(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
C08G 79/02

(11) 공개번호 특2002-0053871
(43) 공개일자 2002년07월05일

(21) 출원번호 10-2002-7006463
(22) 출원일자 2002년05월21일
번역문 제출일자 2002년05월21일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2001/07735
(86) 국제출원출원일자 2001년09월06일
(87) 국제공개번호 WO 2002/24787
(87) 국제공개일자 2002년03월28일

(81) 지정국 국내특허 : 대한민국, 미국,
EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀랜드, 사이프러스, 터어키,

(30) 우선권주장 JP-P-2000-00288254 2000년09월22일 일본(JP)

(71) 출원인 도레이 가부시끼가이샤
히라이 가쯔히꼬
일본 103 도꾜도 쥬오꾸 니혼바시 무로마찌 2쪼메 2방 1고

(72) 발명자 다까니시,게이지로
일본520-3031시가껭구리따군리또쪼헤소3쪼메10방22고1504
구마가이,다꾸야
일본411-0033시즈오까껭미시마시분꼬쪼2쪼메12방6고도레이미시마료에프532
이시나베,료우이찌
일본520-0842시가껭오쯔시소노야마2쪼메15방1고세이엔료111

(74) 대리인 주성민
위혜숙

심사청구 : 없음

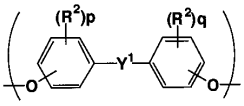
(54) 수지 조성물 및 그의 성형체

요약

본 발명은 고굴절율인 동시에 저분산 특성을 갖는 수지 조성물을 제공한다. 수지 조성물은 카르보네이트 잔기, 하기 화학식 1로 표시되는 포스폰산 잔기 및 하기 화학식 2로 표시되는 2가 페놀 잔기로 구성되어 있고, 포스폰산 잔기와 카르보네이트 잔기의 몰분률이 수학식 1을 만족한다.

< 화학식 1>

< 화학식 2>



< 수학식 1>

$$1 > (a)/\{(a) + (b)\} \geq 0.5$$

수학식 1에서, (a)는 포스폰산 잔기의 몰수를 나타내며, (b)는 카르보네이트 잔기의 몰수를 나타낸다.

색인어
포스폰산 잔기, 카르보네이트 잔기, 아베수, 위상차 필름, 광학 렌즈

명세서

기술분야

본 발명은 광학적으로 저분산인 동시에 고굴절율이며, 또한 난연성이 있는 수지 조성물과 이를 함유한 성형체에 관한 것이다.

배경기술

무색 투명재료는 광학렌즈, 기능성 광학 필름, 디스크 기판 등의 다양한 용도에 따라 여러가지 재료를 적용하지만, 헬스케어 및 일렉트로닉스 등의 급속한 발전으로 재료 자체에 요구되는 기능 및 성능도 점점 더 정밀하고 우수한 것을 요구하고 있다.

광학용 재료의 헬스케어 용도로서 안경 렌즈를 들 수 있지만 박형화, 경량화, 패션성과 같은 관점에서 활발한 재료 개발이 이루어지고 있으며, 최근에는 내충격성, 경량성 등의 이점으로 인해 시장의 90 %를 수지 렌즈가 차지하고 있다.

종래의 안경 렌즈용 수지는 CR39, 아크릴, 우레탄의 세가지로 크게 분류되며 저분산, 고굴절을 목표로 많은 수지가 개발되어 실용화되고 있다. 이들 수지는 모두 열경화성이므로 광학 렌즈로의 성형은 주형 중합을 사용할 수 있지만, 이 방법은 중합 시간이 길며 그 후의 어닐링 공정 등, 제조 비용이 높다는 문제점이 있다. 폴리카르보네이트와 같은 열가소성 수지를 렌즈에 적용하면 성형성이 바람직하고 열경화성 수지에 비해 현격하게 렌즈의 제조 비용을 낮출 수 있는 이점은 있지만 굴절율이 낮기 때문에 (1.58) 시력 교정을 위한 용도로서의 안경의 성능은 불충분하다. 또한 폴리카르보네이트 이상의 굴절율을 갖는 열가소성 수지도 널리 알려져 있지만 고분산성, 착색성 등의 문제가 있고, 광학 렌즈 용도에 적용하기에는 문제가 있었다.

한편, 폴리카르보네이트와 같은 무색 투명한 열가소성 수지는 일렉트로닉스 용도로도 널리 사용되고 있고, 위상차 필름 등의 광학 필름이나 디스크용 기판 등의 용도를 들 수 있다. 특히 위상차 필름은 반사형 컬러 액정 디스플레이의 콘트라스트를 결정하는 중요한 구성 부재 중 하나이지만 현재 사용되는 폴리카르보네이트(일본 특허공개 평4-204503호, 일본 특허공개 평9-304619호)는 충분한 파장 분산 특성을 갖고 있다고는 말할 수 없다. 반사형 액정 디스플레이의 고콘트라스트화를 위해서도 위상차 필름으로 사용하는 수지 필름의 파장 분산 특성의 향상이 하나의 기술 과제로 되어 있다.

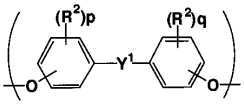
< 발명의 개시 >

본 발명은 무색 투명하고 고굴절, 저분산 등의 우수한 광학 특성을 갖는 수지 조성물 및 그의 성형체를 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위해서 이하의 구성을 갖는다. 즉, 카르보네이트 잔기, 하기 화학식 1로 표시되는 포스폰산 잔기 및 하기 화학식 2로 표시되는 2가 페놀 잔기로 구성되어 있고, 포스폰산 잔기와 카르보네이트 잔기의 몰분률이 수학식 1을 만족하는 것을 특징으로 하는 수지 조성물이다.

화학식 1

화학식 1 중에서, R^1은 유기기이고, X^1은 산소, 황 또는 셀레늄을 나타내고, 수지 조성물 중에 R^1 또는 X^1이 상이한 포스폰산 잔기를 2종 이상 포함할 수도 있다.

화학식 2



화학식 2 중에서, R^2는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 탄화수소기, 니트로기로 이루어진 군에서 선택되고, p, q는 p+q=0 내지 8의 정수이며, 탄화수소기는 탄소수 1 내지 20의 지방족기 및 방향족기로 이루어진 군에서 선택된다. Y^1은 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, 알킬렌기, 알킬리덴기, 시클로알킬렌기, 시클로알킬리덴기, 할로치환 알킬렌기, 할로치환 알킬리덴기, 페닐알킬리덴기, 카르보닐기, 술폰기, 지방족 포스핀옥시드기, 방향족 포스핀옥시드기, 알킬실란기, 디알킬실란기, 플루오렌기로 이루어진 군에서 선택된다. 수지 조성물 중에 R^2 또는 Y^1이 상이한 2가 페놀 잔기를 2종 이상 포함할 수도 있다.

수학식 1

$$1 > (a)/\{(a)+(b)\} \geq 0.5$$

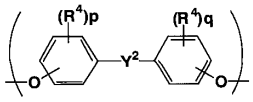
수학식 1 중에서, (a)는 포스폰산 잔기의 몰수를 나타내며, (b)는 카르보네이트 잔기의 몰수를 나타낸다.

또한, 본 발명은 하기 화학식 3으로 표시되는 포스폰산 잔기 및 하기 화학식 4로 표시되는 2가 페놀 잔기로 구성되어 있는 것을 특징으로 하는 수지 조성물에 관한 것이다.

화학식 3

화학식 3 중에서, R^3은 유기기를 나타내며, X^2는 황 또는 셀레늄을 나타내고, 수지 조성물 중에 R^3 또는 X^2가 상이한 포스폰산 잔기를 2종 이상 포함할 수도 있다.

화학식 4



화학식 4 중에서, R^4는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 탄화수소기, 니트로기로 이루어진 군에서 선택되고, p, q는 p+q=0 내지 8의 정수이며, 탄화수소기는 탄소수 1 내지 20의 지방족기 및 방향족기로 이루어진 군에서 선택된다.^{2}는 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, 알킬렌기, 알킬리덴기, 시클로알킬렌기, 시클로알킬리덴기, 할로치환 알킬렌기, 할로치환 알킬리덴기, 페닐알킬리덴기, 카르보닐기, 술폰기, 지방족 포스핀옥시드기, 방향족 포스핀옥시드기, 알킬실란기, 디알킬실란기, 플루오렌기로 이루어진 군에서 선택된다. 수지 조성물 중에 R^4 또는 Y^2가 상이한 2가 페놀 잔기를 2종 이상 포함할 수도 있다.

< 발명을 실시하기 위한 최량의 형태>

본 발명자들은 고굴절율이고 저분산인 열가소성 수지를 발견하고 예의 검토한 결과, 5가의 인 원자를 갖는 구조, 그 중에서도 포스폰산 구조를 중합체 주쇄에 도입함으로써 무색 투명하고 고굴절인 동시에 저분산인 열가소성 수지를 얻을 수 있는 것을 발견하게 되었다. 수학식 1은 포스폰산 잔기의 공중합분률을 표시한 수학식으로 즉, (a)는 화학식 1에 표시하는 포스폰산 잔기의 몰수이고, (b)는 카르보네이트 잔기의 몰수를 나타낸다. 화학식 1에 표시되는 포스폰산 잔기의 몰분률이 0.5 미만인 경우에는 중합체의 고굴절성이 발현하지 않으므로, 본 발명의 효과를 얻기 어렵다. 또한, 포스폰산 잔기의 몰분률의 바람직한 범위는 $[(a)/\{(a)+(b)\}] \geq 0.75$이다.

또한, 광학 물질의 광의 분산 정도를 나타내는 지표로는 일반적으로 아베수를 사용하며 다음 수학식 2에 의해서 산출된다.

수학식 2

$$\text{아베수}(\nu d) = (nd - 1)/(nf - nc)$$

여기에서, nd:d선 굴절율(파장 587.6 nm), nf:f선 굴절율(파장 656.3 nm), nc:c선 굴절율(파장 486.1 nm).

즉, 그 수치가 클수록 저분산인 것을 나타낸다.

인계 관능기를 함유한 수지는 여러가지가 알려져 있지만, 특히 포스폰산 에스테르기를 주쇄에 포함한 수지는 폴리포스포네이트라고 하며(K.S. Kim, J. Appl. Polym. Sci., 28, 1119(1983); Y. Imai et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 1, 419(1980); USP3719727), 난연 기능 등을 목표로 정력적인 연구가 행해지고 있다. 이들 공지된 폴리포스포네이트계 수지의 광학 특성이나 역학 특성 등의 제반 물성에 대해서는 상세한 지견이 없기 때문에 본 발명자들은

이들을 합성하여 물성 평가를 하였다. 결과적으로 이들 공지된 폴리포스포네이트계 수지는 저분자량체이기 때문에 역학 특성이 불충분하거나, 굴절율 및 광분산 특성이 불충분하였다. 본 발명자들은 이들 특성을 향상시켜 예의 검토한 결과 본 발명에 이르렀다. 또한, 본 발명자들은 본 발명의 수지를 함유하는 거트, 플레이트 또는 필름상 성형체는 우수한 난연성을 모두 구비하고 있는 것을 발견하였다.

또한 본 발명자들은 본 발명의 수지를 광학 이방체로 성형한 경우, 위상차 필름(별칭 위상차판, λ/4판, 또는 원편광판) 용도에서 우수한 복굴절/파장 분산 특성을 나타내는 것을 발견하였다. 일반적인 수지의 광학 이방체, 예를 들어 일축 연신한 필름에 광을 투과시킨 경우, 그 광의 파장이 짧을수록 복굴절율이 커지고 그 정도는 파장이 짧은 영역일수록 커지는 경향이 있다. 위상차 필름 용도에 있어서는 복굴절율과 파장의 관계에 대해서 다음 조건을 만족하는 것을 광학적으로 이상적이라고 말할 수 있다. 즉,

① 수백 마이크론 이하의 필름에서 충분한 크기의 복굴절율을 갖는 것.

② 이 때 복굴절율의 파장에 의한 변화가 일정한 것, 즉 복굴절율과 파장의 관계가 비례 관계(1차 관계)인 것.

이들 조건을 만족시키고 복굴절/파장 분산 특성이 상이한 2종의 광학 이방 필름을 조합시킴으로써 이상적인 위상차 필름을 제조할 수 있다.

본 발명자들은 본 발명의 수지를 제막하여 얻어진 필름을 연신함으로써 광학 이방체로 한 경우, 종래의 수지에 비해 복굴절과 파장의 관계가 더욱 1차 관계에 가까워지고 또한 이 본 발명의 연신 필름과 종래의 폴리알칸계 수지의 광학 이방 필름을 조합함으로써 우수한 파장 분산 특성을 갖는 위상차 필름을 얻을 수 있는 것을 발견하였다.

상기 화학식 1 또는 3으로 표시되는 화합물의 인 원자 상의 치환기 R^1 또는 R^3 의 구체예로는 페닐, 할로치환페닐, 메톡시페닐, 에톡시페닐, 에틸, 이소프로필, 시클로헥실, 비닐, 알릴, 벤질, 아미노알킬, 히드록시알킬, 할로치환 알킬, 알킬설파이드기 등을 들 수 있다. 또한 이들 화학식 1로 표시되는 포스폰산 잔기를 구성하는 포스폰산을 구체적으로 예시하면 메틸포스폰산, 에틸포스폰산, n-프로필포스폰산, 이소프로필포스폰산, n-부틸포스폰산, 이소부틸포스폰산, t-부틸포스폰산, n-펜틸포스폰산, 네오펜틸포스폰산, 시클로헥실포스폰산, 벤질포스폰산, 클로로메틸포스폰산, 디클로로메틸포스폰산, 브로모메틸포스폰산, 디브로모메틸포스폰산, 2-클로로에틸포스폰산, 1,2-디클로로에틸포스폰산, 2-브로모에틸포스폰산, 1,2-디브로모에틸포스폰산, 3-클로로프로필포스폰산, 2,3-디클로로프로필포스폰산, 3-브로모프로필포스폰산, 2,3-디브로모프로필포스폰산, 2-클로로-1-메틸에틸포스폰산, 1,2-디클로로-1-메틸에틸포스폰산, 2-브로모-1-메틸에틸포스폰산, 1,2-디브로모-1-메틸에틸포스폰산, 4-클로로부틸포스폰산, 3,4-디클로로부틸포스폰산, 4-브로모부틸포스폰산, 3,4-디브로모부틸포스폰산, 3-클로로-1-메틸프로필포스폰산, 2,3-디클로로-1-메틸프로필포스폰산, 3-브로모-1-메틸프로필포스폰산, 2,3-디브로모-1-메틸포스폰산, 1-클로로메틸프로필포스폰산, 1-클로로-1-클로로메틸프로필포스폰산, 1-브로모메틸프로필포스폰산, 1-브로모-1-브로모메틸프로필포스폰산, 5-클로로펜틸포스폰산, 4,5-디클로로펜틸포스폰산, 5-브로모펜틸포스폰산, 4,5-디브로모펜틸포스폰산, 1-히드록시메틸포스폰산, 2-히드록시에틸포스폰산, 3-히드록시프로필포스폰산, 4-히드록시부틸포스폰산, 5-히드록시펜틸포스폰산, 1-아미노메틸포스폰산, 2-아미노에틸포스폰산, 3-아미노프로필포스폰산, 4-아미노부틸포스폰산, 5-아미노펜틸포스폰산, 메틸티오메틸포스폰산, 메틸티오에틸포스폰산, 메틸티오프로필포스폰산, 메틸티오부틸포스폰산, 에틸티오메틸포스폰산, 에틸티오에틸포스폰산, 에틸티오프로필포스폰산, 프로필티오메틸포스폰산, 프로필티오에틸포스폰산, 부틸티오메틸포스폰산, 페닐포스폰산, 4-클로로페닐포스폰산, 3,4-디클로로페닐포스폰산, 3,5-디클로로페닐포스폰산, 4-브로모페닐포스폰산, 3,4-브로모페닐포스폰산, 3,5-브로모페닐포스폰산, 4-메톡시페닐포스폰산, 3,4-디메톡시페닐포스폰산, 1-나프틸포스폰산, 2-나프틸포스폰산, 5,6,7,8-테트라히드로-2-나프틸포스폰산, 5,6,7,8-테트라히드로-1-나프틸포스폰산, 벤질포스폰산, 4-브로모페닐메틸포스폰산, 3,4-디브로모페닐메틸포스폰산, 3,5-디브로모페닐메틸포스폰산, 2-페닐에틸포스폰산, 2-(4-브로모페닐)에틸포스폰산, 2-(3,4-디브로모페닐)에틸포스폰산, 2-(3,5-디브로모페닐)에틸포스폰산, 3-페닐프로필포스폰산, 3-(4-브로모페닐)프로필포스폰산, 3-(3,4-디브로모페닐)프로필포스폰산, 3-(3,5-디브로모페닐)프로필포스폰산, 4-페닐부틸포스폰산, 4-(4-브로모페닐)부틸포스폰산, 4-(3,4-디브로모페닐)부틸포스폰산, 4-(3,5-디브로모페닐)부틸포스폰산, 2-피리딜포스폰산, 3-피리딜포스폰산, 4-피리딜포스폰산, 1-피롤리디노메틸포스폰산, 1-피롤리디노에틸포스폰산, 1-피롤리디노프로필포스폰산, 1-피롤리디노부틸포스폰산, 피롤-1-포스폰산, 피롤-2-포스폰산, 피롤-3-포스폰산, 티오펜-2-포스폰산, 티오펜-3-포스폰산, 디티안-2-포스폰산, 트리티안-2-포스폰산, 푸란-2-포스폰산, 푸란-3-포스폰산, 비닐포스폰산, 알릴포스폰산 등을 들 수 있고, 또한 이들 인 원자에 2중 결합으로 결합된 산소 원자가 황 원자로 치환된 티오포스폰산도 동일하게 들 수 있다. 이들은 1종이거나 복수종 병용할 수도 있다. 또한, 이들 포스폰산은 그의 산 염화물, 에스테르, 아미드 등의 포스폰산 유도체일 수도 있다.

또한 이들 포스폰산 잔기에 대해서는 각각 대응하는 3가의 인 관능기인 포스포네이트산 잔기에 일부가 치환될 수도 있다. 이에 따라 수지의 내산화성을 부여할 수 있지만 광학 특성 등의 특성 안정성을 고려하면 바람직한 치환 비율은 50 % 이하이며, 25 % 이하가 보다 바람직하며, 10 % 이하가 더욱 바람직하다.

또한, 화학식 2 또는 4로 표시되는 2가 페놀 잔기를 구성하는 2가 페놀을 구체적으로 예시하면, 1,1-비스(4-히드록시페닐)메탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 1,1-비스(4-메틸-2-히드록시페닐)메탄, 1,1-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)메탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)-4-메틸펜탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헵탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로옥탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로데칸, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로도데칸, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-2-에틸헥산, 2,2-비스(3-페닐-4-히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)메탄, 4,4'-비페놀, 2,2-비스(4-히드록시페닐)부탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-2-메틸프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐메탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)옥탄, 1,1-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)시클로헥산, 2,2-비스(3-알릴-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-이소프로필-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-sec-부틸-4-히드록시페닐)프로판, 비스페놀플루오렌, 1,1-비스(2-메틸-4-히드록시-5-tert-부틸페닐)-2-메틸프로판, 4,4'-[1,4-페닐렌-비스(2-프로필리덴)]-비스(2-메틸페놀), 1,1-비스(3-페닐-4-히드록시페닐)시클로헥산, 4,4'-디히드록시페닐에테르, 1,1-비스(2-히드록시페닐)메탄, 2,4'-

메틸렌비스페놀, 1,1-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)메탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(2-히드록시-5-메틸페닐)에탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3-메틸-부탄, 1,1-비스(2-히드록시-3,5-디메틸페닐)메탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로펜탄, 1,1-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)시클로펜탄, 3,3-비스(4-히드록시페닐)펜탄, 3,3-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)펜탄, 3,3-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)펜탄, 2,2-비스(2-히드록시-3,5-디메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시페닐)노난, 1,1-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 1,1-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)시클로헥산, 2,2-비스(4-히드록시페닐)데칸, 1,1-비스(4-히드록시페닐)데칸, 1,1-비스(2-히드록시-3-tert-부틸-5-메틸페닐)메탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)디페닐메탄, 텔펜디페놀, 1,1-비스(3-tert-부틸-4-히드록시페닐)시클로헥산, 1,1-비스(2-메틸-4-히드록시-5-tert-부틸페닐)-2-메틸프로판, 2,2-비스(3-시클로헥실-4-히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(3,5-디tert-부틸-4-히드록시페닐)메탄, 1,1-비스(3,5-디sec-부틸-4-히드록시페닐)메탄, 1,1-비스(3-시클로헥실-4-히드록시페닐)시클로헥산, 1,1-비스(2-히드록시-3,5-디tert-부틸페닐)에탄, 1,1-비스(3-노닐-4-히드록시페닐)메탄, 2,2-비스(3,5-디tert-부틸-4-히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(2-히드록시-3,5-디tert-부틸-6-메틸페닐)메탄, 1,1-비스(3-페닐-4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 4,4-비스(4-히드록시페닐)펜탄산, 비스(4-히드록시페닐)아세트산부틸에스테르, 1,1-비스(3-플루오로-4-히드록시페닐)메탄, 1,1-비스(2-히드록시-5-플루오로페닐)메탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 2,2-비스(3-플루오로-4-히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(3-플루오로-4-히드록시페닐)-1-페닐메탄, 1,1-비스(3-플루오로-4-히드록시페닐)-1-(p-플루오로페닐)메탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-(p-플루오로페닐)메탄, 2,2-비스(3-클로로-4-히드록시-5-메틸페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-클로로-4-히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)메탄, 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-니트로-4-히드록시페닐)프로판, 3,3'-디메틸-4,4'-비페놀, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-비페놀, 3,3',5,5'-테트라tert-부틸-4,4'-비페놀, 비스(4-히드록시페닐)케톤, 3,3'-디플루오로-4,4'-비페놀, 3,3',5,5'-테트라플루오로-4,4'-비페놀, 비스(4-히드록시페닐)디메틸실란, 비스(4-히드록시페닐)술폰, 비스(3-메틸-4-히드록시페닐)술폰, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)술폰, 비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)술폰, 비스(4-히드록시페닐)티오에테르, 비스(3-메틸-4-히드록시페닐)에테르, 비스(3-메틸-4-히드록시페닐)티오에테르, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)에테르, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)티오에테르, 1,1-비스(2,3,5-트리메틸-4-히드록시페닐)-1-페닐메탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)도데칸, 2,2-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)도데칸, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)도데칸, 1,1-비스(3-tert-부틸-4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 1,1-비스(3,5-디tert-부틸-4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 1,1-비스(2-메틸-4-히드록시-5-시클로헥실페닐)-2-메틸프로판, 1,1-비스(2-히드록시-3,5-디tert-부틸페닐)에탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판산메틸에스테르, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판산에틸에스테르, 이사틴비스페놀, 이사틴비스크레졸, 2,2',3,3',5,5'-헥사메틸-4,4'-비페놀, 비스(2-히드록시페닐)메탄, 2,4'-메틸렌비스페놀, 1,2-비스(4-히드록시페닐)에탄, 2-(4-히드록시페닐)-2-(2-히드록시페닐)프로판, 비스(2-히드록시-3-알릴페닐)메탄, 1,1-비스(2-히드록시-3,5-디메틸페닐)-2-메틸프로판, 1,1-비스(2-히드록시-5-tert-부틸페닐)에탄, 비스(2-히드록시-5-페닐페닐)메탄, 1,1-비스(2-메틸-4-히드록시-5-tert-부틸페닐)부탄, 비스(2-메틸-4-히드록시-5-시클로헥실페닐)메탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)펜타데칸, 2,2-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)펜타데칸, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)펜타데칸, 1,2-비스(3,5-디tert-부틸-4-히드록시페닐)에탄, 비스(2-히드록시-3,5-디tert-부틸페닐)메탄, 2,2-비스(3-스티릴-4-히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-(p-니트로페닐)에탄, 비스(3,5-디플루오로-4-히드록시페닐)메탄, 비스(3,5-디플루오로-4-히드록시페닐)-1-페닐메탄, 비스(3,5-디플루오로-4-히드록시페닐)디페닐메탄, 비스(3-플루오로-4-히드록시페닐)디페닐메탄, 2,2-비스(3-클로로-4-히드록시페닐)프로판, 3,3',5,5'-테트라tert-부틸-2,2'-비페놀, 2,2'-디알릴-4,4'-비페놀, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸-시클로헥산, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5,5-테트라메틸-시클로헥산, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,4-트리메틸-시클로헥산, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3-디메틸-5-에틸-시클로헥산, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸-시클로펜탄, 1,1-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸-시클로헥산, 1,1-비스(3,5-디페닐-4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸-시클로헥산, 1,1-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸-시클로헥산, 1,1-비스(3-페닐-4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸-시클로헥산, 1,1-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸-시클로헥산, 9,9-비스(4-히드록시페닐)플루오렌, 9,9-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)플루오렌, 1,1-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸-시클로헥산, α,α-비스(4-히드록시페닐)-1,4-디이소프로필벤젠 등을 들 수 있고, 이들은 1종이거나 복수종 병용할 수 있다. 이들 2가 페놀은 얻어지는 중합체의 성능에 따라서 사용할 수 있다.

또한, 디히드록시벤젠을 본 발명의 효과가 손상되지 않는 범위에서 사용할 수 있고 이들 디히드록시벤젠으로는 레졸시놀, 하이드로퀴논, 1,2-디히드록시벤젠 등을 들 수 있고, 이들은 1종이거나 복수종 병용할 수 있다.

또한, 본 발명의 중합체는 반드시 직쇄상일 필요는 없고, 얻어지는 중합체의 성능에 따라서 다가 페놀을 공중합할 수 있다. 이들 다가 페놀을 구체적으로 예시하면, 트리스(4-히드록시페닐)메탄, 4,4'-[1-[4-[1-(4-히드록시페닐)-1-메틸에틸]페닐]에틸리덴]비스페놀, 2,3,4,4'-테트라히드록시벤조페논, 4-[비스(4-히드록시페닐)메틸]-2-메톡시페놀, 트리스(3-메틸-4-히드록시페닐)메탄, 4-[비스(3-메틸-4-히드록시페닐)메틸]-2-메톡시페놀, 4-[비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)메틸]-2-메톡시페놀, 1,1,1-트리스(4-히드록시페닐)에탄, 1,1,1-트리스(3-메틸-4-히드록시페닐)에탄, 1,1,1-트리스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)에탄, 트리스(3-메틸-4-히드록시페닐)메탄, 트리스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)메탄, 2,6-비스[(2-히드록시-5-메틸페닐)메틸]-4-메틸페놀, 4-[비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)메틸]-1,2-디히드록시벤젠, 2-[비스(2-메틸-4-히드록시-5-시클로헥실페닐)메틸]-페놀, 4-[비스(2-메틸-4-히드록시-5-시클로헥실페닐)메틸]-1,2-디히드록시벤젠, 4-메틸페닐-1,2,3-트리히드록시벤젠, 4-[(4-히드록시페닐)메틸]-1,2,3-트리히드록시벤젠, 4-[1-(4-히드록시페닐)-1-메틸-에틸]-1,3-디히드록시벤젠, 4-[(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)메틸]-1,2,3-트리히드록시벤젠, 1,4-비스[1-비스(3,4-디히드록시페닐)-1-메틸-에틸]벤젠, 1,4-비스[1-비스(2,3,4-트리히드록시페닐)-1-메틸-에틸]벤젠, 2,4-비스[(4-히드록시페닐)메틸]-1,3-디히드록시벤젠, 2-[비스(3-메틸-4-히드록시페닐)메틸]페놀, 4-[비스(3-메틸-4-히드록시페닐)메틸]페놀, 2-[비스(2-메틸-4-히드록시페닐)메틸]페놀, 4-[비스(3-메틸-4-히드록시페닐)메틸]-1,2-디히드록시벤젠, 4-[비스(4-히드록시페닐)메틸]-2-에톡시페놀, 2-[비스(2,3-디메틸-4-히드록시페닐)메틸]페놀, 4-[비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)메틸]페놀, 3-[비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)메틸]페놀, 2-[비스(2-히드록시-3,6-디메틸페닐)메틸]페놀, 4-[비스(2-히드록시-3,6-디메틸페닐)메틸]페놀, 4-[비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)메틸]-2-메톡시페놀, 3,6-[비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)메틸]-1,2-디히드록시벤젠, 4,6-[비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)메틸]-1,2,3-트리히드록시벤젠, 2-[비스(2,3,6-트리메틸-4-히드록시페닐)메틸]페놀, 2-[비스(2,3,5-트리메틸-4-히드록시페닐)메틸]페놀, 3-[비스(2,3,5-트리메틸-4-히드록시페닐)메틸]페놀, 4-[비스(2,3,5-트리메틸-4-히드록시페닐)메틸]페놀, 4-[비스(2,3,5-트리메틸-4-히드록시페닐)메틸]-1,2-디히드록시벤젠, 3-[비스(2-메틸-4-히드록시-5-시클로헥실페닐)메틸]페놀, 4-[비스(2-메틸-4-히드록시-5-시클로헥실페닐)메틸]페놀, 4-[비스(2-메틸-4-히드록시-5-시클로헥실페닐)메틸]-2-메톡시페놀, 2,4,6-[트리스(4-히드록시페닐메틸)-1,3-디히드록시벤젠, 1,1,2,2-테트라(3-메틸-4-히드록시페닐)에탄, 1,1,2,2-테트라(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)에탄, 1,4-[[비스(4-히드록시페닐)메틸]]벤젠, 1,4-디[비스(3-메틸-4-히드록시페닐)메틸]벤젠, 1,4-디[비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)메틸]벤젠, 4-[1,1-비스(4-히드록시페닐)에틸]아닐린, (2,4-디히드록시페닐)(4-히드록시페닐)케톤, 2-[비스(4-히드록시페닐)메틸]페놀, 1,3,3-트리(4-히드록시페닐)부탄 등을 들 수 있고, 이들은 1종이거나, 복수종 병용할 수 있다.

본 발명의 중합체 중 일반적인 제조 방법으로는 산할로겐과 2가의 페놀을 유기 용매 중에서 반응시키는 용액 중합법(A. Conix, Ind. Eng. Chem. 51, 147(1959), 일본 특허공개 소37-5599호 공보), 산할로겐과 2가의 페놀을 염화마그네슘 등의 촉매 존재하에 가열하는 용융 중합법, 2가의 산과 2가의 페놀을 디알릴카르보네이트의 존재하에 가열하는 용융 중합법(일본 특허공개 소38-26299호 공보), 물과 서로 용해되지 않는 유기 용매에 용해시킨 2가의 산할로겐과 알칼리 수용액에 용해시킨 2가의 페놀을 혼합하는 계면 중합법(W. M. Eareckson, J. Poly. Sci. XL 399 (1959), 일본 특허공개 소40-1959호 공보) 등을 들 수 있지만, 특히 용액 중합법을 바람직하게 채용할 수 있다. 용액 중합법에 대해서 일례를 설명하면, 포스폰산 잔기의 전구체 분자인 포스폰산 유도체와 2가 페놀을 트리에틸아민 등의 염기 존재하에 혼합하여 반응시키고 계속해서 카르보네이트 잔기의 전구체 분자, 예를 들어 포스겐 또는 트리포스겐 등을 첨가하여 축합 중합함으로써 본 발명의 수지를 얻을 수 있다. 이 때, 포스폰산 유도체와 트리포스겐을 동시에 첨가하여 반응시키는 것은 아니고, 트리포스겐을 포스폰산 유도체 첨가 후에 첨가함으로써, 보다 고분자량체를 얻을 수 있다. 포스폰산 유도체 또는 카르보네이트 유도체로는 이들 할로겐화물, 산무수물, 에스테르 등이 사용되지만 특별히 한정되지 않는다.

본 발명의 중합체의 분자량을 조절하는 방법으로는 중합시에 일관능성 물질을 첨가할 수 있다. 여기에서 말하는 분자량 조절제로 사용할 수 있는 일관능성 물질로는 페놀, 크레졸, p-tert-부틸페놀 등의 1가 페놀류, 벤조산클로라이드, 메탄술포닐클로라이드, 페닐클로로포르메이트 등의 1가 산클로라이드류를 들 수 있다.

본 발명의 중합체에는 그 특성을 손상하지 않는 범위에서 힌더드 페놀계, 힌더드 아민계, 티오에테르계, 인계의 각종 항산화제를 첨가할 수 있다.

또한, 본 발명의 중합체는 유기 용매에 높은 용해성을 갖고 있고, 이들 용매로는 염화메틸렌, 클로로포름, 1,1,2,2-테트라클로로에탄, 1,2-디클로로에탄, 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 톨루엔, 크실렌, γ-부티로락톤, 벤질알코올, 이소포론, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 헥사플루오로이소프로판올 등을 들 수 있다. 또한, 본 발명의 중합체는 비정질이지만, 비정질의 여부는 공지된 방법, 예를 들어 시차 주차 열량 분석(DSC)이나 동적 점탄성 측정 등에 의해 융점이 존재하고 있는지의 여부를 확인할 수 있다.

실시예

본 발명의 구체적 실시 형태를 이하에 실시예를 들어 상술하지만, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다.

< 실시예 1>

질소 분위기하에 1,2-디클로로에탄(100 ㎖) 중에 메틸벤질리덴비스페놀(40 mmol), 및 트리에틸아민(88 mmol)을 혼합하여 빙냉하에 교반하였다. 이 용액에 페닐포스폰산디클로라이드(30 mmol)의 1,2-디클로로에탄(45 ㎖) 용액을 60분 동안 적하하고 적하 종료한 후 실온에서 120분간 교반하였다. 그 후, 농도 0.571 mol/l인 트리포스겐의 1,2-디클로로에탄(5.83 ㎖) 용액을 30분 동안 적하하고 적하 종료한 후 120분간 교반하였다. 다음에 오일배스를 사용하여 용액 온도 70 ℃에서 120분간 교반하였다. 그 후, 12 시간 실온에서 교반하였다. 반응 용액을 헥산 2000 ㎖에 투입하여 재침전하고 중합체를 여취한 후, (1) 에탄올 2000 ㎖, (2) 물/에탄올=1/1 혼합 용액 2000 ㎖, (3) 물 2000 ㎖의 순서대로 생성한 중합체를 세정하고 건조하여 목적한 수지분말을 수율 89 %로서 얻었다.

얻어진 수지 분말은 하기에 표시하는 방법으로 성형하여 평가하였다. 즉, 프레스 성형의 경우는 얻어진 수지 분말을 수지의 유리 전이 온도점 이상인 250 ℃로 가열한 금형에 투입하였다. 금형은 φ30 mm의 원반상 플레이트가 성형 가능한 것 을 사용하였다. 금형을 폐쇄하여 압력 2 t에서 가압한 후, 금형을 냉각하였다. 금형을 분할함으로써 φ30 mm, 두께 3 mm의 원반상 수지 플레이트를 얻었다. 또한용융 점도가 낮은 경우에는 시험관에 봉입하여 용융 성형할 수 있다. 즉, 얻어진 수지 분말을 외형 24 mm의 시험관에 3 g 투입하여 시험관 내부를 진공으로 하고 진공하에서 수지를 히터로 시험관마다 280 ℃로 가열하였다. 수지의 용융을 확인한 후, 히터를 멈추고 시험관을 냉각하였다. 시험관 냉각 후, 수지의 고화를 확인하여 시험관만을 파괴하여 수지 덩어리를 얻었다.

얻어진 수지 성형 샘플을 사포로 바프 연마하였다. 서로 직행하는 2면을 연마하고 이들이 경면 마무리되도록 연마하였다.

연마된 수지 샘플을 굴절계(칼뉴 광학 공업(주)제조: KPR-2)로 평가하고, d 선(파장: 587.6 nm) 굴절율(nd), 수학식 2에서 요구되는 아베수(υd)를 측정하였다.

또한, 얻어진 수지의 역학 특성에 관해서, 폭 10 mm, 길이 25 mm, 두께 3 mm의 판형으로 성형하여, 오리엔테크(주)사 제조 텐실론(형식 RTM-100)을 사용하여 지점간 거리 22 mm, 굽힘 속도 1.5 mm/분으로 굽기 시험을 하였다. 평가 파라미터는 취약함의 지표인 인성치(굽힘 응력×파단 변위)로 하였다.

< 실시예 2>

질소 분위기하에 1,2-디클로로에탄(100 ㎖) 중에 메틸벤질리덴비스페놀(40 mmol), 펜타에리트리틸-테트라키스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트](0.15 g) 및 트리에틸아민(88 mmol)을 혼합하여 빙냉하에 교반하였다. 이 용액에 페닐티오포스폰산디클로라이드(30 mmol)의 1,2-디클로로에탄(45 ㎖) 용액을 60분 동안 적하하고, 적하 종료한 후 실온에서 120분간 교반하였다. 그 후, 농도 0.571 mol/l인 트리포스겐의 1,2-디클로로에탄(5.83 ㎖) 용액을 30분 동안 적하하고 적하 종료한 후 120분 동안 교반하였다.

다음에 오일배스를 사용하여 용액 온도 70 ℃에서 120분간 교반하였다. 그 후, 12 시간 실온에서 교반하였다. 반응 용액을 헥산 2000 ㎖에 투입하여 재침전하고 중합체를 여취한 후, (1) 에탄올 2000 ㎖, (2) 물/에탄올=1/1 혼합용액 2000 ㎖, (3) 물 2000 ㎖의 순서대로 생성한 중합체를 세정하고 건조하여 목적한 수지 분말을 수율 90 %로 얻었다. 그 후, 실시예 1과 동일한 방법으로 성형하여 평가하였다.

< 실시예 3>

질소 분위기하에서 1,2-디클로로에탄(100 ㎖) 중에 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산(40 mmol) 및 트리에틸아민(88 mmol)을 혼합하고 빙냉하에 교반하였다. 이 용액에 페닐포스폰산디클로라이드(30 mmol)의 1,2-디클로로에탄(45 ㎖) 용액을 60분 동안 적하하고 적하 종료한 후 실온에서 120분 동안 교반하였다. 그 후, 농도 0.571 mol/l인 트리포스겐의 1,2-디클로로에탄(5.83 ㎖) 용액을 30분 동안 적하하여 적하 종료한 후 120분 동안 교반하였다.

다음에 오일배스를 사용하여 용액 온도 70 ℃에서 120분 동안 교반하였다. 그 후, 12 시간 실온에서 교반하였다. 반응 용액을 헥산 2000 ㎖에 투입하여 재침전하고 중합체를 여취한 후, (1) 에탄올 2000 ㎖, (2) 물/에탄올=1/1 혼합 용액 2000 ㎖, (3) 물 2000 ㎖의 순서대로 생성한 중합체를 세정하고 건조하여 목적한 수지 분말을 수율 91 %로 얻었다. 그 후, 실시예 1과 동일한 방법으로 성형하여 평가하였다.

< 실시예 4>

질소 분위기하에서 1,2-디클로로에탄(100 ㎖) 중에 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산(40 mmol), 펜타에리트리틸-테트라키스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트](0.15 g) 및 트리에틸아민(88 mmol)을 혼합하고 빙냉하에 교반하였다. 이 용액에 페닐티오포스폰산디클로라이드(30 mmol)의 1,2-디클로로에탄 (45 ㎖) 용액을 60분 동안 적하하고 적하 종료한 후 실온에서 120분 동안 교반하였다. 그 후, 농도 0.571 mol/l인 트리포스겐의 1,2-디클로로에탄(5.83 ㎖) 용액을 30분 동안 적하하고 적하 종료한 후 120분간 교반하였다.

다음에 오일배스를 사용하여 용액 온도 70 ℃에서 120분간 교반하였다. 그 후, 12 시간 실온에서 교반하였다. 반응 용액을 헥산 2000 ㎖에 투입하여 재침전하고 중합체를 여취한 후, (1) 에탄올 2000 ㎖, (2) 물/에탄올=1/1 혼합 용액 2000 ㎖, (3) 물 2000 ㎖의 순서대로 생성한 중합체를 세정하고 건조하여 목적한 수지분말을 수율 92 %로 얻었다. 그 후, 실시예 1과 동일한 방법으로 성형하여 평가하였다.

< 실시예 5>

질소 분위기하에서 1,2-디클로로에탄(100 ㎖) 중에 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산(32 mmol), α,α-비스(4-히드록시페닐)-1,4-디이소프로필벤젠(8 mmol) 및 트리에틸아민(88 mmol)을 혼합하고 빙냉하에 교반하였다. 이 용액에 페닐포스폰산디클로라이드(32 mmol)의 1,2-디클로로에탄(45 ㎖) 용액을 60분 동안 적하하고 적하 종료한 후 실온에서 120분간 교반하였다. 그 후, 농도 0.571 mol/l인 트리포스겐의 1,2-디클로로에탄(4.66 ㎖) 용액을 30분 동안 적하하고 적하 종료한 후 120분 동안 교반하였다.

다음에 오일배스를 사용하여 용액 온도 70 ℃에서 120분간 교반하였다. 그 후, 12 시간 실온에서 교반하였다. 반응 용액을 헥산 2000 ㎖에 투입하여 재침전하고 중합체를 여취한 후, (1) 에탄올 2000 ㎖, (2) 물/에탄올=1/1 혼합용액 2000 ㎖, (3) 물 2000 ㎖의 순서대로 생성한 중합체를 세정하고 건조하여 목적한 수지분말을 수율 88 %로 얻었다. 그 후, 실시예 1과 동일한 방법으로 성형하여 평가하였다.

< 실시예 6>

질소 분위기하에서 1,2-디클로로에탄(100 ㎖) 중에 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산(36 mmol), α,α-비스(4-히드록시페닐)-1,4-디이소프로필벤젠(4 mmol), 펜타에리트리틸-테트라키스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트] (0.15 g) 및 트리에틸아민(88 mmol)을 혼합하고, 빙냉하에 교반하였다. 이 용액에 페닐티오포스폰산디클로라이드(30 mmol)의 1,2-디클로로에탄(45 ㎖) 용액을 60분 동안 적하하고, 적하 종료후 실온에서 120분 동안 교반하였다. 그 후, 농도 0.571 mol/l인 트리포스겐의 1,2-디클로로에탄(5.83 ㎖) 용액을 30분 동안 적하하고, 적하 종료한 후 120분 동안 교반하였다.

다음에 오일배스를 사용하여 용액 온도 70 ℃에서 120분 동안 교반하였다. 그 후, 12 시간 실온에서 교반하였다. 반응 용액을 헥산 2000 ㎖에 투입하여 재침전하고 중합체를 여취한 후, (1) 에탄올 2000 ㎖, (2) 물/에탄올=1/1 혼합 용액 2000 ㎖, (3) 물 2000 ㎖의 순서로 생성한 중합체를 세정하고 건조하여 목적한 수지 분말을 수율 90 %로 얻었다. 그 후, 실시예 1과 동일한 방법으로 성형하여 평가하였다.

< 실시예 7>

질소 분위기하에서 1,2-디클로로에탄(100 ㎖) 중에 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산(40 mmol) 및 트리에틸아민(88 mmol)을 혼합하고 빙냉하에 교반하였다. 이 용액에 농도 0.571 mol/l인 트리포스겐의 1,2-디클로로에탄(1.75 ㎖) 용액을 적하하였다. 그 후 페닐티오포스폰산디클로라이드(29.6 mmol)의 1,2-디클로로에탄(45 ㎖) 용액을 계속해서 벤젠포스포나스디클로라이드 (0.4 mmol)의 1,2-디클로로에탄(15 ㎖) 용액을 적하하고, 적하 종료한 후 실온에서 120분 동안 교반하였다. 그 후, 농도 0.571 mol/l인 트리포스겐의 1,2-디클로로에탄(4.08 ㎖) 용액을 30분 동안 적하하고 그 후, 12 시간 실온에서 교반하였다. 그 후, 반응 용액을 헥산 2000 ㎖에 투입하여 재침전하고 중합체를 여취한 후, (1) 에탄올 2000 ㎖, (2) 물/에탄올=1/1 혼합용액 2000 ㎖, (3) 물 2000 ㎖의 순서대로 생성한 중합체를 세정하고 건조하여 목적한 수지분말을 수율 94 %로 얻었다. 그 후, 실시예 1과 동일한 방법으로 성형하여 평가하였다.

< 실시예 8>

질소 분위기하에서 1,2-디클로로에탄(100 ㎖) 중에 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산(36 mmol), α,α-비스(4-히드록시페닐)-1,4-디이소프로필벤젠(4 mmol), 펜타에리트리틸-테트라키스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트](0.15 g), 및 트리에틸아민(88 mmol)을 혼합하고 빙냉하에 교반하였다. 이 용액에 페닐티오포스폰산디클로라이드(27 mmol)와 벤젠포스포나스디클로라이드 (3 mmol)의 1,2-디클로로에탄(45 ㎖) 혼합 용액을 60분 동안 적하하고, 적하 종료한 후 실온에서 120분 동안 교반하였다. 그 후, 농도 0.571 mol/l인 트리포스겐의 1,2-디클로로에탄(5.83 ㎖) 용액을 30분 동안 적하하고, 적하 종료한 후 120분 동안 교반하였다.

다음에 오일배스를 사용하여 용액 온도 70 ℃에서 120분 동안 교반하였다. 그 후, 12 시간 실온에서 교반하였다. 반응 용액을 헥산 2000 ㎖에 투입하여 재침전하고 중합체를 여취한 후, (1) 에탄올 2000 ㎖, (2) 물/에탄올=1/1 혼합 용액 2000 ㎖, (3) 물 2000 ㎖의 순서대로 생성한 중합체를 세정하고 건조하여 목적한 수지 분말을 수율 94 %로 얻었다. 그 후, 실시예 1과 동일한 방법으로 성형하여 평가하였다.

< 실시예 9>

질소 분위기하에서 1,2-디클로로에탄(100 ㎖) 중에 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로도데칸(40 mmol), 및 트리에틸아민(88 mmol)을 혼합하고, 빙냉하에 교반하였다. 이 용액에 페닐포스폰산디클로라이드(30 mmol)의 1,2-디클로로에탄(45 ㎖) 용액을 60분 동안 적하하고, 적하 종료한 후 실온에서 120분 동안 교반하였다. 그 후, 농도 0.571 mol/l인 트리포스겐의 1,2-디클로로에탄(5.83 ㎖) 용액을 30분 동안 적하하여 적하 종료한 후 120분 동안 교반하였다.

다음에 오일배스를 사용하여 용액 온도 70 ℃에서 120분 동안 교반하였다. 그 후, 12 시간 실온에서 교반하였다. 반응 용액을 헥산 2000 ㎖에 투입하여 재침전하고 중합체를 여취한 후, (1) 에탄올 2000 ㎖, (2) 물/에탄올=1/1 혼합 용액 2000 ㎖, (3) 물 2000 ㎖의 순서로 생성한 중합체를 세정하고 건조하여 목적한 수지 분말을 수율 88 %로 얻었다. 그 후, 실시예 1과 동일한 방법으로 성형하여 평가하였다.

< 실시예 10>

질소 분위기하에서 1,2-디클로로에탄(50 ㎖) 중에 메틸벤질리덴비스페놀(20 mmol) 및 트리에틸아민(40 mmol)을 혼합하고 빙냉하에 교반하였다. 이 용액에 페닐티오포스폰산디클로라이드(20 mmol)의 1,2-디클로로에탄(60 ㎖) 용액을 35분 동안 적하하고, 적하 종료한 후 실온에서 90분 동안 교반하였다. 그 후, 실시예 1과 동일하게 처리(수율 95 %)하고, 계속해서 같은 방법으로 성형하여 평가하였다.

< 실시예 11>

질소 분위기하에서 1,2-디클로로에탄(50 ㎖) 중에 비스페놀 A(20 mmol), 및 트리에틸아민(40 mmol)을 혼합하고 빙냉하에 교반하였다. 이 용액에 페닐티오포스폰산디클로라이드(20 mmol)의 1,2-디클로로에탄(60 ㎖) 용액을 35분 동안 적하하고 적하 종료한 후 실온에서 90분 동안 교반하였다. 그 후, 실시예 1과 마찬가지로 처리(수율 92 %)하고, 계속해서 동일한 방법으로 성형하여 평가하였다.

< 실시예 12>

실시예 10에서 얻어진 수지와 시판되는 폴리카르보네이트:" 터프론 A 2200" , (이데미쓰 석유 화학(주)제조)를 반복 단위 몰비 1:1로 용액 혼합(농도 0.5 mol/l의 1,2-디클로로에탄 용액)하고, 그 후 실시예 1과 마찬가지로 처리하고 계속해서 동일한 방법으로 성형하여 평가하였다.

< 실시예 13>

실시예 11에서 얻어진 수지와 시판되는 폴리카르보네이트: " 터프론 A 2200" (이데미쓰 석유 화학(주)제조)를 반복 단위 몰비 1:1로 용액 혼합(농도 0.5 mol/l의 1,2-디클로로에탄 용액)하고, 그 후 실시예 1과 마찬가지로 처리하고 계속해서 동일한 방법으로 성형하여 평가하였다.

< 실시예 14>

실시예 7에서 얻어진 수지를 스미또모 네스탈 사출 성형기 프로매트 40/25(스미또모 중기계 공업(주)제조)에 공급하고, 실린더 온도를 250 ℃의 온도로 설정하고 금형 온도를 100 ℃로 설정하여 1/8 인치 연소 시험편을 사출 성형하여, UL 94 규격에 따라서 수직형 연소 테스트를 했더니 전혀 착화하지 않고 V-0에 상당하는 것을 알게 되었다.

< 실시예 15>

실시예 7에서 얻어진 수지(10 중량부)와, 별도 중합한 ABS(아크릴로니트릴: 스티렌=7:3, 고무 함유율 10 %) 수지(100 중량부)를 L/D=45의 30 mm φ 2축 압출기를 사용하여 250 ℃에서 용융 혼합하여 펠릿화하였다. 열풍으로 건조한 후, 이 펠릿을 스미또모 네스탈 사출 성형기 프로매트 40/25(스미또모 중기계 공업(주)제조)에 공급하고, 실린더

온도를 250 ℃의 온도로 설정하고 금형 온도를 70 ℃로 설정하여, 1/8 인치 연소 시험편을 사출 성형하여, UL 94 규격에 따라서 수직형 연소 테스트를 했더니 V-2 레벨의 난연성이었다.

< 실시예 16>

실시예 7에 기재된 수지를 5 kg 합성하여, 용액 캐스팅법(1,2-디클로로에탄 용액)에 의해서 폭 200 mm, 두께 200 ㎛의 필름을 제조하였다. 이 필름을 연신 온도 135 ℃, 연신 속도 180 mm/분에서 1.2배로 연신하였다.

상기 조건에 의해서 얻어진 필름은 파장 550 nm에서의 리터데이션을 1로 한 경우, 파장 450 nm의 리터데이션비는 1.100이며, 파장 650 nm인 것은 0.942를 나타내었다.

< 비교예 1>

시판 중인 폴리카르보네이트:" 터프론 A 2200" (이데미쓰 석유 화학(주)제조)를 사용하여, 실시예 1과 동일한 방법으로 성형하여 평가하였다.

< 비교예 2>

시판 중인 폴리메틸메타크릴레이트:" 메타크릴산메틸(중합체)" (동경 화성 공업(주)제조)를 사용하여, 실시예 1과 동일한 방법으로 성형하여 평가하였다.

< 비교예 3>

시판 중인 폴리에테르술폰을 사용하여, 실시예 1과 동일한 방법으로 성형하여 평가하였다.

< 비교예 4>

질소 분위기하에서 1,2-디클로로에탄(50 ㎖) 중에 비스페놀 A(20 mmol) 및 트리에틸아민(40 mmol)을 혼합하고 빙냉하에 교반하였다. 이 용액에 페닐포스폰산디클로라이드(20 mmol)의 1,2-디클로로에탄(60 ㎖) 용액을 35분 동안 적하하고 적하 종료한 후 실온에서 90분 동안 교반하였다. 그 후, 실시예 1과 마찬가지로 처리(수율 85 %)하고, 계속해서 동일한 방법으로 성형하여 평가하였다.

< 비교예 5>

비교예 4에서 얻어진 수지와 시판 중인 폴리카르보네이트:" 터프론 A 2200" (이데미쓰 석유 화학(주)제조)를 반복 단위 몰비 1:1로 용액 혼합(농도 0.5 mol/l의 1,2-디클로로에탄 용액)하고, 그 후 실시예 1과 마찬가지로 처리하고, 계속해서 동일한 방법으로 성형하여 평가하였다.

< 비교예 6>

시판 중인 폴리카르보네이트:" 터프론 A 2200" (이데미쓰 석유 화학(주)제조)를 용액 캐스팅법(1,2-디클로로에탄 용액)에 의해서 폭 200 mm, 두께 200 ㎛의 필름을 제조하였다. 이 필름을 연신 온도 135 ℃, 연신 속도 180 mm/분에서 1.2배로 연신하였다.

상기의 조건에 의해서 얻어진 필름은 파장 550 nm에서 리터데이션을 1로 한 경우 파장 450 nm의 리터데이션비는 1.092이며, 파장 650 nm인 것은 0.966을 나타내었다.

실시예 1 내지 13과 비교예 1 내지 5의 방법으로 제조한 수지의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[표 1]

	굴절율	아베수	인성치
실시예 1	1.619	28.0	30
실시예 2	1.639	26.8	28
실시예 3	1.605	30.8	23
실시예 4	1.625	29.1	26
실시예 5	1.610	30.3	20
실시예 6	1.623	28.9	19
실시예 7	1.622	29.2	27
실시예 8	1.623	28.5	21
실시예 9	1.580	33.1	24
실시예 10	1.646	26.1	2
실시예 11	1.633	27.5	3
실시예 12	1.615	28.3	19
실시예 13	1.608	29.0	17
비교예 1	1.583	30.5	30
비교예 2	1.492	56.0	20
비교예 3	1.634	23.3	31
비교예 4	1.605	29.6	1
비교예 5	1.594	30.0	15

비교예에서 알 수 있는 바와 같이 종래의 대표적인 열가소성 수지는 고굴절인 것은 고분산이 되며, 저분산인 것은 저굴절이 되어, 렌즈 등의 광학 용도에 사용하기에는 도저히 불충분하였다. 또한 실시예 10, 11의 수지는 취약하지만, 기존의 폴리카르보네이트와 복합하여 보충하여도 고굴절율 · 고아베수를 나타내었다 (광학 특성은 복합한 수지의 그것을 평균한 값이 되는 것을 알 수 있다). 한편, 비교예 4는 어느 정도의 양호한 광학 특성을 나타내지만 역학 특성이 불충분(매우 취약함)하고, 폴리카르보네이트와 복합하면 역학 특성은 향상되지만, 굴절율이 1.6 이하가 되는 것을 알 수 있다. 이에 대하여 본 발명의 수지는 고굴절인 동시에 저분산이라는 유용한 광학 특성과 역학 특성을 동시에 구비하고 있는 것을 알 수 있다. 또한 실시예 14, 15에서는 본 발명의 수지가 우수한 난연성을 나타내는 것을 알 수 있다.

또한 실시예 16과 비교예 6에서는 본 발명의 수지의 광학 이방체가 폴리카르보네이트에 비교하여 파장과 리터데이션의 관계가 더욱 직선적인 파장 분산 특성을 갖고 있는 것으로부터 종래의 폴리카르보네이트보다도 우수한 위상차 필름용 소재인 것을 알 수 있다.

산업상 이용 가능성

본 발명에 의해 고굴절율인 동시에 저분산인 특성을 갖는 수지를 제공할 수 있고, 이는 렌즈 또는 광학 필름 등의 각종 분야에 사용할 수 있다.

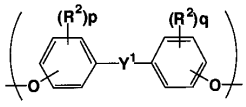
(57) 청구의 범위

청구항 1.

카르보네이트 잔기, 하기 화학식 1로 표시되는 포스폰산 잔기 및 하기 화학식 2로 표시되는 2가 페놀 잔기로 구성되어 있고, 포스폰산 잔기와 카르보네이트 잔기의 몰분률이 수학식 1을 만족하는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

< 화학식 1>

< 화학식 2>



상기 식에서, R^1 은 유기기이고, X^1 은 산소, 황 또는 셀레늄을 나타내고, 수지 조성물 중에 R^1 또는 X^1 이 상이한 포스폰산 잔기를 2종 이상 포함할 수도 있고,

R^2 는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 탄화수소기, 니트로기로 이루어진 군에서 선택되고, p, q는 p+q=0 내지 8의 정수이며, 탄화수소기는 탄소수 1 내지 20의 지방족기 및 방향족기로 이루어진 군에서 선택되며, Y^1 은 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, 알킬렌기, 알킬리덴기, 시클로알킬렌기, 시클로알킬리덴기, 할로치환 알킬렌기, 할로치환 알킬리덴기, 페닐알킬리덴기, 카르보닐기, 술폰기, 지방족 포스핀옥시드기, 방향족 포스핀옥시드기, 알킬실란기, 디알킬실란기, 플루오렌기로 이루어진 군에서 선택되며, 수지 조성물 중에 R^2 또는 Y^1 이 상이한 2가 페놀 잔기를 2종 이상 포함할 수도 있다.

< 수학식 1>

$$1 > (a)/\{(a) + (b)\} \geq 0.5$$

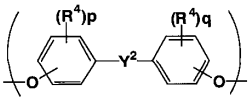
상기 식에서, (a)는 포스폰산 잔기의 몰수를 나타내며, (b)는 카르보네이트 잔기의 몰수를 나타낸다.

청구항 2.

하기 화학식 3으로 표시되는 포스폰산 잔기 및 하기 화학식 4로 표시되는 2가 페놀 잔기로 구성되어 있는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

< 화학식 3>

< 화학식 4>



상기 식에서, R^3 은 유기기를 나타내며, X^2 는 황 또는 셀레늄을 나타내고, 수지 조성물 중에 R^3 또는 X^2 가 상이한 포스폰산 잔기를 2종 이상 포함할 수도 있고,

R^4는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 탄화수소기, 니트로기로 이루어진 군에서 선택되고, p, q는 p+q=0 내지 8의 정수이며, 탄화수소기는 탄소수 1 내지 20의 지방족기 및 방향족기로 이루어진 군에서 선택되며, Y^2는 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, 알킬렌기, 알킬리덴기, 시클로알킬렌기, 시클로알킬리덴기, 할로치환 알킬렌기, 할로치환 알킬리덴기, 페닐알킬리덴기, 카르보닐기, 술폰기, 지방족 포스핀옥시드기, 방향족 포스핀옥시드기, 알킬실란기, 디알킬실란기, 플루오렌기로 이루어진 군에서 선택되며, 수지 조성물 중에 R^4 또는 Y^2가 상이한 2가 페놀 잔기를 2종 이상 포함할 수도 있다.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 포스폰산 잔기를 대신해서 일부가 포스포네이트 잔기로 구성되고, 그 치환 비율이 50 % 이하인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 아베수가 31 이상인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 5.

제1항 또는 제2항에 있어서, d선 굴절율이 1.60 이상이며 또한 아베수가 26 이상인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 6.

제1항 또는 제2항에 있어서, d선 굴절율이 1.62 이상인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 7.

제1항 또는 제2항에 기재된 수지 조성물을 함유하여 이루어진 성형체.

청구항 8.

제1항 또는 제2항에 기재된 수지 조성물을 함유하여 이루어진 필름.

청구항 9.

제8항의 필름을 구성재로 하는 위상차 필름.

청구항 10.

제7항의 성형체를 포함하는 광학 렌즈.