenga un éster en la cadena principal. Policarbonatos para el fin de realizaciones de la invención pueden considerarse un tipo de poliéster en el que grupos de fenoles dihidricos están enlazados a través de grupos carbonato. Ejemplos de poliésteres que se pueden utilizar en realizaciones de la invención, incluyen poliésteres aromáticos y alifáticos, policarbonatos aromáticos y alifáticos, poli(tereftalatos de alquileno) tales como, por ejemplo poli(tereftalato de etileno) y poli(naftalatos de alquileno) tales como, por ejemplo, poli(naftalato de etileno) y poli(tereftalato de butileno), policaprolactona, poli(adipato de butileno), poli(sebacato de hexametileno) y similares. Co-poliésteres aromáticos y alifáticos también se pueden utilizar en realizaciones de la invención. Poliésteres y/o policarbonatos utilizados en realizaciones de la invención pueden ser de cualquier peso molecular ( $M_w$ ), y en determinadas realizaciones pueden estar en el intervalo de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 35.000 g/mol.

Catalizadores de transesterificación para uso en la invención se pueden proporcionar a la mezcla de reacción como catalizador de transesterificación residual utilizado para producir los fosfonatos oligoméricos y/o polifosfonatos tal como se describe arriba. En estas realizaciones, la transesterificación puede no haber sido utilizada durante la formación del fosfonato oligomérico y/o polifosfonato, o puede reciclarse durante el transcurso de la reacción de polimerización. En otras realizaciones, el catalizador de transesterificación puede proporcionarse mediante la etapa adicional de añadir el catalizador de transesterificación. El catalizador de transesterificación añadido puede ser cualquier catalizador de transesterificación y puede ser uno de los catalizadores de transesterificación comentados antes en esta memoria. Todavía en otras realizaciones, catalizadores de transesterificación adicionales se pueden añadir a mezclas de reacción en las que está presente el catalizador transesterificación residual.

El poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato) producido por el método de la invención puede contener fosfonato oligomérico y/o polifosfonato que puede ser ramificado o lineal. En realizaciones que incluyen bloques de fosfonato oligomérico o polifosfonato ramificado, el peso molecular ( $M_n$ ) del bloque puede ser mayor que aproximadamente 2.000 g/mol, y en algunas realizaciones mayor que aproximadamente 8.000 g/mol. En otras realizaciones, el poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato) puede incluir bloques de fosfonato oligomérico y/o polifosfonato lineal con un peso molecular ( $M_n$ ) mayor que aproximadamente 2.000 g/mol, y en algunas realizaciones, segmentos de polifosfonato lineal con un peso molecular ( $M_n$ ) mayor que aproximadamente 8.000 g/mol.

En realizaciones de la invención el poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato) puede caracterizarse por tener una viscosidad en disolución ( $\eta_{rel}$ ) mayor que aproximadamente 1,07, medida a partir de una disolución en cloruro de metileno que contiene 0,5% del poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato) disuelto en el cloruro de metileno a 23°C (a menos que se señale de otra manera la  $\eta_{rel}$  del poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato) se determina utilizando este método). En realizaciones que incluyen fosfonatos oligoméricos y/o polifosfonatos con pesos moleculares ( $M_w$ ) de aproximadamente 3.000 a aproximadamente 35.000 g/mol, el poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato) puede caracterizarse por tener una  $\eta_{rel}$  de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 1,6.

La  $T_g$  del poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato) producida por realizaciones de la

invención puede depender del bisfenol utilizado en la preparación de los fosfonatos oligoméricos y/o polifosfonatos utilizados y puede ser mayor que aproximadamente 100°C en algunas realizaciones, mayor que aproximadamente 125°C en otras y mayor que aproximadamente 135°C todavía en otras realizaciones, y el contenido en fósforo del poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato) de la invención puede ser mayor que aproximadamente 1,5% en algunas realizaciones, y en otras realizaciones, el contenido en fósforo puede ser mayor que aproximadamente 2,7% o, en algunas realizaciones, mayor que aproximadamente 9% hasta mayor que 10%. Tal como se comenta antes en esta memoria, un elevado contenido en fósforo puede conseguirse utilizando bisfenoles tales como resorcinol, hidroquinona y similares en la preparación de fosfonatos oligoméricos y/o polifosfonatos.

En determinadas realizaciones de la invención, el poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato) se producen según se describe antes, con la adición de una segunda etapa de calentamiento después de haberse detenido el desprendimiento de subproductos volátiles. Por ejemplo, se proporcionan fosfonatos oligoméricos y/o polifosfonatos combinados con poliésteres y/o policarbonatos y un catalizador de transesterificación para formar una mezcla de reacción. La mezcla de reacción se calienta luego y los subproductos volátiles se separan. Por lo tanto, en algunas realizaciones de la invención, la mezcla de reacción puede calentarse durante al menos aproximadamente 5 horas después de haberse detenido el desprendimiento de subproductos volátiles. La adición de una segunda etapa de calentamiento puede permitir un aumento en el peso molecular ( $M_w$ ) del poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato) resultante.

En algunas realizaciones de la invención, la composición de polímeros que incluye al menos un poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato) de la invención se combina con al menos otro polímero para crear una mezcla de polímeros. Ejemplos no limitantes de polímeros y plásticos que se pueden mezclar con el poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato) de la invención incluyen policarbonato (PC), poliacrilato, poliacrilonitrilo, poliéster tales como, pero no está limitado a poli(tereftalato de etileno) (PET) y poli(tereftalato de butileno) (PBT), poliamida (PA) tal como, pero no limitada a PA 6, PA 6.6 y PA 4.6, poliestireno, poliestireno de alta resistencia al impacto (HIPS), poliuretano, poliurea, poliepoxi, poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno) (ABS), ABS/PC, poliamidas, poliimidas, poliariolato, poli(arilen-éter), polietileno, polipropileno, poli(óxido de fenileno) (PPO), PPO/HIPS, sulfuro de polifenileno, poli(éster vinílico), poli(cloruro de vinilo), polímero de bismaleimida, polímero cristalino líquido, polímero de celulosa, o cualquier combinación de los mismos.

Mezclas de polímeros formadas en realizaciones de la invención también pueden incluir compatibilizadores tales como, pero no limitados a acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA), estireno-anhídrido maleico (SMA), y SMI. En determinadas realizaciones, se pueden utilizar compatibilizadores que no contengan halógenos.

La composición de polímeros puede producirse combinando, mezclando o amasando los polímeros constituyentes utilizando un procedimiento en masa fundida. En algunas realizaciones, el tratamiento en masa fundida de poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato) con otros polímeros dará como resultado una mezcla de polímeros que puede ser una mezcla de polímeros de bloques con propiedades mejoradas tales como, por ejemplo, resistencia a la llama (alto índice de oxígeno limitante, LOI), elevada estabilidad térmica (mínima depresión de la  $T_g$ ), elevada dureza, bajo color, y similares, o una combinación de estas propiedades.

Todavía en otras realizaciones, el poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato) o mezclas de polímeros, que pueden ser mezclas de polímeros de bloques que incluyen los polímeros de bloques, también pueden contener otros componentes, tales como, por ejemplo, cargas tales como fibras de vidrio, estabilizadores UV, tensioactivos, aglutinantes orgánicos, aglutinantes poliméricos, agentes de reticulación, agentes de acoplamiento, agentes anti-goteo, estabilizadores térmicos, colorantes, tintas, pigmentos, y similares, o cualquier combinación de éstos. En algunas realizaciones, antioxidantes que incluyen, pero no se limitan a fenoles estéricamente impedidos y fosfitos estéricamente impedidos se pueden añadir a las composiciones de poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato) de mezclas polímeras que pueden ser mezclas de polímeros de bloques.

Los polímeros producidos mediante la invención son útiles para artículos de manufactura producidos a partir del poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato) o a partir de la mezcla de polímeros que incluye estos poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato), y todavía en otras realizaciones, el poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato) o mezclas de polímeros que los incluyen pueden utilizarse para preparar alojamientos para componentes electrónicos tales como, pero no limitados a radios, televisiones, ordenadores, monitores de ordenador, teléfonos, teléfonos móviles, y similares, o como revestimientos sobre películas, fibras tales como telas o ropas, espumas, artículos moldeados, metales

compuestos reforzados con fibras y similares.

#### EJEMPLO 1

5 10 gramos de fosfonato oligomérico de bajo peso molecular (preparado en un proceso de transesterificación en masa fundida, utilizando 1190 g de bisfenol A, 18,5 por ciento en moles de fosfodiéster en exceso (1595,5 g de óxido de metildifenoxi-fosfina), 0,6 por ciento en moles de compuesto de baja ramificación de carbonos 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano (9,2 g) y un catalizador de fenolato de sodio (150 miligramos) secado durante una noche a 40°C a 2 mbar con una  $T_g$  de 90°C y una  $\eta_{rel}$  de 1,10) y 30 gramos de policarbonato de alta viscosidad (basado en bisfenol A) tal como Makrolon 3103 de Bayer y 12 mg de catalizador de transesterificación de fenolato de tetrafenilfosfonio se combinaron durante 2 horas a 300°C en un recipiente a presión reducida para separar los productos de reacción volátiles. Se caracterizó una película del producto colado a partir de la disolución de cloruro de metileno después del secado y se determinó que tenía una  $T_g$  de 133-134°C, una  $\eta_{rel}$  de 1,28-1,29 y un contenido en fósforo de aproximadamente 2,72%.

#### EJEMPLO 2

9,2 gramos de un fosfonato oligomérico de bajo peso molecular (oligómero de fosfonato de bajo PM, preparado al hacer reaccionar 207,9 gramos de óxido de metildifenoxi-fosfina con 177,2 g de bisfenol A, 21,4 g de fosfato de trisfenol y 0,054 g de catalizador de fenolato de fosfonio durante 7 horas con calentamiento y vacío para producir 191,4 gramos de oligómero fosfonato producto con una  $T_g$  de 70°C y una  $\eta_{rel}$  de 1,09) se mezclaron con 30,8 g de Makrolon 3103 secados a 80°C bajo presión reducida durante una noche y 12 miligramos de catalizador de fenolato de tetrafenilfosfonio y se calentaron durante 2 horas a 300°C bajo vacío, para separar subproductos generados. El producto resultante era 39,8 gramos de poli(fosfonato-carbonato) con una  $T_g$  de 140°C,  $\eta_{rel}$  de 1,29; pico P-O\_C IR a 935  $cm^{-1}$  y contenido en fósforo (encontrado) de 1,98%.

#### EJEMPLO 3

10 gramos de un oligofosfonato de bajo peso molecular (oligómero de fosfonato de resorcinol de bajo PM, preparado al hacer reaccionar 75,9 gramos de óxido de metildifenoxi-fosfina con 32,2 g resorcinol, 0,92 g de fosfato de trisfenol y 24 mg de catalizador de fenolato de tetrafenilfosfonio durante el primer día de calentamiento con presión reducida (66,5 g de subproducto separados) y 24 mg de catalizador de fenolato de fosfonio durante el segundo día de calentamiento con presión reducida (5,8 g de subproducto separados) para producir 35 gramos de oligómero fosfonato producto con una  $T_g$  de 28°C y una  $\eta_{rel}$  de 1,05) se mezclaron con 30 g de Makrolon 3103 secados a 80°C bajo presión reducida durante una noche y 12 miligramos de catalizador de fenolato de fenilfosfonio y se calentaron durante 4 horas a 300°C bajo vacío, para separar subproductos generados. El resultado era un poli(fosfonato-carbonato) amarillento con una  $T_g$  de 109°C,  $\eta_{rel}$  de 1,27 y contenido en fósforo (encontrado) de 4,31%.

#### EJEMPLO 4

10 gramos de un oligo-fosfonato de bajo peso molecular (oligómero de fosfonato de hidroquinona de bajo PM, preparado al hacer reaccionar 276,6 gramos de óxido de metildifenoxi-fosfina con 110,7 g de hidroquinona, 28,5 g de fosfato de trisfenol y 72 mg de catalizador de fenolato de tetrafenilfosfonio durante el primer día de calentamiento con presión reducida y 72 mg de catalizador de fenolato de tetrafenilfosfonio durante el segundo día de calentamiento con presión reducida para producir 132 gramos de oligómero fosfonato producto con una  $T_g$  de 51°C y una  $\eta_{rel}$  de 1,05) se mezclaron con 30 g de Makrolon 3103 secados a 80°C bajo presión reducida durante una noche y 12 miligramos de catalizador de fenolato de tetrafenilfosfonio y se calentaron durante 3,5 horas a aproximadamente 300°C bajo vacío, para separar subproductos generados, 0,3 g. Se produjeron El resultado 39,7g de producto poli(fosfonato-carbonato) con una  $T_g$  de 125°C,  $\eta_{rel}$  de 1,32 y contenido en fósforo (encontrado) de 4,29%.

#### EJEMPLO 5

20 gramos de un oligo-fosfonato de bajo peso molecular (oligómero de fosfonato de bajo PM según se prepara en el Ejemplo 1) se mezclaron con 20 g de Makrolon 3103 secados a 80°C bajo presión reducida durante una noche y 12 miligramos de catalizador de fenolato de tetrafenilfosfonio y se calentaron durante 3,5 horas a aproximadamente 300°C bajo vacío, para separar los subproductos generados. El producto final era un poli(fosfonato-carbonato) con una  $T_g$  de 123°C y una  $\eta_{rel}$  de 1,32.

## EJEMPLO 6

1057,4 g de diéster P (óxido de metildifenoxi-fosfina de 97,5% de pureza), 792,5 g de bisfenol A, 6,13 g de 1,1,1-Tris(4-hidroxifenil)etano y 100 mg de fenolato de Na x 1H<sub>2</sub>O, se mezclaron juntos y se hicieron reaccionar en una masa fundida (aumentando la temperatura de reacción desde ~ 239 – 281°C, disminuyendo al mismo tiempo la presión desde 150 – 0,2 mbar) para preparar un fosfonato oligomérico de una  $\eta_{rel}$  de 1,15. Durante la reacción, todo el fenol formado se había separado por destilación utilizando una columna para la separación, después de la reacción, el exceso de diéster P también se había separado por destilación.

440 g del fosfonato oligomérico se extrajeron por presión del reactor en forma de una masa fundida, y luego se añadieron 1800 g de Makrolon 3103 y 720 mg de catalizador de fenolato de tetrafenilfosfonio al fosfonato oligomérico residual. Todo había reaccionado en la masa fundida, separando por destilación todos los componentes volátiles y bajo las siguientes condiciones en un reactor metálico y se extrajo por presión en forma de un cordón fundido después de la reacción:

| Tiempo | Temp. de Reacción (°C) | Presión (mbar) |
|--------|------------------------|----------------|
| 7:25   |                        |                |
| 9:00   | 246                    | 150            |
| 9:45   | 239                    | 150            |
| 10:30  | 249                    | 100            |
| 11:00  | 251                    | 80             |
| 11:30  | 250                    | 40             |
| 11:45  | 247                    | 25             |
| 12:00  | 242                    | 15             |
| 12:15  | 239                    | 7,5            |
| 12:30  | 239                    | 4              |
| 13:45  | 253                    | 3,5            |
| 14:00  | 268                    | 1,0            |
| 14:05  | 270                    | 1,0            |
| 14:30  | 280                    | 1,0            |
| 15:00  | 280                    | 0,4            |
| 15:30  | 280                    | 0,25           |
| 16:00  | 281                    | 0,2            |
| 16:45  | 282                    | 988            |
| 16:50  | 286                    | 933            |
| 17:15  | 296                    | 1              |
| 17:30  | 299                    | 0,2            |
| 17:45  | 302                    | 0,2            |
| 18:00  | 303                    | 0,2            |
| 18:15  | 303                    | 0,2            |
| 18:20  | 300                    | -              |
| 18:30  | 302                    | 0,2            |
| 18:45  | 304                    | 0,2            |
| 19:00  | 303                    | 0,2            |
| 19:10  | 303                    | 0,2            |

Rendimiento: 2280 g de polifosfonato-carbonato fuera del reactor

$$\eta_{rel} = 1,27$$

$$T_g = 135^{\circ}\text{C} \text{ (un pico)}$$

## EJEMPLO 7

734,3 g de diéster P (óxido de metildifenoxi-fosfina de 97,5% de pureza), 311,1 g de diéster P (98% de pureza), 926 g de bisfenol A, 112 g de fosfato de trifenilo y 282 mg de fenolato de tetrafenilfosfonio se mezclaron juntos y se hicieron reaccionar en una masa fundida (aumentando la temperatura de reacción desde ~ 241 – 300°C, disminuyendo al mismo tiempo la presión desde 150 – 0,5 mbar) para preparar un fosfonato oligomérico de una  $\eta_{rel}$  de 1,07. Durante la reacción, todo el fenol formado se había separado por destilación utilizando una columna para

la separación, después de la reacción, el exceso de diéster P también se había separado por destilación. La cantidad de destilado era 963 g.

- 5 333 g del fosfonato oligomérico se extrajeron por presión del reactor en forma de una masa fundida, y luego se añadieron 1800 g de Makrolon 3103 y 2 x 720 mg de catalizador de fenolato de tetrafenilfosfonio al fosfonato oligomérico residual. Todo había reaccionado en la masa fundida, separando por destilación todos los componentes volátiles y bajo las siguientes condiciones en un reactor metálico y se extrajo por presión en forma de un cordón fundido después de la reacción:

| Tiempo | Temp. de Reacción (°C) | Presión (mbar) |
|--------|------------------------|----------------|
| 6:45   | 41                     | 995            |
| 8:00   | 241                    | 150            |
| 9:00   | 241                    | 150            |
| 9:30   | 251                    | 100            |
| 10:00  | 253                    | 80             |
| 10:30  | 252                    | 40             |
| 11:00  | 246                    | 15             |
| 11:30  | 242                    | 5              |
| 12:00  | 246                    | 4              |
| 12:30  | 255                    | 4              |
| 13:00  | 256                    | 4              |
| 13:30  | 257                    | 2,5            |
| 14:00  | 259                    | 4,0            |
| 15:00  | 279                    | 0,5            |
| 15:30  | 280                    | 0,4            |
| 16:00  | 298                    | 0,5            |
| 16:30  | 300                    | 0,5            |
| 16:50  | 280                    | 998            |
| 16:55  | 280                    | 998            |
| 17:00  | 290                    | 16             |
| 17:15  | 297                    | 0,3            |
| 17:30  | 300                    | 0,3            |
| 17:45  | 300                    | 0,3            |
| 18:00  | 298                    | 0,2            |
| 18:15  | 298                    | 0,2            |
| 18:30  | 298                    | 0,2            |
| 18:45  | 299                    | 0,2            |
| 19:00  | 300                    | 0,2            |
| 19:15  | 300                    | 0,2            |
| 19:30  | 300                    | 0,2            |
| 19:45  | 300                    | 0,2            |
| 20:00  | 300                    | 0,2            |
| 20:30  | 299                    | 0,2            |
| 21:00  | 300                    | 0,2            |
| 21:15  | 300                    | 0,2            |
| 21:30  | 300                    | 0,2            |
| 21:45  | 300                    | 0,2            |
| 22:00  | 300                    | 0,2            |
| 22:15  | 301                    | 0,2            |
| 22:30  | 300                    | 0,2            |

- 10 Rendimiento: 2497 g de polifosfonato-carbonato fuera del reactor

$$\eta_{rel} = 1,27$$

$$T_g = 131^\circ\text{C} \text{ (un pico)}$$

#### EJEMPLO 8

## ES 2 452 717 T3

5 1041,7 g de diéster P (98% de pureza, óxido de metildifenoxi-fosfina), 926 g de bisfenol A, 112 g de fosfato de trifenilo y 282 mg de fenolato de tetrafenilfosfonio se mezclaron juntos y se hicieron reaccionar en una masa fundida (aumentando la temperatura de reacción desde ~ 239 – 300°C, disminuyendo al mismo tiempo la presión desde 150 – 0,5 mbar) para preparar un fosfonato oligomérico de una  $\eta_{rel}$  de 1,08. Durante la reacción, todo el fenol formado se había separado por destilación utilizando una columna para la separación, después de la reacción, el exceso de diéster P también se había separado por destilación.

10 Luego se añadieron 1000 g de Makrolon 3103 y 3 x 600 mg de catalizador de fenolato de tetrafenilfosfonio al fosfonato oligomérico. Todo había reaccionado en la masa fundida, separando por destilación todos los componentes volátiles y bajo las siguientes condiciones en un reactor metálico y se extrajo por presión en forma de un cordón fundido después de la reacción:

| Tiempo | Temp. de Reacción<br>(°C) | Presión<br>(mbar) |
|--------|---------------------------|-------------------|
| 6:30   | 52                        | 999               |
| 7:45   | 239                       | 150               |
| 8:45   | 241                       | 150               |
| 9:00   | 249                       | 100               |
| 9:30   | 251                       | 80                |
| 10:00  | 254                       | 80                |
| 10:15  | 253                       | 40                |
| 10:30  | 251                       | 25                |
| 10:45  | 248                       | 15                |
| 11:00  | 243                       | 7,5               |
| 11:30  | 245                       | 5                 |
| 12:00  | 248                       | 5                 |
| 12:30  | 256                       | 4,5               |
| 13:00  | 257                       | 3                 |
| 13:30  | 257                       | 3                 |
| 13:45  | 259                       | 2,7               |
| 15:00  | 281                       | 0,55              |
| 15:30  | 297                       | 0,55              |
| 16:00  | 300                       | 0,5               |
| 16:30  | 297                       | 0,5               |
| 16:43  | 272                       | 998               |
| 17:00  | 292                       | 0,5               |
| 17:15  | 296                       | 0,4               |
| 17:30  | 297                       | 0,4               |
| 17:45  | 300                       | 0,4               |
| 18:00  | 298                       | 0,4               |
| 18:05  | 298                       | 0,4               |
| 18:15  | 300                       | 0,4               |
| 18:30  | 300                       | 0,4               |
| 19:00  | 300                       | 0,4               |
| 19:30  | 300                       | 0,4               |
| 20:00  | 300                       | 0,4               |
| 20:30  | 301                       | 0,4               |
| 20:45  | 301                       | 0,4               |
| 21:00  | 301                       | 0,4               |
| 21:15  | 299                       | 0,4               |
| 21:30  | 300                       | 0,4               |
| 21:40  | 300                       | 0,4               |
| 22:00  | 300                       | 0,4               |
| 22:15  | 301                       | 0,4               |
| 22:30  | 300                       | 0,4               |
| 22:45  | 300                       | 0,4               |

|       |     |     |
|-------|-----|-----|
| 23:00 | 300 | 0,4 |
| 23:15 | 300 | 0,4 |
| 23:30 | 300 | 0,4 |

Destilado = 35,2 g (después de añadir Makrolon)

Rendimiento: 1974 g de polifosfonato-carbonato fuera del reactor

$$\eta_{rel} = 1,30$$

$$T_g = 124^{\circ}\text{C} \text{ (un pico)}$$

5

## EJEMPLO 9

1164 g de diéster P (97,8% de pureza, óxido de metildifenoxi-fosfina), 532 g de diéster P (94,8% de pureza), 718 g de resorcinol, 20 g de 1,1,1-Tris(4-hidroxifenil)etano y 532 mg de fenolato de tetrafenilfosfonio se mezclaron juntos y se hicieron reaccionar en una masa fundida (aumentando la temperatura de reacción desde ~ 239 – 299°C, disminuyendo al mismo tiempo la presión desde 150 – 0,6 mbar) para preparar un fosfonato oligomérico de una  $\eta_{rel}$  de 1,08. Durante la reacción, todo el fenol formado se había separado por destilación utilizando una columna para la separación, después de la reacción, el exceso de diéster P también se había separado por destilación.

15 172 g del fosfonato oligomérico se extrajeron por presión del reactor en forma de una masa fundida, y se añadieron 1800 g de Makrolon 3103 y 2 x 720 mg de catalizador de fenolato de tetrafenilfosfonio al residuo. Todo había reaccionado en la masa fundida, separando por destilación todos los componentes volátiles y bajo las siguientes condiciones en un reactor metálico y se extrajo por presión en forma de un cordón fundido después de la reacción:

| Tiempo | Temp. de Reacción (°C) | Presión (mbar) |
|--------|------------------------|----------------|
| 6:30   | 26                     | 996            |
| 7:30   | 236                    | 150            |
| 8:30   | 239                    | 100            |
| 9:30   | 246                    | 80             |
| 10:00  | 241                    | 40             |
| 10:30  | 237                    | 25             |
| 10:45  | 241                    | 25             |
| 11:00  | 241                    | 20             |
| 11:15  | 242                    | 15             |
| 11:30  | 254                    | 40             |
| 11:45  | 256                    | 40             |
| 12:00  | 259                    | 40             |
| 12:30  | 263                    | 38             |
| 13:00  | 265                    | 30             |
| 13:15  | 267                    | 29             |
| 13:30  | 267                    | 25             |
| 14:00  | 273                    | 25             |
| 14:30  | 279                    | 25             |
| 14:45  | 279                    | 15             |
| 15:00  | 279                    | 6              |
| 15:15  | 277                    | 5              |
| 15:30  | 277                    | 0,9            |
| 16:00  | 281                    | 0,9            |
| 16:30  | 298                    | 0,6            |
| 17:00  | 299                    | 0,6            |
| 17:15  | 262                    | 998            |
| 17:25  | 281                    | 16             |
| 17:30  | 287                    | 0,7            |
| 17:45  | 291                    | 0,7            |
| 18:00  | 305                    | 0,7            |
| 18:15  | 292                    | 1000           |

20 Rendimiento: 2634 g de polifosfonato-carbonato fuera del reactor

$$\eta_{rel} = 1,57 - 1,59$$

$T_g = 102^\circ\text{C}$  (un pico)

## EJEMPLO 10

5 218,7 g de diéster P (97,3% de pureza, óxido de metildifenoxi-fosfina), 493,8 g de diéster P (94,8% de pureza), 404 g de diéster P (98% de pureza), 476,4 g de diéster P (96,4% de pureza), 654 g de hidroquinona, 169 g de fosfato de trifenilo y 425 mg de fenolato de tetrafenilfosfonio se mezclaron juntos y se hicieron reaccionar en una masa fundida (aumentando la temperatura de reacción desde  $\sim 234 - 298^\circ\text{C}$ , disminuyendo al mismo tiempo la presión desde 150 – 0,4 mbar) para preparar un polifosfonato de una  $\eta_{\text{rel}}$  de 1,33. Durante la reacción, todo el fenol formado se había  
10 separado por destilación utilizando una columna para la separación, después de la reacción, el exceso de diéster P también se había separado por destilación.

193 g del polifosfonato se extrajeron por presión del reactor en forma de una masa fundida, y se añadieron 1800 g de Makrolon 3103 al polifosfonato residual. Todo había reaccionado en la masa fundida, separando por destilación  
15 todos los componentes volátiles y bajo las siguientes condiciones en un reactor metálico y se extrajo por presión en forma de un cordón fundido después de la reacción:

| Tiempo | Temp. de Reacción<br>( $^\circ\text{C}$ ) | Presión<br>(mbar) |
|--------|---|-------------------|
| 6:30   | 50  | 1000              |
| 7:30   | 234                                       | 150               |
| 8:30   | 241                                       | 150               |
| 9:00   | 247                                       | 100               |
| 9:30   | 250                                       | 80                |
| 10:00  | 247                                       | 40                |
| 10:30  | 251                                       | 40                |
| 11:00  | 251                                       | 30                |
| 11:30  | 256                                       | 30                |
| 12:00  | 256                                       | 20                |
| 12:30  | 254                                       | 6                 |
| 13:00  | 254                                       | 5,5               |
| 13:30  | 255                                       | 5                 |
| 14:00  | 277                                       | 1,2               |
| 14:30  | 280                                       | 0,9               |
| 15:00  | 280                                       | 0,8               |
| 15:30  | 298                                       | 1,0               |
| 15:45  | 298                                       | 0,6               |
| 16:00  | 297                                       | 0,4               |
| 16:10  | 298                                       | 0,4               |
| 16:30  | 273                                       | 881               |
| 16:45  | 285                                       | 160               |
| 17:00  | 291                                       | 3,5               |
| 17:15  | 297                                       | 0,4               |
| 17:30  | 299                                       | 0,4               |
| 17:45  | 300                                       | 0,3               |
| 18:00  | 300                                       | 0,3               |
| 18:07  | 300                                       | 0,3               |
| 18:13  | 300                                       | 0,3               |

Rendimiento: 2454 g de polifosfonato-carbonato fuera del reactor

$\eta_{\text{rel}} = 1,32$

20  $T_g = 118^\circ\text{C}$  (un pico)

A pesar de que la presente invención ha sido descrita con considerable detalle con referencia a determinadas realizaciones preferidas de la misma, son posibles otras versiones. Por lo tanto, el alcance de las reivindicaciones no debería limitarse a la descripción y a las versiones preferidas contenidas dentro de esta memoria descriptiva.

25

EJEMPLO 11 (ZIMMER-25)



## ES 2 452 717 T3

1575 g de diéster P (98,2% de pureza, óxido de metildifenoxi-fosfina), 1189 g de bisfenol A, 9,3 g de 1,1,1-Tris(4-hidroxifenil)etano y 150 mg de fenolato de Na x 1H<sub>2</sub>O se mezclaron juntos y se hicieron reaccionar en una masa fundida (aumentando la temperatura de reacción desde ~ 239 – 300°C, disminuyendo al mismo tiempo la presión desde 150 – 0,5 mbar) para preparar un fosfonato oligomérico. Durante la reacción, todo el fenol formado se había separado por destilación utilizando una columna para la separación, después de la reacción, el exceso de diéster P también se había separado por destilación. La cantidad de destilado era 994,2 g. Este proceso duró ~ 540 minutos.

Luego se añadieron 4108 g de Makrolon 3103 y 2 x 1000 mg de catalizador de fenolato de tetrafenilfosfonio al fosfonato oligomérico. Todo había reaccionado en la masa fundida, separando por destilación todos los componentes volátiles y se extrajo por presión en forma de un cordón fundido después de un tiempo de reacción de 500 minutos con una cantidad de destilado de 320,1 g.

El rendimiento de carbonato de polifosfonato fuera del reactor era 5390 g.

Las propiedades del producto de forma individual:

a.  $\eta_{rel} = 1,22$

b.  $T_g = 132^\circ\text{C}$

c. viscosidad en masa fundida a 250°C/2,16 kg = 22,4 g/10 min (comparar con policarbonato Makrolon 3103 a 3,7 g/10 min)

d. resistencia al impacto, Izod sin muesca (péndulo de 4J) = no roto

e. inflamabilidad UL-94 para una varilla de ensayo de 1,6 mm = V0

f. HDT (con una carga de 264 psi – 18,5 kp/cm<sup>2</sup>) = 111°C

Las propiedades de la mezcla de producto con 15% de ABS:

g. inflamabilidad UL-94 para una varilla de ensayo de 1,6 mm = V0

h. HDT (con una carga de 264 psi – 18,5 kp/cm<sup>2</sup>) = 101°C

### EJEMPLO 12 (ZIMMER-27)

1278 g de diéster P (96,8% de pureza, óxido de metildifenoxi-fosfina), 951,2 g de bisfenol A, 7,3 g de 1,1,1-Tris(4-hidroxifenil)etano y 120 mg de fenolato de Na x 1H<sub>2</sub>O se mezclaron juntos y se hicieron reaccionar en una masa fundida (aumentando la temperatura de reacción desde ~ 239 – 300°C, disminuyendo al mismo tiempo la presión desde 150 – 0,5 mbar) para preparar un fosfonato oligomérico de una  $\eta_{rel}$  de 1,07. Durante la reacción, todo el fenol formado se había separado por destilación utilizando una columna para la separación, después de la reacción, el exceso de diéster P también se había separado por destilación. La cantidad de destilado era 767,2 g. Este proceso duró ~ 330 minutos.

Luego se añadieron 3453 g de Makrolon 3103 y 2 x 1000 mg + 2 x 800 mg de catalizador de fenolato de tetrafenilfosfonio. Todo había reaccionado en la masa fundida, separando por destilación todos los componentes volátiles y se extrajo por presión en forma de un cordón fundido después de un tiempo de reacción de 585 minutos con una cantidad de destilado de 289,3 g.

El rendimiento de carbonato de polifosfonato fuera del reactor era 4519 g.

Las propiedades del producto de forma individual:

a.  $\eta_{rel} = 1,24$

b.  $T_g = 132^\circ\text{C}$

c. viscosidad en masa fundida a 250°C/2,16 kg = 15,1 g/10 min (comparar con policarbonato Makrolon 3103 a 3,7 g/10 min)

d. resistencia al impacto, Izod sin muesca (péndulo de 4J) = no roto

e. inflamabilidad UL-94 para una varilla de ensayo de 1,6 mm = V0

f. HDT (con una carga de 264 psi – 18,5 kp/cm<sup>2</sup>) = 119°C

### EJEMPLO 13 (ZIMMER-35)

3662,8 g de diéster P (98,9% de pureza, óxido de metildifenoxi-fosfina), 3329 g de bisfenol A y 1200 mg de fenolato de tetrafenilfosfonio se mezclaron juntos y se hicieron reaccionar en una masa fundida (aumentando la temperatura de reacción desde ~ 239 – 300°C, disminuyendo al mismo tiempo la presión desde 150 – 0,5 mbar) para preparar un fosfonato oligomérico de una  $\eta_{rel}$  de 1,05. Durante la reacción, todo el fenol formado se había separado por

destilación utilizando una columna para la separación, después de la reacción, el exceso de diéster P también se había separado por destilación. La cantidad de destilado era 2867,8 g. Este proceso duró ~ 360 minutos.

5 Luego se añadieron 1100 g de Makrolon 3103 y 2 x 1200 mg de catalizador de fenolato de tetrafenilfosfonio y 1 x 600 mg de fenolato de Na x 1H<sub>2</sub>O al fosfonato oligomérico. Todo había reaccionado en la masa fundida, separando por destilación todos los componentes volátiles y se extrajo por presión en forma de un cordón fundido después de un tiempo de reacción de 615 minutos con una cantidad de destilado de 373,9 g.

10 El rendimiento de carbonato de polifosfonato fuera del reactor era 4780 g.

Las propiedades del producto de forma individual:

- 15 a.  $\eta_{rel} = 1,23$   
 b.  $T_g = 112^\circ\text{C}$   
 c. viscosidad en masa fundida a 250°C/2,16 kg = 316 g/10 min (comparar con polycarbonato Makrolon 3103 a 3,7 g/10 min)  
 d. resistencia al impacto, Izod sin muesca (péndulo de 4J) = 5,26 pies-libras pie/pulgada (1025,7 julios)

Las propiedades del producto con PBT/GF (la composición era 73% de PBT con 30% de GF, 26% del producto del Ejemplo 13, 0,4% de Teflon y 0,6% de la tanda patrón de una sal de C4 al 0,1% y 0,5% de PC):

- 20 e. inflamabilidad UL-94 para una varilla de ensayo de 0,8 mm = V0  
 f. inflamabilidad UL-94 para una varilla de ensayo de 1,6 mm = V0

25 EJEMPLO COMPARATIVO 14 (FX-266-1A; POLIFOSFONATO-CARBONATO ALEATORIO DE: BPA, DIÉSTER-P Y DPC)

30 12,4 g de diéster P (96,5% de pureza, óxido de metildifenoxi-fosfina), 38,02 g de bisfenol A, 29,65 de carbonato de difenilo y 5 mg de fenolato de Na x 1H<sub>2</sub>O se mezclaron juntos y se hicieron reaccionar en una masa fundida (aumentando la temperatura de reacción desde ~ 239 – 300°C, disminuyendo al mismo tiempo la presión desde 150 – 0,5 mbar) para preparar un fosfonato oligomérico. Durante la reacción, todo el fenol formado se había separado por destilación utilizando una columna para la separación, después de la reacción, el exceso de diéster P también se había separado por destilación. La cantidad de destilado era 36,2 g. Este proceso duró ~ 360 minutos.

35 La columna se separó luego y se añadieron 12 mg adicionales de catalizador de fenolato de tetrafenilfosfonio al fosfonato oligomérico. Todo había reaccionado en la masa fundida, separando por destilación todos los componentes volátiles y se extrajo por presión en forma de un cordón fundido después de un tiempo de reacción de 305 minutos, con una cantidad de destilado de 1,9 g.

El rendimiento de carbonato de polifosfonato fuera del reactor era de 38,62 g con una  $\eta_{rel}$  de 1,18 y una  $T_g$  de 126°C, el material era muy quebradizo al igual que polifosfonato sin estructuras éster ni carbonato.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un polímero, que comprende:  
 5 combinar al menos un oligómero fosfonato o un polifosfonato con uno o más poliésteres, policarbonatos o combinaciones de los mismos utilizando un proceso en masa fundida para formar una mezcla;  
 proporcionar un catalizador de transesterificación, en donde se forma una mezcla de reacción cuando se proporciona el catalizador de transesterificación;  
 calentar la mezcla de reacción; y  
 10 separar los subproductos de la reacción volátiles;  
 en el que se forma un poli(bloque de fosfonato-éster) y/o poli(bloque de fosfonato-carbonato) cuando se están generando subproductos de reacción esencialmente no volátiles.
2. El método de la reivindicación 1, que comprende, además, una segunda etapa de calentamiento en donde el poli(bloque de fosfonato-éster) o poli(bloque de fosfonato-carbonato) se calienta durante al menos 5 horas.
- 15 3. El método de la reivindicación 2, en el que el  $M_n$  del polímero aumenta después de la segunda etapa de calentamiento.
4. El método de la reivindicación 1, en el que el oligómero polifosfonato o el polifosfonato es de al menos el 20% en peso hasta 99,5% en peso con relación al peso total del poli(bloque de fosfonato-éster) o poli(bloque de fosfonato-carbonato).
- 20 5. El método de la reivindicación 4, en el que el oligómero polifosfonato o el polifosfonato es de al menos el 0,5% en peso hasta 20% en peso con relación al peso total del poli(bloque de fosfonato-éster) o poli(bloque de fosfonato-carbonato).
- 25 6. El método de la reivindicación 1, en el que el catalizador de transesterificación se proporciona con el al menos un oligómero de fosfonato o polifosfonato y el catalizador de transesterificación se utiliza en una reacción para preparar el oligómero de fosfato o polifosfonato.
- 30 7. El método de la reivindicación 1, en el que el catalizador de transesterificación se proporciona mediante la etapa de añadir un catalizador de transesterificación.
8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 6 y 7, en el que el catalizador de transesterificación se selecciona de catalizadores de transesterificación de carácter básico.
- 35 9. El método de la reivindicación 1, que comprende, además, mezclar el poli(bloque de fosfonato-éster) o poli(bloque de fosfonato-carbonato) con un segundo polímero.
- 40 10. El método de la reivindicación 9, en el que la mezclado comprende:  
 mezclar en masa fundida el poli(bloque de fosfonato-éster) o poli(bloque de fosfonato-carbonato) con el segundo polímero; y  
 opcionalmente, separar subproductos volátiles.
- 45 11. El método de la reivindicación 9, en el que el segundo polímero se selecciona de policarbonatos (PCs), poliacrilonitrilos, poliestirenos, poliamidas, poliésteres, poliuretanos, poliureas, poliepoxis, poliimidias, poliariolato, poli(arileno éter), polietileno, poli(óxido de etileno), poli(sulfuro de fenileno), polipropileno, poli(éster vinílico), poli(cloruro de polivinilo), polímero de bismaleimida, polianhídrido, poliacrilonitrilo-butadieno-estirenos (CABs), ABS/PCs, poliestirenos de alta resistencia al impacto (HIPS), polímero cristalino líquido, polímero de celulosa o combinaciones de los mismos.
- 50 12. El método de la reivindicación 1, en el que el oligómero de fosfonato o polifosfonato se selecciona de oligómeros de fosfonato o polifosfonatos lineales o ramificados, o combinaciones de los mismos.
- 55 13. El método de la reivindicación 12, en el que los oligómeros de fosfonato o polifosfonatos ramificados se preparan con hasta 50% en moles de agente de ramificación.
14. El método de la reivindicación 1, en el que el poliéster se selecciona de poli(tereftalatos de alquileo), poli(tereftalato de etileno), poli(naftalatos de alquileo), poli(naftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno),

policaprolactona, poli(adipato de butileno), poli(sebacato de hexametileno) y combinaciones de los mismos.

15. El método de la reivindicación 1, en el que el oligómero de fosfonato o polifosfonato se prepara a partir de al menos una mezcla estequiométricamente desequilibrada de un éster diarílico del ácido fosfónico y un bisfenol.

5 16. Una mezcla de polímeros, que comprende:  
un poli(bloque de fosfonato-éster) o poli(bloque de fosfonato-carbonato) hecho mediante transesterificación o policondensación de al menos un oligómero de fosfonato o polifosfonato y uno o más poliésteres, policarbonatos o combinaciones de los mismos; y un segundo polímero.

10 17. La mezcla de polímeros de la reivindicación 16, en la que el poli(bloque de fosfonato-éster) o poli(bloque de fosfonato-carbonato) y el segundo polímero se mezclan utilizando un procedimiento en masa fundida.

15 18. La mezcla de polímeros de la reivindicación 16, en la que el poli(bloque de fosfonato-éster) o poli(bloque de fosfonato-carbonato) tiene una sola temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ).

19. La mezcla de polímeros de la reivindicación 16, en la que el oligómero de fosfonato o polifosfonato se selecciona de oligómeros de fosfonato o polifosfonatos lineales o ramificados, o combinaciones de los mismos.

20 20. La mezcla de polímeros de la reivindicación 19, en la que los oligómeros de fosfonato o polifosfonatos ramificados se preparan con hasta 50% en moles de agente de ramificación.

25 21. La mezcla de polímeros de la reivindicación 16, en la que el poliéster se selecciona de poli(tereftalatos de alquileo), poli(tereftalato de etileno), poli(naftalatos de alquileo), poli(naftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), policaprolactona, poli(adipato de butileno), poli(sebacato de hexametileno) y combinaciones de los mismos.

30 22. La mezcla de polímeros de la reivindicación 16, en la que el segundo polímero se selecciona de policarbonatos (PCs), poliacrilonitrilos, poliestirenos, poliamidas (PA), PA 6, PA 6.6, PA 4.6, poliésteres, poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poliuretanos, poliureas, poliepoxis, poliiimidias, poliarilato, poli(arilen éter), polietileno, poli(óxido de etileno), poli(óxido de fenileno) (PPO), poli(sulfuro de fenileno), polipropileno, poli(éster vinílico), poli(cloruro de polivinilo), polímero de bismaleimida, polianhídrido, poliacrilonitrilo-butadieno-estirenos (ABSs), ABS/PCs, poliestirenos de alta resistencia al impacto (HIPS), PPO/HIPS, polímero cristalino líquido, polímero de celulosa o combinaciones de los mismos.

35 23. La mezcla de polímeros de la reivindicación 16, en la que el oligómero de fosfonato o polifosfonato se prepara a partir de al menos una mezcla estequiométricamente desequilibrada de un éster diarílico del ácido fosfónico y un bisfenol.