	<b>(19) 대한민국특허청(KR)</b> <b>(12) 공개특허공보(A)</b>	<b>(11) 공개번호</b> 10-2015-0036294 <b>(43) 공개일자</b> 2015년04월07일
<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  <i>C08G 63/692</i> (2006.01) <i>C08G 63/78</i> (2006.01)  <i>C08G 63/91</i> (2006.01) <i>C08L 67/02</i> (2006.01)  <i>D03D 15/00</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류  <i>C08G 63/6926</i> (2013.01)  <i>C08G 63/78</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-7002606</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2013년07월01일  심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2015년01월29일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2013/048892</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2014/005136  국제공개일자 2014년01월03일</p> <p>(30) 우선권주장  61/666,005 2012년06월29일 미국(US)</p>		<p>(71) 출원인  <b>에프알엑스 폴리머스, 인코포레이티드</b>  미국 매사추세츠주 01824 첼름스포트 턴파이크 로드 200</p> <p>(72) 발명자  <b>카굼바 라위노</b>  미국 매사추세츠주 02139 캠프릿지 아파트먼트 3 아모리 스트리트 124  <b>레벨 마크-안드레</b>  미국 매사추세츠주 01719 박스보로 메이페어 드라이브 116  (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인  <b>장훈</b></p>
전체 청구항 수 : 총 50 항		
(54) 발명의 명칭 <b>폴리에스테르 코-포스포네이트</b>		

**(57) 요약**

본 발명은 포스포네이트가 폴리에스테르에 공유 결합으로 혼입된 폴리에스테르 코-폴리포스포네이트 및 이러한 폴리에스테르 코-폴리포스포네이트의 제조 방법을 개시한다. 이러한 화합물들로부터 제조되는 폴리에스테르 코-포스포네이트 및 조성물은 최상으로 조화된 가공 특성, 기계적 특성 및 난연성을 나타낸다.

(52) CPC특허분류

*C08G 63/916* (2013.01)

*C08L 67/02* (2013.01)

*D03D 15/00* (2013.01)

(72) 발명자

**렌스 얀-폴렌**

미국 매사추세츠주 02118 보스턴 유닛 #8 쇼멧 애  
브뉴 486

---

**정 유미**

미국 매사추세츠주 01719 박스보로 #2 힐 로드  
1238

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

적어도 1종의 디올 및 적어도 1종의 디카복실산 또는 적어도 1종의 디에스테르를 조합하여 반응 혼합물을 형성하는 단계;

상기 반응 혼합물을 반응시키는 단계; 및

적어도 1종의 포스포네이트를 상기 반응 혼합물에 도입시키는 단계

를 포함하는 폴리에스테르 코-포스포네이트의 제조 방법으로서,

포스포네이트가 폴리에스테르에 혼입되어 폴리에스테르 코-포스포네이트가 형성되는 것인 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 배치식 공정 또는 연속식 공정으로 수행되는 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 적어도 1종의 AB 단량체를 상기 반응 혼합물에 첨가하는 단계를 더 포함하는 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 촉매를 상기 반응 혼합물에 첨가하는 단계를 더 포함하는 방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 포스포네이트는 반응 혼합물의 약 1 중량% 내지 약 80 중량%를 구성하는 것인 방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 포스포네이트는 디알킬 알킬 포스포네이트인 방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 포스포네이트는 디페닐 메틸 포스포네이트인 방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 포스포네이트는 올리고머성 포스포네이트인 방법.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 포스포네이트는 디페닐 메틸 포스포네이트 및 비스페놀 A로부터 유도된 올리고머성 포스포네이트인 방법.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, 포스포네이트는 폴리포스포네이트인 방법.

#### 청구항 11

제1항에 있어서, 폴리포스포네이트는 디페닐 메틸 포스포네이트 및 비스페놀 A로부터 유도되는 것인 방법.

#### 청구항 12

제1항에 있어서, 혼입은 반응 단계 동안 수행되는 것인 방법.

#### 청구항 13

제1항에 있어서, 도입 단계는 조합 단계 동안 또는 조합 단계 후에 수행되는 것인 방법.

#### 청구항 14

제1항에 있어서, 디올은 1,4-사이클로헥실디메탄올, 1,4-부탄 디올, 1,3-프로판 디올, 에틸렌 디올, 및 이들의 조합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 방법.

#### 청구항 15

제1항에 있어서, 디올은 에틸렌 글리콜인 방법.

#### 청구항 16

제1항에 있어서, 디올은 4,4'-디하이드록시바이페닐, 하이드로퀴논, 레조르시놀, 메틸 하이드로퀴논, 클로로하이드로퀴논, 아세톡시하이드로퀴논, 니트로하이드로퀴논, 1,4-디하이드록시나프탈렌, 1,5-디하이드록시나프탈렌, 1,6-디하이드록시나프탈렌, 2,6-디하이드록시나프탈렌, 2,7-디하이드록시나프탈렌, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3-클로로페닐)프로판, 비스(4-하이드록시페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-3,5-디클로로페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-3,5-디브로모페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-3-클로로페닐)메탄, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로헥산, 비스(4-하이드록시페닐)케톤, 비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)케톤, 비스(4-하이드록시-3,5-디클로로페닐)케톤, 비스(4-하이드록시페닐) 설페이드, 및 비스(4-하이드록시페닐) 설펜으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 방법.

#### 청구항 17

제1항에 있어서, 상기 적어도 1종의 디카복실산 또는 적어도 1종의 디에스테르는 아디프산, 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌 디카복실산, 및 이들의 조합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 방법.

#### 청구항 18

제1항에 있어서, 상기 적어도 1종의 디카복실산 또는 적어도 1종의 디에스테르는 디메틸 테레프탈레이트, 디메틸 이소프탈레이트, 디메틸 나프탈레이트, 및 이들의 조합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 방법.

#### 청구항 19

제1항에 있어서, 1종 이상의 첨가제를 폴리에스테르 코-포스포네이트에 첨가시키는 단계를 더 포함하는 것인 방법.

#### 청구항 20

제19항에 있어서, 상기 1종 이상의 첨가제를 폴리에스테르 코-포스포네이트에 첨가시키는 단계는 반응 단계 동안 또는 반응 단계 후에 수행되는 것인 방법.

#### 청구항 21

제1항에 있어서, 폴리에스테르 코-포스포네이트를 펠렛화하는 단계를 더 포함하는 방법.

#### 청구항 22

제1항에 있어서, 폴리에스테르 코-포스포네이트를 섬유로 방사시키는 단계를 더 포함하는 방법.

#### 청구항 23

제22항에 있어서, 섬유를 열 고정시키는 단계를 더 포함하는 방법.

#### 청구항 24

제22항에 있어서, 섬유를 직물로 직조하거나 또는 섬유를 방적사로 가연시키는 단계를 더 포함하는 방법.

#### 청구항 25

제1항에 있어서, 폴리에스테르 코-포스포네이트와 1종 이상의 엔지니어링 중합체를 블렌딩하는 단계를 더 포함하는 방법.

#### 청구항 26

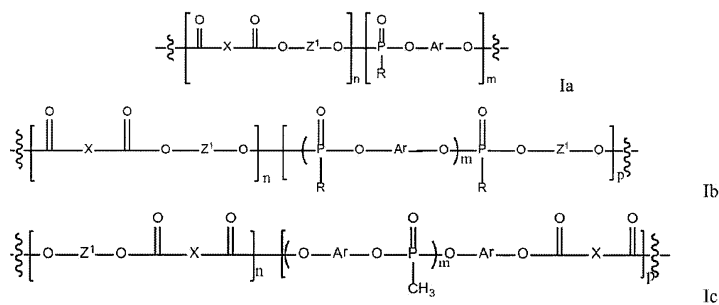
제25항에 있어서, 상기 1종 이상의 엔지니어링 중합체는 폴리에스테르를 포함하는 것인 방법.

#### 청구항 27

제25항에 있어서, 블렌딩된 폴리에스테르 코-포스포네이트와 1종 이상의 엔지니어링 중합체를 섬유로 방사시키는 단계를 더 포함하는 방법.

#### 청구항 28

화학식 Ia, Ib, Ic의 폴리에스테르 코-포스포네이트, 또는 이들의 조합물:



(화학식에서:

- 각 X는, 독립적으로, C<sub>1-20</sub> 알킬렌, C<sub>2-20</sub> 알케닐렌, C<sub>2-20</sub> 알키닐렌, C<sub>5-20</sub> 사이클로알킬렌, 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴렌이고;
- 각 Z<sup>1</sup>은, 독립적으로, C<sub>1-20</sub> 알킬렌, C<sub>2-20</sub> 알케닐렌, C<sub>2-20</sub> 알키닐렌, C<sub>5-20</sub> 사이클로알킬렌, 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴렌이고;
- 각 Ar은, 독립적으로, 방향족 기이고; 각 n은, 독립적으로, 1 내지 약 100의 정수이고; 각 m은, 독립적으로, 1 내지 약 20의 정수이고;
- 각 p는, 독립적으로, 약 1 내지 약 100의 정수임).

#### 청구항 29

제28항에 있어서, -O-Ar-O-는 1개 이상의, 임의로 치환되는 아릴 고리를 갖는 디하이드록시 화합물로부터 유도되는 것인 폴리에스테르 코-포스포네이트.

#### 청구항 30

제28항에 있어서, —O—C(=O)—X—C(=O)—O—는 아디프산, 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌 디카복실산, 디메틸 테레프탈레이트, 디메틸 이소프탈레이트, 디메틸 나프탈레이트, 및 이들의 조합물로 이루어진 군에서 선택된 화합물로부터 유도되는 것인 폴리에스테르 코-포스포네이트.

#### 청구항 31

제28항에 있어서, Z<sup>1</sup>은 C<sub>1-20</sub> 알킬렌인 폴리에스테르 코-포스포네이트.

#### 청구항 32

제28항에 있어서, -O-Ar-O-는 레조르시놀, 하이드로퀴논, 4,4'-바이페놀, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 3,3'-바이페놀, 4,4'-디하이드록시페닐 에테르, 4,4'-디하이드록시디페닐설폰, 9,9-디하이드록시페닐 플루오린,

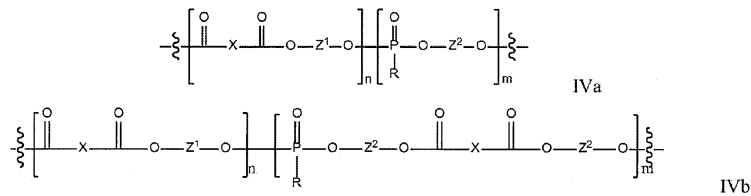
1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3,3-디메틸-5-메틸사이클로헥산, 4,4'-디하이드록시벤조페논, 4,4'-디하이드록시페닐 설파이드, 1-메틸-1-페닐 비스(4-하이드록시페닐)메탄, 비스(3-하이드록시페닐)메탄, 비스(4-하이드록시페닐)메탄, 9,9-비스(3-메틸-4-하이드록시페닐)플루오렌, 9,9-비스(3,5-디메틸-4-하이드록시페닐)플루오렌, 1,4-비스[(4-하이드록시페닐)-2-프로필]벤젠, 1,4-비스[(4-하이드록시페닐)-3,5-디메틸페닐]-2-프로필벤젠, 4,4'-비스(4-하이드록시페닐)디페닐 메탄, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)헥사플루오로이소프로필리덴, 1-트리플루오로메틸-1-페닐 비스(4-하이드록시페닐)메탄, 및 이들의 조합물로 이루어진 군에서 선택된 비스페놀로부터 유도되는 것인 폴리에스테르 코-포스포네이트.

### 청구항 33

제28항에 있어서, X는 나프탈렌 또는 페닐이고, Z<sup>1</sup>은 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 또는 펜텐이고, Ar은 레조르시놀, 하이드로퀴논, 또는 비스페놀 A로부터 유도되는 것인 폴리에스테르 코-포스포네이트.

### 청구항 34

화학식 IV의 폴리에스테르 코-포스포네이트:



(화학식에서:

각 X는, 독립적으로, C<sub>1-20</sub> 알킬렌, C<sub>2-20</sub> 알케닐렌, C<sub>2-20</sub> 알키닐렌, C<sub>5-20</sub> 사이클로알킬렌, 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴렌이고;

각 Z<sup>1</sup>은, 독립적으로, C<sub>1-20</sub> 알킬렌, C<sub>2-20</sub> 알케닐렌, C<sub>2-20</sub> 알키닐렌, 및 C<sub>5-20</sub> 사이클로알킬렌이고;

각 Z<sup>2</sup>는, 독립적으로, C<sub>1-20</sub> 알킬렌, C<sub>2-20</sub> 알케닐렌, C<sub>2-20</sub> 알키닐렌, 및 C<sub>5-20</sub> 사이클로알킬렌이고;

각 n은, 독립적으로, 1 내지 약 100의 정수이고;

각 m은, 독립적으로, 1 내지 약 100의 정수임).

### 청구항 35

제34항에 있어서,  $\text{—O—C(=O)—X—C(=O)—O—}$ 는 아디프산, 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌 디카복실산, 디메틸 테레프탈레이트, 디메틸 이소프탈레이트, 디메틸 나프탈레이트, 및 이들의 조합물로 이루어진 군에서 선택된 화합물로부터 유도되는 것인 폴리에스테르 코-포스포네이트.

### 청구항 36

제34항에 있어서, Z<sup>1</sup>은 C<sub>1-20</sub> 알킬렌인 폴리에스테르 코-포스포네이트.

### 청구항 37

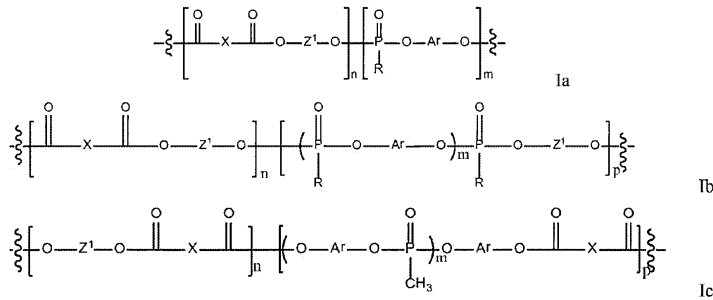
제34항에 있어서, Z<sup>2</sup>는 C<sub>1-20</sub> 알킬렌인 폴리에스테르 코-포스포네이트.

### 청구항 38

제34항에 있어서, X는 나프탈렌 또는 페닐이고, Z<sup>1</sup> 및 Z<sup>2</sup>는 독립적으로 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 또는 펜텐인 폴리에스테르 코-포스포네이트.

### 청구항 39

화학식 Ia, Ib, Ic의 폴리에스테르 코-포스포네이트, 또는 이들의 조합물:



(화학식에서:

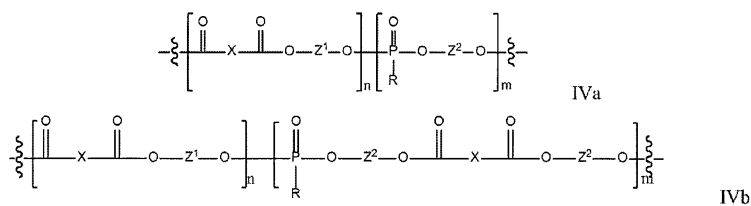
각 X는, 독립적으로, C<sub>1-20</sub> 알킬렌, C<sub>2-20</sub> 알케닐렌, C<sub>2-20</sub> 알키닐렌, C<sub>5-20</sub> 사이클로알킬렌, 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴렌이고;

각 Z<sup>1</sup>은, 독립적으로, C<sub>1-20</sub> 알킬렌, C<sub>2-20</sub> 알케닐렌, C<sub>2-20</sub> 알키닐렌, C<sub>5-20</sub> 사이클로알킬렌, 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴렌이고;

각 Ar은, 독립적으로, 방향족 기이고; 각 n은, 독립적으로, 1 내지 약 100의 정수이고; 각 m은, 독립적으로, 1 내지 약 20의 정수이고;

각 p는, 독립적으로, 약 1 내지 약 100의 정수임)

화학식 IVa, IVb의 폴리에스테르 코-포스포네이트, 또는 이들의 조합물:



(화학식에서:

각 X는, 독립적으로, C<sub>1-20</sub> 알킬렌, C<sub>2-20</sub> 알케닐렌, C<sub>2-20</sub> 알키닐렌, C<sub>5-20</sub> 사이클로알킬렌, 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴렌이고;

각 Z<sup>1</sup>은, 독립적으로, C<sub>1-20</sub> 알킬렌, C<sub>2-20</sub> 알케닐렌, C<sub>2-20</sub> 알키닐렌, 및 C<sub>5-20</sub> 사이클로알킬렌이고;

각 Z<sup>2</sup>는, 독립적으로, C<sub>1-20</sub> 알킬렌, C<sub>2-20</sub> 알케닐렌, C<sub>2-20</sub> 알키닐렌, 및 C<sub>5-20</sub> 사이클로알킬렌이고;

각 n은, 독립적으로, 1 내지 약 100의 정수이고;

각 m은, 독립적으로, 1 내지 약 100의 정수임).

로 이루어진 군에서 선택된 폴리에스테르 코-포스포네이트 적어도 1종을 포함하는 조성물.

#### 청구항 40

제39항에 있어서, 활석, 실리카, 점토, 흙드 또는 연속 유리 섬유, 금속 섬유, 유기 섬유, 아라미드 섬유, 탄소 섬유, 탄소 나노섬유, 세라믹 섬유, 계면활성제 또는 유기 바인더, 중합성 바인더, 가교제, 커플링제, 희석제, 적하방지제, 플루오르화 폴리올레핀, 실리콘 및 윤활제, 몰드 이형제, 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트, 조핵제, 대전방지제, 도전성 블랙, 카본 블랙, 그래파이트, 그래핀, 산화그래핀, 카본 나노튜브, 탄소 버키볼(공 모양의 탄소 분자), 유기 대전방지제, 폴리알킬렌 에테르, 알킬설포네이트, 퍼플루오로 설펜산, 퍼플루오르부탄 설펜산 칼륨 염, 폴리아미드-함유 중합체, 촉매, 착색제, 잉크, 염료, 향산화제, 안정화제, 금속 포스포네이트, 멜라민 시아누레이트, 멜라민 유도체, 난연제, 또는 이들의 조합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제를 더 포함하는 조성물.

#### 청구항 41

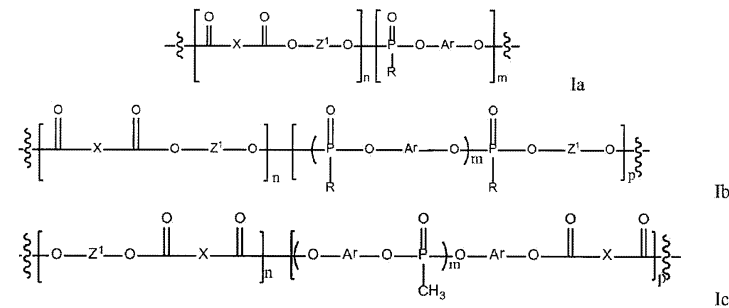
제39항에 있어서, 1종 이상의 엔지니어링 중합체를 더 포함하는 조성물.

#### 청구항 42

제39항에 있어서, 폴리카보네이트, 에폭시-유도 중합체, 폴리에폭시, 벤족사진, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에스테르, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트), 및 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 불포화 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리스티렌, 폴리우레아, 폴리우레탄, 폴리포스포네이트, 폴리포스페이트, 폴리(아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌), 폴리이미드, 폴리아릴레이트, 폴리(아릴렌 에테르), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리(비닐 에스테르), 염화 폴리비닐, 비스말레이미드 중합체, 다가무수물, 액정 중합체, 및 셀룰로오스 중합체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 중합체를 더 포함하는 조성물.

#### 청구항 43

화학식 Ia, Ib, Ic의 폴리에스테르 코-포스포네이트, 또는 이들의 조합물:



(화학식에서:

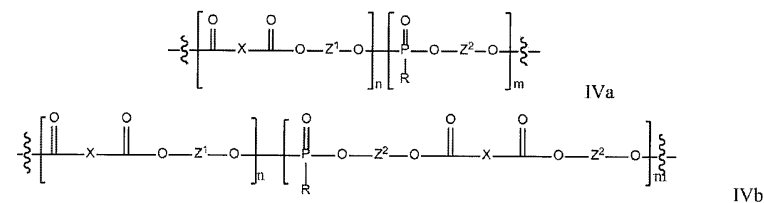
각 X는, 독립적으로, C<sub>1-20</sub> 알킬렌, C<sub>2-20</sub> 알케닐렌, C<sub>2-20</sub> 알키닐렌, C<sub>5-20</sub> 사이클로알킬렌, 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴렌이고;

각 Z'<sup>1</sup>은, 독립적으로, C<sub>1-20</sub> 알킬렌, C<sub>2-20</sub> 알케닐렌, C<sub>2-20</sub> 알키닐렌, C<sub>5-20</sub> 사이클로알킬렌, 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴렌이고;

각 Ar은, 독립적으로, 방향족 기이고; 각 n은, 독립적으로, 1 내지 약 100의 정수이고; 각 m은, 독립적으로, 1 내지 약 20의 정수이고;

각 p는, 독립적으로, 약 1 내지 약 100의 정수임)

화학식 IVa, IVb의 폴리에스테르 코-포스포네이트, 또는 이들의 조합물:



(화학식에서:

각 X는, 독립적으로, C<sub>1-20</sub> 알킬렌, C<sub>2-20</sub> 알케닐렌, C<sub>2-20</sub> 알키닐렌, C<sub>5-20</sub> 사이클로알킬렌, 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴렌이고;

각 Z'<sup>1</sup>은, 독립적으로, C<sub>1-20</sub> 알킬렌, C<sub>2-20</sub> 알케닐렌, C<sub>2-20</sub> 알키닐렌, 및 C<sub>5-20</sub> 사이클로알킬렌이고;

각 Z'<sup>2</sup>는, 독립적으로, C<sub>1-20</sub> 알킬렌, C<sub>2-20</sub> 알케닐렌, C<sub>2-20</sub> 알키닐렌, 및 C<sub>5-20</sub> 사이클로알킬렌이고;

각 n은, 독립적으로, 1 내지 약 100의 정수이고;



각  $m$ 은, 독립적으로, 1 내지 약 100의 정수임).

로 이루어진 군에서 선택된 폴리에스테르 코-포스포네이트 적어도 1종을 포함하는 제조 물품.

#### 청구항 44

제43항에 있어서, 활석, 실리카, 점토, 흙드 또는 연속 유리 섬유, 금속 섬유, 유기 섬유, 아라미드 섬유, 탄소 섬유, 탄소 나노섬유, 세라믹 섬유, 계면활성제 또는 유기 바인더, 중합성 바인더, 가교제, 커플링제, 희석제, 적하방지제, 플루오르화 폴리올레핀, 실리콘 및 윤활제, 몰드 이형제, 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트, 조핵제, 대전방지제, 도전성 블랙, 카본 블랙, 그래파이트, 그래핀, 산화그래핀, 카본 나노튜브, 탄소 버키볼(공 모양의 탄소 분자), 유기 대전방지제, 폴리알킬렌 에테르, 알킬설포네이트, 퍼플루오로 설푼산, 퍼플루오르부탄 설푼산 칼륨 염, 폴리아미드-함유 중합체, 촉매, 착색제, 잉크, 염료, 항산화제, 안정화제, 금속 포스포네이트, 멜라민 시아누레이트, 멜라민 유도체, 난연제, 또는 이들의 조합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제를 더 포함하는 제조 물품.

#### 청구항 45

제43항에 있어서, 1종 이상의 엔지니어링 중합체를 더 포함하는 제조 물품.

#### 청구항 46

제43항에 있어서, 폴리카보네이트, 에폭시-유도 중합체, 폴리에폭시, 벤족사진, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에스테르, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트), 및 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 불포화 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리스티렌, 폴리우레아, 폴리우레탄, 폴리포스포네이트, 폴리포스페이트, 폴리(아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌), 폴리이미드, 폴리아릴레이트, 폴리(아릴렌 에테르), 폴리(에틸렌), 폴리프로필렌, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리(비닐 에스테르), 염화 폴리비닐, 비스말레이미드 중합체, 다가무수물, 액정 중합체, 및 셀룰로오스 중합체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 중합체를 더 포함하는 제조 물품.

#### 청구항 47

제43항에 있어서, 사출성형된 물품, 병, 압출 시트, 필름, 방수포, 카누, 액정 디스플레이, 홀로그램, 필터, 유전체 막, 전선용 절연재, 절연 테이프, 포장용 재료, 보호용 재료, 필름 및 몰딩재로 이루어진 군에서 선택되는 것인 제조 물품.

#### 청구항 48

제43항에 있어서, 섬유, 직물, 방직사, 직조 또는 부직조 제품 중에서 선택되는 것인 제조 물품.

#### 청구항 49

제43항에 있어서, 가정용품인 제조 물품.

#### 청구항 50

제43항에 있어서, 카펫, 천 덮개, 직물, 의류, 로프 및 벨트로 이루어진 군에서 선택되는 제조 물품.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조:

[0002] 본원은 2012년 6월 29일에 "올리고머성 포스포네이트를 포함한 난연성 폴리에스테르 조성물 및 그의 제조 방법"이란 제목으로 출원된, 미국가출원 제61/666,005호의 우선권을 주장하며, 그 전체 내용을 본원에 참조로 통합한다.

[0003] 정부 권리: 해당사항 없음

[0004] 공동 연구 계약자: 해당사항 없음

[0005] 컴팩트 디스크로 제출된 자료의 인용을 통한 포함 여부: 해당사항 없음

[0006] 배경기술: 해당사항 없음

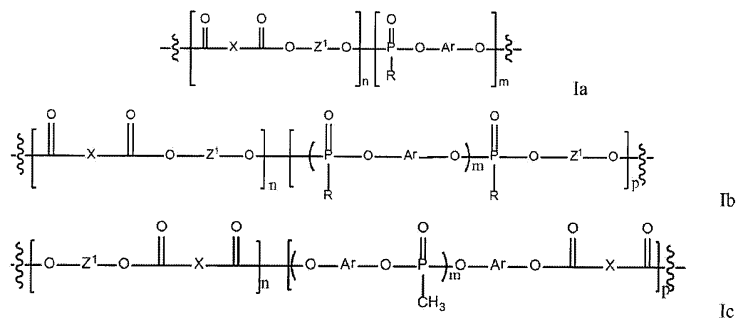
## 배경 기술

[0007] 일반적으로는 폴리에스테르 수지 및 섬유의 다른 물성들, 이를테면 가공성, 용융 방사 능력, 및 기계적 특성을 열화시키지 않으면서 폴리에스테르 수지 및 섬유에 내화성을 부여하는 작업은 매우 까다롭다. 또한, 폴리에스테르로부터 소분자 난연제가 침출되어 환경을 오염시킬 수 있으며, 이에 따라 많은 나라에서는 특정 난연제의 사용을 금지하였다. 따라서, 용융가공성, 강도, 탄성률, 및 염색 및 열-고정(열-경화) 특성을 열화시키지 않으면서 환경친화적인 방식으로 폴리에스테르 섬유에 내화성을 제공하는 것이 필요하다고 인식하고 있다.

[0008] 난연성 폴리에스테르는 폴리에스테르 내 잔여 산성기로 인한 분해 현상에 내성을 가져야 하고, 장기간 치수안정성을 나타내야 하며, 최종 섬유에서 양호한 염색성을 가져야 하고, 양호한 기계적 특성을 나타내야 한다. 폴리에스테르의 높은 가공 온도와, 난연제 첨가에 따른 물리적 특성(이를테면, 용융점도)의 민감도로 인해 난연성 폴리에스테르에 대한 요구 사항들은 일부 엄격하다. 예를 들어, 소분자 난연제는 종종 폴리에스테르의 용융점도를 높여, 폴리에스테르의 용융 가공성을 저하시키므로, 용융 방사로 섬유를 만드는 일을 더욱 어렵게 만든다. 난연제의 독성에 대한 규제 및 시간이 흐르면서 난연제가 환경에 침출되는 현상을 줄이는 것과 더불어 상기 난제들은 위의 요구사항들을 모두 충족시키는 것을 극심하게 어렵게 만들었다.

## 발명의 내용

[0009] 본 발명의 다양한 구현예는 폴리에스테르 코-포스포네이트, 및 폴리에스테르 코-포스포네이트를 포함한 중합체 블렌드에 관한 것이다. 일부 구현예에서, 폴리에스테르 코-포스포네이트는 화학식 Ia, Ib, Ic의 화합물 또는 이들의 조합물일 수 있다:



[0010]

[0011] 화학식에서, 각 X는, 독립적으로, C<sub>1-20</sub> 알킬렌, C<sub>2-20</sub> 알케닐렌, C<sub>2-20</sub> 알키닐렌, C<sub>5-20</sub> 사이클로알킬렌, 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴렌이고; 각 Z'은, 독립적으로, C<sub>1-20</sub> 알킬렌, C<sub>2-20</sub> 알케닐렌, C<sub>2-20</sub> 알키닐렌, C<sub>5-20</sub> 사이클로알킬렌, 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴렌이고; 각 Ar은, 독립적으로, 방향족 기이고; 각 n은, 독립적으로, 1 내지 약 100의 정수이고; 각 m은, 독립적으로, 1 내지 약 20의 정수이고; 각 p는, 독립적으로, 약 1 내지 약 100의 정수이다.

[0012]

일부 구현예에서, -O-Ar-O-는 1개 이상의, 임의로 치환되는 아릴 고리를 갖는 디하이드록시 화합물로부터 유도될 수 있고; 일부 구현예에서, -O-Ar-O-는 레조르시놀, 하이드로퀴논, 4,4'-바이페놀, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 3,3'-바이페놀, 4,4'-디하이드록시페닐 에테르, 4,4'-디하이드록시디페닐설펜, 9,9-디하이드록시페닐 플루오린, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3,3-디메틸-5-메틸사이클로hex산, 4,4'-디하이드록시벤조페논, 4,4'-디하이드록시페닐 설파이드, 1-메틸-1-페닐 비스(4-하이드록시페닐)메탄, 비스(3-하이드록시페닐)메탄, 비스(4-하이드록시페닐)메탄, 9,9-비스(3-메틸-4-하이드록시페닐)플루오렌, 9,9-비스(3,5-디메틸-4-하이드록시페닐)플루오린, 1,4-비스[(4-하이드록시페닐)-2-프로필]벤젠, 1,4-비스[(4-하이드록시페닐)-3,5-디메틸페닐]-2-프로필벤젠, 4,4'-비스(4-하이드록시페닐)디페닐 메탄, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)헥사플루오로이소프로필렌, 1-트리플루오로메틸-1-페닐 비스(4-하이드록시페닐)메탄, 및 이들의 조합물로 이루어진 군에서 선택된 비스페놀

로부터 유도될 수 있다. 특정 구현예에서,  $\text{O}=\text{C}-\text{X}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 는 아디프산, 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌 디카복실산, 디메틸 테레프탈레이트, 디메틸 이소프탈레이트, 디메틸 나프탈레이트, 및 이들의 조합물로 이루어

[0014]

[0015]

[0016]

[0017]

[0018]

- 11 -

탄 설펜산 칼륨 염, 폴리아미드-함유 중합체, 촉매, 착색제, 잉크, 염료, 향산화제, 안정화제, 금속 포스포네이트, 멜라민 시아누레이트, 멜라민 유도체, 난연제, 또는 이들의 조합물이 있지만, 이에 한정되지 않는다. 특정 구현예에서, 조성물은 1종 이상의 엔지니어링 중합체를 포함할 수 있고, 다양한 구현예에 의하면 상기 1종 이상의 엔지니어링 중합체는 비제한적으로 폴리카보네이트, 에폭시-유도 중합체, 폴리에폭시, 벤족사진, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에스테르, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트), 및 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 불포화 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리스티렌, 폴리우레아, 폴리우레탄, 폴리포스포네이트, 폴리포스페이트, 폴리(아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌), 폴리이미드, 폴리아릴레이트, 폴리(아릴렌 에테르), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리(비닐 에스테르), 염화 폴리비닐, 비스말레이미드 중합체, 다카무수물, 액정 중합체, 및 셀룰로오스 중합체를 포함할 수 있다.

[0019]

전술된 폴리에스테르 코-포스포네이트를 포함하여 제조되는 물품의 유형에 대한 제한은 없으며, 일부 구현예에서 물품은, 예를 들어, 사출성형된 물품, 병, 압출 시트, 필름, 방수포, 카누, 액정 디스플레이, 홀로그램, 필터, 유전체 막, 전선용 절연재, 절연 테이프, 포장용 재료, 보호용 재료, 필름 및 몰딩재 중에서 선택될 수 있다. 몇몇 구현예에 의하면, 물품은 섬유, 직물, 방적사, 직조 또는 부직조 제품 중에서 선택될 수 있다. 특정 구현예에서, 물품은 가정용품일 수 있다. 몇몇 구현예에서, 물품은 카페트, 천 덮개(upholstery), 직물, 의류, 로프 및 벨트일 수 있다.

[0020]

또 다른 구현예는 적어도 1종의 디올과 적어도 1종의 디카복실산 또는 적어도 1종의 디에스테르를 조합하여 반응 혼합물을 형성하는 단계; 상기 반응 혼합물을 반응시키는 단계; 및 상기 반응 혼합물에 적어도 1종의 포스포네이트를 도입하여, 포스포네이트를 폴리에스테르에 혼입시켜 폴리에스테르 코-포스포네이트를 형성하는 단계를 포함하는, 폴리에스테르 코-포스포네이트의 제조 방법에 관한 것이다. 몇몇 구현예에서, 상기 방법은 회분식 공정이거나 연속식 공정일 수 있다. 특정 구현예에서, 상기 방법은 반응 혼합물에 적어도 1종의 AB 단량체를 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있다. 다양한 구현예에서, 상기 방법은 반응 혼합물에 촉매를 도입하는 단계를 더 포함할 수 있다. 몇몇 구현예에 의하면, 포스포네이트는 반응 혼합물의 약 1 중량% 내지 약 80 중량%일 수 있다. 일부 구현예에서, 포스포네이트는 디아릴 알킬 포스포네이트일 수 있고, 일부 구현예에서, 포스포네이트는 디페닐 메틸 포스포네이트일 수 있다. 몇몇 구현예에서, 포스포네이트는 올리고머성 포스포네이트일 수 있고, 특정 구현예에서, 포스포네이트는 디페닐 메틸 포스포네이트 및 비스페놀 A로부터 유도된 올리고머성 포스포네이트일 수 있다. 일부 구현예에서, 포스포네이트는 폴리포스포네이트일 수 있고, 몇몇 구현예에서, 폴리포스포네이트는 디페닐 메틸 포스포네이트 및 비스페놀 A로부터 유도될 수 있다. 특정 구현예에서는 혼입 단계를 반응 단계 도중에 수행할 수 있으며, 몇몇 구현예에서는 도입 단계를 조합 단계 이전 또는 이후에 수행할 수 있다. 몇몇 구현예에 의하면, 디올은 1,4-사이클로헥실디메탄올, 1,4-부탄 디올, 1,3-프로판 디올, 에틸렌 디올, 및 이들의 조합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, 일부 구현예에서, 디올은 에틸렌 글리콜일 수 있다. 다른 구현예에서, 디올은 4,4'-디하이드록시바이페닐, 하이드로퀴논, 레조르시놀, 메틸 하이드로퀴논, 클로로하이드로퀴논, 아세톡시하이드로퀴논, 니트로하이드로퀴논, 1,4-디하이드록시나프탈렌, 1,5-디하이드록시나프탈렌, 1,6-디하이드록시나프탈렌, 2,6-디하이드록시나프탈렌, 2,7-디하이드록시나프탈렌, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3-클로로페닐)프로판, 비스(4-하이드록시페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-3,5-디클로로페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-3,5-디브로모페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-3-클로로페닐)메탄, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로헥산, 비스(4-하이드록시페닐)케톤, 비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)케톤, 비스(4-하이드록시-3,5-디클로로페닐)케톤, 비스(4-하이드록시페닐) 설파이드, 및 비스(4-하이드록시페닐) 설펜으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 몇몇 구현예에서, 상기 적어도 1종의 디카복실산 또는 적어도 1종의 디에스테르는 아디프산, 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌 디카복실산, 및 이들의 조합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 적어도 1종의 디카복실산 또는 적어도 1종의 디에스테르는 디메틸 테레프탈레이트, 디메틸 이소프탈레이트, 디메틸 나프탈레이트, 및 이들의 조합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0021]

몇몇 구현예에서, 상기 방법은 폴리에스테르 코-포스포네이트에 1종 이상의 첨가제를 도입하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 다양한 구현예에서, 폴리에스테르 코-포스포네이트에 상기 1종 이상의 첨가제를 도입하는 단계는 반응 이전 또는 이후에 수행될 수 있다. 몇몇 구현예에서, 상기 방법은 폴리에스테르 코-포스포네이트를 펠렛화하는 단계를 더 포함할 수 있다. 다른 구현예에서, 상기 방법은 폴리에스테르 코-포스포네이트를 섬유로 방사시키는 단계를 더 포함할 수 있으며, 일부 구현예에서 이러한 방법들은 상기 섬유를 열 고정시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 몇몇 구현예에서는, 섬유 또는 열 고정된 섬유를 직물로 직조하거나, 또는 방직사로 가연(twist)시킬 수 있다. 몇몇 구현예의 방법은 폴리에스테르 코-포스포네이트를 엔지니어링 중합체, 이를테면, 가령,

폴리카보네이트, 에폭시-유도 중합체, 폴리에폭시, 벤족사진, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에스테르, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트), 및 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 불포화 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리스티렌, 폴리우레아, 폴리우레탄, 폴리포스포네이트, 폴리포스페이트, 폴리(아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌), 폴리이미드, 폴리아릴레이트, 폴리(아릴렌 에테르), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리(비닐 에스테르), 염화 폴리비닐, 비스말레이미드 중합체, 다가무수물, 액정 중합체, 및 셀룰로오스 중합체와 블렌딩 하는 단계를 포함할 수 있고, 몇몇 구현예에서, 엔지니어링 중합체는 폴리에스테르일 수 있다. 몇몇 구현예에서, 상기 방법은 활석, 실리카, 점토, 줌드 또는 연속 유리 섬유, 금속 섬유, 유기 섬유, 아라미드 섬유, 탄소 섬유, 탄소 나노섬유, 세라믹 섬유, 계면활성제 또는 유기 바인더, 중합성 바인더, 가교제, 커플링제, 회석제, 적하방지제, 플루오르화 폴리올레핀, 실리콘, 윤활제, 몰드 이형제, 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트, 조핵제, 대전방지제, 도전성 블랙, 카본 블랙, 그래파이트, 그래핀, 산화그라핀, 카본 나노튜브, 탄소 버키볼, 유기 대전방지제, 폴리알킬렌 에테르, 알킬설포네이트, 퍼플루오로 설포산, 퍼플루오로부터 설포산 칼륨 염, 폴리아미드-함유 중합체, 촉매, 착색제, 잉크, 염료, 항산화제, 안정화제, 금속 포스포네이트, 멜라민 시아누레이트, 멜라민 유도체, 난연제, 또는 이들의 조합물을 포함하지만 이에 한정되지 않는 1종 이상의 첨가제와 폴리에스테르 코-포스포네이트와 혼합하는 단계를 더 포함할 수 있다. 특정 구현예에서, 상기 방법은 중합체 블렌드 또는 첨가제-함유 폴리에스테르 코-포스포네이트 또는 첨가제-함유 블렌드를 섬유 또는 방적사로 각각 방사 또는 가연시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0022]

도면의 간단한 설명: 해당사항 없음

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023]

본 발명의 조성물 및 방법을 기재하기 전에, 상기 조성물 및 방법은 가변적일 수 있기 때문에 기재된 특별한 조성물, 방법론 또는 프로세스에 한정되지 않는다는 것을 이해해야 한다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어는, 특별한 버전들 또는 구현예들만을 기재하는 목적을 위한 것이지, 본 발명의 조성물 및 방법의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니며, 본 발명의 조성물 및 방법은 첨부된 특허청구범위에 의해서만 한정될 수 있음을 이해해야 한다. 달리 정의되지 않으면, 본원에 사용된 모든 기술 및 과학 용어들은 당업자에게 통상적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 지닌다. 본 발명의 구현예를 실시 또는 시험하는데 있어서 본원에 기술된 것들과 유사하거나 동등한 모든 방법들 및 재료들을 사용할 수 있기는 하지만, 바람직한 방법들, 디바이스들, 및 재료들을 이하에 설명하기로 한다. 본원에 언급된 모든 공보는 그 전체로 본원에 참조로 통합되었다. 본원의 어느 것도 선행 발명으로 인한 이러한 교시 내용에 앞서는 자격이 없다는 것을 인정하는 것으로 해석해서는 안 된다. 위에 기재된 본 발명의 내용은 본 발명의 각각의 설명된 구현예 또는 모든 가능한 실시예를 설명하고자 한 것은 아니다. 하기 상세한 설명은 이들 구현예를 특별히 예시한다.

[0024]

또한 본원의 상세한 설명 및 첨부된 특허청구범위에 사용되는, 단수 형태 "하나(한)(a, an)", "상기(the)"는, 문맥상 달리 명확히 지시되지 않는 한, 복수를 언급하는 것을 포함하는 것임을 주목해야 한다. 따라서, 예를 들면, "하나의 연소 챔버"를 언급할 경우, 이는 "하나 이상의 연소 챔버들" 및 당업자들에게 공지된 이와 동등한 것들에 대해 언급하는 것이다.

[0025]

"임의의(선택적인)" 또는 "임의로(선택적으로)"는, 그 다음에 기재되는 사건 또는 상황이 발생하거나 발생하지 않을 수 있다는 것과, 상기 기재사항이 상기 사건이 발생한 사례들 및 상기 사건이 발생하지 않은 사례들을 포함한다는 것을 의미한다.

[0026]

"실질적으로 ...을 전혀"는, 그 다음에 기재되는 사건이, 몇몇 구현예에서, 매번 최대 약 10% 미만의 횟수로 발생할 수 있거나, 또는 그 다음에 기재되는 성분이 전체 조성물의 최대 약 10% 미만일 수 있고, 다른 구현예에서는 최대 약 5% 미만, 또 다른 구현예에서는 최대 약 1% 미만일 수 있다는 것을 의미한다.

[0027]

"지방족 디올"이란 표현은 적어도 2개의 결합된 하이드록실 치환기를 가진 임의의 지방족 또는 우세적으로 지방족인 화합물을 포괄하고자 한다. 지방족 디올은 하이드록실 말단기를 가진 텔레킬릭 에스테르 올리고머 또는 하이드록실 말단기를 가진 임의의 텔레킬릭 올리고머, 디올 단량체, 이를테면 1,4-사이클로헥실디메탄올, 1,4-부탄 디올, 1,3-프로판 디올 및 에틸렌 디올을 포함할 수 있다. 디올 관능기는 트리메틸실릴기 형태로 보호될 수 있다.

[0028]

"방향족 디올"이란 용어는 적어도 2개의 결합된 하이드록실 치환기를 가진 임의의 방향족 또는 우세적으로 방향족인 화합물을 포괄하고자 한다. 일부 구현예에 의하면, 방향족 디올은 2개 이상의 페놀성 하이드록실기를 가질 수 있다. 방향족 디올의 예로, 4,4'-디하이드록시바이페닐, 하이드로퀴논, 레조르시놀, 메틸 하이드로퀴논, 클



로로하이드로퀴논, 아세톡시하이드로퀴논, 니트로하이드로퀴논, 1,4-디하이드록시나프탈렌, 1,5-디하이드록시나프탈렌, 1,6-디하이드록시나프탈렌, 2,6-디하이드록시나프탈렌, 2,7-디하이드록시나프탈렌, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3-클로로페닐)프로판, 비스(4-하이드록시페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-3,5-디클로로페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-3,5-디브로모페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-3-클로로페닐)메탄, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로헥산, 비스(4-하이드록시페닐)케톤, 비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)케톤, 비스(4-하이드록시-3,5-디클로로페닐)케톤, 비스(4-하이드록시페닐) 설페이드 및 비스(4-하이드록시페닐)설펜, 페놀프탈레인, 4,4'-티오디페놀, 4,4'-설폰디페놀, 4,4'-디하이드록시디페닐 에테르 또는 3,3,5-트리메틸사이클로헥실디페놀이 있지만, 이에 한정되지 않는다. 몇몇 구현예에서는 단일 방향족 디올을 사용하기도 하며, 다른 구현예에서는 이러한 방향족 디올의 각종 조합물을 폴리에스테르에 혼입시키기도 한다. 일부 구현예에서는, 방향족 디올로, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 하이드로퀴논, 레조르시놀, 2,6-디하이드록시나프탈렌, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3,3,5-트리메틸-사이클로헥산 (TMC 비스페놀) 및 비스(4-하이드록시페닐)설펜을 사용할 수 있다. 또 다른 구현예에서, 디올 관능기는 트리메틸실릴기 형태일 수 있다.

[0029]

폴리에스테르는 AB 단량체를 사용하여 합성될 수 있다. "AB 단량체"란 용어는 폴리에스테르를 형성하도록 반응할 수 있는 임의의 이관능성 단량체를 포괄하고자 한다. 그 예로, 적어도 하이드록실기 또는 보호된 하이드록실기를 각각 하나와, 하나의 카복실산, 에스테르, 산 할로겐화물 또는 다른 카복실산 유도체 기를 가진 하이드록시카복실산 또는 그의 유도체(즉, 산 할로겐화물, 에스테르, 무수물)가 있지만, 이에 한정되지 않는다. 그 예로, 파라-하이드록시벤조산, 메타-하이드록시벤조산, 2-하이드록시-6-나프토산, 2-하이드록시-3-나프토산, 1-하이드록시-4-나프톨산, 4-하이드록시-4'-카복시디페닐 에테르, 2,6-디클로로-파라-하이드록시벤조산, 2-디클로로-파라-하이드록시벤조산, 2,6-디플루오로-파라-하이드록시벤조산 및 4-하이드록시-4'-바이페닐카복실산이 있을 수 있지만, 이에 한정되지 않는다. 방향족 디올과 지방족 디올의 경우, 이들 화합물은 개별적으로, 또는 2종 이상의 다른 방향족 하이드록시카복실산과의 조합물 형태로 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 방향족 하이드록시카복실산은 파라-하이드록시벤조산, 2-하이드록시-6-나프토산, 또는 이들의 조합물일 수 있다. 추가 AB 단량체로서, 환형 락톤, 이를테면 카프롤락톤 및 기타, 락타이드, 이를테면 락타이드 및 기타가 포함될 수 있다. AB 단량체는 단독으로, 또는 서로 조합된 형태로, 또는 폴리에스테르 합성을 위한 다른 단량체들과 조합된 형태로 사용될 수 있다.

[0030]

"디카복실산"이란 용어는 적어도 2개의 결합된 카복실산 치환기 또는 카복실산기의 유도체, 이를테면 무수물, 에스테르, 산 할로겐화물 등을 가진 임의의 방향족 또는 지방족 화합물을 포괄하고자 한다. 그 예로, 아디프산, 디메틸 테레프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산, 및 나프탈렌 디카복실산 또는 그의 유도체가 있지만, 이에 한정되지 않는다. 유도체는 디메틸 테레프탈레이트, 디메틸 이소프탈레이트, 및 디메틸 나프탈레이트를 포함할 수 있다.

[0031]

"알킬" 또는 "알킬기"란 용어는, 탄소수 1 내지 20의 분지형 또는 비분지형 탄화수소기를 가리키며, 예를 들면, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, 옥틸, 데실, 테트라데실, 헥사데실, 에이코실, 테트라코실 등이 있지만, 이에 한정되지 않는다. "사이클로알킬" 또는 "사이클로알킬기"는 탄화수소의 탄소들 모두 또는 이들 중 일부가 고리 형태로 배열된 분지형 또는 비분지형 탄화수소이며, 예를 들면, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 메틸사이클로헥실 등이 있지만, 이에 한정되지 않는다. "저급 알킬"이란 용어는 탄소수 1 내지 10의 알킬기를 포함한다.

[0032]

"아릴" 또는 "아릴기"란 용어는 적어도 1개의 고리가 성질상 방향족인, 하나 이상의 축합 고리로 구성된 1가 방향족 탄화수소 라디칼 또는 기이다. 아릴은, 페닐 고리계, 나프틸 고리계, 비페닐 고리계 등을 포함할 수 있지만 이에 한정되지 않는다. 상기 아릴기는, 치환되지 않거나 또는 각종 치환기에 의해 치환될 수 있으며, 이러한 치환기로는 알킬, 알케닐, 할로겐화물, 벤질 에테르, 알킬 에테르, 방향족 에테르, 니트로, 시아노 등 및 이들의 조합물이 있지만 이에 한정되지 않는다.

[0033]

"치환기"는 화합물 내의 수소를 대체하는 분자기를 의미하며, 트리플루오로메틸, 니트로, 시아노, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬, 방향족 또는 아릴, 할로겐화물(F, Cl, Br, I), C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬 에테르, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬 에스테르, 벤질 할로겐화물, 벤질 에테르, 방향족 또는 아릴 에테르, 하이드록시, 알콕시, 아미노, 알킬아미노(-NHR'), 디알킬아미노(-NR'R'')를 포함하거나, 또는 디아릴 알킬포스포네이트의 형성을 방해하지 않는 다른 관능기를 포함할 수 있지만 이에 한정되지 않는다.

- [0034] 본원에 정의되는 바와 같이, "아릴올" 또는 "아릴올기"는, 아릴 고리 위에 하이드록실, OH, 치환기를 갖는 아릴기이다. 아릴올의 비제한적인 예로, 페놀, 나프탈렌올 등이 있다. 매우 다양한 아릴올이 본 발명의 구현예에 사용될 수 있으며 상업적으로 입수가능하다.
- [0035] "알칸올" 또는 "알칸올기"란 용어는 적어도 1개의 하이드록실 치환기를 갖는 탄소수 1 내지 20 또는 그 이상의 알킬을 포함한 화합물을 가리킨다. 알칸올의 예로, 메탄올, 에탄올, 1- 및 2-프로판올, 1,1-디메틸에탄올, 헥산올, 옥탄올 등이 있지만, 이에 한정되지 않는다. 알칸올기는 전술된 바와 같은 치환기에 의해 임의로 치환될 수 있다.
- [0036] "알켄올" 또는 "알켄올기"란 용어는 적어도 1개의 하이드록실 치환기를 갖는 탄소수 2 내지 20 또는 그 이상의 알켄을 포함한 화합물을 의미한다. 상기 하이드록실은 2개의 이성질체 구조(시스 또는 트랜스)로 배치될 수 있다. 알켄올은, 전술된 바와 같은 1개 이상의 치환기에 의해 추가로 치환될 수 있으며, 본 발명의 몇몇 구현예에서는 알칸올 대신 사용되기도 한다. 알켄올은 당업자들에게 공지되어 있으며, 대부분이 쉽게 상업적으로 입수가능하다.
- [0037] 본원에 사용되는 바와 같이, "약"이란 용어는 사용된 수의 값의 플러스 또는 마이너스 10%를 의미한다. 따라서, 약 50%란 45% 내지 55% 범위를 의미한다.
- [0038] 본원에 사용되는 바와 같이, "난연성", "내염성", "내화성의", 또는 "내화성"이란 용어들은 한계산소지수(LOI) 27 이상을 나타내는 조성물을 의미한다. "난연성", "내염성", "내화성의", 또는 "내화성"은 또한 텍스타일 조성물에 대한 화염 참조 표준 ASTM D6413-99, 화염 지속 시험(flame persistent test) NF P 92-504, 및 내염성 섬유 및 텍스타일에 대한 유사한 표준들을 가리킬 수 있다. 내화성은 또한 UL 시험(Subject 94)에 따라서 잔염 시간을 측정함으로써 시험할 수 있다. 이러한 시험에서, 시험된 재료에는, 10개의 시험용 시편으로 얻어진 결과에 근거하여 UL-94 V-0, UL-94 V-1 및 UL-94 V-2 등급들이 매겨진다. 이러한 UL-94-V-등급 각각에 대한 기준을 요약하자면 아래와 같다:
- [0039] UL-94 V-0: 발화 불꽃의 제거 후 각각의 시험용 시편에 대한 평균 연소 및/또는 잔신연소가 10초를 넘지 않아야 하며, 상기 시험용 시편들 중의 어느 것도 탈지면을 발화시키는 용융 적하물을 전혀 떨어뜨리지 말아야 한다.
- [0040] UL-94 V-1: 발화 불꽃의 제거 후 각각의 시험용 시편에 대한 평균 연소 및/또는 잔신연소가 30초를 넘지 않아야 하며, 상기 시험용 시편들 중의 어느 것도 탈지면을 발화시키는 용융적하물을 전혀 떨어뜨리지 말아야 한다.
- [0041] UL-94 V-2: 발화 불꽃의 제거 후 각각의 시험용 시편에 대한 평균 연소 및/또는 잔신연소가 30초를 넘지 않아야 하며, 시험용 시편들은 탈지면을 발화시키는 불꽃 입자들을 떨어뜨린다.
- [0042] 내화성은 또한 잔염 시간을 측정함으로써 시험할 수 있다. 이들 시험 방법은, 화염에 노출되었을 때의 재료의 표면 난연성을 측정하기 위해 복사열 에너지의 규정된 레벨에 노출되었을 때의 재료의 표면 난연성을 측정 및 비교하는 실험실 시험 과정을 제공한다. 본 시험은 평가 대상 재료 또는 조립체의, 가능한 최대로, 대표적 소형 시편들을 사용하여 수행된다. 표면을 따라서 이동하는 불꽃의 속도는 시험 하에서의 재료, 생성물 또는 조립체의 물리적 및 열적 특성, 시편 설치 방법 및 배향, 화염 또는 열 노출의 유형 및 레벨, 공기의 이용 가능성, 및 주위 외장의 특성에 좌우된다. 상이한 시험 조건들이 치환되거나 최종-사용 조건들이 변경된다면, 측정되는 화염-시험-반응 특성들에서의 변화들을 이러한 시험으로, 또는 이러한 시험으로부터 예측하는 일이 항상 가능하지 않을 수도 있다. 따라서, 해당 결과는 이러한 과정에서 설명된 화염 시험 노출 조건에서만 유효하다. 폴리에스테르에 대해 난연성을 부여하는 최신 기술의 접근법은 첨가제, 예를 들면, 브롬화 화합물, 또는 알루미늄 및/또는 인-함유 화합물을 사용하는 것이다. 폴리에스테르와 함께 첨가제를 사용하면 그로부터 생산되는 섬유들의 가공 특성 및/또는 기계적 성능에 유해한 영향이 미칠 수 있다. 게다가, 이들 화합물 중 몇몇은 독성이 있고, 시간이 지나면서 환경으로 침출되므로, 이들의 사용이 덜 바람직하게 될 수 있다. 몇몇 국가에서는 환경에 대한 염려 때문에 특정 브롬화 첨가제 및 알루미늄 및/또는 인-함유 첨가제들의 사용을 단계적으로 폐지하고 있는 실정이다.
- [0043] 본원에 사용되는 바와 같이 "인성"이란 용어는 재료가 응력이나 충격을 받았을 때 파단 또는 파괴에 대한 내성을 나타낸다는 것을 가리키고자 한다. 재료의 인성을 측정하기 위한 다양한 표준 시험법이 있다. 일반적으로, 인성은 필름 또는 성형된 시편을 사용하여 정량적으로 측정된다.
- [0044] 본원에 사용되는 바와 같이 "전단 조건 하에서의 저점도", "전단 담화(shear thinning)"란 어구 또는 이와 유사

한 어구들은 특정 유형의 믹서에서 직면하게 되는 것과 같이 재료를 용융시키고 전단력을 인가하였을 때, 또는 용융물이 유사한 오리피스를 가진 다이 또는 본체를 통해 압력을 받았을 때, 점도가 낮아진다는 것을 표시하고자 한다. 전단 담화 거동은 재료 블렌드에 전달될 수 있다. 전단 담화는 전단 담화 지수(STI)와 같은 표준 방법을 이용하여 측정가능하다. STI는 높은 rpm 전단력(일반적으로, 낮은 회전 속도의 약 10배)에서의 점도에 대한 낮은 rpm 전단력에서의 점도의 비율을 나타낸다. 예컨대, 낮은 전단력은 1 rpm일 수 있고, 높은 전단력은 10 rpm일 수 있다. STI값이 높을수록, 재료가 나타내는 전단 담화가 더 심해진다.

[0045] "섬유"란 용어는 중합성 조성물로부터 임의의 공지된 방법으로 제조된, 임의의 직경 및 형상을 가진 모노필라멘트 또는 멀티-필라멘트 연속 또는 촛드 스트랜드를 의미한다.

[0046] "수평균 분자량"은 상대 점도( $\eta_{rel}$ ) 및/또는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정될 수 있다. 달리 표시되지 않는 한, 인용되는 수치들은 폴리스티렌 표준물질을 기준으로 한다. 상대 점도( $\eta_{rel}$ )는 중합체의 분자량을 표시하는 측정치이며, 일반적으로 기지의 양의 중합체를 용매에 용해시키고, 일정 온도에서 상기 용액과 순수 용매가 특별 고안된 모세관(즉, 점도계)을 관통해 이동하는 데에 걸리는 시간을 비교함으로써 측정된다. 상대 점도가 낮다는 것은 저분자량을 표시한다. 저분자량은, 더 높은 분자량과 높은 상대 점도를 지닌 중합체와 비교하여, 강도 및 인성과 같은 기계적 특성의 열화를 야기할 수 있다. 따라서, 중합체의 상대 점도를 감소시키면, 동일한 조성을 갖되 상대 점도가 더 높은 중합체와 비교하여, 기계적 특성이 저하되는 결과(예컨대, 열악한 강도 또는 인성)를 예상할 수 있다는 것 역시 익히 공지되어 있다.

[0047] GPC는 중합체를 크기별로 분리시키는 일종의 크로마토그래피이다. 이 기법은 해당 중합체의 분자량과 분자량 분포, 즉 다분산도 지수(PDI)에 관한 정보를 제공한다.

[0048] 본 발명의 구현에는 폴리에스테르에 공유 결합으로 통합된 적어도 1개의 포스포네이트를 가진 폴리에스테르를 포함한 난연성 폴리에스테르 조성물에 관한 것이다. 본원에서는 보통 이러한 화합물을 "폴리에스테르 코-포스포네이트"라 지칭하였다. 몇몇 구현예에 의하면, 포스포네이트 단량체로부터 유도된 단위를 무작위로 폴리에스테르에 혼입시켜 "랜덤 폴리에스테르 코-포스포네이트"를 생성할 수 있다. 다른 구현예에서는, 포스포네이트 단량체로부터 유도된 1개 이상의 단위를 올리고머성 또는 중합성 포스포네이트 성분들을 공유 결합으로 연결시키는 올리고머성 또는 중합성 폴리에스테르 성분들 사이에 혼입될 수 있다. 이러한 구현예에서, "포스포네이트 연결된 폴리에스테르 코-포스포네이트"를 생성하기 위한, 포스포네이트 단량체로부터 유도된 인접(contiguous) 단위들의 수는 가령 1 내지 약 5로 적을 수 있으며, 또한 다른 구현예에서, "블록 폴리에스테르 코-포스포네이트"를 생성하기 위한, 포스포네이트 단량체로부터 유도된 인접 단위들의 수는 5보다 큰, 가령 약 5 내지 약 20, 또 약 5 내지 약 10일 수 있다. 포스포네이트 단량체로부터 유도된 인접 단위들을 포함한 구현예에서, 이들 포스포네이트 단량체는 예컨대 선형 또는 분지형 지방족 디올, 선형 또는 분지형 지방족 폴리올, 또는 지환족 디올 또는 폴리올로부터 유도된 지방족 단위에 의해 서로 연결될 수 있다. 이러한 선형 또는 분지형 지방족 디올, 선형 또는 분지형 지방족 폴리올, 또는 사이클로-지방족 디올 또는 폴리올에 대해서는 아래에서 더 자세히 설명하기로 한다. 다른 구현예에 의하면, 포스포네이트 단량체로부터 유도된 인접 단위들은 방향족 디올 또는 폴리올, 이를 테면, 가령, 비스페놀에 의해 서로 연결될 수 있다. 이러한 방향족 디올 및 폴리올에 대해서는 아래에서 더 자세하게 설명하기로 한다.

[0049] 다른 구현예는 폴리에스테르 및 올리고머성 포스포네이트를 포함하는 조성물에 관한 것이다. 이러한 구현예에서, 올리고머성 포스포네이트는 폴리에스테르에 공유 결합으로 혼입(즉, 전술된 바와 같은 블록 폴리에스테르 코-포스포네이트)될 수 있으며, 또한 다른 구현예에서, 올리고머성 포스포네이트는 혼합물 내 폴리에스테르 성분과 혼합되어, 개별적 올리고머성 포스포네이트와 폴리에스테르 성분을 포함한 혼합물을 생성할 수 있다. 또 다른 구현예에 의하면, 올리고머성 포스포네이트의 일부는 블록 폴리에스테르 코-포스포네이트 형태로서 폴리에스테르에 혼입될 수 있고, 올리고머성 포스포네이트의 또 다른 부분은 상기 폴리에스테르 코-포스포네이트로부터 독립된 상태로, 올리고머성 포스포네이트와 블록 폴리에스테르 코-포스포네이트의 혼합물을 생성할 수 있다. 또 다른 구현예에서, 올리고머성 포스포네이트는 랜덤 폴리에스테르 코-포스포네이트, 포스포네이트-연결된 폴리에스테르 코-포스포네이트, 또는 랜덤 폴리에스테르 코-포스포네이트, 포스포네이트-연결된 폴리에스테르 코-포스포네이트 및 블록 폴리에스테르 코-포스포네이트의 조합물과 혼합될 수 있다.

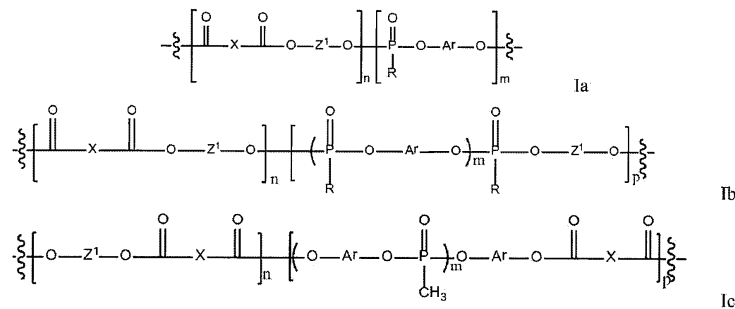
[0050] 몇몇 구현예에서, 올리고머성 포스포네이트는 공유 결합식 연결들을 통해 폴리에스테르의 주쇄에 혼입되어, 블록 폴리에스테르 코-포스포네이트를 생성한다. 이러한 조성물은 폴리에스테르와 난연제 올리고머성 포스포네이트의 혼합물이 아니다. 이들 폴리에스테르 코-포스포네이트는 탁월한 난연성, 양호한 기계적 특성, 우수한 용용



방사성을 나타내며, 올리고머성 포스포네이트가 침출되지 않는다.

[0051]

간단히 말해, 본 개시 전체에서, "올리고머성 포스포네이트", "포스포네이트 올리고머" 등의 용어들은 선형, 분지형(올리고머당 예컨대 1 내지 약 5개의 분지로, 비교적 적은 수의 분지를 나타냄), 또는 하이퍼분지형(예컨대 5를 초과하는, 비교적 많은 수의 분지를 나타냄)을 포함한, 후술되는 모든 올리고머성 포스포네이트, 올리고머성 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트), 또는 올리고머성 블록 코폴리(포스포네이트 카보네이트)를 가리키는 것으로 이해해야 한다. 특정의 예시적 구현예에 따라 각자 유형의 올리고머가 요구될 수는 있지만, 본원에 설명되는 모든 올리고머성 포스포네이트는 올리고머성 포스포네이트의 사용에 대해 설명하는 어떠한 구현예에서도 사용가능하다. 일부 구현예에서, 블록 폴리에스테르 코-포스포네이트는 일반 화학식 Ia, Ib, 또는 Ic의 화합물일 수 있다:



[0052]

[0053]

화학식에서, 각 X는, 독립적으로, C<sub>1-20</sub> 알킬렌, C<sub>2-20</sub> 알킬레닐렌, C<sub>2-20</sub> 알키닐렌, C<sub>5-20</sub> 사이클로알킬렌, 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴렌이고; 각 Z'<sup>1</sup>은, 독립적으로, C<sub>1-20</sub> 알킬렌, C<sub>2-20</sub> 알킬레닐렌, C<sub>2-20</sub> 알키닐렌, C<sub>5-20</sub> 사이클로알킬렌, 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴렌이고; 각 R은, 독립적으로, C<sub>1-20</sub> 알킬렌, C<sub>2-20</sub> 알킬레닐렌, C<sub>2-20</sub> 알키닐렌, C<sub>5-20</sub> 사이클로알킬렌, 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴렌이고; 각 Ar은, 독립적으로, 방향족 기, 이를테면, 가령, 페닐렌, 바이페닐렌, 프로판-2,2-디일 디벤질렌, 나프탈렌 등이고; 각 -O-Ar-O-는, 독립적으로, 1개 이상의 임의로 치환되는 아릴 고리를 가진 디하이드록시 화합물로부터 유도될 수 있고; n, m, 및 p는 각각 독립적으로 1 내지 약 100, 1 내지 약 80, 1 내지 약 50, 1 내지 약 20, 1 내지 약 10, 또는 2 내지 약 5의 정수이거나, 또는 이들 범위에 속하는 임의의 정수이다.

일부 구현예에서, 화학식 I의  $\text{---} \text{O} \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{X} \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{O} \text{---}$  부분은 아디프산, 디메틸 테레프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌 디카복실산 등 또는 그의 유도체 또는 이들의 조합물로부터 유도될 수 있다. 일부 구현예에서, X는 나프탈렌, 페닐렌, 바이페닐렌, 프로판-2,2-디일디벤질렌과 같은 방향족 기일 수 있고, 몇몇 구현예에서, X는 예를 들면 디메틸 테레프탈레이트, 디메틸 이소프탈레이트, 디메틸 나프탈레이트 등 및 이들의 조합물로부터 유도될 수 있다. 따라서, X는, 예를 들면, 나프탈렌 또는 페닐일 수 있으며, 이들 모두는 고리 상의 어느 위치에서도 치환될 수 있다. 몇몇 구현예에 의하면, Z'<sup>1</sup>은 C<sub>1-20</sub> 알킬렌 또는 사이클로알킬렌, 이를테면, 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 펜틸렌 등이고, 특정 구현예에 의하면, Z'<sup>1</sup>은 지방족 디올로부터 유도될 수 있으며, 이러한 지방족 디올의 예로, 1,4-사이클로헥실디메탄올, 1,4-부탄 디올, 1,3-프로판 디올, 에틸렌 디올, 에틸렌 글리콜 등, 및 이들의 조합물이 있지만, 이에 한정되지 않는다. 몇몇 구현예에서, R은 메틸일 수 있고, 다른 구현예에서, R은 치환 또는 비치환되는 아릴렌일 수 있다.

[0054]

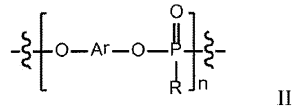
개별적 블록으로 보이지 않게 하면서 공중합체를 그리기가 어려우므로, 이들 구조는 랜덤 또는 블록형일 수 있거나, 또는 다른 재료 종류(예컨대, 포스포네이트)의 소분자 또는 올리고머에 의해 연결된 하나의 중합체 또는 올리고머의 개별적 블록(예컨대, 에스테르)을 함유할 수 있는 공중합체를 나타내고자 한다.

[0055]

몇몇 구현예에서, -O-Ar-O-는 비스페놀로부터 유도될 수 있다. 이러한 비스페놀로, 4,4'-디하이드록시바이페닐, 하이드로퀴논, 레조르시놀, 메틸 하이드로퀴논, 클로로하이드로퀴논, 아세톡시하이드로퀴논, 니트로하이드로퀴논, 1,4-디하이드록시나프탈렌, 1,5-디하이드록시나프탈렌, 1,6-디하이드록시나프탈렌, 2,6-디하이드록시나프탈렌, 2,7-디하이드록시나프탈렌, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3-클로로페닐)프로판, 비스(4-하이드록시페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-3,5-디클로로페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-3,5-디브로모페닐)메

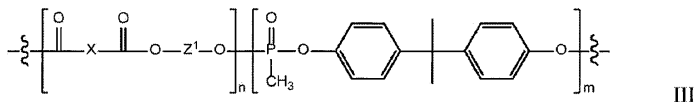
탄, 비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-3-클로로페닐)메탄, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로헥산, 비스(4-하이드록시페닐)케톤, 비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)케톤, 비스(4-하이드록시-3,5-디클로로페닐)케톤, 비스(4-하이드록시페닐) 설파이드 및 비스(4-하이드록시페닐) 설편, 페놀프탈레인, 4,4'-티오디페놀, 4,4'-설폰디디페놀, 4,4'-디하이드록시디페닐 에테르 또는 3,3,5-트리메틸사이클로헥실디페놀, 및 이들의 조합물이 있을 수 있지만, 이에 한정되지 않는다. 특정 구현예에 의하면, 올리고머성 포스포네이트는 레조르시놀, 하이드로퀴논, 또는 비스페놀 A로부터 유도된 단위를 포함할 수 있다.

[0056] 몇몇 구현예에서, 올리고머성 포스포네이트 또는 그의 일부는 화학식 II의 단위를 포함할 수 있다:



[0057]

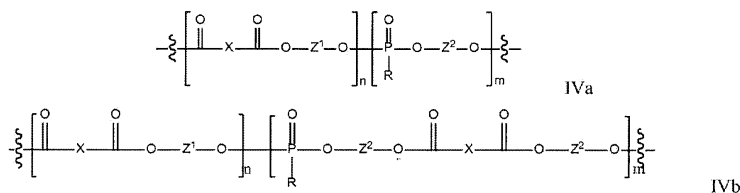
[0058] 화학식에서, Ar은 방향족 기이고; -O-Ar-O-는 비스페놀로부터 유도되고; R은 C<sub>1-20</sub> 알킬렌, C<sub>2-20</sub> 알킬레닐렌, C<sub>2-20</sub> 알키닐렌, C<sub>5-20</sub> 사이클로알킬렌, 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴렌이고; n은 1 내지 약 10의 정수이다. 이러한 구현예에서, -O-Ar-O-는 4,4'-디하이드록시바이페닐, 하이드로퀴논, 레조르시놀, 메틸 하이드로퀴논, 클로로하이드로퀴논, 아세톡시하이드로퀴논, 니트로하이드로퀴논, 1,4-디하이드록시나프탈렌, 1,5-디하이드록시나프탈렌, 1,6-디하이드록시나프탈렌, 2,6-디하이드록시나프탈렌, 2,7-디하이드록시나프탈렌, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3-클로로페닐)프로판, 비스(4-하이드록시페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-3,5-디클로로페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-3,5-디브로모페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-3-클로로페닐)메탄, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로헥산, 비스(4-하이드록시페닐)케톤, 비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)케톤, 비스(4-하이드록시-3,5-디클로로페닐)케톤, 비스(4-하이드록시페닐) 설파이드 및 비스(4-하이드록시페닐) 설편, 페놀프탈레인, 4,4'-티오디페놀, 4,4'-설폰디디페놀, 4,4'-디하이드록시디페닐 에테르 또는 3,3,5-트리메틸사이클로헥실디페놀, 또는 이들의 조합물로부터 유도될 수 있다. 따라서, 몇몇 구현예에서, 일반 화학식 III의 화합물일 수 있는 블록 폴리에스테르 코-포스포네이트를 생성하기 위해 화학식 Ia, Ib, Ic, 및 II의 Ar은 레조르시놀, 하이드로퀴논, 또는 비스페놀 A와 같은 비스페놀로부터 유도될 수 있다.



[0059]

[0060] 화학식에서, X, Z<sup>1</sup>, n 및 m은 전술된 바와 같다.

[0061] 몇몇 구현예에서, 폴리에스테르 코-포스포네이트는 일반 화학식 IVa 및 IVb의 화합물일 수 있다:



[0062]

[0063] 화학식에서, 각 X는, 독립적으로, C<sub>1-20</sub> 알킬렌, C<sub>2-20</sub> 알킬레닐렌, C<sub>2-20</sub> 알키닐렌, C<sub>5-20</sub> 사이클로알킬렌, 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴렌이고; 각 Z<sup>1</sup>과 각 Z<sup>2</sup>는, 독립적으로, C<sub>1-20</sub> 알킬렌, C<sub>2-20</sub> 알킬레닐렌, C<sub>2-20</sub> 알키닐렌, C<sub>5-20</sub> 사이클로알킬렌, 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴렌이고; R은, 독립적으로, C<sub>1-20</sub> 알킬렌, C<sub>2-20</sub> 알킬레닐렌, C<sub>2-20</sub> 알키닐렌, C<sub>5-20</sub> 사이클로알킬렌, 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴렌이고; n은 1 내지 약 100, 1 내지 약 80, 1 내지 약 50, 1 내지 약 20, 1 내지 약 10, 또는 2 내지 약 5의 정수이거나, 또는 이들 범위에 속하는 임의의 정수이다. 일부 구현예에서, 화학식 III의  $\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$  부분은 아디프산, 디메틸 테레프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌 디카복실산 등, 또는 그의 유도체 또는 이들의 조합물로부터 유도될 수 있다. 일부 구현예에서, X는 방향족 기일 수 있고, 몇몇

구현예에서, X는 예를 들면 디메틸 테레프탈레이트, 디메틸 이소프탈레이트, 디메틸 나프탈레이트 등, 및 이들의 조합물로부터 유도될 수 있다. 따라서, X는, 예를 들면, 나프탈렌 또는 페닐일 수 있으며, 이들 모두는 고리상의 어느 위치에서도 치환될 수 있다. 몇몇 구현예에서, 각  $Z^1$ 과  $Z^2$ 는, 독립적으로,  $C_{1-20}$  알킬렌 또는 사이클로알킬렌, 이를테면 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 펜틸렌 등일 수 있고, 특정 구현예에서,  $Z^1$ 과  $Z^2$ 는, 독립적으로, 지방족 디올로부터 유도될 수 있으며, 이러한 지방족 디올의 예로는 1,4-사이클로헥실디메탄올, 1,4-부탄 디올, 1,3-프로판 디올, 에틸렌 디올, 에틸렌 글리콜 등, 및 이들의 조합물이 있지만 이에 한정되지 않는다. 몇몇 구현예에서, R은 메틸이고, 다른 구현예에서, R은 치환되거나 비치환되는 아릴렌일 수 있다.

[0064]

일반 화학식 Ia, Ib, Ic, IVa 및 IVb의 폴리에스테르 코-포스포네이트는 랜덤 폴리에스테르 코-포스포네이트, 블록 폴리에스테르 코-포스포네이트, 및 포스포네이트-연결 폴리에스테르 코-포스포네이트를 포함할 수 있다. 다양한 구현예에서, 한 유형의 폴리에스테르 코-포스포네이트의 일부는 다른 유형의 폴리에스테르 코-포스포네이트의 특성을 나타내기도 한다. 예를 들어, 블록 폴리에스테르 코-포스포네이트의 일부는 폴리에스테르 또는 포스포네이트 블록이 폴리에스테르 코-포스포네이트 내 다른 블록들보다 짧은 경우인 랜덤 폴리에스테르 코-포스포네이트의 특성을 나타낼 수 있다. 이들 중합체 역시 본 발명에 포함된다. 몇몇 구현예에서, 화학식 Ia, Ib, Ic, IVa 및 IVb에 예시된 바와 같은 화합물은 트랜스에스테르화 반응 동안 랜덤화될 수 있어, 최종 공중합체 내에는 명확하게 구분되는 개별형 블록들이 존재하지 않는다. 예를 들어, 만일 중합성 또는 올리고머성 에스테르가 출발 물질이고, 반응 도중에 포스포네이트 올리고머가 첨가된다면, 폴리에스테르나 올리고에스테르 내의 에스테르 연결은 트랜스에스테르화 반응을 거치게 되면서, 에스테르 주쇄의 일부의 화학 구조를 변화시킴에 따라, 상기 "블록"은 더 이상 균질하지 않게 된다.

[0065]

화학식 Ia, Ib, Ic, IVa, 및 IVb의 폴리에스테르 코-포스포네이트를 포함한 전술된 구현예들의 중합체는 어떠한 말단기도 가질 수 있다. 예를 들어, 다양한 구현예에서 폴리에스테르 코-포스포네이트는 -OH, 페놀, 페닐, 에스테르, 포스포에스테르, 카복실 등과 같은 말단기를 가질 수 있다. 몇몇 구현예에서, 각 말단기는 동일하거나 상이할 수 있으며, 폴리에스테르 코-포스포네이트가 분지형인 구현예의 경우, 각 분지의 말단기는 동일하거나 상이할 수 있다. 예를 들어, 몇몇 구현예에 의하면, 폴리에스테르 코-포스포네이트의 실질적으로 모든 말단기는 -OH일 수 있다. 다른 구현예에 의하면, 말단기의 첫 번째 부분은 -OH일 수 있고, 말단기의 두 번째 부분은 카복실 또는 페놀일 수 있다.

[0066]

폴리에스테르 코-포스포네이트는 많은 양의 인을 포함할 수 있다. 예를 들어, 다양한 구현예에서 폴리에스테르 코-포스포네이트의 인 함량은 폴리에스테르 코-포스포네이트의 총 분자량을 기준으로 약 0.1% 내지 약 20%일 수 있으며, 인 함량은 폴리에스테르 코-포스포네이트의 유형, 포스포네이트-함유 단량체로부터 유도되는 단위들의 크기와 개수에 따라 다를 수 있다. 특정 구현예에서, 폴리에스테르 코-포스포네이트의 총 분자량을 기준으로 한 인의 함량은 약 0.5% 내지 약 15%, 약 1% 내지 약 10%, 약 1.5% 내지 약 8%, 약 2% 내지 약 5%, 또는 이들 범위에 포함되는 임의의 개별 양 또는 농도일 수 있다. 특히, 다양한 구현예에서 폴리에스테르 코-포스포네이트의 인 함량은 상대적으로 적은 양의 포스포네이트-함유 단량체를 혼입시킴으로써 상당히 증가될 수 있다. 예를 들어, 포스포네이트 공급원, 이를테면, 가령, 디페닐 메틸포스포네이트, 및 디올, 이를테면, 가령, 에틸렌 글리콜로부터 유도되는 포스포네이트 블록은 "지방족 포스포네이트"라 불리며, 인 함량이 약 25%인 반복 단위를 생성하는 한편; 포스포네이트 공급원, 이를테면 디페닐 메틸포스포네이트, 및 비스페놀, 이를테면 비스페놀 A로부터 유도되는 포스포네이트 블록은 "방향족 포스포네이트"라 불리며, 인 함량이 약 10%이다. 따라서, 동일한 함량의 인을 가진 폴리에스테르를 얻기 위해서는 지방족 포스포네이트 단위를 제공하는 등으로, 그 절반에 못 미치는 양의 포스포네이트를 혼입시키면 된다.

[0067]

어떠한 이론으로도 구속되고자 함은 아니지만, 더 높은 인 함량과 이보다 적은 포스포네이트 유도 단위를 갖는 폴리에스테르 코-포스포네이트의 경우, 증가된 인 함량 덕분에 양호한 난연성을 제공하는 한편, 포스포네이트 단위를 전혀 갖지 않은 폴리에스테르와 비교하여 유사한 물리적 특성을 제공하는 폴리에스테르의 전체 구조를 미미하게나마 와해시킨다. 예를 들어, 몇몇 구현예에서, 폴리에스테르 코-포스포네이트는 포스포네이트를 약 1 중량% 내지 약 50 중량% 포함할 수 있고, 다른 구현예에서, 폴리에스테르 코-포스포네이트는 포스포네이트를 약 2 중량% 내지 약 40 중량%, 약 5 중량% 내지 약 30 중량%, 약 10 중량% 내지 약 20 중량%, 또는 이들 범위에 속하는 임의의 개별 양 또는 농도로 포함할 수 있다. 이들 구현예에서, 실질적으로 폴리에스테르 코-포스포네이트의 나머지 전부는 폴리에스테르 에스테르 성분일 수 있다. 예컨대, 약 1 중량%의 포스포네이트를 함유한 폴리에스테르 코-포스포네이트는 약 99 중량%의 폴리에스테르 성분을 함유할 수 있고, 약 50 중량%의 포스포네이트를 함유한 폴리에스테르 코-포스포네이트는 약 50 중량%의 폴리에스테르 성분을 함유할 수 있다.

[0068]

일부 구현예에서, 올리고머성 포스포네이트 모두(즉, 100%)는 폴리에스테르 코-포스포네이트에 공유 결합으로 혼입될 수 있다. 다른 구현예에 의하면, 폴리에스테르 코-포스포네이트와 화학적으로 반응하고, 그에 공유 결합으로 혼입되는 올리고머성 포스포네이트의 양은 약 5 중량% 내지 약 100 중량%, 약 20 중량% 내지 약 98 중량%, 약 50 중량% 내지 약 95 중량%, 약 65 중량% 내지 약 90 중량%, 또는 이들 범위에 속하는 임의의 개별 양 또는 농도일 수 있다. 다른 구현예에서, 폴리에스테르 코-포스포네이트 내 올리고머성 포스포네이트의 일부는 폴리에스테르 코-포스포네이트에 공유 결합으로 혼입되는 것이 아니라, 분리되거나 자유로운 상태의 올리고머성 포스포네이트로서 조성물 내에 남아있을 수 있다. 몇몇 구현예에 의하면, 올리고머성 포스포네이트의 약 100%가 폴리에스테르로부터 분리될 수 있으며, 다른 구현예에 의하면, 약 5 중량% 내지 약 100 중량%, 약 20 중량% 내지 약 98 중량%, 약 50 중량% 내지 약 95 중량%, 약 65 중량% 내지 약 90 중량%, 또는 이들 범위에 속하는 임의의 개별 양 또는 농도의 올리고머성 포스포네이트가 폴리에스테르로부터 분리된 상태로 본 발명의 조성물 내에 존재할 수 있다. 일부 구현예에서, 분리된 올리고머성 포스포네이트의 양은, 예를 들어, 1 중량% 미만, 약 0.5 중량% 내지 약 15 중량%, 약 1 중량% 내지 약 10 중량%, 약 2 중량% 내지 약 5 중량%, 또는 이들 범위에 속하는 임의의 개별 양 또는 농도 등으로, 적을 수 있다.

[0069]

몇몇 구현예에서, 블록 폴리에스테르 코-포스포네이트에 혼입된 올리고머성 포스포네이트는 카보네이트 성분을 포함할 수 있다. 몇몇 구현예에서, 카보네이트 성분은 랜덤하게(불규칙하게) 올리고머성 포스포네이트 내에 배치될 수 있는데, 이는 카보네이트 단량체로부터 유도된 단위들이 포스포네이트 단량체로부터 유도된 단위들 사이에 랜덤하게 분산된다는 것을 의미한다(본원에서, "랜덤 올리고머성 코-포스포네이트"라 지칭됨). 일부 구현예에 의하면, 랜덤 올리고머성 코-포스포네이트는 트랜스에스테르화 반응 성분들의 총량, 즉 전체 디아릴 알킬 포스포네이트와 전체 디페닐 카보네이트를 기준으로 적어도 20 몰%의, 고순도 디아릴 알킬포스포네이트 또는 임의로 치환되는 디아릴 알킬포스포네이트를 포함할 수 있다. 이러한 랜덤 올리고머성 코-포스포네이트는 당해 기술분야에 알려져 있는 임의의 랜덤 올리고머성 코-포스포네이트일 수 있으며, 그 예로, 본원에 그 전체 내용이 참조로 통합된 미국특허 제8,389,664호에 기재된 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)가 있다. 다른 구현예에서, 카보네이트 성분은 블록 형태로 배치될 수 있으며, 이는 연속 카보네이트 단위들이 연속 포스포네이트 유도 단위들의 세그먼트 사이에 분포되어 있다는 것을 의미한다(본원에서는 "블록 올리고머성 코-포스포네이트"로 지칭됨). 특정 구현예에 의하면, 블록 올리고머성 포스포네이트의 각 포스포네이트 세그먼트와 카보네이트 세그먼트는 유사한 크기를 가질 수 있다. 이러한 구현예의 블록 올리고머성 코-포스포네이트는, 전형적으로, 단일 유리전이온도( $T_g$ )를 가질 수 있다. 여러 구현예에서 유용한 블록 올리고머성 코-포스포네이트는 당해 기술분야에 알려져 있는 임의의 블록 올리고머성 코-포스포네이트일 수 있다. 예를 들어, 블록 올리고머성 코-포스포네이트는 본원에 그 전체 내용이 참조로 통합된 미국특허 제7,645,850호에 기재된 블록 올리고머성 코-포스포네이트일 수 있다.

[0070]

랜덤 올리고머성 코-포스포네이트 및 블록 올리고머성 코-포스포네이트의 포스포네이트와 카보네이트 함량은 구현예에 따라 다를 수 있으며, 구현예들에서 포스포네이트 및/또는 카보네이트 함량, 또는 포스포네이트 및/또는 카보네이트 함량의 범위에 대한 제한은 없다. 예를 들어, 몇몇 구현예에서, 랜덤 올리고머성 코-포스포네이트 및 블록 올리고머성 코-포스포네이트의 인 함량은 전체 코폴리(포스포네이트 카보네이트)를 기준으로 약 1 중량% 내지 20 중량%일 수 있고, 다른 구현예에서 랜덤 올리고머성 코-포스포네이트 및 블록 올리고머성 코-포스포네이트의 인 함량은 약 2 중량% 내지 약 15 중량%, 약 2 중량% 내지 약 10 중량%, 약 5 중량% 내지 약 8 중량%, 또는 이들 범위에 속하는 임의의 개별 양 또는 농도일 수 있다.

[0071]

랜덤 올리고머성 코-포스포네이트 및 블록 올리고머성 코-포스포네이트는 약 1.03 내지 약 1.35를 초과하는 용액 점도( $\eta_{rel}$ )와, 약 28°C 내지 약 107°C의  $T_g$ 를 가질 수 있다. 특정 구현예에서, 랜덤 올리고머성 코-포스포네이트는 약 1.10 내지 약 1.40의 상대점도를 가질 수 있다. 몇몇 구현예에서, 랜덤 올리고머성 코-포스포네이트 및 블록 올리고머성 코-포스포네이트는 분지형이거나 선형일 수 있으며, 최대 약 50 몰%의 분지제로 제조가능하다. 다른 구현예에서, 랜덤 올리고머성 코-포스포네이트 및 블록 올리고머성 코-포스포네이트는 약 2,000 g/mol 내지 약 35,000 g/mol의 분자량( $M_n$ )을 가질 수 있다.

[0072]

다양한 구현예의 랜덤 올리고머성 코-포스포네이트 및 블록 올리고머성 코-포스포네이트는 고분자량과 균일한 분자량 분포도(즉, 낮은 다분산도)를 나타낸다. 예를 들어, 몇몇 구현예에서,  $\eta_{rel}$  또는 GPC로 측정되는, 랜덤 올리고머성 코-포스포네이트 및 블록 올리고머성 코-포스포네이트의 중량평균 분자량( $M_w$ )은 약 10,000 g/mole 내지 약 100,000 g/mole일 수 있고; 다른 구현예에서, 역시  $\eta_{rel}$  또는 GPC로 측정되는, 랜덤 올리고머성 코-포스포네이트 및 블록 올리고머성 코-포스포네이트의 중량평균 분자량( $M_w$ )은 약 12,000 내지 약 80,000 g/mole일 수



있다. 몇몇 구현예에서 이러한 랜덤 올리고머성 코-포스포네이트 및 블록 올리고머성 코-포스포네이트의 균일한 분자량 분포도(즉, Mw/Mn)는 약 2 내지 약 7, 다른 구현예에서는 약 2 내지 약 5일 수 있다.

[0073]

어떠한 이론으로도 구속되고자 함은 아니지만, 랜덤 올리고머성 코-포스포네이트의 제조에, 고순도 디아릴 알킬 포스포네이트 또는 임의로 치환되는 디아릴 알킬포스포네이트를 사용하거나, 특정 구현예의 경우, 고순도 디페닐 메틸 포스포네이트(DPP)를 사용하면, 당해 기술분야의 다른 랜덤 공중합체보다 향상된 특성을 제공할 수 있다. 본원에 사용되는 바와 같이, "고순도"란 디아릴 알킬포스포네이트 또는 임의로 치환되는 디아릴 알킬포스포네이트 내 포함된 전체 산성 성분들이 약 0.15 중량% 미만, 약 0.10 중량% 미만, 일부 구현예의 경우에는 약 0.05 중량% 미만이라는 것을 암시하고자 한다. 이러한 산성 성분들은 당해 기술분야에 알려져 있으며, 그 예로 인산, 포스포산, 메틸 포스포산, 및 메틸 포스포산 모노페닐에스테르가 있을 수 있지만 이에 한정되지 않는다. 몇몇 구현예에 의하면, 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)에는 산성 성분 불순물이 실질적으로 전혀 포함되지 않을 수 있고, 다른 구현예에 의하면, 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트) 내 포함된 전체 산성 성분은 약 0.15 중량% 미만, 약 0.10 중량% 미만, 일부 구현예에서는 약 0.05 중량% 미만일 수 있다.

[0074]

고순도 디아릴 알킬포스포네이트 또는 임의로 치환되는 디아릴 알킬포스포네이트로부터 제조되는 이러한 랜덤 올리고머성 코-포스포네이트는 고분자량과 균일한 분자량 분포도를 나타낼 수 있으며, 이에 따라 더욱 잘 조화된 특성들을 부여할 수 있다. 예를 들어, 이러한 랜덤 올리고머성 코-포스포네이트는 일반적으로 인성이 강하고, 난연성이 대단하며, 우수한 가수분해 안정성을 나타낸다. 게다가, 랜덤 올리고머성 코-포스포네이트는 가령 양호한 열적 특성과 기계적 특성을 비롯하여, 최상으로 조화된 가공 특성들을 나타낸다.

[0075]

블록 올리고머성 코-포스포네이트는 상업적으로 입수가능하거나 주문 합성된(custom synthesized) 분지형 또는 선형 폴리카보네이트인 카보네이트 성분을 포함할 수 있다. 상업적으로 입수가능한 폴리카보네이트의 비제한적 예로, 다음과 같은 상표명의 폴리카보네이트가 있을 수 있다: 렉산(Lexan(제너럴 일렉트릭 컴퍼니)), 마크로론(Makrolon(바이에르 아게)), 에이펙(Apec(바이에르 아게)), 힐로이(Hiloy(콤알로이(ComAlloy))), 칼리브르(Calibre(다우 케미칼 컴퍼니)), 루필론스(Lupilonx(미츠비시)), 나셀(Naxell(MRC 폴리머즈)), 에지텍(Edgetek(폴리원(PolyOne))), 트리렉스(Trirex(카세이(Kasei))) 및 판라이트(Panlite(테이진 케미칼스)). 블록 올리고머성 코-포스포네이트의 카보네이트로 사용되는 주문형 폴리카보네이트는 당해 기술분야에 알려져 있는 어떠한 방법으로도 제조가능하다. 예를 들어, 주문형 폴리카보네이트는 에스테르 교환반응 촉매를 사용하여 디페닐 카보네이트 및 임의의 공지된 비스페놀로부터 합성될 수 있고, 분지형 폴리카보네이트의 경우에는 분지제로부터, 또는 분지제 존재 또는 부재하에 포스젠 및 임의의 비스페놀을 사용하여 계면 중축합 공정에 의해 합성될 수 있다. 이러한 반응들에는 헤테로사이클릭 구조를 갖는 비스페놀을 비롯하여, 쉽게 입수가능하고 당업자가 잘 알고 있는 다양한 비스페놀을 사용할 수 있으며, 공지된 비스페놀에 대한 편찬본을["Engineering Plastics: A Handbook of Polyarylethers" by Robert J. Cotter, Gordon and Breach Science Publishers S.A., Switzerland 1995]에서 찾아볼 수 있다. 예를 들어, 비스페놀로, 4,4'-디하이드록시바이페닐, 하이드로퀴논, 레조르시놀, 메틸 하이드로퀴논, 클로로하이드로퀴논, 아세톡시하이드로퀴논, 니트로하이드로퀴논, 1,4-디하이드록시나프탈렌, 1,5-디하이드록시나프탈렌, 1,6-디하이드록시나프탈렌, 2,6-디하이드록시나프탈렌, 2,7-디하이드록시나프탈렌, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3-클로로페닐)프로판, 비스(4-하이드록시페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-3,5-디클로로페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-3,5-디브로모페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-3-클로로페닐)메탄, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로헥산, 비스(4-하이드록시페닐)케톤, 비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)케톤, 비스(4-하이드록시-3,5-디클로로페닐)케톤, 비스(4-하이드록시페닐)설파이드 및 비스(4-하이드록시페닐)설펜, 페놀프탈레인, 4,4'-티오디페놀, 4,4'-설폰디페놀, 4,4'-디하이드록시디페닐 에테르 또는 3,3,5-트리메틸사이클로헥실디페놀, 및 이들의 조합물이 있을 수 있지만, 이에 한정되지 않는다. 몇몇 구현예에 의하면, 카보네이트 성분의 상대점도( $\eta_{rel}$ )는 약 1.2 이상, 또는 약 1.02 내지 약 1.2일 수 있다.

[0076]

본 발명의 폴리에스테르 코-폴리포스포네이트 내 폴리에스테르 성분은 임의의 폴리에스테르로부터 유도될 수 있으며, 이러한 폴리에스테르 성분은 방향족 폴리에스테르, 지방족 폴리에스테르, 방향족 및 지방족 코-폴리에스테르, 반(semi)-방향족 폴리에스테르, 및 이들의 조합물일 수 있다. 일부 구현예에서, 폴리에스테르는 공지된 폴리에스테르, 이를테면, 폴리글리콜라이드 또는 폴리글리콜산(PGA), 폴리락트산(PLA), 폴리카프롤락톤(PCL), 폴리에틸렌 아디페이트(PEA), 폴리하이드록시알카노에이트(PHA), 폴리하이드록시부티레이트(PHB), 폴리(3-하이드록시부티레이트-코-3-하이드록시발레레이트)(PHBV), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레

이트(PBT), 폴리트림메틸렌 테레프탈레이트(PTT), 폴리에틸렌테레프탈레이트 글리콜-개질형(PETG), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 벡트란(Vectran) 등 및 이들의 조합물일 수 있지만, 이에 한정되지 않는다. 구체적으로 설명하지 않은, 하이드록실, 에스테르 또는 카복실산 또는 그의 유도체 말단기를 가진 다른 폴리에스테르 및 코폴리에스테르, 텔레켈릭 에스테르 올리고머 역시 이들 구현예에 포함되며, 전술된 다양한 포스포네이트 성분과 조합되어 본 발명의 폴리에스테르 코-폴리포스포네이트를 생성할 수 있다.

[0077]

전술된 다양한 구현예의 폴리에스테르 코-폴리포스포네이트는 임의의 방법으로 제조가능하며, 이러한 방법들은 연속식 또는 비연속식일 수 있다. 다양한 구현예에서, 폴리에스테르 코-폴리포스포네이트의 폴리에스테르 부분은 반응을 진행시키고 고분자량 폴리에스테르 코-폴리포스포네이트를 생성하기 위해 흔히 촉매를 활용하는 트랜스에스테르화 반응 및 중축합 공정에 의해 제조될 수 있다. 이들 방법은, 통상, 1종 이상의 디-카복실산 단량체를 1종 이상의 디올 단량체와 조합하는 단계와, 이러한 폴리에스테르 반응 혼합물에 촉매를 첨가하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 1종 이상의 디-카복실산 단량체는 전술된 디-카복실산 단량체들 중 임의의 것일 수 있고, 상기 1종 이상의 디올 단량체는 전술된 지방족 또는 방향족 디올 단량체들 중 임의의 것일 수 있다. 특정 구현예에 의하면, 상기 방법들은 디-카복실산 단량체를 개질시켜 디-메틸-에스테르 단량체를 생성하는 단계를 포함할 수 있다. 이러한 개질 단계는 디-카복실산 단량체를 가령 메탄올과 같은 반응물질을 함유한 알코올과 조합함으로써 수행될 수 있다. 다른 구현예에 의하면, 상업적으로 입수가능한 디-메틸-에스테르를 디-카복실산 성분 대신에 또는 디-카복실산 성분과의 조합물 형태로 반응 혼합물에 혼입시킬 수 있다. 어떠한 이론으로도 구속되 고자 함은 아니지만, 디-메틸-에스테르 단량체를 사용하면, 중합 반응이 일어나 축합 반응이 이루어지는 동안 물의 생성으로 인해 야기되는 중합체 사슬의 가수분해를 줄임으로써 중합 반응을 개선시킬 수 있게 된다.

[0078]

트랜스에스테르화 반응과 중축합 공정 도중에 포스포네이트 단량체를 반응 혼합물에 첨가할 수 있는데, 이는 중합 반응으로 인해 포스포네이트 단량체가 계속 폴리에스테르에 혼입될 수 있기 때문이다. 이러한 구현예에서, 비스페놀과 같은 포스포네이트 단량체는 디올 단량체와 반응하거나 또는 -OH 말단기를 가진 폴리에스테르 사슬의 말단부와 반응하여, 성장 중인 폴리에스테르에 포스포네이트 단량체를 공유 결합식으로 첨가시킬 수 있다. 그러면 포스포네이트 단량체는 다른 디올 단량체와 반응하거나 또는 포스포네이트 단량체와 결부된 디올 단량체가 디-카복실산 또는 디-메틸 에스테르 단량체와 반응하여, 포스포네이트를 공유 결합식 연결에 의해 폴리에스테르에 혼입시킬 수 있다.

[0079]

다른 구현예에 의하면, 반응성 말단기를 갖는 올리고머성 포스포네이트, 랜덤 올리고머성 코-포스포네이트 또는 블록 올리고머성 코-포스포네이트, 또는 이들의 조합물을 중합 반응 도중에 폴리에스테르 반응 혼합물에 혼입시킬 수 있다. 올리고머성 포스포네이트, 랜덤 올리고머성 코-포스포네이트 또는 블록 올리고머성 코-포스포네이트는 트랜스에스테르화 반응 또는 중축합 공정 동안 상기 혼합물의 다른 성분들과 반응하고 폴리에스테르에 혼입될 수 있으며, 이로써 폴리에스테르 코-포스포네이트를 생성하고, 폴리에스테르 및 폴리에스테르로부터 제조된 모든 생성물에 난연성을 부여한다.

[0080]

다양한 구현예에서, 폴리에스테르 합성은 하기 공정들 중 임의의 하나를 포함할 수 있다.

[0081]

트랜스에스테르화 반응법에서는, 디올 또는 알코올-말단 올리고머와 2가산, 또는 에스테르 단량체 또는 산-말단 또는 에스테르-말단 올리고머를 용융 상태로 가열하여 응축시킴으로써, 에스테르 연결을 형성하며, 이때 물 또는 알코올이 부산물로 생긴다. 이는 또한 AB 단량체를 사용하여 수행될 수도 있다. 통상 촉매를 사용하며; 이러한 촉매의 예로, 삼산화 안티몬이 있지만 이에 한정되지 않는다.

[0082]

중축합 공정은 디올 및 디카복실산 또는 그의 유도체를 반응 용기에 넣고, 혼합물이 용융될 때까지 가열하는 조작을 포함한다. 중합체가 형성되기 위해서는 상기 반응으로부터 발생하는 물이나 알코올을 공비 증류로 계속 제거해야 한다. 할로겐화 아실 방법에서, 디카복실산은 2가산 염화물 형태로 있으며, 중축합 공정이 용매 내에서 수행되면서 염화수소가 배출된다. 실릴 방법에서, 디올은 디(트리메틸 실릴 에테르) 형태로 있고, 디카복실산은 2가산 염화물 형태로 있으며, 흔히 중축합 공정은 용매 내에서 수행되면서 염화 트리메틸실릴을 배출시킨다.

[0083]

폴리에스테르는 또한 개환 중합 반응에 의해 합성될 수도 있다. 예를 들어, 지방족 폴리에스테르는 매우 온화한 조건 하에, 음이온, 양이온 또는 유기금속 촉매로 촉진시켜 락톤으로부터 제조할 수 있다. 에폭사이드와 환형 무수물과의 공중합 반응을 위한 많은 촉매적 방법 역시, 포화 및 불포화 상태의, 다수의 관능화된 폴리에스테르를 제공하는 것으로 밝혀졌다. 다양한 구현예는 공지된 폴리에스테르 합성법 모두를 포괄한다.

[0084]

폴리에스테르 코-폴리포스포네이트의 폴리에스테르 부분은 광범위한 단량체 조합물을 사용하여 합성될 수 있다. 예컨대, 폴리에스테르 부분은 1종 이상의 디올과 1종 이상의 디카복실산 또는 그의 유도체로부터 제조될 수 있

으며, 일부 구현예에서 폴리에스테르 부분은 4-하이드록시벤조산 또는 카프롤락톤과 같은 AB 단량체를 사용하여 제조될 수 있다. 다른 구현예에 의하면, 폴리에스테르 부분은 1종 이상의 디올, 1종 이상의 디카복실산 또는 그의 유도체 및 하나의 AB 단량체의 조합물로부터 제조될 수 있다.

[0085]

단량체들은 임의의 순서대로 반응 혼합물에 제공될 수 있으며, 임의의 비율의 단량체들을 사용하여 폴리에스테르 코-폴리포스포네이트의 폴리에스테르 부분을 만들 수 있다. 예를 들어, 몇몇 구현예에서, 폴리에스테르 코-포스포네이트의 제조 방법은 적어도 1종의 디올, 적어도 1종의 디카복실산, 디에스테르 또는 그의 유도체, 및 적어도 1종의 포스포네이트 또는 올리고머성 포스포네이트를 조합하여 반응 혼합물을 생성하는 단계를 포함할 수 있다. 다른 구현예에서, 이들 방법은 적어도 1종의 AB 단량체, 적어도 1종의 디올, 적어도 1종의 디카복실산 또는 그의 유도체, 및 적어도 1종의 올리고머성 포스포네이트를 조합하여 반응 혼합물을 생성하는 단계를 포함할 수 있다. 또 다른 구현예에서, 폴리에스테르 코-포스포네이트의 제조 방법은 적어도 1종의 AB 단량체를 트랜스에스테르화 반응 조건 하에 올리고머성 포스포네이트와 조합하는 단계를 포함할 수 있다. 이러한 구현예에서, 디올 및 디카복실산, 디에스테르 또는 그의 유도체는 방향족, 지방족, 또는 그의 조합물일 수 있으며, 브롬, 불소, 실리콘 등 및 이들의 조합물과 같은 비-탄소 원자들을 함유할 수 있다. 특정 구현예에서, 전술된 반응 혼합물은 가령 삼산화 안티몬과 같은 촉매를 더 포함할 수 있다.

[0086]

포스포네이트 단량체 또는 올리고머성 포스포네이트를 상기 단량체들, 에스테르 올리고머 또는 폴리에스테르의 트랜스에스테르화 반응 중 임의의 단계 동안 혼입할 수 있으며, 올리고머성 포스포네이트의 도입은 폴리에스테르의 물리적 특성을 저해하지 않으면서 양호한 난연성을 제공하기 위한 충분한 양의 올리고머성 포스포네이트가 폴리에스테르에 혼입될 수 있을 때 시행되어야 한다. 예를 들면, 몇몇 구현예에서는, 포스포네이트 단량체 또는 올리고머성 포스포네이트를 적어도 1종의 디올, 적어도 1종의 디카복실산, 디에스테르 또는 그의 유도체, 및 선택적으로는 AB 단량체와, 상기 다양한 성분들이 중합될 수 있게 하는 조건 하에서 조합할 수 있다.

[0087]

몇몇 구현예에서는, 트랜스에스테르화 반응이 개시되기 전에 포스포네이트 단량체 또는 올리고머성 포스포네이트를 반응 혼합물에 도입할 수 있으며, 다른 구현예에서는 트랜스에스테르화 반응이 개시되고, 폴리에스테르 단량체들의 중합 반응이 개시된 후에, 포스포네이트 단량체 또는 올리고머성 포스포네이트를 반응 혼합물에 도입할 수 있다. 예를 들어, 몇몇 구현예에서는, 적어도 1종의 디올, 적어도 1종의 디카복실산 또는 그의 유도체, 및 선택적으로는 AB 단량체 또는 이들의 조합물의 트랜스에스테르화 반응이 1% 내지 약 75% 완료된 후에 포스포네이트 단량체 또는 올리고머성 포스포네이트를 반응 혼합물에 도입할 수 있다. 특정 구현예에 의하면, 포스포네이트 단량체 또는 올리고머성 포스포네이트를 반응 혼합물에 도입하기 전에 폴리에스테르 성분들의 트랜스에스테르화 반응이 약 1%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 40%, 50%, 60%, 또는 75% 완료될 때까지 상기 적어도 1종의 디올, 적어도 1종의 디카복실산, 디에스테르 또는 이들의 유도체, 및 선택적으로는 하나의 AB 단량체의 트랜스에스테르화 반응이 시작되었을 수 있으며, 폴리에스테르의 트랜스에스테르화 반응이 수행될 수 있다.

[0088]

이러한 반응은 당해 기술분야에 알려져 있는 임의의 방법에 의해 수행될 수 있다. 몇몇 구현예에서, 본 반응은 용융 상태에서 수행될 수 있으며, 다른 구현예에서, 본 반응은 고온 하에 용매를 사용하여 수행될 수 있다. 일부 구현예에서, 본 반응은 감압 또는 고압에서 질소나 아르곤과 같은 비활성 분위기 하에 수행될 수도 있다. 특정 구현예에서 트랜스에스테르화 반응은 약 130℃ 내지 약 180℃의 온도에서 수행될 수 있으며, 다른 구현예에서 트랜스에스테르화 반응은 140℃ 내지 160℃의 온도에서 수행될 수 있다. 일부 구현예에 의하면 트랜스에스테르화 반응은 1 atm 정도의 압력 하에 수행될 수 있고, 몇몇 구현예에 의하면 트랜스에스테르화 반응은 휘발성 부산물이 제거될 수 있도록 진공압 하에 수행될 수 있다.

[0089]

몇몇 구현예에서, 상기 방법들은 산화 반응 또는 원하지 않는 부가 반응을 막기 위해 비활성 분위기 하에 수행될 수 있다. 비활성 분위기는 진공압(산소 제거)일 수 있으며, 또한 질소나 아르곤과 같은 비활성 기체를 반응 용기에 도입할 수 있다.

[0090]

트랜스에스테르화 반응은 적합한 폴리에스테르를 제조하기에 필요한 임의의 시간 동안 수행될 수 있다. 예를 들어, 몇몇 구현예에서, 트랜스에스테르화 반응은 약 15분 내지 약 20시간 동안 수행될 수 있고, 다른 구현예에서, 트랜스에스테르화 반응은 약 30분 내지 약 5시간 동안, 또는 이들 범위에 속하는 임의의 시간 동안 수행될 수 있다. 특정 구현예에서, 트랜스에스테르화 반응은 소정의 기간 동안 수행될 수 있으며, 이를테면, 30분, 1시간, 1.5 시간, 2 시간, 3 시간, 4 시간, 5 시간, 6 시간, 7 시간, 10 시간, 15 시간, 또는 20 시간 또는 그 이상 동안 수행될 수 있지만, 이에 한정되지 않는다.

[0091]

몇몇 구현예에서, 트랜스에스테르화 반응은 촉매의 존재 하에 수행될 수 있으며, 이러한 촉매는 산성, 염기성 또는 중성일 수 있다. 촉매의 예로, 2개 이상의 질소 원자를 함유한 헤테로사이클릭 유기체 화합물, 이를테면

N,N-디메틸아미노피리딘 및 1-메틸이미다졸, 및 무기 산화물, 이를테면 삼산화 안티몬이 있지만, 이에 한정되지 않는다.

[0092]

위에 지정한 바와 같이, 다양한 구현예의 방법들은 다수 단계로 수행될 수 있다. 예를 들면, 몇몇 구현예에서, 본 방법은 적어도 1종의 디올, 적어도 1종의 디카복실산 또는 디에스테르, 및 선택적으로는 적어도 1종의 AB 단량체 또는 이들의 조합물과, 포스포네이트 단량체 또는 올리고머성 포스포네이트를 조합하여 반응 혼합물을 형성하는 단계, 및 상기 혼합물 성분들을 반응시켜 폴리에스테르 코-포스포네이트를 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 다른 구현예에서, 본 방법은 적어도 1종의 디올, 적어도 1종의 디카복실산 또는 디에스테르, 및 선택적으로는 적어도 1종의 AB 단량체 또는 이들의 조합물을 조합하여 반응 혼합물을 형성하는 단계, 폴리에스테르 반응 혼합물의 트랜스에스테르화 반응을 개시하는 단계, 및 상기 폴리에스테르 반응 혼합물에 포스포네이트 단량체 또는 올리고머성 포스포네이트를 도입하여 트랜스에스테르화 반응을 발생시켜 제2 반응 혼합물을 생성하는 단계를 포함할 수 있다. 또 다른 구현예에서, 본 방법은 적어도 1종의 디올, 적어도 1종의 디카복실산 또는 디에스테르, 및 선택적으로는 적어도 1종의 AB 단량체 또는 이들의 조합물을 조합하여 폴리에스테르 반응 혼합물을 형성하는 단계, 상기 폴리에스테르 반응 혼합물을 반응시키는 단계, 올리고머성 에스테르가 형성되었을 때 상기 폴리에스테르 반응 혼합물의 반응을 중단시키는 단계, 올리고머성 에스테르를 함유한 반응 혼합물에 포스포네이트 단량체 또는 올리고머성 포스포네이트를 도입하는 단계, 및 포스포네이트 단량체 또는 올리고머성 포스포네이트를 올리고머성 에스테르와 반응시켜 폴리에스테르 코-포스포네이트를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0093]

반응 혼합물에 포함되거나 또는 트랜스에스테르화 반응 동안에 반응에 도입되는 포스포네이트 단량체 또는 올리고머성 포스포네이트의 양은 구현예마다 다를 수 있으며, 충분한 내연성을 제공하는 임의의 양으로 사용될 수 있다. 예를 들어, 몇몇 구현예에서, 포함되는 포스포네이트 단량체 또는 올리고머성 포스포네이트의 양은 전체 반응 혼합물을 기준으로 약 0.25 중량% 내지 80 중량%일 수 있다. 다른 구현예에서 포스포네이트 단량체 또는 올리고머성 포스포네이트의 양은 약 1 중량% 내지 약 30 중량%, 또 다른 구현예에서 포스포네이트 단량체 또는 올리고머성 포스포네이트의 양은 약 2 중량% 내지 약 25 중량%일 수 있다. 물론, 본원에 기술되는 방법들이 수행되는 동안 포함되는 포스포네이트 단량체 또는 올리고머성 포스포네이트의 양은 상기 예시적 범위에 속하는 임의의 양일 수 있다. 가령, 본 방법들이 수행되는 동안 포함되는 포스포네이트 단량체 또는 올리고머성 포스포네이트의 양은 1 중량%, 약 2, 중량%, 약 3 중량%, 약 5 중량%, 약 7 중량%, 약 10 중량%, 약 15, 중량%, 약 20 중량%, 약 25 중량%, 약 30 중량%, 또는 약 50 중량%일 수 있다. 에스테르 단량체 및 올리고머와 화학적으로 반응한 포스포네이트 단량체 또는 올리고머성 포스포네이트의 양은 약 5% 내지 약 100% 범위일 수 있다. 몇몇 구현예에서, 폴리에스테르 및 포스포네이트 단량체 또는 포스포네이트 올리고머의 조성물은 화학적으로 이미 반응한, 그리고 화학적으로 아직 반응하지 않은 포스포네이트 단량체 또는 포스포네이트 올리고머 모두를 함유할 수 있다.

[0094]

일부 구현예에서, 올리고머성 폴리에스테르는 포스포네이트 올리고머성 포스포네이트와 조합될 수 있으며, 이들 올리고머성 성분들의 트랜스에스테르화 반응 또는 이들 올리고머성 성분들의 응축 반응을 수행하여 폴리에스테르 코-폴리포스포네이트를 제조할 수 있다. 이들 구현예에서, 올리고머성 폴리에스테르는 반응성 말단기를 가질 수 있고, 반응성 말단기의 예로, 산, 에스테르, 하이드록실, 또는 카보네이트가 있지만 이에 한정되지 않으며, 올리고머성 포스포네이트는 에스테르(포스포네이트), 산(인산), 및/또는 하이드록실 말단기(즉, 하이드록실 말단들)를 포함할 수 있다. 본 발명의 폴리에스테르 코-폴리포스포네이트의 합성에는 당해 기술분야에서 알려져 있는 임의의 올리고머성 포스포네이트 또는 올리고머성 코-포스포네이트를 사용할 수 있다. 예를 들면, 전술된 구조적 특성을 갖는 올리고머성 포스포네이트 중 임의의 것을 폴리에스테르 코-폴리포스포네이트의 합성에 사용할 수 있다. 일부 구현예에서, 올리고머성 포스포네이트 및 올리고머성 코-포스포네이트는 각각의 전체 내용이 본원에 참조로 통합된 미국특허 제6,861,499호, 제7,645,850호, 제7,816,486호, 및 제8,389,664호에 기재된 구조들을 갖는 올리고머성 포스포네이트 및 올리고머성 코-포스포네이트일 수 있다. 다양한 구현예에서, 올리고머성 포스포네이트는 디아릴 알킬포스포네이트, 디아릴 아릴포스포네이트, 또는 이들의 조합물 및 방향족 디하이드록실 화합물, 이를테면 디하이드릭 페놀, 비스페놀, 또는 이들의 조합물로부터 유도될 수 있다. 이러한 올리고머성 포스포네이트는 선형, 분지형, 하이퍼분지형 또는 이들의 조합일 수 있다. 이러한 올리고머성 포스포네이트 및 코-포스포네이트는 에스테르(포스포네이트), 산(인산), 및/또는 하이드록실 말단기(즉, 하이드록실 말단들)를 포함할 수 있으며, 상기 기술된 트랜스에스테르화 반응 또는 중축합 반응 동안 폴리에스테르에 직접 혼입가능하다.

[0095]

몇몇 구현예에서, 올리고머성 포스포네이트 전체의 약 60% 내지 100%는 2개 이상의 반응성 말단기를 가지며, 다른 구현예에서는 올리고머성 포스포네이트 전체의 약 75% 내지 약 99%가 2개 이상의 반응성 말단기를 가진다.



몇몇 구현예에 의하면, 반응성 말단기는 산, 에스테르, 하이드록실, 또는 카보네이트일 수 있으며, 일부 구현예에 의하면 전체 올리고머성 포스포네이트의 약 80% 내지 약 100%가 산, 에스테르, 하이드록실, 또는 카보네이트, 또는 이들 말단기 중 두 말단기의 임의의 조합을 2개 이상 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 올리고머성 포스포네이트는 에스테르, 카보네이트, 또는 에스테르 말단기와 카보네이트 말단기의 임의의 조합을 가질 수 있다.

[0096] 올리고머성 포스포네이트는 선형 올리고머성 포스포네이트, 분지형 올리고머성 포스포네이트, 하이퍼분지형 올리고포스포네이트, 또는 이들의 조합물을 포함할 수 있다. 이들 올리고머성 포스포네이트는 PS 표준법에 대해 측정하였을 때 약 500 g/mole 내지 약 5000 g/mole의 수평균 분자량을 가질 수 있으며, 또한 몇몇 구현예에서, 올리고머성 포스포네이트는 약 1500 g/mole 내지 약 3000 g/mole의 수평균 분자량을 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 올리고머성 포스포네이트의 수평균 분자량은 약 1,000 g/mole 내지 약 10,000 g/mole 범위일 수 있으며, 몇몇 구현예에서는, PS 표준법에 대해 측정하였을 때 수평균 분자량이 약 2,000 g/mole 내지 약 6,000 g/mole 범위일 수 있다.

[0097] 전술된 구현예의 방법들에 의해 제조되는 폴리에스테르 코-폴리포스포네이트폴리에스테르 부분은 임의의 분자량을 가질 수 있으며, 일부 구현예에 의하면 상기 분자량은 약 10,000 g/mol 내지 약 50,000 g/mol, 또는 약 20,000 g/mol 내지 약 35,000 g/mol 또는 이들 범위에 속하는 임의의 개별 분자량 또는 범주일 수 있다.

[0098] 몇몇 구현예에서, 본 발명의 방법들에 의해 제조되는 폴리에스테르 코-포스포네이트는 중합 반응시켰을 때 지방족 또는 방향족 열가소성 폴리에스테르를 제공하도록 의도된 단량체를 포함할 수 있으며, 이러한 열가소성 폴리에스테르 예로는 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)(PBT), 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET), 폴리에틸렌 테레프탈레이트 글리콜-개질형(PETG), 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트)(PTT), 및 폴리알킬렌 나프탈레이트, 이를테면, 가령, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리(트리메틸렌 나프탈레이트), 폴리부틸렌 나프탈레이트, 폴리카프롤락톤, 폴리(부틸렌 아디페이트), 폴리(에틸렌 아디페이트), 폴리(헥사메틸렌 세바케이트), 폴리락트산, 폴리글리콜라이드, 및 액정 폴리에스테르, 이를테면 4-하이드록시벤조산과 6-하이드록시나프탈렌-2-카복실산, 글리콜산 등으로부터 제조되는 액정 폴리에스테르가 있지만, 이에 한정되지 않는다.

[0099] 본원에 기술된 방법의 결과로, 주쇄에 포스포네이트가 혼입된 포화 및 불포화 폴리에스테르, 즉, 폴리에스테르 코-포스포네이트가 생성된다. 전술된 이들 방법에 의해 생성되는 폴리에스테르 코-포스포네이트는 비개질형 폴리에스테르와 비교하여 만족스러운만한 용융 가공 특성을 나타내고, 섬유로 방사될 수 있으며, 기타 중요한 안전성, 환경적, 제조적 및 사용자 사용 요구사항들을 손상시키지 않으면서, 다양한 소비 제품에 요구되는 UL 또는 유사한 표준 내연성 등급을 보통 충족시키는 열가소성 폴리에스테르이다.

[0100] 전술된 방법들 덕분에, 올리고머성 에스테르 또는 폴리에스테르를 낮은 용융점의 난연제, 이를테면 각 재료에 대해 허용되는 다양한 건조 온도를 포함한 올리고머성 포스포네이트 및 폴리포스포네이트와 혼합 및 압출시키는 것과 연관된 특정 문제점들을 극복한다. 예를 들어, 폴리에스테르는 120℃ 이상의 온도에서 건조될 필요가 있는 반면에, 올리고머성 포스포네이트 또는 폴리포스포네이트는 약 80℃만 되어도 건조될 수 있으며, 이보다 높은 온도에서는 연화, 소결 또는 용융 현상이 초래될 수 있다. 이들 둘을 혼합할 때, 폴리에스테르를 위한 고온은 올리고머성 포스포네이트를 연화, 소결 및 용융되기 시작하도록 만들어, 이로 인한 응집 현상으로 압출기가 막히게 되고, 이로써 공정이 중단된다. 이는 난연성 폴리에스테르를 제조하는데 있어서 중요한 문제이다. 본원에 개시된 조성물을 생성시키는 본 방법에서는 포스포네이트기를 폴리에스테르에 화학적으로 혼입시킴으로써 상기 문제를 극복한다. 이러한 폴리에스테르 코포스포네이트는 일반적 PET에 대등할만한 높은 용융 온도를 가지므로, 결과적으로 공급 단계나 또는 용융 압출 공정의 초기 혼합 단계 동안 소결하거나 응집하지 않게 된다. 대안으로, 본 발명의 폴리에스테르 코-포스포네이트를 단독 재료로 사용하여 직접 섬유를 방사시킬 수 있으며, 상기 섬유와 그에 다른 직물에 내연성을 부여하는데 충분한 인 함량을 가진다.

[0101] 전술된 조성물의 또 다른 장점은 포스포네이트 단량체 또는 올리고머성 포스포네이트의 양에 따라 인의 함량이 달라질 수 있다는 것이다. Trivera<sup>®</sup> CS 및 Toyobo<sup>®</sup> HEIM과 같은 상업용 재료들은 포스핀 유도체 및 포스포페난트렌 유도체로서 각각 혼입된 인과 함께 특정 폴리에스테르 화학성을 지닌 선-제조된 상태로 이미 시판된다. 이들 두 제품의 경우, 해당 단량체들의 몰 질량이 크다면 내연성 사양을 충족시키기 위해 필요한 인 함량 요구조건을 달성하기가 불가능할 수 있다. 따라서, 이들 두 상업용 재료에는 폴리에스테르 코-포스포네이트 및 이러한 폴리에스테르 코-포스포네이트의 제조 방법들이 제공하는 다양한 기능이 부족하다.

[0102] 또 다른 구현예에서, 본 방법들은 추가 첨가제를 생성된 폴리에스테르 코-포스포네이트에 혼입시키는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 몇몇 구현예에서는, 추가 첨가제를 트랜스에스테르화 반응 후에 혼입시켜, 섬유 또는

난연성 폴리에스테르 코-포스포네이트가 나타내는 하나 이상의 특성을 개선할 수 있다. 이러한 추가 첨가제의 비제한적 예로, 난연성 첨가제, 충전제, 염료, 향산화제, 안료, 적하방지제, 습윤제, 윤활제, 및 폴리에스테르와 통상 사용되는 다른 첨가제들이 있다. 몇몇 구현예에 의하면, 의도된 사용에 따라 첨가제를 달리할 수 있다. 예를 들어, 섬유는 필름과 비교하여 상이한 조합의 첨가제들을 가질 수 있다. 특정 구현예에서, 폴리에스테르 섬유 또는 난연성 폴리에스테르는 염료 및/또는 안료를 포함할 수 있다. 몇몇 구현예에서는, 금속 수산화물, 질소-함유 난연제, 이룰테면 멜라민 시아누레이트, 포스포네이트염, 유기 포스페이트, 기타 포스포네이트, 유기 설포네이트 염, 퍼플루오르화된 설포네이트 염, 실록산 등과 같은 추가 난연성 첨가제가 포함될 수 있지만, 이에 한정되지 않는다. 몇몇 구현예에서, 중합체 조성물은 예컨대 충전제, 이룰테면 활석, 실리카, 점토, 찰드 또는 연속 유리 섬유, 금속 섬유, 유기 섬유, 아라미드 섬유, 탄소 섬유, 탄소 나노섬유, 세라믹 섬유, 계면활성제 또는 유기 바인더, 중합성 바인더, 가교제, 커플링제, 회석제, 적하방지제, 플루오르화 폴리올레핀, 실리콘, 윤활제, 몰드 이형제, 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트, 조핵제, 대전방지제, 도전성 블랙, 카본 블랙, 그래파이트, 그래핀, 산화그래핀, 카본 나노튜브, 탄소 버키볼, 유기 대전방지제, 폴리알킬렌 에테르, 알킬설포네이트, 퍼플루오로 설포산, 퍼플루오로부탄 설포산 칼륨 염, 폴리아미드-함유 중합체, 촉매, 착색제, 잉크, 염료, 향산화제, 안정화제, 금속 포스포네이트, 멜라민 시아누레이트, 멜라민 유도체, 난연제, 또는 이들의 조합물을 더 포함할 수 있다.

[0103] 이러한 첨가제는 임의의 공지된 방법을 이용하여 혼입시킬 수 있다. 예컨대, 몇몇 구현예에서, 본 발명의 방법은 상기와 같이 제조된 폴리에스테르 코-포스포네이트에 1종 이상의 추가 첨가제를 배합(compounding)시키는 단계를 포함할 수 있다. 다른 구현예에 의하면, 초기 반응 혼합물, 또는 트랜스에스테르화 반응 동안의 반응 혼합물에 1종 이상의 첨가제를 혼입시키는 방식을 통해, 첨가제를 본 발명의 방법에 의해 제조된 폴리에스테르 코-포스포네이트에 첨가시킬 수 있다. 전술된 바와 같이 제조된 폴리에스테르 코-포스포네이트에 혼입되는 첨가제의 종류는 첨가제가 혼입되는 방식에 의해 정해질 수 있다. 당업자라면 각 첨가제를 혼입시키기 위한 최상의 방법을 결정할 수 있다.

[0104] 다른 구현예는 적어도 1종의 폴리에스테르 코-포스포네이트 및 적어도 1종의 중합체 또는 제2 올리고머 또는 단량체를 포함하는 폴리에스테르 코-포스포네이트 조성물에 관한 것이다. 올리고머성 포스포네이트 및 중합체 또는 제2 올리고머 또는 단량체를 포함하는 이러한 조성물을 본원에서는 "중합체 조성물"로 지칭하였다. 상기 적어도 1종의 중합체 또는 제2 올리고머 또는 단량체는 임의의 상용 또는 엔지니어링 플라스틱일 수 있으며, 이러한 중합체 조성물은 구성 중합체들 및 올리고머들을 블렌딩, 혼합 또는 배합함으로써 제조가능하다. 본원에 사용되는 바와 같은 "엔지니어링 플라스틱"에는 열가소재와 열경화성 수지 모두가 포함되며; 폴리카보네이트, 에폭시-유도 중합체, 폴리에폭시(예컨대, 1종 이상의 에폭시 단량체 또는 올리고머와 1종 이상의 사슬 연장제 또는 경화제, 이룰테면 일관능성 또는 다관능성 페놀, 아민, 벤족사진, 무수물 또는 이들의 조합물의 반응 결과 생성되는 중합체), 벤족사진, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에스테르, 이룰테면 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트), 및 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 불포화 폴리에스테르, 폴리아미드, 고충격 강도 폴리스티렌을 비롯한 폴리스티렌, 폴리우레아, 폴리우레탄, 폴리포스포네이트, 폴리포스페이트, 폴리(아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌), 폴리이미드, 폴리아릴레이트, 폴리(아릴렌 에테르), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리(비닐 에스테르), 염화 폴리비닐, 비스말레이미드 중합체, 다가무수물, 액정 중합체, 셀룰로오스 중합체, 또는 이들의 임의의 조합물을 포함할 수 있지만, 이에 한정되지 않는다. 따라서, 상기 중합체 또는 제2 올리고머는 1종 이상의 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리스티렌, 폴리우레탄, 폴리에폭시, 폴리(아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌), 폴리이미드, 폴리아릴레이트, 폴리(아릴렌 에테르), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리(비닐 에스테르), 염화 폴리비닐, 비스말레이미드 중합체, 다가무수물, 액정 중합체, 폴리에테르, 산화 폴리페닐렌, 셀룰로오스 중합체, 벤족사진, 가수분해에 안정적인 폴리포스포네이트 등, 및 이들의 조합물을 포함하거나 부분적으로 포함할 수 있다. 몇몇 구현예에서, 중합체 또는 제2 올리고머 또는 단량체는 본 구현예들의 폴리에스테르 코-포스포네이트의 말단기와 화학적으로 반응할 수 있는 관능기를 함유할 수 있으며, 폴리에스테르 코-포스포네이트가 우세적으로 하이드록실 또는 에폭시 또는 비닐 말단부들을 포함할 수 있는 일부 구현예의 경우, 중합체 또는 제2 올리고머는 하이드록실 또는 에폭시 또는 비닐 말단기들과 반응할 수 있는 관능기를 함유할 수 있다.

[0105] 몇몇 구현예의 방법은 전술된 바와 같이 제조된 폴리에스테르 코-포스포네이트를 섬유로 방사시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 방사 공정은 구현예에 따라 다를 수 있으며, 용융 방사, 겔 방사, 용액 방사, 또는 기타 공지된 방사 기법들을 포함한다.

- [0106] 몇몇 구현예에서, 방사 단계는 폴리에스테르 코-포스포네이트의 제조 직후에 수행될 수 있다. 따라서, 본 방법은, 예를 들면, 반응 혼합물을 반응시키는 단계에 이어 예컨대 용융-방사시키는 단계를 포함할 수 있거나, 또는 폴리에스테르 코-포스포네이트를 1종 이상의 첨가제와 배합시키는 단계에 이어 예컨대 용융-방사시키는 단계를 포함할 수 있다. 다른 구현예에서, 본 발명의 방법들에 의해 제조된 폴리에스테르 코-포스포네이트를 펠렛으로 만든 후 일정 기간 동안 보관할 수 있다. 그런 후에는 펠렛화된 폴리에스테르 코-포스포네이트를 위에 명시한 방사 기법들 중 하나를 이용하여 섬유로 용융 방사시킬 수 있다.
- [0107] 본 발명의 폴리에스테르 코-포스포네이트를 섬유로 방사시킬 수 있는 특정 구현예에서, 해당 재료의 용액 점도를 조절하여 섬유 방사 동안 재료의 가공성을 개선할 수 있다. 구체적으로, 섬유 방사 동안 폴리에스테르 코-포스포네이트의 용액 점도는 약 0.04 dL/g 내지 약 3.0 dL/g, 약 0.1 dL/g 내지 약 2.5 dL/g, 또는 약 0.5 dL/g 내지 약 2.0 dL/g, 또는 이들 범위에 속하는 임의의 값일 수 있다. 몇몇 구현예에서, 이러한 용액 점도는 최종 적용분야에 따라 좌우될 수 있다. 예를 들어, 직물 등급의 섬유는 약 0.04 dL/g 내지 약 0.70 dL/g의 용액 점도를 갖는 폴리에스테르 코-포스포네이트로부터 제조될 수 있으며, 타이어 코드와 같이 산업적 적용을 위한 섬유는 약 0.7 dL/g 내지 약 1.0 dL/g의 용액 점도를 갖는 폴리에스테르 코-포스포네이트로부터 제조될 수 있다. 모노필라멘트 섬유는 약 1.0 dL/g 내지 약 2.0 dL/g의 용액 점도를 갖는 중합체 조성물로부터 제조될 수 있다.
- [0108] 일부 구현예에서, 중합체 섬유의 제조 방법은 방사 섬유를 열 고정하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이 "열 고정"이란 용어는 스팀 대기 또는 건조한 열 환경 중 어느 하나에서 섬유를 열 가공시키는 것을 가리킨다. 열 고정은, 섬유, 방적사, 또는 직물에 치수안정성을 제공하고, 다른 바람직한 특성들, 이를테면 고용적, 방추성, 및/또는 내온성(temperature resistance)을 제공할 수 있다.
- [0109] 또 다른 구현예에서, 본 방법들은 용융 혼합된 재료를 롤러에 압착시켜 필름을 생성하고, 필름을 스핀 주조하거나 또는 폴리에스테르 코-포스포네이트를 필름으로 취입 성형시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0110] 본 발명의 섬유는 직조 제품과 비-직조 제품에 사용가능하다. 예를 들어, 다양한 구현예의 중합체 조성물은 직조 제품, 이를테면 의류, 카펫, 바닥재, 가발, 및 내연성 표준을 충족시켜야 하는 소비 제품에 사용되는 비-직조 제품에 사용될 수 있다. 더 구체적으로, 예시적 구현예들은 의류 및 가정용품, 이를테면 셔츠, 바지, 자켓, 모자, 침대 시트, 담요, 걸전이 씌어진 가구, 포장재에서 사용되는 폴리에스테르 섬유, 실 또는 방적사로 부터 직조되거나 편직되는 직물을 포함한다. 본 발명의 중합체 조성물로부터 제조되는 비-직조 섬유는 다른 적용분야, 이를테면 베개, 담요, 쿼트, 이불(comforter), 및 실내장식품용(upholstery) 패딩 속의 완충용(cushioning) 절연성 재료, 벽을 감싸거나 단열시키는데 사용되는 것과 같은 시트 재료, 건물을 짓는데 사용되는 지붕재, 포장재 등으로 사용될 수 있다. 다른 구현예들에는, 예를 들어, 타이어 보강에 사용되는 공업용 폴리에스테르 섬유, 방적사 및 로프; 에너지 흡수율이 높은 컨베이어 벨트, 안전 벨트, 피복 직물 및 플라스틱 보강재용 직물; 및 포장재가 포함된다.
- [0111] 다양한 구현예에서의 섬유는 임의의 두께나 직경을 가질 수 있으며, 섬유의 직경은 의도된 용도에 따라 다를 수 있다. 예를 들어, 섬유를 의류용 직물에 사용하는 구현예의 경우, 섬유 직경은 카펫 재료 또는 실내장식품용에 사용되는 섬유의 직경(공업용 방적사 또는 로프에 사용되는 섬유의 직경보다 작을 수 있음)보다 작을 수 있다. 몇몇 구현예에서, 섬유 직경은 약 2.0  $\mu\text{m}$  내지 약 250  $\mu\text{m}$ , 약 5  $\mu\text{m}$  내지 약 100  $\mu\text{m}$ , 약 10  $\mu\text{m}$  내지 약 50  $\mu\text{m}$ , 또는 약 12  $\mu\text{m}$  내지 약 25  $\mu\text{m}$ 일 수 있다. 다른 구현예에서, 섬유의 밀도는 약 0.9 데니어 내지 약 2500 데니어, 약 2 데니어 내지 약 2000 데니어, 또는 10 데니어 내지 약 1500 데니어일 수 있다. "데니어"는 직물 기술분야에서 잘 알려져 있는 선형 밀도 단위이며, 본원에서 "데니어"는 선형 재료의 9000 미터에 해당되는 중량(단위: 그램)으로 정의된다. 이들 섬유의 직경은 또한 임의의 기하학적 형상, 가령, 원형, 장방형(oblong), 물결모양 패턴, 불규칙한 조도를 지닐 수 있거나, 또는 특정 적용분야에서의 용도를 향상시키는 형상을 지닐 수 있다.
- [0112] 본 발명의 몇몇 구현예는 전술된 바와 같이 제조되는 중합체 조성물이 혼입된 다른 제조 물품에 관한 것이다. 예를 들어, 일부 구현예는, 상기 중합체 조성물을 포함한, 성형 물품, "플라스틱" 병, 필름 및 압출 시트, 방수포, 카누, 액정 디스플레이, 홀로그래프, 필터, 유전체 막, 전선용 절연재, 절연 테이프, 포장용 재료, 보호용 재료 및 다른 필름, 물딩재 및 기타 물품에 관한 것이지만, 이들에 한정되지 않는다. 다른 구현예에서는, 본 발명의 중합체 조성물을 포함한 섬유를 전술된 중합체 조성물과 혼용가능한 매트릭스 재료를 포함하는 섬유 보강 복합체에 혼입시킬 수 있다. 이러한 섬유 보강 복합체를 전술된 제품들 중 어느 하나에 혼입시킬 수 있다. 또 다른 구현예에 의하면, 본원에 기술된 중합체 조성물을 목재 제품에 적용될 수 있는 목재 마감재에 액체 또는 겔 형태로 혼입시킬 수 있다.

- [0113] 다양한 구현예에서의 본 방법들은 당업자가 흔히 사용하는 방법들과 상용가능하며, 예를 들면, 교반조, 용융 반응기, 박막 증발기, 강하막식 증발기, 다단식 교반조, 압출기, 혼련기, 단순 디스크 반응기, 고점도 물질용 디스크 반응기, 및 이들의 조합 장치 내에서 수행될 수 있다. 이러한 각각의 반응 증발기 단계들에 적합한 디바이스, 장치 및 반응기는 공정 과정에 따라 결정될 수 있으며, 열교환기, 플래시 장치, 분리기, 컬럼, 증발기, 교반 컨테이너, 반응기, 및 선택된 온도와 압력에서 요구되는 체류 시간을 제공하는 시판용 장치가 있을 수 있지만, 이에 한정되지 않는다. 선택되는 장치는 필요한 열 입력을 허용해야 하고, 용융 점도를 연속적으로 증가시키는데 적합하도록 설계되어야 한다. 이러한 각종 디바이스를 펌프, 파이프라인, 밸브 및 이들의 조합 형태를 통해 서로 연결시킬 수 있다. 바람직하게는 모든 설비 사이의 파이프라인은 가능한 한 짧게 하고, 파이프 내 꺾이는 부분들의 수를 가능한 한 작게 하여, 체류 시간이 불필요하게 길어지는 것을 막도록 한다. 폴리에스테르 조성물을 필름 또는 섬유와 같은 특정 재료 형태로 전환시키는 후속 단계를 이 목적으로 설계된 제조 장비를 활용하여 다양한 기법으로 수행할 수 있다. 이 단계는 용융 가공, 용액 가공, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0114] 중합체 조성물, 중합체 섬유, 제조 물품 및 본원에 기술된 것들은 통상의 브롬화 또는 인-함유 난연제를 함유한 섬유 조성물과 비교하여 가공 특성, 기계적 특성, 열 고정 특성 및 염색 능력을 비롯한 특성들이 우수하게 조합되었으며, 탁월한 난연성을 나타낸다. 포스포네이트 모이어티는 폴리에스테르 코포스포네이트 내에 화학적으로 결합되어 있기 때문에, 침출되지 않으며, 일반적으로 환경적으로 염려되는 사안을 야기하지 않는다. 따라서, 열가소성 폴리에스테르 코-포스포네이트를 포함한, 본원에 기술되는 중합체 조성물은 필름 및 섬유를 비롯한 폴리에스테르 형태에 대해 구체적으로 명시된 가공 및 성능 요구사항들 모두를 충족시키며, 또한 환경 및 독성에 관한 고려사항들을 극복한다. 아울러, 이러한 난연성 재료를 함유한 제제를 고품질 섬유로 방사시키고, 시험용 물품으로 직조한 다음, 내연성 특성을 시험하였다.
- [0115] 몇몇 구현예에서는, 본 발명의 포스포네이트를, 중합 반응에 적절한 조건 하에, 전술된 것과 같은 폴리에스테르를 생성하도록 선택된 성분들로 구성된 예비중합체 혼합물과 조합할 수 있다. 예를 들어, 다양한 구현예에 의하면, 전술된 것과 같은 포스포네이트 단량체 또는 올리고머성 포스포네이트를 폴리에스테르 생성을 위한 1종 이상의 단량체가 포함된 예비중합체와 조합할 수 있으며, 이러한 혼합물을 점성 중합체가 형성될 때까지 가열 및 혼합시킬 수 있다. 또한 다른 구현예에 의하면, 상기 혼합물에 중합 촉매를 제공할 수 있으며, 고분자량 중합체가 형성될 때까지 계속 혼합할 수 있다.
- [0116] 몇몇 구현예에서, 본원에 기술되는 중합체 조성물은 충전제, 섬유(이를테면, 비제한적으로 솜 또는 연속 유리 섬유, 금속 섬유, 아라미드 섬유, 탄소 섬유, 세라믹 섬유), 계면활성제, 유기 바인더, 중합성 바인더, 가교제, 희석제, 커플링제, 난연제, 적하방지제(이를테면, 플루오르화 폴리올레핀, 실리콘 및 윤활제), 몰드 이형제(이를테면, 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트), 조핵제, 대전방지제(이를테면, 도전성 블랙, 카본 블랙, 그래파이트, 그래핀, 산화그래핀, 카본 나노튜브, 탄소 버키볼, 유기 대전방지제(이를테면, 폴리알킬렌 에테르, 알킬 설포네이트, 퍼플루오로 설펡산, 퍼플루오르부탄 설펡산 칼륨 염, 및 폴리아미드-함유 중합체)), 촉매, 착색제, 잉크, 염료, 향산화제, 안정화제 등, 및 이들의 조합물을 더 포함할 수 있다. 이러한 구현예에서, 상기 1종 이상의 첨가 성분 또는 첨가제는 전체 조성물을 기준으로 약 0.001 중량% 내지 약 1 중량%, 약 0.005 중량% 내지 약 0.9 중량%, 약 0.005 중량% 내지 약 0.8 중량%, 약 0.04 중량% 내지 약 0.8 중량%를 구성할 수 있으며, 특정 구현예에서는 약 0.04 중량% 내지 약 0.6 중량%를 구성할 수 있다. 가령, 난연제 첨가제, 포스포네이트, 멜라민, 멜라민 염, 및 멜라민 시아누레이트, 및 알루미늄 트리하이드레이트와 같은 특정 첨가제를 더 높은 농도로, 이를테면, 가령, 약 1 중량% 내지 약 30 중량%, 약 5 중량% 내지 약 25 중량%, 또는 약 10 중량% 내지 약 20 중량% 또는 이들 예시적 범위에 속하는 임의의 범위로 제공할 수 있다. 다른 구현예에 의하면, 유리 섬유 또는 다른 충전제와 같은 추가 성분들을 훨씬 더 높은 농도, 즉 최대 70 부피(vol.%)까지 제공할 수 있다. 예를 들어, 몇몇 구현예에서, 폴리에스테르 코-포스포네이트 조성물은 유리 섬유를 최대 약 70 부피%까지 포함할 수 있으며, 다른 구현예에서, 상기 중합체 조성물은 유리 섬유를 약 5 부피% 내지 약 70 부피%, 약 10 부피% 내지 약 60 부피%, 또는 약 20 부피% 내지 약 50 부피% 포함할 수 있다.
- [0117] 포스포네이트 및 폴리에스테르 또는 전구체 단량체 및/또는 추가 성분들 또는 첨가제를 포함하는 중합체 조성물은 임의의 순서대로 통상적 방식에 의해 제조가능하다. 예를 들어, 몇몇 구현예에서, 각각의 성분을 공지된 방식으로 혼합하고, 내부 혼련기, 압출기 또는 이축 장치와 같은 전통적 응집체 형성 기기에서 약 200℃ 내지 약 400℃의 온도 하에 용융 배합 및/또는 용융 압출시킬 수 있다. 유사하게는, 이들에 용융 방사 공정을 수행하여 모노필라멘트 또는 멀티필라멘트 섬유를 제조할 수 있다. 각 개별 성분들의 혼합 조작은 순차적으로 또는 동시에, 약 실온(약 20℃) 또는 더 높은 온도에서 시행될 수 있다. 예를 들어, 몇몇 구현예에 의하면, 폴리에스테르



및/또는 모든 추가 성분 또는 첨가제를 배합 방식으로 폴리에스테르 코-포스포네이트에 도입할 수 있다. 다른 구현예에서는, 상기 각 개별 성분들을 포스포네이트-포함 용융물로의 제조 공정 중 여러 다른 단계에서 따로 도입할 수 있다. 이와 같이, 예컨대, 첨가제를 혼합 단계 동안 또는 말미에, 폴리에스테르 형성 과정 이전 또는 동안, 또는 포스포네이트를 용융물에 혼합시키기 이전 또는 이후에 도입할 수 있다.

[0118] 본 발명에 따른 화합물의 첨가 형태에 대한 제한은 없다. 예를 들어, 올리고머성 포스포네이트, 폴리에스테르 및/또는 추가 성분 또는 첨가제는 분말과 같은 고형물 형태, 용액 내 농축물 형태, 또는 액체 내 슬러리 형태로 첨가될 수 있다. 공업적 구현예의 경우, 예를 들면, 시간 당 올리고머성 포스포네이트의 처리율이 200 내지 1000 kg인 사이트 압출기를 작동시킬 수 있다.

[0119] 폴리에스테르 코-포스포네이트 조성물은 일반적으로 자기소화성을 지니므로, 불꽃을 제거하면 더 이상 연소하지 않으며, 불꽃 속에서 용융되면서 생성된 모든 적하물도 더 이상 연소하지 않으며, 거의 순간적으로 소화되고, 모든 주변 재료들에 쉽게 붙이 번지지 않도록 한다. 게다가, 이들 중합체 조성물은 자신에 불꽃이 적용되는 경우에도 두드러지게 연기를 피우지 않는다. 이들 중합체 조성물은 섬유 제조에 특히 적합하다.

[0120] 실시예

[0121] 비록 본 발명을 그의 바람직한 특정 구현예들을 참조로 상당히 상세하게 기술하였지만, 다른 버전들도 가능하다. 따라서 첨부된 특허청구범위의 사상과 범주는 본 명세서에 포함된 설명과 바람직한 버전들로 한정되지 않아야 한다. 본 발명의 다양한 양태들을 하기의 비제한적인 예들을 참조하여 설명하기로 한다.

[0122] 재료

[0123] 하이드록실-말단 포스포네이트(FRX Polymers<sup>®</sup>, Inc.에서 제조된 Nofia<sup>®</sup> OL1001)를 아세트산 무수물로 적정시켜, 78 mg KOH/g의 산가를 얻었다. Nofia<sup>®</sup> OL1001로부터 폴리스티렌 겔점 곡선에 기반한 겔 투과 크로마토그래피로 수평균 분자량(Mn) 840 g/mol, 중량평균 분자량(Mw) 1,780 g/mol을 얻었다. 페녹시-말단 포스포네이트(FRX Polymers<sup>®</sup>, Inc.에서 제조된 Nofia<sup>®</sup> OL3000)를 적정시켜, 22 mg KOH/g의 산가를 얻었다. Mn은 1,800 g/mole이었고, Mw는 5,700 g/mole이었다. 트리페닐포스파이트와 요오드메탄의 혼합물을 240℃까지 가열한 다음, 여기에 트리메틸포스파이트를 3.5 시간에 걸쳐 서서히 첨가하여, 디페닐 메틸 포스포네이트(DPP)를 마련하였다. 반응 시료 분액들의 가스 크로마토그래피 분석을 통해 출발 물질들이 더 이상 존재하지 않는 것으로 나타날 때까지 반응 혼합물을 240 내지 260℃에 유지하였다.

[0124] 디메틸 테레프탈레이트, 테레프탈산, 아디프산, 삼산화 안티몬 및 아세트산아연을 시그마 알드리치(Sigma-Aldrich)사로부터 입수한 그 상태로 사용하였다. 에틸렌 글리콜은 VRW 인터네셔널사에서 구입하여, 추가 정제 없이 사용하였다.

[0125] 방법

[0126] HPLC: 증류액 내 모든 화합물을 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC)로 분석하였다. 이동상은 아세토니트릴이었다.

[0127] DSC: 시차 주사 열량 분석법(DSC)으로 유리전이온도(Tg)를 측정하였다. 해당 재료를 260℃까지 약 10 °C/분의 속도로 가열하였다. 이 온도에 시료를 10분 동안 유지한 후, 시료 온도를 -30℃까지 약 10 °C/분의 속도로 낮추었다. ½ Cp 방법에 근거하여 제2 가열 주기(10 °C/분으로 350℃까지) 동안의 Tg를 측정하였다.

[0128] ICP-OES: 유도 결합 플라즈마 분광 광도계(ICP-OES)를 이용하여 인 %를 구하였다.

[0129] 비교예 1

[0130] 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 합성

[0131] 기계식 교반기, 증공 유리 응축기가 충전된 증류탑, 및 컨트롤 밸브를 갖춘 진공 어댑터가 구비된 500 mL, 3구 환저형 플라스크를 0.5 시간 동안 질소로 플러싱 처리하였다. 플라스크에 77.67 g의 디메틸 테레프탈레이트(0.4 몰), 59.59 g의 에틸렌 글리콜(0.96 몰), 및 0.03 g의 아세트산아연 수화물( $Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot 2H_2O$ , 0.14 밀리몰)을 넣고, 반응기를 오일 배스에 놓고, 150분 동안 교반하면서 190℃까지 가열하였다. 이론적 양의 메탄올이 생성되었으며, 컬럼을 통해 이를 수거하였다. 0.03 g의 삼산화 안티몬( $Sb_2O_3$ , 0.22 몰)을 반응기에 넣고, 240분 동안 교반하면서 280℃까지 가열하였다. 180분에 걸쳐 압력을 4 mmHg까지 점차적으로 낮추고, 추가로 60분간 완전 진

공압(0.3 mmHg) 상태를 유지하였다. 이에 따른 증류액을 얼음조에서 냉각시킨 플라스크에 수거하였다. 백색 고형물(102 g)의 생성물을 단리하였다. DSC 분석 결과, Tg는 79℃였고, Tm은 256℃였다.

[0132] 실시예 1

[0133] 폴리(에틸렌 테레프탈레이트-코-메틸 포스포네이트)의 합성

[0134] 비교예 1에서와 동일하게 구비된 500 mL, 3구 환저형 플라스크를 0.5 시간 동안 질소로 플러싱 처리하였다. 플라스크에 77.67 g의 디메틸 테레프탈레이트(0.4 몰), 59.59 g의 에틸렌 글리콜(0.96 몰), 및 0.03 g의 아세트산아연 수화물( $Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot 2H_2O$ , 0.14 밀리몰)을 넣고, 반응기를 오일 배스에 놓고, 150분 동안 교반하면서 190℃까지 가열하였다. 25.6 g의 메탄올이 생성되었으며, 컬럼을 통해 이를 수거하였다. 99.28 g의 디페닐 메틸 포스포네이트(0.4 몰)와 물 2.6 mL 중의 2.6 mg의 수산화나트륨(NaOH, 0.065 몰)을 반응기에 넣고, 교반하면서 265℃에 유지하였다. 240분에 걸쳐 압력을 4 mmHg까지 점차적으로 낮추고, 오일 배스의 온도를 마지막 60분 동안 300℃까지 점차적으로 높였다. 이에 따른 증류액을 얼음조에서 냉각시킨 플라스크에 수거하였다. 고분자량으로 형성시키고, 미반응된 디페닐 메틸 포스포네이트를 제거하기 위한 시도로, 완전 진공압(0.3 mmHg)을 추가로 150분 동안 인가하였다. 반응 혼합물의 점도가 현저하게 증가하였다. 반응이 끝났을 때, 매우 점성이 강한 질량체가 생성되었으며, 이를 냉각시켜, 열은 황색 고형물(150 g) 형태의 최종 생성물을 단리시켰다. 분석적 P%는 4.0 중량%이었다. DSC 분석 결과, Tg는 43℃였고, Tm은 202℃였다. 증류액에 대한 HPLC 분석 결과는 0.48 몰의 페놀, 0.575 몰의 에틸렌 글리콜, 및 미량의 디페닐 메틸 포스포네이트가 존재함을 나타내었다.

[0135] 실시예 2

[0136] 폴리(에틸렌 테레프탈레이트-코-메틸 포스포네이트)의 합성

[0137] 비교예 1에서와 동일하게 구비된 500 mL, 3구 환저형 플라스크를 0.5 시간 동안 질소로 플러싱 처리하였다. 플라스크에 77.67 g의 디메틸 테레프탈레이트(0.4 몰), 59.59 g의 에틸렌 글리콜(0.96 몰), 및 0.03 g의 아세트산아연 수화물( $Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot 2H_2O$ , 0.14 밀리몰)을 넣고, 반응기를 오일 배스에 놓고, 150분 동안 교반하면서 190℃까지 가열하였다. 25.6 g의 메탄올이 생성되었으며, 컬럼을 통해 이를 수거하였다. 99.28 g의 디페닐 메틸 포스포네이트(0.4 몰)와 물 2.6 mL 중의 2.6 mg의 수산화나트륨(NaOH, 0.065 몰)을 반응기에 넣고, 교반하면서 265℃에 유지하였다. 240분에 걸쳐 압력을 4 mmHg까지 점차적으로 낮추고, 오일 배스의 온도를 마지막 60분 동안 280℃까지 점차적으로 높였다. 이에 따른 증류액을 얼음조에서 냉각시킨 플라스크에 수거하였다. 고분자량으로 형성시키고, 미반응된 디페닐 메틸 포스포네이트를 제거하기 위한 시도로, 완전 진공압(0.3 mmHg)을 추가로 150분 동안 인가하였다. 반응 혼합물의 점도가 현저하게 증가하였다. 반응이 끝났을 때, 매우 점성이 강한 질량체가 생성되었으며, 이를 냉각시켜, 열은 황색 고형물(135 g) 형태의 최종 생성물을 단리시켰다. 분석적 P%는 5.0 중량%이었다. DSC 분석 결과, Tg는 17℃였고, Tm은 192℃였다. 증류액에 대한 HPLC 분석 결과는 0.59 몰의 페놀, 0.53 몰의 에틸렌 글리콜, 및 미량의 디페닐 메틸 포스포네이트가 존재함을 나타내었다.

[0138] 실시예 3

[0139] 폴리(에틸렌 테레프탈레이트-코-메틸 포스포네이트)의 합성

[0140] 비교예 1에서와 동일하게 구비된 500 mL, 3구 환저형 플라스크를 0.5 시간 동안 질소로 플러싱 처리하였다. 플라스크에 77.67 g의 디메틸 테레프탈레이트(0.4 몰), 59.59 g의 에틸렌 글리콜(0.96 몰), 및 0.03 g의 아세트산아연 수화물( $Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot 2H_2O$ , 0.14 밀리몰)을 넣고, 반응기를 오일 배스에 놓고, 150분 동안 교반하면서 190℃까지 가열하였다. 25.6 g의 메탄올이 생성되었으며, 컬럼을 통해 이를 수거하였다. 4.96 g의 디페닐 메틸 포스포네이트(0.02 몰)와 물 2.6 mL 중의 2.6 mg의 수산화나트륨(NaOH, 0.065 몰)을 반응기에 넣고, 교반하면서 265℃에 유지하였다. 360분에 걸쳐 압력을 4 mmHg까지 점차적으로 낮추고, 증류액을 얼음조에서 냉각시킨 플라스크에 수거하였다. 고분자량으로 형성시키고, 미반응된 디페닐 메틸 포스포네이트를 제거하기 위한 시도로, 완전 진공압(0.3 mmHg)을 추가로 150분 동안 인가하였다. 반응 혼합물의 점도가 현저하게 증가하였다. 반응이 끝났을 때, 매우 점성이 강한 질량체가 생성되었으며, 이를 냉각시켜, 백색 고형물(85 g) 형태의 최종 생성물을 단리시켰다. 분석적 P%는 0.1 중량%이었다. DSC 분석 결과, Tg는 77℃였고, Tm은 251℃였다. 증류액에 대한 HPLC 분석 결과는 0.003 몰의 페놀 및 0.57 몰의 에틸렌 글리콜이 존재함을 나타내었다.

[0141] 실시예 4

[0142] 폴리(에틸렌 테레프탈레이트-코-올리고머성 포스포네이트)의 합성

[0143]

비교예 1에서와 동일하게 구비된 500 mL, 3구 환저형 플라스크를 0.5 시간 동안 질소로 플러싱 처리하였다. 플라스크에 77.67 g의 디메틸 테레프탈레이트(0.4 몰), 59.59 g의 에틸렌 글리콜(0.96 몰), 및 0.03 g의 아세트산 아연 수화물( $Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot 2H_2O$ , 0.14 밀리몰)을 넣고, 반응기를 오일 배스에 놓고, 150분 동안 교반하면서 190℃ 까지 가열하였다. 메탄올이 생성되었으며, 컬럼을 통해 이를 수거하였다. 0.03 g의 삼산화 안티몬( $Sb_2O_3$ , 0.22 몰)을 반응기에 첨가하고, 온도를 280℃까지 높이고, 60분 동안 교반하면서, 압력을 200 mmHg까지 낮추었다. 남아있는 에틸렌 글리콜을 즉시 수거하였으며, 그 후 자가 응축으로 형성된 에틸렌 글리콜이 서서히 증류하기 시작하였다. 배압 처리한 후, 14.4 g의 Nofia<sup>®</sup> OL1001(0.01 몰)을 반응기에 첨가하였다. 280℃에 유지하면서, 150분에 걸쳐 압력을 4 mmHg까지 점차적으로 낮추었다. 증류액을 얼음조에서 냉각시킨 플라스크에 수거하였다. 반응 혼합물의 점도가 현저하게 증가하였다. 반응이 끝났을 때, 매우 점성이 강한 질량체가 생성되었으며, 이를 냉각시켜, 열은 황색 고형물(115 g) 형태의 최종 생성물을 단리시켰다. 분석적 P%는 0.8 중량%이었다. DSC 분석 결과, Tg는 54℃였고, Tm은 230℃였다. HPLC 분석 결과, 증류액은 에틸렌 글리콜인 것으로 나타났다.

[0144]

실시예 5

[0145]

폴리(에틸렌 테레프탈레이트-코-올리고머성 포스포네이트)의 합성

[0146]

비교예 1에서와 동일하게 구비된 500 mL, 3구 환저형 플라스크를 0.5 시간 동안 질소로 플러싱 처리하였다. 플라스크에 77.67 g의 디메틸 테레프탈레이트(0.4 몰), 59.59 g의 에틸렌 글리콜(0.96 몰), 및 0.03 g의 아세트산 아연 수화물( $Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot 2H_2O$ , 0.14 밀리몰)을 넣고, 반응기를 오일 배스에 놓고, 150분 동안 교반하면서 190℃까지 가열하였다. 이론적 양의 메탄올이 생성되었으며, 컬럼을 통해 이를 수거하였다. 14 g의 Nofia<sup>®</sup> OL3000(0.005 몰)과 0.03 g의 삼산화 안티몬( $Sb_2O_3$ , 0.22 몰)을 반응기에 첨가하고, 교반하면서, 280℃에 유지하였다. 300분에 걸쳐 압력을 4 mmHg까지 점차적으로 낮추고, 추가로 120분 동안 완전 진공압(0.3 mmHg) 상태를 유지하였다. 증류액을 얼음조에서 냉각시킨 플라스크에 수거하였다. 반응 혼합물의 점도가 현저하게 증가하였다. 반응이 끝났을 때, 매우 점성이 강한 질량체가 생성되었으며, 이를 냉각시켜, 열은 황색 고형물(102 g) 형태의 최종 생성물을 단리시켰다. 분석적 P%는 0.2 중량%이었다. DSC 분석 결과, Tg는 64℃였고, Tm은 206℃였다. HPLC 분석 결과, 증류액은 에틸렌 글리콜인 것으로 나타났다.

[0147]

실시예 6

[0148]

PEP 비교예 1과 비교하여 실시예 1 내지 5의 결정도 변화를 확인하기 위해, DSC로부터 얻은 용융열 자료를 활용하였으며, 이를 아래의 표 1에 나타내었다.

**표 1**

비교예 1과 실시예 1 내지 5의 결정화도

시료	Tm (°C)	용해열 (J/g)	결정화도 (%)
비교예 1	256	55	60
실시예 1	202	32	35
실시예 2	192	27	29
실시예 3	251	40	44
실시예 4	230	41	46
실시예 5	206	28	31

[0149]

[0150] 실시예 7

[0151] PET, PBT, 및 /Nofia<sup>®</sup> HM1100 블렌드들에 대한 DSC 측정

[0152] 실시예 1 내지 5의 시료들이 폴리에스테르와 폴리포스포네이트의 물리적 블렌드가 아닌 실제 폴리에스테르 코-포스포네이트라는 것을 입증하기 위해, DSC를 작동시켜, Nofia<sup>®</sup> HM1100와의 PET(또는 PBT) 블렌드의 Tg 및 Tm을 얻었다. 그 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

PET, PBT, 및 NOFIA<sup>®</sup> HM1100 블렌드들의 DSC 결과

시료	% P (중량 %)	Tg (°C)	Tm (°C)
PET + 5 중량% Nofia <sup>®</sup> HM1100	0.5	71, 103	248
PET/PBT + 12.5 중량% Nofia <sup>®</sup> HM1100	1.3	49, 85, 95	217, 248
PBT + 50 중량% Nofia <sup>®</sup> HM1100	5.0	45, 96	224

[0153]

[0154] 표 2의 시료들 모두는, 실시예 1 내지 5에 대해 보고된 것과 같은 단일 Tg 대신에, 블렌드 내 각 개별 성분들이 2개 내지 3개의 유리전이온도를 가진다는 것을 보여 준다.

[0155] 실시예 8

[0156] 난연성 시험

[0157] 비교예 1와 실시예 1 내지 5에서 합성된 생성물들의 형상을 압축 성형법으로 만들어, 두께 0.8 mm의 시험용 시편들을 형성하였다. 상부 단부가 수직방향으로 체결된 한 시편의 하부 단부에 표준 불꽃을 10초 동안 적용하여 상기 시편을 연소시켰다. 시험용 시편이 연소되어 불이 완전히 꺼질 때까지 필요한 시간(제1 불꽃 시간, T1)을 측정하였다. 그 직후, 시험용 시편에 표준 불꽃을 10초 동안 적용하여 다시 연소시켰다. 시험용 시편이 연소되어 불이 완전히 꺼질 때까지 필요한 시간(제2 불꽃 시간, T2)을 측정하였다. 네 시험용 시편에 대해 상기 측정을 반복하였다. 모든 시편에 대한 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

비교예 1 과 실시예 1 내지 5의 난연성

시료	% P (중량 %)	T1+T2 (초)	UL94 등급
비교예 1	0	90	난연 드립 V2
실시예 1	4.0	0	V0
실시예 2	5.0	0	V0
실시예 3	0.1	28	난연 드립 V2
실시예 4	0.8	0	V0
실시예 5	0.2	17	난연 드립 V2

[0158]

[0159] 표 3의 결과에 의해, 폴리에스테르 코-포스포네이트를 0.8 mm 바(bar)들로 성형하였을 때 충분히 높은 P%에서



난연성을 가진다는 것이 확인되었다. 상이한 두께에서 UL94 V0 등급을 얻기 위해, 상이한 최소 P%가 요구될 수 있다. 또한, 다른 FR 시험을 수행하거나 성형된 바와 다른 형상의 물품을 사용하게 되면, 상이한 P% 수준이 요구될 수 있으며, 조성물은 각각의 별도 적용을 위해 최적화될 필요가 있다.

실시예 9

소결 시험

가소성 펠렛의 소결 거동은 건조 온도에 영향을 미친다. 가소성 재료들을 너무 높은 온도에서 건조하면, 펠렛이 응집(소결)하기 시작할 수 있다. 이 현상은 응집체들이 압출기까지의 공급 라인을 막거나 압출기의 공급 입구를 막을 수 있기 때문에 바람직하지 못하다. 유리 병에 펠렛 시료들을 채운 다음, 병을 진공 오븐 중간에 넣고, 재료들의 소결 거동을 시험하였다. 폴리포스포네이트 Nofia<sup>®</sup> HM1100를 위해 권장되는 건조 온도인 80℃에서 가열하기 시작하였으며, 온도를 125℃, 135℃, 145℃ 및 155℃까지 높였다. 각 온도에서의 2시간이 경과하면, 병을 열고, 거꾸로 세웠다. 얼마나 많은 펠렛이 병의 바닥에서 자유롭게 떨어지는지 관찰하는 방식으로 소결 거동을 확인하였다. NOFIA HM1100이 본 시험을 거칠 때, 상기 재료는 95℃에서 응집(소결)하기 시작할 것이다. 실시예들의 결과를 표 4에 나타내었다.

표 4

비교예 1 및 실시예 1 내지 5의 소결 거동

시료	% P (중량 %)	Tm (°C)	95°C 2 시간	135°C 2 시간	145°C 2 시간	155°C 2 시간
비교예 1	0	256	○	○	○	○
실시예 1	4.0	202	○	○	소결	
실시예 2	5.0	192	소결			
실시예 3	0.1	251	○	○	○	○
실시예 4	0.8	230	○	○	○	○
실시예 5	0.2	206	○	소결		

이들 자료는, NOFIA HM110보다 훨씬 높은 소결 온도를 나타냄에 따라 일반적 PET를 건조시킬 때에도 이용되는 온도에서 건조될 수 있는 폴리에스테르 코-포스포네이트의 제조가 가능하다는 것을 보여주었다. 이로써, 두 가지 펠렛 스트림(뜨거운 PET 및 더 차가운 폴리포스포네이트-에스테르)을 첨가하는 것과 함께, 상기 더 차가운 펠렛의 온도가 증가하여 상기 펠렛의 소결 현상을 유도할 수 있다는 위험에 관한 난제를 극복할 수 있다. 심지어, 일반적 PET와 함께 동일한 건조 장비 내에서 본 발명의 폴리에스테르 코-포스포네이트를 건조시키는 것이 가능할 수 있다.