



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103384673 B

(45) 授权公告日 2016. 08. 31

(21) 申请号 201180068268. 3

H01B 3/00(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 12. 22

C08K 3/32(2006. 01)

C08L 69/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/426, 341 2010. 12. 22 US

(56) 对比文件

CN 101506310 A, 2009. 08. 12,

US 4412055 A, 1983. 10. 25,

CN 101506310 A, 2009. 08. 12,

US 2716101 A, 1955. 08. 23,

US 4719279 A, 1988. 01. 12,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 08. 22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/066881 2011. 12. 22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/088435 EN 2012. 06. 28

审查员 赵立立

(73) 专利权人 FRX 聚合物股份有限公司

地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 L·卡库姆巴 J-P·伦斯

D·弗赖塔格

(74) 专利代理机构 北京泛诚知识产权代理有限

公司 11298

代理人 杨本良 文琦

(51) Int. Cl.

C07F 9/12(2006. 01)

权利要求书5页 说明书29页

(54) 发明名称

超支化的寡聚磷酸酯及包括所述超支化的寡聚磷酸酯的组合物

(57) 摘要

公开寡聚的磷酸酯, 并且具体地, 超支化的寡聚磷酸酯, 所述超支化的寡聚磷酸酯包括使用缩合工艺生产的以羟基、环氧、乙烯基、乙烯基酯、异丙烯基、异氰酸酯基团等端化的寡聚磷酸酯、无规或嵌段共-寡聚(磷酸酯-酯) 和共-寡聚(磷酸酯碳酸酯)。这些材料可以被用作对其他聚合物、寡聚物或单体混合物的反应性添加剂以赋予耐燃性而不减损熔体可加工性, 所述熔体可加工性在用于很多应用的聚合物的制造中是重要的。

1. 一种组合物,所述组合物包括超支化的寡聚磷酸酯,每个超支化的寡聚磷酸酯具有从0.05至1.0的支化度,其中全部所述超支化的寡聚磷酸酯的40%至98%具有两个或更多个反应性末端基团。

2. 如权利要求1所述的组合物,其中所述反应性末端基团包括羟基末端基团、环氧末端基团、乙烯基末端基团、乙烯基酯末端基团、异丙烯基末端基团、异氰酸酯末端基团及其组合。

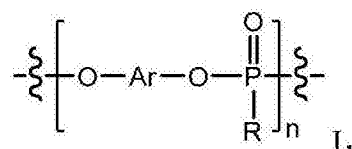
3. 如权利要求1所述的组合物,其中所述超支化的寡聚磷酸酯包括寡聚磷酸酯、无规共-寡聚(磷酸酯-酯)、嵌段共-寡聚(磷酸酯-酯)、无规共-寡聚(磷酸酯碳酸酯)、嵌段共-寡聚(磷酸酯碳酸酯)或其组合。

4. 如权利要求1所述的组合物,其中所述超支化的寡聚磷酸酯包括从500克/摩尔至5000克/摩尔的数均分子量。

5. 如权利要求1所述的组合物,其中所述超支化的寡聚磷酸酯包括衍生自双酚的单元。

6. 如权利要求1所述的组合物,其中所述超支化的寡聚磷酸酯包括从2个至20个衍生自支化剂的单元。

7. 如权利要求1所述的组合物,其中所述超支化的寡聚磷酸酯包括式I的单元:



其中:

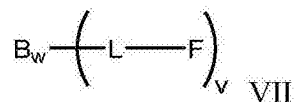
Ar是芳香族基团,并且-O-Ar-O-衍生自具有一个或更多个芳基环的二羟基化合物;

R是C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯、C₂₋₂₀链炔、C₅₋₂₀环烷基或C₆₋₂₀芳基;并且

n是从1至10的整数。

8. 如权利要求7所述的组合物,其中-O-Ar-O-衍生自氢醌、雷琐酚、双酚A、双酚F、以及4,4'-联苯二酚、酚酞、4,4'-硫代二苯酚、4,4'-磺酰基二苯酚、3,3',5-三甲基环己基二苯酚或其组合。

9. 如权利要求1所述的组合物,其中所述超支化的寡聚磷酸酯包括式VII的结构:



其中:

B是所述超支化的寡聚磷酸酯;

w是所述分支数目;

v是不为零的整数;

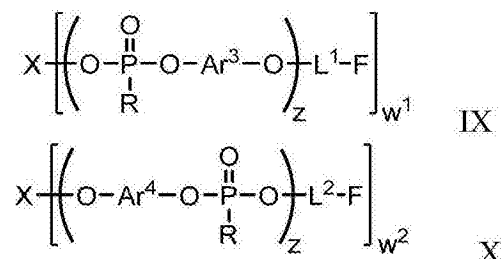
L是连接基团,所述连接基团包括芳基基团、杂芳基基团或共价键;

并且

F是反应性基团。

10. 如权利要求9所述的组合物,其中每个F独立地包括羟基、羧酸、胺、氰酸酯、异氰酸酯、环氧、缩水甘油醚、乙烯基、乙烯基酯、异丙烯基及其组合。

11. 如权利要求9所述的组合物,其中B包括式IX或式X的结构:



其中：

每个 Ar^3 和 Ar^4 独立地是芳香族基团并且每个 $-\text{O}-\text{Ar}^3-\text{O}-$ 和 $-\text{O}-\text{Ar}^4-\text{O}-$ 衍生自具有一个或更多个芳基环的二羟基化合物；

每个R独立地是 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯、 C_{2-20} 链炔、 C_{5-20} 环烷基或 C_{6-20} 芳基；

每个 L^1 和 L^2 独立地是共价键或单一的芳基基团、联芳基基团、三芳基基团、四芳基基团；

每个F独立地是反应性基团；

每个X独立地是衍生自支化剂的单元；

每个z独立地是从1至10的整数；并且

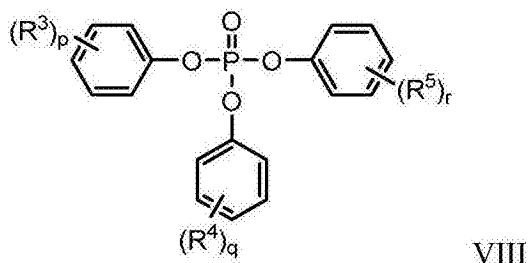
每个 w^1 和 w^2 独立地是从1至5的整数。

12. 如权利要求11所述的组合物，其中 $-\text{O}-\text{Ar}^3-\text{O}-$ 和 $-\text{O}-\text{Ar}^4-\text{O}-$ 衍生自雷琐酚、氢醌、双酚A、双酚F、以及4,4'-联苯二酚、酚酞、4,4'-硫代二苯酚、4,4'-磺酰基二苯酚、3,3',5-三甲基环己基二苯酚或其组合。

13. 如权利要求11所述的组合物，其中R是甲基。

14. 如权利要求11所述的组合物，其中X衍生自三芳基磷酸酯。

15. 如权利要求14所述的组合物，其中所述三芳基磷酸酯包括式VIII的化合物：



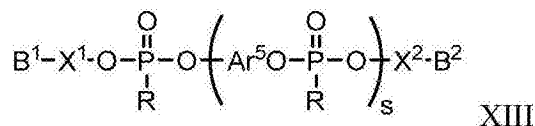
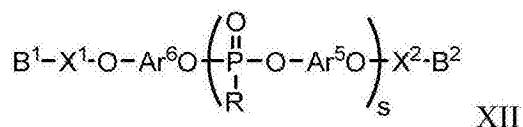
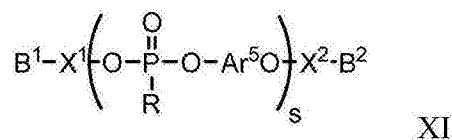
其中

每个 R^3 、 R^4 和 R^5 独立地是氢、 C_1-C_4 烷基；并且

p、q和r中的每个独立地是从1至5的整数。

16. 如权利要求14所述的组合物，其中X衍生自三苯基磷酸酯。

17. 如权利要求11所述的组合物，其中两个或更多个X被式XI、式XII或式XIII，或其组合的配基连接：



其中：

每个 B^1 和 B^2 独立地是式XI或式X的超支化的寡聚磷酸酯；

每个 Ar^5 和 Ar^6 独立地是芳香族基团并且每个 $-O-Ar^5-O-$ 和 $-O-Ar^6-O-$ 衍生自具有一个或更多个芳环的二羟基化合物；

每个R独立地是 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯、 C_{2-20} 链炔、 C_{5-20} 环烷基或 C_6-C_{20} 芳基；

每个 X^1 和 X^2 独立地是衍生自支化剂的单元，并且

每个s独立地是从1至10的整数。

18. 一种用于制备超支化的寡聚磷酸酯的方法，所述方法包括：

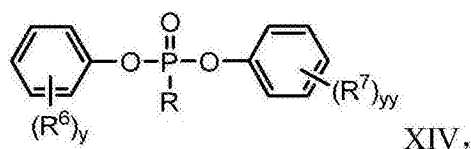
合并磷酸酯单体、支化剂和共-单体以创建单体混合物，所述单体混合物包括摩尔过量的所述共-单体和全部单体混合物的从0.5摩尔%至10摩尔%或更多的支化剂；

加热所述单体混合物；

向所述单体混合物添加聚合催化剂以创建反应混合物；以及

维持聚合温度。

19. 如权利要求18所述的方法，其中所述磷酸酯单体包括式XIV的单体：



其中：

每个 R^6 和每个 R^7 独立地是氢或 C_1-C_4 烷基；

y和yy独立地是1至5的整数；并且

R是 C_1-C_4 烷基。

20. 如权利要求18所述的方法，其中所述磷酸酯单体选自由二苯基甲基磷酸、甲基二苯氧基氧化磷及其组合组成的组。

21. 如权利要求18所述的方法，其中所述共-单体选自雷琐酚、氢醌、双酚A、双酚F、以及4,4'-联苯二酚、酚酞、4,4'-硫代二苯酚、4,4'-磺酰基二苯酚、3,3',5-三甲基环己基二苯酚或其组合组成的组。

22. 如权利要求18所述的方法，其中所述聚合催化剂包括四苯基磷以及与四苯基磷缔合的阴离子，所述与四苯基磷缔合的阴离子选自由四芳基硼氢化物、卤化物、和被取代的或未被取代的酚盐基团组成的组。

23. 如权利要求18所述的方法,其中所述聚合催化剂包括四苯基磷酚盐。

24. 如权利要求18所述的方法,还包括减压加热所述单体混合物和聚合催化剂。

25. 如权利要求18所述的方法,其中加热包括加热所述反应混合物至从100℃至350℃的温度。

26. 如权利要求18所述的方法,还包括当酚的散出已停止时停止加热。

27. 如权利要求18所述的方法,其中所述至少一种支化剂是选自均苯三甲酸、均苯四甲酸、偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸酐、三羟甲基丙烷、二甲基羟基对苯二甲酸酯、季戊四醇、藤黄酚、4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羟基苯基)-2-庚烯、4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羟基苯基)-庚烷、1,3,5-三-(4-羟基苯基)-苯、1,1,1-三-(4-羟基苯基)-乙烷、三-(4-羟基苯基)-苯基甲烷、2,2-双-[4,4-双-(4-羟基苯基)-环己基]-丙烷、2,4-双-(4-羟基苯基)异丙基苯酚、2,6-双-(2'-羟基-5'-甲基苄基)-4-甲基苯酚、2-(4-羟基苯基)-2-(2,4-二羟基苯酚)-丙烷、四-(4-羟基苯基)甲烷、四-[4-(4-羟基苯基异丙基)苯氧基]-甲烷、1,4-双-(4,4"-二羟基三苯基甲基)苯及其组合所组成的组。

28. 如权利要求18所述的方法,其中所述单体混合物还包括寡聚碳酸酯、碳酸酯单体、寡聚酯、酯单体或其组合。

29. 如权利要求28所述的方法,其中所述碳酸酯单体选自二苯基碳酸酯、4-叔丁基苯基-苯基碳酸酯、二-(4-叔丁基苯基)碳酸酯、联苯-4-基-苯基碳酸酯、二-(联苯-4-基)碳酸酯、4-(1-甲基-1-苯乙基)-苯基-苯基碳酸酯、二-[4-(1-甲基-1-苯乙基)-苯基]碳酸酯及其组合组成的组。

30. 一种用于制备超支化的寡聚磷酸酯的方法,所述方法包括:

提供端羟基的超支化的寡聚磷酸酯;并且

合并所述端羟基的超支化的寡聚磷酸酯和有效量的表氯醇;以及

维持反应条件以创建端环氧的寡聚磷酸酯。

31. 如权利要求30所述的方法,其中所述端羟基的超支化的寡聚磷酸酯包括寡聚磷酸酯、无规共-寡聚(磷酸酯-酯)、嵌段共-寡聚(磷酸酯-酯)、无规共-寡聚(磷酸酯碳酸酯)或嵌段共-寡聚(磷酸酯碳酸酯)。

32. 一种聚合物组合物,所述聚合物组合物包括:

超支化的寡聚磷酸酯,每个超支化的寡聚磷酸酯具有从0.05至1.0的支化度,其中全部所述超支化的寡聚磷酸酯的40%至98%具有两个或更多个反应性末端基团;以及

工程聚合物。

33. 如权利要求32所述的聚合物组合物,其中所述工程聚合物包括聚碳酸酯、环氧、环氧衍生的聚合物、聚环氧、苯并噁嗪、聚丙烯腈、聚酯、聚酰胺、聚苯乙烯、聚脲、聚(丙烯腈丁二烯苯乙烯)、聚酰亚胺、聚(亚芳基醚)、聚乙烯、聚丙烯、聚苯硫醚、聚(乙烯基酯)、聚氯乙烯、双马来酰亚胺聚合物、聚酞、液晶聚合物、纤维素聚合物或其组合。

34. 如权利要求32所述的聚合物组合物,其中所述工程聚合物包括聚丙烯酸酯、不饱和聚酯、聚氨酯、聚磷酸酯、聚磷酸酯、聚芳酯或其组合。

35. 如权利要求32所述的聚合物组合物,其中所述工程聚合物包括聚(对苯二甲酸乙二醇酯)、聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)、聚(对苯二甲酸丁二醇酯)、高冲击强度聚苯乙烯或其组合。

36. 如权利要求32所述的聚合物组合物,还包括填充剂、短切或连续的玻璃纤维、金属纤维、有机纤维、碳纤维、或陶瓷纤维、表面活性剂、有机粘结剂、聚合粘结剂、交联剂、偶联剂、稀释剂、抗滴试剂、氟化聚烯烃、硅酮、润滑剂、脱模剂、季戊四醇四硬脂酸酯、成核剂、抗静电剂、导电炭黑、碳纳米管、有机抗静电剂、聚亚烷基醚、烷基磺酸盐、全氟磺酸、全氟丁烷亚磺酸钾盐、含聚酰胺的聚合物、催化剂、色料、印墨、染料、抗氧化剂、稳定剂、金属亚磷酸盐、三聚氰胺氰尿酸盐、三聚氰胺衍生物、阻燃剂或其组合。

37. 如权利要求32所述的聚合物组合物,还包括芳酰胺纤维、碳纳米纤维或其组合。

38. 一种包括超支化的寡聚磷酸酯的制品,每个超支化的寡聚磷酸酯具有从0.05至1.0的支化度,其中全部所述超支化的寡聚磷酸酯的40%至98%具有两个或更多个反应性末端基团。

39. 如权利要求38所述的制品,其中所述制品选自由在塑料上的覆层、金属上的覆层、陶瓷上的覆层、木产品上的覆层、自支撑膜、纤维、泡沫、模制品、纤维增强复合材料、支撑零件、电部件、电连接器、层合板、层合电路板、印刷线路层合板,壳体,用于电装置、电视机、计算机、打印机、移动电话、视频游戏机、DVD播放器和立体声系统的子部件和部件组成的组。

40. 如权利要求38所述的制品,其中所述制品选自膝上型计算机。

41. 如权利要求38所述的制品,其中所述制品是用于电部件、电连接器、印刷线路板、印刷电路板、电视机、计算机、打印机、复印机、扫描仪、移动电话、视频游戏机、DVD播放器、立体声系统、数字音乐播放器、手持视频播放器或触摸屏中的层合材料或纤维增强复合材料。

42. 如权利要求38所述的制品,其中所述制品是用于膝上型计算机中的层合材料或纤维增强复合材料。

超支化的寡聚磷酸酯及包括所述超支化的寡聚磷酸酯的组合物

[0001] 相关申请的交叉引用：

[0002] 该申请要求于2010年12月22日递交的题为“超支化的端羟基和端环氧寡聚磷酸酯、共-寡聚(磷酸酯-酯)和共-寡聚(磷酸酯碳酸酯)(Hyperbranched Hydroxy and Epoxy Terminated Oligophosphonates, Co-oligo(Phosphonate Ester)s and Co-oligo(Phosphonate Carbonate)s)”的美国临时申请号61/426,341的优先权,所述临时申请通过引用被整体并入本文。

[0003] 政府利益:不适用

[0004] 联合研究协议的参与者:不适用

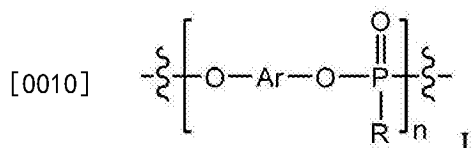
[0005] 通过引用在光盘上递交的材料并入:不适用

[0006] 背景:不适用

[0007] 发明概述:

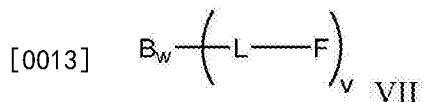
[0008] 本发明的实施方案包括组合物,所述组合物包括超支化的寡聚磷酸酯,每个超支化的寡聚磷酸酯具有从0.05至约1.0的支化度,其中全部超支化的寡聚磷酸酯的约40%至约98%具有两个或更多个反应性末端基团。在各种实施方案中,所述反应性末端基团可以是羟基末端基团、环氧末端基团、羧酸末端基团、胺末端基团、氰酸酯末端基团、脱水甘油基末端基团、乙烯基末端基团、乙烯基酯末端基团、异丙烯基末端基团、异氰酸酯末端基团及其组合,而在特定实施方案中,反应性末端基团可以是羟基末端基团、环氧末端基团、乙烯基末端基团、乙烯基酯末端基团、异丙烯基末端基团或异氰酸酯末端基团。在一些实施方案中,包括超支化的寡聚磷酸酯的组合物还可以包括线性或轻度支化的寡聚磷酸酯。

[0009] 超支化的寡聚磷酸酯可以包括在超支化的寡聚磷酸酯的各个部分中的寡聚磷酸酯、无规共-寡聚(磷酸酯-酯)(co-oligo(phosphonate ester)s)、嵌段共-寡聚(磷酸酯-酯)、无规共-寡聚(磷酸酯碳酸酯)、嵌段共-寡聚(磷酸酯碳酸酯)或其组合。在一些实施方案中,所述超支化的寡聚磷酸酯可以具有从约500克/摩尔至约5000克/摩尔的数均分子量,而在其他实施方案中,所述超支化的寡聚磷酸酯可以具有从约1500克/摩尔至约3000克/摩尔的数均分子量。在某些实施方案中,所述超支化的寡聚磷酸酯或其部分可以包括衍生自任何双酚的单元,并且在一些实施方案中,这样的单元可以衍生自双酚A,而在其他实施方案中,所述超支化的寡聚磷酸酯或其部分可以包括从约2至约20个衍生自支化剂的单元。在一些实施方案中,所述超支化的寡聚磷酸酯或其部分可以包括式I的单元:

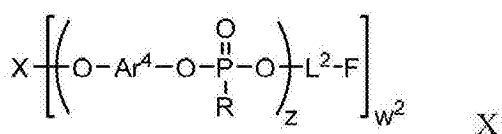
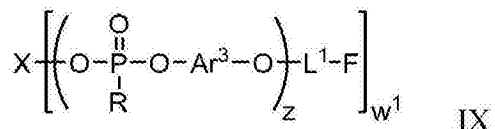


[0011] 其中Ar是芳香族基团,并且-O-Ar-O-衍生自雷琐酚、氢醌或双酚,R是C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯、C₂₋₂₀链炔、C₅₋₂₀环烷基或C₆₋₂₀芳基,并且n是从1至约10的整数。在特定的实施方案中,-O-Ar-O-可以衍生自双酚A、双酚F和4,4'-联苯二酚、酚酞、4,4'-硫代二苯酚、4,4'-磺酰基二苯酚、3,3,5-三甲基环己基二苯酚或其组合。

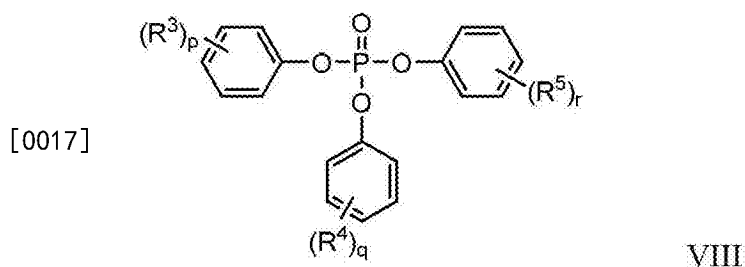
[0012] 在某些实施方案中,所述超支化的寡聚磷酸酯或其部分可以包括式VII的结构:



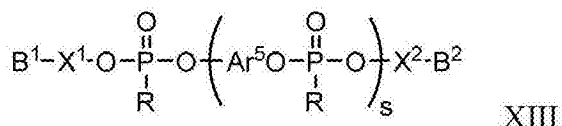
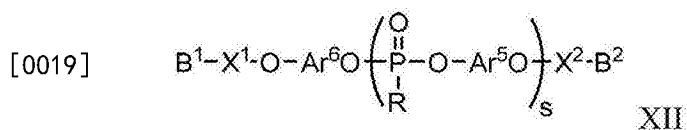
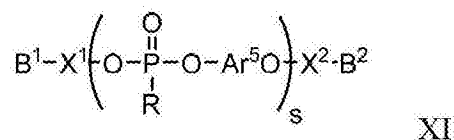
[0014] 其中B是超支化的寡聚磷酸酯,w是分支数目,v是不为零的整数,L是包括芳基基团、杂芳基基团或共价键的连接基团,并且F是反应性基团。在一些实施方案中,w可以从2至约10的整数。并且v可以从1至约5的整数。在其他实施方案中,每个F可以独立地是羟基、羧酸、胺、氰酸酯、异氰酸酯、环氧、缩水甘油醚、乙烯基、乙烯基酯、异丙烯基等及其组合。在一些实施方案中,B可以具有式IX或式X的结构:



[0016] 其中每个 Ar^3 和 Ar^4 独立地是芳香族基团并且 $-O-\text{Ar}-O-$ 衍生自具有一个或更多个芳基环的二羟基化合物,每个R独立地是 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯、 C_{2-20} 链炔、 C_{5-20} 环烷基或 C_{6-20} 芳基,每个 L^1 和 L^2 独立地是共价键或单一的芳基基团、联芳基基团、三芳基基团、四芳基基团,每个F独立地是反应性基团,每个X独立地是衍生自支化剂的单元,每个z是从1至约10的整数;并且每个 w^1 和 w^2 独立地是从1至5的整数。在一些实施方案中,包括 $-O-\text{Ar}^3-O-$ 和 $-O-\text{Ar}^4-O-$ 的每个 $-O-\text{Ar}-O-$ 可以衍生自雷琐酚、氢醌、双酚A、双酚F、以及4,4'-联苯二酚、酚酞、4,4'-硫代二苯酚、4,4'-磺酰基二苯酚、3,3,5-三甲基环己基二苯酚或其组合。在其他实施方案中,R可以是甲基,而在再其他实施方案中,X可以衍生自三芳基磷酸酯,如,举例来说,式VIII的化合物:

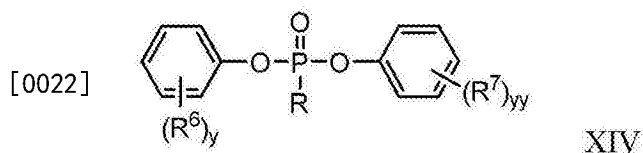


[0018] 其中每个 R^3 、 R^4 和 R^5 独立地是氢、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基并且p、q和r中的每个独立地是从1至5的整数。在某些实施方案中,X可以衍生自三苯基磷酸酯。在另外的实施方案中,两个或更多个X可以被式XI、式XII或式XIII,或其组合的配基(moiety)连接:



[0020] 其中每个 B^1 和 B^2 独立地是式XI或式X的超支化的寡聚磷酸酯,每个 Ar^5 和 Ar^6 独立地是芳香族基团,并且包括 $-O-Ar^5-O-$ 和 $-O-Ar^6-O-$ 的 $-O-Ar-O-$ 衍生自具有一个或更多个芳基环的二羟基化合物,每个 R 独立地是 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯(alkene)、 C_{2-20} 链炔(alkyne)、 C_{5-20} 环烷基或 C_{6-20} 芳基,每个 X^1 和 X^2 独立地是衍生自支化剂的单元,并且每个 s 独立地是从1至约10的整数。

[0021] 其他实施方案针对用于制备超支化的寡聚磷酸酯的方法,所述方法包括合并磷酸酯单体、支化剂和共-单体以创建单体混合物,所述单体混合物包括摩尔过量的所述共-单体和全部单体混合物的从约0.5摩尔%至约10摩尔%或更多的所述支化剂,加热所述单体混合物,向所述单体混合物添加聚合催化剂以创建反应混合物,以及维持聚合温度。在一些实施方案中,所述磷酸酯单体可以是式XIV的单体:



[0023] 其中每个 R^6 和每个 R^7 独立地是氢或 C_1-C_4 烷基, y 和 yy 独立地是1至5的整数,并且 R 是 C_1-C_4 烷基或 C_5-C_{10} 芳基。在某些示例性实施方案中,所述磷酸酯单体可以是二苯基甲基磷酸、甲基二苯氧基氧化膦或其组合。在一些实施方案中,所述共-单体可以是雷琐酚、氢醌、双酚A、双酚F、以及4,4'-联苯二酚、酚酞、4,4'-硫代二苯酚、4,4'-磺酰基二苯酚、3,3,5-三甲基环己基二苯酚或其组合。在各种实施方案中,所述聚合催化剂可以是四苯基磷或其衍生物,所述衍生物包括与四苯基磷缔合的阴离子,所述阴离子可以是,举例来说,四芳基硼氢化物、卤化物、或被取代的或未被取代的酚盐基团,并且在一些实施方案中,聚合(polymerization)可以是四苯基磷酚盐(tetraphenylphosphonium phenolate)。在特定的实施方案中,加热所述单体混合物和聚合催化剂可以在减压条件下实施,并且在一些实施方案中,可以实施加热反应混合物至从约100℃至约350℃的温度,并且可以贯穿该方法始终维持温度在该范围内。某些实施方案包括当酚的散出已停止时停止加热。在各种实施方案中,所述至少一种支化剂可以是,举例来说,均苯三甲酸、均苯四甲酸、偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸酐、三羟甲基丙烷、二甲基羟基对苯二甲酯、季戊四醇、藤黄酚、4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羟基苯基)-2-庚烯、4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羟基苯基)-庚烷、1,3,5-三-(4-羟基苯基)-苯、1,1,1-三-(4-羟基苯基)-乙烷、三-(4-羟基苯基)-苯基甲烷、2,2-双-[4,4-

双-(4-羟基苯基)-环己基]-丙烷、2,4-双-(4-羟基苯基)异丙基苯酚、2,6-双(2'-羟基-5'-甲基苯基)-4-甲基苯酚、2-(4-羟基苯基)-2-(2,4-二羟基苯基)丙烷、四-(4-羟基苯基)甲烷、四-[4-(4-羟基苯基异丙基)苯氧基]-甲烷、1,4-双-(4,4"-二羟基三苯基甲基)苯或其组合。在一些实施方案中,单体混合物还可以包括寡聚碳酸酯、碳酸酯单体、寡聚酯、酯单体或其组合,并且在这样的实施方案中,碳酸酯单体可以是,举例来说,二苯基碳酸酯、4-叔-丁基苯基-苯基碳酸酯、二-(4-叔-丁基苯基)碳酸酯、联苯-4-基-苯基碳酸酯、二-(联苯-4-基)碳酸酯、4-(1-甲基-1-苯基乙基)-苯基-苯基碳酸酯、二-[4-(1-甲基-1-苯基乙基)-苯基]碳酸酯或其组合。

[0024] 其他实施方案包括用于制备超支化的寡聚膦酸酯的方法,所述方法包括提供主要为端羟基的超支化的寡聚膦酸酯,合并所述主要为端羟基的超支化的寡聚膦酸酯与有效量的表氯醇,以及维持反应条件以创建主要为端环氧的寡聚膦酸酯。所述表氯醇的有效量可以在实施方案中变化并且可以是超支化的寡聚膦酸酯比表氯醇从约1:2至约1:10的比例。在一些实施方案中,所述主要为端羟基的超支化的寡聚膦酸酯或其部分可以包括寡聚膦酸酯、无规共-寡聚(膦酸酯-酯)、嵌段共-寡聚(膦酸酯-酯)、无规共-寡聚(膦酸酯碳酸酯)或嵌段共-寡聚(膦酸酯碳酸酯)。

[0025] 再其他实施方案针对包括超支化的寡聚膦酸酯的聚合物组合物,每个超支化的寡聚膦酸酯具有从0.05至约1.0的支化度,其中全部所述超支化的寡聚膦酸酯的约40%至约98%具有两个或更多个反应性末端基团,以及工程聚合物。各种实施方案的工程聚合物包括聚碳酸酯、环氧、环氧衍生的聚合物、聚环氧、苯并噁嗪、聚丙烯酸酯、聚丙烯腈、聚酯、聚(对苯二甲酸乙二醇酯)、聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)、聚(对苯二甲酸丁二醇酯)、不饱和聚酯、聚酰胺、聚苯乙烯、高冲击强度聚苯乙烯、聚脲、聚氨酯、聚膦酸酯、聚磷酸酯(polyphosphate)、聚(丙烯腈丁二烯苯乙烯)、聚酰亚胺、聚芳酯、聚(亚芳基醚)、聚乙烯、聚丙烯、聚苯硫醚、聚(乙烯基酯)、聚氯乙烯、双马来酰亚胺聚合物、聚酞、液晶聚合物、纤维素聚合物或其组合。在一些实施方案中,聚合物组合物还可以包括填充剂、短切或连续的玻璃纤维、金属纤维、有机纤维、芳酰胺纤维、碳纤维、碳纳米纤维、或陶瓷纤维、表面活性剂、有机粘结剂、聚合粘结剂、交联剂、偶联剂、稀释剂、抗滴试剂、氟化聚烯烃、硅酮、润滑剂、脱模剂、季戊四醇四硬脂酸酯、成核剂、抗静电剂、导电炭黑、碳纳米管、有机抗静电剂、聚亚烷基醚、烷基磺酸盐、全氟磺酸、全氟丁烷亚磺酸钾盐、含聚酰胺的聚合物、催化剂、色料、油墨、染料、抗氧化剂、稳定剂、金属亚膦酸盐、三聚氰胺氰尿酸盐、三聚氰胺衍生物、阻燃剂或其组合。

[0026] 另外的实施方案针对包括超支化的寡聚膦酸酯的制品,每个超支化的寡聚膦酸酯具有从0.05至约1.0的支化度,其中全部所述超支化的寡聚膦酸酯的约40%至约98%具有两个或更多个反应性末端基团。各种实施方案中的制品可以是在塑料上的覆层、金属上的覆层、陶瓷上的覆层、木产品上的覆层、自支撑膜、纤维、泡沫、模制品、纤维增强复合材料、支撑零件、电部件、电连接器、层合板、层合电路板、印刷线路层合板,壳体,用于电器装置、电视机、计算机、膝上型计算机、打印机、移动电话、视频游戏机、DVD播放器和立体声系统的子部件和部件。在某些实施方案中,制品可以是用于电部件、电连接器、印刷线路板(printed wiring board)、印刷电路板(printed circuit board)、电视机、计算机、膝上型计算机、打印机、复印机、扫描仪、移动电话、视频游戏机、DVD播放器、立体声系统、数字音乐播放器、手

持视频播放器、触摸屏,及其他这样的电子设备的层合材料(laminate)或纤维增强复合材料。

[0027] 附图说明:不适用

[0028] 详细描述:

[0029] 本发明的上述概括不意图描述本发明的每一个被说明的实施方案或每一个可能的实施方式。以下的详细的描述具体地举例说明这些实施方案。

[0030] 在描述本组合物和方法之前,要被理解的是,它们不限于所描述的具体的组成、方法学或实验计划(protocol),因为这些可以变化。还要被理解的是,本描述中所使用的术语只是针对描述特定的变体或实施方案的目的,并且不意图限制本发明的范围,本发明的范围将仅由所附的权利要求书限制。

[0031] 也必须注意的是,如在本文中以及在所附的权利要求书中所使用的,除非上下文中清楚地另外指出,单数形式“一(a)”、“一(an)”和“一(the)”包含复数引用。除非另有定义,本文中所使用的所有技术和科学术语具有本领域普通技术人员所通常理解相同含义。尽管与本文所描述的那些相似或等同的任何方法和材料都可被用于公开的实施方案的实践或测试,现在描述优选的方法、装置和材料。

[0032] “可选的”或“可选地”意为随后描述的事件或情形可以发生或可以不发生,并且所述描述包含事件发生的情况和事件不发生的情况。

[0033] “基本上不”意为在一些实施方案中,随后描述的事件最多可以发生约小于10%的时间或随后描述的组分最多可以是总的组合物的约小于10%,而在其他的实施方案中,最多约小于5%,而在再其他的实施方案中,最多约小于1%。

[0034] 如本文使用的术语“碳酸盐/酯(carbonate)”被给予其习惯含义,例如,包含二价带负电的原子团CO的碳酸的盐或该酸的不带电荷的酯。“二芳基碳酸酯”是具有至少两个与所述CO原子团联合的芳基基团的碳酸酯,二芳基碳酸酯的最主要的实施例是二苯基碳酸酯;然而,二芳基碳酸酯的定义不被限于此特定的实施例。

[0035] 术语“芳族二氢氧化物(aromatic dihydroxide)”意为包括具有至少两个被联合的羟基取代基的任意芳族化合物。“芳族氢氧化物”的实施例包括(但不限于)苯二醇(benzene diols),比如氢醌和任意双酚或含双酚的化合物。

[0036] 术语“烷基”或“烷基基团”是指支化的或未支化的1至20个碳原子的烃或基团,比如但不限于,甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、辛基、癸基、十四烷基、十六烷基、二十烷基、二十四烷基等。“环烷基”或“环烷基基团”是支化的或未支化的烃,其中所有的碳原子或一些碳原子被排列成环,比如但不限于,环戊基、环己基、甲基环己基等。术语“低级烷基”包括1至10个碳原子的烷基基团。

[0037] 术语“芳基”或“芳基基团”是指由一个或更多个稠合的环组成的单价芳族烃原子团或基团,其中至少一个环本质上是芳族的。芳基可以包括(但不限于)苯基、萘基(naphthyl)、联苯环体系等。芳基基团可以是未被取代的或者被各种取代基取代的,所述取代基包括(但不限于)烷基、烯基、卤化物、苄基、烷基醚或芳族醚、硝基、氰基等及其组合。

[0038] “取代基”是指代替化合物中的氢的分子基团,并且可以包括(但不限于)三氟甲基、硝基、氰基、C₁-C₂₀烷基、芳族基或芳基、卤化物(F、Cl、Br、I)、C₁-C₂₀烷基醚、卤代苄基、苄醚、芳族醚或芳基醚、羟基、烷氧基、氨基、烷基氨基(-NHR')、二烷基氨基(-NR'R')或其他不

妨碍二芳基烷基磷酸酯形成的基团。

[0039] 如本文限定的,“芳基醇(aryolol)”或“芳基醇基团”是在芳基环上具有羟基(OH)基团取代基的芳基基团。芳基醇的非限制性的实施例是苯酚、萘酚等。宽泛种类的芳基醇可以被用在本发明的实施方案中,并且是商业上可获得的。

[0040] 术语“烷醇”或“烷醇基团”是指包括1至20个碳原子或更多的具有至少一个羟基基团取代基的烷基的化合物。烷醇的实施例包括(但不限于)甲醇、乙醇、1-和2-丙醇、1,1-二甲基乙醇、己醇、辛醇等。烷醇基团可以可选地被如上文描述的取代基取代。

[0041] 术语“烯醇”或“烯醇基团”是指包括2至20个碳原子或更多的具有至少一个羟基基团取代基的烯烃的化合物。所述羟基可以被安排在任一同分异构体(顺式或反式)中。烯醇可以如上文描述的进一步被一个或更多个取代基取代,并且可以在本发明的一些实施方案中被用于代替烷醇。烯醇对于本领域技术人员来说是已知的并且很多是商业上容易获得的。

[0042] 如本文使用的,术语“阻燃的”、“耐燃的”、“耐火的”或“耐火性”,意指所述组合物呈现至少约27的极限氧指数(LOI)。“阻燃的”、“耐燃的”、“耐火的”或“耐火性”也可以指针对纺织品组合物的火焰参比标准ASTM D6413-99、火焰持续性测试NF P92-504,以及针对耐燃纤维和纺织品的类似的标准。耐火性也可以通过按照UL测试(主题94)测量续燃时间(after-burning time)来测试。在该测试中,在用十个测试样本所获得的结果的基础上给予被测试材料以UL-94 V-0、UL-94 V-1和UL-94 V-2的分级。简言之,这些UL-94-V-分级中的每一个的准则如下:

[0043] UL-94 V-0移去点火火焰后针对每个样本的全部火焰燃烧应该不超过10秒并且针对5个样本的全部火焰燃烧应该不超过50秒。全部测试样本不应该释放任何点燃脱脂棉絮(absorbent cotton wool)的滴出物(drip)。

[0044] UL-94 V-1:移去点火火焰后针对每个样本的全部火焰燃烧应该不超过30秒并且针对5个样本的全部火焰燃烧应该不超过250秒。全部测试样本不应该释放任何点燃脱脂棉絮的滴出物。

[0045] UL-94 V-2:移去点火火焰后针对每个样本的全部火焰燃烧应该不超过30秒并且针对5个样本的全部火焰燃烧应该不超过250秒。测试样本可以释放点燃脱脂棉絮的燃烧颗粒。

[0046] 耐火性也可以通过测量续燃时间被测试。这些测试方法提供一种用于测量和比较暴露于规定水平的辐射热能时的材料的表面可燃性的实验室测试程序,来测量暴露于火时的材料的表面可燃性。测试使用尽可能代表被评价的材料或组件的小的样本来进行。火焰沿着表面行进的速度取决于受试的材料、产品或组件的物理和热性质、样本安装方法和取向、火或热暴露的种类和水平、空气的可获得性以及周围的围绕物的性质。如果不同的测试条件被取代或最终使用条件被改变,也许不总是可能通过或从该测试来预测所测量的着火测试响应特性的改变。因此,只有在该程序中所描述的着火测试暴露条件下,结果是有效的。

[0047] 目前工艺水平致使聚酯阻燃的方法是使用添加剂,如溴化的化合物或含铝和/或磷的化合物。添加剂与聚酯的使用可能对由这些添加剂与聚酯生产的纤维的加工特性和/或机械性能具有有害的影响。此外,这些化合物中的一些是有毒的,并且经过一段时间以后

可以浸析(leach)进入环境,使得这些化合物的使用更不符合期望。在一些国家,某些溴化添加剂和含铝和/或磷的添加剂由于环境问题正在被逐步淘汰使用。

[0048] 如本文所使用的“分子量”,通常是通过相对黏度(η_{rel})和/或凝胶渗透色谱法(GPC)来确定。聚合物的“相对黏度”是通过在溶剂中溶解已知量的聚合物并且比较该溶液和纯溶剂(neat solvent)在恒定的温度下通过特别设计的毛细管(黏度计)所花费的时间来测量的。相对黏度是指示聚合物的分子量的量度。相对黏度的下降指示分子量下降,并且分子量的下降导致机械性质(如强度和韧性)的丧失,也是众所周知的。GPC提供关于聚合物的分子量和分子量分布的信息。已知聚合物的分子量分布对于性质是重要的,所述性质如热-氧化稳定性(由于末端基团的不同数量)、韧性、熔体流动、和耐火性,举例来说,当燃烧时,低分子量聚合物滴出更多。

[0049] 如本文所使用的,术语“韧性(toughness)”意为当被施加压力或被冲击时,材料抗断裂或抗破碎。存在各种可以用于确定材料韧性的标准化测试。一般地,使用膜或模塑样本定性确定韧性。

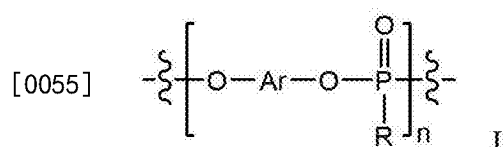
[0050] 如本文所使用的短语“当被剪切时的低黏度”、“剪切稀化(shear thinning)”或类似的短语,意为当材料被熔化并受到剪切力,如遇到某些种类的混合器时或当熔体迫于压力通过模(die)或具有类似的孔口(orifice)的主体(body)时,黏度降低。剪切稀化性能可以被转移到材料的共混物。因此,举例来说,超支化的寡聚膦酸酯或共-寡聚(膦酸酯碳酸酯)与热塑塑料的共混物可以展现剪切稀化,而单独的热塑塑料或热塑塑料与线性或轻度支化的寡聚膦酸酯或共-寡聚(膦酸酯碳酸酯)的共混物不会。剪切稀化可以用标准化的方法如剪切稀化指数(STI)来测量。STI代表在低的每分钟转数(rpm)剪切的黏度与在高的每分钟转数的黏度的比例,一般地,所述高的每分钟转数约十倍于低旋转速度。举例来说,低剪切可以是1rpm而高剪切可以是10rpm。STI值越高,材料展现的剪切稀化越大。

[0051] 本发明的实施方案针对反应性寡聚膦酸酯、无规或嵌段共-寡聚(膦酸酯-酯)和无规或嵌段共-寡聚(膦酸酯碳酸酯),用于制造这些寡聚的膦酸酯的方法,包括这样的寡聚的膦酸酯和其他单体、寡聚物或聚合物的聚合物组合物,用于制备这样的组合物的方法,包括寡聚的膦酸酯的制品和包括聚合物组合物的制品。在各种实施方案中,所述反应性寡聚膦酸酯、无规或嵌段共-寡聚(膦酸酯-酯)和共-寡聚(膦酸酯碳酸酯)可以包括反应性末端基团,如,举例来说,羟基末端基团、环氧末端基团、异氰酸酯末端基团、乙烯基末端基团、乙烯基酯末端基团、异丙烯基末端基团等及其组合。在一些实施方案中,所述反应性末端基团可以允许寡聚膦酸酯与聚合物组合物中的其他单体、寡聚物或聚合物化学反应导致交联或链延伸或其组合。举例来说,反应性末端基团,如羟基末端基团、环氧末端基团、乙烯基末端基团、乙烯基酯末端基团、异丙烯基末端基团或异氰酸酯末端基团能够与官能团如,但不限于,醇、羧酸及其盐、酸酐、酰氯、环氧、醛、酮、胺、硫醇、格氏试剂(Grignard reagent)、乙烯基基团、乙炔基团和氢氧化钠(sodium hydroxide acid)及其盐反应。当包括这些官能团的单体、寡聚物或聚合物与具有羟基末端基团、环氧末端基团、乙烯基末端基团、乙烯基酯末端基团、异丙烯基末端基团或异氰酸酯末端基团的寡聚的膦酸酯合并时,交联或链延伸或两者的组合可以发生。从而反应性寡聚膦酸酯、无规或嵌段共-寡聚(膦酸酯-酯)和无规或嵌段共-寡聚(膦酸酯碳酸酯)可以赋予耐燃性,同时不减损聚合物组合物的基础聚合物的机械性质。

[0052] 这样的实施方案的寡聚的磷酸酯可以是线性的或支化的,并且在某些实施方案中,寡聚的磷酸酯可以是超支化的。大体上,基于寡聚的磷酸酯终端总数的反应性末端基团的浓度可以是高的。举例来说,寡聚的磷酸酯可以具有从约80%至100%,约85%至约99%,或约90%至约98%的具有反应性末端基团的终端总数的百分比。在其他实施方案中,寡聚的磷酸酯的全部终端的大于90%可以具有反应性末端基团。对于其他实施方案的支化的或超支化的寡聚的磷酸酯,具有反应性末端基团的终端的总数的百分比可以是约50%至100%,约75%至约95%,或约80%至约90%,而在某些实施方案中,支化的或超支化的寡聚的磷酸酯的全部终端的大于80%可以具有反应性末端基团。

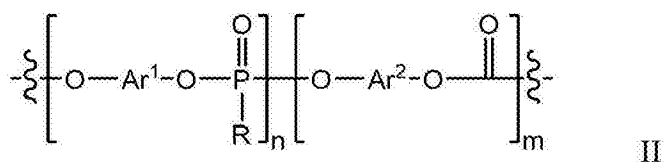
[0053] 为简单起见,贯穿于本公开的,术语“寡聚的磷酸酯”、“磷酸酯寡聚物”等将被诠释为指的是本文中所描述的包括寡聚磷酸酯、无规或嵌段共-寡聚(磷酸酯-酯)和无规或共-寡聚(磷酸酯碳酸酯)的任何类型的寡聚物。被这些术语涵盖的这样的寡聚物可以是线性的、轻度支化的(表明相对小数量的分支,举例来说,每寡聚物1-5个分支)或超支化(表明相对高数目的分支,举例来说,大于5)。尽管在具体的示例性的实施方案中单个类型的寡聚物可以被引出,本文中所描述的任何寡聚的磷酸酯可以被用于这样示例性的实施方案中。举例来说,使用寡聚的磷酸酯的示例性的陈述,可以用线性、轻度支化或超支化的寡聚的磷酸酯来实现,所述超支化的寡聚的磷酸酯可以是寡聚磷酸酯、无规或嵌段共-寡聚(磷酸酯-酯)和无规或嵌段共-寡聚(磷酸酯碳酸酯)型的寡聚的磷酸酯。

[0054] 本发明的实施方案不被寡聚磷酸酯、共-寡聚(磷酸酯-酯)或共-寡聚(磷酸酯碳酸酯)的类型所限制,并且在某些实施方案中,所述寡聚磷酸酯、共-寡聚(磷酸酯-酯)或共-寡聚(磷酸酯碳酸酯)可以具有在美国专利号6,861,499、7,816,486、7,645,850和7,838,604以及美国公开号2009/0032770中所描述和要求保护的结构,上述申请中的每个通过引用而被整体并入本文。简言之,这样的寡聚物可以包括衍生自二芳基烷基磷酸酯或二芳基芳基磷酸酯的重复单元。举例来说,在一些实施方案中,这样的磷酸酯寡聚物包括式I所阐明的结构单元:

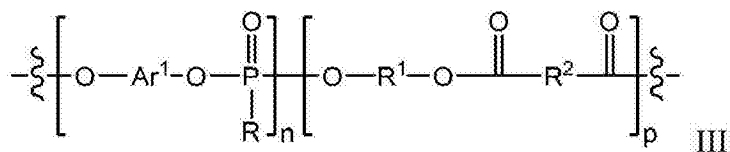


[0056] 其中,Ar是芳香族基团并且-O-Ar-O-可以衍生自具有一个或更多个可选地被取代的芳基环,如,但不限于,雷琐酚、氢醌和双酚(如双酚A、双酚F)以及4,4'-联苯二酚、酚酞、4,4'-硫代二苯酚、4,4'-磺酰基二苯酚、3,3,5-三甲基环己基二苯酚或这些的组合的二羟基化合物,R是C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯、C₂₋₂₀链炔、C₅₋₂₀环烷基或C₆₋₂₀芳基,并且n是从1至约20,1至约10,或2至约5的整数,或在这些范围之间的任何整数。

[0057] 在其他实施方案中,所述共-寡聚(磷酸酯碳酸酯)或共-寡聚(磷酸酯-酯)可以分别具有如,但不限于,式II和III的那些结构:



[0058]

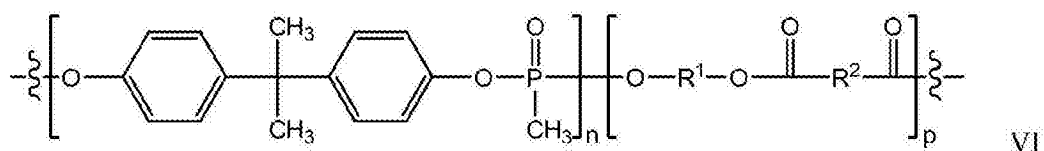
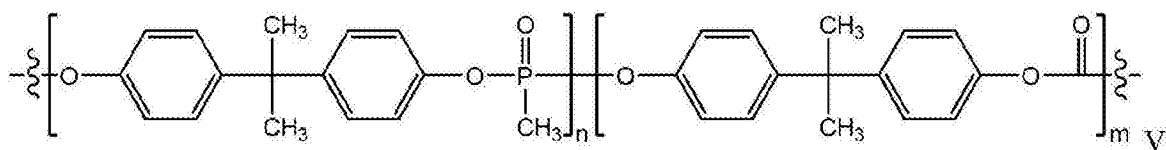
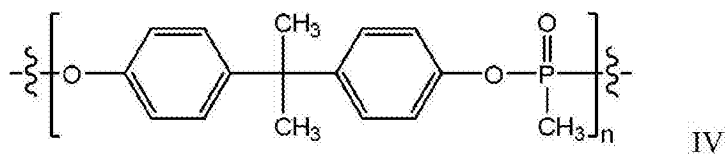


[0059] 及其组合的结构,其中 Ar 、 Ar^1 、 Ar^2 每个独立地是芳香族基团并且 $-\text{O}-\text{Ar}-\text{O}-$ 可以衍生自具有一个或更多个可选地被取代的芳基环,如,但不限于,雷琐酚、氢醌和双酚(如双酚A、双酚F)以及4,4'-联苯二酚、酚酞、4,4'-硫代二苯酚、4,4'-磺酰基二苯酚、3,3',5,5'-三甲基环己基二苯酚或这些的组合的二羟基化合物, R 是 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯、 C_{2-20} 链炔、 C_{5-20} 环烷基或 C_{6-20} 芳基, R^1 和 R^2 是脂肪族或芳香族烃,并且每个 m 、 n 和 p 可以是相同的或不同的,并且可以独立地是从1至约20,1至约10,或2至约5的整数,或在这些范围之间的任何整数。在某些实施方案中,每个 m 、 n 和 p 是大约相等的并且通常大于5或小于15。

[0060] 如由术语“无规”所指示的,各种实施方案的“无规共-寡聚(磷酸酯碳酸酯)”或“无规共-寡聚(磷酸酯-酯)”的单体被随机地并入聚合物链中,以致寡聚的磷酸酯链可以包括交替的磷酸酯和碳酸酯或者酯单体或短的区段(segment),在所述短的区段中若干磷酸酯或碳酸酯或酯单体被芳香族二羟化物所连接。这样的区段的长度可以在单个的无规共-寡聚(磷酸酯碳酸酯)或共-寡聚(磷酸酯-酯)之内变化。

[0061] 在特定的实施方案中, Ar 、 Ar^1 和 Ar^2 可以是双酚A并且 R 可以是甲基基团,条件是具有反应性末端基团的寡聚的磷酸酯包括无规和嵌段共-寡聚(磷酸酯碳酸酯)和共-寡聚(磷酸酯-酯)。这样的化合物可以具有如,但不限于,式IV、V和VI的结构:

[0062]



[0063] 及其组合的结构,其中 m 、 n 、 p 以及 R^1 和 R^2 中的每个如上文所描述的被定义。这样的共-寡聚(磷酸酯-酯)或共-寡聚(磷酸酯碳酸酯)可以是嵌段共-寡聚(磷酸酯-酯)、嵌段共-寡聚(磷酸酯碳酸酯),其中每个 m 、 n 和 p 大于约1,并且共聚物含有独特的重复的磷酸酯和碳酸酯嵌段或磷酸酯和酯嵌段。在其他实施方案中,寡聚的共-寡聚(磷酸酯-酯)或共-寡

聚(磷酸酯碳酸酯)可以是无规共聚物,其中每个m、n和p可以变化,并且可以是n是从1至约20、1至约10或2至约5的整数,其中m、n和p的总数是从1至约20、1至约10或2至约5的整数,或在这些范围之间的任何整数。

[0064] 特别针对共-寡聚(磷酸酯-酯)、共-寡聚(磷酸酯碳酸酯)、嵌段共-寡聚(磷酸酯-酯)和嵌段共-寡聚(磷酸酯碳酸酯),不希望受缚于理论,含碳酸酯成分(不论作为碳酸酯嵌段或无规排列的碳酸酯单体)的寡聚物可以提供超越单独衍生自磷酸酯的寡聚物的提高的韧性。这样的共-寡聚物也可以提供更高的玻璃化转化温度, T_g , 以及超越磷酸酯寡聚物的更好的热稳定性。

[0065] 某些实施方案的共-寡聚(磷酸酯碳酸酯)可以由至少20摩尔百分数(mole%)的二芳基烷基磷酸酯或可选地被取代的二芳基烷基磷酸酯、一种或更多种二芳基碳酸酯以及一种或更多种芳香族二羟化物合成,其中高纯度二芳基烷基磷酸酯的摩尔百分数是基于酯基转移组分的总量(即,总的二芳基烷基磷酸酯和总的二芳基碳酸酯)的。同样地,某些实施方案的共-寡聚(磷酸酯-酯)可以由至少20摩尔百分数的二芳基烷基磷酸酯或可选地被取代的二芳基烷基磷酸酯、一种或更多种二芳基酯以及一种或更多种芳香族二羟化物合成,其中高纯度二芳基烷基磷酸酯的摩尔百分数是基于酯基转移组分的总量的。

[0066] 寡聚的磷酸酯、无规或嵌段共-寡聚(磷酸酯碳酸酯)和共-寡聚(磷酸酯-酯)的磷酸酯含量和碳酸酯含量可以在多个实施方案之间变化,并且实施方案不受磷酸酯和/或碳酸酯含量或者磷酸酯和/或碳酸酯含量的范围所限制。举例来说,在一些实施方案中,所述共-寡聚(磷酸酯碳酸酯)或共-寡聚(磷酸酯-酯)可以具有磷含量,所述磷含量是全部寡聚物的从约1%至约12%重量的磷酸酯含量的指示,而在其他实施方案中,所述磷含量可以是全部寡聚物的从约2%至约10%重量。

[0067] 在一些实施方案中,寡聚磷酸酯、无规或嵌段共-寡聚(磷酸酯-酯)和共-寡聚(磷酸酯碳酸酯)的分子量(如由基于聚苯乙烯标度的凝胶渗透色谱(gel permeation chromatography)所确定的重均分子量)范围可以是从约500克/摩尔至约18,000克/摩尔,或在这个范围之内任何值。在其他实施方案中,所述分子量范围可以是从约1500克/摩尔至约15,000克/摩尔、约3000克/摩尔至约10,000克/摩尔,或在这些范围之内任何值。在再其他实施方案中,所述分子量范围可以是从约700克/摩尔至约9000克/摩尔、约1000克/摩尔至约8000克/摩尔、约3000克/摩尔至约4000克/摩尔,或在这些范围之内任何值。

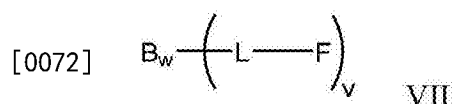
[0068] 各种实施方案的超支化的寡聚物具有高度支化结构和高的官能度(即,化学反应性)。这样的超支化的寡聚物的支化结构创建了高浓度的末端基团(terminal group),几乎在每个分支的末端有一个所述末端基团,所述末端基团可以包括反应性官能团(如羟基末端基团、环氧末端基团、乙烯基末端基团、乙烯基酯末端基团、异丙烯基末端基团、异氰酸酯末端基团等)。在一些实施方案中,当比较于线性寡聚的磷酸酯时,所述超支化的寡聚物可以具有独特的化学和物理性质的组合。举例来说,高的支化度可以阻止结晶并且不会导致链缠结,所以超支化的寡聚物可以展现在有机溶剂中的可溶性,以及特别是当剪切时低的溶液黏度和熔体黏度。

[0069] 在一些实施方案中,所述超支化的寡聚物可以含有不是完美地(即,绝对规则地)排列的分支。举例来说,在单一的超支化的寡聚物上的各种分支可以具有不同的长度、官能团组成等及其组合。因此,在一些实施方案中,本发明的超支化的寡聚物可以具有宽的分子

量分布。在其他实施方案中,本发明的超支化的寡聚物可以是完美分支的,包括几乎相同的分支,并且具有单分散的分子量分布。

[0070] 本发明的超支化的寡聚物的支化度可以被定义为每分子分支基团的数均分数(即,末端基团加上分支单体单元比末端基团、分支单体单元和线性单体单元的总数的比例)。对于线性寡聚物,被每分子分支基团的数均分数所定义的支化度是零,而对于理想的树状分子,支化度是一。超支化的寡聚物可以具有介于线性寡聚物和理想树状分子之间的中间的支化度。举例来说,超支化的寡聚物的支化度可以从约0.05至约1、约0.25至约0.75、或约0.3至约0.6,并且在某些实施方案中,所述超支化的寡聚物可以具有约0.5的分支基团的数均分数。

[0071] 本发明的超支化的寡聚物可以由下面的结构式VII所大体表述:



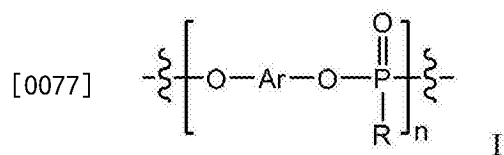
[0073] 其中B是超支化的寡聚物并且w是分支数目,v是不为零的整数,L是连接基团,并且F是反应性基团。

[0074] 连接基团(L)可以是与针对上文所描述的寡聚磷酸酯、共-寡聚(磷酸酯-酯)或共-寡聚(磷酸酯碳酸酯)的单体的化学性质(chemistry)相容的任何配基。举例来说,在一些实施方案中,L可以是衍生自芳基或杂芳基基团的任何单元,所述芳基或杂芳基基团包括单一的芳基基团、联芳基基团、三芳基基团、四芳基基团等等。在其他实施方案中,L可以是直接将功能团(F)连接于超支化寡聚物的共价键,并且在再其他实施方案中,L可以是支化或不可以支化的C₁-C₁₀烷基、C₂-C₂₀链烯或C₂-C₂₀链炔。

[0075] 连接基团(L)允许一个或更多个官能团(F)附接到超支化的寡聚物的每个分支终端(termination)。在一些实施方案中,每个分支终端可以具有附接的连接基团,而在其他实施方案中,超支化的寡聚物(B)的一个或更多个分支终端可以不具有附接的连接基团。这样的不具有附接的连接基团的分支终端可以以与超支化的寡聚物的单体单元缔合的羟基基团或苯酚基团端化。对于包括连接基团(L)的分支终端,每个连接基团可以具有从0至5或更多个被缔合的官能团。因此,在一些实施方案中,反应性超支化的寡聚物的一个或更多个连接基团可以不具有附接的官能团,以致与该连接基团缔合的分支终端是基本上无反应性的。在其他实施方案中,反应性超支化的寡聚物的一个或更多个连接基团可以具有一个或更多个附接的官能团,以提供分支终端,所述分支终端与其他单体、寡聚物或聚合物潜在反应;而在再其他实施方案中,反应性超支化的寡聚物的一个或更多个连接基团可以具有多个附接的官能团。举例来说,与三芳基基团缔合的芳基基团中的两个可以包括官能团(F),伴随以第三芳基基团将所述连接基团附接到超支化的聚合物或寡聚物。官能团(F)在实施方案之间可以变化并且可以是能够与其他化学配基反应的任何化学配基。官能团(F)的非限制性的实施例包括羟基、羧酸、胺、氰酸酯、异氰酸酯、环氧、缩水甘油醚、乙烯基等及其组合。本发明的反应性超支化的寡聚物可以与各种官能团如环氧、酸酐、被活化的卤化物、羧酸、羧酸酯、异氰酸酯、醛、乙烯基、乙炔和硅烷反应。这些基团可以存在于用于聚合物组合物的制备的其他单体、寡聚物或聚合物上。

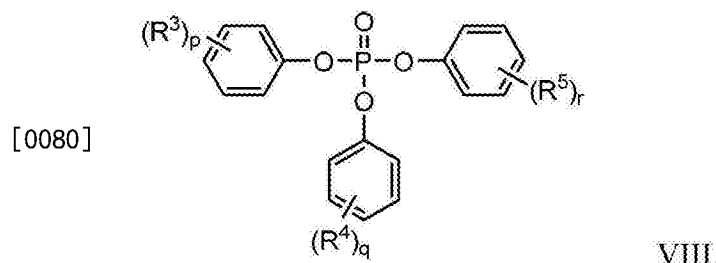
[0076] 具有上文所呈现的一般结构的超支化的寡聚物部分(B)可以是含超支化的寡聚物的任何磷酸酯。举例来说,在一些实施方案中,这样的超支化的寡聚物可以包括衍生自二芳

基烷基-或二芳基芳基磷酸酯的重复单元,而某些实施方案,这样的超支化的寡聚物可以具有包括式I的单元的结构:



[0078] 其中Ar是芳香族基团并且-O-Ar-O-可以衍生自具有一个或更多个可选地被取代的芳基环,如,但不限于,雷琐酚、氢醌和双酚(如双酚A、双酚F)以及4,4'-联苯二酚、酚酞、4,4'-硫代二苯酚、4,4'-磺酰基二苯酚、3,3,5-三甲基环己基二苯酚或这些的组合的化合物,R是C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯、C₂₋₂₀链炔、C₅₋₂₀环烷基或C₆₋₂₀芳基,并且n是从1至约20,1至约10,或2至约5的整数,或在这些范围之间的任何整数。

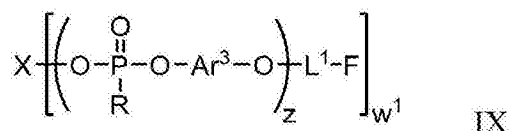
[0079] 这样的实施方案的超支化的寡聚物(B)还可以包括衍生自支化剂或多重官能(multifunctional)芳基多重官能联芳基基团、多重官能三芳基基团、多重官能四芳基等的单元。在一些实施方案中,衍生自支化剂的单元可以是衍生自,举例来说,多官能(polyfunctional)酸、多官能甘醇或酸/甘醇杂合物(hybrids)。在其他实施方案中,所述超支化的寡聚的磷酸酯可以具有衍生自三或四羟基芳香族化合物或三芳基或四芳基磷酸酯、三芳基或四芳基碳酸酯或三芳基或四芳基酯或其组合的单元,如,但不限于,均苯三甲酸、均苯四甲酸、偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸酐、三羟甲基丙烷、二甲基羟基对苯二甲酯、季戊四醇等及其组合。这样的支化剂提供在所述超支化的寡聚物的磷酸酯之内的分支点(branch point)。在特定的实施方案中,所述支化剂可以是三芳基磷酸酯,如,举例来说,式VIII的那些:



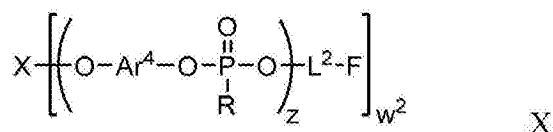
[0081] 其中每个R³、R⁴和R⁵可以独立地是氢、C₁-C₄烷基,并且p、q和r中的每个独立地是从1至5的整数。

[0082] 分支的数量(w)可以直接正比于衍生自支化剂的单元的数量并且可以是约2至约20的任何整数。在一些实施方案中,n可以是大于3、大于5或大于10的整数或在这些范围内的任何值的整数,并且在其他实施方案中,n可以是约5至约20、约5至约15、约5至约10,或在这些范围之间的任何值。

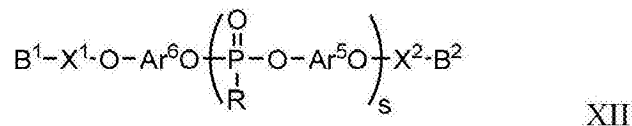
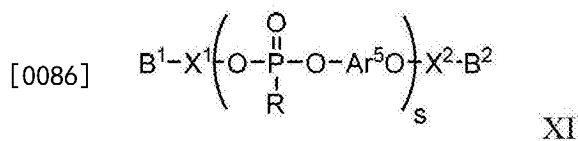
[0083] 某些实施方案的反应性超支化的磷酸酯可以具有一结构,在所述结构中B具有式IX或式X:



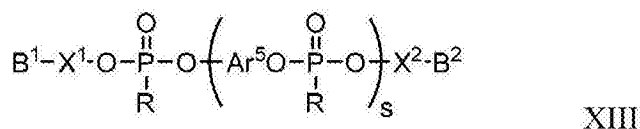
[0084]



[0085] 其中每个 Ar^3 和 Ar^4 独立地是芳香族基团并且 $-\text{O}-\text{Ar}^3-\text{O}-$ 和 $-\text{O}-\text{Ar}^4-\text{O}-$ 可以衍生自具有一个或更多个可选地被取代的芳基环,如,但不限于,雷琐酚、氢醌和双酚(如双酚A、双酚F)以及4,4'-联苯二酚、酚酞、4,4'-硫代二苯酚、4,4'-磺酰基二苯酚、3,3,5-三甲基环己基二苯酚或这些的组合的二羟基化合物,每个 L^1 和 L^2 独立地是共价键或包括单一的芳基基团、联芳基基团、三芳基基团、四芳基基团等的芳基或杂芳基基团,R可以是 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯、 C_{2-20} 链炔、 C_{5-20} 环烷基或 C_{6-20} 芳基,z是从1至约20、1至约10或2至约5的整数,或在这些范围之间的任何整数,并且每个 w^1 和 w^2 独立地是1至5.X可以衍生自上文所描述的任何支化剂。在一些实施方案中,在单个的B中的X可以是相同的分子,以致具有式VII的结构分支和式VII可以自相同的支化剂(X)分子延伸。在特定的实施方案中,X可以是如上文所描述的式VIII的三芳基磷酸酯。在其他实施方案中,可以如式XI、式XII或式XIII所阐明的连接两个或更多个X:



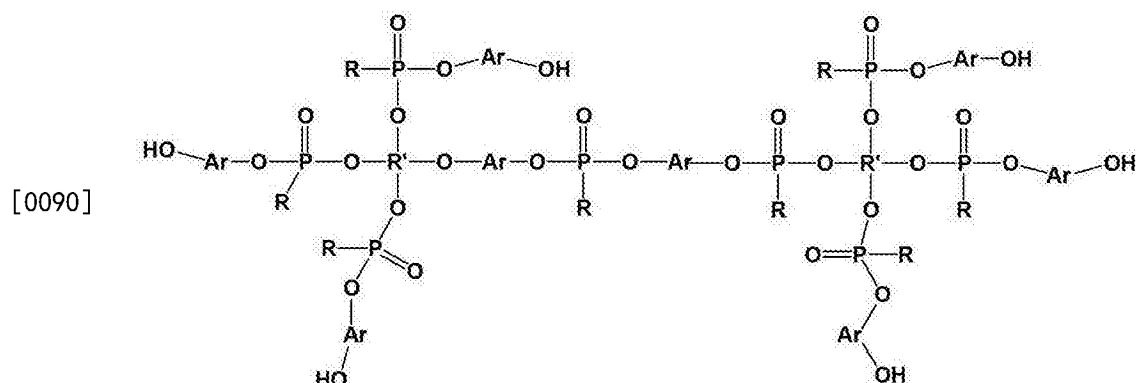
[0087]



[0088] 其中每个 B^1 和 B^2 独立地是如上文所描述的超支化的聚合物,每个 X^1 和 X^2 独立地是如上文所描述的支化剂,每个 Ar^5 和 Ar^6 独立地是芳香族基团,并且 $-\text{O}-\text{Ar}^5-\text{O}-$ 和 $-\text{O}-\text{Ar}^6-\text{O}-$ 可以衍生自具有一个或更多个可选地被取代的芳基环,如,但不限于,雷琐酚、氢醌和双酚(如双酚A、双酚F)以及4,4'-联苯二酚、酚酞、4,4'-硫代二苯酚、4,4'-磺酰基二苯酚、3,3,5-三甲基环己基二苯酚或这些的组合的二羟基化合物,每个R是如上文所定义的,并且s是从1至约20、1至约10或2至约5的整数或在其间的任何整数。在各种实施方案中,单个的反应性超支化的寡聚物可以具有这样的结构,在所述结构中所述寡聚物的部分可以是式I和VIII至XIII中的任何一个。因此,实施方案涵盖具有上文所提供的化学式的任何组合的反应性超支化的寡聚物。在其他实施方案中,反应性超支化的寡聚物可以基本上由上文所呈现的化学式的一种或两种结构构成。举例来说,超支化的寡聚物可以由两种单元构成,所述单元衍生自通过式XI的结构与式IX的分支连接支化剂(X),或者超支化的寡聚物可以由三个或

四个支化剂构成,所述支化剂通过式XI和XIII的结构与具有结构式IX的分支连接。当然,如上文所讨论的,化学式的任何组合都是可能的并且可以存在于单一的反应性超支化的寡聚物中。

[0089] 下面提供本发明的反应性超支化的寡聚物示例性的代表:



[0091] 其中Ar是芳基或杂芳基基团,R是C₁-C₄烷基或芳基基团,并且R'是衍生自支化剂的烷基或芳香族基团。

[0092] 在一些实施方案中,超支化的寡聚磷酸酯、无规或嵌段共-寡聚(磷酸酯-酯)和共-寡聚(磷酸酯碳酸酯)的分子量(由基于聚苯乙烯标度的凝胶渗透色谱确定的重均分子量)范围可以从约500克/摩尔至约18,000克/摩尔或在这个范围内的任何值。在其他实施方案中,分子量范围可以从约1500克/摩尔至约15,000克/摩尔、约3000克/摩尔至约10,000克/摩尔或在这些范围内的任何值。在再其他实施方案中,分子量范围可以从约700克/摩尔至约9000克/摩尔、约1000克/摩尔至约8000克/摩尔、约3000克/摩尔至约4000克/摩尔或在这些范围内的任何值。

[0093] 超支化的寡聚的磷酸酯、无规或嵌段共-寡聚(磷酸酯碳酸酯)和共-寡聚(磷酸酯-酯)的磷酸酯和碳酸酯含量可以在实施方案之间变化,并且实施方案不被磷酸酯和/或碳酸酯含量或磷酸酯和/或碳酸酯含量的范围所限制。举例来说,在一些实施方案中,所述共-寡聚(磷酸酯碳酸酯)或共-寡聚(磷酸酯-酯)可以具有全部寡聚物的从约2%至约12%重量、2%至约10%重量或少于10%重量的磷含量。

[0094] 各种实施方案的反应性超支化的寡聚物可以具有基于通过已知的滴定方法所确定的分支终端总数的大于约40%或大于约50%的反应性末端基团。在某些实施方案中,反应性超支化寡聚物可以具有基于通过滴定方法所确定的分支终端总数的大于约75%或大于约90%的反应性末端基团。在另外的实施方案中,反应性超支化的寡聚物可以具有基于分支终端总数的从约40%至约98%的反应性末端基团、约50%至约95%的反应性末端基团或从约60%至约90%的末端基团。如上文所讨论的单个的分支终端可以具有多于一个反应性末端基团。因此,在一些实施方案中,反应性超支化的寡聚物可以具有大于100%的反应性末端基团。如上文所讨论的,术语“反应性末端基团”用于描述位于分支终端的任何化学配基,所述化学配基能够与其他化学配基反应。大量反应性官能团在本领域是已知的,并且被本发明所涵盖。在特定的实施方案中,反应性末端基团可以是羟基、环氧、乙烯基或异氰酸酯基团。

[0095] 不希望受缚于理论,由于其超支化的性质,本发明的反应性超支化的寡聚物在被剪切时可以展现与线性寡聚的磷酸酯相比低的熔体黏度。因此,本文所描述的反应性超支化的寡聚物可以与单体、寡聚物和聚合物共混而不减损熔体可加工性。因此,各种实施方案

的超支化的寡聚磷酸酯可以提供更好的可熔性和改进的加工性。另外,本发明的反应性超支化的寡聚物可以具有较高的分子量并且提供更好的反应性以增加交联并改进聚合物组合物的韧性以超越使用线性寡聚的磷酸酯制备的类似的组合物。在一些实施方案中,本发明的反应性超支化的寡聚物可以被用作热塑塑料(thermoplastics)中的反应性或非反应性添加剂以改进剪切稀化。举例来说,超支化的寡聚物可以被制备为不具有或具有非常少的反应性末端基团,其可以用于改进加入了所述寡聚物的聚合物的剪切稀化而不反应或交联。

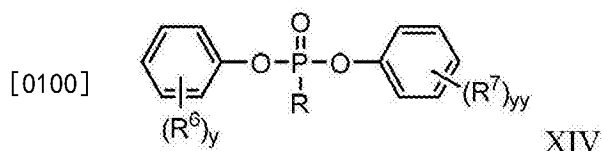
[0096] 包括线性和超支化的寡聚磷酸酯的各种实施方案的寡聚的磷酸酯可以展现高的分子量和/或窄的分子量分布(即,低的多分散性)。举例来说,在一些实施方案中,所述寡聚的磷酸酯可以具有有如由 η_{rel} 或GPC所确定的约1,000克/摩尔至约18,000克/摩尔的重均分子量(M_w),而在其他实施方案中,寡聚的磷酸酯可以具有有如由 η_{rel} 或GPC所确定的从约1,000克/摩尔至约15,000克/摩尔的 M_w 。在这样的实施方案中,数均分子量(M_n)可以是从约1,000克/摩尔至约10,000克/摩尔,或从约1,000克/摩尔至约5,000克/摩尔,并且在某些实施方案中 M_n 可以大于约1,200克/摩尔。这样的寡聚的磷酸酯的窄的分子量分布(即, M_w/M_n)在一些实施方案中可以是从约1至约7而在其他实施方案中是从约1至约5。在再其他实施方案中,共-寡聚(磷酸酯碳酸酯)可以具有从约1.01至约1.20的相对黏度(η_{rel})。不希望受缚于理论,本发明的寡聚的磷酸酯的相对高的分子量和窄的分子量分布可以赋予性质的优越组合。举例来说,实施方案的寡聚的磷酸酯是极其阻燃的并展现优越的水解稳定性并且可以在与寡聚的磷酸酯合并的聚合物上赋予这样的特性以产生如下文所描述的那些的聚合物组合物。另外,实施方案的寡聚的磷酸酯大体上展现包括,举例来说,良好的热和机械性能的加工特性的卓越的组合。

[0097] 一些实施方案针对用于制造本发明的寡聚的磷酸酯的方法。如上文所描述的那些的线性寡聚物大体上可以通过在美国专利号6,861,499、7,816,486、7,645,850和7,838,604和美国公开号2009/0032770中所描述的方法来制备,所述方法通过引用以上专利被并入本文。在一些实施方案中,聚合时间可以被减少以降低被并入寡聚物的单体单元的数量。在其他实施方案中,可以在反应混合物中提供摩尔过量的具有羟基官能团的单体单元(如,举例来说,芳香族二羟基化合物、二羟基的苯酚或双酚),以增加线性寡聚物的两个终端含有羟基末端基团的可能性。

[0098] 其他实施方案针对用于制造反应性超支化的寡聚物的方法。举例来说,在各种实施方案中,反应性超支化的寡聚物可以通过提供单体混合物来制备,所述单体混合物如,举例来说,磷酸酯和共-单体,在共-寡聚(磷酸酯碳酸酯)的情况下,磷酸酯、共-单体和碳酸酯单体或寡聚物,或者在共-寡聚(磷酸酯-酯)的情况下,所述磷酸酯与共-单体可以与酯单体或寡聚物合并。反应混合物可以包括单体混合物(如上文所描述的那些)、支化剂、催化剂以及各种溶剂和共-试剂。在一些实施方案中,这样的方法可以包括加热所述反应混合物的步骤,而在其他实施方案中,所述方法可以包括在加热除去反应的挥发性副产物期间向所述反应混合物施加真空。

[0099] 在某些实施方案中,单体混合物的组分可以在实施方案之间变化并且可以取决于将被合成的寡聚物或共-寡聚物的类型。举例来说,某些实施方案包括磷酸酯单体,如磷酸二芳基酯或二芳基磷酸酯。这样的磷酸酯单体可以具有任何结构,并且在一些实施方案中,

可以具有通式XIV：



[0101] 其中每个 R^6 和每个 R^7 可以独立地是氢、 C_1 - C_4 烷基，每个 y 和 yy 独立地是1至5的整数，并且 R 可以是 C_1 - 20 烷基、 C_2 - 20 链烯、 C_2 - 20 链炔、 C_5 - 20 环烷基或 C_6 - 20 芳基。在一些实施方案中，膦酸二芳基酯可以是二苯基甲基膦酸酯(DPP)或甲基二苯氧基氧化膦(methyldiphenoxyphosphine oxide)。

[0102] 不希望受缚于理论，在本发明的寡聚的膦酸酯的制备中，高纯度的二芳基烷基膦酸酯或可选地被取代的二芳基烷基膦酸酯的使用，并且在特定的实施方案中，高纯度DPP的使用可以提供超越现有技术中所描述的类似的聚合物或寡聚物的改进的性质。术语“高纯度”，针对二芳基烷基膦酸酯或可选地被取代的二芳基烷基膦酸酯和DPP，描述了少于约0.15%重量、少于约0.11%重量，并且在某些实施方案中，少于约0.05%重量的总酸性组分。这样的酸性组分在本领域已知并且可以包括，但不限于，磷酸、膦酸、甲基膦酸和甲基膦酸单苯基酯(methyl phosphonic acid mono phenylester)。因为在本发明的无规共聚物的制备中所使用的二芳基烷基膦酸酯、可选地被取代的二芳基烷基膦酸酯或DPP包括低水平的这样的酸性组分，所以使用这些高纯度的膦酸酯单体生产的寡聚的膦酸酯可以包括显著降低的水平的酸性组分污染物(contaminants)。在一些实施方案中，实施方案的寡聚的膦酸酯可以基本上不包括酸性组分污染物，而在其他实施方案中，实施方案的寡聚的膦酸酯可以包括，举例来说，少于约0.15%重量、少于约0.10%重量，并且在某些实施方案中，少于约0.05%重量的总酸性组分。

[0103] 共-单体可以是能够与上文的聚合反应中所描述的膦酸酯单体反应的任何单体、寡聚物或聚合物。举例来说，在一些实施方案中，所述共-单体可以是芳香族二羟基化合物、二羟基苯酚、双酚等或其组合。这样的化合物的特定的实施例包括，但不限于，雷琐酚、氢醌和双酚(如双酚A、双酚F)以及4,4'-联苯二酚、酚酞、4,4'-硫代二苯酚、4,4'-磺酰基二苯酚、3,3,5-三甲基环己基二苯酚。任何这样的化合物或这样的化合物的组合可以被用于实施方案的方法中。

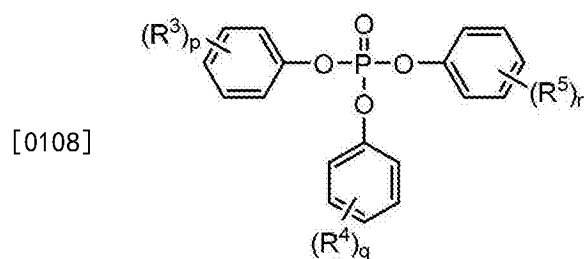
[0104] 在包括碳酸酯单体的实施方案中，碳酸酯单体可以是本领域所已知的任何双官能的碳酸酯或其组合。在一些实施方案中，所述碳酸酯单体可以是二芳基碳酸酯单体，如，但不限于，二苯基碳酸酯、4-叔-丁基苯基-苯基碳酸酯、二-(4-叔-丁基苯基)碳酸酯、联苯-4-基-苯基碳酸酯，二-(联苯-4-基)碳酸酯、4-(1-甲基-苯乙基)-苯基-苯基碳酸酯、二-[4-(1-甲基-1-苯乙基)-苯基]碳酸酯等及其组合。在某些实施方案中，所述碳酸酯单体可以是二苯基碳酸酯。

[0105] 各种实施方案的方法中所使用的支化剂可以变化并且可以作为单独的成分被包括或可以通过聚合催化剂与二羟基化合物的作用原位生成。举例来说，原位支化剂可以通过裂解(splitting)或弗里斯重排(Fries rearrangements)由二羟基化合物形成。不希望受缚于理论，反应混合物(如上文所描述的那些)中的双酚A的一部分可以自发地进行反应，所述反应增加从双酚A分子延伸的反应性羟基基团的数量，并且这样的双酚A分子可以起到

支化剂的作用。双酚A和其他类似的芳香族二羟基化合物可以被称为“可裂解的”二羟基化合物,因为所述二羟基化合物在缩聚条件下可以进行这些反应以形成原位支化物种(species)。

[0106] 在一些实施方案中,支化剂可以是多官能酸、多官能甘醇或酸/甘醇杂合物。在其他实施方案中,超支化的寡聚的膦酸酯可以具有衍生自三或四羟基芳香族化合物或三芳基或四芳基膦酸酯、三芳基或四芳基碳酸酯或三芳基或四芳基酯或其组合的单元,如,但不限于,均苯三甲酸、均苯四甲酸、偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸酐、三羟甲基丙烷、二甲基羟基对苯二甲酯、季戊四醇等及其组合。这样的支化剂提供在超支化的寡聚的膦酸酯之内的分支点。

[0107] 在特定的实施方案中,所述支化剂可以是三芳基膦酸酯,如,举例来说,式VIII的那些:



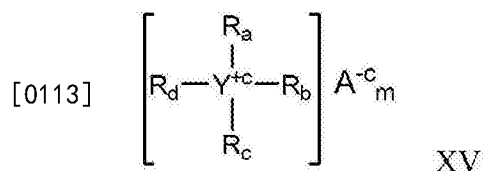
[0109] 其中每个 R^3 、 R^4 和 R^5 可以独立地是氢、 C_1 - C_4 烷基,并且 p 、 q 和 r 中的每个独立地是从1至5的整数。在各种实施方案中,所述支化剂可以是1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷、磷酸三芳基酯、三和四官能的碳酸酯或酯等及其组合,并且在某些示例性的实施方案中,所述支化剂可以是三苯基膦酸酯。在某些实施方案中,用于制备实施方案的寡聚的膦酸酯的三羟基和四羟基化合物可以包括,但不限于,藤黄酚、4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羟基苯基)-2-庚烷、4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羟基苯基)-庚烷、1,3,5-三-(4-羟基苯基)-苯、1,1,1-三-(4-羟基苯基)-乙烷、三-(4-羟基苯基)-苯基甲烷、2,2-双-[4,4-双-(4-羟基苯基)-环己基]-丙烷、2,4-双-(4-羟基苯基)异丙基苯酚、2,6-双-(2'-羟基-5'-甲基苄基)-4-甲基苯酚2-(4-羟基苯基)-2-(2,4-二羟基苯酚)-丙烷、四-(4-羟基苯基)甲烷、四-[4-(4-羟基苯基异丙基)苯氧基]-甲烷、1,4-双-(4,4"-二羟基三苯基甲基)苯等及其组合和混合物。

[0110] 无论在加热之前合并支化剂和其他单体、在加热已经开始后加入或两者都有,被加入反应的支化剂的量可以是类似的并且可以在实施方案之间变化。在各种实施方案中,可以从约0.5摩尔百分数或约1摩尔百分数直至约10摩尔百分数或更大的量提供所述支化剂。举例来说,在一些实施方案中,所提供的全部支化剂可以是1摩尔百分数或更多,2摩尔百分数或更多,3摩尔百分数或更多,4摩尔百分数或更多,5摩尔百分数或更多,6摩尔百分数或更多,7摩尔百分数或更多,8摩尔百分数或更多,9摩尔百分数或更多,10摩尔百分数或更多。在一些实施方案中,共-单体,如芳香族二羟基化合物、二羟基酚(dihydric phenol)、双酚或其组合可以以超过膦酸酯单体和支化剂的全部,并且在包括碳酸酯组分的实施方案中,超过所述膦酸酯单体、支化剂和碳酸酯单体的全部的摩尔过量被提供在单体混合物中。不希望受缚于理论,二羟基化合物的摩尔过量可以提高本发明的反应性超支化的寡聚物中的羟基终端的数量以允许具有主要为羟基终端的寡聚物的产生。

[0111] 实施方案的方法一般可能需要催化剂,并且对促进酯基转移或缩合有用的本领域

已知的任何催化剂可以结合本文所描述的方法使用。举例来说,在一些实施方案中,寡聚催化剂可以包括催化剂的混合物,并且在一些情况中,包括助催化剂。在一些实施方案中,催化剂可以是碱金属、碱土金属或其他金属的金属催化剂,如,但不限于,苯酚钠。

[0112] 在其他实施方案中,在本发明的方法中有用的催化剂可以不含有碱金属、碱土金属或其他金属阳离子。这样的催化剂可以通过在缩合反应期间加热而通过蒸发、升华或热分解与其他挥发性成分一起被移去。因为所生产的材料不含有金属,反应性超支化的寡聚物的附加的优势可以是改进的水解稳定性。在特定的实施方案中,这样的寡聚催化剂可以具有式XV:



[0114] 其中Y可以是氮、磷或砷,+c代表与Y缔合的电荷, R_a 、 R_b 、 R_c 和 R_d 可以独立地是苯基、叔-丁基、甲基、乙基、丙基、丁基或其他基团,条件是所述催化剂充当寡聚催化剂,并且A是平衡阴离子,如,但不限于,酚盐、醋酸盐、硼氢化物、卤素、氢氧化物、丙酸盐、甲酸盐、丁酸盐等,并且-c是与所述A缔合的电荷。在一些实施方案中,Y是磷, R_a 、 R_b 、 R_c 和 R_d 是苯基,并且阴离子是酚盐或醋酸盐。在某些实施方案中,催化剂可以是磷催化剂(如,举例来说,四苯基磷催化剂或其衍生物)和被缔合的阴离子(如四芳基硼氢化物、卤化物和被取代的或未被取代的酚盐基团)。在特定的实施方案中,催化剂可以是四苯基磷酚盐。

[0115] 寡聚催化剂可以以任何形式被添加。举例来说,催化剂可以作为固体,如粉末,溶解于溶剂中或作为熔体被加入到反应混合物或单体混合物。这样的催化剂可以以任何促进寡聚必要的量被提供,并且催化剂的量可以被用于控制反应速率和控制分子量。本领域技术人员可以确定用于本文所呈现的方法中使用的催化剂的适当的量。在某些实施方案中,相对于共-单体或双酚的摩尔量,所使用的催化剂的摩尔量可以是每一摩尔共-单体从约0.00004摩尔至约0.0012摩尔。在寡聚的磷酸酯的分子量的增加是被期望的情况下,催化剂的量、具有较低蒸汽压的催化剂或较低的容器压力可以被用于增加分子量。

[0116] 在一些实施方案中,反应可以进一步包括一种或更多种助催化剂,除了所述一种或更多种催化剂之外,所述助催化剂可以被提供以增加寡聚的速率。举例来说,这样的助催化剂可以是碱金属盐和碱土金属盐的盐,举例来说,比如锂、钠和钾的氢氧化物、烷基氧化物和芳基氧化物。在某些实施方案中,所述碱金属盐可以使钠的氢氧化物、烷基氧化物或芳基氧化物盐,而在一些实施方案中,所述助催化剂可以是氢氧化钠和苯酚钠。所提供的所述助催化剂的量可以变化,并且举例来说,在不同情况中基于所使用的芳族二氢氧化物的质量并且在不同情况中以钠计,可以从约1 μ g/kg至约200 μ g/kg,5 μ g/kg至150 μ g/kg,而在某些实施方案中,约10 μ g/kg至约125 μ g/kg。在某些实施方案中,本发明的寡聚的磷酸酯可以被制备而没有助催化剂。

[0117] 总体来说,本文所描述的方法包括加热步骤,其中包括磷酸酯单体、共-单体和催化剂的反应混合物被加热至合适的反应温度。在这样的实施方案中,所述反应混合物可以被加热至一温度,在该温度下,反应混合物的组分熔化并随着反应混合物的熔化的成分被搅拌进行寡聚。因此,所述反应是“在熔体中”进行的。在一些实施方案中,所述反应温度可

以是从约100℃至约350℃,而在其他实施方案中,所述反应温度可以是从约200℃至约310℃。在另外的实施方案中,在反应期间所述温度可以在上文所提供的范围内被改变而不受限制。

[0118] 在各种实施方案中,本发明的寡聚方法可以在减压下实施,而在一些实施方案中,反应混合物可以被吹扫(purge)。反应容器的压力一般被选定以帮助上文所描述的挥发性反应产物、过量试剂和挥发性寡聚催化剂(如磷催化剂)在寡聚期间从反应容器的移除。在某些实施方案中,可以选择压力以允许移除挥发性化合物,如反应和加热所产生的苯酚。不受限制,所述压力可以以从高于大气压力至低于大气压力为范围,并且本领域普通技术人员在反应混合物的组分的基础上可以确定合适的压力以实现该效果。在更具体的示例性实施方案中,反应容器中的压力在反应期间的任何时间是从约760mmHg至约0.05mmHg,约500mmHg至约0.1mmHg,或约400mmHg至约0.3mmHg。

[0119] 大体上,当将过量试剂和挥发性反应产物以提供具有对预期用途来说期望的透明度(transparency)、Tg、Mw、相对黏度和多分散性(polydispersity)的寡聚的磷酸酯的量从容器中移除时,反应完成。反应时间可以取决于若干因素,所述因素包括,但不限于,反应温度、组分浓度、反应混合物的总体积、从容器中移除反应物的速率、催化剂的加入、多个加热步骤的包括等及其组合。在寡聚期间,在减压和/或用惰性气体吹扫下,挥发性化合物(如苯酚)被散出并且在提高的温度下可以被蒸馏除去。所述反应可以持续直至达到要求的缩合度,并且在一些实施方案中,在挥发性化合物的散出的降低或中止的基础上可以确定缩合度。在一些实施方案中,反应时间可以少于约10小时。举例来说,在各种实施方案中,所述反应时间可以是从约3小时至约8小时,约4小时至约6小时,或其之间的任何时间。

[0120] 各种实施方案针对方法,在所述方法中,在对“熔体寡聚”来说所必需的条件,“在熔体中”实施寡聚。用于熔体寡聚的反应条件不被特定限制,并且熔体寡聚可以在宽范围的操作条件下进行。在特定实施方案中,熔体寡聚可以指对实现伴随以挥发性酯基转移催化剂的二芳基烷基磷酸酯、或与二芳基碳酸酯、二芳基酯或其寡聚物合并的二芳基烷基磷酸酯与一种或更多种二羟基芳香族共-单体之间的反应的必需的条件。总体来说,这样的反应可以在无水无氧的气氛中在减压和/或惰性气体(举例来说,如氮或氩)的吹扫下实施。用于这样的寡聚方法的反应容器的温度可以是从约100℃至350℃,或者,在某些实施方案中,从200℃至310℃。

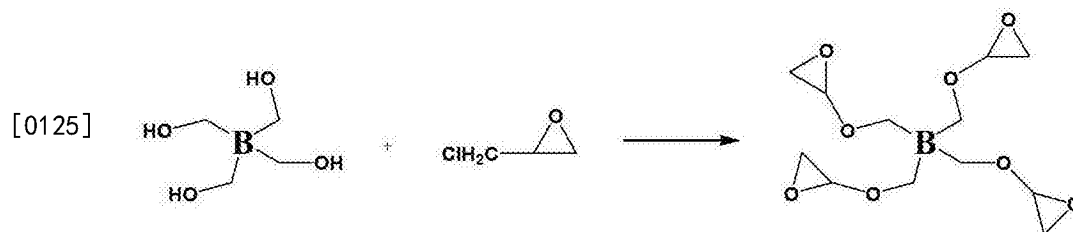
[0121] 在一些实施方案中,熔体寡聚可以在一个或更多个阶段(如上文所描述的那些)中实施,并且在特定实施方案中,所述寡聚阶段可以包括添加附加的寡聚催化剂。举例来说,在一些实施方案中,寡聚催化剂和/或助催化剂可以在一个阶段中一起被加入到反应混合物,而在其他实施方案中,寡聚催化剂可以在一个步骤中被加入到反应混合物而助催化剂可以在不同的阶段中被加入到反应混合物。在再其他实施方案中,寡聚催化剂可以以连续的或半连续的方式被加入到反应混合物,其中工艺的一个或更多个阶段被合并以形成一个连续的工艺。因此,实施方案包括以批量或连续流动(continuous flow)加工的方式制备寡聚的磷酸酯、无规或嵌段共-寡聚(磷酸酯-酯)和共-寡聚(磷酸酯碳酸酯)以及超支化的寡聚的磷酸酯、无规或嵌段共-寡聚(磷酸酯-酯)和共-寡聚(磷酸酯碳酸酯)。

[0122] 在再其他实施方案中,共-寡聚(磷酸酯-酯)和共-寡聚(磷酸酯碳酸酯)可以通过将磷酸二芳基酯、二芳基碳酸酯或二芳基酯单体和芳香族二羟基共-单体与催化剂合并以

创建反应混合物并且加热该混合物来制备。可以加入支化剂,或在所述加热步骤期间,单体寡聚的同时,可以加入附加的支化剂。在另外的实施方案中,这样的方法可以在没有支化剂的情况下实施以提供基本上不支化的寡聚的磷酸酯,无规共-寡聚(磷酸酯-酯)和无规共-寡聚(磷酸酯碳酸酯),以及嵌段共-寡聚(磷酸酯-酯)和嵌段共-寡聚(磷酸酯碳酸酯)。

[0123] 大体上,当反应的挥发性副产物(如苯酚)不再从反应中散出(evolve)时,加热可以停止;然而,在一些实施方案中,在挥发性副产物的散出已经停止后,可以采用第二加热步骤。该第二加热步骤可以提供脱挥发步骤,在所述脱挥发步骤中,移除残余单体,而在某些实施方案中,移除残余共-单体和剩余的挥发性副产物,而不增加寡聚磷酸酯、共-寡聚(磷酸酯-酯)或共-寡聚(磷酸酯碳酸酯)的分子量。

[0124] 某些实施方案包括方法,在所述方法中,主要为端羟基的寡聚的磷酸酯的末端基团发生反应以改变所述末端基团的组成。举例来说,在一些实施方案中,超支化的主要为端羟基的寡聚的磷酸酯通过将超支化的主要为端羟基的寡聚的磷酸酯与有效量的表氯醇合并可以被转化为超支化的端环氧的寡聚的磷酸酯。该混合物可以反应持续一段足够的时间以允许表氯醇与羟基终端(termini)的反应,以产生如下文所阐明的环氧终端:



[0126] 其中B代表超支化的寡聚物,所述超支化的寡聚物可以是具有羟基终端的寡聚磷酸酯、无规或嵌段共-寡聚(磷酸酯-酯)或共-寡聚(磷酸酯碳酸酯)。尽管为了简化而阐明了四个羟基终端,各种实施方案的超支化的寡聚物可以包括任何数目的分支。由这样的方法产生的端环氧的超支化的寡聚物可以与在单体、寡聚物或聚合物上存在的各种化学官能性(functionality)(如醇、有机羧酸及盐、酸酐、酰氯、醛、酮、胺、硫醇、格氏试剂、水、氢氧化钠无机酸(sodium hydroxide inorganic acids)和盐)发生反应。

[0127] 在一些实施方案中,在寡聚反应期间压力和温度可以被调整以在反应过程期间创建两个或更多的阶段,并且在某些实施方案中,反应物或寡聚催化剂可以在一个或更多个这样的阶段期间被加入到反应混合物中。举例来说,在一些实施方案中,所述反应可以具有至少两个阶段;实施第一阶段直至挥发性化合物的产生已经停止或者明显减少,以及第二后反应阶段,在所述第二后反应阶段中挥发性化合物的生成是最低的。在这样的实施方案中,第一阶段可以是从约1小时至约6小时,并且第二阶段可以是从约1小时至约6小时,第一和第二阶段的反应温度可以独立地是从约100℃至约350℃,并且第一和第二阶段两者可以在减压下实施。不希望受缚于理论,包括第二阶段的方法可以比只具有一个阶段的方法生产具有更好的水解稳定性的寡聚的磷酸酯。

[0128] 在其他实施方案中,所述方法可以由多于一个或多于两个阶段构成。举例来说,在一些实施方案中反应温度可以在生成挥发性化合物的同时递增地升高,以控制反应速率、挥发性化合物的散出速率和/或反应容器中的压力。在每个独立的步骤中,所述压力、所述温度或所述温度和压力两者可以被升高或降低。举例来说,在一些实施方案中,在压力保持恒定的同时温度在第一步骤中可以被升高,而在温度保持恒定的同时压力可以在第二步骤

中被升高。在第三步骤中,温度可以升高并且同时压力可以降低,而在第四步骤中温度可以降低并且同时压力可以升高。实施方案还可以包括其中在容器中的温度和压力保持不变的步骤。这样的步骤可以以任何次序合并,并且在其他示例性实施方案中附加的类似的步骤可以被并入实施方案的方法中。反应步骤或阶段的数量不被限制,并且在各种实施方案中,反应步骤的数量可以是2至10、3至8,并且在某些实施方案中,从5至7,以及在这些范围之间的任何数。

[0129] 在一些示例性的实施方案中,所述方法的每个步骤的反应温度可以从约150℃至约400℃,而在其他实施方案中,所述方法的每个步骤的反应温度可以从约180℃至约330℃。在这样的实施方案中,每个步骤的停留时间(residence time)可以从约15分钟至约6小时,并且用于每个步骤的压力可以从250毫巴(mbar)至约0.01毫巴。在一些实施方案中,反应温度可以从一个步骤至其他步骤升高,并且压力可以从一个步骤至下一个降低。

[0130] 举例来说,在一些实施方案中,在熔体中的芳香族二羟化物、二芳基碳酸酯、二芳基烷基膦酸酯与至少一种催化剂的酯基转移反应优选地以两步工艺实施。在第一阶段中,在从约80℃至约250℃、约100℃至约230℃的温度下,并且在某些实施方案中,从120℃至约190℃的温度下,可以进行芳香族二羟化物、二芳基碳酸酯、二芳基烷基膦酸酯的熔化。第一阶段可以在大气压力下实施,并且可以实施从约0小时至约5小时,并且在一些实施方案中,从约0.25小时至约3小时。在熔化后,向熔体加入催化剂,并且通过施加真空(高达约2mmHg)、升高温度(高达约260℃)并且蒸馏出作为缩合的副产物而产生的单酚,共-寡聚(膦酸酯碳酸酯)可以由芳香族二羟化物、二芳基碳酸酯和二芳基烷基碳酸酯制备。由此制备的共-寡聚(膦酸酯碳酸酯)可以具有在从约1000至约18,000,并且在一些实施方案中,从约1,000至约11,000的范围内的平均分子量Mw(通过测定在二氯甲烷中或等重量的苯酚/临-二氯苯酚的混合物中的相对溶液黏度而确定的,通过光散射校准的)。在这样的实施方案中,高达约80%的单酚可以从所述工艺中回收。

[0131] 在第二阶段中,反应温度可以升高至从约250℃至320℃或约270℃至约295℃,并且压力可以下降至小于约2mmHg。额外的副产物单酚可以在所述第二步骤中回收。由于单酚是在反应中的共-寡聚(膦酸酯碳酸酯)末端基团损失的结果,第二步骤中所产生的单酚的量可以少于第一步骤中所产生的单酚的量。举例来说,所产生的单酚的量可以是少于约5%,少于约2%或少于约1%的第一步骤中所产生的单酚的量。

[0132] 在产生本发明的寡聚的膦酸酯中的芳族二羟化物、二芳基碳酸酯、二芳基烷基膦酸酯的酯基转移期间被排除的单酚可以在用于二芳基碳酸酯合成之前被纯化并且被分离。取决于酯基转移条件和蒸馏条件,在酯基转移期间被分离的粗的单酚可能被污染,尤其是被二芳基碳酸酯、二芳基烷基膦酸酯、芳族二氢氧化物、水杨酸、异丙烯基苯酚(isopropenylphenol)、苯氧基苯甲酸苯酚酯(phenyl phenoxybenzoate)、氧杂蒽酮、羟基单芳基碳酸酯(hydroxylmonoaryl carbonate)等污染。纯化可以通过惯常的纯化过程实现,例如蒸馏或重结晶。在纯化之后的单酚的纯度可以大于99%,大于99.8%或者大于99.95%。

[0133] 用于制造本发明的寡聚的膦酸酯的方法可以作为批量、半批量或连续的工艺来进行。在这样的方法中所使用的反应器的结构不被特定限制,只要反应器具有普通的搅拌、加热、减压的能力,并且包括用于添加和移除试剂、溶剂、可移除催化剂和/或反应副产物的端

口。这样的反应器可以装配有,举例来说,温度可控的冷凝器或指形冷冻器(cold finger)用于选择性移除在寡聚期间生成的副产物羟基芳香族化合物或苯酚衍生的化合物。

[0134] 各种实施方案的方法可以在,举例来说,搅拌釜、薄膜蒸发器、降膜蒸发器、搅拌釜阶式蒸发器(stirred tank cascades)、挤压机、揉合器(kneaders)、单盘反应器、用于高黏度物质的盘式反应器及其组合中实施。适合用于单独反应蒸发阶段的装置、设备和反应器可以取决于工艺的过程并且可以包括,但不限于,热交换器、闪蒸装置(flash apparatus)、分离器、柱、蒸发器、搅拌容器、反应器和在所选择的温度和压力提供必需的停留时间的任何其他商业上可获得的设备。所选定的装置必须容许必需的热量输入并且必须被设计使得所述装置适合用于持续增加的熔体黏度。各种装置可以通过泵、管线、阀门等及其组合互相结合。为了避免不必要地延长停留时间,在所有设施之间的管线优选地尽可能短并且保持管中的弯曲的数量尽可能小。

[0135] 本发明的其他实施方案针对包括至少一种寡聚磷酸酯、无规或嵌段共-寡聚(磷酸酯-酯)和共-寡聚(磷酸酯碳酸酯),和超支化的寡聚磷酸酯、无规或嵌段共-寡聚(磷酸酯-酯)、共-寡聚(磷酸酯碳酸酯)以及至少一种聚合物或第二寡聚物或单体的寡聚物组合物。这样的包括寡聚的磷酸酯和聚合物或第二寡聚物或单体的组合物在本文被称为“聚合物组合物”。所述至少一种聚合物或第二寡聚物或单体可以是任何商品或工程塑料,并且这样的聚合物组合物可以通过共混、混合或复合组分聚合物和寡聚物来生产。本文所使用的“工程塑料”包括,热塑和热固树脂两者,并且可以包括,但不限于,聚碳酸酯、环氧衍生的聚合物、聚环氧(例如,由一种或更多种环氧单体或寡聚物与一种或更多种链延伸剂或固化剂(如单或多官能的苯酚、胺、苯并噁嗪、酸酐或其组合)反应得到的聚合物)、苯并噁嗪、聚丙烯酸酯、聚丙烯腈、聚酯(如聚(对苯二甲酸乙二醇酯)、聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)和聚(对苯二甲酸丁二醇酯))、不饱和聚酯、聚酰胺、包括高冲击强度聚苯乙烯的聚苯乙烯、聚脲、聚氨酯、聚磷酸酯、聚磷酸酯、聚(丙烯腈丁二烯苯乙烯)、聚酰亚胺、聚芳酯、聚(亚芳基醚)、聚乙烯、聚丙烯、聚苯硫醚、聚(乙烯基酯)、聚氯乙烯、双马来酰亚胺聚合物、聚酞、液晶聚合物、纤维素聚合物或其任意组合。因此,所述聚合物或第二寡聚物可以包括或部分包括一种或更多种聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚丙烯腈、聚酯、聚酰胺、聚苯乙烯、聚氨酯、聚环氧、聚(丙烯腈丁二烯苯乙烯)、聚酰亚胺、聚芳酯、聚(亚芳基醚)、聚乙烯、聚丙烯、聚苯硫醚、聚(乙烯基酯)、聚氯乙烯、双马来酰亚胺聚合物、聚酞、液晶聚合物、聚醚、聚苯醚(polyphenylene oxide)、纤维素聚合物、苯并噁嗪、水解稳定的聚磷酸酯等以及这些的组合。在一些实施方案中,所述聚合物或第二寡聚物或单体可以包括能够与实施方案的寡聚的磷酸酯的末端基团发生化学反应的官能团,而在某些实施方案中,其中所述寡聚的磷酸酯主要包括羟基或环氧或乙烯基终端,所述聚合物或第二寡聚物可以包括能够与羟基或环氧或乙烯基末端基团反应的官能团。

[0136] 由于实施方案的寡聚的磷酸酯的结构和性质,本文所描述的聚合物组合物可以展现超常的耐燃性和良好的熔体加工特性。举例来说,大体上,本发明的聚合物组合物可以展现至少约27的极限氧指数(LOI)。本发明的寡聚的磷酸酯在保持接近于未改性的工程聚合物的高的热挠曲温度(high heat deflection temperature, HDT)的同时还提供耐燃性和尺寸稳定性。

[0137] 在一些实施方案中,本发明的寡聚的磷酸酯可以与由选定的组分构成的预聚物混

合物合并以在合适于聚合的条件下创建如上文所描述的那些的聚合物。举例来说,在各种实施方案中,如上文所描述的那些的寡聚的膦酸酯可以与包括单体的预聚物混合物合并用于创建聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚丙烯腈、聚酯、聚酰胺、聚苯乙烯、聚氨酯、聚脲、聚环氧、聚(丙烯腈丁二烯苯乙烯)、聚酰亚胺、聚芳酯、聚(亚芳基醚)、聚乙烯、聚丙烯、聚苯硫醚、聚(乙烯基酯)、聚氯乙烯、双马来酰亚胺聚合物、聚酐、液晶聚合物、聚酯、聚苯醚、纤维素聚合物、苯并噁嗪、水解稳定的聚膦酸酯等,并且该混合物可以被加热并且混合直至形成黏的聚合物,或者在其他实施方案中,可以向混合物提供固化剂并且可以持续混合直至形成固化的聚合物。

[0138] 在特定的实施方案中,与本发明的寡聚的膦酸酯合并的聚合物可以是环氧树脂。举例来说,在一些实施方案中,寡聚的膦酸酯,并且特定地,超支化的寡聚的膦酸酯可以与环氧树脂或预聚物或合适的单体的混合物合并以生产环氧树脂。任何环氧树脂可以被用于这样的实施方案中,并且在某些实施方案中,所述树脂可以包括可以与同所述寡聚的膦酸酯缔合的羟基或环氧树脂反应的缩水甘油基基团、脂环族环氧基团、环氧乙烷基团、环氧树脂基团(ethoxyline groups)或类似的环氧基团或其组合。这样的环氧树脂在本领域是公知的并且包括,但不限于,酚醛型环氧树脂(novolac-type epoxy resin)、甲酚-酚醛环氧树脂(cresol-novolac epoxy resin)、三酚链烷型环氧树脂(triphenolalkane-type epoxy resin)、芳烷基型环氧树脂(aralkyl-type epoxy resin)、具有联苯基骨架的芳烷基型环氧树脂、联苯酚型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、杂环型环氧树脂、含萘环的环氧树脂、双酚A型环氧化合物、双酚F型环氧化合物、二苯乙烯型环氧树脂、三羟甲基-丙烷型环氧树脂、萜烯-改性的环氧树脂(terpene-modified epoxy resin)、通过用过乙酸或类似的过酸氧化烯键获得的线性脂肪族环氧树脂、脂环环氧树脂或含硫环氧树脂。在一些实施方案中,所述环氧树脂可以由两种或更多种的任何上述类型的环氧树脂构成。在特定实施方案中,所述环氧树脂可以是芳烷基型环氧树脂,如衍生自双酚A或亚甲基双苯胺的环氧树脂。所述环氧可以包括一种或更多种附加成分,如,举例来说,苯并噁嗪化合物或树脂,而在一些实施方案中,寡聚的膦酸酯可以被用于环氧树脂的环氧改性剂、交联剂,或在这样的环氧树脂聚合物组合物中的环氧硬化剂(hardener)。

[0139] 在一些实施方案中,这里所描述的聚合物组合物还可以包括附加成分填充剂、纤维如,但不限于,短切或连续的玻璃纤维、金属纤维、芳酰胺纤维、碳纤维或陶瓷纤维,表面活性剂,有机粘结剂,聚合物粘结剂,交联剂,稀释剂,偶联剂,阻燃剂,抗滴试剂(anti-dripping agents)(如氟化聚烯烃、硅酮),和润滑剂,脱模剂(比如季戊四醇四硬脂酸酯),成核剂,抗静电剂(比如导电炭黑,碳纳米管和有机抗静电剂(比如聚亚烷基醚、烷基磺酸酯、全氟磺酸、全氟磺酸钾盐和含聚酰胺的聚合物)),催化剂,颜料,印墨,染料,抗氧化剂,稳定剂等及其任意组合。在这样的实施方案中,所述一种或更多种附加组分或添加剂可以构成基于总组合物的从约0.001wt.%至约1wt.%,约0.005wt.%至约0.9wt.%,约0.005wt.%至约0.8wt.%,约0.04wt.%至约0.8wt.%,并且在特定的实施方案中,从约0.04wt.%至约0.6wt.%.在其他实施方案中,附加组分,如玻璃纤维或其他填充剂,可以以直至70体积(vol.)%的高得多的浓度被提供。举例来说,在一些实施方案中,所述寡聚的膦酸酯聚合物组合物可以包括直至约70vol.%的玻璃纤维,而在其他的实施方案中,所述寡聚的聚合物组合物可以包括从约5vol.%至约70vol.%,从约10vol.%至约60vol.%,或约20vol.%至约

50vol.%的玻璃纤维。

[0140] 包括寡聚的磷酸酯和其他工程聚合物和/或附加组分或添加剂的聚合物组合物可以通过常规手段被制备。举例来说,在一些实施方案中,分别的成分可以以已知的方式被混合并且在约200℃至约400℃的温度在惯常的集合器(aggregates)中经受熔融复合和/或熔体挤出,所述惯常的集合器比如内部捏合机、挤出机或双螺旋设备。在约室温(约20℃)或在更高的温度,混合单个的成分可以或者相继地或者同时地被影响。举例来说,在一些实施方案中,工程塑料和/或所有附加组分或添加剂可以通过复合被引入到所述寡聚的磷酸酯中。在其他的实施方案中,单个的成分可以在制备过程的不同阶段被分别地引入到包括寡聚的磷酸酯的熔体中。因此,举例来说,添加剂可以在芳族二氢氧化物与有机碳酸盐和二苯基甲基磷酸酯的酯基转移期间或者在结束时,在形成寡聚的磷酸酯之前或期间,或者在寡聚的磷酸酯缩聚成为熔体之前或之后,被引入。

[0141] 根据本发明的化合物的添加形式不被限制。举例来说,工程塑料和/或附加组分或添加剂可以作为固体被添加,比如粉末,作为在溶液中聚碳酸酯粉末形式的浓缩物被添加。在工业实施方案中,举例来说,侧挤出机可以以每小时200-1000kg的寡聚的磷酸酯的吞吐量被操作。

[0142] 各种实施方案的聚合物组合物可以被用于任何应用,在所述应用中,阻燃聚合物是有用的。举例来说,在一些实施方案中,本发明的聚合物组合物可以被用作塑料、金属、玻璃、碳、陶瓷或木产品上的覆层,所述覆层可以以各种形式,举例来说,如纤维、模制材料、层合材料、泡沫或挤压型材(extruded shape)等,而在其他实施方案中,本发明的聚合物组合物可以被用于制造自支撑膜(free-standing films)、纤维、泡沫、模制品以及纤维增强复合材料(fiber reinforced composites)。这样的物品对要求耐燃性的应用来说可以是方便的。本发明的寡聚的磷酸酯和包括这样的寡聚的磷酸酯的聚合物组合物可以展现卓越的耐燃性和良好的熔体可加工性,使得这些材料在对要求卓越的阻燃性、高温性能和熔体可加工性的汽车和电子行业的应用中是有用的。此外,这些物品可以方便地用于各种应用,如支撑零件(support parts)、电部件,电连接器,印刷线路层合板,电子或电磁壳体,必须符合UL或其他标准化的耐火标准的消费产品中的电子或电磁子部件和部件。

[0143] 在一些实施方案中,包括本发明的寡聚的磷酸酯的聚合物组合物可以与其他组分或增强材料合并。举例来说,在各种实施方案中,连续或短切的玻璃纤维、碳黑或碳纤维、陶瓷颗粒或纤维,或其他有机材料可以被包括在本发明的聚合物组合物中。在特定的实施方案中,连续或短切的玻璃纤维、碳纤维、陶瓷纤维或其他有机材料可以与包括环氧树脂的聚合物混合物合并以创建预浸材料(prepreg)以制备层合材料。这样的层合材料可以被用于制造部件,如层合电路板,所述层合电路板可以被并入制品,如电子产品(electronic goods)(如,举例来说,电视机、计算机、膝上型计算机、打印机、移动电话、视频游戏机、DVD播放器和立体声系统以及其他消费性电子产品(consumer electronics))。

[0144] 如上文描述制备的寡聚的磷酸酯,以及包括这些寡聚的磷酸酯的聚合物组合物通常是自熄性的,即,当被从火焰移除时,它们停止燃烧并且由在火焰中熔化产生的任何滴落停止燃烧并几乎立即熄灭并且不容易将火蔓延到任何周围的材料。另外,当火焰被施加时,这些聚合物组合物不发出可觉察的烟。

实施例

[0145] 尽管本发明已经参照其某些优选的实施方案非常详细地被描述,其他变体是可能的。因此,所附权利要求书的精神和范围不应该被限制于包含在本说明书之内的描述和优选的变体。本发明的各种方面将参照以下非限定形的实施例被说明。以下实施例仅是出于说明性的目的,并且不以任何方式被解释为限定本发明。

[0146] 分析表征

[0147] 用在非极性柱(Optima 5)上气相色谱(GC)通过分析在用N-甲基-N-(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺MSTFA衍生之后的样品,基于各自的GC峰面积确定在二苯基甲基膦酸酯(DPP)中的酸性组分的量。

[0148] 通过具有UV检测(在254nm)的凝胶渗透色谱法(GPC)测量聚合物在四氢呋喃中的0.2%溶液确定分子量分布。用已知分子量的线性聚苯乙烯(PS)标准进行仪器的校准。通过使用WinGPC软件由色谱图评估重均(M_w)、数均(M_n)和多分散度(M_w/M_n),被称为PD。

[0149] 末端基团分析使用Bruker Daltonics Reflex III基质辅助激光解析/电离飞行时间(Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization Time-Of-Flight, MALDI-TOF)仪来进行。使用葱三酚作为基质材料、四氢呋喃(THF)作为溶剂来制备样品,并且无外源性金属阳离子。末端基团通过分析由每个样品的光谱所获得的峰摩尔质量(m/z)分布来确定。羟基数(mg KOH/g)是通过使用乙酰化方法的滴定获得的。寡聚物样品被溶解于乙酰化溶液(在干燥吡啶中的乙酸酐)中。随后加入催化剂(在干燥吡啶中的5%N-二甲基氨基吡啶)并且允许搅拌1小时。在用氢氧化钾乙醇溶液(ethanolic potassium hydroxide)滴定至终点(从黄色变为蓝色)之前,加入去离子水并且搅拌半个小时。用百里酚蓝作为指示剂。

[0150] 实施例1

[0151] 端羟基寡聚物的合成

[0152] 通过两阶段熔体缩合工艺合成具有羟基末端基团的膦酸酯寡聚物。第一阶段是在配备有机械搅拌器和两个串联的回流柱的12L不锈钢反应器中实施的。在氮气下,向该反应器加入2,2-双-(4-羟基苯基)丙烷(BPA, 1800g, 7.895mol)、二苯基甲基膦酸酯(DPP)(1305g, 5.262mol)以及催化剂四苯基膦酚盐(tetraphenylphosphonium phenolate)(TPPP(30%苯酚), 0.51g, 0.83mmol)。伴随真空度逐渐降低至4mmHg,将单体/催化剂混合物在265℃加热5小时。顶部和底部的回流柱两者均加热至135℃。105min之后,底部柱的温度升高至150℃并且顶部柱降至120℃。苯酚副产物被蒸馏出去并被收集于有刻度的接收烧瓶中。5小时之后,在氮气下,通过不锈钢桥将产物转移至250℃的6L不锈钢反应器。在全真空(<0.5mmHg)下,保持反应温度于250℃持续3小时并且蒸馏柱保持于200℃。产物通过反应器底部的模被挤入液氮浴中,并且被分离为粗糙的白色粉末。表征数据参见表1。

[0153] 实施例2

[0154] 端羟基寡聚物的合成

[0155] 通过两阶段熔体缩合工艺合成具有高水平的具有以双羟基末端基团端化($\geq 90\%$)的膦酸酯寡聚物。第一阶段是在配备有机械搅拌器和两个串联的回流柱的12L不锈钢反应器中实施的。在氮气下,向该反应器加入2,2-双-(4-羟基苯基)丙烷(BPA, 1800g, 7.895mol)、二苯基甲基膦酸酯(DPP)(1305g, 5.262mol)以及催化剂四苯基膦酚盐(TPPP

(30%苯酚), 0.51g, 0.83mmol)。伴随真空度逐渐降低至10mmHg, 将单体/催化剂混合物在265℃加热5小时。顶部和底部的回流柱两者均加热至135℃。105min之后, 底部柱的温度升高至150℃并且顶部柱降至120℃。苯酚副产物被蒸馏出去并被收集于有刻度的接收烧瓶中。5小时之后, 在氮气下, 通过不锈钢桥将产物转移至保持在265℃的6L不锈钢反应器。在第二阶段开始时, 向反应器加入附加的催化剂(2.55g)。将反应保持于265℃/10mmHg持续2小时, 伴随以蒸馏柱在150℃。随后升高蒸馏柱温度至200℃并且施加全真空(<0.5mmHg)1小时。产物通过反应器底部的模被挤入液氮浴中, 并且被分离为粗糙的白色粉末。表1提供从实施例1和实施例2中所描述的反应所获得的产品的表征数据与加工条件的比较。使用GPC(在THF中)获得Mw数据, 被校准为聚苯乙烯标准。使用MALDI-TOF分析来确定末端基团组成。在链的两个末端均具有反应性羟基基团的链的量被描述为双-OH(bis-OH)。

[0156] 表1: 比较实施例1和实施例2数据。

[0157]

实施例	催化剂*	Rxn. 时间* (min)	温度* (°C)	真空度* (mmHg/min)	柱温* (°C)	Tg (°C)	Mn/Mw	-OH (%)	-OH mg (KOH/g)
1	否	180	250	<0.5/180	200	75	1000/1800	72	68
2	是	180	2	1: 10/120 2: <0.5/60	1: 150 2: 200	82	2200/1200	91	78

[0158] *指第二阶段条件, 第一阶段条件是相同的。

[0159] 上文所描述的熔体缩合是热力学控制的。无需进行任何特别的预防措施, 这样的反应典型地将获得统计学分布的在两个末端均具有反应性羟基基团的寡聚的链、一个末端具有一个羟基基团并且在另一个末端具有非反应性的苯基基团的链或在两个末端均具有非反应性的苯基基团的链。典型地, 不使用特别的条件, 这三种类型中的任何链的量少于80%。实施例1表明双-OH链的量仅为72%, 这对于要被有效地用于例如环氧的应用中是相对低的。使用如在实施例2中所描述的特别的反应条件, 双-OH链的量出人意料地高。

[0160] 实施例3

[0161] 端羟基共-寡聚(膦酸酯碳酸酯)的合成

[0162] 使用两阶段熔体缩合工艺来合成线性端羟基共-寡聚(膦酸酯碳酸酯)。在氮气下, 向配备有机械搅拌器和两个串联连接的回流柱的12L的不锈钢反应器中加入2,2-双-(4-羟基苯基)丙烷(BPA, 1800g, 7.895mol)、二苯基甲基膦酸酯(DPP)(457g, 1.843mol)、二苯基碳酸酯(DPC, 732g, 3.421mol)和催化剂四苯基膦酚盐(TPPP(30%苯酚), 0.51g, 0.83mmol)。伴随真空度逐渐降低至10mmHg, 单体/催化剂混合物被加热至250℃持续5小时。顶部和底部回流柱两者都被加热至135℃。105分钟后, 升高底部柱的温度至150℃并且顶部柱降低至120℃。苯酚副产物被蒸馏出去并且被收集于带刻度的接收烧瓶中。5小时后, 在氮气下, 产物通过不锈钢桥转移至保持在250℃的6L不锈钢反应器中。第二阶段开始时, 向反应器添加附加的催化剂(0.51g)。反应保持在250℃/10mmHg持续2小时, 伴随以蒸馏柱在150℃。蒸馏柱温度升高至200℃并施加全真空(<0.5mmHg)持续1小时。产物通过反应器底部的模被挤入液氮浴中, 并且被分离为粗糙的白色粉末。表征: GPC(THF): Mw 2600, Mn 1300; Tg 85℃, 98%双-OH(MALDI-TOF分析)。出人意料地, 向反应混合物中添加DPC产生了具有极其高水平的具有至少两个反应性羟基基团的寡聚膦酸酯的组合物。

[0163] 实施例4

[0164] 超-支化的端羟基磷酸酯寡聚物的合成

[0165] 通过两阶段熔体缩合工艺合成超-支化的端羟基寡聚磷酸酯。第一阶段在配备有机械搅拌器和两个串联连接的回流柱的12L的不锈钢反应器中实施。在氮气下,向该反应器加入2,2-双-(4-羟基苯基)丙烷(BPA,1764g,7.737mol)、二苯基甲基磷酸酯(DPP)(1305g,5.262mol)、1,1,1-三(1-羟基苯基)乙烷(THPE)(48.1g,0.157mol)和催化剂四苯基磷酚盐(TPPP(30%苯酚),0.51g,0.83mmol)。伴随真空度逐渐降低至10mmHg,单体/催化剂混合物被加热至265℃持续5小时。顶部和底部回流柱两者均被加热至135℃。105分钟后,升高底部柱的温度至150℃并且顶部柱降低至120℃。苯酚副产物被蒸馏出去并且被收集于带刻度的接收烧瓶中。5小时后,在氮气下,产物通过不锈钢桥转移至保持在265℃的6L不锈钢反应器中。第二阶段开始时,向反应器添加附加的催化剂(2.55g)。反应保持在265℃/10mmHg持续2小时,伴随以蒸馏柱在150℃。蒸馏柱温度被升高至200℃并施加全真空(<0.5mmHg)持续1小时。产物通过反应器底部的模被挤入液氮浴中,并且被分离为粗糙的白色粉末。表征:GPC(THF):Mw 2700,Mn 1400;Tg 82℃;羟基数目76,84%双-OH,由4%支化的端OH的寡聚物组成(MALDI分析)。

[0166] 实施例5

[0167] 超-支化的端羟基磷酸酯寡聚物的合成

[0168] 通过两阶段熔体缩合工艺合成超-支化的端羟基寡聚磷酸酯。第一阶段在配备有机械搅拌器和回流柱的0.5L的玻璃反应器中实施。在氮气下,向该反应器加入2,2-双-(4-羟基苯基)丙烷(BPA,95.4970g,0.4188mol)、二苯基甲基磷酸酯(DPP)(84.6861g,0.3415mol)、1,1,1-三(1-羟基苯基)乙烷(THPE)(19.2780g,0.0630mol)和催化剂四苯基磷酚盐(TPPP(30%苯酚),0.4019g,0.63mmol)。伴随真空度逐渐降低至10mmHg,单体/催化剂混合物被加热至265℃持续5小时。回流柱被加热至135℃,并且随后在105分钟之后被降低至120℃。苯酚副产物被收集于带刻度的接收烧瓶中。5小时之后,封闭回流柱并且将反应烧瓶连接于加热至150℃的玻璃桥柱。在该第二阶段开始时,向反应器添加附加的催化剂(2.0096g)。反应保持在265℃/10mmHg持续1小时,升高至290℃持续0.5小时,并且随后升至300℃于全真空持续10分钟。产物被冷却至室温并且被分离为浅棕色固体。表征:GPC(THF):Mw 14,600,Mn 3700,PD 3.95,Tg 101℃。

[0169] 实施例6

[0170] 具有较高Mw的端羟基寡聚物的合成

[0171] 通过改变单体化学计量和反应条件来合成具有羟基末端基团和较高分子量(高于实施例2)的磷酸酯寡聚物。在氮气下,向配备有机械搅拌器和两个串联连接的回流柱的12L的不锈钢反应器中加入2,2-双-(4-羟基苯基)丙烷(BPA,1870g,8.202mol)、二苯基甲基磷酸酯(DPP)(1695g,6.835mol)和催化剂四苯基磷酚盐(TPPP(30%苯酚),0.585g,0.95mmol)。单体/催化剂混合物被加热至265℃持续5小时,伴随以逐渐降低真空度至4mmHg。顶部和底部回流柱两者均被加热至135℃。105分钟后,升高底部柱的温度至150℃并且顶部柱降低至120℃。苯酚副产物被蒸馏出去并且被收集于带刻度的接收烧瓶中。5小时后,在氮气下,产物通过不锈钢桥转移至在265℃的6L不锈钢反应器中。反应温度被升高至300℃并且允许反应在全真空(<0.5mmHg)下持续1小时。蒸馏柱被设置为200℃。产物通过反应器底部的模被

挤入液氮浴中,并且被分离为粗糙的白色粉末。表征:GPC(THF):Mw 4400,Mn 3000;Tg 78 °C;羟基数目37mg KOH/g。

[0172] 实施例7

[0173] 端环氧磷酸酯-寡聚物的合成

[0174] 将端羟基磷酸酯寡聚物(实施例5)和环氧树脂(双酚A的二缩水甘油醚(Epon 828))以1:2的比例(基于反应性OH:环氧当量)反应。在添加所述环氧树脂之前,所述寡聚物首先在140°C被熔化。30分钟后,加入催化剂2-乙基-4-甲基咪唑(0.1phr)并且允许反应持续另外的1.5小时。产物在室温是固体并且可溶于MEK和THF。在THF中的产物的GPC结果:Mw 4900;Mn 3200。

[0175] 实施例8

[0176] 基于磷酸酯的预聚物的制备

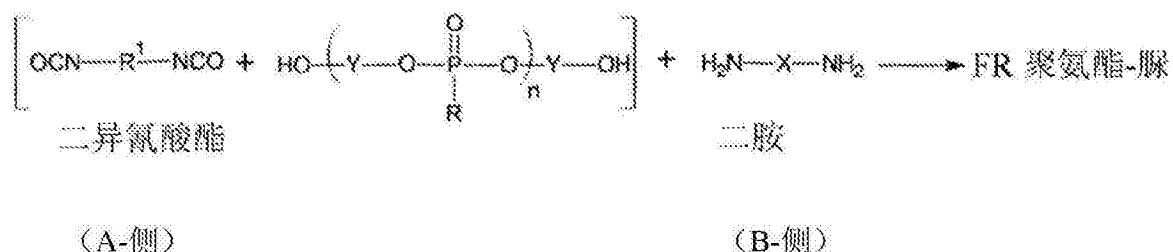
[0177] 通过在100°C持续搅拌6小时,在DPP中制备为端羟基的磷酸酯寡聚物(实施例5)的50wt.%溶液。所述溶液被冷却至室温,获得浅黄色清澈黏稠流体。将所述在DPP中的磷酸酯寡聚物溶液与亚甲基二异氰酸酯以60:40的比例(寡聚物:MDI)反应获得基于磷酸酯(phosphonate-based)的预聚物。

[0178] 实施例9

[0179] 聚氨酯-脲覆层中的端羟基寡聚物

[0180] 通过喷涂A-侧(二异氰酸酯)与B-侧(二胺)的组合于准备好的6英寸×18英寸的混凝土板上来制备聚氨酯-脲膜用于可燃性测试(方案1)。以50%的载荷量将在实施例8中所制备的预聚物60/40(寡聚物/MDI)添加于A-侧。每个覆层的厚度是90密尔(0.09英寸)。

[0181]



[0182] 方案1. 聚氨酯-脲覆层的制备

[0183] 实施例10

[0184] 聚氨酯-脲覆层的阻燃(FR)表现的测试

[0185] 按照ASTM E-162(“使用辐射热能源的材料的表面可燃性测试的标准方法”)进行FR测试。喷涂-覆层的板被安放于面对辐射板放置的框架中,但以30度的角度从顶部向下倾斜。调整引燃器(pilot burner)以提供6”至7”的火焰用以在顶部点燃样品。测试下的材料向下燃烧并且结果被记载为火焰在从样品顶部测量的3、6、9、12和15英寸间隔标记处的进行时间(progression time)所确定的火焰蔓延指数(Flamespread Index,FSI)。由燃烧样品导致的最大的温度升高通过8个平行连接并且位于被测样品上方的片材金属叠层中的热电偶来测量。FSI由下式导出:

[0186] $I_s = F_s \times Q$

[0187] 其中 I_s 是火焰蔓延指数, F_s 是火焰蔓延因子,并且 Q 是放热因子。被大多数的模型

建筑规范(model building codes)和国家防火协会生命安全规范(National Fire Protection Association Life Safety Code),NFPA第101号,使用的火焰蔓延分级系统,涵盖以下内容:

[0188] A级(I)-0至25火焰蔓延指数

[0189] B级(II)-26至75火焰蔓延指数

[0190] C级(III)-76至100火焰蔓延指数

[0191] 包含在实施例9中制备的磷酸酯-多羟基化合物的聚氨酯-脲覆层的FSI测试的结果提供于表2中。

[0192] 表2.火焰蔓延指数(FSI)结果

样品	在 A-侧的 寡聚物	% P	FSI	级别
	wt%			
对照	0	0	212	不合格
FRX 1	7.5	1.4	73	B
FRX 2	6.0	1.7	57	B

[0194] 实施例11

[0195] 端乙烯基-羟基寡聚物的合成

[0196] 通过两阶段熔体缩合工艺来合成具有乙烯基酯、异丙烯基末端基团和羟基末端基团的磷酸酯寡聚物。第一阶段在配备有机械搅拌器和两个串联连接的回流柱的12L的不锈钢反应器中实施。在氮气下,向该反应器加入2,2-双-(4-羟基苯基)丙烷(BPA,1800g,7.895mol)、二苯基甲基膦酸酯(DPP)(1305g,1.843mol)和催化剂四苯基磷酚盐(TPPP(30%苯酚),5.1g,8.3mmol)。单体/催化剂混合物被加热至265℃持续5小时,伴随以逐渐降低真空度至10mmHg。顶部和底部回流柱两者均被加热至135℃。105分钟后,升高底部柱的温度至150℃,并且顶部柱降低至120℃。苯酚副产物被蒸馏出去并且被收集于带刻度的接收烧瓶中。5小时后,在氮气下,产物通过不锈钢桥转移至保持在265℃的6L不锈钢反应器中。反应在265℃/10mmHg持续进行2小时,伴随以蒸馏柱在150℃。随后蒸馏柱温度被升高至200℃并施加全真空(<0.5mmHg)持续1小时。产物通过反应器底部的模被挤入液氮浴中,并且被分离为粗糙的白色粉末。表征:GPC(THF):Mw 3100,Mn 1600;Tg 85℃;%P 9.1;羟基数目77mg KOH/g,MALDI-6%乙烯基酯末端基团。