	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0129059 (43) 공개일자 2016년11월08일
<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C08L 63/00</i> (2006.01) <i>C08G 59/40</i> (2006.01) <i>C08K 5/134</i> (2006.01) <i>C08K 5/21</i> (2006.01) <i>C08K 5/29</i> (2006.01) <i>C08K 5/52</i> (2006.01) <i>C08K 5/527</i> (2006.01) <i>C08L 85/02</i> (2006.01) <i>C09D 163/04</i> (2006.01) <i>C09J 163/04</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류 <i>C08L 63/00</i> (2013.01) <i>C08G 59/4042</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-7027229 (22) 출원일자(국제) 2015년03월04일 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2016년09월30일 (86) 국제출원번호 PCT/US2015/018721 (87) 국제공개번호 WO 2015/134600 국제공개일자 2015년09월11일</p> <p>(30) 우선권주장 61/947,900 2014년03월04일 미국(US)</p>		<p>(71) 출원인 에프알엑스 폴리머스, 인코포레이티드 미국 매사추세츠주 01824 첼름스포트 턴파이크 로 드 200</p> <p>(72) 발명자 정 유미 미국 매사추세츠주 01719 박스버러 #2 힐 로드 1238 카굼바 라위노 미국 매사추세츠주 02139 케임브리지 아파트먼트 3 아모리 스트리트 124 렌즈 잔-폴론 미국 매사추세츠주 01867-1966 리딩 헤이버힐 스 트리트 74</p> <p>(74) 대리인 장훈</p>

전체 청구항 수 : 총 33 항

(54) 발명의 명칭 **에폭시 조성물**

(57) 요약

올리고머 포스포네이트, 카보다이어미드, 카보다이어미드 및 페놀성 산화 방지제 또는 포스파이트 산화 방지제, 올리고머 포스포네이트 및 카보다이어미드, 또는 올리고머 포스포네이트, 카보다이어미드, 및 페놀성 산화 방지제 또는 포스파이트 산화 방지제를 포함하며, 개선된 유리 전이 온도, 개선된 내열성, 및 개선된 방염성을 나타내는 에폭시 수지 조성물이 본 명세서에 기재된다.

(52) CPC특허분류

C08K 5/134 (2013.01)

C08K 5/21 (2013.01)

C08K 5/29 (2013.01)

C08K 5/52 (2013.01)

C08K 5/527 (2013.01)

C08L 85/02 (2013.01)

C09D 163/04 (2013.01)

C09J 163/04 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

다음을 포함하는 조성물:

에폭시 수지;

하나 이상의 올리고머 포스포네이트; 및

하나 이상의 카보다이이미드.

청구항 2

제1항에 있어서, 에폭시 수지는 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸-노볼락 에폭시 수지, 트리페놀알케인형 에폭시 수지, 아랄길형 에폭시 수지, 바이페닐 골격을 가지는 아랄길형 에폭시 수지, 바이페닐형 에폭시 수지, 다이사이클로펜타다이엔형 에폭시 수지, 헤테로사이클릭형 에폭시 수지, 나프탈렌 고리를 포함하는 에폭시 수지, 비스페놀-A형 에폭시 화합물, 비스페놀-F형 에폭시 화합물, 스틸벤형 에폭시 수지, 트리메틸올-프로페인형 에폭시 수지, 테르펜-변성 에폭시 수지, 과아세트산 또는 유사한 과산을 사용하여 올레핀 결합을 산화시킴으로써 획득되는 선형 지방족 에폭시 수지, 알리사이클릭 에폭시 수지, 황-함유 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 함유 벤조옥사진 예컨대 비스페놀-A계 벤조옥사진, 비스페놀-F계 벤조옥사진, 다이사이클로펜타다이엔계 벤조옥사진, 페놀프알레인계 벤조옥사진, 폴리페놀-A형 벤조옥사진 및 이의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 하나 이상의 올리고머 포스포네이트는 선형 올리고머 포스포네이트, 분지형 올리고머 포스포네이트, 및 초분지형 올리고머 포스포네이트로 구성된 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 하나 이상의 올리고머 포스포네이트는 말단의 총 개수에 기초하여 약 60% 내지 약 100% 반응성 말단 그룹을 포함하는 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 하나 이상의 올리고머 포스포네이트는 랜덤 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 에스터) 또는 랜덤 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)인 조성물.

청구항 6

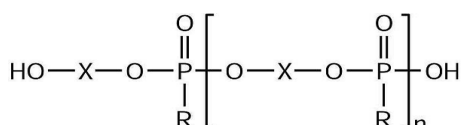
제1항에 있어서, 하나 이상의 올리고머 포스포네이트는 반응성 말단 그룹 구성된 군으로부터 선택 하이드록실, 카복시산, 에폭시, 글리시딜 에터, 바이닐, 바이닐 에스터, 아이소프로펜일, 아이소사이아네이트, 및 이의 조합을 포함하는 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 하나 이상의 올리고머 포스포네이트는 하이드록실인 반응성 말단 그룹을 가지는 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 하나 이상의 올리고머 포스포네이트는 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 조성물:



여기서 R은 C₁ 내지 C₂₀ 알킬 또는, 선택적으로 치환된, 아릴 그룹이고, X는 방향족, 사이클로알킬, 또는 지방족

기이고, n은 1 내지 약 10의 정수임.

청구항 9

제1항에 있어서, 하나 이상의 올리고머 포스포네이트는, 폴리스타이렌 표준을 기준으로 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된 바와 같은, 약 500g/몰 내지 약 18,000 g/몰의 중량 평균 분자량을 가지는 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 하나 이상의 올리고머 포스포네이트는 약 2% 내지 약 12 중량%의 인 함량을 가지는 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 약 5 wt. % 내지 약 60 wt.%의 하나 이상의 올리고머 포스포네이트를 포함하는 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 하나 이상의 카보다이이미드는 N,N'-다이사이클로헥실카보다이이미드, N-사이클로헥실-N'-(2-모폴리노에틸)카보다이이미드 메토-*p*-톨루엔설포네이트, 비스(트리메틸실릴)카보다이이미드, N-(3-다이메틸아미노프로필)-N'-에틸카보다이이미드, N-(3-다이메틸아미노프로필)-N'-에틸카보다이이미드 하이드로클로라이드, 1,3-다이-*p*-톨릴카보다이이미드, N,N'-비스(2-메틸페닐)카보다이이미드, N-(tert-부틸)-N'-[1-(2-클로로페닐)-1-메틸에틸]카보다이이미드, N-(tert-부틸)-N'-(2,6-다이클로로페닐)카보다이이미드, N-부틸-N'-[1-(2-클로로페닐)-1-메틸에틸]카보다이이미드, N,N'-다이아이소프로필카보다이이미드, 다이사이클로헥실카보다이이미드, N-벤질-N'-사이클로헥실카보다이이미드, 및 이의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서, 약 0.01 wt. % 내지 약 4.0 wt.%의 하나 이상의 카보다이이미드를 포함하는 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서, 하나 이상의 산화 방지제를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 15

제13항에 있어서, 산화 방지제는 입체 장애의 페놀성 산화 방지제 또는 포스파이트 산화 방지제인 조성물.

청구항 16

제1항에 있어서, 절단 또는 연속 유리 섬유, 금속 섬유, 아라미드 섬유, 탄소 섬유, 또는 세라믹 섬유, 계면 활성제, 유기 결합제, 중합체성 결합제, 가교제, 희석제, 커플링제, 난연제, 적하 방지제, 플루오린화된 폴리올레핀, 실리콘, 윤활제, 금형 이형제, 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트, 핵 형성제, 대전 방지제, 전도성 블랙, 탄소 나노튜브, 그래파이트, 그래핀, 산화 그래핀, 유기 대전 방지제, 폴리알킬렌 에터, 알킬설포네이트, 과불소 설펜산, 과불소 뷰테인, 설펜산 포타슘 염, 폴리아마이드-함유 중합체, 촉매, 착색제, 잉크, 염료, 산화 방지제, 안정화제, 및 이의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 추가적인 구성 요소를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 17

제16항에 있어서, 약 0.001 wt. % 내지 약 1 wt.%의 각각 개별적인 추가적인 구성 요소를 포함하는 조성물.

청구항 18

다음 단계를 포함하는, 에폭시 배합물 제조 방법:

용매에서 에폭시 수지, 반응성 포스포네이트 올리고머, 카보다이이미드, 및 촉매를 조합하여 혼합물을 형성하는 단계; 및

혼합물을 가열하는 단계.

청구항 19

제18항에 있어서, 가열 단계는 약 20 °C 내지 약 250 °C의 온도로 수행되는 방법.

청구항 20

제18항에 있어서, 가열 단계는 60 분 내지 300 분간 수행하는 방법.

청구항 21

제18항에 있어서, 가열 단계는 약 3×10^3 Pa 내지 약 1×10^{-1} Pa의 압력에서 수행되는 방법.

청구항 22

제18항에 있어서, 촉매는 전이 금속 촉매, 삼차 아민, 이미다졸 함유 화합물, 및 이의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 23

제18항에 있어서, 용매는 퍼플루오로헥세인, a,a,a-트리플루오로톨루엔, 펜테인, 헥세인, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥세인, 데칼린 [c + t], 다이옥세인, 카본 테트라클로라이드, 프레온-11, 벤젠, 톨루엔, 트리에틸 아민, 카본 다이설파이드, 다이아이소프로필 에터, 디에틸 에테르 (에터), t-뷰틸 메틸 에터 (MTBE), 클로로폼, 에틸 아세테이트, 1,2-다이메톡시에테인 (글라임), 2-메톡시에틸 에터 (다이글라임), 테트라하이드로퓨란 (THF), 메틸렌 클로라이드, 피리딘 (Py), 메틸 에틸 케톤 (MEK), 아세톤, 헥사메틸포스포아미드, N-메틸피롤리딘온, 나이트로메테인, 다이메틸폼아마이드, 아세토나이트릴, 설포레인, 다이메틸 설펝사이드, 및 프로필렌 카보네이트로 구성된 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 24

에폭시 수지, 하나 이상의 반응성 올리고머 포스포네이트, 및 하나 이상의 카보다이어미드를 포함하는 제조 물품.

청구항 25

제24항에 있어서, 물품은 프리프레그 또는 라미네이트인 제조 물품.

청구항 26

제24항에 있어서, 물품은 텔레비전, 컴퓨터, 랩탑 컴퓨터, 태블릿 컴퓨터, 프린터, 휴대 전화, 비디오 게임, DVD 플레이어, 스테레오, 빅데이터 서버, 및 가전 제품으로 구성된 군으로부터 선택되는 제조 물품.

청구항 27

다음을 포함하는 조성물:

에폭시 수지;

하나 이상의 올리고머 포스포네이트; 및

하나 이상의 입체 장애의 페놀성 산화 방지제, 포스포이트 산화 방지제, 또는 이의 조합.

청구항 28

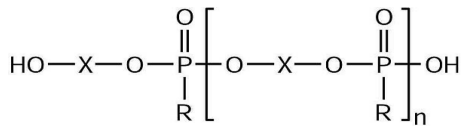
제27항에 있어서, 하나 이상의 올리고머 포스포네이트는 25 °C에서 다이클로로메탄에 0.5 g 중합체/리터의 농도로 샘플을 용해시키고, 점도계로 용액을 측정함으로써 측정된 바와 같이, 약 1.01 내지 약 1.10의 상대 점도 (η_{rel})를 가지는 조성물.

청구항 29

제27항에 있어서, 하나 이상의 올리고머 포스포네이트는 반응성 말단 그룹 구성된 군으로부터 선택 하이드록실, 카복시산, 에폭시, 글리시딜 에터, 바이닐, 바이닐 에스터, 아이소프로펜일, 아이소시아네이트, 및 이의 조합을 포함하는 조성물.

청구항 30

제27항에 있어서, 하나 이상의 올리고머 포스포네이트는 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 조성물:



여기서 R은 C₁ 내지 C₂₀ 알킬 또는, 선택적으로 치환된, 아릴 그룹이고, X는 방향족, 사이클로알킬, 또는 지방족 기이고, n은 1 내지 약 10의 정수임.

청구항 31

제27항에 있어서, 약 5 wt. % 내지 약 60 wt.%의 하나 이상의 올리고머 포스포네이트를 포함하는 조성물.

청구항 32

제27항에 있어서, 하나 이상의 입체 장애의 페놀성 산화 방지제, 포스파이트 산화 방지제, 또는 이의 조합은 입체 장애의 페놀성 산화 방지제, 가수분해에 안정한 유기포스파이트, 유기포스파이트 산화 방지제, 입체 장애의 락톤 산화 방지제, 옥타데실-3-(3,5-다이-tert-뷰틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, N,N'-헥세인-1,6-다이일 비스(3-(3,5-다이-tert-뷰틸-4-하이드록시페닐)프로피온아마이드), 3,3',3',5,5',5'-헥사-tert-뷰틸-a,a',a'-(메틸렌-2,4,6-트리일)트리-p-크레졸, 4,6-비스 (옥틸싸이오메틸)-o-크레졸, 비스(2,4-다이트르-뷰틸페닐)펜타에리트리톨 다이포스파이트, 트리스(2,4-다이트르-뷰틸페닐)포스파이트, 및 이의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 33

제27항에 있어서, 하나 이상의 입체 장애의 페놀성 산화 방지제, 포스파이트 산화 방지제, 또는 이의 조합은 상기 조성물의 약 0.01 wt. % 내지 약 1.0 wt.%을 포함하는 조성물.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 관련 출원의 상호 참조:

[0002] 본 출원은 2014년 3월 4일자, 발명의 명칭이 "에폭시 조성물"인 미국 가출원번호 제 61/947,900호의 우선권을 주장하며, 상기 문헌은 본 명세서에 그 전체가 참조 문헌으로 포함된다.

배경 기술

[0003] 정부 권리: 해당 사항 없음

[0004] 공동 연구 계약의 당사자: 해당 사항 없음

[0005] 컴팩트 디스크로 제출된 자료의 인용에 대한 포함 여부: 해당 사항 없음

[0006] 배경:

[0007] 에폭시 수지는 전세계에서 가장 중요한 산업 중합체 중 하나이며, 접착제, 페인트 및 코팅의 생산, 및 매트릭스 수지에 다량으로 사용된다. 에폭시 수지 생산의 핵심 기제는, 일반적으로 2,2-비스(4-하이드록시페닐)아이소프로필리덴 (비스페놀 A)이다. 에폭시 수지 산업에 사용되는 주요 단량체는 비스페놀 A의 다이글리시딜 에터인, (2,2-비스(4-글리시딜옥시페닐)프로페인)이고, 이는 산업적 응용에 사용되는 수지의 75% 초과에 해당한다. 이러한 단량체는 보통 소듐 하이드록사이드와 같은 강염기를 사용하여 2,2-비스(4-하이드록시페닐)아이소프로필리덴 (비스페놀 A) 및 에피클로로하이드린으로부터 제조된다. 대안의 합성법, 예컨대 비스페놀 A의 알킬화, 뒤이어 에폭시화 반응과 같은 합성법이 개발되어 있다.

[0008] 비스페놀 A의 다이글리시딜 에터로부터 유도된 에폭시 수지의 하나의 중요한 응용은 다양한 산업용 및 가정용 전자 제품 및 전자 부품에 사용되는, 경성 또는 가요성 회로판 기재와 같은 유리 섬유 강화 라미네이트이다. 이

러한 물질은 안전 요건을 충족시키기 위해 반드시 내화성이어야 한다. 이러한 물질에 내화성을 부여하기 위한 접근법으로 다양한 첨가제, 예컨대 브로민화된 화합물, 인 함유 화합물, 알루미늄 유도체, 멜라민 사이아누레이트, 금속 포스포네이트 및 이의 조합을 사용하는 것이다. 환경적 사안에 기인하여, 보다 일반적으로 사용되는 할로겐화된 일부 난연제는 환경으로 침출될 수 있으며 독성이 있기 때문에, 사용이 금지되고 있다. 중합체를 위한 대부분의 첨가제의 경우에서와 같이, 다른 난연제는 동일한 문제를 겪고 있고, 이는 단지 할로겐화된 시스템이 받는 주목을 받지 못한 것뿐이지만, 이들 다수는 독성이며, 이들 모두 호스트 수지로부터 침출되기 쉽다. 따라서, 실용적, 비용 효율적이며, 환경 친화적인 방식으로, 에폭시 유도 수지에 내화성을 부여해야 할 필요성이 존재한다.

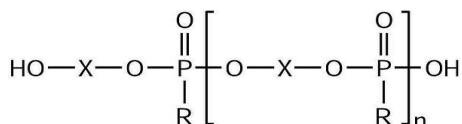
[0009] 이에 따라 개시된 난연성 에폭시 수지 제조 공정은 에폭시 수지와 난연성 첨가제 또는 경화제 또는 사슬 연장제의 반응에 초점을 맞춘다. 본질적으로 난연성 에폭시 기반의 단량체, 올리고머, 중합체, 또는 공중합체를 제조하는 접근법이 이상적일 것이다. 하이드록실 그룹과 같은 반응성 말단 그룹을 포함할 수 있는, 광범위한 화학 구조를 가지는 포스포네이트 중합체, 공중합체, 올리고머 및 코-올리고머가 공지되어 있다. 그러나, 소듐 하이드록사이드 염기와 함께 비스페놀 A 및 에피클로로하이드린의 반응을 개시한 선행 기술은 포스포네이트 단량체 또는 중합체, 공중합체, 올리고머 또는 코-올리고머에 적용할 수 없는데, 이는 합성을 수행하기 위한 강염기의 사용은 포스포네이트 그룹의 가수 분해를 유발하여, 사슬 분열(및 이에 따른 분자량의 감소) 및 포스포산 그룹, 뿐만 아니라 부산물의 복합 혼합물을 야기하는 다른 원치 않는 반응을 야기한다.

발명의 내용

[0010] 본 발명의 다양한 구체예는 조성물 에폭시 수지, 하나 이상의 올리고머 포스포네이트, 및 하나 이상의 카보다이이미드를 포함하는 조성물에 관한 것이다. 일부 구체예에서, 에폭시 수지는 노불락형 에폭시 수지, 크레졸-노불락 에폭시 수지, 트리페놀알케인형 에폭시 수지, 아랄킬형 에폭시 수지, 바이페닐 골격을 가지는 아랄킬형 에폭시 수지, 바이페닐형 에폭시 수지, 다이사이클로펜타다이엔형 에폭시 수지, 헥테로사이클릭형 에폭시 수지, 나프탈렌 고리를 포함하는 에폭시 수지, 비스페놀-A형 에폭시 화합물, 비스페놀-F형 에폭시 화합물, 스틸벤형 에폭시 수지, 트리메틸올-프로페인형 에폭시 수지, 테르펜-변성 에폭시 수지, 과아세트산 또는 유사한 과산을 사용하여 올레핀 결합을 산화시킴으로써 획득되는 선형 지방족 에폭시 수지, 알리사이클릭 에폭시 수지, 황-함유 에폭시 수지, 페놀 노불락형 에폭시 함유 벤조옥사진 예컨대 비스페놀-A계 벤조옥사진, 비스페놀-F계 벤조옥사진, 다이사이클로펜타다이엔계 벤조옥사진, 페놀프알레인계 벤조옥사진, 폴리페놀-A형 벤조옥사진 및 이의 조합으로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다.

[0011] 일부 구체예에서, 하나 이상의 올리고머 포스포네이트는 선형 올리고머 포스포네이트, 분지형 올리고머 포스포네이트, 및 초분지형(hyperbranched) 올리고머 포스포네이트로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다. 특정 구체예에서, 하나 이상의 올리고머 포스포네이트는 말단의 총 개수에 기초하여 약 60% 내지 약 100%의 반응성 말단 그룹을 가질 수 있고, 일부 구체예에서, 반응성 말단 그룹은 하이드록실, 카복시산, 에폭시, 글리시딜 에터, 바이닐, 바이닐 에스터, 아이소프로펜일, 아이소시아네이트, 및 이의 조합으로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다. 특정 구체예에서, 반응성 말단 그룹은 하이드록실일 수 있다.

[0012] 다양한 구체예에서, 하나 이상의 올리고머 포스포네이트는 랜덤 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 에스터), 또는 랜덤 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)일 수 있다. 특정 구체예에서, 하나 이상의 올리고머 포스포네이트는 화학식 (I)의 화합물을 포함하고:



[0013] 여기서 R은 C₁ 내지 C₂₀ 알킬 또는, 선택적으로 치환된, 아릴 그룹이고, X는 방향족, 사이클로알킬, 또는 지방족 기이고, n은 1 내지 약 10의 정수이다. 일부 구체예에서, 하나 이상의 올리고머 포스포네이트는, 폴리스타이렌 표준을 기준으로 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된 바와 같은, 약 500g/몰 내지 약 18,000 g/몰의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다. 특정 구체예에서, 하나 이상의 올리고머 포스포네이트는 약 2% 내지 약 12 중량%의 인 함량을 가진다. 특정 구체예에서, 조성물은 약 5 wt. % 내지 약 60 wt.%의 하나 이상의 올리고머 포스포네이트를 포함할 수 있다.

[0015] 특정 구체예에서, 하나 이상의 카보다이이미드는 N,N'-다이사이클로헥실카보다이이미드, N-사이클로헥실-N' -

(2-모폴리노에틸)카보다이어미드 메토-p-톨루엔설포네이트, 비스(트리메틸실릴)카보다이어미드, N-(3-다이메틸아미노프로필)-N'-에틸카보다이어미드, N-(3-다이메틸아미노프로필)-N'-에틸카보다이어미드 하이드로클로라이드, 1,3-다이-p-톨릴카보다이어미드, N,N'-비스(2-메틸페닐)카보다이어미드, N-(tert-부틸)-N'-[1-(2-클로로페닐)-1-메틸에틸]카보다이어미드, N-(tert-부틸)-N'-(2,6-다이클로로페닐)카보다이어미드, N-부틸-N'-[1-(2-클로로페닐)-1-메틸에틸]카보다이어미드, N,N'-다이아이소프로필카보다이어미드, 다이사이클로헥실카보다이어미드, N-벤질-N'-사이클로헥실카보다이어미드, 및 이의 조합으로 구성된 그룹으로부터 선택될 수 있다. 특정 구체예에서, 조성물은 약 0.01 wt. % 내지 약 4.0 wt.%의 하나 이상의 카보다이어미드를 포함할 수 있다.

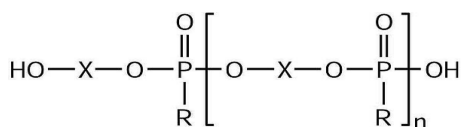
[0016] 특정 구체예에서, 조성물은 하나 이상의 산화 방지제를 추가적으로 포함할 수 있고, 일부 구체예에서, 산화 방지제는 입체 장애의 페놀성 산화 방지제 또는 포스포이트 산화 방지제, 및 이의 조합으로부터 선택될 수 있다.

[0017] 일부 구체예에서, 조성물은 절단 또는 연속 유리 섬유, 금속 섬유, 아라미드 섬유, 탄소 섬유, 또는 세라믹 섬유, 계면 활성제, 유기 결합제, 중합체성 결합제, 가교제, 희석제, 커플링제, 난연제, 적하 방지제, 플루오린화된 폴리올레핀, 실리콘, 윤활제, 금형 이형제, 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트, 핵 형성제, 대전 방지제, 전도성 블랙, 탄소 나노튜브, 그래파이트, 그래핀, 산화 그래핀, 유기 대전 방지제, 폴리알킬렌 에터, 알킬설포네이트, 과불소 설포산, 과불소 부테인, 설포산 포타슘 염, 폴리아마이드-함유 중합체, 촉매, 착색제, 잉크, 염료, 산화 방지제, 안정화제, 및 이의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 추가적인 구성 요소를 추가적으로 포함할 수 있다. 그러한 구체예에서, 조성물은 약 0.001 wt. % 내지 약 1 wt.%의 각각 개별적인 추가적인 구성 요소를 포함할 수 있다.

[0018] 일부 구체예는 에폭시 배합물 제조 방법에 관한 것이며, 상기 방법은 용매에서 에폭시 수지, 반응성 포스포네이트 올리고머, 카보다이어미드, 및 촉매를 조합하여 혼합물을 형성하는 단계; 및 혼합물을 가열하는 단계를 포함한다. 특정 구체예에서, 가열 단계는 약 20 °C 내지 약 250 °C의 온도에서 수행될 수 있으며, 특정 구체예에서, 가열 단계는 60 분 내지 300 분간 수행될 수 있다. 일부 구체예에서, 가열 단계는 약 3 x 10³ Pa 내지 약 1 x 10⁻¹ Pa의 압력에서 수행될 수 있다. 다양한 구체예에서, 촉매는 전이 금속 촉매, 삼차 아민, 이마다졸 함유 화합물, 및 이의 조합으로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다. 일부 구체예에서, 용매는 퍼플루오로헥세인, a,a,a-트리플루오로톨루엔, 펜테인, 헥세인, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥세인, 데칼린 [c + t], 다이옥세인, 카본 테트라클로라이드, 프레온-11, 벤젠, 톨루엔, 트리에틸 아민, 카본 다이설파이드, 다이아이소프로필 에터, 디에틸 에테르 (에터), t-부틸 메틸 에터 (MTBE), 클로로폼, 에틸 아세테이트, 1,2-다이메톡시에테인 (글라임), 2-메톡시에틸 에터 (다이글라임), 테트라하이드로퓨란 (THF), 메틸렌 클로라이드, 피리딘 (Py), 메틸 에틸 케톤 (MEK), 아세톤, 헥사메틸포스포아미드, N-메틸피롤리돈, 나이트로메테인, 다이메틸폼아마이드, 아세토나이트릴, 설포레인, 다이메틸 설포사이드, 및 프로필렌 카보네이트로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다.

[0019] 추가의 구체예는 에폭시 수지, 하나 이상의 반응성 올리고머 포스포네이트, 및 하나 이상의 카보다이어미드를 포함하는 제조 물품에 관한 것이다. 다양한 구체예에서, 물품은 프리프레그 또는 라미네이트일 수 있고, 다른 구체예에서, 물품은 텔레비전, 컴퓨터, 랩탑 컴퓨터, 태블릿 컴퓨터, 프린터, 휴대 전화, 비디오 게임, DVD 플레이어, 스테레오, 빅데이터 서버, 및 가전 제품으로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다.

[0020] 다른 구체예는 에폭시 수지, 하나 이상의 올리고머 포스포네이트, 및 하나 이상의 입체 장애의 페놀성 산화 방지제, 포스포이트 산화 방지제, 또는 이의 조합을 포함하는 조성물에 관한 것이다. 일부 구체예에서, 하나 이상의 올리고머 포스포네이트는 25 °C에서 다이클로로메탄에 0.5 g 중합체/리터의 농도로 샘플을 용해시키고, 점도계로 용액을 측정함으로써 측정된 바와 같이, 약 1.01 내지 약 1.10의 상대 점도 (η_{rel})를 가진다. 다양한 구체예에서, 하나 이상의 올리고머 포스포네이트는 반응성 말단 그룹 구성된 군으로부터 선택 하이드록실, 카복시산, 에폭시, 글리시딜 에터, 바이닐, 바이닐 에스터, 아이소프로펜일, 아이소사시아네이트, 및 이의 조합을 가질 수 있다. 특정 구체예에서, 하나 이상의 올리고머 포스포네이트는 화학식 (I)의 화합물을 포함하고:



[0021]

[0022] 여기서 R은 C₁ 내지 C₂₀ 알킬 또는, 선택적으로 치환된, 아릴 그룹이고, X는 방향족, 사이클로알킬, 또는 지방족 기이고, n은 1 내지 약 10의 정수이다. 특정 구체예에서, 하나 이상의 올리고머 포스포네이트는 약 2% 내지 약

12 중량%의 인 함량을 가진다. 특정 구체예에서, 조성물은 약 5 wt. % 내지 약 60 wt.%의 하나 이상의 올리고머 포스포네이트를 포함할 수 있다.

[0023] 특정 구체예에서, 하나 이상의 입체 장애의 페놀성 산화 방지제, 포스파이트 산화 방지제, 또는 이의 조합은 입체 장애의 페놀성 산화 방지제, 가수분해에 안정한(hydrolytically stable) 유기포스파이트, 유기포스파이트 산화 방지제, 입체 장애의 락톤 산화 방지제, 옥타데실-3-(3,5-다이-tert-뷰틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, N,N'-헥세인-1,6-다이일비스(3-(3,5-다이-tert-뷰틸-4-하이드록시페닐)프로피온아마이드), 3,3',3',5,5',5'-헥사-tert-뷰틸-a,a',a'-(메시틸렌-2,4,6-트리일)트리-p-크레졸, 4,6-비스 (옥틸싸이오메틸)-o-크레졸, 비스(2,4-다이트르-뷰틸페닐)펜타에리트리톨 다이포스파이트, 트리스(2,4-다이트르-뷰틸페닐)포스파이트, 및 이의 조합으로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다. 일부 구체예에서, 하나 이상의 입체 장애의 페놀성 산화 방지제, 포스파이트 산화 방지제, 또는 이의 조합은 조성물의 약 0.01 wt. % 내지 약 1.0 wt.%일 수 있다.

[0024] **도면의 설명:** 해당 사항 없음

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 발명의 조성물 및 방법을 기술하기에 앞서, 본 조성물 및 방법은 기재된 특정 조성물, 방법론 또는 프로토콜은 다양해질 수 있음에 따라, 이들로 제한되지 않음이 이해되어야 한다. 또한, 본 명세서에 사용되는 전문 용어는 특정 버전 또는 구체예만을 기재하기 위한 목적이며, 첨부된 특허 청구범위에 의해서만 제한될 이들의 범위를 제한하고자 함이 아님이 이해되어야 한다.

[0026] 특허 청구 범위 및 명세서에서 사용된, 단수 형태 “하나의” 및 “그” (“a”, “an”, 및 “the”)는 문맥이 명확하게 달리 제시하지 않는 한, 복수 형태를 포함하는 것을 또한 주의해야 한다. 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어는 당업자에게 통상적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 가진다. 본 명세서에 기재된 방법 및 재료와 유사하거나 동일한 임의의 것들이 개시된 구체예의 실시 또는 시험에 사용될 수 있지만, 바람직한 방법, 장비 및 재료는 이하에 기재된다.

[0027] “선택적인” 또는 “선택적으로”는 후속적으로 기재되는 사건 또는 상황이 발생하거나 발생하지 않을 수 있으며, 본 명세서가 상기 사건이 발생하는 사례 및 상기 사건이 발생하지 않는 사례를 포함함을 의미한다.

[0028] “실질적으로 없는” (“Substantially no”)은 후속적으로 기재되는 사건이 발생 횟수의 최대 약 10% 미만으로 발생할 수 있거나, 후속적으로 기재되는 성분이 총 조성물의 최대 약 10% 미만일 수 있거나, 일부 구체예 및 다른 구체예에서, 최대 약 5% 미만, 및 또 다른 구체예에서, 최대 약 1% 미만으로 발생할 수 있는 것을 의미한다.

[0029] 용어 “카보네이트”는 본 명세서에서 사용 시 이의 관례적인 의미, 예로서, 2가의, 음의 라디칼 CO를 포함하는 탄산의 염, 또는 상기 염의 하전되지 않은 에스테르로 주어진다. “다이하릴 카보네이트”는 CO 라디칼과 관련된 적어도 두 개의 아릴 그룹을 가지는 카보네이트이고, 가장 지배적인 다이하릴 카보네이트의 예로는 다이페닐 카보네이트이다; 그러나, 다이하릴 카보네이트의 정의는 이러한 특정 예에 제한되지 않는다.

[0030] 용어 “방향족 다이하이드록사이드”는 적어도 두 개의 연관 하이드록실 치환기를 가지는 임의의 방향족 화합물을 포함하는 것을 의미한다. “방향족 하이드록사이드”의 예로는 벤젠 다이올, 예컨대 하이드로퀴논 및 임의의 비스페놀 또는 비스페놀 포함 화합물을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.

[0031] 용어 “알킬” 또는 “알킬 그룹”은 분지형 또는 비분지형 탄화 수소, 또는 1 내지 20개의 탄소 원자의 그룹을 지칭하며, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 아이소프로필, n-뷰틸, 아이소뷰틸, t-뷰틸, 옥틸, 데실, 테트라데실, 헥사데실, 에이코실, 테트라코실 등이지만, 이에 제한되지 않는다. “사이클로알킬” 또는 “사이클로알킬 그룹”은 일부 또는 모든 탄소가 고리로 배열된 분지형 또는 비분지형 탄화 수소이며, 예컨대 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 메틸사이클로헥실 등이지만, 이에 제한되지 않는다. 용어 “저급 알킬”은 1 내지 10개의 탄소 원자의 알킬 그룹을 포함한다.

[0032] 용어 “아릴” 또는 “아릴 그룹”은 적어도 하나의 고리가 본질적으로 방향족인 하나 이상의 접합된 고리로 구성된, 1가의 방향족 탄화 수소 라디칼 또는 그룹을 지칭한다. 아릴은 페닐, 나프틸, 바이페닐 고리 시스템 등을 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다. 아릴 그룹은 비치환되거나, 또는 알킬, 알켄일, 할라이드, 벤질릭, 알킬 또는 방향족 에터, 나이트로, 사이아노 등 및 이의 조합을 포함하지만, 이에 제한되지 않는 다양한 치환기로 치환될 수 있다.

[0033] “치환기”는 화합물 내의 수소를 대체하는 분자 그룹을 지칭하며, 트리플루오로메틸, 나이트로, 사이아노, C₁-

C₂₀ 알킬, 방향족 또는 아릴, 할라이드 (F, Cl, Br, I), C₁-C₂₀ 알킬 에터, C₁-C₂₀ 알킬 에스터, 벤질 할라이드, 벤질 에터, 방향족 또는 아릴 에터, 하이드록시, 알콕시, 아미노, 알킬아미노 (-NHR'), 다이알킬아미노 (-NR'R'') 또는 다이아릴 알킬포스포네이트의 형성을 방해하지 않는 다른 그룹을 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.

- [0034] 본 명세서에 정의된 바와 같이, “아릴롤” 또는 “아릴롤 그룹”은 아릴 고리 상에 하이드록실, OH, 그룹 치환기를 가지는 아릴 그룹이다. 아릴롤의 비제한적인 실시예는 페놀, 나프톨, 등이다. 광범위한 아릴롤은 본 발명의 구체예에 사용될 수 있으며, 상업적으로 입수 가능하다.
- [0035] 용어 “알칸올” 또는 “알칸올 그룹”은 적어도 하나의 하이드록실 그룹 치환기를 가지는, 1 내지 20 개 이상의 탄소 원자의 알킬을 포함하는 화합물을 지칭한다. 알칸올의 예로는 메탄올, 에탄올, 1- 및 2-프로판올, 1,1- 다이메틸에탄올, 헥산올, 옥탄올 등을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 알칸올 그룹은 상기 기재된 바와 같은 치환기로 선택적으로 치환될 수 있다.
- [0036] 용어 “알켄올” 또는 “알켄올 그룹”은 적어도 하나의 하이드록실 그룹 치환기를 가지는 2 내지 20 개 이상의 탄소 원자의 알켄을 포함하는 화합물을 지칭한다. 하이드록실은 이성질체 위치 배열 (시스 또는 트랜스) 중 하나로 배열될 수 있다. 알켄올은 추가로 상기 기재된 바와 같은 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고, 알칸올 본 발명의 일부 구체예에서 알칸올을 대신하여 사용될 수 있다. 알켄올은 당업자에게 공지되어 있으며, 다수는 상업적으로 용이하게 입수 가능하다.
- [0037] 용어 “난연성”, “방염성”, “내화성의”, 또는 “내화성”은 본 명세서에서 사용 시, 조성물이 적어도 27의 한계 산소 지수 (LOI)를 나타냄을 의미한다. “난연성”, “방염성”, “내화성의” 또는 “내화성”은 또한 UL 인증 (규격 94)에 따른 에프터 버닝(after-burning) 시간을 측정함으로써 시험될 수 있다. 이러한 테스트에서, 10 개의 시험편으로 얻어진 결과에 기초하여, 시험되는 재료에 UL-94 V-0, UL-94 V-1 및 UL-94 V-2의 등급이 주어진다. 간단히 말하면, 이러한 UL-94-V-등급 각각에 대한 기준은 하기와 같다:
- [0038] UL-94 V-0: 발화 불꽃의 제거 이후 각각의 시험편에 대한 전체 불꽃 연소가 10 초를 넘지 않고, 5 개의 시험편에 대한 전체 불꽃 연소는 50 초를 넘어서는 안된다. 어떠한 시험편도 탈지면을 점화하는 적하물을 방출해서는 안된다.
- [0039] UL-94 V-1: 발화 불꽃의 제거 이후 각각의 시험편에 대한 전체 불꽃 연소가 30 초를 넘지 않고, 5 개의 시험편에 대한 전체 불꽃 연소는 250 초를 넘어서는 안된다. 어떠한 시험편도 탈지면을 점화하는 적하물을 방출해서는 안된다.
- [0040] UL-94 V-2: 발화 불꽃의 제거 이후 각각의 시험편에 대한 전체 불꽃 연소가 30 초를 넘지 않고, 5 개의 시험편에 대한 전체 불꽃 연소는 250 초를 넘어서는 안된다. 시험편은 탈지면을 점화하는 불꽃 입자를 방출할 수 있다.
- [0041] 내화성은 또한 에프터 버닝 시간을 측정함으로써 시험될 수 있다. 이러한 시험 방법들은, 방사열 에너지의 규정된 레벨에 노출되었을 때의 재료의 표면 난연성을 측정 및 비교하여, 화염에 노출되었을 때의 재료의 표면 난연성을 측정하는 실험실 시험 과정을 제공한다. 상기 시험은, 평가되는 재료 또는 조립체를, 가능한 정도로, 대표하는 소형 시험편들을 사용하여 수행된다. 표면을 따라서 이동하는 불꽃의 속도는, 시험 하에서의 재료, 생성물 또는 조립체의 물리적 및 열적 특성, 시험 설치 방법 및 배향, 화염 또는 열 노출의 유형 및 레벨, 공기의 이용률, 및 주위 외장의 특성에 달려있다. 상이한 시험 조건들이 치환되거나, 최종 사용 조건들이 변경되는 경우, 측정되는 화염-시험-반응 특성들에서의 변화들을 예측하는 것이 이러한 시험에 의해 또는 이러한 시험으로부터 항상 가능하지 않을 수도 있다. 따라서, 결과들은 이러한 과정에서 기술된 화염 시험 노출 조건에서만 오직 유효하다.
- [0042] 중합체에 난연성을 부여하는 최신 접근법은 첨가제, 예컨대 브로민화된 화합물, 또는 알루미늄 및/또는 인을 함유하는 화합물을 사용하는 것이다. 중합체를 가지는 첨가제의 사용은 가공 특성 및/또는 이로부터 제조된 물품의 기계적 특성에 유해한 영향을 줄 수 있다. 게다가, 일부 이러한 화합물은 독성이 있으며, 시간이 지남에 따라 환경으로 침출될 수 있어, 이들의 사용을 덜 바람직하게 한다. 일부 국가에서는, 환경적 사안으로 인해 특정 브로민화된 첨가제의 사용이 단계적으로 폐지되고 있다.
- [0043] “분자량”은 본 명세서에서 사용 시, 상대 점도 (η_{rel}) 및/또는 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해 측정될 수 있다. 중합체의 “상대 점도”는 공지된 양의 중합체를 용매에 용해시키고, 이러한 용액 및 순수 용매가 항온에서 특별히 고안된 모세관 (점도계)을 통과하는 시간을 비교함으로써 측정된다. 상대 점도는 중합체의 분자

량을 가리키는 척도이다. 또한 상대 점도의 감소는 분자량의 감소를 가리키며, 분자량의 감소는 기계적 특성, 예컨대 강도 및 인성의 감소를 야기하는 것으로 공지되어 있다. GPC는 중합체의 분자량 및 분자량 분포에 대한 정보를 제공한다. 중합체의 분자량 분포는 특성, 예컨대 (상이한 양의 말단 그룹으로 인한) 열-산화 안정성, 인성, 용융 흐름, 및 내화성에 중요한 것으로 공지되어 있으며, 예를 들어, 연소 시, 저분자량 중합체는 더욱 많이 적하된다.

[0044] 용어 “인성”은 본 명세서에서 사용 시, 재료가 응력을 받거나 충격을 받을 때 내파괴성 또는 내파쇄성임을 의미한다. 재료의 인성을 측정할 수 있는 다양한 표준화된 시험들이 있다. 일반적으로, 인성은 필름 또는 성형된 시편을 사용하여 정성적으로 측정된다.

[0045] 구절 “전단 시 낮은 점도”, “전단 박화(shear thinning)” 또는 유사한 구절은, 본 명세서에서 사용 시, 물질이 용융되어 특정한 유형의 혼합기를 사용하여 가해지는 것과 같은 전단력을 받게 되는 경우, 또는 용융물이 다이 또는 유사한 오리피스를 가지는 바디를 통해 압력을 받게 되는 경우, 점도가 감소되는 것을 암시하도록 의미한다. 전단 박화 거동은 물질의 블렌드로 전달될 수 있다. 이에 따라, 예를 들어, 초분지형 올리고포스포네이트 또는 코-올리고(포스포네이트 카보네이트) 및 열가소성 물질의 블렌드는, 전단 박화를 나타낼 수 있는 반면, 열가소성 물질 단독, 또는 열가소성 물질과 선형 또는 미세한 분지형 올리고포스포네이트 또는 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)의 블렌드는 나타내지 않는다. 전단 박화는 전단 박화 지수(STI)와 같은 표준화된 방법을 사용하여 측정될 수 있다. STI는 일반적으로, 낮은 회전 속력의 약 10배인 높은 rpm에서의 점도에 대한 낮은 rpm 전단에서의 점도의 비율을 나타낸다. 예를 들어, 낮은 전단이 1 rpm일 수 있고, 높은 전단이 10 rpm일 수 있다. STI 값이 더 높을수록, 물질이 나타내는 전단 박화는 더 커진다.

[0046] 본 발명의 일부 구체예는 에폭시 수지; 올리고머 포스포네이트 예컨대 반응성 올리고포스포네이트, 랜덤 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 에스터), 및 랜덤 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 카보네이트); 및 하나 이상의 카보다이어미드를 포함하는 조성물에 관한 것이다. 일부 구체예에서, 그러한 조성물은 추가적인 안정화제 예컨대 하나 이상의 페놀성 산화 방지제, 하나 이상의 포스파이트 산화 방지제, 또는 페놀성 산화 방지제, 및 하나 이상의 포스파이트 산화 방지제의 조합을 추가적으로 포함할 수 있다. 그러한 구체예의 조성물은 예를 들어, 촉매 및 용매 또는 분야 내 공지된 다른 구성 요소를 추가적으로 포함할 수 있다. 그러한 구체예의 조성물은 올리고머 포스포네이트, 카보다이어미드, 카보다이어미드 및 페놀성 산화 방지제 또는 포스파이트 산화 방지제, 올리고머 포스포네이트 및 카보다이어미드, 또는 올리고머 포스포네이트, 카보다이어미드, 및 페놀성 산화 방지제 또는 포스파이트 산화 방지제를 가지지 않는 유사한 조성물에 비하여, 개선된 유리 전이 온도, 개선된 내열성, 및 개선된 방염성을 나타낸다. 다른 구체예는 그러한 조성물 및 그러한 조성물로 구성되거나, 이를 도입한 제조 물품의 제조 방법에 관한 것이다.

[0047] 본 발명의 다른 구체예는 에폭시 수지; 올리고머 포스포네이트 예컨대 반응성 올리고포스포네이트, 랜덤 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 에스터), 및 랜덤 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 카보네이트); 및 하나 이상의 페놀성 산화 방지제, 하나 이상의 포스파이트 산화 방지제, 또는 페놀성 산화 방지제, 및 하나 이상의 포스파이트 산화 방지제의 조합을 포함하는 조성물에 관한 것이다. 일부 구체예에서, 그러한 조성물은 하나 이상의 카보다이어미드를 추가적으로 포함할 수 있다. 그러한 구체예의 조성물은 예를 들어, 촉매 및 용매 또는 분야 내 공지된 다른 구성 요소를 추가적으로 포함할 수 있다. 그러한 구체예의 조성물은 올리고머 포스포네이트, 카보다이어미드, 카보다이어미드 및 페놀성 산화 방지제 또는 포스파이트 산화 방지제, 올리고머 포스포네이트 및 카보다이어미드, 또는 올리고머 포스포네이트, 카보다이어미드, 및 페놀성 산화 방지제 또는 포스파이트 산화 방지제를 가지지 않는 유사한 조성물에 비하여, 개선된 유리 전이 온도, 개선된 내열성, 및 개선된 방염성을 나타낸다. 다른 구체예는 그러한 조성물 및 그러한 조성물로 구성되거나, 이를 도입한 제조 물품의 제조 방법에 관한 것이다.

[0048] 상기 기재된 산화 방지제와 같은 산화 방지제는 일반적으로 예를 들어, 베이스 중합체의 기계적 특성 또는 유리 전이 온도를 변화시키지 않고, 최종 화합물의 열 안정성 및/또는 가수 분해 안정성을 개선시키기 위하여 중합체 시스템에 도입된다. 놀랍게도, 에폭시와 같은 열경화성 시스템에서 반응성 포스포네이트 올리고머의 존재하에 산화 방지제의 첨가는 결과의 경화 배합물의 유리 전이 온도를 현저히 향상시키는 것으로 밝혀졌다. 이에 따라, 에폭시 수지, 올리고머 포스포네이트, 및 하나 이상의 페놀성 산화 방지제, 하나 이상의 포스파이트 산화 방지제, 또는 이의 조합을 포함하는 조성물은 올리고머 포스포네이트 단독을 포함하는 에폭시 수지 조성물보다 개선된 유리 전이 온도, 즉, 더 높은 Tg를 나타낼 수 있을 것이다. 예를 들어, 일부 구체예에서, 올리고머 포스포네이트 및 하나 이상의 산화 방지제를 포함하는 에폭시 조성물은 DSC에 의해 측정된 바와 같이 130 °C, 135 °C, 또는 140 °C 초과, 또는 약 130 °C 내지 약 180 °C, 약 135 °C 내지 약 170 °C, 또는 이러한 예시적인 범위

에 포함되는 임의의 범위 또는 개별적인 값의 Tg를 나타낼 수 있다.

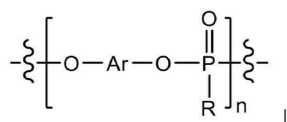
[0049] 그러한 구체예의 올리고머 포스포네이트는 선형, 분지형, 또는 초분지형일 수 있다. 일반적으로, 올리고머 포스포네이트에 대한 전체 말단 개수에 기초하여 반응성 말단 그룹의 농도는 높을 수 있다. 예를 들어, 올리고머 포스포네이트는 반응성 말단 그룹을 가지는 말단 총 개수의 약 80% 내지 100%, 약 85% 내지 약 99%, 또는 약 90% 내지 약 98%의 백분율을 가질 수 있다. 다른 구체예에서, 올리고머 포스포네이트의 전체 말단의 90% 초과가 반응성 말단 그룹을 가질 수 있다. 다른 구체예의 분지형 또는 초분지형 올리고머 포스포네이트에 있어서, 반응성 말단 그룹을 가지는 말단의 전체 개수의 백분율은 약 50% 내지 100%, 약 75% 내지 약 95%, 또는 약 80% 내지 약 90%일 수 있고, 특정 구체예에서, 분지형 또는 초분지형 올리고머 포스포네이트에 있어서 전체 말단의 80% 초과는 반응성 말단 그룹을 가질 수 있다. 용어 “반응성 말단 그룹”은 또 다른 화학적 모이어티와 반응할 수 있는, 분지 말단에서의 임의의 화학적 모이어티를 설명하도록 사용된다. 다수의 반응성 작용 그룹이 기술 분야 내 공지되어 있으며, 본 발명에 포함된다. 특정 구체예에서, 반응성 말단 그룹은 하이드록실, 에폭시, 바이닐, 또는 아이소시아나이드 그룹일 수 있다.

[0050] 본 명세서 전반에 걸쳐, 편의를 위해 용어, “올리고머 포스포네이트”, “포스포네이트 올리고머” “올리고포스포네이트” 등은 올리고포스포네이트, 랜덤 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 에스터), 및 랜덤 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)를 포함하는 반복 단위를 포함하는 포스포네이트를 가지는 임의의 유형의 올리고머를 지칭하는 것으로 해석되어야 한다. 이들 용어에 포함되는 그러한 올리고머는 선형, 상대적으로 적은 수의 분지, 예를 들어, 올리고머 당 1 내지 약 5개의 분지를 나타내는 약간의 분지형, 또는 상대적으로 많은 수의 분지, 예를 들어, 5개 초과를 내는 초분지형일 수 있다. 개별적인 형태의 올리고머가 특정한 예시적인 구체예에서 요구될 수 있는 반면에, 본 명세서에 기재된 임의의 올리고머 포스포네이트가 그러한 예시적인 구체예에 사용될 수 있다. 예를 들어, 올리고머 포스포네이트가 사용되는 예시적인 언급은 올리고포스포네이트, 랜덤 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 에스터), 및 랜덤 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 카보네이트) 형 올리고머 포스포네이트일 수 있, 선형, 약간의 분지형, 또는 초분지형 올리고머 포스포네이트를 사용하여 수행될 수 있다.

[0051] 올리고머 포스포네이트의 다양한 구체예는 저분자량일 수 있다. 예를 들어, 일부 구체예에서, 올리고포스포네이트의 분자량 (폴리스타이렌 보정에 기준으로 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된 중량 평균 분자량) 범위는 약 500 g/몰 내지 약 18,000 g/몰 또는 이러한 범위 내의 임의의 값일 수 있다. 다른 구체예에서, 분자량 범위는 약 1500 g/몰 내지 약 15,000 g/몰, 약 3000 g/몰 내지 약 10,000 g/몰, 또는 이러한 범위 내의 임의의 값일 수 있다. 또 다른 구체예에서, 분자량 범위는 약 700 g/몰 내지 약 9000 g/몰, 약 1000 g/몰 내지 약 8000 g/몰, 약 3000 g/몰 내지 약 4000 g/몰, 또는 이러한 범위 내의 임의의 값일 수 있다. 저분자량은 또한 상대 점도 (η_{rel})에 기초하여 25 °C에서 다이클로로메탄에 0.5 g 중합체/리터의 농도로 샘플을 용해시키고, Ubbelohde 점도계를 사용하여 측정함으로써 결정된, 약 1.01 내지 약 1.20로 설정될 수 있거나, 또는 일부 구체예에서, η_{rel} 은 약 1.01 내지 약 1.14, 약 1.01 내지 약 1.10, 약 1.02 내지 약 1.08, 또는 이러한 예시 범위에 포함되는 임의의 개별적인 값 또는 범위일 수 있다. 특정 구체예에서, 본 발명의 조성물에 포함되는 올리고머 포스포네이트는 약 1.03 내지 약 1.05 또는 약 1.04 내지 약 1.07, 또는 약 1.07 내지 약 1.14의 η_{rel} 을 나타낼 수 있다.

[0052] 다양한 구체예에서, 올리고머 포스포네이트는 에폭시와 반응할 수 있다. 예를 들어, 화학 반응은 올리고머 포스포네이트의 포스포네이트 그룹 및 에폭시 수지의 에폭시 고리 및 2차 하이드록실 그룹 사이에서 일어날 수 있다. 이러한 반응은 경화 사이클 (>150°C 온도에서) 동안 일어나, 일반적으로 160 °C 초과로 높은 유리 전이 온도를 가지는 가교된 에폭시 시스템을 생성한다.

[0053] 본 발명의 구체예는 올리고포스포네이트, 코-올리고(포스포네이트 에스터), 또는 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)의 유형에 제한되지 않으며, 특정 구체예에서, 올리고포스포네이트, 코-올리고(포스포네이트 에스터), 또는 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)는 미국 특허 제 6,861,499, 7,816,486, 7,645,850, 및 7,838,604호 및 미국 공개 공보 제 2009/0032770호에 기재 및 청구된 구조를 가질 수 있고, 상기 문헌 각각은 전문이 본 명세서에 참조 문헌으로 포함된다. 간략하게는, 그러한 올리고머는 다이아릴 알킬포스포네이트 또는 다이아릴 아릴포스포네이트로부터 유도된 반복 단위를 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 구체예에서, 그러한 포스포네이트 올리고머는 화학식 I에 의해 도시된 구조 단위를 포함한다:



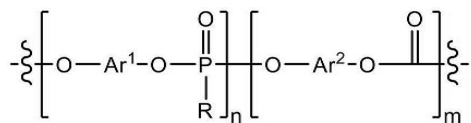
[0054]

[0055]

여기서 Ar은 방향족 그룹이고, -O-Ar-O-는 하나 이상의, 선택적으로 치환된, 아릴 고리를 가지는 다이하이드록시 화합물로부터 유도될 수 있으며, 상기 다이하이드록시 화합물은 예컨대 레조신올, 하이드로퀴논, 및 비스페놀, 예컨대 비스페놀 A, 비스페놀 F, 및 4,4'-바이페놀, 페놀프탈레인, 4,4'-싸이오다이에놀, 4,4'-설폰일다이에놀, 3,3,5-트리메틸사이클로헥실다이에놀, 또는 이들의 조합이 있지만 이에 제한되지 않고, R은 C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알켄, C₂₋₂₀ 알카인, C₅₋₂₀ 사이클로알킬, 또는 C₆₋₂₀ 아릴이고, n은 1 내지 약 20, 1 내지 약 10, 또는 2 내지 약 5의 정수, 또는 이들 범위 사이의 임의의 정수이다.

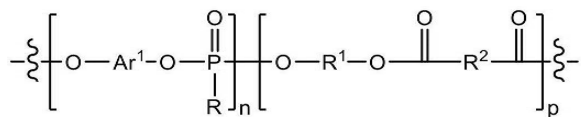
[0056]

다른 구체예에서, 코-올리고(포스포네이트 카보네이트), 또는 코-올리고(포스포네이트 에스터)는 각각, 화학식 II 및 III, 및 이의 조합과 같지만, 이에 제한되지 않는 구조를 가질 수 있다:



[0057]

II



[0058]

III

[0059]

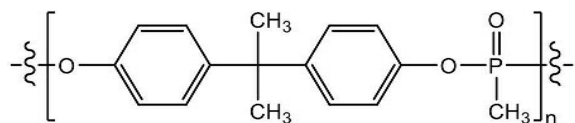
여기서 Ar, Ar¹, 및 Ar²는 각각, 독립적으로, 방향족 그룹이고, -O-Ar-O-는 하나 이상의, 선택적으로 치환된 아릴 고리를 가지는 다이하이드록시 화합물로부터 유도될 수 있으며, 상기 다이하이드록시 화합물은 예컨대 레조신올, 하이드로퀴논, 및 비스페놀, 예컨대 비스페놀 A, 비스페놀 F, 및 4,4'-바이페놀, 페놀프탈레인, 4,4'-싸이오다이에놀, 4,4'-설폰일다이에놀, 3,3,5-트리메틸사이클로헥실다이에놀, 또는 이들의 조합이지만, 이에 제한되지 않고, R은 C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알켄, C₂₋₂₀ 알카인, C₅₋₂₀ 사이클로알킬, 또는 C₆₋₂₀ 아릴이고, R¹ 및 R²는 지방족 또는 방향족 탄화 수소이고, 각각의 m, n, 및 p는 동일하거나 상이할 수 있고, 독립적으로, 1 내지 약 20, 1 내지 약 10, 또는 2 내지 약 5의 정수, 또는 이들 범위 사이의 임의의 정수일 수 있다. 특정 구체예에서, 각각의 m, n 및 p는 거의 동일하고, 일반적으로 5 초과 또는 15미만이다.

[0060]

용어 “랜덤”에 의해 지시되는 바와 같이, 다양한 구체예의 “랜덤 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)” 또는 “랜덤 코-올리고(포스포네이트 에스터)의 단량체는 중합체 사슬에 무작위로(randomly) 혼입되어, 올리고머 포스포네이트 사슬이 교호하는 포스포네이트 및 카보네이트 또는 에스터 단량체 또는 짧은 세그먼트를 포함할 수 있고, 여기서 여러 개의 포스포네이트 또는 카보네이트 또는 에스터 단량체는 방향족 다이하이드록사이드에 의해 연결된다. 그러한 세그먼트의 길이는 개별적인 랜덤 코-올리고(포스포네이트 카보네이트) 또는 코-올리고(포스포네이트 에스터) 내에서 가변적일 수 있다.

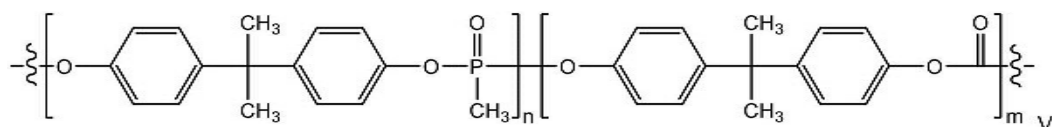
[0061]

특정 구체예에서, Ar, Ar¹, 및 Ar²는 비스페놀 A일 수 있고, R은 랜덤 및 블록 코-올리고(포스포네이트 카보네이트) 및 코-올리고(포스포네이트 에스터)를 포함하는 반응성 말단-그룹을 가지는 올리고머 포스포네이트를 제공하는 메틸 그룹일 수 있다. 이러한 화합물은 화학식 IV, V, 및 VI의 구조 및 이의 조합과 같지만, 이에 제한되지 않는 구조를 가질 수 있다:

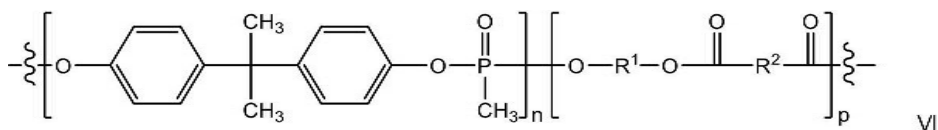


[0062]

IV



[0063]



[0064]

[0065]

여기서 m , n , p , 및 R^1 및 R^2 각각은 상기 기재된 바와 같이 정의된다. 이러한 코-올리고(포스포네이트 에스터), 또는 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)는 블록 코-올리고(포스포네이트 에스터), 블록 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)일 수 있고, 여기서 각각의 m , n , 및 p 는 약 1 초과이며, 공중합체는 구분되는 반복적인 포스포네이트 및 카보네이트 블록 또는 포스포네이트 및 에스터 블록을 포함한다. 다른 구체예에서, 올리고머 코-올리고(포스포네이트 에스터) 또는 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)는 랜덤 공중합체일 수 있고, 여기서 각각의 m , n , 및 p 는 가변적일 수 있으며 n 은 1 내지 약 20, 1 내지 약 10, 또는 2 내지 약 5의 정수이고, 여기서 m , n , 및 p 의 총합은 1 내지 약 20, 1 내지 약 10, 또는 2 내지 약 5의 정수, 또는 이러한 범위 내의 임의의 정수이다.

[0066]

특히 코-올리고(포스포네이트 에스터), 코-올리고(포스포네이트 카보네이트), 블록 코-올리고(포스포네이트 에스터), 및 블록 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)에 관하여, 이론에 제한되고자 하지 않으면서, 카보네이트 성분을 포함하는 올리고머는, 카보네이트 블록 또는 랜덤하게 정렬된 카보네이트 단량체로서, 포스포네이트 단량체로부터 유도된 올리고머보다 개선된 인성을 제공할 수 있다. 이러한 코-올리고머는 또한 포스포네이트 올리고머보다 더 높은 유리 전이 온도, T_g , 더 나은 열 안정성을 제공할 수 있다.

[0067]

특정 구체예의 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)는 적어도 20 몰 % 다이아릴 알킬포스포네이트 또는 선택적으로 치환된 다이아릴 알킬포스포네이트, 하나 이상의 다이아릴 카보네이트, 및 하나 이상의 방향족 다이하이드록사이드로부터 합성될 수 있고, 여기서 고순도 다이아릴 알킬포스포네이트의 몰 퍼센트는 에스터 교환반응 성분의 전체 양, 즉, 전체 다이아릴 알킬포스포네이트 및 전체 다이아릴 카보네이트에 기준으로 한다. 마찬가지로, 특정 구체예의 코-올리고(포스포네이트 에스터)는 적어도 20 몰 % 다이아릴 알킬포스포네이트 또는 선택적으로 치환된 다이아릴 알킬포스포네이트, 하나 이상의 다이아릴 에스터, 및 하나 이상의 방향족 다이하이드록사이드로부터 합성될 수 있고, 여기서 고순도 다이아릴 알킬포스포네이트의 몰 퍼센트는 에스터 교환반응 성분의 전체 양에 기준으로 한다.

[0068]

올리고머 포스포네이트, 랜덤 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 카보네이트) 및 코-올리고(포스포네이트 에스터)의 포스포네이트 및 카보네이트 함량은 구체예마다 가변적일 수 있고, 구체예는 포스포네이트 및/또는 카보네이트 함량 또는 포스포네이트 및/또는 카보네이트 함량의 범위에 의해 제한되지 않는다. 예를 들어, 일부 구체예에서, 코-올리고(포스포네이트 카보네이트) 또는 코-올리고(포스포네이트 에스터)는 인 함량, 전체 올리고머의 약 1% 내지 약 12 중량%의 인 함량을 가질 수 있고, 다른 구체예에서, 인 함량은 전체 올리고머의 약 2% 내지 약 10중량%일 수 있다.

[0069]

초분지형 올리고머의 다양한 구체예는 고도의 분지형 구조 및 고도의 작용성 (즉, 화학적 반응성)을 가진다. 이러한 초분지형 올리고머의 분지형 구조는 고농도의 말단 그룹, 반응성 작용 그룹을 생성하며, 이는 예컨대 하이드록실 말단 그룹, 에폭시 말단 그룹, 바이닐 말단 그룹, 바이닐 에스터 말단 그룹, 아이소프로펜일 말단 그룹, 아이소사이아네이트 말단 그룹, 등을 포함할 수 있는 거의 모든 분지의 말단이다. 일부 구체예에서, 초분지형 올리고머는 선형 올리고머 포스포네이트와 비교하여, 독특한 화학적 및 물리적 특성의 조합을 가질 수 있다. 예를 들어, 고도의 분지화는 결정화를 방지할 수 있으며 사슬 얽힘이 잘 일어나지 않게 할 수 있어, 초분지형 올리고머가 유기 용매에서 가용성 및 특히 전단 시 낮은 용액 점도 및 용융 점도를 나타낼 수 있다.

[0070]

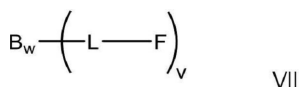
일부 구체예에서, 초분지형 올리고머는 완벽하게 (즉, 절대적으로 규칙적인) 배열되지 않은 분지를 포함할 수 있다. 예를 들어, 단일의 초분지형 올리고머 상의 다양한 분지는 상이한 길이, 작용 그룹 조성, 등 및 이의 조합을 가질 수 있다. 그 결과, 일부 구체예에서, 본 발명의 초분지형 올리고머는 넓은 분자량 분포를 가질 수 있다. 다른 구체예에서, 본 발명의 초분지형 올리고머는 거의 동일한 분지를 포함하는 완벽하게 분지형일 수 있고, 단순 분산 분자량 분포를 가질 수 있다.

[0071]

본 발명의 초분지형 올리고머에 대한 분지화도(degree of branching)는 분자 당 분지 그룹의 수 평균 분획, 즉, 말단 그룹, 분지 단량체 단위, 및 선형 단량체 단위의 총 개수에 대한 말단 그룹 더하기 분지 단량체 단위의 비율로서 정의될 수 있다. 선형 올리고머에 있어서, 분자 당 분지 그룹의 수 평균 분획에 의해 정의되는 분지화도는 0이며, 이상적인 덴드리머에 있어서, 분지화도는 1이다. 초분지형 올리고머는 선형 올리고머와 이상적인

덴드리머 중간인 분지화도를 가질 수 있다. 예를 들어, 초분지형 올리고머에 대한 분지화도는 약 0.05 내지 약 1, 약 0.25 내지 약 0.75, 또는 약 0.3 내지 약 0.6일 수 있으며, 특정 구체예에서, 초분지형 올리고머는 약 0.5의 분지 그룹의 수 평균 분획을 가질 수 있다.

[0072] 본 발명의 초분지형 올리고머는 총칭적으로 다음의 구조 화학식 VII에 의해 나타날 수 있다:



[0073]

[0074] 여기서 B는 초분지형 올리고머이고, w는 분지의 개수이며, v는 0이 아닌 정수이고, L은 연결 그룹이고, F는 반응성 그룹이다.

[0075]

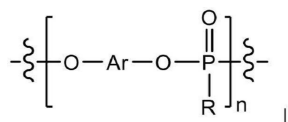
연결 그룹 (L)은 상기 기재된 올리고포스포네이트, 코-올리고(포스포네이트 에스터), 또는 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)에 대하여 단량체의 화학적 성질과 양립 가능한 임의의 모이어티일 수 있다. 예를 들어, 일부 구체예에서, L은 단일 아릴 그룹, 바이아릴 그룹, 트리아릴 그룹, 테트라아릴 그룹, 등을 포함하는 아릴 또는 헤테로아릴 그룹으로부터 유도된 임의의 단위일 수 있다. 다른 구체예에서, L은 작용 그룹 (F)를 초분지형 올리고머에 직접적으로 연결하는 공유 결합일 수 있고, 또 다른 구체예에서, L은 분지형이거나 분지형이 아닐 수 있는, C₁-C₁₀ 알킬, C₂-C₁₀ 알켄, 또는 C₂-C₁₀ 알카인일 수 있다.

[0076]

연결 그룹 (L)은 하나 이상의 작용 그룹 (F)을 초분지형 올리고머의 분지 말단 각각에 부착하도록 한다. 일부 구체예에서, 각각의 분지 말단은 부착된 연결 그룹을 가질 수 있고, 다른 구체예에서, 초분지형 올리고머 (B)의 하나 이상의 분지 말단은 부착된 연결 그룹을 가지지 않을 수 있다. 부착된 연결 그룹을 가지지 않는 이러한 분지 말단은 초분지형 올리고머의 단위체 단위와 결합된 하이드록실 그룹 또는 페놀 그룹에서 말단화 될 수 있다. 연결 그룹 (L)을 포함하는 분지 말단에 있어서, 각각의 연결 그룹은 0 내지 5 또는 이상의 연관된 작용 그룹을 가질 수 있다. 이에 따라, 일부 구체예에서, 반응성 초분지형 올리고머의 하나 이상의 연결 그룹은 부착된 작용 그룹을 가지지 않을 수 있어, 이러한 연결 그룹과 결합된 분지 말단이 실질적으로 비반응성이다. 다른 구체예에서, 반응성 초분지형 올리고머의 하나 이상의 연결 그룹은 하나 이상의 부착된 작용 그룹을 가질 수 있어, 다른 단량체, 올리고머, 또는 중합체와 잠재적으로 반응성인 분지 말단을 제공하며, 또 다른 구체예에서, 반응성 초분지형 올리고머의 하나 이상의 연결 그룹은 다수의 부착된 작용 그룹을 가질 수 있다. 예를 들어, 트리아릴 그룹과 결합된 두 개의 아릴 그룹은 초분지형 중합체 또는 올리고머에 연결 그룹을 부착하는 제3 아릴 그룹을 가지는 작용 그룹 (F)을 포함할 수 있다. 작용 그룹 (F)는 구체예마다 가변적일 수 있고, 또 다른 화학적 모이어티와 반응할 수 있는 임의의 화학적 모이어티일 수 있다. 작용 그룹 (F)의 비-제한적인 예는 하이드록실, 카복시산, 아민, 사이아네이트, 아이소사이아네이트, 에폭시, 글리시딜 에터, 바이닐, 등 및 이의 조합을 포함한다. 본 발명의 반응성 초분지형 올리고머는 다양한 작용 그룹 예컨대 에폭시, 무수물, 활성 할라이드, 카복시산, 카복시 에스터, 아이소사이아네이트, 알데하이드, 바이닐, 아세틸렌, 및 실레인과 반응성이 있다. 이러한 그룹은 중합체 조성물의 제조에 사용되는 또 다른 단량체, 올리고머, 또는 중합체 상에 존재할 수 있다.

[0077]

상기 나타난 일반적인 구조의 초분지형 올리고머 부분 (B)은 초분지형 올리고머를 포함하는 임의의 포스포네이트일 수 있다. 예를 들어, 일부 구체예에서, 이러한 초분지형 올리고머는 다이아릴 알킬- 또는 다이아릴 아릴 포스포네이트로부터 유도된 반복 단위를 포함할 수 있고, 특정 구체예에서, 이러한 초분지형 올리고머는 화학식 I의 단위를 포함하는 구조를 가질 수 있다:



[0078]

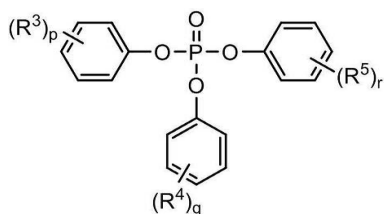
[0079]

여기서 Ar은 방향족 그룹이고, -O-Ar-O-는 하나 이상의, 선택적으로 치환된, 아릴 고리를 가지는 화합물로부터 유도될 수 있으며, 상기 화합물은 예컨대 레조신올, 하이드로퀴논, 및 비스페놀, 예컨대 비스페놀 A, 비스페놀 F, 및 4,4'-바이페놀, 페놀프탈레인, 4,4'-싸이오다이페놀, 4,4'-설펜일다이페놀, 3,3,5-트리메틸사이클로헥실 다이페놀, 또는 이들의 조합이 있지만 이에 제한되지 않고, R은 C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알켄, C₂₋₂₀ 알카인, C₅₋₂₀ 사이클로알킬, 또는 C₆₋₂₀ 아릴이고, n은 1 내지 약 20, 1 내지 약 10, 또는 2 내지 약 5의 정수, 또는 이들 범위 사이의 임의의 정수이다.

[0080]

이러한 구체예의 초분지형 올리고머 (B)는 추가적으로 분지화제 또는 다중 작용성 아릴 다중 작용성 바이아릴

그룹, 다중 작용성 트리아릴 그룹, 다중 작용성 테트라 아릴, 등으로부터 유도된 단위를 포함할 수 있다. 일부 구체예에서, 분지화제로부터 유도된 단위는 예를 들어, 다작용성 산, 다작용성 글리콜, 또는 산/글리콜 하이브리드로부터 유도될 수 있다. 다른 구체예에서, 초분지형 올리고머 포스포네이트는 트리 또는 테트라하이드록시 방향족 화합물 또는 트리아릴 또는 테트라아릴 인산 에스터, 트리아릴 또는 테트라아릴 카보네이트 또는 트리아릴 또는 테트라아릴 에스터 또는 이의 조합으로부터 유도된 단위를 가질 수 있으며, 예컨대, 트리메스산, 피로멜리트산, 트리멜리트산 무수물, 피로멜리트산 무수물, 트리메틸올프로페인, 다이메틸 하이드록실 테레프탈레이트, 펜타에리트리톨, 등 및 이의 조합이 있지만, 이에 제한되지 않는다. 이러한 분지화제는 초분지형 올리고머 포스포네이트 내에 분지점을 제공한다. 특정 구체예에서, 분지화제는 예를 들어, 화학식 VIII의 것과 같은 트리아릴 포스포네이트일 수 있다:

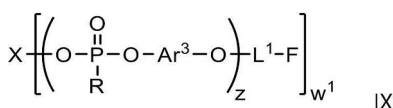


VIII

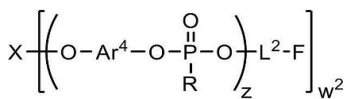
여기서 각각의 R^3 , R^4 , 및 R^5 는 독립적으로, 수소, C_1 - C_4 알킬일 수 있고, p , q , 및 r 각각은 독립적으로 1 내지 5의 정수이다.

분지의 개수 (w)는 분지화제로부터 유도된 단위의 개수에 직접적으로 비례할 수 있고, 약 2 내지 약 20의 임의의 정수일 수 있다. 일부 구체예에서, n 은 3 초과, 5 초과, 또는 10 초과인 정수 또는 이러한 범위 내의 임의의 값일 수 있고, 다른 구체예에서, n 은 약 5 내지 약 20, 약 5 내지 약 15, 약 5 내지 약 10, 또는 이러한 범위 사이의 임의의 값일 수 있다.

특정 구체예의 반응성 초분지형 포스포네이트는 B가 화학식 IX 또는 화학식 X인 구조를 가질 수 있다:

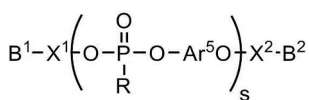


IX

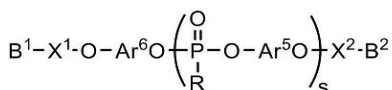


X

여기서 각각의 Ar^3 및 Ar^4 는 독립적으로, 방향족 그룹이고, $-O-Ar^3-O-$ 및 $-O-Ar^4-O-$ 는 하나 이상의, 선택적으로 치환된, 아릴 고리를 가지는 다이하이드록시 화합물로부터 유도될 수 있으며, 상기 다이하이드록시 화합물은 예컨대, 레조신올, 하이드로퀴논, 및 비스페놀, 예컨대 비스페놀 A, 비스페놀 F, 및 4,4'-바이페놀, 페놀프탈레인, 4,4'-싸이오다이페놀, 4,4'-설폰일다이페놀, 3,3,5-트리메틸사이클로헥실다이페놀, 또는 이들의 조합이지만 이에 제한되지 않으며, 각각의 L^1 및 L^2 는 독립적으로, 공유 결합이거나, 또는 단일 아릴 그룹, 바이아릴 그룹, 트리아릴 그룹, 테트라아릴 그룹, 등을 포함하는 아릴 또는 헤테로아릴 그룹이고, R은 C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알켄, C_{2-20} 알카인, C_{5-20} 사이클로알킬, 또는 C_{6-20} 아릴일 수 있고, z 는 1 내지 약 20, 1 내지 약 10, 또는 2 내지 약 5의 정수, 또는 이들 범위 사이의 임의의 정수이며, 각각의 w^1 및 w^2 는 독립적으로, 1 내지 5이다. X는 상기 기재된 임의의 분지화제로부터 유도될 수 있다. 일부 구체예에서, 개별적인 B 내의 X는 동일한 분자일 수 있어, 화학식 VII 및 화학식 VII의 구조를 가지는 분지가 동일한 분지화제 (X) 분자로부터 연장될 수 있다. 특정 구체예에서, X는 상기 기재된 바와 같이 화학식 VIII의 트리아릴포스포네이트일 수 있다. 다른 구체예에서, 둘 이상의 X는 화학식 XI, 화학식 XII, 또는 화학식 XIII에 도시된 바와 같이 연결될 수 있다:

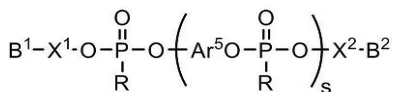


XI



[0089]

XII



[0090]

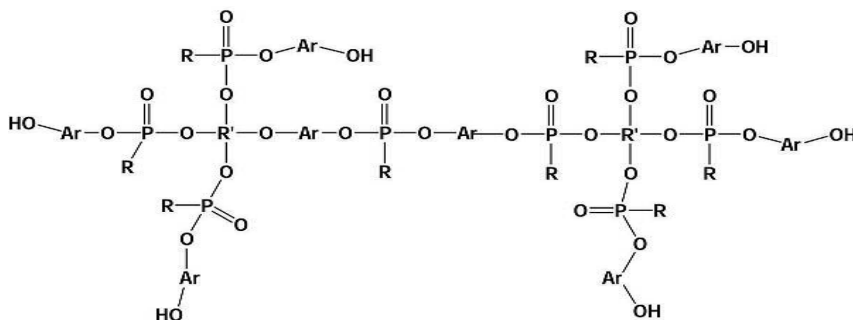
XIII

[0091]

여기서 각각의 B^1 및 B^2 는 독립적으로, 상기 기재된 바와 같은 초분지형 중합체이고, 각각의 X^1 및 X^2 는 독립적으로, 상기 기재된 바와 같은 분지화제이고, 각각의 Ar^5 및 Ar^6 는 독립적으로, 방향족 그룹이고, $-O-Ar^5-O-$ 및 $-O-Ar^6-O-$ 는 하나 이상의, 선택적으로 치환된, 아릴 고리를 가지는 다이하이드록시 화합물로부터 유도될 수 있으며, 상기 다이하이드록시 화합물은 예컨대, 레조신을, 하이드로퀴논, 및 비스페놀, 예컨대 비스페놀 A, 비스페놀 F, 및 4,4'-바이페놀, 페놀프탈레인, 4,4'-싸이오다이페놀, 4,4'-설포닐다이페놀, 3,3,5-트리메틸사이클로헥실다이페놀 또는 이들의 조합이 있지만 이에 제한되지 않고, 각각의 R은 상기 정의된 바와 같고, s는 1 내지 약 20, 1 내지 약 10, 또는 2 내지 약 5의 정수, 또는 이들 사이의 임의의 정수이다. 다양한 구체예에서, 개별적인 반응성 초분지형 올리고머는, 올리고머의 부분이 임의의 화학식 I, 및 VIII 내지 XIII일 수 있는 구조를 가질 수 있다. 이에 따라, 구체예는 상기 제공되는 화학식의 임의의 조합을 가지는 반응성 초분지형 올리고머를 포함한다. 다른 구체예에서, 반응성 초분지형 올리고머는 실질적으로 상기 나타난 화학식의 하나 또는 두 개의 구조로 구성될 수 있다. 예를 들어, 초분지형 올리고머는 화학식 IX의 분지를 사용하여 화학식 XI의 구조에 의해 연결된 분지화제 (X)로부터 유도된 두 개의 단위로 구성될 수 있거나, 또는 초분지형 올리고머는 화학식 IX의 분지 구조를 사용하여 화학식 XI 및 XIII의 구조에 의해 연결된 세 개 또는 네 개의 분지화제로 구성될 수 있다. 물론 상기 논의된 바와 같이, 임의의 조합의 화학식이 가능하며, 단일 반응성 초분지형 올리고머 내 존재할 수 있다.

[0092]

본 발명의 반응성 초분지형 올리고머의 예시적인 표현은 하기 제공된다:



[0093]

[0094]

여기서 Ar은 아릴 또는 헤테로아릴 그룹이고, R은 C_1-C_4 알킬 그룹 또는 아릴 그룹이고, R'은 분지화제로부터 유도된 알킬 또는 방향족 그룹이다.

[0095]

초분지형 올리고머 포스포네이트, 랜덤 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 카보네이트), 및 코-올리고(포스포네이트 에스터)의 포스포네이트 및 카보네이트 함량은 구체예마다 가변적일 수 있으며, 구체예는 포스포네이트 및/또는 카보네이트 함량 또는 포스포네이트 및/또는 카보네이트 함량의 범위에 의해 제한되지 않는다. 예를 들어, 일부 구체예에서, 코-올리고(포스포네이트 카보네이트) 또는 코-올리고(포스포네이트 에스터)는 전체 올리고머의 약 2% 내지 약 12중량%, 2% 내지 약 10중량%, 또는 미만 10중량%의 인 함량을 가질 수 있다.

[0096]

반응성 초분지형 올리고머의 다양한 구체예는 공지된 적정법으로 측정된 바와 같이, 분지 말단의 전체 개수를 기준으로 약 40% 초과 또는 약 50% 초과 반응성 말단 그룹을 가질 수 있다. 특정 구체예에서, 반응성 초분지형 올리고머는 공지된 적정법으로 측정된 바와 같이, 분지 말단의 전체 개수를 기준으로 약 75% 초과 또는 약 90% 초과 반응성 말단 그룹을 가질 수 있다. 또 다른 구체예에서, 반응성 초분지형 올리고머는 분지 말단의 전체 개수를 기준으로 약 40% 내지 약 98% 반응성 말단 그룹, 약 50% 내지 약 95% 반응성 말단 그룹, 또는 약 60% 내지 약 90% 말단 그룹을 가질 수 있다. 상기 논의된 바와 같이 개별적인 분지 말단은 하나 초과 반응성 말단 그룹을 가질 수 있다. 따라서, 일부 구체예에서, 반응성 초분지형 올리고머는 100% 초과 반응성 말단 그룹을 가질 수 있다. 상기 논의된 바와 같이, 용어 “반응성 말단 그룹”은 또 다른 화학적 모이어티와 반응

할 수 있는 분지 말단에서의 임의의 화학적 모이어티를 설명하도록 사용된다. 다수의 반응성 작용 그룹이 기술 분야 내 공지되어 있으며, 본 발명에 포함된다. 특정 구체예에서, 반응성 말단 그룹은 하이드록실, 에폭시, 바 이닐, 또는 아이소사이아네이트 그룹일 수 있다.

[0097]

이론에 제한되고자 하지 않으면서, 이들의 초분지형 성질에 기인하여, 본 발명의 반응성 초분지형 올리고머는, 선형 올리고머 포스포네이트와 비교하여 전단 시 낮은 용융 점도를 나타낼 수 있다. 이에 따라, 본 명세서에 기재된 반응성 초분지형 올리고머는 용융 가공성을 감소시키지 않고 단량체, 올리고머, 및 중합체와 블렌딩될 수 있다. 이에 따라, 초분지형 올리고포스포네이트의 다양한 구체예는 더 나은 용융성 및 개선된 가공성을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 반응성 초분지형 올리고머는 더 높은 분자량일 수 있고, 선형 올리고머 포스포네이트를 사용하여 제조된 유사한 조성물보다 가교를 증가시키고 중합체 조성물의 인성을 개선하는 더 큰 반응성을 제공할 수 있다. 일부 구체예에서, 본 발명의 반응성 초분지형 올리고머는 전단 박화를 개선하기 위해 열 가소성 물질에서 반응성 또는 비-반응성 첨가제로서 사용될 수 있다. 예를 들어, 초분지형 올리고머가 제조될 수 있고, 이는 반응성 말단 그룹과 반응성이 없거나 매우 적게 가지며, 올리고머가 첨가되는 중합체와 반응, 또는 가교하지 않으며 전단 박화를 개선하도록 사용될 수 있다.

[0098]

선형 및 초분지형 올리고포스포네이트를 비롯한 올리고머 포스포네이트의 다양한 구체예는 높은 분자량 및/또는 좁은 분자량 분포 (즉, 낮은 다분산도)를 나타낼 수 있다. 예를 들어, 일부 구체예에서, 올리고머 포스포네이트는 η_{rel} 또는 GPC에 의해 측정된 바와 같이 약 1,000 g/몰 내지 약 18,000 g/몰의 중량 평균 분자량 (M_w)을 가질 수 있고, 다른 구체예에서, 올리고머 포스포네이트는 η_{rel} 또는 GPC에 의해 측정된 바와 같이 약 1,000 내지 약 15,000 g/몰의 M_w 를 가질 수 있다. 그러한 구체예에서, 수 평균 분자량 (M_n)은 약 1,000 g/몰 내지 약 10,000 g/몰, 또는 약 1,000 g/몰 내지 약 5,000 g/몰일 수 있고, 특정 구체예에서 M_n 은 약 1,200 g/몰 초과일 수 있다. 이러한 올리고머 포스포네이트의 좁은 분자량 분포 (즉, M_w/M_n)는 일부 구체예에서 약 1 내지 약 7, 및 다른 구체예에서 약 1 내지 약 5일 수 있다. 또 다른 구체예에서, 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)는 약 1.01 내지 약 1.20의 상대 점도 (η_{rel})를 가질 수 있다. 이론에 제한되고자 하지 않으면서, 본 발명의 올리고머 포스포네이트의 상대적으로 높은 분자량 및 좁은 분자량 분포는 특성의 우수한 조합을 부여할 수 있다. 예를 들어, 구체예의 올리고머 포스포네이트는 극도로 난연성이며, 우수한 가수 분해 안정성을 나타내며, 올리고머 포스포네이트와 조합된 중합체에 그러한 특성을 부여하여, 예컨대 아래 기재된 중합체 조성물을 제조할 수 있다. 또한 일반적으로, 구체예의 올리고머 포스포네이트는 예를 들어, 우수한 열적 및 기계적 특성을 포함하는 훌륭한 조합의 가공 특성을 나타낸다.

[0099]

다양한 구체예의 조성물 내 올리고머 포스포네이트의 농도는 가변적일 수 있으며, 유리 전이 온도, 내열성, 및 방염성의 적절한 조합을 제공하는 임의의 농도가 사용될 수 있다. 예를 들어, 일부 구체예에서, 상기 기재된 조성물은 약 5 중량% (wt. %) 내지 약 60 wt. %를 포함할 수 있다. 다른 구체예에서, 상기 기재된 조성물은 약 10 wt. % 내지 약 50 wt. %, 약 15 wt. % 내지 약 45 wt. %, 약 20 wt. % 내지 약 40 wt. %, 또는 이러한 예시적인 범위에 포함되는 임의의 개별적인 농도 또는 농도의 범위를 포함할 수 있다.

[0100]

다양한 구체예의 조성물은 임의의 특정 카보다이이미드에 제한되지 않으며, 임의의 카보다이이미드 또는 카보다이이미드의 조합은 상기 기재된 조성물에 혼입될 수 있다. 유용한 카보다이이미드의 예로는 N,N'-다이-2,6-다이아이스프로필페닐카보다이이미드, N,N'-다이-*o*-톨릴카보다이이미드, N,N'-다이페닐카보다이이미드, N,N'-다이옥틸데실카보다이이미드, N,N'-다이-2,6-다이메틸페닐카보다이이미드, N-톨릴-N'-사이클로헥실카보다이이미드, N,N'-다이-2,6-다이-*tert*-부틸페닐카보다이이미드, N-톨릴-N'-페닐카보다이이미드, N,N'-다이-*p*-나이트로페닐카보다이이미드, N,N'-다이-*p*-아미노페닐카보다이이미드, N,N'-다이-*p*-하이드록시페닐카보다이이미드, N,N'-다이-사이클로헥실카보다이이미드, N,N'-다이-*p*-톨릴카보다이이미드, *p*-페닐렌-비스-다이-*o*-톨릴카보다이이미드, *p*-페닐렌-비스-다이사이클로헥실카보다이이미드, 헥사메틸렌-비스-다이사이클로헥실카보다이이미드, 4,4'-다이사이클로헥실메테인카보다이이미드, 에틸렌-비스-다이페닐카보다이이미드, N,N'-벤질카보다이이미드, N-옥타데실-N'-페닐카보다이이미드, N-벤질-N'-페닐카보다이이미드, N-옥타데실-N'-톨릴카보다이이미드, N-사이클로헥실-N'-톨릴카보다이이미드, N-페닐-N'-톨릴카보다이이미드, N-벤질-N'-톨릴카보다이이미드, N,N'-다이-*o*-에틸페닐카보다이이미드, N,N'-다이-*p*-에틸페닐카보다이이미드, N,N'-다이-*o*-아이소프로필페닐카보다이이미드, N,N'-다이-*p*-아이소프로필페닐카보다이이미드, N,N'-다이-*o*-아이소부틸페닐카보다이이미드, N,N'-다이-*p*-아이소부틸페닐카보다이이미드, N,N'-다이-2,6-다이에틸페닐카보다이이미드, N,N'-다이-2-에틸-6-아이소프로필페닐카보다이이미드, N,N'-다이-2-아이소부틸-6-아이소프로필페닐카보다이이미드, N,N'-다이-2,4,6-트리메틸페닐카보다이이미드, N,N'-다이-2,4,6-트리아이소부틸페닐카보다이이미드,


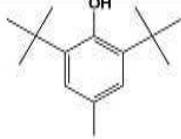
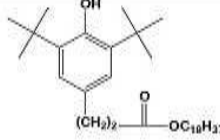
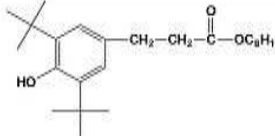
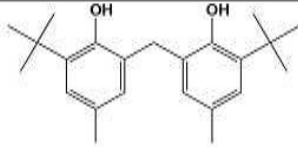
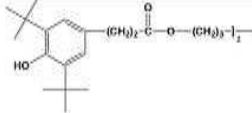
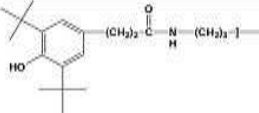
드, 다이아이소프로필카보다이이미드, 다이메틸카보다이이미드, 다이아이소뷰틸카보다이이미드, 다이옥틸카보다이이미드, t-뷰틸아이소프로필카보다이이미드, 다이--나프틸카보다이이미드, 다이-t-뷰틸카보다이이미드, 및 방향족 폴리카보다이이미드, 및 이들 화합물의 중합체를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 특정 구체예에서, 카보다이이미드는 방향족 카보다이이미드 예컨대, 예를 들어, N,N'-다이-2,6-다이아이소프로필페닐카보다이이미드, 또는 하나 이상의 사이클로-고리를 가지는 카보다이이미드 예컨대, 예를 들어, 4,4'-다이사이클로헥실메테인카보다이이미드 또는 이들 화합물의 중합체일 수 있다. 특정 구체예에서, 카보다이이미드는 N,N'-다이사이클로헥실카보다이이미드, N-사이클로헥실-N-(2-모폴리노에틸)카보다이이미드 메토-p-톨루엔설퍼네이트, 비스(트리메틸실릴)카보다이이미드, N-(3-다이메틸아미노프로필)-N'-에틸카보다이이미드, N-(3-다이메틸아미노프로필)-N'-에틸카보다이이미드 하이드로클로라이드, 1,3-다이-p-톨릴카보다이이미드, N,N'-비스(2-메틸페닐)카보다이이미드, N-(tert-뷰틸)-N'-[1-(2-클로로페닐)-1-메틸에틸]카보다이이미드, N-(tert-뷰틸)-N'-(2,6-다이클로로페닐)카보다이이미드, N-뷰틸-N'-[1-(2-클로로페닐)-1-메틸에틸]카보다이이미드, N,N'-다이아이소프로필카보다이이미드, 다이사이클로헥실카보다이이미드, N-벤질-N'-사이클로헥실카보다이이미드일 수 있다.

[0101]

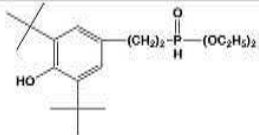
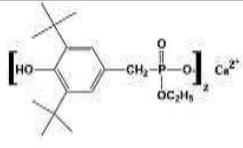
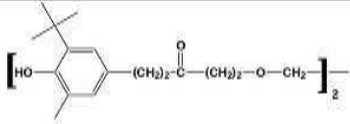
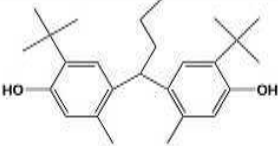
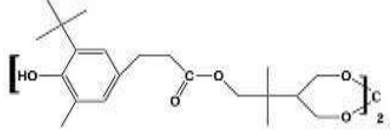
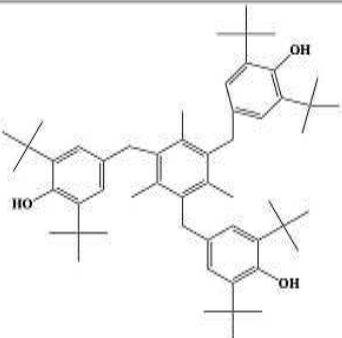
다양한 구체예의 조성물 내 카보다이이미드의 농도는 가변적일 수 있으며, 유리 전이 온도, 내열성, 및 방염성의 적절한 조합을 제공하는 임의의 농도가 사용될 수 있다. 예를 들어, 일부 구체예에서, 상기 기재된 조성물은 약 0.01 중량% (wt. %) 내지 약 4.0 wt. %를 포함할 수 있다. 다른 구체예에서, 상기 기재된 조성물은 약 0.05 wt. % 내지 약 3 wt. %, 약 0.1 wt. % 내지 약 2 wt. %, 약 0.5 wt. % 내지 약 1.0 wt. %, 또는 이러한 예시적인 범위에 포함되는 임의의 개별적인 농도 또는 농도의 범위를 포함할 수 있다.

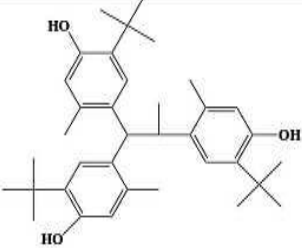
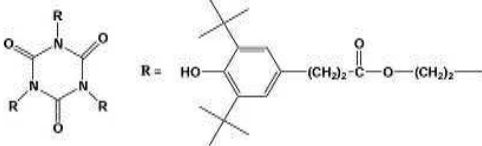
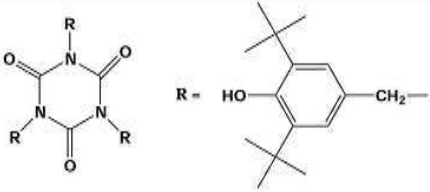
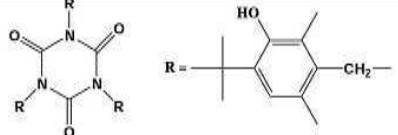
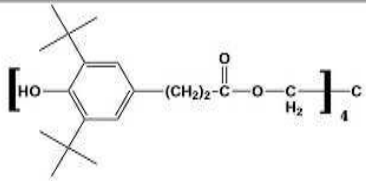
[0102]

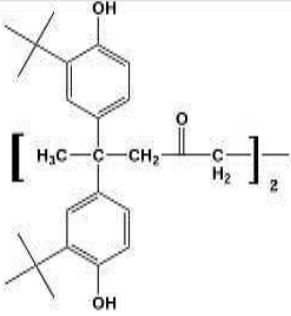
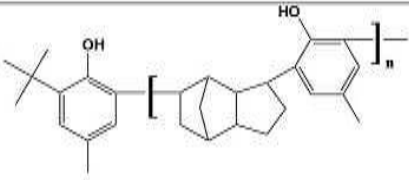
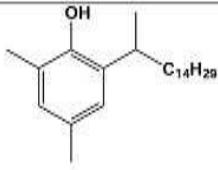
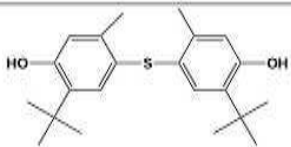
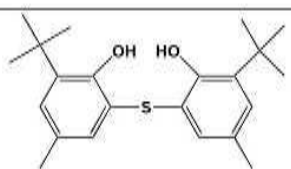
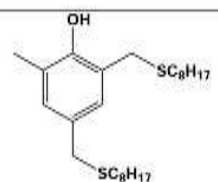
상기 기재된 조성물 중의 페놀성 산화 방지제 및 포스파이트 산화 방지제는 기술 분야 내 공지된 임의의 페놀성 산화 방지제, 포스파이트 산화 방지제, 또는 페놀성 산화 방지제 및 포스파이트 산화 방지제의 조합일 수 있으며, 예를 들어, 입체 장애의 페놀성 산화 방지제, 가수분해에 안정한 유기포스파이트, 유기포스파이트 산화 방지제, 입체 장애의 락톤 산화 방지제, 등을 포함한다. 입체 장애의 페놀성 산화 방지제, 유기포스파이트 산화 방지제, 가수분해에 안정한 유기포스파이트 및 입체 장애의 락톤 및 아민 산화 방지제는 다수의 유사한 화학 구조를 포함할 수 있는 첨가제의 넓은 클래스를 대표한다. 이러한 산화 방지제의 특정한 예가 표 1에 제공된다.

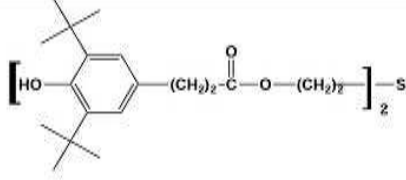
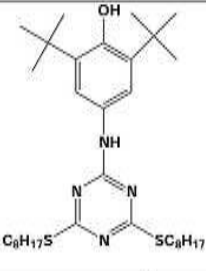
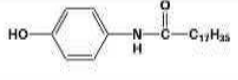
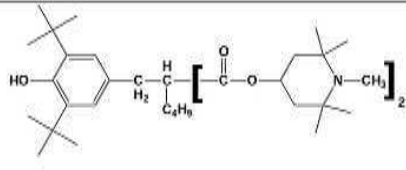
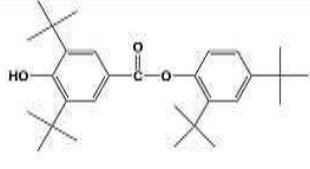
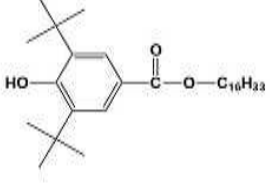
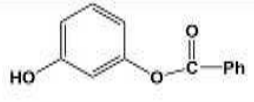
표 1	
화학 구조	CAS 등록 번호
	10191-41-0
	128-37-0
	2082-79-3
	12643-61-0
	119-47-1
	35074-77-2
	23128-74-7

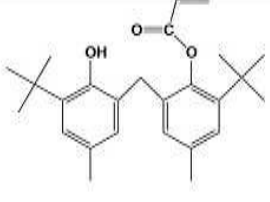
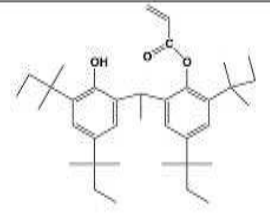
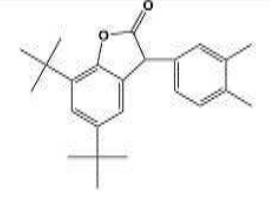
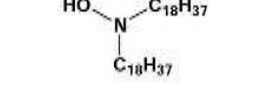
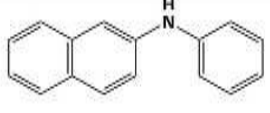
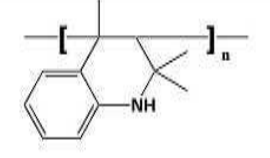
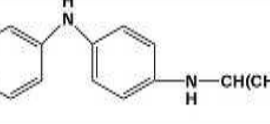
[0103]

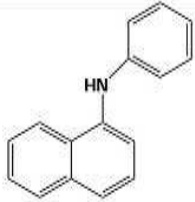
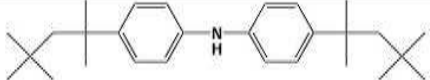
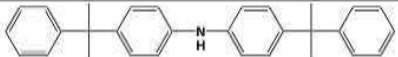
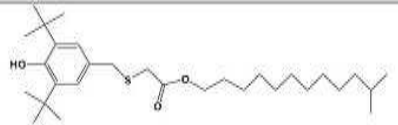
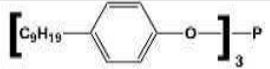
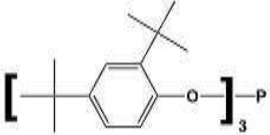
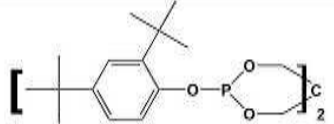
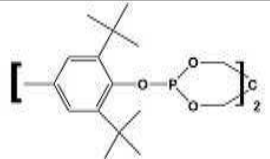
 <chem>CC(C)(C)c1cc(C(C)(C)C)c(COP(=O)(OCC)OCC)c1O</chem>	976-56-7
 <chem>CC(C)(C)c1cc(C(C)(C)C)c(COP(=O)(OCC)OCC)c1O.[Ca+2]</chem>	65140-91-2
 <chem>CC(C)(C)c1cc(C(C)(C)C)c(COP(=O)(OCC)OCC)c1O.[Ca+2]</chem>	36443-68-2
 <chem>CC(C)(C)c1cc(C(C)(C)C)c(COP(=O)(OCC)OCC)c1O.[Ca+2]</chem>	85-60-9
 <chem>CC(C)(C)c1cc(C(C)(C)C)c(COP(=O)(OCC)OCC)c1O.[Ca+2]</chem>	90498-90-1
 <chem>CC(C)(C)c1cc(C(C)(C)C)c(COP(=O)(OCC)OCC)c1O.[Ca+2]</chem>	1709-70-2

	1843-03-4
	34137-09-2
	27676-62-6
	40601-76-1
	6683-19-8

	6683-19-8
	31851-03-3
	134701-20-5
	96-69-5
	90-66-4
	110553-27-0

	41484-35-9
	991-84-4
	103-99-1
	63843-89-0
	4221-80-1
	67845-93-6
	136-36-7

	61167-58-6
	128961-68-2
	181314-48-7
	143925-92-2
	135-88-6
	26780-96-1
	101-72-4

	90-30-2
	68411-46-1
	10081-67-1
	118832-72-7
	26523-78-4
	31570-04-4
	26741-53-7
	80693-00-1

[0104] 특정 구체예에서, 산화 방지제는 입체 장애의 페놀 예컨대, 예를 들어, 옥타데실-3-(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, N,N'-헥세인-1,6-다이일비스(3-(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오나이드)), 3,3',3',5,5',5'-헥사-tert-부틸-a,a',a'-(메틸렌-2,4,6-트리일)트리-p-크레졸, 4,6-비스 (옥틸사이오메틸)-o-크레졸, 등일 수 있다. 일부 구체예에서, 산화 방지제는 포스파이트 산화 방지제 예컨대, 예를 들어, 비스(2,4-다이테르-부틸페닐)펜타에리트리톨 다이포스파이트, 트리스(2,4-다이테르-부틸페닐)포스파이트 일 수 있다. 특정 구체예에서, 산화 방지제는 이러한 입체 장애의 페놀 및 포스파이트 산화 방지제의 조합일 수 있다.

[0105] 다양한 구체예의 조성물 내 페놀성 산화 방지제 및 포스파이트 산화 방지제의 농도는 가변적일 수 있으며, 유리 전이 온도, 내열성, 및 방염성의 적절한 조합을 제공하는 임의의 농도가 사용될 수 있다. 예를 들어, 일부 구체예에서, 상기 기재된 조성물은 약 0.01 wt. % 내지 약 1.0 wt. %를 포함할 수 있다. 다른 구체예에서, 상기 기재된 조성물은 약 0.05 wt. % 내지 약 0.75 wt. %, 약 0.1 wt. % 내지 약 0.5 wt. %, 또는 이러한 예시적인 범위에 포함되는 임의의 개별적인 농도 또는 농도의 범위를 포함할 수 있다.

[0106] 임의의 에폭시 수지가 그러한 구체예에서 사용될 수 있고, 특정 구체예에서, 수지는 본 발명의 에폭시 그룹이 결합된 에폭시 함유 포스포네이트 중합체, 공중합체, 올리고머 및 코-올리고머와 반응할 수 있는 글리시딜 그룹, 알리사이클릭 에폭시 그룹, 옥시레인 그룹, 에폭실린 그룹, 또는 유사한 에폭시 그룹 또는 이의 조합을 포함할 수 있다. 그러한 에폭시 수지는 분야 내 주지되어 있으며, 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸-노볼락 에폭시 수지, 트리페놀알케인형 에폭시 수지, 아랄킬형 에폭시 수지, 바이페닐 골격을 가지는 아랄킬형 에폭시

수지, 바이페닐형 에폭시 수지, 다이사이클로펜타다이엔형 에폭시 수지, 헤테로사이클릭형 에폭시 수지, 나프탈렌 고리를 포함하는 에폭시 수지, 비스페놀-A형 에폭시 화합물, 비스페놀-F형 에폭시 화합물, 스티벤형 에폭시 수지, 트리메틸올-프로페인형 에폭시 수지, 테르펜-변성 에폭시 수지, 과아세트산 또는 유사한 과산을 사용하여 올레핀 결합을 산화시킴으로써 획득되는 선형 지방족 에폭시 수지, 알리사이클릭 에폭시 수지, 또는 황-함유 에폭시 수지를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 일부 구체예에서, 에폭시 수지는 상기 언급된 임의의 유형 중 둘 이상의 에폭시 수지로 구성될 수 있다. 특정 구체예에서, 에폭시 수지는 아랄킬형 에폭시 수지, 예컨대 비스페놀 A 또는 4,4'-메틸렌 다이아닐린으로부터 유도된 에폭시 수지일 수 있다. 에폭시는 또한 하나 이상의 추가적인 구성 요소 예컨대, 예를 들어, 벤조옥사진 화합물 또는 수지를 포함할 수 있고, 일부 구체예에서, 신규의 에폭시 함유 포스포네이트 단량체, 중합체, 공중합체, 올리고머 및 코-올리고머는 그러한 에폭시 수지 중합체 조성물 내에서 에폭시 변형체, 에폭시 수지에 대한 사슬 연장제 또는 가교제, 또는 에폭시 경화제로서 사용될 수 있다..

[0107] 상기 기재된 조성물은 추가적인 구성 요소 예컨대 첨가제, 충전제, 및 섬유, 예컨대, 절단 또는 연속 유리 섬유, 금속 섬유, 아라미드 섬유, 탄소 섬유, 또는 세라믹 섬유, 계면 활성제, 유기 결합제, 중합체성 결합제, 가교제, 희석제, 커플링제, 난연제, 적하 방지제 예컨대 플루오로인화된 폴리올레핀, 실리콘, 및, 윤활제, 금형 이형제 예컨대 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트, 핵 형성제, 대전 방지제 예컨대 전도성 블랙, 탄소 나노튜브, 그래파이트, 그래핀, 산화 그래핀, 및 유기 대전 방지제 예컨대 폴리알킬렌 에터, 알킬설포네이트, 과불소 설포산, 과불소 뷰테인, 설포산 포타슘 염, 및 폴리아마이드-함유 중합체, 촉매, 착색제, 잉크, 염료, 산화 방지제, 안정화제, 등 및 이의 임의의 조합을 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.

[0108] 그러한 구체예에서, 추가적인 구성 요소 또는 첨가제 각각은 전체 조성물의 약 0.001 wt. % 내지 약 1 wt. %, 약 0.005 wt. % 내지 약 0.9 wt. %, 약 0.005 wt. % 내지 약 0.8 wt. %, 또는 약 0.04 wt. % 내지 약 0.8 wt. %를 구성할 수 있으며, 특정 구체예에서, 추가적인 구성 요소 또는 첨가제는 전체 조성물을 기준으로 약 0.04 wt. % 내지 약 0.6 wt. %를 구성할 수 있다. 추가적인 구성 요소 예컨대 유리 섬유, 탄소 섬유, 유기 섬유, 세라믹 섬유 또는 다른 충전제가 최대 70 부피(vol.) %의 더 높은 농도로 제공될 수 있다. 예를 들어, 특정 구체예의 중합체 조성물은 약 5 vol. % 내지 약 70 vol. %, 약 10 vol. % 내지 약 60 vol. %, 또는 약 20 vol. % 내지 약 50 vol. % 유리 섬유, 탄소 섬유, 유기 섬유, 또는 세라믹 섬유를 포함할 수 있다.

[0109] 신규의 에폭시 함유의 포스포네이트 단량체, 중합체, 공중합체, 올리고머 및 코-올리고머 및 다른 엔지니어링 중합체 및/또는 추가적인 구성 요소 또는 첨가제를 포함하는 중합체 조성물은 종래의 수단에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 일부 구체예에서, 조성물은 액체 에폭시 경화에 의해 제조될 수 있다. 그러한 구체예는 용매에서 에폭시 수지, 올리고머 포스포네이트, 및 카보다이어미드 산화 방지제를 배합, 또는 카보다이어미드 및 페놀성 산화 방지제 또는 포스파이트 산화 방지제를 배합하는 단계를 포함할 수 있으며, 특정 구체예에서, 상기 방법은 용매에서 에폭시 수지, 올리고머 포스포네이트, 카보다이어미드 산화 방지제를 배합, 또는 카보다이어미드 및 페놀성 산화 방지제 또는 포스파이트 산화 방지제 및 경화 촉매를 배합하는 단계를 포함할 수 있다. 배합 단계는 예를 들어, 실질적으로 균질한 성분의 혼합물이 형성될 때까지 성분을 교반 또는 진탕하는 포함하는, 임의의 방법에 의해 수행될 수 있다. 특정 구체예에서, 상기 방법은 혼합물을 생성하기 위한 에폭시 수지, 올리고머 포스포네이트, 및 카보다이어미드 산화 방지제의 배합 또는 카보다이어미드 및 페놀성 산화 방지제 또는 포스파이트 산화 방지제의 배합 단계 및 혼합물에 용매 또는 용매 및 경화제 첨가 단계를 포함할 수 있다. 이러한 혼합물은 교반 또는 진탕에 의해 혼합될 수 있다.

[0110] 본 발명에 따른 화합물의 첨가 형태는 제한되지 않는다. 예를 들어, 엔지니어링 플라스틱 및/또는 추가적인 구성 요소 또는 첨가제는 고체, 예컨대 분말로서, 용액 내 농축물로서 또는 액체로서 첨가될 수 있다.

[0111] 그러한 구체예의 용매는 분야 내 공지된 임의의 용매일 수 있고, 특정 구체예에서, 용매는 비양자성 용매일 수 있다. 비양자성 용매는 퍼플루오로헥세인, a,a,a-트리플루오로톨루엔, 펜테인, 헥세인, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥세인, 데칼린 [c + t], 다이옥세인, 카본 테트라클로라이드, 프레온-11, 벤젠, 톨루엔, 트리에틸 아민, 카본 다이설파이드, 다이아이소프로필 에터, 디에틸 에테르 (에터), t-뷰틸 메틸 에터 (MTBE), 클로로폼, 에틸 아세테이트, 1,2-다이메톡시에테인 (글라임), 2-메톡시에틸 에터 (다이글라임), 테트라하이드로퓨란 (THF), 메틸렌 클로라이드, 피리딘 (Py), 메틸 에틸 케톤 (MEK), 메틸 n-아밀 케톤 (MAK), 메틸 n-프로필 케톤 (MPK), 아세톤, 헥사메틸포스포아미드, N-메틸피롤리딘, 나이트로메테인, 다이메틸폼아마이드, 아세트나이트릴, 설포레인, 다이메틸 설포사이드, 프로필렌 카보네이트, 등을 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다. 특정 구체예에서, 용매는 메틸 에틸 케톤 (MEK) 또는 아세톤일 수 있다.

- [0112] 다양한 구체예의 혼합물 내 포함되는 용매의 양은 전체 조성물의 약 25 wt. % 내지 약 75 wt. %일 수 있고, 특정 구체예에서, 용매는 전체 조성물의 약 30 wt. % 내지 약 50 wt. % 또는 이러한 예시적인 범위에 포함되는 임의의 농도 또는 범위일 수 있다.
- [0113] 분야 내 공지된 임의의 경화제 및 경화 촉매는 예컨대, 전이 금속 촉매, 삼차 아민, 이미다졸 함유 화합물, 등 및 이의 조합이 있지만, 이에 제한되지 않는다. 삼차 아민 경화 촉매의 예로는 트리에틸아민, 벤질다이메틸아민, 피리딘, 피콜린, 1,8-다이아자비스사이클로(5,4,0)운데센-1, 다이사이안다디아마이드, 등을 포함하며, 이미다졸 화합물의 예로는 2-메틸이미다졸, 2-에틸이미다졸, 2-운데실이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐-4,5-다이하이드록시메틸이미다졸 등을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0114] 경화 촉매의 양은 촉매로서 사용에 효과적인 임의의 양일 수 있으며, 일반적으로, 전체 조성물의 중량 기준으로 약 0.01 wt. % 내지 약 20 wt. %일 수 있다. 일부 구체예에서, 경화 촉매의 양은 약 0.1 wt. % 내지 약 15 wt. %, 약 0.5 wt. % 내지 약 10 wt. %, 약 1.0 wt. % 내지 약 5 wt. %, 또는 이러한 예시적인 범위에 포함되는 임의의 범위 또는 개별적인 농도일 수 있다.
- [0115] 상기 방법은 혼합물이 혼합되어 실질적으로 균질한 혼합물을 형성한 이후, 용매를 제거하고 경화된 조성물을 형성하기 위하여 혼합물을 가열하는 단계를 추가적으로 포함할 수 있다. 가열 단계는 우수한 촉매 활성 및 용매 증발을 가능하도록 하는 임의의 적절한 온도에서 수행될 수 있다. 다양한 구체예에서, 가열 단계는 약 20 °C 내지 약 250 °C, 약 50 °C 내지 약 200 °C, 약 100 °C 내지 약 150 °C, 또는 이러한 예시적인 범위에 포함되는 임의의 범위 또는 개별적인 농도까지 수행될 수 있다. 특정 구체예에서, 가열 단계는 둘 이상의 단계로 수행될 수 있다. 예를 들어, 제1 가열 단계는 제1 시간 주기 동안 용매를 증발시키기에 적절한 온도, 예컨대, 예를 들어, 약 40 °C 내지 약 150 °C 또는 약 50 °C 내지 약 100 °C로 혼합물을 가열하는 단계를 포함할 수 있고, 제2 가열 단계는 혼합물을 경화시키기에 적절한 온도, 예컨대, 예를 들어, 약 100 °C 내지 약 250 °C 또는 약 150 °C 내지 약 200 °C로 혼합물을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 가열을 위한 시간 주기는 구체예마다 가변적일 수 있고, 사용되는 용매의 유형에 따라 가변적일 수 있다. 일반적으로, 가열 단계는 약 60 분 내지 약 300 분 또는 이러한 범위에 포함되는 임의의 범위 또는 개별적인 시간 주기 동안 수행될 수 있다. 가열 단계가 제1 및 제2 시간 주기 동안 수행되는 구체예에서, 제1 가열 단계는 약 10 분 내지 약 60 분, 약 20 분 내지 약 40 분 또는 약 30 분간 수행될 수 있고, 제2 가열 단계는 약 40 분 내지 약 200 분 또는 약 60 분 내지 약 180 분 또는 이러한 범위에 포함되는 임의의 범위 또는 개별적인 시간동안 수행될 수 있다.
- [0116] 다양한 구체예의 중합체 조성물은 난연성 중합체가 유용한 임의의 적용에 사용될 수 있다. 예를 들어, 일부 구체예에서, 본 발명의 중합체 조성물은 플라스틱, 금속, 유리, 탄소, 세라믹, 또는 목재 상의 코팅으로서 사용될 수 있으며, 이는 다양한 형태, 예를 들어 섬유, 직조된 매트, 비직조된 매트, 천, 브로드 직물, 직물, 몰딩, 라미네이트, 발포체, 압출 형재 등일 수 있고, 다른 구체예에서, 본 발명의 중합체 조성물은 접착제에 사용되거나 시트, 다중 레이어 시트, 프리-스탠딩 필름, 다중 레이어 필름, 섬유, 발포체, 성형체, 및 섬유 강화 복합체를 제조하도록 사용될 수 있다. 그러한 물품은 난연성을 요구하는 응용에 매우 적합할 수 있다. 신규의 에폭시 함유 포스포네이트 단량체, 중합체, 공중합체, 올리고머 및 코-올리고머 및 이로부터의 중합체, 및 본 발명의 중합체 조성물은 뛰어난 난연성 및 우수한 용융 가공성을 나타내어, 이러한 물질이 뛰어난 방염성, 고온 성능, 및 용융 가공성을 필요로 하는 자동차, 건설, 및 전자 분야에서의 응용에 유용하도록 할 수 있다. 또한, 이러한 물품은 반드시 UL 또는 기타 표준화된 내화성 표준을 충족시켜야 하는 소비재에서 지지 파트, 전기 부품, 전기 연결장치, 인쇄 배선 라미네이트 기판, 전기 또는 전자기 하우징, 전기 또는 전자기 서브부품 또는 부품으로서 각종 응용에 적합할 수 있다.
- [0117] 일부 구체예에서, 본 발명의 중합체 조성물은 다른 성분 또는 보강재와 배합될 수 있다. 예를 들어, 다양한 구체예에서, 연속 또는 절단 유리 섬유, 카본 블랙 또는 탄소 섬유, 세라믹 입자 또는 섬유, 유기 섬유, 또는 다른 유기 재료는 중합체 및 본 발명의 중합체 조성물에 포함될 수 있다. 특정 구체예에서, 연속 또는 절단 유리 섬유, 탄소 섬유, 세라믹 섬유, 유기 섬유, 또는 다른 유기 재료는 신규의 에폭시 함유 포스포네이트 단량체, 중합체, 공중합체, 올리고머 및 코-올리고머 및 이로부터의 중합체, 및 본 발명의 중합체 조성물에 배합되어 라미네이트를 제조하기 위한 프리프레그를 형성할 수 있다. 그러한 라미네이트는 제조 물품 예컨대 전자 제품 예컨대, 예를 들어, 텔레비전, 컴퓨터, 랩탑 컴퓨터, 태블릿 컴퓨터, 프린터, 휴대 전화, 비디오 게임, DVD 플레이어, 스테레오 및 다른 가전 제품에 혼입될 수 있는 성분 예컨대 가요성 또는 경성 적층 회로판을 제조하기 위해 사용될 수 있다.
- [0118] 본 발명의 중합체 조성물은 일반적으로 자가-소화성이며, 즉, 불꽃으로부터 제거되는 경우, 연소를 멈추고, 불

꽃 중에 용융으로 인해 생성된 임의의 적하물이 연소를 멈추고 거의 동시에 소화되며, 임의의 주위 물질로 화염을 쉽게 전파하지 않는다. 게다가, 이들 중합체 조성물은 불꽃이 가해지는 경우 눈에 띄는 연기를 방출하지 않는다.

[0119] 실시예

[0120] 본 발명이 이의 특정 바람직한 구체예를 참조하여 상당히 자세하게 설명되어 있지만, 다른 버전도 가능하다. 그러므로, 첨부되는 특허 청구 범위의 요지 및 범위는 본 명세서 내에 포함되는 설명 및 바람직한 버전에 제한되어서는 안된다. 본 발명의 다양한 양태가 다음의 비-제한적인 실시예를 참고로 하여 예시될 것이다. 다음의 실시예는 단지 예시적인 목적을 위한 것이며, 어떠한 방식으로든 본 발명을 한정하는 것으로 이해되어서는 안된다.

[0121] 재료

[0122] 두 개의 하이드록실 말단의 알킬 포스포네이트 올리고머 (Nofia[®] OL1001 및 Nofia[®] OL3001, FRX Polymers[®], Inc. 제조) 및 크레졸 노볼락 에폭시 수지 (Epon 164, Momentive 제조, 200~240 g/eq. 당량의 에폭사이드)를 제조하였다.

[0123] 2-에틸-4-메틸이미다졸 및 다이사이안다디아마이드를 Sigma-Aldrich로부터 구입하였다. 알킬페닐 카보다이이미드 및 이의 중합체 형태를 RheinChemie (Stabaxol[®] 1 및 Stabaxol[®] P)로부터 구입하였다. 펜타에리트리톨 테트라키스[3-(3',5'-다이-tert-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오네이트], 비스(2,4-다이-t-부틸페닐) 펜타에리트리톨 다이포스파이트, 및 트리스(2,4-다이트르-부틸페닐) 포스파이트를 Sigma-Aldrich로부터 구입하였다.

[0124] 방법

[0125] GPC : UV 검출기 (254 nm에서)를 사용하는, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 테트라하이드로퓨란 중의 중합체의 0.2 % 용액을 측정함으로써 분자량 분포를 결정하였다. 기기의 보정은 공지된 분자량의 선형 폴리스타이렌 (PS) 표준을 사용하여 수행하였다. WinGPC를 사용하여 크로마토그램으로부터 중량 평균 (Mw), 수 평균 (Mn) 및 PD로서 지칭되는 다분산도 (Mw/Mn)를 평가하였다.

[0126] DSC : TA Instrument Q20를 사용하여 건조 사이클 1) 10 /C/분로 최대 130 /C로 증가. 2) 130 /C에서 평형. 3) 0 /C로 냉각. 4) 0 /C에서 평형, 및 주기 테스트 5) 10 /C/분로 최대 250 /C로 증가. 6) 테스트 종료를 따라 유리 전이 온도 (Tg)를 측정하였다.

[0127] 비교의 실시예 1

[0128] 64 중량부의 크레졸 노볼락 에폭시 수지 (Epon 164, Momentive 제조, 200~240 g/eq. 당량의 에폭사이드), 36 중량부의 하이드록실 말단의 알킬 포스포네이트 올리고머 (Nofia OL1001, FRX Polymers 제조, 1,500 g/몰의 분자량 (Mn)), 및 0.2 중량부의 2-에틸-4-메틸이미다졸 용액 (메틸 에틸 케톤 중의 10%)을 함께 혼합하고, 이후 혼합물을 60 중량부의 메틸 에틸 케톤에 용해시킨 다음, 뒤이어 진탕기를 사용하여 60 분간 혼합하였다. 에폭시 배합물을 몰드에 붓고, 130 °C에서 30 분간 용매를 증발시키고, 이후 190 °C에서 60 분 마다 최대 180 분간 경화시켰다. TA Instrument Q20를 사용하는 시차 주사 열량계 (DSC)를 사용하여 경화된 에폭시 수지의 유리 전이 온도 (Tg)를 측정하였다.

[0129] 비교의 실시예 2

[0130] 64 중량부의 크레졸 노볼락 에폭시 수지 (Epon 164, Momentive 제조, 200~240 g/eq. 당량의 에폭사이드), 36 중량부의 하이드록실 말단의 알킬 포스포네이트 올리고머 (Nofia OL1001, FRX Polymers 제조, 1,500 g/몰의 분자량 (Mn)), 0.2 중량부의 2-에틸-4-메틸이미다졸 용액 (메틸 에틸 케톤 중의 10%), 및 4 중량부의 다이사이안다디아마이드를 함께 혼합하고, 이후 혼합물을 60 중량부의 메틸 에틸 케톤에 용해시킨 다음, 뒤이어 진탕기를 사용하여 60 분간 혼합하였다. 에폭시 배합물을 몰드에 붓고, 130 °C에서 30 분간 용매를 증발시키고, 이후 190 °C에서 60 분 마다 최대 180 분간 경화시켰다. TA Instrument Q20를 사용하는 시차 주사 열량계 (DSC)를 사용하여 경화된 에폭시 수지의 유리 전이 온도 (Tg)를 측정하였다.

[0131] 실시예 1

[0132] 64 중량부의 크레졸 노볼락 에폭시 수지 (Epon 164, Momentive 제조, 200~240 g/eq. 당량의 에폭사이드), 36 중량부의 하이드록실 말단의 알킬 포스포네이트 올리고머 (Nofia OL1001, FRX Polymers 제조, 1,500 g/몰의 분

자량 (Mn)), 0.2 중량부의 2-에틸-4-메틸이미다졸 용액 (메틸 에틸 케톤 중의 10%), 및 1.0 중량부의 Stabaxol[®] 1을 함께 혼합하고, 이후 혼합물을 60 중량부의 메틸 에틸 케톤에 용해시킨 다음, 뒤이어 진탕기를 사용하여 60 분간 혼합하였다. 에폭시 배합물을 몰드에 붓고, 130 °C에서 30 분간 용매를 증발시키고, 이후 190 °C에서 60 분 마다 최대 180 분간 경화시켰다. TA Instrument Q20를 사용하는 시차 주사 열량계 (DSC)를 사용하여 경화된 에폭시 수지의 유리 전이 온도 (Tg)를 측정하였다.

[0133] 실시예 2

[0134] 실시예 1의 동일한 조성물을 제조하고, 용액을 몰드에 붓고, 건조한 다음, 뒤이어 200 °C에서 각각 60 분 및 120 분간 경화시켰다. 시차 주사 열량계 (DSC)를 사용하여 경화된 에폭시 수지의 유리 전이 온도 (Tg)를 측정하였다.

[0135] 실시예 3

[0136] 64 중량부의 크레졸 노볼락 에폭시 수지 (Epon 164, Momentive 제조, 200~240 g/eq. 당량의 에폭사이드), 36 중량부의 하이드록실 말단의 알킬 포스포네이트 올리고머 (Nofia OL1001, FRX Polymers 제조, 1,500 g/몰의 분자량 (Mn)), 0.2 중량부의 2-에틸-4-메틸이미다졸 용액 (메틸 에틸 케톤 중의 10%), 및 2.0 중량부의 Stabaxol[®] 1을 함께 혼합하고, 이후 혼합물을 60 중량부의 메틸 에틸 케톤에 용해시킨 다음, 뒤이어 진탕기를 사용하여 60 분간 혼합하였다. 에폭시 배합물을 몰드에 붓고, 130 °C에서 30 분간 용매를 증발시키고, 이후 190 °C에서 60 분 마다 최대 180 분간 경화시켰다. TA Instrument Q20를 사용하는 시차 주사 열량계 (DSC)를 사용하여 경화된 에폭시 수지의 유리 전이 온도 (Tg)를 측정하였다.

[0137] 실시예 4

[0138] 실시예 3의 동일한 조성물을 제조하고, 용액을 몰드에 붓고, 건조한 다음, 뒤이어 200 °C에서 각각 60 분 및 120 분간 경화시켰다. 시차 주사 열량계 (DSC)를 사용하여 경화된 에폭시 수지의 유리 전이 온도 (Tg)를 측정하였다.

[0139] 실시예 5

[0140] 64 중량부의 크레졸 노볼락 에폭시 수지 (Epon 164, Momentive 제조, 200~240 g/eq. 당량의 에폭사이드), 36 중량부의 하이드록실 말단의 알킬 포스포네이트 올리고머 (Nofia OL1001, FRX Polymers 제조, 1,500 g/몰의 분자량 (Mn)), 0.2 중량부의 2-에틸-4-메틸이미다졸 용액 (메틸 에틸 케톤 중의 10%), 및 1.0 중량부의 펜타에리트리톨 테트라키스[3-(3',5'-다이-tert-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오네이트] 및 0.5 중량부의 비스 (2,4-다이-tert-부틸페닐) 펜타에리트리톨 다이포스파이트를 함께 혼합하고, 이후 혼합물을 60 중량부의 메틸 에틸 케톤에 용해시킨 다음, 뒤이어 진탕기를 사용하여 60 분간 혼합하였다. 에폭시 배합물을 몰드에 붓고, 130 °C에서 30 분간 용매를 증발시키고, 이후 200 °C에서 60 분 및 120 분간 경화시켰다. TA Instrument Q20를 사용하는 시차 주사 열량계 (DSC)를 사용하여 경화된 에폭시 수지의 유리 전이 온도 (Tg)를 측정하였다.

[0141] 실시예 6

[0142] 64 중량부의 크레졸 노볼락 에폭시 수지 (Epon 164, Momentive 제조, 200~240 g/eq. 당량의 에폭사이드), 36 중량부의 하이드록실 말단의 알킬 포스포네이트 올리고머 (Nofia OL1001, FRX Polymers 제조, 1,500 g/몰의 분자량 (Mn)), 0.2 중량부의 2-에틸-4-메틸이미다졸 용액 (메틸 에틸 케톤 중의 10%), 및 1.0 중량부의 Stabaxol[®] 1, 1.0 중량부의 펜타에리트리톨 테트라키스[3-(3',5'-다이-tert-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오네이트], 및 0.5 중량부의 비스 (2,4-다이-tert-부틸페닐) 펜타에리트리톨 다이포스파이트를 함께 혼합하고, 이후 혼합물을 60 중량부의 메틸 에틸 케톤에 용해시킨 다음, 뒤이어 진탕기를 사용하여 60 분간 혼합하였다. 에폭시 배합물을 몰드에 붓고, 130 °C에서 30 분간 용매를 증발시키고, 이후 200 °C에서 60 분 및 120 분간 경화시켰다. TA Instrument Q20를 사용하는 시차 주사 열량계 (DSC)를 사용하여 경화된 에폭시 수지의 유리 전이 온도 (Tg)를 측정하였다.

[0143] 실시예 7

[0144] 64 중량부의 크레졸 노볼락 에폭시 수지 (Epon 164, Momentive 제조, 200~240 g/eq. 당량의 에폭사이드), 36 중량부의 하이드록실 말단의 알킬 포스포네이트 올리고머 (Nofia OL1001, FRX Polymers 제조, 1,500 g/몰의 분자량 (Mn)), 0.2 중량부의 2-에틸-4-메틸이미다졸 용액 (메틸 에틸 케톤 중의 10%), 및 1.5 중량부의 트리스 (2,4-다이트르-부틸페닐) 포스파이트를 함께 혼합하고, 이후 혼합물을 60 중량부의 메틸 에틸 케톤에 용해시킨

다음, 뒤이어 진탕기를 사용하여 60 분간 혼합하였다. 에폭시 배합물을 몰드에 붓고, 130 ℃에서 30 분간 용매를 증발시키고, 이후 200 ℃에서 60 분 및 120 분간 경화시켰다. TA Instrument Q20를 사용하는 시차 주사 열량계 (DSC)를 사용하여 경화된 에폭시 수지의 유리 전이 온도 (Tg)를 측정하였다.

[0145] 비교의 실시예 3

[0146] 64 중량부의 크레졸 노볼락 에폭시 수지 (Epon 164, Momentive 제조), 36 중량부의 하이드록실 말단의 알킬 포스포네이트 올리고머 (Nofia OL3001, FRX Polymers 제조, 2,700 g/몰의 분자량 (Mn)), 및 0.2 중량부의 2-에틸-4-메틸이미다졸 용액 (메틸 에틸 케톤 중의 10%)을 함께 혼합하고, 이후 혼합물을 60 중량부의 메틸 에틸 케톤에 용해시킨 다음, 뒤이어 진탕기를 사용하여 60 분간 혼합하였다. 에폭시 배합물을 몰드에 붓고, 130 ℃에서 30 분간 용매를 증발시키고, 이후 200 ℃에서 60 분 및 120 분간 경화시켰다. TA Instrument Q20를 사용하는 시차 주사 열량계 (DSC)를 사용하여 경화된 에폭시 수지의 유리 전이 온도 (Tg)를 측정하였다.

[0147] 실시예 8

[0148] 64 중량부의 크레졸 노볼락 에폭시 수지 (Epon 164, Momentive 제조, 200~240 g/eq. 당량의 에폭사이드), 36 중량부의 하이드록실 말단의 알킬 포스포네이트 올리고머 (Nofia OL3001, FRX Polymers 제조, 2,700 g/몰의 분자량 (Mn)), 0.2 중량부의 2-에틸-4-메틸이미다졸 용액 (메틸 에틸 케톤 중의 10%), 및 2.0 중량부의 Stabaxol[®] 1을 함께 혼합하고, 이후 혼합물을 60 중량부의 메틸 에틸 케톤에 용해시킨 다음, 뒤이어 진탕기를 사용하여 60 분간 혼합하였다. 에폭시 배합물을 몰드에 붓고, 130 ℃에서 30 분간 용매를 증발시키고, 이후 200 ℃에서 60 분 및 120 분간 경화시켰다. TA Instrument Q20를 사용하는 시차 주사 열량계 (DSC)를 사용하여 경화된 에폭시 수지의 유리 전이 온도 (Tg)를 측정하였다.

[0149] 실시예 9

[0150] 64 중량부의 크레졸 노볼락 에폭시 수지 (Epon 164, Momentive 제조, 200~240 g/eq. 당량의 에폭사이드), 36 중량부의 하이드록실 말단의 알킬 포스포네이트 올리고머 (Nofia OL3001, FRX Polymers 제조, 2,700 g/몰의 분자량 (Mn)), 0.2 중량부의 2-에틸-4-메틸이미다졸 용액 (메틸 에틸 케톤 중의 10%), 및 2.0 중량부의 Stabaxol[®] P를 함께 혼합하고, 이후 혼합물을 60 중량부의 메틸 에틸 케톤에 용해시킨 다음, 뒤이어 진탕기를 사용하여 60 분간 혼합하였다. 에폭시 배합물을 몰드에 붓고, 130 ℃에서 30 분간 용매를 증발시키고, 이후 200 ℃에서 60 분 및 120 분간 경화시켰다. TA Instrument Q20를 사용하는 시차 주사 열량계 (DSC)를 사용하여 경화된 에폭시 수지의 유리 전이 온도 (Tg)를 측정하였다.

[0151] 실시예 10

[0152] 64 중량부의 크레졸 노볼락 에폭시 수지 (Epon 164, Momentive 제조, 200~240 g/eq. 당량의 에폭사이드), 36 중량부의 하이드록실 말단의 알킬 포스포네이트 올리고머 (Nofia OL3001, FRX Polymers 제조, 2,700 g/몰의 분자량 (Mn)), 0.2 중량부의 2-에틸-4-메틸이미다졸 용액 (메틸 에틸 케톤 중의 10%), 및 1.0 중량부의 Stabaxol[®] 1 및 1.0 중량부의 트리스(2,4-다이테르-뷰틸페닐) 포스파이트를 함께 혼합하고, 이후 혼합물을 60 중량부의 메틸 에틸 케톤에 용해시킨 다음, 뒤이어 진탕기를 사용하여 60 분간 혼합하였다. 에폭시 배합물을 몰드에 붓고, 130 ℃에서 30 분간 용매를 증발시키고, 이후 200 ℃에서 60 분 및 120 분간 경화시켰다. TA Instrument Q20를 사용하는 시차 주사 열량계 (DSC)를 사용하여 경화된 에폭시 수지의 유리 전이 온도 (Tg)를 측정하였다.

[0153] 실시예 11

[0154] 64 중량부의 크레졸 노볼락 에폭시 수지 (Epon 164, Momentive 제조, 200~240 g/eq. 당량의 에폭사이드), 36 중량부의 하이드록실 말단의 알킬 포스포네이트 올리고머 (Nofia OL3001, FRX Polymers 제조, 2,700 g/몰의 분자량 (Mn)), 0.2 중량부의 2-에틸-4-메틸이미다졸 용액 (메틸 에틸 케톤 중의 10%), 및 1.0 중량부의 Stabaxol[®] P 및 1.0 중량부의 트리스(2,4-다이테르-뷰틸페닐) 포스파이트를 함께 혼합하고, 이후 혼합물을 60 중량부의 메틸 에틸 케톤에 용해시킨 다음, 뒤이어 진탕기를 사용하여 60 분간 혼합하였다. 에폭시 배합물을 몰드에 붓고, 130 ℃에서 30 분간 용매를 증발시키고, 이후 200 ℃에서 60 분 및 120 분간 경화시켰다. TA Instrument Q20를 사용하는 시차 주사 열량계 (DSC)를 사용하여 경화된 에폭시 수지의 유리 전이 온도 (Tg)를 측정하였다.

[0155] 실시예 12

[0156] 64 중량부의 크레졸 노볼락 에폭시 수지 (Epon 164, Momentive 제조, 200~240 g/eq. 당량의 에폭사이드), 36

중량부의 하이드록실 말단의 알킬 포스포네이트 올리고머 (Nofia OL3001, FRX Polymers 제조, 2,700 g/몰의 분자량 (Mn)), 0.2 중량부의 2-에틸-4-메틸이미다졸 용액 (메틸 에틸 케톤 중의 10%), 및 2.0 중량부의 트리스 (2,4-다이트르-부틸페닐) 포스파이트를 함께 혼합하고, 이후 혼합물을 60 중량부의 메틸 에틸 케톤에 용해시킨 다음, 뒤이어 진탕기를 사용하여 60 분간 혼합하였다. 에폭시 배합물을 몰드에 붓고, 130 °C에서 30 분간 용매를 증발시키고, 이후 200 °C에서 60 분 및 120 분간 경화시켰다. TA Instrument Q20를 사용하는 시차 주사 열량계 (DSC)를 사용하여 경화된 에폭시 수지의 유리 전이 온도 (Tg)를 측정하였다.

실시에 비교

비교의 실시예 1 내지 실시예 7 각각에 대한 성분 및 DSC 분석이 표 2에 제공된다:

표 2.									
	Comp. Ex. 1	Comp. Ex. 2	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7
Epon 164 (phr)	64	64	64	64	64	64	64	64	64
Nofia OL1001 (phr)	36	36	36	36	36	36	36	36	36
2-에틸-4-메틸이미다졸 (phr)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
다이사이안다이아마이드 (phr)	-	4.0	-	-	-	-	-	-	-
Stabaxol® 1 (phr)	-	-	1.0	1.0	2.0	2.0	-	1.0	-
펜타에리트리톨 테트라키스[3-(3',5'-다이-tert-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오네이트] (phr)	-	-	-	-	-	-	1.0	0.5	-
비스 (2,4-다이-tert-부틸페닐) 펜타에리트리톨 다이포스파이트 (phr)	-	-	-	-	-	-	0.5	0.25	-
트리스(2,4-다이트르-부틸페닐) 포스파이트 (phr)	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5
MEK (phr)	60	60	60	60	60	60	60	60	60
경화 온도 (°C)	190	190	190	200	190	200	200	200	200
결과									
60 분 에서의 DSC Tg (°C)	101	99	131	134	143	143	133	145	151
120 분 에서의 DSC Tg (°C)	110	123	135	163	146	165	143	165	172
180 분 에서의 DSC Tg (°C)	129	123	168	-	175	-	-	-	-

[0160] 비교의 실시예 3 내지 실시예 12 각각에 대한 성분 및 DSC 분석이 표 3에 제공된다:

표 3						
	Comp. Ex. 3	Ex. 8	Ex. 9	Ex. 10	Ex. 11	Ex. 12
Epon 164 (phr)	64	64	64	64	64	64
Nofia OL3001 (phr)	36	36	36	36	36	36
2-에틸-4-메틸이미다졸 (phr)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Stabaxol® 1 (phr)	-	2.0	-	1.0	-	-
Stabaxol® P (phr)	-	-	2.0	-	1.0	-
트리스(2,4-다이하이드록시-뷰틸페닐) 포스파이트 (phr)	-	-	-	1.0	1.0	2.0
MEK (phr)	60	60	60	60	60	60
경화 온도 (°C)	200	200	200	200	200	200
결과						
60 분에서의 DSC Tg (°C)	111	138	116	139	139	150
120 분에서의 DSC Tg (°C)	130	138	145	151	148	158

[0161]