

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-131715

(P2004-131715A)

(43) 公開日 平成16年4月30日(2004.4.30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C08G 79/04</b>	C08G 79/04	4H028
<b>C08L 101/00</b>	C08L 101/00	4J002
<b>C09K 21/14</b>	C09K 21/14	4J030
//( <b>C08L 101/00</b>	C08L 101/00	
<b>C08L 85:02</b> )	C08L 85:02	
審査請求 未請求 請求項の数 36 O L 外国語出願 (全 22 頁)		

(21) 出願番号	特願2003-302332 (P2003-302332)	(71) 出願人	390041542
(22) 出願日	平成15年8月27日 (2003.8.27)		ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
(31) 優先権主張番号	10/229,836		GENERAL ELECTRIC COMPANY
(32) 優先日	平成14年8月28日 (2002.8.28)		アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタディ、リバーロード、1 番
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100093908
			弁理士 松本 研一
		(74) 代理人	100105588
			弁理士 小倉 博
		(74) 代理人	100106541
			弁理士 伊藤 信和
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 固体ポリマー状ホスフェートの製造方法及び該ホスフェートを含む樹脂組成物

## (57) 【要約】

## 【課題】

固体ポリマー状ホスフェートの製造方法及びそれを含有する樹脂組成物。

## 【解決手段】

約1500以上の分子量及び約10以上の軟化温度を有するポリマー状ホスフェート難燃性の製造方法が開示されている。この方法は、(a)オキシハロゲン化リンをモノヒドロキシ芳香族化合物と反応させる段階、(b)残留オキシハロゲン化リンを実質的にすべて除去する段階、(c)モノアリールジクロロホスフェート生成物をジヒドロキシ芳香族化合物と反応させる段階、(d)段階(c)の生成物をモノヒドロキシ芳香族化合物と反応させる段階からなる。この固体ポリマー状難燃剤は線状構造を有しており、ハロゲンに結合したリンが10ppm未満である。また、本発明の方法で製造された固体ポリマー状ホスフェートと1種類以上の他のポリマー樹脂とを含む樹脂組成物も開示されている。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

約 1500 以上の分子量及び約 10 以上の軟化温度を有する固体ポリマー状ホスフェートの製造方法であって、

a. オキシハロゲン化リンをモノヒドロキシ芳香族化合物と反応させてモノアリアルジハロホスフェートを形成する段階、

b. 残留オキシハロゲン化リンを実質的にすべて除去する段階、

c. モノアリアルジクロロホスフェート生成物をジヒドロキシ芳香族化合物と反応させる段階、及び

d. 段階 (c) の生成物をモノヒドロキシ芳香族化合物と反応させる段階

10

を含んでなり、

かくして生成したポリマーが線状構造を有する固体であって、リン結合ハロゲンが 10 ppm 未満である、方法。

## 【請求項 2】

前記オキシハロゲン化リンがオキシ塩化リンである、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 3】

前記オキシ塩化リンとモノヒドロキシ芳香族化合物の反応の温度が約 100 ~ 約 200 である、請求項 2 記載の方法。

## 【請求項 4】

前記モノヒドロキシ芳香族化合物が 1 種以上の置換又は非置換フェニル化合物である、請求項 1 記載の方法。

20

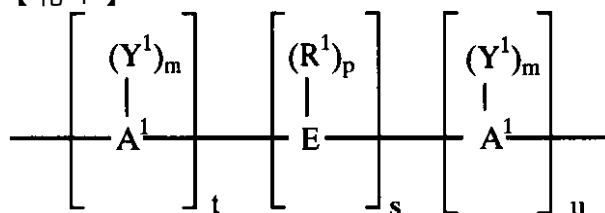
## 【請求項 5】

前記モノヒドロキシ芳香族化合物がフェノールである、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 6】

前記ジヒドロキシ芳香族化合物が構造  $\text{HO} - \text{D} - \text{OH}$  を有し、D が次式の構造を有する二価芳香族基である、請求項 1 記載の方法。

## 【化 1】



30

式中、 $\text{A}^1$  は芳香族基であり、E は 1 以上のアルキレン、アルキリデン、環式脂肪族基、含イオウ結合、含リン結合、エーテル結合、カルボニル基、第三窒素基又はケイ素含有結合であり、 $\text{R}^1$  は水素又は一価炭化水素基であり、 $\text{Y}^1$  は水素、一価炭化水素基、アルケニル、アリル、ハロゲン、臭素、塩素、ニトロ及び OR からなる群から選択され、R は一価炭化水素基であり、「m」は零から  $\text{A}^1$  上で置換可能な部位の数までの整数を表し、「p」は零から E 上の置換可能な部位の数までの整数を表し、「t」は 1 以上の整数を表し、「s」は 0 又は 1 であり、「u」は 0 を含めた整数を表す。

40

## 【請求項 7】

前記ジヒドロキシ芳香族化合物が、4,4 - (3,3,5 - トリメチルシクロヘキシリデン)ジフェノール、4,4 - ビス(3,5 - ジメチル)ジフェノール、1,1 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル)シクロヘキサン、4,4 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2,4 - ジヒドロキシジフェニルメタン、ビス(2 - ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4 - ヒドロキシ - 5 - ニトロフェニル)メタン、ビス(4 - ヒドロキシ - 2,6 - ジメチル - 3 - メトキシフェニル)メタン、1,1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)エタン、1,1 - ビス(4 - ヒドロキシ - 2 - クロロフェニル)エタン、2,2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2 - ビス(3 - フェニル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2 -

50

ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、3, 5, 3, 5-テトラクロロ-4, 4-ジヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシルメタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルプロパン、2, 4-ジヒドロキシフェニルスルホン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、ヒドロキノン、レゾルシノール、C<sub>1-3</sub>アルキル-置換レゾルシノール、2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-ブタン、2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、1, 1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-スルフィド、2-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、ビス-(3, 5-ジメチルフェニル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス-(3, 5-ジメチルフェニル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス-(3, 5-ジメチルフェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 4-ビス-(3, 5-ジメチルフェニル-4-ヒドロキシフェニル)-2-メチル-ブタン、3, 3-ビス-(3, 5-ジメチルフェニル-4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1-ビス-(3, 5-ジメチルフェニル-4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス-(3, 5-ジメチルフェニル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス-(3, 5-ジメチルフェニル-4-ヒドロキシフェニル)-スルフィド、3-(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 3-トリメチルインダン-5-オール、1-(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 3-トリメチルインダン-5-オール、及び2, 2, 2, 2-テトラヒドロ-3, 3, 3, 3-テトラメチル-1, 1-スピロビ[1H-インデン]-6, 6-ジオールからなる群から選択される1種以上である、請求項6記載の方法。

10

20

#### 【請求項8】

ジヒドロキシ芳香族化合物がビスフェノールAである、請求項7記載の方法。

#### 【請求項9】

段階(c)の反応を1種以上の酸受容体の存在下で実施する、請求項1記載の方法。

30

#### 【請求項10】

前記酸受容体が1種以上の第三アミンである、請求項1記載の方法。

#### 【請求項11】

前記第三アミンが、トリエチルアミン、ジメチルブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、アルカノールアミン、エタノールアミン及びジエタノールアミンから選択される、請求項10記載の方法。

#### 【請求項12】

段階(c)の反応を溶媒中で実施する、請求項1記載の方法。

#### 【請求項13】

前記溶媒が、エーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、アニソール、テトラヒドロフラン、ケトン、アセトン、メチルエチルケトン、塩素化炭化水素、塩化メチレン、トリクロロエチレン、アルコール及びジオールからなる群から選択される、請求項12記載の方法。

40

#### 【請求項14】

段階(c)の反応を触媒の存在下で実施する、請求項1記載の方法。

#### 【請求項15】

前記触媒が塩化アルミニウム及び塩化マグネシウムから選択される、請求項12記載の方法。

#### 【請求項16】

段階(c)の反応をメルト中で実施する、請求項1記載の方法。

50

## 【請求項 17】

請求項 1 記載の方法で製造された固体ポリマー状ホスフェートを含む難燃性樹脂組成物。

## 【請求項 18】

前記樹脂が、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、縮合ポリマー及び付加ポリマーからなる群から選択される、請求項 17 記載の樹脂組成物。

## 【請求項 19】

前記樹脂が熱可塑性樹脂である、請求項 18 記載の樹脂組成物。

## 【請求項 20】

前記熱可塑性樹脂が、ポリエステル、ポリカーボネート、ビスフェノール A ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン、アクリロニトリル含有ポリマー、ポリアリーレンエーテル、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)及びこれらの組合せからなる群から選択され、固体ポリマー状ホスフェートが約 1 ~ 約 30 重量%の量で当該樹脂組成物中に存在する、請求項 19 記載の樹脂組成物。

10

## 【請求項 21】

前記固体ポリマー状ホスフェートが、樹脂組成物の加工温度で表面移行を示さない、請求項 20 記載の樹脂組成物。

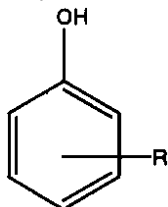
## 【請求項 22】

約 1500 以上の分子量及び約 10 以上の軟化温度を有するポリマー状ホスフェート系難燃剤の製造方法であって、

20

a. オキシ塩化リンを次式のモノヒドロキシ芳香族化合物と反応させる段階、

## 【化 2】



(式中、R は  $C_1 \sim C_{30}$  アルキル、塩素及び臭素から選択される。)

b. 残留オキシ塩化リンを実質的にすべて除去する段階、

30

c. モノアリアルジクロロホスフェート生成物をジヒドロキシ芳香族化合物と反応させる段階、及び

d. 段階(c)の生成物をフェノールと反応させる段階

を含んでなり、

かくして生成したポリマーが線状構造を有する固体であって、リン結合ハロゲンが 10 ppm 未満である、方法。

## 【請求項 23】

前記モノヒドロキシ芳香族化合物がフェノールである、請求項 22 記載の方法。

## 【請求項 24】

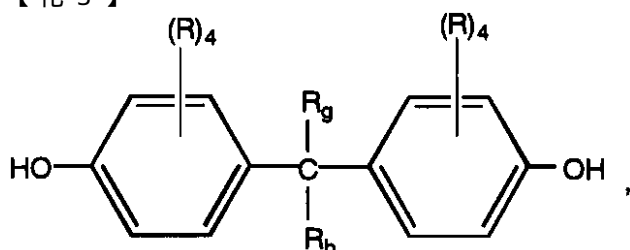
前記オキシ塩化リンとフェノールの反応の温度が 100 ~ 200 である、請求項 23 記載の方法。

40

## 【請求項 25】

前記ジヒドロキシ芳香族化合物が次式の 1 種以上の化合物である、請求項 22 記載の方法。

## 【化 3】



式中、各 R は独立に水素、塩素、臭素又は  $C_{1-30}$  一価炭化水素もしくは炭化水素オキシ基であり、 $R_g$  及び  $R_h$  は独立に水素又は  $C_{1-30}$  一価炭化水素基である。

10

## 【請求項 26】

段階 (c) の反応を、第三アミンである 1 種以上の酸受容体の存在下で実施する、請求項 22 記載の方法。

## 【請求項 27】

前記第三アミンが、ジメチルブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、アルカノールアミン、エタノールアミン及びジエタノールアミンから選択される、請求項 26 記載の方法。

## 【請求項 28】

段階 (c) の反応を溶媒中で実施する、請求項 22 記載の方法。

## 【請求項 29】

前記溶媒が、エーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、アニソール、テトラヒドロフラン、ケトン、アセトン、メチルエチルケトン、塩素化炭化水素、塩化メチレン、トリクロロエチレン、アルコール及びジオールからなる群から選択される、請求項 28 記載の方法。

20

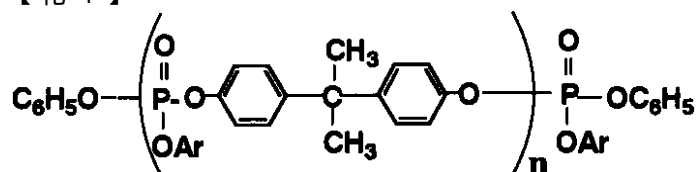
## 【請求項 30】

段階 (c) の反応を、塩化アルミニウム及び塩化マグネシウムから選択される触媒の存在下、メルト中で実施する、請求項 22 記載の方法。

## 【請求項 31】

前記ポリマーが次式を有する、請求項 22 記載の方法。

## 【化 4】



式中、 $n$  は約 2 以上の整数であり、 $Ar$  はモノヒドロキシ芳香族化合物に由来する残基である。

## 【請求項 32】

前記モノヒドロキシ芳香族化合物がフェノールである、請求項 31 記載の方法。

## 【請求項 33】

請求項 22 記載の方法で製造された固体ポリマーを含んでなる難燃性熱可塑性樹脂組成物。

40

## 【請求項 34】

請求項 32 記載の方法で製造された固体ポリマー状ホスフェートを含んでなる熱可塑性樹脂組成物であって、熱可塑性樹脂がポリエステル、ポリカーボネート、ビスフェノール A ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン、アクリロニトリル含有ポリマー、ポリアリーレンエーテル、ポリ(2, 6 - ジメチル - 1, 4 - フェニレンエーテル) 及びこれらの組合せからなる群から選択され、上記固体ポリマー状ホスフェートが当該樹脂組成物中に約 1 ~ 約 30 重量% の量で存在する組成物。

50

## 【請求項 35】

前記樹脂がポリ（エチレンテレフタレート）である、請求項 34 記載の熱可塑性樹脂組成物。

## 【請求項 36】

前記固体ポリマー状ホスフェートが、樹脂組成物の加工温度で表面移行を示さない、請求項 35 記載の樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、概括的には、線状構造を有し、軟化温度が 10 以上で、リンに結合したハロゲンが 10 ppm 未満である固体ポリマー状ホスフェートの製造方法に関する。本発明は、当該方法で製造された固体ポリマー状ホスフェートを含む樹脂組成物にも関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

ポリマー状ホスフェートについては既に報告されている。特に、米国特許第 2616873 号及び同第 2636876 号には、モノアリアルジクロロホスフェートとジヒドロキシ芳香族化合物との反応によるポリマー状ホスフェートの製造方法が教示されている。しかし、これらの方法で得られるポリマー状ホスフェートには、加工処理装置に対して腐食性で、その有用性を制限する残留クロロホスフェートが含まれている。米国特許第 4481338 号及び同第 4482693 号には、限られた数のポリマー状ホスフェートの製造方法及びその樹脂組成物における用途が教示されている。しかし、これらに教示されているポリマー状ホスフェートは枝分れ樹脂であり、最終的な鎖封鎖段階が存在しないので同様に残留クロロホスフェートを含んでいるおそれがある。固体では、多くのホスフェート系難燃剤でブレンディング作業時に必要とされる液体処理装置が不要とされるので、固体ポリマー状ホスフェート系難燃剤に対するニーズが存在する。さらに具体的には、通常の樹脂加工処理装置の腐蝕の原因となる残留ハロゲン-リン結合を生じる可能性の全くない線状固体ポリマー状ホスフェートを必然的にもたす方法に対するニーズが存在する。本発明の方法はかかるニーズに対処したものである。

【特許文献 1】米国特許第 2616873 号

【特許文献 2】米国特許第 2636876 号

【特許文献 3】米国特許第 4481338 号

【特許文献 4】米国特許第 4482693 号

## 【発明の開示】

## 【課題を解決するための手段】

## 【0003】

各種実施形態において、本発明は、分子量約 1500 以上で軟化温度約 10 以上の固体ポリマー状ホスフェートの製造方法であって、(a) オキシハロゲン化リンをモノヒドロキシ芳香族化合物と反応させてモノアリアルジハロホスフェートを形成し、(b) 残留オキシハロゲン化リンを実質的にすべて除去し、(c) モノアリアルジクロロホスフェート生成物をジヒドロキシ芳香族化合物と反応させ、(d) 段階(c)の生成物をモノヒドロキシ芳香族化合物と反応させる段階を含んでなり、かくして生成したポリマーが線状構造を有する固体であってリン結合ハロゲンが 10 ppm 未満である、方法に関する。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0004】

各種実施形態において、固体ポリマー状ホスフェートは多段階プロセスで製造できる。第一段階では、オキシハロゲン化リンをモノヒドロキシ芳香族化合物と反応させてモノアリアルジハロホスフェートを形成する。オキシハロゲン化リンは、オキシ塩化リン又はオキシ臭化リンの 1 種以上からなる。ある実施形態では、オキシハロゲン化リンはオキシ塩化リンからなる。オキシハロゲン化リンの必要量は、化学量論的にモノヒドロキシ芳香族化合物との反応の完結に必要とされる量の約 1 ~ 約 5 倍でよい。各種実施形態において、本

発明方法で使用し得るオキシハロゲン化リンとモノヒドロキシ芳香族化合物とのモル比は、ある実施形態では約 1 : 1、別の実施形態では約 2 : 1、さらに別の実施形態では約 3 : 1、他の実施形態では約 4 : 1、さらに別の実施形態では約 5 : 1 とし得る。ある実施形態で、オキシハロゲン化リンとモノヒドロキシ芳香族化合物とのモル比は約 1 : 1 を超える。

#### 【0005】

適当なモノヒドロキシ芳香族化合物には、単環式又は多環式芳香族部分から誘導されるものがあり、芳香族部分は置換でも非置換でもよい。一実施形態では、単環式芳香族部分はフェニルからなる。モノヒドロキシ芳香族化合物の原料として使用できる多環式芳香族部分には、ナフタレンのような縮合環種、並びに複数の単環式芳香族部分が、例えばビフェニルのように共有結合で結合したもの、或いはアルキレン、アルキリデン、カルボニル、酸素、窒素、イオウ、スルホキシド、スルホン、リン又はケイ素のような 1 以上の連結原子で結合したものがある。各種実施形態でモノヒドロキシ芳香族化合物に置換基が存在する場合、そうした置換基には、1 以上の  $C_1 \sim C_{30}$  アルキル（直鎖でも、枝分れでも、環式でも、二環式でもよい）又は 1 以上のハロゲン基がある。ある実施形態で使用し得るモノヒドロキシ芳香族化合物としては、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、キシレノール、2, 6-キシレノール、2, 4-キシレノール、2, 3-キシレノール、2, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノール、2-プロモフェノール、3-プロモフェノール、4-プロモフェノール、2, 3-ジプロモフェノール、2, 6-ジプロモフェノール、2, 4-ジプロモフェノール、2-クロロフェノール、3-クロロフェノール、4-クロロフェノール、2, 6-ジクロロフェノール、2, 4-ジクロロフェノール、2, 3-ジクロロフェノール、2, 5-ジクロロフェノール、3, 4-ジクロロフェノール、及び 3, 5-ジクロロフェノールが挙げられる。1 以上のアルキル置換基と 1 以上のハロゲン置換基を有するモノヒドロキシ芳香族化合物も適している。

10

20

#### 【0006】

各種実施形態において、反応は、モノヒドロキシ芳香族化合物とオキシハロゲン化リンとの反応に適した温度で実施される。ある実施形態で、オルト置換基を有するモノヒドロキシ芳香族化合物では、パラ又はメタ置換基を有するものよりも高い温度が必要とされる場合がある。ある実施形態で、モノヒドロキシ芳香族化合物をオキシハロゲン化リンと反応させる温度範囲は約 100 ~ 200 である。各種実施形態で、反応温度は、反応混合物中のモノヒドロキシ芳香族化合物が実質的にすべて反応するように十分な時間、望ましい温度範囲に維持すればよい。反応混合物中のモノヒドロキシ芳香族化合物の濃度をモニターするための分析法は当業者に周知であり、所望の精度に応じて適宜応用すればよい。本明細書中で、モノヒドロキシ芳香族化合物の実質的にすべての反応とは、一実施形態では約 95 モル % を超えるモノヒドロキシ芳香族化合物が反応したことを意味し、別の実施形態では約 98 モル % を超えるモノヒドロキシ芳香族化合物が反応したことを意味し、さらに別の実施形態では約 99 モル % を超えるモノヒドロキシ芳香族化合物が反応したことを意味する。ある実施形態では、本明細書で、モノヒドロキシ芳香族化合物の実質的にすべての反応とは、選択した分析法を用いて全く検出できないことを意味する。ある実施形態では、反応温度は、望ましい範囲内で所要時間実質的に一定に維持すればよい。当業者には自明であるが、第一段階の時間及び温度は、特に、モノヒドロキシ芳香族化合物の置換基、及び使用するオキシハロゲン化リンの種類と量のような要因によって変化し得る。ある実施形態では、モノヒドロキシ芳香族化合物をオキシハロゲン化リンにゆっくりと加える。ゆっくり加えると、トリアリールホスフェートの生成を最小限に抑える傾向がある。モノヒドロキシ芳香族化合物をオキシハロゲン化リンに加える時間は、ある実施形態では約 1 時間を超え、他の実施形態では約 2 時間を超え、さらに別の実施形態では約 3 時間を超え、さらにまた別の実施形態では約 5 時間を超え。別の実施形態では、オキシハロゲン化リンにモノヒドロキシ芳香族化合物を添加する時間は、約 1 時間から、モノヒドロキシ芳香族化合物が実質的にすべてオキシハロゲン化リンと反応するのに必要な合計時

30

40

50

間までである。さらに別の実施形態では、オキシハロゲン化リンにモノヒドロキシ芳香族化合物を添加する時間は約 1 ~ 約 15 時間である。他の実施形態では、オキシハロゲン化リン全部を一度に加える。モノヒドロキシ芳香族化合物とオキシハロゲン化リンの合計反応時間は、実施形態によっては約 1 時間を超え、他の実施形態では約 2 時間を超え、さらに別の実施形態では約 3 時間を超え、さらに別の実施形態では約 5 時間を超える。別の実施形態では、モノヒドロキシ芳香族化合物とオキシハロゲン化リンの合計反応時間は約 1 ~ 約 18 時間である。さらに別の実施形態では、モノヒドロキシ芳香族化合物とオキシハロゲン化リンとの合計反応時間は約 10 ~ 約 16 時間である。各種実施形態において、反応の酸性成分はそれらをアルカリ性溶液中にバブリングすることで除去し得る。

#### 【0007】

10

反応の望ましい終点で、残留オキシハロゲン化リンは蒸留のような公知の方法ですべて除去する。生成物残渣（以下、第一反応の生成物又は第一反応生成物ともいう。）は同じ反応容器に保持してもよいし、或いは、所望により生成物残渣を常法で回収してもよく、回収法は、濾過、溶媒への溶解、溶媒抽出、蒸留によるモノアリアルジハロホスフェート以外の反応生成物の除去などの 1 以上の段階を含んでもよい。

#### 【0008】

本発明方法の第二段階では、第一反応の生成物を 1 種以上のジヒドロキシ芳香族化合物と反応させる。この反応は適当な手段で実施し得る。ある実施形態では、反応は溶液中で実施され、他の実施形態では反応は溶媒の非存在下メルト中で実施される。本発明方法の第二段階の幾つかの実施形態では、1 種以上の酸受容体、1 種以上の触媒、又は酸受容体と触媒の組合せが存在してもよい。

20

#### 【0009】

一実施形態では、第一反応の生成物を、該生成物を実質的に溶解するのに十分な量の溶剤中に入れる。別の実施形態では、精製したモノアリアルジハロホスフェートを有機溶媒と共に用いるが、精製材料はトリ芳香族ホスフェートもモノハロ - ジ芳香族ホスフェートも実質的に含まない。本明細書中で、実質的に含まないとは、モノアリアルジハロホスフェートが約 94 % を超える純度であることを意味する。適当な溶媒としては、特に限定されないが、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、アニソール、テトラヒドロフランなどのエーテル、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン、塩化メチレン、トリクロロエチレンなどの塩素化炭化水素、アルコール類、ジオールその他反応体が十分に溶解する溶媒が挙げられる。

30

#### 【0010】

一実施形態では、第一反応生成物又はその精製物の有機溶液を、ジヒドロキシ芳香族化合物と 1 種以上の酸受容体の溶液に滴下して加える。ある実施形態では、ジヒドロキシ芳香族化合物と酸受容体のいずれか又は両者を有機溶媒に溶解させる。ある実施形態では、ジヒドロキシ芳香族化合物と酸受容体の両方を、第一反応の生成物又はその精製物を実質的に溶解させるのに用いたものと同じ有機溶媒に溶解させる。適当な酸受容体としては、特に限定されないが、トリエチルアミン、ジメチルブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジンを始めとする第三アミンのようなアミン、N - エチルピロリジンのような N - C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> - アルキル - ピロリジン、N - エチルピペリジン、N - メチルピペリジン、N - イソプロピルピペリジンのような N - C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> - ピペリジン、N - エチルモルホリン、N - イソプロピル - モルホリンのような N - C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> - モルホリン、N - C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> - ジヒドロインドール、N - C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> - ジヒドロイソインドール、N - C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> - テトラヒドロキノリン、N - C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> - テトラヒドロイソキノリン、N - C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> - ベンゾ - モルホリン、1 - アザビシクロ - [3.3.0] - オクタン、キヌクリジン、N - C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> - アルキル - 2 - アザビシクロ - [2.2.1] - オクタン、N - C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> - アルキル - 2 - アザビシクロ - [3.3.1] - ノナン、N - C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> - アルキル - 3 - アザビシクロ - [3.3.1] - ノナン、N, N, N, N - テトラエチル - 1, 6 - ヘキサンジアミンを始めとする N, N, N, N - テトラアルキルアルキレン - ジアミン、アルカノールアミン、エタノールアミン、及びジエタノール

40

50



アミン、並びにこれらの混合物がある。各種実施形態において、第三アミンにはトリエチルアミン、ジメチルブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、又は2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジンの1種以上が含まれる。

#### 【0011】

本発明方法の第二段階における反応の温度範囲は、各種実施形態において約20～約150であり、他の実施形態では約25～約50である。各種実施形態において、反応温度は、ジヒドロキシ芳香族化合物が実質的にすべて反応するのに十分な時間所望範囲に保てばよい。反応混合物中のジヒドロキシ芳香族化合物の濃度をモニターするための分析法は当業者に周知であり、所望の精度に応じて適宜応用すればよい。本明細書中で、ジヒドロキシ芳香族化合物の実質的にすべての反応とは、一実施形態では約95モル%を超えるジヒドロキシ芳香族化合物が反応したことを意味し、別の実施形態では約98モル%を超えるジヒドロキシ芳香族化合物が反応したことを意味し、さらに別の実施形態では約99モル%を超えるジヒドロキシ芳香族化合物が反応したことを意味する。ある実施形態では、ジヒドロキシ芳香族化合物の実質的にすべての反応とは、選択した分析法を用いて全く検出されないことを意味する。ある実施形態では、反応温度は、所望の範囲内で必要な時間実質的に一定に保てばよい。当業者には自明であろうが、第二の反応の時間及び温度は、各種要因の中でも、ジヒドロキシ芳香族化合物の置換基、第一反応の生成物（又はその精製物）の種類と量、及び酸受容体の種類と量などの要因によって変化する。第一反応の生成物（又はその精製物）の有機溶液をジヒドロキシ芳香族化合物に加える時間は、ある実施形態では約0.5時間を超え、他の実施形態では約1時間を超え、さらに他の実施形態では約2時間を超え、また別の実施形態では約3時間を超える。別の実施形態では、第一反応生成物（又はその精製物）の有機溶液をジヒドロキシ芳香族化合物に加える時間は、約0.5時間～全反応時間の範囲である。さらに別の実施形態では、第一反応生成物（又はその精製物）の有機溶液をジヒドロキシ芳香族化合物に加える時間は、約0.5～約6時間である。また別の実施形態では、第一反応生成物（又はその精製物）の有機溶液をジヒドロキシ芳香族化合物に加える時間は約0.5～約5時間である。第一反応生成物（又はその精製物）とジヒドロキシ芳香族化合物との全反応時間は、ある実施形態では約0.5時間を超え、別の実施形態では約1時間を超え、さらに別の実施形態では約2時間を超え、また別の実施形態では約3時間を超え、さらに別の実施形態では約4時間を超え、さらに別の実施形態では約5時間を超え、また別の実施形態では約6時間を超える。別の実施形態では、第一反応生成物（又はその精製物）とジヒドロキシ芳香族化合物との全反応時間は約1～約7時間である。さらに別の実施形態では、第一反応の生成物（又はその精製物）とジヒドロキシ芳香族化合物との全反応時間は約1～約6時間である。ある実施形態では、反応の進行中、所望の線状固体ポリマー状ホスフェートを含む固体が反応混合物から沈殿する。

#### 【0012】

本発明方法の実施形態では、ジヒドロキシ芳香族化合物を含む溶液への第一反応生成物（又はその精製物）の有機溶液の添加が完了した後の反応混合物を、ポリマー生成物の連鎖停止剤として機能するモノヒドロキシ芳香族化合物で処理する。適当なモノヒドロキシ芳香族連鎖停止剤には、上述のモノヒドロキシ芳香族化合物がある。モノヒドロキシ芳香族連鎖停止剤の添加前、添加後又は添加と同時に、追加の酸受容体を加えてもよい。連鎖停止剤の添加量は、所望の分子量の所望の連鎖停止ポリマーが得られるように、当業者が容易に計算できる。

#### 【0013】

線状構造を有する固体ポリマー状ホスフェートを製造する反応の任意の段階で触媒を使用してもよい。適当な触媒には、ハロゲン化リンと芳香族ヒドロキシ化合物との反応を促進することが知られているものがすべて含まれる。代表的な触媒として、特に限定されないが、塩化アルミニウム、塩化マグネシウム、三フッ化ホウ素、塩化亜鉛、金属スズ及び塩化カルシウムが挙げられる。

#### 【0014】

10

20

30

40

50

線状構造の固体ポリマー状ホスフェートを合成するための反応の望ましい終了時点で、生成物を常法で回収してもよく、回収法は、デカンテーション、溶媒中への溶解、溶媒抽出、水分除去、乾燥、逆溶媒中での沈殿、水、有機溶媒又は水と有機溶媒の両者による粉末化、濾過、蒸留などの方法の一段階以上を含み得る。

【 0 0 1 5 】

本発明の実施形態で使用し得るジヒドロキシ芳香族化合物には、米国特許第 3 0 2 8 3 6 5 号、同第 2 9 9 9 8 3 5 号、同第 3 1 4 8 1 7 2 号、同第 3 2 7 1 3 6 8 号、同第 2 9 9 1 2 7 3 号及び同第 3 2 7 1 3 6 7 号に記載のものがある。

【 0 0 1 6 】

適当なジヒドロキシ芳香族化合物には、次の式 ( I ) で表されるものがある。

10

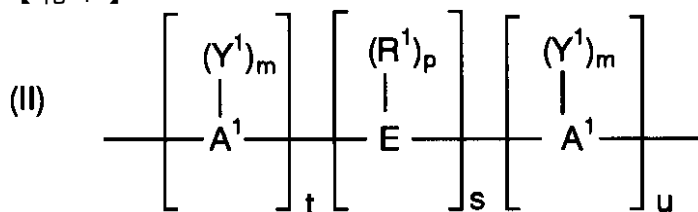
【 0 0 1 7 】

( I )  $\text{HO} - \text{D} - \text{OH}$

式中、D は二価芳香族基である。ある実施形態では、D は式 ( II ) の構造を有する。

【 0 0 1 8 】

【 化 1 】



20

【 0 0 1 9 】

式中、 $A^1$  はフェニレン、ピフェニレン、ナフタレンなどの芳香族基を表し、E はメチレン、エチレン、エチリデン、プロピレン、プロピリデン、イソプロピリデン、ブチレン、ブチリデン、イソブチレン、アミレン、アミリデン、イソアミリデンなどのアルキレン又はアルキリデン基でよい。E がアルキレン又はアルキリデン基のときは、E は 2 以上のアルキレン又はアルキリデン基が、アルキレン又はアルキリデンとは異なる原子団、例えば芳香族結合、第三アミノ結合、エーテル結合、カルボニル結合、含ケイ素結合、含イオウ結合（スルフィド、スルホキシド、スルホンなど）又は含リン結合（ホスフィニル、ホスホニルなど）で連結したものであってもよい。さらに、E は、環式脂肪族基（例えば、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキシリデン、メチルシクロヘキシリデン、2 - [ 2 . 2 . 1 ] - ビシクロヘプチリデン、ネオペンチリデン、シクロペンタデシリデン、シクロドデシリデン、アダマンチリデンなど）、スルフィド、スルホキシド、スルホンのような含イオウ結合、ホスフィニル、ホスホニルのような含リン結合、エーテル結合、カルボニル基、第三窒素基、又はシラン、シロキシのような含ケイ素結合であってもよい。 $R^1$  は水素、又はアルキル、アリール、アラルキル、アルカリールもしくはシクロアルキルのような一価炭化水素基を表す。 $Y^1$  は、ハロゲン（フッ素、臭素、塩素又はヨウ素）のような無機原子、ニトロのような無機基、アルケニル、アリル、上述の  $R^1$  のような有機基、又は - OR（ただし、R はアルキル基）のようなオキシ基であればよく、唯一必要とされることは  $Y^1$  がポリマー状ホスフェートの製造に用いられる反応体及び反応条件に対して不活性でそれらの影響を受けないことである。「m」は零から  $A^1$  上で置換可能な部位の数までの整数を表し、「p」は零から E 上で置換可能な部位の数までの整数を表し、「t」は 1 以上の整数を表し、「s」は 0 又は 1 であり、「u」は 0 を含めた整数を表す。

30

40

【 0 0 2 0 】

D が上記の式 ( II ) で表されるジヒドロキシ芳香族化合物で、2 以上の Y 置換基が存在する場合、Y は同一でも異なるものでもよい。 $R^1$  置換基についても同様である。式 ( II ) における s が零で、u が零でないときは、芳香族環同士がアルキリデンその他の橋かけ基を介さずに直接結合する。炭化水素残基の 2 以上の環炭素原子が  $Y^1$  基及びヒドロキシル基で置換されている場合、芳香核残基  $A^1$  上のヒドロキシル基と  $Y^1$  の位置はオルト位、

50

メタ位又はパラ位で種々異なっているとしてもよく、これらの基同士は隣接、対称又は非対称のいずれの関係にあってもよい。ある実施形態では、パラメーター「t」、「s」及び「u」は各々1であり、A<sup>1</sup>基は共に非置換フェニレン基であり、Eはイソプロピリデンのようなアルキリデン基である。ある実施形態では、A<sup>1</sup>基は共にp-フェニレンであるが、両方共o-又はm-フェニレンであってもよいし、或いは一方がo-又はm-フェニレンで、他方がp-フェニレンであってもよい。

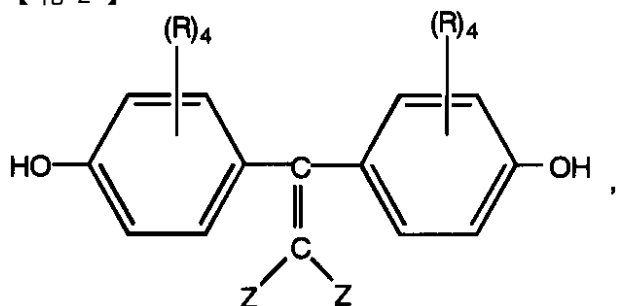
【0021】

ある実施形態でジヒドロキシ芳香族化合物は次式のものである。

【0022】

【化2】

10



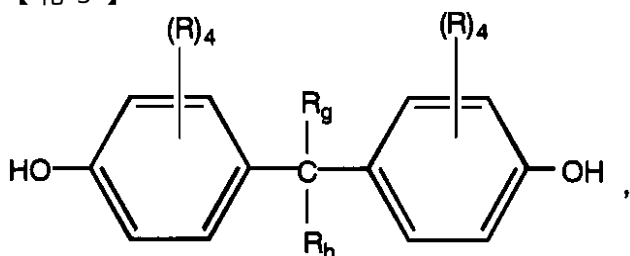
【0023】

式中、各Rは独立に水素、塩素、臭素又はC<sub>1-30</sub>一価炭化水素もしくは炭化水素オキシ基であり、各Zは水素、塩素又は臭素であるが、1以上のZが塩素又は臭素であることを条件とする。また、ある実施形態でジヒドロキシ芳香族化合物は次式のものである。

20

【0024】

【化3】



30

【0025】

式中、各Rは独立に既に定義したものであり、R<sub>g</sub>及びR<sub>h</sub>は独立に水素又はC<sub>1-30</sub>一価炭化水素基である。

【0026】

式(11)のジヒドロキシ芳香族化合物の非限定的な代表例には、米国特許第4217438号に名称又は式(一般式又は個々の式)が開示されたジヒドロキシ芳香族化合物がある。ジヒドロキシ芳香族化合物の具体例を幾つか挙げると、4,4-(3,3,5-トリメチル-シクロヘキシリデン)-ジフェノール、4,4-ビス(3,5-ジメチル)ジフェノール、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)シクロヘキサン、4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2,4-ジヒドロキシジフェニルメタン、ビス(2-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-5-ニトロフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-2,6-ジメチル-3-メトキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-2-クロロフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(一般にビスフェノールAとして知られる。)、2,2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、3,5,

40

50

3, 5 - テトラクロロ - 4, 4 - ジヒドロキシフェニル) プロパン、ビス(4 - ヒドロキシフェニル) シクロヘキシルメタン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - フェニルプロパン、2, 4 - ジヒドロキシフェニルスルホン、2, 6 - ジヒドロキシナフタレン、ヒドロキノン、レゾルシノール、 $C_{1-3}$  アルキル置換レゾルシノールがある。

【0027】

その他のジヒドロキシ芳香族化合物の具体例には、2, 2 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - ブタン、2, 2 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - メチルブタン、1, 1 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - シクロヘキサン、ビス - (4 - ヒドロキシフェニル)、ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - スルフィド、2 - (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル - 2 - (4 - ヒドロキシフェニル) - プロパン、2 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - (4 - ヒドロキシフェニル) - プロパン、2 - (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロパン、ビス - (3, 5 - ジメチルフェニル - 4 - ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1 - ビス - (3, 5 - ジメチルフェニル - 4 - ヒドロキシフェニル) エタン、2, 2 - ビス - (3, 5 - ジメチルフェニル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 4 - ビス - (3, 5 - ジメチルフェニル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - メチル - ブタン、3, 3 - ビス - (3, 5 - ジメチルフェニル - 4 - ヒドロキシフェニル) ペンタン、1, 1 - ビス - (3, 5 - ジメチルフェニル - 4 - ヒドロキシフェニル) シクロペンタン、1, 1 - ビス - (3, 5 - ジメチルフェニル - 4 - ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、ビス - (3, 5 - ジメチルフェニル - 4 - ヒドロキシフェニル) - スルフィドがある。

10

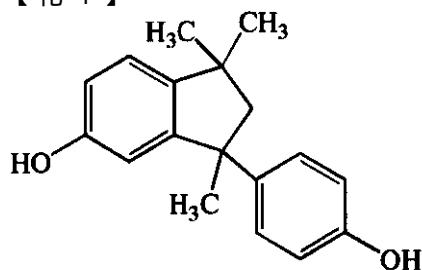
20

【0028】

適当なジヒドロキシ芳香族化合物として、以下の式(III)で表される化合物、つまり3 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1, 1, 3 - トリメチルインダン - 5 - オール、並びに式(IV)で表される化合物、つまり1 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1, 3, 3 - トリメチルインダン - 5 - オールのようなインダン構造単位を有するものも挙げられる。

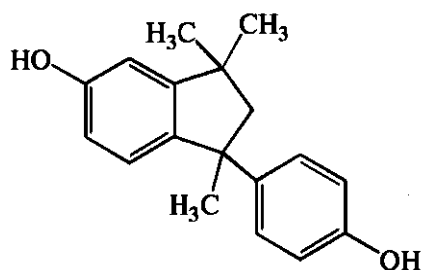
【0029】

【化4】



(III)

30



(IV)

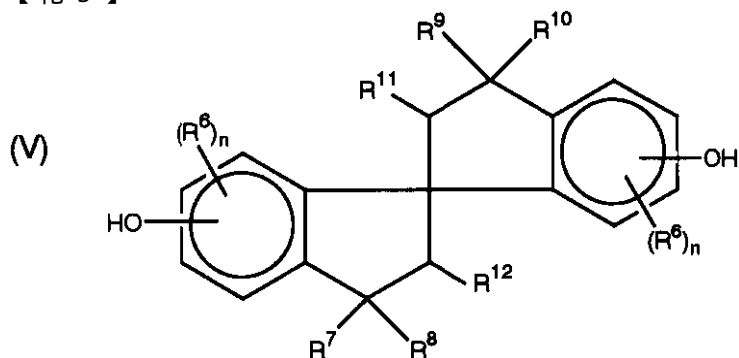
40

【0030】

次式(V)を有する2, 2, 2, 2 - テトラヒドロ - 1, 1 - スピロビ[1H - インデン]ジオールも、適当なジヒドロキシ芳香族化合物として挙げることができる。

【0031】

## 【化 5】



10

## 【0032】

式中、各  $R^6$  は独立に一価炭化水素基及びハロゲン基から選択され、各  $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  及び  $R^{10}$  は独立に  $C_{1-6}$  アルキルであり、各  $R^{11}$  及び  $R^{12}$  は独立に H 又は  $C_{1-6}$  アルキルであり、各  $n$  は独立に 0 ~ 3 の値を有する正の整数から選択される。ある実施形態では、2, 2, 2, 2 - テトラヒドロ - 1, 1 - スピロピ [1H - インデン] ジオールは 2, 2, 2, 2 - テトラヒドロ - 3, 3, 3, 3 - テトラメチル - 1, 1 - スピロピ [1H - インデン] - 6, 6 - ジオール (「SBI」としても知られる。) である。

## 【0033】

本発明の各種実施形態で用いる「アルキル」という用語は、直鎖アルキル、枝分れアルキル、アラルキル、シクロアルキル及びビスシクロアルキル基をいう。各種実施形態で、直鎖及び枝分れアルキル基は炭素原子数 1 ~ 約 30 のものであり、非限定的な具体例としてメチル、エチル、 $n$  - プロピル、イソプロピル、 $n$  - ブチル、 $sec$  - ブチル、 $tert$  - ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル及びドデシルがある。各種実施形態で、シクロアルキル基は環炭素原子数 3 ~ 約 12 のものである。かかるシクロアルキル基の非限定的な具体例を幾つか挙げると、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、シクロヘプチルがある。各種実施形態において、アラルキル基は炭素原子数 7 ~ 約 14 のものであり、特に限定されないが、ベンジル、フェニルブチル、フェニルプロピル、フェニルエチルなどがある。本発明の各種実施形態で使用するアリール基は環炭素原子数 6 ~ 18 のものである。かかるアリール基の非限定的な具体例を幾つか挙げると、フェニル、ビフェニル、ナフチルがある。

20

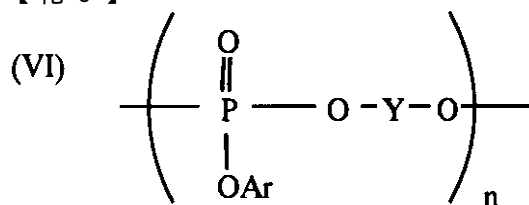
30

## 【0034】

本発明方法で製造される固体ポリマー状ホスフェートは次式のポリマー単位を含む。

## 【0035】

## 【化 6】



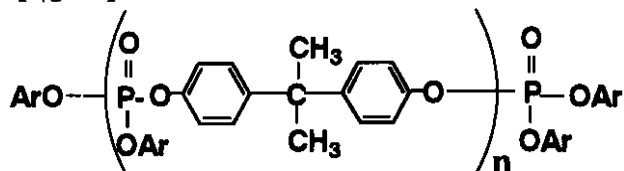
40

## 【0036】

式中、 $n$  は 2 以上であり、 $Ar$  はモノヒドロキシ芳香族化合物に由来する残基であり、 $Y$  は上述のジヒドロキシ芳香族化合物に由来する。一実施形態では、本発明方法で製造される固体ポリマー状ホスフェートは次式のものからなる。

## 【0037】

【化 7】



【 0 0 3 8 】

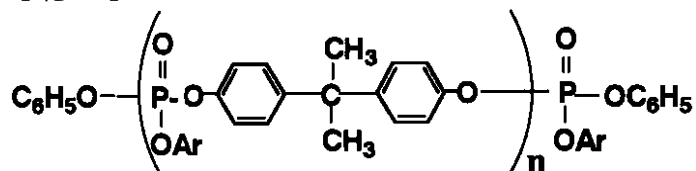
式中、 $n$  は約 2 以上の整数であり、各  $\text{Ar}$  は独立にモノヒドロキシ芳香族化合物に由来する残基である。

【 0 0 3 9 】

別の実施形態では、本発明方法で製造される固体ポリマー状ホスフェートは次式のものからなる。

【 0 0 4 0 】

【化 8】



【 0 0 4 1 】

式中、 $n$  は約 2 以上の整数であり、 $\text{Ar}$  はモノヒドロキシ芳香族化合物に由来する残基である。

【 0 0 4 2 】

本発明の反応段階を実施するのに使用する反応器の種類は特に重要ではない。一実施形態では、本発明方法は、腐蝕の問題がないので通常のスチール製反応器で実施できる。固体ポリマー状ホスフェートは軟化温度が 10 以上で、分子量  $M_w$  (ポリスチレン標準を用いるゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定) が約 1500 以上である。固体ポリマー状ホスフェートの平均重縮合度 (式 VI のポリマーにおけるパラメーター  $n$ ) は固体ポリマー中のホスフェート基を基準にして 2 以上であり、一般に 2 ~ 30 である。各種実施形態において、固体ポリマー状ホスフェート生成物は線状ポリマーからなる。線状ポリマーは、本発明方法の第 1 段階で残留オキシハロゲン化リン出発物質を実質的にすべて除去することによって生じる。

【 0 0 4 3 】

本発明の別の実施形態は、本発明の方法で製造された固体ポリマー状ホスフェートと、1 種以上の他のポリマー樹脂とを含む樹脂組成物である。本発明方法の固体ポリマー状ホスフェートは、付加ポリマーや縮合ポリマーのような熱可塑性樹脂、及び熱硬化性樹脂を始めとする各種のポリマー樹脂とのブレンドにおける添加剤として使用し得る。各種実施形態において、固体ポリマー状ホスフェートは、ポリカーボネート、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン (ABS) と、ポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ (2, 6-ジメチル-コ-2, 3, 6-トリメチル-1, 4-フェニレンエーテル) などのポリフェニレンエーテルと、或いはポリフェニレンエーテルを含むブレンド、特にハイインパクトポリスチレン (HIPS) とのブレンドと容易にブレンドすることができる。固体ポリマー状ホスフェートが添加剤として役立つ他のポリマー樹脂には、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアクリレート、スチレン及びその誘導体のホモポリマー及びスチレン及びその誘導体とアクリル及びメタクリル化合物又は無水マレイン酸もしくはフマル酸とのコポリマーがあり、さらにポリ (塩化ビニル) 及びそのゴム変性物がある。かかるスチレン及びその誘導体のホモポリマー及びコポリマーとしては、例えば、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、メチルアクリレート-アクリロニトリルコポリマー、スチレン-メタクリレートコポリマー、スチレン-アクリレートコポリマー、スチレン-メチルメタクリレートコポリマー、スチレン-アクリロニトリルコポ

10

20

30

40

50

リマー及びスチレン-メチルメタクリレート-アクリロニトリルコポリマーがある。ポリマーのゴム変性物の例はABS及びHIPSである。他の適当なポリマー樹脂には、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、芳香族ポリカーボネート、ポリスルフィド、ポリエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、及び特に、ポリアリーレンエーテル、ポリエーテルイミド並びにこれらとスチレンのホモ-及び/又はコポリマー及びゴム変性ポリスチレン及びHIPSとの混合物がある。

#### 【0044】

ポリエステルの例には、ポリ(アルキレンジカルボキシレート)、特にポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)、ポリ(トリメチレンテレフタレート)、ポリ(エチレンナフタレート)、ポリ(ブチレンナフタレート)、ポリ(シクロヘキサジメタノールテレフタレート)、ポリ(シクロヘキサジメタノール-コ-エチレンテレフタレート)、及びポリ(1,4-シクロヘキサジメチル-1,4-シクロヘキサジカルボキシレート)、さらに特にポリ(アルキレンアリーレンジオエート)があり、幾つかの実施形態ではポリ(エチレンテレフタレート)及びポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)が用いられる。

10

#### 【0045】

他の実施形態では、本発明には、本発明の方法で製造された固体ポリマー状ホスフェートと、他の2種以上のポリマーを含むポリマー及び/又はコポリマーのブレンドを含む樹脂組成物が包含される。他の2種以上のポリマーは、特に限定されないが、ポリカーボネート/ABS、ポリカーボネート/ASA、ポリカーボネート/ポリ(ブチレンテレフタレート)、ポリカーボネート/ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリカーボネート/ポリエーテルイミド、ポリエステル/ポリエーテルイミド、ポリフェニレンエーテル/ポリスチレン、ポリフェニレンエーテル/ポリアミド、及びポリフェニレンエーテル/ポリエステルを始めとする混和性、不混和性及び相溶化ブレンドとし得る。

20

#### 【0046】

本発明方法の別の実施形態において、ポリマー樹脂を含むコンパウンドに固体ポリマー状ホスフェートを使用すると、例えば、押出機、ローラー、ニーダー、金型のような加工処理機の腐蝕が起こらない。例えば電子回路のような金属部品との接触部でも腐蝕が回避される。さらに、本発明方法で得られる固体ポリマー状ホスフェートは、リンに結合したハロゲン残基を含む化学種を実質的に含まない。かかる化学種も、加工時、特に高温での加工時に腐蝕を起こしかねない。リン結合ハロゲン基は当業者に公知の方法を用いて検出することができる。一実施形態では、リン結合ハロゲン基は $^{31}\text{P}$  NMR分光法を用いて検出できる。本明細書中で、リン結合ハロゲン基を実質的に含まないとは、かかる化学種が一実施形態では約500ppm未満しか検出できないことを意味し、別の実施形態では約100ppm未満しか検出できないことを意味し、また別の実施形態では約50ppm未満しか検出できないことを意味し、さらに別の実施形態では約20ppm未満しか検出できないことを意味し、また別の実施形態では約10ppm未満しか検出できないことを意味する。ある実施形態では、リン結合ハロゲン基を実質的に含まないとは、選択した分析法で全く検出できないことを意味する。

30

40

#### 【0047】

また、本発明方法の固体ポリマー状ホスフェートを使用すると、ポリマー加工時に起こる分解の問題も解消される。他の低分子量の添加剤と比較すると、固体ポリマー状ホスフェートは、ポリマー樹脂とのブレンドの製造時又はブレンドを高温に加熱した際に、成形品表面への移行をほとんど或いは全く示さない。固体ポリマー状ホスフェートはその軟化温度まで固体として取り扱うことができ、それ以上では粘稠な液体である。軟化温度が100以上であれば、固体ポリマー状ホスフェートは、他のポリマー樹脂及び任意成分の添加剤とのコンパウンディングプロセスにおいてコンパウンダーのような通常のポリマー加工装置に固体として供給することができ、一方、コンパウンディングプロセスにおいて他のブレンド成分と高温で混合されると可塑化/溶融し得る。本発明方法の固体ポリマー状

50

ホスフェートは高い熱安定性を有する。また、熔融粘度が低いため、比較的低温で加工することができる。

【0048】

本発明方法で製造された固体ポリマー状ホスフェートは、難燃性を高め、多くの実施形態では他のポリマー樹脂にたとえ少量で添加しても流動性を高める。固体ポリマー状ホスフェートは、硬化前の熱硬化性モノマー、例えばフェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂その他の架橋可能モノマーに混合すればよい。固体ポリマー状ホスフェートは難燃性で、ガラス、金属、木材のような様々な物質に対して良好な接着性を示す。本発明に規定する範囲内のリン結合八口ゲン値を有する固体ポリマー状ホスフェートを、ポリエチレンテレフタレートのような熱可塑性ポリエステルとブレンドすると、ブレンドの物性値の低下をもたらさず、卓越した物理的安定性を示す。これは、曲げ弾性率、曲げ伸び率、熱変形温度及びノッチなしアイゾット衝撃値（IUI）のような物性値に反映される。これは重要な利点である。他の難燃性添加剤を用いると、ブレンディングによってポリマーで所望の特性を得ても、本来の強度及び物性が低下することが多々あるからである。

10

【0049】

本発明方法の固体ポリマー状ホスフェートは多くの目的、例えば熱硬化性樹脂及び熱可塑性樹脂に混合される安定剤、可塑剤、滑剤又は難燃剤として使用できる。その接着性並びに難燃性、低粘度及び加水分解安定性ゆえに、接着剤に、及びセメントとして、またコーティング又は成形品に使用できる。

20

【0050】

高い難燃性の樹脂材料が必要とされる場合には、本発明方法の固体ポリマー状ホスフェートを他のポリマー樹脂とのブレンドで使用することができる。かかる応用分野には、例えば、電気及び電子産業、自動車産業、航空機産業、航空宇宙産業及び安全産業がある。帯電防止剤、顔料、離型剤、熱安定剤、UV光安定剤のような各種添加剤、メラミン化合物、金属炭酸塩又は水酸化物、ホウ素化合物、他のリン化合物のような追加の難燃剤、タルク、ミネラルウール、雲母、炭酸カルシウム、ドロマイトのような充填材、及びガラス繊維、ガラスペレット、アスベストのような他の補強用充填材を、本発明の固体ポリマー状ホスフェートを含有するポリマーブレンド組成物に添加してもよい。

【0051】

固体ポリマー状ホスフェートは、フレーク形態でも、針状形態でもよく、直径1～100ミクロン又はそれ以下の大きさの球状形態であってもよく、或いは大きさの種々異なる不規則形状の粒子からなる粉末であってもよい。

30

【0052】

別の実施形態では、本発明は、固体ポリマー状ホスフェートと1種以上のポリマー樹脂とを含む難燃性組成物の製造方法を包含する。本発明の難燃性樹脂組成物は、例えば二本ロールミル、パンバリーミキサー又は一軸もしくは二軸押出機等での熔融混合などによって、成分のブレンドの形成に適した条件下で本発明の組成物の成分を混合することによって製造され、任意にはこうして得られた組成物を例えばペレット化又は粉碎によって粒状形にしてもよい。一実施形態では、熔融混合前に組成物の成分をドライブレンドする。他の実施形態では、組成物の1以上の成分を適当な熔融混合装置に供給する。ある実施形態では、組成物の1以上の成分を押出機の供給スロートに供給する。別の実施形態では、組成物の1以上の成分を適当な熔融混合装置に回分式に供給する。他の実施形態では、組成物の1以上の成分を押出機の供給スロートに供給し、1以上の成分をその押出機の下流供給口に供給する。押出プロセスは適当なバレルセグメントで真空ベントしてもよい。本発明の樹脂組成物は、射出成形、押出、回転成形、ブロー成形及び熱成形のような各種手段によって有用な成形品に成形でき、例えばコンピューター及び事務機器ハウジング、自動車部品、並びに家庭電気製品のような製品にすることができる。

40

【実施例】

【0053】

50



当業者であれば、本明細書の記載に基づいて、本発明を難なく最大限に活用できると思料される。以下の実施例は、特許請求の範囲に記載された発明を実施する際の追加の指針を当業者に提供するためのものである。実施例は、本出願の教示内容の基礎となった研究成果の代表例にすぎない。従って、これらの実施例は特許請求の範囲によって規定される本発明を何ら限定するものではない。

#### 【0054】

$^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  及び  $^{31}\text{P}$  NMR スペクトルは、溶媒として  $\text{CDCl}_3$  を用いて 300 MHz 又は 400 MHz の装置で得た。化学シフト値は、プロトン及び炭素については TMS に対して、リンについては 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  に対して ppm で示す。赤外スペクトルは、Micro FTIR 装置で記録した。試料は KBr 板として製造した。熱重量分析 (TGA) データは、加熱速度 10 / 分で窒素雰囲気下で集めた。示差走査熱量分析 (DSC) 実験も、窒素雰囲気下 10 / 分の加熱速度で行った。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーデータは、PL Gel Mixed Type D (300 x 7.5 mm)、直径 5  $\mu\text{m}$  のカラム及び直径 5  $\mu\text{m}$  のガードカラム (Polymer labs) を用いて、HP Agilent 1100 シリーズ装置で得た。移動相は HPLC Grade のジクロロメタン溶媒であり、フローマーカーとして 20  $\mu\text{l}$  のトルエンを用いた。流量は 0.75 ml / 分であり、検出器波長は 254 nm であった。校正には、標準としてポリスチレン試料を用いた。試験試料の燃焼性は、標準的な UL-94 法に従って評価した。V0 評価は耐燃焼性に最も優れた試料を示し、V1 及び V2 評価は耐燃焼性が順次低くなる。ホスフェートと PET のブレンドのアイゾット衝撃値の測定は、ISO 180 - 93 E 法を用い、ハンマーエネルギーを 5.5 J として Ceast 衝撃試験機で行った。曲げ弾性率及び曲げ伸び (%) の測定は、ISO 527 法を用いて Instron 5566 装置で行った。熱変形の測定は、ISO 179 法を用いて 1.8 Mpa で Ceast 装置で行った。

#### 【0055】

##### 実施例 1

フェノール (1 モル、94 グラム (g)) 及び 2 モル (306 g) のオキシ塩化リンを、冷水循環還流冷却器を備えた 1 リットルの丸底フラスコに入れた。凝縮器の出口を KOH 溶液に浸漬した漏斗につないで、発生した HCl を溶解した。混合物を 110 ~ 120 で 14 時間攪拌した。反応は  $^{31}\text{P}$  - NMR でモニターした。過剰のオキシハロゲン化リンは蒸留によって除いた。

#### 【0056】

2 リットルの丸底フラスコに、メカニカルスターラー、還流冷却器及び栓を取り付けた。フラスコに 201.1 g のビスフェノール A 及び 198 g のトリエチルアミン及び 1 リットルのジエチルエーテルを仕込み、混合物を室温で攪拌した。室温で攪拌を続けながら、フェニルジクロロホスフェート、ジクロロフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート及びフェノールを含有する第一段階の生成物を 200 ml のジエチルエーテル中に入れ、70 分かけて滴下した。この反応混合物をさらに 30 分攪拌した。固体の塊を分離し、攪拌を止めた。

#### 【0057】

得られた混合物を一晩放置した。エーテルをデカントして固体を得、これに脱イオン水を塩化メチレンと共に加えた。トリエチルアミン塩酸塩の溶解した水画分を除いた後、塩化メチレン溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。硫酸ナトリウムを濾過し、回転蒸発器を用いてストリッピングして塩化メチレンを除去した後、樹脂状物質を得た。この残渣に、最小量の塩化メチレンを加え、得られた溶液を 3 リットルのメタノール中に注ぎ入れて白色の粘着性の沈殿を得た。メタノール溶液をデカントし、沈殿を塩化メチレンに溶解し、再度過剰のメタノール中で沈殿させた。メタノール溶液をデカントした後、脱イオン水を加えたところ白色の粘着性固体が生成した。この物質を、真空オーブンを 60 の温度で約 6 時間真空乾燥して、固体ポリマー状ホスフェートをフレーク状の白色固体 (305 g) として得た。この物質を  $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、及び  $^{31}\text{P}$  NMR、IR、GPC 並びに

10

20

30

40

50

TGA及びDSCなどの熱分析法で分析した。

【0058】

比較例 1

米国特許第2636876号記載の方法を用いてビスフェノールAとフェニルジクロロホスフェートを反応させてポリマー状ホスフェートを製造した。単離した生成物は、<sup>31</sup>P NMR分光法で測定して、塩素結合リンが28%（リン全体に対して）であった。

【0059】

実施例 2

4,4-イソプロピリデンジフェノール（486.9 g、2.13モル）及びトリエチルアミン（430.8 g、4.26モル）を含有するテトラヒドロフラン（THF）の攪拌した溶液に、フェニルジクロロホスフェート（500 g、2.37モル）を4時間かけて滴下して加えた。その後この溶液をさらに2時間攪拌した。得られた溶液に、47.15 g（0.47モル）のトリエチルアミン及び44.6 g（0.47モル）のフェノールを加え、反応混合物を2時間攪拌した。反応混合物を室温で攪拌しながら一晩放置した。この溶液を蒸発させて過剰のTHFを除いた後、残留物質を過剰の蒸留水に注ぎ入れて、反応中に生成したトリエチルアミン塩酸塩を除去した。水を除去した後、この物質を最小量のTHFに溶解し、水中に注ぎ入れた。次に、この溶液を過剰のメタノール中に注ぎ入れた。この手順を二度繰り返した。最後に、得られたポリマー状物質を60の真空オーブン中で6時間乾燥して、白色の縮れたフレーク状物質（640 g、ジヒドロキシ芳香族化合物に対する収率82%）を得た。この生成物の特性を<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C及び<sup>31</sup>P NMR、IR、GPCのような分光法、並びにTGA、DSCのような熱分析によって決定した。

10

20

【0060】

上記2つの実施例の相違点の一つは、実施例1では第二段階で等モル量のビスフェノールAとフェニルジクロロホスフェートを採用したのに対して、実施例2ではビスフェノールAに比べて0.1当量多いフェニルジクロロホスフェートを採用し、0.2当量のフェノールとトリエチルアミンを後から添加して末端封鎖がホスフェート部分になるようにしたことである。

【0061】

実施例 3

ビスフェノールAから得られた固体ポリマー状ホスフェートのブレンドをポリ（エチレンテレフタレート）（0.8IV）とブレンドした。比較例は液体のビスフェノール-Aテトラフェニルホスフェートを用いて調製した。これらのブレンドにはさらにスチレン-アクリロニトリルコポリマー（SAN）中50wt%のコンセントレートとして加えたポリテトラフルオロエチレンも含ませて組成物の総重量に対して0.2wt%のポリテトラフルオロエチレンとなるようにした。これらのブレンドはいずれも、難燃性に影響を与えないと思われる熱安定剤も0.15wt%含有していた。溶融ブレンディング後、ブレンドのペレットを成形して試験部品とし、難燃性を試験した。また試験部品は、150で1週間のオープン老化の後難燃剤の表面への移行を検査した。試験結果を表1に示す。

30

【0062】

40

【表 1】

表 1

成分	比較例	実施例3
PET	44.95	44.95
ガラス繊維	30	30
シアヌル酸メラミン	8.5	8.5
BPA-DP (液体)	16	--
BPA-ホスフェート (固体)	--	16
液体注入器の必要性	要	不要
UL94 (1.6 mm)	V0	V0
成形時のBPA-ホスフェートの移行	有	無
150°Cで1週間成形品をオープン老化した際の表面へのBPA-ホスフェートの移行	有	無

10

【0063】

20

【表 2】

表 2

特性	BPA-ホスフェート配合 PET (実施例 1 の材料を使用)	BPA-ホスフェート配合 PET (実施例 2 の材料を使用)
曲げ弾性率 (Gpa)	9.71	12.21
曲げ伸び (%)	1	1.43
HDT (1.8Mpa, °C)	98	203
IUI (kJm <sup>-2</sup> )	7.1	21.3

30

【0064】

実施例 4

実施例 1 と 2 の方法を用いて固体ポリマー状ホスフェートの試料を製造した後、ポリエチレンテレフタレートとブレンドし、このブレンドの成形試験部品の物性を測定した（ブレンドは 16 % の固体ポリマー状ホスフェートを含有していた）。即ち、フェノール末端封鎖なし（実施例 1）及びフェノール末端封鎖あり（実施例 2）の固体ポリマー状ホスフェートを用いて製造したブレンドで、曲げ弾性率、伸び率（%）、アイゾット衝撃及び熱変形温度を測定した。結果は表 2 に示す。実施例 2 の固体ポリマー状ホスフェートを用いて製造したブレンドの優れた特性が示されている。

【0065】

40

実施例 5

97.49 g (0.43 モル) の BPA、100.00 g (0.47 モル) のフェニルジクロロホスフェート、及び 0.89 g (6.66 ミリモル) の塩化アルミニウムを反応ケトルに入れた。このケトルにオーバーヘッドスターラー、窒素の出口と入口を備えた水凝縮器を取り付けた。窒素の出口を、KOH 溶液を含有するビーカーに浸漬して、発生した HCl を吸収させた。この反応混合物を 90 で 2 時間攪拌し、さらに 120 で 4 時間攪拌した。反応混合物の試料を採取し、<sup>31</sup>P NMR をとったところ、フェニルジクロロホスフェートは残っておらず、転化率はほぼ 75 % であった。この反応混合物に、26.06 g (0.28 モル) のフェノールを加え、温度を 140 に上げ、その温度で 3 時間反応混合物を攪拌した。<sup>31</sup>P NMR スペクトルで反応性 P-Cl 結合がないことを確

50

認した後、反応混合物を室温まで冷却し、最小量の塩化メチレンに溶解した。この塩化メチレン溶液を過剰量のメタノール中にゆっくり加えた。このメタノール溶液をデカントし、沈殿を再び最小量の塩化メチレンに溶解し、過剰のメタノール中に注ぎ入れた。メタノール溶液をデカントした後、沈殿を60～80の真空オーブンで6時間乾燥して135g（収率約87％）の所望の固体ポリ（BPA - ホスフェート）を得た。

【0066】

#### 実施例 6

24.81g（0.11モル）のBPA、25.00g（0.12モル）のフェニルジクロロホスフェート、及び0.22g（1.64ミリモル）の塩化アルミニウムを、オーバーヘッドスターラー、窒素の出口と入口を有する水凝縮器を備えた円筒状ガラス反応器に入れた。窒素の出口を、KOH溶液を含有するピーカーに浸漬して発生したHClを吸収させた。反応混合物を90で2時間、さらに120で4時間攪拌した。反応混合物の試料を採取し、<sup>31</sup>P NMRスペクトルでフェニルジクロロホスフェートが残っていないことを確認した。転化率はほぼ75％であった。この反応混合物に、4.49g（0.05モル）のフェノールを加え、温度を140に上げ、その温度で4時間攪拌した。<sup>31</sup>P NMRスペクトルで反応性P - Cl結合がないことを確認した後、120で2時間減圧（0.01mmHg）にして過剰のフェノールを除去した。温度をさらに140に、その後最高の180に上げ、反応混合物を減圧下にさらに4時間保った。この反応混合物を溶融状態にあるうちにアルミニウム箔上に流して、36g（収率91％）のストローク状の黄色い透明な固体ポリ（BPA - ホスフェート）を得た。

10

20

【0067】

本発明の幾つかの特徴について例示し、説明してきたが、多くの変更、変形は当業者には自明であろう。特許請求の範囲は、本発明の真の技術的範囲に属するかかる変更、変形をすべて包含するものである。本明細書中で引用した米国特許はすべて援用によって本明細書の内容の一部をなす。

---

フロントページの続き

(72)発明者 イマニエル・リッキアム・セルヴァラージ  
インド、560・037、バンガロール、カンダナハリ、'エー'ブロック、エーイーシーエス・  
レイアウト、サイラガー・アパートメント、203番

(72)発明者 ゲリット・デ・ウィット  
オランダ、オッセンドレヒト、4641・エルイクス、ピンネンウェフ・23番

(72)発明者 ヤン・ゴーゼンス  
オランダ、4708・エーパー・ローセングール、エイベルベルク・7番

Fターム(参考) 4H028 AA42 AA46 AA47 AA48 BA06  
4J002 BC031 BC041 BC061 BC071 BD041 BN141 BN151 CF051 CF061 CF071  
CF081 CG001 CH071 CH091 CL001 CM041 CQ012 GN00 GQ00  
4J030 CA01 CB34 CB74 CD11 CE02 CG22

【外国語明細書】

2004131715000001.pdf