



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 603 05 251 T2 2007.02.15

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 394 192 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 603 05 251.7

(96) Europäisches Aktenzeichen: 03 255 311.7

(96) Europäischer Anmeldetag: 27.08.2003

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 03.03.2004

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 17.05.2006

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 15.02.2007

(51) Int Cl.⁸: C08G 79/04 (2006.01)

C08K 5/52 (2006.01)

C09K 21/12 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
229836 28.08.2002 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, GB, NL

(73) Patentinhaber:
General Electric Co., Schenectady, N.Y., US

(72) Erfinder:
**Selvaraj, Immanuel Iykkiam, Kundanahalli,
Bangalore 560 037, IN; Gosens, Jan, 4708 EP
Roosendaal, NL; De Wit, Gerrit, 4641 RX
Ossendrecht, NL**

(74) Vertreter:
**Luderschmidt, Schüler & Partner GbR, 65189
Wiesbaden**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von einem festen polymeren Phosphat**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft allgemein ein Verfahren für die Herstellung eines festen polymeren Phosphats mit linearer Struktur mit einer Erweichungstemperatur von zumindest 10°C und mit weniger als 10 ppm an Phosphor gebundenem Halogen. Die Erfindung betrifft auch Harzzusammensetzungen aus dem genannten festen polymeren Phosphat.

[0002] Polymere Phosphate sind bekannt. Insbesondere lehren US-Patent Nrn. 2 616 873 und 2 636 876 die Herstellung von polymeren Phosphaten durch Reaktion von Monoaryldichlorphosphaten mit einer dihydroxyaromatischen Verbindung. Jedoch stellen beide Verfahren polymere Phosphate her, die restliches Chlorphosphat enthalten, das korrosiv gegenüber der Verarbeitungsausrüstung ist und die Verwendbarkeit der Phosphatprodukte einschränkt. US-Patent Nrn. 4 481 338 und 4 482 693 lehren die Herstellung einer begrenzten Anzahl von polymeren Phosphaten und ihre Verwendung in Harzzusammensetzungen. Jedoch sind die darin gelehrten polymeren Phosphate verzweigte Harze und können ebenfalls aufgrund der Abwesenheit eines endgültigen Kettenabbruchsschritts restliches Chlorphosphat enthalten. Es besteht eine Notwendigkeit für ein festes polymeres Phosphat-Flammschutzmittel, da Feststoffe die Verwendung von Flüssigkeitshandhabungsausrüstung eliminieren, die für viele Phosphat-Flammschutzmittel während den Mischoperationen erforderlich ist. Insbesondere besteht eine Notwendigkeit für ein Verfahren, das eindeutig zu linearem festem polymerem Phosphat führt, ohne möglicherweise restliche Halogen-Phosphor-Bindungen, die zu einer Korrosion von üblicher Harzverarbeitungsausrüstung führen. Das vorliegende Verfahren behandelt eine solche Notwendigkeit.

[0003] In verschiedenen Ausführungsformen beinhaltet die vorliegende Erfindung ein Verfahren für die Herstellung eines festen polymeren Phosphats mit einem Molekulargewicht von zumindest etwa 1 500 und einer Erweichungstemperatur von zumindest etwa 10°C aus den Schritten (a) Reaktion eines Phosphoroxyhalogenids mit einer monohydroxyaromatischen Verbindung, um ein Monoaryldihalogenphosphat zu bilden, (b) Entfernen von im Wesentlichen allem verbliebenem Phosphoroxyhalogenid, (c) Reaktion des Monoaryldihalogenphosphatprodukts mit einer dihydroxyaromatischen Verbindung und (d) Reaktion des Produkts aus Schritt (c) mit einer monohydroxyaromatischen Verbindung, wobei das so gebildete Polymer ein Feststoff ist mit einer linearen Struktur und mit weniger als 10 ppm Halogen, das an Phosphor gebunden ist.

[0004] In verschiedenen Ausführungsformen kann ein festes polymeres Phosphat durch ein Mehrschrittverfahren hergestellt werden. Im ersten Schritt wird ein Phosphoroxyhalogenid mit einer monohydroxyaromatischen Verbindung reagieren lassen, um ein Monoaryldihalogenphosphat zu bilden. Das Phosphoroxyhalogenid beinhaltet zumindest eines aus Phosphoroxychlorid oder Phosphoroxybromid. In einer besonderen Ausführungsform beinhaltet das Phosphoroxyhalogenid Phosphoroxychlorid. Die Menge an Phosphoroxyhalogenid, die erforderlich ist, kann im Bereich von etwa 1 bis etwa 5 mal der Menge liegen, die stöchiometrisch erforderlich ist, um die Reaktion mit der monohydroxyaromatischen Verbindung zu vervollständigen. In verschiedenen Ausführungsformen kann das molare Verhältnis von Phosphoroxyhalogenid zu monohydroxyaromatischer Verbindung, die in dem vorliegenden Verfahren verwendet werden kann, in einer Ausführungsform etwa 1:1 sein, in einer anderen Ausführungsform etwa 2:1, in einer anderen Ausführungsform etwa 3:1, in einer anderen Ausführungsform etwa 4:1 und in noch einer anderen Ausführungsform etwa 5:1. In einigen Ausführungsformen ist das molare Verhältnis von Phosphoroxyhalogenid zu monohydroxyaromatischer Verbindung größer als etwa 1:1.

[0005] Geeignete monohydroxyaromatische Verbindungen beinhalten solche, die aus monocyclischen oder polycyclischen aromatischen Einheiten erhalten werden, die substituiert oder unsubstituiert sein können. In einer Ausführungsform beinhaltet eine monocyclische aromatische Einheit Phenyl. Polycyclische aromatische Einheiten, die als Quelle für monohydroxyaromatische Verbindungen dienen können, beinhalten fusionierte Ringspezies, wie z.B. Naphthalin und monocyclische aromatische Einheiten, die durch eine kovalente Bindung verbunden sind, wie z.B. in Biphenyl, oder durch zumindest ein Verbindungsatom verbunden sind, wie z.B. Alkylen, Alkyleniden, Carbonyl, Sauerstoff; Stickstoff, Schwefel, Sulfoxid, Sulfon, Phosphor oder Silizium. In verschiedenen Ausführungsformen beinhalten Substituenten an monohydroxyaromatischen Verbindungen, falls vorhanden, zumindest ein C₁-C₃₀ Alkyl, das normal, verzweigt, cyclisch oder bicyclisch sein kann, oder zumindest eine Halogengruppe. In besonderen Ausführungsformen beinhalten monohydroxyaromatische Verbindungen, die verwendet werden können, Phenol, ortho-Kresol, meta-Kresol, para-Kresol, Xylenol, 2,6-Xylenol, 2,4-Xylenol, 2,3-Xylenol, 2,5-Xylenol, 3,4-Xylenol, 3,5-Xylenol, 2-Bromphenol, 3-Bromphenol, 4-Bromphenol, 2,3-Dibromphenol, 2,6-Dibromphenol, 2,4-Dibromphenol, 2-Chlorphenol, 3-Chlorphenol, 4-Chlorphenol, 2,6-Dichlorphenol, 2,4-Dichlorphenol, 2,3-Dichlorphenol, 2,5-Dichlorphenol, 3,4-Dichlorphenol und 3,5-Dichlorphenol. Monohydroxyaromatische Verbindungen mit zumindest einem Alkylsubstituenten und zumindest einem Halogensubstituenten sind ebenfalls geeignet.

[0006] In verschiedenen Ausführungsformen wird die Reaktion ausgeführt bei einer Temperatur, die dafür geeignet ist, dass die monohydroxyaromatische Verbindung mit dem Phosphoroxyhalogenid reagiert. In einigen Ausführungsformen können monohydroxyaromatische Verbindungen mit ortho-Substituenten höhere Temperaturen erfordern als solche mit para- oder meta-Substituenten. In besonderen Ausführungsformen liegt der Temperaturbereich für die Reaktion von monohydroxyaromatischer Verbindung mit Phosphoroxyhalogenid zwischen etwa 100°C und 200°C. In verschiedenen Ausführungsformen wird die Reaktionstemperatur für einen ausreichenden Zeitraum in dem gewünschten Bereich gehalten, so dass im Wesentlichen alle monohydroxyaromatische Verbindung in der Reaktionsmischung reagiert hat. Analytische Verfahren für die Überwachung der Konzentration der monohydroxyaromatische Verbindung in der Reaktionsmischung sind dem Fachmann wohl bekannt und können geeignet angewendet werden, abhängig vom Grad der gewünschten Genauigkeit. Reaktion von im Wesentlichen aller monohydroxyaromatischer Verbindung im derzeitigen Zusammenhang bedeutet, dass in einer Ausführungsform mehr als etwa 95 Mol-% der monohydroxyaromatischen Verbindung reagiert hat, in einer anderen Ausführungsform mehr als etwa 98 Mol-% der monohydroxyaromatischen Verbindung reagiert hat und in einer anderen Ausführungsform mehr als etwa 99 Mol-% der monohydroxyaromatischen Verbindung reagiert hat. In einer besonderen Ausführungsform bedeutet Reaktion von im Wesentlichen aller monohydroxyaromatischer Verbindung im derzeitigen Zusammenhang, dass keine mehr unter Verwendung des gewählten analytischen Verfahrens gefunden werden kann. In einigen Ausführungsformen kann die Reaktionstemperatur im Wesentlichen konstant über den notwendigen Zeitraum im gewünschten Bereich gehalten werden. Der Fachmann sollte verstehen, dass die Zeit und Temperatur des ersten Schritts mit solchen Faktoren wie dem Substituenten in der monohydroxyaromatischen Verbindung unter anderen Faktoren und auch mit der Art und der Menge an Phosphoroxyhalogenid, das verwendet wird, variieren kann. In einigen besonderen Ausführungsformen wird die monohydroxyaromatische Verbindung langsam zu dem Phosphoroxyhalogenid zugefügt. Eine langsame Zugabe tendiert zur Minimierung der Bildung von Triarylphosphaten. Die Zeitdauer für die Zugabe von monohydroxyaromatischer Verbindung zu Phosphoroxyhalogenid ist in einigen besonderen Ausführungsformen größer als etwa 1 Stunde, in anderen besonderen Ausführungsformen größer als etwa 2 Stunden, in noch anderen besonderen Ausführungsformen größer als etwa 3 Stunden und in noch anderen besonderen Ausführungsformen größer als etwa 5 Stunden. In anderen Ausführungsformen ist die Zeitdauer der Zugabe von monohydroxyaromatischer Verbindung zu Phosphoroxyhalogenid in einem Bereich von zwischen etwa 1 Stunde und der Gesamtzeit, die erforderlich ist, dass im Wesentlichen alles der monohydroxyaromatischen Verbindung mit dem Phosphoroxyhalogenid reagiert. In noch einer anderen besonderen Ausführungsform ist die Zeitdauer der Zugabe der monohydroxyaromatischen Verbindung zu Phosphoroxyhalogenid in einem Bereich von zwischen etwa 1 Stunde und etwa 15 Stunden. In anderen besonderen Ausführungsformen wird alles Phosphoroxyhalogenid in einer Ladung zugegeben. Die Gesamtreaktionszeit der monohydroxyaromatischen Verbindung mit dem Phosphoroxyhalogenid ist in einigen besonderen Ausführungsformen größer als etwa 1 Stunde, in anderen besonderen Ausführungsformen größer als etwa 2 Stunden und in noch anderen besonderen Ausführungsformen größer als etwa 3 Stunden und in noch anderen besonderen Ausführungsformen größer als etwa 5 Stunden. In einer anderen besonderen Ausführungsform ist die Gesamtreaktionszeit der monohydroxyaromatischen Verbindung mit Phosphoroxyhalogenid in einem Bereich von zwischen etwa 1 Stunde und etwa 18 Stunden. In noch einer anderen besonderen Ausführungsform ist die Gesamtreaktionszeit der monohydroxyaromatischen Verbindung mit Phosphoroxyhalogenid in einem Bereich von zwischen etwa 10 Stunden und etwa 16 Stunden. In verschiedenen Ausführungsformen kann die Säurekomponente der Reaktion durch Hindurchblubbern lassen derselben durch alkalische Lösungen entfernt werden.

[0007] Am gewünschten Reaktionsende wird jegliches verbleibende Phosphoroxyhalogenid durch einige bekannte Verfahren wie z.B. Destillation entfernt. Der Produktrückstand (manchmal hier im Folgenden als das Produkt aus der ersten Reaktion oder erstes Reaktionsprodukt bezeichnet) kann in dem gleichen Reaktionsgefäß verbleiben, oder falls erwünscht, kann der Produktrückstand unter Verwendung von Standardverfahren wiedergewonnen werden, die einen oder mehrere Schritte der Filtration, Auflösung in einem Lösungsmittel, Lösungsextraktion, Destillation, um Reaktionsprodukte zu entfernen, die von Monoaryldihalogenphosphat unterschiedlich sind, sowie ähnliche Verfahren einschließen.

[0008] In einem zweiten Schritt des vorliegenden Verfahrens wird das Produkt der ersten Reaktion mit zumindest einer dihydroxyaromatischen Verbindung zur Reaktion gebracht. Die Reaktion kann durch jede herkömmliche Vorrichtung ausgeführt werden. In einigen Ausführungsformen wird die Reaktion in Lösung ausgeführt, während in anderen Ausführungsformen die Reaktion in der Schmelze in Abwesenheit von Lösungsmittel ausgeführt wird. Zumindest ein Säureakzeptor oder zumindest ein Katalysator oder eine Kombination aus Säureakzeptor und Katalysator kann in einigen Ausführungsformen des zweiten Schritts des Verfahrens vorhanden sein.

[0009] In einer besonderen Ausführungsform wird das Produkt der ersten Reaktion in einem geeigneten organischen Lösungsmittel aufgenommen, wobei das Lösungsmittel in ausreichender Menge vorliegt, so dass das genannte Produkt im Wesentlichen aufgelöst wird. In einer alternativen Ausführungsform wird ein gereinigtes Monoaryldihalogenphosphat mit dem organischen Lösungsmittel eingesetzt, wobei im derzeitigen Zusammenhang bedeutet, dass das gereinigte Material im Wesentlichen frei ist von triaromatischem Phosphat und im Wesentlichen frei von monohalogen-diaramatischem Phosphat, dass das Monoaryldihalogenphosphat mehr als etwa 94% rein ist. Geeignete Lösungsmittel beinhalten, sind aber nicht eingeschränkt auf, Ether wie, z.B. Diethylether, Diisopropylether, Dibutylether, Anisol und Tetrahydrofuran, Ketone, wie z.B. Aceton und Methylethylketon, chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Methylchlorid und Trichlorethylen, Alkohole, Diole und andere Lösungsmittel, in denen die Reaktanten ausreichend löslich sind.

[0010] In einer Ausführungsform wird die organische Lösung des ersten Reaktionsprodukts oder sein gereinigtes Äquivalent tropfenweise zu einer Lösung aus einer dihydroxyaromatischen Verbindung und zumindest einem Säureakzeptor zugegeben. In einigen Ausführungsformen werden von der dihydroxyaromatischen Verbindung und dem Säureakzeptor entweder eines oder beide in einem organischen Lösungsmittel gelöst. In besonderen Ausführungsformen werden sowohl dihydroxyaromatische Verbindung als auch Säureakzeptor im gleichen organischen Lösungsmittel gelöst, das verwendet wird, um im Wesentlichen das Produkt aus der ersten Reaktion oder sein gereinigtes Äquivalent zu lösen. Geeignete Säureakzeptoren beinhalten, sind aber nicht eingeschränkt darauf, Amine, wie z.B. tertiäre Amine, einschließlich Triethylamin, Dimethylbutylamin, Diisopropylethylamin, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, N-C₁-C₆-Alkylpyrrolidine, wie z.B. N-Ethylpyrrolidin, N-C₁-C₆-Piperidin, wie z.B. N-Ethylpiperidin, N-Methylpiperidin und N-Isopropylpiperidin, N-C₁-C₆-Morpholine, wie z.B. N-Ethylmorpholin und N-Isopropylmorpholin, N-C₁-C₆-Dihydroindole, N-C₁-C₆-Dihydroisoindole, N-C₁-C₆-Tetrahydrochinolin, N-C₁-C₆-Tetrahydroisochinolin, N-C₁-C₆-Benzomorpholin, 1-Azabicyclo-[3.3.0]-octan, Chinuclidin, N-C₁-C₆-Alkyl-2-azabicyclo-[2.2.1]-octan, N-C₁-C₆-Alkyl-2-azabicyclo-[3.3.1]-nonan, N-C₁-C₆-Alkyl-3-azabicyclo-[3.3.1]-nonan, N,N,N',N'-Tetraalkylalkylen diamin, einschließlich N,N,N',N'-Tetraethyl-1,6-hexandiamin, Alkanolamin. Ethanolamin und Diethanolamin, sowie Mischungen daraus. In verschiedenen Ausführungsformen beinhalten tertiäre Amine zumindest eines aus Triethylamin, Dimethylbutylamin, Diisopropylethylamin, oder 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin.

[0011] Der Temperaturbereich für die Reaktion im zweiten Schritt des Verfahrens in verschiedenen Ausführungsformen liegt in einem Bereich von zwischen etwa 20°C und etwa 150°C und in anderen Ausführungsformen in einem Bereich von zwischen etwa 25°C und etwa 50°C. In verschiedenen Ausführungsformen kann die Reaktionstemperatur in dem gewünschten Bereich gehalten werden für einen Zeitraum, der ausreicht, dass im Wesentlichen alle dihydroxyaromatische Verbindung reagiert hat. Analytische Verfahren zur Überwachung der Konzentration der dihydroxyaromatischen Verbindung in der Reaktionsmischung sind dem Fachmann wohl bekannt und können geeignet angewendet werden, abhängig vom Grad der gewünschten Genauigkeit. Reaktion von im Wesentlichen aller dihydroxyaromatischer Verbindung im gegenwärtigen Zusammenhang bedeutet, dass in einer Ausführungsform mehr als etwa 95 Mol-% der dihydroxyaromatischen Verbindung reagiert hat, in einer anderen Ausführungsform mehr als etwa 98 Mol % der dihydroxyaromatischen Verbindung reagiert hat und in einer anderen Ausführungsform mehr als etwa 99 Mol % der dihydroxyaromatischen Verbindung reagiert hat. In einer besonderen Ausführungsform bedeutet Reaktion von im Wesentlichen aller dihydroxyaromatischer Verbindung, dass keine mehr unter Verwendung des gewählten analytischen Verfahrens gefunden werden kann. In einigen Ausführungsformen kann die Reaktionstemperatur über den notwendigen Zeitraum im Wesentlichen konstant im gewünschten Bereich gehalten werden.

[0012] Ein Durchschnittsfachmann sollte erkennen, dass die Zeit und Temperatur der zweiten Reaktion mit solchen Faktoren wie den Substituenten der dihydroxyaromatischen Verbindung und auch mit der Art und der Menge des Produkts aus der ersten Reaktion (oder seines gereinigten Äquivalents) und der Art und der Menge des Säureakzeptors, unter anderen Faktoren, variieren kann. Die Zeit der Zugabe von organischer Lösung des ersten Reaktionsproduktes (oder seines gereinigten Äquivalents) zu der dihydroxyaromatischen Verbindung ist in einigen besonderen Ausführungsformen größer als etwa 0,5 Stunden, in anderen besonderen Ausführungsformen größer als etwa 1 Stunde, in noch anderen besonderen Ausführungsformen größer als etwa 2 Stunden und in noch anderen besonderen Ausführungsformen größer als etwa 3 Stunden. In einer anderen besonderen Ausführungsform ist die Zeit der Zugabe von organischer Lösung aus dem ersten Reaktionsprodukt (oder seines gereinigten Äquivalents) zu der dihydroxyaromatischen Verbindung in einem Bereich von zwischen etwa 0,5 Stunden und der Gesamtreaktionszeit. In noch einer anderen besonderen Ausführungsform ist die Zeit für die Zugabe der organischen Lösung des ersten Reaktionsprodukts (oder seines gereinigten Äquivalents) zur dihydroxyaromatischen Verbindung in einem Bereich von zwischen etwa 0,5 Stunden und etwa 6 Stunden. In noch einer anderen besonderen Ausführungsform ist die Zeit für die Zugabe der organischen Lösung des ersten Reaktionsprodukts (oder seines gereinigten Äquivalents) zur dihydroxyaromatischen

Verbindung in einem Bereich von zwischen etwa 0,5 Stunden und etwa 5 Stunden. Die Gesamtreaktionszeit des ersten Reaktionsproduktes (oder seines gereinigten Äquivalents) mit dihydroxyaromatischer Verbindung ist, in einigen besonderen Ausführungsformen, größer als etwa 0,5 Stunden, in anderen besonderen Ausführungsformen größer als etwa 1 Stunde, in noch anderen besonderen Ausführungsformen größer als etwa 2 Stunden, in noch anderen besonderen Ausführungsformen größer als etwa 3 Stunden, in noch anderen besonderen Ausführungsformen größer als etwa 4 Stunden, in noch anderen besonderen Ausführungsformen größer als etwa 5 Stunden und in noch anderen besonderen Ausführungsformen größer als etwa 6 Stunden. In einer anderen besonderen Ausführungsform liegt die Gesamtreaktionszeit des ersten Reaktionsprodukts (oder seines gereinigten Äquivalents) mit dihydroxyaromatischer Verbindung in einem Bereich von zwischen etwa 1 Stunde und etwa 7 Stunden. In noch einer anderen besonderen Ausführungsform ist die Gesamtreaktionszeit des ersten Reaktionsprodukts (oder seines gereinigten Äquivalents) mit dihydroxyaromatischer Verbindung in einem Bereich von zwischen etwa 1 Stunde und etwa 6 Stunden. In einigen besonderen Ausführungsformen fällt ein Feststoff, der das gewünschte lineare feste polymere Phosphat enthält, aus der Reaktionsmischung während des Verlaufs der Reaktion aus.

[0013] In Ausführungsformen des derzeitigen Verfahrens wird die Reaktionsmischung, folgend auf vollständige Zugabe der organischen Lösung des ersten Reaktionsprodukts (oder seines gereinigten Äquivalents) zu einer Lösung aus einer dihydroxyaromatischen Verbindung, mit einer monohydroxyaromatischen Verbindung behandelt, die als Kettenstopper für das Polymerprodukt dient. Geeignete monohydroxyaromatische Kettenstopper beinhalten solche monohydroxyaromatischen Verbindungen wie oben offenbart. Zusätzlicher Säureakzeptor kann vorher zugegeben werden, gleichzeitig mit oder nach der genannten Zugabe des monohydroxyaromatischen Kettenstoppers. Die Menge an zugegebenem Kettenstopper kann leicht durch den Fachmann berechnet werden, um jeden gewünschten Grad an kettengestopptem Polymer mit jedem gewünschten Molekulargewicht zur Verfügung zu stellen.

[0014] Katalysatoren können in jedem Schritt der Reaktion verwendet werden, um festes polymeres Phosphat mit linearer Struktur herzustellen. Geeignete Katalysatoren beinhalten alle solche, die dafür bekannt sind, die Reaktion von Phosphorhalogenid mit aromatischen Hydroxyverbindungen zu vereinfachen. Anschauliche Katalysatoren beinhalten, sind aber nicht eingeschränkt auf, Aluminiumchlorid, Magnesiumchlorid, Bortrifluorid, Zinkchlorid, metallisches Zinn und Kalziumchlorid.

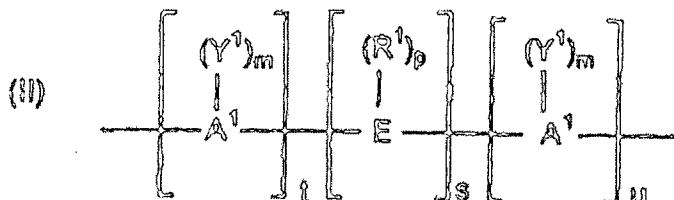
[0015] Am gewünschten Ende der Reaktion, um festes polymeres Phosphat mit linearer Struktur herzustellen, kann das Produkt unter Verwendung von Standardverfahren wiedergewonnen werden, die einen oder mehrere Schritte des Dekantierens, Auflösens in einem Lösungsmittel, Lösungsmittelextraktion, Entfernung von Wasser, Trocknen, Fällung in einem Anti-Lösungsmittel, Zerreiben mit Wasser oder einem organischen Lösungsmittel oder sowohl Wasser als auch einem organischen Lösungsmittel, Filtration, Destillation und ähnliche Verfahren einschließen.

[0016] In erfindungsgemäßen Ausführungsformen beinhalten dihydroxyaromatische Verbindungen, die verwendet werden können, solche, wie sie in den US-Patenten 3 028 365, 2 999 835, 3 148 172, 3 271 368, 2 991 273 und 3 271 367 beschrieben sind.

[0017] Geeignete dihydroxyaromatische Verbindungen beinhalten solche, die durch die Formel (I) repräsentiert werden:



wobei D ein zweiwertiger aromatischer Rest ist. In einigen Ausführungsformen hat D die Strukturformel (II):

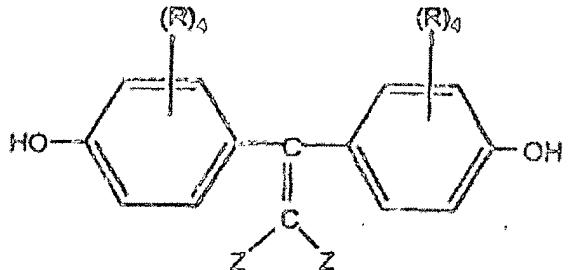


wobei A^1 eine aromatische Gruppe wie z.B. Phenylen, Biphenylen, Naphthylen, etc. darstellt, E eine Alkylen- oder Alkylidengruppe wie z.B. Methylen, Ethylen, Ethylenid, Propylen, Propylenid, Isopropylenid, Butylen, Butylenid, Isobutyliden, Amylen, Amylid, Isoamyliden, etc. sein kann. Wenn E eine Alkylen- oder Alkylidengruppe ist, kann sie auch aus zwei oder mehr Alkylen- oder Alkylidengruppen bestehen, die durch eine Einheit verbunden sind, die von Alkylen oder Alkylidens verschieden ist, wie z.B. eine aromatische Bindung, eine tertiärer

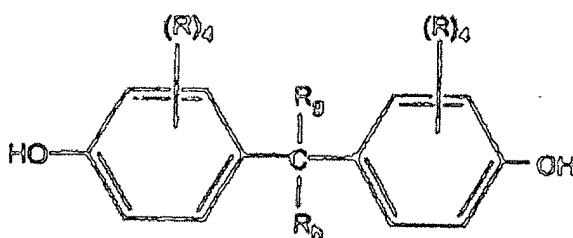
Aminbindung, eine Etherbindung, eine Carbonylbindung, eine siliziumenthaltende Bindung oder eine schwefel-enthaltende Bindung, wie z.B. Sulfid, Sulfoxid, Sulfon, etc., oder eine phosphor-enthaltende Bindung, wie z.B. Phosphinyl, Phosponyl, etc. Zusätzlich kann E eine cycloaliphatische Gruppe, z.B. Cyclopentyliden, Cyclohexyliden, 3,3,5-Trimethylcyclohexyliden, Methylcyclohexyliden, 2-[2.2.1]-Bicycloheptyliden, Neopentylidien, Cyclopentadecyliden, Cyclododecyliden, Adamantyliden, etc. sein, eine schwefelenthaltende Bindung, wie z.B. Sulfid, Sulfoxid oder Sulfon, eine phosphorenthalte Bindung, wie z.B. Phosphinyl, Phosponyl, eine Etherbindung, eine Carbonylgruppe, eine tertiäre Stickstoffgruppe oder eine silizium-enthaltende Bindung, wie z.B. Silan oder ein Siloxy. R¹ repräsentiert Wasserstoff oder eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe, wie z.B. Alkyl, Aryl, Aralkyl, Alkaryl oder Cycloalkyl. Y¹ kann ein anorganisches Atom, wie z.B. Halogen (Fluor, Brom, Chlor, Jod), eine anorganische Gruppe, wie z.B. Nitro, eine organische Gruppe wie z.B. Alkenyl, Allyl oder R¹ oben oder eine Oxygruppe, wie z.B. OR sein, wobei R eine Alkylgruppe ist. Es ist lediglich notwendig, dass Y¹ inert ist und durch die Reaktanten und Reaktionsbedingungen, die für die Herstellung des polymeren Phosphats verwendet werden, unberührt bleibt. Der Buchstabe „m“ repräsentiert jede ganze Zahl von und einschließlich Null bis zu der Anzahl an Positionen von A¹, die für die Substitution erhältlich sind. „p“ repräsentiert eine ganze Zahl von einschließlich Null bis zu der Anzahl von Positionen an E, die für die Substitution erhältlich sind. „t“ repräsentiert eine ganze Zahl, die zumindest gleich eins ist, „s“ ist entweder Null oder eins und „u“ repräsentiert jede ganze Zahl einschließlich Null.

[0018] Bei der dihydroxyaromatischen Verbindung, bei der D durch Formel (II) oben repräsentiert wird, können, wenn mehr als ein Y-Substituent vorhanden ist, diese gleich sein oder verschieden. Das gleiche trifft für den R¹-Substituenten zu. Wenn „s“ Null ist in Formel (II) und „u“ nicht Null ist, dann sind die aromatischen Ringe direkt miteinander ohne dazwischen liegendes Alkyldien oder eine andere Brücke verbunden. Die Positionen der Hydroxylgruppen und Y¹ an den aromatischen Kernresten A¹ können in den ortho-, meta- oder para-Positionen variiert werden und die Gruppierungen können in vicinalem, asymmetrischem oder symmetrischem Zusammenhang zueinander stehen, wobei zwei oder mehr Ringkohlenstoffatome des Kohlenwasserstoffrestes mit Y¹ und Hydroxylgruppen substituiert sind. In einigen Ausführungsformen sind die Parameter „t“, „s“ und „u“ jeweils eins, beide A¹-Reste sind unsubstituierte Phenylresten und E ist eine Alkylidengruppe, wie z.B. Isopropyliden. In manchen besonderen Ausführungsformen sind beide A¹-Reste p-Phenylen, obwohl beide o- oder m-Phenylen oder eines o- oder m-Phenylen und das andere p-Phenylen sein können.

[0019] In einigen Ausführungsformen haben dihydroxyaromatische Verbindungen die Formeln:



wobei unabhängig jedes R Wasserstoff, Chlor, Brom oder eine C₁₋₃₀ einwertige Kohlenwasserstoff- oder Hydrocarbonoxygruppe ist, jedes Z Wasserstoff, Chlor oder Brom ist, unter der Voraussetzung, dass zumindest ein Z Chlor oder Brom ist und



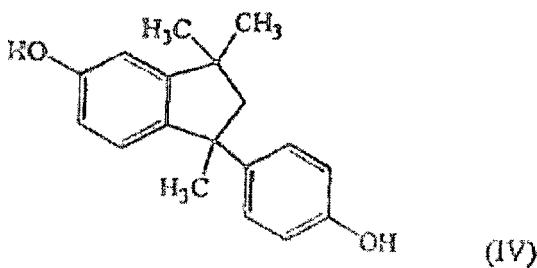
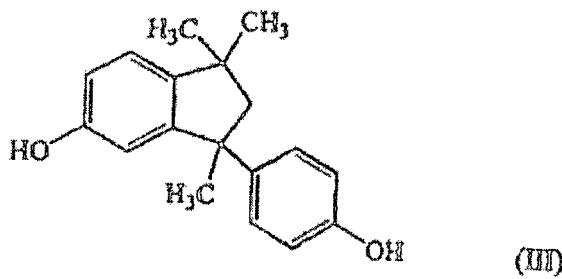
wobei unabhängig voneinander jedes R wie zuvor definiert ist und unabhängig R_g und R_h Wasserstoff sind oder eine C₁₋₃₀ einwertige Kohlenwasserstoffgruppe.

[0020] Einige anschauliche, nicht einschränkende Beispiele von dihydroxyaromatischen Verbindungen der Formel (II) beinhalten die dihydroxyaromatischen Verbindungen, die namentlich oder durch Formel (generisch oder spezifisch) in US-Patent 4 217 438 offenbart sind. Einige besondere Beispiele für dihydroxyaromatische Verbindungen beinhalten 4,4'-(3,3,5-Trimethylcyclohexyliden)diphenol, 4,4'-Bis(3,5-dimethyl)diphenol, 1,1-Bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)cyclohexan, 4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)heptan, 2,4'-Dihydroxydiphenylme-

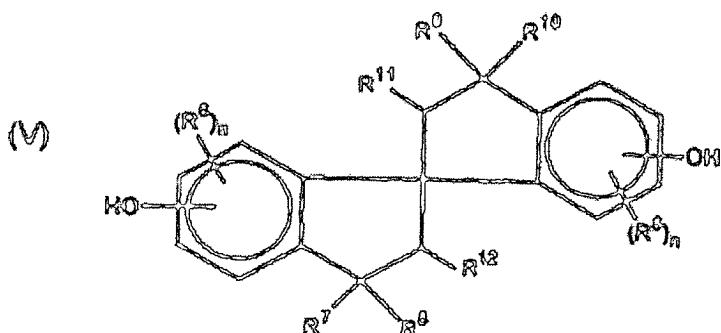
than, Bis(2-hydroxyphenyl)methan, Bis(4-hydroxyphenyl)methan, Bis(4-hydroxy-5-nitrophenyl)methan, Bis(4-hydroxy-2,6-dimethyl-3-methoxyphenyl)methan, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)ethan, 1,1-Bis(4-hydroxy-2-chlorphenyl)ethan, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (allgemein bekannt als Bisphenol A), 2,2-Bis(3-phenyl-4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)propan, 2,2-Bis(4-hydroxy-3-ethylphenyl)propan, 2,2-Bis(4-hydroxy-3-isopropylphenyl)propan, 2,2-Bis(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)propan, 3,5,3',5'-Tetrachlor-4,4'-dihydroxyphenyl)propan, Bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexylmethan, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenylpropan, 2,4'-Dihydroxyphenylsulfon, 2,6-Dihydroxynaphthalin, Hydrochinon, Resorcin, C₁₋₃ alkyl-substituierte Resorcine.

[0021] Andere besondere Beispiele für dihydroxyaromatische Verbindungen beinhalten 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)butan, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexan, Bis(4-hydroxyphenyl), Bis(4-hydroxyphenyl)sulfid, 2-(3-Methyl-4-hydroxyphenyl)-2-(4-hydroxyphenyl)propan, 2-(3,5-Dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-(4-hydroxyphenyl)propan, 2-(3-Methyl-4-hydroxyphenyl)-2-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)propan, Bis(3,5-dimethylphenyl-4-hydroxyphenyl)methan, 1,1-Bis(3,5-dimethylphenyl-4-hydroxyphenyl)ethan, 2,2-Bis(3,5-dimethylphenyl-4-hydroxyphenyl)propan, 2,4-Bis(3,5-dimethylphenyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 3,3-Bis(3,5-dimethylphenyl-4-hydroxyphenyl)pentan, 1,1-Bis(3,5-dimethylphenyl-4-hydroxyphenyl)cyclopantan, 1,1-Bis(3,5-dimethylphenyl-4-hydroxyphenyl)cyclohexan, Bis(3,5-dimethylphenyl-4-hydroxyphenyl)sulfid.

[0022] Geeignete dihydroxyaromatische Verbindungen beinhalten auch solche, die Indanstruktureinheiten enthalten, wie in der Formel (III) dargestellt, deren Verbindung 3-(4-Hydroxyphenyl)-1,1,3-trimethylindan-5-ol ist, sowie durch die Formel (IV), deren Verbindung 1-(4-Hydroxyphenyl)-1,3,3-trimethylindan-5-ol ist:



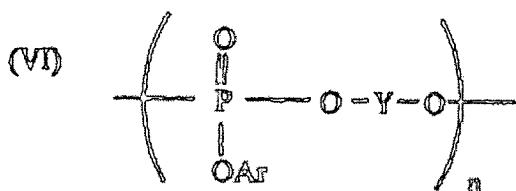
[0023] Auch eingeschlossen unter geeigneten dihydroxyaromatischen Verbindungen sind die 2,2,2',2'-Tetrahydro-1,1'-spirobi[1H-inden]diole mit Formel (V):



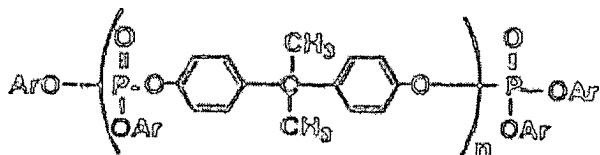
wobei jedes R⁶ unabhängig voneinander ausgewählt wird aus einwertigen Kohlenwasserstoffresten und Halogenresten, jedes R⁷, R⁸, R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander C₁₋₆ Alkyl ist, jedes R¹¹ und R¹² unabhängig H oder C₁₋₆ Alkyl ist und jedes n unabhängig ausgewählt wird aus positiven ganzen Zahlen mit einem Wert von 0 bis 3 inklusive. In einer besonderen Ausführungsform ist das 2,2,2',2'-Tetrahydro-1,1'-spirobi[1H-inden]diol 2,2,2',2'-Tetrahydro-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobi[1H-inden]-6,6'-diol (manchmal bekannt als „SBI“).

[0024] Die Bezeichnung „Alkyl“, so wie in den verschiedenen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung verwendet, ist dazu gedacht, sowohl normale Alkyl-, als auch verzweigte Alkyl-, Aralkyl-, Cycloalkyl- und Bicycloalkylreste zu bezeichnen. In verschiedenen Ausführungsformen sind normale und verzweigte Alkyreste solche, die von 1 bis etwa 30 Kohlenstoffatome enthalten und als anschauliche, nicht einschränkende Beispiele Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tertär-Butyl, Pentyl, Neopentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl und Dodecyl einschließen. In verschiedenen Ausführungsformen sind Cycloalkylreste solche, die von 3 bis etwa 12 Ringkohlenstoffatome enthalten. Einige anschauliche, nicht einschränkende Beispiele für diese Cycloalkylreste beinhalten Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclohexyl und Cycloheptyl. In verschiedenen Ausführungsformen sind Aralkylreste solche, die von 7 bis etwa 14 Kohlenstoffatome enthalten. Diese beinhalten, sind aber nicht eingeschränkt auf Benzyl, Phenylbutyl, Phenylpropyl und Phenylethyl. In verschiedenen Ausführungsformen sind die Arylreste, die in den verschiedenen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung verwendet werden solche, die von 6 bis 18 Ringkohlenstoffatome enthalten. Einige anschauliche, nicht einschränkende Beispiele für diese Arylreste beinhalten Phenyl, Biphenyl und Naphthyl.

[0025] Feste polymere Phosphate, hergestellt durch das vorliegende Verfahren, weisen polymere Einheiten der Formel:

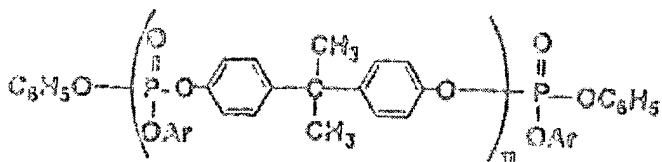


auf, wobei n größer ist als oder gleich 2, Ar ein Rest ist, erhalten aus einer monohydroxyaromatischen Verbindung, und wobei Y erhalten wird aus einer dihydroxyaromatischen Verbindung, so wie oben beschrieben. In einer besonderen Ausführungsform beinhalten feste polymere Phosphate, hergestellt durch das derzeitige Verfahren, solche der Formel



wobei n eine ganze Zahl von mehr als oder gleich etwa 2 und jedes Ar unabhängig voneinander ein Rest ist, der erhalten wird aus einer monohydroxyaromatischen Verbindung.

[0026] In einer anderen besonderen Ausführungsform beinhalten feste polymere Phosphate, die durch das derzeitige Verfahren hergestellt werden, solche der Formel



wobei n eine ganze Zahl ist von mehr als oder gleich etwa 2 und Ar ein Rest ist, erhalten aus einer monohydroxyaromatischen Verbindung.

[0027] Die Art von Reaktor, die verwendet wird, um die Reaktionsschritte der vorliegenden Erfindung auszuführen, ist nicht besonders eingeschränkt. In einer Ausführungsform kann das Verfahren gemäß dem vorliegenden Verfahren in herkömmlichen Stahlreaktoren ausgeführt werden, da keine Korrosionsprobleme auftreten. Das feste polymere Phosphat hat eine Erweichungstemperatur von zumindest 10°C und hat ein Molekulargewicht Mw (gemessen durch Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard) von zumindest etwa 1 500. Der mittlere Polykondensationsgrad (der Parameter n in dem Polymer der Form VI) des festen polymeren Phosphats ist zumindest 2, basierend auf Phosphatgruppen im festen Polymer und liegt allgemein zwischen 2 und 30. In verschiedenen Ausführungsformen beinhaltet das feste polymere Phosphatprodukt ein lineares Polymer. Das lineare Polymer folgt aus der Entfernung von im Wesentlichen allem Phosphoroxyhalogenid-Ausgangsmaterial, das im ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens verbleibt.

[0028] Eine andere erfindungsgemäße Ausführungsform ist eine Harzzusammensetzung aus einem festen

polymeren Phosphat, hergestellt durch das erfindungsgemäße Verfahren, und zumindest einem anderen polymeren Harz. Das fest polymere Phosphat des vorliegenden Verfahrens kann als ein Additiv in Blends mit einer großen Vielzahl von Polymerharzen, einschließlich thermoplastischen Harzen, wie z.B. Additionspolymeren und Kondensationspolymeren, sowie wärmehärtenden Harzen verwendet werden. In verschiedenen Ausführungsformen kann das feste polymere Phosphat leicht mit Polycarbonaten, Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) und mit Polyphenylenethern, wie z.B. Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenether) oder Poly(2,6-dimethyl-co-2,3,6-trimethyl-1,4-phenylenether) oder Blends aus Polyphenylenethern und insbesondere Blends mit hochschlagfestem Polystyrol (HIPS) vermischt werden. Andere polymere Harze, in denen das feste polymere Phosphat als ein Additiv geeignet ist, beinhalten Polyurethan, Polyester, Polyacrylate, Homo- und Copolymeren von Styrol und Derivate davon mit Acryl- und Methacrylverbindungen oder mit Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure, sowie Polyvinylchlorid und kautschukmodifizierte Varianten davon. Solche Homo- und Copolymeren von Styrol und Derivaten davon beinhalten z.B. Polystyrol, Styrol-Acrylnitril-Copolymere, Methylacrylat-Acrylnitril-Copolymer, Styrol-Methacrylat-Copolymere, Styrol-Acrylat-Copolymere, Styrol-Methylmethacrylat-Copolymer, Styrol-Acrylnitril-Copolymer und Styrol-Methylmethacrylat-Acrylnitril-Copolymer. Beispiele für kautschukmodifizierte Varianten von Polymeren sind ABS und HIPS. Andere geeignete polymere Harze beinhalten Polyimide, Polyamide, Polyamidimide, Polyetherimide, Polyetherketone, aromatische Polycarbonate, Polysulfide, Polyether, Polysulfone, Polyethersulfone und insbesondere Polyarylenether, Polyetherimide und Mischungen daraus mit Homo- und/oder Copolymeren aus Styrol und kautschukmodifiziertem Polystyrol und HIPS.

[0029] Polyester werden veranschaulicht durch Polyalkylenedicarboxylate, insbesondere Polyethylenterephthalat, Poly(1,4-butylenterephthalat), Poly(trimethylenterephthalat), Poly(ethylennaphthalat), Poly(butylennaphthalat), Poly(cyclohexandimethanolterephthalat), Poly(cyclohexandimethanol-coethylenterephthalat) und Poly(1,4-cyclohexandimethyl-1,4-cyclohexandicarboxylat), sowie insbesondere Poly(alkylenarendioate), wobei Polyethylenterephthalat und Poly(1,4-butylenterephthalat) in einigen besonderen Ausführungsformen eingesetzt werden.

[0030] In anderen Ausführungsformen umfasst die Erfindung Harzzusammensetzungen aus dem festen polymeren Phosphat, hergestellt durch das erfindungsgemäße Verfahren und Blends von Polymeren und/oder Copolymeren aus zumindest zwei anderen Polymeren. Die genannten zumindest zwei anderen Polymeren können mischbare, unmischbare und kompatibilisierte Blends beinhalten, einschließlich, aber nicht eingeschränkt auf, Polycarbonat/ABS, Polycarbonat/ASA, Polycarbonat/Polybutylenterephthalat, Polycarbonat/Polyethylenterephthalat, Polycarbonat/Polyetherimid, Polyester/Polyetherimid, Polyphenylenether/Polystyrol, Polyphenylenether/Polyamid und Polyphenylenether/Polyester.

[0031] In weiteren Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung führt die Verwendung des festen polymeren Phosphats in kompoundierten Formulierungen aus polymeren Harzen nicht zur Korrosion in Verarbeitungsmaschinen, wie z.B. Extrudern, Rollern, Knetern und Formen. Korrosion wird auch beim Kontakt mit Metallteilen, wie z.B. in elektrischen Schaltkreisen, vermieden. Weiterhin ist das feste polymere Phosphat, das durch das vorliegende Verfahren erhalten wird, im Wesentlichen frei von jeder Spezies, die Reste von Halogen enthält, das an Phosphor gebunden ist. Solche Spezies können ebenfalls während der Verarbeitung zu Korrosion führen, insbesondere bei erhöhten Temperaturen. Reste von Halogen, die an Phosphor gebunden sind, können durch dem Fachmann bekannte Verfahren gefunden werden. In einer Ausführungsform können Reste von Halogen, das an Phosphor gebunden ist, unter Verwendung von ^{31}P -NMR-Spektroskopie gefunden werden. Im derzeitigen Zusammenhang bedeutet im Wesentlichen frei von Resten von Halogen, die an Phosphor gebunden sind, dass in einer Ausführungsform weniger als etwa 500 ppm von solchen Spezies gefunden werden können, in einer anderen Ausführungsform weniger als etwa 100 ppm von solchen Spezies gefunden werden können, in einer anderen Ausführungsform weniger als etwa 50 ppm von solchen Spezies gefunden werden können, in einer anderen Ausführungsform weniger als etwa 20 ppm von solchen Spezies gefunden werden können und in einer anderen Ausführungsform weniger als etwa 10 ppm von solchen Spezies gefunden werden können. In einer besonderen Ausführungsform bedeutet im Wesentlichen frei von Resten von Halogen, das an Phosphor gebunden ist, dass keines unter Verwendung des gewählten analytischen Verfahrens gefunden werden kann.

[0032] Die Verwendung des festen polymeren Phosphats aus dem vorliegenden Verfahren eliminiert auch Zersetzungssprobleme, die während der Polymerverarbeitung auftreten. Verglichen zu anderen niedrig molekulargewichtigen Additiven zeigt das feste polymere Phosphat auch geringe oder keine Wanderung an die Oberfläche von geformten Teilen während der Herstellung des Blends mit Polymerharzen oder wenn der Blend auf eine erhöhte Temperatur erwärmt wird. Das feste polymere Phosphat kann bis hinauf zu seiner Erweichungstemperatur als ein Feststoff behandelt werden und ist oberhalb von diesem eine viskose Flüssigkeit. Mit einer

Erweichungstemperatur von zumindest 10°C kann das feste polymere Phosphat während eines Komoundierungsprozesses mit anderen polymeren Harzen und wahlweisen Additiven als ein Feststoff in eine Standard-polymerverarbeitungsausrüstung, wie z.B. einen Komounder, zugegeben werden, während es während des Komoundierungsprozesses beim Vermischen mit den anderen Blendbestanteilen bei erhöhter Temperatur plastifiziert/schmilzt. Das feste polymere Phosphat des vorliegenden Verfahrens hat eine hohe thermische Stabilität. Es kann bei relativ niedrigen Temperaturen auf Grund seiner geringen Schmelzviskosität verarbeitet werden.

[0033] Das feste polymere Phosphat, das durch das vorliegende Verfahren hergestellt wird, verursacht einen Anstieg in der Flammbeständigkeit und in vielen Ausführungsformen auch eine Erhöhung der Fließfähigkeit, auch wenn in kleinen Mengen zu anderen Polymerharzen zugegeben. Das feste polymere Phosphat kann mit wärmehärtenden Monomeren vor der Härtung vermischt werden, z.B. Phenolharzen, Polyurethanharzen, Melaminharzen, Epoxyharzen, ungesättigten Polyesterharzen und anderen vernetzbaren Monomeren. Das feste polymere Phosphat ist flammbeständig und zeigt gute Haftung auf verschiedenen Materialien, wie z.B. Glas, Metall und Holz. Die festen polymeren Phosphate mit Werten für an Phosphor gebundenes Halogen in den in der vorliegenden Erfindung angegebenen Bereichen führt, wenn mit thermoplastischen Polyesterestern, wie z.B. Polyethylenterephthalat geblendet, nicht zu einer Beeinträchtigung in den Werten der physikalischen Eigenschaften der Blends, die außergewöhnliche physikalische Stabilität zeigen. Dies kann sich in den Werten von solchen physikalischen Eigenschaften widerspiegeln wie Biegemodul, prozentuale Biegedehnung, sowie Wärmeableitungstemperaturen und ungekerbten Izod-Schlagwerten (IUI). Dies ist ein wichtiger Vorteil, da oftmals gefunden wurde, dass durch Verwendung von anderen Flammenschutz-Additiven gemäß Stand der Technik, während eine gewünschte Eigenschaft in einem Polymer durch Verblenden erreicht wird, die originale Festigkeit und physikalischen Eigenschaften reduziert werden.

[0034] Das feste polymere Phosphat des vorliegenden Verfahrens kann für eine Anzahl von Zwecken verwendet werden, z.B. als ein Stabilisator, Weichmacher, Gleitmittel oder Flammenschutz-Additiv, vermischt mit wärmehärtenden Harzen und thermoplastischen Harzen. Es kann auch in Klebstoffen und als Bindemittel, sowie in Beschichtungen für Formen aufgrund seiner Hafteigenschaften und seiner Flammeständigkeit, geringen Viskosität und seiner hydrolytischen Stabilität verwendet werden.

[0035] Das feste polymere Phosphat des vorliegenden Verfahrens kann in Blends zusammen mit anderen polymeren Harzen verwendet werden, wo immer Harzmaterial von hoher Flammeständigkeit erforderlich ist. Solche Anwendungsbereiche beinhalten z.B. die elektrische und elektronische Industrie, die Fahrzeugindustrie, die Luftfahrtindustrie, Raumfahrtindustrie und Sicherheitsindustrie. Eine Vielzahl von Additiven, wie z.B. Antistatikmittel, Pigmente, Entformungsmittel, thermische Stabilisatoren, UV-Lichtstabilisatoren, zusätzliche Flammenschutzmittel, wie z.B. Melaminverbindungen, Metallcarbonate oder -hydroxide, Borverbindungen und andere Phosphorverbindungen, Füller, wie z.B. Talk, Mineralwolle, Glimmer, Kalziumcarbonat und Dolomit, sowie andere verstärkende Füller, wie z.B. Glasfasern, Glaspellets und Asbest, können zu den Polymerblendzusammensetzungen zugegeben werden, die das feste polymere Phosphat der vorliegenden Erfindung enthalten.

[0036] Das feste polymere Phosphat kann in der Form von Flocken oder Nadeln vorliegen und kann in der Form von Kugeln in Größen, die von 1 bis 100 Mikron im Durchmesser variieren, oder auch geringer sein, oder kann ein Pulver sein aus statistisch geformten Teilchen mit weit variierenden Größen.

[0037] In einer anderen Ausführungsform weist die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung der Flammeschutzzusammensetzungen auf aus festem polymerem Phosphat und zumindest einem polymeren Harz. Die Flammeschutz-Harzzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können hergestellt werden durch Kombinieren und Vermischen der Bestandteile der Zusammensetzung unter Bedingungen, die geeignet sind für die Bildung eines Blends der Bestandteile, wie z.B. durch Schmelzmischen unter Verwendung von z.B. einer Zweirollenmühle, einem Banbury-Mischer oder einem Einschrauben- oder Doppelschrauben-Extruder und, wahlweise, dann Reduzieren der so gebildeten Zusammensetzung zu feinteiliger Form, z.B. durch Pelleterisieren oder Mahlen der Zusammensetzung. In einer Ausführungsform werden die Bestandteile der Zusammensetzung vor dem Schmelzmischen trocken vermischt. In einer anderen Ausführungsform werden ein oder mehrere Bestandteile der Zusammensetzung in eine geeignete Schmelzmischvorrichtung eingebracht. In einer besonderen Ausführungsform werden ein oder mehrere der Bestandteile der Zusammensetzung über einen Zuführtrichter eines Extruders zugeführt. In anderen Ausführungsformen werden ein oder mehrere der Bestandteile der Zusammensetzung in eine geeignete Schmelzmischvorrichtung im Batch-Modus zugegeben. In einer anderen besonderen Ausführungsform werden ein oder mehrere der Bestandteile der Zusammensetzung in den Zuführtrichter eines Extruders zugegeben und ein oder mehrere Bestandteile werden in einen

stromabwärts liegenden Zufuhranschluss des Extruders zugeführt. Ein Extrusionsprozess kann an einem geeigneten Gehäusesegment vakuum-belüftet sein. Die erfindungsgemäßen Harzzusammensetzungen können durch eine Vielzahl von Vorrichtungen, wie z.B. Spritzgießen, Extrusion, Rotationsformen, Blasformen und Thermoformen zu nützlich geformten Gegenständen geformt werden, um solche Gegenstände wie z.B. Computer- und Büromaschinengehäuse, Automobilteile und Heimanwendungen zu bilden.

[0038] Ohne weitere Ausarbeitung wird angenommen, dass der Fachmann unter Verwendung der vorliegenden Beschreibung die vorliegende Erfindung in ihrem vollen Ausmaß verwenden kann. Die folgenden Beispiele sind eingeschlossen, um zusätzliche Anleitung für den Fachmann beim Ausführen der beanspruchten Erfindung zur Verfügung zu stellen. Die zur Verfügung gestellten Beispiele sind eher repräsentativ für die Arbeit, als dass sie zu der Lehre der vorliegenden Anmeldung beitragen. Demzufolge sind diese Beispiele nicht dazu gedacht, die Erfindung in irgendeiner Art und Weise einzuschränken, wie sie in den anhängenden Ansprüchen definiert ist.

[0039] ^1H -, ^{31}C - und ^{31}P -NMR-Spektren werden erhalten auf einem 300 MHz- oder einem 400 MHz-Instrument unter Verwendung von CDCl_3 als Lösungsmittel. Chemische Verschiebungswerte werden in ppm angegeben, relativ zu TMS für Protonen und Kohlenstoff und relativ zu 85% H_3PO_4 für Phosphor.

[0040] Infrarotspektren werden aufgenommen auf einem Mikro-FTIR-Instrument. Die Proben werden als KBr-Scheiben hergestellt. Thermogravimetrische Analyse (TGA)-Daten werden unter Stickstoffatmosphäre bei einer Heizrate von 10°C/Min. gesammelt. Differenzialabtastkalorimetrie (DSC)-Experimente werden ebenfalls unter Stickstoff und mit 10°C/Min. Heizrate ausgeführt. Gel permeationschromatographie-Daten werden erhalten von einem HP Agilent 1100 Series-Instrument unter Verwendung von PL Gel Mixed Type D ($300 \times 7,5$ mm)-Säule mit 5 µm Durchmesser und einer Schutzsäule mit 5 µm Durchmesser (Polymer Labs). Die mobile Phase ist HPLC-reines Dichlormethan-Lösungsmittel mit 20 µl Toluol als Flussmarker. Die Fliessrate ist 0,75 ml/Min. und die Detektorwellenlänge ist 254 nm. Polystyrolproben werden als Standard für die Kalibrierung verwendet. Die Entflammbarkeit von Testproben wird bewertet gemäß dem Standard-UL-94-Protokoll. Bewertungen von V0 zeigen Testproben mit der besten Beständigkeit gegenüber Brennen, wohingegen V1- und V2-Bewertungen in dieser Reihenfolge einen geringeren Grad an Beständigkeit gegen Brennen anzeigen. Izod-Schlagwertmessungen von Blends aus Phosphat und PET werden ausgeführt auf dem Ceast Impact Tester unter Verwendung des ISO 180-93E-Verfahrens mit einer Hammerenergie von 5,5 J. Biegemodul und prozentuale Biegedehnungsmessungen werden auf einem Instron 5566-Instrument unter Verwendung des ISO 527-Verfahrens ausgeführt. Wärmeableitungsmessung werden auf einem Ceast-Instrument bei 1,8 MPa unter Verwendung des ISO 179-Verfahrens ausgeführt.

BEISPIEL 1

[0041] Phenol (1 Mol, 94 Gramm (g)) und 2 Mol (306 g) Phosphoroxychlorid werden in einen 1-Liter Rundkolben mit einem kaltwasser-gekühlten Rückflusskühler gegeben. Der Auslass des Kühlers wird an einen Trichter angeschlossen und in KOH-Lösung eingetaucht, um erzeugtes HCl zu lösen. Die Mischung wird bei 110°C bis 120°C 14 Stunden gerührt. Die Reaktion wird durch ^{31}P -NMR kontrolliert. Überschuss an Phosphoroxyhalogenid wird durch Destillation entfernt.

[0042] An einem 2-Liter Rundkolben wird ein mechanischer Rührer, ein Rückflusskühler und ein Stopfen befestigt. Der Kolben wird mit 201,1 g Bisphenol A und 198 g Triethylamin und 1 Liter Diethylether beladen und die Mischung wird bei Raumtemperatur gerührt. Während das Rühren bei Raumtemperatur fortgeführt wird, wird das Produkt des ersten Schrittes, das Phenyl dichlorphosphat, Dichlorphenylphosphat, Triphenylphosphat und Phenol enthält, in 200 ml Diethylether aufgenommen und tropfenweise über einen Zeitraum von 70 Minuten zugegeben. Die Reaktionsmischung wird weitere 30 Minuten gerührt. Eine feste Masse fällt aus und das Rühren wird gestoppt.

[0043] Die erhaltene Mischung wird über Nacht stehen gelassen. Dekantieren des Ethers ergibt den Feststoff, zu dem deionisiertes Wasser zusammen mit Methylenchlorid zugegeben wird. Nach Entfernen der Wasserfraktion, enthaltend das gelöste Triethylaminhydrochlorid, wird die Methylenchloridlösung über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Natriumsulfats und Abziehen des Methylenchlorids unter Verwendung eines Rotationsverdampfers wird ein Harzmaterial erhalten. Eine minimale Menge an Methylenchlorid wird zu diesem Rückstand zugegeben und die erhaltene Lösung wird in 3 Liter Methanol eingegossen, um eine weiße, klebrige Fällung zu ergeben. Die Methanolösung wird dekantiert und die Fällung wird in Methylenchlorid aufgelöst und noch einmal in Überschuss Methanol gefällt. Nach Dekantieren der Methanolösung wird deionisiertes Wasser zugegeben, was einen weißen, klebrigen Feststoff ergibt. Vakuumtrocknen dieses Mate-

rials bei einer Temperatur von 60°C für etwa 6 Stunden unter Verwendung eines Vakuumofens ergibt das feste polymere Phosphat als ein flockiger weißer Feststoff (305 g). Das Material wurde unter Verwendung der folgenden Techniken analysiert: ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR, IR, GPC und thermische Analysen, wie z.B. TGA und DSC.

VERGLEICHSBEISPIEL 1

[0044] Ein polymeres Phosphat wird hergestellt durch Reaktion von Bisphenol A mit Phenylchlorophosphat unter Verwendung des Verfahrens aus US-Patent Nr. 2 636 876. Das isolierte Produkt hat 28% Phosphor, gebunden an Chlor (relativ zum Gesamtphosphor), gemessen durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie.

BEISPIEL 2

[0045] Zu einer gerührten Lösung aus Tetrahydrofuran (THF), enthaltend 4,4-Isopropylidendiphenol (486,9 g, 2,13 Mol) und Triethylamin (430,8 g, 4,26 Mol) wird Phenylchlorophosphat (500 g, 2,37 Mol) tropfenweise über einen Zeitraum von 4 Stunden zugegeben. Die Lösung wird dann weitere 2 Stunden gerührt. Zur erhaltenen Lösung werden 47,15 g (0,47 Mol) Triethylamin und 44,6 g (0,47 Mol) Phenol zugegeben und die Reaktionsmischung wird 2 Stunden gerührt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur unter Röhren stehen gelassen. Die Lösung wird einer Verdampfung unterzogen, um überschüssiges THF zu entfernen und das Restmaterial wird dann in einen Überschuss aus destilliertem Wasser eingegossen, um das Triethylaminhydrochlorid, das sich während der Reaktion gebildet hat, zu entfernen. Nach Entfernung des Wassers wird das Material in einer minimalen Menge THF gelöst und in Wasser eingegossen. Die Lösung wird dann in einen Überschuss Methanol eingegossen. Dieses Verfahren wird zweimal wiederholt. Schlussendlich wird das erhaltene Polymermaterial in einem Vakuumofen bei 60°C 6 Stunden getrocknet, um ein weißes, knuspriges und flockiges Material zu ergeben (640 g, 82% Ausbeute, basierend auf der dihydroxyaromatischen Verbindung). Das Produkt wird durch spektroskopische Techniken wie z.B. ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR, IR, GPC und durch thermische Analysenverfahren, wie z.B. TGA, DSC charakterisiert.

[0046] Ein Unterschied in den beiden oben genannten Beispielen ist der, dass in Beispiel 1 äquimolare Mengen von Bisphenol A und Phenylchlorophosphat im zweiten Schritt genommen werden, wohingegen in Beispiel 2 0,1 Äquivalente mehr Phenylchlorophosphat genommen werden im Vergleich zu Bisphenol A und 0,2 Äquivalente von Phenol und Triethylamin später zugegeben werden, so dass die Endverkappung eine Phosphateinheit ist.

BEISPIEL 3

[0047] Ein Blend aus festem polymerem Phosphat, erhalten aus Bisphenol A, wird mit Polyethylenterephthalat (0,8 IV) vermischt. Ein Vergleichsbeispiel wird hergestellt unter Verwendung von flüssigem Bisphenol A-Tetraphenylphosphat. Die Blends enthalten weiterhin Polytetrafluorethylen, zugegeben als ein 50 Gew.-%iges Konzentrat in Styrol-Acrylnitril-Copolymer (SAN), um 0,2 Gew.-% Polytetrafluorethylen, basierend auf dem Gesamtgewicht der Zusammensetzung zur Verfügung zu stellen. Beide Blends enthalten außerdem 0,15 Gew.-% thermische Stabilisatoren, von denen angenommen wird, dass sie die Flammhemmeigenschaften nicht beeinflussen. Folgend auf das Kompoundieren der Schmelze werden Pellets von den Blends zu Testteilen geformt und auf Flammbeständigkeit untersucht. Testteile werden ebenfalls auf Migration von Flammhemmer an die Oberfläche nach Ofenalterung bei 150°C für eine Woche hin untersucht. Testergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

Bestandteil	Vergleichsbeispiel	Beispiel 3
PET	44,95	44,95
Glasfaser	30	30
Melamincyanurat	8,5	8,5
BPA-DP (flüssig)	16	--
BPA-Phosphat (fest)	--	16
Notwendigkeit für Flüssigeinspritzsystem	Ja	Nein
UL94 bei 1,6 mm	V0	V0
Migration von BPA-Phosphat während des Formens	Ja	Nein
Migration von BPA-Phosphat an die Oberfläche bei Ofenaltern von geformten Teilen bei 150 für 1 Woche	Ja	Nein

BEISPIEL 4

[0048] Feste polymere Phosphatproben werden unter Verwendung der Verfahren aus den Beispielen 1 und 2 und anschließendes Vermischen mit Polyethylenterephthalat hergestellt und geformte Testteile der Blends werden physikalischen Eigenschaftsmessungen unterzogen (die Blends enthalten 16% festes polymeres Phosphat). Demzufolge werden Biegemodul, prozentuale Dehnung, Izod-Schlag- und Wärmeableitungstemperaturmessungen an Blends durchgeführt, die mit festem polymerem Phosphat ohne Phenol-Endverkappung (Beispiel 1) und mit Phenol-Endverkappung (Beispiel 2) hergestellt wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben und zeigen überragende Eigenschaften der Blends, die mit dem festen polymeren Phosphat aus Beispiel 2 hergestellt wurden.

Tabelle 2

Eigenschaften	PET mit BPA-Phosphat (unter Verwendung von Material aus Beispiel 1)	PET mit BPA-Phosphat (unter Verwendung von Material aus Beispiel 2)
Biegemodul, GPa	9,71	12,21
Biegedehnung, %	1	1,43
HDT (1,8 MPa), °C	98	203
IUI, kJm ⁻²	7,1	21,3

BEISPIEL 5

[0049] 97,49 g (0,43 Mol) BPA, 100,00 g (0,47 Mol) Phenylchlorophosphat und 0,89 g (6,66 mMol) Aluminiumchlorid werden in einen Reaktionskessel gebracht. Der Kessel wird mit einem Überkopfrührer, einem Was-

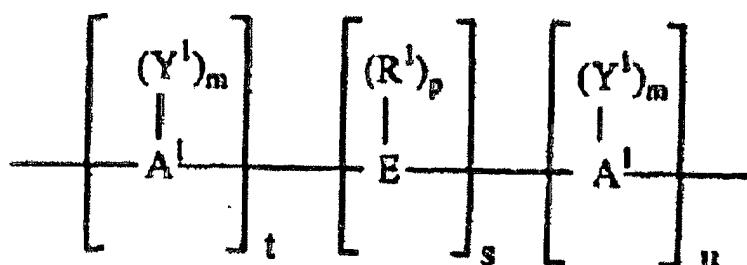
serküller mit Stickstoffauslass und einem Stickstoffeinlass ausgerüstet. Der Stickstoffauslass wird in einen Becher eingetaucht, der KOH-Lösung enthält, um die gebildete HCl zu absorbieren. Die Reaktionsmischung wird bei 90°C 2 Stunden gerührt und weiter bei 120°C 4 Stunden. Eine Probe der Reaktionsmischung wird gezogen und ^{31}P -NMR aufgenommen, um zu zeigen, dass kein Phenyldichlorphosphat übrig ist und die Umsetzung ist nahezu 75%. Zu der Reaktionsmischung werden 26,06 g (0,28 Mol) Phenol zugegeben und die Temperatur wird auf 140°C erhöht und die Reaktionsmischung wird bei dieser Temperatur 3 Stunden gerührt. Nach Bestätigung durch das ^{31}P -NMR-Spektrum, dass keine reaktiven P-Cl-Bindungen vorhanden sind, wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und in einer minimalen Menge Methylenchlorid gelöst. Die Methylenchloridlösung wird langsam in ein Überschussmenge Methanol zugegeben. Die Methanollösung wird dekantiert und die Fällung wird nochmals in einer minimalen Menge Methylenchlorid gelöst und in einen Überschuss Methanol eingegossen. Nach Dekantieren der Methanollösung wird die Fällung in einem Vakuumofen bei 60–80°C 6 Stunden getrocknet, um 135 g (Ausbeute ~87%) des gewünschten festen Poly-BPA-Phosphats zu ergeben.

BEISPIEL 6

[0050] 24,81 g (0,11 Mol) BPA, 25,00 g (0,12 Mol) Phenyldichlorphosphat und 0,22 g (1,64 mMol) Aluminiumchlorid werden in einen zylindrischen Glasreaktor gegeben, der mit einem Überkopfrührer, einem Wasserküller mit Stickstoffauslass und mit einem Stickstoffeinlass ausgerüstet ist. Der Stickstoffauslass wird in einen Becher, der eine KOH-Lösung enthält, eingetaucht, um die erzeugte HCl zu absorbieren. Die Reaktionsmischung wird bei 90°C 2 Stunden gerührt und weiterhin bei 120°C 4 Stunden. Eine Probe der Reaktionsmischung wird gezogen und ein ^{31}P -NMR-Spektrum wird aufgenommen, um zu zeigen, dass kein Phenyldichlorphosphat verblieben ist. Die Umsetzung ist nahezu 75%. Zu der Reaktionsmischung werden 4,49 g (0,05 Mol) Phenol zugegeben und die Temperatur wird auf 140°C erhöht und bei dieser Temperatur 4 Stunden gerührt. Nach Bestätigung durch das ^{31}P -NMR-Spektrum, dass keine reaktiven P-Cl-Bindungen vorhanden sind, wird Vakuum (0,01 mm Hg) bei 120°C 2 Stunden angewendet, um überschüssiges Phenol zu entfernen. Die Temperatur wird weiter auf 140°C und dann zu einem Maximum von 180°C angehoben und die Reaktionsmischung wird für weitere 4 Stunden unter Vakuum gehalten. Die Reaktionsmischung wird, während sie im geschmolzenen Zustand ist, auf Aluminiumfolie gegossen, um 36 g (Ausbeute ~91%) strohgelbes, transparentes festes Poly-BPA-Phosphat zu ergeben.

[0051] Zur Vervollständigung werden in den folgenden nummerierten Absätzen verschiedene Aspekte der Erfindung ausgeführt:

1. Ein Verfahren zur Herstellung eines festen polymeren Phosphats mit einem Molekulargewicht von wenigstens 1500 und einer Erweichungstemperatur von wenigstens 10°C, welches die Schritte aufweist:
 - a. Reaktion eines Phosphoroxyhalogenids mit einer monohydroxyaromatischen Verbindung, um ein Monoaryldihalogenphosphat zu bilden,
 - b. Entfernen von im Wesentlichen allem restlichem verbleibendem Phosphoroxyhalogenid;
 - c. Reaktion des Monoaryldihalogenphosphat-Produkts mit einer dihydroxyaromatischen Verbindung; und
 - d. Reaktion des Produkts aus Schritt (c) mit einer monohydroxyaromatischen Verbindung, wobei das so gebildete Polymer ein Feststoff ist mit einer linearen Struktur und weniger als 10 ppm Halogen, das an Phosphor gebunden ist.
2. Das Verfahren aus Absatz 1, wobei das Phosphoroxyhalogenid Phosphoroxychlorid ist.
3. Das Verfahren aus Absatz 2, wobei die Temperatur der Reaktion zwischen Phosphoroxychlorid und der monohydroxyaromatischen Verbindung in einem Bereich von etwa 100°C bis etwa 200°C liegt.
4. Das Verfahren aus Absatz 1, wobei die monohydroxyaromatische Verbindung zumindest eine substituierte oder unsubstituierte Phenyl-Verbindung ist.
5. Das Verfahren aus Absatz 1, wobei die monohydroxyaromatische Verbindung Phenol ist.
6. Das Verfahren aus Absatz 1, wobei die dihydroxyaromatische Verbindung die Struktur HO-D-OH hat, wobei D ein zweiwertiger aromatischer Rest ist mit der Struktur der Formel:



wobei A^1 eine aromatische Gruppe ist; E zumindest eine Alkylen-, Alkylen-, oder cycloaliphatische Gruppe

ist; eine Schwefel enthaltende Bindung; eine Phosphor enthaltende Bindung; eine Ether-Bindung; eine Carbonylgruppe; eine tertiäre Stickstoff-Gruppe; oder eine Silizium enthaltende Bindung ist; R¹ Wasserstoff oder eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe ist; Y¹ aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Wasserstoff, einer einwertigen Kohlenwasserstoffgruppe, Alkenyl, Allyl, Halogen, Brom, Chlor, Nitro und OR besteht, wobei R eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe ist, „m“ irgendeine ganze Zahl von und einschließlich Null bis zu der Anzahl der Positionen in A¹, die für Substitution zugänglich sind, darstellt, „p“ eine ganze Zahl von und einschließlich Null bis zu der Anzahl der Positionen in E, die für Substitution zugänglich sind, darstellt, „t“ eine ganze Zahl darstellt, die wenigstens gleich Eins ist; „s“ entweder Null oder Eins ist; und „u“ eine ganze Zahl einschließlich Null darstellt.

7. Das Verfahren aus Absatz 6, wobei die dihydroxyaromatische Verbindung zumindest ein Mitglied ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 4,4'-(3,3,5-Trimethylcyclohexyliden)diphenol, 4,4'-Bis(3,5-dimethyl)diphenol, 1,1-Bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)cyclohexan, 4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)heptan, 2,4'-Dihydroxydiphenylmethan, Bis(2-hydroxyphenyl)methan, Bis(4-hydroxyphenyl)methan, Bis(4-hydroxy-5-nitrophenyl)methan, Bis(4-hydroxy-2,6-dimethyl-3-methoxyphenyl)methan, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)ethan, 1,1-Bis(4-hydroxy-2-chlorphenyl)ethan, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis(3-phenyl-4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)propan, 2,2-Bis(4-hydroxy-3-ethylphenyl)propan, 2,2-Bis(4-hydroxy-3-isopropylphenyl)propan, 2,2-Bis(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)propan, 3,5,3',5'-Tetrachlor-4,4'-dihydroxyphenyl)propan, Bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexylmethan, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenylpropan, 2,4'-Dihydroxyphenylsulfon, 2,6-Dihydroxynaphthalin, Hydrochinon, Resorcin, C₁₋₃ alkylsubstituiertes Resorcin, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)butan, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexan, Bis(4-hydroxyphenyl), Bis(4-hydroxyphenyl)sulfid, 2-(3-Methyl-4-hydroxyphenyl)-2-(4-hydroxyphenyl)propan, 2-(3,5-Dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-(4-hydroxyphenyl)propan, 2-(3-Methyl-4-hydroxyphenyl)-2-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)propan, Bis(3,5-dimethylphenyl-4-hydroxyphenyl)methan, 1,1-Bis(3,5-dimethylphenyl-4-hydroxyphenyl)ethan, 2,2-Bis(3,5-dimethylphenyl-4-hydroxyphenyl)propan, 2,4-Bis(3,5-dimethylphenyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 3,3-Bis(3,5-dimethylphenyl-4-hydroxyphenyl)pentan, 1,1-Bis(3,5-dimethylphenyl-4-hydroxyphenyl)cyclopantan, 1,1-Bis(3,5-dimethylphenyl-4-hydroxyphenyl)cyclohexan, Bis(3,5-dimethylphenyl-4-hydroxyphenyl)sulfid, 3-(4-Hydroxyphenyl)-1,1,3-trimethylindan-5-ol, 1-(4-Hydroxyphenyl)-1,3,3-trimethylindan-5-ol und 2,2,2',2'-Tetrahydro-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobi[1H-inden]-6,6'-diol.

8. Das Verfahren nach Absatz 7, wobei die dihydroxyaromatische Verbindung Bisphenol A ist.

9. Das Verfahren nach Absatz 1, wobei der Reaktionsschritt (c) in Gegenwart von zumindest einem Säureakzeptor ausgeführt wird.

10. Das Verfahren aus Absatz 1, wobei der Säureakzeptor zumindest ein tertiäres Amin ist.

11. Das Verfahren aus Absatz 10, wobei das tertiäre Amin ausgewählt wird aus Triethylamin, Dimethylbutylamin, Diisopropylethylamin, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, Alkanolaminen, Ethanolamin und Diethanolamin.

12. Das Verfahren nach Absatz 1, wobei die Reaktion aus Schritt (c) in einem Lösungsmittel ausgeführt wird.

13. Das Verfahren aus Absatz 12, wobei das Lösungsmittel ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Ethern, Diethylether, Diisopropylether, Dibutylether, Anisol, Tetrahydrofuran, Ketonen, Aceton, Methylethylketon, chlorierten Kohlenwasserstoffen, Methylenechlorid, Trichlorethylen, Alkoholen und Diolen.

14. Das Verfahren aus Absatz 1, wobei der Reaktionsschritt (c) in der Gegenwart eines Katalysators ausgeführt wird.

15. Das Verfahren aus Absatz 12, wobei der Katalysator ausgewählt wird aus Aluminiumchlorid und Magnesiumchlorid.

16. Das Verfahren aus Absatz 1, wobei der Reaktionsschritt (c) in der Schmelze durchgeführt wird.

17. Eine Flammeschutz-Harzzusammensetzung aus dem festen polymeren Phosphat, das durch das Verfahren gemäß Absatz 1 hergestellt wird.

18. Die Harzzusammensetzung aus Absatz 17, wobei das genannte Harz ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Wärme härrenden Harzen, thermoplastischen Harzen, Kondensationspolymeren und Additionspolymeren.

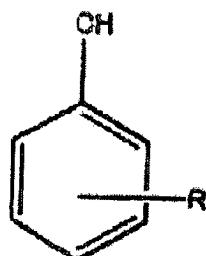
19. Die Harzzusammensetzung aus Absatz 18, wobei das genannte Harz ein thermoplastisches Harz ist.

20. Die Harzzusammensetzung aus Absatz 19, wobei das genannte thermoplastische Harz ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Polyestern, Polycarbonaten, Bisphenol A-Polycarbonat, Polyamiden, Polyimiden, Polyamidimiden, Polystyrolen, kautschukmodifizierten Polystyrolen, Acrylnitril-enthaltenden Polymeren, Polyarylenethern, Poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylenether, sowie Kombinationen daraus, und wobei das genannte feste polymere Phosphat in dieser genannten Harzzusammensetzung in einer Menge von etwa 1 Gew.-% bis 30 Gew.-% vorhanden ist.

21. Die Harzzusammensetzung aus Absatz 20, wobei das feste polymere Phosphat keinerlei Migration an die Oberfläche bei Temperaturen zeigt, bei denen die Harzzusammensetzung verarbeitet wird.

22. Ein Verfahren zur Herstellung eines polymeren Phosphat-Flammschutzmittels mit einem Molekulargewicht von zumindest etwa 1500 und einer Erweichungstemperatur von zumindest etwa 10°C, aufweisend die Schritte aus:

a. Reaktion von Phosphoroxychlorid mit einer monohydroxyaromatischen Verbindung der Formel



wobei R aus der Gruppe von C₁- bis C₃₀-Alkyl, Chlor und Brom ausgewählt wird,

b. Entfernen von im Wesentlichen allem verbleibenden Phosphoroxychlorid,

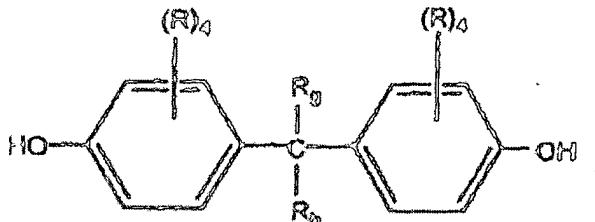
c. Reaktion des Monoaryldichlorphosphat-Produkts mit einer dihydroxyaromatischen Verbindung; und

d. Reaktion des Produkts aus Schritt (c) mit Phenol, wobei das so gebildete Polymer ein Feststoff mit einer linearen Struktur und weniger als 10 ppm Halogen, gebunden an Phosphor, ist.

23. Das Verfahren aus Absatz 22, wobei die monohydroxyaromatische Verbindung Phenol ist.

24. Das Verfahren aus Absatz 23, wobei die Temperatur der Reaktion zwischen Phosphoroxychlorid und Phenol zwischen 100°C und 200°C ist.

25. Das Verfahren aus Absatz 22, wobei die dihydroxyaromatische Verbindung zumindest eine Verbindung der Formel



ist, wobei unabhängig jedes R Wasserstoff, Chlor, Brom oder eine C₁₋₃₀ einwertige Kohlenwasserstoff- oder Hydrocarbonoxygruppe ist und R_g und R_h unabhängig Wasserstoff oder eine C₁₋₃₀ einwertige Kohlenwasserstoffgruppe sind.

26. Das Verfahren aus Absatz 22, wobei der Reaktionsschritt (c) in der Gegenwart von zumindest einem Säureakzeptor, der ein tertiäres Amin ist, ausgeführt wird.

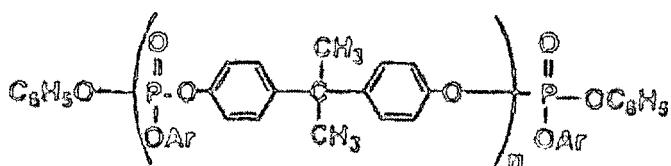
27. Das Verfahren aus Absatz 26, wobei das tertiäre Amin ausgewählt wird aus Dimethylbutylamin, Diisopropylethylamin, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, Alkanolaminen, Ethanolamin und Diethanolamin.

28. Das Verfahren aus Absatz 22, wobei der Reaktionsschritt (c) in einem Lösungsmittel ausgeführt wird.

29. Das Verfahren aus Absatz 28, wobei das Lösungsmittel ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Ethern, Diethylether, Diisopropylether, Dibutylether, Anisol, Tetrahydrofuran, Ketonen, Aceton, Methylethylketon, chlorierten Kohlenwasserstoffen, Methylenchlorid, Trichlorethylen, Alkoholen und Diolen.

30. Das Verfahren aus Absatz 22, wobei die Reaktion aus Schritt (c) in der Schmelze in Gegenwart eines Katalysators ausgeführt wird, wobei der Katalysator ausgewählt wird aus Aluminiumchlorid und Magnesiumchlorid.

31. Das Verfahren aus Absatz 22, wobei das Polymer die Formel:



hat, wobei n eine ganze Zahl von mehr als oder gleich etwa 2 ist und Ar ein Rest ist, der aus einer monohydroxyaromatischen Verbindung erhalten wird.

32. Das Verfahren aus Absatz 31, wobei die monohydroxyaromatische Verbindung Phenol ist.

33. Eine flammhemmende thermoplastische Harzzusammensetzung aus dem festen Polymer, das durch das Verfahren nach Absatz 22 hergestellt ist.

34. Thermoplastische Harzzusammensetzungen aus dem festen polymeren Phosphat, das durch das Verfahren gemäß Absatz 32 hergestellt wurde, wobei das genannte thermoplastische Harz ausgewählt wird

aus der Gruppe bestehend aus Polyester, Polycarbonaten, Bisphenol A-Polycarbonat, Polyamiden, Polyimiden, Polyamidimiden, Polystyrolen, kautschukmodifizierten Polystyrolen, Acrylnitril-enthaltenden Polymeren, Polyarylenethern, Poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylenether, sowie Kombinationen daraus, und wobei das genannte feste polymere Phosphat in dieser genannten Harzzusammensetzung in einer Menge von etwa 1 Gew.-% bis 30 Gew.-% vorhanden ist.

35. Die thermoplastische Harzzusammensetzung aus Absatz 34, wobei das Harz Polyethylenterephthalat ist.

36. Die Harzzusammensetzung aus Absatz 35, wobei das feste polymere Phosphat keine Oberflächenmigration zeigt bei Temperaturen, bei denen die Harzzusammensetzung verarbeitet wird.

Patentansprüche

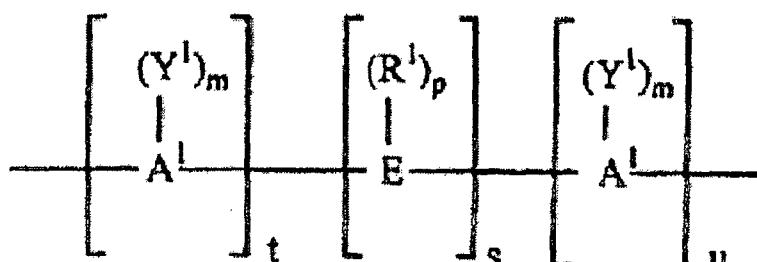
1. Verfahren zur Herstellung eines festen polymeren Phosphats mit einem Molekulargewicht von wenigstens 1500 und einer Erweichungstemperatur von wenigstens 10°C, mit den Schritten:

- a. Reaktion eines Phosphoroxyhalids mit einer monohydroxyaromatischen Verbindung unter Bildung eines Monoaryldihalophosphats;
 - b. Entfernen von im Wesentlichen allen Resten von jeglichem verbleibenden Phosphoroxyhalid;
 - c. Reaktion des Monoaryldihalophosphat-Produkts mit einer dihydroxyaromatischen Verbindung; und
 - d. Reaktion des Produkts aus Schritt (c) mit einer monohydroxyaromatischen Verbindung,
- wobei das so gebildete Polymer ein Feststoff mit einer linearen Struktur ist, und weniger als 10 ppm Halogen an Phosphor gebunden sind.

2. Verfahren von Anspruch 1, wobei das Phosphoroxyhalid Phosphoroxychlorid ist.

3. Verfahren von Anspruch 1, wobei die monohydroxyaromatische Verbindung wenigstens eine substituierte oder unsubstituierte Phenyl-Verbindung ist.

4. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei die dihydroxyaromatische Verbindung die Struktur HO-D-OH aufweist, wobei D ein zweiwertiges aromatisches Radikal mit der Struktur der Formel



ist,

wobei A¹ eine aromatische Gruppe ist; E wenigstens eine Alkylen-, Alkyldien-, oder cycloaliphatische Gruppe; eine Schwefel enthaltende Bindung; eine Phosphor enthaltende Bindung; eine Ether-Bindung; eine Carbonylgruppe; eine tertiäre Stickstoff-Gruppe; oder eine Silicium enthaltende Bindung ist; R¹ Wasserstoff oder eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe ist; Y¹ aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Wasserstoff, einer einwertigen Kohlenwasserstoffgruppe, Alkenyl, Allyl, Halogen, Brom, Chlor, Nitro; und OR besteht, wobei R eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe ist; „m“ irgendeine ganze Zahl von einschließlich Null bis zu der Anzahl von Positionen an A¹ darstellt, die für eine Substitution zur Verfügung stehen; „p“ eine ganze Zahl von einschließlich Null bis zu der Anzahl von Positionen an E darstellt, die für eine Substitution zur Verfügung stehen; „t“ eine ganze Zahl darstellt, die wenigstens gleich Eins ist; „s“ entweder Null oder Eins ist; und „u“ irgendeine ganze Zahl einschließlich Null darstellt.

5. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei die Reaktion von Schritt (c) in der Gegenwart von wenigstens einem Säure-Akzeptor durchgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei die Reaktion von Schritt (c) in einem Lösungsmittel durchgeführt wird.

7. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei die Reaktion von Schritt (c) in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Reaktion von Schritt (c) in der Schmelze durchgeführt wird.

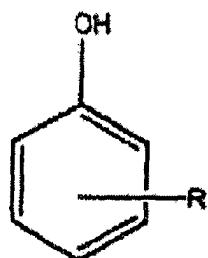
9. Flammhemmende Harzzusammensetzung, umfassend das feste polymere Phosphat, das durch das Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche hergestellt worden ist.

10. Harzzusammensetzung von Anspruch 9, wobei dieses Harz aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus duroplastischen Harzen, thermoplastischen Harzen, Kondensations-Polymeren und Additionspolymeren besteht.

11. Harzzusammensetzung von Anspruch 10, wobei dieses thermoplastische Harz aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Polyestern, Polycarbonaten, Bisphenol A-Polycarbonaten, Polyamiden, Polyimiden, Polyamidimiden, Polystyrolen, kautschukmodifizierten Polystyrolen, Acrylnitril-enthaltenden Polymeren, Polyarylether, Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenether) und Kombinationen davon besteht, und wobei dieses feste polymere Phosphat in dieser Harzzusammensetzung mit einem Anteil von 1 bis 30 Gewichtsprozent vorhanden ist.

12. Verfahren zur Herstellung eines polymeres Phosphat-enthaltenden Flammeschutzmittels mit einem Molekulargewicht von wenigstens 1500 und einer Erweichungstemperatur von wenigstens 10°C, mit den Schritten:

a. Reaktion eines Phosphoroxychlorids mit einer monohydroxyaromatischen Verbindung der Formel



wobei R aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus C₁- bis C₃₀-Alkyl, Chlor und Brom besteht;

b. Entfernen von im Wesentlichen allen Resten von jeglichem verbleibenden Phosphoroxychlorid;

c. Reaktion des Monoaryldichlorophosphat-Produkts mit einer dihydroxyaromatischen Verbindung; und

d. Reaktion des Produkts aus Schritt (c) mit Phenol, wobei das so gebildete Polymer ein Feststoff mit einer linearen Struktur ist, und weniger als 10 ppm Halogen an Phosphor gebunden sind.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen