



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0133251
 (43) 공개일자 2013년12월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 9/12 (2006.01) *H01B 3/00* (2006.01)
C08K 3/32 (2006.01) *C08L 69/00* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7019277
 (22) 출원일자(국제) 2011년12월22일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2013년07월19일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2011/066881
 (87) 국제공개번호 WO 2012/088435
 국제공개일자 2012년06월28일
 (30) 우선권주장
 61/426,341 2010년12월22일 미국(US)

(71) 출원인
에프알엑스 폴리머스, 인코포레이티드
 미국 매사추세츠주 01824 첼름스포트 턴파이크 로
 드 200
 (72) 발명자
카꿈바 라위노
 미국 매사추세츠주 02139 캠브리지 아파트먼트 3
 아모리 스트리트 124
렌스 안-플린
 미국 매사추세츠주 02118 보스턴 유니트 #8 쇼멧
 애브뉴 486
프라이탁 디터
 독일 47802 크레펠트 하젠하이데 10
 (74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 37 항

(54) 발명의 명칭 **과분지된 올리고머성 포스포네이트 및 이를 포함하는 조성물**

(57) 요약

본 발명은, 하이드록실, 에폭시, 비닐, 비닐 에스테르, 이소프로페닐, 이소시아네이트 그룹, 등으로 말단화된, 축합 공정을 사용하여 제조된, 올리고포스포네이트, 랜덤 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 에스테르) 및 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)를 포함하는 올리고머성 포스포네이트, 특히, 과분지된 올리고포스포네이트에 관한 것이다. 이들 물질은 기타 중합체, 올리고머 또는 단량체 혼합물에 대한 반응성 첨가제로서 사용되어, 용융 가공성을 약화시키지 않고도, 다수의 분야를 위한 중합체의 제조시에 중요한 방염성을 부여할 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

과분지된 올리고포스포네이트들을 포함하는 조성물로서, 각각의 과분지된 올리고포스포네이트는 0.05 내지 약 1.0의 분지도를 갖고, 상기 과분지된 올리고포스포네이트 전체의 약 40% 내지 약 98%는 2개 이상의 반응성 말단 그룹들을 갖는, 과분지된 올리고포스포네이트들을 포함하는 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 반응성 말단 그룹들이 하이드록실 말단 그룹, 에폭시 말단 그룹, 비닐 말단 그룹, 비닐 에스테르 말단 그룹, 이소프로페닐 말단 그룹, 이소시아네이트 말단 그룹, 및 이들의 조합을 포함하는, 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 과분지된 올리고포스포네이트가 올리고포스포네이트, 랜덤 코-올리고(포스포네이트 에스테르), 블록 코-올리고(포스포네이트 에스테르), 랜덤 코-올리고(포스포네이트 카보네이트), 블록 코-올리고(포스포네이트 카보네이트), 또는 이들의 배합물을 포함하는, 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 과분지된 올리고포스포네이트가 약 500g/mol 내지 약 5000g/mol의 수 평균 분자량을 포함하는, 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 과분지된 올리고포스포네이트가 비스페놀로부터 유도된 단위들을 포함하는, 조성물.

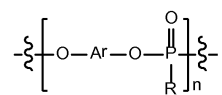
청구항 6

제1항에 있어서, 상기 과분지된 올리고포스포네이트가 분지제로부터 유도된 약 2 내지 약 20개의 단위들을 포함하는, 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 과분지된 올리고포스포네이트가 화학식 I의 단위를 포함하는, 조성물:

화학식 I



상기 화학식 I에서,

Ar은 방향족 그룹이고, -O-Ar-O-는 하나 이상의 아릴 환들을 갖는 디하이드록시 화합물로부터 유도되고;

R은 C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알켄, C₂₋₂₀ 알킨, C₅₋₂₀ 사이클로알킬, 또는 C₆₋₂₀ 아릴이고;

n은 1 내지 약 10의 정수이다.

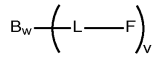
청구항 8

제7항에 있어서, -O-Ar-O-가 하이드로퀴논, 레소르시놀, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 및 4,4'-비스페놀, 페놀프탈레인, 4,4'-티오디페놀, 4,4'-설포닐디페놀, 3,3,5-트리메틸사이클로헥실디페놀, 또는 이들의 조합으로부터 유도되는, 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 과분지된 올리고포스포네이트가 화학식 VII의 구조를 포함하는, 조성물:

화학식 VII



상기 화학식 VII에서,

B는 과분지된 올리고포스포네이트이고;

w는 분지들의 개수이고;

v는 0이 아닌 정수이고;

L은 아릴 그룹, 헤테로아릴 그룹을 포함하는 연결 그룹, 또는 공유 결합이고;

F는 반응성 그룹이다.

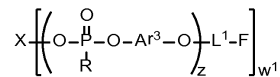
청구항 10

제9항에 있어서, 각각의 F가, 독립적으로, 하이드록실, 카복실산, 아민, 시아네이트, 이소시아네이트, 에폭시, 글리시딜 에테르, 비닐, 비닐 에스테르, 이소프로페닐, 등 및 이들의 조합을 포함하는, 조성물.

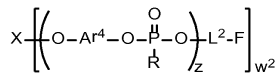
청구항 11

제9항에 있어서, B가 화학식 IX 또는 화학식 X의 구조를 포함하는, 조성물:

화학식 IX



화학식 X



상기 화학식 IX 및 X에서,

각각의 Ar^3 및 Ar^4 는 독립적으로 방향족 그룹이고, 각각의 $-\text{O}-\text{Ar}^3-\text{O}-$ 및 $-\text{O}-\text{Ar}^4-\text{O}-$ 는 하나 이상의 아릴 환들을 갖는 디하이드록시 화합물로부터 유도되고;

각각의 R은, 독립적으로, C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알켄, C_{2-20} 알킨, C_{5-20} 사이클로알킬, 또는 C_{6-20} 아릴이고;

각각의 L^1 및 L^2 은, 독립적으로, 공유 결합이거나 또는 단일 아릴 그룹, 비아릴 그룹, 트리아릴 그룹, 테트라아릴 그룹이고;

각각의 F는, 독립적으로, 반응성 그룹이고;

각각의 X은, 독립적으로, 분지제로부터 유도된 단위이고;

각각의 z은, 독립적으로, 1 내지 약 10의 정수이고;

각각의 w^1 및 w^2 은, 독립적으로, 1 내지 5의 정수이다.

청구항 12

제11항에 있어서, $-\text{O}-\text{Ar}^3-\text{O}-$ 및 $-\text{O}-\text{Ar}^4-\text{O}-$ 가 레소르시놀, 하이드로퀴논, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 및 4,4'-비스페놀, 페놀프탈레인, 4,4'-티오디페놀, 4,4'-설포닐디페놀, 3,3,5-트리메틸사이클로헥실디페놀, 또는 이들의 조합으로부터 유도되는, 조성물.

청구항 13

제11항에 있어서, R이 메틸인, 조성물.

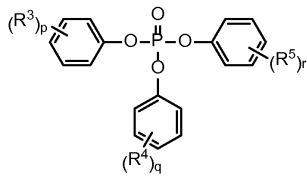
청구항 14

제11항에 있어서, X가 트리아릴 포스페이트 에스테르로부터 유도되는, 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 트리아릴 포스페이트 에스테르가 화학식 VIII의 화합물을 포함하는, 조성물:

화학식 VIII



상기 화학식 VIII에서,

각각의 R³, R⁴, 및 R⁵는, 독립적으로, 수소, C₁-C₄알킬이고;

각각의 p, q, 및 r은, 독립적으로, 1 내지 5의 정수이다.

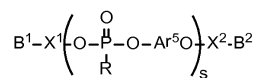
청구항 16

제14항에 있어서, X가 트리페닐 포스페이트로부터 유도되는, 조성물.

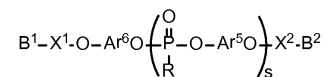
청구항 17

제11항에 있어서, 2개 이상의 X가 화학식 XI의 모이어티(moiety), 화학식 XII의 모이어티, 또는 화학식 XIII의 모이어티 또는 이들의 조합에 의해 연결되는, 조성물:

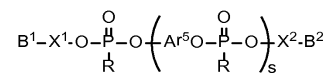
화학식 XI



화학식 XII



화학식 XIII



상기 화학식 XI, XII, 및 XIII에서,

각각의 B¹ 및 B²은, 독립적으로, 화학식 XI 또는 화학식 X의 과분지된 올리고포스포네이트이고;

각각의 Ar⁵ 및 Ar⁶은, 독립적으로, 방향족 그룹이고, 각각의 -O-Ar⁵-O- 및 -O-Ar⁶-O-는 하나 이상의 아릴 환들을 갖는 디하이드록시 화합물로부터 유도되고;

각각의 R은, 독립적으로, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알켄, C₂₋₂₀ 알킨, C₅₋₂₀ 사이클로알킬, 또는 C₆₋₂₀ 아릴이고;

각각의 X¹ 및 X²은, 독립적으로, 분지제로부터 유도된 단위이고;

각각의 s는, 독립적으로, 1 내지 약 10의 정수이다.

청구항 18

포스포네이트 단량체, 분지제, 및 공단량체를 배합하여 단량체 혼합물을 생성시키는 단계(상기 단량체 혼합물은 상기 공단량체를 몰 과량으로 포함하고 상기 분지제를 상기 단량체 혼합물 전체의 약 0.5mol% 내지 약 10mol% 또는 그 이상으로 포함한다);

상기 단량체 혼합물을 가열하는 단계;

상기 단량체 혼합물에 중합 촉매를 첨가하여 반응 혼합물을 생성시키는 단계; 및

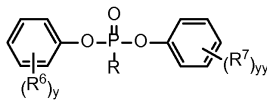
중합 온도를 유지시키는 단계

를 포함하는, 과분지된 올리고포스포네이트의 제조 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 포스포네이트 단량체가 화학식 XIV의 단량체를 포함하는, 방법:

화학식 XIV



상기 화학식 XIV에서,

각각의 R⁶ 및 각각의 R⁷은, 독립적으로, 수소 또는 C₁-C₄알킬이고;

y 및 yy는, 독립적으로, 1 내지 5의 정수이고;

R은 C₁-C₄ 알킬이다.

청구항 20

제18항에 있어서, 상기 포스포네이트 단량체가 디페닐 메틸포스포산, 메틸디페녹시포스핀 옥사이드, 및 이들의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 방법.

청구항 21

제18항에 있어서, 상기 공단량체가 레소르시놀, 하이드로퀴논, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 및 4,4'-비스페놀, 페놀 프탈레인, 4,4'-티오디페놀, 4,4'-설폰디페놀, 3,3,5-트리메틸사이클로헥실디페놀, 및 이들의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 방법.

청구항 22

제18항에 있어서, 상기 중합 촉매가 테트라페닐포스포늄 또는 이의 유도체를, 그리고 테트라아릴 보로하이드라이드, 할라이드, 및 치환되거나 치환되지 않은 페놀레이트 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 테트라페닐 포스포늄과 관련된 음이온을 포함하는, 방법.

청구항 23

제18항에 있어서, 상기 중합 촉매가 테트라페닐포스포늄 페놀레이트를 포함하는, 방법.

청구항 24

제18항에 있어서, 상기 단량체 혼합물 및 중합 촉매를 감압하에 가열하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 25

제18항에 있어서, 상기 가열 단계가 상기 반응 혼합물을 약 100℃ 내지 약 350℃의 온도로 가열하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 26

제18항에 있어서, 페놀의 방출이 멈추는 경우 가열을 중단하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 27

제18항에 있어서, 상기 적어도 하나의 분지체가 트리메산, 피로멜리트산, 트리멜리트산 무수물, 피로멜리트산 무수물, 트리메틸올프로판, 디메틸 하이드록실 테레프탈레이트, 펜타에리트리톨, 플로로글루시놀, 4,6-디메틸-2,4,6-트리-(4-하이드록시 페닐)-2-헵탄, 4,6-디메틸-2,4,6-트리-(4-하이드록시 페닐)-헵탄, 1,3,5-트리-(4-하이드록시 페닐)-벤젠, 1,1,1-트리-(4-하이드록시 페닐)-에탄, 트리-(4-하이드록시 페닐)-페닐 메탄, 2,2-비스-[4,4-비스-(4-하이드록시 페닐)-사이클로헥실]-프로판, 2,4-비스-(4-하이드록시 페닐)이소프로필 페놀, 2,6-비스-(2'-하이드록시-5'-메틸 벤질)-4-메틸 페놀 2-(4-하이드록시 페닐)-2-(2,4-디하이드록시 페놀)-프로판, 테트라-(4-하이드록시 페닐)메탄, 테트라-[4-(4-하이드록시 페닐 이소프로필)페녹시]-메탄, 1,4-비스-(4,4"-디하이드록시 트리페닐 메틸)-벤젠, 및 이들의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 방법.

청구항 28

제18항에 있어서, 상기 단량체 혼합물이 올리고카보네이트, 카보네이트 단량체, 올리고에스테르, 에스테르 단량체, 또는 이들의 배합물을 추가로 포함하는, 방법.

청구항 29

제28항에 있어서, 상기 카보네이트 단량체가 디페닐 카보네이트, 4-3급-부틸페닐-페닐 카보네이트, 디-(4-3급-부틸페닐)카보네이트, 비페닐-4-일-페닐 카보네이트, 디-(비페닐-4-일)카보네이트, 4-(1-메틸-1-페닐에틸)-페닐-페닐 카보네이트, 디-[4-(1-메틸-1-페닐에틸)-페닐]카보네이트, 및 이들의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 방법.

청구항 30

우세하게 하이드록실 말단화된 과분지된 올리고포스포네이트를 제공하는 단계;
 상기 우세하게 하이드록실 말단화된 과분지된 올리고포스포네이트를 유효량의 에피클로로하이드린과 배합하는 단계;
 반응 조건들을 유지하여, 우세하게 에폭시 말단화된 올리고포스포네이트를 생성시키는 단계
 를 포함하는, 과분지된 올리고포스포네이트의 제조 방법.

청구항 31

제30항에 있어서, 상기 우세하게 하이드록실 말단화된 과분지된 올리고포스포네이트가 올리고포스포네이트, 랜덤 코-올리고(포스포네이트 에스테르), 블록 코-올리고(포스포네이트 에스테르), 랜덤 코-올리고(포스포네이트 카보네이트), 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)를 포함하는, 방법.

청구항 32

과분지된 올리고포스포네이트들(각각의 과분지된 올리고포스포네이트는 0.05 내지 약 1.0의 분지도를 갖고, 상기 과분지된 올리고포스포네이트 전체의 약 40% 내지 약 98%는 2개 이상의 반응성 말단 그룹들을 갖는다); 및 엔지니어링 중합체
 를 포함하는, 중합체 조성물.

청구항 33

제32항에 있어서, 상기 엔지니어링 중합체가 폴리카보네이트, 에폭시, 에폭시 유도된 중합체, 폴리에폭시, 벤족 사진, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에스테르, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트), 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 불포화 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리스티렌, 고충격강도 폴리스티렌, 폴리우레아, 폴리우레탄, 폴리포스포네이트, 폴리포스페이트, 폴리(아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌), 폴리이미드, 폴리아릴레이트, 폴리(아릴렌 에테르), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌 설파이드, 폴

리(비닐 에스테르), 폴리비닐 클로라이드, 비스말레이미드 중합체, 폴리무수물(polyanhydride), 액정 중합체, 셀룰로스 중합체, 또는 이들의 배합물을 포함하는, 중합체 조성물.

청구항 34

제32항에 있어서, 충전제, 칩트(chopped) 또는 연속 유리 섬유, 금속 섬유, 유기 섬유, 아라미드 섬유, 탄소 섬유, 탄소 나노섬유, 또는 세라믹 섬유, 계면활성제, 유기 결합제, 중합체성 결합제, 가교결합제, 커플링제, 희석제, 용융 적하방지제(anti-dripping agent), 플루오르화된 폴리올레핀, 실리콘, 윤활제, 금형 이형제, 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트, 조핵제, 대전방지 제제, 전도성 블랙, 탄소 나노튜브, 유기 대전방지제, 폴리알킬렌 에테르, 알킬설포네이트, 퍼플루오로 설펜산, 퍼플루오로부탄 설펜산 칼륨 염, 폴리아미드-함유 중합체, 촉매, 착색제, 잉크, 염료, 산화방지제, 안정제, 금속 포스포네이트, 멜라민 시아누레이트, 멜라민 유도체, 난연제, 또는 이들의 배합물을 추가로 포함하는, 중합체 조성물.

청구항 35

과분지된 올리고포스포네이트들을 포함하는 제조품(article of manufacture)으로서, 각각의 과분지된 올리고포스포네이트는 0.05 내지 약 1.0의 분지도를 갖고, 상기 과분지된 올리고포스포네이트 전체의 약 40% 내지 약 98%는 2개 이상의 반응성 말단 그룹들을 갖는, 과분지된 올리고포스포네이트들을 포함하는 제조품.

청구항 36

제35항에 있어서, 상기 제조품이 플라스틱 위의 코팅, 금속 위의 코팅, 세라믹 위의 코팅, 목제품 위의 코팅, 프리-스탠딩 필름(free-standing film), 섬유, 발포체, 성형품, 섬유 강화된 복합체, 지지 파트(support part), 전기 부품, 전기 연결장치, 라미네이트 기판(laminated board), 라미네이트 회로 기판, 인쇄 배선 라미네이트 기판, 하우징, 전기 디바이스용 서브부품 및 부품, 텔레비전, 컴퓨터, 랩탑 컴퓨터, 프린터, 휴대폰, 비디오 게임기, DVD 플레이어, 및 스테레오로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 제조품.

청구항 37

제35항에 있어서, 상기 제조품이 전기 부품, 전기 연결장치, 인쇄 배선 기판, 인쇄 회로 기판, 텔레비전, 컴퓨터, 랩탑 컴퓨터, 프린터, 복사기, 스캐너, 휴대폰, 비디오 게임기, DVD 플레이어, 스테레오, 디지털 뮤직 플레이어, 휴대용 비디오 플레이어, 또는 터치 스크린에 사용되는 라미네이트 또는 섬유 강화된 복합체인, 제조품.

명세서

기술분야

- [0001] 관련 특허들에 대한 상호참조:
- [0002] 본 출원은 2010년 12월 22일자로 출원되고 발명의 명칭이 "과분지된 하이드록시 및 에폭시 말단화된 올리고포스포네이트, 코-올리고(포스포네이트 에스테르) 및 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)"인 미국 가특허원 제 61/426,341호에 대해 우선권을 주장하며, 이의 전문이 본 명세서에 참조로 인용된다.
- [0003] 정부 이해관계: 해당사항 없음
- [0004] 공동 연구 계약에 관한 당사자: 해당사항 없음
- [0005] 콤팩트 디스크 상에 제출된 자료의 참조에 의한 인용: 해당사항 없음
- [0006] 배경: 해당사항 없음

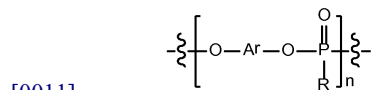
발명의 내용

- [0007] 발명의 요약:
- [0008] 본 발명의 양태들은 과분지된(hyperbranched) 올리고포스포네이트들을 포함하는 조성물을 포함하며, 각각의 과분지된 올리고포스포네이트는 0.05 내지 약 1.0의 분지도를 갖고, 상기 과분지된 올리고포스포네이트 포스포네이트 전체의 약 40% 내지 약 98%는 2개 이상의 반응성 말단 그룹들을 갖는다. 각종 양태들에서, 상기 반응성 말단 그룹은 하이드록실 말단 그룹, 에폭시 말단 그룹, 카복실산 말단 그룹, 아민 말단 그룹, 시아네이트 말단 그룹, 글리시딜 말단 그룹, 비닐 말단 그룹, 비닐 에스테르 말단 그룹, 이소프로페닐 말단 그룹, 이소시아네이

트 말단 그룹, 및 이들의 조합일 수 있고, 특별한 양태들에서, 상기 반응성 말단 그룹은 하이드록실 말단 그룹, 에폭시 말단 그룹, 비닐 말단 그룹, 비닐 에스테르 말단 그룹, 이소프로페닐 말단 그룹, 또는 이소시아네이트 말단 그룹일 수 있다. 몇몇 양태들에서, 과분지된 올리고포스포네이트들을 포함하는 조성물은 직쇄형 또는 약간 분지된 올리고포스포네이트를 추가로 포함할 수 있다.

[0009] 상기 과분지된 올리고포스포네이트는 올리고포스포네이트, 랜덤 코-올리고(포스포네이트 에스테르), 블록 코-올리고(포스포네이트 에스테르), 랜덤 코-올리고(포스포네이트 카보네이트), 블록 코-올리고(포스포네이트 카보네이트), 또는 이들의 배합물을 상기 과분지된 올리고포스포네이트의 각종 부분들(portsions)로 포함할 수 있다. 몇몇 양태들에서, 상기 과분지된 올리고포스포네이트는 약 500g/mol 내지 약 5000g/mol의 수 평균 분자량을 가질 수 있고, 기타 양태들에서, 상기 과분지된 올리고포스포네이트는 약 1500g/mol 내지 약 3000g/mol의 수 평균 분자량을 가질 수 있다. 특정 양태에서, 상기 과분지된 올리고포스포네이트 또는 이의 부분들은 임의의 비스페놀로부터 유도된 단위들일 수 있으며, 몇몇 양태들에서, 이러한 단위는 비스페놀 A로부터 유도될 수 있고, 기타 양태들에서, 상기 과분지된 올리고포스포네이트 또는 이의 부분들은 분지제로부터 유도된 약 2 내지 약 20개의 단위들일 수 있다. 몇몇 양태들에서, 상기 과분지된 올리고포스포네이트 또는 이의 부분들은 화학식 I의 단위들을 포함할 수 있다:

[0010] 화학식 I



[0012] 상기 화학식 I에서, Ar은 방향족 그룹이고, -O-Ar-O-는 레소르시놀, 하이드로퀴논, 또는 비스페놀로부터 유도되고, R은 C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알켄, C₂₋₂₀ 알킨, C₅₋₂₀ 사이클로알킬, 또는 C₆₋₂₀ 아릴이고, n은 1 내지 약 10의 정수이다. 특별한 양태들에서, -O-Ar-O-는 비스페놀 A, 비스페놀 F, 및 4,4'-비스페놀, 페놀프탈레인, 4,4'-티오디페놀, 4,4'-설폰디페놀, 3,3,5-트리메틸사이클로헥실디페놀, 또는 이들의 조합으로부터 유도될 수 있다.

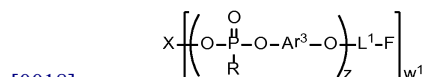
[0013] 특정 양태들에서, 상기 과분지된 올리고포스포네이트 또는 이의 부분들은 화학식 VII의 구조를 포함할 수 있다:

[0014] 화학식 VII

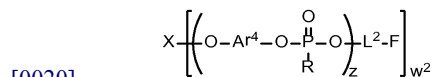


[0016] 상기 화학식 VII에서, B는 과분지된 올리고포스포네이트이고, w는 분지들의 개수이고, v는 0이 아닌 정수이고, L은 아릴 그룹, 헤테로아릴 그룹을 포함하는 연결 그룹(linking group), 또는 공유 결합이고, F는 반응성 그룹이다. 몇몇 양태에서, w는 2 내지 약 10의 정수일 수 있고, v는 1 내지 약 5의 정수일 수 있다. 기타 양태들에서, 각각의 F는, 독립적으로, 하이드록실, 카복실산, 아민, 시아네이트, 이소시아네이트, 에폭시, 글리시딜 에테르, 비닐, 비닐 에스테르, 이소프로페닐, 등 및 이들의 조합일 수 있다. 몇몇 양태들에서, B는 화학식 IX 또는 화학식 X의 구조일 수 있다:

[0017] 화학식 IX



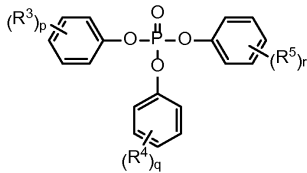
[0019] 화학식 X



[0021] 상기 화학식 IX 및 X에서, 각각의 Ar³ 및 Ar⁴는 독립적으로 방향족 그룹이고, -O-Ar-O-는 하나 이상의 아릴 환들을 갖는 디하이드록시 화합물로부터 유도되고, 각각의 R은, 독립적으로, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알켄, C₂₋₂₀ 알킨, C₅₋₂₀ 사이클로알킬, 또는 C₆₋₂₀ 아릴이고, 각각의 L² 및 L²는, 독립적으로, 공유 결합이거나 또는 단일 아릴 그룹, 비

아릴 그룹, 트리아릴 그룹, 테트라아릴 그룹이고, 각각의 F는, 독립적으로, 반응성 그룹이고, 각각의 X은, 독립적으로, 분지제로부터 유도된 단위이고, 각각의 z는 1 내지 약 10의 정수이고, 각각의 w¹ 및 w²은, 독립적으로, 1 내지 5의 정수이다. 몇몇 양태들에서, -O-Ar³-O- 및 -O-Ar⁴-O-를 포함하는 각각의 -O-Ar-O-는 레소르시놀, 히드로퀴논, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 및 4,4'-비페놀, 페놀프탈레인, 4,4'-티오디페놀, 4,4'-설포닐디페놀, 3,3,5-트리메틸사이클로헥실디페놀, 또는 이들의 조합으로부터 유도될 수 있다. 기타 양태들에서, R은 메틸일 수 있고, 또한 기타 양태들에서, X는 트리아릴 포스페이트 에스테르, 예를 들면, 화학식 VIII의 화합물로부터 유도될 수 있다:

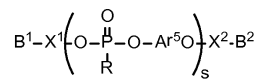
[0022] 화학식 VIII



[0023]

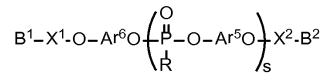
[0024] 상기 화학식 VIII에서, 각각의 R³, R⁴, 및 R⁵는, 독립적으로, 수소, C₁-C₄알킬이고 각각의 p, q, 및 r은, 독립적으로, 1 내지 5의 정수이다. 특정 양태들에서, X는 트리페닐 포스페이트로부터 유도될 수 있다. 추가의 양태들에서, 2개 이상의 X는 화학식 XI의 모이어티(moiety), 화학식 XII의 모이어티, 또는 화학식 XIII의 모이어티 또는 이들의 조합에 의해 연결될 수 있다:

[0025] 화학식 XI



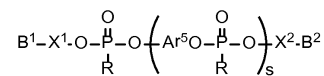
[0026]

[0027] 화학식 XII



[0028]

[0029] 화학식 XIII

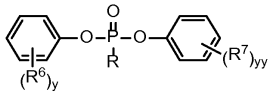


[0030]

[0031] 상기 화학식 XI, XII 및 XIII에서, 각각의 B¹ 및 B²는, 독립적으로, 화학식 XI 또는 화학식 X의 과분지된 올리고포스포네이트이고, 각각의 Ar⁵ 및 Ar⁶은, 독립적으로, 방향족 그룹이고, -O-Ar⁵-O- 및 -O-Ar⁶-O-를 포함하는 -O-Ar-O-는 하나 이상의 아릴 환들을 갖는 디하이드록시 화합물로부터 유도되고, 각각의 R은, 독립적으로, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알켄, C₂₋₂₀ 알킨, C₅₋₂₀ 사이클로알킬, 또는 C₆₋₂₀ 아릴이고, 각각의 X¹ 및 X²은, 독립적으로, 분지제로부터 유도된 단위이고, 각각의 s는, 독립적으로, 1 내지 약 10의 정수이다.

[0032] 기타 양태들은, 포스포네이트 단량체, 분지제, 및 공단량체를 배합하여 단량체 혼합물을 생성시키는 단계(상기 단량체 혼합물은 상기 공단량체를 몰 과량으로 포함하고 상기 분지제를 상기 단량체 혼합물 전체의 약 0.5mol% 내지 약 10mol% 또는 그 이상으로 포함한다), 상기 단량체 혼합물을 가열하는 단계, 상기 단량체 혼합물에 중합 촉매를 첨가하여 반응 혼합물을 생성시키는 단계, 및 중합 온도를 유지시키는 단계를 포함하는, 과분지된 올리고포스포네이트의 제조 방법에 관한 것이다. 몇몇 양태들에서, 상기 포스포네이트 단량체는 화학식 XIV의 단량체일 수 있다:

[0033] 화학식 XIV



[0034]

[0035] 상기 화학식 XIV에서, 각각의 R^6 및 각각의 R^7 은, 독립적으로, 수소 또는 C_1 - C_4 알킬이고, y 및 yy 는, 독립적으로, 1 내지 5의 정수이고, R 은 C_1 - C_4 알킬 또는 C_5 - C_{10} 아틸이다. 특정한 예시적 양태들에서, 상기 포스포네이트 단량체는 디페닐 메틸포스포산, 메틸디페녹시포스핀 옥사이드, 또는 이들의 배합물일 수 있다. 몇몇 양태들에서, 상기 공단량체는 레소르시놀, 하이드로퀴논, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 및 4,4'-비페놀, 페놀프탈레인, 4,4'-티오디페놀, 4,4'-설포닐디페놀, 3,3,5-트리메틸사이클로헥실디페놀, 또는 이들의 조합일 수 있다. 각종 양태들에서, 상기 중합 촉매는 테트라페닐포스포늄 또는 이의 유도체(이는, 예를 들면, 테트라아릴 보로하이드라이드, 할라이드, 또는 치환되거나 치환되지 않은 페놀레이트 그룹일 수 있는 상기 테트라페닐포스포늄과 회합된 음이온을 포함한다)일 수 있고, 몇몇 양태들에서, 상기 중합은 테트라페닐포스포늄 페놀레이트일 수 있다. 특별한 양태들에서, 상기 단량체 혼합물 및 중합 촉매를 가열하는 것은 감압하에 수행될 수 있고, 몇몇 양태들에서, 상기 반응 혼합물을 가열하는 것은 약 100°C 내지 약 350°C에서 수행될 수 있고, 상기 방법에 걸쳐 온도가 당해 범위 내에서 유지될 수 있다. 특정한 양태들은, 페놀의 방출이 멈추면 가열을 중단하는 단계를 포함한다. 각종 양태들에서, 상기 적어도 하나의 분지제는, 예를 들면, 트리메산, 피로멜리트산, 트리멜리트산 무수물, 피로멜리트산 무수물, 트리메틸올프로판, 디메틸 하이드록실 테레프탈레이트, 펜타에리트리톨, 플로로글루시놀, 4,6-디메틸-2,4,6-트리-(4-하이드록시 페닐)-2-헵탄, 4,6-디메틸-2,4,6-트리-(4-하이드록시 페닐)-헵탄, 1,3,5-트리-(4-하이드록시 페닐)-벤젠, 1,1,1-트리-(4-하이드록시 페닐)-에탄, 트리-(4-하이드록시 페닐)-페닐 메탄, 2,2-비스-[4,4-비스-(4-하이드록시 페닐)-사이클로헥실]-프로판, 2,4-비스-(4-하이드록시 페닐)이소프로필 페놀, 2,6-비스-(2'-하이드록시-5'-메틸 벤질)-4-메틸 페놀 2-(4-하이드록시 페닐)-2-(2,4-디하이드록시 페놀)-프로판, 테트라-(4-하이드록시 페닐)메탄, 테트라-[4-(4-하이드록시 페닐 이소프로필)페녹시]-메탄, 1,4-비스-(4,4"-디하이드록시 트리페닐 메틸)-벤젠, 또는 이들의 배합물일 수 있다. 몇몇 양태들에서, 상기 단량체 혼합물은 올리고카보네이트, 카보네이트 단량체, 올리고에스테르, 에스테르 단량체, 또는 이들의 배합물을 추가로 포함할 수 있고, 이러한 양태들에서, 상기 카보네이트 단량체는, 예를 들면, 디페닐 카보네이트, 4-3급-부틸 페닐-페닐 카보네이트, 디-(4-3급-부틸페닐)카보네이트, 비페닐-4-일-페닐 카보네이트, 디-(비페닐-4-일)카보네이트, 4-(1-메틸-1-페닐에틸)-페닐-페닐 카보네이트, 디-[4-(1-메틸-1-페닐에틸)-페닐]카보네이트, 또는 이들의 배합물일 수 있다.

[0036] 기타 양태들은, 우세하게 하이드록실 말단화된(terminated) 과분지된 올리고포스포네이트를 제공하는 단계, 상기 우세하게 하이드록실 말단화된 과분지된 올리고포스포네이트를 유효량의 에피클로로하이드린과 배합하는 단계, 및 반응 조건들을 유지하여, 우세하게 에폭시 말단화된 올리고포스포네이트를 생성시키는 단계를 포함하는, 과분지된 올리고포스포네이트의 제조 방법을 포함한다. 상기 유효량의 에피클로로하이드린은 양태들 중에서 가변적일 수 있으며, 에피클로로하이드린에 대한 과분지된 올리고포스포네이트의 비가 약 1:2 내지 약 1:10의 비율 수 있다. 몇몇 양태들에서, 상기 우세하게 하이드록실 말단화된 과분지된 올리고포스포네이트 또는 이의 부분들은 올리고포스포네이트, 랜덤 코-올리고(포스포네이트 에스테르), 블록 코-올리고(포스포네이트 에스테르), 랜덤 코-올리고(포스포네이트 카보네이트), 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)를 포함할 수 있다.

[0037] 기타 양태들은 과분지된 올리고포스포네이트(각각의 과분지된 올리고포스포네이트는 0.05 내지 약 1.0의 분지도를 갖고, 상기 과분지된 올리고포스포네이트 전체의 약 40% 내지 약 98%는 2개 이상의 반응성 말단 그룹들을 갖는다)들 및 엔지니어링 중합체를 포함하는 중합체 조성물에 관한 것이다. 각종 양태들의 상기 엔지니어링 중합체는 폴리카보네이트, 에폭시, 에폭시 유도된 중합체, 폴리에폭시, 벤족사진, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에스테르, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트), 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 불포화 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리스티렌, 고충격강도 폴리스티렌, 폴리우레아, 폴리우레탄, 폴리포스포네이트, 폴리포스페이트, 폴리(아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌), 폴리이미드, 폴리아릴레이트, 폴리(아릴렌 에테르), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리(비닐 에스테르), 폴리비닐 클로라이드, 비스말레이미드 중합체, 폴리무수물(polyanhydride), 액정 중합체, 셀룰로스 중합체, 또는 이들의 배합물을 포함할 수 있다. 몇몇 양태들에서, 상기 중합체 조성물은, 예를 들면, 충전제, 칩트(chopped) 또는 연속 유리 섬유, 금속 섬유, 유기 섬유, 아라미드 섬유, 탄소 섬유, 탄소 나노섬유, 또는 세라믹 섬유, 계면활성제, 유기 결합제, 중합체성 결합제, 가교결합제, 커플링제, 희석제, 용융 적하방지제(anti-dripping agent),

플루오르화된 폴리올레핀, 실리콘, 윤활제, 금형 이형제, 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트, 조핵제, 대전방지 제제, 전도성 블랙, 탄소 나노튜브, 유기 대전방지제, 폴리알킬렌 에테르, 알킬설포네이트, 퍼플루오로 설펜산, 퍼플루오로부터 설펜산 칼륨 염, 폴리아미드-함유 중합체, 촉매, 착색제, 잉크, 염료, 산화방지제, 안정제, 금속 포스포네이트, 멜라민 시아누레이트, 멜라민 유도체, 난연제, 또는 이들의 배합물을 추가로 포함할 수 있다.

[0038] 추가의 양태들은 과분지된 올리고포스포네이트들을 포함하는 제조품(article of manufacture)에 관한 것으로, 각각의 과분지된 올리고포스포네이트는 0.05 내지 약 1.0의 분지도를 갖고, 상기 과분지된 올리고포스포네이트 전체의 약 40% 내지 약 98%는 2개 이상의 반응성 말단 그룹들을 갖는다. 각종 양태들의 제조품은 플라스틱 위의 코팅, 금속 위의 코팅, 세라믹 위의 코팅, 목제품 위의 코팅, 프리-스탠딩 필름(free-standing film), 섬유, 발포체, 성형품, 섬유 강화된 복합체, 지지 파트(support part), 전기 부품, 전기 연결장치, 라미네이트 기판 (laminated board), 라미네이트 회로 기판, 인쇄 배선 라미네이트 기판, 하우징, 전기 디바이스용 서브부품 및 부품, 텔레비전, 컴퓨터, 랩탑 컴퓨터, 프린터, 휴대폰, 비디오 게임기, DVD 플레이어, 및 스테레오일 수 있다. 특정 양태들에서, 상기 제조품은 전기 부품, 전기 연결장치, 인쇄 배선 기판, 인쇄 회로 기판, 텔레비전, 컴퓨터, 랩탑 컴퓨터, 프린터, 복사기, 스캐너, 휴대폰, 비디오 게임기, DVD 플레이어, 스테레오, 디지털 뮤직 플레이어, 휴대용 비디오 플레이어, 터치 스크린, 및 기타 이러한 전자 디바이스들에 사용되는 라미네이트 또는 섬유 강화된 복합체일 수 있다.

[0039] 도면의 설명: 해당사항 없음

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 상세한 설명:

[0041] 위에 기재된 본 발명의 요약은 본 발명의 각각의 예시된 양태 또는 모든 가능한 구현을 기재하고자 하는 것이 아니다. 이어지는 상세한 설명은 이들 양태를 특별히 예시한다.

[0042] 본 발명의 조성물 및 방법을 기재하기 전에, 이들은 가변적일 수 있기 때문에, 이들은 기재된 특별한 조성물, 방법론 또는 프로토콜에 한정되지 않는다는 것이 이해되어야 한다. 또한, 상세한 설명에서 사용되는 전문용어는 특별한 버전들 또는 양태들만을 기재하는 목적을 위한 것이며, 첨부된 특허청구범위에 의해서만 한정될 것인 이들의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니라는 것이 이해되어야 한다.

[0043] 또한, 본 명세서와 특허청구범위에서 사용되는 바와 같이, 단수 형태인 "a", "an" 및 "the"는 별도로 명확하게 지시되지 않는 한 복수 형태를 포함한다는 것이 인지되어야 한다. 별도로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술 및 과학 용어들은 당해 기술 분야의 숙련가에 의해 통상적으로 이해되는 바와 동일한 의미들을 갖는다. 본 명세서에 기재된 임의의 방법들 및 물질들 또는 이들의 등가물이, 밝혀진 양태들의 실시 또는 시험에 사용될 수 있지만, 바람직한 방법들, 디바이스들, 및 물질들이 이제 기재된다.

[0044] "임의의" 또는 "임의로"는 후속적으로 기재되는 사건 또는 환경이 발생하거나 발생하지 않을 수 있음을, 그리고 상기 기재사항이 상기 사건이 발생한 사례들 및 상기 사건이 발생하지 않은 사례들을 포함함을 의미한다.

[0045] "실질적으로 없음"은 후속적으로 기재되는 사건이, 몇몇 양태들에서, 매번 최대 약 10% 미만 발생할 수 있음을, 또는 후속적으로 기재되는 성분이 전체 조성물의 최대 약 10% 미만, 그 중에서, 최대 약 5% 미만, 또한 그 중에서 최대 약 1% 미만일 수 있음을 의미한다.

[0046] 본 명세서에 사용된 용어 "카보네이트"는 이의 통상의 의미, 예를 들면, 2가 네거티브 라디칼 CO를 함유한 탄산의 염 또는 당해 산의 하전되지 않은 에스테르가 제공된다. "디아틸 카보네이트"는 CO 라디칼과 회합된 적어도 2개의 아틸 그룹을 갖는 카보네이트이며, 디아틸 카보네이트의 가장 주요한 예는 디페닐 카보네이트이지만; 디아틸 카보네이트의 정의는 당해 특정 예에 한정되지 않는다.

[0047] 용어 "방향족 디하이드록사이드"는 적어도 2개의 회합된 하이드록실 치환체들을 갖는 임의의 방향족 화합물을 포함한다. "방향족 하이드록사이드"의 예는 하이드로퀴논과 같은 벤젠 디올 및 임의의 비스페놀 또는 비스페놀 함유 화합물들을 포함하지만 이에 한정되지 않는다.

[0048] 용어 "알킬" 또는 "알킬 그룹"은, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, 옥틸, 데실, 테트라데실, 헥사데실, 에이코실, 테트라코실 등과 같지만 이에 한정되지 않는, 분지된 또는 분지되지 않은 탄화수소 또는 탄소수 1 내지 20의 그룹이다. "사이클로알킬" 또는 "사이클로알킬 그룹"은 사이클로펜틸, 사이클

로핵실, 메틸사이클로핵실 등과 같지만 이에 한정되지 않는, 탄소들 모두 또는 이들 중 일부가 환 중에 배열된 분지된 또는 분지되지 않은 탄화수소이다. 용어 "저급 알킬"은 탄소수 1 내지 10의 알킬 그룹을 포함한다.

- [0049] 용어 "아릴" 또는 "아릴 그룹"은 일가 방향족 탄화수소 라디칼, 또는 하나 이상의 융합된 환들로 이루어진 그룹을 의미하며, 여기서, 적어도 하나의 환은 사실상 방향족이다. 아릴은 페닐, 나프틸, 비페닐 환 시스템 등을 포함할 수 있지만 이에 한정되지 않는다. 상기 아릴 그룹은 치환되지 않거나, 알킬, 알케닐, 할라이드, 벤질형, 알킬 또는 방향족 에테르, 니트로, 시아노 등 및 이들의 조합을 포함하지만 이에 한정되지 않는 각종 치환체들로 치환될 수 있다.
- [0050] "치환체"는 화합물 중의 수소를 대체하는 분자 그룹을 의미하며, 트리플루오로메틸, 니트로, 사이노, C₁-C₂₀ 알킬, 방향족 또는 아릴, 할라이드(F, Cl, Br, I), C₁-C₂₀ 알킬 에테르, C₁-C₂₀ 알킬 에스테르, 벤질 할라이드, 벤질 에테르, 방향족 또는 아릴 에테르, 하이드록시, 알콕시, 아미노, 알킬아미노(-NHR'), 디알킬아미노(-NR'R''), 또는 디아릴 알킬포스포네이트의 형성을 방해하지 않는 기타 그룹을 포함할 수 있지만 이에 한정되지 않는다.
- [0051] 본 명세서에 기재된 "아릴올" 또는 "아릴올 그룹"은 아릴 환 위에 하이드록실, OH, 그룹 치환체를 갖는 아릴 그룹이다. 아릴올의 비제한적인 예는 페놀, 나프톨, 등이다. 광범위한 아릴올이 본 발명의 양태들에 사용될 수 있으며 시판중이다.
- [0052] 용어 "알칸올" 또는 "알칸올 그룹"은 적어도 하나의 하이드록실 그룹 치환체를 갖는 탄소수 1 내지 20 또는 그 이상의 알킬을 포함하는 화합물을 의미한다. 알칸올의 예는 메탄올, 에탄올, 1- 및 2-프로판올, 1,1-디메틸에탄올, 헥산올, 옥탄올 등을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 알칸올 그룹은 위에 기재된 치환체들로 임의로 치환될 수 있다.
- [0053] 용어 "알켄올" 또는 "알켄올 그룹"은 적어도 하나의 하이드록실 그룹 치환체를 갖는 탄소수 2 내지 20 또는 그 이상의 알켄을 포함하는 화합물을 의미한다. 상기 하이드록실은 이성체형 배열(시스 또는 트랜스)로 배열될 수 있다. 알켄올은 위에 기재된 하나 이상의 치환체들로 추가로 치환될 수 있고, 본 발명의 몇몇 양태들에서 알칸올 대신 사용될 수 있다. 알켄올은 당해 기술 분야의 숙련자들에게 공지되어 있으며 다수는 용이하게 입수 가능하다.
- [0054] 본 명세서에 사용된 용어 "난연성", "방염성", "내화성인", 또는 "내화성"은 상기 조성물이 적어도 27의 한계 산소 지수(LOI: limiting oxygen index)를 나타냄을 의미한다. 또한 "난연성", "방염성", "내화성인", 또는 "내화성"은 UL 시험(Subject 94)에 따라 잔염 시간을 측정함으로써 시험될 수 있다. 당해 시험에서, 시험된 물질들은 10개의 시험 시편들에서 수득된 결과들을 바탕으로 UL-94 V-0, UL-94 V-1 및 UL-94 V-2의 분류가 제공된다. 간단하게는, 이들 UL-94-V-분류 각각에 대한 기준은 다음과 같다.
- [0055] UL-94 V-0: 발화 불꽃의 제거 후 각각의 시편에 대한 총 불꽃 연소는 10초를 넘지 않아야 하며 5개 시편들에 대한 총 불꽃 연소는 50초를 넘지 않아야 한다. 상기 시험 시편들 중의 어느 것도, 탈지면을 발화시키는 어떠한 용융적하물도 떨어뜨리지 않아야 한다.
- [0056] UL-94 V-1: 발화 불꽃의 제거 후 각각의 시편에 대한 총 불꽃 연소는 30초를 넘지 않아야 하며 5개 시편들에 대한 총 불꽃 연소는 250초를 넘지 않아야 한다. 상기 시험 시편들 중의 어느 것도, 탈지면을 발화시키는 어떠한 용융적하물도 떨어뜨리지 않아야 한다.
- [0057] UL-94 V-2: 발화 불꽃의 제거 후 각각의 시편에 대한 총 불꽃 연소는 30초를 넘지 않아야 하며 5개 시편들에 대한 총 불꽃 연소는 250초를 넘지 않아야 한다. 시험 시편들은 탈지면을 발화시키는 불꽃 입자들을 떨어뜨릴 수 있다.
- [0058] 내화성은 잔염 시간을 측정함으로써 시험될 수도 있다. 이들 시험 방법은, 화염에 노출되는 경우 물질들의 표면 난연성을 측정하기 위해, 규정된 수준의 복사열 에너지에 노출되는 경우 물질들의 표면 난연성을 측정 및 비교하기 위한 실험실 시험 절차를 제공한다. 상기 시험은 평가되는 물질 또는 조립체의, 가능한 정도까지, 대표적인 작은 시편들을 사용하여 수행된다. 불꽃이 표면을 따라 이동하는 속도는 시험되는 상기 물질, 생성물 또는 조립체의 물리적 및 열적 특징들, 시편 장착 방법 및 배향, 화염 및 열 노출의 타입 및 수준, 공기의 이용가능성, 및 주위 외장의 특성들에 좌우된다. 상이한 시험 조건들이 치환되거나 최종 사용 조건들이 변경되는 경우, 측정되는 화염-시험-반응 특징들의 변화를 당해 시험에 의해 또는 당해 시험으로부터 예측하는 것이 항상 가능할 수는 없다. 따라서, 상기 결과는, 당해 절차에 기재된 화염 시험 노출 조건에서만 유효하다.
- [0059] 중합체를 난연성으로 하기 위한 최신 접근은, 브롬화된 화합물들 또는 알루미늄 및/또는 인 함유 화합물들과 같

은 첨가제를 사용해야 한다. 상기 첨가제들을 중합체와 함께 사용하는 것은 이들로부터 제조된 제품의 가공 특징들 및/또는 기계적 성능에 유해한 효과를 가질 수 있다. 또한, 이들 화합물들 중 일부는 독성이며, 시간이 지남에 따라 환경으로 침출될 수 있어, 이들의 사용이 덜 바람직해진다. 몇몇 나라에서, 특정한 브롬화된 첨가제들은 환경적 문제로 인해 사용이 단계적으로 중지되고 있다.

[0060] 본 명세서에 사용된 "분자량"은 상대 점도(n_{rel}) 및/또는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 결정될 수 있다. 중합체의 "상대 점도"는, 공지된 양의 중합체를 용매에 용해시키고, 일정한 온도에서 당해 용액과 순수 용매가 특별하게 고안된 모세관(점도계)을 통해 이동하는 데에 걸리는 시간을 비교함으로써 측정된다. 상대 점도는 중합체의 분자량을 나타내는 측정치이다. 상대 점도의 감소는 분자량의 감소를 나타내고, 분자량의 감소는 강도 및 인성과 같은 기계적 특성들의 손실을 일으킨다는 것은 널리 공지되어 있다. GPC는 중합체의 분자량 및 분자량 분포에 관한 정보를 제공한다. 중합체의 분자량 분포는 (상이한 양의 말단 그룹들로 인한) 열-산화적 안정성, 인성, 용융 유동, 및 내화성, 예를 들면, 연소되는 경우 더 많은 저분자량 중합체 액적과 같은 특성들에 중요한 것으로 공지되어 있다.

[0061] 본 명세서에 사용된 용어 "인성"은, 물질이 응력이 가해지거나 충격이 가해진 경우 파단 또는 파열에 대해 내성인 것을 의미하는 것으로 의도된다. 물질의 인성을 결정하기 위한 각종 표준화된 시험들이 존재한다. 일반적으로, 인성은 필름 또는 성형된 시편을 사용하여 정성적으로 결정된다.

[0062] 본 명세서에 사용된 구문 "전단되는 경우 저점도", "전단 희박(shear thinning)" 또는 유사한 구문은, 물질이 용융되어 예를 들어 특정 타입의 믹서로 인해 접하게 되는 전단력이 가해지는 경우 또는 용융물이 다이로 통해 또는 유사한 오리피스에 갖는 바디를 통해 압력을 받게 되는 경우, 점도가 감소하는 것을 의미하는 것으로 의도된다. 전단 희박 거동은 물질들의 블렌드로 전달될 수 있다. 따라서, 열가소성 물질 단독 또는 열가소성 물질 및 직쇄형 또는 약간 분지된 올리고포스포네이트 또는 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)의 블렌드가 전단 희박을 나타내지 않는 한편, 예를 들면, 과분지된 올리고포스포네이트 또는 코-올리고(포스포네이트 카보네이트) 및 열가소성 물질의 블렌드는 전단 희박을 나타낼 수 있다. 전단 희박은 전단 희박 지수(STI: Shear Thinning Index)와 같은 표준화된 방법을 사용하여 측정될 수 있다. STI는 고rpm 전단에서의 점도에 대한 저rpm 전단에서의 점도의 비를 나타내며, 일반적으로, 낮은 회전 속력에서 약 10배이다. 예를 들면, 저전단은 1rpm일 수 있고 고전단은 10rpm일 수 있다. STI 값이 클수록 물질의 전단 희박은 더 커진다.

[0063] 본 발명의 양태들은 반응성 올리고포스포네이트, 랜덤 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 에스테르), 및 랜덤 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 카보네이트), 이들 올리고머성 포스포네이트의 제조 방법, 상기 올리고머성 포스포네이트 및 또 다른 단량체, 올리고머, 또는 중합체를 포함하는 중합체 조성물, 상기 조성물의 제조 방법, 올리고머성 포스포네이트를 포함하는 제조품, 및 중합체 조성물을 포함하는 제조품에 관한 것이다. 각종 양태들에서, 상기 반응성 올리고포스포네이트, 랜덤 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 에스테르) 및 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)는, 예를 들면, 하이드록실 말단 그룹, 에폭시 말단 그룹, 이소시아네이트 말단 그룹, 비닐 말단 그룹, 비닐 에스테르 말단 그룹, 이소프로페닐 말단 그룹, 등 및 이들의 조합을 같은 반응성 말단 그룹들을 포함할 수 있다. 몇몇 양태들에서, 상기 반응성 말단 그룹은 상기 올리고머성 포스포네이트가 중합체 조성물 중의 기타 단량체, 올리고머, 또는 중합체와 화학적으로 반응하여 가교결합 또는 쇠 연장 또는 이들의 조합으로 이어지는 것을 허용할 수 있다. 예를 들면, 하이드록실 말단 그룹, 에폭시 말단 그룹, 비닐 말단 그룹, 비닐 에스테르 말단 그룹, 이소프로페닐 말단 그룹, 또는 이소시아네이트 말단 그룹과 같은 반응성 말단 그룹은, 알코올, 카복실산 및 이의 염, 무수물, 아실 클로라이드, 에폭사이드, 알데히드, 케톤, 아민, 티올, 그리냐르 시약, 비닐 그룹, 아세틸렌 그룹 및 수산화나트륨, 이의 산 및 염과 같지만 이에 한정되지 않는 관능성 그룹들과 반응할 수 있다. 이들 관능성 그룹을 포함하는 단량체, 올리고머, 또는 중합체가 하이드록실 말단 그룹, 에폭시 말단 그룹, 비닐 말단 그룹, 비닐 에스테르 말단 그룹, 이소프로페닐 말단 그룹, 또는 이소시아네이트 말단 그룹을 갖는 올리고머성 포스포네이트와 배합되는 경우, 가교결합 또는 쇠 연장 또는 이들의 조합이 발생할 수 있다. 이에 따라 반응성 올리고포스포네이트, 랜덤 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 에스테르), 및 랜덤 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)는, 중합체 조성물의 베이직 중합체의 기계적 특징들로부터 손상되지 않으면서, 방연성을 부여할 수 있다.

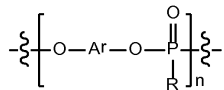
[0064] 이러한 양태들의 올리고머성 포스포네이트는 직쇄형이거나 분지될 수 있고, 특정 양태들에서, 상기 올리고머성 포스포네이트는 과분지될 수 있다. 일반적으로, 올리고머성 포스포네이트에 대한 말단들의 총 개수를 기준으로 하는 반응성 말단 그룹들을 갖는 농도는 높을 수 있다. 예를 들면, 올리고머성 포스포네이트는 반응성 말단 그룹의 말단들의 총 개수의 백분율, 약 80% 내지 100%, 약 85% 내지 약 99%, 또는 약 90% 내지 약 98%를 가질 수

있다. 기타 양태들에서, 올리고머성 포스포네이트의 총 말단들의 90%를 초과하는 것이 반응성 말단 그룹일 수 있다. 기타 양태들의 분지된 또는 과분지된 올리고머성 포스포네이트에 있어서, 반응성 말단 그룹들을 갖는 말단들의 총 개수의 백분율은 약 50% 내지 100%, 약 75% 내지 약 95%, 또는 약 80% 내지 약 90%일 수 있고, 특정 양태들에서, 분지된 또는 과분지된 올리고머성 포스포네이트에 대한 전체 말단들의 80%를 초과하는 것이 반응성 말단 그룹일 수 있다.

[0065] 간결하게 하기 위해, 본 명세서 전체에 걸쳐, 용어 "올리고머성 포스포네이트" "포스포네이트 올리고머" 등은 올리고포스포네이트, 랜덤 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 에스테르), 및 랜덤 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)를 포함하는 본 명세서에 기재된 임의의 타입의 올리고머를 지칭하는 것으로 이해되어야 한다. 이들 용어에 의해 포함되는 이들 올리고머는 직쇄이거나 약간 분지(이는 비교적 적은 개수의 분지들, 예를 들면 올리고머 1개당 1 내지 약 5개의 분지들을 나타낸다)될 수 있거나, 과분지(이는 비교적 많은 개수의 분지들, 예를 들면 5개 이상을 나타낸다)될 수 있다. 개별적인 타입들의 올리고머들이 특정한 예시적 양태들에서 호출될 수 있는 한편, 본 명세서에 기재된 임의의 올리고머성 포스포네이트는 이러한 예시적 양태들에서 사용될 수 있다. 예를 들면, 올리고머성 포스포네이트가 사용되는 예시적 상태는, 올리고포스포네이트, 랜덤 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 에스테르), 및 랜덤 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 카보네이트) 타입 올리고머성 포스포네이트일 수 있는 직쇄형, 약간 분지된, 또는 과분지된 올리고머성 포스포네이트에 의해 수행될 수 있다.

[0066] 본 발명의 양태들은 올리고포스포네이트, 코-올리고(포스포네이트 에스테르), 또는 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)의 타입에 의해 한정되지 않으며, 특정 양태들에서, 상기 올리고포스포네이트, 코-올리고(포스포네이트 에스테르), 또는 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)는 미국 특허 제6,861,499호, 제7,816,486호, 제7,645,850호, 및 제7,838,604호 및 미국 공개공보 제2009/0032770호에 기재되고 청구된 구조들을 가질 수 있고, 이들 각각은 전문이 본 명세서에 참조로 인용된다. 간단하게는, 이러한 올리고머는 디아릴 알킬포스포네이트 또는 디아릴 아릴포스포네이트로부터 유도된 반복 단위들을 포함할 수 있다. 예를 들면, 몇몇 양태들에서, 상기 포스포네이트 올리고머는 화학식 I에 의해 예시된 구조 단위들을 포함한다:

[0067] 화학식 I

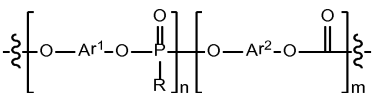


[0068]

[0069] 상기 화학식 I에서, Ar은 방향족 그룹이고, -O-Ar-O-는 레소르시놀, 하이드로퀴논, 및 비스페놀 A, 비스페놀 F와 같은 비스페놀, 및 4,4'-비페놀, 페놀프탈레인, 4,4'-티오디페놀, 4,4'-설폰디페놀, 3,3,5-트리메틸사이클로헥실디페놀, 또는 이들의 조합과 같지만 이에 한정되지 않는, 하나 이상의 임의로 치환된 아릴 환들을 갖는 디하이드록시 화합물로부터 유도될 수 있고, R은 C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알켄, C₂₋₂₀ 알킨, 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.

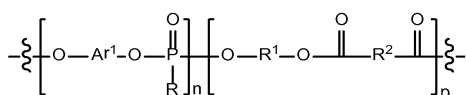
[0070] 기타 양태들에서, 상기 코-올리고(포스포네이트 카보네이트), 또는 코-올리고(포스포네이트 에스테르)는 화학식 II 및 화학식 III 각각의 구조들 또는 이들의 조합과 같지만 이에 한정되지 않는 구조들을 가질 수 있다:

[0071] 화학식 II



[0072]

[0073] 화학식 III



[0074]

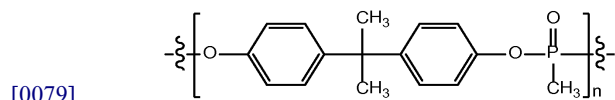
[0075] 상기 화학식 II 및 화학식 III에서, Ar, Ar¹, 및 Ar² 각각은, 독립적으로, 방향족 그룹이고, -O-Ar-O-는 레소르시놀, 하이드로퀴논, 및 비스페놀 A, 비스페놀 F와 같은 비스페놀, 및 4,4'-비페놀, 페놀프탈레인, 4,4'-티오디

페놀, 4,4'-설포닐디페놀, 3,3,5-트리메틸사이클로헥실디페놀, 또는 이들의 조합과 같지만 이에 한정되지 않는, 하나 이상의 임의로 치환된 아릴 환들을 갖는 디하이드록시 화합물로부터 유도될 수 있고, R은 C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알켄, C₂₋₂₀ 알킨, C₅₋₂₀ 사이클로알킬, 또는 C₆₋₂₀ 아릴이고, R¹ 및 R²는 지방족 또는 방향족 탄화수소이고, 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 양태들에서, 각각의 m, n, 및 p는 대략 동일하고 일반적으로 5 초과 또는 15 미만이다.

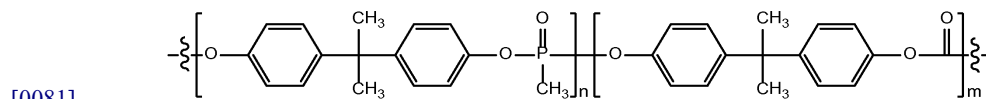
[0076] 용어 "랜덤"에 의해 지칭된 바와 같이, 각종 양태들의 "랜덤 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)" 또는 "랜덤 코-올리고(포스포네이트 에스테르)"의 단량체는 중합체 쇠에 랜덤하게 혼입되어, 상기 올리고머성 포스포네이트 쇠는 교차하는 포스포네이트 및 카보네이트 또는 에스테르 단량체들 또는 짧은 세그먼트들을 포함할 수 있고, 여기서, 여러 개의 포스포네이트 또는 카보네이트 또는 에스테르 단량체들은 방향족 디하이드록사이드에 의해 연결된다. 이들 세그먼트의 길이는 개별적인 랜덤 코-올리고(포스포네이트 카보네이트) 또는 코-올리고(포스포네이트 에스테르) 내에서 가변적일 수 있다.

[0077] 특별한 양태들에서, 상기 Ar, Ar¹, 및 Ar²는 비스페놀 A일 수 있고, R은 랜덤 및 블럭 코-올리고(포스포네이트 카보네이트) 및 코-올리고(포스포네이트 에스테르)를 포함하는 반응성 말단 그룹들을 갖는 올리고머성 포스포네이트를 제공하는 메틸 그룹일 수 있다. 이러한 화합물들은 화학식 IV, 화학식 V, 및 화학식 IV의 구조 및 이들의 조합과 같지만 이에 한정되지 않는 구조들을 가질 수 있다:

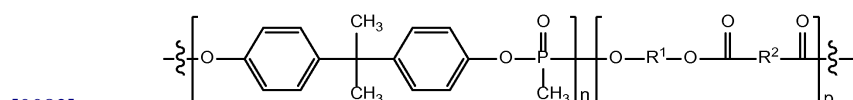
[0078] 화학식 IV



[0080] 화학식 V



[0082] 화학식 VI



[0084] 상기 화학식 IV, 화학식 V, 및 화학식 VI에서, m, n, p, 및 R¹ 및 R² 각각은 위에 기재된 바와 같이 정의된다.

[0085] 이러한 코-올리고(포스포네이트 에스테르), 또는 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)는 블럭 코-올리고(포스포네이트 에스테르), 블럭 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)일 수 있고, 여기서, 각각의 m, n, 및 p는 약 1보다 크고, 상기 공중합체들은 포스포네이트 및 카보네이트 블럭들 또는 포스포네이트 및 에스테르 블럭들의 뚜렷한 반복을 함유한다. 기타 양태들에서, 상기 올리고머성 코-올리고(포스포네이트 에스테르) 또는 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)는 랜덤 공중합체일 수 있고, 여기서, 각각의 m, n, 및 p는 가변적일 수 있고, n은 1 내지 약 20, 1 내지 약 10, 또는 2 내지 약 5의 정수일 수 있고, 여기서, m, n, 및 p의 합계는 1 내지 약 20, 1 내지 약 10, 또는 2 내지 약 5의 정수 또는 이들 범위 사이의 임의의 정수이다.

[0086] 특히 코-올리고(포스포네이트 에스테르), 코-올리고(포스포네이트 카보네이트), 블럭 코-올리고(포스포네이트 에스테르), 및 블럭 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)에 관해, 이론에 결부되지 하지 않으면서, 카보네이트 성분들을 함유하는 올리고머는, 카보네이트 블럭들 또는 랜덤하게 배열된 카보네이트 단량체와 같이, 포스포네이트로부터 단독으로 유도된 올리고머에 개선된 인성을 제공할 수 있다. 이러한 공올리고머는 포스포네이트 올리고머에 걸쳐 더 높은 유리 전이 온도, T_g, 및 더 양호한 열 안정성을 제공할 수도 있다.

[0087] 특정한 양태들의 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)는 적어도 20mol% 디아릴 알킬포스포네이트 또는 임의로 치환된 디아릴 알킬포스포네이트, 하나 이상의 디아릴 카보네이트, 및 하나 이상의 방향족 디하이드록사이드로

부터 합성될 수 있고, 여기서, 상기 고순도 디아릴 알킬포스포네이트의 몰 퍼센트는 에스테르교환반응 성분들의 총량, 즉, 전체 디아릴 알킬포스포네이트 및 전체 디아릴 카보네이트를 기준으로 한다. 마찬가지로, 특정한 양태들의 코-올리고(포스포네이트 에스테르)는 적어도 20mol% 디아릴 알킬포스포네이트 또는 임의로 치환된 디아릴 알킬포스포네이트, 하나 이상의 디아릴 에스테르, 및 하나 이상의 방향족 디하이드록사이드로부터 합성될 수 있고, 여기서, 상기 고순도 디아릴 알킬포스포네이트의 몰 퍼센트는 에스테르교환반응 성분들의 총량을 기준으로 한다.

[0088] 상기 올리고머성 포스포네이트, 랜덤 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 카보네이트) 및 코-올리고(포스포네이트 에스테르)의 포스포네이트 및 카보네이트 함량은 양태들 사이에서 가변적일 수 있고, 양태들은 포스포네이트 및/또는 카보네이트 함량 또는 포스포네이트 및/또는 카보네이트 함량의 범위에 의해 한정되지 않는다. 예를 들면, 몇몇 양태들에서, 상기 코-올리고(포스포네이트 카보네이트) 또는 코-올리고(포스포네이트 에스테르)는 전체 올리고머의 약 1중량% 내지 약 12중량%인 인 함량을 가질 수 있으며, 기타 양태들에서, 상기 인 함량은 전체 올리고머의 약 2중량% 내지 약 10중량%일 수 있다.

[0089] 몇몇 양태들에서, 올리고포스포네이트, 랜덤 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 에스테르) 및 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)의 분자량(폴리스티렌 보정을 기준으로 한 겔 투과 크로마토그래피에 의해 결정된 중량 평균 분자량) 범위는 약 500g/mol 내지 약 18,000g/mol 또는 이들 범위 내의 임의의 값일 수 있다. 기타 양태들에서, 상기 분자량 범위는 약 1500g/mol 내지 약 15,000g/mol, 약 3000g/mol 내지 약 10,000g/mol, 또는 이들 범위 내의 임의의 값일 수 있다. 또한 기타 양태들에서, 상기 분자량 범위는 약 700g/mol 내지 약 9000g/mol, 약 1000g/mol 내지 약 8000g/mol, 약 3000g/mol 내지 약 4000g/mol, 또는 이들 범위 내의 임의의 값일 수 있다.

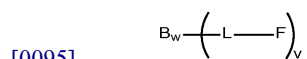
[0090] 각종 양태들의 과분지된 올리고머는 고도로 분지된 구조 및 고도의 관능성(즉, 화학 반응성)을 갖는다. 이러한 과분지된 올리고머의 분지된 구조는 고농도의 말단 그룹을 생성시키며, 거의 모든 분지의 말단에서 하이드록실 말단 그룹, 에폭시 말단 그룹, 비닐 말단 그룹, 비닐 에스테르 말단 그룹, 이소프로페닐 말단 그룹, 이소시아네이트 말단 그룹, 등과 같은 반응성 관능성 그룹을 포함할 수 있다. 몇몇 양태들에서, 상기 과분지된 올리고머는, 직쇄형 올리고머성 포스포네이트와 비교하는 경우, 화학적 및 물리적 특징들의 독특한 배합을 가질 수 있다. 예를 들면, 고도의 분지는 결정화를 방지할 수 있고 이례적으로 채워짐을 유도할 수 있어, 과분지된 올리고머는 특히 전단되는 경우에 유기 용매에 대한 가용성 및 낮은 용액 점도 및 용융 점도를 나타낼 수 있다.

[0091] 몇몇 양태들에서, 상기 과분지된 올리고머는 완벽하게(즉, 전적으로 규칙적으로) 배열되지 않는 분지들을 함유할 수 있다. 예를 들면, 단일 과분지된 올리고머 위의 각종 분지들은 상이한 길이, 관능성 그룹 조성, 등 및 이들의 조합을 가질 수 있다. 결과적으로, 몇몇 양태들에서, 본 발명의 과분지된 올리고머는 넓은 분자량 분포를 가질 수 있다. 기타 양태들에서, 본 발명의 과분지된 올리고머는 거의 동일한 분지들을 포함하며 완벽하게 분지될 수 있으며, 단순분산 분자량 분포를 가질 수 있다.

[0092] 본 발명의 과분지된 올리고머에 대한 분지도는 분자 1개당 분지 그룹의 수 평균 분획, 즉, 말단 그룹들, 분지 단량체 그룹들, 및 직쇄 단량체 단위들의 총 개수에 대한 말단 그룹들 + 분지 단량체 단위들의 비로서 정의될 수 있다. 직쇄 올리고머에 있어서, 분자 1개당 분지 그룹의 수 평균 분획으로 정의된 분지도는 0이고, 이상적인 덴드리머에 있어서, 분지도는 1이다. 과분지된 올리고머는, 직쇄 올리고머의 분지도와 이상적인 덴드리머의 분지도의 사이의 중간인 분지도를 갖는다. 예를 들면, 과분지된 올리고머의 분지도는 약 0.05 내지 약 1, 약 0.25 내지 약 0.75, 또는 약 0.3 내지 약 0.6일 수 있고, 특정 양태들에서, 상기 과분지된 올리고머는 분지 그룹의 수 평균 분획을 약 0.5로 가질 수 있다.

[0093] 본 발명의 과분지된 올리고머는 화학식 VII의 구조에 의해 일반적으로 나타낼 수 있다:

[0094] 화학식 VII



[0096] 상기 화학식 VII 에서, B는 과분지된 올리고머이고, w는 분지들의 개수이고, v는 0이 아닌 정수이고, L은 연결 그룹이고, F는 반응성 그룹이다.

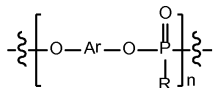
[0097] 연결 그룹(L)은 위에 기재된 올리고포스포네이트, 코-올리고(포스포네이트 에스테르), 또는 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)에 대한 단량체의 화학에 상용성인 임의의 모이어티일 수 있다. 예를 들면, 몇몇 양태들에서, L은 단일 아릴 그룹, 비아릴 그룹, 트리아릴 그룹, 테트라아릴 그룹, 등을 포함하는 아릴 또는 헤테로아릴 그룹

으로부터 유도되는 임의의 단위일 수 있다. 기타 양태들에서, L은 과분지된 올리고머에 직접 관능성 그룹(F)을 연결하는 공유 결합일 수 있고, 또한 기타 양태들에서, L은 분지될 수 있거나 분지되지 않을 수 있는 C₁-C₁₀ 알킬, C₂-C₁₀ 알켄, 또는 C₂-C₁₀ 알킨일 수 있다.

[0098] 연결 그룹(L)은 하나 이상의 관능성 그룹(F)이 과분지된 올리고머의 각각의 분지 말단에 부착되는 것을 허용한다. 몇몇 양태들에서, 각각의 분지 말단은 부착된 연결 그룹을 가질 수 있고, 기타 양태들에서, 과분지된 올리고머(B)의 하나 이상의 분지 말단은 부착된 연결 그룹을 갖지 않을 수 있다. 부착된 연결 그룹이 없는 이러한 분지 말단은 과분지된 올리고머의 단량체 단위와 관련하여 하이드록실 그룹 또는 페놀 그룹에서 말단화될 수 있다. 연결 그룹(L)을 포함하는 분지 말단에 있어서, 각각의 연결 그룹은 0 내지 5 또는 그 이상의 관련된 관능성 그룹을 가질 수 있다. 따라서, 몇몇 양태들에서, 상기 반응성 과분지된 올리고머의 하나 이상의 연결 그룹은 부착된 관능성 그룹들을 갖지 않을 수 있어서, 당해 연결 그룹과 회합된 상기 분지 말단은 실질적으로 비반응성이다. 기타 양태들에서, 상기 반응성 과분지된 올리고머의 하나 이상의 연결 그룹은, 기타 단량체, 올리고머, 또는 중합체와 잠재적으로 반응성인 분지 말단을 제공하는 하나 이상의 부착된 관능성 그룹을 가질 수 있고, 또한 기타 양태들에서, 상기 반응성 과분지된 올리고머의 하나 이상의 연결 그룹은 다중 부착된 관능성 그룹을 가질 수 있다. 예를 들면, 트리아릴 그룹과 회합된 아릴 그룹들 중의 2개는, 과분지된 중합체 또는 올리고머에 연결 그룹을 부착하는 제3 아릴 그룹을 갖는 관능성 그룹(F)을 포함할 수 있다. 관능성 그룹(F)는 양태들 가운데서 가변적일 수 있으며, 또 다른 화학적 모이어티와 반응할 수 있는 임의의 화학적 모이어티일 수 있다. 관능성 그룹(F)의 비제한적인 예는 하이드록실, 카복실산, 아민, 시아네이트, 이소시아네이트, 에폭시, 글리시딜 에테르, 비닐, 등 및 이들의 조합을 포함한다. 본 발명의 반응성 과분지된 올리고머는 에폭시, 무수물, 활성화된 할라이드, 카복실산, 카복실산 에스테르, 이소시아네이트, 알데히드, 비닐, 아세틸렌, 및 실란과 같은 각종 관능성 그룹과 반응성이다. 이들 그룹은 중합체 조성물의 제조에 사용되는 또 다른 단량체, 올리고머, 또는 중합체 위에 존재할 수 있다.

[0099] 위에 제시된 일반적인 구조의 과분지된 올리고머 부분(B)은 과분지된 올리고머를 함유하는 임의의 포스포네이트일 수 있다. 예를 들면, 몇몇 양태들에서, 이러한 과분지된 올리고머는 디아릴 알킬- 또는 디아릴 아릴포스포네이트로부터 유도된 반복 단위들을 포함할 수 있고, 특정 양태들에서, 이러한 과분지된 올리고머는 화학식 I의 단위들을 포함하는 구조를 가질 수 있다:

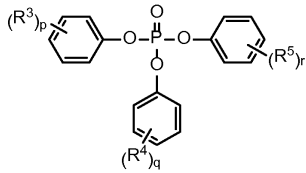
[0100] 화학식 I



[0101] 상기 화학식 I에서, Ar은 방향족 그룹이고, -O-Ar-O-는 레소르시놀, 하이드로퀴논, 및 비스페놀 A, 비스페놀 F와 같은 비스페놀, 및 4,4'-비페놀, 페놀프탈레인, 4,4'-티오디페놀, 4,4'-설포닐디페놀, 3,3,5-트리메틸사이클로헥실디페놀, 또는 이들의 조합과 같지만 이에 한정되지 않는 하나 이상의 임의로 치환된 아릴 환들을 갖는 화합물로부터 유도될 수 있고, R은 C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알켄, C₂₋₂₀ 알킨, 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.

[0103] 이러한 양태의 과분지된 올리고머(B)는 분지제 또는 다관능성 아릴 다관능성 비아릴 그룹, 다관능성 트리아릴 그룹, 다관능성 테트라 아릴, 등으로부터 유도된 단위들을 추가로 포함할 수 있다. 몇몇 양태들에서, 분지제들로부터 유도된 상기 단위들은, 예를 들면, 다관능성 산, 다관능성 글리콜, 또는 산/글리콜 하이브리드로부터 유도될 수 있다. 기타 양태들에서, 상기 과분지된 올리고머성 포스포네이트는 트리 또는 테트라하이드록시 방향족 화합물들 또는 트리아릴 또는 테트라아릴 인산 에스테르, 트리아릴 또는 테트라아릴 카보네이트 또는 트리아릴 또는 테트라아릴 에스테르 또는 이들의 조합, 비제한적으로 예를 들면, 트리메스산, 피로멜리트산, 트리멜리트산 무수물, 피로멜리트산 무수물, 트리메틸올프로판, 디메틸 하이드록실 테레프탈레이트, 펜타에리트리톨, 등 및 이들의 조합으로부터 유도된 단위들을 가질 수 있다. 이들 분지제는 과분지된 올리고머성 포스포네이트 내에 분지 지점들을 제공한다. 특별한 양태들에서, 상기 분지제는, 예를 들면, 화학식 VIII의 트리아릴 포스페이 트와 같은 트리아릴 포스페이 트일 수 있다:

[0104] 화학식 VIII



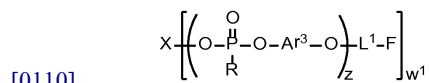
[0105]

[0106] 상기 화학식 VIII에서, 각각의 R³, R⁴, 및 R⁵는, 독립적으로, 수소, C₁-C₄알킬일 수 있고, 각각의 p, q, 및 r은 독립적으로 1 내지 5의 정수이다.

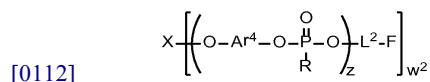
[0107] 분지들의 개수(w)는 분지제로부터 유도된 단위들의 개수에 직접적으로 비례할 수 있으며 약 2 내지 약 20의 임의의 정수일 수 있다. 몇몇 양태들에서, n은 3 이상, 5 이상, 또는 10 이상 또는 이들 범위 내의 임의의 값인 정수일 수 있고, 기타 양태들에서, n은 약 5 내지 약 20, 약 5 내지 약 15, 약 5 내지 약 10, 또는 이들 범위 사이의 임의의 값일 수 있다.

[0108] 특정한 양태들의 반응성 과분지된 포스포네이트는 B가 화학식 IX 또는 화학식 X인 구조를 가질 수 있다:

[0109] 화학식 IX

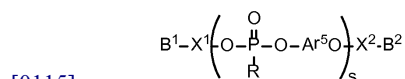


[0111] 화학식 X

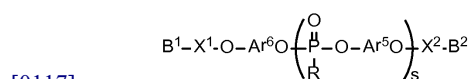


[0113] 상기 화학식 IX 및 X에서, 각각의 Ar³ 및 Ar⁴는, 독립적으로, 방향족 그룹이고, -O-Ar³-O- 및 -O-Ar⁴-O-는 레소르시놀, 하이드로퀴논, 및 비스페놀 A, 비스페놀 F와 같은 비스페놀, 및 4,4'-비페놀, 페놀프탈레인, 4,4'-티오디페놀, 4,4'-설포닐디페놀, 3,3,5,-트리메틸사이클로헥실디페놀, 또는 이들의 조합과 같지만 이에 한정되지 않는, 하나 이상의 임의로 치환된 아릴 환들을 갖는 디하이드록시 화합물로부터 유도될 수 있고, 각각의 L¹ 및 L²는, 독립적으로, 공유 결합이거나, 단일 아릴 그룹, 비아릴 그룹, 트리아릴 그룹, 테트라아릴 그룹, 등을 포함하는 아릴 또는 헤테로아릴 그룹이고, R은 C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알켄, C₂₋₂₀ 알킨, C₅₋₂₀ 사이클로알킬, 또는 C₆₋₂₀ 아릴일 수 있고, z는 1 내지 약 20, 1 내지 약 10, 또는 2 내지 약 5의 정수, 또는 이들 범위 사이의 임의의 정수이고, 각각의 w¹ 및 w²는, 독립적으로, 1 내지 5이다. X는 위에 기재된 임의의 분지제로부터 유도될 수 있다. 몇몇 양태들에서, 개별적인 B에서 X는 동일한 분자일 수 있어서, 화학식 VII 및 화학식 VIII의 구조를 갖는 분지들은 동일한 분지제(X) 분자로부터 연장될 수 있다. 특별한 양태들에서, X는 위에 기재된 화학식 VIII의 트리아릴포스페이트일 수 있다. 기타 양태들에서, 2개 이상의 X는 화학식 XI, 화학식 XII, 또는 화학식 XIII에 예시된 바와 같이 연결될 수 있다:

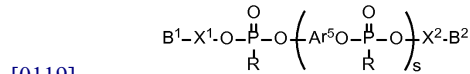
[0114] 화학식 XI



[0116] 화학식 XII

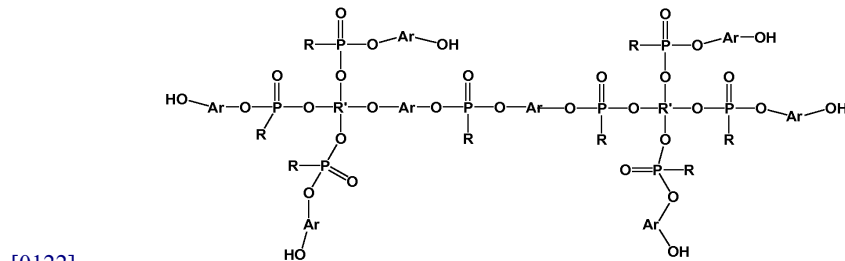


[0118] 화학식 XIII



[0120] 상기 화학식 XI, XII, 및 XIII에서, 각각의 B¹ 및 B²는, 독립적으로, 위에 기재된 과분지된 중합체이고, 각각의 X¹ 및 X²는, 독립적으로, 위에 기재된 분지제이고, 각각의 Ar⁵ 및 Ar⁶은, 독립적으로, 방향족 그룹이고, -O-Ar⁵-O- 및 -O-Ar⁶-O-는 레소르시놀, 하이드로퀴논, 및 비스페놀 A, 비스페놀 F와 같은 비스페놀, 및 4,4'-비스페놀, 페놀프탈레인, 4,4'-티오디페놀, 4,4'-설포닐디페놀, 3,3,5-트리메틸사이클로헥실디페놀 또는 이들의 조합과 같지만 이에 한정되지 않는, 하나 이상의 임의로 치환된 아릴 환들을 갖는 디하이드록시 화합물로부터 유도될 수 있고, 각각의 R은 위에 기재된 바와 같이 정의되고, s는 1 내지 약 20, 1 내지 약 10, 또는 2 내지 약 5의 정수, 또는 이들 사이의 임의의 정수이다. 각종 양태들에서, 개별적인 반응성의 과분지된 올리고머는 올리고머의 부분들이 화학식 I, 및 화학식 VIII 내지 화학식 XIII 중의 임의의 것일 수 있는 구조를 가질 수 있다. 따라서, 양태들은 위에 제공된 화학식들의 임의의 조합을 갖는 반응성의 과분지된 올리고머를 포함한다. 기타 양태들에서, 반응성의 과분지된 올리고머는 위에 제공된 화학식들 중의 1개 또는 2개의 구조로 실질적으로 구성될 수 있다. 예를 들면, 과분지된 올리고머는, 화학식 XI의 구조에 의해 화학식 IX의 분지들과 연결된 분지제(X)로부터 유도된 2개의 단위들로 구성될 수 있거나, 또는 과분지된 올리고머는, 화학식 XI 및 XIII의 구조에 의해 화학식 IX 구조의 분지들과 연결된 3개 또는 4개의 분지제들로 구성될 수 있다. 물론, 위에 논의된 바와 같이, 화학식들의 임의의 조합이 또한 가능하며, 단일 반응성의 과분지된 올리고머에 존재할 수 있다.

[0121] 본 발명의 반응성의 과분지된 올리고머의 예시는 다음과 같다:



[0123] 여기서, Ar은 아릴 또는 헤테로아릴 그룹이고, R은 C₁-C₄ 알킬 그룹 또는 아릴 그룹이고, R'는 알킬이거나 또는 분지제로부터 유도된 방향족 그룹이다.

[0124] 몇몇 양태들에서, 상기 과분지된 올리고포스포네이트, 랜덤 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 에스테르), 및 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)의 분자량 (폴리스티렌 보정을 기준으로 한 겔 투과 크로마토그래피에 의해 결정된 중량 평균 분자량) 범위는 약 500g/mol 내지 약 18,000g/mol 이들 범위 내의 임의의 값일 수 있다. 기타 양태들에서, 상기 분자량 범위는 약 1500g/mol 내지 약 15,000g/mol, 약 3000g/mol 내지 약 10,000g/mol, 또는 이들 범위 내의 임의의 값일 수 있다. 또한 기타 양태들에서, 상기 분자량 범위는 약 700g/mol 내지 약 9000g/mol, 약 1000g/mol 내지 약 8000g/mol, 약 3000g/mol 내지 약 4000g/mol, 또는 이들 범위 내의 임의의 값일 수 있다.

[0125] 상기 과분지된 올리고머성 포스포네이트, 랜덤 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 카보네이트), 및 코-올리고(포스포네이트 에스테르)의 포스포네이트 및 카보네이트 함량은 양태들 사이에서 가변적일 수 있고, 양태들은 포스포네이트 및/또는 카보네이트 함량 또는 포스포네이트 및/또는 카보네이트 함량의 범위에 의해 한정되지 않는다. 예를 들면, 몇몇 양태들에서, 상기 코-올리고(포스포네이트 카보네이트) 또는 코-올리고(포스포네이트 에스테르)는 전체 올리고머의 약 2% 내지 약 12중량%, 2% 내지 약 10중량%, 또는 10중량% 미만의 인 함량을 가질 수 있다.

[0126] 각종 양태들의 반응성 과분지된 올리고머는, 공지된 적정 방법에 의해 결정되는 바와 같은 분지 말단들의 개수를 기준으로 하여, 약 40% 이상 또는 약 50% 이상의 반응성 말단 그룹을 가질 수 있다. 특정 양태들에서, 상기 반응성의 과분지된 올리고머는 공지된 적정 방법에 의해 결정되는 바와 같은 분지 말단들의 개수를 기준으로 하여, 약 75% 이상 또는 약 90% 이상의 반응성 말단 그룹을 가질 수 있다. 추가의 양태들에서, 상기 반응성의 과분지된 올리고머는, 분지 말단들의 개수를 기준으로 하여, 약 40% 내지 약 98%의 반응성 말단 그룹, 약 50% 내

지 약 95%의 반응성 말단 그룹, 또는 약 60% 내지 약 90%의 말단 그룹을 가질 수 있다. 위에 논의된 바와 같이 개별적인 분지 말단들은 하나 이상의 반응성 말단 그룹을 가질 수 있다. 따라서, 몇몇 양태들에서, 상기 반응성의 과분지된 올리고머는 100% 이상의 반응성 말단 그룹을 가질 수 있다. 위에 논의된 바와 같이, 용어 "반응성 말단 그룹"은 또 다른 화학적 모이어티와 반응할 수 있는 분지 말단에서의 임의의 화학적 모이어티를 기술하는 데 사용된다. 다수의 반응성 관능성 그룹이 당해 기술 분야에 공지되어 있으며 본 발명에 포함된다. 특별한 양태들에서, 상기 반응성 말단 그룹은 하이드록실, 에폭시, 비닐, 또는 이소시아네이트 그룹일 수 있다.

[0127] 이론에 결부되지 하지 않으면서, 이들의 과분지된 성질로 인해, 본 발명의 반응성 과분지된 올리고머는 전단되는 경우 직쇄 올리고머성 포스포네이트와 비교하여 낮은 용융 점도를 나타낼 수 있다. 따라서, 본 명세서에 기재된 반응성 과분지된 올리고머는 용융 가공성을 악화시키지 않고도 단량체, 올리고머, 및 중합체와 블렌드될 수 있다. 따라서, 각종 양태들의 과분지된 올리고포스포네이트는 더 양호한 용융성 및 개선된 가공을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 반응성 과분지된 올리고머는 더 큰 분자량을 가질 수 있으며, 직쇄형 올리고머성 포스포네이트를 사용하여 제조된 유사한 조성물들보다 가교결합을 증가시키고 중합체 조성물의 인성을 개선시키는 더 큰 반응성을 제공할 수 있다. 몇몇 양태들에서, 본 발명의 반응성 과분지된 올리고머는 전단 희박을 개선시키기 위해 열경화성물질 중에서 반응성 또는 비반응성 첨가제로서 사용될 수 있다. 예를 들면, 올리고머가 첨가된 중합체의 반응 또는 가교결합 없이 전단 희박을 개선시키기 위해 사용될 수 있는 반응성 말단 그룹을 갖지 않거나 매우 적게 갖도록, 과분지된 올리고머가 제조될 수 있다.

[0128] 직쇄형 및 과분지된 올리고포스포네이트를 포함하는 각종 양태들의 올리고머성 포스포네이트는 고분자량 및/또는 좁은 분자량 분포(즉, 낮은 다분산성)를 나타낼 수 있다. 예를 들면, 몇몇 양태들에서, 상기 올리고머성 포스포네이트는 n_{rel} 또는 GPC에 의해 측정된 약 1,000g/mol 내지 약 18,000g/mol의 중량 평균 분자량 (M_w)을 가질 수 있고, 기타 양태들에서, 상기 올리고머성 포스포네이트는 n_{rel} 또는 GPC에 의해 측정된 약 1,000 내지 약 15,000g/mol의 M_w 를 가질 수 있다. 이러한 양태들에서, 수 평균 분자량(M_n)은 약 1,000g/mol 내지 약 10,000g/mol, 또는 약 1,000g/mol 내지 약 5,000g/mol일 수 있고, 특정 양태들에서 M_n 은 약 1,200g/mol 이상일 수 있다. 이러한 올리고머성 포스포네이트의 좁은 분자량 분포(즉, M_w/M_n)는 몇몇 양태들에서 약 1 내지 약 7일 수 있고 기타 양태들에서 약 1 내지 약 5일 수 있다. 또한 기타 양태들에서, 상기 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)는 약 1.01 내지 약 1.20의 상대 점도(n_{rel})를 가질 수 있다. 이론에 결부되지 하지 않으면서, 본 발명의 올리고머성 포스포네이트의 상대적으로 높은 분자량 및 낮은 분자량 분포는 특성들의 우수한 조합을 부여할 수 있다. 예를 들면, 양태들의 올리고머성 포스포네이트는 상당한 난연성이며, 우수한 가수분해 안정성을 나타내고, 올리고머성 포스포네이트와 배합된 중합체 상에 이러한 특징들을 부여하여 아래에 기재된 바와 같은 중합체 조성물을 제조할 수 있다. 또한, 양태들의 올리고머성 포스포네이트는, 일반적으로, 예를 들면, 양호한 열 및 기계적 특성들을 포함하는 가공 특징들의 뛰어난 조합을 나타낸다.

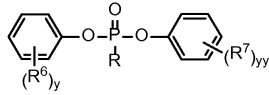
[0129] 몇몇 양태들은 본 발명의 올리고머성 포스포네이트의 제조 방법에 관한 것이다. 위에 기재된 바와 같은 직쇄 올리고머는 일반적으로 미국 특허 제6,861,499호, 제7,816,486호, 제7,645,850호, 및 제7,838,604호 및 미국 공개공보 제2009/0032770호(이들은 참조로 인용된다)에 기재된 방법에 의해 제조될 수 있다. 몇몇 양태들에서, 상기 중합 시간은 상기 올리고머에 혼입된 단량체성 단위들의 개수를 감소시킬 수 있다. 기타 양태들에서, 예를 들면, 방향족 디하이드록시 화합물들, 2가(dihydric) 페놀, 또는 비스페놀과 같은 하이드록실 관능성 그룹을 갖는 단량체성 단위의 몰 과량이 반응 혼합물에 제공되어, 직쇄 올리고머의 말단들 둘 다가 하이드록실 말단 그룹을 함유할 가능성을 증가시킬 수 있다.

[0130] 기타 양태들은 반응성의 과분지된 올리고머의 제조 방법에 관한 것이다. 예를 들면, 각종 양태들에서, 상기 반응성 과분지된 올리고머는, 코-올리고(포스포네이트 카보네이트), 포스포네이트, 공단량체, 및 카보네이트 단량체 또는 올리고머의 경우, 단량체들(예를 들면, 포스포네이트) 및 공단량체의 혼합물을 제공함으로써 제조될 수 있으며, 코-올리고(포스포네이트 에스테르)의 경우, 상기 포스포네이트 및 공단량체는 에스테르 단량체 또는 올리고머와 배합될 수 있다. 상기 반응 혼합물은 위에 기재된 바와 같은 단량체 혼합물, 분지제, 촉매, 및 각종 용매 및 공시약(co-reagent)을 포함할 수 있다. 몇몇 양태들에서, 이들 방법은 상기 반응 혼합물을 가열하는 단계를 포함하고, 기타 양태들에서, 상기 방법은 가열 과정에서 상기 반응 혼합물에 진공을 인가하여 상기 반응의 휘발성 부산물을 제거하는 단계를 포함한다.

[0131] 특정 양태들에서, 상기 단량체 혼합물의 성분들은 양태들 가운데서 가변적일 수 있으며, 합성되는 올리고머 또는 공올리고머의 타입에 좌우될 수 있다. 예를 들면, 특정한 양태들은 포스포산 디아릴 에스테르 또는 디아릴 포스포네이트와 같은 포스포네이트 단량체를 포함한다. 이러한 포스포네이트 단량체는 임의의 구조를 가질 수

있고, 몇몇 양태들에서 화학식 XIV일 수 있다:

[0132] 화학식 XIV



[0134] 상기 화학식 XIV에서, 각각의 R^6 및 각각의 R^7 은 독립적으로 수소, C_1 - C_4 알킬일 수 있고, 각각의 y 및 yy 는 독립적으로 1 내지 5의 정수이고, R은 C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알켄, C_{2-20} 알킨, C_{5-20} 사이클로알킬, 또는 C_{6-20} 아릴일 수 있다. 몇몇 양태들에서, 상기 포스포산 디아릴 에스테르는 디페닐 메틸포스포네이트(DPP) 또는 메틸디페녹시포스핀 옥사이드일 수 있다.

[0135] 이론에 결부되고지 하지 않으면서, 고순도 디아릴 알킬포스포네이트 또는 임의로 치환된 디아릴 알킬포스포네이트, 및 특별한 양태들에서, 고순도 DPP를 본 발명의 올리고머성 포스포네이트의 제조에 사용하는 것은 선행 기술에서 나타난 유사한 중합체 또는 올리고머보다 개선된 특징들을 제공할 수 있다. 디아릴 알킬포스포네이트 또는 임의로 치환된 디아릴 알킬포스포네이트 및 DPP와 관련하여 용어 "고순도"는 약 0.15중량% 미만, 약 0.10 중량% 미만, 특정 양태들에서 약 0.05중량% 미만의 전체 산 성분들을 지칭한다. 이러한 산 성분들은 당해 기술 분야에 공지되어 있으며 인산, 포스포산, 메틸 포스포산, 및 메틸 포스포산 모노 페닐에스테르를 포함할 수 있지만 이에 한정되지 않는다. 본 발명의 랜덤 공중합체의 제조에 사용되는 디아릴 알킬포스포네이트, 임의로 치환된 디아릴 알킬포스포네이트, 또는 DPP가 이러한 산 성분들을 낮은 수준으로 포함하기 때문에, 이들 고순도 포스포네이트 단량체를 사용하여 제조된 올리고머성 포스포네이트는 산성 성분 오염물들을 상당히 감소된 수준으로 포함할 수 있다. 몇몇 양태들에서, 양태들의 상기 올리고머성 포스포네이트는 산성 성분 오염물들을 실질적으로 포함하지 않을 수 있고, 기타 양태들에서, 양태들의 상기 올리고머성 포스포네이트는, 예를 들면, 약 0.15중량% 미만, 약 0.10중량% 미만, 특정 양태들에서, 약 0.05중량% 미만의 전체 산 성분들을 포함할 수 있다.

[0136] 상기 공단량체는 중합 반응에서 위에 기재된 포스포네이트 단량체와 반응할 수 있는 임의의 단량체, 올리고머 또는 중합체일 수 있다. 예를 들면, 몇몇 양태들에서, 상기 공단량체는 방향족 디하이드록시 화합물, 2가 페놀, 비스페놀, 등 또는 이들의 배합물일 수 있다. 이러한 화합물들의 특정한 예는 레소르시놀, 하이드로퀴논, 및 비스페놀 A, 비스페놀 F와 같은 비스페놀, 및 4,4'-비스페놀, 페놀프탈레인, 4,4'-티오디페놀, 4,4'-설포닐디페놀, 3,3,5-트리메틸사이클로헥실디페놀을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 임의의 이러한 화합물 또는 이러한 화합물들의 배합물이 양태들의 방법들에 사용될 수 있다.

[0137] 카보네이트 단량체를 포함하는 양태들에서, 상기 카보네이트 단량체는 당해 기술 분야에 공지된 임의의 이관능성 카보네이트, 또는 이들의 배합물일 수 있다. 몇몇 양태들에서, 상기 카보네이트 단량체는, 디페닐 카보네이트, 4-3급-부틸페닐-페닐 카보네이트, 디-(4-3급-부틸페닐)카보네이트, 비페닐-4-일-페닐 카보네이트, 디-(비페닐-4-일)카보네이트, 4-(1-메틸-1-페닐에틸)-페닐-페닐 카보네이트, 디-[4-(1-메틸-1-페닐에틸)-페닐]카보네이트, 등 및 이들의 배합물과 같지만 이에 한정되지 않는 디아릴 카보네이트 단량체일 수 있다. 특정 양태들에서, 상기 카보네이트 단량체는 디페닐 카보네이트일 수 있다.

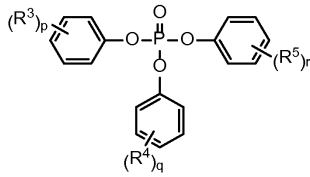
[0138] 각종 양태들의 방법에서 사용된 분지제는 가변적일 수 있고, 별도의 성분으로서 포함될 수 있거나, 중합 촉매의 디하이드록시 화합물과의 작용에 의해 동일 반응계에서 생성될 수 있다. 예를 들면, 동일 반응계 분지제는 스플릿팅(splitting) 또는 프리이스 전위(Fries rearrangement)에 의해 디하이드록시 화합물들로부터 형성될 수 있다. 이론에 결부되고지 하지 않으면서, 위에 기재된 바와 같은 반응 혼합물들 중의 비스페놀 A의 부분은 비스페놀 A 분자로부터 연장되는 반응성 하이드록실 그룹의 개수를 증가시키는 반응을 자발적으로 겪으며 이러한 비스페놀 A 분자들은 분지제로서 기능할 수 있다. 비스페놀 A 및 기타 유사한 방향족 디하이드록시 화합물들은 "스플릿 가능한" 디하이드록시 화합물들로 지칭될 수 있는데, 그 이유는, 이들이, 동일 반응계에서 중축합 조건 하에 분지 종들을 형성하는 이들 반응을 겪을 수 있기 때문이다.

[0139] 몇몇 양태들에서, 상기 분지제는 다관능성 산, 다관능성 글리콜, 또는 산/글리콜하이브리드일 수 있다. 기타 양태들에서, 상기 과분지된 올리고머성 포스포네이트는, 트리메산, 피로멜리트산, 트리멜리트산 무수물, 피로멜리트산 무수물, 트리메틸올프로판, 디메틸 하이드록실 테레프탈레이트, 펜타에리트리톨, 등 및 이들의 배합물과 같지만 이에 한정되지 않는 트리 또는 테트라하이드록시 방향족 화합물 또는 트리아릴 또는 테트라아릴 인산 에스테르, 트리아릴 또는 테트라아릴 카보네이트 또는 트리아릴 또는 테트라아릴 에스테르 또는 이들의 배합물로부터 유도된 단위들을 가질 수 있다. 이러한 분지제들은 과분지된 올리고머성 포스포네이트 내에 분지 지

점들을 제공한다.

[0140] 특별한 양태들에서, 상기 분지체는 트리아릴 포스페이트, 예를 들면, 화학식 VIII의 트리아릴 포스페이트일 수 있다:

[0141] 화학식 VIII



[0142]

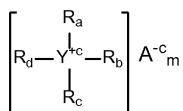
[0143] 상기 화학식 VIII에서, 각각의 R³, R⁴, 및 R⁵는, 독립적으로, 수소, C₁-C₄알킬일 수 있고, 각각의 p, q, 및 r은 독립적으로 1 내지 5의 정수이다. 각종 양태들에서, 상기 분지체는 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에탄, 포스포릭 트리아릴 에스테르, 삼관능성 및 사관능성 카보네이트 또는 에스테르, 등 및 이들의 배합물일 수 있고, 특정한 예시적 양태들에서, 상기 분지체는 트리페닐 포스페이트일 수 있다. 특정 양태들에서, 양태들의 올리고머성 포스포네이트의 제조에 사용되는 트리하이드록시 및 테트라하이드록시 화합물들은 플로로글루시놀, 4,6-디메틸-2,4,6-트리-(4-하이드록시 페닐)-2-헵탄, 4,6-디메틸-2,4,6-트리-(4-하이드록시 페닐)-헵탄, 1,3,5-트리-(4-하이드록시 페닐)-벤젠, 1,1,1-트리-(4-하이드록시 페닐)-에탄, 트리-(4-하이드록시 페닐)-페닐 메탄, 2,2-비스-[4,4-비스-(4-하이드록시 페닐)-사이클로헥실]-프로판, 2,4-비스-(4-하이드록시 페닐)이소프로필 페놀, 2,6-비스-(2'-하이드록시-5'-메틸 벤질)-4-메틸 페놀 2-(4-하이드록시 페닐)-2-(2,4-디하이드록시 페놀)-프로판, 테트라-(4-하이드록시 페닐)메탄, 테트라-[4-(4-하이드록시 페닐 이소프로필)페녹시]-메탄, 1,4-비스-(4,4"-디하이드록시 트리페닐 메틸)-벤젠, 등 및 이들의 배합물 및 혼합물을 포함할 수 있지만 이에 한정되지 않는다.

[0144] 상기 반응에 첨가된 분지체의 양(상기 분지체가 가열 전에 나머지 단량체들과 배합되고, 가열 후에 첨가되는 것이 시작되거나, 둘 다이거나)은 유사할 수 있고 양태들 가운데서 가변적일 수 있다. 각종 양태들에서, 상기 분지체는 약 0.5mol% 또는 약 1mol% 약 10mol% 이하 또는 그 이상의 양으로 제공될 수 있다. 예를 들면, 몇몇 양태들에서, 제공되는 상기 전체 분지체는 1mol% 이상, 2mol% 이상, 3mol% 이상, 4mol% 이상, 5mol% 이상, 6mol% 이상, 7mol% 이상, 8mol% 이상, 9mol% 이상, 또는 10mol% 이상일 수 있다. 몇몇 양태들에서, 방향족 디하이드록시 화합물, 2가 페놀, 비스페놀, 또는 이들의 배합물과 같은 공단량체는 포스포네이트 단량체 및 분지체 전체에 걸쳐 몰 과량으로 상기 단량체 혼합물에 제공될 수 있으며, 양태들에서 카보네이트 성분, 상기 포스포네이트 단량체, 분지체, 및 카보네이트 단량체를 포함한다. 이론에 결부되지 아니하며, 몰 과량의 디하이드록시 화합물은, 하이드록실 말단들을 주로 갖는 올리고머들의 제조를 허용하는, 본 발명의 반응성 과분지된 올리고머 중의 하이드록실 말단들의 개수를 증가시킬 수 있다.

[0145] 양태들의 방법은 일반적으로 촉매를 요구할 수 있으며, 에스테르교환반응 또는 축합을 촉진시키는데 유용한 당해 기술분야에 공지된 임의의 촉매는 본 명세서에 기재된 방법과 관련하여 사용될 수 있다. 예를 들면, 몇몇 양태들에서, 상기 올리고머화 촉매는 촉매들의 혼합물을 포함할 수 있고, 몇몇 경우에, 공촉매(co-catalyst)를 포함할 수 있다. 몇몇 양태들에서, 상기 촉매는, 나트륨 페놀레이트와 같지만 이에 한정되지 않는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 기타 금속 금속 촉매일 수 있다.

[0146] 기타 양태들에서, 본 발명의 방법에 유용한 촉매는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 기타 금속 양이온을 함유하지 않을 수 있다. 이러한 촉매는 축합 반응 과정에서 가열에 의해 기타 휘발성 성분들과 함께 증발, 승화, 또는 열 분해에 의해 제거될 수 있다. 생성된 물질들이 금속을 함유하지 않기 때문에, 반응성 과분지된 올리고머의 추가의 이점은 개선된 가수분해 안정성일 수 있다. 특별한 양태들에서, 이러한 올리고머화 촉매는 화학식 XV의 화합물일 수 있다:

[0147] 화학식 XV



[0148]

- [0149] 상기 화학식 XV에서, Y는 질소, 인, 또는 비소일 수 있고, t_c 는 Y와 회합된 전하를 나타내고, R_a , R_b , R_c , 및 R_d 는 독립적으로 페닐, 3급-부틸, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 또는 기타 그룹일 수 있고, 단, 상기 촉매는 올리고머화 촉매로서 작용하고, A는 페놀레이트, 아세테이트, 보로하이드라이드, 할로젠, 하이드록사이드, 프로피오네이트, 포르메이트, 부티레이트 등과 같지만 이에 한정되지 않는 카운터 음이온이고, $-c$ 는 A와 회합된 전하를 나타낸다. 몇몇 양태들에서, Y는 인이고, R_a , R_b , R_c , 및 R_d 는 페닐이고, 상기 음이온은 페놀레이트 또는 아세테이트이다. 특정 양태들에서, 상기 촉매는, 예를 들면 테트라페닐포스포늄 촉매 또는 유도체와 같은 포스포늄 촉매 및 테트라알릴 보로하이드라이드와 같은 관련된 음이온, 할라이드, 및 치환되거나 치환되지 않은 페놀레이트 그룹일 수 있다. 특별한 양태들에서, 상기 촉매는 테트라페닐포스포늄 페놀레이트일 수 있다.
- [0150] 상기 올리고머화 촉매는 임의의 형태로 첨가될 수 있다. 예를 들면, 상기 촉매는 용매에 용해된 분말과 같은 고체로서 또는 용융물로서 반응 혼합물 또는 단량체 혼합물에 첨가될 수 있다. 이러한 촉매는 올리고머화를 촉진시키기 위해 필요한 임의의 양으로 제공될 수 있으며, 촉매의 양은 반응 속도를 조절하고 분자량을 조절하기 위해 사용될 수 있다. 당해 기술 분야의 숙련가는 본 명세서에 포함되는 상기 방법들에 사용되는 촉매의 적절한 양을 결정할 수 있다. 특정 양태들에서, 사용되는 촉매의 몰량은, 공단량체, 또는 비스페놀의 몰량에 비해, 공단량체 1몰당 약 0.00004몰 내지 약 0.0012몰일 수 있다. 올리고포스포네이트의 분자량의 증가가 바람직한 경우, 촉매의 양, 증기압이 더 낮은 촉매, 또는 용기의 더 낮은 압력이, 분자량의 증가에 사용될 수 있다.
- [0151] 몇몇 양태들에서, 상기 반응은, 올리고머화의 속도를 증가시키기 위해 상기 하나 이상의 촉매에 추가하여 제공될 수 있는 하나 이상의 공-촉매를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 공-촉매는, 예를 들면, 알칼리 금속 염 및 알칼리 토금속 염의 염, 예를 들면, 리튬, 나트륨, 및 칼륨의 수산화물, 알콕사이드, 및 아릴 옥사이드일 수 있다. 특정 양태들에서, 상기 알칼리 금속 염은 수산화물, 알콕사이드, 또는 아릴 옥사이드 염일 수 있고, 몇몇 양태들에서, 상기 공-촉매는 수산화나트륨 및 나트륨 페놀레이트일 수 있다. 제공되는 상기 공-촉매의 양은 가변적일 수 있으며, 예를 들면, 각각의 경우, 각각의 경우 나트륨으로서 계산되는, 사용되는 방향족 디하이드록사이드의 질량을 기준으로 하여 약 $1\mu\text{g}/\text{kg}$ 내지 약 $200\mu\text{g}/\text{kg}$, $5\mu\text{g}/\text{kg}$ 내지 $150\mu\text{g}/\text{kg}$, 특정 양태들에서, 약 $10\mu\text{g}/\text{kg}$ 내지 약 $125\mu\text{g}/\text{kg}$ 일 수 있다. 특정 양태들에서, 본 발명의 상기 올리고머성 포스포네이트는 공-촉매 없이 제조될 수 있다.
- [0152] 일반적으로, 본 명세서에 기재된 방법들은, 포스포네이트 단량체, 공단량체를 포함하는 반응 혼합물 및 촉매가 적합한 반응 온도로 가열되는 가열 단계를 포함한다. 이러한 양태들에서, 상기 반응 혼합물은 상기 반응 혼합물의 성분들이 용융되는 온도로 가열될 수 있고, 상기 반응 혼합물의 용융된 성분들이 교반됨에 따라 올리고머화된다. 따라서, 상기 반응은 "용융물 중에서" 수행된다. 몇몇 양태들에서, 상기 반응 온도는 몇몇 양태들에서, 상기 반응 온도는 약 100°C 내지 약 350°C 일 수 있고, 기타 양태들에서, 상기 반응 온도는 약 200°C 내지 약 310°C 일 수 있다. 추가의 양태들에서, 상기 온도는 상기 반응 동안에 위에 제공된 범위들 내에서 제한 없이 변화될 수 있다.
- [0153] 각종 양태들에서, 본 발명의 상기 올리고머화 방법은 감압하에 수행될 수 있고, 몇몇 양태들에서, 상기 반응 혼합물은 퍼징될 수 있다. 상기 반응 용기의 압력은, 일반적으로, 올리고머화 과정에서 휘발성 반응 생성물, 과량의 시약, 및 휘발성 올리고머화 촉매(예를 들면, 위에 기재된 포스포늄 촉매)를 상기 반응 용기로부터 제거하는 것을 돕기 위해 선택된다. 특정 양태들에서, 상기 압력은, 상기 반응에 의해 생성된 페놀과 같은 휘발성 화합물들의 제거 및 가열을 허용하기 위해 선택될 수 있다. 제한 없이, 상기 압력은 대기압 이상의 압력 내지 대기압 이하의 압력 범위일 수 있고, 당해 기술 분야의 숙련가는, 상기 반응 혼합물의 성분들을 기본으로 하여 당해 효과를 달성하기 위한 적절한 압력을 결정할 수 있다. 더욱 특정한 예시적인 양태에서, 상기 반응 동안 임의의 시간에서의 상기 반응 용기 중의 압력은 약 760mmHg 내지 약 0.05mmHg, 약 500mmHg 내지 약 0.1mmHg, 또는 약 400mmHg 내지 약 0.3mmHg이다.
- [0154] 일반적으로, 과량의 시약들 및 휘발성 반응 생성물들이, 의도된 용도를 위한 바람직한 투명도, T_g , M_w , 상대 점도, 및 다분산성을 갖는 올리고머성 포스포네이트를 제공하기 위한 양으로 상기 용기로부터 제거되는 경우에, 상기 반응은 완결된다. 상기 반응 시간은 반응 온도, 성분들의 농도, 상기 반응 혼합물의 총 용적, 상기 용기로부터의 반응물들의 제거 속도, 촉매의 첨가, 각종 가열 단계들의 포함, 등, 및 이들의 조합을 포함하지만 이에 한정되지 않는 다수의 인자들에 좌우될 수 있다. 올리고머화 동안에, 페놀과 같은 휘발성 화합물들은 방출되며, 감압하에 및/또는 불활성 기체로의 퍼지하에 승온에서 증류 제거될 수 있다. 상기 반응은 요구되는 축합도에 도달할 때까지 지속될 수 있으며, 몇몇 양태들에서, 상기 축합도는 휘발성 화합물들의 방출의 감소 또는 증단을 기준으로 하여 결정될 수 있다. 몇몇 양태들에서, 상기 반응 시간은 약 10시간 미만일 수 있다. 예를

들면, 각종 양태들에서, 상기 반응 시간은 약 3시간 내지 약 8시간, 약 4시간 내지 약 6시간, 또는 이들 사이의 임의의 시간일 수 있다.

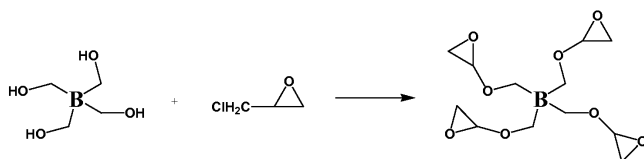
[0155] 각종 양태들은, 올리고머화가 "용융 올리고머화"에 필요한 조건하에서 "용융물 중에서" 수행되는 방법에 관한 것이다. 용융 올리고머화를 위한 반응 조건은 특별히 한정되지 않으며, 용융 올리고머화는 광범위한 조건들에서 수행될 수 있다. 특별한 양태들에서, 용융 올리고머화는, 디아릴 알킬 포스포네이트, 또는 디아릴 카보네이트, 디아릴 에스테르 또는 이의 올리고머와 조합된 디아릴 알킬 포스포네이트와, 하나 이상의 디하이드록시 방향족 공단량체(이는 휘발성 에스테르교환반응 촉매를 갖는다) 사이의 반응을 일으키기 위해 필요한 조건들에 관한 것일 수 있다. 일반적으로, 이러한 반응들은 수분 중에서 무산소 분위기에서 감압 하에 및/또는 예를 들면 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 기체의 퍼지 하에 수행될 수 있다. 이러한 용융 올리고머화 반응을 위한 상기 반응 용기의 온도는 약 100°C 내지 350°C, 또는 특정 양태들에서 200°C 내지 310°C일 수 있다.

[0156] 몇몇 양태들에서, 용융 올리고머화는 위에 기재된 바와 같은 하나 이상의 스테이지들에서 수행될 수 있으며, 특별한 양태들에서, 상기 올리고머화 스테이지들은 추가의 올리고머화 촉매들의 첨가를 포함할 수 있다. 예를 들면, 몇몇 양태들에서, 올리고머화 촉매 및/또는 공-촉매는 하나의 스테이지에서 함께 용융되는 상기 반응 혼합물에 첨가될 수 있으며, 기타 양태들에서, 올리고머화 촉매는 하나의 스테이지에서 반응 혼합물에 첨가될 수 있고 공-촉매는 상이한 스테이지에서 상기 반응 혼합물에 첨가될 수 있다. 또한 기타 양태들에서, 올리고머화 촉매는 연속 또는 반연속 방식으로 상기 반응 혼합물에 첨가될 수 있고, 여기서, 상기 공정의 하나 이상의 스테이지들은 조합되어, 연속 공정을 형성한다. 따라서, 양태들은 올리고머성 포스포네이트, 랜덤 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 에스테르) 및 코-올리고(포스포네이트 카보네이트) 및 과분지된 올리고머성 포스포네이트, 랜덤 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 에스테르) 및 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)의 배치(batch) 또는 연속 유동 공정에서의 제조를 포함한다.

[0157] 또한 기타 양태들에서, 코-올리고(포스포네이트 에스테르) 및 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)는, 포스포산 디아릴 에스테르, 디아릴 카보네이트 또는 디아릴 에스테르 단량체, 및 방향족 디하이드록시 공단량체를 촉매와 합하여 반응 혼합물을 생성시키고 당해 혼합물을 가열함으로써 제조될 수 있다. 상기 단량체들이 올리고머화되는 한편 가열 단계 동안에 분지체가 첨가될 수 있거나 추가의 분지체가 첨가될 수 있다. 추가의 양태들에서, 이들 방법은 분지체의 부재하에 수행되어, 실질적으로 분지되지 않은 올리고머성 포스포네이트, 랜덤 코-올리고(포스포네이트 에스테르) 및 코-올리고(포스포네이트 카보네이트), 및 블록 코-올리고(포스포네이트 에스테르) 및 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)를 제공할 수 있다.

[0158] 일반적으로, 페놀과 같은 상기 반응의 휘발성 부산물들이 상기 반응으로부터 더 이상 방출되지 않는 경우 상기 가열은 중지되지만, 몇몇 양태들에서, 휘발성 부산물들의 방출이 멈춘 후에 제2 가열 단계가 사용될 수 있다. 당해 제2 가열 단계는 불휘발화 단계를 제공할 수 있으며, 여기서, 잔여 단량체, 및 특정 양태들에서, 잔여 공단량체, 및 나머지 휘발성 부산물들은, 올리고포스포네이트, 코-올리고(포스포네이트 에스테르), 또는 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)의 분자량을 증가시키지 않고 제거된다.

[0159] 특정한 양태들은, 우세하게 하이드록실 말단화된 올리고머성 포스포네이트의 말단 그룹이 반응하여 상기 말단 그룹의 조성물을 변화시키는 방법을 포함한다. 예를 들면, 몇몇 양태들에서, 우세하게 하이드록실 말단화된 과분지된 올리고머성 포스포네이트를 유효량의 에피클로로하이드린과 조합함으로써, 우세하게 하이드록실 말단화된 과분지된 올리고머성 포스포네이트는 과분지된 에폭시 말단화된 올리고머성 포스포네이트로 전환될 수 있다. 아래에 예시된 바와 같은 에폭시 말단을 제조하기 위해, 당해 혼합물은, 에피클로로하이드린과 하이드록실 말단과의 반응을 허용하기에 충분한 기간 동안 반응할 수 있다:



[0160] 여기서, B는 하이드록실 말단을 갖는 올리고포스포네이트, 랜덤 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 에스테르) 또는 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)일 수 있는 과분지된 올리고머이다. 간결하게 하기 위해 4개의 하이드록실 말단이 예시되는 한편, 각종 양태들의 과분지된 올리고머는 임의의 개수의 분지들을 포함할 수 있다. 이러한 방법에 의해 제조된 에폭시 말단화된 과분지된 올리고머는 단량체, 올리고머 또는 중합체 위에 존재하는 각종 화학적 관능기들(예를 들면, 알코올, 유기 카복실산 및 염, 무수물, 아실 클로라이드, 알데히드, 케톤, 아

민, 티올, 그리나르 시약, 물, 수산화나트륨 무기 산 및 염)과 반응할 수 있다.

[0162] 몇몇 양태들에서, 압력 및 온도는 올리고머화 반응 동안에 조절되어, 상기 반응 과정에서 2개 이상의 스테이지들을 생성시킬 수 있고, 특정 양태들에서, 반응물 또는 올리고머화 촉매는 이들 스테이지 중의 하나 이상의 스테이지 동안에 상기 반응 혼합물에 첨가될 수 있다. 예를 들면, 몇몇 양태들에서, 상기 반응은 적어도 2개의 스테이지를 가질 수 있으며; 제1 스테이지는 휘발성 화합물들의 생성이 중지되거나 상당히 감소할 때까지 수행되고, 제2 스테이지에서는 휘발성 화합물들의 생성이 최소화된다. 이러한 양태들에서, 상기 제1 스테이지는 약 1시간 내지 약 6시간일 수 있고, 상기 제2 스테이지는 약 1시간 내지 약 6시간일 수 있고, 상기 제1 및 제2 스테이지의 반응 온도는, 독립적으로, 약 100°C 내지 약 350°C일 수 있고, 상기 제1 및 제2 스테이지는 둘 다 감압에서 수행될 수 있다. 이론에 결부되고지 하지 않으면서, 제2 스테이지를 포함하는 방법들은, 1개 스테이지만을 갖는 방법들에서보다 더 양호한 가수분해 안정성을 갖는 올리고머성 포스포네이트를 제조할 수 있다.

[0163] 기타 양태들에서, 상기 방법들은 하나 또는 2개 이상의 스테이지들로 구성될 수 있다. 예를 들면, 몇몇 양태들에서, 반응 온도는 휘발성 화합물들이 생성되는 동안 점진적으로 증가하여, 반응 속도, 휘발성 화합물들의 방출 속도, 및/또는 반응 용기의 압력을 조절할 수 있다. 각각의 개별적인 단계에서, 압력, 온도 또는 압력과 온도 둘 다는 증가하거나 감소될 수 있다. 예를 들면, 몇몇 양태들에서, 제1 단계에서 압력이 일정하게 유지되는 동안 온도가 증가할 수 있고, 제2 단계에서 온도가 일정하게 유지되는 동안 압력이 증가할 수 있다. 제3 단계에서, 동시에 온도가 증가할 수 있고 압력이 감소할 수 있으며, 제4 단계에서, 동시에 온도가 감소할 수 있고 압력이 증가할 수 있다. 양태들은 용기 내의 온도와 압력이 유지되는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 이들 단계는 임의의 순서로 조합될 수 있으며, 기타 예시적인 양태에서, 후가의 유사한 단계들이 양태들의 상기 방법들에 혼입될 수 있다. 반응 단계들 또는 스테이지들의 개수는 한정되지 않으며, 각종 양태들에서, 반응 단계들의 개수는 2 내지 10개, 3 내지 8개일 수 있고, 특정 양태들에서, 5 내지 7개 및 이들 범위 사이의 임의의 개수일 수 있다.

[0164] 몇몇 예시적 양태들에서, 상기 방법의 각각의 단계에 대한 반응 온도는 약 150°C 내지 약 400°C일 수 있고, 기타 양태들에서, 상기 방법의 각각의 단계에 대한 반응 온도는 약 180°C 내지 약 330°C일 수 있다. 이러한 양태들에서, 각각의 단계에 대한 체류 시간은 약 15분 내지 약 6시간일 수 있고, 각각의 단계에 대한 압력은 약 250mbar 내지 약 0.01mbar일 수 있다. 몇몇 양태들에서, 상기 반응 온도는 1개 단계로부터 나머지 단계로까지 증가할 수 있고 상기 압력은 1개 단계로부터 다음 단계로까지 감소할 수 있다.

[0165] 예를 들면, 몇몇 양태들에서, 용융물 중의 방향족 디하이드록사이드, 디아릴 카보네이트, 디아릴 알킬포스포네이트 및 적어도 하나의 촉매의 에스테르교환반응은 바람직하게는 2개 반응 공정에서 수행된다. 제1 스테이지에서, 상기 방향족 디하이드록사이드, 디아릴 카보네이트, 및 디아릴 알킬포스포네이트의 용융은 약 80°C 내지 약 250°C, 약 100°C 내지 약 230°C, 특정 양태들에서, 약 120°C 내지 약 190°C의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 제1 스테이지는 대기압하에 수행될 수 있으며 약 0시간 내지 약 5시간, 몇몇 양태들에서, 약 0.25시간 내지 약 3시간 동안 수행될 수 있다. 용융 후에, 촉매가 상기 용융물에 첨가될 수 있으며; 진공을 인가하고(약 2mmHg 이하), 온도를 증가시키고(약 260°C 이하), 상기 촉매의 부산물로서 제조된 모노페놀을 증류 제거함으로써, 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)가 상기 방향족 디하이드록사이드, 디아릴 카보네이트 및 디아릴 알킬포스포네이트로부터 제조될 수 있다. 이에 따라 제조된 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)는 약 1000 내지 약 18,000, 몇몇 양태들에서, 약 1,000 내지 약 11,000 범위의 평균 분자량 Mw(이는, 팜 산란에 의해 보정된, 페놀/o-디클로로페놀의 동일한 중량의 혼합물 중의 또는 디클로로메탄 중의 상대적인 용액 점도를 측정함으로써 결정된다)를 가질 수 있다. 이러한 양태들에서, 상기 모노페놀의 약 80% 이하는 상기 공정으로부터 회수될 수 있다.

[0166] 제2 스테이지에서, 반응 온도는 약 250°C 내지 320°C 또는 약 270°C 내지 약 295°C로 증가할 수 있고 압력은 약 2mmHg 미만으로 감소할 수 있다. 추가의 부산물 모노페놀은 상기 제2 단계에서 회수될 수 있다. 상기 제2 단계에서 제조된 모노페놀의 양은 상기 제1 단계에서 제조된 모노페놀의 양보다 적을 수 있는데, 그 이유는, 상기 모노페놀은 상기 반응에서 코-올리고(포스포네이트 카보네이트) 중의 말단 그룹의 결과 손실이기 때문이다. 예를 들면, 제조된 모노페놀의 양은 상기 제1 단계에서 제조된 모노페놀의 양의 약 5% 미만, 약 2% 미만, 또는 약 1% 미만일 수 있다.

[0167] 본 발명의 올리고머성 포스포네이트의 제조시 상기 방향족 디하이드록사이드, 디아릴 카보네이트, 디아릴 알킬포스포네이트의 에스테르교환반응 동안에 제거된 모노페놀은, 디아릴 카보네이트 합성에 사용되기 전에 정제되어 단리될 수 있다. 에스테르교환반응 동안에 단리된 조악한 모노페놀은, 그 중에서도, 에스테르교환반응 조건

및 증류 조건에 따라, 디아릴 카보네이트, 디아릴 알킬포스포네이트, 방향족 디하이드록사이드, 살리실산, 이소프로페닐페놀, 페닐 페녹시벤조에이트, 크산톤, 하이드록시모노아릴 카보네이트, 등으로 오염될 수 있다. 정제는 통상의 정제 공정, 예를 들면, 증류 또는 재결정화에 의해 수행될 수 있다. 정제 이후의 모노페놀의 순도는 99% 이상, 99.8% 이상, 또는 99.95% 이상일 수 있다.

[0168] 본 발명의 올리고머성 포스포네이트의 제조 방법은 배치, 반배치, 또는 연속 공정으로서 수행될 수 있다. 이러한 방법들에서 사용되는 반응기들의 구조는, 상기 반응기가 교반, 가열, 감압의 통상의 능력을 갖는 한 특별히 한정되지 않으며, 시약, 용매, 제거 가능한 촉매 및/또는 반응 부산물의 첨가 및 제거를 위한 포트(port)들을 포함한다. 이러한 반응기들은, 올리고머화 동안에 생성된 부산물 하이드록시 방향족 화합물들 또는 페놀 유도된 화합물들의 선택적 제거를 위해, 예를 들면 온도 조절된 컨테이너 또는 콜드 핑거(cold finger)가 장착될 수 있다.

[0169] 각종 양태들의 방법은, 예를 들면, 교반된 탱크, 박막 증발기, 강하막 증발기(falling-film evaporator), 교반된 탱크 캐스캐이드, 압출기, 혼련기, 간단한 디스크 반응기, 고점도 물질용 디스크 반응기, 및 이들의 조합물 중에서 수행될 수 있다. 개별적인 반응 증발기 스테이지들에 적합한 상기 디바이스, 장치 및 반응기는 상기 공정의 과정에 따라 좌우될 수 있으며, 열 교환기, 플레쉬 장치, 분리기, 컬럼, 증발기, 교반된 컨테이너, 반응기, 및 선택된 온도와 압력에서 요구되는 체류 시간을 제공하는 기타 시판 중인 장치들을 포함할 수 있지만 이에 한정되지 않는다. 선택된 디바이스는 필요한 열 도입을 허용해야 하며, 용융 점도를 연속으로 증가시키기에 적합하게 되도록 고안되어야 한다. 상기 각종 디바이스들은 펌프, 파이프라인, 밸브, 등, 및 이들의 조합물에 의해 서로 이어질 수 있다. 체류 시간이 불필요하게 연장되는 것을 방지하기 위해, 모든 설비들 사이의 파이프라인들은 바람직하게는 되도록 짧으며 파이프 중의 벤드들의 개수는 되도록 적게 유지한다.

[0170] 본 발명의 기타 양태들은 적어도 하나의 올리고포스포네이트, 랜덤 또는 블럭 코-올리고(포스포네이트 에스테르) 및 코-올리고(포스포네이트 카보네이트) 및 과분지된 올리고포스포네이트, 랜덤 또는 블럭 코-올리고(포스포네이트 에스테르) 및 코-올리고(포스포네이트 카보네이트) 및 적어도 하나의 중합체 또는 제2 올리고머 또는 단량체를 포함하는 올리고머 조성물에 관한 것이다. 올리고머성 포스포네이트 및 중합체 또는 제2 올리고머 또는 단량체를 포함하는 이러한 조성물은 본 명세서에서 "중합체 조성물"로서 지칭된다. 상기 적어도 하나의 중합체 또는 제2 올리고머 또는 단량체는 임의의 상용 또는 엔지니어링 플라스틱일 수 있고, 이러한 중합체 조성물은 구성성분인 중합체 및 올리고머의 블렌딩, 믹싱 또는 컴파운딩에 의해 제조될 수 있다. 본 명세서에 사용되는 "엔지니어링 플라스틱"은 열가소성 및 열경화성 수지 둘 다를 포함하며, 폴리카보네이트, 에폭시 유도된 중합체, 폴리에폭시(예를 들면, 하나 이상의 에폭시 단량체 또는 올리고머와, 일관능성 또는 다관능성 페놀, 아민, 벤족사진, 무수물 또는 이들의 배합물과 같은 하나 이상의쇄 연장제 또는 경화제와의 반응으로부터 제조된 중합체), 벤족사진, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에스테르, 예를 들면, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트), 및 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)], 불포화 폴리에스테르, 폴리아미드, 고충격강도 폴리스티렌을 포함하는 폴리스티렌, 폴리우레아, 폴리우레탄, 폴리포스포네이트, 폴리포스페이트, 폴리(아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌), 폴리아미드, 폴리아릴레이트, 폴리(아릴렌 에테르), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리(비닐 에스테르), 폴리비닐 클로라이드, 비스말레이미드 중합체, 폴리무수물, 액정 중합체, 셀룰로스 중합체, 또는 이들의 임의의 배합물을 포함할 수 있지만 이에 한정되지 않는다. 따라서, 상기 중합체 또는 제2 올리고머는 하나 이상의 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리스티렌, 폴리우레탄, 폴리에폭시, 폴리(아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌), 폴리아미드, 폴리아릴레이트, 폴리(아릴렌 에테르), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리(비닐 에스테르), 폴리비닐 클로라이드, 비스말레이미드 중합체, 폴리무수물, 액정 중합체, 폴리에테르, 폴리페닐렌 옥사이드, 셀룰로스 중합체, 벤족사진, 가수분해적으로 안정한 폴리포스포네이트, 등 및 이들의 배합물을 포함하거나 부분적으로 포함할 수 있다. 몇몇 양태들에서, 상기 중합체 또는 제2 올리고머 또는 단량체는 양태들의 올리고머성 포스포네이트의 말단 그룹과 화학적으로 반응할 수 있는 관능성 그룹을 함유할 수 있으며, 올리고머성 포스포네이트가 주로 하이드록실 또는 에폭시 또는 비닐 말단을 포함하는 특정 양태들에서, 상기 중합체 또는 제2 올리고머는, 하이드록실 또는 에폭시 또는 비닐 말단 그룹과 반응할 수 있는 관능성 그룹을 함유할 수 있다.

[0171] 양태들의 올리고머성 포스포네이트의 구조 및 특징들로 인해, 본 명세서에 기재된 중합체 조성물은 이례적인 난연성 및 양호한 용융 가공 특징들을 나타낼 수 있다. 예를 들면, 일반적으로, 본 발명의 중합체 조성물은 적어도 약 27의 한계 산소 지수(LOI)를 나타낼 수 있다. 본 발명의 올리고머성 포스포네이트는, 개질되지 않은 엔지니어링 중합체의 열 변형 온도(HDT: heat deflection temperature)에 가까운 높은 열 변형 온도를 유지하면서

도 난연성 및 치수 안정성을 추가로 제공한다.

[0172] 몇몇 양태들에서, 상기 본 발명의 올리고머성 포스포네이트는, 중합에 적절한 조건하에 위에 기재된 바와 같은 중합체를 생성하도록 선택된 성분들로 구성된 예비중합체(prepolymer) 혼합물과 배합될 수 있다. 예를 들면, 각종 양태들에서, 위에 기재된 바와 같은 올리고머성 포스포네이트는, 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리스티렌, 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리에폭시, 폴리(아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌), 폴리이미드, 폴리아테레이트, 폴리(아릴렌 에테르), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리(비닐 에스테르), 폴리비닐 클로라이드, 비스말레이미드 중합체, 폴리무수물, 액정 중합체, 폴리에테르, 폴리페닐렌 옥사이드, 셀룰로스 중합체, 벤족사진, 가수분해적으로 안정한 폴리포스포네이트, 등을 생성하기 위한 단량체를 포함하는 예비중합체 혼합물과 배합될 수 있으며, 당해 혼합물은 점성 중합체가 형성될 때까지 가열되고 혼합될 수 있고, 또는 기타 양태들에서, 경화제가 상기 혼합물에 제공되고, 경화된 중합체가 형성될 때까지 혼합이 지속될 수 있다.

[0173] 특별한 양태들에서, 본 발명의 올리고머성 포스포네이트와 조합된 상기 중합체는 에폭시 수지일 수 있다. 예를 들면, 몇몇 양태들에서, 올리고머성 포스포네이트, 특히 과분지된 올리고머성 포스포네이트는 에폭시 수지 또는 예비중합체 또는 적절한 단량체들의 혼합물과 배합되어 에폭시 수지를 제조할 수 있다. 임의의 에폭시 수지가 이러한 양태들에서 사용될 수 있고, 특정 양태들에서, 상기 수지는, 올리고머성 포스포네이트와 관련된 하이드록실 또는 에폭시 수지와 반응할 수 있는 글리시딜 그룹, 지환식 에폭시 그룹, 옥시란 그룹, 에톡실린(ethoxyline) 그룹, 또는 유사한 에폭시 그룹 또는 이들의 배합물을 함유할 수 있다. 이러한 에폭시 수지는 당해 기술 분야에 널리 공지되어 있으며, 노볼락-타입 에폭시 수지, 크레졸-노볼락 에폭시 수지, 트리페놀알칸-타입 에폭시 수지, 아르알킬-타입 에폭시 수지, 비페닐 골격을 갖는 아르알킬-타입 에폭시 수지, 비페닐-타입 에폭시 수지, 디사이클로펜타디엔-타입 에폭시 수지, 헤테로사이클릭-타입 에폭시 수지, 나프탈렌 환을 함유한 에폭시 수지, 비스페놀-A 타입 에폭시 화합물, 비스페놀-F 타입 에폭시 화합물, 스틸벤-타입 에폭시 수지, 트리메틸올-프로판 타입 에폭시 수지, 테르펜-개질된 에폭시 수지, 직쇄 지방족 에폭시 수지(이는 과아세트산 또는 유사한 과산에 의해 올레핀 결합을 산화시켜 수득된다), 지환식 에폭시 수지, 또는 황-함유 에폭시 수지를 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 몇몇 양태들에서, 상기 에폭시 수지는 상기 언급된 타입들 중의 임의의 2개 이상의 에폭시 수지로 구성될 수 있다. 특별한 양태들에서, 상기 에폭시 수지는 비스페놀 A 또는 메틸렌 디아닐린으로부터 유도된 에폭시 수지와 같은 아르알킬-타입 에폭시 수지일 수 있다. 또한, 상기 에폭시는 예를 들면 벤족사진 화합물 또는 수지와 같은 하나 이상의 추가의 성분들을 함유할 수 있으며, 몇몇 양태들에서, 상기 올리고머성 포스포네이트는 에폭시 수지 중합체 조성물 중에서 에폭시 개질제, 에폭시 수지용 가교결합제, 또는 에폭시 경화제로서 사용될 수 있다.

[0174] 몇몇 양태들에서 본 명세서에 기재된 중합체 조성물은 충전제, 섬유(솜트 또는 연속 유리 섬유, 금속 섬유, 아라미드 섬유, 탄소 섬유, 또는 세라믹 섬유와 같지만 이에 한정되지 않는다), 계면활성제, 유기 결합제, 중합체 성 결합제, 가교결합제, 희석제, 커플링제, 난연제, 용융 적하방지제, 예를 들면, 플루오르화된 폴리올레핀, 실리콘, 및 윤활제, 금형 이형제, 예를 들면, 펜타에리트리톨 테트라스테아레이트, 조색제, 대전방지 제제, 예를 들면, 전도성 블랙, 탄소 나노튜브, 및 유기 대전방지제, 예를 들면, 폴리알킬렌 에테르, 알킬설포네이트, 퍼플루오로 설펜산, 퍼플루오로부터 설펜산 칼륨 염, 및 폴리아미드-함유 중합체, 촉매, 착색제, 잉크, 염료, 산화방지제, 안정제, 등 및 이들의 임의의 배합물과 같은 추가의 성분들을 추가로 포함할 수 있다. 이러한 양태들에서, 상기 하나 이상의 추가 성분들 또는 첨가제들은 상기 전체 조성물을 기준으로 하여 약 0.001중량% 내지 약 1중량%, 약 0.005중량% 내지 약 0.9중량%, 약 0.005중량% 내지 약 0.8중량%, 약 0.04중량% 내지 약 0.8중량%, 특별한 양태들에서, 약 0.04중량% 내지 약 0.6중량%을 차지할 수 있다. 기타 양태들에서, 유리 섬유 또는 기타 충전제와 같은 추가 성분들은 70용적% 이하의 더 높은 농도에서 제공될 수 있다. 예를 들면, 몇몇 양태들에서 상기 올리고머성 포스포네이트 중합체 조성물은 약 70용적% 이하의 유리 섬유를 포함할 수 있고, 기타 양태들에서, 상기 올리고머성 중합체 조성물은 약 5용적% 내지 약 70용적%, 약 10용적% 내지 약 60용적%, 또는 약 20용적% 내지 약 50용적%의 유리 섬유를 포함할 수 있다.

[0175] 올리고머성 포스포네이트 및 기타 엔지니어링 중합체 및/또는 추가의 성분들 또는 첨가제들을 포함하는 중합체 조성물은 통상의 방식에 의해 제조될 수 있다. 예를 들면, 몇몇 양태들에서, 상기 각각의 구성성분들은 공지된 방식으로 혼합되고 내부 혼련기, 압출기, 또는 트윈-스크류 장치와 같은 통상의 집합체 중에서 약 200℃ 내지 약 400℃의 온도에서 용융 컴파운딩 및/또는 용융 압출될 수 있다. 상기 개별적인 구성성분들의 혼합은 약 실온(약 20℃)에서 또는 더 높은 온도에서 연속으로 또는 동시에 수행될 수 있다. 예를 들면, 몇몇 양태들에서, 상기 엔지니어링 플라스틱 및/또는 모든 추가의 성분들 또는 첨가제들은 컴파운딩에 의해 상기 올리고머성 포

포네이트로 도입될 수 있다. 기타 양태들에서, 상기 개별적인 구성성분들은, 제조 방법의 상이한 스테이지들에서, 올리고머성 포스포네이트를 포함하는 용융물로 별도로 도입될 수 있다. 따라서, 예를 들면, 방향족 디하이드록사이드와 유기 카보네이트 및 디페닐메틸 포스포네이트와의 에스테르교환반응 동안에 또는 당해 에스테르교환반응의 마지막에, 올리고머성 포스포네이트의 형성 전에 또는 형성 과정에서, 또는 올리고머성 포스포네이트의 용융물로의 중축합 전에 또는 중축합 후에, 첨가제들이 도입될 수 있다.

[0176] 본 발명에 따르는 화합물들의 첨가 형태는 한정되지 않는다. 예를 들면, 엔지니어링 플라스틱 및/또는 추가의 성분들 또는 첨가제들은 고체로서, 예를 들면 분말로서, 용액 중의 폴리카보네이트 분말 중의 농축물로서 첨가될 수 있다. 공업적 양태에서, 측면 압출기(side extruder)는 예를 들면 1시간당 올리고머성 포스포네이트 200 내지 1000kg의 처리량으로 가동될 수 있다.

[0177] 각종 양태들의 중합체 조성물은 난연제 중합체가 유용한 임의의 분야에서 사용될 수 있다. 예를 들면, 몇몇 양태들에서, 본 발명의 중합체 조성물은 플라스틱, 금속, 유리, 탄소, 세라믹, 또는 목재 위의 코팅(이는 각종 형태일 수 있다)으로서, 예를 들면 섬유, 성형체, 라미네이트, 발포체, 압출된 형태 등으로서 사용될 수 있고, 기타 양태들에서, 본 발명의 중합체 조성물은 프리-스탠딩 필름, 섬유, 발포체, 성형품, 및 섬유 강화된 복합체의 제조에 사용될 수 있다. 이러한 제품은 방염성을 요구하는 분야에 적합할 수 있다. 본 발명의 올리고머성 포스포네이트, 및 이러한 올리고머성 포스포네이트를 포함하는 중합체 조성물은 뛰어난 방염성 및 양호한 용융 가공성을 나타낼 수 있으며, 이는, 이들 물질이, 뛰어난 난연성, 고온 성능 및 용융 가공성을 요구하는 자동차 및 전자 부분을 위한 분야에 유용하게 한다. 또한, 이들 제품은 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 분야에 적합할 수 있다.

[0178] 몇몇 양태들에서, 본 발명의 올리고머성 포스포네이트를 포함하는 중합체 조성물은 기타 성분들 또는 강화 물질들과 배합될 수 있다. 예를 들면, 각종 양태들에서, 연속 또는 촛트 유리 섬유, 카본 블랙 또는 탄소 섬유, 세라믹 입자들 또는 섬유, 또는 기타 유기 물질들이 본 발명의 중합체 조성물에 포함될 수 있다. 특별한 양태들에서, 연속 또는 촛트 유리 섬유, 탄소 섬유, 세라믹 섬유, 또는 기타 유기 물질들이 에폭시 수지를 포함하는 중합체 혼합물과 배합되어 라미네이트의 제조를 위한 프리프레그를 생성시킬 수 있다. 이러한 라미네이트는, 예를 들면 텔레비전, 컴퓨터, 랩탑 컴퓨터, 프린터, 휴대폰, 비디오 게임기, DVD 플레이어, 스테레오 및 기타 가전 제품과 같은 전자 상품과 같은 제조품에 혼입될 수 있는 라미네이트 회로 기판과 같은 부품들을 제조하는데 사용될 수 있다.

[0179] 위에 기재된 바와 같이 제조된 올리고머성 포스포네이트, 및 이들 올리고머성 포스포네이트를 포함하는 중합체 조성물은 일반적으로 자가 소화성이며, 즉, 불꽃으로부터 제거되는 경우 이는 연소가 중단되고 불꽃 중에서의 용융에 의해 생성된 임의의 용융적하물이 연소가 중단되고 거의 즉시 소화되고 화염을 임의의 주위 물질들로 용이하하게 전파하지 않는다. 게다가, 이들 중합체 조성물은 불꽃이 가해지는 경우 눈에 띄는 연기를 방출하지 않는다.

[0180] **실시예**

[0181] 본 발명이 이의 특정한 바람직한 양태들을 참조하여 매우 상세하게 기재되어 있지만, 기타 버전들이 가능하다. 따라서, 첨부된 특허청구범위의 요지 및 범위는 본 명세서에 포함된 바람직한 버전 및 기재사항에 한정되지 않아야 한다. 다음의 비제한적 실시예를 참조하여 본 발명의 각종 측면들이 예시될 것이다. 다음의 예들은 예시적인 목적만을 위한 것이며, 어느 방식으로든 본 발명을 한정하는 것으로는 이해되지 않는다.

[0182] 분석 확인

[0183] 디페닐 메틸포스포네이트(DPP) 중의 산성 성분의 양은, 비극성 컬럼(Optima 5) 위에서 기체 크로마토그래피(GC)에 의해, 각각의 GC 피크들 아래의 면적을 기준으로 하여 N-메틸-N-(트리메틸실릴)트리플루오로아세트아미드 MSTFA에 의해 유도체화된 후에 상기 샘플을 분석함으로써 결정되었다.

[0184] 분자량 분포는, UV 검출(254nm에서)을 하는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 테트라하이드로푸란 중의 중합체의 0.2% 용액을 측정함으로써 결정되었다. 상기 기기의 보정은 공지된 분자량들의 직쇄 폴리스티렌(PS) 표준들에 의해 수행되었다. PD로서 지칭되는, 중량 평균(Mw), 수 평균(Mn) 및 다분산성(Mw/Mn)은 WinGPC 소프트웨어를 사용하여 크로마토그램으로부터 평가되었다.

[0185] 말단 그룹 분석은 브루커 달토닉스 리플렉스 III(Bruker Daltonics Reflex III) 매트릭스-보조된 레이저 이탈/이온화 비행시간(MALDI-TOF: Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight) 기기를 사용하여

수행되었다. 상기 샘플은, 매트릭스 물질로서의 디트라놀, 용매로서의 테트라하이드로푸란(THF)을 사용하여 그리고 외인성 금속 양이온 없이 제조되었다. 말단 그룹은, 각각의 샘플의 스펙트럼으로부터 수득된 피크 물질량(m/z) 분포의 분석에 의해 결정되었다. 하이드록실 가(mg KOH/g)는 아세틸화 방법을 사용하여 적정에 의해 수득되었다. 올리고머 샘플은 아세틸화 용액(무수 피리딘 중의 산 무수물)에 용해된다. 이어서 상기 촉매(무수 피리딘 중의 5% N-디메틸아미노피리딘)가 첨가되고 1시간 동안의 교반이 허용된다. 탈이온수가 첨가되고 1/2시간 동안 교반된 다음, 에탄올성 수산화칼륨에 의해 종말점(황색으로부터 청색으로 변한다)까지 적정된다. 티몰 블루가 지시약으로서 사용된다.

[0186] 실시예 1

[0187] 하이드록시-말단화된 올리고머의 합성

[0188] 하이드록실 말단 그룹을 갖는 포스포네이트 올리고머는 2개-스테이지 용융 축합 공정(two-stage melt condensation process)에 의해 합성되었다. 제1 스테이지는 하나의 기계적 교반기 및 직렬로 이어진 2개의 환류 컬럼이 장착된 12L 스테인리스 스틸 반응기에서 수행되었다. 상기 반응기에, 2,2-비스-(4-하이드록시페닐)프로판(BPA, 1800g, 7.895mol), 디페닐 메틸포스포네이트(DPP)(1305g, 5.262mol), 및 촉매, 테트라페닐포스포늄 페놀레이트(TPPP(30% 페놀), 0.51g, 0.83mmol)를 질소하에 첨가하였다. 상기 단량체/촉매 혼합물은, 진공도가 4mmHg까지 점진적으로 감소하는 가운데, 265℃에서 5시간 동안 가열되었다. 상부 및 하부 환류 컬럼 둘 다는 135℃로 가열되었다. 105분 후에, 상기 하부 컬럼의 온도는 150℃로 증가되었고 상기 상부 컬럼 온도는 120℃로 감소되었다. 상기 페놀 부산물은 증류 제거되었고 눈금이 있는 리시빙 플라스크(graduated receiving flask)에 수집되었다. 5시간 후에, 상기 생성물은 250℃에서 질소하에 스테인리스 스틸 브릿지를 통해 6L 스테인리스 스틸 반응기로 전달되었다. 상기 반응 온도는 완전 진공(<0.5mmHg)하에 250℃에서 3시간 동안 유지되었으며 상기 증류 컬럼은 200℃에서 유지되었다. 상기 생성물은 상기 반응기의 하부에서 다이얼을 통해 액체 질소욕으로 압출되었으며, 거친 백색 분말로써 단리되었다. 데이터 확인을 위해 표 1을 참조한다.

[0189] 실시예 2

[0190] 하이드록시-말단화된 올리고머의 합성

[0191] 비스-하이드록시 말단 그룹(≥90%)을 갖는 말단의 수준이 높은 포스포네이트 올리고머는 2개-스테이지 용융 축합 공정에 의해 합성되었다. 제1 스테이지는 하나의 기계적 교반기 및 직렬로 이어진 2개의 환류 컬럼이 장착된 12L 스테인리스 스틸 반응기에서 수행되었다. 상기 반응기에, 2,2-비스-(4-하이드록시페닐)프로판(BPA, 1800g, 7.895mol), 디페닐 메틸포스포네이트(DPP)(1305g, 5.262mol), 및 촉매, 테트라페닐포스포늄 페놀레이트(TPPP(30% 페놀), 0.51g, 0.83mmol)를 질소하에 첨가하였다. 상기 단량체/촉매 혼합물은, 진공도가 10mmHg까지 점진적으로 감소하는 가운데, 265℃에서 5시간 동안 가열되었다. 상부 및 하부 환류 컬럼 둘 다는 135℃로 가열되었다. 105분 후에, 상기 하부 컬럼의 온도는 150℃로 증가되었고 상부 컬럼의 온도는 120℃로 감소되었다. 상기 페놀 부산물은 증류 제거되었고 눈금이 있는 리시빙 플라스크에 수집되었다. 5시간 후에, 상기 생성물은, 스테인리스 스틸 브릿지를 통해, 265℃에서 질소하에 유지된 6L 스테인리스 스틸 반응기로 전달되었다. 제2 스테이지의 출발시, 추가의 촉매(2.55g)가 상기 반응기에 첨가되었다. 상기 반응은 265℃/10mmHg에서 2시간 동안 유지되었고, 증류 컬럼은 150℃에서 유지되었다. 이어서 상기 증류 컬럼 온도는 200℃로 증가되었고 완전 진공(<0.5mmHg)이 1시간 동안 가해졌다. 상기 생성물은 상기 반응기의 하부에서 다이얼을 통해 액체 질소욕으로 압출되었으며, 거친 백색 분말로써 단리되었다. 표 1은, 실시예 1과 실시예 2에 기재된 반응들로부터 수득된 생성물들의 특징 데이터 대 공정 조건의 비교를 제공한다. Mw 데이터는 폴리스티렌 표준에 대해 보정된 GPC(THF 중에서)를 사용하여 수득되었다. 상기 말단 그룹 조성물은 MALDI-TOF 분석을 사용하여 결정되었다. 상기 쇠의 말단들 둘 다에 반응성 하이드록실 그룹을 갖는 쇠들의 양은 비스-OH로서 표현된다.

표 1

실시에 1 및 실시에 2의 비교 데이터

실시에	촉매*	반응 시간* (min)	온도* (°C)	진공* (mmHg/min)	컬럼 온도* (°C)	Tg. (°C)	Mn/Mw	-OH (%)	-OH mg (KOH/g)
1	없음	180	250	<0.5/180	200	75	1000/1800	72	68
2	있음	180	2	1: 10/120 2: <0.5/60	1: 150 2: 200	82	2200/1200	91	78

* 제 2 스테이지 조건들에 관한 것이다. 제 1 스테이지 조건들은 동일하였다.

[0192]

[0193]

위에 기재된 용융 축합은 열동력학적으로 제어된다. 임의의 특별한 예방책 없이, 통상적으로 이러한 반응들은, 말단들 둘 다에 반응성 하이드록실 그룹을 갖는 올리고머성 쇠들의, 또는 말단들 둘 다에 비반응성 페닐 그룹을 갖는 쇠들의 통계적 분포를 수득한다. 통상적으로, 특별한 조건들을 사용하지 않고, 이들 3개 타입의 쇠들 중 임의의 것의 양은 80% 미만이다. 실시예 1은 비스-OH 쇠들의 양이 오직 72%임을 나타내며, 이는 예를 들면 에폭시 분야에 효과적으로 사용되기에는 비교적 낮은 양이다. 실시예 2에 기재된 특정한 반응 조건들을 사용하면, 비스-OH 쇠들의 양이 놀랍게도 높아진다.

[0194]

실시예 3

[0195]

하이드록시-말단화된 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)의 합성

[0196]

직쇄 하이드록시-말단화된 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)가 2개-스테이지 용융 축합 공정을 사용하여 합성되었다. 하나의 기계적 교반기 및 직렬로 이어진 2개의 환류 컬럼이 장착된 12L 스테인리스 스틸 반응기로, 2,2-비스-(4-하이드록시페닐)프로판(BPA, 1800g, 7.895mol), 디페닐 메틸포스포네이트(DPP)(457g, 1.843mol), 디페닐 카보네이트(DPC, 732g, 3.421mol) 및 촉매, 테트라페닐-포스포늄 페놀레이트(TPPP(30% 페놀), 0.51g, 0.83mmol)가 질소하에 첨가되었다. 상기 단량체/촉매 혼합물은, 진공도가 10mmHg까지 점진적으로 감소하는 가운데, 250°C에서 5시간 동안 가열되었다. 상부 및 하부 환류 컬럼 둘 다는 135°C로 가열되었다. 105분 후에, 상기 하부 컬럼의 온도는 150°C로 증가되었고 상기 상부 컬럼 온도는 120°C로 감소되었다. 상기 페놀 부산물은 증류 제거되었고 눈금이 있는 리시빙 플라스크에 수집되었다. 5시간 후에, 상기 생성물은, 스테인리스 스틸 브릿지를 통해, 250°C에서 질소하에 유지된 6L 스테인리스 스틸 반응기로 전달되었다. 제2 스테이지의 출발시, 추가의 촉매(0.51g)가 상기 반응기에 첨가되었다. 상기 반응은 250°C/10mmHg에서 2시간 동안 유지되었고, 상기 증류 컬럼은 150°C에서 유지되었다. 상기 증류 컬럼 온도는 200°C로 증가되었고 완전 진공(<0.5mmHg)이 1시간 동안 가해졌다. 상기 생성물은 상기 반응기의 하부에서 다이얼을 통해 액체 질소속으로 압출되었으며, 거친 백색 분말로서 단리되었다. 특징: GPC(THF): Mw 2600, Mn 1300; Tg 85°C, 98% 비스-OH (MALDI-TOF 분석). 놀랍게도, DPC를 상기 반응 혼합물에 첨가하면, 적어도 2개의 반응성 하이드록실 그룹을 갖는 올리고포스포네이트를 극도로 높은 수준으로 갖는 조성물이 수득된다.

[0197]

실시예 4

[0198]

과분지된 하이드록시-말단화된 포스포네이트 올리고머의 합성

[0199]

과분지된 하이드록시-말단화된 올리고포스포네이트는 2개 스테이지 용융 축합 공정에 의해 합성되었다. 제1 스테이지는 하나의 기계적 교반기 및 직렬로 이어진 2개의 환류 컬럼이 장착된 12L 스테인리스 스틸 반응기에서 수행되었다. 상기 반응기에, 2,2-비스-(4-하이드록시페닐)프로판(BPA, 1764g, 7.737mol), 디페닐 메틸포스포네이트(DPP)(1305g, 5.262mol), 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에탄(THPE)(48.1g, 0.157mol) 및 촉매, 테트라페닐포스포늄 페놀레이트(TPPP(30% 페놀), 0.51g, 0.83mmol)를 질소하에 첨가하였다. 상기 단량체/촉매 혼합물은, 진공도가 10mmHg까지 점진적으로 감소하는 가운데, 265°C에서 5시간 동안 가열되었다. 상부 및 하부 환류 컬럼 둘 다는 135°C로 가열되었다. 105분 후에, 상기 하부 컬럼의 온도는 150°C로 증가되었고 상기 상부 컬럼 온도는 120°C로 감소되었다. 상기 페놀 부산물은 증류 제거되었고 눈금이 있는 리시빙 플라스크에 수집되었다. 5시간 후에, 상기 생성물은, 스테인리스 스틸 브릿지를 통해, 265°C에서 질소하에 유지되는 6L 스테인리스 스틸 반응기로 전달되었다. 제2 스테이지의 출발시, 추가의 촉매(2.55g)가 상기 반응기에 첨가되었다. 상기 반응은 265°C/10mmHg에서 2시간 동안 유지되었고, 증류 컬럼은 150°C에서 유지되었다. 상기 증류 컬럼 온도는 200°C로 증가되었고 완전 진공(<0.5mmHg)이 1시간 동안 가해졌다. 상기 생성물은 상기 반응기의 하부에서

다이를 통해 액체 질소속으로 압출되었으며, 거친 백색 분말로서 단리되었다. 특징: GPC (THF): Mw 2700, Mn 1400; Tg 82°C; 하이드록실 가 76, 84% 비스-OH, 4% 분지된 OH 말단화된 올리고머들로 이루어짐 (MALDI 분석).

[0200] 실시예 5

[0201] 과분지된 하이드록시-말단화된 포스포네이트 올리고머의 합성

[0202] 과분지된 하이드록시-말단화된 올리고포스포네이트는 2개 스테이지 용융 축합 공정에 의해 합성되었다. 제1 스테이지는 하나의 기계적 교반기와 하나의 환류 컬럼이 장착된 0.5L 유리 반응기에서 수행되었다. 상기 반응기에, 2,2-비스-(4-하이드록시페닐)프로판(BPA, 95.4970g, 0.4188mol), 디페닐 메틸포스포네이트(DPP)(84.6861g, 0.3415mol), 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에탄(THPE)(19.2780g, 0.0630mol) 및 촉매, 테트라페닐포스포늄 페놀레이트(TPPP(30% 페놀), 0.4019g, 0.63mmol)를 질소하에 첨가하였다. 상기 단량체/촉매 혼합물은, 진공도가 10mmHg까지 점진적으로 감소하는 가운데, 265°C에서 5시간 동안 가열되었다. 상기 환류 컬럼은 135°C로 가열되었고, 이어서 105분 후에 120°C로 감소되었다. 상기 페놀 부산물은 눈금이 있는 리시빙 플라스크에 수집되었다. 5시간 후에, 상기 환류 컬럼은 차단되었으며, 유리 브릿지 컬럼에 이어진 상기 반응 플라스크는 150°C로 가열되었다. 당해 제2 스테이지의 출발시, 추가의 촉매(2.0096g)가 상기 반응기에 첨가되었다. 상기 반응은 265°C/ 10mmHg에서 1시간 동안 유지되었고, 0.5시간 동안 290°C로 증가되었고, 완전 진공에서 10분 동안 300°C로 증가되었다. 상기 생성물은 실온으로 냉각되었고 담갈색 고형물로서 단리되었다. 특징: GPC (THF): Mw 14,600, Mn 3700, PD 3.95, Tg 101°C

[0203] 실시예 6

[0204] 더 큰 Mw의 하이드록시-말단화된 올리고머의 합성

[0205] 하이드록실 말단 그룹을 갖고 (실시예 2보다) 큰 분자량을 갖는 포스포네이트 올리고머는, 상기 단량체 화학양론 및 반응 조건들을 변화시킴으로써 합성되었다. 하나의 기계적 교반기 및 직렬로 이어진 2개의 환류 컬럼이 장착된 12L 스테인리스 스틸 반응기에서, 2,2-비스-(4-하이드록시페닐)프로판(BPA, 1870g, 8.202mol), 디페닐 메틸포스포네이트(DPP)(1695g, 6.835mol), 및 촉매, 테트라페닐포스포늄 페놀레이트(TPPP(30% 페놀), 0.585g, 0.95mmol)를 질소하에 첨가하였다. 상기 단량체/촉매 혼합물은, 진공도가 4mmHg까지 점진적으로 감소하는 가운데, 265°C에서 5시간 동안 가열되었다. 상부 및 하부 환류 컬럼 둘 다는 135°C로 가열되었다. 105분 후에, 상기 하부 컬럼의 온도는 150°C로 증가되었고 상기 상부 컬럼 온도는 120°C로 감소되었다. 상기 페놀 부산물은 증류 제거되었고 눈금이 있는 리시빙 플라스크에 수집되었다. 5시간 후에, 상기 생성물은, 265°C에서 질소하에, 스테인리스 스틸 브릿지를 통해 6L 스테인리스 스틸 반응기로 전달되었다. 상기 반응 온도는 300°C로 증가하였고 완전 진공(<0.5mmHg)하에 1시간 동안 반응이 허용되었다. 상기 증류 컬럼은 200°C로 설정되었다. 상기 생성물은 상기 반응기의 하부에서 다이를 통해 액체 질소속으로 압출되었으며, 거친 백색 분말로서 단리되었다. 특징: GPC (THF): Mw 4400, Mn 3000; Tg 78°C; 하이드록실 가 37mg KOH/g.

[0206] 실시예 7

[0207] 에폭시-말단화된 포스포네이트-올리고머의 합성:

[0208] 하이드록시-말단화된 포스포네이트 올리고머(실시예 5) 및 에폭시 수지(비스페놀 A의 디글리시딜 에테르(Epon 828))는 1:2 비(반응성 OH:에폭시 당량들을 기준으로 한다)에서 반응하였다. 상기 올리고머는 우선 140°C에서 용융되었고 이어서 에폭시 수지가 첨가되었다. 30분 후에, 촉매, 2-에틸-4-메틸 이미다졸을 첨가하였고 (0.1phr) 또 다른 1.5시간 동안 반응을 허용하였다. 상기 생성물은 실온에서 고체이며 MEK 및 THF에 가용성이 다. THF 중에서의 상기 생성물의 GPC 결과: Mw 4900; Mn 3200.

[0209] 실시예 8

[0210] 포스포네이트계 예비중합체의 제조:

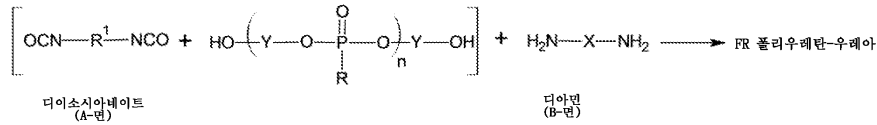
[0211] 100°C에서 6시간 동안 교반함으로써, 하이드록시-말단화된 포스포네이트 올리고머(실시예 5)의 50중량% 용액이 DPP 중에서 제조되었다. 상기 용액이 실온으로 냉각되어, 담황색의 투명한 점성 유체가 수득되었다. DPP 중의 상기 포스포네이트 올리고머 용액은 메틸렌 디이소시아네이트와 60:40 비(올리고머:MDI)에서 반응하여, 포스포네이트계 예비중합체가 수득되었다.

[0212] 실시예 9

[0213] 폴리우레탄-우레아 코팅 중의 하이드록시-말단화된 올리고머:

[0214] 난연성 시험(반응식 1)을 위해 A-면(디이소시아네이트) 및 B-면(디아민)의 배합물을 프라이밍된(primed) 6인치 × 18인치의 콘크리트 보드 위에 분무함으로써, 폴리우레탄-우레아 필름이 제조되었다. 실시예 8에서 제조된 예비중합체 60/40(올리고머/MDI)은 A-면에 50% 부하량으로 첨가되었다. 각각의 코팅의 두께는 90mil(0.09인치)이었다.

[0215] **반응식 1. 폴리우레탄-우레아 코팅의 제조**



[0216]

[0217] 실시예 10

[0218] 폴리우레탄-우레아 코팅의 난연제(FR) 거동의 시험

[0219] FR 시험은 ASTM E-162, "복사열 에너지 공급원을 사용하는 물질들의 표면 난연성에 대한 표준 시험 방법"에 따라 수행되었다. 상기 분무 피복된 보드는, 복사 패널을 대면하도록 위치되지만 상부로부터 아래쪽으로 30도 기울어진 화염에 장착된다. 6" 내지 7" 불꽃을 제공하도록 조절된 파일럿 버너가, 상부에서 상기 샘플을 발화시키기 위해 제공된다. 시험하의 상기 물질을 아래쪽으로 연소시키고, 그 결과를, 상기 샘플의 상부로부터 측정된 3인치, 6인치, 9인치, 12인치, 및 15인치 간격 마크들에서 상기 불꽃의 진행 시간으로부터 측정된 화염확산 지수(FSI: Flamespread Index)로서 기록한다. 연소되는 샘플로부터 비롯된 최대 온도 증가는, 병렬로 이어지고 상기 시험된 샘플 위의 시트 금속 스택(stack)에 위치된 8개의 열전쌍에 의해 측정되었다. 상기 FSI는 다음의 수학적식으로부터 유도된다:

[0220] $Is = Fs \times Q$

[0221] 여기서, Is는 화염확산 지수이고, Fs는 화염확산 인자이고, Q는 열 방출 인자이다. 대부분의 모델 빌딩 코드(model building code)들 및 화재 방지 협회 생명 안전 코드(National Fire Protection Association Life Safety Code), NFPA No.101에 의해 사용된 화염확산 분류 시스템은 다음을 포함한다:

[0222] A등급 (I) - 0 내지 25 화염확산 지수

[0223] B등급 (II) - 26 내지 75 화염확산 지수

[0224] C등급 (III) - 76 내지 100 화염확산 지수

[0225] 실시예 9에서 제조된 포스포네이트-폴리올을 함유하는 폴리우레탄-우레아 코팅의 FSI 시험의 결과가 표 2에 제공된다.

표 2

화염확산 지수(FSI) 결과

샘플	A-면 중의 올리고머 (중량%)	% P	FSI	등급
대조군	0	0	212	실패
FRX 1	7.5	1.4	73	B
FRX 2	6.0	1.7	57	B

[0226]

[0227] 실시예 11

[0228] 비닐-하이드록시 말단화된 올리고머의 합성

[0229] 비닐 에스테르, 이소프로페닐 말단 그룹, 및 하이드록시 말단 그룹을 갖는 포스포네이트 올리고머는 2개-스테이지 용융 축합 공정에 의해 합성되었다. 제1 스테이지는 하나의 기계적 교반기 및 직렬로 이어진 2개의 환류 컬럼이 장착된 12L 스테인리스 스틸 반응기에서 수행되었다. 상기 반응기에, 2,2-비스-(4-하이드록시페닐)프로판

(BPA, 1800g, 7.895mol), 디페닐 메틸포스포네이트(DPP)(1305g, 1.843mol), 및 촉매, 테트라페닐포스포늄 페놀레이트(TPPP(30% 페놀), 5.1g, 8.3mmol)를 질소하에 첨가하였다. 상기 단량체/촉매 혼합물은, 진공도가 10mmHg 까지 점진적으로 감소하는 가운데, 265℃에서 5시간 동안 가열되었다. 상부 및 하부 환류 칼럼 둘 다는 135℃로 가열되었다. 105분 후에, 상기 하부 컬럼의 온도는 150℃로 증가되었고 상부 컬럼의 온도는 120℃로 감소되었다. 상기 페놀 부산물은 증류 제거되었고 눈금이 있는 리시빙 플라스크에 수집되었다. 5시간 후에, 상기 생성물은, 스테인리스 스틸 브릿지를 통해, 265℃에서 질소하에 유지되는 6L 스테인리스 스틸 반응기로 전달되었다. 상기 반응은 265℃/10mmHg에서 2시간 동안 수행되었고, 상기 증류 컬럼은 150℃에서 작동되었다. 이어서 상기 증류 컬럼 온도는 200℃로 증가되었고 완전 진공(<0.5mmHg)이 1시간 동안 가해졌다. 상기 생성물은 상기 반응기의 하부에서 다이얼 통해 액체 질소욕으로 압출되었으며, 거친 백색 분말로서 단리되었다. 특징: GPC (THF): Mw 3100, Mn 1600; Tg 85℃; % P 9.1, 하이드록실 가 77mg KOH/g, MALDI - 6% 비닐 에스테르 말단 그룹.