



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년06월21일

(11) 등록번호 10-1991704

(24) 등록일자 2019년06월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 64/08 (2006.01) C08G 79/02 (2016.01)
C08J 5/00 (2006.01) C08L 69/00 (2006.01)
C08L 85/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7009548

(22) 출원일자(국제) 2011년09월16일

심사청구일자 2016년09월12일

(85) 번역문제출일자 2013년04월15일

(65) 공개번호 10-2014-0024238

(43) 공개일자 2014년02월28일

(86) 국제출원번호 PCT/US2011/052005

(87) 국제공개번호 WO 2012/037500

국제공개일자 2012년03월22일

(30) 우선권주장

61/383,686 2010년09월16일 미국(US)

61/383,697 2010년09월16일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

W02007065094 A2*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 29 항

(73) 특허권자

에프알엑스 폴리머스, 인코포레이티드

미국 매사추세츠주 01824 첼름스퍼드 턴파이크 로
드 200

코베스트로 도이칠란트 아게

독일 51373 레버쿠젠 카이저-빌헬름-알리 60

(72) 발명자

프라이탁 디터

독일 47802 크레펠트 하젠하이데 10

고 편

미국 매사추세츠주 01851 로엘 #13 프린스턴 블
러바드 737

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장훈

심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 고분자량 랜덤 비스페놀계 코폴리(포스포네이트 카보네이트)

(57) 요약

종래 기술과 비교하여 특성들의 월등한 조합을 나타내는 고분자량 및 좁은 분자량 분포를 갖는 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)가 개시된다.

(72) 발명자

카꿈바 라위노

미국 매사추세츠주 02139 케임브릿지 아파트먼트 3
에이모리 스트리트 124

콘라트 슈테판

독일 41541 도르마겐 로트켄헨벡 20

호이어 헬무트-베르너

독일 47829 크레펠트 카슈타닌슈트라쎄 7

크라우터 베리트

독일 41464 뉘스 킬만슈트라쎄 3

움스 피터르

독일 47800 크레펠트 되르페르호프슈트라쎄 16

프라인 미하엘

독일 47809 크레펠트 하인리히-클라우스만-슈트라
쎄 1

레호너 요한

독일 47906 켐펜 프리드리히-크라머-슈트라쎄 2

(56) 선행기술조사문헌

JP2003268114 A*

JP소화61285225 A

KR1020080104261 A

KR1020040105826 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)로서, 카보네이트 단량체 및 포스포네이트 단량체로부터 유도된 랜덤하게 분포된 단량체 단위를 포함하고, 겔 투과 크로마토그래피로 측정된 10,000g/mol 내지 100,000g/mol의 중량 평균 분자량 및 2 내지 7의 다분산도를 갖는, 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트).

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)가, 겔 투과 크로마토그래피로 측정된 5,000g/mol 내지 50,000g/mol의 수평균 분자량을 포함하는, 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트).

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)가 2 내지 4의 다분산도를 포함하는, 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트).

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)가 포스포네이트 단량체로부터 유도된 전체 산성 성분을 0.15중량% 미만으로 포함하는, 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트).

청구항 7

제1항에 있어서, 디페닐메틸 포스포네이트, 디페닐 카보네이트 및 2,2-비스(4-하이드록시페닐) 프로판으로부터 유도된 단량체 단위를 포함하는, 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트).

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)가 분지화제로부터 유도된 단량체 단위를 포함하지 않는, 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트).

청구항 9

제1항에 따른 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)를 포함하는 조성물로서, 상기 조성물이 적어도 하나의 다른 중합체, 올리고머 또는 이들의 배합물을 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 다른 중합체, 올리고머 또는 이들의 배합물이 카보네이트, 에폭시, 벤족사진, 아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 에스테르, 테레프탈레이트 또는 이들의 배합물을 포함하는, 조성물.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 다른 중합체, 올리고머 또는 이들의 배합물이 불포화 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리스티렌(고충격강도 폴리스티렌 포함), 폴리우레아, 폴리우레탄, 폴리포스포네이트, 폴리(아크릴로니트릴 부타디엔스티렌), 폴리이미드, 폴리아릴레이트, 폴리(아릴렌 에테르), 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트), 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리(비닐 에스테르), 폴리비닐 클로라이드, 비스말레이미드 중합체, 폴리무수물(polyanhydride), 액정 중합체, 셀룰로스

중합체 또는 이들의 배합물을 포함하는, 조성물.

청구항 12

제1항에 따른 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)를 포함하는 조성물로서, 상기 조성물이 충전제, 섬유, 계면활성제, 유기 결합제, 중합체 결합제, 가교결합제, 커플링제, 적하 방지제(anti-dripping agent), 윤활제, 이형제, 핵형성제, 대전 방지제, 촉매, 착색제, 잉크, 염료, 산화방지제, 안정제 또는 이들의 배합물을 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 13

하나 이상의 디아릴 알킬포스포네이트 또는 임의로 치환된 디아릴 알킬포스포네이트, 하나 이상의 임의로 치환된 디아릴 카보네이트, 방향족 디하이드록사이드 및 하나 이상의 에스테르 교환반응 촉매를 배합하는 단계(여기서, 상기 디아릴 알킬포스포네이트는 전체 디아릴 알킬포스포네이트 및 디아릴 카보네이트를 기준으로 20몰% 이상 포함된다); 및

상기 하나 이상의 디아릴 알킬포스포네이트 또는 임의로 치환된 디아릴 알킬포스포네이트, 하나 이상의 디아릴 카보네이트, 하나 이상의 방향족 디하이드록사이드 및 에스테르 교환반응 촉매를 에스테르 교환반응에 의해 공유 결합시켜 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)를 형성하는 단계

를 포함하는, 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 공유 결합 단계가

상기 하나 이상의 디아릴 알킬포스포네이트 또는 임의로 치환된 디아릴 알킬포스포네이트, 하나 이상의 디아릴 카보네이트, 하나 이상의 방향족 디하이드록사이드 및 에스테르 교환반응 촉매를 진공 하에서 가열하여 용융물을 형성하는 단계; 및

상기 하나 이상의 디아릴 알킬포스포네이트 또는 임의로 치환된 디아릴 알킬포스포네이트, 하나 이상의 디아릴 카보네이트 및 하나 이상의 방향족 디하이드록사이드를 반응시키는 단계

를 포함하는, 방법.

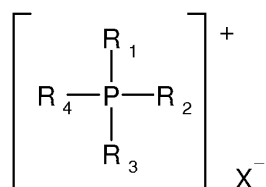
청구항 15

제13항에 있어서, 상기 디아릴 알킬포스포네이트 내의 산성 성분이 0.15중량% 미만으로 구성되는, 방법.

청구항 16

제13항에 있어서, 상기 에스테르 교환반응 촉매가 화학식 I의 화합물인, 방법:

화학식 I



상기 화학식 I에서,

R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 C_1 - 내지 C_{18} -알킬, C_6 - 내지 C_{10} -아릴 또는 C_5 - 내지 C_6 -사이클로알킬로부터 선택되고;

X^- 는 pKb가 11 초과인 음이온을 포함한다.

청구항 17

제13항에 있어서, 상기 에스테르 교환반응 촉매가 테트라페닐포스포늄 페놀레이트를 포함하는, 방법.

청구항 18

제13항에 있어서, 상기 에스테르 교환반응 촉매가 방향족 디하이드록사이드 몰당 10^{-2} 내지 10^{-8} 몰로 포함되는, 방법.

청구항 19

제13항에 있어서, 상기 방법이 연속적으로 수행되고, 적어도 2개의 반응 단계를 포함하는, 방법.

청구항 20

제13항에 있어서, 상기 방법의 어느 단계에서도 분지화제가 사용되지 않는, 방법.

청구항 21

랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)를 포함하는 제조 물품으로서, 상기 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)는, 카보네이트 단량체 및 포스포네이트 단량체로부터 유도된 랜덤하게 분포된 단량체 단위를 포함하고, 겔 투과 크로마토그래피로 측정된 10,000g/mol 내지 100,000g/mol의 중량 평균 분자량 및 2 내지 7의 다분산도를 갖는 것인, 제조 물품(article of manufacture).

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

제21항에 있어서, 상기 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)가 2 내지 5의 다분산도를 포함하는, 제조 물품.

청구항 25

제21항에 있어서, 상기 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)가 포스포네이트 단량체로부터 유도된 전체 산성 성분을 0.15중량% 미만으로 포함하는, 제조 물품.

청구항 26

제21항에 있어서, 디페닐메틸 포스포네이트, 디페닐 카보네이트 및 2,2-비스(4-하이드록시페닐) 프로판으로부터 유도된 단량체 단위를 포함하는, 제조 물품.

청구항 27

제21항에 있어서, 상기 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)가 분지화제로부터 유도된 단량체 단위를 포함하지 않는, 제조 물품.

청구항 28

제21항에 있어서, 블렌드 또는 혼합물을 제조하기 위하여 적어도 하나의 다른 중합체, 올리고머 또는 이들의 배합물을 추가로 포함하는, 제조 물품.

청구항 29

제28항에 있어서, 상기 다른 중합체, 올리고머 또는 이들의 배합물이 카보네이트, 에폭시, 벤족사진, 아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 에스테르, 테레프탈레이트 또는 이들의 배합물을 포함하는, 제조 물품.

청구항 30

제28항에 있어서, 상기 다른 중합체, 올리고머 또는 이들의 배합물이 불포화 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리스

터렌(고충격강도 폴리스티렌 포함), 폴리우레아, 폴리우레탄, 폴리포스포네이트, 폴리(아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌), 폴리이미드, 폴리아릴레이트, 폴리(아릴렌 에테르), 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트), 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리(비닐 에스테르), 폴리비닐 클로라이드, 비스말레이미드 중합체, 폴리무수물, 액정 중합체, 셀룰로스 중합체 또는 이들의 배합물을 포함하는, 제조 물품.

청구항 31

제21항에 있어서, 충전제, 섬유, 계면활성제, 유기 결합제, 중합체 결합제, 가교결합제, 커플링제, 적하 방지제, 윤활제, 이형제, 핵형성제, 대전 방지제, 촉매, 착색제, 잉크, 염료, 산화방지제, 안정제 또는 이들의 배합물을 추가로 포함하는, 제조 물품.

청구항 32

제21항에 있어서, 상기 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)가 코팅물, 접착제, 프리프레그(prepreg), 발포체(foam), 필름, 섬유, 성형물(molding), 섬유 강화 라미네이트 또는 이들의 조합으로서 사용되는, 제조 물품.

청구항 33

제21항에 있어서, 상기 제조 물품이 소비자 제품(consumer product) 또는 이의 부품(component) 또는 부분품(portion)을 포함하는, 제조 물품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원과의 상호참조:

[0002] 본 출원은 2010년 9월 16일자로 출원된 발명의 명칭 "특정 포스포네이트 함량 및 좁은 분자량 분포를 갖는 선형 고분자량 랜덤 비스페놀 A계 코폴리(포스포네이트 카보네이트)의 합성 및 조성물[Synthesis And Composition Of Linear, High Molecular Weight, Random, Bisphenol A-Based Copoly(Phosphonate Carbonate)s That Have A Specific Phosphonate Content And A Narrow Molecular Weight Distribution]"의 미국 가출원 제61/383,697호 및 2010년 9월 16일자로 출원된 발명의 명칭 "고분자량 랜덤 비스페놀계 코폴리(포스포네이트 카보네이트)[High Molecular Weight, Random, Bisphenol Based Copoly(Phosphonate Carbonate)s]"의 미국 가출원 제61/383,686호에 대한 우선권을 주장하며, 이들은 전문이 본 명세서에 참조로 인용된다.

[0003] 정부 이권: 해당사항 없음

[0004] 공동 연구 동의에 대한 관여: 해당사항 없음

[0005] 콤팩트 디스크로 제출한 참조 자료에 의한 포함: 해당사항 없음

[0006] 배경: 해당사항 없음

발명의 내용

[0007] 본 발명의 다양한 양태는 고분자량 및 좁은 분자량 분포 둘 다를 갖는 난연성 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)에 관한 것으로, 당해 난연성 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)는 에스테르 교환반응 성분들, 즉, 디페닐메틸 포스포네이트(DPP) 및 디페닐 카보네이트(DPC)의 총량을 기준으로 20몰% 이상의 DPP와, 비스페놀 A(BPA) 및 특정 휘발성 에스테르 교환반응 촉매로부터 유도된다. 다양한 다른 양태는 고순도 DPP, 및 적어도 하나의 특정 휘발성 금속-비함유 촉매(예: 테트라페닐 포스포늄 페놀레이트(TPPP))를 사용하여 이들을 제조하기 위한 공정 및 방법에 관한 것이다.

[0008] 다른 양태는 난연성 엔지니어링 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트) 및 당해 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트) 및 또 다른 올리고머 또는 중합체를 포함하는 중합체 조성물을 제공한다. 이러한 코폴리(포스포네이트 카보네이트) 및 중합체 조성물은 일반적으로, 열 변형 온도(heat distortion temperature, HDT)로 측정할 때 우수한 용융 가공성, 우수한 기계적 특성, 우수한 가수분해 안정성 및 우수한 내열성을 포함하는 특성들의 탁월

한 조합을 나타낼 수 있다.

[0009] 또 다른 양태는 본 발명의 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)뿐만 아니라, 본 발명의 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트) 및 또 다른 올리고머 또는 중합체를 포함하는 중합체 조성물로부터 제조된 제조 물품(article of manufacture)에 관한 것이다. 본 발명의 난연성 엔지니어링 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트) 및 중합체 조성물은 코팅물로서 사용될 수 있거나, 이들은 접착제 제형, 섬유 강화 프리프레그, 프리-스탠딩형(free-standing) 필름, 섬유, 발포체, 성형 물품 및 섬유 강화 복합재를 제작하는 데 사용될 수 있다. 이들은 단독으로 사용될 수 있거나, 다른 단량체, 중합체, 공중합체, 올리고머, 촉매 및 충전제와의 임의의 배합물로 사용될 수 있다. 난연성 엔지니어링 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트) 및 중합체 조성물은 다시, 소비자 전자기기(예: 텔레비전, 컴퓨터, 프린터, 복사기, 팩스, 비디오 플레이어, 전자 게임기, 모뎀, 휴대폰 및 다양한 다른 전자 장치 및 부품(component)과 같은 더 복잡한 장치의 부품, 하위부품(sub-component) 또는 부분품(part)으로서 사용될 수 있다.

[0010] 도면의 설명: 해당사항 없음

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 상세한 설명

[0012] 상기 발명의 요약은 본 발명의 각각의 예시된 양태 또는 모든 가능한 구현예를 기재하려는 것은 아니다. 후술되는 상세한 설명은 특히 이들 양태를 예시한다.

[0013] 본 발명의 조성물 및 방법을 기재하기 전에, 이들은 기재된 특정 조성물, 방법 또는 프로토콜이 다양할 수 있기 때문에 이들로 제한되지 않음이 이해되어야 한다. 또한, 본 명세서에서 사용된 용어는 특정 변형 형태 또는 양태만을 기재하기 위한 목적이며, 첨부된 특허청구범위에 의해서만 제한될 이들의 범주를 제한하려는 것이 아님이 이해되어야 한다.

[0014] 또한, 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용된 바와 같이, 단수 형태("a", "an" 및 "the")는 문맥에서 달리 명백하게 지시되어 있지 않은 한 복수의 지시대상을 포함한다. 달리 정의되어 있지 않은 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어는 당업자에게 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 본 명세서에 기재된 것과 유사하거나 등가인 어떠한 방법 및 물질이라도 개시된 양태의 실시 또는 시험에 사용될 수 있지만, 바람직한 방법, 장치 및 물질을 지금부터 기재한다.

[0015] "임의의" 또는 "임의로"는 이에 이어서 기재된 사건 또는 상황이 발생하거나 발생하지 않을 수 있고, 이러한 기재는 사건이 발생한 경우와 발생하지 않은 경우를 포함함을 의미한다.

[0016] "실질적으로 없는"은 이에 이어서 기재된 사건이 시간의 기껏해야 약 10% 미만으로 발생할 수 있거나, 이에 이어서 기재된 성분이 전체 조성물의 기껏해야 약 10% 미만일 수 있으며, 일부 양태에서 및 다른 양태에서는, 기껏해야 약 5% 미만, 그리고 또 다른 양태에서는 기껏해야 약 1% 미만일 수 있음을 의미한다.

[0017] 본 명세서에서 사용된 용어 "카보네이트"에는 이의 통상의 의미가 주어지는데, 예를 들면, 2가의 음의 라디칼 CO를 함유하는 카본산의 염 또는 이 산의 하전되지 않은 에스테르를 의미한다. "디아릴 카보네이트"는 CO 라디칼과 회합된 적어도 2개의 아릴 그룹을 갖는 카보네이트이며, 디아릴 카보네이트의 가장 주요한 예는 디페닐 카보네이트이지만; 디아릴 카보네이트의 정의는 이 구체적인 예로 한정되지 않는다.

[0018] 용어 "방향족 디하이드록사이드"는 적어도 2개의 회합된 하이드록실 치환체를 갖는 임의의 방향족 화합물을 포함하는 것을 의미한다. "방향족 하이드록사이드"의 예로는 벤젠 디올, 예를 들면, 하이드로퀴논 및 임의의 비스페놀 또는 비스페놀 함유 화합물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0019] 용어 "알킬" 또는 "알킬 그룹"은 탄소수 1 내지 20의 분지형 또는 비분지형 탄화수소 또는 그룹을 지칭하는데, 예를 들면, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, 옥틸, 데실, 테트라데실, 헥사데실, 에이코실, 테트라코실 등이지만 이로 한정되지 않는다. "사이클로알킬" 또는 "사이클로알킬 그룹"은 탄소의 전부 또는 일부가 환 내에 배열된 분지형 또는 비분지형 탄화수소인데, 예를 들면, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 메틸사이클로헥실 등이지만 이로 한정되지 않는다. 용어 "저급 알킬"은 탄소수 1 내지 10의 알킬 그룹을 포함한다.

[0020] 용어 "아릴" 또는 "아릴 그룹"은 적어도 하나의 환이 사실상 방향족인 하나 이상의 융합 환으로 이루어진 1가

방향족 탄화수소 라디칼 또는 그룹을 지칭한다. 아릴은 페닐, 나프틸, 바이페닐 환 시스템 등을 포함할 수 있지만 이로 한정되지 않는다. 아릴 그룹은 치환되지 않거나, 알킬, 알케닐, 할라이드, 벤질, 알킬 또는 방향족 에테르, 니트로, 시아노 등 및 이들의 조합을 포함하지만 이로 한정되지 않는 다양한 치환체로 치환될 수 있다.

[0021] "치환체"는 화합물 내의 수소를 대체시키는 분자 그룹을 지칭하며, 트리플루오로메틸, 니트로, 시아노, C₁-C₂₀ 알킬, 방향족 또는 아릴, 할라이드(F, Cl, Br, I), C₁-C₂₀ 알킬 에테르, 벤질 할라이드, 벤질 에테르, 방향족 또는 아릴 에테르, 하이드록시, 알콕시, 아미노, 알킬아미노(-NHR'), 디알킬아미노(-NR'R'') 또는 디아릴 알킬포스포네이트의 형성을 방해하지 않는 다른 그룹을 포함할 수 있지만 이로 한정되지 않는다.

[0022] 본 명세서에 정의된 바와 같이, "아릴올" 또는 "아릴올 그룹"은 아릴 환 상에 하이드록실, OH 그룹 치환체를 갖는 아릴 그룹이다. 아릴올의 비제한적 예는 페놀, 나프탈렌 등이다. 매우 다양한 아릴올이 본 발명의 양태에 사용될 수 있으며, 이들은 구매가능하다.

[0023] 용어 "알칸올" 또는 "알칸올 그룹"은 적어도 하나의 하이드록실 그룹 치환체를 갖는 탄소수 1 내지 20 또는 그 이상의 알킬을 포함하는 화합물을 지칭한다. 알칸올의 예로는 메탄올, 에탄올, 1- 및 2-프로판올, 1,1-디메틸 에탄올, 헥산올, 옥탄올 등을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 알칸올 그룹은 전술된 치환체로 임의로 치환될 수 있다.

[0024] 용어 "알켄올" 또는 "알켄올 그룹"은 적어도 하나의 하이드록실 그룹 치환체를 갖는 탄소수 2 내지 20 또는 그 이상의 알켄을 포함하는 화합물을 지칭한다. 당해 하이드록실은 어느 한 이성체 배치(시스 또는 트랜스)로 배열될 수 있다. 알켄올은 전술된 하나 이상의 치환체로 추가로 치환될 수 있으며, 본 발명의 일부 양태에서는 알칸올 대신 사용될 수 있다. 알켄올은 당업자에게 공지되어 있으며, 다수는 용이하게 구매가능하다.

[0025] 본 명세서에서 사용된 용어 "난연성(flame retardant)", "방염성(flame resistant)", "내화성(fire resistant)" 또는 "내화도(fire resistance)"는 조성물이 27 이상의 한계산소지수(LOI)를 나타냄을 의미한다. 또한, 이들 용어는 V0, V1 또는 V2의 전자 조성 UL-94에 대한 화염 참조 표준(flame reference standard)에 관한 것일 수 있다.

[0026] 본 명세서에서 사용된 용어 "가수분해 안정성"은 물 비등 시험에서 가수분해에 저항하는 중합체의 능력으로서 정의된다. 가수분해에 저항하는 능력은 노출 후의 상대 점도의 변화(이는 분자량 변화에 대한 지표이다)에 의해 측정될 수 있다. 예를 들면, 순수(neat) 수지 샘플을 상압에서 환류 조건 하에서 최대 168시간 동안 순수한 물(3차 증류된) 속에 둘 수 있다. 샘플을 주기적으로 꺼낼 수 있으며, 샘플을 25℃에서 디클로로메탄 중에 0.5g 중합체/리터의 농도로 용해시키고, 우벨로데 점도계(Ubbelohde viscometer)를 사용하여 당해 용액을 측정함으로써 상대 점도(n_{rel})를 측정할 수 있다. 물 비등 후의 n_{rel} 값의 유의한 변화는 가수분해로 인한 중합체의 분자량의 변화에 대한 지표이다. 우수한 가수분해 안정성을 갖는 중합체는 이 시험의 결과로서 n_{rel} 의 유의한 변화를 나타내지 않을 것이다.

[0027] 본 명세서에서 사용된 "분자량"은 상대 점도(n_{rel}) 및/또는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정될 수 있다. 중합체의 "상대 점도"는 기지량의 중합체를 용매 중에 용해시키고 이 용액과 순수 용매가 일정 온도에서 특수 설계된 모세관(점도계)을 통해 이동하는 데 걸린 시간을 비교함으로써 측정된다. 상대 점도는 중합체의 분자량에 대한 지표가 되는 측정이다. 또한, 상대 점도의 감소는 분자량의 감소에 대한 지표이며, 분자량의 감소는 강도 및 인성과 같은 기계적 특성의 손실을 일으킨다는 것이 익히 공지되어 있다. GPC는 중합체의 분자량 및 분자량 분포에 대한 정보를 제공한다. 중합체의 분자량 분포는 열산화 안정성(상당한 양의 말단 그룹에 기인), 인성, 용융 유동 및 내화성(예를 들면, 저분자량 중합체는 연소될 때 더 많이 적하된다)과 같은 특성에 중요하다. 이러한 사실이 공지되어 있다.

[0028] 본 명세서에서 사용된 용어 "인성"은 필름 또는 성형된 시험편에서 정성적으로 측정된다.

[0029] 폴리카보네이트(PC)는 높은 열 변형 온도(HDT), 낮은 색도(low color), 투명도, 용융 가공성 및 뛰어난 인성과 같은 특성들의 탁월한 조합을 갖는 뛰어난 엔지니어링 열가소성 물질이다. 이러한 물질은 다양한 응용분야에서 사용되고 있으며, 상업적으로 대규모로 생산된다. 그러나, 폴리카보네이트는 필요한 내염성(flame resistance)이 결여되어 있으며, 이들의 다른 유리한 특성들도 유지하는 방염성 PC에 대한 요구 및 여전한 필요성이 존재한다. 이러한 물질에 내염성을 부여하기 위해 다양한 접근이 착수되어 왔지만, 이러한 접근은 PC가 갖는 중요한 고유 특성들을 손상시켰기 때문에 크게 성공을 거두지 못했다.

- [0030] DPC와 DPP와 BPA의 용융 중축합 반응으로부터의 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)에 관한 모든 종래 기술에서, 좁은 분자량 분포를 갖는, BPA만을 기재로 한 랜덤 고분자량 공중합체의 생성은 달성된 바 없다. 폴리카보네이트와 배합된 DPP의 사용으로부터 생기는 또 다른 반복되는 문제는 합성 제품의 감소된 가수분해 안정성이다. 따라서, 상당량의 DPP를 함유하는 코폴리(포스포네이트 카보네이트)의 제조를 위한 새로운 공정 및 방법은 당해 분야의 최신 기술로부터 공지된 물질에 비하여 향상된 가수분해 안정성을 나타낸다.
- [0031] 본 발명의 양태는 대체로 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트), 및 용융 중축합을 통해 이를 제조하기 위한 공정 및 방법에 관한 것이다. 일부 양태에서, 당해 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)는 20몰% 이상의 고순도 디아릴 알킬포스포네이트 또는 임의로 치환된 디아릴 알킬포스포네이트, 하나 이상의 디아릴 카보네이트 및 하나 이상의 방향족 디하이드록사이드를 포함할 수 있으며, 여기서, 당해 고순도 디아릴 알킬포스포네이트의 몰%는 에스테르 교환반응 성분들, 즉, 전체 디아릴 알킬포스포네이트 및 전체 디아릴 카보네이트의 총량을 기준으로 한다. 용어 "랜덤"에 의해 나타낸 바와 같이, 다양한 양태의 코폴리(포스포네이트 카보네이트)의 단량체는 랜덤하게 중합체쇄 내로 혼입된다. 따라서, 중합체쇄는 방향족 디하이드록사이드 및/또는 다양한 세그먼트에 의해 연결된 교대하는 포스포네이트 단량체와 카보네이트 단량체를 포함할 수 있으며, 여기서, 몇몇 포스포네이트 단량체 또는 몇몇 카보네이트 단량체는 올리고포스포네이트 또는 폴리포스포네이트 또는 올리고카보네이트 또는 폴리카보네이트 세그먼트를 형성한다. 추가적으로, 다양한 올리고포스포네이트 또는 폴리포스포네이트 올리고카보네이트 또는 폴리카보네이트 세그먼트의 길이는 개별 코폴리(포스포네이트 카보네이트) 내에서 달라질 수 있다.
- [0032] 코폴리(포스포네이트 카보네이트)의 포스포네이트 및 카보네이트 함량은 양태 사이에서 달라질 수 있으며, 양태는 포스포네이트 및/또는 카보네이트 함량 또는 포스포네이트 및/또는 카보네이트 함량의 범위에 의해 제한되지 않는다. 예를 들면, 일부 양태에서, 코폴리(포스포네이트 카보네이트)는 전체 코폴리(포스포네이트 카보네이트)의 약 1중량% 내지 약 20중량%의 인 함량(이는 포스포네이트 함량에 대한 지표이다)을 가질 수 있으며, 다른 양태에서, 본 발명의 코폴리(포스포네이트 카보네이트)의 인 함량은 전체 중합체의 약 2중량% 내지 약 10중량%일 수 있다.
- [0033] 다양한 양태의 코폴리(포스포네이트 카보네이트)는 고분자량 및 좁은 분자량 분포(즉, 낮은 다분산도) 둘 다를 나타낸다. 예를 들면, 일부 양태에서, 코폴리(포스포네이트 카보네이트)는 η_{rel} 또는 GPC로 측정된 약 10,000g/mol 내지 약 100,000g/mol의 중량 평균 분자량(M_w)을 가질 수 있으며, 다른 양태에서, 코폴리(포스포네이트 카보네이트)는 η_{rel} 또는 GPC로 측정된 약 12,000 내지 약 80,000g/mol의 M_w 를 가질 수 있다. 이러한 양태에서 수평균 분자량(M_n)은 약 5,000g/mol 내지 약 50,000g/mol, 또는 약 8,000g/mol 내지 약 15,000g/mol일 수 있으며, 특정 양태에서, M_n 은 약 9,000g/mol 초과일 수 있다. 이러한 코폴리(포스포네이트 카보네이트)의 좁은 분자량 분포(즉, M_w/M_n)는 일부 양태에서는 약 2 내지 약 7일 수 있으며, 다른 양태에서는 약 2 내지 약 5일 수 있다. 또 다른 양태에서, 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)는 약 1.10 내지 약 1.40의 상대 점도를 가질 수 있다.
- [0034] 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 본 발명의 코폴리(포스포네이트 카보네이트)의 제조시에 고순도 디아릴 알킬포스포네이트 또는 임의로 치환된 디아릴 알킬포스포네이트, 그리고 특정 양태에서, 고순도 DPP 사용은 종래의 랜덤 공중합체에 비하여 개선된 특성들을 제공할 수 있다. 다양한 양태의 "고순도" 디아릴 알킬포스포네이트 또는 임의로 치환된 디아릴 알킬포스포네이트 및 DPP는 전체 산성 성분을 약 0.15중량% 미만, 약 0.10중량% 미만, 그리고 특정 양태에서는, 약 0.05중량% 미만으로 포함할 수 있다. 이러한 산성 성분은 당업계에 공지되어 있으며, 인산, 포스포산, 메틸 포스포산 및 메틸 포스포산 모노 페닐에스테르를 포함할 수 있지만 이로 한정되지 않는다. 본 발명의 랜덤 공중합체의 제조시에 사용되는 디아릴 알킬포스포네이트 또는 임의로 치환된 디아릴 알킬포스포네이트 또는 DPP 내용물은 이러한 산성 성분들을 낮은 수준으로 포함하기 때문에, 이러한 고순도 포스포네이트 단량체를 사용하여 제조된 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)는 산성 성분 오염물을 상당히 감소된 수준으로 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)는 실질적으로 없는 산성 성분 오염물을 포함할 수 있으며, 다른 양태에서, 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)는, 예를 들면, 전체 산성 성분을 약 0.15중량% 미만, 약 0.10중량% 미만, 그리고 특정 양태에서는, 약 0.05중량% 미만으로 포함할 수 있다. 또한, 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)는 분지화제로부터 유도된 단량체 단위를 포함하지 않을 수 있다.
- [0035] 본 발명의 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)는 대체로 고분자량 및 좁은 분자량 분포를 나타내며, 이들은 다시, 특성들의 월등한 조합을 부여할 수 있다. 예를 들면, 양태의 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)는

대체로 강인하며, 극히 난연성이며, 월등한 가수분해 안정성을 나타낸다. 또한, 양태의 코폴리(포스포네이트 카보네이트)는 일반적으로, 예를 들면, 우수한 열적 및 기계적 특성을 포함하는 가공 특성들의 탁월한 조합을 나타낸다.

[0036] 일부 양태에서, 본 발명의 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)는 엔지니어링 중합체로서 단독으로 사용될 수 있으며, 다른 양태에서, 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)는 다른 중요한 특성들을 손상시키지 않고서 내염성을 제공하기 위하여 다른 중합체와 배합되는 첨가제로서 사용될 수 있다. 특정 양태는 단독으로의 또는 또 다른 중합체와 배합된 본 발명의 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)로부터 제조된 제조 물품 및 코팅물을 포함한다. 또 다른 양태에서, 본 발명의 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트) 및 본 발명의 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)를 포함하는 중합체 조성물의 엔지니어링 중합체는, 예를 들면, 유리, 탄소, 탄화규소, 유기 섬유 등 및 이들의 조합과 같은 보강재와 배합되어, 개질되지 않은 엔지니어링 중합체의 HDT 부근의 높은 HDT를 유지하면서 내화도 및 치수 안정성의 유리한 조합을 갖는 복합재를 제조할 수 있다.

[0037] 다른 양태는 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)를 제조하기 위한 방법 및 공정에 관한 것이다. 예를 들면, 일부 양태에서, 이러한 방법은 하나 이상의 디아릴 알킬포스포네이트 또는 임의로 치환된 디아릴 알킬포스포네이트, 하나 이상의 디아릴 카보네이트, 하나 이상의 방향족 디하이드록사이드 및 에스테르 교환반응 촉매를 배합하는 단계, 및 상기 하나 이상의 디아릴 알킬포스포네이트 또는 임의로 치환된 디아릴 알킬포스포네이트, 하나 이상의 디아릴 카보네이트, 하나 이상의 방향족 디하이드록사이드 및 에스테르 교환반응 촉매를 용융물 상태로 반응시키는 단계를 포함할 수 있다. 이러한 양태에서, 디아릴 알킬포스포네이트는 고순도 디아릴 알킬포스포네이트일 수 있으며, 에스테르 교환반응 성분들, 즉, 비스페놀 BPA와 배합되는 디아릴 알킬포스포네이트 및 디아릴 카보네이트의 총량을 기준으로 20몰% 이상으로 제공될 수 있다. 특정 양태에서, 디아릴 알킬포스포네이트는 DPP일 수 있다. 상기 논의된 바와 같이, 다양한 양태의 고순도 디아릴 알킬포스포네이트 또는 임의로 치환된 디아릴 알킬포스포네이트는 전체 산성 성분을 약 0.15중량% 미만, 약 0.10중량% 미만, 그리고 특정 양태에서는, 약 0.05중량% 미만으로 포함할 수 있다. 또한, 상기 방법의 어느 단계에서도 분지화제가 사용되지 않을 수 있다.

[0038] 다양한 양태의 중축합은 진공 하에서 수행되는 용융 에스테르 교환반응 공정에 의해 유발된다. 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 진공 하에서의 에스테르 교환반응의 수행은 휘발성 부산물의 제거를 가능하게 할 수 있다. 용융 에스테르 교환반응은 연속 또는 다단계(불연속) 방법으로 수행될 수 있으며, 특정 양태에서, 용융 에스테르 교환반응은 연속 공정으로 수행될 수 있다. 예를 들면, 상 경계 공정에 의한, 코폴리(포스포네이트 카보네이트) 및 방향족 폴리카보네이트를 위한 용융 에스테르 교환반응 공정에 사용되는 디아릴 카보네이트의 제조는 원칙적으로 문헌에 기재되어 있는데, 예를 들면, 문헌[Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, Vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964), pages 50/51]을 참조하며, 이는 이의 전문이 본 명세서에 참조로 인용된다.

[0039] 용융 에스테르 교환반응은 단일 단계 또는 다단계로 수행될 수 있다. 예를 들면, 일부 양태에서, 당해 방법은 예비축합 단계를 포함할 수 있는데, 이 단계에서는, 디하이드록시아릴 화합물(비스페놀)을 적어도 하나의 휘발성 촉매를 사용하여 디아릴 카보네이트 및 디아릴 알킬포스포네이트와 반응시키며, 이때, 축합 동안 형성된 페놀은 분리 제거하며, 일부 양태에서, 당해 방법은 후반응 단계(post reaction step)를 포함할 수 있는데, 이 단계에서는, 예비축합에 이어 하나 이상의 반응 증발기 스테이지를 사용하여 축합물의 분자량을 증가시킨다. 반응 스테이지의 수는 제한되지 않으며, 다양한 양태에서, 반응 스테이지의 수는 2 내지 10개, 3 내지 8개, 그리고 특정 양태에서는, 5 내지 7개일 수 있다.

[0040] 일부 양태에서, 당해 방법의 각각의 단계에 대한 반응 온도는 약 150℃ 내지 약 400℃일 수 있으며, 다른 양태에서, 당해 방법의 각 단계에 대한 반응 온도는 약 180℃ 내지 약 330℃일 수 있다. 이러한 양태에서, 각 단계에 대한 체류 시간은 약 15분 내지 약 6시간일 수 있으며, 각 단계에 대한 압력은 약 250mbar 내지 약 0.01mbar일 수 있다. 일부 양태에서, 반응 온도는 한 단계로부터 나머지 한 단계로 증가할 수 있으며, 압력은 한 단계로부터 다음 단계로 감소할 수 있다. 2 단계 공정을 포함하는 양태에서, 용융물 상태에서의 방향족 디하이드록사이드, 디아릴 카보네이트, 디아릴 알킬포스포네이트 및 적어도 하나의 촉매의 에스테르 교환반응은 바람직하게는 2개의 스테이지로 수행된다. 제1 스테이지에서, 방향족 디하이드록사이드, 디아릴 카보네이트 및 디아릴 알킬포스포네이트의 용융은 약 80℃ 내지 약 250℃, 약 100℃ 내지 약 230℃, 그리고 특정 양태에서는, 약 120℃ 내지 약 190℃의 온도에서 수행될 수 있다. 제1 스테이지는 대기압 하에서 수행될 수 있으며, 약 0시간 내지 약 5시간, 그리고 일부 양태에서는, 약 0.25시간 내지 약 3시간 동안 수행될 수 있다. 용융 후, 촉매가 용융물에 첨가될 수 있으며, 진공을 적용하고(약 2mmHg 이하), 온도를 증가시키고(약 260℃ 이하), 중축합의 부산

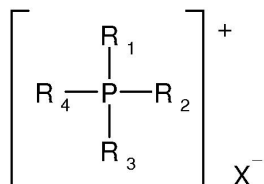
물로서 생성된 모노페놀을 증류 제거함으로써 방향족 디하이드록사이드, 디아릴 카보네이트 및 디아릴 알킬포스포네이트로부터 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)가 제조될 수 있다. 이렇게 제조된 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)는 약 2000 내지 약 18,000, 그리고 일부 양태에서는 약 4000 내지 약 15,000 범위의 평균 분자량 Mw(디클로로메탄 중에서의 또는 등량(중량 기준)의 페놀/o-디클로로페놀 혼합물 중에서의 상대 용액 점도를 측정함으로써 측정되고, 팜 산란에 의해 보정됨)를 가질 수 있다. 이러한 양태에서, 모노페놀의 약 80% 이하가 당해 공정으로부터 회수될 수 있다.

[0041] 제2 스테이지에서, 반응 온도를 약 250℃ 내지 320℃ 또는 약 270℃ 내지 약 295℃로 증가시키고, 압력을 약 2mmHg 미만으로 감소시킴으로써 제1 단계에서 제조된 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)로부터 코폴리(포스포네이트 카보네이트)가 제조될 수 있다. 부산물 모노페놀이 제2 단계에서 회수될 수 있다. 제2 단계에서 생성된 모노페놀의 양은 제1 단계에서 생성된 모노페놀의 양보다 적을 수 있는데, 이는 모노페놀은 당해 반응에서 코-올리고(포스포네이트 카보네이트) 및 코폴리(포스포네이트 카보네이트) 내의 말단 그룹의 손실로 인한 결과이기 때문이다. 예를 들면, 생성된 모노페놀의 양은 제1 단계에서 생성된 모노페놀의 양의 약 5% 미만, 약 2% 미만 또는 약 1% 미만일 수 있다.

[0042] 다양한 양태의 방법은, 예를 들면, 교반 탱크, 박막 증발기, 강하 경막(falling-film) 증발기, 교반 탱크 캐스케이트, 압출기, 혼련기, 단순 디스크(disc) 반응기, 고점도 물질용 디스크 반응기 내에서 및 이들의 조합으로 배치식으로 또는 연속식으로 수행될 수 있다. 개별 반응 증발기 스테이지에 적합한 기기, 장치 및 반응기는 공정의 과정에 따라 좌우될 수 있으며, 열교환기, 플래시 장치, 분리기, 컬럼, 증발기, 교반 용기, 반응기, 및 선택된 온도 및 압력에서 필요한 체류 시간을 제공하는 임의의 다른 구배가능한 장치를 포함할 수 있지만 이로 한정되지 않는다. 선택된 장치는 필요한 열 투입(heat input)을 허용해야만 하며, 연속적으로 증가하는 용융 점도에 적합하도록 고안되어야 한다. 이러한 다양한 장치는 펌프, 파이프라인, 밸브 등 및 이들의 조합을 통해서 연결되어야 한다. 모든 설비 사이의 파이프라인은 바람직하게는 가능한 한 짧아야 하며, 불필요하게 연장되는 체류 시간을 피하기 위하여 파이프 내의 벤드(bend)의 수는 가능한 한 적게 유지된다.

[0043] 본 발명의 양태는 특정 에스테르 교환반응 촉매로 한정되지 않으며, 당업계에 공지된 임의의 에스테르 교환반응 촉매가 전술된 방법에서 사용될 수 있다. 그러나, 특정 양태에서, 촉매는 휘발성 촉매일 수 있으며, 다른 양태에서는, 금속-비함유 휘발성 촉매일 수 있다. 특정 양태에서, 촉매는 화학식 I의 휘발성 화합물일 수 있다:

[0044] [화학식 I]



[0045] [0046] 상기 화학식 I에서,

[0047] R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 C₁ 내지 C₁₈ 알킬렌, C₆ 내지 C₁₀ 아릴 또는 C₅ 내지 C₆ 사이클로알킬이고;

[0048] X⁻는 상응하는 산-염기 쌍 H⁺ + X⁻ → HX가 11 미만의 pKb를 갖는 음이온이다.

[0049] 화학식 I에 의해 포함되는 화합물 내에 속하는 촉매의 비제한적인 예는 테트라페닐포스포늄 플루오라이드, 테트라페닐포스포늄 테트라페닐보레이트 및 테트라페닐포스포늄 페놀레이트를 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 특정 양태에서, 촉매는 테트라페닐포스포늄 페놀레이트일 수 있다. 반응에 제공되는 화학식 I의 촉매의 양은 양태 사이에서 달라질 수 있으며, 예를 들면, 방향족 디하이드록사이드 몰당 10⁻² 내지 10⁻⁸몰 또는 방향족 디하이드록사이드 몰당 10⁻³ 내지 10⁻⁶몰일 수 있다.

[0050] 일부 양태에서, 반응은 하나 이상의 공촉매를 추가로 포함할 수 있는데, 이는 하나 이상의 촉매에 더하여 제공되어 중합 속도를 증가시킬 수 있다. 이러한 공촉매는, 예를 들면, 알칼리 금속 염 및 알칼리 토금속 염의 염, 예를 들면, 리튬, 나트륨 및 칼륨의 수산화물, 알콕사이드 및 아릴 옥사이드일 수 있다. 특정 양태에서, 알칼리 금속 염은 나트륨의 수산화물, 알콕사이드 또는 아릴 옥사이드 염일 수 있으며, 일부 양태에서, 공촉매는 수산화나트륨 및 나트륨 페놀레이트일 수 있다. 제공되는 공촉매의 양은 달라질 수 있으며, 예를 들면, 각각의

경우에 나트륨으로 해서 계산할 때, 각각의 경우에 사용된 방향족 디하이드록사이드의 질량을 기준으로 약 1 μ g/kg 내지 약 200 μ g/kg, 5 μ g/kg 내지 150 μ g/kg, 그리고 특정 양태에서는, 약 10 μ g/kg 내지 약 125 μ g/kg일 수 있다. 특정 양태에서, 본 발명의 코폴리(포스포네이트 카보네이트)는 공촉매 없이 제조될 수 있다.

[0051] 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 코폴리(포스포네이트 카보네이트)의 제조시에 고순도 디아릴 알킬포스포네이트의 사용은 열 변형 온도(HDT)에 의해 측정할 때, 이전에 기재된 덜 순수한 디아릴 알킬포스포네이트를 사용하여 제조된 코폴리(포스포네이트 카보네이트)에 비하여 개선된 용융 가공성, 개선된 기계적 특성, 개선된 가수분해 안정성 및 개선된 열 안정성을 포함하는 특히 유리한 특성들을 제공할 수 있으며, 이러한 개선된 특성들은 코폴리(포스포네이트 카보네이트)의 이전의 기재에 기초하여 예측될 수 있는 것보다 더 우수하다. 전술된 양태에서 사용되는 고순도 디아릴 알킬포스포네이트는 전체 산성 성분이 약 0.15중량% 미만, 약 0.10중량% 미만, 그리고 특정 양태에서는, 약 0.05중량% 미만일 수 있는 반면에, 이전에 사용된 디아릴 알킬포스포네이트는 전체 산성 성분이 약 0.20중량% 또는 약 0.19중량% 초과였다. 특정 양태에서, 코폴리(포스포네이트 카보네이트)는 에스테르 교환반응 성분들(디아릴 알킬포스포네이트 및 디아릴 카보네이트)의 총량을 기준으로 20몰% 이상의 고순도 디아릴 알킬포스포네이트로 제조될 수 있다. 특정 양태에서, 이러한 코폴리(포스포네이트 카보네이트)는 휘발성 에스테르 교환반응 촉매로 제조될 수 있으며, 본 발명의 코폴리(포스포네이트 카보네이트)의 특성은 비스페놀이 BPA 단독일 때 추가로 향상될 수 있다.

[0052] 일부 양태에서, 코폴리(포스포네이트 카보네이트)의 생성시에 방향족 디하이드록사이드, 디아릴 카보네이트, 디아릴 알킬포스포네이트의 에스테르 교환반응 동안에 제거된 모노페놀은 디아릴 카보네이트 합성에 사용하기 전에 정제되고 분리될 수 있다. 에스테르 교환반응 동안에 분리된 조(crude) 모노페놀은 에스테르 교환반응 조건 및 증류 조건에 따라, 특히 디아릴 카보네이트, 디아릴 알킬포스포네이트, 방향족 디하이드록사이드, 살리실산, 이소프로페닐페놀, 페닐 페녹시벤조에이트, 잔톤, 하이드록시모노아릴 카보네이트 등으로 오염될 수 있다. 정제는 통상의 정제 공정, 예를 들면, 증류 또는 재결정화에 의해 달성될 수 있다. 정제 후의 모노페놀의 순도는 99% 초과, 99.8% 초과 또는 99.95% 초과일 수 있다.

[0053] 본 발명의 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)는 단독으로 사용될 수 있거나, 동일하거나 다른 물질의 올리고머, 공중합체 및 중합체를 포함하는 다른 중합체 물질과 배합되어 사용될 수 있다. 예를 들면, 일부 양태에서, 본 발명의 코폴리(포스포네이트 카보네이트)는 가공 특성 또는 가수분해 또는 열 안정성을 상당히 손상시키지 않고서 내화성을 부여하기 위하여 하나 이상의 범용(commodity) 엔지니어링 플라스틱과 배합될 수 있다. 본 발명에서 사용된 엔지니어링 플라스틱은 열가소성 수지 및 열경화성 수지 둘 모두를 포함하며, 하기를 포함할 수 있지만 이로 한정되지 않는다: 폴리카보네이트, 에폭시, 유도 중합체, 폴리에폭시(예: 하나 이상의 에폭시 단량체 또는 올리고머와 하나 이상의 쇠 연장제 또는 경화제, 예를 들면, 일작용성 또는 다작용성 페놀, 아민, 벤족사진, 무수물 또는 이들의 배합물의 반응으로부터 생성되는 중합체), 벤족사진, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에스테르[예를 들면, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트) 및 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)], 불포화 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리스티렌(고충격강도 폴리스티렌 포함), 폴리우레아, 폴리우레탄, 폴리포스포네이트, 폴리포스페이트, 폴리(아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌), 폴리이미드, 폴리아릴레이트, 폴리(아릴렌 에테르), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리(비닐 에스테르), 폴리비닐 클로라이드, 비스말레이미드 중합체, 폴리무수물(polyanhydride), 액정 중합체, 셀룰로스 중합체 또는 임의의 이들의 배합물(예를 들면, 각각, Sabic Plastics(미국 매사추세츠주 피츠필드 소재); Rohm & Haas Co. (미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재); Bayer Corp. - Polymers(미국 오하이오주 아크론 소재); Reichold; DuPont; Huntsman LLC(미국 뉴저지주 웨스트 텡트포드 소재); BASF Corp.(미국 뉴저지주 마운트 올리브 소재); Dow Chemical Co.(미국 미시간주 미들랜드 소재); GE Plastics; DuPont; Bayer; Dupont; ExxonMobil Chemical Corp.(미국 텍사스주 휴스턴 소재); ExxonMobil.; Mobay Chemical Corp.(미국 캔자스주 캔자스 시티 소재); Goodyear Chemical(미국 오하이오주 아크론 소재); BASF Corp.; 3M Corp.(미국 미네소타주 세인트 폴 소재); Solutia, Inc.(미국 미주리주 세인트 루이스 소재); DuPont; 및 Eastman Chemical Co.(미국 테네시주 킹스포트 소재)로부터 구매가능함). 특정 양태에서, 본 발명의 코폴리(포스포네이트 카보네이트)는 폴리에폭시와 배합될 수 있다.

[0054] 다른 양태에서, 본 발명의 엔지니어링 중합체 조성물[이는 본 발명의 코폴리(포스포네이트 카보네이트)를 단독으로 포함하거나, 전술된 것과 같은 또 다른 엔지니어링 중합체와 배합된 본 발명의 코폴리(포스포네이트 카보네이트)를 포함한다]은 이들 물질과 함께 일반적으로 사용되는 하나 이상의 추가 성분 또는 첨가제를 포함할 수 있는데, 이러한 성분 또는 첨가제는, 예를 들면, 충전제, 섬유, 계면활성제, 유기 결합제, 중합체 결합제, 가교 결합제, 커플링제, 적하 방지제(anti-dripping agent)(예: 플루오르화 폴리올레핀, 실리콘 및 아라미드 섬유),

윤활제, 이형제(예: 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트), 핵형성제, 대전 방지제(예: 전도성 블랙, 탄소 섬유, 탄소 나노튜브 및 유기 대전 방지제, 예를 들면, 폴리알킬렌 에테르, 알킬설포네이트 및 폴리아미드-함유 중합체), 촉매, 착색제, 잉크, 염료, 산화방지제, 안정제 등 및 이들의 임의의 배합물과 같은 것이다. 이러한 양태에서, 하나 이상의 추가 성분 또는 첨가제는 전체 조성물을 기준으로 약 0.001중량% 내지 약 1중량%, 약 0.005중량% 내지 약 0.9중량%, 약 0.005중량% 내지 약 0.8중량%, 약 0.04중량% 내지 약 0.8중량%, 그리고 특정 양태에서는, 약 0.04중량% 내지 약 0.6중량%를 구성할 수 있다. 다른 양태에서, 유리 섬유 또는 다른 충전제와 같은 추가 성분이 더 높은 농도로 제공될 수 있다. 예를 들어, 일부 양태에서, 코폴리(포스포네이트 카보네이트)는 약 30중량% 이하의 유리 섬유를 포함할 수 있으며, 다른 양태에서, 본 발명의 코폴리(포스포네이트 카보네이트)는 약 5중량% 내지 약 30중량%, 약 10중량% 내지 약 25중량%, 또는 약 15중량% 내지 약 20중량%의 유리 섬유를 포함할 수 있다.

[0055] 코폴리(포스포네이트 카보네이트)와 다른 엔지니어링 중합체 및/또는 추가 성분 또는 첨가제를 포함하는 조성물은, 통상의 수단에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 일부 양태에서, 개별 구성성분들은 공지된 방법으로 혼합되고, 내부 혼련기, 압출기 또는 2축 장치와 같은 통상의 혼합장치(aggregate) 내에서 약 200℃ 내지 약 400℃와 같은 온도에서 용융 컴파운딩(compounding) 및/또는 용융 압출시킬 수 있다. 개별 구성성분들의 혼합은 연속해서 또는 동시에 그리고 대략 실온(약 20℃)에서 또는 고온에서 달성될 수 있다. 예를 들면, 일부 양태에서, 엔지니어링 플라스틱 및/또는 모든 추가 성분 또는 첨가제는 컴파운딩에 의해 코폴리(포스포네이트 카보네이트) 내로 도입될 수 있다. 다른 양태에서, 개별 구성성분들은 제조 공정의 상이한 스테이지에서 별개로 용융 코폴리(포스포네이트 카보네이트) 내로 도입될 수 있다. 따라서, 예를 들면, 첨가제는 유기 카보네이트 및 디페닐메틸 포스포네이트에 의한 방향족 디하이드록사이드의 에스테르 교환반응 동안에 또는 종료시에, 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)의 형성 전에 또는 동안에 또는 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)의 중축합 전에 또는 후에 용융 코폴리(포스포네이트 카보네이트) 내로 도입될 수 있다. 본 발명에 따른 화합물의 첨가의 형태는 제한되지 않는다. 예를 들면, 엔지니어링 플라스틱 및/또는 추가 성분 또는 첨가제는 분말과 같은 고체로서, 용액 중 폴리카보네이트 분말 내의 농축물로서 첨가될 수 있다. 산업적 양태에서, 사이드 압출기(side extruder)가, 예를 들면, 시간당 200 내지 1000kg의 코폴리(포스포네이트 카보네이트)의 처리량으로 작동될 수 있다.

[0056] 본 발명의 중합체 조성물은 코팅물 또는 접착제로서 사용될 수 있거나, 이들은 프리-스탠딩형 필름, 프리프레그, 섬유, 발포체, 성형 물품 및 섬유 강화 복합체와 같은 물품을 제작하는 데 사용될 수 있다. 섬유 강화 복합체의 경우에, 보강재는 연속된 직조(woven) 또는 초핑된(chopped) 섬유의 형태일 수 있는데, 이는 유리, 탄소, 탄화규소 및 유기 섬유 또는 이들의 배합물을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 이들 물품은 지지체 부분품(support part), 전기 부품, 전기 커넥터, 인쇄 배선 라미네이팅 기판, 하우징, UL 및 다른 표준화된 내화성 표준을 충족시켜야 하는 소비자 제품(consumer product)에서의 하위부품 및 부품과 같은 다양한 적용분야에 적합할 수 있다.

[0057] 전술된 바와 같이 제조된 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트) 또는 본 발명의 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트) 및 엔지니어링 중합체를 포함하는 엔지니어링 중합체 조성물은 대체로 자기-소화성(self-extinguishing)이며, 즉, 이들은 화염으로부터 제거될 때 연소를 정지시키고, 화염 정지 연소에서 용융됨으로써 생성된 임의의 액적(drop)은 거의 즉시 소화되고 임의의 주위 물질로 화재를 용이하게 전파시키지 않는다. 더욱이, 이들 중합체 조성물은 화염이 적용될 때 현저한 연기를 방출시키지 않는다.

[0058] 실시예

[0059] 본 발명이 이의 특징의 바람직한 양태를 참고하여 상당히 자세히 설명되었지만, 다른 변형 형태가 가능하다. 따라서, 첨부된 특허청구범위의 취지와 범위는 이러한 설명 및 본 명세서 내에 포함된 바람직한 변형 형태로 제한되지 않아야 한다. 본 발명의 다양한 측면이 하기의 비제한적인 실시예를 참고하여 예시될 것이다. 하기의 실시예는 단지 예시를 목적으로 하며, 어떠한 방식으로든 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0060] 분석 특성확인

[0061] 디페닐 메틸포스포네이트(DPP) 내의 산성 성분의 양은, 샘플을 MSTFA(N-메틸-N-(트리메틸실릴)트리플루오로아세트아미드)에 의한 유도체화 후에 각각의 GC 피크 아래의 면적에 기초하여 분석함으로써, 비극성 컬럼(Optima 5) 상에서의 기체 크로마토그래피(GC)로 측정하였다.

[0062] 분자량 분포는 UV 검출(254nm)과 함께 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 디클로로메탄 중 중합체의 0.2% 용

액을 측정함으로써 측정하였다. 분자량이 알려진 선형 폴리카보네이트 표준물을 사용하여 기기의 보정을 수행하였다. 중량 평균(M_w), 수평균(M_n), 및 PD로 지칭되는 다분산도(M_w/M_n)를 WinGPC 소프트웨어를 사용함으로써 크로마토그램으로부터 평가하였다.

[0063] 가수분해 안정성의 측정은 물 비등 시험을 이용하여 수행하였다. 10g의 펠릿으로 이루어진 랜덤 코폴리(포스포네이트-카보네이트) 샘플을 대기압 하에서 환류 조건 하에서 최대 168시간 동안 100ml의 순수한 물(3차 증류됨) 속에 두었다. 샘플을 주기적으로 꺼내고, 25℃에서 디클로로메탄 중 0.5g/l의 농도에서 우벨로테 점도계를 사용하여 상대 점도(η_{rel})를 측정하였다. 물 비등 시험으로 인한 η_{rel} 의 변화를 측정하였으며, 이를 사용하여 가수분해 안정성을 평가하였다.

[0064] 실시예 1

[0065] 블록 코폴리(포스포네이트 카보네이트), 비교예(미국 특허 제7,645,850호에 따름)

[0066] 블록 코폴리(포스포네이트 카보네이트)를 2개의 별개의 반응기 내에서 생성된 올리고-포스포네이트와 올리고-카보네이트의 반응을 통해 합성하였다. 기계식 교반기 및 환류 컬럼을 구비한 6ℓ 스테인리스 강 반응기 내로 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판(BPA)(1140g, 5.000mol), 디페닐카보네이트(DPC)(1110g, 5.187mol) 및 촉매 테트라페닐포스포늄 페놀레이트(TPPP, 0.3g, 페놀 중 70%, 0.49mmol)를 질소 하에서 첨가하였다. 단량체/촉매 혼합물을 약간의 감압(933mbar) 하에서 250℃로 가열하였다. 250℃에서 15분 후, 압력을 667mbar로 감소시키고 나서, 총 2시간 45분의 기간에 걸쳐 13mbar로 점진적으로 감소시켰다. 부산물 페놀을 증류에 의해 제거하고 눈금달린 수용 플라스크 내에 수집하였다. 총 860ml의 페놀을 수집하였다.

[0067] 기계식 교반기 및 직렬로 연결된 2개의 환류 컬럼을 구비한 두 번째의 12ℓ 스테인리스 강 반응기 내로 2,2-비스-(4-하이드록시페닐) 프로판(BPA, 554g, 2.430mol), 디페닐 메틸포스포네이트(DPP) (603.0g, 2.431mol) 및 촉매 테트라페닐포스포늄 페놀레이트(TPPP, 0.192g, 70% 페놀, 0.310mmol)를 질소 하에서 첨가하였다. 이 반응을 수행하기 전의 DPP의 분석은 이 बै치(batch)가 0.02%의 산성 성분을 함유하였음을 나타내었다. 단량체/촉매 혼합물을 약간의 감압(933mbar) 하에서 265℃로 가열하였다. 265℃에서 15분 후, 압력을 280mbar로 감소시키고 나서, 총 5시간에 걸쳐 5.3mbar로 점진적으로 감소시켰다. 부산물 페놀을 증류에 의해 제거하고 눈금달린 수용 플라스크(graduated receiving flask) 내에 수집하였다. 총 390ml의 페놀을 수집하였다. 올리고-포스포네이트 생성물을 스테인리스 강 브리지(bridge)를 통해, 265℃로 유지된 올리고-카보네이트 생성물이 들어 있는 6ℓ 스테인리스 강 반응기로 옮겼다. 추가의 촉매 테트라페닐포스포늄 페놀레이트(TPPP, 0.450g, 페놀 중 70%, 0.80mmol)를 첨가하였다. 30분 후, 반응 온도를 305℃로 증가시키고, 압력을 0.4mbar 미만으로 감소시켰다. 11.30Nm의 토크가 달성될 때까지(6시간 15분), 이 올리고머를 반응되게 하였다. 최종 생성물을 반응기의 바닥에 있는 다이를 통해 수조 내로 압출하고, 과립화기를 사용하여 펠릿화하였다.

[0068] 실시예 2 및 실시예 3

[0069] 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트), 비교예

[0070] 랜덤 코폴리(포스포네이트-카보네이트)를 다단계 공정으로 합성하였다. 먼저, 단량체 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판(BPA) (79.67g = 0.349mol), 디페닐카보네이트(DPC) (55.033g, 0.257mol), 디페닐 메틸포스포네이트(DPP)(27.329g, 0.110mol) 및 촉매 테트라페닐포스포늄 페놀레이트(TPPP, 0.0943g, 페놀 중 68%, 0.148mmol)를 증류 브릿지 및 기계식 교반기를 구비한 3구 플라스크 내로 넣었다. 이 반응을 수행하기 전의 DPP의 분석은 이 बै치가 0.19%의 산성 성분을 함유하였음을 나타내었다. 단량체/촉매 혼합물을 190℃의 온도로 가열하여 대기압 및 질소 분위기 하에서 고체들을 용융시켰다. 용융 후, 혼합물을 400rpm(분당 회전수)의 속도로 45분 동안 교반하였다. 190℃에서 45분 동안 교반한 후, 온도를 200℃로 증가시켰다. 200℃에 도달한 후, 압력을 200mbar로 감소시켰다. 반응이 시작되었으며, 부산물 페놀을 증류에 의해 제거하고, 빙수에 의해 차갑게 유지된 수용 플라스크 내에 수집하였다. 20분의 체류 시간 후, 압력을 100mbar로 낮추고, 온도를 215℃로 증가시켰다. 추가 20분의 체류 시간 후, 압력을 50mbar로 낮추고, 온도를 250℃로 증가시켰다. 추가 20분의 체류 시간 후, 압력을 25mbar로 낮추고, 온도를 260℃로 증가시켰다. 20분의 체류 시간 후, 압력을 4mbar로 낮추고, 온도를 290℃로 증가시켰다. 5분의 체류 시간 후, 교반기의 속도를 250rpm으로 감소시켰다. 추가 20분의 체류 시간 후, 교반기의 속도를 100rpm으로 낮추었다. 추가 20분의 체류 시간 후, 압력을 1mbar로 낮추고, 온도를 310℃로 증

가시켰다. 추가 45분의 체류 시간 후, 교반기의 속도를 50rpm으로 낮추었다. 추가 15분의 체류 시간 후, 제1 샘플을 분석을 위해 꺼내었다(1시간 샘플은 1mbar의 고진공 스테이지에서의 1시간을 의미한다). 310℃, 1mbar 및 50rpm의 속도에서 추가 1시간 후, 제2 샘플을 분석을 위해 꺼내었다(2시간 샘플은 1mbar의 고진공 스테이지에서의 2시간을 의미한다).

- [0071] 실시예 4
- [0072] 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트), 비교예
- [0073] 실시예 4는 사용된 DPP가 0.337%의 산성 성분을 함유한 것을 제외하고는 실시예 2의 반복이다.
- [0074] 실시예 2 및 실시예 3은 비교용이며, 본 발명의 합성 조건을 사용하였지만, 더 낮은 순도의 DPP(약 0.19% 산성 성분)를 사용하여 생성하였다.
- [0075] 실시예 5 내지 실시예 11
- [0076] 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트), 본 발명에
- [0077] 실시예 5 내지 실시예 11의 경우, 산성 성분의 양이 0.12% 이하인 DPP의 고순도 बै치를 사용하였다. 또한, 사용된 촉매의 양을 달리 하였다. 실시예 5 내지 실시예 11에 대한 반응 조건은 동일하였으며, 하기에 기재되어 있다.
- [0078] 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)를 다단계 공정으로 합성하였다. 먼저, 단량체 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판(BPA) (79.67g = 0.349mol), 디페닐카보네이트(DPC) (55.033g, 0.257mol), 디페닐 메틸포스포네이트(DPP)(27.329g, 0.110mol) 및 촉매 테트라페닐포스포늄 페놀레이트(TPPP, 0.0943g, 페놀 중 68%, 0.148mmol)를 증류 브릿지 및 기계식 교반기를 구비한 3구 플라스크 내로 넣었다. 이 반응을 수행하기 전의 DPP의 분석은 이 बै치가 0.12%의 산성 성분을 함유하였음을 나타내었다. 단량체/촉매 혼합물을 190℃의 온도로 가열하여 대기압 및 질소 분위기 하에서 고체들을 용융시켰다. 용융 후, 혼합물을 400rpm의 속도로 45분 동안 교반하였다. 190℃에서 45분 동안 교반한 후, 온도를 200℃로 증가시켰다. 200℃에 도달한 후, 압력을 200mbar로 감소시켰다. 반응이 시작되었으며, 부산물 페놀을 증류에 의해 제거하고, 빙수에 의해 차갑게 유지된 수용 플라스크 내에 수집하였다. 20분의 체류 시간 후, 압력을 100mbar로 낮추고, 온도를 215℃로 증가시켰다. 추가 20분의 체류 시간 후, 압력을 50mbar로 낮추고, 온도를 250℃로 증가시켰다. 추가 20분의 체류 시간 후, 압력을 25mbar로 낮추고, 온도를 260℃로 증가시켰다. 20분의 체류 시간 후, 압력을 4mbar로 낮추고, 온도를 290℃로 증가시켰다. 5분의 체류 시간 후, 교반기의 속도를 250rpm으로 감소시켰다. 추가 20분의 체류 시간 후, 교반기의 속도를 100rpm으로 낮추었다. 추가 20분의 체류 시간 후, 압력을 1mbar로 낮추고, 온도를 310℃로 증가시켰다. 추가 45분의 체류 시간 후, 교반기의 속도를 50rpm으로 낮추었다. 추가 15분의 체류 시간 후, 제1 샘플을 분석을 위해 꺼내었다(1시간 샘플은 1mbar의 고진공 스테이지에서의 1시간을 의미한다). 310℃, 1mbar 및 50rpm의 속도에서 추가 1시간 후, 제2 샘플을 분석을 위해 꺼내었다(2시간 샘플은 1mbar의 고진공 스테이지에서의 2시간을 의미한다).
- [0079] 모든 반응물의 초기 중량 및 DPP 내의 산성 부산물의 양의 정확한 기재가 표 1에 기재되어 있다.
- [0080] 실시예 12 내지 실시예 17
- [0081] 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트): 본 발명에
- [0082] 실시예 12 내지 실시예 17에 사용된 DPP는 최대 0.034%의 전체 산성 성분을 함유하였다.
- [0083] 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)를 다단계 공정으로 합성하였다. 먼저, 단량체 BPA(9000 ± 200g), DPC(6500 ± 200g), DPP(2900 ± 100g) 및 촉매 TPPP(10.8 ± 0.2g, 페놀 중 68%)를 혼합 용기 내로 넣고, 대기압 및 질소 분위기 하에서 190℃로 가열하였다. 고체들을 용융시키고, 반응 혼합물을 400rpm으로 45분 동안 교반하였다. (DPP+DPC)/BPA의 몰비는 반응의 시작시에 1.0의 BPA 농도에 대하여 각각 1.06 및 1.07이었다. DPP 대 DPP+DPC의 합의 비(질량 기준)가 31%가 되도록 하는 방법으로 DPP의 양을 고정시켰다. 모든 초기 중량과 함께 각각의 조성의 정확한 기재가 표 2에 나타나 있다.

- [0084] 대기압 하에서 190℃에서 45분의 반응 시간 후, 반응 혼합물을 강하 경막 증발기의 바닥으로 옮겼다. 강하 경막 증발기는 온도가 190℃이며, 질소 하에서 대기압에 있었다. 완전히 옮긴 후, 강하 경막 증발기의 압력을 200mbar로 낮추었다. 반응 혼합물을 외부로부터 가열된 다운파이프 위로 순환하도록 펌핑하였다. 순환하도록 펌핑된 양을 전체 실험 동안 일정하게 유지하였으며, 처음에 시간당 강하 경막 증발기로 원래 옮겨진 액체의 양의 최대 4배까지 첨가한다. 반응 동안에 생성된 폐놀을 증류에 의해 제거하고 별개의 용기 내에 수집하였으며, 이로써 이를 반응 혼합물로부터 제거하였다. 20분의 체류 시간 후, 압력을 100mbar로 감소시키고, 온도를 220℃로 증가시켰다. 이 동안 내내, 반응 혼합물을 다운파이프 위로 순환하도록 펌핑하였다. 20분의 체류 시간 후, 반응 혼합물을 다운파이프 위로 순환하도록 계속해서 펌핑하면서 압력을 50mbar로 낮추고, 온도를 250℃로 상승시켰다. 20분의 체류 시간 후, 반응 혼합물을 다운파이프 위로 순환하도록 계속해서 펌핑하면서 압력을 35mbar로 낮추고, 온도를 265℃로 상승시켰다. 20분의 체류 시간 후, 반응 혼합물을 디스크 반응기 내로 펌핑하였다. 디스크 반응기 내에서, 2.5rpm의 디스크 회전 속도로 4mbar의 압력 하에서 270℃에서 중합을 계속하였다. 이 동안 내내, 반응 동안에 생성된 폐놀을 증류에 의해 제거하였다. 45분의 체류 시간 후, 압력을 1mbar로 낮추고, 온도를 305℃로 증가시키고, 디스크의 회전 속도를 1rpm으로 감소시켰다. 최종 점도에 도달할 때까지 반응을 계속하였다(상세내용은 표 2 참조). 최종 점도에 도달한 후, 중합체를 반응기로부터 다이를 통해 수조 내로 펌핑하였다. 이어서, 고체 중합체를 과립화기를 사용하여 펠릿화하였다.
- [0085] 실시예 18 내지 실시예 20
- [0086] 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트): 본 발명에
- [0087] 온도, 압력, 교반기 속도 및 체류 시간에 따른 반응 조건은 DPP/(DPP+DPC)의 상이한 비를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 5 내지 실시예 11에 대한 것과 정확히 같았다(표 3 참조).
- [0088] 이들 실시예에 사용된 모든 단량체의 초기 중량, 및 DPP 내의 산성 부산물의 양은 표 3에 기재되어 있다.
- [0089] 실시예 21 내지 실시예 23
- [0090] 실시예 21 내지 실시예 23은 자체 제조(made in house)했거나 Rhodia로부터 입수한 DPP를 사용하여 실시하였다. 자체 제조한 DPP는 0.03%의 산성 성분을 함유하였다. Rhodia로부터 입수한 DPP는 0.92%의 산성 성분을 함유하였다.
- [0091] 실시예 21. 증류 컬럼 및 기계식 교반기를 구비한 6ℓ 반응기 내로, 2,2-비스-(4-하이드록시페닐) 프로판(비스페놀 A, 1.411kg, 6.19mol), 고순도 메틸포스포산 디페닐 에스테르(DPP) (0.50kg, 2.013mol), 디페닐 카보네이트(0.929kg, 4.34mol) 및 1.67g의 테트라페닐포스포늄 페놀레이트(TPPP) 촉매(페놀 중 70%)를 넣었다. 이 반응을 수행하기 전의 DPP의 분석은 이 배치가 0.03%의 산성 성분을 함유하였음을 나타내었다. 약 5시간에 걸쳐 700mmHg로부터 4mmHg로 압력을 감소시키면서, 이 혼합물을 250℃로 가열하였다. 수집된 증류물은 1101g이었다. 이 혼합물의 생성물은 올리고-카보네이트-포스포네이트였다.
- [0092] 이어서, 약 5시간에 걸쳐 10mmHg로부터 1.5mmHg로 압력을 감소시키면서, 이 혼합물을 250℃로부터 300℃로 가열하였다. 이 반응 과정에 걸쳐 대략 138g의 증류물을 수집하였다. 코폴리카보네이트/포스포네이트 생성물을 반응기로부터 수조 내로 압출하여 표준물을 형성하고, 이어서 펠릿화하였다. 반응기로부터의 공중합체 생성물의 수율은 1586g이었다. 이 공중합체는 투명하고, 황색을 띠었으며, 강인하였다.
- [0093] 실시예 22는 실시예 21에 대해 기재된 것과 동일한 절차에 따라 수행하였다. TPPP 대신에, 나트륨 페놀레이트를 촉매로서 사용하였다.
- [0094] 실시예 23. 증류 컬럼 및 기계식 교반기를 구비한 6ℓ 반응기 내로, 2,2-비스-(4-하이드록시페닐)프로판(비스페놀 A, 1.411kg, 6.19mol), 고순도 메틸포스포산 디페닐 에스테르(DPP)(0.50kg, 2.013mol), 디페닐 카보네이트(0.929kg, 4.34mol) 및 1.67g의 테트라페닐포스포늄 페놀레이트(TPPP) 촉매(페놀 중 70%)를 넣었다. DPP는 Rhodia로부터 입수하였으며, 이 반응을 수행하기 전의 DPP의 분석은 이 배치가 0.92%의 산성 성분을 함유하였음을 나타내었다. 약 5시간에 걸쳐 700mmHg로부터 4mmHg로 압력을 감소시키면서, 이 혼합물을 250℃로 가열하였다. 수집된 증류물은 1130g이었다. 이 혼합물의 생성물은 올리고-카보네이트-포스포네이트였다.
- [0095] 이어서, 약 1시간의 기간에 걸쳐 10mmHg로부터 1.5mmHg로 압력을 감소시키면서, 이 혼합물을 250℃로부터 300℃

로 가열하였다. 점도의 극적인 증가가 마지막 30분에서 관찰되었다. 이 반응 과정에 걸쳐 대략 133g의 증류물을 수집하였다. 코폴리카보네이트/포스포네이트 생성물을 고점도 및 고무질 거동으로 인해 반응기로부터 스트랜드 형태로 압출할 수 없었다. 반응기로부터의 공중합체 생성물의 수율은 1492g이었다.

[0096] 실시예의 조성, 및 분석 특성확인으로부터의 결과가 표 1 내지 표 4에 제시되어 있다.

[0097] [표 1] 실시예 1 내지 실시예 11의 조성 및 특성확인

실시예	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
단량체											
BPA [g]	1694	79.67	79.67	79.67	79.67	79.67	79.67	79.67	79.67	79.67	79.67
DPC [g]	1110	55.033	55.033	55.033	55.033	55.033	55.033	55.033	55.033	55.033	55.033
DPP [g]	603	27.33	27.33	27.33	27.33	27.33	27.33	27.33	27.33	27.33	27.33
TPPP [g]	0.942**	0.0943	0.0943	0.0943	0.0943	0.1509	0.0943	0.0472	0.0472	0.0283	0.066
DPP 내의 산성 성분 [%]	0.02	0.19	0.19	0.337	0.12	0.12	0.033	0.033	0.033	0.033	0.033
DPP / (DPP+DPC) [질량 - %]	35.2	33.2	33.2	33.2	33.2	33.2	33.2	33.2	33.2	33.2	33.2
DPP / (DPP+DPC) [mol/mol]	31.9	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
(DPP+DPC)/ BPA [mol/mol]	1.026	1.052	1.052	1.052	1.052	1.052	1.052	1.052	1.052	1.052	1.052
310 °C 에서 1 mbar 스테이지에서의 시간 [h]		1	2	1	2	2	2	1	2	2	2
η_{rel}	1.268	1.075	1.087	1.086	1.283	1.263	1.261	1.218	1.24	1.233	1.252
Mw [g/mole]	29800	5451	6886	6395	29207	33919	28413	22359	28169	26270	29532
PD (Mw/Mn)	2.23	2.586	2.543	2.423	2.67	2.93	2.45	2.42	2.56	2.55	2.67
가수분해 안정성											
$\Delta \eta_{rel}$											
24시간 후	-0.009	n.d.	n.d.	n.d.	-0.008	-0.008	-0.007	n.d.	-0.004	-0.005	-0.006
48시간 후	-0.046	n.d.	n.d.	n.d.	-0.016	-0.017	-0.016	n.d.	-0.013	-0.015	-0.023
72시간 후	-0.106	n.d.	n.d.	n.d.	-0.033	-0.033	-0.029	n.d.	-0.023	-0.026	-0.051
168시간 후	-0.196	n.d.	n.d.	n.d.	-0.085	-0.085	-0.08	n.d.	-0.061	-0.065	-0.104

[0098] n.d.: 측정되지 않음

[0100] * DPP 내의 산성 성분: 인산, 포스폰산, 메틸 포스폰산 및 메틸 포스폰산 모노 페닐에스테르의 합.

[0101] ** 초기에 TPPP 양은 0.492g이었으며, 0.450g을 후축합(postcondensation) 단계 동안에 첨가하였다.

[0102] [표 2] 실시예 12 내지 실시예 17의 조성 및 특성확인

실시예	12	13	14	15	16	17
단량체						
BPA [g]	8872	9192	8869	8869	8973	9142
DPC [g]	6419	6650	6417	6417	6492	6553
DPP [g]	2884	2987.8	2882.8	2882.8	2916.6	2944
TPPP [g]	10.6	11.0	10.6	10.6	10.7	10.9
DPP 내의 산성 성분* [%]	0.031	0.03	0.034	0.029	0.022	0.013
DPP / (DPP+DPC) [질량-%]	31.0	31.0	31.0	31.0	31.0	31.0
DPP / (DPP+DPC) [몰-%]	27.9	27.9	27.9	27.9	27.9	27.9
(DPP+DPC)/BPA [mol/mol]	1.070	1.070	1.070	1.070	1.070	1.060
310 °C 에서 1 mbar 스테이지에서의 시간 [h]	2.5	2.8	2.25	2.18	3.45	4.28
η_{rel}	1.28	1.282	1.287	1.280	1.276	1.312
Mw [g/mole]	32564	33973	34401	33693	32405	37643
PD	2.63	2.74	2.80	2.90	2.56	2.80
가수분해 안정성						
$\Delta \eta_{rel}$						
24시간 후	-0.010	-0.010	-0.011	n.d.	-0.010	-0.012
48시간 후	-0.017	-0.014	-0.019	n.d.	-0.019	-0.025
72시간 후	-0.028	-0.024	-0.035	n.d.	-0.029	-0.044
168시간 후	-0.070	-0.058	-0.079	n.d.	-0.073	-0.109

[0103]

[0104] n.d.: 측정되지 않음

[0105] * DPP 내의 산성 성분: 인산, 포스폰산, 메틸 포스폰산 및 메틸 포스폰산 모노 페닐에스테르의 합.

[0106] [표 3] 실시예 18 내지 실시예 20의 조성 및 특성확인

실시예	18	19	20
단량체			
BPA [g]	79.67	79.67	79.67
DPC [g]	74.69	62.895	43.24
DPP [g]	4.55	18.23	40.99
TPPP [g]	0.04715	0.0943	0.1886
DPP 내의 산성 성분* [%]	0.007	0.007	0.007
DPP / (DPP+DPC) [질량-%]	5.7	22.5	48.7
DPP / (DPP+DPC) [몰-%]	5.0	20.0	45.0
(DPP+DPC)/BPA [mol/mol]	1.052	1.052	1.051
305 °C 에서 1 mbar 스테이지에서의 시간 [h]	2	2	2
η_{rel}	1.23	1.246	1.231
Mw [g/mole]	21674	26403	42820
PD	2.21	2.43	3.89
가수분해 안정성			
초기 값에 대한 $\Delta \eta_{rel}$			
24시간 후	-0.001	-0.004	-0.015
48시간 후	-0.003	-0.009	-0.043
72시간 후	-0.004	-0.013	-0.077
168시간 후	-0.007	-0.030	-0.154

[0107]

[0108] * DPP 내의 산성 성분: 인산, 포스폰산, 메틸 포스폰산 및 메틸 포스폰산 모노 페닐에스테르의 합

[0109] [표 4] 실시예 21 내지 실시예 23의 조성 및 특성확인

실시예	21	22	23
단량체			
BPA [g]	1411	1411	1411
DPC [g]	929	929	929
DPP [g]	500	500	500
TPPP [g]	1.67		1.67
Na 페놀레이트 [g]		0.05	
DPP 내의 산성 성분* [%]	0.03	0.03	0.92
DPP / (DPP+DPC) [질량-%]	35	35	35
DPP / (DPP+DPC) [몰-%]	31.7	31.7	31.7
(DPP+DPC)/BPA [mol/mol]	1.027	1.027	1.027
총 반응 시간 [min]	615	615	355
반응 종료시의 토크 [Nm]	8.4	10.7	8.9
η_{rel}	1.237	1.25	1.247
Mw [g/mole]	26715	28900	31900
Mn [g/mole]	11400	12600	7600
PD	2.34	2.29	4.18
가수분해 안정성			
초기 값에 대한 $\Delta \eta_{rel}$			
24시간 후	-0.009	0	-0.032
48시간 후	-0.015	-0.007	-0.051
72시간 후	-0.015	-0.022	-0.044

[0110]

[0111] * DPP 내의 산성 성분: 인산, 포스포산, 메틸 포스포산 및 메틸 포스포산 모노 페닐에스테르의 합

[0112] 다양한 실시예로부터의 결과의 분석에서, 비교예 1은 블록 공중합체이고 고순도 DPP(0.02%의 산성 성분)를 사용하였다. 이 블록 코폴리(포스포네이트 카보네이트)는 고 Mw 및 2.23의 다분산도(PD) 값을 나타내었다. 실시예 1은 168시간의 물 비등 시험 후에, 0.196의 상대 점도의 감소를 갖는 상대적으로 불량한 가수분해 안정성을 나타내었다(표 1).

[0113] 실시예 2 내지 실시예 4는 20% 이상의 DPP, DPC, BPA 및 TPPP로부터 제조되었지만, DPP의 순도가 더 낮은, 즉, 실시예 2 및 실시예 3의 경우에는 산성 성분이 0.19이고, 실시예 4의 경우에는 산성 성분이 0.337인 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)였다(표 1). 표 1에 나타난 바와 같이, 이들 3개의 비교예는 용액 점도 및 GPC 측정 둘 모두에 의해 측정했을 때 고분자량을 얻지 못했다. 따라서, 이 공정은 이들 조건 하에서 산업적 규모로 합리적으로 수행될 수 없다.

[0114] 본 발명의 대표적인 실시예 5 내지 실시예 11의 경우에는, 고순도 DPP(0.15% 이하의 산성 성분)를 사용하여 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)를 합성하였다. 모든 7개의 실시예에서, 약 22,000 내지 34,000g/mol 범위의 고 Mw를 달성하였다. 다분산도(PD)는 2.42 내지 2.93의 범위였다. 가수분해 안정성은 168시간의 물 비등 시험 후에 약 0.06 내지 0.10 범위의 상대 점도의 감소와 함께 탁월하였다(표 1).

[0115] 본 발명의 대표적인 실시예 12 내지 실시예 17의 경우에는, 고순도 DPP(0.034%의 산성 성분)를 사용하여 다단계 공정으로 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)를 합성하였다. 먼저, 반응물과 촉매를 혼합 용기 내에서 함께 용융시키고 나서, 이들을 페놀 제거에 도움이 되는 강하 경막 증발기로 옮겼다. 이 단계의 완료 후에, 반응 혼합물을 디스크 반응기로 옮겨서 증합을 완성시켰다. 모든 6개의 실시예에서, 약 32,400 내지 37,600g/mol 범위의 고 Mw를 달성하였다. 다분산도는 2.56 내지 2.90의 범위였다. 가수분해 안정성은 168시간의 물 비등 시험 후에 약 0.06 내지 0.10 범위의 상대 점도의 감소와 함께 탁월하였다(표 2).

[0116] 본 발명의 대표적인 실시예 18 내지 실시예 20의 경우에는, 고순도 DPP(0.15% 이하의 산성 성분)를 사용하여, 실시예 5 내지 실시예 11에 대해 사용된 것과 동일한 공정에 따라 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)를 합성하였다. 그러나, 이들 3개의 실시예에서는, 단량체의 상이한 비를 사용하였다(표 3). 이들 실시예 3개 모두에서, 약 21,000 내지 42,000g/mol 범위의 고 Mw를 달성하였다. 다분산도(PD)는 2.21 내지 3.89의 범위였다. 가수분해 안정성은 168시간의 물 비등 시험 후에 약 0.007 내지 0.15 범위의 상대 점도의 감소와 함께 탁월하였다(표 3).

- [0117] 실시예 21 및 실시예 22와 실시예 23의 비교는, 충분히 낮은 수준의 산성 성분을 갖는 DPP를 사용함으로써, 중합체가 충분히 높은 M_n ($> 10,000\text{g/mol}$) 및 3보다 작은 좁은 분산도로 수득될 수 있었음을 보여준다. 상대적으로 높은 수준의 산성 성분(거의 1%)을 갖는 DPP를 사용할 때, 반응 혼합물을 교반하는 데 사용되는 교반기에 대한 토크(이는 혼합물의 점도 및 따라서 반응 혼합물의 M_w 의 척도이다)가 급속히 증가한다. 결과적으로, 이 반응은 반응기로부터 물질을 제거할 수 있게 하기 위하여 단지 약 6시간 후에 종료될 필요가 있다. 그러나, 고순도 DPP를 사용한 반응과 비교할 만한 M_w 가 수득되었기는 하지만, M_n 은 충분하게 높지 않았다(예: $9,000\text{g/mol}$ 초과). 결과적으로 약 4의 높은 분산도는 분지형 또는 가교결합된 물질임을 나타낸다. 상대적으로 높은 수준의 산성 성분은 이러한 높은 PD로 이어지는 부반응을 유도했을 수도 있다.
- [0118] 더욱이, 더 낮은 순도의 DPP로 제조된 물질(실시예 23)의 가수분해 안정성은 고순도 DPP로 제조된 물질(실시예 21 및 실시예 22)보다 더 나쁜 가수분해 안정성을 가졌다.