

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6002860号  
(P6002860)

(45) 発行日 平成28年10月5日 (2016. 10. 5)

(24) 登録日 平成28年9月9日 (2016. 9. 9)

(51) Int. Cl.

F I

<b>C O 8 F</b>	<b>30/02</b>	<b>(2006. 01)</b>	C O 8 F	30/02
<b>C O 8 L</b>	<b>43/02</b>	<b>(2006. 01)</b>	C O 8 L	43/02
<b>C O 8 K</b>	<b>3/00</b>	<b>(2006. 01)</b>	C O 8 K	3/00
<b>C O 8 K</b>	<b>5/00</b>	<b>(2006. 01)</b>	C O 8 K	5/00
<b>C O 8 L</b>	<b>77/00</b>	<b>(2006. 01)</b>	C O 8 L	77/00

請求項の数 16 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-557401 (P2015-557401)
(86) (22) 出願日	平成26年2月11日 (2014. 2. 11)
(65) 公表番号	特表2016-506995 (P2016-506995A)
(43) 公表日	平成28年3月7日 (2016. 3. 7)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/052633
(87) 国際公開番号	W02014/124933
(87) 国際公開日	平成26年8月21日 (2014. 8. 21)
審査請求日	平成27年11月13日 (2015. 11. 13)
(31) 優先権主張番号	102013101487. 9
(32) 優先日	平成25年2月14日 (2013. 2. 14)
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)

早期審査対象出願

(73) 特許権者	504098118 ケミッシュ ファブリーク ブーデンハイム カーゲー CHEMISCHE FABRIK B U DENHEIM KG ドイツ連邦共和国、55253 ブーデン ハイム、ラインシュトラッセ 27
(74) 代理人	110001368 清流国際特許業務法人
(74) 代理人	100129252 弁理士 昼間 孝良
(74) 代理人	100155033 弁理士 境澤 正夫
(74) 代理人	100138287 弁理士 平井 功

最終頁に続く

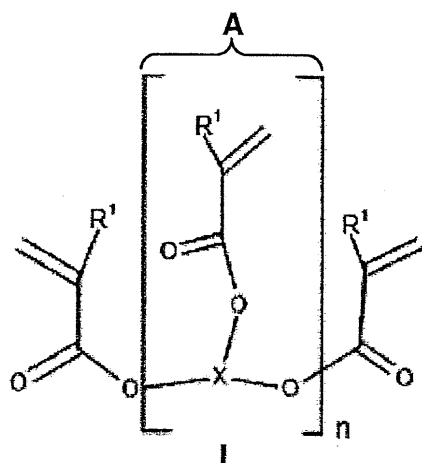
(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂、製造法、使用及び組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

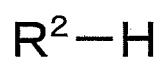
第1工程および第2工程からなる方法により得られる熱硬化性樹脂であって、前記第1工程で下記一般式 I で表される化合物又は該化合物の混合物を、下記一般式 II で表される化合物と反応させ、下記一般式 III で表される化合物の混合物を生成し、これを前記第2工程において、ラジカル重合操作で反応させ、熱硬化性樹脂を生成することを特徴とする熱硬化性樹脂。

【化 1】



10

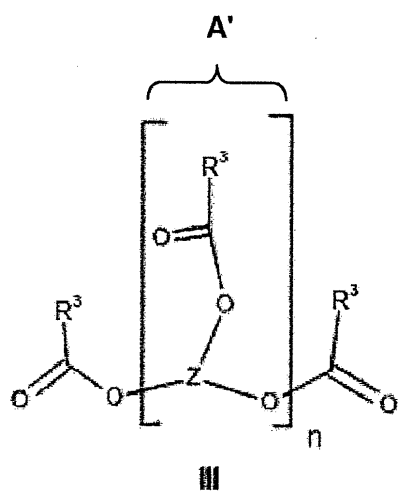
【化 2】



式 II

20

【化 3】



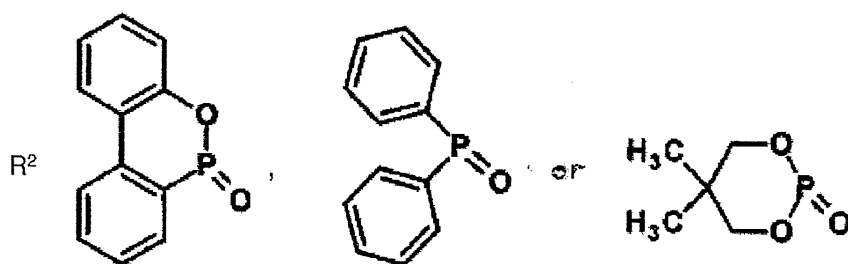
30

(式中、記号については：

$R^1$ は水素、 $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_6 - C_{12}$ アリール、又は $C_6 - C_{12}$ アルキルアリールを表し、 $R^2$ および $R^3$ は以下を表し、

【化 4】

40

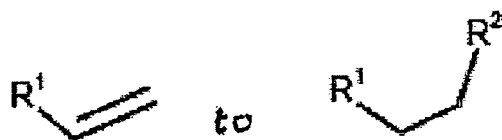


## 【化 5】



式中、式 I I I の化合物及びサブユニット A' 中では残基  $R^3$  は同一でも異なってもよく、ここでは式 I の化合物又は化合物の混合物は、化合物 I I I の第 1 工程で混合物中に生成された

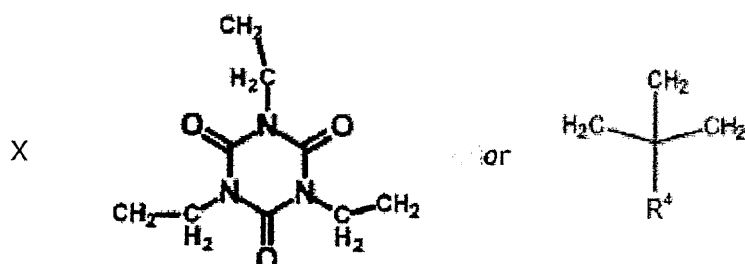
## 【化 6】



10

の比が 4 : 1 ~ 1 : 4 の範囲になるように、式 I I の化合物との比で使用され、また X は

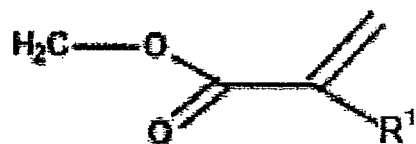
## 【化 7】



20

を表し、式中、 $R^4$  は水素、 $CH_2OH$ 、 $OH$ 、 $C_1 - C_6$  アルキル、 $C_6 - C_{12}$  アリール、 $C_6 - C_{12}$  アルキルアリール、又は、

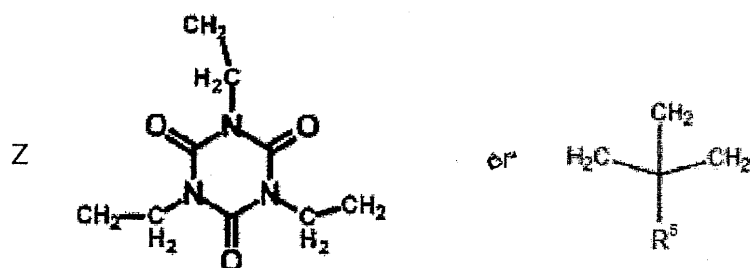
## 【化 8】



30

を表し、Z は

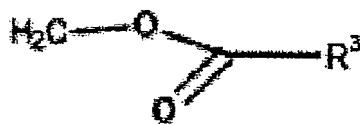
## 【化 9】



40

を表し、式中、 $R^5$  は水素、 $CH_2OH$ 、 $OH$ 、 $C_1 - C_6$  アルキル、 $C_6 - C_{12}$  アリール、 $C_6 - C_{12}$  アルキルアリール、又は、

【化 1 0】



を表し、式 I に従った化合物、又は式 I 及び I I I に従った化合物の混合物における n は 1 ~ 1 0 0 の範囲の平均鎖長を表している。) 10

【請求項 2】

第 1 工程における反応前の、一般式 I I の化合物と一般式 I の化合物又は化合物の混合物に対するモル比は 1 ~ 5 / E から 1 ~ 1 . 2 5 / E の範囲であり、ここでは E は式 I に従った化合物又は化合物の混合物中の下記一般式で表される基

【化 1 1】



20

の数であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂。

【請求項 3】

n が 1 ~ 5 0 の範囲であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の熱硬化性樹脂。

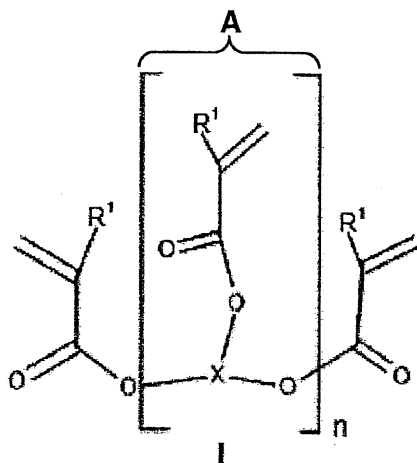
【請求項 4】

化合物 I がペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリメチロールプロパントリス - アクリレート及びトリス ( 2 - アクリルオキシエチル ) イソシアヌレートから選択されることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性樹脂。 30

【請求項 5】

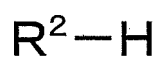
第 1 工程および第 2 工程からなる熱硬化性樹脂の製造方法であって、前記第 1 工程において下記一般式 I を有する化合物又は該化合物の混合物が、下記一般式 I I で表される化合物と反応し、下記一般式 I I I の化合物の混合物を生成し、これを前記第 2 工程においてラジカル重合操作で反応させ、熱硬化性樹脂を生成することを特徴とする熱硬化性樹脂の製造方法。

【化 1 2】



10

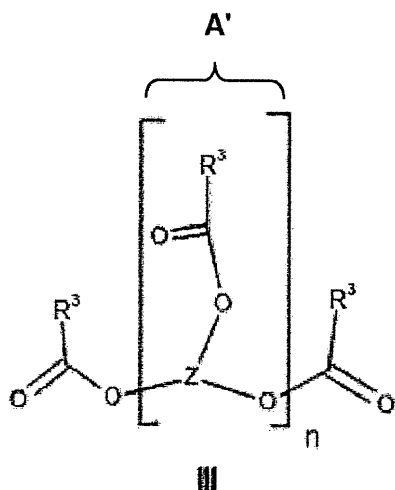
【化 1 3】



式 II

20

【化 1 4】



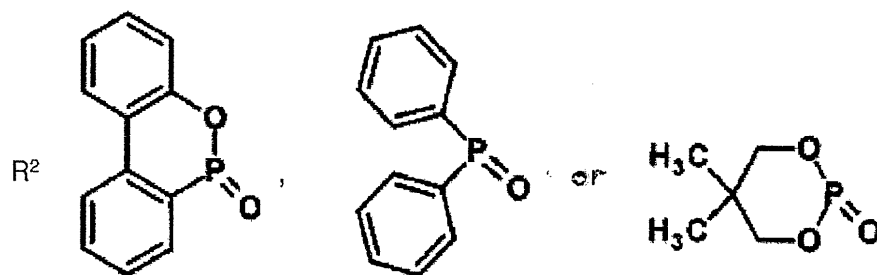
30

(式中、記号については：

$R^1$ は水素、 $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_6 - C_{12}$ アリール、又は $C_6 - C_{12}$ アルキルアリールを表し、 $R^2$ および $R^3$ は以下を表し、

【化 1 5】

40



## 【化 1 6】



式中、式 I I I の化合物及びサブユニット A' 内では残基  $R^3$  は同一でも異なってもよく、ここでは式 I の化合物又は化合物の混合物は、化合物 I I I の第 1 工程で混合物中に生成された

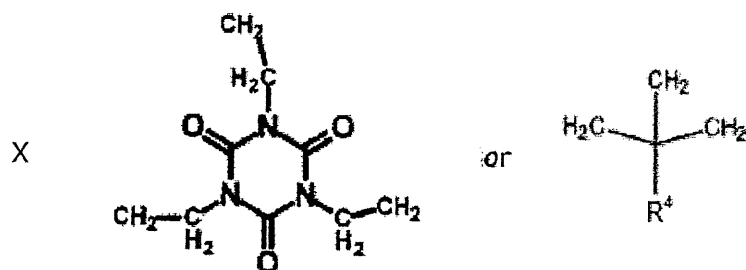
10

## 【化 1 7】



の比が 4 : 1 ~ 1 : 4 の範囲になるように式 I I の化合物との比で使用し、また X は

## 【化 1 8】

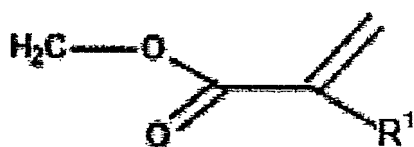


20

を表し、式中、 $R^4$  は水素、 $CH_2OH$ 、 $OH$ 、 $C_1 - C_6$  アルキル、 $C_6 - C_{12}$  アリール、 $C_6 - C_{12}$  アルキルアリール、又は、

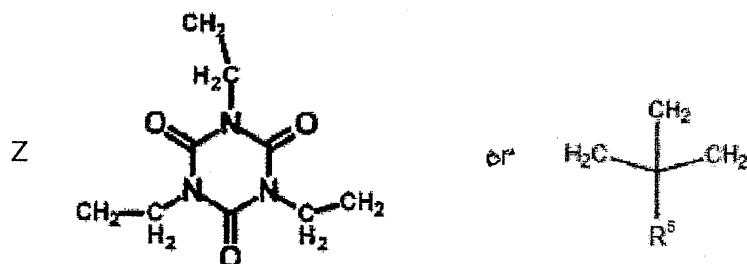
30

## 【化 1 9】



を表し、Z は

## 【化 2 0】



40

を表し、式中、 $R^5$  は水素、 $CH_2OH$ 、 $OH$ 、 $C_1 - C_6$  アルキル、 $C_6 - C_{12}$  アリール、 $C_6 - C_{12}$  アルキルアリール、又は、

## 【化 2 1】



を表し、式 I に従った化合物、又は式 I 及び I I I に従った化合物の混合物における  $n$  は 1 ~ 100 の範囲の平均鎖長を表している。) 10

## 【請求項 6】

第 1 工程での反応を第 3 級アミン及び第 3 級アミノ塩基、好ましくはトリエチルアミンから選択した触媒を含む触媒下で実施することを特徴とする請求項 5 に記載の熱硬化性樹脂の製造方法。

## 【請求項 7】

第 2 工程の反応はトルエン又は水中でのエマルジョンで実施することを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の熱硬化性樹脂の製造方法。

## 【請求項 8】

第 2 工程の反応は、好ましくはアゾ - ビス - (イソブチロニトリル) 及び過酸化ジベンゾイルから選択されるラジカル開始剤により実施することを特徴とする請求項 5 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性樹脂の製造方法。 20

## 【請求項 9】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性樹脂を含有する難燃剤組成物。

## 【請求項 10】

窒素塩基、メラミン誘導体、リン酸塩、ピロリン酸塩、ポリリン酸塩、有機及び無機ホスフィン酸塩、有機及び無機ホスホン酸塩、ならびにこれら化合物の誘導体から選択され、好ましくはポリリン酸アンモニウム、メラミンにより被覆および/または被覆に加えて架橋されたポリリン酸アンモニウム粒子、メラミン樹脂、メラミン誘導体、シラン、シロキサン又はポリスチレン、更にメラミン、メラム、メレム、メロン、アメリン、アメリド、2 - ウレイドメラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、ジアミノフェニルトリアジン、メラミン塩及び添加剤を含む 1, 3, 5 - トリアジン化合物、シアヌル酸メラミン、ホウ酸メラミン、オルトリン酸メラミン、ピロリン酸メラミン、ピロリン酸ジメラミン、ポリリン酸メラミン、オリゴマー/ポリマー 1, 3, 5 - トリアジン化合物及び 1, 3, 5 - トリアジン化合物のポリリン酸塩、グアニン、リン酸ピペラジン、ポリリン酸ピペラジン、リン酸エチレンジアミン、ペンタエリスリトール、ホウリン酸塩、1, 3, 5 - トリヒドロキシエチルイソシアヌル酸塩、1, 3, 5 - トリグリシジルイソシアヌル酸塩、トリアリルイソシアヌル酸塩ならびにこれら化合物の誘導体から選択される少なくとも一種の追加の難燃性成分を含有することを特徴とする請求項 9 に記載の難燃剤組成物。 30

## 【請求項 11】

難燃剤組成物中の熱硬化性樹脂と少なくとも 1 種の追加の難燃性成分との比率は 1 : 99 ~ 99 : 1 であり、好ましくは 1 : 99 ~ 1 : 1 であり、特に好ましくは 1 : 99 ~ 1 : 9 であることを特徴とする請求項 10 に記載の難燃剤組成物。 40

## 【請求項 12】

プラスチック組成物の製造における、請求項 9 ~ 11 の 1 項に記載の難燃剤としての、あるいは難燃剤組成物中での、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性樹脂の使用。

## 【請求項 13】

プラスチック組成物が充填及び未充填ポリアミド、ポリエステルならびにポリオレフィンから選択されることを特徴とする請求項 12 に記載の使用。

## 【請求項 14】

熱硬化性樹脂を含むプラスチック組成物の総重量に対して 1 ~ 30 重量%、好ましくは 1 ~ 15 重量%の量で、熱硬化性樹脂を導入することを特徴とする請求項 12 または 13 に記載の使用。

【請求項 15】

請求項 9 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の難燃剤組成物をプラスチック組成物に導入し、好ましくは難燃剤組成物は、難燃剤組成物を含むプラスチック組成物の総重量に対して 5 ~ 60 重量%、特に好ましくは 10 ~ 50 重量%の量でプラスチック組成物に含まれることを特徴とする請求項 12 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性樹脂を含有するプラスチック組成物。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はデュロマーすなわち熱硬化性樹脂、熱硬化性樹脂の製造法、熱硬化性樹脂及び熱硬化性樹脂含有難燃剤の使用、ならびにプラスチック組成物に関する。三次元架橋され、請求した熱硬化性樹脂を形成する不飽和カルボン酸の多官能エステルをベースとするリン含有ポリマーを記述している。熱硬化性樹脂は難燃剤として適しており、またプラスチック用難燃剤中の使用にも適している。

【背景技術】

【0002】

20

プラスチックに難燃作用を付与する為の多数の物質が公知であり、これらは単独、又はさらに類似の、あるいは補足的な難燃特性をもたらす物質と組み合わせて使用可能である。毒性物質の生成及び遊離を避ける為にハロゲンフリー物質を使用することが好ましい。公知のハロゲンフリー難燃剤には、金属水酸化物、有機又は無機リン酸塩、1, 3, 5 - トリアジン化合物の相乗作用物質又は誘導体を含むホスフィン酸塩又はホスホン酸塩、ならびにこれらの混合物をベースとする難燃剤が挙げられる。

【0003】

中でも単量体の低分子難燃添加剤がいくつか公知であるが、これらは難燃剤を含有するプラスチックでは極度の可塑剤効果がある為、プラスチックの加工時、又使用時でも材料特性の悪化が著しい。また、このような低分子難燃添加剤では、凝集（難燃添加剤の不十分な分散）又は浸出（プラスチックから表面への移行、場合により流出）に起因して一定期間後にプラスチック材料中で移行する可能性がある為、その難燃作用は低下する。

30

【0004】

対照的に、ポリマーの高分子難燃添加剤は一般的に可塑剤作用が少なく、移行性も低い。しかし、低分子難燃添加剤と対照的に、高分子難燃添加剤は、特にプラスチック中の融解能及び溶解性が乏しいため、保護するプラスチックでの技術的加工において混和性が不十分である。例えば WO 2009 / 109347 A1 には、イタコン酸への DOPPO のマイケル付加反応、及びそれに続くエチレングリコールとの重縮合によって得られる直鎖多官能ポリマーが開示されている。そのポリマーがポリエステル又はポリアミドで使用される場合、プラスチックの通常の押出し条件下（250 ~ 270 ）で粘着性を示し、粘稠性が強く、それにより、特に充填領域で押出し装置の部品の目詰りや凝集（閉塞）が次第に多くなる。また、そのポリマーは温度約 300 から早くも崩壊する。

40

【0005】

WO 2011 / 080306 には、DOPPO の付加生成物のこのようなポリマーと、別の難燃成分との併用が開示されている。組成物中でポリマーと相乗的に作用する別の難燃性成分と併用してそのポリマーの使用量を少なくすることにより、プラスチックの加工性が改善されると予想している。従って、このような相乗作用を有する混合物を含むプラスチックは、加工困難なポリマーを使用しているにも関わらず、押出しプロセスで目詰りも発生せず、調量する必要もなく加工可能である。

【先行技術文献】

50



## 【特許文献】

【0006】

【特許文献1】国際公開WO2009/109347A1

【特許文献2】国際公開WO2011/080306A1

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、最先端技術において、難燃性を有し、熱安定性及び易加工性を兼ね備え、プラスチックポリマーに配合してもその材料特性に影響を及ぼさないか、あるいは影響が微々たるものである物質を提供することである。

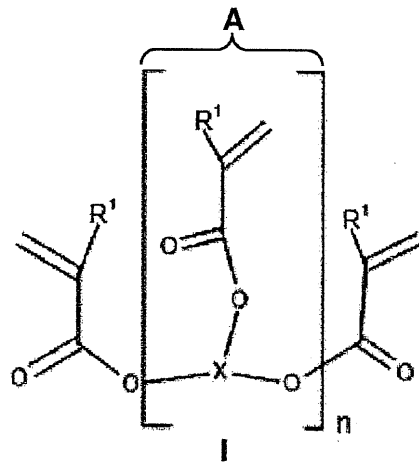
10

## 【課題を解決するための手段】

【0008】

その目的を達成する熱硬化性樹脂は、第1工程および第2工程からなる方法により得られる熱硬化性樹脂であって、前記第1工程で下記一般式Iで表される化合物又は該化合物の混合物を、下記一般式IIで表される化合物と反応させ、下記一般式IIIで表される化合物の混合物を生成し、これを前記第2工程において、ラジカル重合操作で反応させ、熱硬化性樹脂を生成することを特徴とする。

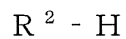
## 【化1】



20

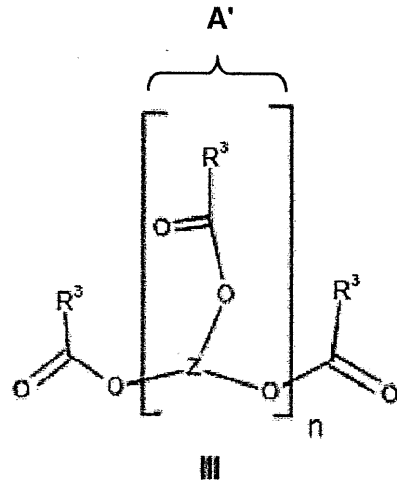
30

## 【化2】



式II

## 【化 3】

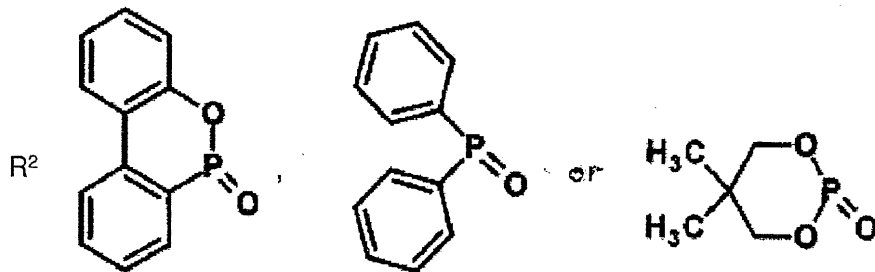


10

(式中、記号については：

$R^1$ は水素、 $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_6 - C_{12}$ アリール、又は $C_6 - C_{12}$ アルキルアリールを表し、 $R^2$ および $R^3$ は以下を表し、

## 【化 4】



20

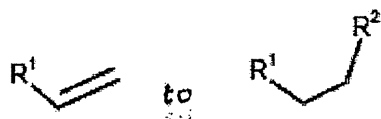
## 【化 5】



30

式中、式 I I I の化合物及びサブユニット A' 中では残基  $R^3$  らは同一でも異なってもよく、ここでは式 I の化合物又は化合物の混合物は、化合物 I I I の第 1 工程で混合物中に生成された

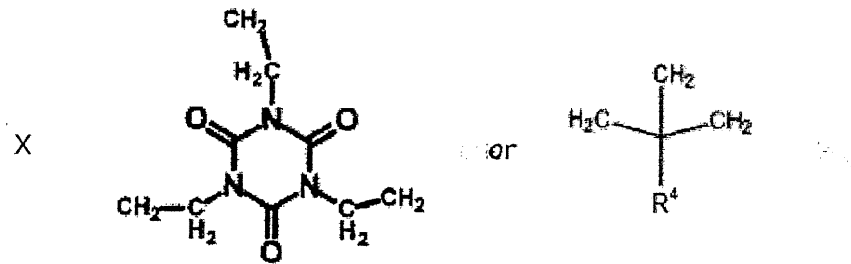
## 【化 6】



40

の比が 4 : 1 ~ 1 : 4 の範囲になるように、式 I I の化合物との比で使用され、また X は

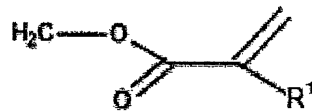
## 【化 7】



を表し、式中、 $R^4$ は水素、 $\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{OH}$ 、 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ アルキル、 $\text{C}_6 - \text{C}_{12}$ アリール、 $\text{C}_6 - \text{C}_{12}$ アルキルアリール、又は、

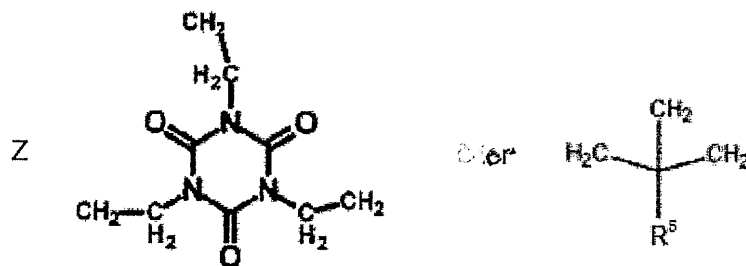
10

## 【化 8】



を表し、Zは

## 【化 9】



20

を表し、式中、 $R^5$ は水素、 $\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{OH}$ 、 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ アルキル、 $\text{C}_6 - \text{C}_{12}$ アリール、 $\text{C}_6 - \text{C}_{12}$ アルキルアリール、又は、

30

## 【化 10】



を表し、式 I に従った化合物、又は式 I 及び I I I に従った化合物の混合物における n は 1 ~ 100 の範囲の平均鎖長を表している。) )

## 【図面の簡単な説明】

40

## 【0009】

【図 1】実施例 7 で測定された DSC の結果である。

【図 2】実施例 7 で測定された TGA の結果である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0010】

この熱硬化性樹脂は水不溶性（特に標準状態、すなわち 0 、 1 . 0 1 3 2 5 パールで水不溶性）の三次元架橋分子である。熱硬化性樹脂は上記で示した条件下でトルエンにも不溶であり、通常当業者に公知の有機溶媒にも不溶である。

## 【0011】

得られた熱硬化性樹脂の分解温度は最低でも 350 である。特に分解温度は 350

50

～ 550、好ましくは 380 ～ 500 の範囲である。このような熱硬化性樹脂は特に押出し成形でのプラスチックへの配合に適している一方で、通常は押出し成形の加工温度では分解せず、融解することもなく、他方、炎で発生する高熱では分解され、結果として難燃性作用を展開することになる。

【0012】

この場合、本発明に従った用語「熱硬化性樹脂」には熱硬化性樹脂及び熱硬化性樹脂の混合物の両方が包含されている。

【0013】

熱硬化性樹脂は、第 1 工程において式 I I に従った有機リン化合物を式 I に従った多官能不飽和エステルにホスファ - マイケル付加反応で結合させる上記一連の反応工程によって得られる。この場合、多官能不飽和エステルに含まれるエステル基又は周辺の C - C 二重結合（ $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{C}$  - 不飽和結合）と比較して、式 I に従った有機リン化合物が欠乏していることを利用している。欠乏状態の有機リン化合物を使用することにより、周辺の C - C 二重結合は完全には反応せず、従って残りの C - C 二重結合はラジカル重合により第 2 工程で反応し、それにより架橋ポリマー生成物が得られる。

【0014】

ここで、欠乏とは、モル比で式 I に従った多官能不飽和エステル又はそのエステル混合物中にある周辺 C - C 二重結合よりも反応中に使用する有機リン化合物の方が少ないことを意味する。

【0015】

式 I I に従った化合物として特定される物質は、6 H - ジベンズ [ c , e ] [ 1 , 2 ] - オキサホスホリン - 6 - オキシド ( D O P O , C A S - N o . 3 5 9 4 8 - 2 5 - 5 ) 、ジフェニルホスフィンオキシド ( D P h P O , C A S - N o . 4 5 5 9 - 7 0 - 0 ) 、5 , 5 - ジメチル - 1 , 2 , 3 - ジオキサホスホリナン - 2 - オキシド ( D D P O , C A S - N o . 4 0 9 0 - 6 0 - 2 ) である。

【0016】

第一工程でのホスファ - マイケル付加反応及び第 2 工程でのラジカル重合は、個々の反応の為に当業者に公知の反応条件下で行う。ホスファ - マイケル付加反応による進行の完全性の確認は N M R により実施することが好ましく、ここでは遊離体の消失を観察することが好ましい。

【0017】

ポリマー製品の製造は、重合が起こる溶液から生成物を析出させることによる熱硬化性樹脂の製造に示される。その場合、熱硬化性樹脂は純粋形態で形成され、更なる精製は必要ない。特に溶媒が含まれるのは保存による場合のみであるが、その後に乾燥工程を行って除去することが可能である。このような乾燥工程は温度約 200 ～ 270 の範囲で、好ましくは約 4 ミリバール～ 8 ミリバールの範囲の真空状態で実施することが好ましい。

【0018】

析出した粒子は特定量の液体を吸収することが可能であるが、熱硬化性樹脂粒子は溶解せず、膨張するだけであることが明確に見受けられる。

【0019】

熱硬化性樹脂は粒子の形態でプラスチック、特にポリアミドやポリエステルに導入することが可能であり、この場合、機械的特性、耐引掻き性及び熱的寸法安定性がわずかに変化するだけである。この為に、本方法で得られた粒子を所望の寸法に粉碎し、および / または、所望の寸法のものを公知の方法、例えば篩分けにより選別し、この場合、特に 10  $\mu\text{m}$  ～ 50  $\mu\text{m}$  の範囲の平均粒径 d 50 のものが選択される。

【0020】

前記式 I の化合物又はこの化合物の混合物及び式 I I I の化合物の混合物の平均鎖長 n について詳述すると、ユニット A で異なる鎖長 n を有することが可能な化合物 I の混合物が使用される点も挙げられ、また平均鎖長 n について詳述すると、多様な鎖長 n の数平均

10

20

30

40

50

又は平均鎖長  $n$  を意味している。また詳細には、式 I に従った化合物の 1 種類のみを使用することが可能であり、この鎖長  $n$  は 1 ~ 100 の範囲内の全数字 1、2、3、4、又はそれ以上であるという点も挙げられる。本方法の実行中、平均鎖長  $n$  はそのまま変えず、従って式 I I I の化合物の混合物の平均鎖長は、式 I の化合物の平均鎖長又は式 I の化合物の混合物の平均鎖長に相当する。

【0021】

1 つの実施態様では、同一の  $R^1$  および / または同一の  $X$  を有する一般式 I の化合物の混合物を第 1 工程で使用する。

【0022】

第 1 工程では式 I I の化合物が欠乏していることにより、異なる基  $R^3$  が得られる。  $R^3$  が

【化 1 1】



である状況では、反応は起こらない。

【0023】

式 I の化合物における基

【化 1 2】



へのホスファ - マイケル付加反応の実行により、 $R^3$  は

【化 1 3】

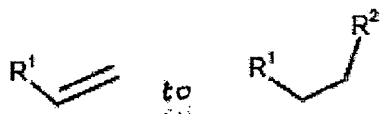


となる。

【0024】

式 I の化合物中の個々の基 E での反応の進行について説明を詳述することは不可能であることは理解されている。式 I I I の化合物中、及び式 I I I の化合物のサブユニット A ' 中の両方では、第 1 工程において基 E の全てが反応するか、全く反応しないか、あるいはその一部が反応する。それにより式 I I I の化合物及びサブユニット A ' の内部では  $R^3$  は同一であるか、あるいは部分的に互いに異なっている。しかし、式 I I I の化合物の混合物中の、第 1 工程で得られた基の比

【化 1 4】



は 4 : 1 ~ 1 : 4 の範囲全体に渡る。

【0025】

好ましい実施態様では、第 1 工程における反応前の、一般式 I I の化合物の一般式 I の化合物又は化合物の混合物に対するモル比は 1 ~ 5 / E から 1 ~ 1.25 / E の範囲であ

10

20

30

40

50

り、ここではEは式Iに従った化合物又は化合物の混合物中の基

【化15】



の数である。混合物が使用されると、Eは基の平均数である。

【0026】

反応相手の比を固定することにより、マイケル付加反応を完全に行った上で、平均して10%~80%の範囲内でC-C二重結合が確実に保持され、その後、第2工程ではラジカル重合が行われ、それにより良好に架橋された熱硬化性樹脂が得られる。

【0027】

好ましい実施態様では、nは1~50の範囲である。

【0028】

1つの実施態様では、nは1~25、特に1~15、好ましくは1~10の範囲の鎖長を表す。

【0029】

好ましい実施態様では、化合物Iはペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリメチロールプロパントリス-アクリレート及びトリス(2-アクリルオキシエチル)イソシアヌレート(ペンタエリトリトールテトラアクリレート PETA、CAS-No. 4986-89-4)、ジペンタエリトリトールペンタアクリレート(DPPA、CAS-No. 60506-81-2)、ジペンタエリトリトールヘキサアクリレート(CAS-No. 29570-58-9)、トリメチロールプロパントリスアクリレート(TMP TA、CAS-No. 15625-89-5)、トリス(2-アクリルオキシエチル)イソシアヌレート(THICTA、CAS-No. 40220-08-4)から選択される。これらは特に、十分に架橋された熱硬化性樹脂の調製に非常に適していることが分かった。

【0030】

好ましい実施態様では、第1工程での反応は第3級アミン及び第3級アミノ塩基から選択した触媒を含む触媒下で実施する。触媒はトリエチルアミンであることが好ましい。このような触媒は第1工程においてマイケル付加反応を完璧に実行する為に有利であると同時に、その後のラジカル重合操作で妨害作用が生じないことが分かった。

【0031】

好ましい実施態様では、第2工程での反応はトルエン又は水中でのエマルジョンで起こる。第2の反応工程では、本発明に従った熱硬化性樹脂は純粋形態で直接的に得られ、これらの溶媒から析出する。従って乾燥操作のみが必要であり、熱硬化性樹脂を更に精製する必要はない。

【0032】

好ましくは、第2工程のラジカル重合操作は保護ガス雰囲気下、好ましくは窒素雰囲気下で行う。

【0033】

好ましい実施態様では、第2工程の反応は、好ましくはアゾ-ビス-(イソブチロニトリル)(AIBN)及び過酸化ジベンゾイルから選択されるラジカル開始剤により実施する。反応はアゾ-ビス-(イソブチロニトリル)を使用して実施することが好ましい。

【0034】

本発明に従えば、本発明に従った熱硬化性樹脂の製造方法も提供され、この製造方法は、第1工程において下記一般式Iを有する化合物又はその化合物の混合物が、下記一般式

10

20

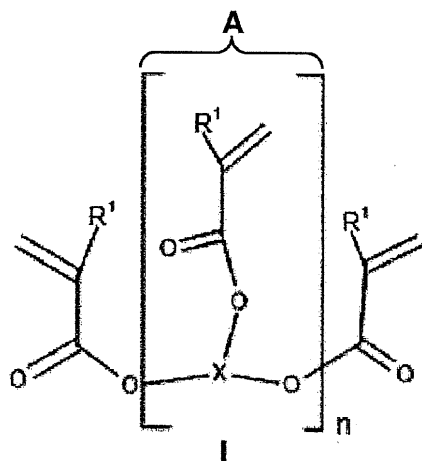
30

40

50

I I で表される化合物と反応し、下記一般式 I I I の化合物の混合物を生成し、これを第 2 工程においてラジカル重合操作で反応させ、熱硬化性樹脂を生成する。

【化 1 6】



10

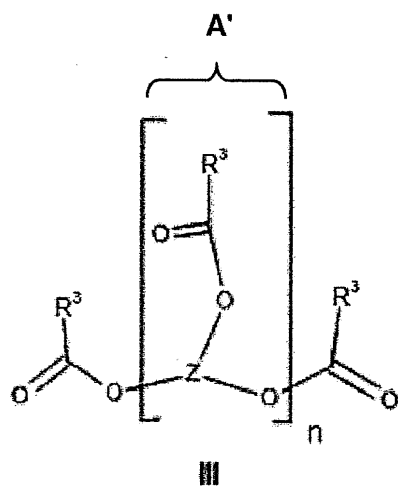
【化 1 7】

$R^2 - H$

20

式 I I

【化 1 8】



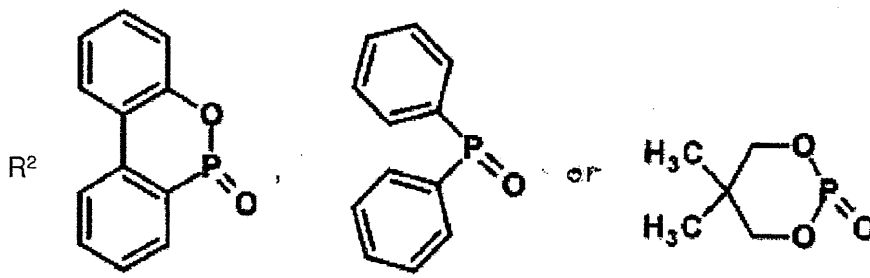
30

(式中、記号については：

40

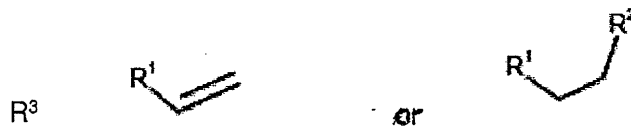
$R^1$  は水素、 $C_1 - C_6$  アルキル、 $C_6 - C_{12}$  アリール、又は  $C_6 - C_{12}$  アルキルアリールを表し、 $R^2$  および  $R^3$  は以下を表し、

【化 19】



10

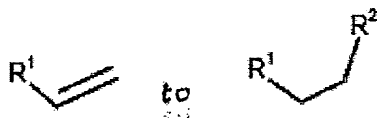
【化 20】



式中、式 I I I の化合物及びサブユニット A' 内では残基 R<sup>3</sup>らは同一でも異なってもよく、ここでは式 I の化合物又は化合物の混合物は、化合物 I I I の第 1 工程で混合物中に生成された

20

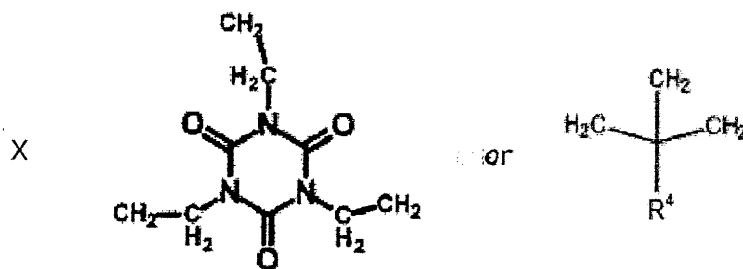
【化 21】



の比が 4 : 1 ~ 1 : 4 の範囲になるように式 I I の化合物との比で使用し、また X は

【化 22】

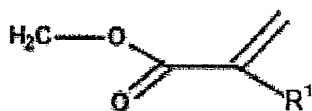
30



を表し、式中、R<sup>4</sup>は水素、CH<sub>2</sub>OH、OH、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>アリール、C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>アルキルアリール、又は、

40

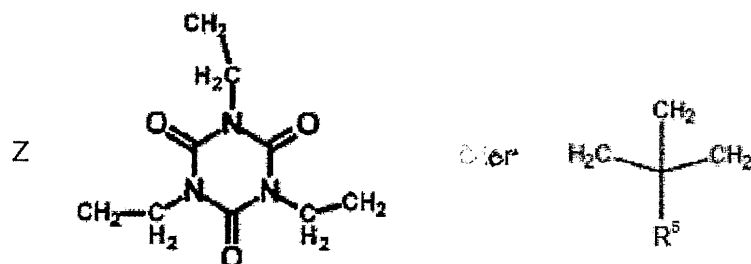
【化 23】



を表し、Z は



## 【化 2 4】



を表し、式中、 $R^5$ は水素、 $CH_2OH$ 、 $OH$ 、 $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_6 - C_{12}$ アリール、 $C_6 - C_{12}$ アルキルアリール、又は、

## 【化 2 5】



を表し、式 I に従った化合物、又は式 I 及び I I I に従った化合物の混合物における  $n$  は 1 ~ 100 の範囲の平均鎖長を表している。) 20

## 【0035】

第 1 工程において式 I I に従った有機リン化合物をホスファ - マイケル付加反応で式 I に従った多官能不飽和エステルに結合させる上述の一連の反応工程により、熱硬化性樹脂又は熱硬化性樹脂混合物が製造される。この場合、多官能不飽和エステルに含まれるエステル基又は周辺の  $C - C$  二重結合 ( , - 不飽和結合) と比較して、式 I I に従った有機リン化合物が欠乏していることを利用している。欠乏状態の有機リン化合物の利用とは、周辺の  $C - C$  二重結合を完全に反応させず、それにより残りの  $C - C$  二重結合を第 2 工程でラジカル重合により反応させ、結果として架橋ポリマー生成物を生成することを意味する。 30

## 【0036】

この状況では、欠乏とは、式 I に従った多官能不飽和エステル又はエステル混合物中に在る周辺の  $C - C$  二重結合よりモル比で少ない有機リン化合物が反応中に使用されることを意味する。

## 【0037】

式 I I に従った化合物として、特定される物質は 6 H - ジベンズ [ c , e ] [ 1 , 2 ] - オキサホスホリン - 6 - オキシド ( D O P O , C A S - N o . 3 5 9 4 8 - 2 5 - 5 ) 、ジフェニルホスフィンオキシド ( D P h P O , C A S - N o . 4 5 5 9 - 7 0 - 0 ) 、5 , 5 - ジメチル - 1 , 2 , 3 - ジオキサホスホリナン - 2 - オキシド ( D D P O , C A S - N o . 4 0 9 0 - 6 0 - 2 ) である。 40

## 【0038】

第一工程でのホスファ - マイケル付加反応及び第 2 工程でのラジカル重合は、個々の反応の為の当業者に公知の反応条件下で行う。ホスファ - マイケル付加反応による進行の完全性の確認は N M R によって実施することが好ましく、ここでは遊離体の消失を観察することが好ましい。

## 【0039】

ポリマー製品の製造は、重合が起こる溶液から生成物を析出させることによる熱硬化性樹脂の製造に示される。その場合、熱硬化性樹脂は純粋形態で形成され、更なる精製は必要ない。特に溶媒を添加できるのは保存による場合のみであるが、その後に乾燥工程を行って除去することが可能である。このような乾燥工程は温度約 200 ~ 270 の範囲 50

で、好ましくは約 4 ミリバール ~ 8 ミリバールの範囲の真空状態で実施することが好ましい。

【 0 0 4 0 】

本方法で得られた粒子を次の工程で所望の寸法に粉碎し、および / または、所望の寸法のもを公知のプロセス、例えば篩分けにより選別することが可能であり、この場合、特に  $10\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$  の範囲の平均粒径  $d_{50}$  を選択することが可能である。

【 0 0 4 1 】

式 I の化合物又は化合物の混合物及び式 I I I の化合物の混合物の平均鎖長  $n$  について詳述すると、ユニット A で異なる鎖長  $n$  を有する化合物 I の混合物が使用される点も挙げられ、また平均鎖長  $n$  について詳述すると、多様な鎖長  $n$  の数平均又は平均鎖長  $n$  を意味している。また詳細には、式 I に従った化合物の 1 種類のみを使用することが可能であり、この鎖長  $n$  は  $1 \sim 100$  の範囲内の全数字 1、2、3、4、又はそれ以上であるという点も挙げられる。本方法の実行中、平均鎖長  $n$  はそのまま変えず、従って式 I I I の化合物の混合物の平均鎖長は、式 I の化合物の平均鎖長又は式 I の化合物の混合物の平均鎖長に相当する。

10

【 0 0 4 2 】

1 つの実施態様では、同一の  $R^1$  および / または同一の X を有する一般式 I の化合物の混合物を第 1 工程で使用する。

【 0 0 4 3 】

本方法の好ましい実施態様では、第 1 工程における反応前の、一般式 I I の化合物の一般式 I の化合物又は化合物の混合物に対するモル比は  $1 \sim 5 / E$  から  $1 \sim 1.25 / E$  の範囲であり、ここでは E は式 I に従った化合物又は化合物の混合物中の基

20

【化 2 6】



30

の数である。

【 0 0 4 4 】

好ましい実施態様では、 $n$  は  $1 \sim 50$  の範囲である。

1 つの実施態様では、 $n$  は  $1 \sim 25$ 、特に  $1 \sim 15$ 、好ましくは  $1 \sim 10$  の範囲の鎖長を表す。

【 0 0 4 5 】

好ましい実施態様では、本方法はペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリメチロールプロパントリス - アクリレート及びトリス ( 2 - アクリルオキシエチル ) イソシアヌレートから選択される化合物 I を使用する。

40

【 0 0 4 6 】

本方法の好ましい実施態様では、第 1 工程での反応は第 3 級アミン及び第 3 級アミノ塩基、好ましくはトリエチルアミンから選択した触媒を含む触媒下で実施する。

【 0 0 4 7 】

好ましい実施態様では、本方法の第 2 工程の反応はトルエン又は水中でのエマルジョンで起こる。

【 0 0 4 8 】

好ましくは、第 2 工程のラジカル重合操作は保護ガス雰囲気下、好ましくは窒素雰囲気下で行う。

【 0 0 4 9 】

50

好ましい実施態様では、第2工程の反応は、好ましくはアゾ - ビス - (イソブチロニトリル) 及び過酸化ジベンゾイルから選択されるラジカル開始剤により実施する。

【0050】

本発明によれば、請求項1～7のうちの1項に記載の熱硬化性樹脂を含有する難燃性組成物が更に提供される。熱硬化性樹脂は、特にプラスチック組成物用の難燃剤として、あるいは難燃剤中で有利に使用できることが分かった。

【0051】

熱硬化性樹脂は、気体相においてその難燃性作用を展開する。それは他の難燃剤、例えば上記のように保護されたプラスチック材料の環境にその分解により酸素を放つ難燃剤、および/または高温時にその分解により難燃剤を添加したプラスチック材料の表面に層を形成する難燃剤と組み合わせて使用することが可能である。このことによりプラスチック材料の持続的燃焼を防止できる。また、この熱硬化性樹脂は別の操作メカニズムに基づいて機能する難燃剤と共に使用することも可能である。

【0052】

好ましい実施態様では、難燃剤組成物は少なくとも一種の追加の難燃性成分を含有し、これは好ましくは窒素塩基、メラミン誘導体、リン酸塩、ピロリン酸塩、ポリリン酸塩、有機及び無機ホスフィン酸塩、有機及び無機ホスホン酸塩、ならびにこれら化合物の誘導体から選択され、好ましくはポリリン酸アンモニウム、メラミンにより被覆および/または被覆に加えて架橋されたポリリン酸アンモニウム粒子、メラミン樹脂、メラミン誘導体、シラン、シロキサン又はポリスチレン、更にメラミン、メラム、メレム、メロン、アメリン、アメリド、2 - ウレイドメラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、ジアミノフェニルトリアジン、メラミン塩及び付加物、シアヌル酸メラミン、ホウ酸メラミン、オルトリン酸メラミン、ピロリン酸メラミン、ピロリン酸ジメラミン、ポリリン酸メラミン、を含む1, 3, 5 - トリアジン化合物、1, 3, 5 - トリアジン化合物のオリゴマー/ポリマー及び1, 3, 5 - トリアジン化合物のポリリン酸塩、グアニン、リン酸ピペラジン、ポリリン酸ピペラジン、リン酸エチレンジアミン、ペンタエリスリトール、ホウリン酸塩、1, 3, 5 - トリヒドロキシエチルイソシアヌル酸塩、1, 3, 5 - トリグリシジルイソシアヌル酸塩、トリアリルイソシアヌル酸塩ならびにこれら化合物の誘導体から選択される。

【0053】

この熱硬化性樹脂はそれ自体で難燃特性を示すだけでなく、難燃性組成物中の他の難燃性物質と組み合わせても優れた難燃特性を示す。

【0054】

好ましくは、本発明に従った熱硬化性樹脂の他に、難燃剤組成物には更なる難燃性成分としてポリリン酸メラミンが含まれる。

【0055】

好ましい実施態様では、難燃剤組成物中の熱硬化性樹脂の少なくとも1種の更なるの難燃性成分に対する比率は1 : 99 ~ 99 : 1であり、好ましくは1 : 99 ~ 1 : 1であり、特に好ましくは1 : 99 ~ 1 : 9である。

【0056】

これらの比率はポリリン酸メラミンを更なる難燃性成分として使用する場合にも応用される。

【0057】

本発明は更に、プラスチック組成物の製造における難燃剤としての、又は難燃剤組成物中での、熱硬化性樹脂の使用を提供する。

【0058】

本発明に従った熱硬化性樹脂はプラスチックの加工性に影響を与えずに押出し工程により特にプラスチック組成物の製造において優れた特性を示し、このプロセスにおいて異なるプラスチックが加工可能であることが分かった。プラスチック中に熱硬化性樹脂を使用する場合、プラスチックのガラス転移点はごくわずかにしか変化しない。

## 【 0 0 5 9 】

この熱硬化性樹脂を、難燃剤として又は難燃剤組成物中で使用できるプラスチックは、充填及び未充填のポリオレフィン、ビニルポリマー、オレフィンコポリマー、オレフィン系熱可塑性エラストマー、オレフィン系架橋熱可塑性エラストマー、ポリウレタン、充填及び未充填のポリエステル及びポリエステルコポリマー、スチレンブロックコポリマー、充填及び未充填のポリアミド及びポリアミドコポリマーから選択する。ポリエステルコポリマーの例としては P E T 及び P B T が挙げられる。

## 【 0 0 6 0 】

原則的に、熱硬化性樹脂及び熱硬化性樹脂含有難燃剤組成物は望ましいプラスチック全てに使用可能である。それらは未充填及び充填又は強化ポリアミド、ポリブチレンテレフタレート及びポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリエチレン及びポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリスチレン、A B S、S B S、S E E S、S E P S、S E E P S 及び M B S などのスチレンブロックコポリマー、ポリウレタン、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、エポキシ樹脂などに対する難燃剤として使用可能である。

## 【 0 0 6 1 】

好ましい実施態様では、プラスチック組成物は充填及び未充填ポリアミド、ポリエステルならびにポリオレフィンから選択される。用語「充填プラスチック組成物」はこの場合、1 種以上の充填剤、特に：金属水酸化物、特にアルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属水酸化物及び水酸化アルミニウム；ケイ酸塩、特に層状ケイ酸塩、ベントナイト、アルカリ土類金属ケイ酸塩及びアルカリ金属ケイ酸塩；炭酸塩、特に炭酸カルシウム；ならびに獣脂、クレイ、マイカ、シリカ、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ガラス繊維、ガラス粒子及びガラスビーズ、木粉、セルロース粉、カーボンブラック、黒鉛、ペーナイト及び染料から成る群より選択される充填剤を含むプラスチック組成物を意味する為に使用される。

## 【 0 0 6 2 】

上述した全ての充填剤は、当業者に公知の充填剤に用いる通常の形状及び寸法でも、ナノスケール形状、すなわち約 1 ~ 約 1 0 0 n m の範囲の平均粒径の形態でも存在し得るものであり、プラスチック組成物に使用可能である。

## 【 0 0 6 3 】

ガラス繊維は、プラスチック組成物を強化し、その機械的安定性を増強する充填剤として好ましく添加される。

## 【 0 0 6 4 】

好ましい実施態様において、熱硬化性樹脂は、熱硬化性樹脂を含むプラスチック組成物の総重量に対して 1 ~ 3 0 重量%、好ましくは 1 ~ 1 5 重量%の量で配合される。

## 【 0 0 6 5 】

これらの量比により熱硬化性樹脂が良好な難燃作用を付与すると同時に、特に機械的特性、耐引掻き性及び熱的寸法安定性に関し、加工及び完成材料のプラスチックの特性の変化が防止される。

## 【 0 0 6 6 】

好ましい実施態様では、熱硬化性樹脂は、追加の難燃性成分を含む難燃剤組成物中で、プラスチック組成物に導入されるものであり、難燃剤組成物は、難燃剤組成物を含むプラスチック組成物の総重量に対して好ましくは 5 ~ 6 0 重量%、特に好ましくは 1 0 ~ 5 0 重量%の量でプラスチック組成物に含まれる。

## 【 0 0 6 7 】

これらの量比で、一方では難燃剤組成物の良好な難燃作用が保証され、他方では熱硬化性樹脂の加工特性及び材料特性への影響はごくわずかである。

## 【 0 0 6 8 】

本発明はまた、本発明に従った熱硬化性樹脂を含むプラスチック組成物も提供する。

特に本発明に従った熱硬化性樹脂を含む充填及び未充填ポリアミド、ポリエステル及び

10

20

30

40

50

ポリオレフィン、機械的特性及び加工特性を変化させずに多様な用途の多様な方法で加工できることが分かった。特に、熱硬化性樹脂は押し出し成形における充填及び未充填ポリアミド、ポリエステル及びポリオレフィンの挙動に影響を及ぼさない。

【 0 0 6 9 】

熱硬化性樹脂を難燃剤として、又は難燃剤組成物中で使用できるプラスチックは、充填及び未充填ポリオレフィン、ビニルポリマー、オレフィンコポリマー、オレフィン系熱可塑性エラストマー、オレフィン系架橋熱可塑性エラストマー、ポリウレタン、充填及び未充填ポリエステル及びポリエステルコポリマー、スチレンブロックコポリマー、充填及び未充填ポリアミド及びポリアミドコポリマーから選択する。ポリエステルコポリマーの例としてはPET及びPBTが挙げられる。

10

【 0 0 7 0 】

原則的に、熱硬化性樹脂は、特に未充填及び充填又は強化ポリアミド、ポリブチレンテレフタレート及びポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリエチレン及びポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリスチレン、ABS、SBS、SEES、SEPS、SEEPS及びMBSなどのスチレンブロックコポリマー、ポリウレタン、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、エポキシ樹脂中で、求められるプラスチックであればどのようなプラスチックにも使用することが可能である。

【 0 0 7 1 】

熱硬化性樹脂は、気体相においてその難燃性作用を展開する。熱硬化性樹脂は、他の難燃剤と組み合わせて使用することが可能であり、例えば上記のように保護されたプラスチック材料の環境にその分解により酸素を放つ難燃剤、および/または高温時にその分解により難燃剤を添加したプラスチック材料の表面に層を形成する難燃剤と組み合わせて使用することが可能である。このことによりプラスチック材料の持続的燃焼が防止できる可能性がある。また、別の操作メカニズムに基づいて機能する難燃剤と共に熱硬化性樹脂を使用することも可能である。

20

【 0 0 7 2 】

プラスチック組成物中に熱硬化性樹脂と共に含有され得る難燃剤は、難燃性成分を含み、これは好ましくは窒素塩基、メラミン誘導体、リン酸塩、ピロリン酸塩、ポリリン酸塩、有機及び無機ホスフィン酸塩、有機及び無機ホスホン酸塩、ならびにこれら化合物の誘導体から選択され、好ましくはポリリン酸アンモニウム、メラミンにより被覆および/または被覆に加えて架橋されたポリリン酸アンモニウム粒子、メラミン樹脂、メラミン誘導体、シラン、シロキサン又はポリスチレン、更にメラミン、メラム、メレム、メロン、アメリン、アメリド、2-ウレイドメラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、ジアミノフェニルトリアジン、メラミン塩及び付加物、シアヌル酸メラミン、ホウ酸メラミン、オルトリン酸メラミン、ピロリン酸メラミン、ピロリン酸ジメラミン及びポリリン酸メラミンを含む1, 3, 5-トリアジン化合物、1, 3, 5-トリアジン化合物のオリゴマー/ポリマー及び1, 3, 5-トリアジン化合物のポリリン酸塩、グアニン、リン酸ピペラジン、ポリリン酸ピペラジン、リン酸エチレンジアミン、ペンタエリスリトール、ホウリン酸塩、1, 3, 5-トリヒドロキシエチルイソシアヌル酸塩、1, 3, 5-トリグリシジルイソシアヌル酸塩、イソシアヌル酸トリアリルならびにこれら化合物の誘導体から選択される。

30

40

【 0 0 7 3 】

熱硬化性樹脂及び、任意に追加の難燃性成分の他に、1つの実施態様では、プラスチック組成物には充填剤、特に：金属水酸化物、特にアルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属水酸化物及び水酸化アルミニウム；ケイ酸塩、特に層状ケイ酸塩、ベントナイト、アルカリ土類金属ケイ酸塩及びアルカリ金属ケイ酸塩；炭酸塩、特に炭酸カルシウム；ならびに獣脂、クレイ、マイカ、シリカ、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ガラス繊維、ガラス粒子及びガラスビーズ、木粉、セルロース粉、カーボンブラック、黒鉛、ペーナイト及び染料から成る群より選択される充填剤が含ま

50

れる。

【0074】

上述の充填剤全ては、当業者に公知の充填剤に用いる通常の形状及び寸法でも、ナノスケール形状、すなわち約1～約100nmの範囲の平均粒径の形態でも存在し得るものであり、プラスチック組成物に使用可能である。

【0075】

ガラス繊維はプラスチック組成物を強化し、その機械的安定性を増強する充填剤として好ましく添加される。

【実施例】

【0076】

実施例1：ペンタエリスリトールテトラアクリレート（PETA）及び6H-ジベンズ[c,e][1,2]-オキサホスホリン-6-オキシド（DOPPO）の熱硬化性樹脂

方法A：トルエン中のエマルジョン重合

17.62g（0.05mol）のペンタエリスリトールテトラアクリレート及び21.62g（0.1mol）のDOPPOを150mlのトルエンに添加し、10.12g（0.1mol、13.9ml）のトリエチルアミンと混合し、保護ガスの非存在下、80で4時間、マイケル付加反応（遊離体消失の確認は<sup>31</sup>P及び<sup>1</sup>H-NMR分析により実施した）が完了するまで加熱した。混合液を保護ガス（100%N<sub>2</sub>の供給）の存在下、還流及び非常に強い攪拌を行いながら125で30時間加熱した。生成物を吸引し、空気乾燥後に細かく粉碎し、225で6時間、完全に真空乾燥した（6ミリバール）。収率31.65g（81%）で白色固体が得られ、特性を以下に示す：

ガラス転移点（DSC）：98.0；

元素分析：n<sup>\*</sup>C<sub>41</sub>H<sub>38</sub>O<sub>12</sub>P<sub>2</sub>の計算では：C62.76%、H4.88%、P7.89%；

元素分析の結果：C62.21%、H5.37%、P7.75%。

【0077】

方法B：トルエン中ラジカル開始剤存在下の重合

105.7g（0.3mol）のペンタエリスリトールテトラアクリレート及び129.7g（0.6mol）のDOPPOを700mlのトルエンに添加し、60.7g（0.6mol）のトリエチルアミンと混合し、保護ガスの非存在下、80で5時間、マイケル付加反応（遊離体消失の確認は<sup>31</sup>P及び<sup>1</sup>H-NMR分析により実施した）が完了するまで加熱した。上清相をデカンテーションにより分離した。揮発性構成成分は回転エバポレーターで分離し、その後、油状残余分を下相と混合させた。その後、600mlのトルエンを添加した。次に、窒素雰囲気下（100%N<sub>2</sub>の供給）で加熱を実施した。沸点に達した後、トルエン10ml中の0.1gのアゾ-ビス-（イソブチロニトリル）（AIBN）の溶液を強く攪拌しながら15分かけて滴下により添加した。暫くして熱硬化性樹脂粒子の懸濁液が生成された。その懸濁液を還流しながら2時間攪拌した。高温のままの生成物を吸引し、トルエン（150ml）で洗浄し、乾燥キャビネットで一晩乾燥し、最後に、真空乾燥キャビネット内で210で加熱した（3時間、約6ミリバール）。白色粉末の形態で223.6gの生成物が得られた（収率95%）。

【0078】

方法C：水中でのエマルジョン重合

129.80g（0.60mol）のDOPPO及び105.70g（0.30mol）のペンタエリスリトールテトラアクリレート（PETA）を500mlのトルエンに添加し、61.14g（0.6mol、83.8ml）のトリエチルアミンと混合し、保護ガスの非存在下、80で6時間、マイケル付加反応（遊離体消失の確認は<sup>31</sup>P及び<sup>1</sup>H-NMR分析により実施した）が完了するまで加熱した。冷却後、液相をデカンテーションで廃棄し、残余分を500mlの蒸留水に入れ、10.0gのドデシル硫酸ナトリウムと混合し、強く攪拌しながら85で一晩加熱した。混合液を高温で吸引し、粗生成物を140で真空下で予備乾燥し、冷却後に細かく粉碎し、250で6時間、完全に真空乾

10

20

30

40

50

燥した（６ミリパール）。薄茶色の固体が１８４．２４ｇ（７８．２３％）の収率で得られた。

【００７９】

方法Ｄ：物質中での重合

物質中での重合では、デカンテーションされた中間生成物の試料を、乾燥キャビネットに入った層高約３ｍｍの開口したアルミニウム皿内において１５０℃で６時間硬化させた。そのように得られた生成物を粉碎し、黄色粉末を得た。

【００８０】

実施例２：ペンタエリスリトールテトラアクリレート及びジフェニルホスフィンオキシド（ＤＰｈＰＯ）の熱硬化性樹脂

10

トルエン中のエマルジョン重合

１７．６ｇ（０．０５ｍｏｌ）のペンタエリスリトールテトラアクリレート及び２０．２ｇ（０．１ｍｏｌ）のＤＰｈＰＯを１５０ｍｌのトルエンに添加し、１０．１ｇ（０．１ｍｏｌ、１３．９ｍｌ）のトリエチルアミンと混合し、保護ガスの非存在下、８０℃で４時間、マイケル付加反応（確認はＮＭＲ分析により実施した）が完了するまで加熱した。混合液を保護ガス（１００％Ｎ<sub>2</sub>の供給）の存在下、還流及び非常に強い攪拌を行いながら１２５℃で３０時間加熱した。生成物を吸引し、空気乾燥後に細かく粉碎し、２１０℃で６時間、完全に真空乾燥した（６ミリパール）。白色固体が収率８５％で得られた。

【００８１】

実施例３：トリス（２－アクリルオキシエチル）イソシアヌレート（ＴＨＥＩＣＴＡ）及び６Ｈ－ジベンズ[ｃ，ｅ][１，２]－オキサホスホリン－６－オキシド（ＤＯＰＯ）の熱硬化性樹脂

20

トルエン中のエマルジョン重合

４２．３ｇ（０．１ｍｏｌ）のＴＨＥＩＣＴＡ及び２１．６２ｇ（０．１ｍｏｌ）のＤＯＰＯを１５０ｍｌのトルエンに添加し、１０．１ｇ（０．１ｍｏｌ、１３．９ｍｌ）のトリエチルアミンと混合し、保護ガスの非存在下、８０℃で４時間、マイケル付加反応（遊離体消失の確認は<sup>31</sup>P及び<sup>1</sup>H－ＮＭＲ分析により実施した）が完了するまで加熱した。混合液を保護ガスの存在下、還流及び強い攪拌を行いながら１２５℃で３０時間加熱した。生成物を吸引し、空気乾燥後に細かく粉碎し、２００℃で６時間、完全に真空乾燥した（６ミリパール）。白色固体が収率８７％で得られた。

30

【００８２】

実施例４：ペンタエリスリトールテトラアクリレート及びジメチル－１，２，３－ジオキサホスホリナン－２－オキシド（ＤＤＰＯ）の熱硬化性樹脂

トルエン中のエマルジョン重合

１７．６ｇ（０．０５ｍｏｌ）のペンタエリスリトールテトラアクリレート及び１５．０ｇ（０．１ｍｏｌ）のＤＤＰＯを１５０ｍｌのトルエンに添加し、１０．１ｇ（０．１ｍｏｌ、１３．９ｍｌ）のトリエチルアミンと混合し、保護ガスの非存在下、８０℃で４時間、マイケル付加反応（遊離体消失の確認は<sup>31</sup>P及び<sup>1</sup>H－ＮＭＲ分析により実施した）が完了するまで加熱した。混合液を保護ガス（１００％Ｎ<sub>2</sub>の供給）の存在下、還流及び非常に強い攪拌を行いながら１２５℃で３０時間加熱した。生成物を吸引し、空気乾燥後に細かく粉碎し、１７０℃で６時間、完全に真空乾燥した（６ミリパール）。

40

白色固体が収率７５％で得られた。

【００８３】

実施例５：トリメチロールプロパントリスアクリレート（ＴＭＰＴＡ）及びＤＯＰＯの熱硬化性樹脂

トルエン中のエマルジョン重合

２９．６ｇ（０．１ｍｏｌ）のＴＭＰＴＡ及び２１．６ｇ（０．１ｍｏｌ）のＤＯＰＯを１５０ｍｌのトルエンに添加し、１０．１ｇ（０．１ｍｏｌ、１３．９ｍｌ）のトリエチルアミンと混合し、保護ガスの非存在下、８０℃で４時間、マイケル付加反応（遊離体消失の確認は<sup>31</sup>P及び<sup>1</sup>H－ＮＭＲ分析により実施した）が完了するまで加熱した。混合

50

液を保護ガス（100% N<sub>2</sub>の供給）の存在下、還流及び強い攪拌を行いながら125で30時間加熱した。生成物を吸引し、空気乾燥後に細かく粉碎し、200で6時間、完全に真空乾燥した（6ミリバール）。

白色固体が収率88%で得られた。

#### 【0084】

実施例6：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート及びDOPPOの熱硬化性樹脂トルエン中ラジカル開始剤の存在下の重合

98.1g（0.18mol）のジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（CAS - No. 29570-58-9）及び136.2g（0.63mol）のDOPPOを500mlのトルエンに添加し、63.7g（0.63mol）のトリエチルアミンと混合し、保護ガスの非存在下、80～82で6時間、マイケル付加反応（遊離体消失の確認は<sup>31</sup>P及び<sup>1</sup>H分析により実施した）が完了するまで加熱した。その後、上清相をデカンテーションにより分離した。揮発性構成成分は回転エバポレーターで分離し、その後、油状残余分を下相と混合させた。その後、500mlのトルエンを添加した。次に、窒素雰囲気下（100% N<sub>2</sub>の供給）で加熱を実施した。沸点に達した後、トルエン50ml中の0.15gのアゾ-ビス-（イソブチロニトリル）（AIBN）の溶液を強く攪拌しながら15分かけて滴下により添加した。熱硬化性樹脂粒子の得られた懸濁液を還流しながら2時間攪拌した。高温のままの生成物を吸引し、トルエン（150ml）で洗浄し、乾燥キャビネットで一晩乾燥し、真空乾燥キャビネット内で210で加熱した（3時間、約6ミリバール）。次いで生成物を分析ミルで粉碎した後、篩い分けた（篩のメッシュ寸法：0.5mm）。白色粉末の形態で226.6gの熱硬化性樹脂が得られた（収率96.4%）。

#### 【0085】

実施例7：プラスチック組成物中の難燃剤のDSC及びTGA検査

本発明に従った熱硬化性樹脂を含むプラスチック組成物の加工性を確認する為、本発明に従った熱硬化性樹脂及び公知の難燃剤で異なるプラスチック組成物を作成し、DSC（走査熱量測定）及びTGA（熱重量分析）測定に供した。

#### 【0086】

試料材料の作成：

本検査はガラス繊維充填ホモポリマーポリアミドPA6.6（Lanxess製のポリ-（N,N'-ヘキサメチレンアジピンジアミド）；BKV30H1.0）を使用して行い、これを最初にCoperion製のスクリー直径18mm（L/D=40）の共回転2軸押し出し機を使用して押し出し成形した。ポリアミド及び難燃剤を重量測定した。押し出し機の押し出し量は3～5kg/hであり、処理温度は280であった。押し出し操作が完了した後、完成したポリマー材料を水浴及びストランド造粒機（Pell-Tec）を使用して粒状化した。

#### 【0087】

試料の組成

PA6.6ポリアミド（ポリ-（N,N'-ヘキサメチレンアジピンジアミド））、すなわちヘキサメチレンジアミン及びアジピン酸のホモポリマーと、30%のガラス繊維と

、  
[1.2] ポリ-[DOPAc-2-PETA]：実施例1の試験のうちで得られたペンタエリスリトールテトラアクリレート及びDOPPOの熱硬化性樹脂、

[2.2] メラミンポリリン酸塩（Buditt3141、Chemische Fabrik Budenheim製）、及び

[3.2] 追加の添加剤を含まない試料、  
とを押し出し成形して試験を行った。

#### 【0088】

各添加剤の全試料中の割合は、メラミンポリリン酸塩[2.2]が22.5%、熱硬化性樹脂[1.2]がそれぞれ1%であった。試料[3.2]には添加剤を添加しなかった



。

## 【 0 0 8 9 】

## D S C 測定の実行

融点はD S C 測定により測定した。検査対象の試料を、加熱速度 1 0 K / 分で、開始温度 3 0 から 6 0 0 まで加熱した。測定結果を図 1 に示す。融点は測定されたデータから測定図を使って測定した。エンタルピー曲線における最初の変化から添加剤を含むポリアミド又は添加剤の無いポリアミドの融点分かる。

## 【 0 0 9 0 】

## 【表 1】

表 1 : 図 1 から判明した融点

試料	1 . 2	2 . 2	3 . 2
融点 (°C)	2 2 4 . 1	2 2 5 . 6	2 2 4 . 2

## 【 0 0 9 1 】

ガラス繊維を 3 0 % 含むポリアミドの融点は、熱硬化性樹脂ポリ - [ D O P A c - 2 - P E T A ] を添加しても変化していないことから、製造プロセスでは、難燃剤を含まないポリアミドの場合と同様の製造パラメータが使用可能である。

## 【 0 0 9 2 】

## T G A 測定の実行

分解温度を測定する操作は不活性ガス ( 窒素 ) 下での T G A 測定により行った。温度に伴う質量変化を 1 0 K / 分の加熱速度で測定した。測定結果を図 2 に示す。分解温度は測定曲線の変曲点で、測定図を使って測定した。

## 【 0 0 9 3 】

熱硬化性樹脂ポリ - [ D O P A c - 2 - P E T A ] を含む試料の熱安定性はメラミンポリリン酸塩を含むポリマーの試料の場合より高いことが、T G A 曲線の変曲点から分かる。このことは、加工時にかなり大きい温度ウインドウでの操作が可能であり、難燃剤はより高い温度でのみ押し出し機内で分解されることを示している。

## 【 0 0 9 4 】

## 実施例 8 : 熱硬化性樹脂の難燃特性の評価

これらの試験では、異なる難燃添加剤を含むポリマー材料の検体が作成された。難燃剤及びそれに相当するポリマー材料の、本発明に従った使用、及び本発明に従わない使用の両方をこの実施例で実行した。

## 【 0 0 9 5 】

## 製造

C o p e r i o n 製のスクリー直径 1 8 m m ( L / D = 4 0 ) の共回転 2 軸押し出し機でポリマーの押し出し成形を行った。ポリマーの測定及び難燃剤の追加的測定は重量測定で実施した。押し出し量 3 ~ 5 k g / h で押し出し機を操作した。ストランド造粒機 ( P e l l - T e c ) での粒状化に先立って、放出されるポリマー融解物を水浴中で冷却した。得られた粒状材料を B a b y p l a s t 製のミニ射出成形機を用いて加工し、厚さ 1 . 6 m m の U L 9 4 検体を得た。

## 【 0 0 9 6 】

## 組成物 / 複合体

異なるポリマーにおいて難燃特性を試験し、本発明に従った難燃剤組成物を分類する為の認可された検体で U L 9 4 試験を行った。使用した難燃剤又は難燃組成物及びポリマーを下記に説明する。

## 【 0 0 9 7 】

## ポリマー

難燃性プラスチック組成物を作成する為に、15%のガラス繊維を充填したPA6.6 (ALTECH A2015/109、ALBIS製)を使用した。試験での加工あるいはメーカーによる加工の前ではベースポリマーに難燃剤は含まれていなかった。

【0098】

表2で説明した詳細は組成物中の個々の成分の重量割合である。以下の難燃性成分を使用した：本発明に従った熱硬化性樹脂ポリ-[DOPAc-2-PETA] (上記参照、以下ポリ-DOPAcと称する)、Buditt3141 (ポリリン酸メラミン、Chemische Fabrik Budenheim製)、ウカノールFR80 (9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファ-フェナントレン-10-オキシド-側鎖のポリエステル、Schill+Seilacher製)。

10

【0099】

UL94試験

各プラスチック組成物について、5本の検体を垂直に支え、ブンゼンバーナー炎の自由端に固定した。試験、及び高さ2cmのブンゼンバーナー炎による火炎処理を行う正しい方法はUnderwriters Laboratoriesの基準UL94に定められた要件と一致していた。

【0100】

結果として防火等級V-0~V-2の分類が特定される。この場合、V-0は、5本の検体の総燃焼時間は50秒未満であり、滴り落ちる赤熱した検体片又は燃焼している検体片によってコットンが発火しなかったことを意味する。等級V-1は総燃焼時間が50秒以上ではあるが250秒未満であり、コットンも発火しなかったことを示す。V-2は5本の検体の総燃焼時間が確実に250秒未満であるが、5試験のうち少なくとも1試験において滴り落ちる検体片によりコットンが発火したことを示す。略語NCは「分類不能」を表し、測定された総燃焼時間が250秒以上であったことを示す。その多くの場合で検体は完全に燃焼した。

20

【0101】

下記表は上述の難燃性試験の組成物及び結果の両方を特定している。

【表 2】

試験No.	ポリマー	難燃剤			UL 94 1.6mm
		ポリ - DOPAc	B u d i t 3 1 4 1	ウカノール FR 8 0	
参照番号 1	PA 6. 6 15%GF				N. C
参照番号 2	77. 5		22. 5		V - 2
参照番号 3	75		25		V - 1
参照番号 4	77. 5			22. 5	V - 2
参照番号 5	80			20	V - 2
参照番号 6	77. 5		7. 5	15	V - 2
参照番号 7	77. 5		12. 5	10	V - 2
参照番号 8	77. 5		15	7. 5	V - 2
実施例 1	77. 5	0. 5	22		V - 0
実施例 2	77. 5	3	19. 5		V - 0
実施例 3	77. 5	1	21. 5		V - 0

## 【0102】

UL 94 試験の結果から、B u d i t 3 1 4 1 (MPP) 及びポリ - [DOPAc - 2 - PET A] の組み合わせでは、ポリアミド PA 6. 6 の 15%GF を含む組成物中の難燃作用が比較試験 (参照例) で使用した難燃剤より顕著に優れていることが分かる。ポリアミドの難燃剤に MPP を使用しさえすれば、最善の場合で等級が V - 1 になる。総添加量 22. 5% が最良となり得る改良型であることが分かった。ポリ - [DOPAc - 2 - PET A] 及び MPP の組合せを使用すると、上記のような V - 0 等級となり得る。組成物中にわずか 1% という非常に少ないポリ - [DOPAc - 2 - PET A] を添加した場合でさえ、顕著に向上が見られる。その結果は、その他の場合でも、難燃剤の同じ総添加量で得られる。このことからポリ - [DOPAc - 2 - PET A] はその組成物中で相乗効果を示し、よって UL 94 分類が向上されることが分かる。

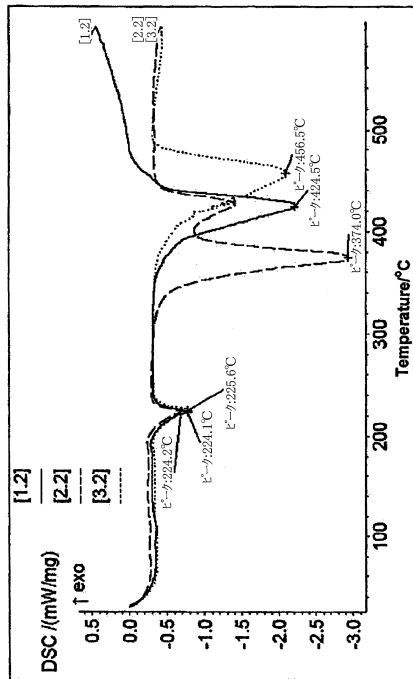
## 【0103】

プラスチック組成物中での総添加量が 22. 5% でポリ - [DOPAc - 2 - PET A] 成分の濃度が難燃剤組成物中で増加すると、ポリ - [DOPAc - 2 - PET A] の割合の増加に伴って燃焼時間は減少する。難燃剤を組み合わせると、1 種類の難燃剤として MPP を使用する場合より膨張がかなり顕著に表れる。

## 【0104】

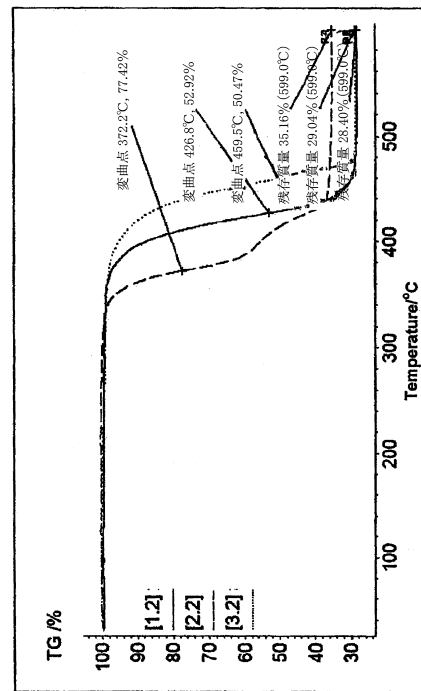
難燃剤として純粋ウカノールを用いる比較試験では、押出し成形時に流入口で癒着が引き起こされた。一方、難燃剤として本発明に従った熱硬化性樹脂で加工する場合は、追加の予防措置を講じる必要はなく、あるいは別の安全基準 / 安全面を設けるべきであった。同種の非難燃性ポリアミドの場合と同様の設定及び温度で押出成形を実施することが可能である。

【図 1】



試料[1. 2]—、[2. 2]---及び[3. 2]-----におけるDSC測定

【図 2】



試料[1. 2]—、[2. 2]---及び[3. 2]-----におけるTGA測定

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 8 L 67/00	(2006.01)	C 0 8 L 67/00
C 0 8 L 23/00	(2006.01)	C 0 8 L 23/00
C 0 9 K 21/12	(2006.01)	C 0 9 K 21/12

(72)発明者 ヴェルムター、ヘンドリク  
ドイツ、6 5 3 4 6 エルトヴィル、ツム スタインモルゲン 2 6

(72)発明者 フッテラー、トーマス  
ドイツ、5 5 2 1 8 インゲルハイム、アン デア グリースミューレ 3 5

(72)発明者 フォート、ロバート  
ドイツ、7 9 1 0 6 フライブルグ、ノインリンデンシュトラ . 2 8

(72)発明者 ドーリング、マンフレッド  
ドイツ、7 6 7 4 4 ヴェルス アム ライン、ピエンヴァルドシュトラ . 1 3

(72)発明者 シエジエルスキー、ミカエル  
ドイツ、0 6 2 1 7 メルゼブルグ、ホルストシュトラ . 5

審査官 杉江 渉

(56)参考文献 特表2 0 1 1 - 5 1 4 9 2 5 ( J P , A )  
特表2 0 0 9 - 5 4 4 7 9 4 ( J P , A )  
特開2 0 1 1 - 2 2 5 8 5 3 ( J P , A )  
特公平0 7 - 0 7 8 2 0 9 ( J P , B 2 )  
特許第2 7 4 2 8 4 1 ( J P , B 2 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 F 6 / 0 0 - 2 4 6 / 0 0  
C 0 8 C 1 9 / 0 0 - 1 9 / 4 4  
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8  
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4  
C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )