



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년04월10일

(11) 등록번호 10-1510085

(24) 등록일자 2015년04월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 79/04 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)

C08L 85/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7004481

(22) 출원일자(국제) 2008년07월30일

심사청구일자 2013년07월24일

(85) 번역문제출일자 2010년02월26일

(65) 공개번호 10-2010-0053589

(43) 공개일자 2010년05월20일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/071585

(87) 국제공개번호 WO 2009/018336

국제공개일자 2009년02월05일

(30) 우선권주장

60/952,608 2007년07월30일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020070053788 A

JP2005529107 A

KR1019930004318 A

KR1019950004180 B1

(73) 특허권자

에프알엑스 폴리머스, 인코포레이티드

미국 매사추세츠주 01824 첼름스포드 턴파이크 로드 200

(72) 발명자

프라이탁 디터

미국 매사추세츠주 01824 첼름스포드 리틀톤 로드 181

고 편

미국 매사추세츠주 01851 로웰 #13 프린스턴 블러바드 737

(74) 대리인

장훈

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 불용성 분지형 폴리포스포네이트 및 이와 관련된 방법

(57) 요약

트랜스에스테르화 공정을 통해 제조된 불용성 폴리포스포네이트, 이러한 불용성 폴리포스포네이트의 제조 방법, 및 이러한 불용성 폴리포스포네이트를 포함하는 중합체 조성물 및 제조품이 본원에 기재된다.

명세서

청구범위

청구항 1

하나 이상의 포스폰산 디아릴 에스테르, 하나 이상의 비스페놀 및 알칼리 촉매를 반응 용기에서 혼합하여 반응 혼합물을 형성하는 단계;

상기 반응 혼합물을, 페놀이 상기 용기로부터 증류하기 시작하는 온도까지 진공하에서 제1 시간 동안 가열하고, 페놀의 방출이 중단될 때까지 계속 가열하는 단계; 및

상기 반응 혼합물을, 적어도 페놀의 방출이 다시 시작되어 중단되는 온도까지 제2 시간 동안 가열하고, 그 결과 액침(immersion) 8시간 후 염화메틸렌 또는 테트라하이드로푸란에 부분적으로 또는 완전히 불용성인 물질이 생성되는 단계를 포함하는, 불용성 분지형 폴리포스포네이트의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 반응 혼합물을 제2 시간 동안 가열하는 단계가 상기 반응 혼합물을 제1 시간 동안 가열하는 단계와 적어도 동일한 시간 동안 수행되는, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 반응 혼합물의 용융 점도가 상기 반응 혼합물을 제2 시간 동안 가열하는 단계에서 10배 이상 증가하는, 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 반응 혼합물을 제1 시간 동안 가열하는 단계 및 상기 반응 혼합물을 제2 시간 동안 가열하는 단계가 가열이 중단되지 않도록 동시에 수행되는, 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 반응 혼합물이 20몰%까지의 물 과량의 비스페놀 또는 20몰%까지의 물 과량의 포스폰산 디아릴 에스테르를 포함하는, 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 촉매가 음이온과 결합된 나트륨인, 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 알칼리 촉매가 나트륨 페놀레이트인, 방법.

청구항 8

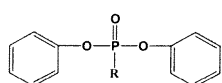
제1항에 있어서, 분지화제를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 분지화제가 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에탄인, 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 포스폰산 디아릴 에스테르가 하기 화학식의 화합물인, 방법.



위의 화학식에서,

R은 C₁-C₄ 알킬, C₅-C₁₀ 지환족(cycloaliphatic) 또는 C₅-C₁₀ 아릴이다.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 비스페놀이 4,4'-디하이드록시바이페닐, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판(비스페놀 A), 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3,3-디메틸-5-메틸 사이클로헥산(TMC), 1,3-디하이드록시벤젠(레소르시놀), 1,4-디하이드록시벤젠(하이드로퀴논) 및 이들의 조합물로부터 선택되는, 방법.

청구항 12

하나 이상의 포스폰산 디아릴 에스테르, 하나 이상의 비스페놀 및 나트륨 촉매를 반응 용기에서 혼합하여 반응 혼합물을 형성하는 단계;

상기 반응 혼합물을, 페놀이 상기 용기로부터 증류하기 시작하는 온도까지 진공하에서 제1 시간 동안 가열하고, 페놀의 방출이 중단될 때까지 계속 가열하는 단계; 및

상기 반응 혼합물을, 적어도 페놀의 방출이 다시 시작되어 중단되는 온도까지 제2 시간 동안 가열하고, 그 결과 액침 8시간 후 염화메틸렌 또는 테트라하이드로푸란에 부분적으로 또는 완전히 불용성인 물질이 생성되는 단계를 포함하는 방법으로부터 제조된, 불용성 분지형 폴리포스포네이트.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 반응 혼합물을 제2 시간 동안 가열하는 단계가 상기 반응 혼합물을 제1 시간 동안 가열하는 단계와 적어도 동일한 시간 동안 수행되는, 불용성 분지형 폴리포스포네이트.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 반응 혼합물의 용융 점도가 상기 반응 혼합물을 제2 시간 동안 가열하는 단계에서 10배 이상 증가하는, 불용성 분지형 폴리포스포네이트.

청구항 15

제12항에 있어서, 상기 반응 혼합물이 20몰%까지의 물 과량의 비스페놀 또는 20몰%까지의 물 과량의 포스폰산 디아릴 에스테르를 포함하는, 불용성 분지형 폴리포스포네이트.

청구항 16

제12항에 있어서, 상기 폴리포스포네이트가 23℃에서 염화메틸렌에 용해되지 않는, 불용성 분지형 폴리포스포네이트.

청구항 17

제12항에 있어서, 상기 불용성 폴리포스포네이트가 시차 주사 열량계로 측정한 경우에 100℃ 이상의 Tg를 나타내는, 불용성 분지형 폴리포스포네이트.

청구항 18

제12항에 있어서, 상기 불용성 폴리포스포네이트가 불용성이며 용융가능한 것인, 불용성 분지형 폴리포스포네이트.

청구항 19

하나 이상의 포스폰산 디아릴 에스테르, 하나 이상의 비스페놀 및 나트륨 촉매를 반응 용기에서 혼합하여 반응 혼합물을 형성하는 단계;

상기 반응 혼합물을, 페놀이 상기 용기로부터 증류하기 시작하는 온도까지 진공하에서 제1 시간 동안 가열하고, 페놀의 방출이 중단될 때까지 계속 가열하는 단계; 및

상기 반응 혼합물을, 적어도 페놀의 방출이 다시 시작되어 중단되는 온도까지 제2 시간 동안 가열하고, 그 결과 염화메틸렌 또는 테트라하이드로푸란에 부분적으로 또는 완전히 불용성인 물질이 생성되는 단계를 적어도 포함

하는 방법으로부터 제조된 하나 이상의 불용성 분지형 폴리포스포네이트; 및

폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리스티렌, 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리에폭시, 폴리(아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌), 폴리이미드, 폴리아릴레이트, 폴리(아릴렌 에테르), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리(비닐 에스테르), 폴리비닐 클로라이드, 비스말레이미드 중합체, 폴리안하이드라이드, 액정성 중합체, 폴리에테르, 폴리페닐렌 옥사이드, 셀룰로스 중합체 및 이들의 조합물로부터 선택된 하나 이상의 다른 중합체를 포함하는, 중합체 조성물.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 중합체 조성물이 섬유, 필름, 피복물, 성형물, 접착제, 발포체, 섬유 강화 제품 및 이들의 조합물로부터 선택된 제조품인, 중합체 조성물.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 관련 출원에 대한 교차 참조: 해당 사항 없음.
- [0002] 당해 출원은 2007년 7월 30일에 출원된 명칭 "유리한 조합의 특성을 나타내는 불용성 및 분지형 폴리포스포네이트의 합성 및 이와 관련된 방법"의 미국 특허허원 제60/952,608호로부터 우선권을 청구하고, 이의 내용은 본원에서 전문이 참조로서 인용된다.
- [0003] 정부 이권: 해당 사항 없음.
- [0004] 공동 연구 동의에 대한 관여: 해당 사항 없음.
- [0005] 콤팩트 디스크로 제출한 참조 자료에 의한 포함: 해당 사항 없음.
- [0006] 배경
- [0007] 발명의 분야
- [0008] 본 발명은 일반적으로 불용성 분지형 폴리포스포네이트 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 또한 당해 불용성 폴리포스포네이트를 포함하는 중합체 조성물 및 이로부터 제조된 제품에 관한 것이다.

배경 기술

- [0009] 관련 기술의 설명
- [0010] 폴리포스포네이트는 탁월한 내화성을 나타낸다[참조: 미국 특허 제2,682,522호 및 제4,331,614호]. 일반적으로, 선형 폴리포스포네이트는 금속 촉매(예: 나트륨 페놀레이트)를 사용하여 고온에서 포스포산 디아릴 에스테르와 비스페놀을 용융 축합하여 제조한다[참조: 미국 특허 제2,682,522호]. 그러나, 이러한 접근은 저분자량 폴리포스포네이트를 제조하며, 이는 열악한 인성을 갖는다.
- [0011] 인성을 개선하기 위하여, 트랜스에스테르화에 의한 분지형 폴리포스포네이트의 제조 방법이 개발되었다. 트랜스에스테르화 반응에서, 포스포산 디아릴 에스테르, 비스페놀, 분지화제(branching agent), 예를 들면, 트리 또는 테트라 페놀 또는 인산 에스테르, 및 촉매, 예를 들면, 나트륨 페놀레이트를 혼합하고, 용융물에서, 일반적으로는 오토클레이브에서 반응시킨다[참조: 미국 특허 제2,716,101호, 제3,326,852호, 제4,328,174호, 제4,331,614호, 제4,374,971호, 제4,415,719호, 제5,216,113호, 제5,334,692호 및 제4,374,971호]. 이러한 접근은 개선된 인성을 나타내는 고분자량 폴리포스포네이트를 제조하는 데는 성공적이지만, 가공성이 희생된다. 예를 들면, 다수의 평균 분자량(Mn)이 11,000g/몰 내지 200,000g/몰 만큼 높고, 중합체 분산도가 2.5 미만인 분지형 폴리포스포네이트가 기재되어 있다. 그러나, 이들 폴리포스포네이트는 높은 용융 점도, 가수분해 안정성의 부족 및 물질의 탁함을 나타낸다. 그 결과, 이들 폴리포스포네이트에 의해 나타난 특성의 조합은 시장에서 일반적으로 수용하기에 충분하지 않다.
- [0012] 보다 최근에, 포스포늄 촉매, 예를 들면, 테트라페닐포스포늄 페놀레이트(TPP)를 사용하는, 더 높은 Tg, 더 우

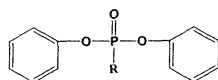
수한 인성 및 우수한 가수분해 안정성과 같은 개선된 특성 조합을 가진 분지형 폴리포스포네이트를 합성하는 방법이 개발되었다[참조: 미국 특허 제6,861,499호]. 이들 폴리포스포네이트는 매우 높은 분자량 및 우수한 용융 가공성을 나타내고, 사용된 반응 조건에 따라, 가용성 또는 불용성일 수 있다. 불행하게도, TPPP는 비싸고, 당해 촉매를 사용하여 중합체를 제조하는데 필요한 반응 시간이 나트륨 페놀레이트에 비해 느리기 때문에 더 높은 비용으로 폴리포스포네이트를 생산하게 되는 몇몇 단점을 갖는다. 게다가, TPPP는 반응 조건하에 휘발성이고, 충분한 농도를 유지하기 위해 주기적으로 첨가하여야 한다.

발명의 내용

발명의 요약

본원에 기재된 본 발명의 양태는 하나 이상의 포스포산 디아릴 에스테르, 하나 이상의 비스페놀 및 알칼리 촉매를 반응 용기에서 혼합하여 반응 혼합물을 형성하는 단계; 상기 반응 혼합물을, 페놀이 상기 용기로부터 증류하기 시작하는 온도까지 진공하에서 제1 시간 동안 가열하고, 페놀의 방출이 중단될 때까지 계속 가열하는 단계; 및 상기 반응 혼합물을, 적어도 페놀의 방출이 다시 시작되어 중단되는 온도까지 제2 시간 동안 가열하고, 그 결과 액침(immersion) 8시간 후 염화메틸렌 또는 테트라하이드로푸란에 부분적으로 또는 완전히 불용성인 물질이 생성되는 단계를 포함하는, 불용성 분지형 폴리포스포네이트의 제조 방법에 관한 것이다. 다양한 양태에서, 상기 반응 혼합물을 제2 시간 동안 가열하는 단계는 상기 반응 혼합물을 제1 시간 동안 가열하는 단계와 적어도 동일한 시간 동안 수행될 수 있고, 일부 양태에서, 상기 반응 혼합물을 제1 시간 동안 가열하는 단계 및 상기 반응 혼합물을 제2 시간 동안 가열하는 단계는 가열이 중단되지 않고 동시에 수행될 수 있다. 특정한 양태에서, 상기 반응 혼합물의 용융 점도는 상기 반응 혼합물을 제2 시간 동안 가열하는 단계에서 약 10배 이상 증가할 수 있다.

일부 양태에서, 반응 혼합물은 약 20몰%까지의 물 과량의 비스페놀 또는 약 20몰%까지의 물 과량의 포스포산 디아릴 에스테르를 포함할 수 있다. 특정 양태에서, 촉매는 음이온과 결합된 나트륨일 수 있고, 일부 양태에서, 알칼리 촉매는 나트륨 페놀레이트일 수 있다. 특정한 양태에서, 반응 혼합물은 분지화제를 추가로 포함할 수 있고, 일부 양태에서, 상기 분지화제는 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에탄일 수 있다. 다양한 양태의 포스포산 디아릴 에스테르는 하기 화학식의 화합물일 수 있다.



위의 화학식에서,

R은 저급 알킬 지방족 탄화수소, C₁-C₄, 지환족(cycloaliphatic) 또는 방향족(aromatic)일 수 있다.

비스페놀은 4,4'-디하이드록시바이페닐, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판(비스페놀 A), 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3,3-디메틸-5-메틸 사이클로헥산(TMC), 1,3-디하이드록시벤젠(레스르시놀), 1,4-디하이드록시벤젠(하이드로퀴논) 및 이들의 조합물로부터 선택될 수 있다.

본 발명의 일부 양태는 하나 이상의 포스포산 디아릴 에스테르, 하나 이상의 비스페놀 및 나트륨 촉매를 반응 용기에서 혼합하여 반응 혼합물을 형성하는 단계; 상기 반응 혼합물을, 페놀이 상기 용기로부터 증류하기 시작하는 온도까지 진공하에서 제1 시간 동안 가열하고, 페놀의 방출이 중단될 때까지 계속 가열하는 단계; 및 상기 반응 혼합물을, 적어도 페놀의 방출이 다시 시작되어 중단되는 온도까지 제2 시간 동안 가열하고, 그 결과 액침 8시간 후 염화메틸렌 또는 테트라하이드로푸란에 부분적으로 또는 완전히 불용성인 물질이 생성되는 단계를 포함하는 방법으로 제조된, 불용성 분지형 폴리포스포네이트에 관한 것이다. 특정한 양태에서, 상기 반응 혼합물을 제2 시간 동안 가열하는 단계는 상기 반응 혼합물을 제1 시간 동안 가열하는 단계와 적어도 동일한 시간으로 수행될 수 있고, 일부 양태에서, 상기 반응 혼합물의 용융 점도는 상기 반응 혼합물을 제2 시간 동안 가열하는 단계에서 약 10배 이상 증가할 수 있다. 또 다른 양태에서, 반응 혼합물은 약 20몰%까지의 물 과량의 비스페놀 또는 약 20몰%까지의 물 과량의 포스포산 디아릴 에스테르를 포함할 수 있다. 특정 양태에서, 제조된 불용성 폴리포스포네이트는 23℃에서 염화메틸렌에 용해되지 않을 수 있고, 일부 양태에서, 불용성 폴리포스포네이트는 시차 주사 열량계로 측정된 바와 같이 100℃ 이상의 Tg를 나타낼 수 있다. 다른 양태에서, 불용성 폴리포스포네이트는 불용성 및 용융성 둘 다일 수 있다.

- [0021] 본 발명의 다른 양태는 상기 기재된 바와 같이 제조된 하나 이상의 불용성 분지형 폴리포스포네이트; 및 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리스티렌, 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리에폭시, 폴리(아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌), 폴리이미드, 폴리아릴레이트, 폴리(아릴렌 에테르), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리(비닐 에스테르), 폴리비닐 클로라이드, 비스말레이미드 중합체, 폴리안하이드라이드, 액정성 중합체, 폴리에테르, 폴리페닐렌 옥사이드, 셀룰로스 중합체 및 이들의 조합물로부터 선택된 하나 이상의 다른 중합체를 포함하는 중합체 조성물에 관한 것이다. 일부 양태에서, 상기 중합체 조성물은 섬유, 필름, 피복물, 성형물, 접착제, 발포체, 섬유 강화 제품 및 이들의 조합물로부터 선택된 제조품일 수 있다.
- [0022] 도면의 설명: 해당 사항 없음.
- [0023] 상세한 설명
- [0024] 본 발명의 조성물 및 방법을 기재하기 전에, 기재된 특정한 공정, 조성물 또는 방법은 다양할 수 있으므로 본 발명은 이들로 제한되지 않는다. 또한 설명에서 사용된 용어는 특정 버전 또는 양태만을 설명하기 위한 것이고, 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 의도되지 않으며, 본 발명의 범위는 특허청구범위에 의해서만 제한된다.
- [0025] 본원 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수형 "a", "an" 및 "the"는 문맥에서 달리 명확하게 지시하지 않는 한 복수형을 포함함을 주의해야 한다. 달리 정의되지 않는 한, 본원에서 사용된 모든 기술 및 과학 용어는 당해 분야의 숙련가에 의해 통상적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 본원에 기재된 방법과 유사하거나 동일한 임의의 방법을 실시예에서 또는 본 발명의 양태를 시험하는데 사용될 수 있음에도 불구하고, 바람직한 방법을 하기에 기재한다. 본원에 언급된 모든 공보 및 참조 문헌은 참조로서 인용된다. 본원에서 본 발명이 선행 발명의 공개에 선행하는 권리가 없다는 승인으로 해석되는 것은 아니다.
- [0026] 본원에서 사용되는 용어 "약"은 사용된 숫자의 수치의 $\pm 10\%$ 를 의미한다. 따라서, 약 50%는 45% 내지 55% 범위를 의미한다.
- [0027] "임의의" 또는 "임의로"는 후속적으로 기재된 구조, 사건 또는 상황이 발생하거나 발생하지 않을 수 있고, 기재가 사건이 발생한 경우 및 발생하지 않은 경우를 포함함을 의미하기 위해 사용될 수 있다.
- [0028] 본원에서 사용되는 용어 "난연성의", "내연성의", "내화성의" 또는 "내화성"은 조성물이 약 27 이상의 한계 산소 지수(limiting oxygen index: LOI) 및/또는 전자 조성물에 대한 화염 참조 표준 UL-94를 나타냄을 의미한다.
- [0029] 본원에서 사용되는 용어 "열 변형 온도" 또는 "HDT"는 언급된 하중하에 표준 시험 바가 편향되는 온도를 의미한다.
- [0030] 본원에서 사용되는 용어 "우수한 인성" 등은 중합체 또는 중합체 조성물로부터 성형된 건본이 최신 기술의 중합체 또는 호스트 중합체(host polymer) 단독으로 제조된 건본의 것과 유사한 파쇄(fracture) 에너지를 나타냄을 의미한다.
- [0031] 본원에서 사용되는 용어 "불용성"은 폴리포스포네이트가 액침 8시간 후 염화메틸렌에 완전히 용해되지 않을 것임을 의미한다.
- [0032] 본원에서 사용되는 용어 "가수분해 안정성"은 약 6시간 동안 끓는 물에서 가열하는 경우, 폴리포스포네이트가 5% 미만의 분해 생성물을 형성할 수 있고, 5% 미만의 투명도 상실 또는 5% 미만의 강도 손실을 가짐을 의미한다.
- [0033] 본원에서 나타낸 본 발명의 양태는 일반적으로 트랜스에스테르화에 의해 개선된 특성 조합을 갖는 난연성 불용성 폴리포스포네이트의 제조 방법에 관한 것이다. 이러한 방법의 다양한 양태는 하나 이상의 포스포산 디아릴 에스테르, 하나 이상의 비스페놀 및, 임의로, 나트륨 촉매의 존재하에 분지화제를 반응시키는 단계를 포함한다. 본 발명의 불용성 폴리포스포네이트는 다양한 분야에 유용할 수 있는 내화성 플라스틱을 제공한다. 예를 들면, 본 발명의 폴리포스포네이트는 가용성 폴리포스포네이트와 비교하여 UL 시험에서 더 우수한 성능과 더 낮은 연

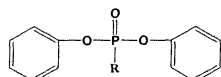
소 시간을 나타내고 드립(drip)을 나타내지 않을 수 있다.

[0034] 본 발명의 추가의 양태는 본 발명의 불용성 폴리포스포네이트 및 본 발명의 불용성 폴리포스포네이트를 포함하는 이들 불용성 폴리포스포네이트를 블렌딩한 다른 엔지니어링 플라스틱으로부터 제조된 제조품을 포함한다. 예를 들면, 불용성 폴리포스포네이트 및 중합체 블렌드는 피복물로서 사용될 수 있거나, 이들은 프리-스탠딩 필름(free-standing film), 섬유, 발포체, 성형된 제품 및 섬유 강화 복합체를 제작하는데 사용될 수 있다.

[0035] 다양한 양태에서, 불용성 폴리포스포네이트의 제조 방법은 적어도 하나 이상의 포스포산 디아릴 에스테르, 하나 이상의 비스페놀 및 임의로 하나 이상의 분지화제를 반응 용기에서 혼합하여 반응 혼합물을 형성하는 단계 및 이들 성분을 중합 반응으로 반응시키는 단계를 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 나트륨 촉매, 예를 들면, 나트륨 페놀레이트를 반응 혼합물에 가할 수 있다. 이러한 양태에서, 포스포늄 촉매는 필요하지 않다. 따라서, 본 발명에 포함된 방법은 페놀레이트 촉매가 일반적으로 포스포늄 촉매와 비교하여 덜 비싼 동시에, 반응 시간이 빠르고 중합체의 수율이 더 높으며 개선된 난연성을 갖기 때문에, 보다 경제적으로 흥미를 둘 수 있다.

[0036] 특정한 양태에서, 반응 성분은 비스페놀에 대하여 포스포산 디아릴 에스테르의 화학양론적 불균형이 존재하도록 혼합될 수 있다. 예를 들면, 일부 양태에서, 반응 혼합물은 비스페놀에 대하여 약 20몰% 과량의 포스포산 디아릴 에스테르에 상응하는 화학양론적 불균형 비율(즉, 몰 비율)을 함유할 수 있고, 다른 양태에서, 반응 혼합물은 비스페놀에 대하여 약 20몰% 미만의 포스포산 디아릴 에스테르의 화학양론적 불균형을 함유할 수 있다. 또 다른 양태에서, 포스포산 디아릴 에스테르는 비스페놀에 비해 약 5몰% 까지 초과할 수 있거나 약 5몰% 까지 적은 양일 수 있다.

[0037] 거의 모든 포스포산 디아릴 에스테르가 본 발명의 양태들의 방법에서 사용될 수 있다. 예를 들면, 일부 양태에서, 포스포산 디아릴 에스테르는 하기 화학식의 화합물일 수 있다.

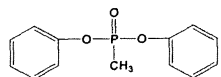


[0038]

[0039] 위의 화학식에서,

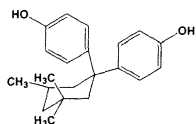
[0040] R은 저급 알킬 지방족 탄화수소, 예를 들면, C₁-C₄ 알킬, C₅-C₁₀ 지환족 또는 C₅-C₁₀ 아릴일 수 있다.

[0041] 예를 들면, 특정한 양태에서, 포스포산 디아릴 에스테르는 메틸디페녹시포스핀 옥사이드일 수 있다:



[0042]

[0043] 유사하게, 본 발명의 다양한 양태의 방법은 임의의 비스페놀과 사용될 수 있다. 예를 들면, 일부 양태의 비스페놀은 4,4'-디하이드록시바이페닐, 4,4'-디하이드록시페닐 설펜, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판(비스페놀 A), 4,4'-디하이드록시페닐 에테르, 9,9-디하이드록시-페닐플루오렌 및 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3,3-디메틸-5-메틸 사이클로헥산(TMC)과 같이 시중에서 구입가능한 것을 포함하지만, 이로써 제한되지 않는다:



[0044]

[0045] 추가로, 2개 이상의 상이한 비스페놀을 사용하여 제조한 공중합체를 또한 본 발명의 일부 양태의 방법을 사용하여 제조할 수 있다. 예를 들면, 특정한 양태에서, 공중합체는 10몰% 이상의 비스페놀 A가 사용되는 비스페놀 배합물을 사용하여 제조할 수 있다.

[0046] 다양한 촉매가 알려져 있고, 본 발명의 양태에서 사용될 수 있으며, 특정 양태에서, 알칼리 촉매, 예를 들면, 나트륨 페놀레이트가 사용될 수 있다. 일부 양태에서, 알칼리 촉매는 1몰 이상의 물, 비스페놀 A의 디나트륨 염 및/또는 다른 나트륨 염과 연관될 수 있다. 반응 혼합물에 제공된 촉매의 양은 다양할 수 있고, 당업자의 범위 내에서 반응에 사용된 촉매의 양을 결정하는 것이 적당하다. 예를 들면, 일부 양태에서, 사용된 촉매의 물 양은 비스페놀 1몰 당 약 0.00004몰 내지 약 0.001몰이다.

[0047] 일부 양태에서, 반응 혼합물은 하나 이상의 분지화제를 추가로 포함할 수 있다. 일반적으로, 분지화제는 2개

이상의 관능성 그룹, 예를 들면, 하이드록실 또는 포스포러스 에스테르를 함유할 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 양태에 유용한 적합한 분지화제는 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에탄, 트리스페닐 포스페이트, 올리고머릭 이소프로파닐 페놀 등을 포함하지만, 이로써 제한되지는 않는다. 특정 양태에서, 분지화제는 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에탄일 수 있다. 제공된 분지화제의 양은 본 발명의 양태에서 다양할 수 있다. 예를 들면, 사용된 분지화제의 몰 양은 비스페놀 1몰 당 약 0.0005몰 내지 약 0.030몰 또는, 일부 양태에서, 약 0.0010몰 내지 약 0.020몰이다.

[0048] 특정한 양태에서, 비스페놀 A를 사용하는 경우, 분지화제로서 작용할 수 있는 여러 하이드록시 그룹을 함유하는 화합물 및 올리고머를 생산하는 2차 반응을 비스페놀 A가 겪을 수 있기 때문에, 분지화제의 첨가 없이 분지형 폴리포스포네이트를 제조할 수 있다. 따라서, 일부 양태에서, 분지화제는 동일반응계에서 형성될 수 있다.

[0049] 중합 반응은 일반적으로 고온에서 용융으로 진공 하에 수행될 수 있고, 반응 온도 및 압력은 반응 과정 동안 하나 이상의 스테이지에서 조절될 수 있다. 예를 들면, 일부 양태에서, 반응 온도는 약 200℃ 내지 약 400℃이고, 다른 양태에서, 반응 온도는 약 250℃ 내지 약 300℃이다.

[0050] 특정 양태에서, 반응은 두 스테이지 이상에서 수행될 수 있다. 제1 스테이지에서, 중합 반응은 적절한 반응 조건하에 반응 혼합물로부터 페놀의 방출이 시작되고 중단되게 진행시킬 수 있다. 이러한 양태에서, 제1 스테이지는 가용성 폴리포스포네이트를 수득할 수 있다. 제2 스테이지 또는 "반응 후(post reaction)"에서, 중합 반응은 페놀 및 다른 단량체의 발생이 재시작되고 중단되는 시간 기간 동안 계속될 수 있다. 제2 스테이지 후, 폴리포스포네이트는 불용성이 된다.

[0051] 일반적으로, 제2 스테이지는 제1 스테이지의 확장일 수 있어 제1 및 제2 스테이지의 반응 조건이 동일하다. 이론과 결부시키고자 하는 것은 아니나, 기간은 가용성 폴리포스포네이트 또는 불용성 폴리포스포네이트의 제조에 영향을 끼칠 수 있다. 예를 들면, 일부 양태에서, 제1 스테이지의 반응 온도는 200℃ 내지 400℃일 수 있고, 압력은 약 760mmHg 내지 약 0.3mmHg 또는 그 미만일 수 있고, 또한 제2 스테이지의 반응 온도는 200℃ 내지 400℃일 수 있고, 압력은 약 760mmHg 내지 약 0.3mmHg 또는 그 미만일 수 있다. 다른 양태에서, 제1 및 제2 스테이지의 반응 온도는 상이할 수 있다. 예를 들면, 제2 스테이지의 반응 온도는 제1 스테이지의 반응 온도와 적어도 동일하거나 그 이상일 수 있고, 제2 스테이지의 압력은 제1 스테이지의 압력과 적어도 동일하거나 그 이하일 수 있다.

[0052] 상기 기재된 바와 같이, 중합 반응은 임의의 시간 동안 수행될 수 있고, 형성된 폴리포스포네이트가 불용성이 되는 경우 종결될 수 있다. 폴리포스포네이트가 불용성이 되는데 필요한 시간은 다양할 수 있고, 반응 조건 및/또는 반응의 규모에 따라 좌우될 수 있다. 예를 들면, 낮은 온도 및/또는 높은 압력에서 수행되는 중합 반응은 중합 반응이 더 높은 반응 온도 및/또는 더 낮은 압력에서 수행되는 경우에 비해 더 긴 반응 시간을 필요로 할 수 있다. 일반적으로, 용액 점도에서 변화는 반응 내내 모니터링되어 폴리포스포네이트가 불용성이 되는 시점을 결정할 수 있다. 따라서, 중합 반응이 진행됨에 따라 용액 점도는 폴리포스포네이트가 불용성이 될 때까지 증가할 것이다.

[0053] 보다 특정한 예에서, 출발 물질 2 내지 2.8kg을 포함하는 반응물을 적절한 조건하에 제1 스테이지에서 약 5시간 내지 약 6시간 동안 중합하여 약 0.3 내지 약 0.4의 토크(torque)에 의해 결정되는 점도를 갖는 가용성 폴리포스포네이트를 수득할 수 있다. 그 다음, 동일한 반응물에 대해 약 12시간 내지 약 16시간의 총 반응 시간 동안 동일하거나 유사한 반응 조건 하에 약 7시간 내지 약 10시간의 제2 스테이지의 중합을 수행할 수 있다. 제2 스테이지 동안, 폴리포스포네이트의 점도는 약 12 내지 약 13으로 증가할 수 있다. 상기 제공된 반응 시간은 오직 예일 뿐이다. 반응 시간은, 예를 들면, 출발 물질의 양 및/또는 반응 조건에 따라 다양할 수 있음을 주지한다. 따라서, 2.8kg을 초과하는 출발 물질을 포함하는 반응물은 증가된 제1 및/또는 제2 반응 시간을 필요로 할 수 있고, 유사하게, 반응의 규모가 감소되면, 반응 시간은 감소될 수 있다. 그러나, 일반적으로 반응 시간의 약 2배 이상 증가는 폴리포스포네이트의 용융 점도의 약 10배 이상 증가를 야기할 수 있다. 일부 양태에서, 용융 점도는 제2 스테이지 동안 약 20배 이상 증가할 수 있고, 다른 양태에서, 용융 점도는 제2 스테이지 동안 약 30 내지 40배 증가할 수 있다.

[0054] 중합 반응이 더 긴 시간 동안 수행되기 때문에, 본원에 기재된 양태의 방법에 의해 제조된 폴리포스포네이트는, 폴리포스포네이트가 불용성이 되기 전에 중합 반응이 종결되는 이전에 기재된 폴리포스포네이트 보다 높은 분자량을 가질 수 있다. 추가로, 더 높은 분자량은 이전에 기재된 폴리포스포네이트 보다 더 높은 Tg를 갖고, 가수분해적으로 더 안정한 폴리포스포네이트를 야기할 수 있다.

- [0055] 일반적으로, 상기 기재된 양태의 방법은 염화메틸렌에 통상 용해되는 최신 기술의 폴리포스포네이트와 비교할 경우 탁월한 난연성, 높은 열 안정성 및 우수한 인성을 나타내는 불용성 폴리포스포네이트를 야기할 수 있다. 본원에 기재된 바와 같이 제조된 폴리포스포네이트는 또한 최신 기술의 폴리포스포네이트 보다 개선된 Tg를 나타낼 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 양태에 따라 메틸디페녹시포스핀 옥사이드 및 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판(비스페놀 A)으로부터 제조된 분지형 폴리포스포네이트는 약 100℃ 이상의 Tg를 나타낼 수 있는 반면, 최신 기술 공정에 의해 제조된 폴리포스포네이트는 전형적으로 100℃ 미만의 Tg를 나타낸다. 추가로, 본 발명의 양태의 폴리포스포네이트는 우수한 용융 가공성을 나타낼 수 있고, 이에 따라 불용성 및 용융성 둘 다의 폴리포스포네이트를 제공할 수 있다. 이러한 특성은 현재까지 기재된 중합체에서 입증되지 않은 것이다.
- [0056] 본 발명의 불용성 폴리포스포네이트는 유리한 특성을 가진 중합체 조성물의 제조에서 사용될 수 있다. 예를 들면, 일부 양태에서, 상기 기재된 바와 같이 제조된 불용성 폴리포스포네이트는 하나 이상의 추가의 또는 다른 중합체를 함유하는 중합체 조성물에 포함될 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 "중합체 조성물"은 상기 기재된 바와 같이 제조된 하나 이상의 불용성 폴리포스포네이트 및 하나 이상의 다른 중합체를 포함하는 조성물을 의미할 수 있다. 용어 "다른 중합체"는 임의의 중합체, 예를 들면, 불용성 폴리포스포네이트가 아닌 범용 플라스틱 또는 엔지니어링 플라스틱을 의미할 수 있다. "다른 중합체"의 예는 다양한 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리스티렌(높은 충격 강도의 폴리스티렌을 포함한다), 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리에폭시, 폴리(아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌), 폴리이미드, 폴리아릴레이트, 폴리(아릴렌 에테르), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리(비닐 에스테르), 폴리비닐 클로라이드, 비스말레이미드 중합체, 폴리안하이드라이드, 액정성 중합체, 셀룰로스 중합체 및 공중합체 및 이들의 조합물을 포함하지만, 이로써 제한되지는 않는다.
- [0057] 본 발명의 양태의 중합체 조성물은 당해 분야에 알려진 임의의 방법에 의해 제조할 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 불용성 폴리포스포네이트는 블렌딩, 혼합, 컴파운딩(compounding), 압출 등 또는 이들의 조합을 사용하여 하나 이상의 다른 중합체와 혼합될 수 있다.
- [0058] 일부 양태에서, 본 발명의 불용성 폴리포스포네이트 및 중합체 조성물은 하나 이상의 다른 성분, 예를 들면, 충전재, 유리, 계면활성제, 유기 결합제, 중합체성 결합제, 가교결합제, 커플링제, 드리핑 방지제, 테플론(Teflon), 착색제, 잉크, 염료 및 이들의 조합물을 추가로 포함할 수 있다. 예를 들면, 일부 예시 양태에서, 중합체 조성물은 상기 기재된 바와 같이 제조된 하나 이상의 폴리포스포네이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 유기 섬유 및 테플론을 포함할 수 있다.
- [0059] 이러한 다른 성분은 공지된 방법, 예를 들면, 블렌딩, 혼합, 컴파운딩, 압출 등 또는 이들의 조합에 의해 불용성 폴리포스포네이트 또는 중합체 조성물에 가해질 수 있고, 다른 성분을 불용성 폴리포스포네이트 또는 중합체 조성물의 제조 동안 임의의 시점에서 가해질 수 있다. 예를 들면, 하나 이상의 다른 성분은 불용성 폴리포스포네이트와 하나 이상의 다른 중합체의 혼합 또는 블렌딩 동안 가해질 수 있거나, 다른 성분은 중합체 조성물이 혼합된 후에 가해질 수 있다.
- [0060] 본 발명의 불용성 폴리포스포네이트 또는 중합체 조성물은 다양한 목적을 위하여 사용될 수 있고, 특정 양태에서, 폴리포스포네이트 또는 중합체 조성물은 내화성이 필요한 분야에 적합한 제품을 제조하는데 사용될 수 있다. 예를 들면, 일부 양태에서, 불용성 폴리포스포네이트는 피복물로서 사용될 수 있고, 다른 양태에서, 이들은 프리-스탠딩 필름, 섬유, 발포체, 성형된 제품 및 섬유 강화 복합체와 같은 제품을 제작하는데 사용될 수 있다. 불용성 폴리포스포네이트 또는 중합체 조성물이 섬유 강화 복합체를 제조하는데 사용되는 양태에서, 보강재는, 이로써 제한되지는 않지만, 유리, 탄소, 탄화규소 및 유기 섬유 또는 이들의 조합물을 포함하는 물질로부터 제조된 연속 섬유, 직조 섬유 또는 차프드(chopped) 섬유일 수 있다. 특정한 양태에서, 본원에 기재된 물질은 탁월한 내화성 및 고온 성능을 필요로 하는 자동차 및 전자 산업 분야에 유용할 수 있다.
- [0061] 상기한 본 발명에 대한 요지는 본 발명의 각각의 설명된 양태 또는 본 발명의 모든 실시를 기재함을 의도하지 않는다. 다음 상세한 설명은 특히 이들 양태를 예시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

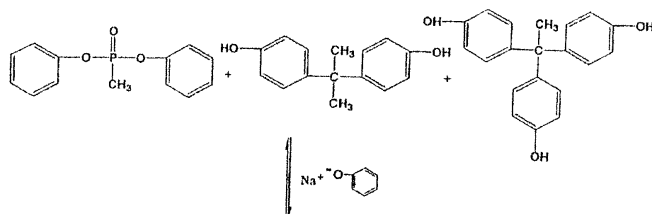
- [0062] 실시예

[0063] 본 발명을 일반적으로 기재하면서, 이의 보다 완전한 이해를 위해 하기 실시예를 기술하며, 이는 본 발명의 설명을 위하여 제공될 뿐, 본 발명의 범위를 제한하지 않는다.

[0064] 실시예 1

[0065] 최신 기술: 페놀레이트 촉매를 사용한 분지형 폴리포스포네이트의 제조

[0066] 하기 반응식을 사용하여 미국 특허 제4,415,719호에 기재된 바와 같이 분지형 폴리포스포네이트를 제조하였다:



[0067] 분지형 폴리포스포네이트

[0068] 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판(비스페놀 A) 33.28g(0.1457몰), 메틸포스포산 디페닐 에스테르 37.07g(0.1493몰), 나트륨 페놀레이트 0.006g(5.16 x 10⁻⁵몰) 및 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에탄(분지화제) 0.459g(1.5 x 10⁻³몰)을 함유하는 반응 혼합물을 제조하였다. 당해 반응 혼합물은 포스포닉 에스테르에 대해 비스페놀 A를 2.4몰% 몰 과량으로 함유하고, 비스페놀 A 1몰 당 나트륨 페놀레이트 3.54 x 10⁻⁴몰을 함유한다. 당해 반응 혼합물을 250℃ 내지 300℃에서 진공하에 약 8시간 동안 가열하였다.

[0069] 분리된 중합체는 실시예 2 및 3에 기재된 중합체만큼 강인하지 않았다. 염화메틸렌 중의 중합체 0.5% 용액은 23℃에서 약 1.09의 상대 점도를 나타내고, 염화메틸렌 용액으로부터 주조된 필름은 낮은 인성 및 황색을 나타내고, DSC에 의해 약 91℃의 Tg를 나타내었다.

[0070] 실시예 2

[0071] 최신 기술: 제EP 04714123.0호에 기재된 바와 같은, 테트라페닐포스포늄 촉매를 사용한 폴리포스포네이트의 제조

[0072] 증류관 및 기계적 교반기가 장착된 12L 반응기에 2,2-비스-(4-하이드록시페닐)프로판(비스페놀 A) 3.329kg, 테트라페닐포스포늄 페놀레이트 촉매 1.2g, 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에탄 89g 및 메틸포스포산 디페닐 에스테르 3.581kg을 넣었다. 페놀(0.224kg)이 메틸포스포산 디페닐 에스테르로부터 발생하고, 반응 혼합물에도 존재한다. 약 14.5시간 동안 압력을 150에서 1.5mmHg로 감소시키면서 혼합물을 250℃ 내지 300℃에서 가열하였다. 용융물의 용액 점도에서의 눈에 띄게 빠른 증가가 반응 마지막 시간에 관찰되었다.

[0073] 증류액 약 3428g을 반응 과정 동안 수집하였다. 폴리포스포네이트를 반응기 중에서 스트랜드로 압출하거나 제립기를 사용하여 과립으로 절단하였다. 반응기 중에서 폴리포스포네이트의 수율은 3560g이고, 10.8% 인을 함유하였다. 폴리포스포네이트는 투명 무색이고 강인하며, 액침 8시간 후 CH₂Cl₂에 완전하게 용해되지 않았다. 중합체는 97℃의 Tg 및 약 65의 LOI(한계 산소 지수)를 나타냈다.

[0074] 실시예 3

[0075] 나트륨 페놀레이트 촉매를 사용한 불용성 폴리포스포네이트의 제조

[0076] 증류관 및 기계적 교반기가 장착된 12L 반응기에 2,2-비스-(4-하이드록시페닐)프로판(비스페놀 A) 3.329kg, 나트륨 페놀레이트 촉매 0.6g, 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에탄 89g 및 메틸포스포산 디페닐 에스테르 3.581kg을 넣었다. 페놀(0.093kg)이 메틸포스포산 디페닐 에스테르로부터 발생하고, 반응 혼합물에도

존재한다. 약 14시간 주기 동안 압력을 150에서 1.5mmHg으로 감소시키면서 혼합물을 250℃ 내지 300℃에서 가열하였다. 용융물의 용액 점도에서의 눈에 띄게 빠른 증가가 반응 마지막 시간에 관찰되었다.

[0077] 증류액 약 3253g을 반응 과정 동안 수집하였다. 폴리포스포네이트를 반응기 중에서 스트랜드로 압출하거나 제립기를 사용하여 과립으로 절단하였다. 반응기 중에서 폴리포스포네이트 수율은 3748g이고, 인의 백분율은 약 10.8%이었다. 폴리포스포네이트는 투명 무색이고 강인하며, 액침 8시간 후 CH_2Cl_2 에 완전하게 용해되지 않았다. 중합체는 100℃의 Tg 및 약 65의 LOI(한계 산소 지수)를 나타냈다.

[0078] 실시예 4

[0079] 최신 기술: 제EP 04714123.0호에 기재된 바와 같이, 테트라페닐포스포늄 촉매를 사용한 폴리포스포네이트의 제조

[0080] 증류관 및 기계적 교반기가 장착된 6L 반응기에 2,2-비스-(4-하이드록시페닐)프로판(비스페놀 A) 1.308kg(5.737몰), 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에탄 35.1g(0.115몰), 증류된 메틸포스포산 디페닐 에스테르 1.467g(5.915몰) 및 테트라페닐포스포늄 페놀레이트와 페놀이 각각 약 70% 및 약 30%로 구성된 착물인 테트라페닐포스포늄 페놀레이트(TPPP) 촉매 450mg을 넣었다. 약 15.25시간 기간 동안 압력을 150에서 1.5mmHg으로 감소시키면서 혼합물을 250℃ 내지 300℃에서 가열하였다. 증류액을 수집하였다. 용융물의 용액 점도에서의 눈에 띄게 빠른 증가가 반응의 마지막 시간에 관찰되었다. 마지막으로, 300℃ 및 110rpm 교반기 속도에서 용융 점도의 척도로서, 13.5 ± 1.5 의 토크가 측정되었다.

[0081] 증류액 약 1238g을 반응 과정 동안 수집하였다. 중합체를 반응기 중에서 물 욕조로 압출하여 후속적으로 펠렛화되는 스트랜드를 형성하였다. 반응기 중에서 중합체의 수율은 1591g이었다. 중합체는 투명 무색이고, 강인하며, 인 함량은 10.8%이고, Tg는 104℃이다. 중합체는 12시간 후 염화메틸렌에 완전히 용해되지 않았다.

[0082] 실시예 5

[0083] 나트륨 페놀레이트 촉매를 사용한 불용성 폴리포스포네이트의 제조

[0084] 증류관 및 기계적 교반기가 장착된 6L 반응기에 2,2-비스-(4-하이드록시페닐)프로판(비스페놀 A) 1.308kg(5.737몰), 나트륨 페놀레이트 촉매 130mg, 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에탄 35.4g(0.115몰) 및 증류된 메틸포스포산 디페닐 에스테르 1.458g(5.879몰)을 넣었다. 약 12.5시간 기간 동안 압력을 150에서 1.5mmHg으로 감소시키면서 혼합물을 250℃ 내지 300℃에서 가열하였다. 증류액을 수집하였다. 용융물의 용액 점도에서의 눈에 띄게 빠른 증가가 반응의 마지막 시간에 관찰되었다. 마지막으로, 300℃ 및 110rpm 교반기 속도에서 용융 점도의 척도로서, 14.6 ± 1.5 의 토크가 측정되었다.

[0085] 증류액 약 1223g을 반응 과정 동안 수집하였다. 중합체를 반응기 중에서 물 욕조로 압출하여 후속적으로 펠렛화되는 스트랜드를 형성하였다. 반응기 중에서 중합체 수율은 1542g이었다. 중합체는 투명 무색이고, 강인하며, 인 함량은 10.8%이고, Tg는 102℃이다. 중합체는 12시간 후 염화메틸렌에 완전히 용해되지 않았다.

[0086] 실시예 6

[0087] 가수분해 안정성의 비교(실시예 1 및 실시예 3)

[0088] 당해 실시예는 본 발명의 불용성 분지형 폴리포스포네이트(실시예 3)의 개선된 가수분해 안정성을 실시예 1의 가용성 분지형 폴리포스포네이트의 것과 비교하여 설명한다.

[0089] 실시예 1 및 실시예 3에 기재된 바와 같이 제조된 폴리포스포네이트의 성형된 샘플(약 2cm x 2cm x 1cm 두께)을 증류수에 넣고, 100℃에서 6시간 동안 가열하였다. 물에 노출하기 전, 샘플은 투명하고, 단일 조각이었다. 노출 후, 실시예 1로부터 성형된 가용성 폴리포스포네이트는 백색으로 서리긴 불투명한 표면을 갖고 아마도 휘발성 물질의 발생으로 인하여 생긴 거품이 보이는 더 작은 몇 조각으로 부서졌다. 작은 조각은 부서지기 쉬웠고, 취급 중 쉽게 파손되었다. 실시예 3으로부터 성형된 불용성 폴리포스포네이트는 한 조각으로 유지되고, 상기 물질의 한 면에 미량의 백화(whitening)를 시각적 투명성의 감소가 거의 없이 나타내었다. 실시예 3의 중합체는 실시예 1의 중합체 보다 우수한 인성, 높은 Tg 및 탁월한 가수분해 안정성을 나타냈다.

[0090] 실시예 7

[0091] 특성의 비교(실시예 2, 실시예 3, 실시예 4 및 실시예 5)

[0092] 표 1에 기재된 결과는 나트륨 페놀레이트 또는 TPPP를 사용하는 불용성 분지형 폴리포스포네이트의 합성의 비교를 나타낸다. 결과의 비교에서, 반응이 나트륨 페놀레이트와 수행되는 경우, 반응이 조금 더 빠르고, 더 높은 용융 점도 및 더 높은 Tg를 나타내고, 두 수치 모두는 더 높은 분자량을 가짐을 나타내고, 중합체의 더 높은 수율을 제공한다. 추가로, 나트륨 페놀레이트는 TPPP 보다 덜 비싸고 덜 휘발성이다.

표 1

폴리포스포네이트 특성에 대한 촉매의 효과

| 반응 정보 | 실시예 2 | 실시예 3 | 실시예 4 | 실시예 5 |
|----------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|-------------------|
| 과량의 단량체 | 4.9 % OH 단량체 | 4.9 % OH 단량체 | 0.1 몰 % DPP | 0.5 몰 % OH 단량체 |
| 분지화제 양 | 2 몰 % | 2 몰 % | 2 몰 % | 2 몰 % |
| 촉매 | TPPP | 나트륨 페놀레이트 | TPPP | 나트륨 페놀레이트 |
| 총 공급량(g) | 7224 | 7092 | 2810 | 2801 |
| 총 반응 시간(h) | 14.5 | 14 | 15.25 | 12.5 |
| 상대 점도 | 불용성 | 불용성 | 불용성 | 불용성 |
| Tg, °C | 97 | 100 | 104±1 | 102±1 |
| 중합체의 수율 | 3560 | 3748 | 1591 | 1542 |
| 100rpm 및 300°C에서의 용융 점도, 토크 * | 36 | 56 | 13.5 | 14.6 |

[0093]

[0094] * 실시예 2 및 3은 실시예 4 및 5와 상이한 반응기에서 제조되었다. 토크를 사용하는 용융 점도의 측정은 장치에 따라 좌우된다. 따라서, 실시예 2 및 3은 서로 비교될 수 있지만 실시예 4 및 5와는 별도로 비교하여야 하고, 실시예 4 및 5는 서로 비교될 수 있지만 실시예 2 및 3과는 별도로 비교하여야 한다.

[0095] 표 2는 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT) 단독, 촉매로서 테트라페닐포스포늄 페놀레이트(TPPP)를 사용하여 실시예 2에 기재된 바와 같이 제조된 분지형 폴리포스포네이트를 포함하는 PBT 블렌드(조성물 1) 및 촉매로서 나트륨 페놀레이트를 사용하여 실시예 3에 기재된 바와 같이 제조된 분지형 폴리포스포네이트를 포함하는 PBT 블렌드(조성물 2) 사이의 비교를 보여준다. 나타낸 이들 결과는 나트륨 페놀레이트를 사용하여 제조된 불용성 분지형 폴리포스포네이트가 TPPP를 사용한 것 보다 우수한 난연성을 나타냄을 지시한다. 이러한 개선된 성능은 나트륨 페놀레이트 촉매를 사용하여 제조된 불용성 분지형 폴리포스포네이트의 증가된 분자량으로 인한 것일 수 있다.

표 2

PBT/폴리포스포네이트 블렌드의 특징

| 조성물 성분 | 조성물 1 | 조성물 2 | PBT |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|
| 30% GF를 포함하는 PBT | 73 % | 73 % | 100 % |
| 실시에 2로부터의 폴리포스포네이트 | 26 % | | |
| 실시에 3으로부터의 폴리포스포네이트 | | 26 % | |
| 테플론 | 0.4 % | 0.4 | |
| K-0160 (C4-염) | 0.6 % | 0.6 % | |
| 특성 | | | |
| 연소 시험 | | | |
| 0.8 mm | V2 | V0 | HB |
| 화염 드립 | 존재 | 부재 | |
| MFI 250°C 10 분 노출/ 2.16 kg 부하, g | 8.34 | 10.6 | 5.0 |
| HDT 1.82 MPa (°C) | 101 | 102 | 194 |

[0096]

[0097]

PBT=(PF300G6, 폴리그램(Polygram)으로부터의 유리 섬유와 혼합된 PBT)

[0098]

K-0160(C4-염) = 퍼플루로부탄설폰산의 칼륨 염 15% 및 마크롤론(Makrolon) 폴리카보네이트 85%를 함유하는 마스터 배치. 블렌드에서 퍼플루로부탄설폰산의 칼륨 염의 총량은 0.09중량%이었다.