

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2015-0108921 (43) 공개일자 2015년09월30일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C08G 79/04</i> (2006.01) <i>C07D 407/12</i> (2006.01) <i>C07F 9/38</i> (2006.01) <i>C08K 5/06</i> (2006.01) <i>C08K 5/11</i> (2006.01) <i>C08K 5/5373</i> (2006.01) <i>C08L 23/28</i> (2006.01) <i>C08L 63/00</i> (2006.01) <i>C08L 85/02</i> (2006.01) <i>C09D 185/02</i> (2006.01) (52) CPC특허분류 <i>C08G 79/04</i> (2013.01) <i>C07D 407/12</i> (2013.01) (21) 출원번호 10-2015-7022866 (22) 출원일자(국제) 2014년01월22일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2015년08월21일 (86) 국제출원번호 PCT/US2014/012497 (87) 국제공개번호 WO 2014/116669 국제공개일자 2014년07월31일 (30) 우선권주장 61/755,235 2013년01월22일 미국(US)		(71) 출원인 에프알엑스 폴리머스, 인코포레이티드 미국 매사추세츠주 01824 첼름스포트 턴파이크 로드 200 (72) 발명자 정 유미 미국 매사추세츠주 01719 박스보로 #2 힐 로드 1238 렌즈 잔-플론 미국 매사추세츠주 02118 보스턴 #8 유닛 샤프트 애비뉴 486 (74) 대리인 장훈

전체 청구항 수 : 총 28 항

(54) 발명의 명칭 **인 함유 에폭시 화합물 및 이로부터의 조성물**

(57) 요약

에폭시 함유 포스포네이트 단량체, 중합체, 공중합체, 올리고머 및 코올리고머, 및 이를 제조하는 방법이 본 명세서에 개시되어있다. 이러한 물질은 중합체 생성에 사용될 수 있으며, 다양한 산업용 및 소비자용 제품에 사용될 수 있는 우수한 내화성을 갖는 수지를 제조하기 위해, 다른 중합체, 올리고머, 또는 단량체 혼합물과 배합될 수 있다.

(52) CPC특허분류

C07F 9/38 (2013.01)
C08K 5/06 (2013.01)
C08K 5/11 (2013.01)
C08K 5/5373 (2013.01)
C08L 23/28 (2013.01)
C08L 63/00 (2013.01)
C08L 85/02 (2013.01)
C09D 185/02 (2013.01)

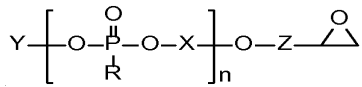
명세서

청구범위

청구항 1

화학식 I의 화합물.

[화학식 I]



상기 화학식 I에 있어서,

R은 C₁ 내지 C₂₀ 알킬, C₁ 내지 C₂₀ 알케닐, C₁ 내지 C₂₀ 알키닐, 치환된 C₁ 내지 C₂₀ 알킬, 치환된 C₁ 내지 C₂₀ 알케닐, 치환된 C₁ 내지 C₂₀ 알키닐, C₃ 내지 C₂₀ 사이클로알킬, 치환된 C₃ 내지 C₂₀ 사이클로알킬, C₆ 내지 C₂₀ 아릴, C₆ 내지 C₂₀ 헤테로아릴, 치환된 C₆ 내지 C₂₀ 아릴, 또는 치환된 C₆ 내지 C₂₀ 헤테로아릴이며;

X는 C₁ 내지 C₂₀ 알킬렌, C₁ 내지 C₂₀ 알케닐렌, C₁ 내지 C₂₀ 알키닐렌, 치환된 C₁ 내지 C₂₀ 알킬렌, 치환된 C₁ 내지 C₂₀ 알케닐렌, 치환된 C₁ 내지 C₂₀ 알키닐렌, C₃ 내지 C₂₀ 사이클로알킬렌, 치환된 C₃ 내지 C₂₀ 사이클로알킬렌, C₆ 내지 C₂₀ 아릴렌, C₆ 내지 C₂₀ 헤테로아릴렌, 치환된 C₆ 내지 C₂₀ 아릴렌, 또는 치환된 C₆ 내지 C₂₀ 헤테로아릴렌이며;

Y는 X-OH 또는 X-O-Z-에폭시, C₆ 내지 C₂₀ 아릴렌, C₆ 내지 C₂₀ 헤테로아릴렌, 치환된 C₆ 내지 C₂₀ 아릴렌, 치환된 C₆ 내지 C₂₀ 헤테로아릴렌, 카복실, 아민, 비닐, 또는 이소시아네이트이며;

Z는 C₁ 내지 C₂₀ 알킬렌, C₁ 내지 C₂₀ 알케닐렌, C₁ 내지 C₂₀ 알키닐렌, 치환된 C₁ 내지 C₂₀ 알킬렌, 치환된 C₁ 내지 C₂₀ 알케닐렌, 또는 치환된 C₁ 내지 C₂₀ 알키닐렌이며;

n은 1 내지 1000의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서, R이 C₁ 내지 C₁₀ 알킬, C₆ 내지 C₁₀ 아릴, 또는 C₆ 내지 C₁₀ 헤테로아릴인, 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서, R이 메틸인, 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서, X가 C₆ 내지 C₂₀ 아릴렌, C₆ 내지 C₂₀ 헤테로아릴렌, 치환된 C₆ 내지 C₂₀ 아릴렌, 또는 치환된 C₆ 내지 C₂₀ 헤테로아릴렌인, 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서, -O-X-O-가, 하이드로퀴논, 레조르시놀, 4,4'-바이페놀, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 페놀프탈레인, 4,4'-티오디페놀, 4,4'-설포닐디페놀, 3,3,5-트리메틸사이클로헥실디페놀, 또는 이들의 조합으로부터 유도되는, 화합물.

청구항 6

제1항에 있어서, Z가 C₁ 내지 C₅ 알킬렌인, 화합물.

청구항 7

제1항에 있어서, Z가 메틸렌인, 화합물.

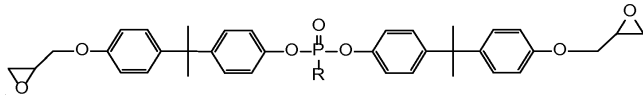
청구항 8

제1항에 있어서, 상기 화합물이 폴리스티렌 보정을 기반으로 하는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된, 약 500g/mole 내지 약 18,000g/mole의 중량 평균 분자량을 갖는, 화합물.

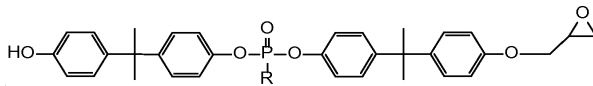
청구항 9

제1항에 있어서, 화학식 II, IIa, 또는 IIb의 구조를 갖는, 화합물.

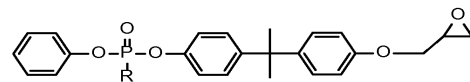
[화학식 II]



[화학식 IIa]



[화학식 IIb]



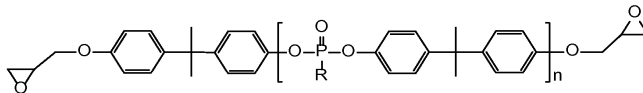
상기 화학식 II, IIa, 또는 IIb에 있어서,

각각의 R은, 독립적으로, C₁ 내지 C₁₀ 알킬, C₆ 내지 C₁₀ 아릴, 또는 C₆ 내지 C₁₀ 헤테로아릴이다.

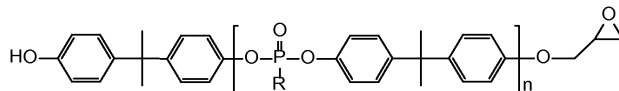
청구항 10

제1항에 있어서, 화학식 III, IIIa, 또는 IIIb의 구조를 갖는, 화합물.

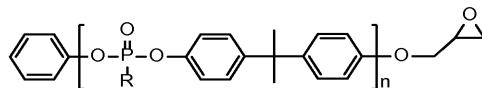
[화학식 III]



[화학식 IIIa]



[화학식 IIIb]



상기 화학식 III, IIIa, 또는 IIIb에 있어서,

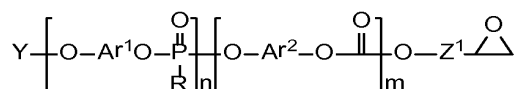
각각의 R은, 독립적으로, C₁ 내지 C₁₀ 알킬, C₆ 내지 C₁₀ 아릴, 또는 C₆ 내지 C₁₀ 헤테로아릴이며,

각각의 n은, 독립적으로, 1 내지 20이다.

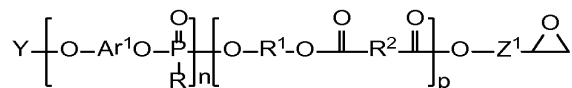
청구항 11

제1항에 있어서, 화학식 IV 또는 V의 구조 및 이들의 조합의 구조를 갖는, 화합물.

[화학식 IV]



[화학식 V]



상기 화학식 IV 및 V에 있어서,

Ar^1 및 Ar^2 는, 각각 독립적으로, 방향족 그룹이고, $-\text{O}-\text{Ar}^1-\text{O}-$ 및 $-\text{O}-\text{Ar}^2-\text{O}-$ 는 레조르시놀, 하이드로퀴논, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 4,4'-바이페놀, 페놀프탈레인, 4,4'-티오디페놀, 4,4'-설폰디페놀, 3,3,5-트리메틸사이클로헥실디페놀, 또는 이들의 조합으로부터 유도되며;

R^1 및 R^2 는, 각각 독립적으로, 지방족 또는 방향족 탄화수소이며;

각각의 R은, 독립적으로, C_1 내지 C_{20} 알킬, C_2 내지 C_{20} 알켄, C_2 내지 C_{20} 알킨, C_5 내지 C_{20} 사이클로알킬, 또는 C_6 내지 C_{20} 아릴이며;

각각의 Y는, 독립적으로, H 또는 Z^1 -에폭시이며;

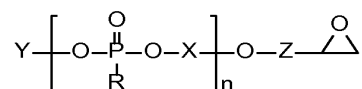
각각의 Z^1 은, 독립적으로, C_1 내지 C_{20} 알킬렌, C_1 내지 C_{20} 알케닐렌, C_1 내지 C_{20} 알키닐렌, 치환된 C_1 내지 C_{20} 알킬렌, 치환된 C_1 내지 C_{20} 알케닐렌, 또는 치환된 C_1 내지 C_{20} 알키닐렌이며;

각각의 m, n 및 p는, 독립적으로, 1 내지 약 100의 정수이다.

청구항 12

화학식 I의 화합물을 포함하는, 조성물.

[화학식 I]



상기 화학식 I에 있어서,

각각의 R은, 독립적으로, C_1 내지 C_{20} 알킬, C_1 내지 C_{20} 알케닐, C_1 내지 C_{20} 알키닐, 치환된 C_1 내지 C_{20} 알킬, 치환된 C_1 내지 C_{20} 알케닐, 치환된 C_1 내지 C_{20} 알키닐, C_3 내지 C_{20} 사이클로알킬, 치환된 C_3 내지 C_{20} 사이클로알킬, C_6 내지 C_{20} 아릴, C_6 내지 C_{20} 헤테로아릴, 치환된 C_6 내지 C_{20} 아릴, 또는 치환된 C_6 내지 C_{20} 헤테로아릴이며;

각각의 X는, 독립적으로, C_1 내지 C_{20} 알킬렌, C_1 내지 C_{20} 알케닐렌, C_1 내지 C_{20} 알키닐렌, 치환된 C_1 내지 C_{20} 알킬렌, 치환된 C_1 내지 C_{20} 알케닐렌, 치환된 C_1 내지 C_{20} 알키닐렌, C_3 내지 C_{20} 사이클로알킬렌, 치환된 C_3 내지 C_{20} 사이클로알킬렌, C_6 내지 C_{20} 아릴렌, C_6 내지 C_{20} 헤테로아릴렌, 치환된 C_6 내지 C_{20} 아릴렌, 또는 치환된 C_6 내지 C_{20} 헤테로아릴렌이며;

각각의 Y는, 독립적으로, $\text{X}-\text{OH}$ 또는 $\text{X}-\text{O}-\text{Z}$ -에폭시, C_6 내지 C_{20} 아릴렌, C_6 내지 C_{20} 헤테로아릴렌, 치환된 C_6 내지 C_{20} 아릴렌, 치환된 C_6 내지 C_{20} 헤테로아릴렌, 카복실, 아민, 비닐, 또는 이소시아네이트이며;

각각의 Z는, 독립적으로, C_1 내지 C_{20} 알킬렌, C_1 내지 C_{20} 알케닐렌, C_1 내지 C_{20} 알키닐렌, 치환된 C_1 내지 C_{20}

알킬렌, 치환된 C_1 내지 C_{20} 알케닐렌, 또는 치환된 C_1 내지 C_{20} 알킬닐렌이며;

각각의 n 은, 독립적으로, 1 내지 1000의 정수이다.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 조성물 중의 적어도 약 20%의 화합물이 두 개 이상의 에폭시 말단 그룹을 포함하는, 조성물.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 조성물 중의 적어도 약 80%의 화합물이 두 개 이상의 에폭시 말단 그룹을 포함하는, 조성물.

청구항 15

제12항에 있어서, 상기 조성물이 0.2mm 이상의 두께에서 UL94 프로토콜에 따른 V0 등급을 나타내는, 조성물.

청구항 16

제12항에 있어서, 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸-노볼락 에폭시 수지, 트리페놀알칸형 에폭시 수지, 아르알킬형 에폭시 수지, 바이페닐 골격을 갖는 아르알킬형 에폭시 수지, 바이페닐형 에폭시 수지, 디사이클로펜타디엔형 에폭시 수지, 헤테로사이클릭형 에폭시 수지, 나프탈렌 환을 함유하는 에폭시 수지, 비스페놀-A형 에폭시 화합물, 비스페놀-F형 에폭시 화합물, 스티렌형 에폭시 수지, 트리메틸올-프로판형 에폭시 수지, 테르펜-변성 에폭시 수지, 올레핀 결합을 과아세트산 또는 과산으로 산화시켜 얻은 선형 지방족 에폭시 수지, 알리사이클릭 에폭시 수지, 황-함유 에폭시 수지, 및 이들의 배합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 에폭시 수지를 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 조성물이, 하나 이상의 에폭시 수지와 반응한 하나 이상의 화학식 I의 화합물을 포함하는, 조성물.

청구항 18

제12항에 있어서, 첨가제, 충전제, 섬유, 절단 유리 섬유, 연속 유리 섬유, 금속 섬유, 아라미드 섬유, 탄소 섬유, 세라믹 섬유, 계면활성제, 유기 결합제, 중합체성 결합제, 가교결합제, 희석제, 커플링제, 난연제, 적하 방지제(anti-dripping agent), 불소화 폴리올레핀, 실리콘, 윤활제, 이형제, 펜타에리스리톨 테트라스테아레이트, 핵 형성제, 대전 방지제, 도전성 블랙, 탄소 나노튜브, 흑연, 그래핀, 산화 그래핀, 유기 대전 방지제, 폴리알킬렌 에테르, 알킬설포네이트, 과불화황산, 과불화부탄, 황산 칼륨염, 폴리아미드-함유 중합체, 촉매, 착색제, 잉크, 염료, 향산화제, 안정화제, 및 이들의 배합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 추가적인 성분을 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 19

제12항에 있어서, 상기 하나 이상의 추가적인 성분이, 상기 조성물의 약 0.001wt.% 내지 약 1wt.%를 구성하는, 조성물.

청구항 20

제12항에 있어서, 상기 하나 이상의 추가적인 성분이, 충전제, 섬유, 절단 유리 섬유, 연속 유리 섬유, 금속 섬유, 아라미드 섬유, 탄소 섬유, 또는 세라믹 섬유를 포함하고, 상기 조성물의 약 5vol.% 내지 약 70vol.%를 구성하는, 조성물.

청구항 21

포스포네이트 함유 단량체, 중합체, 공중합체, 올리고머 또는 코올리고머, 에폭시 함유 단량체, 및 입체 장애 비친핵성 염기를 배합하는 단계; 및

상기 포스포네이트 함유 단량체, 중합체, 공중합체, 올리고머 또는 코올리고머와 에폭시 함유 단량체를 반응시

키는 단계

를 포함하는, 에폭시 말단화 포스포네이트 함유 올리고머 또는 중합체의 제조 방법.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 에폭시 함유 단량체와의 반응 이후의 상기 포스포네이트 함유 단량체, 중합체, 공중합체, 올리고머 또는 코올리고머의 분자량이, 본래 분자량의 적어도 90%인, 제조 방법.

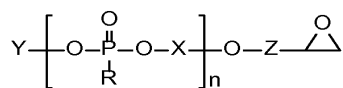
청구항 23

제21항에 있어서, 상기 입체 장에 비친핵성 염기가, N,N-디이소프로필에틸아민, 1,8-디아자바이사이클로[5,4,0]운데크-7-엔, 1,5-디아자바이사이클로[4,3,0]논-5-엔, 1,5,7-트리아자바이사이클로[4,4,0]덱-5-엔, 1,3-비스(2,4,6-트리메틸페닐)이미다졸-2-일리덴, 1,3-비스(2,6-디이소프로필페닐)이미다졸-2-일리덴, 1,3-디이소프로필이미다졸-2-일리덴, 1,3-비스(1-아다만틸)이미다졸-2-일리덴, 1,3-디사이클로헥실이미다졸-2-일리덴, 1-부틸-3-메틸이미다졸-2-일리덴, 1,3-디-3급-부틸이미다졸린-2-일리덴, 1,3,4-트리페닐-1,2,4-트리아졸-5-일리덴, 2,6-디-3급-부틸피리딘, 2,3,5-트리메틸피리딘, 리튬 디이소프로필아미드, 나트륨 비스(트리메틸실릴)아미드, 칼륨 비스(트리메틸실릴)아미드, 리튬 2,2,6,6-테트라메틸피페리다이드, 나트륨 3급-부톡사이드, 칼륨 3급-부톡사이드, 탄산 칼륨, 탄산 세슘, 및 이들의 배합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 제조 방법.

청구항 24

화학식 I의 화합물을 갖는 조성물을 포함하는, 제품(article of manufacture).

[화학식 I]



상기 화학식 I에 있어서,

각각의 R은, 독립적으로, C₁ 내지 C₂₀ 알킬, C₁ 내지 C₂₀ 알케닐, C₁ 내지 C₂₀ 알키닐, 치환된 C₁ 내지 C₂₀ 알킬, 치환된 C₁ 내지 C₂₀ 알케닐, 치환된 C₁ 내지 C₂₀ 알키닐, C₃ 내지 C₂₀ 사이클로알킬, 치환된 C₃ 내지 C₂₀ 사이클로알킬, C₆ 내지 C₂₀ 아릴, C₆ 내지 C₂₀ 헤테로아릴, 치환된 C₆ 내지 C₂₀ 아릴, 또는 치환된 C₆ 내지 C₂₀ 헤테로아릴이며;

각각의 X는, 독립적으로, C₁ 내지 C₂₀ 알킬렌, C₁ 내지 C₂₀ 알케닐렌, C₁ 내지 C₂₀ 알키닐렌, 치환된 C₁ 내지 C₂₀ 알킬렌, 치환된 C₁ 내지 C₂₀ 알케닐렌, 치환된 C₁ 내지 C₂₀ 알키닐렌, C₃ 내지 C₂₀ 사이클로알킬렌, 치환된 C₃ 내지 C₂₀ 사이클로알킬렌, C₆ 내지 C₂₀ 아릴렌, C₆ 내지 C₂₀ 헤테로아릴렌, 치환된 C₆ 내지 C₂₀ 아릴렌, 또는 치환된 C₆ 내지 C₂₀ 헤테로아릴렌이며;

각각의 Y는, 독립적으로, X-OH 또는 X-O-Z-에폭시, C₆ 내지 C₂₀ 아릴렌, C₆ 내지 C₂₀ 헤테로아릴렌, 치환된 C₆ 내지 C₂₀ 아릴렌, 치환된 C₆ 내지 C₂₀ 헤테로아릴렌, 카복실, 아민, 비닐, 또는 이소시아네이트이며;

각각의 Z는, 독립적으로, C₁ 내지 C₂₀ 알킬렌, C₁ 내지 C₂₀ 알케닐렌, C₁ 내지 C₂₀ 알키닐렌, 치환된 C₁ 내지 C₂₀ 알킬렌, 치환된 C₁ 내지 C₂₀ 알케닐렌, 또는 치환된 C₁ 내지 C₂₀ 알키닐렌이며;

각각의 n은, 독립적으로, 1 내지 1000의 정수이다.

청구항 25

제24항에 있어서, 상기 제품이, 전기 지지부, 전기 부품, 전기 커넥터, 인쇄 배선 라미네이트판, 전기함, 전자 기함, 전기 하위부품, 전자기 하위부품, 가요성 또는 강성 회로판, 가요성 또는 강성 라미네이트 회로판, 전자 제품, 텔레비전, 컴퓨터, 랩탑 컴퓨터, 태블릿 컴퓨터, 프린터, 휴대전화, 비디오 게임, DVD 플레이어, 스테레오, 및 가전제품 및 가전제품 부품으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 제품.

청구항 26

제24항에 있어서, 상기 조성물이, 플라스틱 코팅, 금속 코팅, 유리 코팅, 탄소 코팅, 세라믹 코팅, 및 목재 제품 코팅으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 코팅을 포함하는, 제품.

청구항 27

제26항에 있어서, 상기 코팅이, 섬유, 직조 매트, 부직 매트, 의류, 브로드직물(broadgoods), 직물, 몰딩, 라미네이트, 포움, 또는 압출 형태인, 제품.

청구항 28

제24항에 있어서, 상기 조성물이, 접착제 내에 혼입되거나, 합성된 시트(fabricated sheet), 다층 시트, 독립(free-standing) 필름, 다층 필름, 섬유, 포움, 성형품 또는 섬유 강화 복합체를 포함하는, 제품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조:

[0002] 본 출원은, 발명의 명칭이 "인 함유 에폭시 화합물 및 이로부터의 조성물"인, 2013년 1월 22일자로 출원된 미국 가특허출원 제61/755,235호에 대해 우선권을 주장하며, 상기 가출원은 이의 전문이 본원에 인용되어 포함되어 있다.

배경 기술

[0003] 정부 권리: 해당 사항 없음.

[0004] 공동연구계약의 당사자: 해당 사항 없음.

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

[0006] 배경기술:

[0007] 에폭시 수지는 세계에서 가장 중요한 산업 중합체이며, 접착제, 페인트 및 코팅제의 생산, 및 매트릭스 수지에 다량으로 사용된다. 에폭시 수지 생산의 핵심 기재는 일반적으로, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)이소프로필리디엔(비스페놀 A)이다. 에폭시 수지 산업에 사용되는 주된 단량체는, 산업상 용도에 사용되는 수지의 75% 이상을 제공하는 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르(2,2-비스(4-글리시딜옥시페닐)프로판)이다. 가장 통상적인 에폭시 단량체는, 통상적으로 강산, 예를 들어, 수산화 나트륨을 사용하여 2,2-비스(4-하이드록시페닐)이소프로필리디엔(비스페놀 A) 및 에피클로로하이드린으로부터 제조되는 2,2-비스(4-글리시딜옥시페닐)프로판이다. 다른 합성 방법들, 예를 들어, 비스페놀 A의 알킬화 후 에폭시화 반응에 의한 합성 방법이 개발되어 있다.

[0008] 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르로부터 유도된 에폭시 수지에 대한 하나의 중요한 용도는, 다양한 산업용 및 소비자 전자제품 및 전자 부품에 사용되는 경성 또는 가요성 회로판 기재와 같은 유리 섬유 강화 라미네이트에서의 용도이다. 안전 요건을 충족시키기 위해 이러한 물질은 내화성이어야만 한다. 이러한 물질에 대해 내화성을 부여하기 위한 접근법은, 첨가제들, 예를 들어, 브롬화 화합물, 인을 포함하는 화합물, 알루미늄 유도체, 멜라민 시아누레이트, 금속 포스피네이트, 및 이들의 조합을 사용하는 것이다. 환경적 사안으로 인해, 보다 일반적으로 사용되는 할로겐화 난연제의 일부는, 이들이 환경으로 침출될 수 있으며 독성이기 때문에 사용이 금지되고 있다. 동일한 문제를 겪는 다른 난연제인, 중합체에 사용하는 대부분의 첨가제의 경우와 같이, 이들은 할로겐화 시스템이 받는 주목을 받지 못해왔을 뿐이지만, 이들의 다수는 독성이며, 이들 모두 호스트 수지로부터 침출되기 쉽다. 따라서, 실용적이며, 비용 효율적이며, 친환경적인 방식으로 에폭시 유도 수지에 대해 내화성을 부여하는 것에 대한 요구가 있다.

[0009] 지금까지 개시된 난연성 에폭시 수지를 제조하는 방법은, 에폭시 수지와, 난연성 첨가제 또는 경화제 또는 왜연장제의 반응에 초점을 맞춘다. 단량체, 올리고머, 중합체, 또는 공중합체 기반의 본질적으로 난연성인 에폭시를 제조하는 접근법이 이상적일 것이다. 반응성 말단 그룹, 예를 들어, 하이드록실 그룹을 포함할 수 있는 폭넓은 다양한 화학적 구조를 갖는 포스포네이트 중합체, 공중합체, 올리고머 및 코올리고머가 공지되어있다. 하지만, 비스페놀 A 및 에피클로로하이드린과 수산화 나트륨 염기와의 반응을 개시한 선행 기술은, 포스포네이

트 단량체 또는 중합체, 공중합체, 올리고머 또는 코올리고머에 적용가능하지 않는데, 그 이유는 상기 합성을 수행하기 위한 강염기의 사용이, 쇠 개열(및, 따라서 물질량의 감소)로 이어지는 포스포네이트 그룹의 가수분해 및 포스포산 그룹을 유발할 뿐만 아니라, 부산물의 착혼합물로 이어지는 다른 원치 않는 반응을 유발하기 때문이다.

발명의 내용

- [0010] 발명의 요약: 해당사항 없음.
- [0011] 도면의 간단한 설명: 해당사항 없음.
- [0012] 상세한 설명:
- [0013] 본 발명의 상기 요약은, 각 설명된 양태 또는 본 발명의 모든 가능한 실행을 기술할 것을 의도하지 아니한다. 양태들에 따르는 상세한 설명은 이들 양태들을 특정하게 예시한다.
- [0014] 본 조성물 및 방법을 기술하기에 앞서, 이들 특정 조성물, 방법론 또는 프로토콜이 다양해질 수 있기 때문에, 이들은 특정 조성물, 방법론 또는 프로토콜로 제한되지 아니함이 이해되어야 한다. 또한, 본 명세서에서 사용된 전문용어는 특정 버전 또는 양태를 기술하기 위한 목적일 뿐이며, 첨부된 특허청구범위에 의해서만 제한될 이들의 범위를 제한하고자 함이 아님이 이해되어야 한다.
- [0015] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에 사용되는, 단수 형태 "하나"(a, an) 및 "상기"(the)는, 문맥에서 달리 분명히 지정하지 않으면, 복수를 언급하는 것을 포함하는 것임에 주의해야 한다. 다르게 정의되지 않으면, 본 명세서에서 사용된 모든 기술 및 과학 용어들은 당업자에게 통상적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 비록 본 명세서에 기술된 것들과 유사하거나 동등한 임의의 방법들 및 재료들이 본 발명의 양태들의 실시 또는 시험에 사용될 수 있을지라도, 바람직한 방법들, 장치들, 및 재료들은 이하에 기술된다.
- [0016] "임의의" 또는 "임의로"는, 후속적으로 기술되는 사건 또는 상황이 발생하거나 발생하지 않을 수 있으며, 본 명세서가 상기 사건이 발생하는 사례 및 상기 사건이 발생하지 않는 사례를 포함함을 의미한다.
- [0017] "실질적으로 아닌(없는)"은, 후속적으로 기술되는 사건이 발생 횟수의 최대 약 10% 미만으로 발생할 수 있거나, 후속적으로 기술되는 성분이 총 조성물의 최대 약 10% 미만일 수 있거나, 일부 양태에서, 다른 말로는 최대 약 5% 미만, 및 다른 말로는 최대 약 1% 미만으로 발생할 수 있는 것을 의미한다.
- [0018] 용어 "페놀"은, 적어도 하나의 회합된 하이드록실 치환을 갖는 모든 방향족 화합물을 포괄하는 것을 의미한다. "페놀"의 예는 페놀, 벤젠 디올, 예를 들어, 하이드로퀴논, 및 모든 비스페놀 또는 비스페놀 함유 화합물을 포함하지만 이로 한정되지는 않는다.
- [0019] 용어 "알킬" 또는 "알킬 그룹"은, 분지형이거나 비분지형인 탄화수소 또는 탄소수 1 내지 20인 그룹, 예를 들어, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, 옥틸, 데실, 테트라데실, 헥사데실, 에이코실, 테트라코실 등을 포함하지만 이로 한정되지는 않는 것들을 나타낸다. "사이클로알킬" 또는 "사이클로알킬 그룹"은, 모든 탄소 또는 일부 탄소가 환형으로 배열된 분지형이거나 비분지형인 탄화수소, 예를 들어, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 메틸사이클로헥실 등이지만 이로 한정되지는 않는다. 상기 용어 "저급 알킬"은 탄소수 1 내지 10의 알킬 그룹을 포함한다.
- [0020] 용어 "아릴" 또는 "아릴 그룹"은, 1가 방향족 탄화수소 라디칼, 또는 적어도 하나의 환이 방향족인 하나 이상의 융합된 환으로 구성되는 그룹을 나타낸다. 아릴은, 페닐, 나프틸, 바이페닐 환 시스템 등을 포함할 수 있지만 이로 한정되지는 않는다. 상기 아릴 그룹은, 비치환될 수 있거나, 알킬, 알케닐, 할라이드, 벤질릭, 알킬 또는 방향족 에테르, 니트로, 시아노 등 및 이들의 조합을 포함하지만 이로 한정되지는 않는 다양한 치환체로 치환될 수 있다.
- [0021] 용어 "알칸올" 또는 "알칸올 그룹"은, 적어도 하나의 하이드록실 그룹 치환체를 갖는 탄소수 1 내지 20 이상의 알킬을 포함하는 화합물을 나타낸다. 알칸올의 예는, 메탄올, 에탄올, 1- 및 2-프로판올, 1,1-디메틸에탄올, 헥산올, 옥탄올 등을 포함하지만 이로 한정되지는 않는다. 알칸올 그룹은, 상기 개시된 것과 같은 치환체들로 임의로 치환될 수 있다.
- [0022] 본 명세서에 사용되는 용어 "난연성", "방염성", "내화성의", 또는 "내화성"은, 적어도 27의 산소 한계 지수(limiting oxygen index(LOI))를 나타내는 조성물을 의미한다. 용어 "난연성" "방염성", "내화성의" 또는 "내화성"은, 또한 UL 시험(subject 94)에 따른 잔염(after-burning) 시간 측정에 의해 시험될 수 있다. 이러한

시험에서, 시험된 재료에는, 10개의 시험 시료에서 얻어진 결과에 근거하여 UL-94 V-0, UL-94 V-1 및 UL-94 V-2의 등급(classification)들이 부여된다. 요컨대, 이러한 UL-94-V-등급 각각에 대한 기준은 하기와 같다:

[0023] UL-94 V-0: 발화 불꽃 제거 후의 각 시편에 대한 총 불꽃 연소가 10초를 넘지 않고, 5개 시편에 대한 총 불꽃 연소가 50초를 넘지 않음. 시험 시편들 중 어느 것도 탈지면을 발화시키는 어떠한 적하물도 떨어뜨리지 않음.

[0024] UL-94 V-1: 발화 불꽃 제거 후의 각 시편에 대한 총 불꽃 연소가 30초를 넘지 않고, 5개 시편에 대한 총 불꽃 연소가 250초를 넘지 않음. 시험 시편들 중 어느 것도 탈지면을 발화시키는 어떠한 적하물도 떨어뜨리지 않음.

[0025] UL-94 V-2: 발화 불꽃 제거 후의 각 시편에 대한 총 불꽃 연소가 30초를 넘지 않고, 5개 시편에 대한 총 불꽃 연소가 250초를 넘지 않음. 시험 시편들은 탈지면을 발화시키는 불꽃 입자를 떨어뜨릴 수 있다.

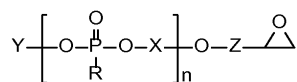
[0026] 내화성은 또한 잔염 시간 측정에 의해 시험될 수 있다. 이러한 시험 방법들은, 방사열 에너지의 규정된 레벨에 노출되었을 때의 재료의 표면 난연성을 측정 및 비교하여, 화염에 노출되었을 때의 재료의 표면 난연성을 측정하는 실험실 시험 과정을 제공한다. 상기 시험은, 평가되는 재료 또는 조립체를, 가능한 정도로 대표하는 소형 시편들을 사용하여 수행된다. 표면을 따라서 이동하는 불꽃의 속도는, 시험 하에서의 재료, 생성물 또는 조립체의 물리적 및 열적 특성, 시편 설치 방법 및 배향, 화염 또는 열 노출의 유형 및 레벨, 공기의 이용률, 및 주위 외장의 특성에 달려있다. 상이한 시험 조건들이 치환되거나, 최종사용 조건들이 변경되는 경우, 측정되는 화염-시험-반응 특성들에서의 변화들을 예측하는 것이 이러한 시험에 의해 또는 이러한 시험으로부터 항상 가능하지 않을 수도 있다. 따라서, 결과들은 이러한 과정에서 기술된 화염 시험 노출 조건에서만 오직 유효하다.

[0027] 본 명세서에 사용되는 "분자량"은, 상대 점도(η_{rel}) 및/또는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정될 수 있다. 중합체의 "상대 점도"는, 알고있는 양의 중합체를 용매에 용해시키고, 이러한 용액 및 순수한 용매가 일정한 온도에서 특별하게 고안된 모세관(점도계)을 통과하는데에 소요되는 시간을 비교하는 것에 의해 측정된다. 상대 점도는, 중합체의 분자량을 나타내는 척도이다. 또한 상대 점도의 감소는, 분자량의 감소를 나타내며, 분자량의 감소가 기계적 성질, 예를 들어, 강도 및 인성(toughness)의 손실을 유발하는 것이 널리 공지되어있다. GPC는 중합체의 분자량 및 분자량 분포에 대한 정보를 제공한다. 중합체의 분자량 분포는, 성질들, 예를 들어, (상이한 말단 그룹 양에 의한) 열-산화 안정성, 인성, 용융 흐름, 및 내화성, 예를 들어, 연소 시 저 분자량 중합체가 적하물을 더 많이 떨어뜨리는 것에 있어서 중요한 것이 공지되어 있다.

[0028] 본 명세서에 사용되는 상기 용어 "인성"은, 재료가 응력을 받거나 충격을 받을 때 내파괴성 또는 내파괴성임을 의미한다. 재료의 인성을 측정할 수 있는 다양한 표준화된 시험들이 있다. 일반적으로, 인성은 필름 또는 성형된 시편을 사용하여 정성적으로 측정된다.

[0029] 본 발명의 양태들은, 에폭시 함유 포스포네이트 단량체, 중합체, 공중합체, 올리고머, 및 코올리고머를 포함하는 조성물들, 및 이러한 조성물을 제조하기 위한 방법에 관한 것이다. 포스포네이트 단량체, 중합체, 공중합체, 올리고머, 및 코올리고머는, 선형, 분지형, 또는 초분지형(hyperbranched)일 수 있으며, 상기 공중합체 및 코올리고머는 블록형 또는 랜덤형일 수 있다. 이러한 양태들의 조성물들은, 적어도 하나의 포스포네이트 및 적어도 하나의 에폭시를 갖는 임의 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 양태에서, 상기 조성물은 화학식 I일 수 있다:

[0030] [화학식 I]



[0031]

[0032] 상기 화학식 I에 있어서,

[0033] R은 C₁ 내지 C₂₀ 알킬, 알케닐, 또는 알킬닐, 치환된 C₁ 내지 C₂₀ 알킬, 알케닐, 또는 알킬닐, C₃ 내지 C₂₀ 사이클로알킬, 치환된 C₃ 내지 C₂₀ 사이클로알킬, C₆ 내지 C₂₀ 아릴, 또는 헤테로아릴, 또는 치환된 C₆ 내지 C₂₀ 아릴 또는 헤테로아릴일 수 있으며;

[0034] X는 C₁ 내지 C₂₀ 알킬렌, 알케닐렌, 또는 알킬닐렌, 치환된 C₁ 내지 C₂₀ 알킬렌, 알케닐렌, 또는 알킬닐렌, C₃ 내지 C₂₀ 사이클로알킬렌, 치환된 C₃ 내지 C₂₀ 사이클로알킬렌, C₆ 내지 C₂₀ 아릴렌 또는 헤테로아릴렌, 또는 치환된 C₆ 내지 C₂₀ 아릴렌 또는 헤테로아릴렌일 수 있으며;

[0035] Y는 X-OH 또는 X-O-Z-에폭시, C₆ 내지 C₂₀ 아릴렌 또는 헤테로아릴렌, 또는 치환된 C₆ 내지 C₂₀ 아릴렌 또는 헤테로아릴렌, 카복실, 아민, 비닐, 이소시아네이트 등, 또는 이들의 조합일 수 있으며;

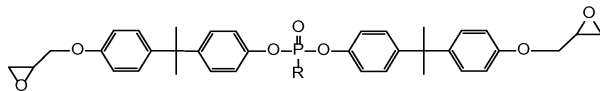
[0036] Z는 C₁ 내지 C₂₀ 알킬렌, 알케닐렌, 또는 알키닐렌, 치환된 C₁ 내지 C₂₀ 알킬렌, 알케닐렌, 또는 알키닐렌일 수 있으며;

[0037] n은 1 내지 1000의 정수일 수 있다.

[0038] 특정 양태에서, R은 C₁ 내지 C₂₀ 알킬, 알케닐, 또는 알키닐, 치환된 C₁ 내지 C₂₀ 알킬, 알케닐, 또는 알키닐, C₃ 내지 C₈ 사이클로알킬, 치환된 C₃ 내지 C₈ 사이클로알킬, C₆ 내지 C₂₀ 아릴 또는 헤테로아릴, 또는 치환된 C₆ 내지 C₂₀ 아릴 또는 헤테로아릴일 수 있으며, 다른 양태에서, R은 C₁ 내지 C₁₀ 알킬 또는 C₆ 내지 C₁₀ 아릴 또는 헤테로아릴일 수 있다. 다른 양태에서, R은 C₁ 내지 C₅ 알킬일 수 있으며, 특정 양태에서, R은 메틸일 수 있다. 일부 양태에서, X는 C₆ 내지 C₂₀ 아릴렌 또는 헤테로아릴렌, 또는 치환된 C₆ 내지 C₂₀ 아릴렌 또는 헤테로아릴렌일 수 있으며, 특정 양태에서, -O-X-O-는 디하이드록시 화합물, 예를 들어, 하이드로퀴논, 레조르시놀 또는 이들의 조합, 바이페놀, 예를 들어, 4,4'-바이페놀, 또는 비스페놀, 예를 들어, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 페놀프탈레인, 4,4'-티오디페놀, 4,4'-설폰디페놀, 3,3,5-트리메틸사이클로헥실디페놀, 또는 이들의 조합 또는 치환된 디하이드록시 화합물로부터 유도될 수 있다. 특정 양태에서, Z는 C₁ 내지 C₅ 알킬렌일 수 있으며, 특정 양태에서, Z는 메틸렌일 수 있다.

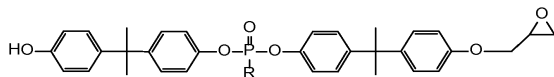
[0039] 특정 양태들은, 화학식 II, IIa, IIb를 갖는 단량체 단위를 포함한다:

[0040] [화학식 II]



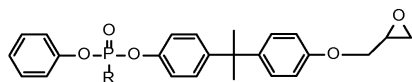
[0041]

[0042] [화학식 IIa]



[0043]

[0044] [화학식 IIb]



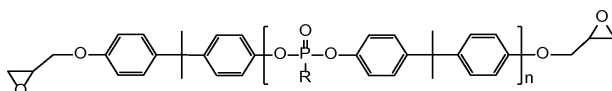
[0045]

[0046] 상기 화학식 II, IIa, IIb에 있어서,

[0047] R은 C₁ 내지 C₁₀ 알킬 또는 C₆ 내지 C₁₀ 아릴 또는 헤테로아릴일 수 있으며, 특정 양태에서, R은 C₁ 내지 C₅ 알킬, 또는 메틸일 수 있다.

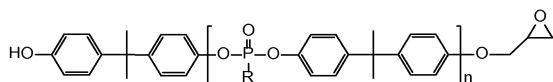
[0048] 다른 양태들은, 화학식 III, IIIa, 및 IIIb를 갖는 올리고머성 포스포네이트 및 폴리포스포네이트를 포함한다:

[0049] [화학식 III]



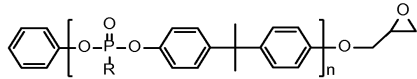
[0050]

[0051] [화학식 IIIa]



[0052]

[0053] [화학식 IIIb]



[0054]

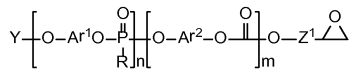
[0055] 상기 화학식 III, IIIa, 및 IIIb에 있어서,

[0056] R은 C₁ 내지 C₁₀ 알킬 또는 C₆ 내지 C₁₀ 아릴 또는 헤테로아릴일 수 있으며, 특정 양태에서, R은 C₁ 내지 C₅ 알킬, 또는 메틸일 수 있다.

[0057] 올리고머성 포스포네이트를 기술하는 양태들에서, n은 약 2 내지 약 10일 수 있으며, 폴리포스포네이트를 기술하는 양태들에서, n은 10 이상, 예를 들어, 약 10 내지 약 1000일 수 있다.

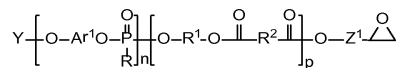
[0058] 다른 양태들은, 코올리고머성 포스포네이트 및 코폴리포스포네이트(일괄적으로, "공중합체" 또는 "코폴리포스포네이트")에 관한 것이다. 이러한 공중합체는 포스포네이트 함유 단량체 및 카보네이트 함유 단량체로부터 개별적으로 유도된, 랜덤 배열의 단량체 단위를 포함할 수 있다. 코폴리포스포네이트의 예는 화학식 IV 및 V 및 이들의 조합을 포함한다:

[0059] [화학식 IV]



[0060]

[0061] [화학식 V]



[0062]

[0063] 상기 화학식 IV 및 V에 있어서,

[0064] Ar¹ 및 Ar²는, 각각 독립적으로, 방향족 그룹이며,

[0065] -O-Ar¹-O- 및 -O-Ar²-O-는, 하나 이상의 임의로 치환된 아릴 환을 갖는 디하이드록시 화합물, 예를 들어, 레조르시놀, 하이드로퀴논, 및 비스페놀, 예를 들어, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 4,4'-바이페놀, 페놀프탈레인, 4,4'-티오디페놀, 4,4'-설포닐디페놀, 3,3,5-트리메틸사이클로헥실디페놀, 또는 이들의 조합일 수 있지만 이들로 한정되지는 않는 상기 디하이드록시 화합물로부터 유도될 수 있으며,

[0066] R¹ 및 R²는 지방족 또는 방향족 탄화수소이며,

[0067] R은 C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알켄, C₂₋₂₀ 알킨, C₅₋₂₀ 사이클로알킬, 또는 C₆₋₂₀ 아릴이며,

[0068] Y는 -H, -Z¹-에폭시이며,

[0069] Z¹은 C₁ 내지 C₂₀ 알킬렌, 알케닐렌, 또는 알키닐렌, 치환된 C₁ 내지 C₂₀ 알킬렌, 알케닐렌, 또는 알키닐렌이며,

[0070] 각각의 m, n 및 p는 동일하거나 상이할 수 있으며, 독립적으로, 1 내지 약 100, 1 내지 약 50, 또는 2 내지 약 20, 약 1 내지 약 10, 또는 이러한 범위 사이의 임의의 정수일 수 있다. 특정 양태에서, 각각의 m, n 및 p는 대략 동일하며, 일반적으로 5 초과 또는 15 미만이다.

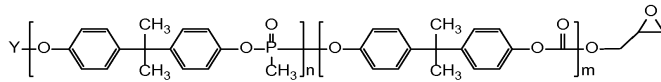
[0071] 용어 "랜덤"에 의해 지칭되는 바와 같이, 다양한 양태들의 "랜덤 코올리고(포스포네이트 카보네이트)" 또는 "랜덤 코올리고(포스포네이트 에스테르)의 단량체는, 중합체 내에 랜덤하게 혼입되어, 상기 올리고머성 포스포네이트 또는 코폴리포스포네이트 또는 카보네이트 또는 에스테르 단량체 또는 단분절을 포함할 수 있고, 여기서 여러 개의 포스포네이트 또는 카보네이트 또는 에스테르 단량체들은 방향족 디하이드록사이드에 의해 연결되어 있다. 이러한 분절들의 길이는, 개별의 랜덤 코올리고(포스포네이트 카보네이트) 또는 코올리고(포스포네이트 에스테르) 내에서 다양할 수 있다.

[0072]

특정 양태에서, 상기 화학식 IV 및 V의 Ar, Ar¹, 및 Ar²는, 비스페놀 A로부터 유도될 수 있으며, R은 랜덤 및 블록 코올리고(포스포네이트 카보네이트) 및 코올리고(포스포네이트 에스테르)를 포함하는 반응성 말단 그룹을 갖는 올리고머성 포스포네이트를 제공하는 메틸 그룹일 수 있다. 이러한 화합물들은, 예를 들어, 화학식 VI 및 VII의 구조 및 이들의 조합과 같지만 이로 한정되지는 않는 구조를 가질 수 있다:

[0073]

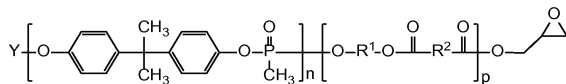
[화학식 VI]



[0074]

[0075]

[화학식 VII]



[0076]

[0077]

(상기 화학식 VI 및 VII에 있어서,

[0078]

각각의 m, n, p, Y, 및 R¹ 및 R²는 상기 기재한 것과 같이 정의된다.)

[0079]

이러한 코올리고(포스포네이트 에스테르) 또는 코올리고(포스포네이트 카보네이트)은, 각각의 m, n, 및 p가 약 1 초과인 블록 코올리고(포스포네이트 에스테르) 또는 블록 코올리고(포스포네이트 카보네이트)일 수 있으며, 상기 공중합체는 별개의 반복되는 포스포네이트 및 카보네이트 블록, 또는 포스포네이트 및 에스테르 블록을 포함한다. 다른 양태에서, 상기 올리고머성 코올리고(포스포네이트 에스테르) 또는 코올리고(포스포네이트 카보네이트)는, 각각의 m, n, 및 p가 다양할 수 있으며, 1 내지 약 100, 1 내지 약 50, 또는 2 내지 약 20, 또는 약 2 내지 약 10의 정수일 수 있는, 랜덤 공중합체일 수 있으며, 여기서, m, n, 및 p의 총합이 1 내지 약 100, 1 내지 약 50, 또는 2 내지 약 20, 또는 약 2 내지 약 10, 또는 이들 범위 내의 임의 정수이다.

[0080]

상기 올리고머성 포스포네이트, 랜덤 또는 블록 코올리고(포스포네이트 카보네이트) 및 코올리고(포스포네이트 에스테르)의 포스포네이트 및 카보네이트 함량은, 양태들에서 다양할 수 있으며, 양태들은 포스포네이트 및/또는 카보네이트 함량 또는 포스포네이트 및/또는 카보네이트 함량의 범위에 의해 제한되지 않는다. 예를 들어, 일부 양태에서, 상기 코올리고(포스포네이트 카보네이트) 또는 코올리고(포스포네이트 에스테르)는, 상기 총 올리고머의 약 1 내지 약 12중량%의 인 함량을 가질 수 있으며, 다른 양태에서, 상기 인 함량은 상기 총 올리고머의 약 2 내지 약 10중량%일 수 있다.

[0081]

일부 양태에서, 상기 올리고포스포네이트, 랜덤 또는 블록 코올리고(포스포네이트 에스테르) 및 코올리고(포스포네이트 카보네이트)의 분자량(폴리스티렌 보정을 기반으로 하는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정되는 중량 평균 분자량) 범위는 약 500 내지 약 18,000g/mole 또는 이러한 범위 내의 임의 값일 수 있다. 다른 양태에서, 상기 분자량 범위는, 약 1,500 내지 약 15,000g/mole, 약 3,000 내지 약 10,000g/mole, 또는 이러한 범위 내의 임의 값일 수 있다. 다른 양태에서, 상기 분자량 범위는, 약 700 내지 약 9,000g/mole, 약 1,000 내지 약 8,000g/mole, 약 3,000 내지 약 4,000g/mole, 또는 이러한 범위 내의 임의 값일 수 있다.

[0082]

다양한 양태의 초분지형 올리고머 또는 중합체는, 고도의 분지형 구조 및 높은 작용성(즉, 화학 반응성)을 갖는다. 이러한 초분지형 포스포네이트의 분지형 구조를 포함하는 올리고머 또는 중합체는 고농도의 말단 그룹을 생성하는데, 거의 모든 분지의 말단부에 있는 말단 그룹이 반응성 작용 그룹, 예를 들어, 하이드록실 말단 그룹, 포스포네이트 에스테르, 에폭시 말단 그룹, 비닐 말단 그룹, 비닐 에스테르 말단 그룹, 이소프로페닐 말단 그룹, 이소시아네이트 말단 그룹 등을 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 상기 초분지형 포스포네이트 함유 올리고머는, 선형 올리고머성 포스포네이트와 비교했을 때, 화학적 및 물리적 성질의 독특한 조합을 가질 수 있다. 예를 들어, 높은 분지도(degree of branching)는, 결정화를 예방할 수 있으며, 쉘 꼬임이 덜 일어나게 하므로, 상기 초분지형 올리고머는 유기 용매 중에서 가용성을 나타낼 수 있으며, 특히 전단 시 낮은 용액 점도 및 용융 점도를 나타낼 수 있다.

[0083]

일부 양태에서, 상기 초분지형 올리고머는, 완벽하게(즉, 절대적으로 규칙적인)는 배열되지 않은 분지를 포함할 수 있다. 예를 들어, 단일 초분지형 올리고머 상의 다양한 분지들은, 상이한 길이, 작용 그룹 조성 등, 및 이들의 조합을 가질 수 있다. 그 결과, 일부 양태에서, 본 발명의 초분지형 올리고머는 넓은 분자량 분포를 가질

수 있다. 다른 양태에서, 본 발명의 초분지형 올리고머는, 거의 동일한 분지를 포함하여 완벽하게 분지형일 수 있으며, 단순 분산 분자량 분포를 가질 수 있다.

[0084]

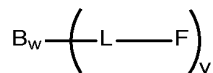
본 발명의 초분지형 올리고머의 분지도는, 분자당 분지 그룹의 수 평균 분율 즉, 말단 그룹, 분지 단량체 단위, 및 선형 단량체 단위의 총 수에 대한 말단 그룹과 분지 단량체 단위의 합에 의해 정의될 수 있다. 선형 올리고머의 경우, 분자당 분지 그룹의 수 평균 분율에 의해 정의되는 분지도는 0이며, 이상적인 덴드리머의 경우 분지도는 1이다. 초분지형 올리고머는, 선형 올리고머 및 이상적인 덴드리머 사이의 분지도를 가질 수 있다. 예를 들어, 초분지형 올리고머의 분지도는 약 0.05 내지 약 1, 약 0.25 내지 약 0.75, 또는 약 0.3 내지 약 0.6일 수 있으며, 특정 양태에서, 상기 초분지형 올리고머는 약 0.5의 분지 그룹의 수 평균 분율을 가질 수 있다.

[0085]

일반적으로, 본 발명의 초분지형 올리고머는, 하기의 화학식 VIII에 의해 표시될 수 있다:

[0086]

[화학식 VIII]



[0087]

상기 화학식 VIII에 있어서,

[0088]

B는 초분지형 올리고머이며,

[0089]

w는 분지의 수이며,

[0090]

v는 0이 아닌 정수이며,

[0091]

L은 연결 그룹이며,

[0092]

F는 반응 그룹이며, 적어도 하나의 F는 에폭시이다.

[0093]

상기 연결 그룹(L)은, 상기 개시된 올리고포스포네이트, 코올리고(포스포네이트 에스테르), 또는 코올리고(포스포네이트 카보네이트)를 위한 단량체의 화학적 성질과 화합성 있는(compatible) 임의의 모이어티일 수 있다. 예를 들어, 일부 양태에서, L은, 단일 아릴 그룹, 바이아릴 그룹, 트리아릴 그룹, 테트라아릴 그룹 등을 포함하는 아릴 또는 헥테로아릴 그룹으로부터 유도되는 임의의 단위일 수 있다. 다른 양태에서, L은, 상기 초분지형 올리고머에 작용 그룹(F)을 직접적으로 연결하는 공유 결합일 수 있으며, 다른 양태에서, L은, 분지형이거나 분지형이 아닐 수 있는 C₁-C₁₀ 알킬, C₂-C₁₀ 알켄, 또는 C₂-C₁₀ 알킨일 수 있다.

[0095]

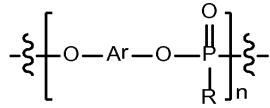
상기 연결 그룹(L)은, 상기 초분지형 올리고머의 각각의 분지 말단에 대한 하나 이상의 작용 그룹(F)의 부착을 가능케 한다. 일부 양태에서, 각각의 분지 말단은 부착된 연결 그룹을 가질 수 있으며, 다른 양태에서, 상기 초분지형 올리고머(B)의 하나 이상의 분지 말단은 부착된 연결 그룹을 갖지 않을 수 있다. 부착된 연결 그룹을 포함하지 않는 이러한 분지 말단은, 상기 초분지형 올리고머의 단량체성 단위에 회합된 하이드록실 그룹 또는 페놀 그룹으로 말단화될 수 있다. 연결 그룹(L)을 포함하는 분지 말단에 대하여, 각각의 연결 그룹은 0 내지 5 또는 그 이상의 회합된 작용 그룹을 가질 수 있다. 따라서, 일부 양태에서, 상기 반응성 초분지형 올리고머의 하나 이상의 연결 그룹은, 이러한 연결 그룹과 회합된 상기 분지 말단이 실질적으로 비반응성이 되도록 부착된 작용 그룹을 갖지 않을 수 있다. 다른 양태에서, 상기 반응성 초분지형 올리고머의 하나 이상의 연결 그룹은, 다른 단량체, 올리고머 또는 중합체와 잠재적으로 반응할 수 있는 분지 말단을 제공하는 하나 이상의 부착된 작용 그룹을 가질 수 있으며, 다른 양태에서, 상기 반응성 초분지형 올리고머의 하나 이상의 연결 그룹은, 다수의 부착된 작용 그룹을 가질 수 있다. 예를 들어, 트리아릴 그룹과 회합된 아릴 그룹 중 2개는, 작용 그룹(F)을 포함하고, 제3 아릴 그룹은 상기 초분지형 중합체 또는 올리고머에 연결 그룹을 부착할 수 있다. 상기 작용 그룹(F)은 양태들에서 다양할 수 있으며, 또다른 화학적 모이어티와 반응할 수 있는 임의의 화학적 모이어티일 수 있다. 작용 그룹(F)의 제한 없는 예는, 하이드록실, 카복실산, 아민, 시아네이트, 이소시아네이트, 에폭시, 글리시딜 에테르, 비닐 등 및 이들의 조합을 포함한다. 본 발명의 반응성 초분지형 올리고머는, 다양한 작용 그룹, 예를 들어, 에폭시, 무수화물, 활성화된 할라이드, 카복실산, 카복실산 에스테르, 이소시아네이트, 알데하이드, 비닐, 아세틸렌, 아민, 지방족 및 방향족 알코올 및 실란과 반응성이다. 이러한 그룹들은 중합체 조성물의 제조에 사용되는 또다른 단량체, 올리고머, 또는 중합체 상에 존재할 수 있다.

[0096]

상기 개시된 일반식의 초분지형 올리고머 부분(B)은, 임의의 포스포네이트 함유 초분지형 올리고머일 수 있다.

예를 들어, 일부 양태에서, 이러한 초분지형 올리고머는, 디아릴 알킬- 또는 디아릴 아릴포스포네이트로부터 유도되는 반복 단위를 포함할 수 있으며, 특정 양태에서, 이러한 초분지형 올리고머는 화학식 IX의 단위를 포함하는 구조를 가질 수 있다:

[0097] [화학식 IX]



[0099] 상기 화학식 IX에 있어서,

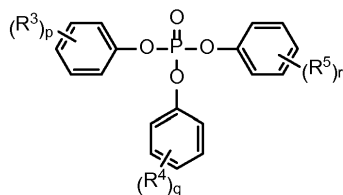
[0100] Ar은 방향족 그룹이고, -O-Ar-O-는 하나 이상의 임의로 치환된 아릴 환을 가지는 화합물, 예를 들어, 레조르시놀, 하이드로퀴논, 및 비스페놀, 예를 들어, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 및 4,4'-바이페놀, 페놀프탈레인, 4,4'-티오디페놀, 4,4'-설폰디페놀, 3,3,5-트리메틸사이클로헥실디페놀, 또는 이들의 조합이지만 이로는 한정되지 않는 화합물로부터 유도될 수 있으며,

[0101] R은 C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알켄, C₂₋₂₀ 알킨, C₅₋₂₀ 사이클로알킬, 또는 C₆₋₂₀ 아릴이며,

[0102] n은 1 내지 약 20, 1 내지 약 10, 또는 2 내지 약 5, 또는 이러한 범위 내의 임의 정수이다.

[0103] 이러한 양태들의 초분지형 올리고머(B)는, 분지화제 또는 다작용성 아릴 또는 다작용성 바이아릴 그룹, 다작용성 트리아릴 그룹, 다작용성 테트라아릴 등으로부터 유도되는 단위를 추가로 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 분지화제로부터 유도되는 단위들은, 예를 들어, 다작용성 산, 다작용성 글리콜, 또는 산/글리콜 하이브리드(hybride)체로부터 유도될 수 있다. 다른 양태에서, 상기 초분지형 올리고머성 포스포네이트는, 트리 또는 테트라하이드록시 방향족 화합물, 또는 트리아릴 또는 테트라아릴 인산 에스테르, 트리아릴 또는 테트라아릴 카보네이트, 또는 트리아릴 또는 테트라아릴 에스테르, 또는 이들의 조합, 비제한적으로 예를 들어, 트리메산, 피로멜리트산, 트리멜리트산 무수화물, 피로멜리트산 무수화물, 트리메틸올프로판, 디메틸 하이드록실 테레프탈레이트, 펜타에리스리톨 등, 및 이들의 조합으로부터 유도되는 단위를 가질 수 있다. 이러한 분지화제는 초분지형 올리고머성 포스포네이트 내의 분지점을 제공한다. 특정 양태에서, 상기 분지화제는 트리아릴 포스페이트, 예를 들어, 화학식 X의 것들일 수 있다:

[0104] [화학식 X]



[0106] 상기 화학식 X에 있어서,

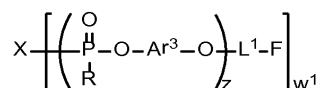
[0107] 각각의 R³, R⁴ 및 R⁵는, 독립적으로, 수소, C₁-C₄알킬일 수 있고,

[0108] 각각의 p, q 및 r은, 독립적으로, 1 내지 5의 정수이다.

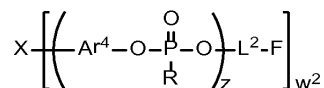
[0109] 분지의 수(w)는, 분지화제로부터 유도되는 단위의 수에 직접적으로 비례할 수 있으며, 약 2 내지 약 20의 임의 정수일 수 있다. 일부 양태에서, n은 3 초과, 5 초과, 또는 10 초과 정수, 또는 이러한 범위 내의 임의 값일 수 있으며, 다른 양태에서, n은 약 5 내지 약 20, 약 5 내지 약 15, 약 5 내지 약 10, 또는 이러한 범위 내의 임의 값일 수 있다.

[0110] 특정 양태의 반응성 초분지형 포스포네이트에서 각각의 분지(B)는 화학식 XI 또는 화학식 XII의 구조를 가질 수 있다:

[화학식 XI]



[화학식 XII]



상기 화학식 XI 및 화학식 XII에 있어서,

각각의 Ar^3 및 Ar^4 는, 독립적으로, 방향족 그룹이고, $-\text{O}-\text{Ar}^3-\text{O}-$ 및 $-\text{O}-\text{Ar}^4-\text{O}-$ 는, 하나 이상의 임의로 치환된 아릴환을 갖는 디하이드록시 화합물, 비제한적으로 예를 들어, 레조르시놀, 하이드로퀴논, 및 비스페놀, 예를 들어, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 4,4'-바이페놀, 페놀프탈레인, 4,4'-티오디페놀, 4,4'-설폰디페놀, 3,3,5-트리메틸사이클로헥실디페놀, 또는 이들의 조합으로부터 유도될 수 있으며,

각각의 L^1 및 L^2 는, 독립적으로, 공유 결합, 또는 단일 아릴 그룹, 바이아릴 그룹, 트리아릴 그룹, 테트라아릴 그룹 등을 포함하는 아릴 또는 헤테로아릴 그룹이며,

R은 C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알켄, C_{2-20} 알킨, C_{5-20} 사이클로알킬, 또는 C_{6-20} 아릴일 수 있으며,

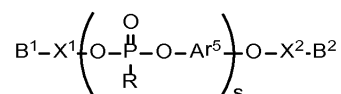
z는 1 내지 약 20, 1 내지 약 10, 또는 2 내지 약 5의 정수, 또는 이러한 범위 내의 임의의 정수이며,

각각의 w^1 및 w^2 는, 독립적으로, 1 내지 5이다.

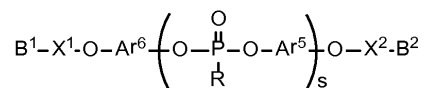
F는 하이드록실, 카복실산, 아민, 시아네이트, 이소시아네이트, 에폭시, 글리시딜 에테르, 비닐, 및 이들의 조합을 포함하지만 이로 한정되지는 않는 상기 개시된 임의의 반응성 그룹일 수 있으며, 적어도 하나의 F는 에폭시이다.

X는 상기 개시된 임의의 분지화제로부터 유도될 수 있으며, 특정 양태에서, X는 상기 개시된 화학식 X의 트리아릴 포스페이트로부터 유도될 수 있다. 일부 양태에서, 화학식 XI 및 화학식 XII의 구조를 갖는 분지는 동일한 분지화제(X)로부터 연장될 수 있다. 특정 양태에서, 2 이상의 X는, 직접적으로, 또는 일부 양태에서 화학식 XI 및 화학식 XII로 제공된 분지들의 구조를 가질 수 있는 연결자(linker)를 통해 함께 묶일 수 있다. 예를 들어, 2 이상의 X는 화학식 XIII, 화학식 XIV, 또는 화학식 XV에 나타난 것과 같이 연결될 수 있다:

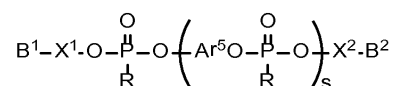
[화학식 XIII]



[화학식 XIV]



[화학식 XV]



상기 화학식 XIII, 화학식 XIV, 또는 화학식 XV에 있어서,

각각의 B^1 및 B^2 는, 독립적으로, 전술한 바와 같은 분지이며,

각각의 X^1 및 X^2 는, 독립적으로, 전술한 바와 같은 분지화제로부터 유도되며,

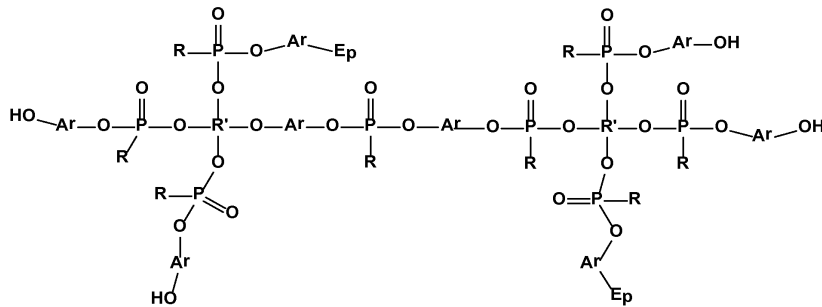
[0132] 각각의 Ar^5 및 Ar^6 은, 독립적으로, 방향족 그룹이고, $-O-Ar^5-O-$ 및 $-O-Ar^6-O-$ 는, 하나 이상의 임의로 치환된 아릴환을 갖는 디하이드록시 화합물, 비제한적으로 예를 들어, 레조르시놀, 하이드로퀴논, 및 비스페놀, 예를 들어, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 및 4,4'-바이페놀, 페놀프탈레인, 4,4'-티오디페놀, 4,4'-설폰디페놀, 3,3,5-트리메틸사이클로헥실디페놀 또는 이들의 조합으로부터 유도될 수 있으며,

[0133] 각각의 R은 상기 정의된 것과 같으며,

[0134] s는 1 내지 약 20, 1 내지 약 10, 또는 2 내지 약 5, 또는 그 사이의 임의 정수이다.

[0135] 다양한 양태에서, 개별의 반응성 초분지형 올리고머는, 상기 올리고머의 일부가, Y가 분지화제와 회합된 화학식 I, IIa, IIIa, 및 IV 내지 VII 중 어느일 수 있는 구조를 가질 수 있다. 따라서, 양태들은 상기 제공된 화학식의 임의 조합을 갖는 반응성 초분지형 올리고머를 포괄한다. 다른 양태에서, 반응성 초분지형 올리고머는, 상기 개시된 화학식 중에서 실질적으로 1 또는 2개의 구조로 구성될 수 있다. 예를 들어, 초분지형 올리고머는, 화학식 IIa의 구조에 의해 화학식 IIIa의 분지와 연결된 분지화제(X)로부터 유도되는 2개의 단위로 구성될 수 있거나, 초분지형 올리고머는 화학식 IIa 및 IIIa의 구조에 의해 화학식 VI 또는 VII의 분지와 연결된 3개 또는 4개의 분지화제로 구성될 수 있다. 물론 전술한 바와 같이, 화학식의 임의 조합이 가능하며, 단일 반응성 초분지형 올리고머에 존재할 수도 있다.

[0136] 본 발명의 반응성 초분지형 올리고머의 예시적인 대표는 하기에 제공된다:



[0137] 상기 화학식에 있어서,

[0138] Ar은 아릴 또는 헤테로아릴 그룹이며,

[0139] R은 C_1-C_4 알킬 그룹 또는 아릴 그룹이며,

[0140] R'은 분지화제로부터 유도된 알킬 또는 방향족 그룹이며,

[0141] Ep는 에폭시 반응성 그룹이다.

[0142] 일부 양태에서, 상기 초분지형 올리고포스포네이트, 초분지형 랜덤 또는 블록 코올리고(포스포네이트 에스테르), 및 초분지형 코올리고(포스포네이트 카보네이트)의 분자량(폴리스티렌 보정을 기준으로 하는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정되는 중량 평균 분자량) 범위는, 약 500 내지 약 18,000g/mole 또는 이러한 범위 내의 임의 값일 수 있다. 다른 양태에서, 상기 분자량 범위는 약 1500 내지 약 15,000g/mole, 약 3000 내지 약 10,000g/mole, 또는 이러한 범위 내의 임의 값일 수 있다. 다른 양태에서, 상기 분자량 범위는 약 700 내지 약 9000g/mole, 약 1000 내지 약 8000g/mole, 약 3000 내지 약 4000g/mole, 또는 이러한 범위 내의 임의 값일 수 있다.

[0143] 상기 초분지형 올리고머성 포스포네이트, 초분지형 랜덤 또는 블록 코올리고(포스포네이트 카보네이트), 및 초분지형 코올리고(포스포네이트 에스테르)의 포스포네이트 및 카보네이트 함량은, 양태들에서 다양할 수 있으며, 양태들은 포스포네이트 및/또는 카보네이트 함량, 또는 포스포네이트 및/또는 카보네이트 함량의 범위에 의해 제한되지 않는다. 예를 들어, 일부 양태에서, 상기 초분지형 코올리고(포스포네이트 카보네이트) 또는 초분지형 코올리고(포스포네이트 에스테르)는, 상기 총 올리고머의 약 2 내지 약 12중량%, 2 내지 약 10중량%, 또는 10중량% 미만의 인 함량을 가질 수 있다.

[0144] 상기 초분지형 올리고머성 포스포네이트, 초분지형 랜덤 또는 블록 코올리고(포스포네이트 카보네이트), 및 초분지형 코올리고(포스포네이트 에스테르)의 포스포네이트 및 카보네이트 함량은, 양태들에서 다양할 수 있으며, 양태들은 포스포네이트 및/또는 카보네이트 함량, 또는 포스포네이트 및/또는 카보네이트 함량의 범위에 의해 제한되지 않는다. 예를 들어, 일부 양태에서, 상기 초분지형 코올리고(포스포네이트 카보네이트) 또는 초분지형 코올리고(포스포네이트 에스테르)는, 상기 총 올리고머의 약 2 내지 약 12중량%, 2 내지 약 10중량%, 또는 10중량% 미만의 인 함량을 가질 수 있다.

[0145] 다양한 양태들의 반응성 초분지형 올리고머는, 공지된 적정 방법에 의해 측정된 총 분지 말단 수를 기준으로 하여 약 20% 초과 또는 약 50% 초과와 에폭시 말단 그룹을 가질 수 있다. 특정 양태에서, 상기 반응성 초분지형 올리고머는, 적정 방법에 의해 측정된 총 분지 말단 수를 기준으로 하여 약 75% 초과 또는 90% 초과와 에폭

시 말단 그룹을 가질 수 있다. 추가의 양태에서, 상기 반응성 초분지형 올리고머는, 총 분지 말단 수를 기준으로 하여 약 40 내지 약 98% 에폭시 말단 그룹, 약 50 내지 약 95% 에폭시 말단 그룹, 또는 약 60 내지 약 90% 에폭시 말단 그룹을 가질 수 있다. 전술한 바와 같이, 개별 분지 말단들은 1 초과 반응성 말단 그룹을 가질 수 있다. 따라서, 일부 양태에서, 상기 반응성 초분지형 올리고머는 100% 초과 에폭시 말단 그룹을 가질 수 있다.

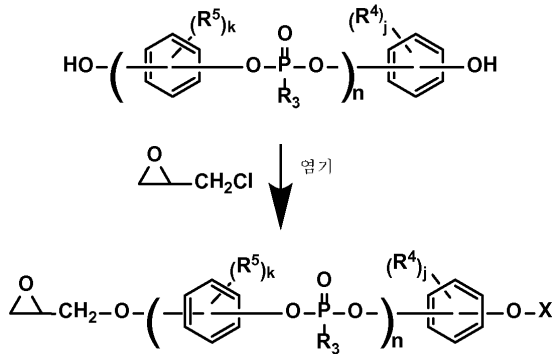
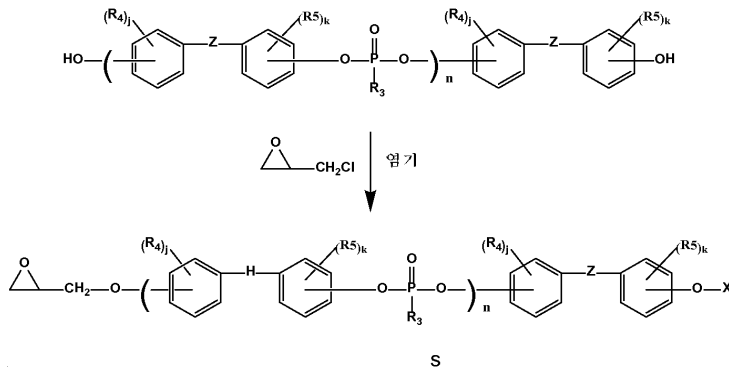
[0146] 에폭시가 아닌 말단은 반응성 또는 비반응성 말단 그룹일 수 있으며, 특정 양태에서, 비-에폭시 말단 그룹은 반응성 말단 그룹일 수 있다. 상기 논의된 바와 같이, 상기 용어 "반응성 말단 그룹"은, 또 다른 화학적 모이어티와 반응할 수 있는 분지 말단에서의 모든 화학적 모이어티를 기술하기 위해 사용된다. 반응성 작용 그룹의 다수는 해당 기술 분야에 공지되어 있으며, 본 발명에 의해 포괄된다. 특정 양태에서, 상기 반응성 말단 그룹은 하이드록실, 비닐, 또는 이소시아네이트 그룹일 수 있다.

[0147] 이론에 의해 결부시키고자 하는 것은 아니나, 본 발명의 반응성 초분지형 올리고머 또는 중합체는, 이들의 초분지형의 특성으로 인하여, 전단시 선형 올리고머성 포스포네이트와 비교하여 낮은 용융 점도를 나타낼 수 있다. 따라서, 본 명세서에 개시된 반응성 초분지형 올리고머는, 용융 가공성의 감소 없이 단량체, 올리고머, 및 중합체와 블렌드될 수 있다. 따라서, 다양한 양태들의 초분지형 올리고포스포네이트는, 더 나은 용융성 및 개선된 가공을 제공할 수 있다. 게다가, 본 발명의 반응성 초분지형 올리고머는, 더 높은 분자량을 가질 수 있으며, 선형 올리고머성 포스포네이트를 사용하여 제조된 유사한 조성물 보다, 가교를 증가시키고 중합체 조성물의 인성을 개선시키는 더 큰 반응성을 제공할 수 있다. 일부 양태에서, 본 발명의 반응성 초분지형 올리고머는, 전단 담화(shear thinning)를 개선하기 위하여 열가소성 물질 내에서 반응성 또는 비반응성 첨가제로 사용될 수 있다. 예를 들어, 초분지형 올리고머는, 상기 올리고머에 첨가되는 중합체의 반응, 또는 가교 결합 없이 전단 담화를 개선하기 위해 사용될 수 있는 반응성 말단 그룹을 갖지 않거나 아주 적게 갖도록 제조될 수 있다.

[0148] 선형 및 초분지형 올리고포스포네이트를 포함하는 다양한 양태의 올리고머성 포스포네이트는, 높은 분자량 및/또는 좁은 분자량 분포(즉, 낮은 다분산성)를 나타낼 수 있다. 예를 들어, 일부 양태에서, 상기 올리고머성 포스포네이트는, η_{rel} 또는 GPC에 의해 측정된, 약 1,000 내지 약 18,000g/mole의 중량 평균 분자량(M_w)을 가질 수 있으며, 다른 양태에서, 상기 올리고머성 포스포네이트는, η_{rel} 또는 GPC에 의해 측정된, 약 1,000 내지 약 15,000g/mole의 M_w 를 가질 수 있다. 이러한 양태에서, 수 평균 분자량(M_n)은, 약 1,000 내지 10,000g/mole, 또는 약 1,000 내지 약 5,000g/mole일 수 있으며, 특정 양태에서, M_n 은 약 1,200g/mole 초과일 수 있다. 이러한 올리고머성 포스포네이트의 좁은 분자량 분포(즉, M_w/M_n)는, 일부 양태에서, 약 1 내지 약 7일 수 있으며, 다른 양태에서, 약 1 내지 약 5일 수 있다. 다른 양태에서, 상기 코올리고(포스포네이트 카보네이트)은 약 1.01 내지 약 1.20의 상대 점도(η_{rel})를 가질 수 있다. 이론에 의해 결부시키고자 하는 것은 아니나, 본 발명의 올리고머성 포스포네이트의 상대적으로 높은 분자량 및 좁은 분자량 분포는, 성질들의 우수한 조합을 부여할 수 있다. 예를 들어, 양태들의 올리고머성 포스포네이트는, 지극히 난연성이며, 우수한 가수분해 안정성을 나타내며, 예를 들어, 하기에 개시할 것과 같은 중합체 조성물을 생성하기 위해 올리고머성 포스포네이트와 조합한 중합체에 이러한 특성들을 부여할 수 있다. 게다가, 양태들의 올리고머성 포스포네이트는, 일반적으로, 예를 들어, 양호한 열적 및 기계적 성질을 포함하는 가공 특징의 우수한 조합을 나타낸다.

[0149] 다른 양태들은, 이러한 에폭시 함유 포스포네이트 단량체, 중합체, 공중합체, 올리고머, 및 코올리고머를 제조하기 위한 방법에 관한 것이다. 상기 방법들은 양태들에서 다양할 수 있으며, 임의 순서로 수행될 수 있는 임의 수의 단계를 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 상기 방법은 에폭시 함유 단량체 및 포스포네이트 함유 단량체를, 입체 장애 비친핵성 염기의 존재 하에 중합하는 것을 포함할 수 있다. 다른 양태에서, 포스포네이트 함유 올리고머 또는 중합체 상의 하이드록실 말단 그룹에 에폭시 함유 단량체가 도입될 수 있게 하는 조건 하에, 포스포네이트 함유 올리고머 또는 중합체, 하나 이상의 에폭시 함유 단량체, 및 입체 장애 비친핵성 염기를 조합하는 것에 의해, 에폭시 말단 그룹을 임의 포스포네이트 함유 올리고머 또는 중합체에 첨가할 수 있다.

[0150] 일부 양태에서, 상기 에폭시 함유 포스포네이트 단량체, 중합체, 공중합체, 올리고머, 및 코올리고머는, 하기에 나타낸 반응식에 의해 제조될 수 있다:



상기 반응식에서,

R₃은 C₁ 내지 C₁₀ 알킬 또는 C₆ 내지 C₁₀ 아릴 또는 헤테로아릴일 수 있으며,

각각의 R₄ 및 R₅는, 독립적으로, 수소, 할로겐 원자, 니트로 그룹, 시아노 그룹, C₁-C₂₀ 알킬 그룹, C₄-C₂₀ 사이클로알킬 그룹, 또는 C₆-C₂₀ 아릴 함유 그룹일 수 있으며;

j 및 k는, 독립적으로, 1 내지 4의 정수일 수 있으며;

Z는 비-분할성(non-splittable) 비스페놀의 경우 결합, 산소 원자, 황 원자, 또는 SO₂ 그룹일 수 있고, 분할성 비스페놀의 경우, Z는, R₆ 및 R₇이 독립적으로 수소 원자, 저급 알킬 C₁-C₄ 알킬 그룹, 아릴, 및 치환된 아릴일 수 있는 R₆-C-R₇ 그룹일 수 있다. 일부 양태에서, R₆ 및 R₇은, 하나 이상의 C₁-C₂₀ 알킬 그룹, 아릴 그룹, 또는 이들의 조합으로 임의로 치환되는 C₄-C₂₀ 지환족 환을 형성하기 위해 결합할 수 있으며; X는 -H 또는

$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 일 수 있다. 이러한 양태에서, n은 1 내지 약 1,000일 수 있으며, 다양한 양태에서, n은 특정 분자량을 갖는 특정 화합물을 나타내기 위한 하나의 정수일 수 있거나, n은 분자량 분포를 제공하는 다양한 길이의 화합물의 조합을 나타내는 범위로서 표시될 수 있다.

이론에 의해 결부시키고자 하는 것은 아니나, 다양한 양태의 방법에서 사용된 상기 입체 장애 비친핵성 염기는, 중합 동안의 올리고머성 포스포네이트, 및 코올리고머성 포스포네이트, 폴리포스포네이트, 및 코폴리포스포네이트에서의 포스포네이트 결합(P-O)의 가수분해 및 다른 원치 않는 부반응을 예방할 수 있다. 입체 장애 비친핵성 염기의 부재 하의 포스포네이트 함유 화합물, 올리고머, 또는 중합체 상의 에폭시 말단 그룹의 첨가는 일반적으로, 상기 포스포네이트의 가수분해의 결과로서 전반응한(pre-reacted) 포스포네이트 함유 올리고머 또는 중합체에 대한 평균 분자량보다 작은 평균 분자량을 갖는 생성물 또는 저분자량 생성물을 야기한다. 대조적으로, 본 명세서에 개시된 양태들의 방법은, 더 낮은 분자량의 생성물 또는 포스포산 말단 그룹이 발생하지 않거나 실질적으로 발생하지 않으면서, 에폭시 말단 생성물이 전반응한 포스포네이트 함유 올리고머 또는 중합체와 실질적으로 동일한 분자량을 갖도록 하여준다. 따라서, 이러한 방법들은, 에폭시 함유 포스포네이트 단량체, 중합체, 공중합체, 올리고머 및 코올리고머의 효과적이고, 높은 수득율인 합성법을 제공한다.

입체 장애는, 분자 내의 큰 사이즈의 그룹이, 더 작은 그룹을 갖는 연관된 분자에서 발견되는 화학적 반응을 방해하는 경우 발생한다. 입체 장애 비친핵성 염기는, 전자 주개 그룹을 포함하지 않는 연관된 분자에서 발견되

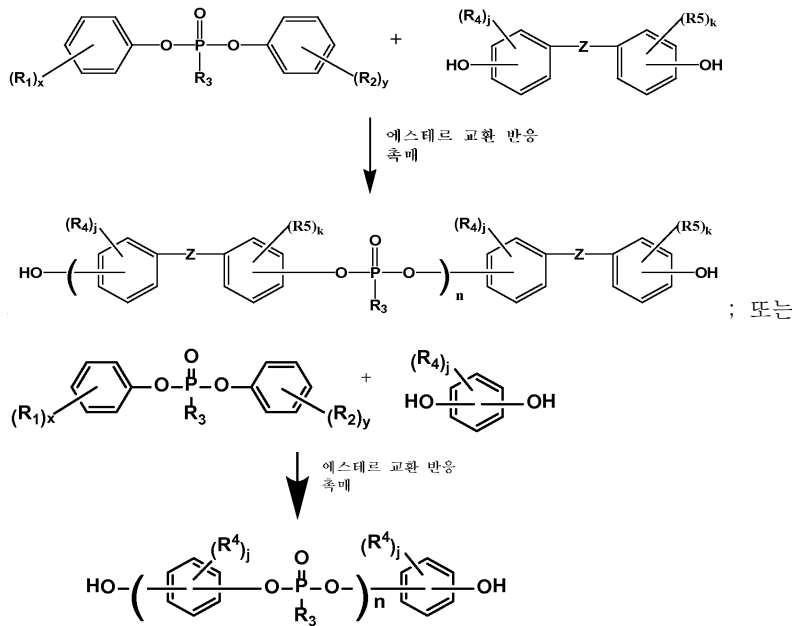
는 화학적 반응을 방해할 수 있는 벌크 구조와 함께 전자 주개 그룹을 포함할 수 있다. 본 명세서에 사용되는 "전자 주개 그룹"은, 이의 전자 밀도의 일부를 공명 또는 유도성 전자 받기를 통해 주는 염기에 공유 결합으로 부착되거나, 한편으로는 회합된 원자 또는 작용기를 나타낸다. 폭넓게 다양한 입체 장애 비친핵성 염기가 공지되어있다. 예로는 N,N-디이소프로필에틸아민, 1,8-디아자바이사이클로[5,4,0]운데-7-엔, 1,5-디아자바이사이클로[4,3,0]논-5-엔, 1,5,7-트리아자바이사이클로[4,4,0]덱-5-엔, 1,3-비스(2,4,6-트리메틸페닐)이미다졸-2-일리덴, 1,3-비스(2,6-디이소프로필페닐)이미다졸-2-일리덴, 1,3-디이소프로필이미다졸-2-일리덴, 1,3-비스(1-아다만틸)이미다졸-2-일리덴, 1,3-디사이클로헥실이미다졸-2-일리덴, 1-부틸-3-메틸이미다졸-2-일리덴, 1,3-디-3급-부틸이미다졸린-2-일리덴, 1,3,4-트리페닐-1,2,4-트리아졸-5-일리덴, 2,6-디-3급-부틸피리딘, 2,3,5-트리메틸피리딘, 리튬 디이소프로필아미드, 나트륨 비스(트리메틸실릴)아미드, 칼륨 비스(트리메틸실릴)아미드, 리튬 2,2,6,6-테트라메틸피페리다이드, 나트륨 3급-부톡사이드, 칼륨 3급-부톡사이드, 탄산칼륨, 탄산세슘 등 및 이들의 조합을 포함하지만 이로 한정되지는 않는다. 상기 염기들은, 포스포네이트 함유 단량체, 올리고머 또는 중합체에 존재하는 하이드록실 그룹의 몰 양에 대한 0.5 내지 1.5 당량의 몰 양으로 첨가될 수 있다.

[0160] 친핵성 염기를 포스포네이트 함유 단량체, 올리고머 또는 중합체에 첨가한 후, 에피클로로하이드린을 첨가할 수 있다. 다르게는, 하기 포스포네이트 함유 단량체, 올리고머, 또는 중합체 및 에피클로로하이드린이 10분 내지 2시간 동안 서로 반응하도록 한 포스포네이트 함유 단량체, 올리고머, 또는 중합체 및 에피클로로하이드린의 혼합물에 상기 친핵성 염기를 첨가할 수 있다.

[0161] 이러한 방법들은 용매 중에서 수행될 수 있으며, 특정 양태에서, 상기 용매는 극성 비양성자성 용매일 수 있다. 본 명세서에 사용되는 "극성 비양성자성 용매"는, 수소 결합을 허용할 수 있지만 산성 수소 결합은 허용하지 않는 용매를 나타낸다. 일반적으로, 극성 비양성자성 용매는 약 6 내지 약 50의 중간 유전 상수, 및 약 1.75 내지 약 3.75D의 쌍극자 모멘트를 갖는 중간 극성을 갖는다. 특정 양태에서, 상기 극성 비양성자성 용매는, 예를 들어, 테트라하이드로푸란, 아세톤, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 석유 에테르, 디메틸설폭사이드, N,N-디메틸 포름아미드 등 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 반응 혼합물 중의 총 고체 함량은 5 내지 80%로 다양할 수 있다. 상기 총 고체 함량은, 상기 포스포네이트 함유 단량체, 올리고머, 또는 중합체, 입체 장애 친핵성 염기, 및 에피클로로하이드린의 총중량을 상기 반응 혼합물의 총 중량으로 나눈 값으로 산출된다.

[0162] 일부 양태에서, 상기 반응은 약 20 내지 약 180℃의 온도에서, 또는 다른 양태에서, 약 30 내지 약 160℃의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 반응은 0 내지 95%의 상대 습도(RH)에서, 다른 양태에서, 20 내지 80%의 상대 습도에서, 또는 다른 양태에서, 30 내지 50%의 상대 습도에서 수행될 수 있다. 상기 반응 시간은, 예를 들어, 출발 물질에 따라 다양해질 수 있으며, 출발 물질에 의존할 수 있다. 예를 들어, 상기 반응은 약 20분 내지 약 15시간 동안 수행될 수 있다. 상기 방법은 염기성 조건 하에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 약 7 내지 14의 pH가 상기 반응 동안 유지될 수 있다. 일부 양태에서, 상기 방법은, 상기 반응 동안 상기 pH를 측정하는 단계 및 상기 반응 동안 일정한 pH를 유지하기 위해 상기 pH를 조정하는 단계를 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 상기 방법은, 잔여 염기를 중화시키기 위해 산을 첨가하는 것에 의해 상기 반응을 종결시키는 단계를 포함할 수 있다. 임의의 산이 양태들에서 사용될 수 있으며, 특정 양태에서, 상기 산은 염산, 황산, 질산, 인산, 포스포산 등 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0163] 상기 포스포네이트 함유 단량체, 올리고머, 및 중합체는, 상업적으로 구매 가능한 다양한 포스포네이트 함유 단량체, 올리고머, 및 중합체를 포함하는 모든 공급원으로부터 유도될 수 있다. 일부 양태에서, 상기 포스포네이트 함유 단량체, 올리고머 및 중합체는, 하이드록실 함유 포스포네이트 단량체, 선형, 분지형, 및 초분지형 포스포네이트 중합체, 공중합체, 올리고머, 또는 코올리고머일 수 있다. 이러한 화합물들은 임의의 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 일부 양태에서, 포스포디에스테르는 방향족 디올, 예를 들어, 비스페놀, 및 에스테르 교환 반응 촉매와 조합될 수 있으며, 축합 반응이 완료될 때 까지 가열될 수 있다. 이러한 화학 반응의 대표를 하기에 나타내었다:



상기 화학식에 있어서,

각각의 R_1 및 R_2 는, 독립적으로, 수소 또는 C_1 - C_4 알킬일 수 있으며;

x 및 y 는, 독립적으로, 1 내지 5의 정수이며;

R_3 은 C_1 내지 C_{10} 알킬 또는 C_6 내지 C_{10} 아릴 또는 헤테로아릴일 수 있다.

일부 양태에서, 상기 포스포산 디아릴 에스테르는, R_3 이 메틸인 메틸포스포산 디아릴 에스테르 또는 메틸디페녹시포스핀 옥사이드 또는 디페닐메틸 포스포네이트일 수 있다. 각각의 R_4 및 R_5 는, 독립적으로, 수소, 할로겐 원자, 니트로 그룹, 시아노 그룹, C_1 - C_{20} 알킬 그룹, C_4 - C_{20} 사이클로알킬 그룹, 또는 C_6 - C_{20} 아릴 함유 그룹일 수 있으며; j 및 k 는, 독립적으로, 1 내지 4의 정수일 수 있으며; Z 는, 비분할성 비스페놀의 경우 결합, 산소 원자, 황 원자, 또는 SO_2 그룹일 수 있고; 분할성 비스페놀의 경우 Z 는, R_6 및 R_7 이 독립적으로 수소 원자, 저급 알킬 C_1 - C_4 알킬 그룹, 아릴 및 치환된 아릴일 수 있는 R_6 - C - R_7 그룹일 수 있다. 일부 양태에서, R_6 및 R_7 은, 하나 이상의 C_1 - C_{20} 알킬 그룹, 아릴 그룹, 또는 이들의 조합으로 임의로 치환되는 C_4 - C_{20} 지환족 환을 형성하기 위해 결합할 수 있다. 이러한 양태에서, n 은 1 내지 약 1000일 수 있으며, 다양한 양태에서, n 은 특정 분자량을 갖는 특정 화합물을 나타내기 위한 하나의 정수일 수 있거나, n 은 분자량 분포를 제공하는 다양한 길이의 화합물의 조합을 나타내는 범위로 표시될 수 있다.

다양한 방향족 디하이드록시 화합물 또는 비스페놀은, 본 발명의 양태들에서 사용하기 위한 하이드록실 함유 포스포네이트 단량체, 선형, 분지형 및 초분지형 포스포네이트 중합체, 공중합체, 올리고머 또는 코올리고머를 형성하기 위해, 단독으로 또는 서로 조합하여 사용될 수 있다. 특정 양태에서, 하나 이상의 비스페놀은, 본 발명의 양태들에서 사용되는 하이드록실 함유 포스포네이트 단량체, 선형, 분지형 및 초분지형 포스포네이트 중합체, 공중합체, 올리고머 또는 코올리고머를 제조하기 위해 사용될 수 있다. 이러한 비스페놀들은, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판(비스페놀 A), 4,4'-디하이드록시바이페닐, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3,3-디메틸-5-메틸 사이클로헥산(TMC 비스페놀), 4,4'-디하이드록시디페닐설펜, 4,4'-디하이드록시디페닐 에테르, 4,4'-디하이드록시디페닐 설파이드, 레조르시놀, 하이드로퀴논, 및 메틸하이드로퀴논, 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로판, 2,2-비스(3-클로로-4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-브로모-4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3-이소프로필페닐)프로판, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로헥산, 1,1-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)사이클로헥산, 9,9-디하이드록시-디페닐플루오렌, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있지만 이로 한정되지는 않는다.

상기 반응 절차는 선형 하이드록실 함유 포스포네이트 단량체, 중합체, 공중합체, 올리고머 또는 코올리고머의 합성을 기술한다. 이러한 화합물들의 분지형 및 초분지형 변형체는, 하나 이상의 분지화제를 상기 반응 혼합물

에 도입하는 것에 의해 합성될 수 있다. 분지형 및 초분지형 하이드록실 함유 포스포네이트 단량체, 선형, 분지형 및 초분지형 포스포네이트 중합체, 공중합체, 올리고머 또는 코올리고머를 제조하기 위한 적절한 분지화제는, 공지되어 있으며, 2개 이상의 페녹시 치환체를 포함하는 다양한 포스포네이트 화합물, 및 2개 이상의 페놀성 그룹을 포함하는 다양한 페놀 화합물을 포함한다. 다른 양태에서, 분지화제는, 분할성 비스페놀, 예를 들어, 비스페놀 A를 제공하는 것에 의해 제자리에서 제조될 수 있다.

[0173]

양태들에서 사용되는 상기 포스포네이트 단량체, 선형, 분지형 및 초분지형 포스포네이트 중합체, 공중합체, 올리고머 또는 코올리고머의 총 말단의 수를 기준으로 하는 하이드록시 그룹의 농도는 높을 수 있다. 예를 들어, 이들은 약 50 내지 100%, 약 85 내지 약 99%, 또는 약 90 내지 약 98%의 하이드록시 말단 그룹을 갖는 총 말단 수의 백분율을 가질 수 있다. 다른 양태에서, 포스포네이트 단량체, 선형, 분지형 및 초분지형 포스포네이트 중합체, 공중합체, 올리고머 또는 코올리고머의 총 말단의 90% 초과가 하이드록실 그룹을 가질 수 있다.

[0174]

상기 개시된 에폭시 함유 포스포네이트 단량체, 중합체, 공중합체, 올리고머 및 코올리고머는, 촉매를 사용하여 이들 자신과 후속적으로 반응할 수 있거나, 내화성 에폭시 유도 중합체를 생성하기 위해 폭넓게 다양한 경화제와 후속적으로 반응할 수 있다. 적절한 경화제는, 에폭사이드 환 시스템과 반응하는 하나 이상의 작용 그룹을 포함하는 모든 단량체, 올리고머, 공중합체 또는 코올리고머일 수 있다. 이러한 작용기 그룹들은 아민, 페놀, 무수화물, 티올, 알코올, 유기 카복실산 및 염, 아실 클로라이드, 알데하이드, 케톤, 그리나르 시약, 물, 수산화 나트륨, 무기산 및 이들의 염, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있지만 이로 한정되지는 않는다. 상기 그룹들은 말단, 펜던트(pendant) 또는 주골격 구조로 또는 이들의 조합 구조로 존재할 수 있다. 촉매 및 경화제의 구체적인 예는, 디에틸렌테트라아민, 트리에틸렌테트라아민, 폴리(옥시프로필렌디아민), 폴리(옥시프로필렌트리아민), 폴리(글리콜아민), 아미노에틸피페라진, 이소프론 디아민, 1,2-디아미노사이클로헥산, 비스(4-아미노사이클로헥실)메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노페닐설폰, m-페닐렌디아민, 디에틸톨루엔디아민, m-크실렌디아민, 1,3-비스(아미노에틸사이클로헥산), 디시안디아미드, 헥사하이드로프탈산 무수화물 등, 또는 이들의 조합을 포함하지만 이로 한정되지는 않는다.

[0175]

본 발명의 다른 양태들은, 적어도 하나의 에폭시 함유 포스포네이트 단량체, 중합체, 공중합체, 올리고머 및 코올리고머, 및 적어도 하나의 중합체 또는 제2 올리고머 또는 단량체, 및 임의로 적어도 하나의 경화제를 포함하는 중합체 조성물에 관한 것이다. 이러한 조성물들은 본 명세서에서 "중합체 조성물"로 나타난다. 상기 적어도 하나의 중합체 또는 제2 올리고머 또는 단량체는 임의의 원자재 또는 공업용 플라스틱일 수 있으며, 이러한 중합체 조성물들은, 구성 성분 중합체 및 올리고머를 블렌딩(blending), 혼합, 또는 조합(compounding)하는 것에 의해 제조될 수 있다. 본 명세서에 사용되는 "공업용 플라스틱"은, 열가소성 및 열경화성 수지 둘 다를 포함하며, 폴리카보네이트, 에폭시 유도 중합체, 폴리에폭시(예를 들어, 하나 이상의 에폭시 단량체 또는 올리고머와 하나 이상의 쇠 연장제 또는 경화제, 예를 들어, 단일 또는 다작용성 페놀, 아민, 벤즈옥사진, 무수화물 또는 이들의 조합과의 반응으로부터 생성되는 중합체), 벤즈옥사진, 페놀 포름알데하이드 유도 중합체, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에스테르, 예를 들어, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트), 및 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(락트산), 불포화 폴리에스테르, 폴리아미드, 높은 충격 강도 폴리스티렌을 포함하는 폴리스티렌, 폴리우레아, 폴리우레탄, 폴리포스포네이트, 폴리포스페이트, 폴리(아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌), 스티렌, 이소프렌, 아크릴로니트릴, 및 부타디엔으로부터 유도된 블록 공중합체 및 에틸렌 비닐 아세테이트, 페놀 포름알데하이드 축합물로부터 유도된 중합체, 폴리이미드, 폴리아릴레이트, 폴리(아릴렌 에테르), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리(비닐 에스테르), 폴리비닐 클로라이드, 비스말레이미드 중합체, 폴리안하이드라이드(polyanhydride), 액정 중합체, 셀룰로오스 중합체, 또는 이들의 모든 조합을 포함할 수 있지만 이로 한정되지는 않는다. 따라서, 상기 중합체 또는 제2 올리고머는, 하나 이상의 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리스티렌, 폴리우레탄, 폴리에폭시, 폴리(아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌), 폴리이미드, 폴리아릴레이트, 폴리(아릴렌 에테르), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리(비닐 에스테르), 폴리비닐 클로라이드, 비스말레이미드 중합체, 폴리안하이드라이드, 액정 중합체, 폴리에테르, 폴리페닐렌 옥사이드, 셀룰로오스 중합체, 벤즈옥사진, 가수분해상으로 안정한 폴리포스포네이트 등, 및 이들의 조합을 포함할 수 있거나, 부분적으로 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 상기 중합체 또는 제2 올리고머 또는 단량체는, 양태들의 신규한 에폭시 함유 포스포네이트 단량체, 중합체, 공중합체, 올리고머 및 코올리고머의 에폭시 그룹과 화학적으로 반응할 수 있는 작용 그룹을 포함할 수 있다. 상기 임의의 경화제는, 에폭사이드와 화학적으로 반응할 수 있는 단일작용 그룹 또는 다작용 그룹을 갖는 모든 분자, 중합체 또는 올리고머를 포함할 수 있다.

[0176]

본 발명의 양태들은, 에폭시 함유 포스포네이트 단량체, 중합체, 공중합체, 올리고머 및 코올리고머를 함유하는

조성물에 관한 것이며, 중합체를 제조하기 위해 이들을 반응시키기 위한 이들의 합성 방법, 및 고유의 내화성을 포함하는 이로부터의 제품을 제공한다. 게다가, 에폭시 함유 포스포네이트 단량체, 중합체, 공중합체, 올리고머 및 코올리고머를 함유하는 상기 조성물은, 고유의 내화성을 포함하는 제품을 제작하기 위해, 다른 단량체, 중합체 또는 올리고머, 및 임의로 경화제와 조합하여 사용될 수 있다.

[0177]

이러한 양태들의 신규한 에폭시 함유 포스포네이트 중합체, 공중합체, 올리고머 및 코올리고머는, 선형 또는 분지형일 수 있으며, 특정 양태에서, 조분지형일 수 있다. 일반적으로, 상기 올리고머성 또는 코올리고머성 포스포네이트에 대한 총 말단 수를 기준으로 하는 반응성 에폭시 그룹의 농도는 높을 수 있다. 예를 들어, 올리고머성 포스포네이트 또는 코올리고머는, 약 20 내지 100%, 약 85 내지 약 99%, 약 90 내지 약 98%의 에폭시 말단 그룹을 갖는 총 말단 수의 백분율을 가질 수 있다. 다른 양태에서, 상기 올리고머성 포스포네이트의 총 말단의 90% 초과가 에폭시 말단 그룹을 가질 수 있다.

[0178]

단순하게 하기 위해, 본 명세서를 통틀어, 상기 용어 "포스포네이트 올리고머 및 코올리고머" 등은, 올리고포스포네이트, 랜덤 또는 블록 코올리고(포스포네이트 에스테르), 및 랜덤 또는 블록 코올리고(포스포네이트 카보네이트)를 포함하는 본 명세서에 개시한 모든 유형의 올리고머를 나타내는 것으로 이해된다. 이러한 용어에 의해 포괄된 이러한 올리고머들은, 선형, 상대적으로 적은 수의 분지, 예를 들어, 올리고머당 1 내지 약 5개의 분지를 나타내는 가벼운 분지형, 또는 상대적으로 많은 수의 분지, 예를 들어, 5 초과인 분지를 나타내는 조분지형일 수 있다. 본 발명의 양태들은 올리고포스포네이트, 코올리고(포스포네이트 에스테르), 또는 코올리고(포스포네이트 카보네이트)의 유형에 의해 제한되지 아니한다.

[0179]

일부 양태에서, 신규한 에폭시 함유 포스포네이트 단량체, 중합체, 공중합체, 올리고머 및 코올리고머는, 또 다른 에폭시 함유 수지와 조합될 수 있다. 모든 에폭시 수지가 이러한 양태들에서 사용될 수 있으며, 특정 양태에서, 상기 수지는, 본 발명의 에폭시 함유 포스포네이트 중합체, 공중합체, 올리고머 및 코올리고머와 회합된 에폭시 그룹과 반응할 수 있는 글리시딜 그룹, 알리사이클릭 에폭시 그룹, 옥시란 그룹, 에톡실린 그룹, 또는 유사한 에폭시 그룹, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 이러한 에폭시 수지는, 해당 기술 분야에 널리 공지되어 있으며, 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸-노볼락 에폭시 수지, 트리페놀알칸형 에폭시 수지, 아랄킬형 에폭시 수지, 바이페닐 골격을 갖는 아랄킬형 에폭시 수지, 바이페닐형 에폭시 수지, 디사이클로펜타디엔형 에폭시 수지, 헤테로사이클릭형 에폭시 수지, 나프탈렌환을 포함하는 에폭시 수지, 비스페놀-A형 에폭시 화합물, 비스페놀-F형 에폭시 화합물, 스티벤형 에폭시 수지, 트리메틸올-프로판형 에폭시 수지, 테르펜-개질 에폭시 수지, 올레핀 결합을 과아세트산 또는 유사한 과산을 사용하여 산화시킴으로써 얻어지는 선형 지방족 에폭시 수지, 알리사이클릭 에폭시 수지, 또는 황 함유 에폭시 수지를 포함하지만 이로 제한되지는 않는다. 일부 양태에서, 상기 에폭시 수지는 상기 언급된 유형들의 어느것 중 2 이상의 에폭시 수지로 구성될 수 있다. 특정 양태에서, 상기 에폭시 수지는 아랄킬형 에폭시 수지, 예를 들어, 비스페놀 A 또는 4,4'-메틸렌 디아닐린으로부터 유도되는 에폭시 수지일 수 있다. 상기 에폭시는 하나 이상의 추가적인 성분, 예를 들어, 벤즈옥사진 화합물 또는 수지도 포함할 수 있으며, 일부 양태에서, 신규한 에폭시 함유 포스포네이트 단량체, 중합체, 공중합체, 올리고머 및 코올리고머는, 상기 에폭시 수지 중합체 조성물에서 에폭시 수지를 위한 에폭시 개질제, 쉘 연장제 또는 가교결합제, 또는 에폭시 하드너(hardener)로 사용될 수 있다.

[0180]

일부 양태에서, 본 명세서에 개시된 중합체 조성물 및 다른 제형은, 첨가제, 충전제, 및 섬유, 비제한적으로 예를 들어, 절단 또는 연속 유리 섬유, 금속 섬유, 아라미드 섬유, 탄소 섬유, 또는 세라믹 섬유, 계면 활성제, 유기 결합제, 중합체성 결합제, 가교결합제, 희석제, 커플링제, 난연제, 적하 방지제(anti-dripping agent), 예를 들어, 불소화 폴리올레핀, 실리콘, 및 윤활제, 금형 분리제, 예를 들어, 펜타에리스리톨 테트라스테아레이트, 핵 형성제, 대전 방지제, 예를 들어, 도전성 블랙, 탄소 나노튜브, 흑연, 그래핀, 산화 그래핀, 및 유기 대전 방지제, 예를 들어, 폴리알킬렌 에테르, 알킬실포네이트, 과불화실론, 과불화부탄, 실콘산 칼륨염, 및 폴리아미드-함유 중합체, 촉매, 착색제, 잉크, 염료, 향산화제, 안정화제 등, 및 이들의 조합을 추가로 포함할 수 있다. 이러한 양태에서, 상기 하나 이상의 추가적인 성분 또는 첨가제는, 약 0.001 내지 약 1wt.%, 약 0.005 내지 약 0.9wt.%, 약 0.005 내지 약 0.8wt.%, 약 0.04 내지 약 0.8wt.%로 구성할 수 있으며, 특정 양태에서, 총 조성물을 기준으로 하여 약 0.04 내지 약 0.6wt.%로 구성할 수 있다. 다른 양태에서, 추가적인 성분, 예를 들어, 유리 섬유, 탄소 섬유, 유기 섬유, 세라믹 섬유 또는 다른 충전제는 최대 70vol.%의 더 높은 농도로 제공될 수 있다. 예를 들어, 일부 양태에서, 상기 신규한 에폭시 함유 포스포네이트 단량체, 중합체, 공중합체, 올리고머 및 코올리고머 및 이로부터의 중합체, 또는 중합체 조성물은, 최대 70vol.%까지 유리 섬유, 탄소 섬유, 유기 섬유 또는 세라믹 섬유를 포함할 수 있으며, 다른 양태에서, 이들은 약 5 내지 약 70vol.%, 약 10 내지 약 60vol.%, 또는 약 20 내지 약 50vol.%의 유리 섬유, 탄소 섬유, 유기 섬유 또는 세라

믹 섬유를 포함할 수 있다.

[0181] 신규한 에폭시 함유 포스포네이트 단량체, 중합체, 공중합체, 올리고머 및 코올리고머 및 다른 공업용 중합체 및/또는 추가적인 성분 또는 첨가제를 포함하는 중합체 조성물은, 종래의 수단에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 일부 양태에서, 상기 각각의 성분은, 공지된 방식에 의해 혼합될 수 있으며, 통상적인 장치, 예를 들어, 내부 혼련기, 압출기 또는 이축 장치(twin-screw apparatus)에서 약 20 내지 약 400℃의 온도에서 용융 배합 및/또는 용융 압출될 수 있다. 개별 성분들을 혼합하는 것은 연속하여 또는 일제히, 및 실온(약 20℃)에서 또는 더 높은 온도에서 실시될 수 있다. 예를 들어, 일부 양태에서, 상기 공업용 플라스틱 및/또는 모든 추가적인 성분 또는 첨가제는, 신규한 에폭시 함유 포스포네이트 단량체, 중합체, 공중합체, 올리고머 및 코올리고머에 조합(compounding)에 의해 도입될 수 있다. 다른 양태에서, 상기 개별 성분들은 제조 공정의 상이한 단계에서 용융물에 개별적으로 도입될 수 있다. 추가적인 첨가제들은 상기 혼합 공정 동안의 임의 시점에서 도입될 수 있다.

[0182] 본 발명에 따른 화합물의 첨가 형태는 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 공업용 플라스틱 및/또는 추가적인 성분 또는 첨가제는, 고체, 예를 들어, 분말로, 용액 중의 농축물 또는 액체로 첨가될 수 있다.

[0183] 신규한 에폭시 함유 포스포네이트 단량체, 중합체, 공중합체, 올리고머 및 코올리고머 및 이들로부터의 중합체는 물론, 다양한 양태들의 중합체 조성물은, 난연성 중합체가 유용한 모든 적용에서 사용될 수 있다. 예를 들어, 일부 양태에서, 본 발명의 중합체 조성물들은, 다양한 형태일 수 있는 플라스틱, 금속, 유리, 탄소, 세라믹 또는 목재 제품, 예를 들어, 섬유, 짜여진 매트, 부직포 매트, 의류, 브로드직물, 직물, 몰딩, 라미네이트, 폼, 압출된 형태 등에서의 코팅으로 사용될 수 있으며, 다른 양태에서, 본 발명의 중합체 조성물은, 접착제 내에 혼입되거나, 합성된 시트, 다층 시트, 독립 필름, 다층 필름, 섬유, 폼, 채워진 제품, 및 섬유 강화 복합체에 사용될 수 있다. 이러한 제품들은 난연성을 요구하는 적용들에 매우 적합할 수 있다. 신규한 에폭시 함유 포스포네이트 단량체, 중합체, 공중합체, 올리고머 및 코올리고머 및 이들로부터의 중합체, 및 본 발명의 중합체 조성물은, 뛰어난 내화성, 고온 성능, 및 용융 가공성을 요구하는 자동차, 건축, 및 전자 분야에서의 적용에서, 이러한 재료들을 유용하게 만드는 뛰어난 난연성 및 양호한 용융 가공성을 나타낼 수 있다. 게다가, 이러한 제품들은, 전기 지지부, 전기 부품, 전기 커넥터, 인쇄 회로 라미네이트판, 가요성 또는 강성 회로판, 전기 또는 전자기 하우징(housing), 전기 또는 전자기 하위부품 및 UL과 반드시 접하는 소비재에서의 부품과 같은 다양한 적용, 또는 다른 표준화된 내화성 표준 및 환경 표준에 매우 적합할 수 있다.

[0184] 일부 양태에서, 신규한 에폭시 함유 포스포네이트 단량체, 중합체, 공중합체, 올리고머 및 코올리고머 및 이들로부터의 중합체, 및 본 발명의 중합체 조성물은, 다른 성분 또는 강화 재료와 조합될 수 있다. 예를 들어, 다양한 양태에서, 연속 또는 절단 유리 섬유, 카본 블랙 또는 탄소 섬유, 세라믹 입자 또는 섬유, 유기 섬유, 또는 다른 유기 물질들은, 상기 중합체 및 본 발명의 중합체 조성물에 포함될 수 있다. 특정 양태에서, 연속 또는 절단 유리 섬유, 탄소 섬유, 세라믹 섬유, 유기 섬유, 또는 다른 유기 재료들은, 라미네이트를 제조하기 위한 프리프레그(prepreg)를 생성하기 위해, 신규한 에폭시 함유 포스포네이트 단량체, 중합체, 공중합체, 올리고머 및 코올리고머 및 이들로부터의 중합체, 및 본 발명의 중합체 조성물과 배합될 수 있다. 이러한 라미네이트들은, 제품, 예를 들어, 전자 제품, 예를 들어, 텔레비전, 컴퓨터, 랩탑 컴퓨터, 태블릿 컴퓨터, 프린터, 휴대전화, 비디오 게임, DVD 플레이어, 스테레오 오디오 및 다른 가전제품에 포함될 수 있는 부품, 예를 들어, 가요성 또는 강성 라미네이트 회로판을 제작하기 위해 사용될 수 있다.

[0185] 신규한 에폭시 함유 포스포네이트 단량체, 중합체, 공중합체, 올리고머 및 코올리고머 및 이들로부터의 중합체, 및 본 발명의 중합체 조성물은, 일반적으로 자기 소화성이고, 즉, 화염으로부터 제거되는 경우 이들은 연소를 멈추며, 화염 중단 연소에서의 용융에 의해 생성된 모든 적하물은, 거의 즉시 소화되며, 모든 주변 물질들에 쉽게 불을 옮기지 않는다. 게다가, 불꽃이 가해지는 경우, 이러한 중합체 조성물은 뚜렷한 연기를 방출하지 않는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0186] 실시예

[0187] 본 발명이 이들의 특정한 바람직한 양태에 대한 인용과 함께 상당히 상세하게 개시된다 할지라도, 다른 형태들도 사용 가능하다. 따라서, 첨부된 청구항들의 진의 및 범위는, 본 명세서 및 본 명세서 내에 포함된 바람직한 버전에 따라 제한되지 아니한다. 본 발명의 다양한 양상은 하기의 비제한적인 실시예들에 대한 인용을 포함하여 설명될 것이다. 하기의 실시예들은 설명만을 목적으로 하며, 어떠한 방식으로든 본 발명을 제한하는 것으로

해석되지 아니한다.

[0188] 특성 분석

[0189] 분자량 분포는, (254nm에서의) UV 검출을 포함하는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의한 테트라하이드로푸란 중의 0.2% 중합체 또는 올리고머 용액을 측정하는 것에 의해 측정되었다. 상기 장비의 보정은 공지된 분자량의 선형 폴리스티렌(PS) 표준을 사용하여 수행되었다. 중량 평균(Mw), 수 평균(Mn), 및 PD로 나타내는 다분산성(Mw/Mn)은, WinGPC 소프트웨어의 사용에 의한 크로마토그램으로부터 평가되었다.

[0190] 에폭시 그룹 및 하이드록실 그룹은 Bruker AM-300 분광계를 사용하는 ^1H 핵자기 공명(NMR) 분광법에 의해 검출되었다. 분석을 위한 시료는, 중수소화된 디메틸설폭사이드(DMSO-d₆) 용매 약 0.7ml 중에 시료 약 10mg을 용해시키는 것에 의해 제조하였다.

[0191] 말단 그룹 분석은 브루커 달토닉스(Bruker Daltonics)사의 리플렉스 III 매트릭스 보조 레이저 탈착/이온화 비행시간(MALDI-TOF) 장비를 사용하여 수행되었다. 상기 시료는 매트릭스 물질로 디트라놀(dithranol)을, 용매로 테트라하이드로푸란(THF)을 사용하여, 외래 금속 양이온을 포함하지 않고 제조되었다. 상기 말단 그룹은, 각 시료의 스펙트럼으로부터 얻어지는 피크 물질량(m/z) 분포의 분석에 의해 측정되었다.

[0192] 하이드록실 수(mg KOH/g)는 아세틸화 방법을 사용하는 적정에 의해 얻어졌다. 올리고머 시료를 아세틸화 용액(무수 피리딘 중의 아세트산 무수화물)에 용해시켰다. 이후 촉매(무수 피리딘 중의 5% N-디메틸아미노피리딘)를 첨가하고, 1시간 동안 교반되게 하였다. 탈이온수를 첨가하고, 반시간동안 교반한 후 종말점(황색에서 청색으로 변화)까지 에탄올성 수산화칼륨으로 적정하였다. 티몰 블루를 지시약으로 사용하였다.

[0193] 에폭시 값은 브롬화수소산을 사용하는 적정에 의해 얻어졌다. 빙초산 중의 0.1N 브롬화수소산이 표준 적정제로 사용되었다. 에폭시 시료를 빙초산 10ml에 용해시키고, 메틸 바이올렛 지시약 2 내지 3 방울을 사용하여 녹색이 될 때 까지 0.1N 브롬화수소산 용액에 의해 적정하였다. 상기 용액은 녹색을 얻을 때 까지 자색에서 어두운 청색, 그 후 밝은 청색으로 변화할 것이다. 상기 에폭시 수지의 에폭시 당량은 다음과 같이 얻어진다:

$$\text{에폭시 당량} = 1000 \frac{\text{시료의 중량}}{\text{브롬화수소산의 노르말농도} \times \text{브롬화수소산의 용적}}$$

[0194]

[0195] 재료

[0196] 비스-하이드록시 말단 그룹으로 고도로 말단화한 포스포네이트 올리고머는, 2단계 용융 축합 방법을 통하여 합성되었다. 제1 단계는 기계적 교반기 및 일련으로 연결된 2개의 환류 컬럼이 장착된 12L 스테인레스강 반응기 중에서 수행되었다. 일반적인 반응에서, 2,2-비스-(4-하이드록시페닐) 프로판(BPA, 1,800g, 7.895mol), 디페닐 메틸포스포네이트(DPP)(1305g, 5.262mol), 및 촉매, 테트라페닐포스포늄 페놀레이트(TPPP (30% 페놀), 0.51g, 0.83mmol)을 질소 하의 상기 반응기에 첨가하였다. 상기 단량체/촉매 혼합물을 진공 단계를 10mmHg로 점진적으로 감소시키며 5시간 동안 265℃로 가열하였다. 상부 및 하부 환류 컬럼 모두를 135℃로 가열하였다. 105분 후, 하부 컬럼의 온도를 150℃로 증가시키고, 상부 컬럼의 온도를 120℃로 감소시켰다. 페놀 부산물을 증류제거시키고, 눈금 리시빙 플라스크(graduated receiving flask)에 수집하였다. 5시간 후, 상기 생성물을 스테인레스강 브릿지를 통하여 질소 하 265℃로 고정된 6L 스테인레스강 반응기로 전송하였다. 제2 단계의 출발에서, 추가적인 촉매(2.55g)를 상기 반응기에 첨가하였다. 150℃의 증류 컬럼을 사용하여, 상기 반응을 265℃/10mmHg에서 2시간 동안 지속시켰다. 이후, 상기 증류 컬럼 온도를 200℃로 증가시키고, 1시간 동안 완전 진공(<0.5mmHg)을 가하였다. 상기 생성물을 상기 반응기 기저에서의 다이(die)를 통해 액상 질소 배스(bath) 중으로 압출하였고, 거친 백색 분말(Tg 82℃, Mn/Mw 1,200/2,200g/mole(PS 표준에 대한 THF에서의 GPC), -OH 함량 78mg KOH/g)로 단리되었다. 상기 말단 그룹 조성은 MALDI-TOF 분석기를 사용하여 측정되었다. 쇄의 양 말단에 반응성 하이드록실 그룹을 갖는 쇄(비스-OH 쇄로 나타냄)의 양은 91%였다.

[0197] 비교 실시예 1

[0198] 건조 조건 하(RH 24%)에서, 환류 냉각기 및 드로핑 깔때기(dropping funnel)가 장착된 3구 쉬링크 플라스크(Schlenk flask)를, 에탄올 30ml에 용해시킨 실시예 1에 사용된 하이드록실 말단화 포스포네이트 올리고머 10.0g으로 충전시키고, 상기 드로핑 깔때기를 질소 대기 하에서 에탄올 중의 수산화 나트륨 0.556g(13.9mmol)로 충전시켰다. 상기 반응기 중의 혼합물을 교반하면서 60℃로 가열시킨 후, 에피클로로하이드린

2.572g(27.8mmol)을 시린지를 사용하여 주입하였다. 상기 반응 혼합물을 30분 간 60℃에서 유지시킨 후, 수산화 나트륨 용액을 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 상기 반응 용액을 동일한 온도로 2시간 이상 유지시킨 후, 냉각시키고, 백색 고체를 여과제거하였다. 상기 여과물을 농축시키고, 물과 이소프로판올 혼합물(3:1)로 세척하였다. 상기 추출물을 진공 오븐에서 건조시켰다. GPC는 350g/mol의 Mn, 및 980g/mol의 Mw를 나타냈다.

[0199] 비교 실시예 2

[0200] 건조 조건 하(RH 27%)에서, 환류 냉각기 및 드로핑 깔때기가 장착된 3구 쉬링크 플라스크를, THF 30ml에 용해시킨 실시예 1에 사용된 하이드록실 말단화 포스포네이트 올리고머 10.0g으로 질소 대기 하에서 충전시켰다. 상기 반응기 중의 혼합물을 교반하면서 64℃로 가열하였다. 상기 혼합물이 64℃에 도달했을 때, 에피클로로하이드린 2.572g(27.8mmol)을 시린지를 사용하여 주입하였다. 상기 반응 혼합물을 30분 간 60℃에서 유지시킨 후, 2,6-디메틸피리딘 1.62ml를 첨가하였다. 상기 반응 용액을 교반시키고, 동일한 온도로 유지시키고, 상기 반응 혼합물이 어떠한 현탁 또는 침전물도 보이지 않는 맑은 황색의 맑은 용액을 나타냈다. 7시간 후, 상기 반응 혼합물을 냉각시키고, 용매를 증발시켰다. 상기 추출물을 물과 이소프로판올 혼합물(3:1)로 세척하고, 진공 오븐에서 건조시켰다. GPC는 840g/mol의 Mn 및 1,800g/mol의 Mw를 나타냈다. (DMSO-d6 중의) ¹H NMR은 말단 하이드록실 그룹을 나타내는 9.2ppm에서의 뾰족한 피크를 보였다. ¹H NMR 스펙트럼에서 옥시란(에폭사이드) 피크는 검출되지 않았다.

[0201] 비교 실시예 3

[0202] 건조 조건 하(RH 24%)에서, 환류 냉각기 및 드로핑 깔때기가 장착된 3구 쉬링크 플라스크를, THF 30ml에 용해시킨 실시예 1에 사용된 하이드록실 말단화 포스포네이트 올리고머 10.0g으로 질소 대기 하에서 충전시켰다. 상기 반응기 중의 혼합물을 교반하면서 64℃로 가열하였다. 상기 혼합물이 64℃에 도달했을 때, 에피클로로하이드린 2.572g(27.8mmol)을 시린지를 사용하여 주입하였다. 상기 반응 혼합물을 30분 간 60℃에서 유지시킨 후, THF 10ml 중의 트리페닐포스핀 3.67g을 첨가하였다. 상기 반응 용액을 교반시키고, 상기 온도로 유지시키고, 상기 반응 혼합물이 어떠한 현탁 또는 침전물도 보이지 않는 맑은 황색의 맑은 용액을 나타냈다. 7시간 후, 상기 반응 혼합물을 냉각시키고, 용매를 증발시켰다. 상기 추출물을 물과 이소프로판올 혼합물(3:1)로 세척하고, 진공 오븐에서 건조시켰다. GPC는 840g/mol의 Mn 및 1,800g/mol의 Mw를 나타냈다. (DMSO-d6 중의) ¹H NMR은 말단 하이드록실 그룹을 나타내는 9.2ppm에서의 뾰족한 피크를 보였다. ¹H NMR 스펙트럼에서 옥시란(에폭사이드) 피크는 검출되지 않았다.

[0203] 실시예 1

[0204] 디글리시딜 에테르 말단화 포스포네이트 올리고머의 합성

[0205] 하이드록실 말단화 포스포네이트 올리고머는 아세트산 무수화물에 의해 적정되어, 78mg KOH/g의 산가(acid number)를 나타냈다. 상기 포스포네이트 올리고머는 폴리스티렌 보정 커브를 기준으로 하는 GPC에 의해 840g/mol의 수 평균 분자량(Mn) 및 1,780g/mol의 중량 평균 분자량(Mw)을 나타냈다. (DMSO-d6 중의) ¹H NMR은 말단 하이드록실기를 나타내는 9.2ppm에서의 뾰족한 피크를 보였다. 건조 조건(RH 27%)에서, 환류 냉각기 및 드로핑 깔때기가 장착된 3구 쉬링크 플라스크를, 하이드록실 말단화 포스포네이트 올리고머 10.0g 및 무수 테트라하이드로푸란(THF) 30ml 및 에틸벤젠 10ml를 질소 대기 하에서 충전시켰다. 상기 드로핑 깔대기를 THF 용액 10ml에 용해시킨 리튬 2,2,6,6-테트라메틸피페리다이드 2.05g으로 충전시켰다. 상기 반응기 중의 혼합물을 교반하면서 60℃로 가열하고, 그 후에 에피클로로하이드린 2.572g(27.8mmol)을 시린지를 사용하여 플라스크에 주입하였다. 동일한 온도에서 30분간 교반한 후, 리튬 2,2,6,6-테트라메틸피페리다이드 용액의 적가를 개시하고, 약 1시간 동안 계속하였다. 리튬 2,2,6,6-테트라메틸피페리다이드의 적가를 완료한 후, 상기 반응 용액을 교반시키고, 추가로 5시간 동안 60℃에서 유지시켰다. 이 시간 동안, 백색 현탁물의 형성이 관찰되었다. 상기 반응 혼합물을 냉각시키고, 상기 백색 고체를 여과에 의해 제거하고, 생성된 여과물을 진공 하의 80℃에서 증발시켰더니 상당한 양의 비휘발성 잔류물이 증류 플라스크에 남았다. 상기 남아있는 잔류물(맑은 갈색 결정)을 물과 이소프로판올 혼합물(3:1)로 세척하고, 건조시켜 생성물 10.11g을 수득하였다. GPC 분석은 폴리스티렌 보정 커브를 기준으로 하여 867g/mol의 Mn 및 1,885g/mol의 Mw를 나타냈다. 상기 생성물의 ¹H NMR 분석은 9.2ppm에서의 피크의 소멸 및 3.6 내지 4.0ppm에서의 새로운 피크의 형성에 의해 입증되듯이, 모든 말단 하이드록실 그룹이 반응하였음을 나타냈다. 수소화브롬산 소모에 의한 옥시란(에폭사이드)에 대한 적정은 하이드록실 그룹으로부터 변환된 71%의 에폭시 값을 부여했다.

[0206] 실시예 2

[0207] 디글리시딜 에테르 말단화 포스포네이트 올리고머의 합성

[0208] 건조 조건(RH 24%)에서, 환류 냉각기 및 드로핑 깔때기가 장착된 3구 쉬링크 플라스크를, 실시예 1에 사용된 무수 하이드록실 말단화 포스포네이트 올리고머 10.0g 및 무수 N,N-디메틸포름아미드(DMF) 30ml를 질소 대기 하에서 충전시켰다. 상기 드로핑 깔때기를 DMF 용액 10ml에 용해시킨 리튬 2,2,6,6-테트라메틸피페리다이드 2.05g으로 충전시켰다. 상기 반응기 중의 혼합물을 교반하면서 68℃로 가열하고, 그 후에 에피클로로하이드린 2.572g(27.8mmol)을 시린지를 사용하여 플라스크에 주입하였다. 동일한 온도에서 30분간 교반한 후, 리튬 2,2,6,6-테트라메틸피페리다이드 용액 2.05g의 적가를 개시하고, 약 1시간 동안 계속하였다. 상기 염기의 적가를 완료한 후, 상기 반응 용액을 교반시키고, 추가로 2시간 동안 68℃에서 고정시켰다. 이 시간 동안, 백색 현탁물의 형성이 관찰되었다. 상기 백색 고체를 여과에 의해 제거하고, 생성된 여과물을 진공 하의 80℃에서 증발시켰더니 상당한 양의 비휘발성 잔류물이 증류 플라스크에 남았다. 상기 남아있는 잔류물(밝은 갈색 결정)을 물과 이소프로판올 혼합물(3:1)로 세척하고, 건조시켜 생성물 7.60g을 수득하였다. GPC 분석은 폴리스티렌 보정 커브를 기준으로 하여 870g/mol의 Mn 및 2,020g/mol의 Mw를 나타냈다. 상기 생성물의 ¹H NMR 분석은 9.2ppm에서의 피크의 소멸 및 3.6 내지 4.0ppm에서의 새로운 피크의 형성에 의해 입증되듯이, 모든 말단 하이드록실 그룹이 반응하였음을 나타냈다. 수소화브롬산 소모에 의한 옥시란(에폭사이드)에 대한 적정은 95%의 에폭시 값을 부여했다.

[0209] 실시예 3

[0210] 디글리시딜 에테르 말단화 포스포네이트 올리고머의 합성

[0211] 환류 냉각기 및 드로핑 깔때기가 장착된 3구 쉬링크 플라스크를, 실시예 1에 사용된 하이드록실 말단화 포스포네이트 올리고머 10.0g 및 무수 N,N-디메틸포름아미드(DMF) 10ml를 질소 대기 하에서 충전시켰다. 상기 드로핑 깔때기를 DMF 용액 10ml에 용해시킨 나트륨 t-부톡사이드 1.336g으로 충전시켰다. 상기 반응기 중의 혼합물을 교반하면서 65℃로 가열하고, 그 후에 에피클로로하이드린 2.572g(27.8mmol)을 시린지를 사용하여 플라스크에 주입하였다. 동일한 온도에서 30분간 교반한 후, 나트륨 t-부톡사이드 용액의 적가를 개시하고, 약 1시간 동안 계속하였다. 나트륨 t-부톡사이드의 적가를 완료한 후, 상기 반응 용액을 교반시키고, 추가로 2시간 동안 65℃에서 고정시켰다. 이 시간 동안, 백색 현탁물의 형성이 관찰되었고, 상대습도 68%를 기록하였다. 상기 반응 혼합물을 냉각시키고, 나트륨 포스페이트 일염기성(monobasic) 용액 몇 방울을 첨가하여 상기 생성물 용액을 중화시켰다. 상기 백색 고체를 여과에 의해 제거하고, 생성된 여과물을 진공 하의 80℃에서 증발시켰더니 상당한 양의 비휘발성 잔류물이 증류 플라스크에 남았다. 상기 남아있는 잔류물(밝은 갈색 결정)을 물과 이소프로판올 혼합물(3:1)로 세척하고, 건조시켜 생성물 10.79g을 수득하였다. GPC 분석은 폴리스티렌 보정 커브를 기준으로 하여 750g/mol의 Mn 및 1,680g/mol의 Mw를 나타냈다. 상기 생성물의 ¹H NMR 분석은 9.2ppm에서의 피크의 소멸 및 3.6 내지 4.0ppm에서의 새로운 피크의 형성에 의해 입증되듯이, 모든 말단 하이드록실 그룹이 반응하였음을 나타냈다. 수소화브롬산 소모에 의한 옥시란(에폭사이드)에 대한 적정은 87%의 에폭시 값을 부여했다.

[0212] 실시예 4

[0213] 디글리시딜 에테르 말단화 포스포네이트 올리고머의 합성

[0214] 환류 냉각기 및 드로핑 깔때기가 장착된 3구 쉬링크 플라스크를, 실시예 1에 사용된 하이드록실 말단화 포스포네이트 올리고머 10.0g 및 무수 테트라하이드로퓨란(THF) 20ml를 질소 대기 하에서 충전시켰다. 상기 반응기 중의 혼합물을 교반하면서 60℃로 가열하고, THF 10ml에 용해시킨 나트륨 t-부톡사이드 1.20g을 상기 반응기에 첨가시켰다. 그 후에 에피클로로하이드린 2.572g을 시린지를 사용하여 플라스크에 주입하고, 상기 반응 용액을 7시간 동안 교반하였다. 이 시간 동안, 백색 현탁물의 형성이 관찰되었고, 상대습도 60%를 기록하였다. 상기 반응 혼합물을 냉각시키고, 나트륨 포스페이트 일염기성 용액 몇 방울을 첨가하여 상기 생성물 용액을 중화시켰다. 상기 백색 고체를 여과에 의해 제거하고, 생성된 여과물을 진공 하의 80℃에서 증발시켰더니 상당한 양의 비휘발성 잔류물이 증류 플라스크에 남았다. 상기 남아있는 잔류물(밝은 갈색 결정)을 물과 이소프로판올 혼합물(3:1)로 세척하고, 건조시켜 생성물 9.98g을 수득하였다. GPC 분석은 폴리스티렌 보정 커브를 기준으로 하여 870g/mol의 Mn 및 1,930g/mol의 Mw를 나타냈다. 상기 생성물의 ¹H NMR 분석은 9.2ppm에서의 피크의 소멸 및 3.6 내지 4.0ppm에서의 새로운 피크의 형성에 의해 입증되듯이, 모든 말단 하이드록실 그룹이 반응하였음을 나타냈다. 수소화브롬산 소모에 의한 옥시란(에폭사이드)에 대한 적정은 63%의 에폭시 값을 부여했다.

[0215]

실시예 5

[0216]

디글리시딜 에테르 말단화 포스포네이트 올리고머의 합성

[0217]

건조 조건(RH 25%) 하에서, 환류 냉각기 및 드로핑 깔때기가 장착된 3구 쉬링크 플라스크를, 무수 DMF 10ml 및 무수 THF 10ml 중의 실시예 1에 사용된 하이드록실 말단화 포스포네이트 올리고머 10.0g를 충전시켰다. 상기 반응기 중의 혼합물을 교반하면서 55℃로 가열한 후, DMF 15ml 중의 칼륨 t-부톡사이드 1.560g(13.9mmol)을 상기 반응기에 주입한 뒤, 에피클로로하이드린 2.572g(27.8mmol)을 시린지를 사용하여 첨가하였다. 상기 반응 혼합물을 교반하고 동일한 온도로 7시간 동안 유지한 후, 냉각시켰다. 백색 고형 침강물을 여과하였다. 여과물을 농축시키고, 물과 이소프로판올 혼합물(3:1)로 세척하였다. 상기 추출물을 진공 오븐에서 건조시켜 830g/mol의 Mn 및 1,850g/mol의 Mw를 갖는 올리고머 10.3g을 수득하였다. 수소화브롬산 소모에 의한 옥시란(에폭사이드)에 대한 적정은 68%의 에폭시 값을 부여했다.

[0218]

실시예 6

[0219]

디글리시딜 에테르 말단화 포스포네이트 올리고머의 합성

[0220]

환류 냉각기 및 드로핑 깔때기가 장착된 3구 쉬링크 플라스크를, 무수 테트라하이드로푸란(THF) 30ml에 용해시킨 실시예 1에 사용된 하이드록실 말단화 포스포네이트 올리고머 10.0g을 충전시키고, 상기 드로핑 깔때기를 질소 대기 하에서 1,5-디아조바이사이클리오[4,3,0]논-5-엔 1.762g (또는 1.72ml)(13.9mmol)으로 충전시켰다. 상기 반응기 중의 혼합물을 교반하면서 64℃로 가열하고, 에피클로로하이드린 2.572g(27.8mmol)을 시린지를 사용하여 주입하였다. 상기 반응 혼합물을 64℃에서 30분 동안 유지시킨 후, 1,5-디아조바이사이클리오[4,3,0]논-5-엔 용액을 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 상기 반응 용액을 교반하고 동일한 온도로 추가의 3시간 동안 유지한 후, 냉각시켜 백색 고체를 여과하였다. 여과물을 농축시키고, 물과 이소프로판올 혼합물(3:1)로 세척하였다. 상기 추출물을 진공 오븐에서 건조시키고 10.5g을 수득하였다. GPC는 700g/mol의 Mn 및 1,620g/mol의 Mw를 나타냈다. 수소화브롬산 소모에 의한 옥시란(에폭사이드)에 대한 적정은 75%의 에폭시 값을 부여했다.