



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201833194 A

(43)公開日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：107100522

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 01 月 05 日

(51)Int. Cl. : C08G79/04 (2006.01)

C08L85/02 (2006.01)

C08G59/40 (2006.01)

(30)優先權：2017/01/05 美國

62/442,774

(71)申請人：美商法克斯聚合物股份有限公司 (美國) FRX POLYMERS, INC. (US)

美國

(72)發明人：蘭斯 珍-普魯恩 LENS, JAN-PLEUN (NL)；卡剛巴 勞維諾 KAGUMBA, LAWINO

(US)

(74)代理人：劉法正；尹重君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：29 項 圖式數：2 共 55 頁

(54)名稱

具有膦酸酯寡聚物之環氧樹脂的固化技術

CURING OF EPOXY RESINS WITH PHOSPHONATE OLIGOMERS

(57)摘要

此處所述之實施例係有關於具有非反應性端基之寡聚性之膦酸酯及聚膦酸酯，製造此等寡聚性之膦酸酯及聚膦酸酯之方法，及含有此等寡聚性之膦酸酯及聚膦酸酯之組成物。此等實施例之寡聚性之膦酸酯及聚膦酸酯可被併入工程聚合物，其等被混入其中製造具有良好阻燃性及機械性質之聚合物組成物。

Embodiments described herein are directed to oligomeric phosphonates and polyphosphonates that have non-reactive end groups, methods for making such oligomeric phosphonates and polyphosphonates, and compositions containing such oligomeric phosphonates and polyphosphonates. The oligomeric phosphonates and polyphosphonates of such embodiments may be incorporated into engineering polymeric into which they are mixed to make polymer compositions having good flame retardancy and mechanical properties.

【發明說明書】

【中文發明名稱】

具有膦酸酯寡聚物之環氧樹脂的固化技術

【英文發明名稱】

CURING OF EPOXY RESINS WITH
PHOSPHONATE OLIGOMERS

【技術領域】

【0001】 相關申請案之對照參考資料：

本申請案主張於2017年1月5日申請，名稱為“具有不具酚系OH端基之膦酸酯寡聚物的環氧樹脂之固化技術”之美國臨時專利申請序號第62/442774號案之優先權及利益，此案在此被完整併入以供參考。

政府利益：不適用

共同研究協定之團體：不適用

光碟片呈送之材料併入以供參考：不適用

【0002】 本發明係有關於具有膦酸酯寡聚物之環氧樹脂的固化技術。

【先前技術】

【0003】 背景：

賦予聚合物阻燃性之技術現況方式係使用添加劑，諸如，經溴化之化合物或含有鋁及/或磷之化合物。聚合物使用此等添加劑會對自其等製得之物件的加工特性及/或機械性能具有一不利作用。此外，某些此等化合物係有毒，且會隨時間滲入環境中，使其等用途變成較非所欲。於某

些國家，某些經溴化之添加劑因為環境考量正逐漸停止使用。此處揭露係用於賦予聚合物阻燃性之改良方式。

【發明內容】

【0004】發明概要：

某些實施例提供一組成物，其包含寡聚性之膦酸酯，其中，總寡聚性之膦酸酯之至少約50%具有一或多個非反應性端基。

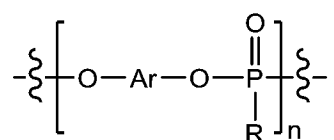
【0005】於某些實施例，寡聚性之膦酸酯包含一寡聚膦酸酯、無規或嵌段之共寡聚(膦酸酯)及共寡聚(膦酸酯碳酸酯)。

【0006】於某些實施例，寡聚性之膦酸酯包含線性寡聚性之膦酸酯、分支寡聚性之膦酸酯，或此等之一組合。

【0007】於某些實施例，寡聚性之膦酸酯包含從約500克/莫耳至約5000克/莫耳之一數平均分子量。

【0008】於某些實施例，寡聚性之膦酸酯包含衍生自雙酚之單元。

【0009】於某些實施例，寡聚性之膦酸酯包含具化學式I之單元：



【0010】其中：Ar係一芳香族基團，且--O--Ar--O--係衍生自具有一或多個芳基環之一二羥基化合物；

【0011】R係一 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 烯、 C_{2-20} 炔、 C_{5-20} 環烷基，或 C_{6-20} 芳基；且n係從2至約20之一整數。

【0012】於某些實施例，--O--Ar--O--係衍生自間苯二酚、氫醌、雙酚A、雙酚F，及4,4'-聯苯酚、酚酞、4,4'-硫雙酚(4,4'-thiodiphenol)、4,4'-磺醯基雙酚、3,3,5-三甲基環己基雙酚，或此等之組合。

【0013】於某些實施例，其中，寡聚膦酸酯包含終端且非反應性端基包含此等終端之從約80%至約99%。於某些實施例，非反應性端基包含此等終端之約90%至約98%。於某些實施例，非反應性端基包含寡聚性之膦酸酯的總終端之大於90%。

【0014】於某些實施例，此等終端進一步包含少於40%之反應性端基。於某些實施例，反應性端基包含終端的總量之約15%至約0.2%。於某些實施例，反應性端基包含約10%至約0.5%。於某些實施例，反應性端基包含酚系OH端基，且總終端包含少於60%之酚系OH端基。於某些實施例，終端包含多於80%之苯基端基。於某些實施例，終端包含少於約40%之雙-OH端基。於某些實施例，反應性端基包含芳香族羥基端基。

【0015】某些實施例進一步包含一或多種熱固性聚合物。於某些實施例，一或多種熱固性聚合物係一環氧樹脂。某些實施例進一步包含至少一種硬化劑。

【0016】某些實施例提供一組成物，其包含具有少於40的一KOH數之寡聚性之膦酸酯。

【0017】某些實施例提供一種用於製備非反應性寡聚性之磷酸酯之方法，此方法包含將一磷酸酯單體及共單體組合產生一單體混合物，此單體混合物包含一莫耳過量之磷酸酯單體；將單體混合物加熱；及將一寡聚化反應催化劑添加至單體混合物產生一反應混合物；及維持一聚合反應溫度。

【0018】於某些實施例，磷酸酯單體係選自磷酸二芳基酯或二芳基磷酸酯。

【0019】於某些實施例，共單體係選自一芳香族二羥基化合物、一二羥基酚、一雙酚等，或此等之組合。

【0020】於某些實施例，寡聚化反應催化劑係一鎘催化劑。

【0021】於某些實施例，鎘催化劑包含酚四苯基鎘。

【0022】某些實施例提供一製造物件，其包含寡聚性之磷酸酯，其中，寡聚性之磷酸酯之總量的約60%至約100%具有二或更多個非反應性端基。

【0023】於某些實施例，製造物件係選自由塑膠、金屬、陶瓷，或木材產品、獨立式膜、纖維、發泡體、模製物件、纖維強化複合物、支撐零件、電組件、電連接器、印刷線路層合板、外殼、次組件及組件、電視、電腦、筆記型電腦、印表機、手機、遊戲機、DVD播放器、立體音響、數位音樂播放器、手持式遊戲機，及觸控螢幕上之塗層所組成之群組。

【0024】於某些實施例，製造物件係用於電組件、電連接器、印刷線路板、印刷電路板、電視、電腦、筆記型電腦、印表機、複印機、掃描器、手機、遊戲機、DVD播放器、立體音響、數位音樂播放器、手持式遊戲機，或觸控螢幕之一層合物或一纖維強化複合物。

【0025】此等及其它之變化及用途由意圖作為性質上係例示說明而非限制之本揭露而變明顯。

【圖式簡單說明】

【0026】圖式說明：

圖1係環氧-膦酸酯調配物之一典型FTIR組光譜及隨時間之變化。

【0027】圖2係例示此處所述之各種實施例相對於時間的固化程度之作圖。

【實施方式】

【0028】詳細說明：

本發明之上述概要並非打算描述本發明之每一例示實施例或每一可能實施。以下之詳細說明係特別例示此等實施例。

【0029】於說明本發明之組成物及方法之前，需瞭解此等係不限於所述之特別組成物、方法，或方案，因為此等會改變。亦需瞭解說明中使用之術語僅係用於說明特變化或實施例，且並不打算限制其等之範圍，其等之範圍僅受所附申請專利範圍所限制。

【0030】亦需注意於此處及所附申請專利範圍中使

用時，單數型式“一種”、“一”，及“此”係包括複數提及物，除目非上下文明確作其它指示。除非作其它定義，此處使用之所有技術及科學術語具有熟習此項技藝者普遍瞭解般之相同意義。雖然與此處所述者相似或相等之任何方法及材料可被用於實施或測試所揭露之實施例，較佳之方法、裝置，及材料現將作說明。

【0031】“選擇性”或“選擇性地”意指其後描述之事件或情況會發生或不會發生，且此描述包括此事件發生之例示及未發生之例子。

【0032】“實質上無”意指於某些實施例其後描述之事件會發生其時間之最多約少於10%，或其後所述之組份會係總組成物之最多約少於10%，且於其它實施例，最多約少於5%，且於其它實施例，最多約少於1%。

【0033】術語“碳酸酯(carbonate)”於此處使用時係以其慣用意義提供，例如，含有二價CO負基團之碳酸的一鹽或此酸的一不帶電荷之酯。一“碳酸二芳酯”係具有至少二個與CO基團結合之芳基基團的一碳酸酯，一碳酸二芳酯之最主要例子碳酸二苯酯；但是碳酸二芳酯之定義並不限於此特別例子。

【0034】術語“芳香族二氫氧化物”係意指包含具有少二個結合羥基取代基之任何芳香族化合物。“芳香族氫氧化物”之例子不受限地包括苯二醇類，諸如，氫醌及任何雙酚或含雙酚之化合物。

【0035】術語“烷基”或“烷基基團”係指具有1至20個

碳原子之一分支或未分支之烴或基團，不受限地諸如，甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、辛基、癸基、十四基、十六基、二十基、二十四基等。“環烷基”或“環烷基基團”係其中所有或一些碳原子係以一環配置的分支或未分支之烴，不受限地諸如環戊基、環己基、甲基環己基等。術語“較低烷基”包括具有1至10個碳原子之一烷基基團。

【0036】術語“芳基”或“芳基基團”係指由其中至少一環於性質上係芳香族之一或多個稠合環所組成之單價芳香族烴基或基團。芳基可不受限地包括苯基、萘基、聯苯基環等。芳基基團可為未經取代或以不受限地包括烷基、烯基、鹵基、苯甲基、烷基或芳香族醚、硝基、氰基等及此等之組合的各種取代基取代。

【0037】“取代基”係指取代一化合物中之一氫的一分子基團，且可不受限地包括三氟甲基、硝基、氰基、C1-C20烷基、芳香族或芳基、鹵基(F、Cl、Br、I)、C1-C20烷基醚、C1-C20烷基酯、苯甲基化物、苯甲醚、芳香族或芳基醚、羥基、烷氧基、胺基、烷基胺基(-NHR')、二烷基胺基(-NR'R'')或不曾干擾烷基膦酸二芳酯形成之其它基團。

【0038】於此處定義時，一“芳基醇”或一“芳基醇基團”係於芳基環上具有一羥基，OH，基團取代基之一芳基基團。一芳基醇之非限制性範例係酚、萘酚等。廣泛之各種芳基醇可用於本發明之實施例且係可購得。

【0039】術語“烷醇”或“烷醇基團”係指包括具有至少一個羥基基團取代基之具1至20個碳原子或更多之一烷基的一化合物。烷醇的例子不受限地包括甲醇、乙醇、1-及2-丙醇、1,1-二甲基乙醇、己醇、辛醇等。烷醇基團可選擇性地以如上所述之取代基取代。

【0040】術語“烯醇”或“烯醇基團”係指包括具有至少一個羥基基團取代基之具2至20個碳原子或更多之一烯的一化合物。羥基可以任一異構物結構(順或反)配置。烯醇可以一或多個如上所述之取代基進一步取代，且可用以取代本發明之某些實施例中的烷醇。烯醇係熟習此項技藝者所知且許多係可輕易購得。

【0041】術語“阻燃”、“耐燃”、“耐火”，或“耐火性”於此處使用時意指組成物展現至少27之一限氧指數(LOI)。“阻燃”、“耐燃”、“耐火”，或“耐火性”亦可藉由依據UL測試(主題94)測量燃燒後之時間而測試。於此測試，測試材料係以十個測試樣本獲得之結果為基準分類為UL-94 V-0、UL-94 V-1及UL-94 V-2。簡言之，此等UL-94-V-分類之每一者的標準係如下：

【0042】UL-94 V-0：點火火焰移除後每一樣本之總有焰燃燒需不超過10秒，且5個樣本之總有焰燃燒需不超過50秒。無一測試樣本釋放任何點燃吸收性棉毛之滴液。

【0043】UL-94 V-1：點火火焰移除後每一樣本之總有焰燃燒需不超過30秒，且5個樣本之總有焰燃燒需不超

過250秒。無一測試樣本釋放任何點燃吸收性棉毛之滴液。

【0044】UL-94 V-2：點火火焰移除後每一樣本之總有焰燃燒需不超過30秒，且5個樣本之總有焰燃燒需不超過250秒。測試樣本會釋放點燃吸收性棉毛之點燃顆粒。

【0045】耐火性亦可藉由測量燃燒後之時間測試。此等測試方法提供用於測量及比較材料曝露於一指定量之輻射熱能時的表面可燃性之一實驗室測試程序，以測量材料曝露於火時之表面可燃性。此測試係使用可能程度係代表欲被評估之材料或組合件的小樣本進行。火焰沿著表面行進之速率係依於測試下之材料、產物或組合件之物理性質及熱性質、樣品放置方法及方向、火焰或熱曝露之型式及程度、空氣可用性，及環繞封閉物之性質而定。若不同測試條件被取代或最終使用條件被改變，可能不總是可藉由或自此測試預測被測量之火焰測試回應的變化。因此，結果僅對此程序所述之火焰測試曝露條件有效。

【0046】使聚合物具阻燃性之技術現況方式係使用諸如經溴化之化合物或含有鋁及/或磷之化合物的添加劑。聚合物使用此等添加劑會對自其等製得之物件的加工特性及/或機械性能具有一不利作用。此外，某些此等化合物係有毒，且會隨時間滲入環境，使其等之用途係較非所欲。於某些國家，某些經溴化之添加劑因為環境考量正逐漸停止使用。

【0047】“分子量”於此處使用時可藉由凝膠滲透層

析術(GPC)判定。GPC提供有關於一聚合物之分子量及分子量分佈的資料。分子量減少造成諸如強度及韌性之機械性質損失。已知一聚合物之分子量分佈對於諸如熱氧化安定性、韌性、熔體流動性，及耐火性之性質係重要，例如，低分子量聚合物於燃燒時係更易滴。

【0048】本發明之實施例係有關於寡聚膦酸酯、無規或嵌段之共寡聚(膦酸酯)，及無規或嵌段之共寡聚(膦酸酯碳酸酯)，及用於製造此等寡聚性之膦酸酯、無規或嵌段之共寡聚(膦酸酯)，及無規嵌段之共寡聚(膦酸酯碳酸酯)之方法。另外實施例包括包含此等寡聚性之膦酸酯、無規或嵌段之共寡聚(膦酸酯)，及無規或嵌段之共寡聚(膦酸酯碳酸酯)及另外之單體、寡聚物，或聚合物之聚合物組成物，用於製備此等組成物之方法，包括寡聚性之膦酸酯、無規或嵌段之共寡聚(膦酸酯)，及無規或嵌段之共寡聚(膦酸酯碳酸酯)之製造物件，及包括聚合物組成物之製造物件。於此等實施例，寡聚膦酸酯、無規或嵌段之共寡聚(膦酸酯)及共寡聚(膦酸酯碳酸酯)(統稱“膦酸酯寡聚物”)可包括主要係實質上非反應性之端基，諸如，(選擇性經取代之)苯基或苯基膦酸酯端基。雖然具有主要係實質上非反應性之端基，此等實施例之膦酸酯寡聚物(“非反應性膦酸酯寡聚物”)可併入諸如環氧樹脂之基本聚合物中以賦予耐燃性。一旦併入，非反應性膦酸酯寡聚物提供優異阻燃性，同時不損及基本聚合物之機械性質。已知膦酸酯寡聚物具有主要係反應性之端基，通常具有最高達

80%或更多之寡聚物鏈具有至少二個反應性基團。特別地，此等已知磷酸酯寡聚物通常具有羥基型式之反應性端基(例如，酚系OH)，其佔端基之最高達80%或更多。此處所述之非反應性磷酸酯寡聚物顯示以40%或更少之反應性基團及鏈端，事實上，於某些實施例，甚至幾乎無反應性端基，所欲結果仍可被達成。

【0049】此等實施例之磷酸酯寡聚物可為線性或分支。一般，以寡聚性之磷酸酯之終端的總數量為基準，諸如羥基、環氧基、乙烯基、乙烯酯、異丙烯基、異氰酸酯，或此等之組合的反應性端基之濃度可為極低。例如，寡聚性之磷酸酯可具有終端總數量之從約40%至約0%，約15%至約0.2%，或約10%至約0.5%之百分率係具有反應性端基。

【0050】於其它實施例，寡聚性之磷酸酯的總終端之大於60%可具有一非反應性端基。例如，於某些實施例，以寡聚性之磷酸酯之終端的總數量為基準，非反應性端基之濃度可為高。例如，寡聚性之磷酸酯可具有終端總數量之從約60%至約100%，約80%至100%，約85%至約99%，或約90%至約98%之百分率係具有非反應性端基。於其它實施例，寡聚性之磷酸酯的總終端之大於90%可具有一非反應性端基。對於其它實施例之分支寡聚性之磷酸酯，終端總數量中具有非反應性端基之百分率可為從約50%至100%，約75%至約95%，或約80%至約90%，且於某些實施例，一分支寡聚性之磷酸酯的總終端之大於

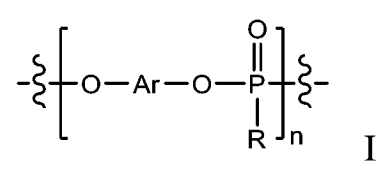
80%可具有一非反應性端基。

【0051】為了簡化，於本揭露內容各處，術語“寡聚性之膦酸酯”、“膦酸酯寡聚物”等可被闡釋係指此處所述之任何型式的寡聚物，其包括寡聚膦酸酯、無規或嵌段之共寡聚(膦酸酯)，及無規或嵌段之共寡聚(膦酸酯碳酸酯)。藉由此等術語包含之此等寡聚物可為線性、輕度分支，其指一相對較小數量之分支，例如，每一寡聚物為1至約5個分支，其指一相對較高數量之分支，例如，大於5。雖然個別型式之寡聚物可於特別例示出現，此處所述之任何寡聚性之膦酸酯可用於此等例示實施例。例如，一寡聚性之膦酸酯被使用之一例示陳述可以一線性或分支之寡聚性之膦酸酯實行，其可為一寡聚膦酸酯、無規或嵌段之共寡聚(膦酸酯)，及無規或嵌段之共寡聚(膦酸酯碳酸酯)型式之寡聚性之膦酸酯。

【0052】本發明之實施例不受所包括之膦酸酯組份的型式限制，且可包括，例如，共寡聚(膦酸酯)，或共寡聚(膦酸酯碳酸酯)、膦酸酯寡聚物、分支之膦酸酯寡聚物，或超分支之膦酸酯，且於某些實施例，膦酸酯組份可具有於美國專利 US7,645,850、US7,816,486、US8,389,664、US8,563,638、US8,648,163、US8,779,041、US8,530,044、US9,745,424號案中所述及請求之結構，此等案之每一者在此被完整併入以供參考。

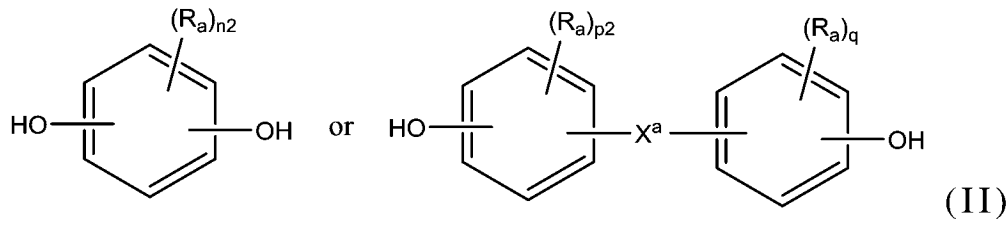
【0053】此等膦酸酯組份可包括自烷基膦酸二芳酯

或芳基膦酸二芳酯衍生之重複單元。例如，於某些實施例，此等膦酸酯組份包括以化學式I例示之結構單元：



【0054】其中Ar係一芳香族基團，且-O-Ar-O-可衍生自一芳香族二羥基化合物或芳香族二醇，R係一C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀烯、C₂₋₂₀炔、C₅₋₂₀環烷基，或C₆₋₂₀芳基，且n係從2至約20、2至約10，或2至約5之一整數，或此等範圍之間的任何整數。

術語“芳香族二醇”係意指包含具化學式(II)之具有至少二個結合羥基取代之任何芳香族或主要係芳香族之化合物



其中n2、p2，及q每一者獨立地係0、1、2、3，或4；R^a於每一發生獨立地係未經取代或經取代之C₁₋₁₀烴基；X^a係單鍵、—O—、—S—、—S(O)—、—S(O)₂—、—C(O)—，或一C₁₋₁₈伸烴基，其可為環狀或非環狀，芳香族或非芳香族，且可進一步包含一或多個選自氧、氮、硫，或磷之雜原子。於此處使用時，術語“烴基”無論以其本身使用，或作為另一術語之字首、下標，或片段，係指僅含有碳及氫之一殘餘物，除非其特別指明為“未經取代之烴

基”。烴基殘餘物可為脂族或芳香族、直鏈、環狀、二環狀、分支、飽和，或不飽和。其亦可含有脂族、芳香族、直鏈、環狀、二環狀、分支、飽和，及不飽和部份之組合。術語“經取代”意指包括至少一諸如烴基、胺基、硫醇、羧基、羧酸酯、醯胺、腈、硫化物、二硫化物、硝基、C₁₋₁₈烷基、C₁₋₁₈烷氧基、C₆₋₁₈芳基、C₆₋₁₈芳氧基、C₇₋₁₈烷基芳基，或C₇₋₁₈烷基芳氧基之取代基。術語“經取代”進一步能包括鹵素(即，F、Cl、Br、I)。

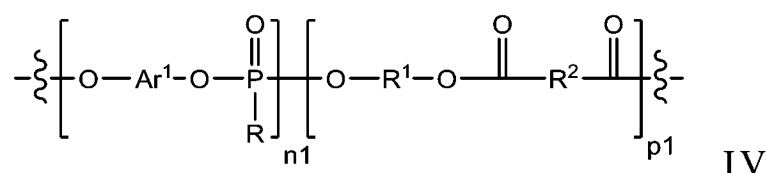
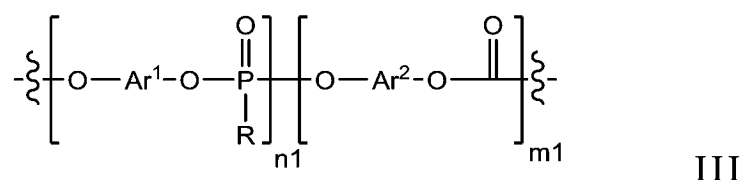
特別二烴基化合物之一些例示例子包括下述：雙酚化合物，諸如，4,4'-二烴基聯苯、1,4-二烴基萘、1,5-二烴基萘、1,6-二烴基萘、2,6-二烴基萘、2,7-二烴基萘、雙(4-烴基苯基)甲烷、雙(4-烴基苯基)苯基甲烷、雙(4-烴基苯基)二苯基甲烷、雙(4-烴基-3,5-二甲基苯基)甲烷、雙(4-烴基-3,5-二氯苯基)甲烷、雙(4-烴基-3,5-二溴苯基)甲烷、雙(4-烴基-3-甲基苯基)甲烷、雙(4-烴基-3-氯苯基)甲烷、雙(4-烴基苯基)-1-萘基甲烷、1,2-雙(4-烴基苯基)乙烷、1,1-雙(4-烴基苯基)-1-苯基乙烷、2,2-雙(4-烴基苯基)丙烷(“雙酚A”或“BPA”)、2-(4-烴基苯基)-2-(3-烴基苯基)丙烷、1,1-雙(4-烴基苯基)環戊烷、1,1-雙(4-烴基苯基)環己烷、1,1-雙(4-烴基-3-甲基苯基)環己烷、1,1-雙-(4-烴基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷、1,1-雙(4-烴基苯基)異丁烯、1,1-雙(4-烴基苯基)環十二烷、反-2,3-雙(4-烴基苯基)-2-丁烯、2,2-雙(4-烴基苯基)金鋼烷、 α, α' -雙(4-烴基苯基)甲苯、雙(4-烴基苯基)乙腈、2,2-

雙(3-甲基-4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(3-乙基-4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(3-正丙基-4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(3-異丙基-4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(3-第二丁基-4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(3-第三丁基-4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(3-環己基-4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(3-烯丙基-4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(3-甲氧基-4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-氯苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二氯苯基)丙烷、4,4'-二羥基二苯甲酮、雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)酮、雙(4-羥基-3,5-二氯苯基)酮、3,3-雙(4-羥基苯基)-2-丁酮、1,6-雙(4-羥基苯基)-1,6-己二酮、乙二醇雙(4-羥基苯基)醚、雙(4-羥基苯基)醚、雙(4-羥基苯基)硫醚、雙(4-羥基苯基)亞砷、雙(4-羥基苯基)砷、9,9-雙(4-羥基苯基)芴、2,7-二羥基芘、6,6'-二羥基-3,3,3',3'-四甲基螺旋(雙)氫化茛(“螺旋二氫化茛雙酚”)、酚酞及酚酞衍生物、3,3-雙(4-羥基苯基)酞醯亞胺、2,6-二羥基二苯并-對-戴奧辛、2,6-二羥基噻蒎、2,7-二羥基吩噻噻、2,7-二羥基-9,10-二甲基吩吡、3,6-二羥基二苯并呋喃、3,6-二羥基二苯并噻吩，及2,7-二羥基卟啉；間苯二酚、經取代之間苯二酚化合物，諸如，5-甲基間苯二酚、5-乙基間苯二酚、5-丙基間苯二酚、5-丁基間苯二酚、5-第三丁基間苯二酚、5-苯基間苯二酚、5-異丙基間苯二酚等；兒茶酚；氫醌；經取代之氫醌，諸如，2-甲基氫醌、2-乙基氫醌、2-丙基氫醌、2-丁基氫醌、2-第三丁基氫醌、2-苯基氫醌、2-異丙基苯基氫

醌、2,3,5,6-四甲基氫醌、2,3,5,6-四第三丁基氫醌、氯氫醌、乙醯氧氫醌，及硝基氫醌。

於某些實施例，一單芳香族二醇可被使用，且於其它實施例，此等芳香族二醇之各種組合可被併入寡聚物。磷酸酯組份之磷含量可藉由用於寡聚性之磷酸酯中之芳香族二醇的分子量(MW)控制。一較低分子量之芳香族二醇會產生具有較高磷含量之一寡聚性之磷酸酯。諸如間苯二酚、氫醌，或此等之組合之一芳香族二醇或相似低分子量之芳香族二醇可用以製造寡聚性之磷酸酯。以磷酸酯寡聚物之重量百分率表示之磷含量可於從約2重量%至約18重量%，約4重量%至約16重量%，約6重量%至約14重量%，約8重量%至約12重量%之範圍，或此等範圍之任何間的一數值。於某些實施例，自雙酚A或氫醌製備之磷酸酯寡聚物可個別具有10.5重量%及18重量%之磷含量。

【0055】於其它實施例，共寡聚(磷酸酯碳酸酯)，或共寡聚(磷酸酯)，可具有不受限地諸如個別為化學式III及IV之此等結構：



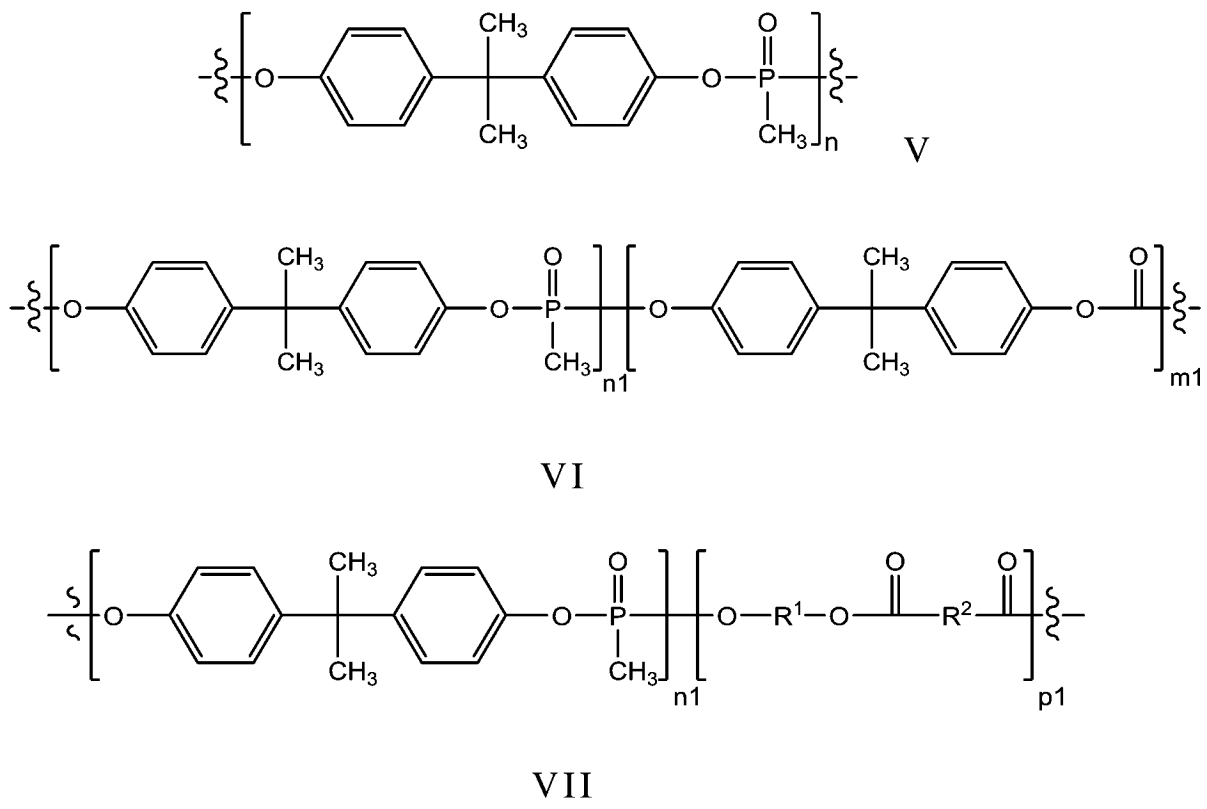
及此等之組合的結構，其中Ar¹及Ar²每一者獨立地係一

芳香族基團，且-O-Ar¹-O-及-O-Ar²-O-可衍生自結構(II)所述之一二羥基化合物。

R係一C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀烯、C₂₋₂₀炔、C₅₋₂₀環烷基，或C₆₋₂₀芳基。R¹可為一C₁₋₂₀伸烷基或伸環烷基，諸如，伸甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基等，且於特別實施例，R¹可衍生脂族二醇，其不受限地諸如，1,4-環己基二甲醇、1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、乙二醇、乙二醇等，及此等之組合。R²獨立地係一C₁₋₂₀伸烷基、C₂₋₂₀伸烯基、C₂₋₂₀伸炔基、C₅₋₂₀伸環烷基或C₆₋₂₀伸芳基，每一Z¹獨立地係C₁₋₂₀伸烷基、C₂₋₂₀伸烯基、C₂₋₂₀伸炔基、C₅₋₂₀伸環烷基，或C₆₋₂₀伸芳基。於某些實施例，R²可衍生自脂族酸、二甲基對苯二甲酸、對苯二甲酸、間苯二甲酸、萘二羧酸等，或其等之衍生物或其等之組合。於某些實施例，R²可為一芳香族基團，諸如，萘、伸苯基、伸聯苯基、丙烷-2,2-二基二伸苯甲基，且於某些實施例，R²可衍生自，例如，對苯二甲酸二二甲酯、間苯二甲酸甲酯、萘酸二甲酯等，及其等之組合。因此，R²可為，例如，萘、苯基，二者可於環上之任何位置被取代。此等共寡聚(膦酸酯碳酸酯)或共寡聚(膦酸酯)可為嵌段共寡聚(膦酸酯碳酸酯)或嵌段共寡聚(膦酸酯)，其中每一m1、n1，及p1可為相同或不同，且可獨立地為從1至約20，1至約10，或2至約5之整數，或於此等範圍之間的任何整數，且共寡聚物含有不同之重複膦酸酯及碳酸酯嵌段或膦酸酯及酯嵌段。

【0056】如術語“無規”所指示，各種實施例之“無規共寡聚(膦酸酯碳酸酯)”或“無規共寡聚(膦酸酯)之單體係無規地併入聚合物鏈內，使得寡聚性之膦酸酯鏈可包括交替之膦酸酯及碳酸酯或酯單體或短鏈段，其中數個膦酸酯或碳酸酯或酯單體係以一芳香族二氫氧化物連接。此等鏈段之長度於個別無規共寡聚(膦酸酯碳酸酯)或共寡聚(膦酸酯)內可變化。

【0057】於特別實施例，Ar、Ar¹，及Ar²可為雙酚A，且R可為一甲基基團，只要具有非反應性端基之寡聚性之膦酸酯包括無規及嵌段共寡聚(膦酸酯碳酸酯)及共寡聚(膦酸酯)。此等化合物可具有不受限地諸如化學式V、VI，及VII的結構構：



及此等之組合的結構，其中m、n、p、m1、n1、p1及R¹

與 R^2 之每一者係如上所述般定義。

【0058】特別有關於共寡聚(膦酸酯)、共寡聚(膦酸酯碳酸酯)、嵌段共寡聚(膦酸酯)，及嵌段共寡聚(膦酸酯碳酸酯)，不受理論約束，含有碳酸酯組份，無論係以碳酸酯嵌段或無規配置之碳酸酯單體，的寡聚物可提供優於僅自膦酸酯衍生之寡聚物的改良韌性。此等共寡聚物亦可提供優於膦酸酯寡聚物之較高玻璃轉移溫度， T_g ，及較佳熱穩定性。

【0059】寡聚性之膦酸酯、無規或嵌段共寡聚(膦酸酯碳酸酯)及共寡聚(膦酸酯)之膦酸酯及碳酸酯含量於實施例中可改變，且實施例係不受膦酸酯及/或碳酸酯含量或膦酸酯及/或碳酸酯含量之範圍所限制。例如，於某些實施例，共寡聚(膦酸酯碳酸酯)或共寡聚(膦酸酯)可具有總寡聚物之從約1重量%至約20重量%的一磷含量，且於其它實施例，磷含量可為總寡聚物之從約2重量%至約15重量%，總寡聚物之約2重量%至約10重量%，或總寡聚物之約2重量%至約12重量%。

【0060】於某些實施例，寡聚膦酸酯、無規或嵌段共寡聚(膦酸酯)及共寡聚(膦酸酯碳酸酯)之分子量(以聚苯乙烯校正為基準，藉由凝膠滲透層析術判定之重量平均分子量)範圍可為從約500克/莫耳至約18,000克/莫耳或此範圍內之任何數值。於其它實施例，分子量範圍可為從約1,500克/莫耳至約15,000克/莫耳，約3,000克/莫耳至約10,000克/莫耳，或於此等範圍內之任何數值。於其它實

施例，分子量範圍可為從約700克/莫耳至約9,000克/莫耳，約1,000克/莫耳至約8,000克/莫耳，約3,000克/莫耳至約4,000克/莫耳，或於此等範圍內之任何數值。

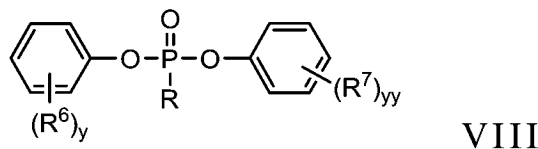
【0061】於此等實施例中之數平均分子量(M_n)可為從約500克/莫耳至約10,000克/莫耳，或從約1,000克/莫耳至約5,000克/莫耳，且於某些實施例， M_n 可為大於約1,200克/莫耳。此等寡聚性之磷酸酯之分子量分佈(即， M_w/M_n)於某些實施例可為從約1至約7，且於其它實施例可為從約1至約5。不欲受理論所約束，本發明之寡聚性之磷酸酯的相對較高分子量及窄分子量分佈會賦予一較佳性質組合。例如，實施例之寡聚性之磷酸酯係格外具阻燃性且展現較佳水解穩定性，且可對與此等寡聚性之磷酸酯組合之一聚合物賦予此等特性，產生諸如以下所述者之聚合物組成物。此外，實施例之寡聚性之磷酸酯一般展現不受限地包括良好熱及機械性質之加工特性的一優異組合。

【0062】某些實施例係有關於用以製造本發明寡聚性之磷酸酯之方法。諸如上述所述般之線性寡聚物一般可藉由於美國專利第6,861,499、7,816,486、7,645,850，及7,838,604號案及美國公開第2009/0032770號案中所述之方法製備，此等案係如上被併入以供參考。於某些實施例，聚合反應時間可被降低而降低併入寡聚物內之單體單元的數量。

【0063】其它實施例係有關於用以製造非反應性寡聚物之方法。例如，於各種實施例，寡聚物可藉由提供單

體之混合物而製備，諸如，於共寡聚(膦酸酯碳酸酯)之情況，係一膦酸酯及一共單體，一膦酸酯、一共單體，及碳酸酯單體或寡聚物，或於共寡聚(膦酸酯)之情況，膦酸酯及一單體可與一酯單體或寡聚物組合。反應混合物可包括諸如上述者之一單體混合物、一分支劑、一催化劑，及各種溶劑與共試劑。於某些實施例，此等方法可包括將反應混合物加熱之步驟，且於其它實施例，此方法可包括於加熱期間對反應混合物施加一真空以移除反應之揮發性副產物。

【0064】於某些實施例，單體混合物之組份於實施例之間可改變，且可依欲被合成之寡聚物或共寡聚物之型式而定。例如，某些實施例包括膦酸酯單體，諸如，膦酸二芳基酯或二芳基膦酸酯。此等膦酸酯單體可具有任何結構，且於某些實施例，可具有通式VIII：



其中，每一 R^6 及每一 R^7 可獨立地係一氫、 C_{1-4} 烷基，每一 y 及 yy 獨立地係1至5之整數，且 R 可為 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 烯、 C_{2-20} 炔、 C_{5-20} 環烷基，或 C_{6-20} 芳基。於某些實施例，膦酸二芳酯可為甲基膦酸二苯酯(DPP)或甲基二苯氧基膦氧化物。

【0065】不欲受理論限制，於製備本發明之寡聚性之膦酸酯使用高純度烷基膦酸二芳酯或選擇性經取代之烷基膦酸二芳酯，且於特別實施例之高純度DPP，可提供優

於習知技藝所述之相似聚合物或寡聚物之改良性質。有關於烷基膦酸二芳酯或選擇性經取代之烷基膦酸二芳酯及DPP之術語“高純度”係描述少於約0.15重量%，少於約0.10重量%，且於某些實施例係少於約0.05重量%之一總酸性組份。此等酸性組份係此項技藝中已知，且可不受限地包括磷酸、膦酸、甲基膦酸，及甲基膦酸單苯酯。因為用於製備本發明無規共聚物之烷基膦酸二芳酯、選擇性經取代之烷基膦酸二芳酯，或DPP包括低含量之此等酸性組份，使用此等高純度膦酸酯單體製造之寡聚性之膦酸酯可包括顯著降低量之酸性組份污染物。於某些實施例，實施例之寡聚性之膦酸酯可實質上不包括酸性組份污染物，且於其它實施例，實施例之寡聚性之膦酸酯可包括，例如，少於約0.15重量%，少於約0.10重量%，且於某些實施例係少於約0.05重量%之總酸性組份。

【0066】 共單體可為能於一聚合反應中與如上所述之膦酸酯單體反應之任何單體、寡聚物，或聚合物。例如，於某些實施例，共單體可為一芳香族二羥基化合物、二羥基酚、一雙酚等，或此等之組合。此等化合物之特別例子不受限地包括間苯二酚、氫醌，及雙酚，諸如，雙酚A、雙酚F，及4,4'-聯苯酚、酚酞、4,4'-硫雙酚、4,4'-磺醯基雙酚、3,3,5-三甲基環己雙酚。任何此等化合物或此等化合物之組合物可用於實施例之方法。

【0067】 於包括一碳酸酯單體之實施例，碳酸酯單體可為此項技藝已知之任何二官能性碳酸酯，或此等之組

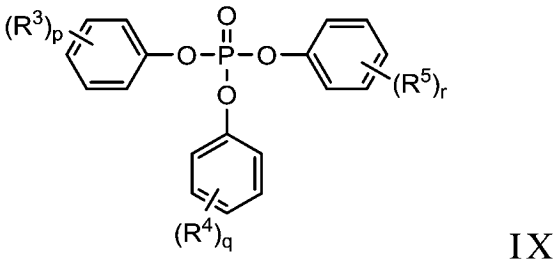
合。於某些實施例，碳酸酯單體可為一碳酸二芳酯單體，其不受限地諸如，碳酸二苯酯、4-第三丁基苯基苯基碳酸酯、二-(4-第三丁基苯基)碳酸酯、聯苯-4-基-苯基碳酸酯、二-(聯苯-4-基)碳酸酯、4-(1-甲基-1-苯基乙基)-苯基-苯基碳酸酯、二-[4-(1-甲基-1-苯基乙基)-苯基]碳酸酯等，及此等之組合。於某些實施例，碳酸酯單體可為碳酸二苯酯。

【0068】用於各種實施例之方法中的分支劑可改變，且可以一個別組份被包括，或可於原位藉由聚合反應催化劑與一二羥基化合物作用而產生。例如，原位分支劑可自二羥基化合物藉由分裂或富萊士(Fries)重排作用形成。不欲受理論限制，諸如上述般之反應混合物中的一部份雙酚A可自發性地進行一反應，其增加自雙酚A分子延伸的反應性羥基基團的數量，且此等雙酚A分子可作為分支劑。雙酚A及其它相似芳香族二羥基化合物可稱為“可分裂之”二羥基化合物，因為其等可於聚縮合條件下進行此等反應於原位形成分支劑。

【0069】於某些實施例，分支劑可為多官能性之酸、多官能性之二醇，或酸/二醇之混雜物。於其它實施例，寡聚性之磷酸酯可具有自三或四羥基芳香族化合物或三芳基或四芳基磷酸酯、三芳基或四芳基碳酸酯或三芳基或四芳基酯，或此等之組合衍生之單元，不受限地諸如，對稱苯三甲酸、苯均四酸、對稱苯三甲酸酐、苯均四酸酐、三羥甲基丙烷、二甲基羥基對苯二甲酸酐、季戊四醇

等，及此等之組合。此等分支劑提供於寡聚性之磷酸酯內之分支點。

【0070】於特別實施例，分支劑月為一三芳基磷酸酯，諸如，具有化學式IX者：



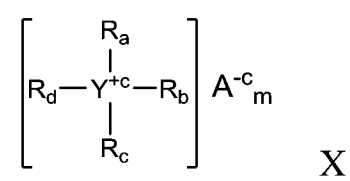
其中每一 R^3 、 R^4 ，及 R^5 可獨立地係一氫、 C_{1-4} 烷基，且 p 、 q ，及 r 之每一者獨立地係從1至5之整數。於各種實施例，分支劑可為1,1,1-三(4-羥基苯基)乙烷、磷酸三芳酯、三及四官能性碳酸酯或酯等，及其等之組合，且於某些例示實施例，分支劑可為三苯基磷酸酯。於某些實施例，用於製備實施例之寡聚性之磷酸酯的三羥基及四羥基化合物可不受限地包括間苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羥基苯基)-2-庚烯、4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羥基苯基)-庚烷、1,3,5-三-(4-羥基苯基)-苯、1,1,1-三-(4-羥基苯基)-乙烷、三-(4-羥基苯基)-苯基甲烷、2,2-雙-[4,4-雙-(4-羥基苯基)-環己基]-丙烷、2,4-雙-(4-羥基苯基)異丙基酚、2,6-雙-(2'-羥基-5'-甲基苯甲基)-4-甲基酚、2-(4-羥基苯基)-2-(2,4-二羥基酚)-丙烷、四-(4-羥基苯基)甲烷、四-[4-(4-羥基苯基異丙基)苯氧基]-甲烷、1,4-雙-(4,4''-二羥基三苯基甲基)-苯等及此等之組合與混合物。

【0071】無論分支劑係於加熱前、加熱已開始後添加，或二者時與其它單體組合，添加至反應之分支劑的量於實施例間可為相似且可變化。於各種實施例，分支劑可以從約0.5莫耳%或約1莫耳%最高達約10莫耳%或更大之量提供。例如，於某些實施例，提供之全部分支劑可為1莫耳%或更大，2莫耳%或更大，3莫耳%或更大，4莫耳%或更大，5莫耳%或更大，6莫耳%或更大，7莫耳%或更大，8莫耳%或更大，9莫耳%或更大，或10莫耳%或更大。於某些實施例，諸如一芳香族二羥基化合物、二羥基酚、雙酚，或此等之組合的一共單體可以超過磷酸酯單體及分支劑之總量的一莫耳過量提供於單體混合物中，且於實施例中包括一碳酸酯組份、磷酸酯單體、分支劑，及碳酸酯單體。不欲受理論約束，一莫耳過量之磷酸二芳酯化合物可增加本發明非反應性寡聚物中之芳酯終端的數量，能製造具有主要係芳酯終端之寡聚物。

【0072】實施例之方法一般會需要一催化劑，且可用於促進轉指化反應或縮合反應之此項技藝中已知的任何催化劑可於關於此處所述之方法中使用。例如，於某些實施例，寡聚化反應催化劑可包括混合物之混合物且於某些情況，包括一共催化劑。於某些實施例，催化劑可為鹼金屬、鹼土金屬，或其它金屬催化劑，不受限地諸如，酚鈉、氫氧化鈉，或檸檬酸鈉。

【0073】於其它實施例，可用於本發明方法之催化劑可不含有一鹼金屬、鹼土金屬，或其它金屬之陽離子。

此等催化劑可藉由於縮合反應期間之加熱與其它揮發性組份被移除，其係藉由蒸發、昇華，或熱分解。因為製得之料不含有金屬，非反應性寡聚物之一額外優點可為改良之水解穩定性。於特別實施例，此等寡聚化反應催化劑可具有化學式X：



其中Y可為氮、磷，或砷，+c表示與Y相關之電荷，R_a、R_b、R_c，及R_d可獨立係苯基、第三丁基、甲基、乙基、丙基、丁基，或其它基團，只要催化劑作為一寡聚化反應催化劑，且A係一反陰離子，不受限地諸如，酚鹽、乙酸鹽、硼氫化物、鹵素、氫氧化物、丙酸鹽、丁酸鹽等，且-c係與A相關之電荷。於某些實施例，Y係磷，R_a、R_b、R_c，及R_d係苯基，且陰離子係酚鹽或乙酸鹽。於某些實施例，催化劑可為一磷催化劑，諸如，四苯基磷催化劑或其衍生物及相關陰離子，諸如，四芳基硼氫化物、一鹵化物，及一經取代或未經取代之酚鹽基團。於特別實施例，催化劑可為酚四苯基磷。

【0074】寡聚化反應催化劑可以任何型式添加。例如，催化劑可以一固體，諸如，一粉末，溶劑溶劑中，或以一熔融物添加至一反應混合物或單體混合物。此等催化劑可以用以促進寡聚化反應所需之任何量提供，且催化劑之量可被用以控制反應速率及控制分子量。熟習此項技藝

者能判定用於此處實施之方法的催化劑之一適含量。於某些實施例，相對於共單體或雙酚之藉套量，使用之一催化劑的莫耳量可為每一莫耳之共單體為從約0.00004莫耳至約0.0012莫耳。若一寡聚膦酸酯之分子量增加係所欲，催化劑之量、具有一較低蒸氣壓之一催化劑，或一較低壓力之容器可被用以增加分子量。

【0075】於某些實施例，反應可進一步包括一或多種共催化劑，其除一或多種催化劑外可另外被提供以增加寡聚化反應速率。此等共催化劑可為，例如，鹼金屬鹽及鹼土金屬鹽之鹽類，諸如，鋰、鈉，及鉀之氫氧化物、烷氧化物，及芳氧化物。於某些實施例，鹼金屬鹽可為鈉之氫氧化物、烷氧化物，或芳氧化物，且於某些實施例，共催化劑可為氫氧化鈉及酚化鈉。提供之共催化劑的量可改變且可為，例如，從約1 μ g/kg至約200 μ g/kg，5 μ g/kg至150 μ g/kg，且於某些實施例，約10 μ g/kg至約125 μ g/kg，其於每一情況係以使用之芳香族二氫氧化物的質量為基準，於每一情況係以鈉計算。於某些實施例，本發明之寡聚物膦酸鹽可無共催化劑而製備。

【0076】一般，此處所述之方法包括一加熱步驟，其中，包括膦酸酯單體、共單體，及一催化劑之一反應混合物被加熱至一適合反應溫度。於此等實施例，反應混合物可被加熱至一溫度，於此溫度，反應混合物之組份熔融且於反應混合物之熔融組份被攪拌時進行寡聚化反應。此反應因此係“一熔融物”進行。於某些實施例，反應溫度

可為從約100°C至約350°C，且於其它實施例，反應溫度可為從約200°C至約310°C。於其它實施例，溫度可於此反應期間於如上所提供之範圍內不受限地改變。

【0077】於各種實施例，本發明之寡聚合反應可於一減壓下實行，且於某些實施例，反應混合物可沖洗。反應容器之壓力一般被選擇以助於在寡聚合反應期間自反應容器移除揮發性反應產物、過量反應物，及諸如上述之鏷催化劑的揮發性寡聚合反應催化劑。於某些實施例，壓力可選擇以允許移除揮發性化合物，諸如，反應及加熱產生之酚。不受限地，壓力範圍可從高於大氣壓力至低於大氣壓力，且熟習此項技藝者可以反應混合物之組份為基準判定達成此功效之一適當壓力。於更特別之例示實施例，反應期間之任何時間於反應容器內之壓力係從約760mm Hg至約0.05mm Hg，約500mm Hg至約0.1mm Hg，或約400 mm Hg至約0.3 mm Hg。

【0078】一般，反應係於過量反應物及揮發性產物以提供具有用於預期用途之所欲透明度、 T_g 、 M_w 、相對黏度，及多分散度之一寡聚性之磷酸酯的量自容器移除時完成。反應時間可以多個因素而定，其不受限地包括反應溫度、組份濃度、總反應混合物體積、反應物自容器移除之速率、催化劑添加、包括之各種加熱步驟等，及此等之組合。寡聚合反應期間，諸如酚之揮發性化合物釋出且可於一高溫，於減壓下蒸餾掉，及/或以惰性氣體沖洗。反應可持續至所需之縮合度達成為止，且於某些實施例，縮

合度可以揮發性化合物之釋出減少或停止為基準而判定。於某些實施例，反應時間可為少於約10小時。例如，於各種實施例，反應時間可為從約3小時至約8小時，約4小時至約6小時，或其間之任何時間。

【0079】各種實施例係有關於其中寡聚合反應係於用於“熔融寡聚合反應”所需之條件下於“一熔融物”實行的方法。用於熔融寡聚合反應之反應條件係不受特別限制，且熔融寡聚合反應可於一廣範圍之操作條件進。於特別實施例，熔融寡聚合反應可指用以使烷基膦酸二芳酯，或與一碳酸二芳酯、一二芳酯或其寡聚物組合之烷基膦酸二芳酯，與一或多種二羥基芳香族共單體以一揮發性轉酯化催化劑產生反應所需之條件。一般，此等條件可於一無水分及氧之氛圍下，於減壓下，及/或諸如氮或氬之一惰性氣體沖洗實行。用於此等熔融寡聚合反應方法之反應容器的溫度可為從約100°C至350°C或，於某些實施例，係從200°C至310°C。

【0080】於某些實施例，熔融寡聚合反應可以如上所述者般之一或多個階段實行，且於特別實施例，此等寡聚合反應階段可包括添加額外之寡聚合反應催化劑。例如，於某些實施例，一寡聚合反應催化劑及/或共催化劑可於一階段中一起添加至反應混合熔融物，且於其它實施例，一寡聚合反應催化劑可於一階段添加至一反應混合物，且一共催化劑可於一不同階段添加至反應混合物。於其它實施例，一寡聚合反應催化劑可以一連續或半連續方

式添加至反應混合物，其中，此方法之一或多個階段可被組合形成一連續方法。因此，實施例包括以批式或連續流方法製備寡聚性之膦酸酯、無規或嵌段共寡聚(膦酸酯)及共寡聚(膦酸酯碳酸酯)、無規或嵌段共寡聚(膦酸酯)及共寡聚(膦酸酯碳酸酯)。

【0081】於其它實施例，共寡聚(膦酸酯)及共寡聚(膦酸酯碳酸酯)可藉由將膦酸二芳酯、碳酸二芳酯或二芳酯單體，及芳香族二羥基共單體與催化劑組合產生一反應混合物，及將此混合物加熱而製備。於此等單體寡聚合反應時，於加熱步驟期間，一分支劑可被添加或額外分支劑可被添加。於另外實施例，此等方法可於無分支劑時進行，以提供實質上未分支之寡聚性之膦酸酯、無規共寡聚(膦酸酯)及共寡聚(膦酸酯碳酸酯)，及嵌段共寡聚(膦酸酯)及共寡聚(膦酸酯碳酸酯)。

【0082】一般，加熱可於諸如酚之揮發性反應副產物不再自反應釋出時停止；但是，於某些實施例，一第二加熱步驟可於揮發性副產物之釋出停止時使用。此第二加熱步驟可提供一去揮發步驟，其中，殘餘單體及於某些實施例中之殘餘共單體及剩餘揮發性副產物被移除，且未增加寡聚膦酸酯、共寡聚(膦酸酯)，或共寡聚(膦酸酯碳酸酯)之分子量。

【0083】於某些實施例，壓力及溫度可於寡聚合反應期間調整，以於此反應期間產生二或更多個階段，且於某些實施例，反應物或寡聚合反應催化劑可於此等階段之

一或更多者期間添加至反應混合物。例如，於某些實施例，反應可具有至少二個階段：一第一階段，其係實行至揮發性化合物之產生已停止或明顯降低為止；及一第二後反應階段，其中，揮發性化合物之產生達最小。於此等實施例，第一階段可為從約1小時至約6小時，且第二階段可為從約1小時至約6小時，且第一及第二階段之反應溫度可獨立地係從約100°C至約約350°C，且第一及第二階段二者可於減壓下實行。不欲受理論所約束，包括一第二階段之方法可產生具有比僅具有一階段之方法更佳的水解穩定性之寡聚性之磷酸酯。

【0084】於其它實施例，此等方法可由多於一個或多於二個階段組成。例如，於某些實施例，反應溫度可於揮發性化合物產生時增量式地增加，以控制反應速率、揮發性化合物之釋出速率，及/或反應容器內之壓力。於每一個別步驟，壓力、溫度，或壓力及溫度二者可增加或減少。例如，於某些實施例，溫度可於一第一步驟增加，而壓力保持固定，及壓力可於一第二步驟增加，而溫度保持固定。於一第三步驟，溫度可增加且壓力可同時減少，且於一第四步驟，溫度可減少且壓力可同時增加。實施例可進一步包括一步驟，其中，容器內之溫度及壓力被維持。此等步驟可以任何順序組合，且於其它例示實施例，額外之相似步驟可併入實施例之方法中。反應步驟或階段之數量係不受限制，且於各種實施例，反應步驟之數量可為從2至10，從3至8，且於某些實施例，係從5至7，及此等範

圍間之任何數量。

【0085】於某些例示實施例，此方法每一步驟之反應溫度可為從約150°C至約400°C，且於其它實施例，此方法每一步驟之反應溫度可為從約180°C至約330°C。於此等實施例，每一步驟之滯留時間可為從約15分鐘至約6小時，且每一步驟之壓力可為從約250毫巴至約0.01毫巴。於某些實施例，反應溫度可從一步驟增加至另一步驟，且壓力可從一步驟增至下一步驟。

【0086】例如，於某些實施例，熔融物中之芳香族二氫氧化物、碳酸二芳酯、烷基膦酸二芳酯及至少一催化劑之轉酯化反應較佳係於一二步驟方法實行。於第一階段，芳香族二氫氧化物、碳酸二芳酯，及烷基膦酸二芳酯之熔融可於從約80°C至約250°C，約100°C至約230°C之一溫度，且於某些實施例，係從約120°C至約190°C之溫度實行。第一階段可於大氣壓力下實行，且可實行從約0小時至約5小時，且於某些實施例，係從約0.25小時至約3小時。熔融後，一催化劑可添加至熔融物，且共寡聚(膦酸酯碳酸酯)可自芳香族二氫氧化物、碳酸二芳酯及二芳基烷基膦酸酯，藉由施用一真空(最高達約2mmHg)，增加溫度(最高達約260°C)，及蒸餾掉以縮合反應之一副產物產生之單酚而製備。因而製備之共寡聚(膦酸酯碳酸酯)可具有範圍從約1,000至約18,000，且於某些實施例，係從約1,000至約11,000之平均分子量 M_w 。於此等實施例，最高達約80%之單酚可自此方法回收。

【0087】於一第二階段，反應溫度可增至從約250°C至320°C或約270°C至約295°C，且壓力可降至少於約2mmHg。額外之副產物單酚可於第二步驟回收。第二步驟產生之單酚的量可為少於第一步驟產生之單酚的量，因為單酚係反應中共寡聚(磷酸酯碳酸酯)之端基損失的結果。例如，產生之單酚的量可為第一步驟產生之單酚量之少於約5%，少於約2%，或少於約1%。

【0088】於製造本發明寡聚性之磷酸酯中之芳香族二氫氧化物、碳酸二芳酯、烷基磷酸二芳酯轉酯化反應期間消除之單酚可在用於碳酸二芳酯合成之前純化及隔離。於轉酯化期間隔離之粗製單酚可能受碳酸二芳酯、烷基磷酸二芳酯、芳香族二氫氧化物、水楊酸、異丙烯酚、苯基苯氧基苯甲酸酯、山酮、碳酸羥基單芳酯等污染，其係依轉酯化條件及蒸餾條件而定。純化可藉由慣用純化方法發生，例如，蒸餾或再結晶。純化後之單酚的純度可為大於99%，大於99.8%，或大於99.95%。

【0089】用於製造本發明寡聚性之磷酸酯之方法可以一批式、半批式，或一連續方法進行。用於此等方法之反應器的結構不受特別限制，只要反應器具有攪拌、加熱、降壓之一般能力，且包括用於添加及移除反應物、溶劑、可移除之催化劑，及/或反應副產物之孔口。此等反應器可裝設，例如，一控溫冷凝器或冷指(cold finger)，其係用於選擇性移除於寡聚合反應期間產生之副產物羥基芳香族化合物或酚衍生之化合物。

【0090】各種實施例之方法可於，例如，攪拌槽、薄膜蒸發器、降膜式蒸發器、攪拌槽串列、擠壓機、捏合機、簡單碟式反應器、用於高黏度物質之碟式反應器，及此等之組合中實行。適於個別反應蒸發器階段之設備、裝置，及反應器可依此方法之期間而定，且可不受限地包括熱交換器、閃式裝置、分離器、管柱、蒸發器、攪拌容器、反應器，及於選擇之溫度及壓力提供所需滯留時間的任何其它可購得裝置。選擇之裝置需允許所需熱輸入，且需設計成使得其等係適於連續增加之熔融黏度。各種裝置可經由泵、管路、閥等，及此等之組合彼此連接。所有設備間之管路較佳係儘可能短，且管線彎曲數量保持儘可能小，以便避免不必要之延長滯留時間。

【0091】本發明之其它實施例係有關於寡聚物組成物，其包括至少一寡聚膦酸酯、無規或嵌段共寡聚(膦酸酯)及共寡聚(膦酸酯碳酸酯)、無規或嵌段共寡聚(膦酸酯)及共寡聚(膦酸酯碳酸酯)及至少一聚合物或第二寡聚物或單體。包括一寡聚性之膦酸酯及一聚合物或第二寡聚物或單體之此等組成物於此處係稱為“聚合物組成物”。此至少一聚合物或第二寡聚物或單體可為任何商品或工程塑膠，且此等聚咳物組成物可藉由摻合、混合，或調合此等成份聚合物及寡聚物而製造。“工程塑膠”於此處使用時包括熱塑性及熱固性樹脂，且可不受限地包括聚碳酸酯、環氧化物衍生之聚合物、聚環氧化物(例如，自一或多種環氧單體或寡聚物與一或多種鏈延長劑或固化劑，諸

如，一單或多官能性之酚、胺、苯并噁吡、酞或此等之組合，反應形成之聚合物)、苯并噁吡、聚丙烯酸酯、聚丙烯腈、聚酯，諸如，聚(對苯二甲酸乙二酯)、聚(對苯二甲酸丙二酯)，及聚(對苯二甲酸丁二酯)，不飽和聚酯、聚醯胺、聚苯乙烯，包括高衝擊強度聚苯乙烯，聚脲、聚胺甲酸酯、聚膦酸酯、聚磷酸酯、聚(丙烯腈丁二烯苯乙烯)、聚醯亞胺、聚丙烯酸酯、聚(伸芳基醚)、聚乙烯、聚丙烯、聚苯硫醚、聚(乙烯酯)、聚氯乙烯、雙馬來醯亞胺聚合物、聚酞、液晶聚合物、纖維素聚合物，或此等之任何組合。聚合物或第二寡聚物因此可包括或部份包括一或多種聚碳酸酯、聚兩烯酸酯、聚丙烯腈、聚酯、聚醯胺、聚苯乙烯、聚胺甲酸酯、聚環氧化物、聚(丙烯腈丁二烯苯乙烯)、聚醯亞胺、聚丙烯酸酯、聚(伸芳基醚)、聚乙烯、聚丙烯、聚苯硫醚、聚(乙烯酯)、聚氯乙烯、雙馬來醯亞胺聚合物、聚酞、液晶聚合物、聚醚、聚苯醚、纖維素聚合物、苯并噁吡、一水解穩定性聚膦酸酯等，及此等之組合。於某些實施例，此聚合物或第二寡聚物或單體可含有能與實施例之寡聚性之膦酸酯化學反應之官能性基團。

【0092】由於實施例之寡聚性之膦酸酯的結構及性質，此處所述之聚合物組成物可展現優越阻燃劑及良好熔融加工特性。例如，一般，本發明之聚合物組成物可展現至少約27之一限氧指數(LOI)。本發明之寡聚性之膦酸酯進一步提供阻燃性及尺寸穩定性，同時維持接近未經改質

之工程聚合物者的高熱變形溫度(HDT)。

【0093】於某些實施例，本發明之寡聚性之膦酸酯可於適於聚合反應之條件下與由用以產生諸如上述者之一聚合物所選擇之組份所組成的一預聚合物混合物組合。例如，於各種實施例，諸如上述者之一寡聚性之膦酸酯可與包括用於產生聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚丙烯腈、聚酯、聚醯胺、聚苯乙烯、聚胺甲酸酯、聚脲、聚環氧化物、聚(丙烯腈丁二烯苯乙烯)、聚醯亞胺、聚丙烯酸酯、聚(伸芳基醚)、聚乙烯、聚丙烯、聚苯硫醚、聚(乙烯酯)、聚氯乙烯、雙馬來醯亞胺聚合物、聚酞、液晶聚合物、聚醚、聚苯醚、纖維素聚合物、苯并噁吡、一水解穩定性聚膦酸酯等之單體的一預聚合物混合物組合，且此混合物可被加熱及混合至形成一黏稠聚合物為止，或於其它實施例，一固化劑可提供至此混合物，且混合可持續至形成一經固化之聚合物為止。

【0094】於特別實施例，與本發明之寡聚性之膦酸酯組合之聚合物可為一環氧樹脂。例如，於某些實施例，一寡聚性之膦酸酯可與一環氧樹脂或用以產生一環氧樹脂的適合單體之一預聚合物或混合物組合。任何環氧樹脂可用於此等實施例，且於某些實施例，樹脂可含有環氧丙基基團、脂環狀環氧基團、環氧乙烷基團、環氧基團，或相似環氧基團或其等之組合，其等能與和寡聚性之膦酸酯結合之羥基或環氧樹脂反應。此等環氧樹脂係此項技藝所知，且不受限地包括酚醛型環氧樹脂、甲苯酚-酚醛環氧

樹脂、三酚烷型環氧樹脂、芳烷基型環氧樹脂、芳烷基型環氧、具有一聯苯骨架之樹脂、聯苯型環氧樹脂、二環戊二烯型環氧樹脂、雜環型環氧樹脂、含有一萘環之環氧樹脂、一雙酚-A型環氧化合物、一雙酚-F型環氧化合物、二苯乙烯型環氧樹脂、三羥甲基丙烷型環氧樹脂、經砧改質之環氧樹脂、藉由以過乙酸或一相似過酸氧化烯烴鍵而獲得之線性脂族環氧樹脂、脂環狀環氧樹脂，或含硫之環氧樹脂。於某些實施例，環氧樹脂可由任何前述型式之二或更多種環氧樹脂組成。於特別實施例，環氧樹脂可為芳烷基型環氧樹脂，諸如，自雙酚A或二苯胺甲烷衍生之環氧樹脂。環氧樹脂亦可含有一或多種額外組份，例如，如一酚醛硬化劑之一額外硬化劑或一苯并噁吡化合物或樹脂，且於某些實施例，寡聚性之膦酸酯可作為環氧改質劑、環氧樹脂之交聯劑，或於此等環氧樹脂聚合物組成物中之環氧硬化劑。

【0095】於某些實施例，此處所述之聚合物組成物可進一步包括額外組份，填料、纖維，不受限地諸如短切或連續之玻璃纖維、金屬纖維、芳香族聚醯胺纖維、碳纖維，或陶瓷纖維，矽酸鹽、界面活性劑、有機結合劑、聚合物結合劑、交聯劑、稀釋劑、偶合劑、阻燃劑、抗滴劑，諸如，經氟化之聚烯烴、矽氧烷，及潤滑劑、脫模劑，諸如，季戊四醇四硬脂酸酯，成核劑、抗靜電劑，諸如，導電碳黑、碳奈米管，及有機抗劑電劑，諸如，聚仲烷基醚、烷基磺酸酯、全氟磺酸、全氟丁烷亞磺酸鉀鹽，

及含聚醯胺之聚合物，催化劑、著色劑、墨水、染料、抗氧化劑、穩定劑等，及此等之任何組合。於此等實施例，以總組成物為基準，此一或多種額外組份或添加劑可構成從約0.001重量%至約1重量%，約0.005重量%至約0.9重量%，約0.005重量%至約0.8重量%，約0.04重量%至約0.8重量%，且於特別實施例，係從約0.04重量%至約0.6重量%。於其它實施例，諸如玻璃纖維或其它填料之額外組份可以最高達70體積(體積)%之更為較高的濃度提供。例如，於某些實施例，寡聚性之膦酸酯聚合物組成物可包括最高達約70體積%之玻璃纖維，且於其它實施例，寡聚物聚合物組成物可包括從約5體積%至約70體積%，從約10體積%至約60體積%，或約20體積%至約50體積%之玻璃纖維。

【0096】 包括寡聚性之膦酸酯及其它工程聚合物及/或額外組份或添加劑之聚合物組成物可藉由傳統手段製備。例如，於某些實施例，個別成份可以一已知方式混合，且於諸如內捏合機、擠壓機，或雙螺桿裝置之慣用聚集器中，於約200°C至約400°C之溫度接受熔融調合及/或熔融擠壓。個別成份之混合可依次或同時及於約室溫(約20°C)或於更高溫度發生。例如，於某些實施例，工程塑膠及/或所有額外組份或添加劑可藉由調合引入寡聚性之膦酸酯內。於其它實施例，個別成份可於製備方法之不同階段個別引入包括寡聚性之膦酸酯之一熔融物內。因此，例如，添加劑可於芳香族二氫氧化物與有機碳酸酯及

甲基膦酸二苯酯轉酯化期間或結束時，於形成寡聚性之膦酸酯之前或期間，或於將寡聚性之膦酸酯聚縮合成一熔融物之前或之後引入。

【0097】依據本發明之化合物的添加型式並不限。例如，工程塑膠及/或額外組份或添加劑可以諸如一粉末之固體，以於溶液中之聚碳酸酯粉末的濃縮物添加。於產業實施例，一側壓機可以，例如，200-1000公斤之寡聚性之膦酸酯的一產出量操作。

【0098】各種實施例之聚合物組成物可用於其中可使用一阻燃劑聚合物之任何應用。例如，於某些實施例，本發明之聚合物組成物可以塗層用於塑膠、金屬、玻璃、陶瓷，或木材產品上，其可呈各種型式，例如，為一纖維、模製物、層合物、發泡體、擠壓成型物等，且於其它實施例，本發明之聚合物組成物可用以製造獨立之膜、纖維、發泡體、模製物件，及纖維強化複合物。此等物件可非常適於需要阻燃性之應用。本發明之寡聚性之膦酸酯及包括此等寡聚性之膦酸酯之聚合物組成物可展現顯著阻燃性及良好熔融加工性，使此等物料可用於需要顯著阻燃性、高溫性能，及熔融加工性的汽車及電子零件之應用。此外，此等物件可非常適於各種應用，諸如，支撐零件、電組件、電連接器、印刷線路層合板、電或電磁外殼、電或電磁次組件，及消費性產品中之組件，其等需符合UL或其它標準化耐火性標準。

【0099】於某些實施例，包括本發明寡聚性之膦酸

酯之聚合物組成物可與其它組份或強化物料組合。例如，於各種實施例，連續或短切之玻璃纖維、碳黑或碳纖維、陶瓷顆粒或纖維，或其它有機物料可包含於本明之聚合物組成物內。於特別實施例，連續或短切之玻璃纖維、碳纖維、陶瓷纖維，或其它有機物料可與包括一環氧樹脂之一聚合物混合物組合產生一用以製層合物之一預浸體。此等層合物可被用以製造諸如層合板之組件，其等可被併入製造物件，諸如，電子物品，例如，電視、電腦、筆記型電腦、印表機、行動電話、遊戲機、DVD播放器、立體音響，及其它消費性電子產品。

【0100】如上所述般製備之寡聚性之膦酸酯，及包括此等寡聚性之膦酸酯之聚合物組成物一般係自動滅火，即，其等於自一火焰移除時停止燃燒，且於火焰停止燃燒藉由熔融產生之任何滴液幾乎係之即滅火，且不會使火輕易擴散至任何周圍物料。再者，此等聚合物組成物於施以一火焰時不會散發顯著煙霧。

範例

【0101】雖然本發明已參考其某些較佳實施例作相當詳細說明，但其它變化係可能。因此，所附申請專利範圍之精神及範圍不應限於包含於此說明書中之說明及較佳型式。本發明之各方面將參考下列非限制性之範例作說明。下列範例僅係用於例示說明之目的，且不被作為以任何方式限制本發明而闡釋。

分析特性化

【0102】分子量分佈係藉由以凝膠滲透層析術(GPC)測量於四氫呋喃(THF)中之0.2%寡聚物溶液及UV檢測(於254 nm)而判定。儀器校正係以具已知分子量之線性聚苯乙烯(PS)標準物進行。重量平均(Mw)及數平均(Mn)係自此等層析圖藉由使用WinGPC軟體評估。

【0103】端基分析係使用一Bruker Daltonics Reflex III 基質輔助式雷射脫附/離子化飛行時間(Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight (MALDI-TOF))儀器實行。樣品係使用蒽三酚作為基質材料，THF作為溶劑，且無外源性金屬陽離子而製備。端基係藉由分析自每一樣品之光譜獲得的波峰莫耳質量(m/z)分佈而判定。端基之相對百分率(%)係使用每一端基分佈(n=1,2,3等)之波峰強度的總和除以每一鏈之重複單元數量“n”而計算。於二終端具有酚系羥基基團的鏈係定義為“雙-OH”，於二終端具有磷酸苯酯基團之鏈係定義為“雙-苯基”，於一終端具有一羥基基團且於另一終端具有一磷酸苯酯的鏈係定義為“苯基-OH，且於一終端具有一苯基磷酸酯且於另一終端具有一乙烯基基團的鏈係定義為“單-苯基”。

【0104】羥基數量(mg KOH/g)係藉由電位滴定使用乙醯化方法獲得。寡聚物樣品溶於乙醯化溶液(於乾燥吡啶中之乙酸酐)。然後，添加催化劑(於乾燥吡啶中之5%N-二甲基胺基吡啶)並且攪拌1小時。添加去離子水且攪拌半小時，然後，以乙醇氫氧化鉀溶液滴定至終點。

範例1

【0105】於二“雙-苯基”鏈端以苯基膦酸酯終結之寡聚物係於裝設一機械式攪拌器及蒸餾管柱之一6公升不銹鋼反應器內以一個反應器方法合成。對此反應器，2,2-雙-(4-羥基苯基)丙烷(雙酚A，1100克，4.82莫耳)、甲基膦酸二苯酯(DPP)(1800克，7.26莫耳)，及催化劑，酚四苯基磷(6.5克，15毫莫耳)於氮氣下添加。混合物於氮氣下加熱至190°C，然後，於450分鐘期間從200°C增至270°C，同時將壓力維持於15kPa。反應器溫度於270°C維持另外360分鐘，同時將壓力逐漸減至0.03kPa(完全真空)。產物經由反應器底部之模具擠壓至一液態氮浴內，且以一粗製白色顆粒產物隔離。

範例2

【0106】於二“雙-苯基”鏈端以苯基膦酸酯終結之寡聚物係於一單反應器內經由一熔融縮合方法合成。一1.7x莫耳過量之甲基膦酸二苯酯(DPP)於氮氣下添加至2,2-雙-(4-羥基苯基)丙烷(雙酚A)。催化劑酚四苯基磷係以0.62毫莫耳/莫耳雙酚A之濃度添加至呈熔融物之單體。單體/催化劑之混合物加熱至190°C開始反應，同時將壓力減至30kPa，然後，於580分鐘期間，將溫度從190°C逐漸升至290°C，同時將壓力從30降至0.06kPa。過量之甲基膦酸二苯酯單體藉由將此反應於290°C於完全真空(0.06kPa)下維持另外800分鐘而移除。產物經由水下粒化萃取，乾燥，及以淨白顆粒隔離。

範例3

【0107】具有端基混合物之磷酸酯寡聚物係經由一二階段熔融縮合方法合成。一等莫耳量之2,2-雙-(4-羥基苯基)丙烷(雙酚A)於氮氣下添加至甲基膦酸二苯酯。催化劑酚四苯基鎘係以0.2毫莫耳/莫耳雙酚A之濃度添加至單體。單體/催化劑之混合物加熱至260°C持續60分鐘，然後，於360分鐘期間，從260°C逐漸增至280°C，同時將壓力從30降至1.5kPa。產物經由反應器底部之模具擠壓至一液態氮浴內，且以一粗製白色顆粒產物隔離。

範例4

【0108】於二“雙-OH”鏈端具有約50%羥基端基之磷酸酯寡聚物係經由一二階段熔融縮合方法合成。一1.2x莫耳過量之2,2-雙-(4-羥基苯基)丙烷(雙酚A)係於氮氣下添加至甲基膦酸二苯酯。催化劑酚四苯基鎘(30%酚)係以0.3毫莫耳/莫耳雙酚A之濃度添加至單體。單體/催化劑之混合物加熱至260°C開始反應，然後，於總共420分鐘期間，逐漸加熱至275°C，同時將壓力從30降至0.05kPa。產物經由水下粒化萃取，乾燥，且以淨灰白顆粒隔離。

比較例1

【0109】於二“雙-OH”鏈端具有>95%酚系羥基端基之磷酸酯寡聚物係經由一二階段熔融縮合方法合成。一1.2x莫耳過量之2,2-雙-(4-羥基苯基)丙烷(雙酚A)係於氮氣下添加至甲基膦酸二苯酯。催化劑酚四苯基鎘(30%酚)係以0.3毫莫耳/莫耳雙酚A之濃度添加至單體。溫度從

190°C 逐步增加開始反應，然後，於580分鐘期間，從190°C 逐漸加熱至 290°C，同時將壓力從 30 降至 0.06kPa。產物經由水下粒化萃取，乾燥，且以淨白色顆粒隔離。

【0110】表1提供自範例1-4及比較例1所述之反應獲得的產物之特性數據比較。

表1

	範例 1	範例 2	範例 3	範例 4	比較 例 1
Mn[克/莫耳]	2100	4100	1800	2200	2300
Tg [°C]	69	74	70	84	96
雙-OH 含量%	0	0	9	47	98
雙-苯基含量 %	100	98	45	0	0
苯基-OH 含量 %	0	0	46	28	1
單-苯基含量 %	0	2	0	25	1
OH#(mg KOH/g)	0	0	29	40	48

【0111】範例1-4及比較例1所述之4個磷酸酯寡聚物的固化反應係使用FTIR(Bruker Tensor 27)以ATR模式研究。由39重量%之磷酸酯寡聚物，60.8重量%之環氧E164樹脂，及0.2重量%之催化劑2-乙基-4-甲基-咪唑(2E4MI)組成之50重量%MEK溶液被攪拌至均勻混合為止。樹脂調配物於每一時間(t0、t15、t30、t45、t60、t90、t120)倒至八個個別鋁鍋內(每一者2克)。樣品置於50°C之一真空烘箱內持續1小時移除MEK溶劑，然後，轉移至190°C之一對流烘箱。然後，樣品於特別時間間隔

(15、30、45、60、90、120，及180分鐘)自烘箱移除，且藉由FTIR分析。與比較例1相似，範例1-4之樣品於180分鐘已全硬化(固化)。

【0112】環氧-膦酸酯調配物之一典型FTIR光譜的一例子及隨著時間之變化係顯示於圖1。於 930cm^{-1} 之拉伸峰被用以監測固化反應。於 930cm^{-1} 之波峰隨藉時間消失且被指定為環氧環之C-O拉伸及膦酸酯之部份重疊P-O-Ar(Ar-芳香族)拉伸。於咪唑催化劑存在中，環氧之開環反應發生，C-O環波消失轉化成一二級羥基陰離子，其與膦酸酯寡聚物之酚系OH基團反應。圖2顯示之固化程度係以在時間t15、t30、t45、t60、t90、t120及t180之波峰面積相對於在時間t=0之波峰面積的比例計算。在 1507cm^{-1} 之波峰係作為參考波峰。如預期般，含有反應性酚系OH基團之比較例1顯示寡聚物與環氧樹脂之隨著時間的一進行式反應。驚人地，與比較例1作比較時，範例1及2之無反應性酚系OH端基的二寡聚物之反應的速度及程度並無顯著不同。因此，含有高含量(>98%)雙-苯基端基之膦酸酯寡聚物亦可作為環氧樹脂之固化劑。於缺乏酚系OH端基(或一旦所有酚系端基消耗掉)，二級羥基陰離子於膦酸酯主鏈之P-O-Ar位置反應，於環氧樹脂與膦酸酯寡聚物之間形成交聯且該P-O-Ar拉伸峰亦隨著時間消失。

【0113】因此，於此等寡聚物之製造方法期間可無需使用對於僅具有反應性酚系羥基端基及/或高含量之以

雙-OH為終端的寡聚物所要達到之特別反應條件。

FR測試

【0114】含有範例1-3及比較例1所述之寡聚物的調配物之測試棒(125mm x 13mm x 4 mm厚)被製備且於190°C之一烘箱中固化2小時。所有樣品於環氧樹脂中具有相等載入量之膦酸酯寡聚物(39重量%)。一UL 94垂直式燃燒腔室被用於篩檢測試樣品之FR性能。測試棒係沿著垂直軸懸浮，一 $\frac{3}{4}$ 英吋火焰施用於樣品10秒。第一(t_1)及第二(t_2)曝置後之自動滅火的時間被記錄。對於V0分級，移除點火火焰後之最大燃燒時間($t_{\text{最大}}$)不應超過10秒，且五個被測試樣本的總燃燒時間(t_1+t_2)不應超過50秒。

【0115】表2顯示所有含有膦酸酯寡聚物之樣品每一測試達到V0分級。此等結果顯示固化產品之阻燃性係與用以固化環氧樹脂的膦酸酯寡聚物之端基無關。高含量之雙-OH與高含量之雙-苯基二者及之間的二端基之範圍係提供相同FR效能。

表2

測試棒 #	垂直式燃燒 測試	範例 1	範例 2	範例 3	比較例 1
1	t1	1	0	1	0
	t2	1	1	0	1
2	t1	0	0	0	0
	t2	2	1	2	1
3	t1	0	0	0	0
	t2	2	3	1	1
4	t1	0	0	0	0
	t2	1	0	1	0
5	t1	0	0	0	0
	t2	0	2	2	0



201833194

【發明摘要】

【中文發明名稱】

具有膦酸酯寡聚物之環氧樹脂的固化技術

【英文發明名稱】

CURING OF EPOXY RESINS WITH PHOSPHONATE OLIGOMERS

【中文】

此處所述之實施例係有關於具有非反應性端基之寡聚性之膦酸酯及聚膦酸酯，製造此等寡聚性之膦酸酯及聚膦酸酯之方法，及含有此等寡聚性之膦酸酯及聚膦酸酯之組成物。此等實施例之寡聚性之膦酸酯及聚膦酸酯可被併入工程聚合物，其等被混入其中製造具有良好阻燃性及機械性質之聚合物組成物。

【英文】

Embodiments described herein are directed to oligomeric phosphonates and polyphosphonates that have non-reactive end groups, methods for making such oligomeric phosphonates and polyphosphonates, and compositions containing such oligomeric phosphonates and polyphosphonates. The oligomeric phosphonates and polyphosphonates of such embodiments may be incorporated into engineering polymeric into which they are mixed to make polymer compositions having good flame retardancy and mechanical properties.

【指定代表圖】(無)

【代表圖之符號簡單說明】

(無)

【特徵化學式】

(無)

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種組成物，其包含：

寡聚性之膦酸酯，其中總寡聚性之膦酸酯之至少約50%具有一或多個非反應性端基。

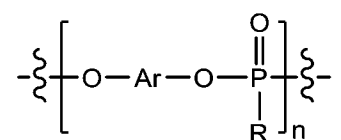
【第2項】 如請求項1之組成物，其中該寡聚性之膦酸酯包含一寡聚膦酸酯、無規或嵌段之共寡聚(膦酸酯)，及共寡聚(膦酸酯碳酸酯)。

【第3項】 如請求項1之組成物，其中該寡聚性之膦酸酯包含線性寡聚性之膦酸酯、分支寡聚性之膦酸酯，或此等之一組合。

【第4項】 如請求項1之組成物，其中該寡聚性之膦酸酯包含從約500克/莫耳至約5000克/莫耳之一數平均分子量。

【第5項】 如請求項1之組成物，其中該寡聚性之膦酸酯包含衍生自雙酚之單元。

【第6項】 如請求項1之組成物，其中該寡聚性之膦酸酯包含具化學式I之單元：



其中：Ar係一芳香族基團，且--O--Ar--O--係衍生自具有一或多個芳基環之一二羥基化合物；

R係一C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀烯、C₂₋₂₀炔、C₅₋₂₀環烷基，或C₆₋₂₀芳基；且n係從2至約20之一整數。

【第7項】 如請求項6之組成物，其中--O--Ar--O--

係衍生自間苯二酚、氫醌、雙酚A、雙酚F，及4,4'-聯苯酚、酚酞(衍生物)、4,4'-硫雙酚(4,4'- thiodiphenol)、4,4'-磺醯基雙酚、3,3,5-三甲基環己基雙酚，或此等之組合。

【第8項】 如請求項1之組成物，其中該寡聚膦酸酯包含終端且該等非反應性端基包含該等終端之從約50%至約99%。

【第9項】 如請求項8之組成物，其中該等非反應性端基包含該等終端之約90%至約98%。

【第10項】 如請求項8之組成物，其中該等非反應性端基包含該寡聚性之膦酸酯的總終端之大於90%。

【第11項】 如請求項8之組成物，其中該等終端進一步包含少於40%之反應性端基。

【第12項】 如請求項11之組成物，其中該等反應性端基包含終端的總量之約15%至約0.2%。

【第13項】 如請求項12之組成物，其中該等反應性端基包含約10%至約0.5%。

【第14項】 如請求項12之組成物，其中該等反應性端基包含酚系OH端基，且該等總終端包含少於60%之酚系OH端基。

【第15項】 如請求項12之組成物，其中該等終端包含多於80%之苯基端基。

【第16項】 如請求項12之組成物，其中該等終端包含少於約40%之雙-OH端基。

【第17項】如請求項12之組成物，其中該等反應性端基包含芳香族羥基端基。

【第18項】如請求項1之組成物，其進一步包含一或多種熱固性聚合物。

【第19項】如請求項18之組成物，其中該一或多種熱固性聚合物係一環氧樹脂。

【第20項】如請求項18之組成物，其進一步包含至少一硬化劑。

【第21項】一種組成物，其包含：

具有少於40的一KOH數之寡聚性之膦酸酯。

【第22項】一種用於製備非反應性寡聚性之膦酸酯之方法，該方法包含：

將一膦酸酯單體及共單體組合產生一單體混合物，該單體混合物包含一莫耳過量之該膦酸酯單體；

將該單體混合物加熱；

將一寡聚化反應催化劑添加至該單體混合物產生一反應混合物；及

維持一聚合反應溫度。

【第23項】如請求項22之方法，其中該膦酸酯單體係選自膦酸二芳基酯或二芳基膦酸酯。

【第24項】如請求項22之方法，其中該共單體係選自一芳香族二羥基化合物、一二羥基酚、一雙酚等，或此等之組合。

【第25項】如請求項22之方法，其中該寡聚化反應

催化劑係一磷催化劑。

【第26項】如請求項25之方法，其中該磷催化劑包含酚四苯基磷。

【第27項】一種製造物件，其包含寡聚性之膦酸酯，其中該寡聚性之膦酸酯之總量的約60%至約100%具有二或更多個非反應性端基。

【第28項】如請求項27之製造物件，其中該製造物件係選自由塑膠、金屬、陶瓷，或木材產品、獨立式膜、纖維、發泡體、模製物件、纖維強化複合物、支撐零件、電組件、電連接器、印刷線路層合板、外殼、次組件及組件、電視、電腦、筆記型電腦、印表機、手機、遊戲機、DVD播放器、立體音響、數位音樂播放器、手持式遊戲機，及觸控螢幕上之塗層所組成之群組。

【第29項】如請求項27之製造物件，其中該製造物件係用於電組件、電連接器、印刷線路板、印刷電路板、電視、電腦、筆記型電腦、印表機、複印機、掃描器、手機、遊戲機、DVD播放器、立體音響、數位音樂播放器、手持式遊戲機，或觸控螢幕之一層合物或一纖維強化複合物。

