(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년07월09일
(11) 등록번호 10-1415630
(24) 등록일자 2014년06월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C08G 64/00* (2006.01) *C08G 64/18* (2006.01)
*C08G 64/20* (2006.01) *C08L 69/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7000646(분할)
(22) 출원일자(국제) 2006년11월29일
심사청구일자 2012년02월07일
(85) 번역문제출일자 2012년01월09일
(65) 공개번호 10-2012-0007091
(43) 공개일자 2012년01월19일
(62) 원출원 특허 10-2008-7015924
원출원일자(국제) 2006년11월29일
심사청구일자 2011년11월29일
(86) 국제출원번호 PCT/US2006/061318
(87) 국제공개번호 WO 2007/065094
국제공개일자 2007년06월07일
(30) 우선권주장
11/563,941 2006년11월28일 미국(US)
*(뒷면에 계속)*
(56) 선행기술조사문헌
US04223104 A
US05340905 A
US05373082 A
US05652275 A
전체 청구항 수 : 총 35 항 심사관 : 김동원

(73) 특허권자
**에프알엑스 폴리머스, 인코포레이티드**
미국 매사추세츠주 01824 첼름스포드 턴파이크 로드 200
(72) 발명자
**프라이탁, 디터**
미국 매사추세츠주 01824, 첼름스퍼드 슈트 409, 리틀톤 로드 181
(74) 대리인
**장훈**

(54) 발명의 명칭 **블록 코폴리카보네이트 / 포스포네이트 및 이를 포함하는 중합체 블렌드 또는 혼합물**

## *(57) 요 약*

본 발명은 내연성, 가수분해 안정성, 높은 Tg, 낮은 용융 점도, 낮은 색상 및 높은 인성(toughness)의 우수한 조합을 나타내는 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트의 제조방법 및 이로부터의 조성물을 개시한다. 또한, 본 발명은 상기 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트 조성물을 포함하는 중합체 혼합물 또는 배합물과, 이로부터 생산된 상품 및 엔지니어링 플라스틱과 물품도 개시한다. 또한, 본 발명은 이러한 소재로부터 생산된 제조 물품, 예를 들면, 섬유, 필름, 코팅 기판, 성형물, 발포제, 접착제 및 섬유 보강 물품 또는 이의 임의의 혼합물도 개시한다.

(30) 우선권주장
60/741,124 2005년12월01일 미국(US)
60/749,389 2005년12월12일 미국(US)

## *특허청구의 범위*

**청구항 1**

제1 단계로서, 디페닐 카보네이트와 몰 과량의 비스페놀을 반응시켜 올리고카보네이트 및 비스페놀을 수득하는 단계 및

제2 단계로서, 상기 올리고카보네이트 및 비스페놀을 200 내지 310℃의 온도로 760 ㎜Hg 미만 내지 0.001 ㎜Hg의 압력에서 알킬포스폰산 디아릴 에스테르와 용융물로 반응시켜 카보네이트와 포스포네이트의 블록 공중합체를 수득하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조한 블록 공중합체.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 제2 단계에서 휘발성 성분이 제거되는, 블록 공중합체.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 비스페놀이 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판인, 블록 공중합체.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 알킬포스폰산 디아릴에스테르가 메틸포스폰산 디페닐에스테르인, 블록 공중합체.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 알킬포스폰산 디아릴에스테르가 올리고카보네이트의 0.1 내지 5의 몰 비로 제공되는, 블록 공중합체.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 에스테르교환반응 촉매를 제공하는 단계를 추가로 포함하는, 블록 공중합체.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 에스테르교환반응 촉매가 나트륨 페놀레이트, 테트라페닐포스포늄 페놀레이트 또는 이들의 배합물로부터 선택되는, 블록 공중합체.

**청구항 8**

제6항에 있어서, 에스테르교환반응 촉매가 반응 단계 전에 제공되는, 블록 공중합체.

**청구항 9**

제6항에 있어서, 에스테르교환반응 촉매가 반응 단계 동안 제공되는, 블록 공중합체.

**청구항 10**

제1항에 있어서, 올리고카보네이트가 선형 올리고카보네이트, 분지형 올리고카보네이트 및 이들의 배합물로부터 선택되는, 블록 공중합체.

**청구항 11**

제1항에 있어서, 올리고카보네이트의 상대 점도($\eta_{rel}$)가 1.02 내지 1.18인, 블록 공중합체.

**청구항 12**

제1항에 있어서, 온도 및 압력이 0.5 내지 24시간 동안 유지되는, 블록 공중합체.

**청구항 13**

제1항에 있어서, 제2 단계에서 수득되는 혼합물을 250℃ 내지 310℃의 온도로 0.5 내지 10시간 동안 가열하는 단계를 추가로 포함하는, 블록 공중합체.

**청구항 14**

제1항에 있어서, 0.1중량% 내지 10중량%의 인이 블록 공중합체 속에 존재하는, 블록 공중합체.

**청구항 15**

제1항에 있어서, 0.1 내지 5중량%의 인이 블록 공중합체 속에 존재하는, 블록 공중합체.

**청구항 16**

제1항에 있어서, 제1 단계가 디페닐 카보네이트와 몰 과량의 비스페놀을 200℃ 내지 310℃의 온도로 760 mmHg 미만 내지 0.001 mmHg의 압력에서 가열시킴을 포함하는, 블록 공중합체.

**청구항 17**

제1 단계로서, 폴리카보네이트, 페놀계 화합물 및 알킬포스폰산 디아릴 에스테르를, 상기 페놀계 화합물이 유지되는 환류 조건하에서 반응시키는 단계 및

제2 단계로서, 제1 단계에서 수득한 혼합물을 200℃ 내지 310℃의 온도로 760 mmHg 미만 내지 0.001 mmHg의 압력에서 반응시키고 휘발성 화합물을 제거하여 블록 공중합체를 제조하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조한 블록 공중합체.

**청구항 18**

제17항에 있어서, 페놀계 화합물이 페놀인, 블록 공중합체.

**청구항 19**

제17항에 있어서, 페놀계 화합물이 폴리카보네이트의 0.1 내지 5의 몰 비로 제공되는, 블록 공중합체.

**청구항 20**

삭제

**청구항 21**

삭제

**청구항 22**

제17항에 있어서, 페놀계 화합물이 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판인, 블록 공중합체.

**청구항 23**

제17항에 있어서, 알킬포스폰산 디아릴에스테르가 메틸포스폰산 디페닐에스테르인, 블록 공중합체.

**청구항 24**

제17항에 있어서, 알킬포스폰산 디아릴 에스테르가 폴리카보네이트의 0.1 내지 5의 몰 비로 제공되는, 블록 공중합체.

**청구항 25**

제17항에 있어서, 에스테르교환반응 촉매를 제공하는 단계를 추가로 포함하는, 블록 공중합체.

**청구항 26**

제25항에 있어서, 에스테르교환반응 촉매가 나트륨 페놀레이트, 테트라페닐포스포늄 페놀레이트 또는 이들의 배합물로부터 선택되는, 블록 공중합체.

**청구항 27**

제25항에 있어서, 에스테르교환반응 촉매가 반응 단계 전에 제공되는, 블록 공중합체.

**청구항 28**

제25항에 있어서, 에스테르교환반응 촉매가 반응 단계 동안 제공되는, 블록 공중합체.

**청구항 29**

제17항에 있어서, 온도 및 압력이 0.5 내지 24시간 동안 유지되는, 블록 공중합체.

**청구항 30**

제17항에 있어서, 제2 단계에서 수득되는 혼합물을 250℃ 내지 310℃의 온도로 0.5 내지 10시간 동안 가열하는 단계를 추가로 포함하는, 블록 공중합체.

**청구항 31**

제17항에 있어서, 0.1중량% 내지 10중량%의 인이 블록 공중합체 속에 존재하는, 블록 공중합체.

**청구항 32**

제17항에 있어서, 0.1 내지 5중량%의 인이 블록 공중합체 속에 존재하는, 블록 공중합체.

**청구항 33**

제17항에 있어서, 제1 단계가 폴리카보네이트, 페놀계 화합물 및 알킬포스폰산 디아릴 에스테르를 200℃ 내지 310℃의 온도로 760 ㎜Hg 미만 내지 0.001 ㎜Hg의 압력에서 가열시킴을 포함하는, 블록 공중합체.

**청구항 34**

제1 단계로서, 올리고카보네이트 및 비스페놀을 수득하는 단계 및

제2 단계로서, 상기 올리고카보네이트를 200℃ 내지 310℃의 온도로 760 ㎜Hg 미만 내지 0.001 ㎜Hg의 압력에서 알킬포스폰산 디아릴에스테르와 용융물로 반응시켜 블록 공중합체를 제조하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조한 1종 이상의 블록 공중합체 및

1종 이상의 기타 중합체를 포함하는, 조성물.

**청구항 35**

제34항에 있어서, 올리고카보네이트 및 비스페놀을 수득하는 단계가, 폴리카보네이트를 페놀계 화합물과, 당해 페놀계 화합물이 유지되는 환류 조건하에서 반응시켜 올리고카보네이트 및 비스페놀을 수득하는 것을 포함하는, 조성물.

**청구항 36**

제34항에 있어서, 올리고카보네이트 및 비스페놀을 수득하는 단계가, 디페닐 카보네이트, 몰 과량의 비스페놀 및 에스테르교환반응 촉매를 200℃ 내지 310℃의 온도로 760 ㎜Hg 미만 내지 0.001 ㎜Hg의 압력에서 용융물로 반응시켜 올리고카보네이트 및 비스페놀을 수득하는 것을 포함하는, 조성물.

**청구항 37**

제34항에 있어서, 기타 중합체가 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 포화 및 불포화 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리스티렌, 내충격성 폴리스티렌, 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리에폭사이드, 폴리(아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌), 폴리이미드, 폴리아릴레이트, 폴리(아릴렌 에테르), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리(비닐 에스테르), 폴리비닐 클로라이드, 비스말레이미드 중합체, 폴리안하이드라이드(polyanhydrides), 액정 중합체, 폴리에테르, 폴리페닐렌 옥사이드, 셀룰로스 중합체 및 이들의 배합물로부터 선택되는, 조성물.

## *명 세 서*

## 기 술 분 야

[0001] **상호 참조 및 관련 출원**

[0002] 본 출원은 2005년 12월 1일에 "Method for the Production of Block Copolycarbonate/Phosphonates and Compositions Therefrom"라는 명칭으로 출원된 미국 가출원 제60/741,124호와 2005년 12월 12일에 "Method for the Production of Block Copolycarbonate/Phosphonates and Compositions Therefrom"라는 명칭으로 출원된 미국 가출원 제60/749,389호(두 출원 모두 전문이 본 발명에 참고로 인용되었다)를 우선권으로 주장하는 출원이다.

## 배 경 기 술

[0003] 폴리카보네이트(PC)는 높은 열변형 온도, 낮은 색상, 투명도, 용융 가공성 및 뛰어난 인성과 같은 성질의 우수한 조합을 보유하는 눈에 띄는 엔지니어링 열가소성 물질(engineering thermoplastics)이다. 이러한 물질은 다양한 이용분야에서 사용되고 상업적으로 대량으로 생산된다. 그러나, 폴리카보네이트는 내염성(flame resistance)이 부족한 바, 내화성 폴리카보네이트가 요구 및 필요로 되고 있다. 이러한 폴리카보네이트에 내염성을 부여하기 위해 다양한 시도가 수행되었지만, 이러한 시도들은 내화성 PC로 인해 폴리카보네이트 고유의 많은 유리한 성질들이 사라졌기 때문에 성공을 거두지 못했다.

[0004] 폴리포스포네이트는 우수한 내화성(fire resistance)을 나타내는 것으로 알려져 있다(예를 들면, 미국 특허 제2,682,522호, 제2,891,915호 및 제4,331,614호 참조). 따라서, 폴리카보네이트의 물성과 내염성의 추가 특징을 보유하는 물질을 생산하기 위하여, 폴리카보네이트와 폴리포스포네이트를 배합하여 이들의 특성을 조합시키려는 시도는 적당한 것으로 보였다. 그러나, 폴리카보네이트와 폴리포스포네이트의 배합에 의한 각 성질의 조합은 실현되기가 극히 어려운 것으로 증명되었다.

[0005] 카보네이트 전구체, 아릴 포스폰산 디클로라이드 및 방향족 디올을 할로겐화된 용매, 예를 들면, 염화메틸렌에서 축합시켜 랜덤 코폴리카보네이트/포스포네이트를 합성하는 방법은 미국 특허 제4,223,104호에 기술되어 있다. 이러한 방법을 사용하면, 메탄올 침전 또는 용매 증발에 의해 용액으로부터 랜덤 코폴리카보네이트/포스포네이트가 분리된다. 그러나, 이러한 방법은 완전하게 랜덤한 코폴리카보네이트/포스포네이트를 제공하고, 값비싼 단량체(아릴 포스폰산 디클로라이드)와 바람직하지 않은 할로겐화 용매를 이용한다.

[0006] 이와 유사한 방법으로, 미국 특허 제4,322,520호, 제4,401,802호, 제4,481,350호, 제4,508,890호, 제4,762,905호에 기술된 바와 같이, 염기성 촉매 및 일부 경우에는 분지화제를 이용하는 용융 축합 반응에서 디아릴 카보네이트, 방향족 비스페놀 및 포스폰산 디아릴 에스테르의 반응으로부터 랜덤 코폴리카보네이트/포스포네이트가 합성되었다. 이 합성법 역시, 허용될 수 없는 성질의 조합을 나타내는 완전한 랜덤 코폴리카보네이트/포스포네이트를 제공한다. 특히, 이 랜덤 코폴리카보네이트/포스포네이트는 인성이 부족하며, 열변형 온도가 폴리카보네이트의 열변형 온도보다 훨씬 저하되었다.

[0007] 미국 특허 제4,719,279호는 페놀계 말단기를 갖는 올리고포스포네이트가 먼저 염기성 촉매를 사용하여 포스폰산 디아릴 에스테르와 과량의 방향족 비스페놀의 반응을 통해 합성되는 또 다른 방법을 기술하고 있다. 상기 올리고머는 이어서 상 경계법(phase boundary process)에서 방향족 디카복시산 디클로라이드 또는 포스겐과, 또는 이의 혼합물과 반응하여 페놀계 함량이 0.01중량% 미만인 산물을 제공한다. 이 방법은 다소 복잡하고 환경적으로 바람직하지 않은 할로겐화된 용매를 사용해야 한다. 또한, 수득되는 물질은 인성 및 다른 기계적 성질과 관하여 유리한 조합 성질을 나타내지 않는다.

[0008] 미국 특허 제4,782,123호에 기술된 또 다른 방법은 방향족 폴리에스테르, 폴리카보네이트 및 방향족 폴리포스포네이트의 혼합물을 용매 중에서 150 내지 420℃ 범위의 온도에서 압출시켜 코폴리카르복실레이트/카보네이트/포스포네이트를 제조하는 단계를 포함한다. 그러나, 이 시도 역시 환경적으로 바람직하지 않은 할로겐화된 용매를 이용한다.

[0009] 미국 특허 제4,332,921호는 용융 혼합을 통해 폴리카보네이트와 폴리포스포네이트의 물리적 블렌드를 제조하여, 이 두 물질의 특성을 조합하려는 방법을 기술하고 있다. 이 방법은 2가 다른 유리전이온도, 즉 하나는 PC에 대한 유리전이온도, 다른 하나는 폴리포스포네이트에 대한 유리전이온도를 갖는 폴리카보네이트와 폴리포스포네이트의 물리적 블렌드를 제공한다. 이러한 블렌드는 다양한 가열 조건 및 기계적 적재 하에서 불안정할 가능성이

있어, 이후 상이 분리되고, 그 결과 성질이 변할 수 있다.

[0010] 또한, 인 함유 첨가제, 단량체 및 중합체의 사용을 통해 폴리카보네이트의 성질에 내염성을 부가하려고 시도되어 왔다. 그러나, 적당한 비용으로 물리적 및 기계적 성질이 적절히 조합되고, 간단하고 용이한 방법으로 제조할 수 있는 물질의 생산에 성공을 거둔 적은 아직 없다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0011] 이상과 같은 측면에서, 물리적 및 기계적 성질의 바람직한 조합을 나타내는 코폴리카보네이트/포스포네이트를 생산하기 위한 간단하고 용이하며 비용 효과적인 방법은 여전히 필요한 실정이다. 따라서, 본 발명은 이러한 물질의 생산 방법을 개시하기 위한 것이다. 조성물은 폴리카보네이트에 비해 내염성이 상당히 개선되고, 높은 열변형 온도, 낮은 색상, 높은 인성, 가수분해성 안정성 및 높은 유리전이온도(Tg)와 같은 폴리카보네이트의 성질이 크게 훼손되지 않은, 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트를 포함한다. 또한, 본 발명의 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트는 랜덤 코폴리카보네이트/포스포네이트에 비해 더 높은 Tg, 우수한 열변형 온도 및 인성을 나타낸다.

### 과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은 일반적으로 제1 단계로서, 주로 페놀 말단의 올리고카보네이트 및 임의로 유리 비스페놀을 수득하는 단계 및 제2 단계로서, 상기 주로 페놀 말단의 올리고카보네이트 및 임의로 유리 비스페놀을 승온 및 감압하에 알킬포스폰산 디아릴에스테르와 용융물로 반응시키는 단계를 포함하는, 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트의 제조방법을 포함한다. 당해 제조방법은 또한 휘발성 성분이 제거될 정도의 승온 및 감압하에 제2 단계를 수행하는 것을 포함할 수 있다.

[0013] 일부 양태에서, 당해 방법은 페놀계 화합물이 제거됨이 없이 환류시켜 주로 페놀 말단의 올리고카보네이트 및 임의로 유리 비스페놀을 형성할 정도의 조건하에 페놀계 화합물과 폴리카보네이트를 반응시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 특정 양태의 페놀계 화합물은 페놀일 수 있고, 당해 페놀계 화합물은 일반적으로 폴리카보네이트의 약 0.1 내지 약 5의 몰 비로 제공될 수 있다. 다른 양태에서, 폴리카보네이트를 페놀계 화합물과 반응시키는 단계는 알킬포스폰산 디아릴에스테르의 존재하에서 수행될 수 있다.

[0014] 다른 양태에서, 당해 방법은 디페닐 카보네이트, 약 1.2 내지 약 6의 범위일 수 있는 몰 과량의 비스페놀, 및 에스테르교환반응 촉매를 승온 및 감압하에 용융물로 반응시켜 주로 페놀 말단의 올리고카보네이트 및 임의로 유리 비스페놀을 수득하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 특정 양태의 비스페놀은 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판일 수 있다.

[0015] 일부 양태들에서, 알킬포스폰산 디아릴에스테르는 메틸포스폰산 디페닐에스테르일 수 있고, 주로 페놀 말단의 올리고카보네이트의 약 0.1 내지 약 5의 몰 비로 제공될 수 있다.

[0016] 일부 양태들은 에스테르교환반응 촉매를 제공하는 것을 포함할 수 있으며, 이 에스테르교환반응 촉매는 나트륨 페놀레이트, 테트라페닐포스포늄 페놀레이트 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 일부 양태에서, 에스테르교환반응 촉매는 반응 단계 전에 제공될 수 있고, 다른 양태에서는 반응 단계 동안에 제공될 수 있다.

[0017] 주로 페놀 말단의 올리고카보네이트는 일부 양태에서 선형 올리고카보네이트, 분지형 올리고카보네이트 및 이들의 혼합물일 수 있다. 다른 양태에서, 주로 페놀 말단의 올리고카보네이트는 상대 점도($\eta_{rel}$)가 약 1.02 내지 약 1.18일 수 있다.

[0018] 일부 양태에서, 승온 및 감압은 약 0.5 내지 약 24시간 동안 유지될 수 있고, 특정 양태에서, 이 방법은 제2 단계에서 수득한 혼합물을 약 250℃ 내지 약 310℃의 온도까지 약 0.5 내지 약 10시간 동안 가열하는 단계를 포함할 수 있다.

[0019] 생성된 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트는 인이 약 0.1중량% 내지 약 10중량%의 범위일 수 있고, 일부 양태에서는 약 0.1 내지 약 5중량%의 인이 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트 속에 존재한다.

[0020] 또한, 본 발명은 제1 단계로서, 폴리카보네이트, 페놀계 화합물 및 알킬포스폰산 디아릴 에스테르를, 상기 페놀계 화합물이 제1 시간 기간 동안 제거되지 않고 환류할 정도의 조건하에서 반응시키는 단계 및 제2 단계로서, 상기 제1 단계에서 수득한 혼합물을 휘발성 화합물이 제2 시간의 기간 동안 제거될 정도의 승온 및 감압 조건하에 반응시켜 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트를 제조하는 단계를 포함하는, 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트의 제조방법을 포함한다. 올리고카보네이트는 일반적으로 제1 단계에서 형성될 수 있다. 일부 양태에서, 페놀계 화합물은 페놀일 수 있고, 다른 양태에서, 알킬포스폰산 디아릴 에스테르는 메틸포스폰산 디페닐에스테르이다.

[0021] 또한, 본 발명은 제1 단계로서, 주로 페놀 말단의 올리고카보네이트 및 임의로 유리 비스페놀을 수득하는 단계 및 제2 단계로서, 상기 주로 페놀 말단의 올리고카보네이트 및 임의로 유리 비스페놀을 승온 및 감압하에 알킬포스폰산 디아릴에스테르와 용융물로 반응시켜 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트를 제조하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조된, 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트에 관한 것이다. 일부 양태에서, 제2 단계의 승온 및 감압은 휘발성 성분이 제거되는 정도일 수 있다.

[0022] 일부 양태에서, 당해 방법은 추가로 디페닐 카보네이트를 몰 과량의 비스페놀과 반응시켜 올리고카보네이트 및 임의로 유리 비스페놀을 수득하는 단계를 포함할 수 있고, 디페닐 카보네이트를 몰 과량의 비스페놀과 반응시키는 단계는 승온 및 감압하에 수행될 수 있다.

[0023] 본 발명의 다른 관점은, 제1 단계로서, 디페닐 카보네이트와 몰 과량의 비스페놀을 반응시켜 주로 페놀 말단의 올리고카보네이트 및 임의로 유리 비스페놀을 수득하는 단계 및 제2 단계로서, 상기 주로 페놀 말단의 올리고카보네이트 및 임의로 유리 비스페놀을 승온 및 감압하에 알킬포스폰산 디아릴 에스테르와 용융물로 반응시켜 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트를 제조하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조된, 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트를 포함한다. 일부 양태에서, 제1 단계는 감압하에 승온에서 수행될 수 있다.

[0024] 본 발명의 또 다른 양태는, 제1 단계로서 폴리카보네이트, 페놀계 화합물 및 알킬포스폰산 디아릴 에스테르를, 상기 페놀계 화합물이 제1 시간 기간 동안 제거되지 않고 환류할 정도의 조건하에서 반응시키는 단계 및 제2 단계로서, 상기 제1 단계에서 수득한 혼합물을 휘발성 화합물이 제2 시간의 기간 동안 제거될 정도의 승온 및 감압하에 반응시켜 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트를 제조하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조된 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트를 포함한다.

[0025] 본 발명의 다른 관점은 제1 단계로서, 주로 페놀 말단의 올리고카보네이트 및 임의로 유리 비스페놀을 수득하는 단계 및 제2 단계로서, 상기 주로 페놀 말단의 올리고카보네이트를 승온 및 감압하에 알킬포스폰산 디아릴에스테르와 용융물로 반응시켜 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트를 제조하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조된 1종 이상의 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트; 및 1종 이상의 다른 중합체를 포함하는 중합체 블렌드 또는 혼합물을 포함한다. 일부 양태에서, 주로 페놀 말단의 올리고카보네이트 및 임의로 유리 비스페놀을 수득하는 단계는 폴리카보네이트를 페놀계 화합물과, 이 페놀계 화합물이 제거되지 않고 환류할 정도의 조건하에서 반응시켜 주로 페놀 말단의 올리고카보네이트 및 임의로 유리 비스페놀을 수득하는 것을 포함할 수 있다. 다른 양태에서, 주로 페놀 말단의 올리고카보네이트 및 임의로 유리 비스페놀을 수득하는 단계는, 디페닐 카보네이트, 몰 과량의 비스페놀 및 에스테르교환반응 촉매를 승온 및 감압하에 용융물로 반응시켜 주로 페놀 말단의 올리고카보네이트 및 임의로 유리 비스페놀을 수득하는 것을 포함한다. 특정 양태에서, 다른 중합체는 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 포화 및 불포화 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리스티렌, 내충격성 폴리스티렌, 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리에폭사이드, 폴리(아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌), 폴리이미드, 폴리아릴레이트, 폴리(아릴렌 에테르), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리(비닐 에스테르), 폴리비닐 클로라이드, 비스말레이미드 중합체, 폴리안하이드라이드(polyanhydrides), 액정 중합체, 폴리에테르, 폴리페닐렌 옥사이드, 셀룰로스 중합체 및 이들의 배합물로부터 선택된다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0026] 본 발명의 조성물과 방법에 대해 기재하기 전에, 본 발명은 기술된 특정 방법, 조성물 또는 방법론에만 국한되지 않고, 변화될 수 있다는 것을 이해해야 한다. 또한, 본 명세서에 사용된 기술용어는 특정 양태 또는 변형예만을 설명하기 위한 것이며, 첨부된 청구의 범위에 의해서만 국한되어지는 본 발명의 범주를 제한하려는 것은 아님을 이해해야 한다.

[0027] 또한, 본 명세서와 첨부된 청구의 범위에서 사용된, 단수 표현은 다른 분명한 언급이 없는 한, 복수 표현을 포

함한다는 것도 유념해야 한다. 따라서, 예를 들면 "폴리카보네이트"란 언급은 1종 이상의 폴리카보네이트 및 당업자에게 공지된 이의 등가물 등을 의미하는 것이다. 달리 정의하지 않는 한, 본 명세서에 사용된 모든 기술 및 과학 용어는 당업자가 일반적으로 이해하고 있는 것과 같은 의미이다. 본 명세서에 기술된 것과 유사하거나 등가인 임의의 방법 및 물질은 실제 사용되거나 본 발명의 양태를 시험하는데 사용될 수 있지만, 이제 기술되는 방법, 장치 및 물질이 바람직한 것이다. 본 명세서에는 본 발명이 종래 발명으로 인해 그 개시가 진보할 것이 없다는 승인으로서 파악될 수 있는 것이 전혀 없다.

[0028] 본 명세서에 사용한 "약"이란 용어는 이것이 사용된 숫자의 수치값의 +/- 10%를 의미한다. 따라서, 약 50%는 45% 내지 55% 범위를 의미한다.

[0029] "임의의" 또는 "임의로"는 그 다음 기술되는 사건이나 상황이 일어날 수도 있거나 일어나지 않을 수도 있음을 의미하며, 이 표현은 그 사건이 일어난 경우와 일어나지 않은 경우를 포함한다.

[0030] "알킬" 또는 "알킬 그룹"이란 용어는 탄소수 1 내지 20의 분지형 또는 선형 탄화수소 또는 그룹을 의미하며, 이의 예로는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, 옥틸, 데실, 테트라데실, 헥사데실, 에이코실, 테트라코실 등이 있으나, 이에 국한되는 것은 아니다. "사이클로알킬" 또는 "사이클로알킬 그룹"은 모든 탄소 또는 일부 탄소가 하나의 환에 배열되어 있는 분지형 또는 비분지형 탄화수소이며, 그 예로는 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 메틸사이클로헥실 등이 있다. "저급 알킬"이란 용어에는 탄소수 1 내지 10의 알킬 그룹이 포함된다.

[0031] "아릴" 또는 "아릴 그룹"이란 용어는 1 이상의 환이 본래 방향족인, 1 이상의 융합 환으로 이루어진 1가 방향족 탄화수소 라디칼 또는 그룹을 의미한다. 아릴은 페닐, 나프틸, 비페닐 환 시스템 등을 포함할 수 있으나, 이에 국한되는 것은 아니다. 아릴 그룹은 다양한 치환체로 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 이의 예로는 알킬, 알케닐, 할라이드, 벤질 그룹, 알킬 또는 방향족 에테르, 니트로, 시아노 등과 이의 혼합물이 있으나, 이에 국한되는 것은 아니다.

[0032] "치환체"는 화합물 중의 수소를 대체하는 분자 그룹을 의미하며, 트리플루오로메틸, 니트로, 시아노, $C_1$-$C_{20}$ 알킬, 방향족 또는 아릴, 할라이드(F, Cl, Br, I), $C_1$-$C_{20}$ 알킬 에테르, 벤질 할라이드, 벤질 에테르, 방향족 또는 아릴 에테르, 하이드록시, 알콕시, 아미노, 알킬아미노(-NHR'), 디알킬아미노(-NR'R"), 또는 기타 디아릴 알킬 포스포네이트의 형성을 방해하지 않는 기타 그룹을 포함할 수 있으나, 이에 국한되는 것은 아니다.

[0033] 본 명세서에 정의한 "아릴롤" 또는 "아릴롤 그룹"은 아릴 환 위에 하이드록시, OH 그룹 치환체를 갖는 아릴 그룹이다. 아릴롤의 비제한적 예는 페놀, 나프탈렌 등이다. 다양한 아릴롤이 본 발명의 양태에 사용될 수 있고, 시중에서 입수할 수 있다.

[0034] "알칸올" 또는 "알칸올 그룹"이란 용어는 탄소수 1 내지 20 이상인 알킬에 1 이상의 하이드록실 그룹 치환체를 보유하는 화합물을 의미한다. 알칸올의 예에는 메탄올, 에탄올, 1- 및 2-프로판올, 1,1-디메틸에탄올, 헥산올, 옥탄올 등이 있으나, 이에 국한되는 것은 아니다. 알칸올 그룹은 상기한 바와 같이 치환체들로 임의로 치환될 수 있다.

[0035] "알켄올" 또는 "알켄올 그룹"이란 용어는 탄소수 2 내지 20 이상인 알켄에 하나 이상의 하이드록실 그룹 치환체를 갖는 화합물을 의미한다. 하이드록실은 이성질체 형태(시스 또는 트란스)로 배열될 수 있다. 알켄올은 전술한 바와 같은 하나 이상의 치환체로 추가 치환될 수 있으며, 본 발명의 일부 양태에서는 알칸올 대신에 사용될 수 있다. 알켄올은 당업자에게 공지되어 있고, 시중에서 쉽게 구할 수 있다.

[0036] 본 명세서에 사용한 "난연성", "방염성", "내화성" 또는 "내화도"란 용어는 조성물이 적어도 27의 한계산소지수(LOI)를 나타내는 것을 의미한다.

[0037] 본 명세서에 사용한 "분자량"은 상대 점도($\eta_{rel}$) 및/또는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정한다. 중합체의 "상대 점도"는 공지된 양의 중합체를 용매에 용해하고 당해 용액과 순수 용매가 일정 온도에서 특별히 설계된 모세관(점도계)을 통해 이동하는데 소요되는 시간을 비교하여 측정한다. 상대 점도는 중합체의 분자량을 나타내는 척도이다. 또한, 상대 점도의 감소는 분자량의 감소를 나타내며, 분자량의 감소는 강도 및 인성과 같은 기계적 성질의 소실을 일으키는 것으로 공지되어 있다. GPC는 중합체의 분자량 및 분자량 분포에 대한 정보를 제공한다. 중합체의 분자량 분포는 열산화 안정성(말단기의 상이한 함량으로 인한), 인성, 유동성 및 내화성과 같은 성질에 중요하며, 예를 들면, 저분자량 중합체는 연소할 때 드립성(drip)이 더 크다.

[0038] 본 명세서에 사용한 "인성"이란 용어는 필름이나 성형된 시험편에서 정성적으로 측정한다.

[0039] 달리 언급하지 않는 한, 본 명세서에 사용한 "테트라페닐포스포늄 페놀레이트"란 용어는 약 70%의 테트라페닐포스포늄 페놀레이트와 약 30%의 페놀의 화학적 착물을 나타내는 것이다. 이러한 착물의 융점은 보통 약 145℃이다.

[0040] "주로 페놀 말단의 올리고카보네이트"란 용어는 약 20% 이상의 페놀계 말단 그룹, 더욱 바람직하게는 약 50% 이상의 페놀계 말단 그룹을 갖는 카보네이트 올리고머를 나타내는 것을 의미한다.

[0041] 본 명세서에 제시된 본 발명의 양태들은 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트의 제조방법, 이러한 방법에 의해 제조된 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트, 및 이러한 방법과 관련된 조성물에 관한 것일 수 있다. 본 명세서에 제시된 방법에 의해 제조된 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트는, 예를 들면, 내화성, 용융 가공성, 높은 인성, 높은 Tg, 높은 열변형 온도, 가수분해적 안정성 및 낮은 색상 등을 비롯한 성질들의 바람직한 조합을 보유할 수 있다. 방법 양태로부터 제조된 조성물은 일부 양태에서는 약 0.1중량% 내지 약 10중량%의 인, 다른 양태에서는 약 1중량% 내지 약 5중량%의 인을 함유할 수 있는 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트를 포함할 수 있다.

[0042] 일부 양태에서, 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트는 주로 페놀 말단의 선형 또는 분지형 올리고카보네이트 및 임의로 유리 비스페놀, 알킬포스폰산 디아릴 에스테르 및 에스테르교환반응 촉매로부터 용융물로 적어도 2단계 및 선택적인 제3 단계를 포함할 수 있는 방법을 사용하여 제조할 수 있다. 제1 단계는 유리 비스페놀을 함유하거나 함유하지 않을 수 있는, 주로 페놀 말단의 분지형 또는 선형 올리고카보네이트를 제조하는 단계를 포함할 수 있다. 제2 단계에서는, 주로 페놀 말단의 올리고카보네이트 및 임의로 유리 비스페놀을 알킬포스폰산 디아릴에스테르 및 임의로 에스테르교환반응 촉매 및/또는 분지화제, 예를 들면, 트리페놀 또는 트리페닐포스페이트와 용융물로 반응시킬 수 있다. 임의의 제3 단계는 처음 두 단계가 완료된 다음 수득되는 반응 혼합물을 휘발성 성분이 모두 제거될 정도의 온도와 감압하에 가열하는 것을 포함할 수 있다.

[0043] 일부 양태에서, 제1 단계는 디페닐 카보네이트를 몰 과량의 방향족 비스페놀 및 에스테르교환반응 촉매와 용융물로 반응시켜, 주로 페놀 말단의 선형 올리고카보네이트 및 임의로 유리 비스페놀을 제조하는 단계를 포함할 수 있다. 다른 양태에서, 유리 비스페놀을 함유하거나 함유하지 않을 수 있는, 주로 페놀 말단의 분지형 올리고카보네이트는 디페닐 카보네이트를 몰 과량의 방향족 비스페놀, 분지화제 및 에스테르교환반응 촉매와 용융물로 반응시켜 제1 단계에서 제조할 수 있다. 제1 단계는 반응 혼합물로부터 페놀이 증류될 수 있고, 반응 혼합물이 디페닐 카보네이트가 보유될 수 있으며 약 0.5 내지 약 24시간의 기간 동안 지속될 수 있을 정도의 온도와 감압의 조합하에서 수행될 수 있다. 특정 양태에서, 주로 페놀 말단의 올리고카보네이트는 제2 단계로 진행하기 전에 임의로 분리할 수 있다. 그러나, 올리고카보네이트의 분리 단계는 필수적인 것은 아닌 바, 이 방법은 원 포트(one-pot) 합성으로 단일 반응 용기에서 연속 방식으로 수행될 수 있다.

[0044] 제1 단계가 디페닐 카보네이트를 몰 과량의 방향족 비스페놀과 반응시키는 것을 포함하는 양태에서, 디페닐 카보네이트에 대한 방향족 비스페놀의 상대적 몰 비는 약 1.2 대 약 1의 범위, 일부 양태에서 디페닐 카보네이트에 대한 방향족 비스페놀의 몰 비는 약 6 내지 약 1의 범위일 수 있다.

[0045] 일부 양태에서, 제2 단계는 올리고카보네이트가 합성되는 제1 단계에서 수득한 혼합물에 알킬포스폰산 디아릴에스테르를 첨가하는 것을 포함할 수 있고, 그 반응 혼합물로부터 페놀은 증류되는 반면, 알킬포스폰산 디아릴에스테르는 반응 혼합물에 유지될 수 있을 정도의 온도와 감압의 조합하에서 수행될 수 있고, 제2 단계 동안 제1 단계에서 생산된 올리고카보네이트 및 임의로 유리 비스페놀은 상기 알킬포스폰산 디아릴에스테르와 반응하여 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트를 생산할 수 있다. 일부 양태에서는 증류 컬럼이 사용되어, 알킬포스폰산 디아릴에스테르를 제거함이 없이 반응 혼합물로부터 페놀을 용이하게 제거할 수 있다. 일부 양태에서, 제2 단계는 약 0.5 내지 약 24시간의 시간 범위 동안 지속될 수 있고, 다른 양태에서 약 0.5 내지 10시간의 범위일 수 있다. 이러한 양태들에서 제2 단계의 반응 온도는 약 250℃ 내지 약 310℃의 범위일 수 있다.

[0046] 다른 양태에서, 제1 단계는 분지형 또는 선현 폴리카보네이트를 임의로 알킬포스폰산 디아릴에스테르의 존재하에, 또 선택저긍로 에스테르교환반응 촉매의 존재하에 방향족 알콜(예: 페놀 또는 치환된 페놀)과 용융물로 반응시킴으로써 올리고카보네이트 및 임의로 유리 비스페놀을 제조하는 단계를 포함할 수 있다. 특정 양태에서, 올리고카보네이트는 분지형 또는 선형 폴리카보네이트, 방향족 알콜, 알킬포스폰산 디아릴에스테르 및 임의로 에스테르교환반응 촉매를 갖는 반응 혼합물로부터 제조될 수 있다. 이러한 양태의 반응은 페놀계 화합물이 반응 혼합물로부터 제거되지 않고 환류할 정도의 온도 및 압력 조건하에서 수행될 수 있다. 예를 들면, 일부 양

태에서는 반응 용기에 페놀계 화합물이 제1 단계 동안 증류되지 않게 하기 위한 응축기가 장착될 수 있다. 이러한 양태에서, 이러한 반응 조건은 약 0.5 내지 약 24시간 동안 유지될 수 있다. 방향족 알콜은 폴리카보네이트와 반응하여, 폴리카보네이트를 더 작은 단편으로 절단함으로써, 제2 단계에서 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트를 생산하는데 사용될 수 있는 주로 페놀 말단의 올리고카보네이트를 생산하지만, 이러한 이론에만 국한하려는 것은 아니다.

[0047] 제1 단계가 분지형 또는 선형 폴리카보네이트를 방향족 알콜과 혼합하는 단계를 포함하는 양태에서, 페놀계 화합물 대 폴리카보네이트의 상대적 몰 비는 약 0.001 내지 약 10의 범위일 수 있고, 일부 양태에서 폴리카보네이트 대 방향족 알콜의 몰 비는 약 0.1 내지 약 5의 범위일 수 있다. 알킬포스폰산 디아릴에스테르 대 분지형 또는 선형 폴리카보네이트의 몰 비는 일부 양태에서 약 0.01 내지 약 10의 범위일 수 있고, 다른 양태에서는 약 0.1 내지 약 5의 범위일 수 있다.

[0048] 올리고카보네이트 및 임의로 유리 비스페놀이 폴리카보네이트로부터 제조되는 제1 단계를 포함하는 양태의 제2 단계는 알킬포스폰산 디아릴에스테르를 제거함이 없이 반응 혼합물로부터 페놀계 화합물이 증류될 정도로 반응 압력을 감소시키는 단계를 포함할 수 있고, 일부 양태에서 이것은 반응기 상의 응축기를 증류 컬럼으로 교체할 것을 필요로 할 수도 있다. 제1 단계에서 제조된 올리고카보네이트 및 임의로 유리 비스페놀은 그 다음 반응 혼합물의 알킬포스폰산 디아릴에스테르와 반응하여 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트를 생산할 수 있다. 이러한 양태에서, 에스테르교환반응 촉매는 제1 단계와 제2 단계 중 어느 한 단계나 두 단계 모두에서 반응 혼합물에 포함될 수 있다. 이러한 양태의 제2 단계는 약 0.5 내지 약 24시간의 범위 동안 지속될 수 있고, 다른 양태에서는 약 0.5 내지 10시간 동안 지속될 수 있다. 이러한 양태들에서, 제2 단계의 반응 온도는 약 250℃ 내지 약 310℃의 범위일 수 있다.

[0049] 앞서 기술된 방법의 특정 양태는 제2 단계에서 수득된 반응 혼합물이 페놀, 알킬포스폰산 디아릴에스테르 등과 같은 휘발성 성분이 모두 제거될 정도의 감압하에 약 250℃ 내지 약 310℃의 온도까지 가열될 수 있는 선택적인 제3 단계를 포함할 수 있다. 이러한 양태에서, 제3 단계는 약 0.5 내지 약 10시간 동안 지속될 수 있고, 에스테르교환반응 촉매는 임의로 제3 단계의 가열 과정 전이나 과정 동안에 반응 혼합물에 선택적으로 첨가될 수 있다. 제2 단계 동안 증류 컬럼이 이용된 양태에서, 제3 단계는 휘발성 성분의 제거를 용이하게 하는 증류 컬럼의 제거를 포함할 수 있고, 특정 양태에서 제3 단계는 휘발성 성분을 완전히 제거하기 위해 반복(즉, 1회보다 더 많이 수행)할 수도 있다.

[0050] 전술한 바와 같이, 상기 양태들의 방법은 원 포트 합성으로 수행되어, 먼저 올리고카보네이트 및 임의로 유리 비스페놀이 카보네이트 단량체 또는 폴리카보네이트로부터 제조될 수 있고, 이러한 올리고카보네이트 및 임의로 유리 비스페놀의 제조에서 수득된 반응 혼합물에 이어서 동일 반응기 내에서 알킬포스폰산 디아릴에스테르 및 임의로 에스테르교환반응 촉매가 첨가될 수 있고, 반응기 내의 반응 조건은 올리고카보네이트와 알킬포스폰산 디아릴에스테르의 반응이 자극되도록 변경될 수 있다. 다른 양태에 따르면, 올리고카보네이트의 제조에서 수득된 반응 혼합물에, 알킬포스폰산 디아릴에스테르 및 임의로 에스테르교환반응 촉매가 이미 존재할 수 있고, 이러한 경우에 반응기의 반응 조건은 올리고카보네이트와 알킬포스폰산 디아릴에스테르의 반응이 용이하도록 변화될 수 있다. 또 다른 양태에 따르면, 임의의 제3 단계도 동일한 반응기 내에서 수행될 수 있고, 제3 단계를 촉진하기 위해 반응기 내의 반응 조건을 변화시킬 수도 있다.

[0051] 본 명세서에 기술된 방법의 양태들에는, 시판되거나 맞춤 합성된 분지형 또는 선형 폴리카보네이트가 사용하기에 적합할 수 있다. 일부 양태에서, 폴리카보네이트는 상대 점도($\eta_{rel}$)가 약 1.2 이상이거나, 특정 양태에서는 약 1.02 내지 약 1.18의 범위일 수 있다. 시판되는 폴리카보네이트의 비제한적 예는 상표명 Lexan(제네럴 일렉트릭 캄파니), Makrolon(바이엘 아게), Apec(바이엘 아게), Hiloy(컴알로이), Calibre(다우 케미칼 캄파니), Lupilonx(미츠비시), Naxell(엠알씨 폴리머스), Edgetek(폴리원), Trirex(가세이) 및 Panlite(데이진 케미칼스) 하에 시판되는 것일 수 있다. 현재 이용가능하거나 또는 미래에 이용가능한 어떠한 폴리카보네이트도 본 명세서에 제시된 방법의 양태들에 사용될 수 있는 것으로 이해되어야 한다.

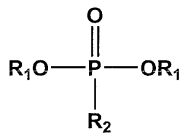
[0052] 맞춤 폴리카보네이트는 당업계에 공지된 임의의 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 맞춤 폴리카보네이트는 디페닐카보네이트와 임의의 공지된 비스페놀로부터 에스테르교환반응 촉매, 및 분지형 폴리카보네이트인 경우에는 분지화제를 사용하여 합성하거나, 또는 분지화제 유무에 관계없이 임의의 비스페놀과 포스겐을 사용하여 계면 중축합 방법으로 합성할 수도 있다. 이러한 반응들에는 다양한 비스페놀이 사용될 수 있고, 헤테로사이클릭 구조를 포함하는 것을 비롯한, 당업자에게 공지되고 쉽게 이용할 수 있는 공지된 비스페놀은 문헌["Engineering Plastics: A Handbook of Polyarylethers" by Robert J.Cotter, Gordon and Breach Science Publishers S.A.,

Switzerland 1995]에 수록되어 있다. 예를 들면, 비스페놀은 레조시놀, 하이드로퀴논, 4,4'-비페놀, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판(비스페놀 A), 3,3'-비페놀, 4,4'-디하이드록시페닐 에스테르, 4,4'-디하이드록시디페닐설폰, 9,9-디하이드록시페닐 플루오린, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3,3-디메틸-5-메틸사이클로헥산, 4,4'-디하이드록시벤조페논, 4,4'-디하이드록시페닐 설파이드, 1-메틸-1-페닐 비스(4-하이드록시페닐)메탄, 비스(3-하이드록시페닐)메탄, 비스(4-하이드록시페닐)메탄, 9,9-비스(3-메틸-4-하이드록시페닐)플루오렌, 9,9-비스(3,5-디메틸-4-하이드록시페닐)플루오린, 1,4-비스[(4-하이드록시페닐)-2-프로필]벤젠, 1,4-비스[(4-하이드록시페닐)-3,5-디메틸페닐]-2-프로필]벤젠, 4,4'-비스(4-하이드록시페닐)디페닐 메탄, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)헥사플루오로이소프로필리덴, 1-트리플루오로메틸-1-페닐 비스(4-하이드록시페닐)메탄 및 이들의 배합물이 있으나, 이에 국한되는 것은 아니다.

[0053] 일부 양태에서, 주로 페놀 말단의 올리고카보네이트는 예를 들면, 시중에서 입수하거나 맞춤 합성될 수 있다. 이러한 경우에, 제1 단계는 생략될 수 있고, 이 방법은 제2 단계에서부터 시작될 수 있다. 예를 들면, 제조된 주로 페놀 말단의 올리고카보네이트는 알킬포스폰산 디아릴에스테르 및 임의로 에스테르교환반응 촉매 및/또는 분지화제와 하나의 반응 용기에 주입될 수 있고, 제2 단계부터 방법이 시작될 수 있다. 특히, 이 반응은 반응 혼합물로부터 페놀은 증류되면서 미반응 알킬포스폰산 디아릴에스테르는 약 0.5 내지 약 24시간의 시간 범위 동안 반응 혼합물에 남아 있도록 온도와 감압의 조합하에서 수행될 수 있고, 상기 알킬포스폰산 디아릴에스테르는 주로 페놀 말단의 올리고카보네이트와 반응하여 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트를 형성할 수 있다.

[0054] 이러한 양태들의 방법은 다양한 알킬포스폰산 디아릴에스테르, 예를 들면, 하기 화학식 1의 화합물을 사용할 수 있다:

*화학식 1*

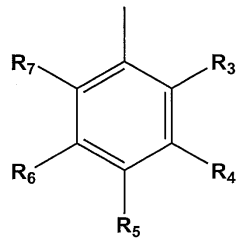
[0055] 


[0056] 상기 화학식 1에서,

[0057] $R_1$은 하기 화학식 2로 표시되며,

[0058] $R_2$는 다양한 이성질체 형태로 배열된 탄소수 1 내지 20의 알킬 라디칼을 나타낸다:

*화학식 2*

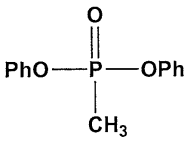
[0059] 


[0060] 상기 화학식 2에서,

[0061] $R_3$, $R_4$, $R_5$, $R_6$ 및 $R_7$은 다음과 같은 라디칼의 임의의 조합을 나타낸다: 수소, 트리플루오로메틸, 니트로, 시아노, $C_1$-$C_{20}$ 알킬, 방향족, 할라이드, $C_1$-$C_{20}$ 알킬 에테르, 벤질 할라이드, 벤질 에테르 및 방향족 에테르.

[0062] 특정 양태에서, 알킬포스폰산 디아릴에스테르는 메틸포스폰산 디페닐에스테르(화학식 (3) 참조)일 수 있다.

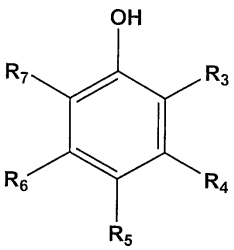
*화학식 3*



[0063]

[0064] 페놀계 화합물을 포함하는 양태에서, 다양한 시판 또는 맞춤 합성된 페놀계 화합물이 사용될 수 있다. 예를 들면, 페놀계 화합물은 다음과 같은 화학식 4의 화합물로 표시되는 것일 수 있다:

*화학식 4*



[0065]

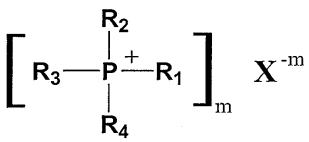
[0066] 상기 화학식 4에서,

[0067] $R_3$, $R_4$, $R_5$, $R_6$ 및 $R_7$은 다음과 같은 라디칼의 임의의 조합을 나타낸다: 수소, 트리플루오로메틸, 니트로, 시아노, $C_1$-$C_{20}$ 알킬, 방향족, 할라이드, $C_1$-$C_{20}$ 알킬 에테르, 벤질 할라이드, 벤질 에테르 및 방향족 에테르.

[0068] 특정 양태에서, 페놀계 화합물은 $R_3$, $R_4$, $R_5$, $R_6$ 및 $R_7$이 수소 라디칼을 나타내는 페놀일 수 있다.

[0069] 이러한 양태들의 에스테르교환반응 촉매는 당업계에 공지되고 폴리카보네이트 합성에 사용되는 임의의 에스테르교환반응 촉매일 수 있다. 이러한 양태에서, 촉매는 제1 단계에서, 제2 단계에서, 임의로 제3 단계에서, 또는 이러한 단계들의 임의의 조합된 단계에서 첨가될 수 있고, 사용된 에스테르교환반응 촉매는 각 단계마다 동일하거나 상이할 수 있다. 예를 들면, 사용된 에스테르교환반응 촉매는 문헌[참조: "Unit Processes in Organic Synthesis", Ctoggins, 4th Edition, McGraw Hill Book Co., 1952, pages 616-620, 또는 미국 특허 제3,153,008호 및 제3,442,854호]에서 논의된 임의의 촉매일 수 있고, 특정 양태에서, 에스테르교환반응 촉매는 나트륨 페놀레이트, 나트륨 비스페놀레이트, 4급 포스포늄, 및 수성계 페놀 4급 포스포늄 촉매 및 이들의 배합물 및 혼합물을 포함할 수 있으나, 이에 국한되는 것은 아니다. 예를 들면, 4급 포스포늄 촉매는 다음 화학식 5의 화합물일 수 있다.

*화학식 5*



[0070]

[0071] 상기 화학식 5에서,

[0072] $R_1$ 내지 $R_4$는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 12의 페닐, 벤질, 알킬 또는 불활성 치환된 알킬이고,

[0073] 일부 양태에서 $R_1$ 내지 $R_4$는 각각 벤질, 페닐 또는 $C_1$-$C_4$ 알킬이거나, $R_1$ 내지 $R_3$은 각각 페닐일 수 있고, $R_4$는

$C_1$-$C_4$ 알킬 또는 벤질일 수 있으며,

[0074] X는 방향족 카르보사이클릭 화합물의 짝염기일 수 있고, 하나 이상의 핵 하이드록실 그룹을 함유할 수 있고,

[0075] m은 음이온 X의 원자가일 수 있다.

[0076] 일부 양태에서, 음이온은 디페닐포스페이트, 테트라아릴 보로하이드라이드, 할라이드 등, 또는 치환되거나 치환되지 않은 페놀레이트 그룹을 포함할 수 있다. 특정 양태에서, 테트라하이드로카르빌포스포늄 페녹사이드 화합물은 1당량 이상의 카르복실계 하이드록시 화합물, $H_mX$(여기서, X 및 m은 상기 정의한 바와 같다)에 의해 착물화될 수 있다. 테트라페닐포스포늄 페놀레이트는 일부 양태에서 약 70% 테트라페닐포스포늄 페놀레이트와 약 30% 페놀의 착물로서 존재할 수 있고, 다른 양태에서는 제3 단계에 사용된 촉매일 수 있다. 이러한 4급 포스포늄 촉매는 고체로서 반응 혼합물에 첨가되거나, 또는 선택적으로 알콜, 물 또는 알콜/물 혼합물과 같은 용매에 용해될 수 있다. 특정 양태에서, 촉매는 나트륨 페놀레이트 및 테트라페닐포스포늄 페놀레이트일 수 있다.

[0077] 당업계에 공지된 임의의 분지화제는 이러한 양태에서 분지화된 주로 페놀 말단의 올리고카보네이트의 합성에 사용될 수 있고, 예를 들면, 분지화제는 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에탄일 수 있다.

[0078] 반응 시간 및 온도는 이러한 양태들의 방법마다, 그리고 이러한 양태들의 단계 중에서 달라질 수 있다. 일부 양태에서, 디페닐카보네이트와 몰 과량의 방향족 비스페놀로부터 주로 페놀 말단의 분지형 및 선형 올리고카보네이트를 합성하는 것을 수반하는 제1 단계 동안, 페놀이 반응 혼합물로부터 제거되는 동안에 환류가 일어나는 반응 시간은 일부 양태에서는 약 0.5 내지 24시간의 범위이고, 다른 양태에서는 1 내지 8시간의 범위일 수 있다. 다른 양태에서는 올리고카보네이트를 제조하기 위해 하나 이상의 페놀계 화합물과 폴리카보네이트를 반응시키는 것을 수반하는 제1 단계 동안, 페놀계 화합물이 반응 혼합물에 잔류하면서 환류가 일어나는 반응 시간은 일부 양태에서는 약 0.5 내지 약 24시간의 범위이고, 다른 양태에서는 약 1 내지 약 8시간의 범위일 수 있다. 제2 단계 동안, 페놀이 반응 혼합물로부터 제거되면서 환류가 일어나는 반응 시간은 일부 양태에서는 약 0.5 내지 24시간의 범위이고, 다른 양태에서는 1 내지 8시간의 범위일 수 있다. 임의의 제3 단계의 기간은 약 0.5 내지 약 10시간 범위일 수 있다. 전체 방법에서(단계 1 내지 3이 조합됨)에서, 온도는 약 200℃ 내지 약 310℃의 범위일 수 있고, 이러한 양태에서 진공은 약 10㎜Hg 내지 약 0.001㎜Hg의 범위일 수 있고, 다른 양태에서 진공은 반응 과정 동안 760㎜Hg 바로 아래에서부터 약 0.001㎜Hg로 조정될 수 있다.

[0079] 반응이 일어나는 온도와 진공은 방법의 과정 동안 다양한 단계를 자극하기 위해, 그리고 각각의 개별적인 단계 동안 최대 효율을 달성하기 위해 조정될 수 있다. 예를 들면, 제1 단계 동안, 온도와 진공은 일부 양태에서는 올리고카보네이트의 생산 동안 반응 혼합물에 디페닐 카보네이트를 유지시키면서 페놀을 제거할 수 있는 적당한 환류 조건을 제공하기 위해 온도와 진공을 조정할 수 있고, 다른 양태에서는 폴리카보네이트로부터 올리고카보네이트가 생산되는 동안 페놀을 제거함이 없이 환류를 제공하도록 온도와 진공이 조정될 수 있다. 제2 단계 동안에 온도와 진공은 반응 혼합물에 알킬포스폰산 디아릴에스테르가 유지되는 동안 페놀을 제거할 수 있으면서 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트가 생산되는 조건을 제공하도록 조정될 수 있고, 제3 단계에서 모든 휘발성 물질의 제거를 용이하게 하기 위해 다시 온도와 진공이 조정될 수 있다.

[0080] 전술한 바와 같이, 이러한 양태들의 방법은 3가지 다른 단계에서 일어날 수 있고, 제3 단계는 선택적일 수 있다. 그러나, 반응은 원 포트법으로 하나의 반응 용기에서 연속 방식으로 수행될 수 있다. 예를 들면, 이러한 양태들의 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트가 대량으로 생산되는 양태에서, 반응의 제1 단계는 기계식 교반기를 구비한 회분식 반응기에서 수행될 수 있고, 제2 단계는 고전단 교반을 사용하여 반응 혼합물을 반응기의 측벽에 박막으로 스프레드하여 휘발성 물질의 제거를 증가시킬 수 있는 큰 표면적을 제공하는 연속 반응기에서 수행될 수 있다.

[0081] 본 명세서에 기술된 방법을 사용하여 생산한 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트의 분자 구조(즉, 블록 공중합체)는 종래 기술에 기술된 랜덤 공중합체와 비교했을 때 나타나는 성질의 차이를 설명할 수 있는 것이지만, 이러한 이론에만 국한되는 것을 바라지는 않는다. 그러나, 이러한 분자 구조가 본 발명의 방법에 의해 수득될 수 있는지는 자명한 것이 아니며, 이러한 분자 구조가 본 발명의 방법에 의해 생산된 조성물에서 관찰되는 물리적 성질과 기계적 성질의 조합을 제공할 수 있는지도 자명한 것은 아니다.

[0082] 본 명세서에 제시된 방법에 의해 제조된 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트는 시판 및 엔지니어링 플라스틱과 중합체 혼합물 또는 배합물을 생산하는데 사용될 수 있고, 이러한 중합체 혼합물 또는 배합물에 전술한 바람직한 특징을 부여할 수 있다. 본 명세서에 사용한 "중합체 혼합물 또는 블렌드"란 용어는 전술한 방법에 의해 제

조된 하나 이상의 코폴리카보네이트/포스포네이트와 하나 이상의 다른 중합체를 갖는 조성물을 의미할 수 있다. 본 명세서에 사용한 "다른 중합체"란 용어는 본 발명의 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트 조성물 이외에 다른 임의의 중합체를 의미한다. 이러한 다른 중합체는 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 포화 또는 불포화 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리스티렌(내충격성 강도 폴리스티렌을 포함하여), 폴리우레아, 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, 셀룰로스 중합체 또는 이의 임의의 혼합물과 같은 시판 또는 엔지니어링 플라스틱일 수 있다[각각, 예를 들면, 지이 플라스틱스(MA, 피츠필드 소재); 롬앤하아스 캄파니(PA, 필라델피아 소재); 바이엘 코포레이션 - 폴리머즈(OH 알콜 소재); 라이홀드; 듀퐁; 헌츠맨 엘엘씨(NJ 웨스트 뎁포드 소재); 바스프 코포레이션(NJ 마운트 올리브 소재); 다우 케미칼 캄파니(MI 미드랜드 소재); 엑손모빌 케미칼 코포레이션(TX 휴스턴 소재); 엑손모빌; 모베이 케미칼 코포레이션(KS 캔자스 시티 소재); 굳이어 케미칼(OH 아크론 소재); 바스프 코포레이션; 3M 코포레이션(MN 세인트폴 소재); 솔루티아, 인코포레이티드(MO 세인트루이스 소재); 및 이스트만 케미칼 캄파니(TN 킹스포트 소재)의 시판품]. 상기 중합체 혼합물 또는 배합물은 구성 물질의 블렌딩, 혼합 또는 컴파운딩을 통해 생산될 수 있다.

[0083] 본 명세서에 기술된 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트 또는 중합체 혼합물이나 배합물은 또한 다른 성분, 예를 들면, 충전제, 계면활성제, 유기 결합제, 중합체 결합제, 가교제, 커플링제, 적하방지제(anti-dripping agents), 열안정제, 산화방지제, 착색제, 잉크, 염료 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다.

[0084] 본 명세서에 제시된 양태들의 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트 조성물 또는 중합체 혼합물 또는 배합물은 일반적으로 화염에서 분리되면 빠르게 연소를 멈추는 자기소화성일 수 있다. 또한, 화염 중에서 상기 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트 조성물 또는 중합체 혼합물이나 배합물의 용융에 의해 생긴 방울(drop)은 빠르게 연소를 정지시키고, 통상 주위 물질로 불을 전파하지 않는다. 또한, 이러한 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트 조성물 또는 중합체 혼합물이나 블렌드는 일반적으로 화염이 가해졌을 때 인지가능한 연기를 전혀 발생하지 않는 경우도 있다.

[0085] 이러한 양태들의 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트 조성물 또는 중합체 혼합물이나 블렌드는 비복재로서 사용될 수도 있거나, 또는 자립성 필름(free-standing film), 섬유, 발포제, 성형품, 접착제 및 섬유 보강 복합재와 같은 물품의 제조에 사용될 수도 있다. 이러한 물품들은 내화성을 필요로 하는 이용분야에 매우 적합할 수 있다.

[0086] 정리하면, 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트 조성물 및 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트 중합체 혼합물은 현저한 내화성과 다음과 같은 성질, 즉 높은 열변형온도, 낮은 색상, 높은 인성, 가수분해적 안정성 및 Tg의 바람직한 조합을 나타낸다. 최신의 랜덤 코폴리카보네이트/포스포네이트에 비해, 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트는 내화성이 비슷하지만, 현저히 개선된 인성과 더 높은 Tg를 갖는다. 이러한 개선은 이 재료를 현저한 내화성, 고온 성능, 낮은 색상 및 용융 가고성을 필요로 하는 자동차 및 전자 부문의 이용분야에 유용하게 한다.

[0087] 본 발명 및 사용된 방법과 물질을 예시하는 양태들은 이하 비제한적인 실시예를 참고로 하여 더 자세하게 이해될 수 있을 것이다.

[0088] 실시예 1

[0089] 최신 비교예: 랜덤 코폴리카보네이트/포스포네이트

[0090] 본 발명의 최신의 비교예는 미국 특허 제4,322,520호에 기술된 절차에 따라 제조했다.

[0091] 증류 컬럼과 기계식 교반기가 장착된 250ml 3구 둥근바닥 플라스크에 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판(비스페놀 A, 32.2g, 0.167mol), 메틸포스폰산 디페닐 에스테르(96% 순도, 4% 페놀)(12.41g, 0.048mol), 디페닐카보네이트(29.65g, 0.139mol) 및 나트륨 페놀레이트 촉매 5mg을 첨가했다. 이 혼합물을 진공하에 250℃까지 가열하였다. 이 온도를 점차 300℃까지 6시간 동안 증가시켰다. 온도가 증가되었을 때, 진공은 약 200mmHg에서 약 1.5mmHg로 감소했다. 이 시간 동안 36.30g의 증류물이 수집되었다. 이 컬럼을 플라스크로부터 떼어내고, 혼합물을 1.5mmHg 하에 5시간 동안 300℃까지 가열하였다. 이 단계 동안 다시 증류물(1.9g)이 수집되었다. 황색 고체(38.62g)는 1.18의 상대 점도와 126℃의 Tg를 나타냈다. 이 중합체 중에 인의 백분율은 3.16%였다.

[0092] 염화메틸렌으로부터 막을 주조한 뒤 건조했다. 막은 색상이 담황색이었다. 이 막에 정성적 인열 시험을 수행한 결과, 비교적 취성인 것으로 나타났다. 필름의 정성적 화염 시험에서는 양호한 자기소화성이 있는 것으로 나타났다.

[0093] 실시예 2

[0094] 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트의 합성

[0095] 증류 컬럼과 기계식 교반기가 장착된 250ml 3구 둥근바닥 플라스크에 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판(비스페놀 A, 53.70g, 0.236mol), 디페닐카보네이트(33.70g, 0.158mol) 및 나트륨 페놀레이트(NaOPh) 촉매 8mg을 첨가했다. 이 혼합물을 진공(150 내지 200mmHg)하에 약 1.5시간 동안 250℃까지 가열하였다. 이후, 이 혼합물을 냉각하고, 약 70%와 약 30%로 각각 이루어진 테트라페닐포스포늄 페놀레이트와 페놀(각각, m.p. 145℃)의 화학적 착물인 테트라페닐포스포늄 페놀레이트(TPPOP) 촉매 12mg 및 메틸포스폰산 디페닐 에스테르(23.4g, 0.094mol)를 첨가했다. 이 혼합물을 250 내지 300℃로 가열하는 동안 압력은 약 4.5 내지 5시간에 걸쳐 150mmHg에서 1.5mmHg로 감소시켰다. 반응의 마지막 시간 동안 용융물의 용액 점도가 현저히 급증했다.

[0096] 반응 과정 동안 약 53g의 증류물이 수집되었다. 담황색의 인성인 중합체는 $\eta_{rel}$가 1.30이고 Tg가 133℃를 나타냈다. 이 중합체에 존재하는 인의 백분율은 3.49%였다.

[0097] 염화메틸렌으로부터 막을 주조한 뒤 건조했다. 이 막은 색상이 담황색이었다. 이 막에 정성적 인열(tear) 시험을 수행했다. 이 막은 최신의 랜덤 코폴리카보네이트/포스포네이트 비교예에서 제조된 막에 비해, 유의적으로 인성이 더 컸다. 또한, 이 방법으로 제조된 막은 Tg(133℃)가 비교예의 방법으로 제조된 최신 랜덤 코폴리카보네이트/포스포네이트 막(126℃)에 비해 훨씬 높았다. 이 막의 정성적 화염 시험에서는 우수한 자기소화성이 있으며, 이는 최신의 랜덤 코폴리카보네이트/포스포네이트 막의 자기소화성과 비슷한 것으로 나타났다.

[0098] 실시예 3

[0099] 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트의 합성

[0100] 증류 컬럼과 기계식 교반기가 장착된 250ml 3구 둥근바닥 플라스크에 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판(비스페놀 A, 53.70g, 0.236mol), 디페닐카보네이트(33.70g, 0.158mol) 및 테트라페닐포스포늄 페놀레이트(TPPOP) 촉매 12mg을 첨가했다. 이 혼합물을 진공(150 내지 200mmHg)하에 약 1.5시간 동안 250℃까지 가열하였다. 이 단계 동안 약 20g의 증류물이 수집되었다. 이 혼합물을 이어서 냉각하고, 약 70%와 약 30%로 각각 이루어진 테트라페닐포스포늄 페놀레이트와 페놀(각각, m.p. 145℃)의 화학적 착물인 테트라페닐포스포늄 페놀레이트(TPPOP) 촉매 12mg 및 메틸포스폰산 디페닐 에스테르(23.4g, 0.094mol)를 첨가했다. 이 혼합물을 250 내지 300℃로 가열하는 동안 압력은 약 5 내지 5.5시간 동안에 걸쳐 150mmHg에서 1.5mmHg로 감소시켰다. 이 단계 동안 약 28g의 증류물이 수집되었다.

[0101] 이어서, 증류 컬럼에서 플라스크를 떼어내고, TPPOP 촉매 12mg을 첨가했다. 이 혼합물을 완전 진공(약 0.1mmHg)하에 약 1시간 동안 300℃까지 가열하였다. 이 반응의 마지막 0.5 내지 0.75시간 동안에 용융물의 인지가능한 용액 점도의 급증이 관찰되었다.

[0102] 이 반응 단계 동안 약 3.8g의 증류물이 수집되었다. 담황색의 인성인 중합체는 $\eta_{rel}$가 1.23이고 Tg가 131℃를 나타냈다.

[0103] 휘발성 물질이 모두 제거되도록 하기 위한 시도로서, 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트 약 38g과 TPPOP 촉매 12mg을, 기계식 교반기가 장착된 250ml 3구 둥근바닥 플라스크에 첨가했다. 혼합물을 완전 진공하에 약 1시간 동안 300℃까지 가열하였다. 이 단계 동안 약 0.3g의 증류물이 수집되었다. 담황색의 인성인 중합체는 $\eta_{rel}$가 1.31이고 Tg가 134℃를 나타냈다.

[0104] 염화메틸렌으로부터 막을 주조한 뒤 건조했다. 이 막은 색상이 담황색이었다. 이 막에 정성적 인열(tear) 시험을 수행했다. 이 막은 최신의 랜덤 코폴리카보네이트/포스포네이트 비교예에서 제조된 막에 비해, 유의적으로 인성이 더 컸다. 또한, 이 방법으로 제조된 막은 Tg(133℃)가 비교예의 방법으로 제조된 최신 랜덤 코폴리카보네이트/포스포네이트 막(126℃)에 비해 훨씬 높았다. 이 막의 정성적 화염 시험에서는 우수한 자기소화성이

있으며, 이는 최신의 랜덤 코폴리카보네이트/포스포네이트 막의 자기소화성과 비슷한 것으로 나타났다.

[0105] 실시예 4

[0106] 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트의 합성

[0107] 증류 컬럼과 기계식 교반기가 장착된 250ml 3구 둥근바닥 플라스크에 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판(비스페놀 A, 53.70g, 0.236mol), 디페닐카보네이트(33.70g, 0.158mol) 및 나트륨 페놀레이트(TPPOP) 촉매 8mg을 첨가했다. 이 혼합물을 진공(150 내지 200mmHg)하에 약 1.5시간 동안 250℃까지 가열하였다. 이 단계 동안 약 21g의 증류물이 수집되었다. 이 단계에서 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트는 $\eta_{rel}$가 1.02였다.

[0108] 이 혼합물을 이어서 냉각하고, 약 70%와 약 30%로 각각 이루어진 테트라페닐포스포늄 페놀레이트와 페놀(각각, m.p. 145℃)의 화학적 착물인 테트라페닐포스포늄 페놀레이트(TPPOP) 촉매 12mg 및 메틸포스폰산 디페닐 에스테르(23.4g, 0.094mol)를 첨가했다. 이 혼합물을 250 내지 300℃로 가열하는 동안 압력은 약 5시간 동안에 걸쳐 150mmHg에서 1.5mmHg로 감소시켰다. 이 혼합물을 실온으로 하룻밤 동안 냉각시켰다. 이 용액을 그 다음 약 1 내지 1.5시간 동안 완전 진공하에 300℃까지 가열하였다. 이 단계 동안 약 29g의 증류물이 수집되었다. 담황색의 인성인 중합체는 $\eta_{rel}$가 1.21이고 Tg가 132℃였다.

[0109] 휘발성 물질이 모두 제거되도록 하기 위한 시도로서, 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트 약 50g과 TPPOP 촉매 12mg을, 기계식 교반기가 장착된 250ml 3구 둥근바닥 플라스크에 첨가했다. 혼합물을 완전 진공하에 약 2시간 동안 300℃까지 가열하였다. 이 단계 동안 약 0.4g의 증류물이 수집되었다. 담황색의 인성인 중합체는 $\eta_{rel}$가 1.28이고 Tg가 135℃를 나타냈다.

[0110] 염화메틸렌으로부터 막을 주조한 뒤 건조했다. 이 막은 색상이 담황색이었다. 이 막에 정성적 인열 시험을 수행했다. 이 막은 최신의 랜덤 코폴리카보네이트/포스포네이트 비교예에서 제조된 막에 비해, 유의적으로 더 큰 인성을 나타냈다. 또한, 이 방법으로 제조된 막은 Tg(135℃)가 비교예의 방법으로 제조된 최신 랜덤 코폴리카보네이트/포스포네이트 막(126℃)에 비해 훨씬 높았다. 이 막의 정성적 화염 시험에서는 우수한 자기소화성이 있으며, 이는 최신의 랜덤 코폴리카보네이트/포스포네이트 막의 자기소화성과 비슷한 것으로 나타났다.

[0111] 실시예 5

[0112] 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트의 합성

[0113] 증류 컬럼과 기계식 교반기가 장착된 250ml 3구 둥근바닥 플라스크에 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판(비스페놀 A, 53.70g, 0.236mol), 디페닐카보네이트(33.70g, 0.158mol) 및 나트륨 페놀레이트(TPPOP) 촉매 8mg을 첨가했다. 이 혼합물을 진공(150 내지 200mmHg)하에 약 1.5시간 동안 250℃까지 가열하였다. 이 단계 동안 약 21.5g의 증류물이 수집되었다. 이 단계에서 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트는 $\eta_{rel}$가 1.04였다.

[0114] 이 혼합물을 이어서 냉각하고, 약 70%와 약 30%로 각각 이루어진 테트라페닐포스포늄 페놀레이트와 페놀(각각, m.p. 145℃)의 화학적 착물인 TPPOP 촉매 12mg 및 메틸포스폰산 디페닐 에스테르(23.4g, 0.094mol)를 첨가했다. 이 혼합물을 250 내지 300℃로 가열하는 동안 압력은 약 4.5 내지 5시간 동안에 걸쳐 150mmHg에서 1.5mmHg로 감소시켰다. 이 반응의 마지막 시간 동안 용융물의 용액 점도의 인지가능한 급증이 관찰되었다. 이 단계 동안 약 27.2g의 증류물이 수집되었다. 담황색의 인성인 중합체는 $\eta_{rel}$가 1.26이고 Tg가 134℃였다.

[0115] 염화메틸렌으로부터 막을 주조한 뒤 건조했다. 이 막은 색상이 담황색이었다. 이 막에 정성적 인열(tear) 시험을 수행했다. 이 막은 최신의 랜덤 코폴리카보네이트/포스포네이트 비교예에서 제조된 막에 비해, 유의적으로 더 큰 인성을 나타냈다. 또한, 이 방법으로 제조된 막은 Tg(134℃)가 비교예의 방법으로 제조된 최신 랜덤 코폴리카보네이트/포스포네이트 막(126℃)에 비해 훨씬 높았다. 이 막의 정성적 화염 시험에서는 우수한 자기소화성이 있으며, 이는 최신의 랜덤 코폴리카보네이트/포스포네이트 막의 자기소화성과 비슷한 것으로 나타났다.

[0116] 실시예 6

[0117] 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트의 합성

[0118] 증류 컬럼과 기계식 교반기가 장착된 250ml 3구 둥근바닥 플라스크에 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판(비스페놀 A, 53.70g, 0.236mol), 디페닐카보네이트(33.70g, 0.158mol) 및 나트륨 페놀레이트(TPPOP) 촉매 8mg을 첨가했다. 이 혼합물을 진공(150 내지 200mmHg)하에 약 2시간 동안 250℃까지 가열하였다. 이 단계 동안 약 23.2g의 증류물이 수집되었다. 이 단계에서 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트는 $\eta_{rel}$가 1.04였다.

[0119] 이 혼합물을 이어서 냉각하고, 약 70%와 약 30%로 각각 이루어진 테트라페닐포스포늄 페놀레이트와 페놀(각각, m.p. 145℃)의 화학적 착물인 TPPOP 촉매 12mg 및 메틸포스폰산 디페닐 에스테르(23.4g, 0.094mol)를 첨가했다. 이 혼합물을 250 내지 300℃로 가열하는 동안 압력은 약 5시간 동안에 걸쳐 150mmHg에서 1.5mmHg로 감소시켰다. 이 반응의 마지막 시간 동안 용융물의 인지가능한 용액 점도의 급증이 관찰되었다. 약 29.6g의 증류물이 이 단계 동안 수집되었다. 담황색의 인성이 매우 큰 중합체는 Tg가 132℃였다.

[0120] 실시예 7

[0121] 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트의 합성

[0122] 증류 컬럼과 기계식 교반기가 장착된 250ml 3구 둥근바닥 플라스크에 폴리카보네이트(Makrolon 3103, $\eta_{rel}$ = 1.29-1.30)(25.4g, 0.10mol), 메틸포스폰산 디페닐 에스테르(95% 순도, 5% 페놀)(26.1g, 0.10mol), 페놀(18.8g, 0.20mol) 및 약 70%와 약 30%로 각각 이루어진 테트라페닐포스포늄 페놀레이트와 페놀(각각, m.p. 145℃)의 화학적 착물인 테트라페닐포스포늄 페놀레이트(TPPOP) 촉매 12mg을 첨가했다. 이 혼합물을 240℃에서 3시간 동안 진공하에(약 500mmHg) 가열하였다. 이 제1 단계 동안, 페놀은 환류성이지만, 반응 용기로부터 증류되지는 않았다. 제2 단계에서, 온도는 300℃로 올리고, 압력은 6시간 동안 약 1.5mmHg로 낮추었다. 이 시간 동안 유의적인 양의 증류물이 수집되었다. 제3 단계에서, 증류 컬럼은 떼어내고 추가 12mg의 TPPOP를 첨가했다. 이 반응 혼합물을 0.1mmHg 하에 5시간 동안 300℃까지 가열하였다.

[0123] 전체 반응 과정 동안 38.4g의 증류물이 수집되었다. 수득한 연갈색 산물의 함량은 24.5g이었다. 이 물질은 $\eta_{rel}$가 1.18이고 Tg가 126℃였다. 이 공중합체에 존재하는 인의 함량은 2.85중량%였다.

[0124] 휘발성 물질이 완전히 제거되었는지를 측정하기 위해, 제3 단계는 다음과 같이 반복했다: 증류 컬럼과 기계식 교반기가 장착된 100ml 3구 둥근바닥 플라스크에 산물(23g)과 TPPOP(12mg)를 첨가했다. 이 혼합물을 0.1mmHg 하에 5시간 동안 300℃까지 가열하였다. 추가 증류물(2.21g)을 수집했고, 산물(18.5g)은 약간 갈색빛이었으며, 인지가능하게 높은 인성을 나타냈다. 이 공중합체는 $\eta_{rel}$가 1.30이고 Tg가 134℃였다. 이 공중합체에 존재하는 인의 백분율은 3.07중량%였다.

[0125] 염화메틸렌으로부터 막을 주조한 뒤 건조했다. 이 막은 색상이 담황색이었다. 이 막에 정성적 인열(tear) 시험을 수행했다. 이 막은 최신의 랜덤 코폴리카보네이트/포스포네이트 비교예에서 제조된 막에 비해, 유의적으로 인성이 더 컸다. 또한, 이 방법으로 제조된 막은 Tg(134℃)가 비교예의 방법으로 제조된 최신 랜덤 코폴리카보네이트/포스포네이트 막(126℃)에 비해 훨씬 높았다. 이 막의 정성적 화염 시험에서는 우수한 자기소화성이 있으며, 이는 최신의 랜덤 코폴리카보네이트/포스포네이트 막의 자기소화성과 비슷한 것으로 나타났다.

[0126] 실시예 8

[0127] 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트의 합성

[0128] 증류 컬럼과 기계식 교반기가 장착된 250ml 3구 둥근바닥 플라스크에 폴리카보네이트(Makrolon 3103, $\eta_{rel}$ = 1.29-1.30)(50.8g, 0.20mol), 메틸포스폰산 디페닐 에스테르(94% 순도, 6% 페놀)(13.19g, 0.05mol), 페놀(9.4g, 0.10mol) 및 약 70%와 약 30%로 각각 이루어진 테트라페닐포스포늄 페놀레이트와 페놀(각각, m.p. 145℃)의 화학적 착물인 테트라페닐포스포늄 페놀레이트(TPPOP) 촉매 12mg을 첨가했다. 이 혼합물을 240℃에서 3시간 동안 진공하에(약 500mmHg) 가열하였다. 이 제1 단계 동안, 페놀은 환류성이지만, 반응 용기로부터 증류되지는 않았다. 제2 단계에서, 온도는 300℃로 올리고, 압력은 6시간 동안 약 1.5mmHg로 낮추었다. 이 시간 동안 유의적인 양의 증류물이 수집되었다(20.27g). 제3 단계에서, 증류 컬럼은 떼어내고 추가 12mg의 TPPOP를 첨가했다. 이 반응 혼합물을 0.1mmHg 하에 5시간 동안 300℃까지 가열하였다. 이 제2 가열 단계 동안 추가

0.33g의 증류물이 수집되었다. 생성물은 연갈색이었고, 인성이 있었다. 이 공중합체는 $\eta_{rel}$가 1.21이고 Tg가 134℃였다. 이 공중합체에 존재하는 인의 함량은 1.09중량%였다.

[0129] 염화메틸렌으로부터 막을 주조한 뒤 건조했다. 이 막은 색상이 담황색이었다. 이 막에 정성적 인열(tear) 시험을 수행했다. 이 막은 최신의 랜덤 코폴리카보네이트/포스포네이트 비교예에서 제조된 막에 비해, 유의적으로 인성이 더 컸다. 또한, 이 방법으로 제조된 막은 Tg(134℃)가 비교예의 방법으로 제조된 최신 랜덤 코폴리카보네이트/포스포네이트 막(126℃)에 비해 훨씬 높았다. 이 막의 정성적 화염 시험에서는 우수한 자기소화성이 있으며, 이는 최신의 랜덤 코폴리카보네이트/포스포네이트 막의 자기소화성과 비슷한 것으로 나타났다.

[0130] 실시예 9

[0131] 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트의 합성

[0132] 증류 컬럼과 기계식 교반기가 장착된 250ml 3구 둥근바닥 플라스크에 폴리카보네이트(Makrolon 3103, $\eta_{rel}$ = 1.29-1.30)(38.1g, 0.15mol), 메틸포스폰산 디페닐 에스테르(94% 순도, 6% 페놀)(19.82g, 0.075mol), 페놀(14.1g, 0.15mol) 및 약 70%와 약 30%로 각각 이루어진 테트라페닐포스포늄 페놀레이트와 페놀(각각, m.p. 145℃)의 화학적 착물인 테트라페닐포스포늄 페놀레이트(TPPOP) 촉매 12mg을 첨가했다. 이 혼합물을 240℃에서 3시간 동안 진공하에(약 500mmHg) 가열하였다. 이 제1 단계 동안, 페놀은 환류성이지만, 반응 용기로부터 증류되지는 않았다. 제2 단계에서, 온도는 300℃로 올리고, 압력은 6시간 동안 약 1.5mmHg로 낮추었다. 이 시간 동안 유의적인 양의 증류물이 수집되었다(31.23g). 제3 단계에서, 증류 컬럼은 떼어내고 추가 12mg의 TPPOP를 첨가했다. 이 반응 혼합물을 0.1mmHg 하에 5시간 동안 300℃까지 가열하고, 추가 2.56g의 증류물을 수집했다. 생성물은 연갈색이었고, 인성이 있었다. 이 공중합체는 $\eta_{rel}$가 1.21이고 Tg가 136℃였다. 이 공중합체에 존재하는 인의 함량은 1.59중량%였다.

[0133] 염화메틸렌으로부터 막을 주조한 뒤 건조했다. 이 막은 색상이 담황색이었다. 이 막에 정성적 인열 시험을 수행했다. 이 막은 최신의 랜덤 코폴리카보네이트/포스포네이트 비교예에서 제조된 막에 비해, 유의적으로 인성이 더 컸다. 또한, 이 방법으로 제조된 막은 Tg(136℃)가 비교예의 방법으로 제조된 최신 랜덤 코폴리카보네이트/포스포네이트 막(126℃)에 비해 훨씬 높았다. 이 막의 정성적 화염 시험에서는 우수한 자기소화성이 있으며, 이는 최신의 랜덤 코폴리카보네이트/포스포네이트 막의 자기소화성과 비슷한 것으로 나타났다.

[0134] 실시예 10

[0135] 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트의 합성

[0136] 증류 컬럼과 기계식 교반기가 장착된 12L 반응기에 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판(비스페놀 A, 4.028kg, 17.67mol), 디페닐 카보네이트(818g, 3.82mol) 및 나트륨 페놀레이트(NaOPh) 촉매 600mg을 첨가했다. 이 혼합물을 250℃까지 약 1.5시간 동안 진공하에(150 내지 200mmHg) 가열하였다. 이 혼합물을 이어서 냉각시키고, 메틸포스폰산 디페닐 에스테르(3697g, 14.91mol) 및 약 70%와 약 30%로 각각 이루어진 테트라페닐포스포늄 페놀레이트와 페놀(각각, m.p. 145℃)의 화학적 착물인 테트라페닐포스포늄 페놀레이트(TPPOP) 촉매 900mg을 첨가했다. 이 혼합물을 250 내지 300℃까지 가열하고 약 16 내지 16.5시간 동안 압력을 150mmHg에서 1.5mmHg로 낮추었다. 반응의 마지막 시간 동안, 용융물의 인지가능한 용액 점도의 급증이 관찰되었다.

[0137] 이 반응 과정 동안 약 3465.7g의 증류물이 수집되었다. 담황색의 인성이 있는 중합체는 $\eta_{rel}$가 1.35이고 Tg가 109℃였다. 이 중합체에 존재하는 인의 함량은 8.09중량%였다.

[0138] 실시예 11

[0139] 블록 코폴리카보네이트/포스포네이트의 합성

[0140] 증류 컬럼과 기계식 교반기가 장착된 12L 반응기에 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판(비스페놀 A, 4.028kg, 17.67mol), 디페닐 카보네이트(2812g, 13.14mol) 및 나트륨 페놀레이트(NaOPh) 촉매 600mg을 첨가했다. 이 혼합물을 250℃까지 약 1.5시간 동안 진공하에(150 내지 200mmHg) 가열하였다. 이 혼합물을 이어서 냉각시키고,

메틸포스폰산 디페닐 에스테르(1396g, 5.63mol) 및 약 70%와 약 30%로 각각 이루어진 테트라페닐포스포늄 페놀레이트와 페놀(각각, m.p. 145℃)의 화학적 착물인 테트라페닐포스포늄 페놀레이트(TPPOP) 촉매 900mg을 첨가했다. 이 혼합물을 250 내지 300℃까지 가열하고 약 9시간 동안 압력을 150mmHg에서 1.5mmHg로 낮추었다. 반응의 마지막 시간 동안, 용융물의 용액 점도의 인지가능한 급증이 관찰되었다.

[0141] 이 반응 과정 동안 약 3656g의 증류물이 수집되었다. 담황색의 인성이 있는 중합체는 $\eta_{rel}$가 1.25이고 Tg가 129℃였다. 이 중합체에 존재하는 인의 함량은 3.57%였다.

[0142] 이상, 본 발명을 특정 바람직한 양태에 대하여 상당히 상세하게 설명하였지만, 다른 변형도 가능하다. 따라서, 후속되는 청구의 범위에 속하는 범주와 취지는 상세한 설명 및 본 명세서에 포함된 바람직한 변형예에만 국한되는 것은 아니다.