(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 625 289**

(51) Int. Cl.:

C07F 9/12	(2006.01)	***C08L 63/00***	(2006.01)
H01B 3/00	(2006.01)	***C08G 18/38***	(2006.01)
C08K 3/32	(2006.01)	***C07F 9/40***	(2006.01)
C08L 69/00	(2006.01)	***C08L 75/04***	(2006.01)
C08G 79/02	(2006.01)		
C08G 79/04	(2006.01)		
C08G 59/30	(2006.01)		
C08L 85/02	(2006.01)		
C08G 83/00	(2006.01)		
C08G 59/14	(2006.01)		

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.12.2011 PCT/US2011/066881**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2012 WO12088435**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2011 E 11850233 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 2655383**

(54) Título: **Fosfonatos oligoméricos hiper-ramificados y composiciones que incluyen los mismos**

(30) Prioridad:

22.12.2010 US 201061426341 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.07.2017

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

KAGUMBA, LAWINO;
LENS, JAN-PLEUN y
FREITAG, DIETER

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 625 289 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

Fosfonatos oligoméricos hiper-ramificados y composiciones que incluyen los mismos

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

La presente solicitud reivindica prioridad con respecto a la Solicitud Provisional de Estados Unidos N.º 61/426.341, titulada, "Oligofosfonatos Hiper-ramificados con Terminación de Epoxi e hidroxi, co-oligo(ésteres de fosfonato) y co-oligo(carbonatos de fosfato)" presentada el 33 de diciembre de 2010.

C. Intereses gubernamentales: No aplicable

D. Partes para un Acuerdo de Investigación Conjunta: No aplicable

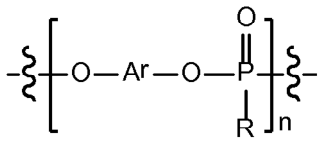
E. Incorporación por Referencia de Material Remitido en Disco Compacto: No aplicable

F. Antecedentes: No aplicable

G. Sumario de la invención:

Las realizaciones de la invención incluyen composiciones que incluyen oligofosfonatos hiper-ramificados, presentando cada oligofosfonato hiper-ramificado un grado de ramificación de 0,05 a aproximadamente 1,0 en el que aproximadamente de 40 % a aproximadamente 98 % del total de los fosfonatos de oligofosfonatos hiper-ramificados tiene dos o más grupos terminales reactivos. En diversas realizaciones, los grupos terminales reactivos pueden ser grupos terminales de hidroxilo, grupos terminales epoxi, grupos terminales de ácido carboxílico, grupos terminales de amina, grupos terminales de cianato, grupos terminales de glicidilo, grupos terminales vinílicos, grupos terminales de éster vinílico, grupos terminales de isopropenilo, grupos terminales de isocianato y combinaciones de los mismos, y en realizaciones particulares, los grupos terminales reactivos pueden ser grupos terminales de hidroxilo, grupos terminales de epoxi, grupos terminales de vinilo, grupos terminales de éster vinílico, grupos terminales de isopropenilo o grupos terminales de isocianato. En algunas realizaciones, las composiciones que incluyen oligofosfonatos hiper-ramificados pueden incluir además oligofosfonatos lineales o ligeramente ramificados.

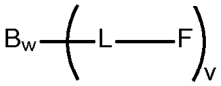
Los oligofosfonatos hiper-ramificados pueden incluir oligofosfonatos, co-oligo(ésteres de fosfonato) aleatorios, co-oligo(ésteres de fosfonato) de bloques, co-oligo(carbonatos de fosfonato) aleatorios, co-oligo(carbonatos de fosfonato) de bloques o combinaciones de los mismos en diversas partes del oligofosfonato hiper-ramificado. En algunas realizaciones, los oligofosfonatos hiper-ramificados pueden tener un peso molecular medio expresado en número de aproximadamente 500 g/mol a aproximadamente 5000 g/mol, y en otras realizaciones, los oligofosfonatos hiper-ramificados pueden tener un peso molecular medio expresado en número de aproximadamente 1500 g/mol a aproximadamente 3000 g/mol. En determinadas realizaciones, los oligofosfonatos hiper-ramificados o las partes de los mismos pueden proceder de cualquier bisfenol, y en algunas realizaciones, dicha unidad puede proceder de bisfenol A, y en otras realizaciones, los oligofosfonatos hiper-ramificados o las partes de los mismos de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 unidades pueden proceder de un agente de ramificación. En algunas realizaciones, los oligofosfonatos hiper-ramificados o partes de los mismos pueden incluir unidades de Fórmula I:



I

en la que Ar es un grupo aromático y -O-Ar-O procede de resorcinol, hidroquinona o bisfenol, R es un alquilo C_{1-20}, alqueno C_{2-20}, alquino C_{2-20}, cicloalquilo C_{5-20} o arilo C_{6-20}, y n es un número entero de 1 a aproximadamente 10. En realizaciones particulares, -O-Ar-O- puede proceder de bisfenol A, bisfenol F y 4,4´-bifenol, fenolftaleína, 4,4´-tiodifenol, 4,4´-sulfonildifenol, 3,3,5-trimetilciclohexildifenol o combinaciones de los mismos.

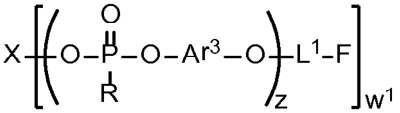
En determinadas realizaciones, los oligofosfonatos hiper-ramificados o las partes de los mismos pueden incluir una estructura de Fórmula VII:



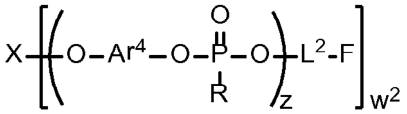
VII

en la que B es el oligofosfonato hiper-ramificado, w es el número de ramificaciones, v es un número entero que no es cero, L es un grupo de enlace que comprende un grupo arilo, grupo heteroarilo, o un enlace covalente, y F es un

grupo reactivo. En algunas realizaciones, w puede ser un número entero de 2 a aproximadamente 10, y v puede ser un número entero de 1 a aproximadamente 5. En otras realizaciones, cada F puede, de forma independiente, ser hidroxilo, ácido carboxílico, amina, cianato, isocianato, epoxi, éter glicidílico, vinilo, éster vinílico, isopropenilo y similares y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, B puede ser una estructura de Fórmula IX o Fórmula X:

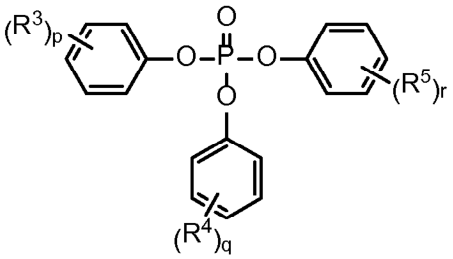


IX



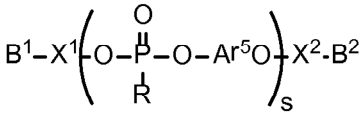
X

en la que cada Ar^3 y Ar^4 es de forma independiente un grupo aromático y -O-Ar-O- procede de un compuesto de dihidróxido que tiene uno o más anillos arilo, cada R es, de manera independiente, un alquilo C_{1-20}, alqueno C_{2-20}, alquino C_{2-20}, cicloalquilo C_{5-20} o arilo C_{6-20}, cada L^2 y L^2 es, de forma independiente, un enlace covalente o grupos arilo individuales, grupos biarilo, grupos triarilo, grupos tetraarilo, cada F es, de forma independiente, un grupo reactivo, cada X es, de forma independiente, una unidad procedente de un agente de ramificación, cada z es un número entero de 1 a aproximadamente 10, y cada w^1 y w^2 es, de forma independiente, un número entero de 1 a 5. En algunas realizaciones, cada -O-Ar-O-, incluyendo -O-Ar^3-O- y -O-Ar^4-O-puede proceder de resorcinol, hidroquinona, bisfenol A, bisfenol F y 4,4´-bisfenol, fenolftaleína, 4,4´-ditiofenol, 4,4´-sulfonildifenol, 3,3,5-trimetilciclohexildifenol o combinaciones de los mismos. En otras realizaciones, R puede ser metilo, y en otras realizaciones, X puede proceder de un éster de fosfato de triarilo tal como, por ejemplo, un compuesto de Fórmula VIII:

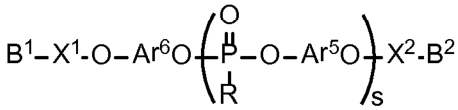


VIII

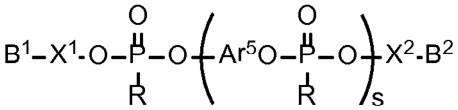
en la que cada R^3, R^4 y R^5 es, de manera independiente, hidrógeno, alquilo C_1-C_4 y cada uno de p, q y r es, de manera independiente, un número entero de 1 a 5. En determinadas realizaciones, X puede proceder de fosfato de trifenilo. En realizaciones adicionales, dos o más de x pueden estar ligados por un resto de Fórmula XI, Fórmula XII o Fórmula XIII o combinaciones de los mimos:



XI



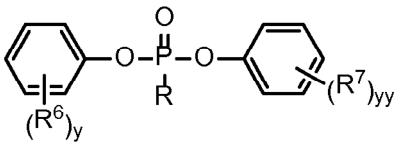
XII



XIII

en la que cada B^1 y B^2 son, de forma independiente, un oligofosfonato hiper-ramificado de Fórmula XI o Fórmula X, cada Ar^5 y Ar^6 es, de forma independiente, un grupo aromático y -O-Ar-O-, incluyendo -O-Ar^5-O- y -O-Ar^6-O- procede de un compuesto de dihidróxido que tiene uno o más anillos arilo, cada R es, de manera independiente, un alquilo C_{1-20}, alqueno C_{2-20}, alquino C_{2-20}, cicloalquilo C_{5-20} o arilo C_{6-20}, cada X^1 y X^2 son, de forma independiente, una unidad procedente de un agente de ramificación y cada s es, de forma independiente, un número entero de 1 a aproximadamente 10.

Otras realizaciones van destinadas a métodos de preparación de un oligofosfonato hiper-ramificado que incluyen combinar un monómero de fosfonato, un agente de ramificación, y un co-monómero para crear una mezcla monomérica, comprendiendo la mezcla monomérica un exceso molar del co-monómero y de aproximadamente 0,5 % en moles a aproximadamente 10 % en moles o más de la mezcla monomérica total del agente de ramificación, calentar la mezcla monomérica, añadir un catalizador de polimerización a la mezcla monomérica para crear una mezcla de reacción y mantener una temperatura de polimerización. En algunas realizaciones, el monómero de fosfonato puede ser un monómero de Fórmula XIV:



XIV

en la que cada R^6 y cada R^7 son, de forma independiente, hidrógeno o alquilo C_1-C_4, y e yy son, de forma independiente, números enteros de 1 a 5, y R es alquilo C_1-C_4 o arilo C_5-C_{10}. En determinadas realizaciones ejemplares, el monómero de fosfonato puede ser ácido difenil metilfosfónico, óxido de metildifenoxifosfina o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el comonómero puede ser resorcinol, hidroquinona, bisfenol A, bisfenol F y 4,4´-bisfenol, fenolftaleína, 4,4´-ditiofenol, 4,4´-sulfonildifenol, 3,3,5-trimetilciclohexildifenol o una combinación de los mismos. En diversas realizaciones, el catalizador de polimerización puede ser tetrafenilfosfonio o un derivado del mismo, que incluye un anión asociado al tetrafenilfosfonio que puede ser, por ejemplo, borohidruro de tetraarilo, haluro o un grupo fenolato sustituido o no sustituido, y en algunas realizaciones, la polimerización puede ser fenolato de tetrafenilfosfonio. En realizaciones particulares, el calentamiento de la mezcla monomérica y el catalizador de polimerización se puede llevar a cabo a presión reducida, y en algunas realizaciones, el calentamiento de la mezcla de reacción se puede llevar a cabo a una temperatura de aproximadamente 100 ºC a aproximadamente 350 ºC, y se puede mantener una temperatura dentro de este intervalo durante todo el método. Determinadas realizaciones incluyen detener el calentamiento cuando se ha interrumpido el desprendimiento de fenol. En diversas realizaciones, al menos un agente de ramificación puede ser, por ejemplo, ácido trimésico, ácido piromellítico, anhídrido trimellítico, anhídrido piromellítico, trimetilolpropano, tereftalato de dimetilo e hidroxilo, pentaeritritol, floroglucinol, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxi fenil)-2-hepteno, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxi fenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxi fenil)-benceno, 1,1,1-tri(4-hidroxi fenil)-etano, tri-(4-hidroxi fenil)-fenil metano, 2,2-bis-[4,4-bis-(4-hidroxi fenil)ciclohexil]-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)isopropil fenol, 2,6-bis(2´-hidroxi-5´-metil bencil)-4-metil fenol, 2-(4-hidroxi fenil)-2-(2,4-dihidroxifenol)-propano, tetra-(4-hidroxi fenil)metano, tetra-[4-(4-hidroxi fenil isopropil)fenoxi]-metano, 1,4-bis-(4,4"-dihidroxi trifenil metil)-benceno o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, la mezcla monomérica puede además incluir oligocarbonatos, monómeros de carbonato, oligoésteres, monómeros de éster o combinaciones de los mismos, y en dichas realizaciones, el monómero de carbonato puede ser, por ejemplo, carbonato de difenilo, carbonato de 4-terc-butilfenil-fenilo, di-(4-terc-butilfenil)carbonato, carbonato de bifenil-4-il-fenilo, di-(bifenil-4-il)carbonato, carbonato de 4-(1-metil-1-fenilmetil)-fenil-fenilo, di-[4-(1-metil-1-fenilmetil)-fenil]carbonato o combinaciones de los mismos.

Otras realizaciones incluyen métodos para la preparación de oligofosfonatos hiper-ramificados que incluyen proporcionar un oligofosfonato hiper-ramificado con terminación predominantemente de hidroxilo, combinar el oligofosfonato hiper-ramificado con terminación predominantemente de hidroxilo con una cantidad eficaz de epiclorhidrina, y mantener las condiciones de reacción para crear un oligofosfonato con terminación predominantemente de epoxi. La cantidad eficaz de epiclorhidrina puede variar entre realizaciones y puede ser de una relación de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 1:10 de oligofosfonato hiper-ramificado con respecto a epiclorhidrina. En algunas realizaciones, el oligofosfonato hiper-ramificado con terminación predominantemente de hidroxilo o las partes del mismo pueden incluir un oligofosfonato, co-oligo(éster de fosfonato) aleatorio, co-oligo(éster de fosfonato) de bloques, co-oligo(carbonato de fosfonato) aleatorio o co-oligo(carbonato de fosfonato) de bloques.

Aún otras realizaciones van destinadas a composiciones poliméricas que incluyen oligofosfonatos hiper-ramificados, presentando cada oligo-fosfonato hiper-ramificado un grado de ramificación de 0,05 a aproximadamente 1,0 en el que aproximadamente de 40 % a aproximadamente 98 % del total de los oligofosfonatos hiper-ramificados tiene dos o más grupos reactivos y un polímero sometido a estudio técnico. El polímero sometido a estudio técnico de diversas realizaciones puede incluir policarbonatos, epoxis, polímeros procedentes de epoxi, poliepoxis, benzoxazinas, poliacrilatos, poliacrilonitrilos, poliésteres, poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de trimetileno), poli(tereftalato de butileno), poliésteres insaturados, poliamidas, poliestirenos, poliestireno de alta resistencia frente a impactos, poliureas, poliuretanos, polifosfonatos, polifosfatos, poli(estireno butadieno acrilonitrilo)s, poliimidas, poliarilatos,

poli(éteres de arileno), polietilenos, polipropilenos, poli(sulfuros de fenileno), poli(ésteres vinílicos), poli(cloruros vinílicos), polímeros de bismaleimida, polianhídridos, polímeros cristalinos líquidos, polímeros de celulosa o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, las composiciones poliméricas pueden incluir además, por ejemplo, materiales de relleno, fibra de vidrio cortada o continua, fibras metálicas, fibras orgánicas, fibras de aramida, fibras de carbono, nanofibras de carbono o fibras cerámicas, tensioactivos, aglutinantes orgánicos, aglutinantes poliméricos, agentes de reticulación, agentes de acoplamiento, diluyentes, agentes anti-goteo, poliolefinas fluoradas, siliconas, lubricantes, agentes de liberación de mohos, tetraestearato de pentaeritritol, agentes de nucleación, agentes anti-estáticos, negros conductores, nanotubos de carbono, antiestáticos orgánicos, poli(éteres de alquileno), alquilsulfonatos, ácido perfluorosulfónico, sal de potasio de ácido perfluorobutano sulfínico, polímeros que contienen poliamida, catalizadores, colorantes, tintas, colorantes, antioxidantes, estabilizadores, fosfinatos de metal, cianurato de melamina, derivados de melamina, retardadores de llama o combinaciones de los mismos.

Las realizaciones adicionales van destinadas a artículos para fabricación que incluyen oligofosfonatos hiper-ramificados, presentando cada oligofosfonato hiper-ramificado un grado de ramificación de 0,05 a aproximadamente 1,0 en el que aproximadamente de 40 % a aproximadamente 98 % del total de fosfonatos de oligofosfonatos hiper-ramificados tienen dos o más grupos terminales reactivos. Los artículos de fabricación de diversas realizaciones pueden ser revestimientos de plásticos, revestimientos de metales, revestimientos de materiales cerámicos, revestimientos de productos de madera, películas aisladas, fibras, espumas, artículos moldeados, materiales compuestos reforzados con fibra, partes de soporte, componentes eléctricos, conectores eléctricos, tarjetas laminadas, tarjetas de circuito laminadas, tarjetas laminadas impresas para cableado, alojamientos, sub-componentes y componentes para dispositivos eléctricos, televisiones, ordenadores, ordenadores portátiles, impresoras, teléfonos móviles, video juegos, reproductores de DVD y estéreos. En determinadas realizaciones, el artículo de fabricación puede ser un laminado o un material compuesto reforzado con fibra usado en componentes eléctricos, conectores eléctricos, tarjetas impresas para cableado, tarjetas de circuito impreso, televisiones, ordenadores, ordenadores portátiles, impresoras, copiadoras, escáneres, teléfonos móviles, video juegos, reproductores de DVD, estéreos, reproductores de música digitales, cámaras de video, pantallas táctiles y otros dispositivos electrónicos.

H. Descripción de los dibujos: no aplicable

I. Descripción detallada:

No se pretende que el sumario anterior de la presente invención describa cada realización ilustrada o cada implementación posible de la presente invención. La descripción detallada, que se muestra a continuación, en particular ejemplifica estas realizaciones.

Antes de describir las presentes composiciones y métodos, se entiende que no están limitados a las composiciones particulares, metodologías o protocolos descritos, ya que éstos pueden variar. También se entiende que la terminología usada en la memoria descriptiva es únicamente con el fin de describir versiones o realizaciones particulares, y no se pretende limitar su alcance que vendrá limitado únicamente por las reivindicaciones adjuntas.

También debe apreciarse que, tal y como se usa en la presente memoria y en las reivindicaciones adjuntas, las formas en singular "un", "una" y "el" y "la" incluyen referencias en plural, a menos que el contexto indique claramente lo contrario. A menos que se defina lo contrario, todos los términos científicos y técnicos usados en la presente memoria tienen los mismos significados que se entiende comúnmente por parte del experto en la técnica. Aunque se pueden usar cualesquiera métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente memoria en la práctica o ensayo de las realizaciones divulgadas, a continuación se describen los métodos, dispositivos y materiales preferidos.

"Opcional" u "opcionalmente" significa que el evento descrito posteriormente o la circunstancia puede o no suceder, y que la descripción incluye ejemplos en los que el evento sucede y ejemplos en los que no.

"Sustancialmente no" significa que el evento posteriormente descrito puede ocurrir como máximo en menos de 10 % del tiempo o que el componente posteriormente descrito puede ser como máximo aproximadamente menor de 10 % de la composición total, en algunas realizaciones, y en otras, como máximo menor de aproximadamente 5 %, y en otras realizaciones como máximo aproximadamente menor de 1 %.

El término "carbonato", tal y como se usa en la presente memoria, tiene su significado habitual, por ejemplo, una sal de ácido carbónico que contiene el radical negativo y divalente CO o un éster no cargado de este ácido. Un "carbonato de diarilo" es un carbonato con al menos dos grupos arilo asociados al radical CO, siendo el ejemplo más predominante de carbonato de diarilo el carbonato de difenilo; no obstante, la definición de carbonato de diarilo no se limita a este ejemplo específico.

La expresión "anhídrido aromático" engloba cualquier compuesto aromático con al menos dos sustituciones de hidroxilo asociadas. Los ejemplos de "hidróxidos aromáticos" incluyen, pero sin limitarse a, dioles de benceno tales como hidroquinona y cualquier bisfenol o compuestos que contienen bisfenol.

El término "alquilo" o la expresión "grupo alquilo" se refieren a un grupo o hidrocarburo ramificado o no ramificado de 1 a 20 átomos de carbono, tal como, pero sin limitarse a, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, octilo, decilo, tetradecilo, hexadecilo, eicosilo, tetracosilo y similares. "Cicloalquilo" o "grupos cicloalquilo" son hidrocarburos ramificados o no ramificados en los cuales parte o todos los carbonos están dispuestos en un anillo tal como, pero sin limitarse a, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo y similares. La expresión "alquilo inferior" incluye cualquier grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono.

El término "arilo" o "grupo arilo" se refiere a radicales de hidrocarburo aromático monovalente o grupos que consisten en uno o más anillos condensados en los que al menos un anillo es de naturaleza aromática. Los arilos puede incluir, pero sin limitación, sistemas de anillo de fenilo, naftilo, bifenilo, y similares. El grupo arilo puede estar sustituido o no sustituido con una diversidad de sustituyentes que incluyen pero sin limitación un alquilo, alquenilo, haluro, bencílico, alquilo u otro éter, nitro, ciano y similares y combinaciones de los mismos.

"Sustituyente" se refiere a un grupo molecular que sustituye un hidrógeno en un compuesto y puede incluir, pero sin limitación, trifluorometilo, nitro, ciano, alquilo C_1-C_{20}, arilo o aromático, haluro (F, Cl, Br, I), éter alquílico C_1-C_{20}, éster alquílico C_1-C_{20}, haluro bencílico, éter bencílico, éter aromático o arílico, hidroxi, alcoxi, amino, alquilamino (-NHR´), dialquilamino (-NR´R") u otros grupos que no interfieren con la formación del alquilfosfonato de diarilo.

Como se define en la presente memoria, un "arilol" o un "grupo arilol" es un grupo arilo con un hidroxilo, OH, sustituyente de grupo sobre el anillo de arilo. Los ejemplos no limitantes de un arilol son fenol, naftol y similares. Se puede usar una amplia variedad de ariloles en las realizaciones de la invención y se encuentran comercialmente disponibles.

El término "alcanol" o la expresión "grupo alcanol" se refiere a un compuesto que incluye un alquilo de 1 a 20 átomos de carbono o más que tiene al menos un sustituyente de grupo hidroxilo. Los ejemplos de alcanoles incluyen, pero sin limitarse a, metanol, etanol, 1- y 2-propanol, 1,1-dimetiletanol, hexanol, octanol y similares. Los grupos alcanol pueden estar opcionalmente sustituidos con sustituyentes como se ha descrito con anterioridad.

El término "alquenol" o la expresión "grupo alquenol" se refieren a un compuesto que incluye un alqueno de 2 a 20 átomos de carbono o más que tiene al menos un sustituyente de grupo hidroxilo. El hidroxilo puede disponerse en cualquier configuración isomérica (cis o trans). Los alquenoles pueden estar sustituidos de manera opcional con uno o más sustituyentes como se ha descrito anteriormente y pueden usarse en lugar de alcanoles en algunas realizaciones de la invención. Los alquenoles se conocen por parte de los expertos en la técnica y muchos se encuentran fácilmente disponibles a nivel comercial.

Las expresiones "retardadores de llama", "resistente a la llama", "resistente al fuego" o "resistencia al fuego", tal y como se usan en la presente memoria, significan que la composición exhibe un índice de oxígeno limitante (LOI) de al menos 27. "Retardador de llama", "resistente a la llama", "resistente al fuego" o "resistencia al fuego" también se pueden someter a ensayo para medir el tiempo de pos-combustión de acuerdo con el ensayo UL (Objetivo 94). En este ensayo, se otorga a los materiales sometidos a ensayo las clasificaciones de UL-94, V-0, UL-94 V-1 y UL-94 V-2, sobre la base de los resultados obtenidos con las diez muestras de ensayo. Brevemente, los criterios para cada una de estas clasificaciones UL-94-V son los siguientes:

UL-94 V-0: la combustión de flameo total para cada muestra de ensayo tras la retirada de la llama de ignición no debería ser superior a 10 segundos y la combustión de flameo total para 5 muestras de ensayo no debería ser superior a 50 segundos. Ninguna de las muestras de ensayo debería liberar y gotear lo cual produce la ignición de la lana de algodón absorbente.

UL-94 V-1: la combustión de flameo total para cada muestra de ensayo tras la retirada de la llama de ignición no debería ser superior a 30 segundos y la combustión de flameo total para 5 muestras de ensayo no debería ser superior a 250 segundos. Ninguna de las muestras de ensayo debería liberar ninguna gota lo cual produce la ignición de la lana de algodón absorbente.

UL-94 V-2: la combustión de flameo total para cada muestra de ensayo tras la retirada de la llama de ignición no debería ser superior a 30 segundos y la combustión de flameo total para 5 muestras de ensayo no debería ser superior a 250 segundos. Las muestras de ensayo pueden liberar partículas de flameo, lo cual produce la ignición de la lana de algodón absorbente.

La resistencia al fuego también se puede someter a ensayo midiendo después del tiempo de combustión. Estos métodos de ensayo proporcionan un procedimiento de ensayo de laboratorio para medir y comparar la aptitud de inflamación superficial de estos materiales cuando se exponen a un nivel prescrito de energía térmica radiante para medir la aptitud de inflamación superficial de los materiales cuando se exponen al fuego. El ensayo se lleva a cabo usando pequeñas muestras que son representativas, en la medida de lo posible, del material o conjunto que se evalúa. La tasa a la cual la llama avanza a lo largo de las superficies depende de las propiedades térmicas y físicas del material, producto o conjunto que se somete a ensayo, desplegando la muestra de ensayo el método y la orientación, el tipo y la cantidad de llama o exposición al calor, la disponibilidad de aire y las propiedades de la cubierta circundante. Si se sustituyen las condiciones de ensayo diferentes o se modifican las condiciones de uso final, no siempre puede resultar posible a partir de este ensayo predecir los cambios en las características medidas

de respuesta al ensayo de llama. Por tanto, los resultados son válidos únicamente para las condiciones de exposición al ensayo de llama descritas en el presente procedimiento.

El enfoque de estado del arte para hacer que los polímeros sean retardadores de llama consiste en usar aditivos tales como compuestos bromados o compuestos que contienen aluminio y/o fósforo. El uso de aditivos con polímero puede tener un efecto negativo sobre las características de procesado y/o el rendimiento mecánico de los artículos producidos a partir de los mismos. Además, parte de estos compuestos son tóxicos, y pueden lixiviar en el medio ambiente con el tiempo, lo que les convierte en menos deseables. En algunos países, el uso de determinados aditivos bromados se ha prohibido por cuestiones ambientales.

"Peso molecular", tal y como se usa en la presente memoria, se puede determinar por medio de cromatografía de permeabilidad de gel y/o viscosidad relativa (η_{rel}). La "viscosidad relativa" de un polímero se mide disolviendo una cantidad conocida del polímero en un disolvente y comparando el tiempo que tarda la disolución y el disolvente puro en viajar a través de un capilar especialmente diseñado (viscosímetro) a temperatura constante. La viscosidad relativa es una medición que es indicativa del peso molecular del polímero. También se sabe bien que una reducción de la viscosidad relativa es indicativa de una reducción de peso molecular, y la reducción del peso molecular provoca la pérdida de las propiedades mecánicas tales como resistencia y tenacidad. GPC proporciona información sobre el peso molecular y la distribución de peso molecular del polímero. Se sabe que la distribución de peso molecular del polímero es importante para las propiedades tales como estabilidad termo-oxidativa (debido a la diferente cantidad de grupos terminales), tenacidad, flujo en masa fundida y resistencia a la llama, por ejemplo, los polímeros de bajo peso molecular gotean más cuando se queman.

El término "tenacidad", tal y como se usa en la presente memoria, implica que el material es resistente a la ruptura o fractura cuando se somete a tensión o impacto. Son una diversidad de ensayos estandarizados disponibles para determinar la tenacidad del material. Generalmente, la tenacidad se determina cuantitativamente usando una película o muestra de ensayo moldeada.

La frase "baja viscosidad cuando se somete a cizalladura", "afinado por cizalladura" o frases similares, tal y como se usan en la presente memoria, implican que cuando se funde el material y se somete a una fuerza de cizalladura, tal como la que se encuentra con determinados tipos de mezcladores o cuando se fuerza la masa fundida con presión a través de una boquilla o cuerpo que tiene un orificio similar, se reduce la viscosidad. El comportamiento de afinado por cizalladura se puede transferir a las mezclas de materiales. De este modo, la mezcla de, por ejemplo, los oligofosfonatos hiper-ramificados o co-oligo(carbonatos de fosfonato) y un termoplástico, puede exhibir afinado por cizalladura, al tiempo que el termoplástico solo o una mezcla de un termoplástico y un oligofosfonato o co-oligo(carbonato de fosfonato) lineal o ligeramente ramificado no exhibe dicho afinado por cizalladura. El afinado por cizalladura se puede medir usando métodos estandarizados tales como Índice de Afinado por Cizalladura (STI). STI representa la proporción de viscosidad a una cizalladura a bajo valor de rpm con respecto a la viscosidad a elevado valor de rpm, generalmente, aproximadamente diez veces la velocidad de baja rotación. Por ejemplo, la baja cizalladura puede ser de 1 rpm y la alta cizalladura puede ser de 10 rpm. Cuanto más elevado es el valor de STI, más afinado por cizalladura exhibe el material.

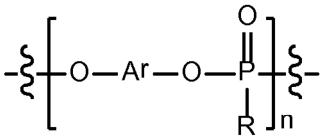
Las realizaciones de la invención van destinadas a oligofosfonatos reactivos, co-oligo(ésteres de fosfonato) de bloques o aleatorios, y co-oligo(carbonatos de fosfonato) de bloques o aleatorios, métodos de preparación de estos fosfonatos oligoméricos, composiciones poliméricas que incluyen dichos fosfonatos oligoméricos y otro monómero, oligómero o polímero, métodos de preparación de dichas composiciones, artículos de fabricación que incluyen fosfonatos oligoméricos, y artículos de fabricación que incluyen composiciones poliméricas. En diversas realizaciones, los oligofosfonatos reactivos, los co-oligo(ésteres de fosfonato) de bloques o aleatorios y co-oligo(carbonatos de fosfonato) pueden incluir grupos terminales reactivos tales como, por ejemplo, grupos terminales de hidroxilo, grupos terminales epoxi, grupos terminales de isocianato, grupos terminales de vinilo, grupos terminales de éster vinílico, grupos terminales de isopropenilo y similares y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, los grupos terminales reactivos pueden permitir que los fosfonatos oligoméricos reaccionen químicamente con otros monómeros, oligómeros o polímeros en las composiciones poliméricas que conducen a reticulación o ampliación de cadena o una combinación de los mismos. Por ejemplo, los grupos terminales reactivos tales como los grupos terminales de hidroxilo, grupos terminales de epoxi, grupos terminales de vinilo, grupos terminales de éster vinílico, grupos terminales de isopropenilo o grupos terminales de isocianato son capaces de reaccionar con los grupos funcionales tales como, pero sin limitarse a, alcoholes, ácidos carboxílicos y sus sales, anhídridos, cloruros de acilo, epóxidos, aldehídos, cetonas, aminas, tioles, reactivos de Grignard, grupos vinílicos, grupos de acetileno e ácidos de hidróxido de sodio y sales de los mismos. Cuando se combinan los monómeros, oligómeros o polímeros que incluyen estos grupos funcionales con fosfonatos oligoméricos que tienen grupos terminales de hidroxilo, los grupos terminales de epoxi, grupos terminales vinílicos, grupos terminales de éster vinílico, grupos terminales isopropenílicos o grupos terminales de isocianato, puede tener lugar la reticulación o ampliación de cadena o una combinación de las mismas. Los oligofosfonatos reactivos, los co-oligo(ésteres de fosfonato) de bloques o aleatorios y los co-oligo(carbonatos de fosfonato) de bloques o aleatorios pueden, de este modo, conferir resistencia a la llama al tiempo que no restan propiedades mecánicas al polímero de base de la composición polimérica.

Los fosfonatos oligoméricos de dichas realizaciones pueden ser lineales o ramificados, y en determinadas

realizaciones, los fosfonatos oligoméricos pueden ser hiper-ramificados. En general, la concentración de los grupos terminales reactivos sobre el número total de extremos para los fosfonatos oligoméricos puede ser elevada. Por ejemplo, los fosfonatos oligoméricos pueden tener un porcentaje de número total de extremos que tienen grupos terminales reactivos de aproximadamente 80 % a 100 %, de aproximadamente 85 % a aproximadamente 99 %, o de aproximadamente 90 % a aproximadamente 98 %. En otras realizaciones, más de 90 % de los extremos totales del fosfonato oligomérico puede tener un grupo terminal reactivo. Para los fosfonatos oligoméricos hiper-ramificados o ramificados de otras realizaciones, el porcentaje del número total de extremos que tienen grupos terminales reactivos puede ser de aproximadamente 50 % a 100 %, de aproximadamente 75 % a aproximadamente 95 %, o de aproximadamente 80 % a aproximadamente 90 %, y en determinadas realizaciones, más de 80 % de los extremos totales para un fosfonato oligomérico ramificado o hiper-ramificado puede tener un grupo terminal reactivo.

Por cuestiones de simplicidad, a lo largo de la presente divulgación, las expresiones "fosfonatos oligoméricos", "oligómeros de fosfonato", y similares se interpretan como que hacen referencia a cualquier tipo de oligómero descrito en la presente memoria incluyendo oligofosfonatos, co-oligo(ésteres de fosfonato) de bloques o aleatorios y co-oligo(carbonatos de fosfonato) de bloques o aleatorios. Dichos oligómeros englobados por las expresiones pueden ser lineales, ligeramente ramificados, lo cual indica un número relativamente pequeño de ramificaciones, por ejemplo, de 1 a aproximadamente 5 ramificaciones por oligómero, o hiper-ramificados, lo cual indica un número relativamente elevado de ramificaciones, por ejemplo, más de 5. Aunque los tipos individuales de oligómeros se pueden nombrar en realizaciones específicas a modo de ejemplo, se puede usar cualquier fosfonato oligomérico descrito en la presente memoria en dichas realizaciones a modo de ejemplo. Por ejemplo, la afirmación a modo de ejemplo de que se usa un fosfonato oligomérico se puede llevar a cabo con un fosfonato oligomérico lineal, ligeramente ramificado o hiper-ramificado que puede ser un oligofosfonato, un co-oligo(éster de fosfonato) de bloques o aleatorio y un fosfonato de tipo oligomérico de co-oligo(carbonato de fosfonato) de bloques o aleatorio.

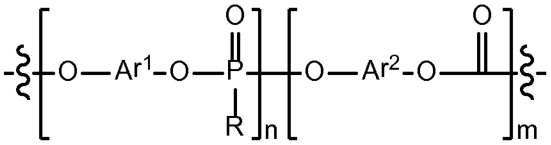
Las realizaciones de la invención no están limitadas por el tipo de oligofosfonato, co-oligo(éster de fosfonato) o co-oligo(carbonato de fosfonato), y en determinadas realizaciones, el oligofosfonato, co-oligo(éster de fosfonato) o co-oligo(carbonato de fosfonato) puede tener las estructuras descritas y reivindicadas en las patentes de Estados Unidos Nos. 6.861.499, 7.816.486, 7.645.850 y 7.838.604 y en la Publicación de Estados Unidos N.º 2009/0032770, cada una de las cuales se incorpora de este modo por referencia en su totalidad. Brevemente, dichos oligómeros pueden incluir unidades de repetición procedentes de arilfosfonatos de diarilo o alquilfosfonatos de diarilo. Por ejemplo, en determinadas realizaciones, dichos oligómeros de fosfonato incluyen unidades estructurales ilustradas por medio de la Fórmula I:



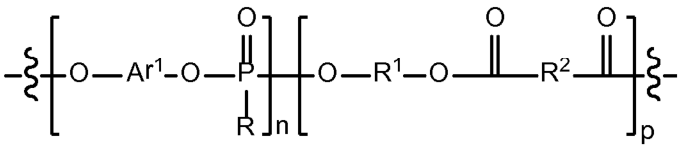
I

en la que Ar es un grupo aromático y -O-Ar-O- puede proceder de un compuesto de dihidróxido que tiene uno o más anillos arilo, opcionalmente sustituidos, tales como, pero sin limitarse a, resorcinoles, hidroquinonas y bisfenoles, tales como bisfenol A, bisfenol F y 4,4´-bisfenol, fenolftaleína, 4,4´-tiodifenol, 4,4´-sulfonildifenol, 3,3,5-trimetilciclohexildifenol o combinaciones de éstos, R es alquilo C_{1-20}, alqueno C_{2-20}, alquino C_{2-20}, cicloalquilo C_{5-20} o arilo C_{6-20}, y n es un número entero de 1 a aproximadamente 20, de 1 a aproximadamente 10, o de 2 a aproximadamente 5, o cualquier número entero entre estos intervalos.

En otras realizaciones, el co-oligo(carbonato de fosfonato) o co-oligo(éster de fosfonato) puede tener estructuras tales como, por sin limitarse a, las estructuras de las Fórmulas II y III, respectivamente:



II



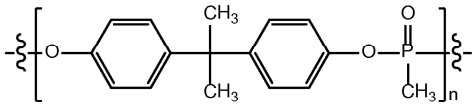
III

y combinaciones de los mismos, en las que Ar, Ar^1 y Ar^2 son cada uno, de forma independiente, un grupo aromático y -O-Ar-O- puede proceder de un compuesto de dihidróxido que tiene uno o más anillos arilo, opcionalmente sustituidos, tales como, pero sin limitarse a, resorcinoles, hidroquinonas y bisfenoles, tales como bisfenol A, bisfenol

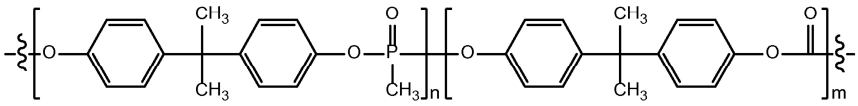
F y 4,4´-bisfenol, fenolftaleína, 4,4´-tiodifenol, 4,4´-sulfonildifenol, 3,3,5-trimetilciclohexildifenol o combinaciones de éstos, R es un alquilo C_{1-20}, alqueno C_{2-20}, alquino C_{2-20}, cicloalquilo C_{5-20} o arilo C_{6-20}, R^1 y R^2 son hidrocarburos alifáticos o aromáticos, y cada m, n y p puede ser igual o diferente y puede, de forma independiente, ser un número entero de 1 a aproximadamente 20, de 1 a aproximadamente 10, o de 2 a aproximadamente 5, o cualquier número entero entre estos intervalos. En determinadas realizaciones, cada m, n y p son aproximadamente iguales y generalmente mayores de 5 o menores de 15.

Como viene indicado por el término "aleatorio" los monómeros de "co-oligo(carbonatos de fosfonato) aleatorios" o "co-oligo(ésteres de fosfonato) aleatorios" de diversas realizaciones se incorporan a la cadena polimérica de forma aleatoria, de manera que la cadena de fosfonato oligomérico puede incluir monómeros de éster o carbonato y fosfonato alternantes o segmentos cortos en la que diversos monómeros de éster o carbonato o fosfonato se encuentran unidos por medio de un dihidróxido aromático. La longitud de dichos segmentos puede variar dentro del co-oligo(carbonato de fosfonato) o co-oligo(éster de fosfonato) aleatorio individual.

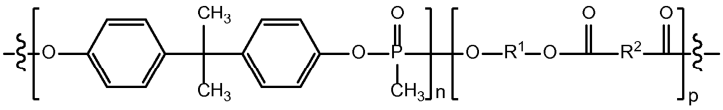
En realizaciones particulares, el Ar, Ar^1 y Ar^2 pueden ser un bisfenol A y R puede ser un grupo metilo que proporciona fosfonatos oligoméricos que tienen grupos terminales que incluyen co-oligo(carbonatos de fosfonato) de bloques y aleatorios y co-oligo(ésteres de fosfonato). Dichos compuestos pueden tener estructuras tales como, pero sin limitarse a, estructuras de Fórmula IV, V y IV:



IV



V



VI

y combinaciones de las mismas, en las que cada m, n, p y R^1 y R^2 se define como se ha hecho con anterioridad. Dicho co-oligo(éster de fosfonato) o co-oligo(carbonato de fosfonato) puede ser un co-oligo(éster de fosfonato) de bloques, co-oligo(carbonato de fosfonato) de bloques en el que cada m, n y p es mayor que aproximadamente 1, y los copolímeros contienen bloques de carbonato y fosfonato de repetición distintos o bloques de éster y fosfonato. En otras realizaciones, el co-oligo(éster de fosfonato) oligomérico o co-oligo(carbonato de fosfonato) pueden ser copolímeros aleatorios en los que cada m, n y p pueden variar y pueden ser desde que n sea un número entero de 1 a aproximadamente 20, de 1 a aproximadamente 10, o de 2 a aproximadamente 5, en el que el total de m, n y p es un número entero de 1 a aproximadamente 20, de 1 a aproximadamente 10 o de 2 a aproximadamente 5 o cualquier número entero entre estos intervalos.

Haciendo referencia particular a los co-oligo(ésteres de fosfonato), co-oligo(carbonatos de fosfonato), co-oligo(ésteres de fosfonato) de bloques y co-oligo(carbonatos de fosfonato) de bloques, sin pretender quedar ligado a teoría alguna, los oligómeros que contienen componentes de carbonato, ya sea bloques de carbonato o monómeros de carbonato dispuestos de forma aleatoria, pueden proporcionar una tenacidad mejorada con respecto a los oligómeros procedentes únicamente de fosfonatos. Dichos co-oligómeros también pueden proporcionar una mayor temperatura de transición vítrea, T_g, y mejor estabilidad térmica con respecto a los oligómeros de fosfonato.

Los co-oligo(carbonatos de fosfonato) de determinadas realizaciones se pueden sintetizar a partir de al menos 20 % en moles de alquilfosfonato de diarilo o alquilfosfonato de diarilo opcionalmente sustituido, uno o más carbonatos de diarilo, y uno o más dihidróxidos aromáticos, en el que el porcentaje en moles de alquilfosfonato de diarilo de alta pureza se basa en la cantidad total de componentes de transesterificación, es decir, alquilfosfonato de diarilo total y carbonato de diarilo total. De igual forma, los co-oligo(ésteres de fosfonato) de determinadas realizaciones se pueden sintetizar a partir de al menos 20 % en moles de alquilfosfonato de diarilo o alquilfosfonato de diarilo opcionalmente sustituido, uno o más ésteres diarílicos, y uno o más dihidróxidos aromáticos, en los que el porcentaje en moles del alquilfosfonato de diarilo de alta pureza se basa en la cantidad total de componentes de transesterificación.

El contenido de fosfonato y carbonato de los fosfonatos oligoméricos, co-oligo(carbonatos de fosfonato) de bloques o aleatorios y co-oligo(ésteres de fosfonato) puede variar entre realizaciones, y las realizaciones no están limitadas por el contenido de fosfonato y/o carbonato o el intervalo de contenido de fosfonato y/o carbonato. Por ejemplo, en algunas realizaciones, los co-oligo(carbonatos de fosfonato) o co-oligo(ésteres de fosfonato) pueden tener un contenido de fósforo de aproximadamente 1 % a aproximadamente 12 % en peso del oligómero total, y en otras

realizaciones, el contenido de fósforo puede ser de aproximadamente 2 % a aproximadamente 10 % en peso del oligómero total.

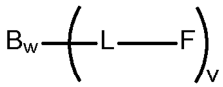
En algunas realizaciones, el intervalo de peso molecular (peso molecular medio expresado en peso tal y como viene determinado por medio de cromatografía de permeabilidad de gel basada en calibración de poliestireno) de los oligofosfonatos, co-oligo(ésteres de fosfonato) de bloques o aleatorios y co-oligo(carbonatos de fosfonato) puede ser de aproximadamente 500 g/mol a aproximadamente 18.000 g/mol o cualquier valor dentro de este intervalo. En otras realizaciones, el intervalo de peso molecular puede ser de aproximadamente 1.500 g/mol a aproximadamente 15.000 g/mol, de aproximadamente 3.000 g/mol a aproximadamente 10.000 g/mol, o cualquier valor dentro de estos intervalos. En otras realizaciones, el intervalo de peso molecular puede ser de aproximadamente 700 g/mol a aproximadamente 9.000 g/mol, de aproximadamente 1.000 g/mol a aproximadamente 8.000 g/mol, de aproximadamente 3.000 g/mol a aproximadamente 4.000 g/mol, o cualquier valor dentro de estos intervalos.

Los oligómeros hiper-ramificados de diversas realizaciones tienen una estructura altamente ramificada y un elevado grado de funcionalidad (es decir, reactividad química). La estructura ramificada de dichos oligómeros hiper-ramificados crea una concentración elevada de grupos terminales, uno en el extremo de cada ramificación que puede incluir un grupo funcional reactivo tal como grupos terminales de hidroxilo, grupos terminales epoxi, grupos terminales de vinilo, grupos terminales de éster vinílico, grupos terminales de isopropenilo, grupos terminales de isocianato y similares. En algunas realizaciones, los oligómeros hiper-ramificados pueden tener una combinación única de propiedades físicas y químicas cuando se comparan con fosfonatos oligoméricos lineales. Por ejemplo, el elevado grado de ramificación puede evitar la cristalización y puede conducir a un entrelazamiento de cadena poco probable, de manera que los oligómeros hiper-ramificados pueden exhibir solubilidad en disolventes orgánicos y baja viscosidad en solución y viscosidad en masa fundida, especialmente cuando se someten a cizalladura.

En algunas realizaciones, los oligómeros hiper-ramificados pueden contener ramificaciones que no están dispuestas de forma perfecta (es decir, absolutamente regulares). Por ejemplo, diversas ramificaciones sobre un oligómero hiper-ramificado individual pueden tener diferentes longitudes, composición de grupos funcionales y similares y combinaciones de las mismas. Por consiguiente, en algunas realizaciones, los oligómeros hiper-ramificados de la invención pueden tener una distribución amplia de peso molecular. En otras realizaciones, los oligómeros hiper-ramificados de la presente invención pueden ramificarse de forma perfecta, incluyendo ramificaciones que son casi idénticas, y tienen una distribución de peso molecular monodispersa.

El grado de ramificación de los oligómeros hiper-ramificados de la invención puede definirse como la fracción media en número de los grupos de ramificación por molécula, es decir, la proporción de grupos terminales más unidades monoméricas ramificadas con respecto al número total de grupos terminales, unidades monoméricas de ramificación y unidades monoméricas lineales. Para los oligómeros lineales, el grado de ramificación como se define por medio de la fracción media en número de grupos de ramificación por molécula es cero, y para los dendrímeros ideales, el grado de ramificación es uno. Los oligómeros hiper-ramificados pueden tener un grado de ramificación que es intermedio entre los oligómeros lineales y los dendrímeros ideales. Por ejemplo, el grado de ramificación de los oligómeros hiper-ramificados puede ser de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1, de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 0,75, o de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,6, y en determinadas realizaciones, los oligómeros hiper-ramificados pueden tener una fracción media en número de grupos de ramificación de aproximadamente 0,5.

Los oligómeros hiper-ramificados de la invención se pueden representar genéricamente por medio de la siguiente Fórmula de estructura VII:



VII

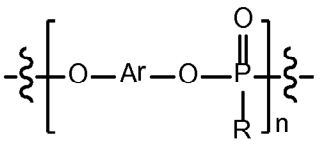
en la que B es un oligómero hiper-ramificado y w es el número de ramificaciones, v es un número entero que no es cero, L es un grupo de enlace y F es un grupo reactivo.

El grupo de enlace (L) puede ser un resto compatible con la química de los monómeros para el oligofosfonato, co-oligo(éster de fosfonato) o co-oligo(carbonato de fosfonato) descritos con anterioridad. Por ejemplo, en algunas realizaciones, L puede ser cualquier unidad procedente de un grupo arilo o heteroarilo, incluyendo grupos arilo individuales, grupos biarilo, grupos triarilo, grupos tetraarilo y similares. En otras realizaciones, L puede ser un enlace covalente que une un grupo funcional (F) directamente al oligómero hiper-ramificado, y en otras realizaciones, L puede ser un alquilo C_1-C_{10}, alqueno C_2-C_{10} o alquino C_2-C_{10} que puede ser ramificado o no.

El grupo de enlace (L) permite la unión de uno o más grupos funcionales (F) a cada terminación de ramificación del oligómero hiper-ramificado. En algunas realizaciones, cada terminación de ramificación puede tener un grupo de unión unido, y en otras realizaciones, puede ocurrir que una o más terminaciones del oligómero hiper-ramificado (B) no tengan un grupo de unión ligado. Dichas terminaciones de ramificación sin un grupo de unión ligado pueden

terminar en un grupo hidroxilo o grupo fenol asociado a las unidades monoméricas del oligómero hiper-ramificado. Para las terminaciones de ramificación que incluyen un grupo de enlace (L), cada grupo de enlace puede tener de 0 a 5 o más grupos funcionales asociados. De este modo, en algunas realizaciones, puede ocurrir que uno o más grupos de enlace del oligómero hiper-ramificado reactivo no tengan grupos funcionales ligados, de manera que la terminación de ramificación asociada a este grupo de enlace sea sustancialmente no reactiva. En otras realizaciones, uno o más grupos de enlace del oligómero hiper-ramificado reactivo pueden tener uno o más grupos funcionales ligados que proporcionan una terminación de ramificación que es potencialmente reactiva con otros monómeros, oligómeros o polímeros, y en otras realizaciones, uno o más grupos de enlace del oligómero hiper-ramificado reactivo pueden tener múltiples grupos funcionales ligados. Por ejemplo, dos o más grupos arilo asociados al grupo triarilo pueden incluir un grupo funcional (F) con el tercer grupo arilo que liga el grupo de enlace al polímero hiper-ramificado u oligómero. El grupo funcional (F) puede variar entre realizaciones y puede ser cualquier resto químico capaz de reaccionar con otro resto químico. Los ejemplos no limitantes de los grupos funcionales (F) incluyen hidroxilo, ácido carboxílico, amina, cianato, isocianato, epoxi, éter glicidílico, vinilo y similares y combinaciones de los mismos. Los oligómeros hiper-ramificados de la presente invención son reactivos con una diversidad de grupos funcionales tales como epoxis, anhídridos, haluros activados, ácidos carboxílicos, ésteres carboxílicos, isocianatos, aldehídos, vinilos, acetilenos y silanos. Estos grupos pueden estar presentes sobre otro monómero, oligómero o polímero usado en la preparación de la composición polimérica.

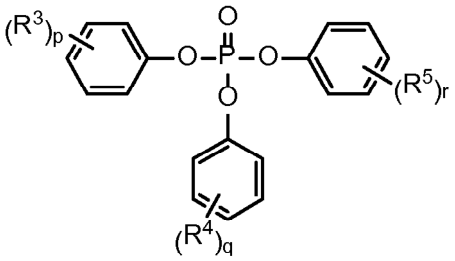
La parte (B) de oligómero hiper-ramificado de estructura general presentada anteriormente, puede ser cualquier oligómero hiper-ramificado que contenga fosfonato. Por ejemplo, en algunas realizaciones, dichos oligómeros hiper-ramificados pueden incluir unidades de repetición procedentes del arilfosfonatos de diarilo o alquil- o diarilo, y en determinadas realizaciones, dichos oligómeros hiper-ramificados pueden tener una estructura que incluye unidades de Fórmula I:



I

en la que Ar es un grupo aromático y -O-Ar-O- puede proceder de un compuesto que tiene uno o más anillos arilo, opcionalmente sustituidos, pero sin limitarse a, resorcinoles, hidroquinonas y bisfenoles, tales como bisfenol A, bisfenol F y 4,4´-bifenol, fenolftaleína, 4,4´-ditiofenol, 4,4´-sulfonildifenol, 3,3,5-trimetilciclohexildifenol o combinaciones de éstos, R es un alquilo C_{1-20}, alqueno C_{2-20}, cicloalquilo C_{5-20} o arilo C_{6-20}, y n es un número entero de 1 a aproximadamente 20, de 1 a aproximadamente 10, o de 2 a aproximadamente 5, o cualquier número entero entre estos intervalos.

Los oligómeros hiper-ramificados (B) de dichas realizaciones pueden además incluir unidades procedentes de agentes de ramificación o grupos de biarilo multifuncionales de arilo multifuncional, grupos triarilo multifuncionales, tetra arilo multifuncional y similares. En algunas realizaciones, las unidades procedentes de agentes de ramificación pueden proceder de, por ejemplo, poli(ácidos funcionales), poli(glicoles funcionales) o híbridos de ácido/glicol. En otras realizaciones, los fosfonatos oligoméricos hiper-ramificados pueden tener unidades procedentes de compuestos aromáticos de tri o tetrahidróxido o ésteres de ácido fosfórico de triarilo o tetrarilo, carbonato de triarilo o tetraarilo o ésteres de triarilo o tetraarilo o combinaciones de los mismos tales como, pero sin limitarse a, ácido trimésico, ácido piromellítico, anhídrido trimellítico, anhídrido piromellítico, trimetilolpropano, tereftalato de dimetilo e hidroxilo, pentaeritritol y similares y combinaciones de los mismos. Dichos agentes de ramificación proporcionan puntos de ramificación dentro del fosfonato oligomérico hiper-ramificado. En realizaciones particulares, el agente de ramificación puede ser un fosfato de triarilo tal como, por ejemplo, los de Fórmula VIII:



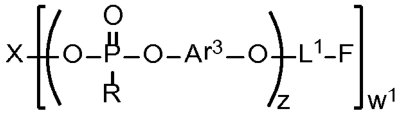
VIII

en la que cada R^3, R^4 y R^5 pueden, de manera independiente, ser un hidrógeno, alquilo C_1-C_4, y cada uno de p, q y r son de forma independiente números enteros de 1 a 5.

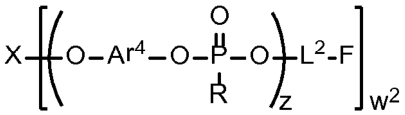
El número de ramificaciones (w) puede ser directamente proporcional al número de unidades procedentes de un agente de ramificación y puede ser cualquier número entero de aproximadamente 2 a aproximadamente 20. En

algunas realizaciones, n puede ser un número entero mayor de 3, mayor de 5, o mayor de 10 o cualquier valor dentro de estos intervalos, y en otras realizaciones, n puede ser de aproximadamente 5 a aproximadamente 20, de aproximadamente 5 a aproximadamente 15, de aproximadamente 5 a aproximadamente 10, o cualquier valor entre estos intervalos.

Los fosfonatos hiper-ramificados reactivos de determinadas realizaciones pueden tener la estructura en la que B es la Fórmula IX o la Fórmula X:

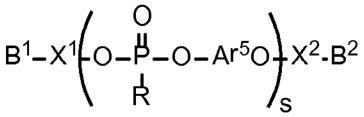


IX

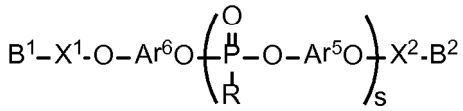


X

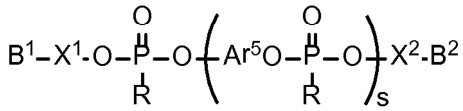
en la que cada Ar^3 y Ar^4 son, independientemente, un grupo aniónico y -O-Ar-O- y -O-Ar^4-O- pueden proceder de un compuesto dihidroxi que tiene uno o más anillos arilo, opcionalmente sustituidos, tales como, pero sin limitarse a, resorcinoles, hidroquinonas y bisfenoles, tales como bisfenol A, bisfenol F y 4,4´-bifenol, fenolftaleína, 4,4´-tiodifenol, 4,4´-sulfonildifenol, 3,3,5-trimetilciclohexildifenol o combinaciones de éstos, cada L^1 y L^2 son, de forma independiente, un enlace covalente o un grupo arilo o heteroarilo que incluye grupos arilo individuales, biarilo, triarilo, tetrarilo y similares, R puede ser alquilo C_{1-20}, alqueno C_{2-20}, alquino C_{2-20}, cicloalquilo C_{5-20} o arilo C_{6-20}, z es un número entero de 1 a aproximadamente 20, de 1 a aproximadamente 10, o de 2 a aproximadamente 5, o cualquier número entero entre estos intervalos, y cada w^1 y w^2 son, de forma independiente, de 1 a 5. X puede proceder de cualquier agente de ramificación descrito con anterioridad. En algunas realizaciones, X en un B individual puede ser la misma molécula, de manera que las ramificaciones que tienen una estructura de Fórmula VII y Fórmula VII se pueden ampliar desde la misma molécula de agente de ramificación (X). En realizaciones particulares, X puede ser un triarilfosfato de Fórmula VIII como se ha descrito con anterioridad. En otras realizaciones, dos o más X pueden estar ligados como se ilustra en la Fórmula XI, Fórmula XII o Fórmula XIII:



XI



XII

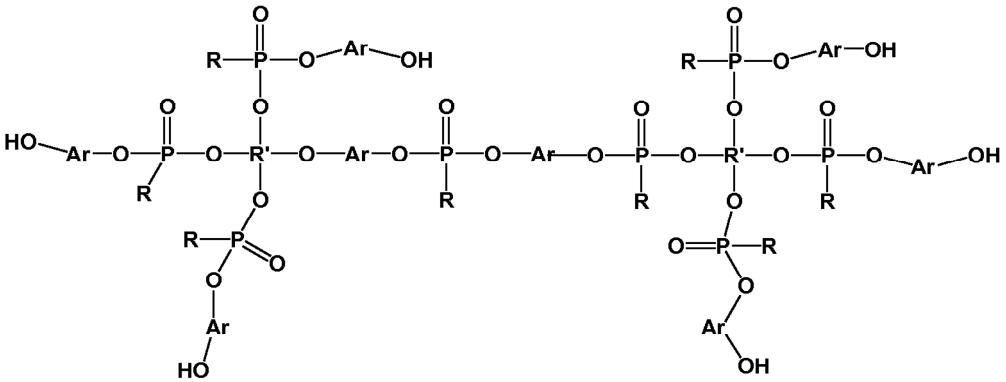


XIII

en la que cada B^1 y B^2 son, de forma independiente, polímeros hiper-ramificados como se ha descrito anteriormente, cada X^1 y X^2 son, de forma independiente, agentes de ramificación como se ha descrito anteriormente, cada Ar^5 y Ar^6 son, de forma independiente, un grupo aromático y -O-Ar^5-O- y -O-Ar^6-O pueden proceder de un compuesto de dihidróxido que tiene uno o más anillos arilo, opcionalmente sustituidos, tales como, pero sin limitarse a, resorcinoles, hidroquinonas y bisfenoles, tales como bisfenol A, bisfenol F y 4,4´-bifenol, fenolftaleína, 4,4´-tiodifenol, 4,4´-sulfonildifenol, 3,3,5-trimetilciclohexildifenol o combinaciones de éstos, cada R es como se ha definido anteriormente, y s es un número entero de 1 a aproximadamente 20, de 1 a aproximadamente 10, o de 2 a aproximadamente 5, o cualquier número entero entre ellos. En diversas realizaciones, un oligómero hiper-ramificado reactivo individual puede tener una estructura en la cual partes del oligómero pueden ser cualquiera de la Fórmula I, y VIII a XIII. De este modo, las realizaciones engloban oligómeros hiper-ramificados reactivos que tienen cualquier combinación de las Fórmulas proporcionadas con anterioridad. En otras realizaciones, un oligómero hiper-ramificado reactivo puede estar compuesto por sustancialmente una o dos estructuras de las Fórmulas presentadas con

anterioridad. Por ejemplo, un oligómero hiper-ramificado puede estar compuesto de dos unidades procedentes de agentes de ramificación (X) ligados por una estructura de Fórmula XI con ramificaciones de Fórmula IX, o un oligómero hiper-ramificado puede estar compuesto por tres o cuatro agentes de ramificación ligados por medio de estructuras de Fórmulas XI y XIII con ramificaciones de Fórmula estructural IX. Por supuesto, como se ha comentado anteriormente, cualquier combinación de Fórmulas resulta posible y podría estar presente en un oligómero hiper-ramificado reactivo individual.

Una representación a modo de ejemplo de un oligómero hiper-ramificado reactivo de la invención se proporciona a continuación:



en la que Ar es un grupo arilo o heteroarilo, R es un grupo alquilo C_1-C_4 o un grupo arilo, y R´ es un grupo alquilo o aromático procedente de un agente de ramificación.

En algunas realizaciones, el intervalo de peso molecular (peso molecular medio expresado en peso tal y como viene determinado por medio de cromatografía de permeabilidad de gel basado en calibración de poliestireno) de los oligofosfonatos hiper-ramificados, co-oligo(ésteres de fosfonato) de bloques o aleatorios y co-oligo(carbonatos de fosfonato) puede ser de aproximadamente 500 g/mol a aproximadamente 18.000 g/mol o cualquier valor dentro de este intervalo. En otras realizaciones, el intervalo de peso molecular puede ser de aproximadamente 1.500 g/mol a aproximadamente 15.000 g/mol, de aproximadamente 3.000 g/mol a aproximadamente 10.000 g/mol, o cualquier valor dentro de estos intervalos. En otras realizaciones, el intervalo de peso molecular puede ser de aproximadamente 700 g/mol a aproximadamente 900 g/mol, de aproximadamente 1.000 g/mol a aproximadamente 8.000 g/mol, de aproximadamente 3.000 g/mol a aproximadamente 4.000 g/mol, o cualquier valor dentro de estos intervalos.

El contenido de carbonato y fosfonato de los fosfonatos oligoméricos hiper-ramificados, co-oligo(carbonatos de fosfonato) de bloques o aleatorios y co-oligo(ésteres de fosfonato) puede variar entre realizaciones, y las realizaciones no están limitadas por el contenido de fosfonato y/o carbonato o intervalo de contenido de fosfonato y/o carbonato. Por ejemplo, en algunas realizaciones, los co-oligo(carbonatos de fosfonato) o co-oligo(ésteres de fosfonato) pueden tener un contenido de fósforo de aproximadamente 2 % a aproximadamente 12 % en peso, de 2 % a aproximadamente 10 % en peso, o menos de 10 % en peso del oligómero total.

Los oligómeros hiper-ramificados reactivos de diversas realizaciones pueden tener más de aproximadamente 40 % o más de aproximadamente 50 % de grupos terminales basados en el número total de terminaciones de ramificación, tal y como viene determinado por métodos de valoración conocidos. En determinadas realizaciones, los oligómeros hiper-ramificados reactivos pueden tener más de aproximadamente 75 % o más de 90 % de los grupos terminales reactivos, basado en el número total de terminaciones de ramificación, tal y como viene determinado por medio de métodos de valoración. En realizaciones adicionales, los oligómeros hiper-ramificados reactivos pueden tener de aproximadamente 40 % a aproximadamente 98 % de grupos terminales reactivos, de aproximadamente 50 % a aproximadamente 95 % de grupos terminales reactivos, o de aproximadamente 60 % a aproximadamente 90 % de grupos terminales, basado en el número total de terminaciones de ramificación. Como se ha comentado anteriormente, las terminaciones de ramificación individuales pueden tener más de un grupo terminal reactivo. Por tanto, en algunas realizaciones, los oligómeros hiper-ramificados reactivos pueden tener más de 100 % de grupos terminales reactivos. Como se ha comentado anteriormente, la expresión "grupos terminales reactivos" se usa para describir cualquier resto químico en una terminación de ramificación que sea capaz de reaccionar con otro resto químico. Se conoce un gran número de grupos funcionales reactivos en la técnica y englobados por la presente invención. En realizaciones particulares, los grupos terminales reactivos pueden ser grupos hidroxilo, epoxi, vinilo o isocianato.

Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, debido a su naturaleza hiper-ramificada, los oligómeros hiper-ramificados reactivos de la invención pueden exhibir bajas viscosidades en masa fundida cuando se someten a cizalladura, en comparación con los fosfonatos oligoméricos lineales. De este modo, los oligómeros hiper-ramificados reactivos descritos en la presente memoria se pueden mezclar con monómeros, oligómeros y polímeros

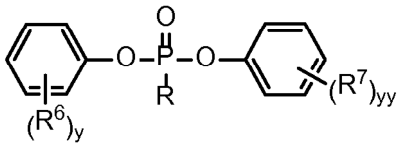
sin disminuir la aptitud de procesado en masa fundida. Los oligofosfonatos hiper-ramificados de diversas realizaciones, por tanto, pueden proporcionar mejor aptitud de fusión y mejor procesado. Además, los oligómeros hiper-ramificados reactivos de la invención pueden ser de peso molecular elevado y proporcionar una reactividad mayor, aumentando la reticulación y mejorando la tenacidad de las composiciones poliméricas con respecto a composiciones similares preparadas usando fosfonatos oligoméricos lineales. En algunas realizaciones, los oligómeros hiper-ramificados reactivos de la invención se pueden usar como aditivos reactivos o no reactivos en termoplásticos para mejorar el afinado por cizalladura. Por ejemplo, los oligómeros hiper-ramificados se pueden preparar de manera que tengan escasos o ningún grupo terminal reactivo que se puedan usar para mejorar el afinado por cizalladura sin que se produzca reacción, o reticulación, del polímero al cual se añaden los oligómeros.

Los fosfonatos oligoméricos de diversas realizaciones que incluyen oligofosfonatos hiper-ramificados y lineales pueden exhibir un peso molecular elevado y/o una distribución estrecha de peso molecular (es decir, baja polidispersidad). Por ejemplo, en algunas realizaciones, los fosfonatos oligoméricos pueden tener un peso molecular medio expresado en peso (Mw) de aproximadamente 1.000 g/mol a aproximadamente 18.000 g/mol, tal y como viene determinado por η_{rel} o GPC, y en otras realizaciones, los fosfonatos oligoméricos pueden tener un Mw de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 15.000 g/mol, tal y como viene determinado por medio de η_{rel} o GPC. El peso molecular medio expresado en número (Mn), en dichas realizaciones, puede ser de aproximadamente 1.000 g/mol a aproximadamente 10.000 g/mol, o de aproximadamente 1.000 g/mol a aproximadamente 5.000 g/mol, y en determinadas realizaciones el valor de Mn puede ser mayor de aproximadamente 1.200 g/mol. La distribución estrecha de peso molecular (es decir, Mw/Mn) de dichos fosfonatos oligoméricos puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 7 en algunas realizaciones y de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 en otras realizaciones. En otras realizaciones, los co-oligo(carbonatos de fosfonato) pueden tener una viscosidad relativa (η_{rel}) de aproximadamente 1,01 a aproximadamente 1,20. Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, el peso molecular relativamente elevado y la distribución estrecha de peso molecular de los fosfonatos oligoméricos de la invención pueden impartir una combinación superior de propiedades. Por ejemplo, los fosfonatos oligoméricos de las realizaciones presentan propiedades extremas como retardadores de llama y exhiben una estabilidad hidrolítica superior y pueden impartir dichas características a un polímero en combinación con los fosfonatos oligoméricos para producir composiciones poliméricas tales como las descritas a continuación. Además, los fosfonatos oligoméricos de las realizaciones, generalmente, exhiben una combinación excelente de características de procesado que incluyen, por ejemplo, buenas propiedades térmicas y mecánicas.

Algunas realizaciones van destinadas a métodos para preparar el fosfonato oligomérico de la invención. Los oligómeros lineales tales como los descritos anteriormente pueden generalmente prepararse por medio de los métodos descritos en las patentes de Estados Unidos Nos. 6.861.499, 7.816.486, 7.645.850 y 7.838.604 y la publicación de Estados Unidos N.º 2009/0032770, que se incorporan por referencia con anterioridad. En algunas realizaciones, el tiempo de polimerización se puede reducir para disminuir el número de unidades monoméricas incorporadas al oligómero. En otras realizaciones, el exceso molar de unidad monomérica que tiene grupos funcionales hidroxilo tales como, por ejemplo, compuestos de dihidróxido aromáticos, fenoles dihídricos o bifenoles, puede proporcionarse en la mezcla de reacción, con el fin de aumentar la probabilidad de que ambas terminaciones del oligómero lineal contengan grupos terminales de hidroxilo.

Otras realizaciones van destinadas a métodos de preparación de oligómeros hiper-ramificados reactivos. Por ejemplo, en diversas realizaciones, los oligómeros hiper-ramificados reactivos se pueden preparar proporcionando mezclas de monómeros, tales como, por ejemplo, un fosfonato y un co-monómero, en caso de un co-oligo(carbonato de fosfonato), un fosfonato, un co-monómero y un monómero u oligómero de carbonato, o en el caso de un co-oligo(éster de fosfonato), el fosfonato y el co-monómero se pueden combinar con un oligómero o monómero de éster. La mezcla de reacción puede incluir una mezcla monomérica, tales como las descritas anteriormente, un agente de ramificación, un catalizador y diversos disolventes y un co-reactivo. En algunas realizaciones, dichos métodos pueden incluir la etapa de calentamiento de la mezcla de reacción, y en otras realizaciones, el método puede incluir aplicar un vacío a la mezcla de reacción durante el calentamiento para retirar los sub-productos volátiles de la reacción.

En determinadas realizaciones, los componentes de la mezcla monomérica pueden variar entre realizaciones y pueden depender del tipo de oligómero o co-oligómero objeto de síntesis. Por ejemplo, determinadas realizaciones pueden incluir monómeros de fosfonato tales como ésteres diarílicos de ácido fosfónico o fosfonatos de diarilo. Dichos monómeros de fosfonato pueden tener cualquier estructura, y en algunas realizaciones, pueden ser de Fórmula general XIV:



XIV

en la que cada R^6 y R^7 pueden ser forma independiente un hidrógeno, alquilo C_1-C_4, cada y e yy son, de forma independiente, números enteros, de 1 a 5, y R puede ser un alquilo C_{1-20}, alqueno C_{2-20}, alquino C_{2-20}, cicloalquilo C_{5-}

$_{20}$ o arilo C_{6-20}. En algunas realizaciones, el éster diarílico de ácido fosfónico puede ser metilfosfonato de difenilo (DPP) u óxido de metildifenoxifosfina.

Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, el uso de alquilfosfonato de diarilo de alta pureza o alquilfosfonato de diarilo sustituido, y en realizaciones particulares, DPP de alta pureza, en la preparación de los fosfonatos oligoméricos de la invención, puede proporcionar propiedades mejoradas con respecto a polímeros u oligómeros similares descritos en la técnica anterior. La expresión "alta pureza" con referencia a alquilfosfonato de diarilo o alquilfosfonato de diarilo sustituido y DPP describe componentes ácidos totales de menos de aproximadamente 0,15 % en peso, menos de aproximadamente 0,10 % en peso, y en determinadas realizaciones, menos de aproximadamente 0,05 % en peso. Dichos componentes ácidos se conocen en la técnica y pueden incluir, pero sin limitación, ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido metil fosfónico y mono feniléster de ácido metil fosfónico. Debido a que el alquilfosfonato de diarilo, alquildifosfonato de diarilo opcionalmente sustituido, o DPP usados en la preparación de los copolímeros aleatorios de la invención incluyen bajos niveles de dichos componentes ácidos, los fosfonatos oligoméricos producidos usando estos monómeros de fosfonato de alta pureza pueden incluir niveles significativamente reducidos de los contaminantes del componente ácido. En algunas realizaciones, puede suceder que los fosfonatos oligoméricos de las realizaciones no incluyan contaminantes de componente ácido, y en otras realizaciones, los fosfonatos oligoméricos de las realizaciones pueden incluir, por ejemplo, componentes ácidos totales menores de aproximadamente 0,15 % en peso, menores de aproximadamente 0,10 % en peso, y en determinadas realizaciones, menores de aproximadamente 0,05 % en peso.

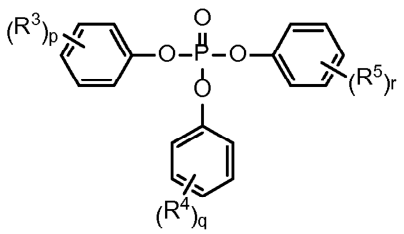
El co-monómero puede ser cualquier monómero, oligómero o polímero capaz de reaccionar con los monómeros de fosfato descritos anteriormente en una reacción de polimerización. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el co-monómero puede ser un compuesto de dihidróxido aromático, un fenol dihídrico, un bisfenol y similares o una combinación de los mismos. Los ejemplos particulares de dichos compuestos incluyen, pero sin limitarse a, resorcinoles, hidroquinonas y bisfenoles, tales como bisfenol A, bisfenol F, y 4,4´-bisfenol, fenolftaleína, 4,4´-tiodifenol, 4,4´-sulfonildifenol, 3,3,5-trimetilciclohexildifenol. Cualquiera de dichos compuestos o combinación de dichos compuestos se puede usar en los métodos de las realizaciones.

En realizaciones que incluyen un monómero de carbonato, el monómero de carbonato puede ser cualquier carbonato difuncional conocido en la técnica, o combinaciones del mismo. En algunas realizaciones, el monómero de carbonato puede ser un monómero de carbonato de diarilo tal como, pero sin limitarse a, carbonato de difenilo, carbonato de 4-terc-butilfenil-fenilo, di-(4-terc-butilfenil)carbonato, carbonato de bifenil-4-il-fenilo, di-(bifenil-4-il)carbonato, carbonato de 4-(1-metil-1-feniletil)fenil-fenilo, di-[4-(1-metil-1-feniletil)-fenil]carbonato y similares y combinaciones de los mismos. En determinadas realizaciones, el monómero de carbonato puede ser carbonato de difenilo.

El agente de ramificación usado en los métodos de diversas realizaciones puede variar y se puede incluir como componente por separado o se puede generar *in situ* por medio de la acción del catalizador de polimerización con un compuesto de dihidróxido. Por ejemplo, los agentes de ramificación *in situ* se pueden formar a partir de compuestos de dihidróxido por medio de separación o re-ordenamiento de Fries. Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, una parte de bisfenol A de las mezclas de reacción tales como las descritas anteriormente puede experimentar una reacción de forma espontánea que aumente el número de grupos hidroxilo reactivos que se amplían desde la molécula de bisfenol A y dichas moléculas de bisfenol A pueden funcionar como agentes de ramificación. El bisfenol A y otros compuestos de dihidróxido aromáticos similares pueden denominarse compuestos de dihidróxido "aptos para separación" ya que experimentan estas reacciones para formar especies de ramificación *in situ* en condiciones de policondensación.

En algunas realizaciones, el agente de ramificación puede ser poli(ácidos funcionales), poli(glicoles funcionales) o híbridos ácido/glicol. En otras realizaciones, los fosfonatos oligoméricos hiper-ramificados pueden tener unidades procedentes de compuestos tri o tetrahidroxi aromáticos o ésteres de ácido fosfórico de triarilo o tetraarilo, carbonato de triarilo o tetraarilo o ésteres de triarilo o tetraarilo o combinaciones de los mismos tales como, pero sin limitarse a, ácido trimésico, ácido piromellítico, anhídrido trimellítico, anhídrido piromellítico, trimetilolpropano, tereftalato de dihidroxilo y dimetilo, pentaeritritol y similares y combinaciones de los mismos. Dichos agentes de ramificación, proporcionan puntos de ramificación dentro del fosfonato oligomérico hiper-ramificado.

En realizaciones particulares, el agente de ramificación puede ser un fosfato de triarilo tal como, por ejemplo, los de Fórmula VIII:



VIII

en la que cada R^3, R^4 y R^5 pueden, de forma independiente, ser un hidrógeno, alquilo C_1-C_4, y cada uno de p, q y r son, de forma independiente, números enteros de 1 a 5. En diversas realizaciones, el agente de ramificación puede ser 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano, ésteres de triarilo fosfóricos, ésteres o carbonatos tri y tetra funcionales y similares y combinaciones de los mismos, y en determinadas realizaciones a modo de ejemplo, el agente de ramificación puede ser fosfato de trifenilo. En determinadas realizaciones, los compuestos de trihidróxido y tetrahidróxidos usados para la preparación de fosfonatos oligoméricos de las realizaciones 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-hidroxi fenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(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´-hidroxi-5´-metil bencil)-4-metil fenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenol)-propano, tetra-(4-hidroxifenil)metano, tetra-[4-(4-hidroxi fenil isopropil)fenoxi]-metano, 1,4-bis-(4,4"-dihidroxi trifenil metil)-benceno y similares y combinaciones y mezclas de los mismos.

La cantidad de agente de ramificación añadido a la reacción, tanto si el agente de ramificación se combina con los otros monómeros antes del calentamiento como si se añade una vez que el calentamiento haya comenzado, o en ambos casos, puede ser similar y puede variar entre realizaciones. En diversas realizaciones, el agente de ramificación puede proporcionarse en una cantidad de aproximadamente 0,5 % en moles o aproximadamente 1 % en moles hasta aproximadamente 10 % en moles o más. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el agente de ramificación proporcionado puede ser 1 % en moles o más, 2 % en moles o más, 3 % en moles o más, 4 % en moles o más, 5 % en moles o más, 6 % en moles o más, 7 % en moles o más, 8 % en moles o más, 9 % en moles o más o 10 % en moles o más. En algunas realizaciones, se puede proporcionar un co-monómero tal como un compuesto de dihidróxido aromático, fenol dihídrico, bisfenol o combinación de los mismos en la mezcla monomérica en un exceso molar con respecto al total del monómero de fosfonato y agente de ramificación, y en realizaciones que incluyen un componente de carbonato, el monómero de fosfonato, agente de ramificación y monómero de carbonato. Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, un exceso molar de compuesto de dihidróxido puede aumentar el número de terminaciones de hidroxilo en los oligómeros hiper-ramificados reactivos de la invención, permitiendo la producción de oligómeros que tienen terminaciones predominantemente de hidroxilo.

Generalmente, los métodos de las realizaciones pueden requerir un catalizador y se puede usar cualquier catalizador conocido en la técnica útil para facilitar la transesterificación o condensación junto con los métodos descritos en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el catalizador de oligomerización puede incluir una mezcla de catalizadores y en algunos casos, un co-catalizador. En algunas realizaciones, el catalizador puede ser un catalizador de metal alcalino, alcalino térreo u otro catalizador metálico tal como, pero sin limitarse a, fenolato de sodio.

En otras realizaciones, puede suceder que los catalizadores útiles en los métodos de la invención no contengan un catión de metal alcalino, alcalino térreo u otro catión metálico. Dichos catalizadores se pueden retirar por medio de calentamiento durante la reacción de condensación con otros componentes volátiles por medio de evaporación, sublimación o descomposición térmica. Debido a que el material producido no contiene metal, una ventaja adicional de los oligómeros hiper-reactivos es que pueden mejorar la estabilidad hidrolítica. En realizaciones particulares, dichos catalizadores de oligomerización pueden ser de Fórmula XV:

$$\left[R_d - \overset{\overset{R_a}{|}}{\underset{\underset{R_c}{|}}{Y^{+c}}} - R_b \right] A^{-c}{}_m \qquad \text{XV}$$

en la que Y puede ser nitrógeno, fósforo, o arsénico, +c representa la carga asociada a Y, R_a, R_b, R_c y R_d pueden ser, de forma independiente, fenilo, terc-butilo, metilo, etilo, propilo, butilo u otros grupos con la condición de que el catalizador actúe como catalizador de oligomerización, y A es un contra anión tal como, pero sin limitarse a, fenolato, acetato, borohidruros, halógeno, hidróxido, propionato, formiato, butirato y similares y -c es la carga asociada a A. En algunas realizaciones, Y es fósforo, R_a, R_b, R_c y R_d son fenilo, y el anión es fenolato o acetato. En determinadas realizaciones, el catalizador puede ser un catalizador de fosfonio tal como, por ejemplo, catalizador de tetrafenilfosfonio o sus derivados y un anión asociado tal como borohidruro de tetraarilo, un haluro, y un grupo fenolato sustituido o no sustituido. En realizaciones particulares, el catalizador puede ser fenolato de tetrafenilfosfonio.

El catalizador de oligomerización se puede añadir en cualquier forma. Por ejemplo, el catalizador se puede añadir a la mezcla de reacción o mezcla monomérica como sólido, tal como un polvo, disuelto en un disolvente, o en forma fundida. Dichos catalizadores se pueden proporcionar en cualquier cantidad necesaria para favorecer la oligomerización, y la cantidad de catalizador se puede usar para controlar la velocidad de la reacción y controlar el peso molecular. El artesano experto puede determinar una cantidad apropiada de catalizador usado en los métodos realizados en la presente memoria. En determinadas realizaciones, la cantidad molar de catalizador usado, con respecto a la cantidad molar de co-monómero, o bisfenol, puede ser de aproximadamente 0,00004 moles a

aproximadamente 0,0012 moles por un mol de co-monómero. Cuando se desea un aumento del peso molecular de un oligofosfonato, se puede usar una cantidad de catalizador, un catalizador con una presión de vapor menor, o menor presión de recipiente, para aumentar el peso molecular.

En algunas realizaciones, la reacción puede incluir de forma adicional uno o más co-catalizadores, que se pueden proporcionar además de uno o más catalizadores, para aumentar la velocidad de la oligomerización. Dicho co-catalizador puede ser, por ejemplo, sales de metales alcalinos y sales de metales alcalino térreos tales como, por ejemplo, hidróxidos, alcóxidos y óxidos de arilo de litio, sodio y potasio. En determinadas realizaciones, el co-catalizador puede ser hidróxido de sodio y fenolato de sodio. La cantidad de co-catalizador proporcionado puede variar y puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 1 µg/kg a aproximadamente 200 µg/kg, de 5 µg/kg a 150 µg/kg, y, en determinadas realizaciones, de aproximadamente 10 µg/kg a aproximadamente 125 µg/kg, basado en cada caso en la masa de dihidróxido aromático usada calculada en cada caso como sodio. En determinadas realizaciones, los fosfonatos oligoméricos de la invención se pueden preparar sin co-catalizadores.

En general, los métodos descritos en la presente memoria incluyen una etapa de calentamiento en la que se calienta una mezcla de reacción que incluye monómeros de fosfonato, co-monómeros y un catalizador hasta una temperatura de reacción apropiada. En dichas realizaciones, la mezcla de reacción se puede calentar hasta una temperatura a la cual se funden los componentes de la mezcla de reacción y experimentan oligomerización a medida que se agitan los componentes fundidos de la mezcla de reacción. Por tanto, la reacción se lleva a cabo "en masa fundida". En algunas realizaciones, la temperatura de reacción puede ser de aproximadamente 100 ºC a aproximadamente 350 ºC, y en otras realizaciones, la temperatura de reacción puede ser de aproximadamente 200 ºC a aproximadamente 310 ºC. En realizaciones adicionales, la temperatura se puede variar durante la reacción dentro de los intervalos proporcionados anteriormente sin limitación.

En diversas realizaciones, los métodos de oligomerización de la invención se pueden llevar a cabo a presión reducida, y en algunas realizaciones, la mezcla de reacción se puede purgar. La presión del recipiente de reacción, generalmente, se escoge para contribuir a la retirada de los productos de reacción volátiles, reactivos en exceso, y catalizadores de oligomerización volátiles, tales como el catalizador de fosfonio descrito anteriormente, a partir del recipiente de reacción durante la oligomerización. En determinadas realizaciones, la presión se puede escoger para permitir la retirada de los compuestos volátiles, tales como fenol generado por medio de la reacción y calentamiento. Sin limitación, la presión puede variar de la presión atmosférica anterior hasta un valor por debajo de presión atmosférica, y la persona experta en la técnica puede determinar la presión apropiada para lograr este efecto basado en los componentes de la mezcla de reacción. En realizaciones a modo de ejemplo más específicas, la presión es de aproximadamente 760 mm de Hg a aproximadamente 0,05 mm de Hg, de aproximadamente 500 mm de Hg a aproximadamente 0,1 mm de Hg, o de aproximadamente 400 mm de Hg a aproximadamente 0,3 mm de Hg en el recipiente de reacción en cualquier momento durante la reacción.

Generalmente, la reacción se completa cuando los reactivos en exceso y los productos de reacción volátiles se retiran del recipiente de reacción en una cantidad para proporcionar un fosfonato oligomérico que tiene la transparencia deseada, T_g , M_w, viscosidad relativa y polidispersidad para el uso deseado. El tiempo de reacción puede depender de un número de factores que incluyen, pero sin limitarse a, la temperatura de reacción, la concentración de los componentes, el volumen total de la mezcla de reacción, la velocidad de retirada de los reaccionantes del recipiente, la adición de catalizador, la inclusión de diversas etapas de calentamiento y similares y combinaciones de los mismos. Durante la oligomerización, los compuestos volátiles tales como fenol se desprenden y se pueden destilar a temperatura elevada, a presión reducida y/o purga con gas inerte. La reacción se puede continuar hasta alcanzar el grado deseado de condensación, y en algunas realizaciones, el grado de condensación se puede determinar en base a una disminución o interrupción del desprendimiento de compuestos volátiles. En algunas realizaciones el tiempo de reacción puede ser menor de aproximadamente 10 horas. Por ejemplo, en diversas realizaciones, el tiempo de reacción puede variar de aproximadamente 3 horas a aproximadamente 8 horas, de aproximadamente 4 horas a aproximadamente 6 horas, o cualquier duración de tiempo entre ellas.

Diversas realizaciones van destinadas a métodos en los cuales la oligomerización se lleva a cabo "en masa fundida" en condiciones necesarias para la "oligomerización en masa fundida". Las condiciones de reacción para la oligomerización en masa fundida no están particularmente limitadas, y la oligomerización en masa fundida se puede llevar a cabo en un intervalo amplio de condiciones de operación. En realizaciones particulares, la oligomerización en masa fundida puede hacer referencia a las condiciones necesarias para llevar a cabo la reacción entre el fosfonato de alquilo y diarilo, o fosfonato de alquilo y diarilo combinado con carbonato de diarilo, un éster de diarilo u oligómeros de los mismos, y uno o más co-monómeros de dihidróxido aromáticos con un catalizador de transesterificación volátil. En general, dicha reacción se pueden llevar a cabo en una atmósfera libre de humedad y oxígeno a presión reducida y/o una purga de gas inerte tal como, por ejemplo, nitrógeno o argón. La temperatura del recipiente de reacción para dichos métodos de oligomerización en masa fundida puede ser de aproximadamente 100 ºC a 350 ºC o, en determinadas realizaciones, de 200 ºC a 310 ºC.

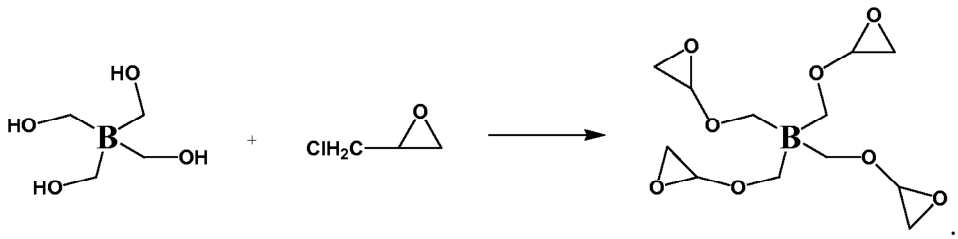
En algunas realizaciones, la oligomerización en masa fundida puede llevarse a cabo en una o más etapas tales como las descritas anteriormente, y en realizaciones particulares, las etapas de oligomerización incluyen la adición de catalizadores de oligomerización adicionales. Por ejemplo, en algunas realizaciones, se puede añadir un catalizador y/o co-catalizadores de oligomerización a la masa fundida de la mezcla de reacción juntos en una etapa,

y en otras realizaciones, se puede añadir un catalizador de oligomerización a una mezcla de reacción en una etapa y se puede añadir un co-catalizador a la mezcla de reacción en una etapa diferente. En otras realizaciones, se puede añadir un catalizador de oligomerización de forma continua o semi-continua a la mezcla de reacción, en la que se combinan una o más etapas del proceso para formar un proceso continuo. De este modo, las realizaciones incluyen la preparación de fosfonatos oligoméricos, co-oligo(ésteres de fosfonato) de bloques o aleatorios y co-oligo(carbonatos de fosfonato) y fosfonatos oligoméricos hiper-ramificados, co-oligo(ésteres de fosfonato) de bloques o aleatorios y co-oligo(carbonatos de fosfonato) en procesos de flujo continuos o por lotes.

En otras realizaciones, se pueden preparar co-oligo(ésteres de fosfonato) y co-oligo(carbonatos de fosfonato) por medio de combinación del éster diarílico de ácido fosfónico, carbonato de diarilo o monómeros de éster diarílico, y el co-monómero de dihidróxido aromático con el catalizador para crear una mezcla de reacción y calentar esta mezcla. Se puede añadir un agente de ramificación o se puede añadir un agente de ramificación adicional durante la etapa de calentamiento, al tiempo que se oligomerizan los monómeros. En realizaciones adicionales, dichos métodos se pueden llevar a cabo en ausencia de un agente de ramificación para proporcionar fosfonatos oligoméricos, co-oligo(ésteres de fosfonato) y co-oligo(carbonatos de fosfonato) y co-oligo(ésteres de fosfonato) de bloques y co-oligo(carbonatos de fosfonato) que son sustancialmente no ramificados.

En general, el calentamiento se puede detener cuando no se desprendan sub-productos volátiles de la reacción, tal como fenol; no obstante, en algunas realizaciones, se puede emplear una segunda etapa de calentamiento una vez que se haya detenido el desprendimiento de sub-productos volátiles. Esta segunda etapa de calentamiento puede proporcionar una etapa de desvolatilización en la cual se retiran los monómeros residuales, y en determinadas realizaciones, el co-monómero residual, y los productos volátiles restantes, aumentando el peso molecular de los oligofosfonatos, co-oligo(ésteres de fosfonato) o co-oligo(carbonatos de fosfonato).

Determinadas realizaciones incluyen métodos, en los cuales el grupo terminal de un fosfonatos oligomérico con terminación predominantemente de hidroxilo se hace reaccionar para modificar la composición del grupo terminal. Por ejemplo, en algunas realizaciones, se puede convertir un fosfonato oligomérico con terminación predominantemente de hidroxilo en un fosfonato oligomérico con terminación de epoxi hiper-ramificado, mediante combinación del fosfonato oligomérico con terminación predominantemente de hidroxilo con una cantidad eficaz de epiclorhidrina. Esta mezcla se hace reaccionar durante un período de tiempo suficiente para permitir la reacción de epiclorhidrina con la terminación de hidroxilo para producir una terminación epoxi como se ilustra a continuación:



en la que B representa un oligómero hiper-ramificado que puede ser un oligofosfonato, co-oligo(ésteres de fosfonato) de bloques o aleatorios o co-oligo(carbonatos de fosfonato) que tienen una terminación de hidroxilo. Al tiempo que se ilustran cuatro terminaciones de hidroxilo por cuestiones de simplicidad, el oligómero hiper-ramificado de diversas realizaciones puede incluir cualquier número de ramificaciones. El oligómero hiper-ramificado con terminación de epoxi producido por medio de dichos métodos se puede hacer reaccionar con una diversidad de funcionalidades químicas presentes en los monómeros, oligómeros o polímeros, tales como alcoholes, ácidos carboxílicos orgánicos y sales, anhídridos, cloruros de acilo, aldehídos, cetonas, aminas, tioles, reactivos de Grignard, agua, hidróxidos de sodio, ácidos inorgánicos y sales.

En algunas realizaciones, la presión y la temperatura se pueden ajustar durante la reacción de oligomerización para crear dos o más etapas durante el transcurso de la reacción, y en determinadas realizaciones, los reaccionantes o catalizadores de oligomerización se pueden añadir a la mezcla de reacción durante una o más de dichas etapas. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la reacción puede tener al menos dos etapas; una primera etapa que se lleva a cabo hasta que se haya detenido la generación de compuestos volátiles o se haya reducido significativamente, y una segunda etapa, pos-reacción, en la que la generación de compuestos volátiles es mínima. En dichas realizaciones, la primera etapa puede ser de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 6 horas, y la segunda etapa puede ser de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 6 horas, la temperatura de reacción de la primera y segunda etapas puede ser, de manera independiente, de aproximadamente 100 ºC a aproximadamente 350 ºC, y ambas etapas primera y segunda se pueden llevar a cabo a presión reducida. Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, los métodos que incluyen una segunda etapa pueden producir fosfonatos oligoméricos que tienen estabilidad hidrolítica que es mejor que los métodos que tienen únicamente una etapa.

En otras realizaciones, los métodos pueden estar compuestos por más de una o más de dos etapas. Por ejemplo, en algunas realizaciones la temperatura de reacción puede aumentarse de forma accidental al tiempo que se generan los compuestos volátiles, para controlar la velocidad de reacción, la velocidad de desprendimiento de los

compuestos volátiles y/o la presión en el recipiente de reacción. En cada etapa individual, la presión, la temperatura o ambas se pueden aumentar o disminuir. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la temperatura se puede aumentar en una primera etapa al tiempo que la presión de mantiene constante, y la presión se puede aumentar en una segunda etapa al tiempo que la temperatura se mantiene constante. En una tercera etapa, la temperatura se puede aumentar y la presión se puede disminuir de forma simultánea, y la temperatura se puede disminuir y la presión se puede aumentar de forma simultánea en una cuarta etapa. Las realizaciones pueden incluir además una etapa en la que la temperatura y la presión del interior del recipiente se mantienen. Dichas etapas se pueden combinar en cualquier orden, y en otras realizaciones a modo de ejemplo, se pueden incorporar etapas similares adicionales en los métodos de las realizaciones. El número de etapas de reacción, o etapas, no se encuentra limitado, y en diversas realizaciones, el número de etapas de reacción puede ser de 2 a 10, de 3 a 8, y en determinadas realizaciones, de 5 a 7 y cualquier número entre estos intervalos.

En algunas realizaciones a modo de ejemplo, la temperatura de reacción para cada etapa del método puede ser de aproximadamente 150 ºC a aproximadamente 400 ºC, y en otras realizaciones, la temperatura de reacción para cada etapa del método puede ser de aproximadamente 180 ºC a aproximadamente 330 ºC. En dichas realizaciones, el tiempo de residencia para cada etapa puede ser de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 6 horas, y la presión para cada etapa puede ser de aproximadamente 250 mbar a aproximadamente 0,01 mbar. En algunas realizaciones, la temperatura de reacción puede aumentar de una etapa a otra y la presión puede disminuir de una etapa a la siguiente.

Por ejemplo, en algunas realizaciones, la reacción de transesterificación del dihidróxido aromático, carbonato de diarilo, alquilfosfonato de diarilo y al menos un catalizador en la masa fundida se lleva a cabo preferentemente en un proceso de dos etapas. En la primera etapa, la fusión del dihidróxido aromático, carbonato de diarilo y alquilfosfonato de diarilo se puede llevar a cabo a una temperatura de aproximadamente 80 ºC a aproximadamente 250 ºC, de aproximadamente 100 ºC a aproximadamente 230 ºC, y, en determinados casos, de aproximadamente 120 ºC a aproximadamente 190 ºC. La primera etapa se puede llevar a cabo a presión atmosférica y se puede llevar a cabo durante aproximadamente 0 horas a aproximadamente 5 horas y, en algunas realizaciones, de aproximadamente 0,25 horas a aproximadamente 3 horas. Tras la fusión, se puede añadir un catalizador a la masa fundida, y se pueden preparar co-oligo(carbonatos de fosfonato) a partir del dihidróxido aromático, carbonato de diarilo y alquilfosfonato de diarilo mediante la aplicación de vacío (hasta aproximadamente 2 mm de Hg), aumentando la temperatura (hasta aproximadamente 260 ºC), y destilando monofenol producido como sub-producto de la condensación. El co-oligo(carbonato de fosfonato) preparado de este modo puede tener un peso molecular medio Mw (determinado midiendo la viscosidad en solución relativa en diclorometano o en mezclas de cantidades iguales en peso de fenol/o-diclorofenol, calibrado por medio de dispersión de luz) dentro del intervalo de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 18.000, y en algunas realizaciones, de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 11.000. En dichas realizaciones, se puede recuperar hasta aproximadamente 80 % del monofenol del proceso.

En una segunda etapa, la temperatura de reacción se puede aumentar desde aproximadamente 250 ºC a 320 ºC o de aproximadamente 270 ºC a aproximadamente 295 ºC, y la presión se puede reducir a menos de aproximadamente 2 mm de Hg. Los monofenoles de sub-producto adicionales se pueden recuperar en la segunda etapa. La cantidad de monofenol producido en la segunda etapa puede ser menor que la cantidad de monofenol producido en la primera etapa ya que el monofenol es el resultado de la pérdida de grupos terminales en el co-oligo(carbonato de fosfonato) en la reacción. Por ejemplo, la cantidad de monofenol producido puede ser menor que aproximadamente 5 %, menor que aproximadamente 2 % o menor que aproximadamente 1 % de la cantidad de monofenol producido en la primera etapa.

Los monofenoles eliminados durante la transesterificación del dihidróxido aromático, carbonato de diarilo, alquilfosfonato de diarilo en la producción de los fosfonatos oligoméricos de la invención se pueden purificar y aislar, antes del uso en la síntesis de carbonato de diarilo. Los monofenoles brutos aislados durante la transesterificación pueden estar contaminados, entre otros, con carbonatos de diarilo, alquilfosfonato de diarilo, dihidróxido aromático, ácido salicílico, isopropenilfenol, fenoxibenzoato de fenilo, xantona, carbonato de hidroximonoarilo y similares dependiendo de las condiciones de transesterificación y las condiciones de destilación. La purificación se puede llevar a cabo por medio de procesos de purificación habituales, por ejemplo, destilación o recristalización. La pureza de los monofenoles tras la purificación puede ser mayor que 99 %, mayor que 99,8 % o mayor que 99,95 %.

Los métodos para preparar los fosfonatos oligoméricos de la invención se pueden llevar a cabo en forma de un proceso por lotes, semi-continuo o continuo. La estructura de los reactores usados en dichos métodos no está particularmente limitada con tal de que el reactor tenga una capacidad común de agitación, calentamiento, presión reducida e incluya puertos para la adición y retirada de reactivos, disolventes, catalizador apto para retirada y/o sub-productos de reacción. Dichos reactores pueden estar equipados, por ejemplo, con un condensador controlado por temperatura o dedo frío, para la retirada selectiva de los compuestos de hidróxido aromáticos de sub-productos o los compuestos derivados de fenol generados durante la oligomerización.

Los métodos de diversas realizaciones se pueden llevar a cabo, por ejemplo, en tanques agitados, evaporadores de película fina, evaporadores de película descendente, cascadas de tanque agitado, extrusores, amasadores, reactores de disco simple, reactores de disco para sustancias de elevada viscosidad y combinaciones de los mismos. Los dispositivos, aparatos y reactores apropiados para las etapas individuales de evaporador de reacción

pueden depender del transcurso del proceso y pueden incluir, pero sin limitación, intercambiadores de calor, aparatos de evaporación instantánea, separadores, columnas, evaporadores, recipientes agitados, reactores y cualesquiera otros aparatos comercialmente disponibles que proporcionan el tiempo de residencia necesario a las temperaturas y presiones escogidas. Los dispositivos escogidos deben permitir la entrada de calor necesaria y deben diseñarse de forma que resulten apropiados para el aumento de la viscosidad en masa fundida de forma continua. Los diversos dispositivos se pueden conectar uno a otro por medio de bombas, tuberías, válvulas y similares y combinaciones de los mismos. Las tuberías de las instalaciones son preferentemente lo más cortas posibles y el número de curvas en las tuberías es lo más reducido posible con el fin de evitar tiempos de residencia que se prolonguen de forma innecesaria.

Otras realizaciones de la invención van destinadas a composiciones oligoméricas que incluyen al menos un oligofosfonato, co-oligo(éster de fosfonato) de bloques o aleatorio y co-oligo(carbonato de fosfonato) y oligofosfonato hiper-ramificado, co-oligo(éster de fosfonato) de bloques o aleatorio y co-oligo(carbonato de fosfonato) y al menos un polímero o segundo oligómero o monómero. Dichas composiciones que incluyen un fosfonato oligomérico y un polímero o segundo oligómero o monómero se denominan en la presente memoria "composiciones poliméricas". Al menos un polímero o segundo oligómero o monómero puede ser cualquier producto básico o plástico sometido a estudio técnico, y dichas composiciones poliméricas se pueden producir por medio de mezcla o formación de compuestos de los polímeros y oligómeros constitutivos. Los "plásticos sometidos a estudio técnico", tal y como se usan en la presente memoria, incluyen, tanto termoplásticos como resinas termoestables y pueden incluir, pero sin limitarse a, policarbonatos, polímeros derivados de epoxis, poliepóxidos (por ejemplo, polímeros que son el resultado de la reacción de uno o más monómeros u oligómeros epoxi con uno o más agentes de curado o prolongadores de cadena tales como fenol monofuncional, amina, benzoxazina, anhídrido o combinaciones de los mismos), benzoxazinas, poliacrilatos, poliacrilonitrilos, poliésteres, tales como poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de trimetileno) y poli(tereftalato de butileno)], poliésteres insaturados, poliamidas, poliestirenos que incluyen poliestireno de alta resistencia frente a impactos, poliureas, poliuretanos, polifosfonatos, polifosfatos, poli(estireno butadieno acrilonitrilo), poliimidas, poliarilatos, poli(éteres de arileno), polietilenos, polipropilenos, poli(sulfuros de fenileno), poli(ésteres vinílicos), poli(cloruros de vinilo), polímeros de bismaleimida, polianhídridos, polímeros cristalinos líquidos, polímeros de celulosa o cualquier combinación de los mismos. El polímero o segundo oligómero puede, por tanto, incluir, o incluir parcialmente uno o más de policarbonato, poliacrilato, poliacrilonitrilo, poliéster, poliamida, poliestireno, poliuretano, poliepoxi, poli(acrilonitrilo butadieno estireno), poliimida, poliarilato, poli(éter de arileno), 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, benzoxazina, un polifosfonato hidrolíticamente estable y similares y combinaciones de éstos. En algunas realizaciones, el polímero o segundo oligómero o monómero puede contener grupos funcionales que son capaces de reaccionar químicamente con los grupos terminales de los fosfonatos oligoméricos de las realizaciones, y en determinadas realizaciones en las cuales los fosfonatos oligoméricos incluyen terminaciones de vinilo, o epoxi o predominantemente de hidroxilo, el polímero o segundo oligómero puede contener grupo terminales capaces de reaccionar con los grupos terminales de vinilo o epoxi o hidroxilo.

Debido a la estructura y propiedades de los fosfonatos oligoméricos de las realizaciones, las composiciones poliméricas descritas en la presente memoria pueden exhibir una resistencia frente a la llama excepcional y buenas características de procesado en masa fundida. Por ejemplo, en general, las composiciones poliméricas de la invención pueden exhibir un índice de oxígeno limitante (LOI) de al menos aproximadamente 27. Los fosfonatos oligoméricos de la invención además pueden proporcionar resistencia a la llama y estabilidad dimensional al tiempo que mantienen una elevada temperatura de desviación de calor (HDT) próxima a la de los polímeros no modificados sometidos a estudio técnico.

En algunas realizaciones, los fosfonatos oligoméricos de la invención se pueden combinar con una mezcla prepolimérica compuesta por componentes escogidos para crear un polímero tal como el descrito anteriormente en las condiciones de polimerización apropiadas. Por ejemplo, en diversas realizaciones, se puede combinar un fosfonato oligomérico tal como el descrito anteriormente con una mezcla prepolimérica que incluye monómeros para crear un policarbonato, poliacrilato, poliacrilonitrilo, poliéster, poliamida, poliestireno, poliuretano, poliurea, poliepoxi, poli(acrilonitrilo butadieno estireno), poliimida, poliarilato, poli(éter de arileno), 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, benzoxazina, un polifosfonato hidrolíticamente estable y similares, y se puede calentar esta mezcla y homogeneizar hasta formar un polímero viscoso, o en otras realizaciones, se puede proporcionar un agente de curado a la mezcla y la homogeneización puede continuar hasta la formación de un polímero curado.

En realizaciones particulares, el polímero combinado con los fosfonatos oligoméricos de la invención puede ser una resina epoxi. Por ejemplo, en algunas realizaciones, se puede combinar un fosfonato oligomérico, y en particular, fosfonatos oligoméricos hiper-ramificados con una resina epoxi o un prepolímero o una mezcla de monómeros apropiados para producir una resina epoxi. Se puede usar cualquier resina epoxi en dichas realizaciones, y en determinadas realizaciones, la resina puede contener grupos glicidilo, grupos epoxi alicíclicos, grupos oxirano, grupos etoxilina o grupos epoxi similares o combinaciones de los mismos que pueden reaccionar con las resinas de hidroxilo o epoxi asociadas a los fosfonatos oligoméricos. Dichas resinas epoxi se conocen bien en la técnica e incluyen, pero sin limitarse a, resina de epoxi de tipo novolaca, resina epoxi de cresol-novolaca, resina epoxi de tipo

trifenolalcano, resina epoxi de tipo aralquilo, resina epoxi de tipo aralquilo que tiene una cadena principal de bifenilo, resina epoxi de tipo bifenilo, resina epoxi de tipo dicilopentadieno, resina epoxi de tipo heterocíclica, resina epoxi que contiene un anillo naftaleno, un compuesto epoxi de tipo bisfenol-A, un compuesto epoxi de tipo bisfenol F, resina epoxi de tipo estilbeno, resina epoxi de tipo trimetilol-propano, resina epoxi modificada con terpeno, resina epoxi alifática lineal obtenida mediante oxidación de enlaces de olefina con ácido peracético o un perácido similar, resina epoxi alicíclica o resina epoxi que contiene azufre. En algunas realizaciones, la resina epoxi puede estar compuesta por dos o más resinas epoxi de los tipos anteriormente mencionados. En realizaciones particulares, las resinas epoxi pueden ser resina epoxi de tipo aralquilo, tales como resinas epoxi procedentes de bisfenol A o metilen dianilina. La epoxi puede también contener uno o más componentes adicionales tales como, por ejemplo, un compuesto de benzoxazina o resina, y en algunas realizaciones, se puede usar el fosfonato oligomérico como modificaciones de epoxi, agentes de reticulación para resina epoxi, o agentes de endurecimiento epoxi en dichas composiciones poliméricas de resina epoxi.

En algunas realizaciones, las composiciones poliméricas descritas en la presente memoria pueden incluir además materiales de relleno de componentes adicionales, fibras, tales como, pero sin limitarse a, fibras de vidrio continuas o cortadas, fibras metálicas, fibras de aramida, fibras de carbono o fibras cerámicas, tensioactivos, aglutinantes orgánicos, aglutinantes poliméricos, agentes de reticulación, diluyentes, agentes de acoplamiento, agentes retardadores de llama, agentes anti-goteo tales como poliolefinas fluoradas, siliconas y lubricantes, agentes de liberación de molde tales como tetraestearato de pentaetritritol, agentes de nucleación, agentes anti-estáticos tales como negros conductores, nanotubos de carbono y agentes antiestáticos orgánicos tales como poli(éteres de alquileno), alquilsulfonatos, ácido perfluoro sulfónico, sal de potasio de ácido perfluorobutano sulfínico y polímeros que contienen poliamida, catalizadores, colorantes, tintas, colorantes, antioxidantes, estabilizadores y similares y combinaciones de los mismos. En tales realizaciones, uno o más componentes adicionales o aditivos pueden formar de aproximadamente 0,001 % en peso a aproximadamente 1 % en peso, de aproximadamente 0,005 % en peso a aproximadamente 0,9 % en peso, de aproximadamente 0,005 % en peso a aproximadamente 0,8 % en peso, de aproximadamente 0,04 % en peso a aproximadamente 0,8 % en peso, y en realizaciones particulares, de aproximadamente 0,04 % en peso a aproximadamente 0,6 % en peso, basado en la composición total. En otras realizaciones, los componentes adicionales tales como fibra de vidrio u otros materiales de relleno se pueden proporcionar en concentraciones mucho más elevadas de hasta 70 % en volumen (vol.). Por ejemplo, en algunas realizaciones las composiciones poliméricas de fosfonatos oligoméricos pueden incluir hasta aproximadamente 70 % en vol. de fibra de vidrio, y en otras realizaciones, las composiciones poliméricas oligoméricas pueden incluir de aproximadamente 5 % en vol. a aproximadamente 70 % en vol., de aproximadamente 10 % en vol. a aproximadamente 60 % en vol., o de aproximadamente 20 % en vol. a aproximadamente 50 % en vol. de fibra de vidrio.

Las composiciones poliméricas que incluyen fosfonatos oligoméricos y otros polímeros sometidos a estudio técnico y/o componentes adicionales o aditivos se pueden preparar por medios convencionales. Por ejemplo, en algunas realizaciones, los constituyentes respectivos se pueden mezclar de forma conocida y someter a formación de compuestos en masa fundida y/o extrusión en masa fundida a temperatura de aproximadamente 200 ºC a aproximadamente 400 ºC en agregados habituales tales como amasadores internos, extrusores o aparatos de doble husillo. La mezcla de los constituyentes individuales se puede ver afectada, bien de forma sucesiva o simultánea, tanto a aproximadamente temperatura ambiente (aproximadamente 20 ºC) como a temperatura superior. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el plástico sometido a estudio técnico y/o todos los componentes adicionales o aditivos se pueden introducir en los fosfonatos oligoméricos, mediante formación de compuestos. En otras realizaciones, los constituyentes individuales se pueden introducir por separado en las diferentes etapas del proceso de preparación para dar lugar una masa fundida que incluye fosfonatos oligoméricos. De este modo, por ejemplo, los aditivos se pueden introducir durante o al final de la transesterificación de los dihidróxidos aromáticos con carbonatos orgánicos y fosfonato de difenilmetilo, antes o durante la formación de los fosfonatos oligoméricos o antes o después de la policondensación de los fosfonatos oligoméricos para dar lugar a una masa fundida.

La forma de adición de los compuestos de acuerdo con la invención no se encuentra limitada. Por ejemplo, los plásticos sometidos a estudio técnico y/o los componentes adicionales o aditivos se pueden añadir como sólidos tal como en forma de polvo, como concentrado en un polvo de policarbonato en disolución. En realizaciones industriales, se puede operar un extrusor lateral con un rendimiento de, por ejemplo, 200-1.000 kg de fosfonato oligomérico por hora.

Las composiciones poliméricas de diversas realizaciones se pueden usar en cualquier aplicación en la que el polímero retardador de llama resulte útil. Por ejemplo, en algunas realizaciones, las composiciones poliméricas de la invención se pueden usar como revestimiento de plásticos, metales, vidrio, carbono, cerámica o productos de madera que pueden estar en una diversidad de formas, por ejemplo, como fibra, moldeo, laminado, espuma, forma sometida a extrusión o similar, y en otras realizaciones, las composiciones poliméricas de la invención se pueden usar para fabricar películas aisladas, espumas, artículos moldeados y materiales compuestos reforzados con fibra. Dichos artículos se adaptan bien a aplicaciones que precisan resistencia a la llama. Los fosfonatos oligoméricos de la invención y las composiciones poliméricas incluyendo los fosfonatos oligoméricos, pueden exhibir una resistencia a la llama excepcional y buena aptitud de procesado en masa fundida, lo que convierte a estos materiales en útiles en aplicaciones para los sectores electrónico y de automoción, en los que se requiere una resistencia a la llama excepcional, rendimiento a temperatura elevada y aptitud de procesado en masa fundida. Además, estos artículos

puede adaptarse bien a una diversidad de aplicaciones como partes de soporte, componentes eléctricos, conectores eléctricos, circuitos impresos laminados para cables, alojamientos eléctricos o electromagnéticos, componentes y sub-componentes eléctricos o electromagnéticos de productos de consumo que deben cumplir las normas de resistencia al fuego de UL o convencionales.

En algunas realizaciones, las composiciones poliméricas que incluyen los fosfonatos oligoméricos de la invención se pueden combinar con otros componentes o materiales de refuerzo. Por ejemplo, en diversas realizaciones, se pueden incluir fibras de vidrio continuas o cortadas, negro de carbono o fibras de carbono, partículas cerámicas o fibras, u otros materiales orgánicos en las composiciones poliméricas de la invención. En realizaciones particulares, las fibras de vidrio cortadas o continuas, fibras de carbono, fibras cerámicas u otros materiales orgánicos se pueden combinar con una mezcla polimérica que incluye una resina epoxi para crear un producto pre-impregnado para generar laminados. Dichos laminados pueden usarse para fabricar componentes tales como tarjetas para circuitos laminados que se pueden incorporar a artículos de fabricación tales como bienes electrónicos tales como, por ejemplo, televisiones, ordenadores, ordenadores portátiles, impresoras, teléfonos móviles, video juegos, reproductores de DVD, estéreos y otros aparatos electrónicos de consumo.

Los fosfonatos oligoméricos preparados como se ha descrito anteriormente, y las composiciones poliméricas que incluyen estos fosfonatos oligoméricos son generalmente auto-extinguibles, es decir, detienen la combustión cuando se retiran de la llama y cualesquiera gotas producidas por fusión en una combustión de detención de llama se extinguen de forma casi instantánea y no propagan el fuego de forma sencilla a ninguno de los materiales circundantes. Además, estas composiciones poliméricas no desprenden humo apreciable cuando se aplica una llama.

Ejemplos

Aunque se ha descrito la presente invención con detalle considerable con referencia a determinadas realizaciones preferidas de la misma, son posibles otras versiones. Por tanto, el espíritu y alcance de las reivindicaciones adjuntas no debería limitarse a la descripción y las versiones preferidas recogidas en la presente memoria descriptiva. Diversos aspectos de la presente invención se ilustran con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes. Los siguientes ejemplos son con fines únicamente ilustrativos y no se interpretan como limitantes de la invención en modo alguno.

Caracterización Analítica

Se determinó la cantidad de componentes ácidos en el metilfosfonato de difenilo (DPP) por medio de cromatografía de gases (GC) en una columna no polar (Optima 5) por medio de análisis de la muestra tras derivatización con N-metil-N-(trimetilsilil)trifluoroacetamida (MSTFA) basado en el área bajo los respectivos picos de GC.

Se determinaron las distribuciones de peso molecular mediante medición de soluciones al 0,2 % de polímero en tetrahidrofurano por medio de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) con detección UV (a 254 nm). Se llevó a cabo la calibración del instrumento con patrones de poliestireno lineales (PS) de pesos moleculares conocidos. El peso molecular medio expresado en peso (Mw), el peso molecular medio expresado en número (Mn) y la polidispersidad (Mw/Mn), denominada PD, se evaluaron a partir de los cromatogramas usando un soporte lógico WinGPC.

Se llevó a cabo el análisis de grupos terminales usando un instrumento de Ionización de Tiempo de Vuelo/Desorción Asistida por Láser (MALDI-TOF) de Bruker Daltonics Reflex III Matrix. Se prepararon las muestran usando ditranol como material de matriz, tetrahidrofurano (THF) como disolvente y sin catión metálico exógeno. Se determinaron los grupos terminales por medio de análisis de la distribución en masa molar pico (m/z) obtenida a partir del espectro de cada muestra. Se obtuvieron los números de hidroxilo (mg de KOH/g) mediante valoración usando el método de acetilación. Se disuelve la muestra de oligómero en la solución acetilante (anhídrido acético en piridina seca). Posteriormente, se añade el catalizador (5 % de N-dimetilaminopiridina en piridina seca) y se permite la agitación durante 1 hora. Se añade agua desionizada y se agita durante media hora, antes de someter a valoración con hidróxido de potasio etanólico hasta el punto final (cambio de color amarillo a azul). Se usa azul de timol como indicador.

Ejemplo 1 (Ejemplo Comparativo)

Síntesis de oligómeros con terminación de hidróxido

Se sintetizaron oligómeros de fosfonato con grupos terminales de hidroxilo por medio de un proceso de condensación en masa fundida de dos etapas. La primera etapa se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable de 12 l equipado con un agitador mecánico y dos columnas de reflujo conectadas en serie. A este reactor, se añadieron 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano (BPA, 1800 g, 7,895 mol), metilfosfonato de difenilo (DPP) (1.305 g, 5,262 mol) y el catalizador, fenolato de tetrafenilfosfonio (TPPP (fenol al 30 %), 0,51 g, 0,83 mmol) bajo nitrógeno. Se calentó la mezcla de monómero/catalizador a 265 ºC durante 5 horas, con reducción gradual del nivel de vacío hasta 4 mm de Hg. Se calentaron ambas columnas de reflujo, superior e inferior, a 135 ºC. Tras 105 minutos, se aumentó la temperatura de la columna inferior hasta 150 ºC y se disminuyó la columna superior hasta 120 ºC. Se destiló el

sub-producto de fenol y se recogió en un matraz receptor graduado. Trascurridas 5 horas, se transfirió el producto por medio de un puente de acero inoxidable a un reactor de acero de acero inoxidable de 6 l a 250 ºC bajo nitrógeno. Se mantuvo la temperatura de reacción a 250 ºC durante 3 horas bajo vació completo (< 0,5 mm Hg) y se mantuvo la columna de destilación a 200 ºC. Se sometió el producto a extrusión a través de una boquilla en la parte inferior del reactor en un baño de nitrógeno líquido y se aisló en forma de polvo blanco basto. Véase Tabla 1 para los datos de caracterización.

Ejemplo 2 (Ejemplo Comparativo)

Síntesis de oligómeros con terminación de hidróxido

Se sintetizaron oligómeros de fosfonato con elevado nivel de terminación con grupos terminales de bis-hidróxido (≥ 90 %) por medio de un proceso de condensación en masa fundida de dos etapas. La primera etapa se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable de 12 l equipado con un agitador mecánico y dos columnas de reflujo conectadas en serie. A este reactor, se añadieron 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano (BPA, 1.800 g, 7,895 mol), metilfosfonato de difenilo (DPP) (1.305 g, 5,262 mol) y el catalizador, fenolato de tetrafenilfosfonio (TPPP (fenol al 30 %), 0,51 g, 0,83 mmol) bajo nitrógeno. Se calentó la mezcla de monómero/catalizador a 265 ºC durante 5 horas, con reducción gradual del nivel de vacío hasta 10 mm de Hg. Se calentaron ambas columnas de reflujo, superior e inferior, a 135 ºC. Tras 105 minutos, se aumentó la temperatura de la columna inferior hasta 150 ºC y se disminuyó la columna superior hasta 120 ºC. Se destiló el sub-producto de fenol y se recogió en un matraz receptor graduado. Trascurridas 5 horas, se transfirió el producto por medio de un puente de acero inoxidable a un reactor de acero de acero inoxidable de 6 l a 265 ºC bajo nitrógeno. Al comienzo de la segunda etapa, se añadió catalizador adicional (2,55 g) al reactor. Se mantuvo la reacción a 265 ºC/10 mm de Hg durante 2 horas, con la columna de destilación a 150 ºC. Se aumentó posteriormente la temperatura de la columna de destilación hasta 200 ºC y se aplicó vacío completo (< 0,5 mm de Hg) durante 1 hora. Se sometió el producto a extrusión a través de la boquilla en la parte inferior del reactor en un baño de nitrógeno líquido y se aisló en forma de polvo blanco basto. La Tabla 1 proporciona una comparación de los datos de caracterización frente a las condiciones de procesado de los productos obtenidos a partir de las reacciones descritas en el Ejemplo 1 y Ejemplo 2. Se obtuvieron los datos de Mw usando GPC (en THF), calibrada con patrones de poliestireno. Se determinó la composición de grupo terminal usando análisis por MALDI-TOF. La cantidad de cadenas que tienen grupos hidroxilo reactivos en ambos extremos de la cadena se expresa como bis-OH.

Tabla 1. Datos Comparativos Ej. 1 y Ej. 2

Ej.	Cat.*	Tiempo Rxn.* (min)	Temp.* (ºC)	Vac* (mm Hg/min)	Temp. Col* (ºC)	Tg (ºC)	Mn/Mw	-OH (%)	mg -OH (KOH/g)
1	No	180	250	< 0,5/180	200	75	1.000/1.800	72	68
2	Si	180	2	1: 10/120 2: <0,5/60	1: 150 2: 200	82	2.200/1.200	91	78

* Se refiere a las condiciones de la 2ª etapa. Las condiciones de la primera etapa fueron idénticas.

Las condensaciones en masa fundida, como se han descrito anteriormente, se controlan por vía termodinámica. Sin tomar ninguna precaución especial, dichas reacciones normalmente dan lugar a una distribución estadística de cadenas oligoméricas con grupos hidroxilo reactivos en ambos extremos, cadenas con un grupo hidroxilo en un extremo y un grupo fenilo no reactivo en el otro extremo, o cadenas con dos grupos fenilo no reactivos en ambos extremos. Normalmente, sin usar condiciones especiales, la cantidad de estos tres tipos de cadenas es menor de 80 %. El Ejemplo 1 muestra que la cantidad de cadenas de bis-OH es únicamente de 72 %, lo cual es relativamente bajo para usarse de forma eficaz, por ejemplo, en aplicaciones epoxi. Usando las condiciones de reacción específicas como se describe en el ejemplo 2, la cantidad de cadenas de bis-OH es sorprendentemente elevada.

Ejemplo 3 (Ejemplo Comparativo)

Síntesis de co-oligo(carbonatos de fosfonato) con terminación de hidróxido

Se sintetizaron co-oligo(carbonatos de fosfonato) lineales con terminación de hidróxido usando un proceso de condensación en masa fundida de dos etapas. En un reactor de acuerdo inoxidable de 12 l equipado con un agitador mecánico y dos columna de reflujo conectadas en serie, se añadieron 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano (BPA, 1.800 g, 7,895 mol), metilfosfonato de difenilo (DPP) (457 g, 1,843 mol), carbonato de difenilo (DPC, 732 g, 3,421 mol) y el catalizador, fenolato de tetrafenil-fosfonio (TPPP (30 % de fenol), 0,51 g, 0,83 mmol) bajo nitrógeno. Se calentó la mezcla de monómero/catalizador a 250 ºC durante 5 horas, con reducción gradual en el nivel de vacío hasta 10 mm de Hg. Se calentaron ambas columnas de reflujo, superior e inferior, hasta 135 ºC. Trascurridos 105 minutos, se aumentó la temperatura de la columna inferior hasta 150 ºC y se disminuyó la de la columna superior hasta 120 ºC. Se destiló el sub-producto de fenol y se recogió en un matraz receptor graduado. Trascurridas 5 horas, se transfirió

el producto por medio de un puente de acero inoxidable a un reactor de acero inoxidable de 6 l a 250 ºC bajo nitrógeno. Al comienzo de la segunda etapa, se añadió el catalizador adicional (0,51 g) al reactor. Se mantuvo la reacción a 250 ºC/10 mm de Hg durante 2 horas, con la columna de destilación a 150 ºC. Se elevó la temperatura de la columna de destilación hasta 200 ºC y se aplicó vacío completo (< 0,5 mm de Hg) durante 1 hora. Se sometió el producto a extrusión a través de una boquilla en la parte inferior del reactor en un baño de nitrógeno líquido y se aisló en forma de polvo blanco basto. Caracterización GPC (THF): Mw 2.600, Mn 1.300; Tg 85 ºC, 98 % de bis-OH (análisis de MALDI-TOF). Sorprendentemente, la adición de DPC a la mezcla de reacción da lugar a una composición con un nivel extremadamente elevado de oligofosfonatos con al menos dos grupos hidroxilo reactivos.

Ejemplo 4

Síntesis de oligómeros de fosfonato con terminación de hidróxido hiper-ramificados

Se sintetizaron oligofosfonatos con terminación de hidróxido hiper-ramificados por medio de un proceso de condensación en masa fundida de dos etapas. La primera etapa se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable de 12 l equipado con un agitador mecánico y dos columnas de reflujo conectadas en serie. A este reactor, se añadieron 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano (BPA, 1.764 g, 7,737 mol), metilfosfonato de difenilo (DPP) (1.305 g, 5,262 mol), 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano (THPE) (48,1 g, 0,157 mol) y el catalizador, fenolato de tetrametilfosfonio (TPPP (30 % de fenol), 0,51 g, 0,83 mmol) bajo nitrógeno. Se calentó la mezcla de monómero/catalizador a 265 ºC durante 5 horas, con reducción gradual del nivel de vacío hasta 10 mm de Hg. Se calentaron ambas columnas de reflujo, superior e inferior, a 135 ºC. Trascurridos 105 minutos, se aumentó la temperatura de la columna inferior hasta 150 ºC y se disminuyó la columna superior hasta 120 ºC. Se destiló el sub-producto de fenol y se recogió en un matraz receptor graduado. Trascurridas 5 horas, se transfirió el producto por medio de un puente de acero inoxidable a un reactor de acero inoxidable de 6 l mantenido a 265 ºC bajo nitrógeno. Al comienzo de la segunda etapa, se añadió catalizador adicional (2,55 g) al reactor. Se mantuvo la reacción a 265 ºC/10 mm de Hg durante 2 horas, con la columna de destilación a 150 ºC. Se aumentó la temperatura de la columna de destilación hasta 200 ºCV y se aplicó vacío completo (< 0,5 mm de Hg) durante 1 horas. Se sometió el producto a extrusión a través de una boquilla en la parte inferior del reactor en un baño de nitrógeno líquido y se aisló en forma de polvo blando basto. Caracterización: GPC (THF): Mw 2.700, Mn 1.400; Tg 82 ºC; número de hidroxilo 76, bis-OH al 84 %, que consiste en 4 % de oligómeros con terminación de OH ramificados (análisis MALDI).

Ejemplo 5

Síntesis de oligómeros de fosfonato con terminación de hidróxido hiper-ramificados

Se sintetizaron oligofosfonatos con terminación de hidróxido hiper-ramificados por medio de un proceso de condensación en masa fundida de dos etapas. La primera etapa se llevó a cabo en un reactor de vidrio de 0,5 l equipado con un agitador mecánico y una columna de reflujo. A este reactor, se añadieron 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano (BPA, 95,4970 g, 0,4188 mol), metilfosfonato de difenilo (DPP) (84,6861 g, 0,3415 mol), 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano (THPE) (19,2780 g, 0,0630 mol) y el catalizador, fenolato de tetrametilfosfonio (TPPP (30 % de fenol), 0,4019 g, 0,63 mmol) bajo nitrógeno. Se calentó la mezcla de monómero/catalizador a 265 ºC durante 5 horas, con reducción gradual del nivel de vacío hasta 10 mm de Hg. Se calentó la columna de reflujo a 135 ºC, y posteriormente se disminuyó hasta 120 ºC trascurridos 105 minutos. Se recogió el sub-producto de fenol en un matraz receptor graduado. Trascurridas 5 horas, se cerró la columna de reflujo y se conectó el matraz de reacción a una columna con puente de vidrio calentada a 150 ºC. Al comienzo de esta segunda etapa, se añadió catalizador adicional (2,0096 g) al reactor. Se mantuvo la reacción a 265 ºC/10 mm de Hg durante 1 hora, se aumentó hasta 290 ºC durante 0,5 horas, y posteriormente hasta 300 ºC a vacío completo durante 10 minutos. Se enfrió el producto hasta temperatura ambiente y se aisló en forma de sólido marrón claro. Caracterización: GPC (THF): Mw 14.600, Mn 3.700; PD 3,95, Tg 101 ºC.

Ejemplo 6

Síntesis de oligómeros con terminación de hidróxido con Mw elevado

Se sintetizaron oligómeros de fosfonato con grupos terminales de hidroxilo y peso molecular más elevado (que en el Ejemplo 2) por medio de modificación de la estequiometría del monómero y las condiciones de reacción. En un reactor de acero inoxidable de 12 l equipado con agitador mecánico y dos columnas de reflujo conectadas en serie, se añadieron 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano (BPA, 1.870 g, 8,202 mol), metilfosfonato de difenilo (DPP) (1.695 g, 6,835 mol) y el catalizador, fenolato de tetrametilfosfonio (TPPP (30 % de fenol), 0,585 g, 0,95 mmol) bajo nitrógeno. Se calentó la mezcla de monómero/catalizador a 265 ºC durante 5 horas, con reducción gradual del nivel de vacío hasta 4 mm de Hg. Se calentaron ambas columnas de reflujo, superior e inferior, hasta 135 ºC. Trascurridos 105 minutos, se aumentó la temperatura de la columna inferior hasta 150 ºC y se disminuyó la columna superior hasta 120 ºC. Se destiló el sub-producto de fenol y se recogió en una matraz receptor graduado. Trascurridas 5 horas, se transfirió el producto por medio de un puente de acero inoxidable a un reactor de acero inoxidable de 6 l a 265 ºC bajo nitrógeno. Se aumentó la temperatura de reacción hasta 300 ºC y se permitió la reacción durante 1 hora a vacío completo (< 0,5 mm de Hg). Se ajustó la columna de destilación en 200 ºC. Se sometió el producto a extrusión a través de una boquilla en la parte inferior del reactor en un baño de nitrógeno líquido y se aisló en forma de polvo

blanco basto. Caracterización: GPC (THF): Mw 4.400, Mn 3.000; Tg 78 ºC; número de hidroxilo 36 mg de KOH/g.

Ejemplo 7

Síntesis de oligómeros de fosfonato con terminación de epóxido

Se hicieron reaccionar oligómeros de fosfonato con terminación de hidróxido (Ejemplo 5) y una resina epoxi (éter diglicidílico de bisfenol A (Epon 828)) en una proporción de 1:2 (basado en los equivalentes OH reactivos:epoxi). En primer lugar se fundió el oligómero a 140 ºC antes de la adición de la resina epoxi. Trascurridos 30 minutos, se añadió el catalizador, 2-etil-4-metil imidazol, (0,1 phr) y se permitió la reacción durante otras 1,5 horas. El producto es un sólido a temperatura ambiente y soluble en MEK y THF. Los resultados de GPC del producto en THF: Mw 4.900; Mn 3.200.

Ejemplo 8

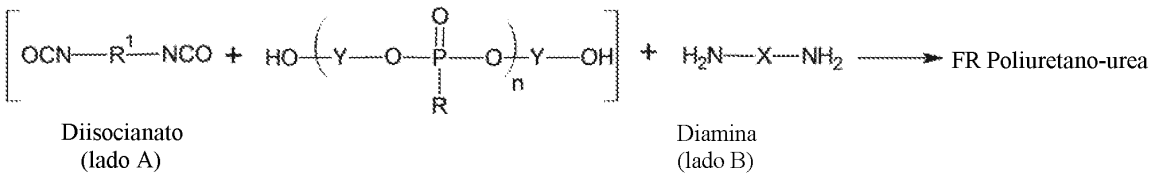
Preparación de prepolímeros basados en fosfonato:

Se preparó una solución al 50 % en peso de un oligómero de fosfonato con terminación de hidróxido (Ejemplo 5) en DPP por medio de agitación a 100 ºC durante 6 horas. Se enfrió la solución hasta temperatura ambiente, dando como resultado un fluido viscoso, transparente y ligeramente amarillo. La solución de oligómero de fosfonato en DPP se hizo reaccionar con diisocianato de metileno en una proporción de 60:40 (Oligómero:MDI) dando como resultado un prepolímero basado en fosfonato.

Ejemplo 9

Oligómeros con terminación de hidróxido en revestimientos de poliuretano-urea:

Se prepararon películas de poliuretano-urea por medio de pulverización de una combinación del lado-A (diisocianatos) y lado-B (diaminas) sobre paneles de hormigón impresos de 6 pulgadas x 18 pulgadas (15,2 cm x 45,7 cm) para someter a ensayo la inflamabilidad (Esquema 1). Se añadió el prepolímero 60/40 (Oligómero/MDI) preparado en el Ejemplo 8 al lado-A a una carga de 50 %. El espesor de cada revestimiento fue de 90 milésimas de pulgada (0,09 pulgadas, 0,23 cm).



Esquema 1: Preparación de revestimientos de poliuretano-urea

Ejemplo 10

Ensayo de Comportamiento como Retardante de Llama (FR) de revestimientos de poliuretano-urea

Se llevó a cabo el ensayo FR de acuerdo con el ASTM E-162, "Standard Method of Test for Surface Flammability of Materials Using a Radiant Heat Energy Source". Se montaron los paneles revestidos por pulverización en un bastidor colocado mirando al panel radiante, pero inclinado con un ángulo de 30 grados de arriba a abajo. Un quemador piloto ajustado para proporcionar una llama de 6" a 7" (de 15,2 a 17,8 cm) sirve para provocar la ignición de la muestra en la parte superior. El material objeto de ensayo se quema hacia abajo y los resultados se registran como Índice de Dispersión de Llama (FSI), determinado a partir del tiempo de progresión de la llama en marcas de intervalo de 3 (7,6 cm), 6 (15,2 cm), 9 (22,9 cm), 12 (30,5 cm) y 15 pulgadas (38,1 cm) medido a partir de la parte superior de la muestra. Se midió el aumento de temperatura máxima resultante de la combustión de la muestra por medio de 8 termopares conectados en paralelo y ubicados en la pila metálicas de láminas por encima de la muestra sometida a ensayo. El FSI procede de la siguiente fórmula:

$$Is = Fs \times Q$$

en la que Is es el Índice de Dispersión de Llama, Fs es el Factor de Dispersión de Llama y Q es el Factor de Desprendimiento de Calor. El sistema de clasificación de dispersión de llama usado por la mayoría de los códigos de construcción de modelos y el National Fire Protection Association Life Safety Code, NFPA N.º 101, engloba lo siguiente:

Clase A (I): Índice de Dispersión de Llama de 0 a 25

Clase B (II): Índice de Dispersión de Llama de 26 a 75

Clase C (III): Índice de Dispersión de Llama de 76 a 100

Los resultados del ensayo de FSI de revestimientos de poliuretano-urea que contienen el fosfonato-poliol preparado en el Ejemplo 9 se proporcionan en la Tabla 2.

Tabla 2. Resultados de Índice de Dispersión de Llama (FSI)

Muestra	% en peso de oligómero en el lado-A	% de P	FSI	Clase
Control	0	0	212	Fallo
FRX 1	7,5	1,4	73	B
FRX 2	6,0	1,7	57	B

Ejemplo 11

Síntesis de oligómeros con terminación de vinilo-hidróxido

Se sintetizaron oligómeros de fosfonato con grupos terminales de isopropenilo, éster vinílico y grupos terminales de hidróxido por medio de un proceso de condensación en masa fundida de dos etapas. La primera etapa se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable de 12 l equipado con un agitador mecánico y dos columnas de reflujo conectadas en serie. A este reactor, se añadieron 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (BPA, 1.800 g, 7,895 mol), metilfosfonato de difenilo (DPP) (1.305 g, 1,843 mol) y el catalizador de fenolato de tetrafenilfosfonio (TPPP (30 % de fenol), 5,1 g, 8,3 mmol) bajo nitrógeno. Se calentó la mezcla de monómero/catalizador a 265 ºC durante 5 horas, con reducción gradual del nivel de vacío hasta 10 mm de Hg. Se calentar ambas columnas de reflujo, superior e inferior, a 135 ºC. Trascurridos 105 minutos, se aumentó la temperatura de la columna inferior hasta 150 ºC, y se disminuyó la columna superior hasta 120 ºC. Se destiló el sub-producto de fenol y se recogió en un matraz receptor graduado. Trascurridas 5 horas, se transfirió el producto por medio de un puente de acero inoxidable a un reactor de acero inoxidable de 6 l y se mantuvo a 265 ºC bajo nitrógeno. La reacción se llevó a cabo a 265 ºC/10 mm de Hg durante 2 horas, con la columna de destilación a 150 ºC. Posteriormente, se aumentó la temperatura de la columna de destilación hasta 200 ºC y se aplicó vacío completo (< 0,5 mm de Hg) durante 1 hora. Se sometió el producto a extrusión a través de la boquilla en la parte inferior del reactor en un baño de nitrógeno líquido y se aisló en forma de polvo blanco basto. Caracterización: GPC (THF): Mw 3.100, Mn 1.600; Tg 85 ºC; P 9,1, número de hidroxilo 77 mg de KOH/g, MALDI- grupos terminales de éster vinílico al 6 %.

REIVINDICACIONES

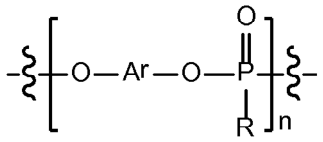
1.- Una composición que comprende oligofosfonatos hiper-ramificados, presentando cada oligosfosfonato hiper-ramificado un grado de ramificación de 0,05 a 1,0 y en la que de 40 % a 98 % del total de oligofosfonatos hiper-ramificados tiene dos o más grupos terminales reactivos; y además en la que el grado de ramificación de los oligómeros hiper-ramificados se define como la fracción media en número de grupos de ramificación por molécula.

2.- La composición de la reivindicación 1, en la que los grupos terminales reactivos comprenden grupos terminales de hidroxilo, grupos terminales epoxi, grupos terminales de vinilo, grupos terminales de éster vinílico, grupos terminales de isopropenilo, grupos terminales de isocianato y combinaciones de los mismos.

3.- La composición de la reivindicación 1, en la que los oligofosfonatos hiper-ramificados comprenden oligofosfonatos, co-oligo(ésteres de fosfonato) aleatorios, co-oligo(ésteres de fosfonato) de bloques, co-oligo(carbonatos de fosfonato) aleatorios, co-oligo(carbonatos de fosfonato) de bloques o combinaciones de los mismos.

4.- La composición de la reivindicación 1, en la que los oligofosfonatos hiper-ramificados comprenden un peso molecular medio expresado en número de 500 g/mol a 5000 g/mol.

5.- La composición de la reivindicación 1, en la que los oligofosfonatos hiper-ramificados comprenden unidades de Fórmula I:



I

en la que

Ar es un grupo aromático y -O-Ar-O procede de un compuesto de dihidróxido que tiene uno o más anillos de arilo;

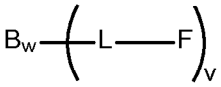
R es un alquilo C_{1-20}, alqueno C_{2-20}, alquino C_{2-20}, cicloalquilo C_{5-20} o arilo C_{6-20};

y

n es un número entero de 1 a aproximadamente 10.

6.- La composición de la reivindicación 5, en la que -O-Ar-O- procede de hidroquinona, resorcinol, bisfenol A, bisfenol F y 4,4´-bifenol, fenolftaleína, 4,4´-tiodifenol, 4,4´-sulfonildifenol, 3,3,5-trimetilciclohexildifenol o combinaciones de los mismos.

7.- La composición de la reivindicación 1, en la que los oligofosfonatos hiper-ramificados comprenden una estructura de Fórmula VII:



VII

en la que

B es el oligofosfonato hiper-ramificado;

w es el número de ramificaciones;

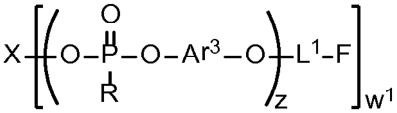
v es un número entero que no es cero;

L es un grupo de enlace que comprende un grupo arilo, grupo heteroarilo, o un enlace covalente, y

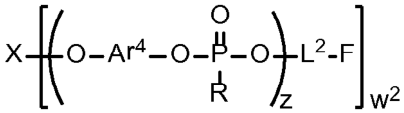
F es un grupo reactivo.

8.- La composición de la reivindicación 7, en la que cada F, independientemente, comprende hidroxilo, ácido carboxílico, amina, cianato, isocianato, epoxi, éter glicidílico, vinilo, éster vinílico, isopropenilo y similares y combinaciones de los mismos.

9.- La composición de la reivindicación 7, en la que B comprende una estructura de Fórmula IX o Fórmula X:



IX



X

en la que

cada Ar^3 y Ar^4 es de forma independiente un grupo aromático y -O-Ar^3-O- y -O-Ar^4-O- procede de un compuesto de dihidróxido que tiene uno o más anillos arilo;

cada R es, de manera independiente, un alquilo C_{1-20}, alqueno C_{2-20}, alquino C_{2-20}, cicloalquilo C_{5-20} o arilo C_{6-20};

cada L^1 y L^2 es, de forma independiente, un enlace covalente o grupos arilo individuales, grupos biarilo, grupos triarilo, grupos tetraarilo;

cada F es, de forma independiente, un grupo reactivo;

cada X es, de forma independiente, una unidad procedente de un agente de ramificación;

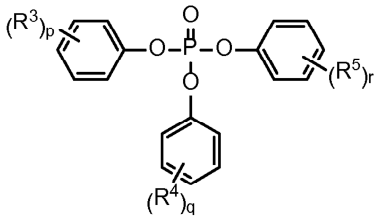
cada z es, de forma independiente, un número entero de 1 a aproximadamente 10; y

cada w^1 y w^2 es, de forma independiente, un número entero de 1 a 5.

10.- La composición de la reivindicación 9, en la que -O-Ar^3-O- y -O-Ar^4-O- proceden de resorcinol, hidroquinona, bisfenol A, bisfenol F y 4,4´-bifenol, fenolftaleína, 4,4´-tiodifenol, 4,4´-sulfonildifenol, 3,3,5-trimetilciclohexildifenol o combinaciones de los mismos.

11.- La composición de la reivindicación 9, en la que R es metilo.

12.- La composición de la reivindicación 9, en la que X procede de un éster de fosfato de triarilo, y en la que el éster de fosfato de triarilo comprende un compuesto de Fórmula VIII:



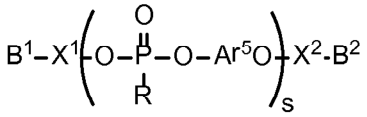
VIII

en la que

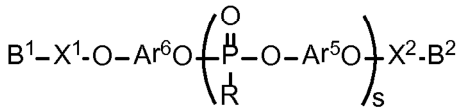
cada R^3, R^4 y R^5 es, de manera independiente, hidrógeno, alquilo C_1-C_4; y

cada uno de p, q y r es, de manera independiente, un número entero de 1 a 5 o en la que X procede de fosfato de trifenilo.

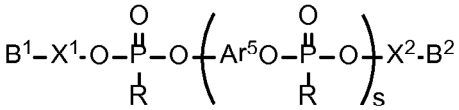
13.- La composición de la reivindicación 9, en la que dos o más de X están unidos por un resto de Fórmula XI, Fórmula XII o Fórmula XIII o combinaciones de los mismos:



XI



XII



XIII

en la que:

cada B^1 y B^2 son, de forma independiente, un oligofosfonato hiper-ramificado de Fórmula XI o Fórmula X;

cada Ar^5 y Ar^6 es, de forma independiente, un grupo aromático y -O-Ar^5-O- y -O-Ar^6-O- procede de un compuesto de dihidróxido que tiene uno o más anillos arilo;

cada R es, de manera independiente, un alquilo C_{1-20}, alqueno C_{2-20}, alquino C_{2-20}, cicloalquilo C_{5-20} o arilo C_{6-20};

cada X^1 y X^2 son, de forma independiente, una unidad procedente de un agente de ramificación;

y

cada s es, de forma independiente, un número entero de 1 a aproximadamente 10.

14.- Un método de preparación de un oligofosfonato hiper-ramificado que comprende:

proporcionar un oligofosfonato hiper-ramificado con terminación predominantemente de hidroxilo; y

combinar el oligofosfonato hiper-ramificado con terminación de hidroxilo con una cantidad eficaz de epiclorhidrina; y

mantener las condiciones de reacción para crear un oligofosfonato con terminación epoxi.

15.- Una composición polimérica que comprende:

una composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13; y

un polímero sometido a estudio técnico.

16.- La composición polimérica de la reivindicación 15, en la que el polímero sometido a estudio técnico comprende policarbonatos, epoxis, polímeros derivados de epoxi, poliepoxis, benzoxazinas, poliacrilatos, poliacrilonitrilos, poliésteres, poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de trimetileno), poli(tereftalato de butileno), poliésteres insaturados, poliamidas, poliestirenos, poliestireno de alta resistencia frente a impactos, poliureas, poliuretanos, polifosfonatos, polifosfatos, poli(acrilonitrilos butadienos estirenos), poliimidas, poliarilatos, poli(éteres de arileno), polietilenos, polipropilenos, poli(sulfuros de fenileno), poli(ésteres vinílicos), poli(cloruros de vinilo), polímeros de bismaleimida, polianhídridos, polímeros cristalinos líquidos, polímeros de celulosa o combinaciones de los mismos.

17.- La composición polimérica de la reivindicación 15, que además comprende materiales de relleno, fibra de vidrio cortada o continua, fibras metálicas, fibras orgánicas, fibras de aramida, fibras de carbono, nanofibras de carbono o fibras cerámicas, tensioactivos, aglutinantes orgánicos, aglutinantes poliméricos, agentes de reticulación, agentes de acoplamiento, diluyentes, agentes anti-goteo, poliolefinas fluoradas, siliconas, lubricantes, agentes de liberación de molde, tetraestearato de pentaeritritol, agentes de nucleación, agentes anti-estáticos, negros conductores, nanotubos de carbono, antiestáticos orgánicos, poli(éteres de alquileno), alquilsulfonatos, ácido perfluoro sulfónico, sal de potasio de ácido perfluorobutano sulfínico, polímeros que contienen poliamida, catalizadores, colorantes, tintas, colorantes, antioxidantes, estabilizadores, fosfinatos de metal, cianurato de melamina, derivados de melamina, retardadores de llama o combinaciones de los mismos.

18.- Un artículo de fabricación que comprende una composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

19.- El artículo de fabricación de la reivindicación 18, en el que el artículo de fabricación está seleccionado entre el grupo que consisten en revestimientos de plásticos, revestimientos de metales, revestimientos de materiales cerámicos, revestimientos de productos de madera, películas aisladas, fibras, espumas, artículos moldeados, materiales compuestos reforzados con fibra, partes de soporte, componentes eléctricos, conectores eléctricos, tarjetas laminadas, tarjetas laminadas para circuitos, tarjetas laminadas impresas para cableado, alojamientos, sub-componentes y componentes para dispositivos eléctricos, televisiones, ordenadores, ordenadores portátiles, impresoras, teléfonos móviles, video juegos, reproductores de DVD, estéreos, materiales compuestos laminados o reforzados con fibra usados en componentes eléctricos, tarjetas impresas para cableado, tarjetas para circuitos impresos, copiadoras, escáneres, reproductores de música digitales, cámaras de video y pantallas táctiles.