



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0091116
 (43) 공개일자 2017년08월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 5/5317 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)
C08K 5/02 (2006.01) *C08K 5/3492* (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01) *C08L 67/02* (2006.01)
C08L 85/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08K 5/5317 (2013.01)
C08K 3/2279 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7016988
- (22) 출원일자(국제) 2015년12월03일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2017년06월20일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2015/063606
- (87) 국제공개번호 WO 2016/090083
 국제공개일자 2016년06월09일
- (30) 우선권주장
 62/087,110 2014년12월03일 미국(US)

- (71) 출원인
 에프알엑스 폴리머스, 인코포레이티드
 미국 매사추세츠주 01824 첼름스포드 턴파이크 로
 드 200
- (72) 발명자
 춘 슈등
 미국 매사추세츠주 02493 웨스턴 유닛 15 사우쓰
 애비뉴 680
 란 즈위안
 미국 매사추세츠주 01854 로웰 마틴 에스티. 56
 트루렐 케빈 알.
- (74) 대리인
 장훈

전체 청구항 수 : 총 28 항

(54) 발명의 명칭 난연성 열가소성 및 열경화성 조성물

(57) 요 약

할로겐화 화합물과 포스포네이트 올리고머, 중합체 또는 공중합체, 및 선택적으로 추가의 난연제를 첨가한 열가소성 및 열경화성 중합체용 난연제의 혼합물로 구성되는 신규 조성물이 개시된다. 본 조성물은 우수한 난연성을 나타낸다. 또한, 이러한 조성물들 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는, 섬유, 필름, 코팅 기판, 몰딩, 폼(foam), 섬유보강 물품, 와이어, 및 케이블과 같은 재료로부터 제조된 제조 물품이 개시된다.

(52) CPC특허분류

C08K 5/02 (2013.01)

C08K 5/34922 (2013.01)

C08L 101/00 (2013.01)

C08L 67/02 (2013.01)

C08L 85/02 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

기본 중합체, 할로겐화 화합물, 및 디아릴 알킬포스포네이트 또는 디아릴 아릴포스포네이트로부터 유도된 반복 단위를 갖는 포스포네이트 성분을 포함하는 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 포스포네이트 성분은 n_{rel} 또는 GPC로 측정했을 때 약 10,000 g/몰 내지 약 100,000 g/몰의 중량 평균 분자량(M_w)을 갖는, 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 포스포네이트 성분은 약 5,000 g/몰 내지 약 50,000 g/몰의 수 평균 분자량(M_n)을 갖는, 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 포스포네이트 성분은 약 2 내지 약 10의 분자량 분포(M_w/M_n)를 갖는, 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 포스포네이트 성분은 약 1.10 내지 약 1.40의 상대점도를 갖는, 조성물.

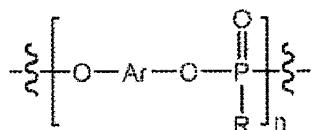
청구항 6

제1항에 있어서, 상기 포스포네이트 성분은 약 2 중량% 내지 약 18 중량%의 인 함량을 갖는, 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 포스포네이트 성분은 화학식 I의 올리고머 포스포네이트 또는 폴리포스포네이트인, 조성물.

[화학식 I]



(여기서,

Ar은 방향족기이고 -0-Ar-0-는 레소르시놀, 하이드로퀴논, 메틸 하이드로퀴논, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 4,4'-비페놀, 페놀프탈레인 및 페놀프탈레인 유도체, 4,4'-티오디페놀, 4,4'-설포닐디페놀, 1,1-비스-(4-하이드록시페닐)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산, 또는 이들의 조합으로부터 유도되고;

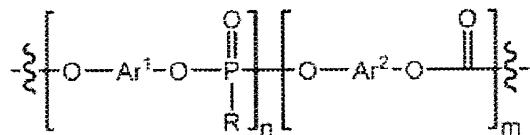
R은 C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알켄, C₂₋₂₀ 알킨, C₅₋₂₀ 사이클로알킬, 또는 C₆₋₂₀ 아릴이고;

n은 1 내지 약 200의 정수임)

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 포스포네이트 성분은 화학식 II의 랜덤 또는 블록 코폴리(포스포네이트 카보네이트) 또는 랜덤 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)인, 조성물.

[화학식 II]



(여기서,

Ar^1 및 Ar^2 는 방향족기이고, $-0-\text{Ar}^1-0-$ 및 $-0-\text{Ar}^2-0-$ 는 각각 개별적으로 레소르시놀, 하이드로퀴논, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 4,4'-비페놀, 페놀프탈레인, 4,4'-티오디페놀, 4,4'-설포닐디페놀, 1,1-비스-(4-하이드록시페닐)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산, 및 이들의 조합으로부터 유도되고;

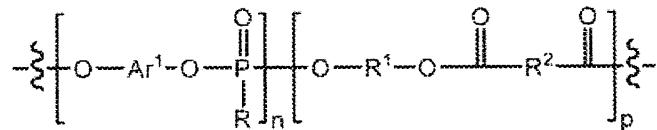
각각의 R은, 독립적으로 C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알켄, C_{2-20} 알킨, C_{5-20} 사이클로알킬, 또는 C_{6-20} 아릴이며;

n과 m은 각각, 독립적으로 1 내지 약 200의 정수임)

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 포스포네이트 성분은 화학식 III의 랜덤 또는 블록 코폴리(포스포네이트 에스테르) 또는 랜덤 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 에스테르)인, 조성물.

[화학식 III]



(여기서,

Ar^1 은 방향족기이고, 각각의 $-0-\text{Ar}^1-0-$ 는, 개별적으로 레소르시놀, 하이드로퀴논, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 4,4'-비페놀, 페놀프탈레인, 4,4'-티오디페놀, 4,4'-설포닐디페놀, 1,1-비스-(4-하이드록시페닐)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산, 및 이들의 조합으로부터 유도되고;

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

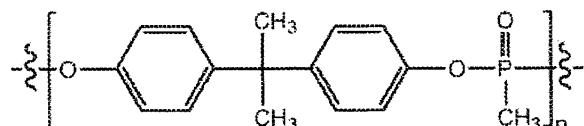
R^1 과 R^2 는 각각, 개별적으로 지방족 또는 방향족 탄화수소이고;

n과 p는 각각, 독립적으로 1 내지 약 200의 정수임)

청구항 10

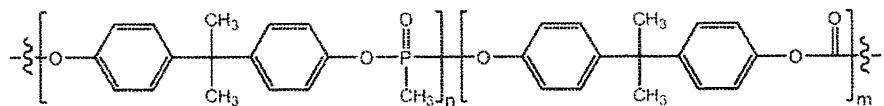
제1항에 있어서, 상기 포스포네이트 성분은 화학식 IV, V, 및 VI의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 조성물.

[화학식 IV]



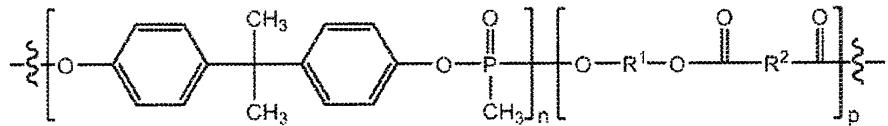
(여기서, n은 1 내지 200임)

[화학식 V]



(여기서, n과 m은 각각, 개별적으로 1 내지 200임)

[화학식 VI]



(여기서, n과 p는 각각, 개별적으로 1 내지 200임)

청구항 11

제1항에 있어서, 약 1 중량% 내지 약 30 중량%의 포스포네이트 성분을 포함하는 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 할로겐화 화합물은 염소화 파라핀, 데데카클로로펜타사이클로옥타데카디엔(데클로란(dechlorane)), 브롬화 디페닐 에테르, 예컨대 데카브로모디페닐 에테르, 브롬화 트리메틸페닐인단, 테트라브로모프탈산 무수물 및 이로부터 유도된 디올, 테트라브로모비스페놀 A, 헥사브로모사이클로도데칸, 폴리펜타브로모벤질 아크릴레이트, 테트라브로모비스페놀 A와 에폭시드로부터 유도된 올리고머 반응 생성물, 브롬화 폴리카보네이트, 브롬화 카보네이트 올리고머, 브롬화 폴리스티렌, 브롬화 스티렌-부타디엔 공중합체, 트리스(1-클로로-2-프로필) 포스페이트, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서, 약 1 중량% 내지 약 30 중량%의 할로겐화 화합물을 포함하는 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서, 무기 포스페이트, 불용성 암모늄포스페이트, 유기 포스페이트 및 포스포네이트, 할로포스페이트, 예컨대 클로로포스페이트 및 브로모포스페이트, 할로포스포네이트, 클로로포스포네이트, 브로모포스포네이트, 산화포스핀, 포스피네이트염, 적린(red phosphorus) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 인함유 난연제를 더 포함하는 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서, 약 1 중량% 내지 약 30 중량%의 인 함유 난연제를 포함하는 조성물.

청구항 16

제1항에 있어서, 수산화알루미늄, 수산화베릴륨, 수산화코발트, 수산화구리, 수산화퀴륨, 수산화금, 수산화철, 수산화마그네슘, 수산화수은, 수산화니켈, 수산화주석, 수산화우라닐, 수산화아연, 수산화지르코늄, 수산화갈륨, 수산화납, 수산화탈륨, 알칼리 토금속 수산화물, 니켈 철 수산화물, 금속 산화물 수산화물, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 수산화물 또는 금속 산화물 수산화물을 더 포함하는 조성물.

청구항 17

제16항에 있어서, 약 1 중량% 내지 약 30 중량%의 금속 수산화물 또는 금속 산화물 수산화물을 포함하는 조성물.

청구항 18

제1항에 있어서, 멜라민, 멜라민 시아누레이트, 멜라민 유도체, 멜라민염, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 질소 함유 첨가제를 더 포함하는 조성물.

청구항 19

제1항에 있어서, 약 1 중량% 내지 약 30 중량%의 질소 함유 첨가제를 포함하는 조성물.

청구항 20

제1항에 있어서, 삼산화안티몬을 더 포함하는 조성물.

청구항 21

제1항에 있어서, 상기 기본 중합체는 아크릴릭스, 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA) 및 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌(ABS), 폴리아미드, 예컨대 나일론, 폴리벤즈이미다졸(PBI, 폴리-[2,2'-(m-페닐렌)-5,5'-비스벤즈이미다졸]의 약칭), 폴리에틸렌(PE)(초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE), 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 중밀도 폴리에틸렌(MDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 및 (LLDPE), 및 가교 폴리에틸렌(XLPE 또는 PEX) 포함), 폴리프로필렌(PP), 폴리스티렌(압출 폴리스티렌 폼(foam)(XPS), 발포 폴리스티렌 폼(EPS) 포함), 폴리염화비닐(PVC), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리에스테르(폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT) 포함), 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(TPEE), 열가소성 폴리우레탄(TPU), 및 폴리카보네이트(PC)로 이루어진 군으로부터 선택되는 열가소성 중합체인, 조성물.

청구항 22

제1항에 있어서, 상기 기본 중합체는 폴리우레탄, 가황고무, 베이클라이트(bakelite), 듀로플라스트(duroplast), 우레아-포름알데히드 폼, 멜라민 수지, 디알릴-프탈레이트(DAP), 에폭시 수지, 폴리아미드 시아네이트 에스테르, 폴리시아누레이트, 및 폴리에스테르 수지로 이루어진 군으로부터 선택되는 열경화성 수지인, 조성물.

청구항 23

제1항에 있어서, 충전제, 윤활제, 계면활성제, 유기 바인더, 고분자 바인더, 가교제, 커플링제, 적하방지제, 폴루오로중합체, 열 및 광 안정제, 정전기방지제, 산화방지제, 조핵제, 카보디아미드, 착색제, 잉크, 염료, UV 흡수제 및 광 안정제, 2-(2, '-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 2-하이드록시벤조페논, 선택적으로 치환된 벤조산의 에스테르, 아크릴레이트, 니켈 화합물, 입체장애아민, 옥살산 디아미드, 금속 비활성화제, 포스파이트, 포스포나이트, 과산화물을 제거하는 화합물, 염기성 공안정제(basic costabilizer), 조핵제, 보강제, 가소제, 유화제, 안료, 형광증백제(optical brightener), 발포제, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 첨가제를 더 포함하는 조성물.

청구항 24

제1항에 있어서, 탄소섬유, 유리섬유, 유리비드, 미네랄, 초크, 적하방지제, 폴리테트라플루오로 에틸렌, 및 폴루오로중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 보강제를 더 포함하는 조성물.

청구항 25

인 성분과 할로겐화 화합물을 섞어 혼합물로 만드는 단계;

기본 중합체를 함유한 용융물에서 상기 혼합물을 균질화하는 단계를 포함하는, 중합체 조성물의 제조방법.

청구항 26

제25항에 있어서, 상기 혼합물은 금속 수산화물, 금속 산화물 수산화물, 질소 함유 화합물, 인 함유 화합물, 추가 첨가제, 또는 이들의 조합을 더 포함하는, 방법.

청구항 27

기본 중합체, 인 성분 및 할로겐화 화합물을 함유한 중합체 조성물을 포함하는 제조 물품.

청구항 28

제27항에 있어서, 상기 물품은 섬유, 필름, 시트, 및 성형품으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 제조 물품.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 관련 출원에 대한 상호참조:
- [0002] 본 출원은 2014년 12월 3일자로 출원되고 그 전체가 본원에 참조로 통합된, “난연성 열가소성 및 열경화성 조성물(Flame Retardant Thermoplastic and Thermoset Compositions)”이라는 제목의 미국 가출원 제62/087,110호에 대해 우선권을 주장한다.
- [0003] 정부권리: 해당사항 없음
- [0004] 공동 연구 계약에 대한 당사자: 해당사항 없음
- [0005] 컴팩트 디스크로 제출된 자료의 참조에 의한 통합: 해당사항 없음

배경 기술

- [0006] 중합체를 난연성으로 만드는 최신 방법은 할로겐화 화합물(주로 브롬 또는 염소 함유), 무기 재료(예전대, 알루미늄 3수화물), 및/또는 질소 또는 인 함유 화합물을 등의 첨가제를 사용하는 것이다. 일부 할로겐화 화합물은 독성이 있고, 분해하기 어려우며, 생체 내에 축적된다. 또한, 이러한 화합물들은 일반적으로 분자량이 작고 시간이 지남에 따라 환경에 침출될 수 있어서 그 사용은 바람직하지 않다. 일부 국가에서, 특정 할로겐화 첨가제는 이러한 환경 문제 때문에 단계적으로 그 사용이 중지되고 있다. 이 문제를 해결하기 위해, 최종 중합체 혼합물로부터 더 이상 이동하지 않기 때문에 이러한 화합물을 함유한 최종 제품을 사용하는 동안 사람들이 노출되지 않는 고분자 브롬화 난연제가 시장에 소개되었다.
- [0007] 브롬화 또는 다른 할로겐화 화합물이 사용되는 경우, 일반적으로 삼산화안티몬(ATO)이 상승제(synergist)로 사용된다. ATO는 또한 중합체 조성물로부터 이동할 수 있고 독성학 문제가 있는 저분자량 첨가제이다. 고분자량의 할로겐화 화합물을 사용하면 할로겐화 화합물의 침출을 완화시킬 수 있지만, 고분자량의 할로겐화 화합물이 ATO의 침출을 중단하지는 않는다. 또한, ATO의 비중은 비교적 높다. 이는 ATO가 할로겐화 난연제에 대한 상승제로서 사용되는 중합체 제제에 비교적 많은 무게 양의 ATO가 첨가될 필요가 있다는 것을 의미한다. 마지막으로, ATO의 이용 가능성과 가격은 예측하기 매우 어렵다. 이러한 이유로 인해, 할로겐화 난연제와 함께 작용하는 ATO의 대체재를 찾는 것이 바람직하다.

발명의 내용

- [0008] 본 발명의 다양한 구현예는 기본 중합체, 할로겐화 화합물, 및 디아릴 알킬포스포네이트 또는 디아릴 아릴포스포네이트로부터 유도된 반복단위를 갖는 포스포네이트 성분을 포함하는 조성물에 관한 것이다. 일부 구현예에서, 포스포네이트 성분은 n_{rel} 또는 GPC로 측정했을 때 약 10,000 g/몰 내지 약 100,000 g/몰의 중량 평균 분자량(M_w)을 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 포스포네이트 성분은 약 5,000 g/몰 내지 약 50,000 g/몰의 수 평균 분자량(M_n)을 가질 수 있으며, 특정 구현예에서, 포스포네이트 성분은 약 2 내지 약 10의 분자량 분포(M_w/M_n)를 가질 수 있다. 특정 구현예에서, 포스포네이트 성분은 약 1.10 내지 약 1.40의 상대점도를 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 포스포네이트 성분은 약 2 중량% 내지 약 18 중량%의 인 함량을 가질 수 있다.
- [0009] 특정 구현예에서, 포스포네이트 성분은 화학식 I의 올리고머 포스포네이트 또는 폴리포스포네이트일 수 있다:
- [0010] I
- [0011] 화학식 I에서, Ar은 방향족기이고, -0-Ar-0-는 레소르시놀, 하이드로퀴논, 메틸 하이드로퀴논, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 4,4'-비페놀, 폐놀프탈레인 및 폐놀프탈레인 유도체, 4,4'-티오디페놀, 4,4'-설포닐디페놀, 1,1-비스-(4-하이드록시페닐)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산, 또는 이들의 조합으로부터 유도되고, R은 C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알켄, C_{2-20} 알킨, C_{5-20} 사이클로알킬, 또는 C_{6-20} 아릴이고, n은 1 내지 약 200의 정수이다. 일부 구현예에서, 포스

포네이트 성분은 화학식 II의 랜덤 또는 블록 코폴리(포스포네이트 카보네이트) 또는 랜덤 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)일 수 있다:

[0012] II

[0013] 화학식 II에서, Ar¹ 및 Ar²는 방향족기이고, -O-Ar¹-O- 및 -O-Ar²-O-는 각각 개별적으로, 레소르시놀, 하이드로퀴논, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 4,4'-비페놀, 페놀프탈레인, 4,4'-티오디페놀, 4,4'-설포닐디페놀, 1,1-비스-(4-하이드록시페닐)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산, 및 이들의 조합으로부터 유도되고, 각각의 R은, 독립적으로, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알켄, C₂₋₂₀ 알킨, C₅₋₂₀ 사이클로알킬, 또는 C₆₋₂₀ 아릴이고, m과 n은 각각 독립적으로, 1 내지 약 200의 정수이다. 특정 구현예에서, 포스포네이트 성분은 화학식 III의 랜덤 또는 블록 코폴리(포스포네이트 에스테르) 또는 랜덤 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 에스테르)일 수 있다:

[0014] III

[0015] 화학식 III에서, Ar¹은 방향족기이고, -O-Ar¹-O-는 각각 개별적으로, 레소르시놀, 하이드로퀴논, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 4,4'-비페놀, 페놀프탈레인, 4,4'-티오디페놀, 4,4'-설포닐디페놀, 1,1-비스-(4-하이드록시페닐)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산, 및 이들의 조합으로부터 유도되고, 각각의 R은, 독립적으로, C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알켄, C₂₋₂₀ 알킨, C₅₋₂₀ 사이클로알킬, 또는 C₆₋₂₀ 아릴이고, R¹과 R²는 각각 개별적으로, 지방족 또는 방향족 탄화수소이고, n과 p는 각각 독립적으로, 1 내지 약 200의 정수이다. 특정 구현예에서, 포스포네이트 성분은 화학식 IV, V, 및 VI의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다:

[0016] IV

[0017] 화학식 IV에서, n은 1 내지 200이고;

[0018] V

[0019] 화학식 V에서, n과 m은 각각 개별적으로, 1 내지 200이며;

[0020] VI

[0021] 화학식 VI에서, n과 p는 각각 개별적으로, 1 내지 200이다. 다양한 구현예에서, 조성물은 약 1 중량% 내지 약 30 중량%의 포스포네이트 성분을 포함할 수 있다.

[0022] 일부 구현예에서, 상기 조성물 중의 할로겐화 화합물은 염소화 파라핀, 데데카클로로펜타사이클로옥타데카디엔(데클로란(dechlorane)), 브롬화 디페닐 에테르, 데카브로모디페닐 에테르, 브롬화 트리메틸페닐인단, 테트라브로모프탈산 무수물 및 이로부터 유도된 디올, 테트라브로모비스페놀 A, 헥사브로모사이클로도데칸, 폴리펜타브로모벤질 아크릴레이트, 테트라브로모비스페놀 A와 에폭시드로부터 유도된 올리고머 반응 생성물, 브롬화 폴리카보네이트, 브롬화 카보네이트 올리고머, 브롬화 폴리스티렌, 브롬화 스티렌-부타디엔 공중합체, 트리스(1-클로로-2-프로필) 포스페이트, 및 이들의 조합일 수 있다. 다양한 구현예에서, 조성물은 약 1 중량% 내지 약 30 중량%의 할로겐화 화합물을 포함할 수 있다.

[0023] 일부 구현예에서, 상기 조성물은 인 함유 난연제, 예컨대 비제한적으로, 무기 포스페이트, 불용성 암모늄 포스페이트, 유기 포스페이트 및 포스포네이트, 할로포스페이트, 예컨대 클로로포스페이트 및 브로모포스페이트, 할로포스포네이트, 클로로포스포네이트, 브로모포스포네이트, 산화포스핀, 포스피네이트염, 적린(red phosphorus), 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 다양한 구현예에서, 이러한 조성물은 약 1 중량% 내지 약 30 중량%의 인 함유 난연제를 포함할 수 있다.

[0024] 일부 구현예에서, 상기 조성물은 금속 수산화물 또는 금속 산화물 수산화물(metal oxide hydroxide), 예컨대 비제한적으로 수산화알루미늄, 수산화베릴륨, 수산화코발트, 수산화구리, 수산화퀴륨, 수산화금, 수산화철, 수산화마그슘, 수산화수은, 수산화니켈, 수산화주석, 수산화우라늄, 수산화아연, 수산화지르코늄, 수산화갈륨, 수산화납, 수산화탈륨, 알칼리 토금속 수산화물, 니켈 철 수산화물, 금속 산화물 수산화물, 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 다양한 구현예에서, 이러한 조성물은 약 1 중량% 내지 약 30 중량%의 금속 수산화물 또는 금속 산화물 수산화물을 포함할 수 있다.

[0025] 일부 구현예에서, 상기 조성물은 질소 함유 첨가제, 예컨대 비제한적으로 멜라민, 멜라민 시아누레이트, 멜라민 유도체, 멜라민염 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 다양한 구현예에서, 이러한 조성물은 약 1 중량% 내지 약

30 중량%의 질소 함유 첨가제를 포함할 수 있다.

[0026] 다양한 구현예에서, 상기 조성물 중의 기본 중합체는 열가소성 중합체, 예컨대 비제한적으로 아크릴릭스(acrylics), 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA) 및 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌(ABS), 폴리아미드, 예컨대 나일론, 폴리벤즈이미다졸(PBI, 폴리-[2,2'-(m-페닐렌)-5,5'-비스벤즈이미다졸]의 약칭), 폴리에틸렌(PE)(초고 분자량 폴리에틸렌(UHMWPE), 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 중밀도 폴리에틸렌(MDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 및(LLDPE), 및 가교 폴리에틸렌(XLPE 또는 PEX) 포함), 폴리프로필렌(PP), 폴리스티렌(압출 폴리스티렌 폼(foam)(XPS), 발포 폴리스티렌 폼(EPS) 포함), 폴리염화비닐(PVC), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리에스테르(폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT) 포함), 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(TPEE), 열가소성 폴리우레탄(TPU), 및 폴리카보네이트(PC)일 수 있다. 다른 구현예에서, 상기 조성물 중의 기본 중합체는 열경화성 수지, 예컨대 비제한적으로, 폴리우레탄, 가황고무, 베이클라이트(bakelite), 듀로플라스트(duroplast), 우레아-포름알데히드 폼, 멜라민 수지, 디알릴-프탈레이트(DAP), 에폭시 수지, 폴리이미드 시아네이트 에스테르, 폴리시아누레이트, 및 폴리에스테르 수지일 수 있다.

[0027] 일부 구현예에서, 상기 조성물은 하나 이상의 첨가제, 예컨대 비제한적으로, 충전제, 윤활제, 계면활성제, 유기 바인더, 고분자 바인더, 가교제, 커플링제, 적하방지제, 플루오로중합체, 열 및 광 안정제, 정전기방지제, 산화 방지제, 조핵제, 카보디이미드, 착색제, 잉크, 염료, UV 흡수제 및 광 안정제, 2-(2, '-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 2-하이드록시벤조페논, 선택적으로 치환된 벤조산의 에스테르, 아크릴레이트, 니켈 화합물, 입체장애아민, 옥살산 디아미드, 금속 불활성화제, 포스파이트, 포스포나이트, 과산화물을 제거하는 화합물, 염기성 공안정제(basic costabilizer), 조핵제, 보강제, 가소제, 유화제, 안료, 형광증백제(optical brightener), 발포제, 및 이들의 조합을 더 포함할 수 있다. 특정 구현예에서, 상기 조성물은 삼산화안티몬을 더 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 조성물은 하나 이상의 보강재(reinforcing materials), 예컨대 비제한적으로, 탄소섬유, 유리섬유, 유리비드, 미네랄, 초크, 적하방지제, 폴리테트라플루오로 에틸렌, 및 플루오로중합체를 더 포함할 수 있다.

[0028] 본 발명의 다양한 구현예는 인 성분과 할로겐화 화합물을 섞어 혼합물을 만드는 단계, 및 기본 중합체를 함유한 용융물에서 혼합물을 균질화하는 단계를 포함하는, 위에 기재된 것과 같은 조성물을 제조하는 방법을 포함한다. 다양한 구현예에서, 혼합물은 금속 수산화물, 금속 산화물 수산화물, 질소 함유 화합물, 인 함유 화합물, 추가 첨가제, 또는 이들의 조합을 더 포함할 수 있다.

[0029] 다양한 추가 구현예는 위에 기재된 것과 같은, 기본 중합체, 인 성분 및 할로겐화 화합물을 함유한 조성물을 포함하는 제조 물품을 포함한다. 일부 구현예에서, 물품은, 예를 들어 섬유, 필름, 시트, 및 성형품일 수 있다.

[0030] 도면의 설명: 해당사항 없음

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 기재된 특정 시스템, 장치 및 방법은 변형할 수 있으므로 본 발명은 이들에 한정되지 않는다. 설명에 사용된 용어는 단지 특정 형태 또는 구현예를 설명하기 위한 것이며, 범위를 제한하려는 의도는 아니다.

[0032] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 단수 형태는 문맥이 달리 명확하게 표시하지 않는 한 복수의 대상을 포함한다. 달리 정의되지 않는 한, 본원에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어는 당업자가 통상적으로 이해하는 것과 동일한 의미를 갖는다. 본 개시들 중의 어떤 것도 본 개시에 기재된 구현예들이 선행발명으로 인해 이러한 개시에 선행할 자격이 없다는 것을 인정하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "포함하는"은 "~을(를) 포함하지만, 이들로 한정되는 것은 아닌"을 의미한다.

[0033] 다음 용어들은 본 출원의 목적을 위하여 이하에 기재된 각각의 의미를 갖는다.

[0034] "선택적" 또는 "선택적으로"는, 그 뒤에 기재되는 사건 또는 상황이 발생할 수 있거나 발생하지 않을 수 있음을, 그리고 사건이 발생하는 경우와 사건이 발생하지 않는 경우를 그 기재가 포함한다는 것을 의미한다.

[0035] "실질적으로 없는"은, 그 뒤에 기재되는 사건이 최대 약 10% 미만의 횟수로 발생할 수 있음을, 또는 그 뒤에 기재되는 성분이 일부 구현예에서 전체 조성물의 최대 약 10% 미만, 다른 구현예에서는 최대 약 5% 미만, 또 다른 구현예에서는 최대 약 1% 미만일 수 있음을 의미한다.

[0036] 용어 "방향족 디올"은 적어도 2개의 결합된 하이드록실 치환을 갖는 임의의 방향족 또는 대부분 방향족인 화합물을 포함하는 것을 의미한다. 특정 구현예에서, 방향족 디올은 2개 이상의 폐놀계 하이드록실기를 가질 수 있

다. 방향족 디올의 예는 4,4'-디하이드록시비페닐, 하이드로퀴논, 레소르시놀, 메틸 하이드로퀴논, 클로로하이드로퀴논, 아세톡시하이드로퀴논, 니트로하이드로퀴논, 1,4-디하이드록시나프탈렌, 1,5-디하이드록시나프탈렌, 1,6-디하이드록시나프탈렌, 2,6-디하이드록시나프탈렌, 2,7-디하이드록시나프탈렌, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3-클로로페닐)프로판, 비스(4-하이드록시페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-3,5-디클로로페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-3,5-디브로모페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)케톤, 비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)케톤, 비스(4-하이드록시-3,5-디클로로페닐)케톤, 비스(4-하이드록시페닐)설파이드 비스(4-하이드록시페닐)설팜, 페놀프탈레이인 및 페놀프탈레이인 유도체, 4,4'-티오디페놀, 4,4'-설포닐디페놀, 4,4,-디하이드록시디페닐에테르, 및 1,1-비스-(4-하이드록시페닐)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산을 포함하지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 일부 구현예에서, 단일 방향족 디올이 사용될 수 있고, 다른 구현예에서는 이러한 방향족 디올의 다양한 조합이 중합체에 혼입될 수 있다.

[0037] 용어 "알킬" 또는 "알킬기"는 1 내지 20개 탄소원자의 분지형 또는 미분지형 탄화수소 또는 기, 예컨대 비제한적으로 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, 옥틸, 테실, 테트라데실, 헥사데실, 에이코실, 테트라코실 등을 지칭한다. "사이클로알킬" 또는 "사이클로알킬기"는 모든 탄소 또는 일부의 탄소가 고리 내에 배열된 분지형 또는 미분지형 탄화수소, 예컨대 비제한적으로 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 메틸사이클로헥실 등이다. 용어 "저급 알킬"은 1 내지 10개 탄소원자의 알킬기를 포함한다.

[0038] 용어 "아릴" 또는 "아릴기"는 적어도 하나의 고리가 사실상 방향족인 하나이상의 융합고리로 이루어진 1가 방향족 탄화수소 라디칼 또는 기를 지칭한다. 아릴은 페닐, 나프틸, 비페닐 고리계 등을 포함할 수 있지만 이들로 한정되는 것은 아니다. 아릴기는 비제한적으로 알킬, 알케닐, 할라이드, 벤질, 알킬 또는 방향족 에테르, 니트로, 시아노 등 및 이들의 조합을 포함하는 다양한 치환기로 치환되거나 비치환될 수 있다.

[0039] "치환기"는 화합물 중의 수소를 대체하는 분자기를 지칭하며, 트리플루오로메틸, 니트로, 시아노, C₁-C₂₀ 알킬, 방향족 또는 아릴, 할라이드(F, Cl, Br, I), C₁-C₂₀ 알킬 에테르, C₁-C₂₀ 알킬 에스테르, 벤질 할라이드, 벤질 에테르, 방향족 또는 아릴 에테르, 하이드록시, 알콕시, 아미노, 알킬아미노(-NHR'), 디알킬아미노(-NR'R") 또는 의도된 생성물의 형성을 방해하지 않는 다른 기를 포함할 수 있지만 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0040] 본원에서 정의된 바와 같이, "아릴올" 또는 "아릴올기"는 아릴 고리 상에 하이드록실, OH 치환기를 갖는 아릴기이다. 아릴올의 비제한적인 예는 페놀, 나프톨 등이다. 매우 다양한 아릴올이 본 발명의 구현예에서 사용될 수 있고 상업적으로 입수 가능하다.

[0041] 용어 "알칸올" 또는 "알칸올기"는 적어도 하나의 하이드록실기 치환기를 갖는 1 내지 20개 탄소원자 또는 그 이상의 알킬을 포함하는 화합물을 지칭한다. 알칸올의 예는 메탄올, 에탄올, 1- 및 2-프로판올, 1,1-디메틸에탄올, 헥산올, 옥탄올 등을 포함하지만 이들로 한정되는 것은 아니다. 알칸올기는 선택적으로 상기 치환기들로 치환될 수 있다.

[0042] 용어 "알켄올" 또는 "알켄올기"는 적어도 하나의 하이드록실기 치환기를 갖는 2 내지 20개 탄소원자 또는 그 이상의 알켄을 포함하는 화합물을 지칭한다. 하이드록실은 어느 하나의 이성체 구성(시스 또는 트랜스)으로 배열될 수 있다. 알켄올은 위에 기재된 하나 이상의 치환기로 추가로 치환될 수 있고, 본 발명의 일부 구현예에서 알켄올 대신에 사용될 수 있다. 알켄올은 당업자에게 공지되어 있고 대부분 상업적으로 용이하게 입수 가능하다.

[0043] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "약"은 그와 함께 사용되고 있는 수의 수치의 ±10%를 의미한다. 따라서, 약 50%는 45% 내지 55%의 범위를 의미한다.

[0044] "난연성"은 불의 확산을 억제, 방지 또는 감소시키는 임의의 화합물을 지칭한다.

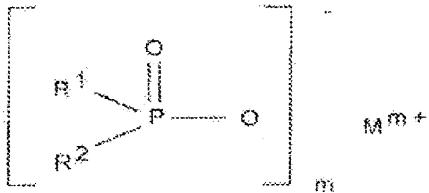
[0045] 본원에서 사용된, 용어 "난연성", "방염성(flame resistant)", "내화성(fire resistant)" 또는 "방화성(fire resistance)"은, 조성물이 적어도 27의 한계산소지수(LOI)를 나타내는 것을 의미한다. "난연성", "방염성", "내화성" 또는 "방화성"은 또한 직물(textile) 조성물에 대한 화염 참조 표준 ASTM D6413-99, 화염 지속 시험 NF P 92-504, 및 난연성 섬유 및 직물에 대한 유사한 표준을 지칭할 수 있다. 내화성은 또한 UL 시험(서브젝트 94)에 따라 후연소 시간(after-burning time)을 측정하여 시험될 수 있다. 이 시험에서, 시험 재료들은 10개 시험 시

편으로 얻은 결과에 기초하여 UL-94 V-0, UL-94 V-1 및 UL-94 V-2로 분류된다. 요약하면, 이러한 UL-94-V-분류 각각에 대한 기준은 다음과 같다:

- [0046] UL-94 V-0: 점화 화염의 제거 후 최대 연소시간은 10초를 넘지 않아야 하며 5개의 시험 시편에 대한 총 연소시간(t_1+t_2)은 50초를 넘지 않아야 한다. 시험 시편들 중 어느 것도 흡수 탈지면을 점화시키는 어떠한 적하물(drip)도 방출하지 않아야 한다.
- [0047] UL-94 V-1: 점화 화염의 제거 후 최대 연소시간은 30초를 넘지 않아야 하며 5개의 시험 시편에 대한 총 연소시간(t_1+t_2)은 250초를 넘지 않아야 한다. 시험 시편들 중 어느 것도 흡수 탈지면을 점화시키는 어떠한 적하물도 방출하지 않아야 한다.
- [0048] UL-94 V-2: 점화 화염의 제거 후 최대 연소시간은 30초를 넘지 않아야 하며 5개의 시험 시편에 대한 총 연소시간(t_1+t_2)은 250초를 넘지 않아야 한다. 시험 시편들은 흡수 탈지면을 점화시키는 화염 입자들을 방출할 수 있다.
- [0049] 내화성은 후연소 시간을 측정하여 시험할 수도 있다. 이 시험 방법들은, 불에 노출되었을 때의 재료의 표면 인화성을 측정하기 위해 규정된 수준의 복사 열에너지에 노출되었을 때 재료의 표면 인화성을 측정하고 비교하기 위한 실험실 시험 절차를 제공한다. 이 시험은 평가되는 재료 또는 어셈블리의 가능한 한 대표적인 작은 시편들을 사용하여 수행된다. 화염이 표면을 따라 이동하는 속도는 시험 하의 재료, 제품 또는 어셈블리의 물리적 및 열적 특성, 시편 장착 방법 및 방향, 불 또는 열 노출의 유형 및 수준, 공기의 가용성, 및 주변 폐쇄의 특성에 따라 달라진다. 상이한 시험 조건이 치환되거나 최종 사용 조건이 변경되는 경우, 측정되는 화염-시험-반응 특징의 변화를, 이 시험에 의해 또는 이 시험으로부터 예측하는 것이 항상 가능할 수는 없다. 따라서, 결과들은 이 절차에 기재된 발화 시험 노출 조건에 대해서만 유효하다.
- [0050] 본원에서 사용된 용어 "인성(toughness)"은, 재료가 응력을 받거나 충격을 받을 때 파괴 또는 파열에 대해 내성이 있음을 암시하는 의미이다. 재료의 인성을 결정하는 데 이용할 수 있는 다양한 표준화된 시험이 있다. 일반적으로, 인성은 필름 또는 성형된 시편을 사용하여 정성적으로 결정된다.
- [0051] 용어 "섬유"는 고분자 조성물로부터 임의의 공지된 방법에 의해 제작된 임의의 직경 및 형상의 연속적인 또는 잘려진 가닥의 안정한 섬유 또는 모노필라멘트 또는 멀티필라멘트 을 의미한다.
- [0052] "수 평균 분자량"은 상대점도(n_{rel}) 및/또는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 결정될 수 있다. 달리 표시되지 않는 한, 인용된 값은 폴리스티렌 표준에 기초한다. 상대점도(n_{rel})는 중합체의 분자량을 나타내는 척도이며, 일반적으로는, 알려진 양의 중합체를 용매에 용해시키고, 이 용액 및 순수 용매가 일정 온도에서 모세관(즉, 점도계)을 통과하는 데 걸리는 시간을 비교함으로써 측정된다. 또한, 낮은 상대점도가 저분자량 중합체를 나타낸다는 것은 잘 알려져 있다. 저분자량은 동일 중합체의 고분자량 샘플에 비해 강도 및 인성과 같은 기계적 특성을 약화시킬 수 있다. 따라서, 중합체의 상대점도를 감소시키면 기계적 특성의 감소, 예를 들어, 보다 높은 상대점도를 가진 동일한 조성물에 비해 떨어지는 강도 또는 인성을 초래할 것으로 예상된다.
- [0053] GPC는 중합체를 크기에 의해 분리하는 크로마토그래피 종류이다. 이 기술은 중합체의 분자량 및 분자량 분포에 대한 정보, 즉 다분산지수(PDI)를 제공한다.
- [0054] "열가소성 수지"는, 가열하면 가요성으로 되고 냉각된 후에는 고체 상태로 되돌아가는 임의의 중합체를 지칭한다. 이처럼, 열가소성 수지는 반복적으로 용융 및 성형될 수 있다. 열가소성 수지의 비제한적 예는 아크릴릭스, 예컨대 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA) 및 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌(ABS), 폴리아미드, 예컨대 나일론, 폴리벤즈이미다졸 (PBI, 폴리-[2,2'-(m-페닐렌)-5,5'-비스벤즈이미다졸]의 약칭), 폴리에틸렌(PE)(초고 분자량 폴리에틸렌(UHMWPE), 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 중밀도 폴리에틸렌(MDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 및 (LLDPE), 및 가교 폴리에틸렌(XLPE 또는 PEX) 포함), 폴리프로필렌(PP), 폴리스티렌(암출 폴리스티렌 폼(foam)(XPS), 발포 폴리스티렌 폼(EPS) 포함), 폴리염화비닐(PVC), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리에스테르(폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT) 포함), 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(TPEE), 열가소성 폴리우레탄(TPU), 및 폴리카보네이트(PC) 등을 포함한다.
- [0055] "열경화성 수지"는 비가역적으로 경화되는 임의의 중합체를 지칭한다. 경화된 후, 열경화성 수지는 가열에 의해 다시 용융될 수 없다. 열경화성 수지의 비제한적 예는 폴리우레탄, 가황고무, 베이클라이트(bakelite), 듀로플라스틱(duroplast), 우레아-포름알데히드 폼, 멜라민 수지, 디알릴-프탈레이트(DAP), 에폭시 수지, 폴리이미드 시아네이트 에스테르 또는 폴리시아누레이트, (블포화) 폴리에스테르 수지 등을 포함한다.

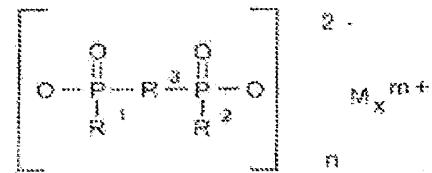
[0056] "포스피네이트"는 임의의 무기 포스피네이트염, 유기 포스피네이트염, 포스피네이트 에스테르 또는 포스핀산의 염을 지칭한다. 포스핀산염은 아래의 화학식 (I) 또는 (II)를 가질 수 있다.

[0057] [화학식 I]



[0058]

[0059] [화학식 II]



[0060]

[0061] 여기서, R^1 과 R^2 는 동일하거나 상이하고, H 또는 C_1-C_6 -알킬, 칙쇄형 또는 분지형, 아릴, 또는 이들의 조합이며; M은 Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K, Zn, 양성자화된 질소 염기, 또는 이들의 조합; 칼슘 이온, 마그네슘 이온, 알루미늄 이온, 아연 이온, 또는 이들의 조합이고; m은 1 내지 4일 수 있고; n은 1 내지 4일 수 있고; x는 1 내지 4일 수 있다. 일부 구현예에서, 화학식 (I)의 경우, m은 2 또는 3일 수 있고; 화학식 (II)의 경우, n은 1 또는 3일 수 있고, x는 1 또는 2일 수 있다.

[0062]

본 발명의 구현예는 기본 중합체, 예컨대 열가소성 수지 또는 열경화성 수지, 할로겐화 화합물, 및 올리고머 포스포네이트, 폴리포스포네이트, 또는 코폴리포스포네이트를 포함하는 포스포네이트 성분을 함유한 중합체 조성물에 관한 것이다. ATO와 같이, 포스포네이트 성분은, 메커니즘은 다를 수 있지만, 할로겐화 화합물을 함유한 제제에 향상된 난연성을 제공할 수 있다. ATO는 기체상 메커니즘을 통해 소염성(flame quenching) 트리할로겐화 안티몬을 형성하기 때문에 일반적으로 플라스틱에서 할로겐화 난연제와 함께 상승제로서 사용된다. 본 발명의 포스포네이트 변형물은 동일한 메커니즘을 가질 것으로는 예상되지 않으므로, 포스포네이트 성분이 동일한 FR 성능을 제공하면서 ATO를 실제 대체할 수 있다는 것은 예상 외의 놀라운 일이다. 추가적으로, 올리고머 포스포네이트 성분 및 고분자 포스포네이트 성분은 ATO처럼 침출하지 않거나 ATO와 관련된 독성 우려를 갖지 않는다. 금속 포스포네이트, 포스피네이트염 또는 포스페이트 같은 다른 (저분자량의) 인 함유 화합물과 비교하여, 본 발명의 포스포네이트 화합물은 기준의 인 함유 첨가제보다 이러한 포스포네이트 성분의 사용을 선호하게 하는 개선된 가수분해 안정성 및 개선된 침출성의 이점을 갖는다.

[0063]

적합한 할로겐화 화합물의 예는 브롬화 또는 염소화 난연제, 예컨대 염소화 파라핀, 데데카클로로펜타사이클로옥타데카디엔(데클로란(dechlorane)), 브롬화 디페닐 에테르, 예컨대 데카브로모디페닐 에테르, 브롬화 트리메틸페닐인단, 테트라브로모프탈산 무수물 및 이로부터 유도된 디올, 테트라브로모비스페놀 A, 헥사브로모사이클로도데칸, 폴리펜타브로모벤질 아크릴레이트, 테트라브로모비스페놀 A와 에폭시드로부터 유도된 올리고머 반응생성물, 브롬화 폴리카보네이트 및 브롬화 카보네이트 올리고머, 브롬화 폴리스티렌, 브롬화 스티렌-부타디엔 공중합체, 및 할로겐 원자와 인 원자를 모두 함유하는 화합물, 예컨대 트리스(1-클로로-2-프로필) 포스페이트를 포함하나, 이들로 한정되는 것은 아니다. 일부 구현예에서, 할로겐화 화합물은 중합체 기재로부터의 자유 라디칼 유기 "연료"를 기체상에서 저해하여 화염을 없애는 할로겐 종을 생성할 수 있다.

[0064]

중합체 조성물에 첨가되는 할로겐화 화합물의 양은 넓은 범위 내에서 달라질 수 있다. 예를 들어, 중합체 조성물은 이러한 화합물을, 전체 조성물을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 60 중량%, 전체 조성물을 기준으로 약 5 중량% 내지 약 40 중량%, 약 10 중량% 내지 약 25 중량%, 약 15 중량% 내지 약 20 중량%, 또는 임의의 이들 범위 사이의 값으로 포함할 수 있다. 이상적인 양은 중합체의 성질, 다른 성분의 유형 및 사용되는 실제 할로겐화 화합물의 특성에 따라 달라진다.

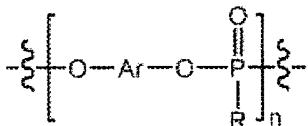
[0065]

본 발명의 구현예는 포함된 포스포네이트 성분의 유형에 의해 제한되지 않으며, 예를 들어 폴리포스포네이트,

분지형 폴리포스포네이트, 고차분지형(hyperbranched) 폴리포스포네이트, 및 이들의 올리고머, 랜덤 코폴리포스포네이트, 올리고포스포네이트, 코-올리고(포스포네이트 에스테르), 또는 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)를 포함할 수 있고, 특정 구현예에서, 포스포네이트 성분은 미국 특허 제6,861,499호, 제7,816,486호, 제7,645,850호, 및 제7,838,604호 및 미국 공개특허 제2009/0032770호에 기재 및 청구된 구조를 가질 수 있고, 각각의 문헌은 이에 그 전체가 참조로 포함된다.

[0066] 이러한 포스포네이트 성분들은 디아릴 알킬포스포네이트 또는 디아릴 아릴포스포네이트로부터 유도된 반복단위를 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 이러한 포스포네이트 성분은 화학식 I로 표시되는 구조단위를 포함한다.

[화학식 I]



[0068] [0069] 여기서, Ar은 방향족기이고 -0-Ar-0-는 하나 이상의 선택적으로 치환된 아릴 고리를 갖는 디하이드록시 화합물, 예컨대 비제한적으로, 레소르시놀, 하이드로퀴논, 및 비스페놀, 예컨대 비스페놀 A, 비스페놀 F, 및 4,4'-비페놀, 폐놀프탈레인 또는 폐놀프탈레인 유도체, 4,4'-티오디페놀, 4,4'-설포닐디페놀, 1,1-비스-(4-하이드록시페닐)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산, 또는 이들의 조합으로부터 유도될 수 있고, R은 C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알켄, C₂₋₂₀ 알킨, C₅₋₂₀ 사이클로알킬, 또는 C₆₋₂₀ 아릴이고, n은 1 내지 약 200, 1 내지 약 100, 1 내지 약 75, 1 내지 약 50, 1 내지 약 20, 1 내지 약 10, 또는 2 내지 약 5의 정수, 또는 이들 범위 사이의 임의의 정수이다.

[0070] 특정 구현예에서, 포스포네이트 성분은 화학식 I의 구조 단위의 장쇄를 함유한 폴리포스포네이트일 수 있다. 일부 구현예에서, 폴리포스포네이트는, η_{rel} 또는 GPC로 측정했을 때 약 10,000 g/몰 내지 약 100,000 g/몰의 중량 평균 분자량(Mw)을 가질 수 있고, 다른 구현예에서, 폴리포스포네이트는, η_{rel} 또는 GPC로 측정했을 때 약 12,000 내지 약 80,000 g/몰의 Mw를 가질 수 있다. 이러한 구현예에서 수 평균 분자량(Mn)은 약 5,000 g/몰 내지 약 50,000 g/몰, 또는 약 8,000 g/몰 내지 약 15,000 g/몰일 수 있고, 특정 구현예에서 Mn은 약 9,000 g/몰 초과일 수 있다. 이러한 폴리포스포네이트의 분자량 분포(즉, Mw/Mn)는 일부 구현예에서 약 2 내지 약 10일 수 있고, 다른 구현예에서 약 2 내지 약 5일 수 있다. 또 다른 구현예에서, 폴리포스포네이트는 약 1.10 내지 약 1.40의 상대점도를 가질 수 있다.

[0071] 일부 구현예에서, 포스포네이트 성분은 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)일 수 있다. 이를 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)는 적어도 20 몰 퍼센트의 고순도 디아릴 알킬포스포네이트 또는 선택적으로 치환된 디아릴 알킬포스포네이트, 하나 이상의 디아릴 카보네이트, 및 하나 이상의 방향족 디하이드록시드로부터 유도된 반복단위들을 포함할 수 있으며, 여기서 고순도 디아릴 알킬포스포네이트의 몰 퍼센트는 에스테르교환 성분의 총량, 즉, 총 디아릴 알킬포스포네이트 및 총 디아릴 카보네이트를 기준으로 한다. 용어 "랜덤"에 의해 표시된 바와 같이, 다양한 구현예의 코폴리(포스포네이트 카보네이트)의 단량체는 중합체 사슬 내로 랜덤하게 혼입된다. 따라서, 중합체 사슬은 방향족 디하이드록시드 및/또는 다양한 세그먼트에 의해 결합된 교호 포스포네이트 및 카보네이트 단량체를 포함할 수 있으며, 여기서 수 개의 포스포네이트 또는 수 개의 카보네이트 단량체가 올리고포스포네이트 또는 폴리포스포네이트 또는 올리고카보네이트 또는 폴리카보네이트 세그먼트를 형성한다. 또한, 다양한 올리고 또는 폴리포스포네이트 올리고 또는 폴리카보네이트 세그먼트의 길이는 개별적인 코폴리(포스포네이트 카보네이트) 내에서 다를 수 있다.

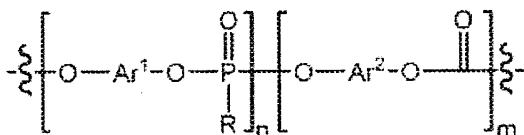
[0072] 코폴리(포스포네이트 카보네이트)의 포스포네이트 및 카보네이트 함량은 구현예들 간에 다를 수 있으며, 구현예들은 포스포네이트 및/또는 카보네이트 함량 또는 포스포네이트 및/또는 카보네이트 함량의 범위에 의해 제한되지 않는다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 코폴리(포스포네이트 카보네이트)는, 총 코폴리(포스포네이트 카보네이트)의 약 1 중량% 내지 약 20 중량%의 포스포네이트 함량을 나타내는, 인 함량을 가질 수 있으며, 다른 구현예에서, 본 발명의 코폴리(포스포네이트 카보네이트)의 인 함량은 총 중합체의 약 2 중량% 내지 약 10 중량%일 수 있다.

[0073] 다양한 구현예의 코폴리(포스포네이트 카보네이트)는 고분자량 및 좁은 분자량 분포(즉, 낮은 다분산도) 둘 다를 나타낸다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 코폴리(포스포네이트 카보네이트)는, η_{rel} 또는 GPC로 측정했을 때

약 10,000 g/몰 내지 약 100,000 g/몰의 중량 평균 분자량(M_w)을 가질 수 있고, 다른 구현예에서, 코폴리(포스포네이트 카보네이트)는, η_{rel} 또는 GPC로 측정했을 때 약 12,000 내지 약 80,000 g/몰의 M_w 를 가질 수 있다. 이러한 구현예에서 수 평균 분자량(M_n)은 약 5,000 g/몰 내지 약 50,000 g/몰, 또는 약 8,000 g/몰 내지 약 15,000 g/몰일 수 있고, 특정 구현예에서 M_n 은 약 9,000 g/몰 초과일 수 있다. 이러한 코폴리(포스포네이트 카보네이트)의 짧은 분자량 분포(즉, M_w/M_n)는 일부 구현예에서 약 2 내지 약 7일 수 있고, 다른 구현예에 있어서 약 2 내지 약 5일 수 있다. 또 다른 구현예에서, 랜덤 코폴리(포스포네이트 카보네이트)는 약 1.10 내지 약 1.40의 상대점도를 가질 수 있다.

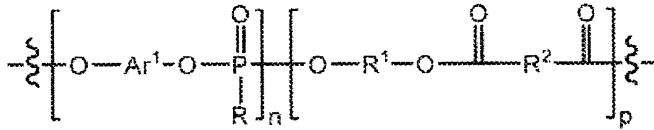
[0074] 다른 구현예에서, 코폴리(포스포네이트 카보네이트), 코-올리고(포스포네이트 카보네이트), 또는 코-올리고(포스포네이트 에스테르)는, 각각 화학식 II 및 III의 구조 및 이들의 조합과 같은 구조를 가질 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0075] [화학식 II]



[0076]

[0077] [화학식 III]



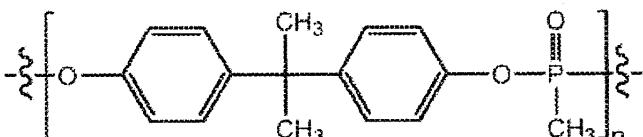
[0078]

[0079] 여기서, Ar, Ar¹ 및 Ar²는, 각각 독립적으로, 방향족기이고, -O-Ar-O-는 하나 이상의 선택적으로 치환된 아릴 고리를 갖는 디하이드록시 화합물, 예컨대 비제한적으로 레소르시놀, 하이드로퀴논, 및 비스페놀, 예컨대 비스페놀 A, 비스페놀 F, 및 4,4'-비페놀, 폐놀프탈레이인, 또는 폐놀프탈레이인 유도체, 4,4'-티오디페놀, 4,4'-설포닐디페놀, 1,1-비스-(4-하이드록시페닐)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산, 또는 이들의 조합으로부터 유도될 수 있고, R은 C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알켄, C₂₋₂₀ 알킨, C₅₋₂₀ 사이클로알킬, 또는 C₆₋₂₀ 아릴이며, R¹ 및 R²는 지방족 또는 방향족 탄화수소이고, 각각의 m, n 및 p는 동일하거나 상이할 수 있고, 독립적으로 1 내지 약 200, 1 내지 약 100, 1 내지 약 75, 1 내지 약 50, 1 내지 약 20, 1 내지 약 10, 또는 2 내지 약 5의 정수, 또는 이들 범위 사이의 임의의 정수일 수 있다. 특정 구현예에서, 각각의 m, n 및 p는 대략 동일하고 일반적으로 5 초과 또는 15 미만이다.

[0080] 용어 "랜덤"에 의해 표시된 바와 같이, 다양한 구현예의 "랜덤 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)" 또는 "랜덤 코-올리고(포스포네이트 에스테르)"의 단량체는 중합체 사슬 내로 랜덤하게 혼입되므로, 올리고머 포스포네이트 사슬은 포스포네이트 및 카보네이트 또는 에스테르 단량체 또는 수 개의 포스포네이트 또는 카보네이트 또는 에스테르 단량체가 방향족 디하이드록시드에 의해 결합된 짧은 세그먼트들이 교대하는 것을 포함할 수 있다. 이러한 세그먼트의 길이는 개별적인 랜덤 코-올리고(포스포네이트 카보네이트) 또는 코-올리고(포스포네이트 에스테르) 내에서 다를 수 있다.

[0081] 특정 구현예에서, Ar, Ar¹ 및 Ar²는 비스페놀 A로부터 유도될 수 있고, R은 반응성 말단기를 가진 폴리포스포네이트, 올리고머 포스포네이트, 랜덤 및 및 블록코-올리고(포스포네이트 카보네이트) 및 코-올리고(포스포네이트 에스테르)를 제공하는 메틸기일 수 있다. 이러한 화합물은 화학식 IV, V 및 VI의 구조 및 이들의 조합과 같은 구조를 가질 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.

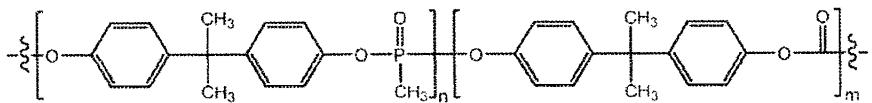
[0082] [화학식 IV]



[0083]

[0084]

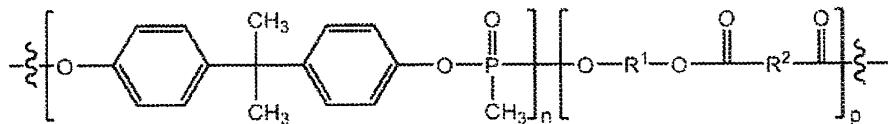
[화학식 V]



[0085]

[0086]

[화학식 VI]



[0087]

[0088]

여기서, m , n , p , 그리고 R^1 및 R^2 각각은 위에서 기재된 바와 같이 정의된다. 이러한 코-올리고(포스포네이트 에스테르), 또는 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)는 각각의 m , n 및 p 가 약 1보다 큰 블록 코-올리고(포스포네이트 에스테르), 블록코-올리고(포스포네이트 카보네이트)일 수 있고, 공중합체는 개별의 반복 포스포네이트 및 카보네이트 블록 또는 포스포네이트 및 에스테르 블록을 함유한다. 다른 구현예에서, 올리고머 코-올리고(포스포네이트 에스테르) 또는 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)는, 각각의 m , n 및 p 가 다를 수 있고 n 이 1 내지 약 200, 1 내지 약 100, 1 내지 약 75, 1 내지 약 50, 1 내지 약 20, 1 내지 약 30, 1 내지 약 20, 1 내지 약 10, 또는 2 내지 약 5의 정수인 랜덤 공중합체일 수 있으며, 여기서 m , n 및 p 의 총합은 1 내지 약 200, 1 내지 약 100, 1 내지 약 75, 1 내지 약 50, 1 내지 약 20, 1 내지 10, 또는 2 내지 약 5의 정수 또는 이들 범위 사이의 임의의 정수이다.

[0089]

일부 구현예에서, 비스페놀 A는 포스포네이트 성분의 제조에 사용되는 단독(즉, 100%) 비스페놀일 수 있고, 다른 구현예에서, 비스페놀 A는 약 5% 내지 약 90%, 약 10% 내지 약 80%, 약 20% 내지 약 70%, 약 30% 내지 약 60%, 약 40% 내지 약 50%, 또는 임의의 이들 범위 사이의 값을 구성할 수 있다(나머지는 다른 비스페놀, 예컨대 전술한 임의의 하나 이상의 비스페놀).

[0090]

포스포네이트 성분의 인 함량은 올리고머 포스포네이트, 폴리포스포네이트, 또는 코폴리포스포네이트에 사용되는 디하이드록시 화합물의 분자량(MW)에 의해 조절될 수 있다. 저분자량 디하이드록시 화합물은 보다 높은 인 함량을 가진 올리고머 포스포네이트, 폴리포스포네이트, 또는 코폴리포스포네이트를 생성할 수 있다. 디하이드록시 화합물, 예컨대 레소르시놀, 하이드로퀴논, 또는 이들의 조합 또는 유사한 저분자량 디하이드록시 화합물은 높은 인 함량을 가진 올리고머 포스포네이트 또는 폴리포스포네이트를 제조하는 데 사용될 수 있다. 포스포네이트 올리고머, 포스포네이트, 또는 코폴리포스포네이트의, 중량 퍼센트로 표시되는 인 함량은, 약 2 wt% 내지 약 18 wt%, 약 4 wt% 내지 약 16 wt%, 약 6 wt% 내지 약 14 wt%, 약 8 wt% 내지 약 12 wt% 범위 내, 또는 임의의 이들 범위 사이의 값을 수 있다. 일부 구현예에서, 비스페놀 A 또는 하이드로퀴논으로부터 제조된 포스포네이트 올리고머, 폴리포스포네이트, 또는 코폴리포스포네이트는 각각 10.8 wt% 및 18 wt%의 인 함량을 가질 수 있다. 포스포네이트 공중합체는 포스포네이트 올리고머 및 폴리포스포네이트에 비해 더 적은 양의 인 함량을 갖는다.

[0091]

특히 코-올리고(포스포네이트 에스테르), 코-올리고(포스포네이트 카보네이트), 블록 코-올리고(포스포네이트 에스테르), 및 블록 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)와 관련하여, 이론에 염매이지 않고, 카보네이트 블록 이든 랜덤하게 배열된 카보네이트 단량체이든 상관없이, 카보네이트 성분을 함유한 올리고머는 포스포네이트로부터 단독으로 유도된 올리고머에 비해 개선된 인성을 제공할 수 있다. 이러한 코-올리고머는 또한 포스포네이트 올리고머에 비해 더 높은 유리전이온도(T_g) 및 더 양호한 열안정성을 제공할 수 있다.

[0092]

특정 구현예의 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)는 적어도 20 몰%의 디아릴 알킬포스포네이트 또는 선택적으로 치환된 디아릴 알킬포스포네이트, 하나 이상의 디아릴 카보네이트, 및 하나 이상의 방향족 디하이드록시드로부터 합성될 수 있으며, 여기서 고순도 디아릴 알킬포스포네이트의 몰 퍼센트는 에스테르교환 성분의 총량, 즉 총 디아릴 알킬포스포네이트 및 총 디아릴 카보네이트를 기준으로 한다. 마찬가지로, 특정 구현예의 코-올리고(포스포네이트 에스테르)는 적어도 20 몰%의 디아릴 알킬포스포네이트 또는 선택적으로 치환된 디아릴 알킬포스포네이트, 하나 이상의 디아릴 에스테르, 및 하나 이상의 방향족 디하이드록시드로부터 합성될 수 있으며, 여기서 디아릴 알킬포스포네이트의 몰 퍼센트는 에스테르교환 성분의 총량을 기준으로 한다.

[0093] 올리고머 포스포네이트, 랜덤 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 카보네이트) 및 코-올리고(포스포네이트 에스테르)의 포스포네이트 및 카보네이트 함량은 구현예들 간에 다를 수 있고, 구현예들은 포스포네이트 및/또는 카보네이트 함량 또는 포스포네이트 및/또는 카보네이트 함량의 범위에 의해 제한되지 않는다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 코-올리고(포스포네이트 카보네이트) 또는 코-올리고(포스포네이트 에스테르)는 총 올리고머의 약 1 중량% 내지 약 12 중량%의 인 함량을 가질 수 있고, 다른 구현예에서, 인 함량은 총 올리고머의 약 2 중량% 내지 약 10 중량%일 수 있다.

[0094] 일부 구현예에서, 올리고포스포네이트, 랜덤 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 에스테르) 및 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)의 분자량(폴리스티렌 보정에 기초한 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된 중량 평균 분자량) 범위는 약 500 g/몰 내지 약 18,000 g/몰 또는 이 범위 내의 임의의 값일 수 있다. 다른 구현예에서, 분자량 범위는 약 1500 g/몰 내지 약 15,000 g/몰, 약 3000 g/몰 내지 약 10,000 g/몰, 또는 이들 범위 내의 임의의 값일 수 있다. 또 다른 구현예에서, 분자량 범위는 약 700 g/몰 내지 약 9000 g/몰, 약 1000 g/몰 내지 약 8000 g/몰, 약 3000 g/몰 내지 약 4000 g/몰, 또는 이들 범위 내의 임의의 값일 수 있다.

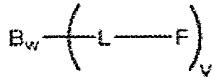
[0095] 다양한 구현예의 고차분지형 올리고머는 고도로 분지된 구조 및 고도의 작용성(즉, 화학 반응성)을 갖는다. 이러한 고차분지형 올리고머의 분지된 구조는 고농도의 말단기를 생성하며, 거의 모든 분지의 말단에 반응성 작용기, 예컨대 하이드록실 말단기, 에폭시 말단기, 비닐 말단기, 비닐에스테르 말단기, 아이소프로펜일 말단기, 이소시아네이트 말단기 등을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 고차분지형 올리고머는 직쇄형 올리고머 포스포네이트와 비교할 때 화학적 및 물리적 특성의 고유한 조합을 가질 수 있다. 예를 들어, 고도의 분지화는 결정화를 방지할 수 있고 사슬 얹힘(entanglement)을 다르게 만들 수 있으므로, 고차분지형 올리고머는 유기 용매 중의 용해성을 나타낼 수 있고, 특히 전단시 낮은 용액 점도 및 낮은 용융 점도를 나타낼 수 있다.

[0096] 일부 구현예에서, 고차분지형 올리고머는 완전하게(즉, 절대적으로 규칙적) 배열되지 않은 분지들을 함유할 수 있다. 예를 들어, 단일 고차분지형 올리고머 상의 다양한 분지는 상이한 길이, 작용기 조성 등 몇 이들의 조합을 가질 수 있다. 따라서, 일부 구현예에서, 본 발명의 고차분지형 올리고머는 넓은 분자량 분포를 가질 수 있다. 다른 구현예에서, 본 발명의 고차분지형 올리고머는, 거의 동일한 분지를 포함하여 완전하게 분지될 수 있고, 단분산 분자량 분포를 가질 수 있다.

[0097] 본 발명의 고차분지형 올리고머의 분지화도는 분자 당 분지기의 수 평균 분율, 즉 말단기, 분지형 단량체 단위 및 직쇄형 단량체 단위의 총 수에 대한 말단기 + 분지형 단량체 단위의 비로서 정의될 수 있다. 직쇄형 올리고머의 경우, 분자 당 분지기의 수 평균 분율에 의해 정의되는 분지화도는 영(0)이며, 이상적인 텐드리머의 경우 분지화도는 1이다. 고차분지형 올리고머는 이상적인 텐드리머와 직쇄형 올리고머의 분지화도 사이의 중간인 분지화도를 가질 수 있다. 예를 들어, 고차분지형 올리고머의 분지화도는 약 0.05 내지 약 1, 약 0.25 내지 약 0.75, 또는 약 0.3 내지 약 0.6일 수 있고, 특정 구현예에서 고차분지형 올리고머는 약 0.5의 분지기의 수 평균 분율을 가질 수 있다.

[0098] 본 발명의 고차분지형 올리고머는 일반적으로 하기 구조 화학식 VII로 표시될 수 있다.

[0099] [화학식 VII]



[0100]

[0101] 여기서, B는 고차분지형 올리고머이고, w 는 분지의 개수이며, v 는 0이 아닌 정수이고, L은 연결기이며, F는 반응성기이다.

[0102] 연결기(L)는 상기 올리고포스포네이트, 코-올리고(포스포네이트 에스테르), 또는 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)에 대한 단량체의 화학적 성질과 양립하는 임의의 모이어티일 수 있다. 예를 들어, 일부 구현예에서, L은 단일 아릴기, 비아릴기, 트리아릴기, 테트라아릴기 등을 포함하는 아릴 또는 헤테로아릴기로부터 유도된 임의의 단위일 수 있다. 다른 구현예에서, L은 고차분지형 올리고머에 직접 작용기(F)를 연결하는 공유결합일 수 있고, 또 다른 구현예에서, L은 분지되어 있을 수 있거나 분지되어 있지 않을 수도 있는 C_1-C_{10} 알킬, C_2-C_{10} 알켄 또는 C_2-C_{10} 알킨일 수 있다.

[0103] 연결기(L)는 고차분지형 올리고머의 각 분지 말단에 하나 이상의 작용기(F)의 부착을 허용한다. 일부 구현예에서, 각 분지 말단은 부착된 연결기를 가질 수 있고, 다른 구현예에서 고차분지형 올리고머(B)의 하나 이상의 분

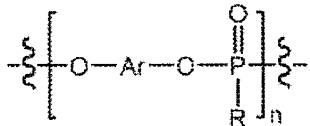
지 말단은 부착된 연결기를 갖지 않을 수 있다. 부착된 연결기가 없는 이러한 분지 말단은 고차분지형 올리고머의 단량체 단위와 결합된 하이드록실기 또는 폐놀기에서 종결될 수 있다. 연결기(L)를 포함하는 분지 말단에 있어서, 각 연결기는 0 내지 5개 이상의 결합된 작용기를 가질 수 있다. 따라서, 일부 구현예에서, 반응성 고차분지형 올리고머의 하나 이상의 연결기는 부착된 작용기를 갖지 않을 수 있으므로, 이 연결기와 결합된 분지 말단은 실질적으로 비반응성이다. 다른 구현예에서, 반응성 고차분지형 올리고머의 하나 이상의 연결기는 다른 단량체, 올리고머 또는 중합체와 잠재적으로 반응하는 분지 말단을 제공하는 하나 이상의 부착된 작용기를 가질 수 있고, 또 다른 구현예에서, 반응성 고차분지형 올리고머의 하나 이상의 연결기는 다수의 부착된 작용기를 가질 수 있다. 예를 들어, 트리아릴기와 결합된 아릴기들 중 2개는 고차분지형 중합체 또는 올리고머에 연결기를 부착하는 세 번째 아릴기를 가진 작용기(F)를 포함할 수 있다. 작용기(F)는 구현예들 간에 다를 수 있고, 다른 화학적 모이어티와 반응할 수 있는 임의의 화학적 모이어티일 수 있다. 작용기(F)의 비제한적인 예는 하이드록실, 카복실산, 아민, 시아네이트, 이소시아네이트, 에폭시, 글리시딜 에테르, 비닐 등과 이들의 조합을 포함한다. 본 발명의 반응성 고차분지형 올리고머는 에폭시, 무수물, 활성화 할라이드, 카복실산, 카복실산 에스테르, 이소시아네이트, 알데히드, 비닐, 아세틸렌 및 실란 등의 다양한 작용기와 반응한다. 이를 기는 중합체 조성물의 제조에 사용되는 다른 단량체, 올리고머 또는 중합체 상에 존재할 수 있다.

[0104]

위에서 제시된 일반 구조의 고차분지된 올리고머 부분(B)은 임의의 포스포네이트 함유 고차분지형 올리고머일 수 있다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 이러한 고차분지형 올리고머는 디아릴 알킬- 또는 디아릴 아릴포스포네이트로부터 유도된 반복단위들을 포함할 수 있고, 특정 구현예에서, 이러한 고차분지형 올리고머는 화학식 I의 단위들을 포함하는 구조를 가질 수 있다.

[0105]

[화학식 I]



[0106]

[0107]

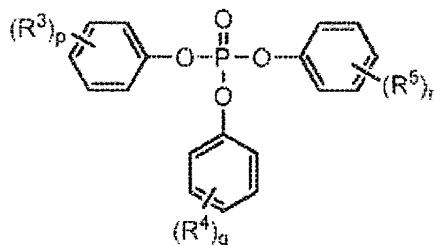
여기서, Ar은 방향족기이고, -0-Ar-0-는 하나 이상의 선택적으로 치환된 아릴 고리를 갖는 화합물, 예컨대 비제한적으로 레소르시놀, 하이드로퀴논, 및 비스페놀, 예컨대 비스페놀 A, 비스페놀 F 및 4,4'-비페놀, 폐놀프탈레인, 또는 폐놀프탈레인 유도체, 4,4'-티오디페놀, 4,4'-설포닐디페놀, 1,1-비스-(4-하이드록시페닐)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산, 또는 이들의 조합으로부터 유도될 수 있으며, R은 C₁₋₂₀ 알킬, C₂₋₂₀ 알켄, C₂₋₂₀ 알킨, C₅₋₂₀ 사이클로알킬, 또는 C₆₋₂₀ 아릴이고, n은 1 내지 약 20, 1 내지 약 10, 또는 2 내지 약 5의 정수, 또는 이들 범위 사이의 임의의 정수이다.

[0108]

이러한 구현예의 고차분지형 올리고머(B)는 분지화제(branching agent) 또는 다작용성 아릴, 다작용성 비아릴기, 다작용성 트리아릴기, 다작용성 테트라아릴 등으로부터 유도된 단위들을 더 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 분지화제로부터 유도된 단위는, 예를 들어 다작용성 산, 다작용성 글리콜, 또는 산/글리콜 하이브리드로부터 유도될 수 있다. 다른 구현예에서, 고차분지형 올리고머 포스포네이트는 트리 또는 테트라하이드록시방향족 화합물 또는 트리아릴 또는 테트라아릴 인산 에스테르, 트리아릴 또는 테트라아릴 카보네이트 또는 트리아릴 또는 테트라아릴 에스테르 또는 이들의 조합, 예컨대 비제한적으로 트리메스산, 피로멜리트산, 트리멜리트산 무수물, 피로멜리트산 무수물, 트리메틸올 프로판, 디메틸 하이드록실 테레프탈레이트, 펜타에리트리톨 등 및 이들의 조합으로부터 유도된 단위들을 가질 수 있다. 이러한 분지화제는 고차분지형 올리고머 포스포네이트 내에서 분지점들을 제공한다. 특정 구현예에서, 분지화제는, 예를 들어 화학식 VIII과 같은 트리아릴 포스페이트일 수 있다.

[0109]

[화학식 VIII]



[0110]

[0111] 여기서, 각각의 R^3 , R^4 및 R^5 는, 독립적으로 수소, C_1-C_4 알킬일 수 있고, p , q 및 r 각각은 독립적으로 1 내지 5의 정수이다.

[0112]

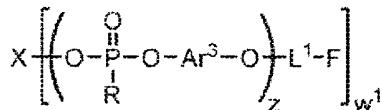
분자의 개수(w)는 분자화제로부터 유도된 단위의 개수에 직접 비례할 수 있고, 약 2 내지 약 20의 임의의 정수일 수 있다. 일부 구현예에서, n 은 3 초과, 5 초과, 또는 10 초과의 정수 또는 이들 범위 내의 임의의 값일 수 있고, 다른 구현예에서, n 은 약 5 내지 약 20, 약 5 내지 약 15, 약 5 내지 약 10, 또는 이들 범위 사이의 임의의 값들일 수 있다.

[0113]

특정 구현예의 반응성 고차분자형 포스포네이트는 B가 화학식 IX 또는 화학식 X를 갖는 구조를 가질 수 있다.

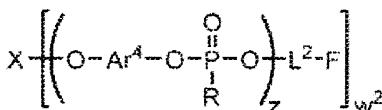
[0114]

[화학식 IX]



[0115]

[화학식 X]

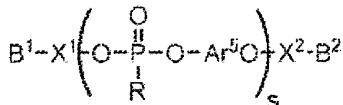


[0116]

[0117] 여기서, 각각의 Ar^3 및 Ar^4 는, 독립적으로, 방향족기이고, $-0-\text{Ar}^3-0-$ 및 $-0-\text{Ar}^4-0-$ 는 하나 이상의 선택적으로 치환된 아릴 고리를 갖는 디하이드록시 화합물, 예컨대 비제한적으로 레소르시놀, 하이드로퀴논, 및 비스페놀, 예컨대 비스페놀 A, 비스페놀 F 및 4,4'-비페놀, 페놀프탈레인, 또는 페놀프탈레인 유도체, 4,4'-티오디페놀, 4,4'-설포닐디페놀, 1,1-비스-(4-하이드록시페닐)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산, 또는 이들의 조합으로부터 유도될 수 있으며, 각각의 L^1 및 L^2 는, 독립적으로, 공유결합, 또는 단일 아릴기, 비아릴기, 트리아릴기, 테트라아릴기 등을 포함하는 아릴 또는 헤테로아릴기이고, R 은 C_{1-20} 알킬, C_{2-20} 알켄, C_{2-20} 알킨, C_{5-20} 사이클로알킬, 또는 C_{6-20} 아릴일 수 있으며, z 는 1 내지 약 30, 1 내지 약 20, 1 내지 약 10, 또는 2 내지 약 5의 정수, 또는 이들 범위 사이의 임의의 정수이고, 각각의 w^1 및 w^2 는, 독립적으로, 1 내지 5이다. X 는 상기 임의의 분자화제로부터 유도될 수 있다. 일부 구현예에서, 개별 B 중의 X는 동일한 문자일 수 있으므로, 화학식 VII와 화학식 VII의 구조를 가진 분자들은 동일한 분자화제(X) 문자로부터 연장될 수 있다. 특정 구현예에서, X는 위에 상기 화학식 VIII의 트리아릴포스페이트일 수 있다. 다른 구현예에서, 화학식 XI, 화학식 XII 또는 화학식 XIII에 예시된 바와 같이 2개 이상의 X가 연결될 수 있다.

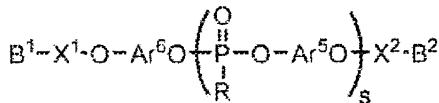
[0118]

[화학식 XI]



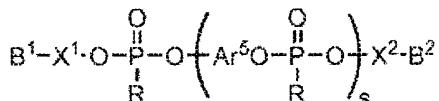
[0119]

[0121] [화학식 XII]



[0122]

[0123] [화학식 XIII]

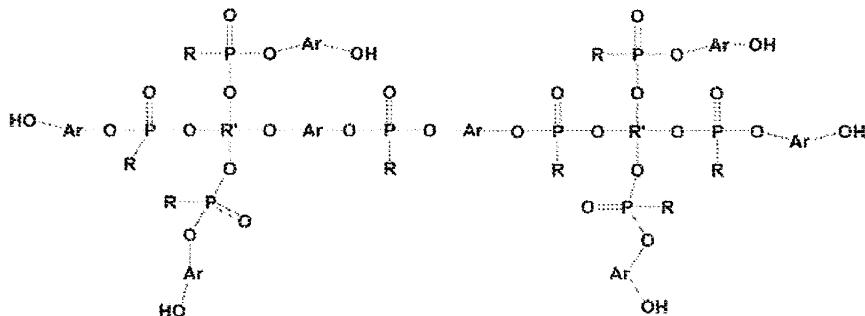


[0124]

[0125] 여기서, 각각의 B^1 및 B^2 는, 독립적으로, 상기 고차분지형 중합체이고, 각각의 X^1 및 X^2 는, 독립적으로, 상기 분지화제이며, 각각의 Ar^5 및 Ar^6 는, 독립적으로, 방향족기이고, $-O-Ar^5-O-$ 및 $-O-Ar^6-O-$ 는 하나 이상의 선택적으로 치환된 아릴 고리를 갖는 디하이드록시 화합물, 예컨대 비제한적으로 레소르시놀, 하이드로퀴논, 및 비스페놀, 예컨대 비스페놀 A, 비스페놀 F 및 4,4'-비페놀, 페놀프탈레인, 또는 페놀프탈레인 유도체, 4,4'-티오디페놀, 4,4'-설포닐디페놀, 1,1-비스-(4-하이드록시페닐)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산, 또는 이들의 조합으로부터 유도될 수 있으며, 각각의 R은 위에서 정의된 바와 같고, s는 1 내지 약 30, 1 내지 약 20, 1 내지 약 10, 또는 2 내지 약 5의 정수, 또는 이들 사이의 임의의 정수이다. 다양한 구현예에서, 개별적인 반응성 고차분지형 올리고머는 올리고머의 일부분이 화학식 I, 및 VIII 내지 XIII 중 임의의 것일 수 있는 구조를 가질 수 있다. 따라서, 구현예는 위에서 제공된 화학식들의 임의의 조합을 가진 반응성 고차분지형 올리고머를 포함한다. 다른 구현예에서, 반응성 고차분지형 올리고머는 위에서 제시된 화학식들 중 실질적으로 1개 또는 2개의 구조로 구성될 수 있다. 예를 들어, 고차분지형 올리고머는 화학식 IX의 분자들을 가진 화학식 XI의 구조에 의해 연결된 분자화제(X)로부터 유도된 2개의 단위로 구성될 수 있거나, 고차분지형 올리고머는 구조 화학식 IX의 분자들을 가진 화학식 XI 및 XIII의 구조에 의해 연결된 3 또는 4종의 분자화제로 구성될 수 있다. 물론 위에서 언급한 바와 같이, 화학식들의 임의의 조합이 가능하며, 반응성 단일 고차분지형 올리고머에 존재할 수 있다.

[0126]

본 발명의 반응성 고차분지형 올리고머의 대표적 예시를 이하에 제공하였다:



[0127]

[0128] 여기서, Ar은 아릴 또는 헤테로아릴기이고, R은 C₁-C₄ 알킬기 또는 아릴기이며, 그리고 R'은 분지화제로부터 유도된 알킬 또는 방향족기이다.

[0129]

일부 구현예에서, 고차분지형 올리고포스포네이트, 랜덤 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 에스테르), 및 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)의 분자량(폴리스티렌 보정에 기초한 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된 중량 평균 분자량) 범위는 약 500 g/몰 내지 약 18,000 g/몰 또는 이 범위 내의 임의의 값일 수 있다. 다른 구현예에서, 분자량 범위는 약 1500 g/몰 내지 약 15,000 g/몰, 약 3000 g/몰 내지 약 10,000 g/몰, 또는 이들 범위 내의 임의의 값일 수 있다. 또 다른 구현예에서, 분자량 범위는 약 700 g/몰 내지 약 9000 g/몰, 약 1000 g/몰 내지 약 8000 g/몰, 약 3000 g/몰 내지 약 4000 g/몰, 또는 이들 범위 내의 임의의 값일 수 있다.

[0130]

고차분지형 올리고머 포스포네이트, 랜덤 또는 블록 코-올리고(포스포네이트 카보네이트), 및 코-올리고(포스포네이트 에스테르)의 포스포네이트 및 카보네이트 함량은 구현예들 간에 다를 수 있고, 구현예들은 포스포네이트 및/또는 카보네이트 함량 또는 포스포네이트 및/또는 카보네이트 함량의 범위에 의해 제한되지 않는다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 코-올리고(포스포네이트 카보네이트) 또는 코-올리고(포스포네이트 에스테르)는 총 올리-

고며의 약 2 중량% 내지 약 12 중량%, 2 중량% 내지 약 10 중량%, 또는 10 중량% 미만의 인 함량을 가질 수 있다.

[0131] 다양한 구현예의 반응성 고차분지형 올리고머는 공지된 적정(titration) 방법에 의해 측정된 분자 말단의 총 수를 기준으로 약 40% 초과 또는 약 50% 초과의 반응성 말단기를 가질 수 있다. 특정 구현예에서, 반응성 고차분지형 올리고머는 적정 방법에 의해 측정된 분자 말단의 총 수를 기준으로 약 75% 초과 또는 90% 초과의 반응성 말단기를 가질 수 있다. 추가의 구현예에 있어서, 반응성 고차분지형 올리고머는 분자 말단의 총 수를 기준으로 약 40% 내지 약 98%의 반응성 말단기, 약 50% 내지 약 95%의 반응성 말단기, 또는 약 60% 내지 약 90%의 말단기를 가질 수 있다. 위에서 언급한 바와 같이, 개별 분자 말단은 1개 초과의 반응성 말단기를 가질 수 있다. 따라서, 일부 구현예에서, 반응성 고차분지형 올리고머는 100% 초과의 반응성 말단기를 가질 수 있다. 위에서 언급한 바와 같이, 용어 "반응성 말단기"는 다른 화학적 모이어티와 반응할 수 있는 분자 말단의 임의의 화학적 모이어티를 설명하는 데 사용된다. 다수의 반응성 작용기가 당업계에 공지되어 있고 본 발명에 포함된다. 특정 구현예에서, 반응성 말단기는 하이드록실, 에폭시, 비닐, 또는 이소시아네이트기일 수 있다.

[0132] 직쇄형 및 고차분지형 올리고포스포네이트를 포함하는 다양한 구현예의 올리고머 포스포네이트는 고분자량 및/ 또는 좁은 분자량 분포(즉, 낮은 다분산도)를 나타낼 수 있다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 올리고머 포스포네이트는 n_{rel} 또는 GPC로 측정했을 때 약 1,000 g/몰 내지 약 18,000 g/몰의 중량 평균 분자량(M_w)을 가질 수 있고, 다른 구현예에서 올리고머 포스포네이트는 n_{rel} 또는 GPC로 측정했을 때 약 1,000 내지 약 15,000 g/몰의 M_w 를 가질 수 있다. 이러한 구현예에서 수 평균 분자량(M_n)은 약 1,000 g/몰 내지 약 10,000 g/몰, 또는 약 1,000 g/몰 내지 약 5,000 g/몰일 수 있고, 특정 구현예에서 M_n 은 약 1,200 g/몰 초과일 수 있다. 이러한 올리고머 포스포네이트의 좁은 분자량 분포(즉, M_w/M_n)는 일부 구현예에서 약 1 내지 약 7일 수 있고, 다른 구현예에서 약 1 내지 약 5일 수 있다. 또 다른 구현예에서, 코-올리고(포스포네이트 카보네이트)는 약 1.01 내지 약 1.20의 상대점도(n_{rel})를 가질 수 있다. 이론에 얹매이지 않고, 올리고머 포스포네이트의 비교적 높은 분자량 및 좁은 분자량 분포는 우수한 특성 조합을 부여할 수 있다. 예를 들어, 구현예들의 올리고머 포스포네이트는 난연성이 매우 높고, 우수한 가수분해 안정성을 나타내며, 이하에 기재된 것들과 같은 중합체 조성물을 생성하기 위하여 올리고머 포스포네이트와 조합된 중합체에 이러한 특징들을 부여할 수 있다. 또한, 구현예의 올리고머 포스포네이트는, 일반적으로, 예를 들어, 양호한 열적 및 기계적 특성을 포함하는 우수한 가공 특성 조합을 나타낸다.

[0133] 본 중합체 조성물에 첨가된 포스포네이트 올리고머, 폴리포스포네이트 또는 코폴리포스포네이트의 양은 범위 내에서 달라질 수 있다. 예를 들어, 구현예의 조성물은 전체 중합체 조성물을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 30 중량%, 약 1 중량% 내지 약 20 중량%, 약 1 중량% 내지 약 15 중량%, 약 1 중량% 내지 약 10 중량%, 또는 약 1 중량% 내지 약 5 중량%, 또는 이들 범위에 의해 포함된 임의의 개별값 또는 범위를 포함할 수 있다. 그 양은 중합체의 성질, 포스포네이트 성분의 유형, 및 사용되는 할로겐화 화합물의 유형에 따라 달라진다.

[0134] 일부 구현예에서, 중합체 조성물은 상기 포스포네이트 성분에 추가로 또는 그 대신에 사용되는 인 함유 난연제를 포함할 수 있다. 예를 들어, 무기 포스페이트, 불용성 암모늄포스페이트, 유기 포스페이트 및 포스포네이트, 할로포스페이트, 예컨대 클로로포스페이트 및 브로모포스페이트, 할로포스포네이트, 예컨대 클로로포스포네이트, 및 브로모포스포네이트, 산화포스핀, 포스피네이트염, 및 적린과 같은 당업계에 공지된 다양한 인 함유 난연제를 본 발명의 중합체 조성물에 혼입시킬 수 있다. 포스포네이트 성분 대신 사용할 경우, 인 함유 난연제는 전체 중합체 조성물을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 30 중량%, 약 1 중량% 내지 약 20 중량%, 약 1 중량% 내지 약 15 중량%, 약 1 중량% 내지 약 10 중량%, 또는 약 1 중량% 내지 약 5 중량%, 또는 이들 범위에 의해 포함되는 임의의 개별값 또는 범위일 수 있다. 인 함유 성분이 상기 포스포네이트 성분에 추가로 사용되는 구현예에서, 인 함유 성분은 전체 중합체 조성물을 기준으로 약 0.1 중량% 내지 약 30 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 15 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량% 또는 이들 예시 범위에 의해 포함되는 임의의 개별값 또는 범위일 수 있다.

[0135] 특정 구현예에서, 중합체 조성물은 약 1 중량% 내지 약 60 중량%의 할로겐화 화합물과 약 1 중량% 내지 약 30 중량%의 포스포네이트 올리고머, 폴리포스포네이트, 또는 코폴리포스포네이트를 포함할 수 있으며, 할로겐화 화합물과 포스포네이트 성분의 총량은 중합체 조성물의 약 20 중량% 내지 약 98 중량%일 수 있다. 다른 구현예에서, 중합체 조성물은 약 5 중량% 내지 약 25 중량%의 할로겐화 화합물, 약 1 중량% 내지 약 20 중량%의 포스포네이트 성분을 포함할 수 있으며, 할로겐화 화합물과 포스포네이트 성분의 총량은 중합체의 약 40 중량% 내지 약 94 중량%일 수 있다. 다른 구현예에서, 중합체 조성물은 약 10 중량% 내지 약 25 중량%의 할로겐화 화합물,

약 1 중량% 내지 약 10 중량%의 포스포네이트 성분 및 약 55 중량% 내지 약 89 중량%의 기본 중합체, 예컨대 열가소성 중합체 또는 열경화성 중합체를 포함할 수 있다. 이러한 예시적 조성물 각각은 기본 중합체, 할로겐화화합물 및 포스포네이트 성분 외에도 추가적인 보조제 및 첨가제를 포함할 수 있고, 성분 전체를 합쳐 총 100 중량%의 조성물이 된다.

[0136] 일부 구현예에서, 상기 중합체 조성물은 금속 수산화물 또는 금속 산화물 수산화물을 더 포함할 수 있다. 금속 수산화물 또는 금속 산화물 수산화물은 수산화알루미늄, 수산화베릴륨, 수산화코발트, 수산화구리, 수산화퀴륨, 수산화금, 수산화철, 수산화마그네슘, 수산화수은, 수산화니켈, 수산화주석, 수산화우라닐, 수산화아연, 수산화지르코늄, 수산화갈륨, 수산화납, 수산화탈륨, 알칼리 토금속 수산화물, 니켈 철 수산화물, 금속 산화물 수산화물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 본 발명의 조성물 내에 포함된 금속 수산화물 또는 금속 산화물 수산화물의 양은 다를 수 있고, 전체 중합체 조성물을 기준으로 약 0.1 중량% 내지 약 60 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 30 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량%, 또는 이들 예시 범위에 의해 포함되는 임의의 개별값 또는 범위일 수 있다. 그 양은 중합체의 성질, 사용되는 할로겐화화합물의 유형, 사용되는 포스포네이트 올리고머, 폴리포스포네이트 또는 코폴리포스포네이트 유형, 및 사용되는 금속 수산화물 또는 금속 산화물 수산화물의 유형에 따라 달라진다.

[0137] 일부 구현예에서, 조성물은 질소 함유 첨가제, 예컨대 멜라민, 멜라민 유도체, 멜라민염 또는 이들의 조합, 예를 들어, 멜라민 시아누레이트를 포함할 수 있다. 질소 함유 첨가제의 양은 전체 중합체 조성물을 기준으로 약 0.1 중량% 내지 약 30 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 15 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량% 또는 이들 예시 범위에 의해 포함되는 임의의 개별값 또는 범위일 수 있다.

[0138] 상기 중합체 조성물은 추가 첨가제, 예컨대 충전제, 윤활제, 계면활성제, 유기 바인더, 고분자 바인더, 가교제 또는 사슬증량제, 커플링제, 적하방지제, 예컨대 플루오로중합체, 열 및 광 안정제, 정전기방지제, 산화방지제, 조핵제, 카보디이미드, 착색제, 잉크, 염료, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 추가 첨가제는 UV 흡수제 및 광 안정제, 2-(2, '-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 2-하이드록시벤조페논, 선택적으로 치환된 벤조산의 에스테르, 아크릴레이트, 니켈화합물, 입체장애아민, 옥살산 디아미드, 금속 비활성화제, 포스파이트, 포스포나이트, 과산화물을 파괴하는 화합물, 염기성 공안정제(basic costabilizer), 조핵제, 보강제, 가소제, 유화제, 안료, 형광증백제(optical brightener), 정전기방지제, 발포제, 또는 이들의 조합을 더 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 중합체 조성물은, 예를 들어, 탄소섬유, 유리섬유, 유리비드, 또는 미네랄, 예컨대 초크, 및 적하방지제, 예컨대 폴리테트라플루오로 에틸렌 또는 유사한 플루오로중합체(예: [®] 테플론 제품)와 같은 하나 이상의 보강재를 원하는 효과를 나타내는 것으로 알려진 양으로 포함할 수 있다.

[0139] 중합체 조성물은 입상체 혼합물, 용융 혼합물일 수 있거나, 용융 혼합물을 고형화하여 얻어진 성형 제품일 수 있다. 고형화된 용융 혼합물은 성형 부품, 시트 또는 필름의 형태일 수 있다. 입상체 혼합물은 중합체 수지를 할로겐화화합물, 및 포스포네이트 성분과 혼합하여 제조할 수 있다. 입상체 혼합물, 용융 혼합물, 및 성형 제품은 금속 수산화물 또는 금속 산화물 수산화물, 질소 함유 화합물 및 인 함유 화합물 외에도, 추가 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0140] 일부 구현예는 적어도 하나의 할로겐화화합물과 적어도 하나의 포스포네이트 성분 또는 인 함유 첨가제를 포함하는 난연성 혼합물에 관한 것이다. 특정 구현예에서, 이러한 난연성 혼합물은 금속 수산화물 또는 금속 산화물 수산화물, 질소 함유 화합물 및 인 함유 화합물 외에도 추가 첨가제를 더 포함할 수 있다. 난연성 혼합물은 열가소성 및 열경화성 중합체 수지를 포함하는 다양한 기본 중합체에 난연성을 제공하기 위해 사용할 수 있다.

[0141] 추가 구현에는 상기 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 성분들을 혼합하는 여러 가지 가능한 방법이 있으며, 각 성분의 첨가 순서는 원하는 혼합 공정과 양립할 수 있는 임의의 순서일 수 있다.

[0142] 일부 구현예에서, 할로겐화화합물과 포스포네이트 성분, 및 선택적으로 금속 수산화물 또는 금속 산화물 수산화물, 질소 함유 화합물, 인 함유 화합물 및/또는 추가 첨가제를 중합체에 혼입하는 방법은 제1 단계에서 모든 구성 성분을 분말 및/또는 펠릿 형태로 믹서에서 사전 혼합하는 단계를 포함할 수 있고, 이후 제2 단계에서는, 배합 어셈블리의 중합체 용융물에서 재료를 균질화할 수 있다. 제1 단계에서 충전제와 같은 추가 재료들을 첨가 및 혼합할 수도 있다. 용융물은 압출물의 형태로 뽑아져, 냉각되고 펠릿화될 수 있다. 다른 구현예에서, 할로겐화화합물과 포스포네이트 성분, 및 선택적으로 금속 수산화물 또는 금속 산화물 수산화물, 질소 함유 화합물, 인 함유 화합물 및/또는 추가 첨가제를 중합체에 혼입하는 방법은, 할로겐화화합물, 및 포스포네이트 성분을 계량 시스템을 통해 임의의 원하는 순서로 배합 어셈블리에 직접 도입하는 단계를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 포스포네이트 성분, 및 포함되는 경우, 추가의 충전제, 또는 성분들은 압출 공정의 끝 부분에 첨가될 수

있다.

[0143] 할로겐화 화합물과 포스포네이트 성분, 및 선택적으로 금속 수산화물 또는 금속 산화물 수산화물, 질소 함유 화합물, 인 함유 화합물 및/또는 추가 첨가제를 혼입하는 다른 방법은, 배합비가 다른 펠릿을 제조하는 단계, 펠릿을 특정 비율로 혼합하는 단계, 및 얻어진 펠릿으로부터 특정 배합비를 갖는 제품을 성형하는 단계를 포함할 수 있고, 공정은 성형기에 성분들을 직접 공급하는 단계를 포함한다. 성형된 제품에 사용될 난연제 조성물의 제조 동안 중합체 수지와 기타 성분의 입상체를 혼합하고 용융-혼련하는 것이 기타 성분들의 분산을 증가시키기 데 유리할 수 있다.

[0144] 통상적인 방법, 예컨대 압출성형, 사출성형 또는 압착성형을 사용하여 중합체 조성물을 용융-혼련하여 제품을 성형할 수 있다.

[0145] 본 중합체 조성물은 다양한 제조 물품, 예를 들어 섬유, 필름, 시트, 성형품 등에 혼입될 수 있다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 본 중합체 조성물은, 포장 재료, 및 전기, 기계 및 자동차 어셈블리 또는 부품용 하우징으로서, 전기 또는 전자 장치 또는 부품, 기계 장치 또는 부품, 자동차 장치 또는 부품의 성분들 또는 하위 어셈블리에 혼입될 수 있다. 다른 구현예에서, 난연성 조성물은 전기 와이어 또는 케이블, 예를 들어 도선, 예컨대 구리 와이어 또는 백금 와이어의 피복, 송전선 또는 과전송선(wave-transmission wire), 예컨대 광섬유 케이블의 피복 등에 사용될 수 있다. 다른 구현예에서, 수지 조성물은 전기 와이어에 대한 적절한 부착성을 가질 수 있다. 와이어 또는 케이블을 피복하는 방법은 제한되지 않으며, 예를 들어, 압출성형 또는 가압처리와 같은 일반적인 피복 방법을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 와이어 또는 케이블은 시트- 또는 필름-유사 수지 조성물들 사이에 와이어를 유지하면서 전기 와이어를 가압처리하여 제조할 수 있다. 본원에 기재된 열가소성 및 열경화성 조성물은 또한, 컴퓨터, 프린터, 모뎀, 랩탑 컴퓨터, 휴대전화, 비디오게임기, DVD 플레이어, 스테레오, 및 유사한 물품을 포함할 수 있는 가전 제품을 제조하는 데 사용되는 매우 다양한 전자 부품의 제조에 유용할 수 있다.

[0146] 실시예

[0147] 본 발명은 바람직한 특정 구현예를 참조하여 상당히 상세하게 기술되었지만, 다른 형태도 가능하다. 따라서, 첨부된 청구범위의 사상과 범위는 상세한 설명 및 본 명세서 내에 포함된 바람직한 형태로 제한되지 않아야 한다. 이하의 비제한적인 예를 참조하여 본 발명의 다양한 양태를 설명한다. 이하의 실시예는 단지 예시의 목적을 위한 것이며 임의의 방식으로 본 발명을 제한하는 것으로 해석되지 않아야 한다.

[0148] 재료:

[0149] PET - 0.65의 IV를 갖는 폴리에틸렌 테레프탈레이트

[0150] PET - 0.89의 IV를 갖는 폴리에틸렌 테레프탈레이트

[0151] PBT - 폴리부타디엔 테레프탈레이트, 울트라듀어(Ultradur) B4520(BASF)

[0152] HP-1030 - 브롬화 폴리스티렌(Albemarle)

[0153] BT-93W - 에틸렌비스테트라브로모프탈리미드(Albemarle)

[0154] ATO(Great Lakes)

[0155] 노피아(Nofia)[®] HM1100 및 OL5000(약 10~11 wt%의 P-폴리포스포네이트 및 포스포네이트올리고머(FRX Polymers[®]))

[0156] 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) - 미세분말 6C(DuPont)

[0157] 이가녹스(Irganox)B900 및 이가녹스 1010(BASF)

[0158] 유리섬유 - HP3730(PPG Industries)

[0159] 엑솔리트(Exolit) OP 1240 - 알루미늄 포스파네이트(P 함량 23.3~24 wt%) (Clariant)

[0160] 방법:

[0161] 27 밀리미터 이축 압출기(TSE)를 사용하여 열가소성 재제의 다양한 조성물들을 배합하였다. PET 조성물은 모두 0.3%의 폴리테트라플루오로에틸렌을 함유하였다. PET를 배합할 때, 압출기의 온도 프로파일은 공급 블록에서

220°C에서 시작하여 PET의 점도 및 등급에 따라 최종 구역에서 255~275°C까지 점차적으로 증가시켰다. 배합은 약 100 rpm의 스크류 속도로 25 lbs/시간에서 수행하였다. PET와 HM1100은 공급 호퍼에 넣기 전에 미리 건조하고 혼합하였다.

[0162] 적절한 건조 후, 250°C 내지 275°C의 온도를 갖는 사출성형기에서 PET 성형 조성물을 가공하여 각 시험 시편을 제조하였다.

[0163] GF PBT의 경우, 배합과 사출 성형 모두에서 설정 온도는 220~255°C의 프로파일을 갖는다.

[0164] UL94: UL94 시험 프로토콜에 따라 FR 성능에 대해 모든 샘플을 시험하였다. 샘플이 V0, V1 또는 V2 등급에 적합하지 않은 경우, NR(등급 없음)을 부여하였다.

[0165] 비교예 1 및 2

[0166] 브롬화 폴리스티렌과 삼산화안티몬(ATO)을 난연성 첨가제인 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)수지에 혼입하였다. 비교예 1은 2 wt%의 ATO와 15 wt%의 브롬화 폴리스티렌을 포함하였고, 0.4 mm에서의 V0 성능을 제공하지 않았다 (표 1). 비교예 2는 5 wt%의 ATO와 15 wt%의 브롬화 폴리스티렌을 포함하여 통상적인 제제들에서 일반적인 1/3의 ATO/브롬화 난연제 비율을 제공하였다. 이 혼합물은 0.4 mm에서 V0 난연성을 나타낸다.

[0167] 실시예 1

[0168] 실시예 1은 15 wt%의 브롬화 폴리스티렌, 1 wt%의 ATO 및 1 wt%의 노피아 HM1100, 폴리포스포네이트를 포함하였다. 따라서, 비교예 1에서 사용된 ATO의 절반이 포스포네이트 중합체로 대체되었다. 난연성이 비교예 1보다 실시예 1에서 개선되었으며, 여기서 실시예 1은 비교예 1에서 보다 실질적으로 더 적은 수의 화염 적하(flamming drip)를 나타내었고, 실시예 1의 최초 연소 동안 적하는 전혀 없었다. 그러므로, 폴리포스포네이트는 주 FR 성분으로서 브롬화 폴리스티렌을 함유한 PET에서 양호한 난연성을 제공하면서 ATO의 적어도 일부를 대체할 수 있다.

[0169] 실시예 2

[0170] 실시예 2는 15 wt%의 브롬화 폴리스티렌, 6 wt%의 노피아 HM1100(폴리포스포네이트)을 포함하였다. 놀랍게도, 이 중합체 조성물은 0.4 mm에서 V0 UL 94 등급을 나타내었다. 또한, 노피아 HM1100을 ATO 대신 사용했을 때 화염 소멸 시간(flame out time)이 감소하였다. 따라서, 폴리포스포네이트가 사용된 조성물의 FR 성능은 할로겐화 난연제에 대한 주요 상승제로서 널리 받아들여지고 사용되는 ATO를 함유한 조성물의 FR 성능보다 훨씬 더 강력하였다. 표 1의 데이터는 포스포네이트가 비슷하거나 향상된 난연성을 전달하면서 브롬화 화합물이 주요 FR 첨가제로서 사용되는 PET 조성물에서 ATO를 부분적으로 또는 전체적으로 대체할 수 있음을 입증하였다.

[0171] 비교예 3 내지 6 및 실시예 3

[0172] IV로 표시되는 상이한 문자량의 PET를 추가로 시험하기 위해 다른 세트의 실험을 수행하였다. 비교예 3과 4는 브롬화 폴리스티렌만을, 즉 어떤 상승제도 없이 함유하였다. 0.4 mm에서의 V2 등급만을 얻을 수 있었다. 예상한 바와 같이, 15 wt%의 브롬화 PS를 함유한 제제에 5 wt%의 ATO를 첨가(비교예 5)하는 것은 FR를 활성화하여 화염 소멸 시간을 줄이고 화염 적하 발생을 방지하였다. 따라서, 0.4 mm에서 V0 등급을 이 제제에 부여하였다. 동량의 인 함유 난연성 첨가제, 예컨대 엑솔리트 OP1240, 포스피네이트 염이 ATO 대신 사용된 경우(비교예 6), 조성물이 화염 적하를 나타내었기 때문에 0.4 mm에서의 V2 등급만 얻을 수 있었다. 난연성에 대한 최신 기술에서 인 함유 난연제가 할로겐화 FR에 대해 상승제로서 ATO를 대체할 수 있는 것 또한 예상되지 않았다. 그러나, 비교예 5의 ATO를 동일한 양의 폴리포스포네이트로 대체했을 때(실시예 3), 또한 0.4 mm에서의 V0 등급을 얻었다. ATO가 사용된 비교예 5와 비교하여 실시예 3은 더 적은 적하를 나타내었기 때문에 보다 더 강력하였다. 실시예 6에서 사용된 노피아 HM1100 중의 인 함량이 엑솔리트 OP1240의 인 함량보다 훨씬 더 적은 것에 주목해야 한다. 따라서, 인의 양은 그 자체로 향상된 효과를 결정하는 것이 아니라 포스포네이트 성분의 화학적 성질을 결정한다. 이러한 데이터는 또한, 원하는 난연성을 얻기 위해 ATO 중합체 수지를 함유한 할로겐화 난연제를 대체하는 데 있어서 폴리포스포네이트의 예상 외의 반응성과 독특함을 증명하였다.

[0173] 비교예 7 내지 10 및 실시예 4 내지 7

[0174] 표 3은 브롬화 난연성 첨가제를 함유한 유리 충전 PBT 조성물에서 폴리포스포네이트의 효과를 나타낸 것이다. 비교예 7과 8은, 예상된 바와 같이, 할로겐화 FR 또는 포스포네이트만을 사용하는 것이 0.8 mm에서 V0 등급을 얻는데 충분하지 않은 것을 나타내고 있다. 실제로, 샘플은 심지어 자기소화(self-extinguish)하지도 않았다.

비교예 9와 10은 0.8 mm에서 V0 등급을 얻는데 있어서 15 wt%의 브롬화 첨가제 BT-93W와 함께 5 wt%의 ATO량의 상승 효과를 보여준다. 2.5 wt%의 ATO량은 충분하지 않았다. 놀랍게도, 2.5 wt%의 폴리포스포네이트를 첨가(실시예 4)하면 0.8 mm에서의 V0 등급을 다시 얻을 수 있었다. 실시예 5와 6은 ATO 없이 15 wt% 할로겐화 FR의 상대적으로 낮은 적재에서, 폴리포스포네이트를 최대 7 wt% 사용했을 때 V2 등급만이 얻어질 수 있는 것을 보여준다. 그러나, 실시예 7은 BT-93W의 적재량이 15%에서 20%로 증가하면 폴리포스포네이트와 BT-93W 조합(ATO 없음) 단독으로 다시 0.8 mm에서 V0 등급이 얻어지는 것을 보여준다. 표 3의 데이터는 할로겐화 화합물이 주요 FR 첨가제로서 사용될 때 폴리포스포네이트가 (부분적으로) ATO를 대체할 수 있고 GF PBT 조성물에서 유사한 난연성을 전달하는 것을 증명하였다. 각각의 중합체 시스템은 할로겐화 FR과 포스포네이트의 양과 비율에 대한 자체 최적화를 필요로 할 것이다.

표 1

브롬화 폴리스티렌을 함유한 PET(IV 0.64) 조성물에서 폴리포스포네이트의 효과

| | 비교예 1 | 비교예 2 | 실시예 1 | 실시예 2 |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|
| PET, IV 0.64[wt%] | 82.7 | 79.7 | 82.7 | 78.7 |
| 브롬화 PS (HP 1030)[wt%] | 15 | 15 | 15 | 15 |
| 삼산화안티몬[wt%] | 2 | 5 | 1 | |
| 노피아 HM1100[wt%] | | | 1 | 6 |
| 0.4 mm에서의 UL 94 | V2 | V0 | V2 | V0 |
| t1 최대, 초 | 3 | 1 | 1 | 1 |
| t2 최대, 초 | 1 | 5 | 1 | 1 |
| t1 + t2 전체, 초 | 14 | 16 | <10 | <10 |
| 전체 적하물/점화 적하물, 1차 | 3/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 |
| 전체 적하물/점화 적하물, 2차 | 15/10 | 4/0 | 6/3 | 8/0 |
| 전체 적하물/점화 적하물 | 18/11 | 4/0 | 6/3 | 8/0 |
| 1.6 mm에서의 UL 94 | | V0 | V0 | V0 |
| t 최대, 초 | | 7 | 1 | 1 |
| t1 + t2 전체, 초 | | 16 | 10 | 10 |
| 전체 적하물/점화 적하물 | | 0/0 | 0/0 | 1/0 |

위의 모든 조성물은 0.3% PTFE를 포함한다.

표 2

브롬화 폴리스티렌을 함유한 PET(IV 0.89) 조성물에서 폴리포스포네이트의 효과

| | 비교 예 3 | 비교 예 4 | 비교 예 5 | 비교 예 6 | 실시 예 3 |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| PET, IV 0.89 [wt%] | 84.7 | 79.7 | 79.7 | 79.7 | 79.7 |
| 브롬화 PS (HP 1030)[wt%] | 15 | 20 | 15 | 15 | 15 |
| 삼산화안티몬[wt%] | | | 5 | | |
| 노피아 HM1100 [wt%] | | | | | 5 |
| 엑솔리트 1240 [wt%] | | | | 5 | |
| 0.4 mm에서의 UL 94 | V2 | V2 | V0 | V2 | V0 |
| <i>t₁</i> 최대, 초 | 3 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| <i>t₂</i> 최대, 초 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| <i>t₁ + t₂</i> 전체, 초 | 18 | 10 | <10 | 10 | <10 |
| 전체 적하물/점화 적하물, 1차 | 5/5 | 1/0 | 0/0 | 5/5 | 0/0 |
| 전체 적하물/점화 적하물, 2차 | 13/13 | 8/5 | 17/0 | 10/10 | 7/0 |
| 전체 적하물/점화 적하물 | 18/18 | 9/5 | 17/0 | 15/15 | 7/0 |

위의 모든 조성물은 0.3% PTFE를 포함한다.

[0176]

표 3

에틸렌비스테트라브로모프탈리미드(BT-93W)를 함유한 GF PBT 조성물에서 폴리포스포네이트의 효과

| | 비교 예 7 | 비교 예 8 | 비교 예 9 | 비교 예 10 | 실시 예 4 | 실시 예 5 | 실시 예 6 | 실시 예 7 |
|--|--------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|--------|
| PBT[wt%] | 54.1 | 56.6 | 54.1 | 56.6 | 54.1 | 54.1 | 52.1 | 49.1 |
| 유리섬유 [wt%] | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| BT-93W[wt%] | 20 | | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 20 |
| ATO[wt%] | | | 5 | 2.5 | 2.5 | | | |
| 노피아 HM1100[wt%] | | 20 | | | 2.5 | 5 | 7 | 5 |
| 모듈러스, MPa | | | 7800 | 8200 | 7700 | 7600 | 7700 | 8000 |
| 파단시 EB, % | | | 2.06 | 1.89 | 2.02 | 1.86 | 1.57 | 1.34 |
| TS, MPa | | | 100 | 101 | 100 | 97 | 90 | 85 |
| 0.8 mm에서의 UL 94 | NR | NR | V0 | V2 | V0 | V2 | V2 | V0 |
| <i>t</i> 최대, 초 | >40 | >40 | 1 | 6 | 3 | 28 | 15 | 5 |
| <i>t₁ + t₂</i> 전체, 초 | 해당 없음 | 해당 없음 | 10 | 26 | 17 | 해당 없음 | 100 | 20 |
| 전체 적하물/점화 적하물 | 해당 없음 | 해당 없음 | 0/0 | 2/2 | 0/0 | 해당 없음 | 2/2 | 0/0 |
| 자기소화 | 없음 | 없음 | 있음 | 있음 | 있음 | 있음 | 있음 | 있음 |

위의 모든 조성물은 0.3 wt%의 이가녹스 B900, 이가녹스 1010 및 테플론을 포함한다.

[0177]