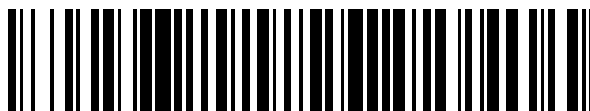


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 424 165**

51 Int. Cl.:

C08G 64/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.11.2006** **E 06840049 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2013** **EP 1979395**

54 Título: **Método para la producción de copolicarbonato/fosfonatos de bloques y composiciones de los mismos**

30 Prioridad:

01.12.2005 US 741124 P
12.12.2005 US 749389 P
28.11.2006 US 563941

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.09.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

FREITAG, DIETER

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 424 165 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para la producción de copolicarbonato/fosfonatos de bloques y composiciones de los mismos

- 5 La solicitud reivindica prioridad de la solicitud provisional de EE.UU. nº 60/741.124 presentada el 1 de diciembre de 2005 titulada "método para la producción de copolicarbonato/fosfonatos de bloques y composiciones de los mismos y la solicitud provisional de EE.UU. nº 60/749.389, presentada el 12 de diciembre de 2005 titulada "método para la producción de copolicarbonato/fosfonatos de bloques y composiciones de los mismos".

10 Antecedentes

Los polycarbonatos (PCs) son productos termoplásticos extraordinarios de ingeniería que tienen una excelente combinación de propiedades como elevadas temperaturas de deformación por calor, color bajo, transparencia, capacidad de tratamiento en estado fundido y una pureza extraordinaria. Estos materiales son usados en una amplia
15 diversidad de aplicaciones y son producidos a una escala enorme en el comercio. Sin embargo, los polycarbonatos carecen de resistencia a la inflamación y hay una demanda y necesidad de polycarbonatos resistentes a la inflamación. Se ha emprendido una diversidad de concepciones para conferir resistencia a la inflamación a estos materiales, pero estas concepciones han sido ampliamente insatisfactorias porque los PCs resistentes a la inflamación pierden muchas de las propiedades ventajosas que poseen los polycarbonatos de forma inherente.

20 Los polifosfonatos se conocen que exhiben una excelente resistencia a la inflamación (véanse, por ejemplo, las patentes de EE.UU. nº 2.682.522, 2.891.915 y 4.331.614). Por tanto, parecería razonable combinar polycarbonatos y polifosfonatos para intentar combinar sus características y producir material con las propiedades de los polycarbonatos y la característica añadida de resistencia a la inflamación. Sin embargo, la realización de estas
25 propiedades de la combinación combinando polycarbonatos y polifosfonatos ha mostrado ser extremadamente difícil.

La síntesis de polycarbonato/fosfonatos al azar condensando un precursor de carbonato, un dicloruro de ácido aril-fosfónico y un diol aromático en un disolvente halogenado como cloruro de metileno se describe en la patente de EE.UU. nº 4.223.104. Usando este procedimiento, son aislados copolicarbonato/fosfonatos al azar a partir de una
30 solución mediante precipitación en metanol o mediante evaporación del disolvente. Sin embargo, este método proporciona copolicarbonato/fosfonatos completamente al azar, usa monómeros caros (dicloruro de ácido aril-fosfónico) y disolventes halogenados no deseables.

De una manera similar, han sido sintetizados copolicarbonato/fosfonatos al azar a partir de la reacción de carbonato de diarilo, un bisfenol aromático un éster diarílico de ácido fosfónico en una reacción de condensación en estado fundido usando un catalizador básico y, en algunos casos, un agente de ramificación, como se describe en las
35 patentes de EE.UU. nº 4.322.520, 4.401.802, 4.481.350, 4.508.890 y 4.762.905. Este método sintético proporciona también copolicarbonato/fosfonatos completamente al azar que no exhiben una combinación aceptable de propiedades. Lo más notablemente, estos copolicarbonato/fosfonatos al azar carecen de dureza y su temperatura de deformación por calor es significativamente reducida, por debajo de la del polycarbonato.

La patente de EE.UU. nº 4.719.279 describe otro procedimiento en el que se sintetizan en primer lugar oligofosfonatos con grupos terminales fenólicos a través de la reacción de un éster diarílico de ácido fosfónico con un exceso de un bisfenol aromático usando un catalizador básico. Este oligómero se hace reaccionar posteriormente
45 en un procedimiento de contorno de fases con un dicloruro de ácido dicarboxílico aromático o fosgeno, o una mezcla de ambos, para proporcionar un producto con menos de 0,01% de contenido fenólico en peso. Este método es algo complejo y requiere el uso de disolventes halogenados que no son aceptables para el medio ambiente. Además de ello, los materiales resultantes no exhiben una combinación favorable de propiedades con respecto a la dureza y otras propiedades mecánicas.

Otro método, como se describe en la patente de EE.UU. nº 4.782.123, implica la preparación de copolicarboxilato/carbonato/fosfonatos mediante la extrusión de una mezcla de un poliéster aromático, un polycarbonato y un polifosfonato aromático en un disolvente a una temperatura que varía en el intervalo de 150 a 420°C. Sin embargo, esta concepción utiliza también disolventes halogenados que no son aceptables para el medio
55 ambiente. El documento WO 2007/022008 se refiere a la combinación de un oligofosfato con un polycarbonato.

La patente de EE.UU. nº 4.332.921 describe métodos que intentan combinar las características de los polycarbonatos y los polifosfonatos preparando combinaciones físicas de los dos a través de una mezcla en estado fundido. Este método proporciona una combinación física de un polycarbonato y un polifosfonato con dos
60 temperaturas de transición vítrea distintas diferenciadas, una para PC y una para el polifosfonato. Esta combinación es probable que sea inestable bajo diversas condiciones térmicas y cargas mecánicas, conduciendo a la posterior segregación se fases y los consecuentes cambios de propiedades.

Se han hecho intentos de añadir la resistencia a la inflamación a las propiedades de polycarbonatos a través del uso de aditivos, monómeros y polímeros que contienen fósforo. Sin embargo, ninguno ha sido satisfactorio para producir un material que pueda ser preparado de una manera sencilla y fácil a un coste aceptable y que tenga una combinación aceptable de propiedades físicas y mecánicas.

Considerando lo que antecede, hay una necesidad de un método simple, fácil y económico para producir copolicarbonato/fosfonatos que exhiban una combinación favorable de propiedades físicas y mecánicas. Por lo tanto, se describe en la presente invención un método para producir estos materiales. Las composiciones están comprendidas por copolicarbonato/fosfonatos de bloques que exhiben mejoras significativas en la resistencia a la inflamación con relación al policarbonato, con un renuncia mínima a las propiedades de los policarbonatos como una elevada temperatura de deformación por calor, bajo color, dureza elevada, estabilidad hidrolítica y temperatura de transición vítrea (T_g) elevada. Además, los copolicarbonato/fosfonatos de bloques exhiben T_g más elevadas, temperaturas de deformación por calor más elevadas y dureza en comparación con los copolicarbonato/fosfonatos al azar.

Breve resumen

La invención presentada en la presente memoria descriptiva incluye generalmente un método para preparar copolicarbonato/fosfonatos de bloques que comprende obtener un oligocarbonato terminado predominantemente con fenol y, opcionalmente, bisfenol libre en una primera etapa; y hacer reaccionar el oligocarbonato terminado predominantemente en fenol y, opcionalmente, bisfenol libre, con un éster diarílico de ácido alquilfosfónico a una temperatura elevada bajo presión reducida en un estado fundido, para preparar copolicarbonato/fosfonatos de bloques en una segunda etapa. El método puede incluir también realizar la segunda etapa bajo temperatura elevada y presión reducida de forma que el fenol se separe sin retirar éster diarílico de ácido alquilfosfónico.

En algunas realizaciones, el método puede incluir adicionalmente, hacer reaccionar un policarbonato con un compuesto fenólico bajo condiciones tales que el compuesto fenólico se lleve a reflujo pero no se separe, para obtener el oligocarbonato predominantemente terminado con fenol y, opcionalmente bisfenol libre. El compuesto fenólico de ciertas realizaciones puede ser fenol y el compuesto fenólico puede ser proporcionado, generalmente, a una relación en moles de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 del policarbonato. En otras realizaciones, la etapa de hacer reaccionar el policarbonato con el compuesto fenólico se puede producir en presencia de éster diarílico de ácido alquil fosfónico.

En otras realizaciones, el método puede incluir adicionalmente hacer reaccionar carbonato de difenilo, un exceso en moles de bisfenol que puede ser de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 6 y un catalizador de transesterificación a temperatura elevada bajo presión reducida en un estado fundido para obtener el oligocarbonato predominantemente terminado en fenol y, opcionalmente, bisfenol libre. El bisfenol de ciertas realizaciones puede ser 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano.

En unas realizaciones, el éster diarílico de ácido alquil-fosfónico puede ser éster difenílico de ácido metilfosfónico y puede ser proporcionado a una relación en moles de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 del oligocarbonato terminado predominantemente en fenol.

Algunas realizaciones pueden incluir proporcionar un catalizador de transesterificación y el catalizador de transesterificación puede ser fenolato de sodio, fenolato de tetrafenilfosfonio o sus combinaciones. En unas realizaciones, el catalizador de transesterificación puede ser proporcionado antes de la etapa de reacción y, en otras realizaciones, el catalizador de transesterificación puede ser proporcionado durante la etapa de la reacción.

El oligocarbonato predominantemente terminado en fenol puede ser oligocarbonato lineal, oligocarbonato ramificado y sus combinaciones, en algunas realizaciones. En otras realizaciones, el oligocarbonato predominantemente terminado en fenol puede tener una viscosidad relativa (η_{rel}) de aproximadamente 1,02 a aproximadamente 1,18.

En unas realizaciones, la temperatura elevada y la presión reducida pueden ser mantenidas desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 12 horas y en ciertas realizaciones el método puede incluir la etapa de calentar una mezcla resultante de la segunda etapa a una temperatura de aproximadamente de 250°C hasta aproximadamente 310°C durante aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 horas.

El copolicarbonato/fosfonato de bloques producido puede tener de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10% en peso de fósforo y, en algunas realizaciones, puede tener de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5% en peso de fósforo presente en el copolicarbonato/fosfonato de bloques.

La invención incluye también un método para preparar copolicarbonato/fosfonato de bloques que incluye hacer reaccionar un policarbonato, un compuesto fenólico y un éster diarílico de ácido alquilfosfónico en una primera etapa bajo condiciones tales que el compuesto fenólico se lleve a reflujo pero no sea separado durante un primer período de tiempo y hacer reaccionar una mezcla que resulta de la primera etapa, a temperatura elevada y bajo presión reducida, de forma, que se separe los compuestos volátiles durante un segundo período de tiempo para preparar el copolicarbonato/fosfonato de bloques en una segunda etapa. Generalmente, se puede formar un oligocarbonato en la primera etapa. En algunas realizaciones, el compuesto fenólico puede ser fenol y, entre otros, el éster diarílico de ácido alquilfosfónico es éster difenílico de ácido metilfosfónico.

La invención se refiere adicionalmente a copolicarbonato/fosfonatos de bloques preparados mediante un método

que incluye obtener un oligocarbonato predominantemente terminado en fenol y, opcionalmente, bisfenol libre en una primera etapa y hacer reaccionar el oligocarbonato predominantemente terminado en fenol y, opcionalmente, bisfenol libre con un éster diarílico de ácido alquilfosfónico a una temperatura elevada y bajo presión reducida en estado fundido para preparar un copolicarbonato/fosfonato de bloques en una segunda etapa. En unas realizaciones, la temperatura elevada y la presión reducida de la segunda etapa pueden ser tales que el fenol se separe sin separar éster diarílico de ácido alquilfosfónico.

En algunas realizaciones, el método puede incluir adicionalmente hacer reaccionar un carbonato de difenilo con un exceso en moles de bisfenol para obtener el oligocarbonato y opcionalmente bisfenol libre y la etapa de hacer reaccionar el carbonato de bisfenilo con un exceso en moles de bifenol se puede producir a temperatura elevada y presión reducida.

Otros aspectos de la invención incluyen copolicarbonato/fosfonatos de bloques preparados mediante un método que incluye hacer reaccionar carbonato de difenilo y un exceso moles de bisfenol para obtener un oligocarbonato predominantemente terminado en fenol y, opcionalmente bisfenol libre en una primera etapa y hacer reaccionar el oligocarbonato predominantemente terminado fenol y opcionalmente bisfenol libre con un éster diarílico de ácido arilfosfónico a una temperatura elevada bajo presión reducida en estado fundido para preparar un copolicarbonato/fosfonato en bloques en una segunda etapa. En algunas realizaciones, la primera etapa se puede producir a una temperatura elevada bajo presión reducida.

Todavía, otras realizaciones de la invención incluyen copolicarbonato/fosfonatos de bloques preparados mediante un método que incluye hacer reaccionar un policarbonato, un compuesto fenólico y un éster diarílico de ácido alquilfosfónico bajo condiciones tales que el compuesto fenólico se lleve a reflujo pero no se separe durante un primer período de tiempo en una primera etapa y hacer reaccionar una mezcla resultante de la primera etapa, a una temperatura elevada y bajo presión reducida, de forma que el fenol se separe sin separar éster diarílico de ácido alquilfosfónico durante un segundo período de tiempo para preparar el copolicarbonato/fosfonato de bloques en una segunda etapa.

Otro aspecto de la invención incluye una combinación o mezcla de polímeros que incluye al menos un copolicarbonato/fosfonato de bloques preparado mediante un método que incluye obtener un oligocarbonato predominantemente terminado en fenol y, opcionalmente bisfenol libre en una primera etapa y hacer reaccionar el oligocarbonato predominantemente terminado en fenol con un éster diarílico de ácido alquilfosfónico a una temperatura elevada y bajo una presión reducida en estado fundido, para preparar un copolicarbonato/fosfonato de bloques en una segunda etapa y al menos otro polímero para preparar una combinación o mezcla de polímeros. En algunas realizaciones, la etapa de obtener un oligocarbonato predominantemente terminado en fenol y, opcionalmente bisfenol libre, puede incluir hacer reaccionar un policarbonato con un compuesto fenólico bajo condiciones tales que el compuesto fenólico se lleve a reflujo pero no se separe, para obtener el oligocarbonato predominantemente terminado en fenol y, opcionalmente bisfenol libre. En otras realizaciones, la etapa de obtener un oligocarbonato predominantemente terminado en fenol y, opcionalmente bisfenol libre comprende hacer reaccionar carbonato de difenilo, un exceso en moles de un bifenol y un catalizador de transesterificación a temperatura elevada y bajo presión reducida en estado fundido para obtener el oligocarbonato predominantemente terminado en fenol y bisfenol libre. En ciertas realizaciones el otro polímero se selecciona entre policarbonatos, poliácridatos, poliácridonitrilos, poliésteres saturados e insaturados, poliamidas, poliestirenos, poliestirenos de elevada resistencia al impacto, poliuretanos, poliureas, compuestos poliepoxídicos, poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno)s, poliimidaz, poliáridatos, poli(arileno-éter), polietilenos, polipropilenos, sulfuros de polifenileno, poli(ésteres vinílicos), poli(cloruro de vinilo), polímeros de bismaleimida, polianhidridos, polímeros cristalinos líquidos, poliéteres, poli(óxidos de etileno), polímeros de celulosa y sus combinaciones.

Descripción detallada

Antes de describir las composiciones y métodos de la presente invención, debe entenderse que esta invención no está limitada a los procedimientos, composiciones o metodologías particulares descritas, ya que estos pueden variar. Debe entenderse que la terminología usada en la descripción es para los fines de describir las versiones o realizaciones particulares solamente y no está previsto entrar al alcance de la presente invención que estará limitado solamente por las reivindicaciones anejas.

Debe apreciarse también que, como se usa en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones anejas, las formas singulares de “uno”, “el” incluyen la referencia plural salvo que el contexto dicte claramente otra cosa. Así como por ejemplo, la referencia a un “policarbonato” es una referencia a uno o más policarbonatos y sus equivalentes conocidos por los expertos en la técnica, etcétera. Salvo que se defina otra cosa, todos los términos técnicos y científicos usados en la presente memoria descriptiva tienen los mismos significados comúnmente comprendidos por un experto en la técnica. Aunque cualquiera de los métodos y materiales análogos o equivalentes a los descritos en la presente memoria descriptiva pueden ser usados en la práctica o para ensayar las realizaciones de la presente invención, los métodos, dispositivos y materiales preferidos se describen seguidamente.

Como se usa en la presente memoria descriptiva, el término “aproximadamente” significa más o menos 10% del valor numérico del número para el que está siendo usado. Por lo tanto, aproximadamente 50% significa en el

intervalo de 45-55%.

“Opcional” u “opcionalmente” significa que el acontecimiento o circunstancia posteriormente descrito puede producirse o no y que la descripción incluye casos en los que el acontecimiento se produce y casos en los que no.

El término “alquilo” o “grupo alquilo” se refiere a un hidrocarburo o grupo ramificado o sin ramificar de 1 a 20 átomos de carbono, como, pero sin limitación 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 sin ramificar en los que la totalidad o parte de los átomos de carbono están dispuestos en un anillo como, pero sin limitación, ciclopentilo, cicloexilo, metilciclohexilo y similares. La expresión “alquilo inferior” incluye un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono.

El término “arilo” o “grupo arilo” se refiere a radicales o grupos de hidrocarburos aromáticos monovalentes que consisten en uno o más anillos condensados en los que al menos un anillo es de naturaleza aromática. Los arilos pueden incluir, sistemas de anillos de fenilo, naftilo o bifenilo y similares. El grupo alquilo puede estar sin sustituir o sustituido con una diversidad de sustituyentes que incluyen, pero sin limitación, alquilo, alquenilo, haluro, bencílico, éster alquílico aromático, nitro, ciano y similares y sus combinaciones.

“Sustituyente” se refiere a un grupo molecular que sustituye a átomo de hidrógeno en un compuesto y puede incluir, pero sin limitación trifluorometilo, nitro, ciano, alquilo C₁-C₂₀, grupo aromático o arilo, haluro (F, Cl, Br, I), alquil C₁-C₂₀-éter, haluro de bencilo, bencil-éter, éter aromático o arílico, hidroxilo, alcoxi, amino, alquilamino (-NHR') dialquilamino (-NR'R') u otros grupos que no interfieran con la formación del diaril-alquilfosfonato.

Como se define en la presente memoria descriptiva, un “arilo” o un “grupo arilo” es un grupo arilo con un sustituyente de grupo hidroxilo, OH, en el anillo arilo. Ejemplos no limitantes de arilos son fenol, naftaleno y similares. Se puede usar una amplia diversidad de arilos en las realizaciones de la invención y están disponibles en el comercio.

El término “alcanol” o “grupo alcanol” se refiere a un compuesto que comprende un alquilo de 1 a 20 átomos de carbono o más que tiene al menos un sustituyente de grupo hidroxilo. Ejemplos de alcanos incluyen, pero sin limitación, metanol, etanol, 1- y 2-propanol, 1,1-dimetiletanol, hexanol, octanol y similares. Los grupos alcanol pueden estar opcionalmente sustituidos con sustituyentes como se describieron con anterioridad.

El término “alqueno” o “grupo alqueno” se refiere a un compuesto que contiene un alqueno de 2 a 20 átomos de carbono o más que tiene al menos un sustituyente de grupo hidroxilo. El hidroxilo puede estar dispuesto en cualquier configuración isómera (cis o trans). Los alquenos pueden estar adicionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes como se describieron anteriormente y pueden ser usados en lugar de alcanos en algunas realizaciones de la invención. Los alquenos son conocidos por los expertos en la técnica y pueden estar fácilmente disponibles en el comercio.

Las expresiones “retardador de inflamación”, “resistente a la inflamación”, “resistente a la inflamación” o “resistencia a la inflamación”, como se usan en la presente memoria descriptiva, significan que la composición exhibe un índice de limitación de oxígeno (L o I) de al menos 27.

“Peso molecular” como se usa en la presente memoria descriptiva, se determina por medio de la viscosidad relativa (η_{rel}) y/o mediante cromatografía de permeación sobre gel (GPC). La “viscosidad relativa” de un polímero se mide disolviendo una cantidad conocida de polímero en un disolvente y comparando el tiempo que tarda la solución y el disolvente puro en trasladarse a través de una capilaridad especialmente diseñada (viscosímetro) a temperatura constante. La viscosidad relativa es una medición que es indicativa del peso molecular de un polímero. También es muy conocido que una reducción de la viscosidad relativa es indicativa de una reducción en el peso molecular y la reducción del peso molecular provoca pérdida de propiedades mecánicas como la resistencia y la dureza. La GPC proporciona información acerca del peso molecular y la distribución de pesos moleculares de un polímero. Es conocido que la distribución de pesos moleculares de un polímero es importante para propiedades para estabilidad térmico-oxidativa (debido a la diferente cantidad de grupos terminales) dureza, flujo en estado fundido y resistencia a la inflamación, por ejemplo, los polímeros de bajo peso molecular gotean más al ser quemados.

El término “dureza” como se usa en la presente memoria descriptiva, se determina cualitativamente sobre una película o muestra moldeada.

Salvo que se establezca otra cosa, la expresión “fenolato de tetrafenilfosfonio” como se usa en la presente memoria descriptiva, está previsto que describa el complejo químico de aproximadamente de 70% de fenolato de tetrafenilfosfonio y aproximadamente 30% de fenol. El punto de fusión de este complejo es de normalmente de aproximadamente 145°C.

La expresión “oligocarbonatos predominantemente terminados en fenol” está previsto que indique oligómeros de carbonatos que tienen al menos aproximadamente 20% de grupos terminales fenólicos y, más preferentemente, al menos aproximadamente 50% de grupos terminales fenólicos.

Las realizaciones de la invención presentadas en la presente memoria descriptiva pueden hacer referencia a un método para producir copolicarbonato/fosfonatos de bloques, copolicarbonato/fosfonatos de bloques preparados mediante este método y composiciones relacionadas con el método. Los copolicarbonato/fosfonatos de bloques preparados mediante el método presentado en esta memoria descriptiva pueden tener una combinación ventajosa de propiedades que incluyen, por ejemplo, resistencia a la inflamación, capacidad de tratamiento en estado fundido, dureza elevada, Tg elevada, temperaturas elevadas de deformación por calor, estabilidad hidrolítica y color bajo. Las composiciones producidas a partir de los métodos de las realizaciones pueden incluir copolicarbonato/fosfonatos de bloques que pueden contener de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10% de fósforo en peso en algunas realizaciones y de aproximadamente de 1% a 5% en peso en otras.

En unas realizaciones, los policarbonato/fosfonatos de bloques pueden ser preparados a partir de un oligocarbonato lineal o ramificado predominantemente terminado en fenol y, opcionalmente bisfenol libre, un éster diarílico de ácido alquilsulfónico y un catalizador de transesterificación en un estado fundido, usando un método que puede incluir al menos dos etapas y una tercera etapa opcional. Una primera etapa puede implicar la preparación de un oligocarbonato ramificado o lineal predominantemente terminado en fenol que puede contener o no bisfenol libre. En una segunda etapa, el oligocarbonato predominantemente terminado en fenol, y opcionalmente bisfenol libre, se pueden hacer reaccionar con un éster diarílico de ácido alquilfosfónico y, opcionalmente, un catalizador de transesterificación y/o un agente de ramificación como, por ejemplo, trifenol o trifenilfosfato, en un estado fundido. Una tercera etapa opcional puede incluir calentar la mezcla de reacción obtenida después de que se hayan completado las dos primeras etapas bajo temperatura y presión reducida de forma que se separen todos los componentes volátiles.

En algunas realizaciones, la primera etapa puede incluir la preparación de un oligocarbonato predominantemente terminado en fenol y, opcionalmente bisfenol libre, haciendo reaccionar carbonato de difenilo con un exceso en moles de un bisfenol aromático y un catalizador de transesterificación en un estado fundido. En otras realizaciones, un oligocarbonato ramificado predominantemente terminado en fenol que puede contener o no bisfenol libre puede ser preparado en una primera etapa haciendo reaccionar carbonato de difenilo con un exceso en moles de un bisfenol aromático, un agente de ramificación y un catalizador de transesterificación en un estado fundido. La primera etapa se puede realizar bajo una combinación de temperatura y presión reducida de forma que el fenol puede ser destilado de la mezcla de reacción y el carbonato de difenilo puede ser retenido en la mezcla de reacción y puede continuar durante un período de tiempo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 24 horas. En ciertas realizaciones, el oligocarbonato predominantemente terminado en fenol puede ser opcionalmente aislado antes de continuar con la segunda etapa. Sin embargo, la etapa de aislar el oligocarbonato no es necesaria por lo tanto, el método se puede continuar de una manera continua en un recipiente de reacción único en una síntesis en recipiente único.

En unas realizaciones en las que la primera etapa incluye hacer reaccionar carbonato de difenilo con un exceso en moles de un bisfenol aromático, la relación en moles relativa del bisfenol aromático respecto al carbonato de difenilo puede variar en el intervalo de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 1 y, en algunas realizaciones, la relación en moles de bisfenol aromático respecto al carbonato de bisfenilo puede ser de aproximadamente de 6 a aproximadamente 1.

En unas realizaciones, la segunda etapa puede incluir la adición de un éster diarílico de ácido alquilfosfónico a una mezcla que resulta de la primera etapa en la que los oligocarbonatos son sintetizados y se puede llevar a cabo mediante una combinación de temperatura y presión reducida, de forma que el fenol sea destilado de la mezcla de reacción mientras que el éster diarílico de ácido alquilfosfónico puede ser retenido en la mezcla de reacción mientras que, durante la segunda etapa, los oligocarbonatos y opcionalmente bisfenol libre, producidos en la primera etapa, pueden reaccionar con el éster diarílico de ácido alquilfosfónico para producir un copolicarbonato/fosfonato de bloques. En algunas realizaciones, puede ser usada una columna de destilación para facilitar la separación de fenol de la mezcla de reacción sin separar el éster diarílico de ácido alquilfosfónico. En unas realizaciones, la segunda etapa puede continuar durante un período de tiempo que varía en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 24 horas y, en otras, el período de tiempo puede variar en el intervalo de aproximadamente 0,5 a 10 horas. La temperatura de la reacción para la segunda etapa de las realizaciones puede variar en el intervalo de aproximadamente 250°C a aproximadamente 310°C.

En otras realizaciones, la primera etapa puede incluir la preparación de oligocarbonatos y, opcionalmente, bisfenol libre, haciendo reaccionar un policarbonato ramificado o lineal con un alcohol aromático como, por ejemplo, fenol o fenol sustituido y, opcionalmente, en presencia de un éster diarílico de ácido alquilfosfónico y, opcionalmente, un catalizador de transesterificación en una materia fundida. En ciertas realizaciones, los oligocarbonatos pueden ser preparados a partir de una mezcla de reacción que tiene policarbonatos ramificados o lineales, un alcohol aromático, un éster diarílico de ácido alquilfosfónico y, opcionalmente, un catalizador de transesterificación. La reacción de las realizaciones se puede realizar bajo condiciones de temperatura y presión tales que el compuesto fenólico se lleve a reflujo, pero no sea separado de la mezcla de reacción, por ejemplo, en algunas realizaciones, el recipiente de la reacción puede estar equipado con un condensador para evitar que el compuesto fenólico se separe por destilación durante la primera etapa. En estas realizaciones, estas condiciones de reacción pueden ser mantenidas durante aproximadamente 0,5 a aproximadamente 24 horas. Aunque no se desean vinculaciones teóricas, el alcohol

aromático puede reaccionar con el policarbonato y puede escindir el policarbonato en fragmentos más pequeños produciendo oligocarbonatos predominantemente terminado en fenol que puede ser utilizado en una segunda etapa para producir copolicarbonato/fosfonatos de bloques.

- 5 En unas realizaciones en las que la primera etapa incluye combinar un policarbonato ramificado o lineal con un alcohol aromático, la relación en moles relativa del compuesto fenólico respecto al policarbonato puede variar en el intervalo de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 10 y, en algunas realizaciones, la relación en moles de policarbonato a alcohol aromático puede ser de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5. La relación en moles de éster diarílico de ácido alquilfosfónico respecto al policarbonato ramificado o lineal puede ser de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 en algunas realizaciones y de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 en otras.

15 La segunda etapa de las realizaciones que incluyen una primera etapa en la los oligocarbonatos y, opcionalmente, bisfenol libre son preparados a partir de policarbonatos puede incluir reducir la presión de la reacción, de forma que el compuesto fenólico puede ser separado por destilación de la mezcla de reacción sin separar el éster diarílico de ácido alquilfosfónico, y en algunas realizaciones, esto puede requerir sustituir un condensador en un reactor con una columna de destilación. Los oligocarbonatos y, opcionalmente bisfenol libre, preparados en la primera etapa, pueden reaccionar seguidamente con el éster diarílico de ácido alquilsulfónico de la mezcla de reacción para producir un copolicarbonato/fosfonato de bloques. En estas realizaciones, puede ser incluido un catalizador de transesterificación en la mezcla de reacción en cualquiera o en ambas de la primera y segunda etapas. La segunda etapa de las realizaciones puede continuar durante un período de tiempo que varía en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 24 horas y, en otras realizaciones, el período de tiempo puede variar en el intervalo de aproximadamente 0,5 a 10 horas. En unas realizaciones, la temperatura de la reacción para la segunda etapa puede variar en el intervalo de aproximadamente de 250°C a aproximadamente 310°C.

25 Ciertas realizaciones del método descrito con anterioridad pueden incluir una tercera etapa opcional en la que una mezcla de reacción resultante de la segunda etapa puede ser calentada a una temperatura de aproximadamente 250°C a aproximadamente 310°C bajo presión reducida, de forma que todos los componentes volátiles, como, por ejemplo, fenol, éster diarílico de ácido alquilsulfónico y similares se separen. En estas realizaciones, la tercera etapa puede continuar durante un período de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 horas y puede ser opcionalmente añadido un catalizador de transesterificación a la mezcla de reacción antes o durante el procedimiento de calentamiento de la tercera etapa opcional. En unas realizaciones en las que ha sido utilizada una columna de destilación durante la segunda etapa, la tercera etapa puede incluir la separación de la columna de destilación para facilitar la separación de componentes volátiles y, en ciertas realizaciones, la tercera etapa puede ser repetida (es decir, realizada más de una vez) para asegurar la separación completa de componentes volátiles.

35 Como se describió anteriormente, el método de realización se puede realizar en una síntesis de recipiente único, en la que el primer oligocarbonato, y opcionalmente bisfenol libre, pueden ser preparados a partir de monómeros de carbonato o a partir de policarbonatos y el éster diarílico de ácido alquilfosfónico y, opcionalmente, puede ser posteriormente añadido un catalizador de transesterificación a una mezcla de reacción resultante de la preparación de oligocarbonatos y, opcionalmente, bisfenol libre, en el mismo reactor, y las condiciones de reacción en el reactor pueden ser alteradas para simular la reacción del éster diarílico de ácido alquilfosfónico con los oligocarbonatos. En otras realizaciones, el éster diarílico de ácido alquilfosfónico y, adicionalmente, un catalizador de transesterificación, pueden estar ya presentes en la mezcla de reacción que resultan de la preparación de los oligocarbonatos y, en estos casos, las condiciones de reacción en el reactor se pueden cambiar para facilitar la reacción del éster diarílico de ácido alquilfosfónico con los oligocarbonatos. Todavía, en otras realizaciones, la tercera etapa opcional se puede realizar también en el mismo reactor o las condiciones de reacción en el reactor se pueden cambiar para facilitar la tercera etapa.

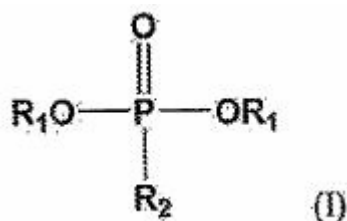
50 Cualesquiera policarbonatos ramificados o lineales comerciales o sintetizados de forma habitual pueden ser adecuados para ser usados en realizaciones del método de la presente invención. En algunas realizaciones, los policarbonatos pueden tener una viscosidad relativa ((η_{rel})) de al menos aproximadamente 1,2 o desde aproximadamente 1,02 hasta aproximadamente 1,18 en ciertas realizaciones. Ejemplos no limitativos de policarbonatos disponibles en el comercio pueden ser los disponibles bajo las denominaciones Lexan (General Electric Company), Makrolon (Bayer AG), Apec (Bayer AG) Hiloy (ComAlloy), Calibre (Dow Chemical Co.) Luipilonx (Mitsubishi), Naxell (MRC: Polymers), Edgetek (PolyOne), Trirex (Kasei) y Panlite (Teijin Chemicals). Debe entenderse que cualquier policarbonato disponible en la actualidad y en el futuro puede ser usado en realizaciones del método presentado en esta memoria descriptiva.

60 Los policarbonatos habituales pueden ser preparados mediante cualquier método conocido en la técnica. Por ejemplo, los policarbonatos habituales pueden ser sintetizados a partir de carbonato de difenilo y cualquier bisfenol conocido usando un catalizador de transesterificación y, en el caso de policarbonatos ramificados, un agente de ramificación, o mediante un procedimiento de policondensación interfacial usando fosgeno y cualquier bisfenol con o sin un agente de ramificación. Puede ser usado una diversidad de bisfenoles en estas reacciones y una colección de bisfenoles conocidos fácilmente disponibles y bien conocidos por los expertos en la técnica que incluyen los que contienen estructuras heterocíclicas se puede encontrar en "Engineering Plastics: A Handbook of Polyarylethers" de Robert J. Cotter, Gordon and Breach Science Publishers S.A., Suiza 1995. Por ejemplo, los bisfenoles pueden

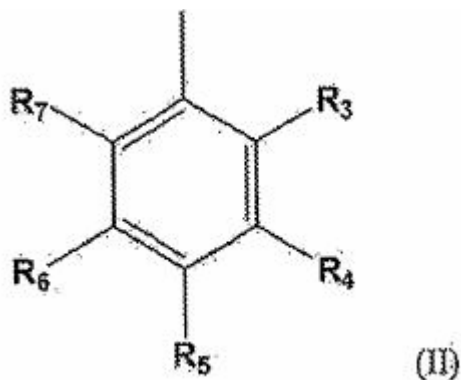
incluir, pero sin limitación resorcinol, hidroquinona, 4,4'-bisfenol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A), 3,3'-bifenol, 4,4'-dihidroxifenil-éter, 4,4'-dihidroxifenilsulfona, 9,9-dihidroxifenil-flúor, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3-dimetil-5-metilciclohexano, 4,4'-dihidroxibenzofenona, 4,4'-dihidroxifenil-sulfuro, 1-metil-1-fenil-bis-4-hidroxifenil)metano, bis(3-hidroxifenil)metano, bis(4-hidroxifenil)metano, 9,9-bis (3-metil-4-hidroxifenil)fluoreno, 9,9-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)flúor, 1,4-bis[(4-hidroxifenil)-2-propil]benceno, 1,4-bis[(4-hidroxifenil)-3,5-dimetilfenil]-2-propil]benceno, 4,4'-bis-4-hidroxifenil)difenil-metano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)hexafluoroisopropilideno, 1-trifluorometil-1-fenil-bis(4-hidroxifenil)metano y sus combinaciones.

En algunas realizaciones, puede estar disponible un oligocarbonato predominantemente terminado en fenol, por ejemplo en fuentes comerciales o puede ser sintetizado de forma habitual. En estos casos, la primera etapa puede ser omitida y el método se puede comenzar con la segunda etapa. Por ejemplo, un oligocarbonato predominantemente terminado en fenol fabricado puede ser colocado en un recipiente de reacción con éster diarílico de ácido alquilfosfónico y, opcionalmente, un catalizador de transesterificación y/o un agente de ramificación y el método puede comenzar en la segunda etapa. En particular, la reacción se puede realizar bajo una condición de temperatura y presión reducida de forma que el fenol comience a destilar de la mezcla de reacción mientras que el éster diarílico de ácido alquilfosfónico sin reaccionar permanece en la mezcla de reacción durante un período de tiempo que varía en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 24 horas y el éster diarílico de ácido alquilfosfónico puede reaccionar con el oligocarbonato predominantemente terminado en fenol para producir copolicarbonato/fosfonatos de bloques.

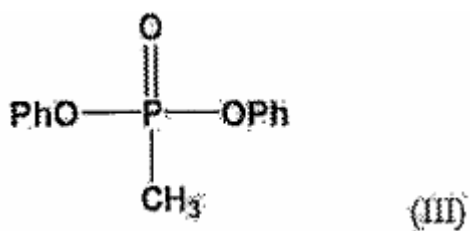
El método de las realizaciones puede usar una diversidad de ésteres diarílicos de ácido alquilfosfónico como, por ejemplo, los de fórmula general I:



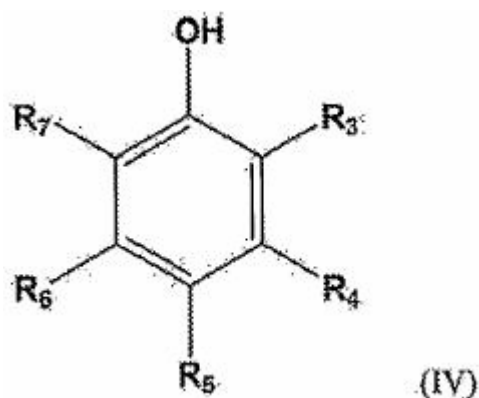
en la que R₁ está representado por la fórmula (II):



En la que R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ representan cualquier combinación de los siguientes radicales: hidrógeno, trifluorometilo, nitro, ciano, alquilo C₁-C₂₀, un grupo aromático, haluro, alquil C₁-C₂₀-éter, haluro de bencilo, bencil-éter y un éter aromático y en que R₂ representa un radical alquilo que tiene una cadena de átomos de carbono que varía en el intervalo de 1 a 20 dispuesta en una diversidad de configuraciones isómeras. En ciertas realizaciones, el éster diarílico de ácido alquilfosfónico puede ser éster difenílico de ácido metilfosfónico (véase la fórmula III).



En unas realizaciones que incluyen un compuesto fenólico, puede ser usada una diversidad de compuestos fenólicos disponibles en el comercio o sintetizados de forma habitual. Por ejemplo, un compuesto fenólico puede tener la fórmula general IV:



en la que R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ representan cualquier combinación de los siguientes radicales: hidrógeno, trifluorometilo, nitro, ciano, alquilo C₁-C₂₀, un grupo aromático, haluro, alquil C₁-C₂₀-éter, haluro de bencilo, bencil-éter y éter aromático. En ciertas realizaciones, el compuesto fenólico puede ser fenol en el que R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ representan radicales de hidrógeno.

El catalizador de transesterificación de las realizaciones puede ser cualquier catalizador de transesterificación conocido en la técnica y usado para la síntesis de policarbonatos. En unas realizaciones, los catalizadores son añadidos en la primera etapa, en la segunda etapa y, opcionalmente, en la tercera etapa o en cualquier combinación de estas etapas y el catalizador de transesterificación usado puede ser igual para cada etapa o puede ser diferente. Por ejemplo, los catalizadores de transesterificación usados pueden ser cualquiera de los expuestos en la publicación "Unit Processes in Organic Synthesis" Groggins, 4th Edition. McGraw Hill Book Co., 1952, páginas 616-620 o en las patentes de EE.UU. nº 3.153.008 y 3.442.854 y, en ciertas realizaciones, los catalizadores de transesterificación pueden incluir, pero sin limitación fenolato de sodio, bisfenolato de sodio, fosfonio cuaternario y catalizadores de fosfonio cuaternario acuosos basados en fenol y sus mezclas y combinaciones. Por ejemplo, los catalizadores de fosfonio cuaternario pueden ser los representados por la fórmula general V



en la que R₁-R₄ son cada uno independientemente fenilo, bencilo, alquilo o arilo sustituido de forma inerte que tiene 1-12 átomos de carbono y, en algunas realizaciones, R₁-R₄ pueden ser cada uno bencilo, fenilo o alquilo C₁-C₄ o R₁-R₃ pueden ser cada uno fenilo y R₄ puede ser un alquilo C₁-C₄ o bencilo. X puede ser una base conjugada de un compuesto carboxílico aromático y puede portar al menos un grupo hidroxilo nuclear y n puede ser la valencia del anión X. En algunas realizaciones, los aniones pueden incluir difenilfosfato, borohidruro de tetraarilo, un haluro y similares o un grupo fenolato sustituido o sin sustituir. En ciertas realizaciones, los compuestos de fenóxido de tetrahidrocarbilo-fosfonio pueden estar complejados con uno o más equivalentes de un compuesto de hidróxido carboxílico, H_mX en que X y m son como se definieron anteriormente. El fenolato de tetrafenilfosfonio puede existir como un complejo de aproximadamente 70% de fenolato de tetrafenilfosfonio y aproximadamente 30% de fenol en algunas realizaciones y puede ser el catalizador usado en la tercera etapa en otras realizaciones. Estos catalizadores de fosfonio cuaternario pueden ser añadidos a la mezcla de reacción como un sólido o, alternativamente, pueden ser disueltos en un disolvente como alcohol, agua o mezclas de alcohol/agua. En ciertas realizaciones, el catalizador puede ser fenolato de sodio y fenolato de tratafenil-fosfonio.

Puede ser usado cualquier agente de ramificación conocido en la técnica en la síntesis de los oligocarbonatos predominantemente terminados en fenol ramificados en unas realizaciones como, por ejemplo, el agente de ramificación puede ser 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano.

El tiempo y la temperatura de la reacción pueden variar entre las realizaciones del método y en las etapas de las realizaciones. En algunas realizaciones, durante una primera etapa que implica la síntesis de los oligocarbonatos ramificados y lineales predominantemente terminados en fenol a partir de carbonato de difenilo con un exceso en moles de bisfenol aromático, el tiempo de reacción en el que se produce el reflujo mientras está siendo separado fenol de la mezcla de reacción puede variar en el intervalo de aproximadamente 0,5 a 24 horas en algunas realizaciones y de 1 a 8 horas en otras horas. En otras realizaciones, durante la primera etapa que implica hacer reaccionar los policarbonatos con al menos un compuesto fenólico para preparar oligocarbonatos, el tiempo de

reacción en el que se produce el reflujo mientras el compuesto fenólico permanece en la mezcla de reacción puede variar en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 24 horas en unas realizaciones y de aproximadamente 1 a aproximadamente 8 horas en otras. Para la segunda etapa, el tiempo de reacción en el que se produce el reflujo mientras es separado fenol de la mezcla de reacción puede variar en el intervalo de aproximadamente 0,5 a 24 horas en algunas realizaciones y de 1 a 8 horas en otras. Un período de tiempo para una tercera etapa opcional puede variar en el intervalo de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 10 horas. Para el método global (etapas 1-3 combinadas), la temperatura puede variar en el intervalo de aproximadamente 200°C a aproximadamente 310°C y en unas realizaciones el vacío puede variar en el intervalo de aproximadamente 10 mm a aproximadamente 0,001 mm de Hg y, en otras realizaciones, el vacío puede ser ajustado durante el transcurso de la reacción desde justo por debajo de 760 mm hasta aproximadamente 0,001 mm de Hg.

La temperatura y el vacío bajo los cuales tiene lugar la reacción pueden ser ajustados durante el transcurso del método para estimular las diversas etapas y durante cada etapa individual para conseguir una eficacia máxima. Por ejemplo, durante la primera etapa, la temperatura y el vacío pueden ser ajustados para proporcionar las condiciones de reflujo apropiadas que hagan posible la separación de fenol mientras se mantiene el carbonato de difenol en la mezcla de reacción durante la producción de oligocarbonatos en algunas realizaciones, o la temperatura y el vacío pueden ser ajustados para proporcionar un reflujo sin separación de fenol mientras son producidos oligocarbonatos a partir de policarbonatos, en otras realizaciones. Durante la segunda etapa, la temperatura y el vacío pueden ser ajustados para proporcionar condiciones que hagan posible la separación de fenol mientras se mantiene el éster diárilico de ácido alquilfosfónico en la mezcla de reacción y mientras se producen los copolicarbonato/fosfatos de bloques y la temperatura y el vacío pueden ser ajustados nuevamente para facilitar la separación de todos los componentes volátiles en la tercera etapa.

Como se describió anteriormente, el método de realizaciones se puede producir en tres etapas distintas, siendo opcional la tercera etapa. Sin embargo, la reacción se puede realizar de una manera continua en un recipiente de reacción único en un método en recipiente único. Por ejemplo, en unas realizaciones en las que los copolicarbonato/fosfonatos de bloques de las realizaciones se producen a gran escala, la primera etapa de la reacción se puede realizar en un reactor discontinuo con agitación mecánica y la segunda etapa se puede realizar en un reactor continuo en el que se puede usar una agitación de cizallamiento elevado para extender la mezcla de reacción en forma de una capa fina en las paredes laterales del reactor, para proporcionar un área superficial grande que pueda mejorar la separación de componentes volátiles.

Aunque no se desean vinculaciones teóricas, la arquitectura molecular (es decir, del copolímero de bloques) de los copolicarbonato/fosfonatos de bloques producidos usando los métodos descritos en la presente memoria descriptiva pueden explicar las diferencias de propiedades en comparación con los copolímeros al azar descritos en la técnica anterior. Sin embargo, no es obvio que esta arquitectura molecular pueda resultar a partir del presente método, ni es obvio que esta arquitectura molecular pudiera dar lugar a la combinación observada de propiedades físicas y mecánicas poseídas por las composiciones producidas mediante el presente método.

Los copolicarbonato/fosfonatos de bloques preparados usando los métodos presentados en este documento pueden ser usados para producir mezclas o combinaciones de polímeros con comodidad y plásticos de ingeniería y pueden conferir a estas mezclas o combinaciones de polímeros las características ventajas anteriormente descritas. La expresión "mezclas o combinaciones de polímeros" como se usa en la presente memoria descriptiva, puede referirse a una composición que tenga al menos un copolicarbonato/fosfonato de bloques preparado usando los métodos anteriormente descritos y al menos otro polímero. La expresión "otro polímero" como se usa en la presente memoria descriptiva, se refiere a cualquier polímero distinto de la composición de copolicarbonato/fosfonatos de bloques de la presente invención. Estos otros polímeros pueden ser plásticos de comodidad o ingeniería como policarbonato, poliácrlato, poliácrlonitrilo, poliéster saturado o sin saturar, poliamida, poliestireno (incluido poliestireno de elevada resistencia al impacto), poliurea, poliuretano, poliepoxi, poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno) poliimida, poliarilato, poli(arileno-éter), polietileno, polipropileno, polifenileno, sulfuro, poli(éster vinílico), poli(cloruro de vinilo), polímero de dismaleimida, polianhidrido, polímero cristalino líquido, polímero de celulosa o cualquier combinación de los mismos (disponibles en el comercio, por ejemplo, en las empresas GE Plastics, Pittsfield, MA; Rohm & Haas Co., Philadelphia, PA; Bayer Corp., - Polymers, Akron, OH; Reichold; DuPont; Huntstnan LLC, West Deptbrd, NJ; BASF Corp., Mount Olive, NJ; Dow Chemical Co., Midland, MI; ExxonMobil Chemical Corp., Houston, TX; ExxonMobil: Mobay Chemical Corp., Kaasas City, KS; Goodyear Chemical, Akron, OH; BASF Corp.; 3M Corp., St. Paul, MN; Solutia, Inc., St. Louis, UO; y Eastman Chemical Co., Kingsport TN., respectivamente). Las mezclas o combinaciones de polímeros pueden ser producidas mediante combinación, mezcladura o composición de los materiales constituyentes.

Los copolicarbonato/fosfonatos de bloques o las mezclas o combinaciones de polímeros descritos en la presente memoria descriptiva pueden contener también otros componentes como materiales de carga, tensioactivos, aglutinantes orgánicos, aglutinantes polímeros, agentes reticulantes, agentes de acoplamiento, agentes anti-goteo, estabilizadores en calor, antioxidantes, colorantes, tintas, tintes o cualquier combinación de los mismos.

Las composiciones de copolicarbonato/fosfonatos de bloques o las mezclas o combinaciones de polímeros de las realizaciones presentadas en la presente memoria descriptiva pueden ser generalmente auto-extinguibles en cuanto que se dejan rápidamente de quemarse cuando son retiradas de una llama. Además, las gotas producidas por la

fusión de estas composiciones de copolicarbonato/fosfonatos o las mezclas o combinaciones de polímeros en una llama dejan rápidamente de quemarse y normalmente no propagan el fuego a los materiales circundantes. Además, estas composiciones de copolicarbonato/fosfonatos de bloques o las mezclas o combinaciones de polímeros habitualmente pueden no desprender humo apreciable cuando es aplicada una llama.

Las composiciones de copolicarbonato/fosfonatos o las mezclas o combinaciones de polímeros de las realizaciones pueden ser usadas como revestimientos o pueden ser usadas para fabricar artículos como películas que permanecen verticales, fibras, espumas, artículos moldeados, adhesivos y materiales compuestos reforzados con fibras. Estos artículos pueden ser bien adecuados para aplicaciones que requieren resistencia a la inflamación.

En resumen, las composiciones de copolicarbonato/fosfonatos de bloques y las mezclas de polímeros de copolicarbonato/fosfonato de bloques exhiben una extraordinaria resistencia a la inflamación y una combinación ventajosa de propiedades como elevadas temperaturas de deformación por calor, bajo color, elevada dureza, estabilidad hidrolítica y Tgs. Con relación a los copolicarbonato/fosfonatos al azar de la técnica anterior, los copolicarbonato/fosfonatos de bloques exhiben una resistencia a la inflamación equivalente, pero tienen una dureza apreciablemente mejorada y unas Tg más elevadas. Estas mejoras hacen que estos materiales sean útiles en aplicaciones en los sectores automovilísticos y electrónicos que requieren una extraordinaria resistencia a la inflamación, rendimiento a temperaturas elevadas, bajo color y capacidad de tratamiento en estado fundido.

Esta invención y las realizaciones que ilustran el método y los materiales usados pueden ser adicionalmente comprendidos mediante una referencia a los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplo 1

Ejemplo comparativo de la técnica anterior: Copolicarbonato/fosfonatos al azar

Este ejemplo comparativo de la técnica anterior se preparó siguiendo el procedimiento descrito en la patente de EE.UU. 4.322.520.

En un matraz de fondo redondeado de tres bocas de 250 ml equipado con una columna de destilación y agitador mecánico se colocaron 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A, 32,2 g, 0,167 moles), éster difenílico de ácido metilfosfónico (96% de pureza, 400 de fenol) (12,41 g, 0,48 moles) carbonato de difenilo (29,65 g, 0,139 moles) y 5 mg de catalizador de fenolato de sodio. La mezcla se calentó a 250°C bajo vacío. La temperatura se aumentó gradualmente hasta 300°C durante un período de 6 horas. A medida que se aumentaba la temperatura, el vacío disminuyó desde aproximadamente 200 mm hasta aproximadamente 1,5 mm de Hg. Durante este tiempo se recogieron 36,30 g de destilado. La columna se retiró del matraz y la mezcla se calentó a 300°C bajo 1,5 mm de Hg durante 5 horas. Se recogió también un destilado (1,9 g, durante esta etapa). El sólido amarillo (38,62 g) exhibía una viscosidad relativa de 1,18 y una Tg de 126°C. El porcentaje de fósforo en este polímero era de 3,16%.

Se extendió una película a partir de cloruro de metileno y posteriormente se secó. La película era de color amarillo claro. Se realizó un ensayo de desgarramiento cualitativo sobre la película que indicó que era relativamente quebradiza. Un ensayo de inflamación cualitativo de la película indicó que tenía buenas características de auto-extinción.

Ejemplo 2

Síntesis de un copolicarbonato/fosfonato de bloques

En un matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 ml equipado con una columna de destilación y agitador mecánico se colocaron 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A, 53,70 g, 0,236 moles), carbonato de difenilo (33,70 g, 0,158 moles) y 8 mg de catalizador de fenolato de sodio (NaOPh). La mezcla se calentó a 250°C bajo vacío (150-200 mm de Hg) durante aproximadamente 1,5 horas. Posteriormente la mezcla se dejó enfriar y se añadieron éster difenílico de ácido metilfosfónico (23,4 g, 0,994 moles) y 12 mg de catalizador de fenolato de tetrafenilfosfonio (TPPOP) que es un complejo químico de fenolato de tetrafenilfosfonio y fenol que consiste en aproximadamente 70% y aproximadamente 30% de cada uno, respectivamente (P.F. 145°C). La mezcla se calentó de 250 a 300°C mientras se reducía la presión de 150 a 1,5 mm de Hg durante un período de aproximadamente 4,5 a 5 horas. Se observó un aumento rápido y apreciable de la viscosidad de la solución de la masa fundida durante la última hora de la reacción. Se recogieron aproximadamente 53 g de destilado durante el transcurso de la reacción. El polímero duro amarillo pálido exhibía una $\eta_{rel} = 1,30$ y una Tg de 133°C. El porcentaje de fósforo en este polímero era de 3,49%.

Se extendió una película a partir de cloruro de metileno y posteriormente se secó. La película era de color amarillo claro. Se realizó un ensayo cualitativo de desgarramiento sobre la película. En comparación con la película preparada a partir del ejemplo de copolicarbonato/fosfonatos al azar de la técnica anterior, la película era significativamente más dura. Además, la película preparada a partir de este método exhibía una Tg significativamente más elevada (133°C) a la película de copolicarbonato/fosfonato al azar de la técnica anterior (126°C) del método comparativo. El ensayo de inflamación cualitativo de la película indicó que tenía unas excelentes características de auto-extinción y que era comparable a la copolicarbonato/fosfonato al azar de la técnica anterior.

Ejemplo 3

Síntesis de un copolicarbonato/fosfonato de bloques

En un matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 ml equipado con una columna de destilación y agitador mecánico se colocaron 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A, 53,70 g, 0,236 moles), carbonato de difenilo (33,70 g, 0,158 moles) y 12 mg de catalizador de fenolato de tetrafenilfosfonio (TPPOP). La mezcla se calentó a 250°C bajo vacío (150-200 mm de Hg) durante aproximadamente 1,5 horas. Se recogieron aproximadamente 20 g de destilado durante esta etapa. La mezcla posteriormente se dejó enfriar y se añadieron éster difenílico de ácido metilfosfónico (23,4 g, 0,094 moles) y 12 mg de catalizador de TPPOP que es un complejo químico de fenolato de tetrafenilfosfonio y fenol que consiste en aproximadamente 70% y aproximadamente 30% de cada uno, respectivamente (P.F. 145°C). La mezcla se calentó de 250 a 300°C mientras se reducía la presión de 150 a 1,5 mm de Hg durante un período de aproximadamente 5 a 5,5 horas. Se recogieron aproximadamente 28 g de destilado durante esta etapa.

La columna de destilación fue posteriormente retirada del matraz y se añadieron 12 mg de catalizador de TPPOP. La mezcla se calentó a 300°C bajo vacío completo (aproximadamente 0,1 mm de Hg) durante aproximadamente 1 hora. Se observó un aumento rápido de la viscosidad de la solución de la materia fundida durante la última 0,5 a 0,75 horas de la reacción.

Se recogieron aproximadamente 3,8 de destilado durante esta etapa de la reacción. El polímero duro amarillo pálido exhibía una $\eta_{rel} = 1,23$ y una Tg de 131°C.

Para intentar asegurar que todos los componentes volátiles habían sido separados, se colocaron aproximadamente 38 g del copolicarbonato/fosfonato de bloques y 12 mg de TPPOP en el matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 ml equipado con un agitador mecánico. La mezcla se calentó a 300°C bajo vacío completo durante aproximadamente 1 hora. Se recogieron aproximadamente 0,3 g de destilado durante esta etapa. El polímero duro amarillo pálido exhibía una $\eta_{rel} = 1,31$ y una Tg de 134°C.

Se extendió una película de cloruro de metileno y posteriormente se secó. La película era de color amarillo claro. Se realizó un ensayo de desgarramiento cualitativo sobre la película. En comparación con la película preparada a partir del ejemplo de copolicarbonato/fosfonatos al azar de la técnica anterior, la película era significativamente más dura. Además, la película de este método exhibía una Tg significativamente más elevada (134°C) que la película de copolicarbonato/fosfonatos al azar de la técnica anterior (126°C) del método comparativo. Un ensayo de inflamación cualitativo de la película indicó que tenía unas excelentes características de auto-extinción y que era comparable a la película de copolicarbonato/fosfonato al azar de la técnica anterior.

Ejemplo 4

Síntesis de un copolicarbonato/fosfonato de bloques

En un matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 ml equipado con una columna de destilación y agitador mecánico se colocaron 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A, 53,70 g, 0,236 moles), carbonato de difenilo (33,70 g, 0,158 moles) y 8 mg de catalizador de fenolato de sodio. La mezcla se calentó a 250°C bajo vacío (150-200 mm de Hg) durante aproximadamente 1,5 horas. Se recogieron aproximadamente 21 g de destilado durante esta etapa. En esta etapa, el copolicarbonato/fosfonato de bloques exhibía una $\eta_{rel} = 1,02$.

La mezcla posteriormente se dejó enfriar y se añadieron éster difenílico de ácido metilfosfónico (23,4 g, 0,094 moles) y 12 mg de catalizador de TPPOP, que es un complejo químico de fenolato de tetrafenilfosfonio y fenol que consiste en aproximadamente 70% y aproximadamente 30% de cada uno, respectivamente (P.F. 145°C). La mezcla se calentó desde 250 hasta 300°C mientras se reducía la presión de 150 a 1,5 mm de Hg durante un período de 5 horas. La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente durante una noche. Posteriormente la solución se calentó a 300°C bajo vacío completo durante aproximadamente 1 a 1,5 horas. Se recogieron aproximadamente 29 g de destilado durante esta etapa. El polímero duro amarillo pálido exhibía una $\eta_{rel} = 1,21$ y una Tg de 132°C.

Para intentar asegurar que todos los componentes volátiles habían sido separados, se colocaron aproximadamente 50 g del copolicarbonato/fosfonato de bloques y 12 mg de catalizador de TPPOP en el matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 ml equipado con un agitador mecánico. La mezcla se calentó a 300°C bajo vacío completo durante aproximadamente 2 horas. Se recogieron aproximadamente 0,4 g de destilado durante esta etapa. El polímero duro amarillo pálido exhibía una $\eta_{rel} = 1,28$ y una Tg de 135°C. Se extendió una película de cloruro de metileno y posteriormente se secó. La película era de color amarillo claro. Se realizó un ensayo de desgarramiento cualitativo sobre la película. En comparación con la película preparada a partir del ejemplo de copolicarbonato/fosfonatos al azar de la técnica anterior, esta película era significativamente más dura. Además, la película de este método exhibía una Tg significativamente más elevada (135°C) que la película de copolicarbonato/fosfonatos al azar de la técnica anterior (126°C) del método comparativo. El ensayo de inflamación cualitativo de la película indicó que tenía unas excelentes características de auto-extinción y que era comparable a la película de copolicarbonato/fosfonatos al azar de la técnica anterior.

Ejemplo 5

Síntesis de un copolicarbonato/fosfonato de bloques

En un matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 ml equipado con una columna de destilación y agitador mecánico se colocaron 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A, 53,70 g, 0,236 moles), carbonato de difenilo (33,70 g, 0,158 moles) y 8 mg de catalizador de fenolato de sodio. La mezcla se calentó a 250°C bajo vacío (150-200 mm de Hg) durante aproximadamente 1,5 horas. Se recogieron aproximadamente 21,5 g de destilado durante esta etapa. En esta etapa el copolicarbonato/fosfonato de bloques exhibía una $\eta_{rel} = 1,04$.

La mezcla posteriormente se dejó enfriar y se añadieron éster difenílico de ácido metilfosfónico (23,4 g, 0,94 moles) y 12 mg de catalizador de TPPOP que es un complejo químico de fenolato de tetrafenilfosfonio y fenol que consiste en aproximadamente 70% y aproximadamente 30% de cada uno, respectivamente (P.F. 145°C). La mezcla se calentó desde 250 hasta 300°C mientras se reducía la presión desde 150 hasta 1,5 mm de Hg durante un período de aproximadamente 4,5 a 5 horas. Se observó un aumento rápido y apreciable de la viscosidad de la solución de la materia fundida durante la última hora de la reacción. Se recogieron aproximadamente 27,2 g de destilado durante esta etapa. El polímero duro y amarillo pálido exhibía una $\eta_{rel} = 1,26$ y una Tg de 134°C.

Se extendió una película de cloruro de metileno y posteriormente se secó. La película era de color amarillo claro. Se realizó un ensayo de desgarramiento cualitativo sobre la película. En comparación con la película preparada a partir del ejemplo de copolicarbonato/fosfonatos al azar de la técnica anterior, la película era significativamente más dura. Además, la película de este método exhibía una Tg significativamente más elevada (134°C) que la película de copolicarbonato/fosfonatos al azar de la técnica anterior (126°C) del método comparativo. Un ensayo de inflamación cualitativo de la película indicó que tenía unas excelentes características de auto-extinción y que era comparable a la película de copolicarbonato/fosfonatos al azar de la técnica anterior.

Ejemplo 6

Síntesis de un copolicarbonato/fosfonato de bloques

En un matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 ml equipado con una columna de destilación y un agitador mecánico se colocaron el 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A, 53,70 g, 0,266 moles) y carbonato de difenilo (33,70 g, 0,158 moles) y 8 mg de catalizador de fenolato de sodio. La mezcla se calentó a 250°C bajo vacío (150-200 mm de Hg) durante aproximadamente 2 horas. Se recogieron aproximadamente 23,2 g de destilado durante esta etapa. En esta fase el copolicarbonato/fosfonato de bloques exhibía una $\eta_{rel} = 1,04$.

La mezcla posteriormente se dejó enfriar y se añadieron éster difenílico de ácido metilfosfónico (23,4 g, 0,094 moles) y 12 mg de catalizador de TPPOP que es un complejo químico de fenolato de tetrafenilfosfonio y fenol que consiste en aproximadamente 70% y aproximadamente 30% de cada uno, respectivamente (P.F. 145°C). La mezcla se calentó desde 250 hasta 300°C mientras se reducía la presión desde 150 hasta 1,5 mm de Hg durante un período de aproximadamente de 5 horas. Se observó un aumento rápido y apreciable de la viscosidad de la materia fundida durante la última hora de la reacción. Se recogieron aproximadamente 29,6 g de destilado durante esta etapa. El polímero muy duro amarillo pálido exhibía una Tg de 132°C.

Ejemplo 7

Síntesis de un copolicarbonato/fosfonato de bloques

En un matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 ml equipado con una columna de destilación y un agitador mecánico se colocaron el policarbonato (Makrolon 3103, $\eta_{rel} = 1,29-1,30$) (25,4 g, 0,10 moles), éster difenílico de ácido metilfosfónico (95% de pureza, 5% de fenol) (26,1 g, 0,10 moles), fenol (18,8 g, 0,20 moles) y 12 mg de fenolato de catalizador de fenolato de tetrafenilfosfonio (TPPOP) que un complejo químico de fenolato de tetrafenilfosfonio y fenol que consiste en aproximadamente 70% y aproximadamente 30% de cada uno, respectivamente (P.F. 145°C). La mezcla se calentó bajo vacío (aproximadamente 500 mm de Hg) a 240°C durante 3 horas. Durante esta primera etapa, el fenol se llevó a reflujo, pero no fue destilado del recipiente de la reacción. En la segunda etapa, la temperatura se aumentó hasta 300°C y la presión se redujo hasta aproximadamente 1,5 mm de Hg durante un período de 6 horas. Durante este tiempo se recogió una cantidad significativa de destilado. En la tercera etapa, la columna de destilación fue retirada y se añadieron 12 mg adicionales de TPPOP. La mezcla de reacción se calentó hasta 300°C bajo 0,1 mm de Hg durante 5 horas.

Durante el transcurso de la reacción completa se recogieron 38,4 g de destilado. La cantidad de producto marrónáceo claro obtenido fue de 24,5 g. El material exhibía una $\eta_{rel} = 1,18$ y una Tg de 126°C. La cantidad de fósforo en el copolímero era de 2,85% en peso.

Con el fin de determinar si la separación de componentes volátiles se completo, se repitió la tercera etapa como sigue; los productos (23 g) y TPPOP (12 mg) se colocaron en un matraz de tres bocas de 100 ml con una columna

de destilación y agitador mecánico. La mezcla se calentó a 300°C bajo 0,1 mm de Hg durante 5 horas. Se recogió destilado adicional (2,21 g) y el producto (18,5 g) era ligeramente marrónáceo y apreciablemente más duro. El copolímero exhibía una $\eta_{rel} = 1,30$ y una Tg de 134°C. La cantidad de fósforo en el copolímero era de 3,07% en peso.

SE extendió una película de cloruro de metileno y posteriormente se secó. La película era de color amarillo claro. Se realizó un ensayo de desgarramiento cualitativo sobre la película. En comparación con la película preparada a partir del ejemplo del copolicarbonato/fosfonatos al azar de la técnica anterior, esta película era apreciablemente más dura. Además, la película de este método exhibía una Tg significativamente más elevada (134°C) que la películas de copolicarbonato/fosfonatos al azar de la técnica anterior (126°C) del método comparativo. Un ensayo de inflamación cualitativo de la película indicó que tenía excelentes características de auto-extinción y que era comparable a la película de copolicarbonato/fosfonatos al azar de la técnica anterior.

Ejemplo 8

Síntesis de un copolicarbonato/fosfonato de bloques

En un matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 ml equipado con una columna de destilación y un agitador mecánico se colocaron el policarbonato (Makrolon 3103, $\eta_{rel} = 1,29-1,30$) (50,8 g, 0,20 moles), éster difenílico de ácido metilfosfónico (94% de pureza, 6% de fenol) (13,19 g, 0,05 moles), fenol (9,4, 0,10 moles) y 12 mg de fenolato de catalizador de fenolato de tetrafenilfosfonio (TPPOP) que es un complejo químico de fenolato de tetrafenilfosfonio y fenol que consiste en aproximadamente 70% y aproximadamente 30% de cada uno, respectivamente (P.F. 145°C). La mezcla se calentó bajo vacío (aproximadamente 500 mm de Hg) a 240°C durante 3 horas. Durante esta primera etapa, el fenol se llevó a reflujo, pero no se destiló del recipiente de la reacción. En la segunda etapa, la temperatura se aumentó hasta 300°C y la presión se disminuyó hasta aproximadamente 1,5 mm de Hg durante un período de 6 horas. Durante este tiempo se recogió una cantidad significativa de destilado (20,27 g). En la tercera etapa, la columna de destilación fue posteriormente retirada y se añadieron 12 mg adicionales de TPPOP. La mezcla de reacción se calentó hasta 300°C bajo 0,1 mm de Hg durante 5 horas. Se recogieron 0,33 g adicionales durante esta segunda etapa de calentamiento. El producto era marrónáceo claro y duro. El copolímero exhibía una $\eta_{rel} = 1,21$ y una Tg de 134°C. La cantidad de fósforo en el copolímero era de 1,09% en peso.

Se extendió una película de cloruro de metileno y posteriormente se secó. La película era de color amarillo claro. Se realizó un ensayo de desgarramiento cualitativo sobre la película. En comparación con la película preparada a partir del ejemplo de copolicarbonato/fosfonatos al azar de la técnica anterior, la película era apreciablemente más dura. Además, la película de este método exhibía una Tg significativamente más elevada (134°C) que la película de copolicarbonato/fosfonatos al azar de la técnica anterior (126°C) del método comparativo. Un ensayo de inflamación cualitativo de la película indicó que tenía unas excelentes características de auto-extinción y que era comparable a la película de copolicarbonato/fosfonatos al azar de la técnica anterior.

Ejemplo 9

Síntesis de un copolicarbonato/fosfonato de bloques

En un matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 ml equipado con una columna de destilación y un agitador mecánico se colocaron policarbonato (Makrolon 3103, $\eta_{rel} = 1,29-1,30$) (38,1 g, 0,15 moles), éster difenílico de ácido metilfosfónico (94% de pureza, 6% de fenol) (19,82, 0,075 moles), fenol (14,1 g, 0,15 moles) y 12 mg de fenolato de catalizador de fenolato de tetrafenilfosfonio (TPPOP) que es un complejo químico de fenolato de tetrafenilfosfonio y fenol que consiste en aproximadamente 70% y aproximadamente 30% de cada uno, respectivamente (P.F. 145°C). La mezcla se calentó bajo vacío (aproximadamente 500 mm de Hg) a 240°C durante 3 horas. Durante esta primera etapa, el fenol se llevó a reflujo, pero no se destiló del recipiente de la reacción. En la segunda etapa, la temperatura se aumentó hasta 300°C y la presión se redujo hasta aproximadamente 1,5 mm de Hg durante un período de 6 horas. Durante este tiempo se recogió una cantidad significativa de destilado (31,23 g). En la tercera etapa, la columna de destilación fue posteriormente retirada y se añadieron 12 mg adicionales de TPPOP. La mezcla de reacción se calentó a 300°C bajo 0,1 mm de Hg durante 5 horas y se recogieron 2,56 g adicionales de destilado. El producto era marrónáceo claro y duro. El copolímero exhibía una $\eta_{rel} = 1,21$ y una Tg de 136°C. La cantidad de fósforo en el copolímero era de 1,59% en peso. Se extendió una película de cloruro de metileno y posteriormente se secó. La película era de color amarillo claro. Se realizó un ensayo de desgarramiento cualitativo sobre la película. En comparación con la película preparada a partir del ejemplo de copolicarbonato/fosfonatos al azar de la técnica anterior, la película era apreciablemente más dura. Además, la película de este método exhibía una Tg significativamente más elevada (136°C) que la película de copolicarbonato/fosfonatos al azar de la técnica anterior (126°C) del método comparativo. Un ensayo de inflamación cualitativo de la película indicó que tenía excelentes características de auto-extinción y que era comparable a la película de copolicarbonato/fosfonatos al azar de la técnica anterior.

Ejemplo 10

Síntesis de un copolicarbonato/fosfonatos de bloques

En un reactor de 12 l equipado con columna de destilación y agitador mecánico se colocaron el 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A, 4,028 kg, 17,67 moles) carbonato de difenilo (818 g, 3,82 moles) y 600 mg de catalizador de fenolato de sodio (Na OPh). La mezcla se calentó a 250°C bajo vacío (150-200 mm de Hg) durante aproximadamente 1,5 horas. La mezcla posteriormente se dejó enfriar y se añadieron éster difenílico de ácido metilfosfónico (3697 g, 14, 91 moles) y 900 mg de catalizador de fenolato de tetrafenilfosfonio (TPPOP) que es un complejo químico de fenolato de tetrafenilfosfonio y fenol que consiste en aproximadamente 70% y aproximadamente 300% de cada uno, respectivamente (P.F. 145°C). La mezcla se calentó desde 250 hasta 300°C mientras se reducía la presión desde 150 hasta 1,5 mm de Hg durante un período de aproximadamente 16 a 16,5 horas. Se observó un aumento rápido y apreciable de la viscosidad de la solución de la materia fundida durante la última hora de la reacción.

Se recogieron aproximadamente 3465,7 g de destilado durante el transcurso de la reacción. El polímero duro amarillo pálido exhibía una $\eta_{rel} = 1,35$ y una Tg de 109°C. El porcentaje de fósforo en este polímero era de 8,09%.

Ejemplo 11

Síntesis de un copolicarbonato/fosfonato de bloques

En un reactor de 12 l equipado con una columna de destilación y un agitador mecánico se colocaron 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A, 4,028 kg, 17,67 moles), carbonato de difenilo (2812 g, 13,14 moles) y 600 mg de catalizador de fenolato de sodio (NAOPh). La mezcla se calentó a 250°C bajo vacío (150-200 mm de Hg) durante aproximadamente 1,5 horas. La mezcla posteriormente se dejó enfriar y se añadieron éster difenílico de ácido metilfosfónico (1396 g, 5,63 moles) y 900 mg de catalizador de fenolato de tetrafenilfosfonio (TPPOP) que es un complejo químico de fenolato de tetrafenilfosfonio y fenol que consiste en aproximadamente 70% y aproximadamente 30% de cada uno, respectivamente (P.F. 145°C). La mezcla se calentó desde 250 hasta 300°C mientras se reducía la presión desde 150 hasta 1,5 mm de Hg durante un período de aproximadamente 9 horas. Se observó un aumento rápido y apreciable de la viscosidad de la solución durante la última hora de la reacción.

Se recogieron aproximadamente 3656 g de destilado durante el transcurso de la reacción. El polímero duro amarillo pálido exhibía una $\eta_{rel} = 1,25$ y una Tg de 129°C. El porcentaje de fósforo en este polímero era de 3,57%.

Aunque la presente invención ha sido descrita en detalle considerable con referencia a algunas de sus realizaciones preferidas, son posibles otras versiones.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar copolicarbonato/fosfonatos de bloques, que comprende:

5 obtener un oligocarbonato predominantemente terminado en fenol y opcionalmente bisfenol libre en una primera etapa; y

10 hacer reaccionar el oligocarbonato predominantemente terminado en fenol y opcionalmente bisfenol libre con un éster diarílico de ácido alquilfosfónico a una temperatura elevada bajo presión reducida en un estado fundido para preparar un copolicarbonato/fosfonato de bloques en una segunda etapa.

2. El método de la reivindicación 1, en el que la temperatura elevada y la presión reducida de la segunda etapa son tales que el fenol es separado sin separar éster diarílico de ácido alquilfosfónico.

15 3. El método de la reivindicación 1, en el que la etapa de obtener el oligocarbonato predominantemente terminado en fenol y opcionalmente bisfenol libre comprende hacer reaccionar un policarbonato con fenol bajo condiciones tales que el fenol se lleve a reflujo pero no se separe.

20 4. El método de la reivindicación 1, en el que la etapa de obtener el oligocarbonato predominantemente terminado en fenol y opcionalmente bisfenol libre comprende hacer reaccionar un policarbonato con fenol en presencia del éster diarílico de ácido alquilfosfónico bajo condiciones tales que el fenol se lleve a reflujo pero no se separe.

25 5. El método de la reivindicación 1, en el que la etapa de obtener el oligocarbonato predominantemente terminado en fenol y opcionalmente bisfenol libre comprende hacer reaccionar carbonato de difenilo, un exceso en moles de un bisfenol y un catalizador de transesterificación a temperatura elevada bajo presión reducida en un estado fundido.

6. El método de la reivindicación 1, en el que la relación en moles del éster diarílico de ácido alquilfosfónico respecto a oligocarbonato predominantemente terminado en fenol es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5.

30 7. El método de la reivindicación 1, en el que la etapa de obtener el oligocarbonato predominantemente terminado en fenol y opcionalmente bisfenol libre comprende combinar un policarbonato ramificado o lineal con fenol o fenol sustituido y en el que la relación en moles relativa del fenol o fenol sustituido respecto al policarbonato es de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 10.

35 8. El método de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente proporcionar un catalizador de transesterificación, opcionalmente seleccionado entre fenolato de sodio, fenolato de tetrafenilfosfonio o sus combinaciones.

40 9. El método de la reivindicación 1, en el que el oligocarbonato predominantemente terminado en fenol tiene una viscosidad relativa (η_{rel}) de aproximadamente 1,02 a aproximadamente 1,18.

10. El método de la reivindicación 1, en el que la temperatura elevada y la presión reducida son mantenidas durante aproximadamente 0,5 a aproximadamente 24 horas.

45 11. El método de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente la etapa de calentar una mezcla de la etapa de hacer reaccionar el oligocarbonato predominantemente terminado en fenol y opcionalmente bisfenol libre con un éster diarílico de ácido alquilfosfónico a una temperatura de aproximadamente 250°C a aproximadamente 310°C durante aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 horas.

50 12. El método de la reivindicación 1, en el que está presente aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10%, opcionalmente de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 5% en peso de fósforo en el copolicarbonato/fosfonato de bloques.

55 13. Un copolicarbonato/fosfonato de bloques que puede ser obtenido a partir del método reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

14. Una combinación o mezcla de polímeros, que comprende: al menos un copolicarbonato/fosfonato de bloques como se reivindica en la reivindicación 13 y al menos otro polímero, para preparar una combinación o mezcla de polímeros.

60 15. La combinación o mezcla de polímeros de la reivindicación 14, en la que el otro polímero se selecciona entre policarbonatos, poliacrilatos, poliacrilonitrilos, poliésteres saturados e insaturados, poliamidas, poliestirenos, poliestirenos de elevada resistencia al impacto, poliuretanos, poliureas, poliepóxidos, poli(acrilonitrilo-butadieno-estirenos), poliimidas, poliarilatos, poli(arileno-éteres), polietilenos, polipropilenos, poli(sulfuros de fenileno), poli(ésteres vínilicos), poli(cloruro de vinilo), polímeros de bismaleimida, polianhídridos, polímeros cristalinos líquidos, poliéteres, poli(óxidos de fenileno), polímeros de celulosa y sus combinaciones.