

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6629221号  
(P6629221)

(45) 発行日 令和2年1月15日(2020.1.15)

(24) 登録日 令和1年12月13日(2019.12.13)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 L 63/00 (2006.01)

C O 8 L 63/00 C

C O 8 L 85/02 (2006.01)

C O 8 L 85/02

C O 8 K 5/29 (2006.01)

C O 8 K 5/29

C O 8 K 5/13 (2006.01)

C O 8 K 5/13

C O 8 K 5/524 (2006.01)

C O 8 K 5/524

請求項の数 25 (全 38 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-555281 (P2016-555281)  
 (86) (22) 出願日 平成27年3月4日(2015.3.4)  
 (65) 公表番号 特表2017-513965 (P2017-513965A)  
 (43) 公表日 平成29年6月1日(2017.6.1)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/018721  
 (87) 国際公開番号 W02015/134600  
 (87) 国際公開日 平成27年9月11日(2015.9.11)  
 審査請求日 平成30年3月2日(2018.3.2)  
 (31) 優先権主張番号 61/947,900  
 (32) 優先日 平成26年3月4日(2014.3.4)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 米国 (US)

(73) 特許権者 508163991  
 エフアールエックス ポリマーズ、インク  
 .  
 アメリカ合衆国、01824 マサチュー  
 セッツ州、チェルムスフォード、200  
 ターンパイク ロード  
 (74) 代理人 100104411  
 弁理士 矢口 太郎  
 (72) 発明者 ジェオング、ヨウミ  
 アメリカ合衆国、01719 マサチュー  
 セッツ州、ボックスボロー、1238 ヒ  
 ル ロード、ナンバー2

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エポキシ樹脂と、

1 種以上のオリゴマーホスホネートと、

約 0 . 0 1 重量 % ~ 約 4 . 0 重量 % の 1 種以上のカルボジイミドと

を含む組成物。

【請求項 2】

前記エポキシ樹脂が、ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール - ノボラックエポキシ樹脂、トリフェノールアルカン型エポキシ樹脂、アラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニル骨格を有するアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、複素環型エポキシ樹脂、ナフタレン環を含有するエポキシ樹脂、ビスフェノール A 型エポキシ化合物、ビスフェノール F 型エポキシ化合物、スチルベン型エポキシ樹脂、トリメチロール - プロパン型エポキシ樹脂、テルペン変性エポキシ樹脂、オレフィン結合を過酢酸または同様の過酸によって酸化することで得られる線状脂肪族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、硫黄含有エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ含有ベンゾキサジン、例えば、ビスフェノール A 系ベンゾキサジン、ビスフェノール F 系ベンゾキサジン、ジシクロペンタジエン系ベンゾキサジン、フェノールフタレイン系ベンゾキサジン、ポリフェノール A 型ベンゾキサジン、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

**【請求項 4】**

【請求項5】

10

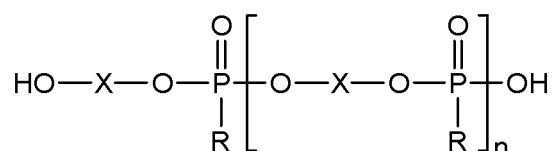
**【請求項 6】**

【請求項 7】

【請求項 8】

20

【化 1】



30

【請求項 9】

【請求項 10】

【請求項 1 1】

40

【請求項 1 2】

50

ロロフェニル) - 1 - メチルエチル] カルボジイミド、N, N' - ジイソプロピルカルボジイミド、ジシクロヘキシルカルボジイミド、N - ベンジル - N' - シクロヘキシルカルボジイミド、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 3】

1 種以上の酸化防止剤をさらに含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 4】

前記酸化防止剤が、ヒンダードフェノール性酸化防止剤またはホスファイト酸化防止剤である、請求項 1 3 に記載の組成物。

【請求項 1 5】

チョップド若しくは連続ガラス繊維、金属繊維、アラミド繊維、炭素繊維、またはセラミック繊維、界面活性剤、有機結着剤、ポリマー結着剤、架橋剤、希釈剤、カップリング剤、難燃剤、滴下防止剤、フッ素化ポリオレフィン、シリコン、潤滑剤、離型剤、ペンタエリスリトールテトラステアレート、造核剤、帯電防止剤、導電性ブラック、カーボンナノチューブ、グラファイト、グラフェン、酸化グラフェン、有機帯電防止剤、ポリアルキレンエーテル、アルキルスルホネート、パーフルオロスルホン酸、パーフルオロブタン、スルホン酸カリウム塩、ポリアミド含有ポリマー、触媒、着色剤、インク、染料、酸化防止剤、安定剤、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される 1 種以上のさらなる成分をさらに含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 6】

約 0.001 重量% ~ 約 1 重量% のそれぞれ個々のさらなる成分を含む、請求項 1 5 に記載の組成物。

【請求項 1 7】

エポキシ配合物を作製するための方法であって、

エポキシ樹脂、1 種以上の反応性末端基を有する反応性ホスホネートオリゴマー、約 0.01 重量% ~ 約 4.0 重量% のカルボジイミド、及び触媒を溶媒において組み合わせて混合物を形成する工程と、

前記混合物を加熱する工程とを含む方法。

【請求項 1 8】

加熱する工程が、約 20 ~ 約 250 の温度で実施される、請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 1 9】

加熱する工程が、60 分 ~ 300 分間実施される、請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 2 0】

加熱する工程が、約  $3 \times 10^3 \text{ Pa}$  ~ 約  $1 \times 10^{-1} \text{ Pa}$  の圧力で実施される、請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 2 1】

前記触媒が、遷移金属触媒、第 3 級アミン、イミダゾール含有化合物、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 2 2】

前記溶媒が、パーフルオロヘキサン、a, a, a - トリフルオロトルエン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン [c + t]、ジオキサン、四塩化炭素、フロン - 11、ベンゼン、トルエン、トリエチルアミン、二硫化炭素、ジイソプロピルエーテル、ジエチルエーテル (エーテル)、t - ブチルメチルエーテル (MTBE)、クロロホルム、酢酸エチル、1, 2 - ジメトキシエタン (グリム)、2 - メトキシエチルエーテル (ジグリム)、テトラヒドロフラン (THF)、塩化メチレン、ピリジン (Py)、メチルエチルケトン (MEK)、アセトン、ヘキサメチルホスホルアミド、N - メチルピロリジノン、ニトロメタン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、スルホラン、ジメチルスルホキシド、及びプロピレンカーボネートからなる群から選択

10

20

30

40

50

される、請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 2 3】

エポキシ樹脂と、1 種以上の反応性末端基を有する 1 種以上の反応性オリゴマーホスホネートと、約 0 . 0 1 重量 % ~ 約 4 . 0 重量 % の 1 種以上のカルボジイミドとを含む製造物品。

【請求項 2 4】

プリプレグまたはラミネートである、請求項 2 3 に記載の製造物品。

【請求項 2 5】

テレビ、コンピュータ、ラップトップ型コンピュータ、タブレット型コンピュータ、プリンタ、携帯電話、ビデオゲーム、DVD プレーヤ、ステレオ、ビッグデータサーバ、及び家庭用電化製品からなる群から選択される、請求項 2 3 に記載の製造物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

関連出願に対するクロスリファレンス

本願は、全体が参照により本明細書に組み込まれる、2 0 1 4 年 3 月 4 日に提出されたタイトル「E p o x y C o m p o s i t i o n s」の米国仮特許出願第 6 1 / 9 4 7 , 9 0 0 号の利益を主張する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

エポキシ樹脂は、世界で最も重要な産業用ポリマーの 1 つであり、接着剤、塗料及びコーティング、ならびにマトリックス樹脂の製造において大量に用いられている。エポキシ樹脂の製造において中心となるコア基材は、典型的には、2 , 2 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) イソプロピリデン ( ビスフェノール A ) である。エポキシ樹脂産業において用いられる主なモノマーは、ビスフェノール A のジグリシジルエーテル、( 2 , 2 - ビス ( 4 - グリシジルオキシフェニル ) プロパン ) であり、これは、産業用途において用いられる樹脂の 7 5 % 超に相当する。このモノマーは、強塩基、例えば、水酸化ナトリウムを用いて、2 , 2 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) イソプロピリデン ( ビスフェノール A ) 及びエピクロルヒドリンから通常は調製される。代替の合成方法として、例えば、ビスフェノール A をアリル化し、続いてエポキシ化する方法が開発されている。

【0 0 0 3】

ビスフェノール A のジグリシジルエーテルに由来するエポキシ樹脂の 1 つの有意な用途は、種々の産業用及び消費者用電子製品及び電子部品において用いられる硬質または可撓性の回路基板基材としてのガラス繊維強化積層体にある。これらの材料は、安全要求を満たすように耐火性でなければならない。これらの材料を耐火性にするためのアプローチは、種々の添加剤、例えば、臭素化化合物、リン含有化合物、アルミニウム誘導体、メラミンシアヌレート、ホスフィン酸金属塩、及びこれらの組み合わせを用いることであった。環境的配慮に起因して、より一般的に用いられているハロゲン化難燃剤のうちのいくつかは、環境内に浸出する可能性があり、また、毒性であるため、使用禁止になっている。大部分のポリマー用添加剤と同様に、他の難燃剤が同じ問題に悩まされており、これらはハロゲン化系が受ける注目を集めていなかっただけで、多くが毒性であり、全てがホスト樹脂から浸出しやすい。そのため、実用的であり、コスト効果的であり、かつ環境に優しい方法でエポキシ由来の樹脂を耐火性にする必要があるとされている。

【0 0 0 4】

これまでに開示されている難燃性エポキシ樹脂を調製するためのプロセスは、エポキシ樹脂と難燃性添加剤または硬化剤若しくは鎖延長剤との反応に焦点が当てられている。本質的に難燃性のエポキシ系モノマー、オリゴマー、ポリマー、またはコポリマーを生成するアプローチが理想的である。反応性末端基、例えばヒドロキシル基を含有してよい広範な化学構造を有するホスホネートポリマー、コポリマー、オリゴマー及びコオリゴマーが知られている。しかし、ビスフェノール A 及びエピクロルヒドリンと水酸化ナトリウ

10

20

30

40

50

ム塩基との反応を開示している従来技術は、ホスホネートモノマーまたはポリマー、コポリマー、オリゴマー若しくはコオリゴマーに適用できない。なぜなら、合成を行うための強塩基の使用が、ホスホネート基の加水分解を引き起こして鎖開裂（及びこれによる分子量の減少）ならびにホスホン酸基を生じさせ、また、他の望ましくない反応を引き起こして副生成物の複合混合物を生じさせるからである。

この出願の発明に関連する先行技術文献情報としては、以下のものがある（国際出願日以降国際段階で引用された文献及び他国に国内移行した際に引用された文献を含む）。

（先行技術文献）

（特許文献）

|            |  |    |
|------------|--|----|
| （特許文献 1）   | 米国特許出願公開第 2 0 0 5 / 0 0 2 0 8 0 0 号明細書 | 10 |
| （特許文献 2）   | 米国特許出願公開第 2 0 0 5 / 0 1 0 1 7 0 8 号明細書 |    |
| （特許文献 3）   | 米国特許出願公開第 2 0 0 9 / 0 0 3 2 7 7 0 号明細書 |    |
| （特許文献 4）   | 米国特許出願公開第 2 0 0 9 / 0 1 9 2 2 5 7 号明細書 |    |
| （特許文献 5）   | 米国特許出願公開第 2 0 1 1 / 0 2 7 5 7 4 3 号明細書 |    |
| （特許文献 6）   | 米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 0 1 7 2 5 0 0 号明細書 |    |
| （特許文献 7）   | 米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 0 2 3 8 6 7 6 号明細書 |    |
| （特許文献 8）   | 米国特許出願公開第 2 0 1 3 / 0 1 0 9 7 9 2 号明細書 |    |
| （特許文献 9）   | 米国特許出願公開第 2 0 1 5 / 0 1 8 3 9 9 2 号明細書 |    |
| （特許文献 1 0） | 米国特許出願公開第 2 0 1 5 / 0 2 4 0 0 8 0 号明細書 |    |
| （特許文献 1 1） | 米国特許第 6 , 8 6 1 , 4 9 9 号明細書           | 20 |
| （特許文献 1 2） | 米国特許第 7 , 6 4 5 , 8 5 0 号明細書           |    |
| （特許文献 1 3） | 米国特許第 7 , 8 1 6 , 4 8 6 号明細書           |    |
| （特許文献 1 4） | 米国特許第 7 , 8 3 8 , 6 0 4 号明細書           |    |
| （特許文献 1 5） | 欧州特許出願公開第 0 9 8 9 7 8 8 号明細書           |    |
| （特許文献 1 6） | 特開 2 0 0 4 - 0 0 8 5 4 2 号公報           |    |
| （特許文献 1 7） | 国際公開第 2 0 0 9 / 1 4 5 2 2 4 号          |    |

（非特許文献）

|           |   |    |
|-----------|---|----|
| （非特許文献 1） | A b s t r a c t o f J P 0 4 0 0 8 5 4 2 A   |    |
| （非特許文献 2） | D a t a b a s e W P I , W e e k 2 0 0 9 8 2 , T h o m a s S c i e n t i f i c , L o n d o n , G B ; A N 2 0 0 9 - R 8 9 8 0 3 X P 0 0 2 7 7 3 9 9           | 30 |
| （非特許文献 3） | E x t e n d e d E u r o p e a n S e a r c h R e p o r t f o r E P 1 5 7 5 7 7 1 3 d a t e d S e p t e m b e r 2 1 , 2 0 1 7 .                               |    |
| （非特許文献 4） | I n t e r n a t i o n a l S e a r c h R e p o r t a n d W r i t t e n O p i n i o n f o r P C T / U S 2 0 1 5 / 0 1 8 7 2 1 d a t e d M a y 1 9 , 2 0 1 5 . |    |

【発明の概要】

【0005】

本発明の種々の実施形態は、エポキシ樹脂と、1 種以上のオリゴマーホスホネートと、1 種以上のカルボジイミドとを含む組成物を対象とする。いくつかの実施形態において、エポキシ樹脂は、ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール - ノボラックエポキシ樹脂、トリフェノールアルカン型エポキシ樹脂、アラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニル骨格を有するアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、複素環型エポキシ樹脂、ナフタレン環を含有するエポキシ樹脂、ビスフェノール A 型エポキシ化合物、ビスフェノール F 型エポキシ化合物、スチルベン型エポキシ樹脂、トリメチロール - プロパン型エポキシ樹脂、テルペン変性エポキシ樹脂、オレフィン結合を過酢酸または同様の過酸によって酸化することによって得られる線状脂肪族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、硫黄含有エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ含有ベンゾキサジン、例えば、ビスフェノール A 系ベンゾキサジン、ビスフェノール F 系

ベンゾキサジン、ジシクロペンタジエン系ベンゾキサジン、フェノールフタレイン系ベンゾキサジン、ポリフェノールA型ベンゾキサジン、及びこれらの組み合わせからなる群から選択されてよい。

【0006】

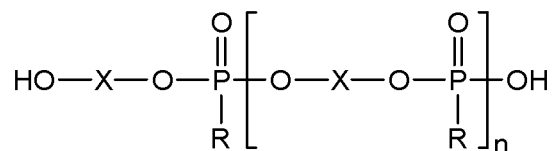
いくつかの実施形態において、1種以上のオリゴマーホスホネートは、線状オリゴマーホスホネート、分岐オリゴマーホスホネート、及び超分岐オリゴマーホスホネートからなる群から選択されてよい。特定の実施形態において、1種以上のオリゴマーホスホネートは、全末端数を基準にして約60%～約100%の反応性末端基を有してよく、いくつかの実施形態において、反応性末端基は、ヒドロキシル、カルボン酸、エポキシ、グリシジルエーテル、ビニル、ビニルエステル、イソプロペニル、イソシアネート、及びこれら

10

【0007】

種々の実施形態において、1種以上のオリゴマーホスホネートは、ランダム若しくはブロックコオリゴ（ホスホネートエステル）またはランダム若しくはブロックコオリゴ（ホスホネートカーボネート）であってよい。特定の実施形態において、1種以上のオリゴマーホスホネートは、式（I）の化合物：

【化1】



20

式中、Rは、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキルまたは場合により置換されているアリール基であり、Xは、芳香族、シクロアルキル、または脂肪族基であり、nは、1～約10の整数である；を含む。いくつかの実施形態において、1種以上のオリゴマーホスホネートは、ポリスチレン標準換算でゲル浸透クロマトグラフィによって求められる重量平均分子量が約500g/mol～約18,000g/molであってよい。ある特定の実施形態において、1種以上のオリゴマーホスホネートは、約2%～約12重量%のリン含有量を有する。特定の実施形態において、組成物は、約5重量%～約60重量%の1種以上のオリゴマーホスホネートを含んでいてよい。

30

【0008】

ある特定の実施形態において、1種以上のカルボジイミドは、N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド、N-シクロヘキシル-N'-(2-モルホリノエチル)カルボジイミドメト-p-トルエンスルホネート、ビス(トリメチルシリル)カルボジイミド、N-(3-ジメチルアミノプロピル)-N'-エチルカルボジイミド、N-(3-ジメチルアミノプロピル)-N'-エチルカルボジイミド塩酸塩、1,3-ジ-p-トリルカルボジイミド、N,N'-ビス(2-メチルフェニル)カルボジイミド、N-(tert-ブチル)-N'-[1-(2-クロロフェニル)-1-メチルエチル]カルボジイミド、N-(tert-ブチル)-N'-(2,6-ジクロロフェニル)カルボジイミド、N-ブチル-N'-[1-(2-クロロフェニル)-1-メチルエチル]カルボジイミド、N,N'-ジイソプロピルカルボジイミド、ジシクロヘキシルカルボジイミド、N-ベンジル-N'-シクロヘキシルカルボジイミド、及びこれらの組み合わせからなる群から選択されてよい。ある特定の実施形態において、組成物は、約0.01重量%～約4.0重量%の1種以上のカルボジイミドを含んでいてよい。

40

【0009】

特定の実施形態において、組成物は、1種以上の酸化防止剤をさらに含んでいてよく、いくつかの実施形態において、酸化防止剤は、ヒンダードフェノール性酸化防止剤または

50

ホスファイト酸化防止剤、及びこれらの組み合わせから選択されてよい。

#### 【0010】

いくつかの実施形態において、組成物は、チョップド若しくは連続ガラス繊維、金属繊維、アラミド繊維、炭素繊維、またはセラミック繊維、界面活性剤、有機結着剤、ポリマー結着剤、架橋剤、希釈剤、カップリング剤、難燃剤、滴下防止剤、フッ素化ポリオレフィン、シリコーン、潤滑剤、離型剤、ペンタエリスリトールテトラステアレート、造核剤、帯電防止剤、導電性ブラック、カーボンナノチューブ、グラファイト、グラフェン、酸化グラフェン、有機帯電防止剤、ポリアルキレンエーテル、アルキルスルホネート、パーフルオロスルホン酸、パーフルオロブタン、スルホン酸カリウム塩、ポリアミド含有ポリマー、触媒、着色剤、インク、染料、酸化防止剤、安定剤、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される1種以上のさらなる成分をさらに含んでいてよい。かかる実施形態において、組成物は、約0.001重量%～約1重量%のそれぞれ個々のさらなる成分を含んでいてよい。

10

#### 【0011】

いくつかの実施形態は、エポキシ配合物を作製するための方法であって、エポキシ樹脂、反応性ホスホネートオリゴマー、カルボジイミド、及び触媒を溶媒において組み合わせて混合物を形成することと；混合物を加熱することを含む方法を対象とする。ある特定の実施形態において、加熱は、約20～約250の温度で実施されてよく、特定の実施形態において、加熱は、60分～300分間実施されてよい。いくつかの実施形態において、加熱は、約 $3 \times 10^3$  Pa～約 $1 \times 10^{-1}$  Paの圧力で実施されてよい。種々の実施形態において、触媒は、遷移金属触媒、第3級アミン、イミダゾール含有化合物、及びこれらの組み合わせからなる群から選択されてよい。いくつかの実施形態において、溶媒は、パーフルオロヘキサン、a, a, a-トリフルオロトルエン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン[c + t]、ジオキサン、四塩化炭素、フレオン-11、ベンゼン、トルエン、トリエチルアミン、二硫化炭素、ジイソプロピルエーテル、ジエチルエーテル(エーテル)、t-ブチルメチルエーテル(MTBE)、クロロホルム、酢酸エチル、1, 2-ジメトキシエタン(グライム)、2-メトキシエチルエーテル(ジグライム)、テトラヒドロフラン(THF)、塩化メチレン、ピリジン(Py)、メチルエチルケトン(MEK)、アセトン、ヘキサメチルホスホルアミド、N-メチルピロリジノン、ニトロメタン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、スルホラン、ジメチルスルホキシド、及びプロピレンカーボネートからなる群から選択されてよい。

20

30

#### 【0012】

さらなる実施形態は、エポキシ樹脂と、1種以上の反応性オリゴマーホスホネートと、1種以上のカルボジイミドとを含む製造物品を対象とする。種々の実施形態において、該物品は、プリプレグまたはラミネートであってよく、他の実施形態において、該物品は、テレビ、コンピュータ、ラップトップ型コンピュータ、タブレット型コンピュータ、プリンタ、携帯電話、ビデオゲーム、DVDプレーヤ、ステレオ、ビッグデータサーバ、及び家庭用電化製品からなる群から選択されてよい。

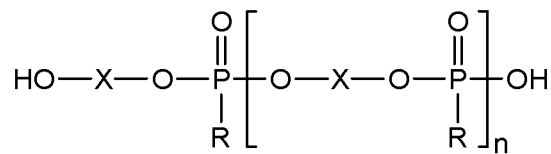
#### 【0013】

他の実施形態は、エポキシ樹脂と、1種以上のオリゴマーホスホネートと、1種以上のヒンダードフェノール性酸化防止剤、ホスファイト酸化防止剤、またはこれらの組み合わせとを含有する組成物を対象とする。いくつかの実施形態において、1種以上のオリゴマーホスホネートは、25において0.5 gポリマー/Lの濃度でサンプルをジクロロメタンに溶解し、溶液を粘度計で測定することによって求められる相対粘度(η<sub>rel</sub>)が約1.01～約1.10である。種々の実施形態において、1種以上のオリゴマーホスホネートは、ヒドロキシル、カルボン酸、エポキシ、グリシジルエーテル、ビニル、ビニルエステル、イソプロペニル、イソシアネート、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される反応性末端基を有していてよい。特定の実施形態において、1種以上のオリゴマーホスホネートは、式(I)の化合物：

40

50

## 【化 2】



式中、Rは、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキルまたは場合により置換されているアリール基であり、Xは、芳香族、シクロアルキル、または脂肪族基であり、nは、1～約10の整数である；を含む。ある特定の実施形態において、1種以上のオリゴマーホスホネートは、約2%～約12重量%のリン含有量を有する。特定の実施形態において、組成物は、約5重量%～約60重量%の1種以上のオリゴマーホスホネートを含んでいてよい。

## 【0014】

特定の実施形態において、1種以上のヒンダードフェノール性酸化防止剤、ホスファイト酸化防止剤、またはこれらの組み合わせは、立体障害型フェノール性酸化防止剤、加水分解安定性有機ホスファイト、有機ホスファイト酸化防止剤、立体障害型ラクトン酸化防止剤、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N,N'-ヘキサン-1,6-ジイルビス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオンアミド))、3,3',3'',5,5',5''-ヘキサ-tert-ブチル-a,a',a''-(メシチレン-2,4,6-トリイル)トリ-p-クレゾール、4,6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール、ビス(2,4-ジtert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(2,4-ジtert-ブチルフェニル)ホスファイト、及びこれらの組み合わせからなる群から選択されてよい。いくつかの実施形態において、1種以上のヒンダードフェノール性酸化防止剤、ホスファイト酸化防止剤、またはこれらの組み合わせは、組成物の約0.01重量%～約1.0重量%であってよい。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0015】

本組成物及び方法の説明がなされる前に、該組成物及び方法が、これらが変動してよいとき、記載されている具体的な組成物、方法論またはプロトコルに限定されないことが理解されるべきである。また、説明において用いられる専門用語は、具体的なバージョンまたは実施形態のみを説明する目的であること、及び、添付の特許請求の範囲によってのみ限定される範囲を限定することを意図していないことも理解されるべきである。

## 【0016】

また、単数形「a」、「an」及び「the」は、本明細書において用いられているとき、また、添付の特許請求の範囲において、文脈が別途明確に指示していない限り、複数の言及を含むことにも注意されたい。別途定義されていない限り、本明細書において用いられている全ての技術及び科学用語は、当業者によって一般的に理解されているものと同一意味を有する。本明細書に記載されているものと同様または等価のいずれの方法及び材料も、開示されている実施形態の実施または試験において用いることができるが、好ましい方法、デバイス及び材料をここで記載する。

## 【0017】

「場合による」または「場合により」は、続いて記載されている事象または状態が生じても生じなくてもよいこと、ならびに、記載が、事象が生じる場合及び生じない場合を含んでいることを意味する。

## 【0018】

「実質的にない」は、続いて記載されている事象が、時間の最大で約10%未満で生じてよいこと、または、続いて記載されている成分が、組成物全体の最大で約10%未満であってよいこと、いくつかの実施形態において、他の場合には、最大で約5%未満、さら

10

20

30

40

50

に他の場合には、最大で約 1 % 未満であってよいことを意味する。

【 0 0 1 9 】

用語「カーボネート」は、本明細書において用いられているとき、その慣習的な意味に、例えば、カルボン酸の塩であって、該酸の二価の負のラジカル C O または非荷電エステルを含有するものを付与する。「ジアリールカーボネート」は、C O ラジカルに関係する少なくとも 2 つのアリール基を有するカーボネートであり、ジアリールカーボネートの最も主要な例がジフェニルカーボネートである；しかし、ジアリールカーボネートの定義は、この具体例に限定されない。

【 0 0 2 0 】

用語「芳香族二水酸化物」は、少なくとも 2 つの関係するヒドロキシル置換を有するいずれの芳香族化合物も包含することが意図される。「芳香族水酸化物」の例として、限定されないが、ベンゼンジオール、例えば、ヒドロキノン及びあらゆるビスフェノールまたはビスフェノール含有化合物が挙げられる。

【 0 0 2 1 】

用語「アルキル」または「アルキル基」は、1 ~ 20 個の炭素原子の分岐または非分岐炭化水素または基、例えば、限定されないがメチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、t - ブチル、オクチル、デシル、テトラデシル、ヘキサデシル、エイコシル、テトラコシルなどを称する。「シクロアルキル」または「シクロアルキル基」は、炭素の全てまたはいくつかが環に配置されている分岐または非分岐炭化水素、例えば、限定されないが、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシルなどである。用語「低級アルキル」は、1 ~ 10 個の炭素原子のアルキル基を含む。

【 0 0 2 2 】

用語「アリール」または「アリール基」は、少なくとも 1 つの環が本質的には芳香族である 1 種以上の縮合環からなる一価の芳香族炭化水素ラジカルまたは基を称する。アリールは、限定されないが、フェニル、ナフチル、ビフェニル環系などを含んでいてよい。アリール基は、非置換であっても、限定されないがアルキル、アルケニル、ハロゲン化物、ベンジル、アルキルまたは芳香族エーテル、ニトロ、シアノなど、及びこれらの組み合わせを含めた種々の置換基によって置換されていてよい。

【 0 0 2 3 】

「置換基」は、化合物中の水素を置き換える分子基を称し、限定されないが、トリフルオロメチル、ニトロ、シアノ、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> アルキル、芳香族若しくはアリール、ハロゲン化物 (F、Cl、Br、I)、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> アルキルエーテル、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> アルキルエステル、ハロゲン化ベンジル、ベンジルエーテル、芳香族若しくはアリールエーテル、ヒドロキシ、アルコキシ、アミノ、アルキルアミノ (-NHR')、ジアルキルアミノ (-NR'R'')、またはジアリールアルキルホスホネートの形成を妨げない他の基を含んでいてよい。

【 0 0 2 4 】

「アリールオール」または「アリールオール基」は、本明細書において定義されているとき、ヒドロキシル (OH) 基置換基をアリール環に有するアリール基である。アリールオールの非限定例は、フェノール、ナフトールなどである。広範なアリールオールが本発明の実施形態において用いられてよく、これらは市販されている。

【 0 0 2 5 】

用語「アルカノール」または「アルカノール基」は、1 ~ 20 個の炭素原子のアルキルを含み、または少なくとも 1 つのヒドロキシル基置換基をさらに有する化合物を称する。アルカノールの例として、限定されないが、メタノール、エタノール、1 - 及び 2 - プロパノール、1, 1 - ジメチルエタノール、ヘキサノール、オクタノールなどが挙げられる。アルカノール基は、上記の置換基によって場合により置換されていてよい。

【 0 0 2 6 】

用語「アルケノール」または「アルケノール基」は、2 ~ 20 個の炭素原子のアルケンを含み、または少なくとも 1 つのヒドロキシル基置換基をさらに有する化合物を称する。

ヒドロキシルは、いずれかの異性体構造（シスまたはトランス）で配置されていてよい。アルケノールは、上記の１種以上の置換基によってさらに置換されていてよく、本発明のいくつかの実施形態においてアルカノールの代わりに用いられてよい。アルケノールは、当業者に知られており、多くが商業的に容易に入手可能である。

#### 【 0 0 2 7 】

用語「難燃性」、「耐炎性」、「耐火性の」、または「耐火性」は、本明細書において用いられているとき、組成物が少なくとも２７の限界酸素指数（ $LOI$ ）を示すことを意味する。「難燃性」、「耐炎性」、「耐火性の」、または「耐火性」はまた、 $UL$ 試験（ $Subj\ e\ c\ t\ 9\ 4$ ）に従ってアフターバーニング時間を測定することによって試験されてもよい。この試験では、１０の試験試料によって得られた結果に基づいて、試験した材料に、 $UL - 9\ 4\ V - 0$ 、 $UL - 9\ 4\ V - 1$ 及び $UL - 9\ 4\ V - 2$ の分類を付与する。簡潔には、これらの $UL - 9\ 4 - V -$ 分類の各々の基準は以下の通りである：

#### 【 0 0 2 8 】

$UL - 9\ 4\ V - 0$ ：点火炎の除去後の各試料についての合計有炎燃焼が、１０秒を超えてはならず、５試料についての合計有炎燃焼が５０秒を超えてはならない。試験試料のいずれもが、吸収性の原綿を着火させるいずれのドリップも放出してはならない。

#### 【 0 0 2 9 】

$UL - 9\ 4\ V - 1$ ：点火炎の除去後の各試料についての合計有炎燃焼が、３０秒を超えてはならず、５試料についての合計有炎燃焼が２５０秒を超えてはならない。試験試料のいずれもが、吸収性の原綿を着火させるいずれのドリップも放出してはならない。

#### 【 0 0 3 0 】

$UL - 9\ 4\ V - 2$ ：点火炎の除去後の各試料についての合計有炎燃焼が、３０秒を超えてはならず、５試料についての合計有炎燃焼が２５０秒を超えてはならない。試験試料は、吸収性の原綿を着火させる有炎粒子を放出してもよい。

#### 【 0 0 3 1 】

耐火性は、アフターバーニング時間を測定することによって試験されてもよい。これらの試験法は、所定のレベルの輻射熱エネルギーに曝されたときの材料の表面燃焼性を測定及び比較し、火炎に曝されたときの材料の表面燃焼性を測定するための実験室試験手順を付与する。試験は、可能な限り評価される材料またはアセンブリを代表する、小さな試料を用いて行われる。火炎が表面に沿って移動する速度は、試験下の材料、製品またはアセンブリの物理的及び熱的特性、試料取り付け方法及び方向、火炎または熱曝露の種類及びレベル、空気の利用可能性、ならびに周囲の筐体の特性に依存する。異なる試験条件に置換され、または最終用途の条件が変更されると、測定される燃焼試験応答特性の変化をこの試験によってまたはこの試験から予測することが必ずしも可能であるとは限らないことがある。したがって、結果は、この手順に記載されている燃焼試験曝露条件についてののみ有効である。

#### 【 0 0 3 2 】

ポリマーを難燃性にする最新のアプローチは、添加剤、例えば、臭素化合物、またはアルミニウム及び／若しくはリンを含有する化合物を用いることである。ポリマーと共に添加剤を使用することは、これらから製造される物品の加工特性及び／または機械的性能に悪影響を及ぼす可能性がある。また、これらの化合物のいくつかは毒性であり、経時的に環境中に浸出して、使用をあまり望ましくないものにする可能性がある。いくつかの国において、ある特定の臭素化添加剤は、環境的懸念のため、段階的に使用が停止になっている。

#### 【 0 0 3 3 】

「分子量」は、本明細書において用いられているとき、相対粘度（ $\eta_{rel}$ ）及び／またはゲル浸透クロマトグラフィ（ $GPC$ ）によって求められ得る。ポリマーの「相対粘度」は、既知量のポリマーを溶媒に溶解させ、この溶液及び純溶媒が一定温度において特別に設計されたキャピラリー（粘度計）を通して移動するのに要する時間を比較することによって測定される。相対粘度は、ポリマーの分子量を示す測定値である。また、相対粘度

の低減が分子量の低減を示すこと、ならびに、分子量の低減が機械的特性、例えば、強度及び靱性の損失を引き起こすこともよく知られている。GPCは、ポリマーの分子量及び分子量分布についての情報を付与する。ポリマーの分子量分布が、特性、例えば、熱酸化安定性（異なる末端基量に起因する）、靱性、メルトフロー、及び耐火性に重要であること、例えば、低分子量のポリマーが、燃焼の際に、よりドリップすることが知られている。

#### 【0034】

用語「靱性」は、本明細書において用いられているとき、材料が、応力または衝撃に供されるとき破壊または破断に対して耐性であることを示すことを意味している。材料の靱性を求めるのに利用可能な種々の標準化された試験がある。一般に、靱性は、フィルムまたは成形試料を用いて定量的に求められる。

10

#### 【0035】

句「剪断のときの低粘度」、「剪断減粘性」、または同様の句は、本明細書において用いられているとき、材料が溶融されて、剪断力に供されるとき、例えば、ある特定のタイプのミキサーと遭遇するとき、または、溶融物が圧力によってダイ若しくは同様のオリフィスを有する物体を通して送られるとき、粘度が低減されることを示すことを意味している。剪断減粘性挙動は、材料のブレンドに委ねられてよい。そのため、例えば、超分岐オリゴホスホネートまたはコオリゴ（ホスホネートカーボネート）と熱可塑性物質とのブレンドは、剪断減粘性を示す場合があるが、熱可塑性物質単独または熱可塑性物質と線状若しくは軽度に分岐されたオリゴホスホネート若しくはコオリゴ（ホスホネートカーボネート）とのブレンドは、これを示さない。剪断減粘性は、標準化された方法、例えば、剪断減粘性指数（STI）を用いて測定され得る。STIは、一般には低回転速度の約10倍である高rpmにおける粘度に対する、低rpm剪断における粘度の比を示す。例えば、低剪断は1rpmであってよく、高剪断は10rpmであり得る。STI値が高いほど、材料がさらなる剪断減粘性を示す。

20

#### 【0036】

本発明のいくつかの実施形態は、エポキシ樹脂と；オリゴマーホスホネート、例えば、反応性オリゴホスホネート、ランダムまたはブロックコオリゴ（ホスホネートエステル）、及びランダムまたはブロックコオリゴ（ホスホネートカーボネート）と；1種以上のカルボジイミドを含む組成物を対象とする。いくつかの実施形態において、かかる組成物は、さらなる安定剤、例えば、1種以上のフェノール性酸化防止剤、1種以上のホスファイト酸化防止剤、またはフェノール性酸化防止剤及び1種以上のホスファイト酸化防止剤の組み合わせをさらに含んでいてよい。かかる実施形態の組成物は、例えば、触媒及び溶媒または当該分野において公知の他の成分をさらに含んでいてよい。かかる実施形態の組成物は、オリゴマーホスホネート、カルボジイミド、カルボジイミド及びフェノール性酸化防止剤若しくはホスファイト酸化防止剤、オリゴマーホスホネート及びカルボジイミド、またはオリゴマーホスホネート、カルボジイミド、及びフェノール性酸化防止剤若しくはホスファイト酸化防止剤を欠失している同様の組成物よりも改善されたガラス転移温度、改善された耐熱性、及び改善された難燃性を示す。他の実施形態は、かかる組成物、及びかかる組成物から構成されるまたはかかる組成物を組み込んだ製造物品を作製するための方法を対象とする。

30

40

#### 【0037】

本発明の他の実施形態は、エポキシ樹脂と；オリゴマーホスホネート、例えば、反応性オリゴホスホネート、ランダムまたはブロックコオリゴ（ホスホネートエステル）、及びランダムまたはブロックコオリゴ（ホスホネートカーボネート）と；1種以上のフェノール性酸化防止剤、1種以上のホスファイト酸化防止剤、またはフェノール性酸化防止剤及び1種以上のホスファイト酸化防止剤の組み合わせを含む組成物を対象とする。いくつかの実施形態において、かかる組成物は、1種以上のカルボジイミドをさらに含んでいてよい。かかる実施形態の組成物は、例えば、触媒及び溶媒または当該分野において公知の他の成分をさらに含んでいてよい。かかる実施形態の組成物は、オリゴマーホスホネート

50

、カルボジイミド、カルボジイミド及びフェノール性酸化防止剤若しくはホスファイト酸化防止剤、オリゴマーホスホネート及びカルボジイミド、またはオリゴマーホスホネート、カルボジイミド、及びフェノール性酸化防止剤若しくはホスファイト酸化防止剤を欠失する同様の組成物よりも改善されたガラス転移温度、改善された耐熱性、及び改善された難燃性を示す。他の実施形態は、かかる組成物、及びかかる組成物から構成されるまたはかかる組成物を組み込んだ製造物品を作製するための方法を対象とする。

#### 【0038】

酸化防止剤、例えば、上記の酸化防止剤は、典型的には、ポリマー系に組み込まれて、ベースポリマーの例えば機械的特性またはガラス転移温度を変化させることなく、最終化合物の熱安定性及び／または加水分解安定性を改善する。驚くべきことに、エポキシのよ  
10  
うな熱硬化系において反応性ホスホネートオリゴマーの存在下で酸化防止剤を添加することは、得られる硬化された配合物のガラス転移温度を有意に向上させることが分かった。このように、エポキシ樹脂と、オリゴマーホスホネートと、1種以上のフェノール性酸化防止剤、1種以上のホスファイト酸化防止剤、またはこれらの組み合わせとを含む組成物は、改善されたガラス転移温度、すなわち、オリゴマーホスホネートを単独で含有するエポキシ樹脂組成物よりも高いT<sub>g</sub>を示す場合がある。例えば、いくつかの実施形態において、オリゴマーホスホネートと1種以上の酸化防止剤とを含有するエポキシ組成物は、DSCによって求められるT<sub>g</sub>が、130、135、若しくは140超、または約130～約180、約135～約170、あるいは、これらの例示的範囲によって  
20  
包含されるいずれの範囲または個々の値を示してもよい。

#### 【0039】

かかる実施形態のオリゴマーホスホネートは、線状であっても、分岐状であっても、超分岐状であってもよい。一般に、オリゴマーホスホネートの全終端数に基づいた反応性末端基の濃度は、高くてもよい。例えば、オリゴマーホスホネートは、反応性末端基を有する終端の総数の百分率が、約80%～100%、約85%～約99%、または約90%～約98%であってよい。他の実施形態において、オリゴマーホスホネートの全終端の90%超が、反応性末端基を有していてもよい。他の実施形態の分岐または超分岐オリゴマーホスホネートでは、反応性末端基を有する終端の総数の百分率が、約50%～100%、約75%～約95%、または約80%～約90%であってよく、ある特定の実施形態において  
30  
は、分岐または超分岐オリゴマーホスホネートについて全終端の80%超が、反応性末端基を有していてもよい。用語「反応性末端基」は、別の化学部位と反応することが可能である分岐端におけるあらゆる化学部位を記載するのに用いられる。多数の反応性官能基が当該分野において公知であり、本発明に包含される。特定の実施形態において、反応性末端基は、ヒドロキシル、エポキシ、ビニル、またはイソシアネート基であってよい。

#### 【0040】

簡素化のため、本開示を通して、用語「オリゴマーホスホネート」、「ホスホネートオリゴマー」、「オリゴホスホネート」などは、オリゴホスホネート、ランダムまたはブロックコオリゴ(ホスホネートエステル)、及びランダムまたはブロックコオリゴ(ホスホネートカーボネート)を含む繰り返し単位を含有するホスホネートを有するいずれのタイプのオリゴマーも称すると解釈されるべきである。これらの用語によって包含されるか  
40  
かるオリゴマーは、線状、オリゴマー当たり比較的少ない数の分岐、例えば、1～約5分岐を示す軽度の分岐状、または、比較的多数の分岐、例えば、5超を示す超分岐状であり得る。個々のタイプのオリゴマーが特定の例示的な実施形態において動員されてよいが、本明細書に記載のいずれのオリゴマーホスホネートも、かかる例示的な実施形態に用いることができる。例えば、オリゴマーホスホネートが用いられているという例示的記述は、オリゴホスホネート、ランダムまたはブロックコオリゴ(ホスホネートエステル)、及びランダムまたはブロックコオリゴ(ホスホネートカーボネート)型オリゴマーホスホネートであり得る、線状の、軽度に分岐された、または超分岐のオリゴマーホスホネートによって実施され得る。

#### 【0041】

10

20

30

40

50

種々の実施形態のオリゴマーホスホネートは、低分子量を有してよい。例えば、いくつかの実施形態において、オリゴホスホネートの分子量（ポリスチレン校正に基づいてゲル浸透クロマトグラフィによって求められる重量平均分子量）範囲は、約 500 g / モル ~ 約 18,000 g / モル、または該範囲内のいずれの値であってもよい。他の実施形態において、分子量範囲は、約 1500 g / モル ~ 約 15,000 g / モル、約 3000 g / モル ~ 約 10,000 g / モル、または該範囲内のいずれの値であってもよい。さらに他の実施形態において、分子量範囲は、約 700 g / モル ~ 約 9000 g / モル、約 1000 g / モル ~ 約 8000 g / モル、約 3000 g / モル ~ 約 4000 g / モル、または該範囲内のいずれの値であってもよい。低い分子量は、25 において 0.5 g ポリマー / L の濃度でサンプルをジクロロメタンに溶解し、溶液をウベローデ粘度計によって測定することによって求められる、約 1.01 ~ 約 1.20 の相対粘度（rel）に基づいて確立されてよく、あるいは、いくつかの実施形態において、rel は、約 1.01 ~ 約 1.14、約 1.01 ~ 約 1.10、約 1.02 ~ 約 1.08、またはこれらの例示的範囲によって包含されるいずれの値若しくは範囲であることもできる。ある特定の実施形態において、本発明の組成物に含まれるオリゴマーホスホネートは、約 1.03 ~ 約 1.05 若しくは約 1.04 ~ 約 1.07、または約 1.07 ~ 約 1.14 の rel を示してよい。

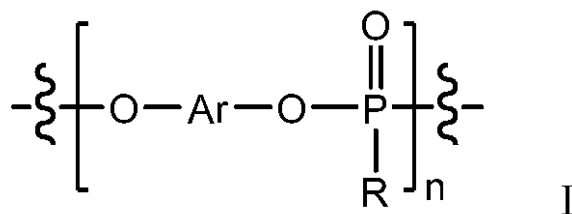
#### 【0042】

種々の実施形態において、オリゴマーホスホネートは、エポキシと反応してよい。例えば、化学反応が、オリゴマーホスホネートのホスホネート基と、エポキシ樹脂のエポキシ環及び二次ヒドロキシル基との間で起こってよい。この反応は、(>150 の温度での) 硬化サイクルの際に起こり、典型的には 160 超の高いガラス転移温度を有する架橋エポキシ系を生成する。

#### 【0043】

本発明の実施形態は、オリゴホスホネート、コオリゴ（ホスホネートエステル）、またはコオリゴ（ホスホネートカーボネート）のタイプによって限定されず、ある特定の実施形態において、該オリゴホスホネート、コオリゴ（ホスホネートエステル）、またはコオリゴ（ホスホネートカーボネート）は、それぞれ全体が参照により本明細書に組み込まれる米国特許第 6,861,499 号、同第 7,816,486 号、同第 7,645,850 号及び同第 7,838,604 号、ならびに米国特許出願公開第 2009/0032770 号に記載され特許請求されている構造を有してよい。簡単には、かかるオリゴマーは、ジアリーラルキルホスホネートまたはジアリーラルホスホネートに由来する繰り返し単位を含んでいてよい。例えば、いくつかの実施形態において、かかるホスホネートオリゴマーは、式 I :

#### 【化 3】



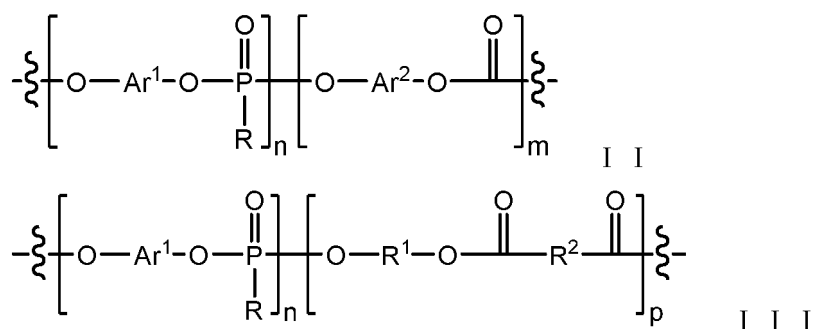
式中、Ar は、芳香族基であり、-O-Ar-O- は、1 以上の場合により置換されているアリーラル環を有するジヒドロキシ化合物、例えば、限定されないが、レゾルシノール、ヒドロキノン、ならびにビスフェノール、例えば、ビスフェノール A、ビスフェノール F、及び 4,4'-ビフェノール、フェノールフタレイン、4,4'-チオジフェノール、4,4'-スルホニルジフェノール、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルジフェノール、またはこれらの組み合わせに由来してよく、R は、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> アルキル、C<sub>2</sub> -

$C_{20}$  アルケン、 $C_{2-20}$  アルキン、 $C_{5-20}$  シクロアルキル、または  $C_{6-20}$  アリールであり、 $n$  は、 $1 \sim$  約  $20$ 、 $1 \sim$  約  $10$ 、若しくは  $2 \sim$  約  $5$  の整数、またはこれらの範囲の間のあらゆる整数である；によって示される構造単位を含む。

【0044】

他の実施形態において、コオリゴ（ホスホネートカーボネート）、またはコオリゴ（ホスホネートエステル）は、構造、例えば、限定されないが、それぞれ、式 I I 及び I I I：

【化4】



10

及びこれらの組み合わせ：式中、 $\text{Ar}$ 、 $\text{Ar}^1$ 、及び  $\text{Ar}^2$  は、それぞれ、独立して、芳香族基であり、 $-\text{O}-\text{Ar}-\text{O}-$  は、 $1$  以上の場合により置換されているアリール環を有するジヒドロキシ化合物、例えば、限定されないが、レゾルシノール、ヒドロキノン、ならびにビスフェノール、例えば、ビスフェノール A、ビスフェノール F、及び  $4,4'$ -ピフェノール、フェノールフタレイン、 $4,4'$ -チオジフェノール、 $4,4'$ -スルホニルジフェノール、 $3,3,5$ -トリメチルシクロヘキシルジフェノール、またはこれらの組み合わせに由来してよく、 $\text{R}$  は、 $C_{1-20}$  アルキル、 $C_{2-20}$  アルケン、 $C_{2-20}$  アルキン、 $C_{5-20}$  シクロアルキル、または  $C_{6-20}$  アリールであり、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は、脂肪族または芳香族炭化水素であり、それぞれ  $m$ 、 $n$ 、及び  $p$  は、同じまたは異なり得、独立して、 $1 \sim$  約  $20$ 、 $1 \sim$  約  $10$ 、若しくは  $2 \sim$  約  $5$  の整数、またはこれらの範囲の間のいずれの整数であることもできる；の構造を有してよい。ある特定の  
実施形態において、それぞれ  $m$ 、 $n$ 、及び  $p$  は、およそ  $5$  以上または  $15$  未満である。

20

30

【0045】

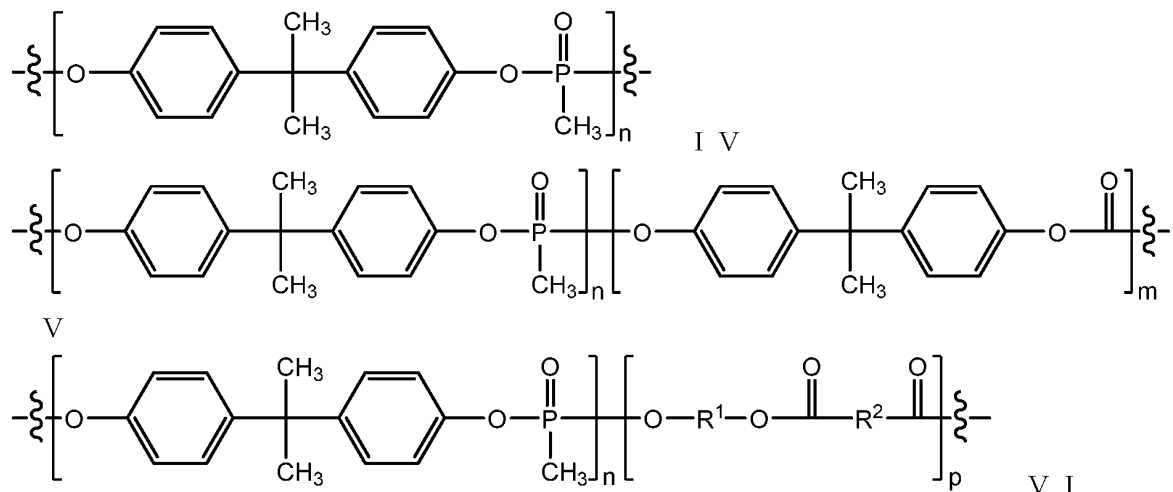
用語「ランダム」によって示されるように、種々の実施形態の「ランダムコオリゴ（ホスホネートカーボネート）」または「ランダムコオリゴ（ホスホネートエステル）のモノマーは、ポリマー鎖にランダムに組み込まれて、その結果、オリゴマーホスホネート鎖が、交互の、ホスホネートと、カーボネート若しくはエステルモノマーまたは短いセグメントとを含み得、ここで、いくつかのホスホネート、またはカーボネート若しくはエステルモノマーが、芳香族二水酸化物によって連結されている。かかるセグメントの長さは、個々のランダムコオリゴ（ホスホネートカーボネート）またはコオリゴ（ホスホネートエステル）内で変動してよい。

40

【0046】

特定の実施形態において、 $\text{Ar}$ 、 $\text{Ar}^1$ 、及び  $\text{Ar}^2$  は、ビスフェノール A であってよく、 $\text{R}$  は、ランダム及びブロックコオリゴ（ホスホネートカーボネート）及びコオリゴ（ホスホネートエステル）を含めた、反応性末端基を有するオリゴマーホスホネートを付するメチル基であってよい。かかる化合物は、構造、例えば、限定されないが、式 I V、V、及び I V：

## 【化 5】



10

及びこれらの組み合わせ：式中、 $m$ 、 $n$ 、 $p$ 、ならびに  $R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ、上記のように定義されている；の構造を有してよい。かかるコオリゴ（ホスホネートエステル）、またはコオリゴ（ホスホネートカーボネート）は、ブロックコオリゴ（ホスホネートエステル）、ブロックコオリゴ（ホスホネートカーボネート）であってよく、ここで、それぞれ  $m$ 、 $n$ 、及び  $p$  は約 1 超であり、コポリマーは、別々の繰り返しホスホネート及びカーボネートブロックまたはホスホネート及びエステルブロックを含有する。他の実施形態において、オリゴマーコオリゴ（ホスホネートエステル）またはコオリゴ（ホスホネートカーボネート）は、ランダムコポリマーであり得、ここで、それぞれ  $m$ 、 $n$ 、及び  $p$  は変動し得、1～約 20、1～約 10、または 2～約 5 の範囲の整数であってよく、 $m$ 、 $n$ 、及び  $p$  の合計が、1～約 20、1～約 10、若しくは 2～約 5 の整数、またはこれらの範囲の間のあらゆる整数である。

20

## 【0047】

特にコオリゴ（ホスホネートエステル）、コオリゴ（ホスホネートカーボネート）、ブロックコオリゴ（ホスホネートエステル）、及びブロックコオリゴ（ホスホネートカーボネート）に関して、理論に拘束されることを望まないが、カーボネート成分を含有するオリゴマーは、カーボネートがブロックまたはランダムに配置されたカーボネートモノマーのいずれとしても、ホスホネートだけに由来するオリゴマーよりも改善された靱性を付与してよい。かかるコオリゴマーはまた、ホスホネートオリゴマーよりも高いガラス転移温度、 $T_g$ 、及び良好な熱安定性を付与してもよい。

30

## 【0048】

ある特定の実施形態のコオリゴ（ホスホネートカーボネート）は、少なくとも 20 モル % のジアリールアルキルホスホネートまたは場合により置換されているジアリールアルキルホスホネート、1 種以上のジアリールカーボネート、及び 1 種以上の芳香族二水酸化物から合成されてよく、高純度のジアリールアルキルホスホネートのモルパーセントは、エステル交換成分、すなわち、全ジアリールアルキルホスホネート及び全ジアリールカーボネートの総量を基準にしている。同様に、ある特定の実施形態のコオリゴ（ホスホネートエステル）は、少なくとも 20 モル % のジアリールアルキルホスホネートまたは場合により置換されているジアリールアルキルホスホネート、1 種以上のジアリールエステル、及び 1 種以上の芳香族二水酸化物から合成されてよく、高純度のジアリールアルキルホスホネートのモルパーセントは、エステル交換成分の総量を基準にしている。

40

## 【0049】

オリゴマーホスホネート、ランダムまたはブロックコオリゴ（ホスホネートカーボネート）及びコオリゴ（ホスホネートエステル）のホスホネート及びカーボネート含有量は、実施形態間で変動してよく、実施形態は、ホスホネート及び/若しくはカーボネート含有

50

量またはホスホネート及び／若しくはカーボネート含有量の範囲によって限定されない。例えば、いくつかの実施形態において、コオリゴ（ホスホネートカーボネート）またはコオリゴ（ホスホネートエステル）は、全オリゴマーの約１％～約１２重量％のリン含有量を有していてもよく、他の実施形態において、リン含有量は、全オリゴマーの約２％～約１０重量％であってよい。

#### 【００５０】

種々の実施形態の超分岐オリゴマーは、高度に分岐された構造、及び高い官能性度（すなわち、化学反応性）を有する。かかる超分岐オリゴマーの分岐構造は、高濃度の末端基や、反応性官能基、例えば、ヒドロキシル末端基、エポキシ末端基、ビニル末端基、ビニルエステル末端基、イソプロペニル末端基、イソシアネート末端基などを有し得るほぼ分岐毎の端部に末端基を作り出す。いくつかの実施形態において、超分岐オリゴマーは、線状オリゴマーホスホネートと比較したとき、化学的及び物理的特性の特有の組み合わせを有していてもよい。例えば、高い分岐度は、結晶化を防止することができ、鎖の絡み合いを生じにくくさせることができ、その結果、超分岐オリゴマーが、有機溶媒への溶解性、ならびに特に剪断されるとき低い溶液粘度及び熔融粘度を示すことができるようになる。

#### 【００５１】

いくつかの実施形態において、超分岐オリゴマーは、完全に（すなわち、絶対的に規則的に）配置されていない分岐を含有し得る。例えば、単一の超分岐オリゴマーにおける種々の分岐は、種々の長さの官能性組成物など及びこれらの組み合わせを有していてもよい。結果として、いくつかの実施形態において、本発明の超分岐オリゴマーは、幅広い分子量分布を有し得る。他の実施形態において、本発明の超分岐オリゴマーは、ほぼ同一である分岐を含めて、完全に分岐状であってよく、単分散の分子量分布を有していてもよい。

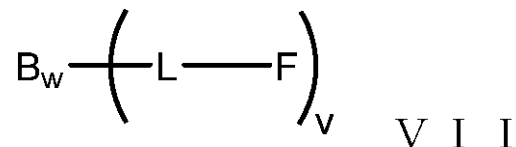
#### 【００５２】

本発明の超分岐オリゴマーの分岐度は、１分子当たりの分岐基の数平均率、すなわち、末端基、分岐モノマー単位、及び線状モノマー単位の総数に対する末端基及び分岐モノマー単位の比として定義され得る。線状オリゴマーでは、１分子当たりの分岐基の数平均率によって定義される分岐度はゼロであり、理想的なデンドリマーでは、分岐度は１である。超分岐オリゴマーは、線状オリゴマーの分岐度と理想的なデンドリマーの分岐度との中間である分岐度を有し得る。例えば、超分岐オリゴマーの分岐度は、約０．０５～約１、約０．２５～約０．７５、または約０．３～約０．６であってよく、ある特定の実施形態において、超分岐オリゴマーは、約０．５の分岐基の数平均率を有していてもよい。

#### 【００５３】

本発明の超分岐オリゴマーは、以下の構造式ⅤⅠⅠ：

#### 【化６】



式中、Bは、超分岐オリゴマーであり、wは、分岐数であり、vは、ゼロではない整数であり、Lは、連結基であり、Fは、反応性基である；によって一般に表されてよい。

#### 【００５４】

連結基（L）は、上記のオリゴホスホネート、コオリゴ（ホスホネートエステル）、またはコオリゴ（ホスホネートカーボネート）のモノマーの化学に適合するいずれの部位であることもできる。例えば、いくつかの実施形態において、Lは、単一のアリール基、ビアリール基、トリアリール基、テトラアリール基などを含めたアリールまたはヘテロアリール基に由来するいずれの単位であることもできる。他の実施形態において、Lは、官能基（F）を超分岐オリゴマーに直接連結させる共有結合であり得、さらに他の実施形態に

において、Lは、分岐状であってもなくてもよい $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケン、または $C_2 \sim C_{10}$ アルキンであり得る。

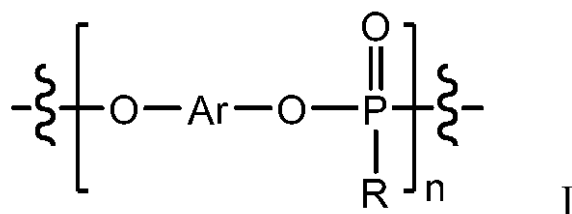
【0055】

連結基(L)は、超分岐オリゴマーの各分岐終端に対する1以上の官能基(F)の結合を可能にする。いくつかの実施形態において、各分岐終端が、結合した連結基を有してよく、他の実施形態において、超分岐オリゴマー(B)の1以上の分岐終端が、結合した連結基を有していなくてよい。結合した連結基を有さないかかる分岐終端は、超分岐オリゴマーのモノマー単位に関連するヒドロキシル基またはフェノール基において終端してよい。連結基(L)を含む分岐終端では、各連結基が、0~5またはそれより多くの関連する官能基を有してよく、このように、いくつかの実施形態において、反応性超分岐オリゴマーの1以上の連結基は、結合した官能基を有さなくてよく、その結果、この連結基に関連する分岐終端が、実質的に非反応性となる。他の実施形態において、反応性超分岐オリゴマーの1以上の連結基は、1以上の結合した官能基を有して、他のモノマー、オリゴマー、またはポリマーと潜在的に反応性である分岐終端を付与してよく、さらに他の実施形態において、反応性超分岐オリゴマーの1以上の連結基は、複数の結合した官能基を有することができる。例えば、トリアリール基に関するアリール基のうちの2つは、連結基を超分岐ポリマーまたはオリゴマーに結合させる第3のアリール基による官能基(F)を含んでいてよい。官能基(F)は、実施形態間で変動してよく、別の化学部位と反応することが可能であるいずれの化学部位であることもできる。官能基(F)の非限定例として、ヒドロキシル、カルボン酸、アミン、シアネート、イソシアネート、エポキシ、グリシジルエーテル、ビニルなど、及びこれらの組み合わせが挙げられる。本発明の反応性超分岐オリゴマーは、種々の官能基、例えば、エポキシ、無水物、活性化されたハロゲン化合物、カルボン酸、カルボン酸エステル、イソシアネート、アルデヒド、ビニル、アセチレン、及びシランと反応性である。これらの基は、ポリマー組成物の調製に用いられる別のモノマー、オリゴマー、またはポリマーに存在してよく、

【0056】

上記に提示した一般構造の超分岐オリゴマー部(B)は、いずれのホスホネート含有超分岐オリゴマーであってもよい。例えば、いくつかの実施形態において、かかる超分岐オリゴマーは、ジアリールアルキル-またはジアリールアリールホスホネートに由来する繰り返し単位を含んでいてよく、ある特定の実施形態において、かかる超分岐オリゴマーは、式I:

【化7】



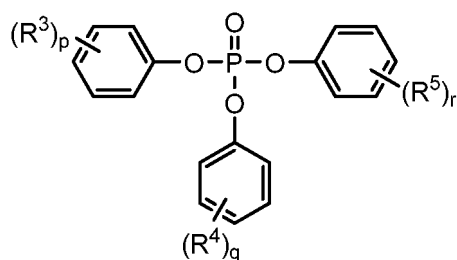
式中、Arは、芳香族基であり、-O-Ar-O-は、1以上の場合により置換されているアリール環を有するジヒドロキシ化合物、例えば、限定されないが、レゾルシノール、ヒドロキノン、ならびにビスフェノール、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、及び4,4'-ビスフェノール、フェノールフタレイン、4,4'-チオジフェノール、4,4'-スルホニルジフェノール、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルジフェノール、またはこれらの組み合わせに由来してよく、Rは、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケン、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキン、 $C_5 \sim C_{20}$ シクロアルキル、または $C_6 \sim C_{20}$ アリールを有する化合物に由来してよく、nは、1~約20、1~約10、若しくは2~約5の整数、またはこれらの範囲の間のあらゆる整数である；の単位を含む構造を有していて

よい。

【 0 0 5 7 】

かかる実施形態の超分岐オリゴマー（Ｂ）は、分岐剤に由来する単位、または多官能性アリール、多官能性ピアリール基、多官能性トリアリール基、多官能性テトラアリールなどをさらに含んでいてよい。いくつかの実施形態において、分岐剤に由来する単位は、例えば、多官能性酸、多官能性グリコール、または酸／グリコールハイブリッドに由来して  
10  
いてよい。他の実施形態において、超分岐オリゴマーホスホネートは、トリ若しくはテトラヒドロキシ芳香族化合物またはトリアリール若しくはテトラアリールリン酸エステル、トリアリール若しくはテトラアリールカーボネートまたはトリアリール若しくはテトラアリールエステルまたはこれらの組み合わせ、例えば、限定されないが、トリメシン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、トリメチロールプロパン、ジメチルヒドロキシルテレフタレート、ペンタエリスリトールなど、及びこれらの組み合わせに由来する単位を有していてよい。かかる分岐剤は、超分岐オリゴマーホスホネート内に分岐点を付与する。特定の実施形態において、分岐剤は、リン酸トリアリール、例えば、式ⅤⅠⅠⅠ：

【 化 8 】



ⅤⅠⅠⅠ

式中、それぞれ  $R^3$ 、 $R^4$ 、及び  $R^5$  は、独立して、水素、 $C_1 - C_4$  アルキルであり得、 $p$ 、 $q$ 、及び  $r$  の各々は、独立して、1～5の整数である；のリン酸トリアリールなどであってよい。

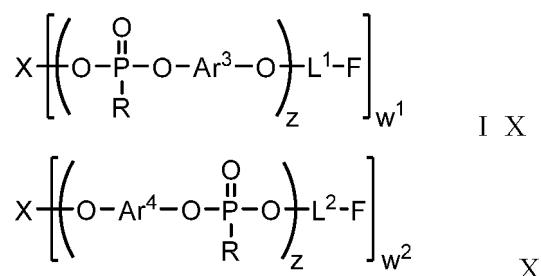
【 0 0 5 8 】

分岐数（ $w$ ）は、分岐剤に由来する単位数に正比例してよく、約2～約20のいずれの整数であってもよい。いくつかの実施形態において、 $n$  は、3超、5超、若しくは10超、またはこれらの範囲内のいずれの値であってもよく、他の実施形態において、 $n$  は、約5～約20、約5～約15、約5～約10、またはこれらの範囲の間のいずれの値であってもよい。

【 0 0 5 9 】

ある特定の実施形態の反応性超分岐ホスホネートは、Bが式ⅠⅩまたは式Ⅹ：

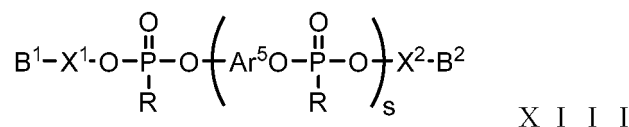
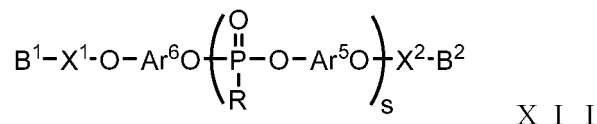
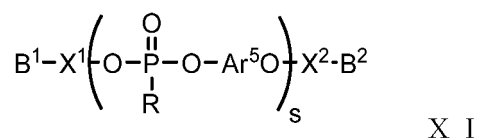
【 化 9 】



式中、それぞれ  $Ar^3$  及び  $Ar^4$  は、独立して、芳香族基であり、 $-O-Ar^3-O-$  及び  $-O-Ar^4-O-$  は、1以上の場合により置換されているアリール環を有するジヒド  
50

ロキシ化合物、例えば、限定されないが、レゾルシノール、ヒドロキノン、ならびにビスフェノール、例えば、ビスフェノール A、ビスフェノール F、及び 4, 4' - ビフェノール、フェノールフタレイン、4, 4' - チオジフェノール、4, 4' - スルホニルジフェノール、3, 3, 5, - トリメチルシクロヘキシルジフェノールまたはこれらの組み合わせに由来することができ、各  $L^1$  及び  $L^2$  は、独立して、共有結合、または、単一のアリール基、ビアリール基、トリアリール基、テトラアリール基などを含めたアリール若しくはヘテロアリール基であり、R は、 $C_{1-20}$  アルキル、 $C_{2-20}$  アルケン、 $C_{2-20}$  アルキン、 $C_{5-20}$  シクロアルキル、または  $C_{6-20}$  アリールであり得、z は、1 ~ 約 20、1 ~ 約 10、若しくは 2 ~ 約 5 の整数、またはこれらの範囲の間のあらゆる整数であり、各  $w^1$  及び  $w^2$  は、独立して、1 ~ 5 である；を有する構造を有してよい。X は、上記のいずれの分岐剤に由来していてもよい。いくつかの実施形態において、個々の B における X は、同じ分子であってよく、その結果、式 V I I 及び式 V I I の構造を有する分岐が、同じ分岐剤 (X) 分子から延在してよいようになる。特定の実施形態において、X は、上記のように式 V I I I のリン酸トリアリールであってよい。他の実施形態において、2 以上の X は、式 X I、式 X I I、または式 X I I I I：

【化 10】

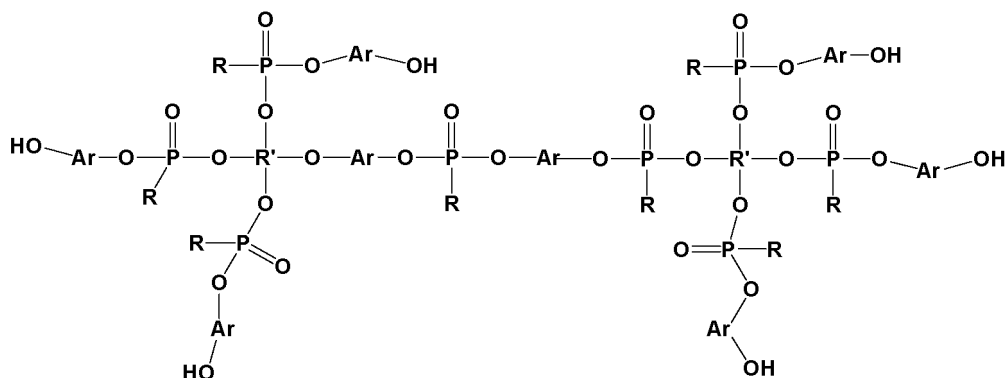


式中、それぞれ  $B^1$  及び  $B^2$  は、独立して、上記の超分岐ポリマーであり、各  $X^1$  及び  $X^2$  は、独立して、上記の分岐剤であり、各  $Ar^5$  及び  $Ar^6$  は、独立して、芳香族基であり、 $-O-Ar^5-O-$  及び  $-O-Ar^6-O-$  は、1 以上の場合により置換されているアリール環を有するジヒドロキシ化合物、例えば、限定されないが、レゾルシノール、ヒドロキノン、ならびにビスフェノール、例えば、ビスフェノール A、ビスフェノール F、及び 4, 4' - ビフェノール、フェノールフタレイン、4, 4' - チオジフェノール、4, 4' - スルホニルジフェノール、3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキシルジフェノールまたはこれらの組み合わせに由来することができ、各 R は上記の通りであり、s は、1 ~ 約 20、1 ~ 約 10、若しくは 2 ~ 約 5 の整数、またはこれらの間のあらゆる整数である；に示されるように連結されていてよい。種々の実施形態において、個々の反応性超分岐オリゴマーは、オリゴマーの部が式 I、及び V I I I ~ X I I I のいずれかであり得る構造を有してよい。このように、実施形態は、上記で付与した式のいずれの組み合わせも有する反応性超分岐オリゴマーを包含する。他の実施形態において、反応性超分岐オリゴマーは、上記に提示した式の実質的に 1 または 2 の構造から構成されていてよい。例えば、超分岐オリゴマーは、式 I X の分岐を有する式 X I の構造によって連結されている分岐剤 (X) に由来する 2 つの単位から構成されていてよく、または超分岐オリゴマーは、構造式 I X の分岐を有する式 X I 及び X I I I の構造によって連結されている 3 若しくは 4 の分岐剤から構成されていてよい。当然ながら、上記で議論されているように、式のいずれの組み合わせも可能であり、単一の反応性超分岐オリゴマーに存在し得る。

【0060】

本発明の反応性超分岐オリゴマーの例示的な代表を以下に付与する：

【化 1 1】



10

式中、Ar は、アリールまたはヘテロアリール基であり、R は、 $C_1 \sim C_4$  アルキル基またはアリール基であり、R' は、分岐剤由来のアルキルまたは芳香族基である。

【0061】

超分岐オリゴマーホスホネート、ランダムまたはブロックコオリゴ（ホスホネートカーボネート）、及びコオリゴ（ホスホネートエステル）のホスホネート及びカーボネート含有量は、実施形態間で変動してよく、実施形態は、ホスホネート及び／若しくはカーボネート含有量、またはホスホネート及び／若しくはカーボネート含有量の範囲によって限定されない。例えば、いくつかの実施形態において、コオリゴ（ホスホネートカーボネート）またはコオリゴ（ホスホネートエステル）は、全オリゴマーの約 2 % ~ 約 12 重量 %、2 % ~ 約 10 重量 %、または 10 重量 % 未満のリン含有量を有してよい。

20

【0062】

種々の実施形態の反応性超分岐オリゴマーは、公知の滴定方法によって求められる分岐終端総数を基準にして約 40 % 超または約 50 % 超の反応性末端基を有する。ある特定の実施形態において、反応性超分岐オリゴマーは、公知の滴定方法によって求められる分岐終端総数を基準にして約 75 % 超または 90 % 超の反応性末端基を有してよい。さらなる実施形態において、反応性超分岐オリゴマーは、分岐終端総数を基準にして約 40 % ~ 約 98 % の反応性末端基、約 50 % ~ 約 95 % の反応性末端基、または約 60 % ~ 約 90 % の末端基を有してよい。上記に議論されているように、個々の分岐終端は、1 を超える反応性末端基を有してよい。そのため、いくつかの実施形態において、反応性超分岐オリゴマーは、100 % 超の反応性末端基を有してよい。上記に議論されているように、用語「反応性末端基」は、別の化学部位と反応することが可能である分岐終端におけるあらゆる化学部位を記載するのに用いられる。多数の反応性官能基は、当該分野において公知であり、本発明によって包含される。特定の実施形態において、反応性末端基は、ヒドロキシル、エポキシ、ビニル、またはイソシアネート基であってよい。

30

【0063】

理論に拘束されることを望まないが、超分岐の性質に起因して、本発明の反応性超分岐オリゴマーは、線状オリゴマーホスホネートと比較して、剪断されるとき、低い熔融粘度を示してよい。そのため、本明細書に記載の反応性超分岐オリゴマーは、熔融加工性を低減させることなくモノマー、オリゴマー、及びポリマーとブレンドされ得る。種々の実施形態の超分岐オリゴホスホネートは、そのため、より良好な熔融性及び改善された加工を付与し得る。また、本発明の反応性超分岐オリゴマーは、線状オリゴマーホスホネートを用いて調製される同様の組成物よりも、高い分子量を有してよく、また、ポリマー組成物の架橋を増加させかつその韌性を改善するより高い反応性を付与してよい。いくつかの実施形態において、本発明の反応性超分岐オリゴマーは、熱可塑性物質における反応性または非反応性添加剤として用いられて、剪断減粘性を改善してよい。例えば、オリゴマーが添加されているポリマーを反応または架橋させることなく剪断減粘性を改善するのに用い

40

50

られ得る反応性末端基を有さないまたは殆ど有さない超分岐オリゴマーが調製されてよい。

#### 【0064】

線状及び超分岐オリゴホスホネートを含む種々の実施形態のオリゴマーホスホネートは、高い分子量及び／または狭い分子量分布（すなわち、低い多分散性）を示し得る。例えば、いくつかの実施形態において、オリゴマーホスホネートは、 $\eta_{rel}$  またはGPCによって求められる約1,000 g/mol～約18,000 g/molの重量平均分子量（ $M_w$ ）を有してよく、他の実施形態において、オリゴマーホスホネートは、 $\eta_{rel}$  またはGPCによって求められる約1,000～約15,000 g/molの $M_w$ を有してよい。数平均分子量（ $M_n$ ）は、かかる実施形態において、約1,000 g/mol～約10,000 g/mol、または約1,000 g/mol～約5,000 g/molであってよく、ある特定の実施形態において、 $M_n$ は、約1,200 g/mol超であってよい。かかるオリゴマーホスホネートの狭い分子量分布（すなわち、 $M_w/M_n$ ）は、いくつかの実施形態において約1～約7であってよく、他の実施形態において約1～約5であってよい。さらに他の実施形態において、コオリゴ（ホスホネートカーボネート）は、約1.01～約1.20の相対粘度（ $\eta_{rel}$ ）を有してよい。理論に拘束されることを望まないが、本発明のオリゴマーホスホネートの比較的高い分子量及び狭い分子量分布は、特性の優れた組み合わせを付与してよい。例えば、実施形態のオリゴマーホスホネートは、極めて難燃性であり、また、優れた加水分解安定性を示し、かかる特性を、オリゴマーホスホネートと組み合わせられポリマーに付与して、ポリマー組成物、例えば、以下に記載のものを生成することができる。また、実施形態のオリゴマーホスホネートは、例えば、良好な熱的及び機械的特性を含めた加工特性の優れた組み合わせを一般に示す。

#### 【0065】

種々の実施形態の組成物におけるオリゴマーホスホネートの濃度は変動してよく、ガラス転移温度、耐熱性、及び難燃性の好適な組み合わせを付与するいずれの濃度を用いることもできる。例えば、いくつかの実施形態において、上記の組成物は、約5重量パーセント（重量％）～約60重量％を含んでいてよい。他の実施形態において、上記の組成物は、約10重量％～約50重量％、約15重量％～約45重量％、約20重量％～約40重量％、またはこれらの例示的範囲によって包含されるいずれの個々の濃度若しくは濃度の範囲を含んでいてもよい。

#### 【0066】

種々の実施形態の組成物は、いずれの特定のカルボジイミド及びいずれのカルボジイミドにも限定されず、またはこれらのカルボジイミドの組み合わせが、上記の組成物に組み込まれ得る。有用なカルボジイミドの例として、限定されないが、N,N'-ジ-2,6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド、N,N'-ジ-o-トリルカルボジイミド、N,N'-ジフェニルカルボジイミド、N,N'-ジオクチルデシルカルボジイミド、N,N'-ジ-2,6-ジメチルフェニルカルボジイミド、N-トリル-N'-シクロヘキシルカルボジイミド、N,N'-ジ-2,6-ジ-tert-ブチルフェニルカルボジイミド、N-トリル-N'-フェニルカルボジイミド、N,N'-ジ-p-ニトロフェニルカルボジイミド、N,N'-ジ-p-アミノフェニルカルボジイミド、N,N'-ジ-p-ヒドロキシフェニルカルボジイミド、N,N'-ジ-シクロヘキシルカルボジイミド、N,N'-ジ-p-トリルカルボジイミド、p-フェニレン-ビス-ジ-o-トリルカルボジイミド、p-フェニレン-ビス-ジシクロヘキシルカルボジイミド、ヘキサメチレン-ビス-ジシクロヘキシルカルボジイミド、4,4'-ジシクロヘキシルメタンカルボジイミド、エチレン-ビス-ジフェニルカルボジイミド、N,N'-ベンジルカルボジイミド、N-オクタデシル-N'-フェニルカルボジイミド、N-ベンジル-N'-フェニルカルボジイミド、N-オクタデシル-N'-トリルカルボジイミド、N-シクロヘキシル-N'-トリルカルボジイミド、N-フェニル-N'-トリルカルボジイミド、N-ベンジル-N'-トリルカルボジイミド、N,N'-ジ-o-エチルフェニルカルボジイミド、N,N'-ジ-p-エチルフェニルカルボジイミド、N,N'-ジ-o-イソプロピル

フェニルカルボジイミド、N, N' - ジ - p - イソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N' - ジ - o - イソブチルフェニルカルボジイミド、N, N' - ジ - p - イソブチルフェニルカルボジイミド、N, N' - ジ - 2, 6 - ジエチルフェニルカルボジイミド、N, N' - ジ - 2 - エチル - 6 - イソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N' - ジ - 2 - イソブチル - 6 - イソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N' - ジ - 2, 4, 6 - トリメチルフェニルカルボジイミド、N, N' - ジ - 2, 4, 6 - トリイソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N' - ジ - 2, 4, 6 - トリイソブチルフェニルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、ジメチルカルボジイミド、ジイソブチルカルボジイミド、ジオクチルカルボジイミド、t - ブチルイソプロピルカルボジイミド、ジ - ナフチルカルボジイミド、ジ - t - ブチルカルボジイミド、及び芳香族ポリカルボジイミド、ならびにこれらの化合物のポリマーが挙げられる。ある特定の実施形態において、カルボジイミドは、芳香族カルボジイミド、例えば、N, N' - ジ - 2, 6 - ジイソプロピルフェニルカルボジイミド、若しくは1以上のシクロ環を有するカルボジイミド、例えば、例えば、4, 4' - ジシクロヘキシルメタンカルボジイミド、またはこれらの化合物のポリマーであってよい。特定の実施形態において、カルボジイミドは、N, N' - ジシクロヘキシルカルボジイミド、N - シクロヘキシル - N' - (2 - モルホリノエチル)カルボジイミドメト - p - トルエンスルホネート、ビス(トリメチルシリル)カルボジイミド、N - (3 - ジメチルアミノプロピル) - N' - エチルカルボジイミド、N - (3 - ジメチルアミノプロピル) - N' - エチルカルボジイミド塩酸塩、1, 3 - ジ - p - トリルカルボジイミド、N, N' - ビス(2 - メチルフェニル)カルボジイミド、N - (tert - ブチル) - N' - [1 - (2 - クロロフェニル) - 1 - メチルエチル]カルボジイミド、N - (tert - ブチル) - N' - (2, 6 - ジクロロフェニル)カルボジイミド、N - ブチル - N' - [1 - (2 - クロロフェニル) - 1 - メチルエチル]カルボジイミド、N, N' - ジイソプロピルカルボジイミド、ジシクロヘキシルカルボジイミド、N - ベンジル - N' - シクロヘキシルカルボジイミドであってよい。

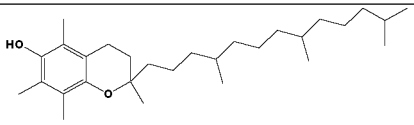
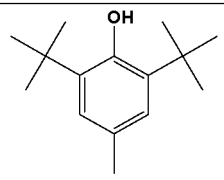
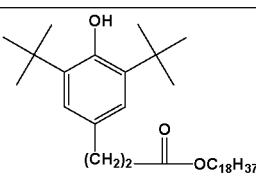
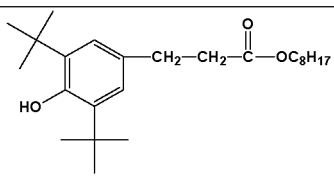
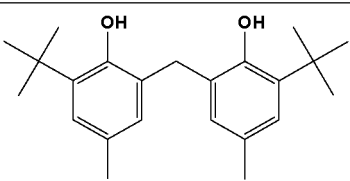
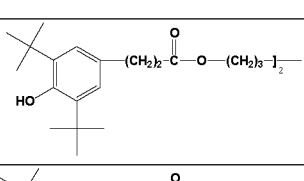
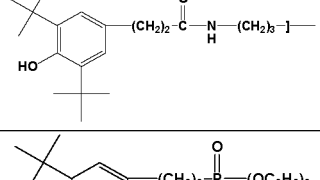
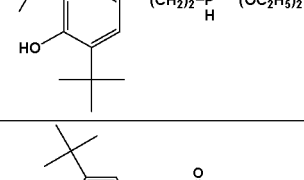
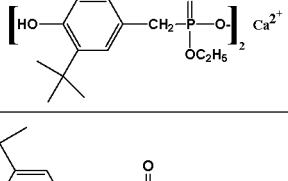
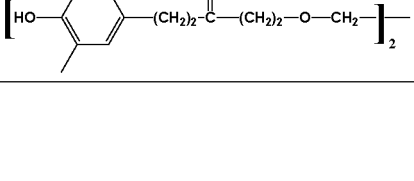
#### 【0067】

種々の実施形態の組成物におけるカルボジイミドの濃度は変動してよく、ガラス転移温度、耐熱性及び難燃性の好適な組み合わせを付与するいずれの濃度が用いられてもよい。例えば、いくつかの実施形態において、上記の組成物は、約0.01重量パーセント(重量%) ~ 約4.0重量%を含んでいてよい。他の実施形態において、上記の組成物は、約0.05重量% ~ 約3重量%、約0.1重量% ~ 約2重量%、約0.5重量% ~ 約1.0重量%、またはこれらの例示的範囲によって包含されるいずれの個々の濃度若しくは濃度の範囲を含んでいてもよい。

#### 【0068】

上記の組成物におけるフェノール性酸化防止剤及びホスファイト酸化防止剤は、例えば、立体障害型フェノール性酸化防止剤、加水分解安定性有機ホスファイト、有機ホスファイト酸化防止剤、立体障害型ラクトン酸化防止剤などを含めた当該分野において公知のフェノール性酸化防止剤及びホスファイト酸化防止剤のいずれのフェノール性酸化防止剤、ホスファイト酸化防止剤、またはこれらの組み合わせであってよい。立体障害型フェノール性酸化防止剤、有機ホスファイト酸化防止剤、加水分解安定性有機ホスファイト及び立体障害型ラクトンならびにアミン酸化防止剤は、多くの同様の化学構造を包含し得る広範なクラスの添加剤を表す。かかる酸化防止剤の具体例を表1に付与する。

【表 1】

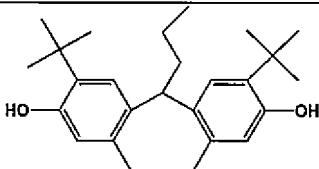
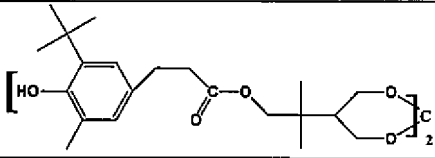
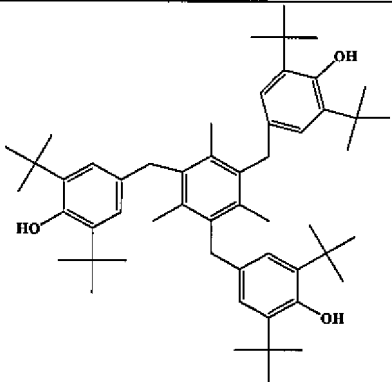
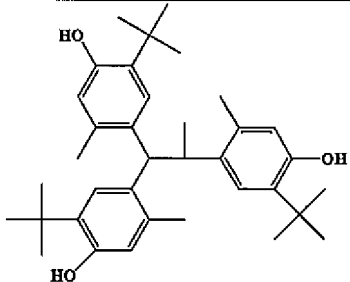
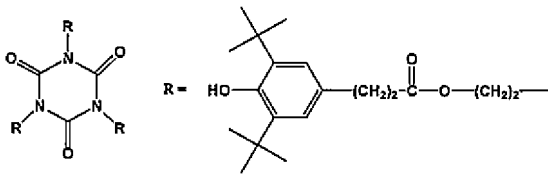
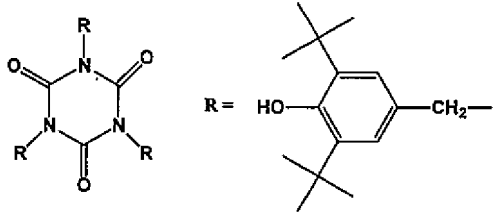
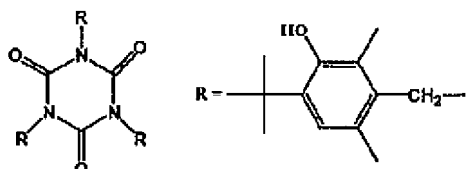
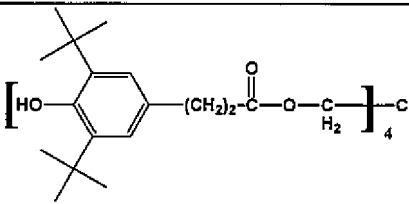
| 表 1   |                     |
|---|---------------------|
| 化学構造  | C A S 登録番号          |
|    | 1 0 1 9 1 - 4 1 - 0 |
|    | 1 2 8 - 3 7 - 0     |
|    | 2 0 8 2 - 7 9 - 3   |
|    | 1 2 6 4 3 - 6 1 - 0 |
|   | 1 1 9 - 4 7 - 1     |
|  | 3 5 0 7 4 - 7 7 - 2 |
|  | 2 3 1 2 8 - 7 4 - 7 |
|  | 9 7 6 - 5 6 - 7     |
|  | 6 5 1 4 0 - 9 1 - 2 |
|  | 3 6 4 4 3 - 6 8 - 2 |

10

20

30

40

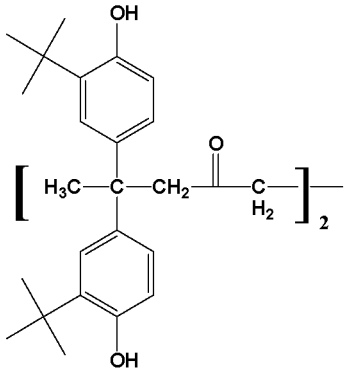
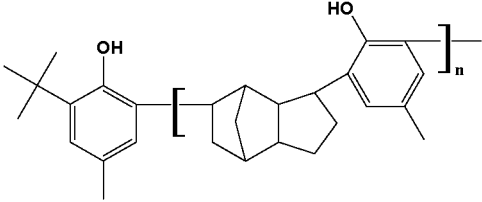
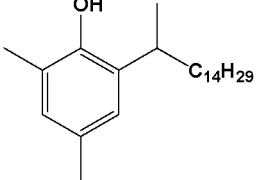
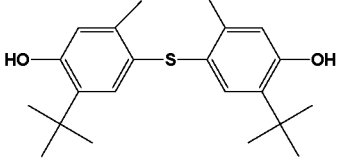
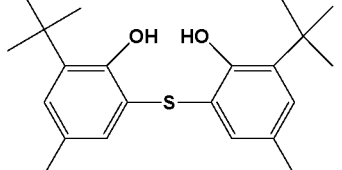
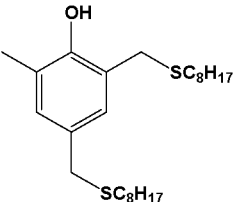
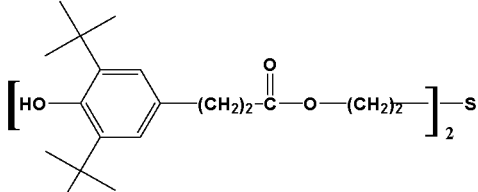
|   |                     |
|---|---------------------|
|    | 8 5 - 6 0 - 9       |
|    | 9 0 4 9 8 - 9 0 - 1 |
|    | 1 7 0 9 - 7 0 - 2   |
|   | 1 8 4 3 - 0 3 - 4   |
|  | 3 4 1 3 7 - 0 9 - 2 |
|  | 2 7 6 7 6 - 6 2 - 6 |
|  | 4 0 6 0 1 - 7 6 - 1 |
|  | 6 6 8 3 - 1 9 - 8   |

10

20

30

40

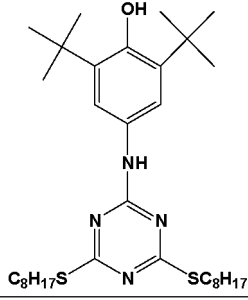
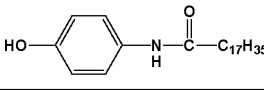
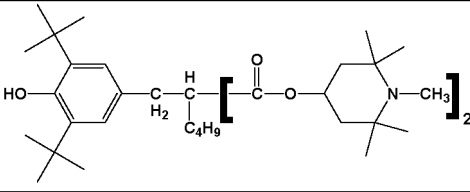
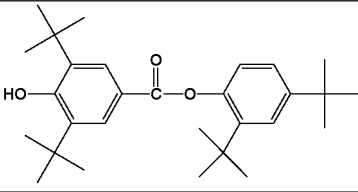
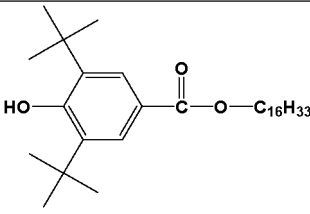
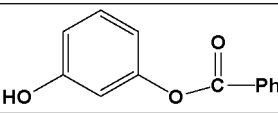
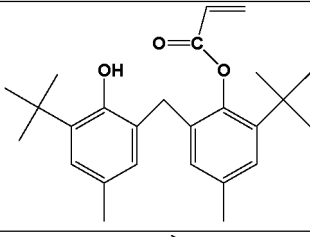
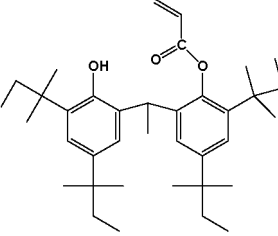
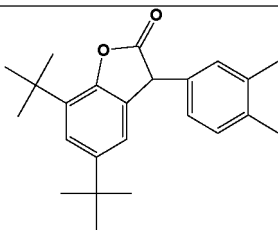
|   |                       |
|---|-----------------------|
|    | 6 6 8 3 - 1 9 - 8     |
|    | 3 1 8 5 1 - 0 3 - 3   |
|   | 1 3 4 7 0 1 - 2 0 - 5 |
|  | 9 6 - 6 9 - 5         |
|  | 9 0 - 6 6 - 4         |
|  | 1 1 0 5 5 3 - 2 7 - 0 |
|  | 4 1 4 8 4 - 3 5 - 9   |

10

20

30

40

|   |                       |
|---|-----------------------|
|    | 9 9 1 - 8 4 - 4       |
|    | 1 0 3 - 9 9 - 1       |
|    | 6 3 8 4 3 - 8 9 - 0   |
|    | 4 2 2 1 - 8 0 - 1     |
|   | 6 7 8 4 5 - 9 3 - 6   |
|  | 1 3 6 - 3 6 - 7       |
|  | 6 1 1 6 7 - 5 8 - 6   |
|  | 1 2 8 9 6 1 - 6 8 - 2 |
|  | 1 8 1 3 1 4 - 4 8 - 7 |

10

20

30

40

|  |                       |
|--|-----------------------|
|  | 1 4 3 9 2 5 - 9 2 - 2 |
|  | 1 3 5 - 8 8 - 6       |
|  | 2 6 7 8 0 - 9 6 - 1   |
|  | 1 0 1 - 7 2 - 4       |
|  | 9 0 - 3 0 - 2         |
|  | 6 8 4 1 1 - 4 6 - 1   |
|  | 1 0 0 8 1 - 6 7 - 1   |
|  | 1 1 8 8 3 2 - 7 2 - 7 |
|  | 2 6 5 2 3 - 7 8 - 4   |
|  | 3 1 5 7 0 - 0 4 - 4   |
|  | 2 6 7 4 1 - 5 3 - 7   |
|  | 8 0 6 9 3 - 0 0 - 1   |

10

20

30

40

【 0 0 6 9 】

特定の実施形態において、酸化防止剤は、ヒンダードフェノール、例えば、オクタデシ

50

ル - 3 - ( 3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオネート、  
N , N ' - ヘキサ - 1 , 6 - ジイルビス ( 3 - ( 3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 -  
ヒドロキシフェニルプロピオンアミド ) ) 、 3 , 3 ' , 3 ' , 5 , 5 ' , 5 ' - ヘキサ  
- t e r t - ブチル - a , a ' , a ' - ( メシチレン - 2 , 4 , 6 - トリイル ) トリ - p -  
クレゾール、 4 , 6 - ビス ( オクチルチオメチル ) - o - クレゾール、 などであってよい。  
いくつかの実施形態において、酸化防止剤は、ホスファイト酸化防止剤、例えば、ビス  
( 2 , 4 - ジ t e r t - ブチルフェニル ) ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス  
( 2 , 4 - ジ t e r t - ブチルフェニル ) ホスファイトなどであってよい。特定の実施形  
態において、酸化防止剤は、これらのヒンダードフェノール及びホスファイト酸化防止剤  
の組み合わせであってよい。

10

#### 【 0 0 7 0 】

種々の実施形態の組成物におけるフェノール性酸化防止剤及びホスファイト酸化防止剤  
の濃度は変動してよく、ガラス転移温度、耐熱性、及び難燃性の好適な組み合わせを付与  
するいずれの濃度を用いることもできる。例えば、いくつかの実施形態において、上記の  
組成物は、約 0 . 0 1 重量 % ~ 約 1 . 0 重量 % を含んでいてよい。他の実施形態において  
、上記の組成物は、約 0 . 0 5 重量 % ~ 約 0 . 7 5 重量 % 、 約 0 . 1 重量 % ~ 約 0 . 5 重  
量 % 、 またはこれらの例示的範囲によって包含されるいずれの個々の濃度若しくは濃度の  
範囲を含んでいてもよい。

#### 【 0 0 7 1 】

かかる実施形態において、いずれのエポキシ樹脂を用いることもでき、ある特定の実施  
形態において、樹脂は、本発明のエポキシ含有ホスホネートポリマー、コポリマー、オリ  
ゴマー及びコオリゴマーに係るエポキシ基と反応し得る、ジグリシジル基、脂環式エ  
ポキシ基、オキシラン基、エトキシリン基、若しくは同様のエポキシ基またはこれらの組  
み合わせを含有してよい。かかるエポキシ樹脂は、当該分野において周知であり、限  
定されないが、ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール - ノボラックエポキシ樹脂、トリ  
フェノールアルカン型エポキシ樹脂、アラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニル骨格を有す  
るアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポ  
キシ樹脂、複素環型エポキシ樹脂、ナフタレン環を含有するエポキシ樹脂、ビスフェノ  
ール A 型エポキシ化合物、ビスフェノール F 型エポキシ化合物、スチルベン型エポキシ樹脂  
、トリメチロール - プロパン型エポキシ樹脂、テルペン変性エポキシ樹脂、オレフィン結  
合を過酢酸または同様の過酸によって酸化することによって得られる線状脂肪族エポキシ  
樹脂、脂環式エポキシ樹脂、または硫黄含有エポキシ樹脂が挙げられる。いくつかの実施  
形態において、エポキシ樹脂は、上記タイプのいずれかの 2 種以上のエポキシ樹脂から構  
成されていてよい。特定の実施形態において、エポキシ樹脂は、アラルキル型エポキシ樹  
脂、例えば、ビスフェノール A または 4 , 4 ' - メチレンジアニリンに由来するエポキシ  
樹脂であってよい。エポキシは、1 種以上のさらなる成分、例えば、例えば、ベンゾオキ  
サジン化合物または樹脂を含有してもよく、いくつかの実施形態において、新規のエポキ  
シ含有ホスホネートモノマー、ポリマー、コポリマー、オリゴマー及びコオリゴマーは、  
エポキシ変性剤、エポキシ樹脂用の鎖延長剤若しくは架橋剤、またはかかるエポキシ樹脂  
ポリマー組成物におけるエポキシ硬化剤として用いられてよい。

20

30

40

#### 【 0 0 7 2 】

上記の組成物は、さらなる成分、例えば、添加剤、充填剤、及び繊維、例えば、限定さ  
れないが、チョップド若しくは連続ガラス繊維、金属繊維、アラミド繊維、炭素繊維、ま  
たはセラミック繊維、界面活性剤、有機結着剤、ポリマー結着剤、架橋剤、希釈剤、カッ  
プリング剤、難燃剤、滴下防止剤、例えば、フッ素化ポリオレフィン、シリコーン、及び  
潤滑剤、離型剤、例えば、ペンタエリスリトールテトラステアレート、造核剤、帯電防止  
剤、例えば、導電性ブラック、カーボンナノチューブ、グラファイト、グラフェン、酸化  
グラフェン、及び有機帯電防止剤、例えば、ポリアルキレンエーテル、アルキルスルホネ  
ート、パーフルオロスルホン酸、パーフルオロブタン、スルホン酸カリウム塩、及びポリ  
アミド含有ポリマー、触媒、着色剤、インク、染料、酸化防止剤、安定剤など、ならびに

50

これらのいずれの組み合わせを含んでいてもよい。

【0073】

かかる実施形態において、さらなる成分または添加剤の各々は、全組成物の約0.01重量%～約1重量%、約0.005重量%～約0.9重量%、約0.005重量%～約0.8重量%、または約0.04重量%～約0.8重量%を構成してよく、特定の実施形態において、さらなる成分または添加剤は、全組成物を基準にして約0.04重量%～約0.6重量%を構成してよい。さらなる成分、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、有機繊維、セラミック繊維または他の充填剤は、最大70体積(vol)%の高い濃度で付与されてよい。例えば、ある特定の実施形態のポリマー組成物は、約5体積%～約70体積%、約10体積%～約60体積%、または約20体積%～約50体積%のガラス繊維、炭素繊維、有機繊維、またはセラミック繊維を含んでいてよい。

10

【0074】

新規のエポキシ含有ホスホネートモノマー、ポリマー、コポリマー、オリゴマー及びオリゴマー、ならびに他のエンジニアリングポリマー及び/またはさらなる成分若しくは添加剤を含むポリマー組成物は、従来の手段によって調製され得る。例えば、いくつかの実施形態において、組成物は、液体エポキシの硬化によって調製されてよい。かかる実施形態は、エポキシ樹脂、オリゴマーホスホネート、及びカルボジイミド酸化防止剤、またはカルボジイミド及びフェノール性酸化防止剤若しくはホスファイト酸化防止剤の組み合わせを溶媒において合わせるステップを含んでいてよく、ある特定の実施形態において、上記方法は、エポキシ樹脂、オリゴマーホスホネート、カルボジイミド酸化防止剤、またはカルボジイミド及びフェノール性酸化防止剤若しくはホスファイト酸化防止剤の組み合わせ、ならびに硬化触媒を溶媒において合わせるステップを含んでいてよい。合わせることが、例えば、実質的に均一な成分混合物が作り出されるまで成分を攪拌または振とうすることを含めたいずれの手段によって行われてもよい。ある特定の実施形態において、上記方法は、エポキシ樹脂、オリゴマーホスホネート、及びカルボジイミド酸化防止剤、またはカルボジイミド及びフェノール性酸化防止剤若しくはホスファイト酸化防止剤の組み合わせを合わせて混合物を作り出すステップ、ならびに溶媒または溶媒及び硬化剤を混合物に添加するステップを含んでいてよい。この混合物は、攪拌または振とうによって混合されてよい。

20

【0075】

本発明による化合物の添加の形態は限定されない。例えば、エンジニアリングプラスチック及び/またはさらなる成分若しくは添加剤は、固体、例えば、粉末として、溶液中の濃縮物として、または液体として添加され得る。

30

【0076】

かかる実施形態の溶媒は、当該分野において公知のいずれの溶媒であってもよく、ある特定の実施形態において、溶媒は、非プロトン性溶媒であってよい。非プロトン性溶媒として、限定されないが、パーフルオロヘキサン、*a*, *a*, *a*-トリフルオロトルエン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン[*c* + *t*]、ジオキサン、四塩化炭素、フレオン-11、ベンゼン、トルエン、トリエチルアミン、二硫化炭素、ジイソプロピルエーテル、ジエチルエーテル(エーテル)、*t*-ブチルメチルエーテル(MTBE)、クロロホルム、酢酸エチル、1, 2-ジメトキシエタン(グライム)、2-メトキシエチルエーテル(ジグライム)、テトラヒドロフラン(THF)、塩化メチレン、ピリジン(Py)、メチルエチルケトン(MEK)、メチル*n*-アミルケトン(MAK)、メチル*n*-プロピルケトン(MPK)、アセトン、ヘキサメチルホスホルアミド、*N*-メチルピロリジノン、ニトロメタン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、スルホラン、ジメチルスルホキシド、プロピレンカーボネートなどを挙げることができる。ある特定の実施形態において、溶媒は、メチルエチルケトン(MEK)またはアセトンであってよい。

40

【0077】

種々の実施形態の混合物に含まれる溶媒の量は、全組成物の約25重量%～約75重量

50

%であってよく、ある特定の実施形態において、溶媒は、全組成物の約30重量%～約50重量%、またはこれらの例示的範囲によって包含されるいずれの濃度若しくは範囲であってもよい。

【0078】

当該分野において公知のあらゆる硬化剤及び硬化触媒、例えば、限定されないが、遷移金属触媒、第3級アミン、イミダゾール含有化合物など、及びこれらの組み合わせ。第3級アミン硬化触媒の例として、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、ピリジン、ピコリン、1,8-ジアザビスシクロ(5,4,0)ウンデセン-1、ジシアンジアミドなどが挙げられ、イミダゾール化合物の例として、限定されないが、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾールなどが挙げられる。

10

【0079】

硬化触媒の量は、触媒としての使用に有効であるいずれの量であってもよく、全組成物の重量を基準にして、一般に、約0.01重量%～約20重量%であり得る。いくつかの実施形態において、硬化触媒の量は、約0.1重量%～約15重量%、約0.5重量%～約10重量%、約1.0重量%～約5重量%、またはこれらの例示的範囲によって包含されるいずれの範囲若しくは個々の濃度であってもよい。

【0080】

上記方法は、混合物を混合して実質的に均一な混合物を形成した後に混合物を加熱して、溶媒を除去し、硬化された組成物を生成することをさらに含んでいてよい。加熱は、溶媒の良好な触媒活性及び蒸発を可能にするのに好適ないずれの温度で行われてもよい。種々の実施形態において、加熱は、約20～約250、約50～約200、約100～約150、またはこれらの範囲によって包含されるいずれの範囲若しくは個々の温度で行われてもよい。ある特定の実施形態において、加熱は、2以上のステップにおいて行われてよい。例えば、第1加熱ステップは、溶媒を蒸発させるのに好適な温度、例えば、約40～約150または約50～約100などに第1期間にわたって混合物を加熱することを含んでいてよく、第2ステップは、混合物を硬化するのに好適な温度、例えば、約100～約250または約150～約200に混合物を加熱することを含んでいてよい。加熱のための期間は、実施形態間で変動してよく、用いられる溶媒のタイプに応じて変動してよい。典型的には、加熱は、約60分～約300分、または該範囲によって包含されるいずれの範囲若しくは個々の期間の間行われてもよい。加熱が第1及び第2期間の間行われる実施形態において、第1加熱ステップは、約10分～約60分、約20分～約40分または約30分の間行われてよく、第2加熱ステップは、約40分～約200分若しくは約60分～約180分、または該範囲によって包含されるいずれの範囲若しくは個々の期間の間行われてもよい。

20

30

【0081】

種々の実施形態のポリマー組成物は、難燃性ポリマーが有用であるいずれの用途において用いることもできる。例えば、いくつかの実施形態において、本発明のポリマー組成物は、例えば、繊維、織布マット、不織布マット、布、ブロードグッド(broad good)、織物、成形、ラミネート、フォーム、押出成形形状などとしての種々の形態であり得るプラスチック、金属、ガラス、炭素、セラミック、または木材製品におけるコーティングとして用いられてよく、他の実施形態において、本発明のポリマー組成物は、接着剤において、またはシート、多層シート、自立フィルム、多層フィルム、繊維、フォーム、成形物品、及び繊維強化複合体を製造するのに用いられ得る。かかる物品は、耐炎性を必要とする用途に適していてよい。新規のエポキシ含有ホスホネートモノマー、それからのポリマー、コポリマー、オリゴマー及びコオリゴマーならびにポリマー、ならびに本発明のポリマー組成物は、極めて優れた耐炎性及び良好な溶融加工性を示し、これらの材料を、極めて優れた難燃性、高温性能、及び溶融加工性を必要とする自動車、建造物、及び電子部門の用途に有用なものとしてよい。また、これらの物品は、ULまたは他の標準化さ

40

50

れた耐火性基準及び環境基準を満たさなければならない消費者製品における支持部品、電気部品、電気コネクタ、プリント配線積層板、可撓性または硬質回路基板、電気または電磁気ハウジング、電気または電磁気サブ部品及び部品として種々の用途に適切であってよい。

#### 【0082】

いくつかの実施形態において、本発明のポリマー組成物は、他の部品または強化材料と組み合わせられてよい。例えば、種々の実施形態において、連続若しくはチョップドガラス繊維、カーボンブラック若しくは炭素繊維、セラミック粒子若しくは繊維、有機繊維、または他の有機材料が、本発明のポリマー及びポリマー組成物に含まれていてよい。特定の  
10 実施形態において、連続若しくはチョップドガラス繊維、炭素繊維、セラミック繊維、有機繊維、または他の有機材料が、新規のエポキシ含有ホスホネートモノマー、これからのポリマー、コポリマー、オリゴマー及びコオリゴマーならびにポリマー、ならびに本発明のポリマー組成物と組み合わせられて、プリプレグを作り出し、ラミネートを作製してよい。かかるラミネートは、製造物品、例えば、電化製品、例えば、テレビ、コンピュータ、ラップトップ型コンピュータ、タブレット型コンピュータ、プリンタ、携帯電話、ビデオゲーム、DVDプレーヤ、ステレオ及び他の家庭用電化製品などに組み込まれ得る部品、  
例えば、可撓性または硬質の積層回路基板を製造するのに用いられよい。

#### 【0083】

本発明のポリマー組成物は、一般に自己消火性であり、すなわち、火炎から除去されるとき燃焼を停止させ、燃焼を停止した火炎において熔融により生成されるいずれの液滴も、  
20 ほぼ瞬時に消され、いずれの周囲の材料にも火炎を容易に伝播させない。さらにまた、これらのポリマー組成物は、火炎が適用されるとき、目立った煤煙を発達させない。

#### 【実施例】

#### 【0084】

本発明をそのある特定の好ましい実施形態を参照してかなり詳細に記載しているが、他のバージョンも可能である。そのため、添付の特許請求の範囲の精神及び範囲は、本明細書内に含まれる詳細な説明及び好ましいバージョンに限定されるべきではない。本発明の種々の態様は、以下の非限定例を参照して示される。以下の例は、説明目的のみであり、  
本発明をいずれのようにも限定するとして解釈されてはならない。

#### 【0085】

##### 材料

2種のヒドロキシル末端アルキルホスホネートオリゴマー(FRX Polymer (登録商標) Inc. 製 Nofia (登録商標) OL1001及びNofia (登録商標) OL3001)ならびにクレゾールノボラックエポキシ樹脂(Momentive 製 Epon 164、エポキシド当量：200～240 g/当量)を準備した。

#### 【0086】

2-エチル-4-メチルイミダゾール及びジシアンジアミドをSigma-Aldrichから購入した。アルキルフェニルカルボジイミド及びそのポリマー型をRhein Chemie (Stabaxol (登録商標) 1及びStabaxol (登録商標) P)から購入した。ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、及びトリス(2,4-ジtert-ブチルフェニル)ホスファイトをSigma-Aldrichから購入した。

#### 【0087】

##### 方法

GPC：分子量分布を、ポリマーの0.2%テトラヒドロフラン溶液を、(254nmでの)UV検出によるゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)によって測定することで求めた。機器の校正を既知の分子量の線状ポリスチレン(PS)標準によって行った。重量平均(Mw)、数平均(Mn)及び多分散性(Mw/Mn)(PDと称する)を、WinGPCを用いることによってクロマトグラムから評価した。

## 【0088】

DSC：ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）を、乾燥サイクル：1）10 / 分の傾斜で130まで、2）130 で平衡、3）0 に急冷、4）0 で平衡、及び試験サイクル：5）10 / 分の傾斜で250 まで、6）試験の終了：に従って、TA Instrument Q20を用いて測定した。

## 【0089】

## 比較例1

64重量部のクレゾールノボラックエポキシ樹脂（Momentive製Epon164、エポキシ当量：200～240g/当量）、36重量部のヒドロキシル末端アルキルホスホネートオリゴマー（FRX Polymer製Nofia OL1001、分子量（M<sub>n</sub>）：1,500g/モル）、及び0.2重量部の2-エチル-4-メチルイミダゾール溶液（メチルエチルケトン中10%）を一緒に混合し、次いで、混合物を60重量部のメチルエチルケトンに溶解し、続いて、シェーカーを用いて60分間混合した。エポキシ配合物を金型に注入し、溶媒を130 で30分間蒸発させ、次いで190 において60分毎に最大で180分間硬化させた。硬化したエポキシ樹脂のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）を、TA Instrument Q20を用いた示差走査熱量測定（DSC）を用いることによって測定した。

10

## 【0090】

## 比較例2

64重量部のクレゾールノボラックエポキシ樹脂（Momentive製Epon164、エポキシ当量：200～240g/当量）、36重量部のヒドロキシル末端アルキルホスホネートオリゴマー（FRX Polymer製Nofia OL1001、分子量（M<sub>n</sub>）：1,500g/モル）、0.2重量部の2-エチル-4-メチルイミダゾール溶液（メチルエチルケトン中10%）、及び4重量部のジシアンジアミドを一緒に混合し、次いで、混合物を60重量部のメチルエチルケトンに溶解し、続いて、シェーカーを用いて60分間混合した。エポキシ配合物を金型に注入し、溶媒を130 で30分間蒸発させ、次いで190 において60分毎に最大で180分間硬化させた。硬化したエポキシ樹脂のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）を、TA Instrument Q20を用いた示差走査熱量測定（DSC）を用いることによって測定した。

20

## 【0091】

## 実施例1

64重量部のクレゾールノボラックエポキシ樹脂（Momentive製Epon164、エポキシ当量：200～240g/当量）、36重量部のヒドロキシル末端アルキルホスホネートオリゴマー（FRX Polymer製Nofia OL1001、分子量（M<sub>n</sub>）：1,500g/モル）、0.2重量部の2-エチル-4-メチルイミダゾール溶液（メチルエチルケトン中10%）、及び1.0重量部のStabaxol（登録商標）1を一緒に混合し、次いで、混合物を60重量部のメチルエチルケトンに溶解し、続いて、シェーカーを用いて60分間混合した。エポキシ配合物を金型に注入し、溶媒を130 で30分間蒸発させ、次いで190 において60分毎に最大で180分間硬化させた。硬化したエポキシ樹脂のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）を、TA Instrument Q20を用いた示差走査熱量測定（DSC）を用いることによって測定した。

30

40

## 【0092】

## 実施例2

実施例1と同じ組成物を調製し、溶液を金型に注入して乾燥させ、続いて、200 においてそれぞれ60分及び120分間硬化させた。硬化したエポキシ樹脂のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）を、示差走査熱量計（DSC）を用いて測定した。

## 【0093】

## 実施例3

64重量部のクレゾールノボラックエポキシ樹脂（Momentive製Epon164、エポキシ当量：200～240g/当量）、36重量部のヒドロキシル末端アルキ

50

ルホスホネートオリゴマー（FRX Polymer製Nofia OL1001、分子量（Mn）：1,500g/mol）、0.2重量部の2-エチル-4-メチルイミダゾール溶液（メチルエチルケトン中10%）、及び2.0重量部のStabaxol（登録商標）1と一緒に混合し、次いで、混合物を60重量部のメチルエチルケトンに溶解し、続いて、シェーカーを用いて60分間混合した。エポキシ配合物を金型に注入し、溶媒を130で30分間蒸発させ、次いで190において60分毎に最大で180分間硬化させた。硬化したエポキシ樹脂のガラス転移温度（Tg）を、TA Instrument Q20を用いた示差走査熱量測定（DSC）を用いることによって測定した。

【0094】

#### 実施例4

実施例3と同じ組成物を調製し、溶液を金型に注入して乾燥させ、続いて、200においてそれぞれ60分及び120分間硬化させた。硬化したエポキシ樹脂のガラス転移温度（Tg）を、示差走査熱量計（DSC）を用いて測定した。

【0095】

#### 実施例5

64重量部のクレゾールノボラックエポキシ樹脂（Momentive製Epon164、エポキシド当量：200~240g/当量）、36重量部のヒドロキシル末端アルキルホスホネートオリゴマー（FRX Polymer製Nofia OL1001、分子量（Mn）：1,500g/mol）、0.2重量部の2-エチル-4-メチルイミダゾール溶液（メチルエチルケトン中10%）、ならびに1.0重量部のペンタエリスリトールテトラキス[3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]及び0.5重量部のビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトと一緒に混合し、次いで、混合物を60重量部のメチルエチルケトンに溶解し、続いて、シェーカーを用いて60分間混合した。エポキシ配合物を金型に注入し、溶媒を130で30分間蒸発させ、次いで200で60分及び120分間硬化させた。硬化したエポキシ樹脂のガラス転移温度（Tg）を、TA Instrument Q20を用いた示差走査熱量測定（DSC）を用いることによって測定した。

【0096】

#### 実施例6

64重量部のクレゾールノボラックエポキシ樹脂（Momentive製Epon164、エポキシド当量：200~240g/当量）、36重量部のヒドロキシル末端アルキルホスホネートオリゴマー（FRX Polymer製Nofia OL1001、分子量（Mn）：1,500g/mol）、0.2重量部の2-エチル-4-メチルイミダゾール溶液（メチルエチルケトン中10%）、ならびに1.0重量部のStabaxol（登録商標）1、1.0重量部のペンタエリスリトールテトラキス[3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、及び0.5重量部のビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトと一緒に混合し、次いで、混合物を60重量部のメチルエチルケトンに溶解し、続いて、シェーカーを用いて60分間混合した。エポキシ配合物を金型に注入し、溶媒を130で30分間蒸発させ、次いで200で60分及び120分間硬化させた。硬化したエポキシ樹脂のガラス転移温度（Tg）を、TA Instrument Q20を用いた示差走査熱量測定（DSC）を用いることによって測定した。

【0097】

#### 実施例7

64重量部のクレゾールノボラックエポキシ樹脂（Momentive製Epon164、エポキシド当量：200~240g/当量）、36重量部のヒドロキシル末端アルキルホスホネートオリゴマー（FRX Polymer製Nofia OL1001、分子量（Mn）：1,500g/mol）、0.2重量部の2-エチル-4-メチルイミダゾール溶液（メチルエチルケトン中10%）、及び1.5重量部のトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトと一緒に混合し、次いで、混合物を60重量部のメチ

ルエチルケトンに溶解し、続いて、シェーカーを用いて60分間混合した。エポキシ配合物を金型に注入し、溶媒を130で30分間蒸発させ、次いで200で60分及び120分間硬化させた。硬化したエポキシ樹脂のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を、TA Instrument Q20を用いた示差走査熱量測定(DSC)を用いることによって測定した。

#### 【0098】

##### 比較例3

64重量部のクレゾールノボラックエポキシ樹脂(Momentive製Epon164)、36重量部のヒドロキシル末端アルキルホスホネートオリゴマー(FRX Polymer製Nofia OL3001、分子量(M<sub>n</sub>):2,700g/モル)、及び0.2重量部の2-エチル-4-メチルイミダゾール溶液(メチルエチルケトン中10%)を一緒に混合し、次いで、混合物を60重量部のメチルエチルケトンに溶解し、続いて、シェーカーを用いて60分間混合した。エポキシ配合物を金型に注入し、溶媒を130で30分間蒸発させ、次いで200で60分及び120分間硬化させた。硬化したエポキシ樹脂のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を、TA Instrument Q20を用いた示差走査熱量測定(DSC)を用いることによって測定した。

#### 【0099】

##### 実施例8

64重量部のクレゾールノボラックエポキシ樹脂(Momentive製Epon164、エポキシ当量:200~240g/当量)、36重量部のヒドロキシル末端アルキルホスホネートオリゴマー(FRX Polymer製Nofia OL3001、分子量(M<sub>n</sub>):2,700g/モル)、0.2重量部の2-エチル-4-メチルイミダゾール溶液(メチルエチルケトン中10%)、及び2.0重量部のStabaxol(登録商標)1を一緒に混合し、次いで、混合物を60重量部のメチルエチルケトンに溶解し、続いて、シェーカーを用いて60分間混合した。エポキシ配合物を金型に注入し、溶媒を130で30分間蒸発させ、次いで200で60分及び120分間硬化させた。硬化したエポキシ樹脂のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を、TA Instrument Q20を用いた示差走査熱量測定(DSC)を用いることによって測定した。

#### 【0100】

##### 実施例9

64重量部のクレゾールノボラックエポキシ樹脂(Momentive製Epon164、エポキシ当量:200~240g/当量)、36重量部のヒドロキシル末端アルキルホスホネートオリゴマー(FRX Polymer製Nofia OL3001、分子量(M<sub>n</sub>):2,700g/モル)、0.2重量部の2-エチル-4-メチルイミダゾール溶液(メチルエチルケトン中10%)、及び2.0重量部のStabaxol(登録商標)Pを一緒に混合し、次いで、混合物を60重量部のメチルエチルケトンに溶解し、続いて、シェーカーを用いて60分間混合した。エポキシ配合物を金型に注入し、溶媒を130で30分間蒸発させ、次いで200で60分及び120分間硬化させた。硬化したエポキシ樹脂のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を、TA Instrument Q20を用いた示差走査熱量測定(DSC)を用いることによって測定した。

#### 【0101】

##### 実施例10

64重量部のクレゾールノボラックエポキシ樹脂(Momentive製Epon164、エポキシ当量:200~240g/当量)、36重量部のヒドロキシル末端アルキルホスホネートオリゴマー(FRX Polymer製Nofia OL3001、分子量(M<sub>n</sub>):2,700g/モル)、0.2重量部の2-エチル-4-メチルイミダゾール溶液(メチルエチルケトン中10%)、ならびに1.0重量部のStabaxol(登録商標)1及び1.0重量部のトリス(2,4-ジtert-ブチルフェニル)ホスファイトを一緒に混合し、次いで、混合物を60重量部のメチルエチルケトンに溶解し、続いて、シェーカーを用いて60分間混合した。エポキシ配合物を金型に注入し、溶媒を13

0 で30分間蒸発させ、次いで200 で60分及び120分間硬化させた。硬化したエポキシ樹脂のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を、T A I n s t r u m e n t Q 2 0を用いた示差走査熱量測定(DSC)を用いることによって測定した。

#### 【0102】

##### 実施例11

64重量部のクレゾールノボラックエポキシ樹脂(Momentive製Epon164、エポキシ当量:200~240g/当量)、36重量部のヒドロキシル末端アルキルホスホネートオリゴマー(FRX Polymer製Nofia OL3001、分子量(M<sub>n</sub>):2,700g/モル)、0.2重量部の2-エチル-4-メチルイミダゾール溶液(メチルエチルケトン中10%)、ならびに1.0重量部のStabaxol(登録商標)P及び1.0重量部のトリス(2,4-ジtert-ブチルフェニル)ホスファイトと一緒に混合し、次いで、混合物を60重量部のメチルエチルケトンに溶解し、続いて、シェーカーを用いて60分間混合した。エポキシ配合物を金型に注入し、溶媒を130 で30分間蒸発させ、次いで200 で60分及び120分間硬化させた。硬化したエポキシ樹脂のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を、T A I n s t r u m e n t Q 2 0を用いた示差走査熱量測定(DSC)を用いることによって測定した。

10

#### 【0103】

##### 実施例12

64重量部のクレゾールノボラックエポキシ樹脂(Momentive製Epon164、エポキシ当量:200~240g/当量)、36重量部のヒドロキシル末端アルキルホスホネートオリゴマー(FRX Polymer製Nofia OL3001、分子量(M<sub>n</sub>):2,700g/モル)、0.2重量部の2-エチル-4-メチルイミダゾール溶液(メチルエチルケトン中10%)、及び2.0重量部のトリス(2,4-ジtert-ブチルフェニル)ホスファイトと一緒に混合し、次いで、混合物を60重量部のメチルエチルケトンに溶解し、続いて、シェーカーを用いて60分間混合した。エポキシ配合物を金型に注入し、溶媒を130 で30分間蒸発させ、次いで200 で60分及び120分間硬化させた。硬化したエポキシ樹脂のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を、T A I n s t r u m e n t Q 2 0を用いた示差走査熱量測定(DSC)を用いることによって測定した。

20

#### 【0104】

##### 比較例

比較例1~実施例7のそれぞれの成分及びDSC分析を表2に付与する:

30

【表 2】

| 表 2   |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
|---|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|   | 比 較<br>例 1 | 比 較<br>例 2 | 実 施<br>例 1 | 実 施<br>例 2 | 実 施<br>例 3 | 実 施<br>例 4 | 実 施<br>例 5 | 実 施<br>例 6 | 実 施<br>例 7 |
| E p o n 1 6<br>4 ( p h r )  | 64         | 64         | 64         | 64         | 64         | 64         | 64         | 64         | 64         |
| N o f i a<br>O L 1 0 0 1<br>( p h r )   | 36         | 36         | 36         | 36         | 36         | 36         | 36         | 36         | 36         |
| 2-エチル-<br>4-メチルイ<br>ミダゾール ( p h r )   | 0.2        | 0.2        | 0.2        | 0.2        | 0.2        | 0.2        | 0.2        | 0.2        | 0.2        |
| ジシアンジア<br>ミド ( p h r )  | -          | 4.0        | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -          |
| S t a b a x<br>o l (登録商標)<br>1 ( p h r )  | -          | -          | 1.0        | 1.0        | 2.0        | 2.0        | -          | 1.0        | -          |
| ペンタエリス<br>リトールテト<br>ラキス [3-<br>(3', 5'-<br>ジ- t e r t<br>-ブチル-4<br>'-ヒドロキ<br>シフェニル)<br>プロピオネー<br>ト] ( p h r ) | -          | -          | -          | -          | -          | -          | 1.0        | 0.5        | -          |
| ビス (2, 4-<br>ジ- t -ブ<br>チルフェニル<br>) ペンタエリ<br>スリトールジ<br>ホスファイト<br>( p h r )                                    | -          | -          | -          | -          | -          | -          | 0.5        | 0.25       | -          |
| トリス (2,<br>4-ジ t e r t<br>-ブチルフェ<br>ニル) ホス<br>ファイト ( p<br>h r )   | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -          | 1.5        |
| M E K ( p h<br>r )  | 60         | 60         | 60         | 60         | 60         | 60         | 60         | 60         | 60         |
| 硬化温度 (°C<br>)   | 190        | 190        | 190        | 200        | 190        | 200        | 200        | 200        | 200        |

10

20

30

40

|                                      |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|--------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 結果                                   |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
| 60分での<br>DSC T <sub>g</sub><br>(°C)  | 101 | 99  | 131 | 134 | 143 | 143 | 133 | 145 | 151 |
| 120分での<br>DSC T <sub>g</sub><br>(°C) | 110 | 123 | 135 | 163 | 146 | 165 | 143 | 165 | 172 |
| 180分での<br>DSC T <sub>g</sub><br>(°C) | 129 | 123 | 168 | —   | 175 | —   | —   | —   | —   |

10

## 【0105】

比較例3～実施例12のそれぞれの成分及びDSC分析を表3に付与する：

【表3】

|                                      |          |          |          |           |           |           |
|--------------------------------------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| 表3                                   |          |          |          |           |           |           |
|                                      | 比較例<br>3 | 実施例<br>8 | 実施例<br>9 | 実施例<br>10 | 実施例<br>11 | 実施例<br>12 |
| Epon 164 (phr)                       | 64       | 64       | 64       | 64        | 64        | 64        |
| Nofia OL3001 (phr)                   | 36       | 36       | 36       | 36        | 36        | 36        |
| 2-エチル-4-メチルイミダゾール (phr)              | 0.2      | 0.2      | 0.2      | 0.2       | 0.2       | 0.2       |
| Stabaxol <sup>(登録商標)</sup> 1 (phr)   | —        | 2.0      | —        | 1.0       | —         | —         |
| Stabaxol <sup>(登録商標)</sup> P (phr)   | —        | —        | 2.0      | —         | 1.0       | —         |
| トリス (2,4-ジtert-ブチルフェニル) ホスファイト (phr) | —        | —        | —        | 1.0       | 1.0       | 2.0       |
| MEK (phr)                            | 60       | 60       | 60       | 60        | 60        | 60        |
| 硬化温度 (°C)                            | 200      | 200      | 200      | 200       | 200       | 200       |
| 結果                                   |          |          |          |           |           |           |
| 60分での<br>DSC T <sub>g</sub> (°C)     | 111      | 138      | 116      | 139       | 139       | 150       |
| 120分での<br>DSC T <sub>g</sub> (°C)    | 130      | 138      | 145      | 151       | 148       | 158       |

20

30

40

## フロントページの続き

|             |       |           |         |       |         |
|-------------|-------|-----------|---------|-------|---------|
| (51)Int.Cl. |       |           | F I     |       |         |
| C 0 8 K     | 7/02  | (2006.01) | C 0 8 K | 7/02  |         |
| C 0 8 J     | 3/20  | (2006.01) | C 0 8 J | 3/20  | C F C D |
| C 0 8 G     | 59/40 | (2006.01) | C 0 8 G | 59/40 |         |
| C 0 8 J     | 5/24  | (2006.01) | C 0 8 J | 5/24  |         |
| B 3 2 B     | 27/38 | (2006.01) | B 3 2 B | 27/38 |         |

- (72)発明者 カゲンバ、ラウィノ  
 アメリカ合衆国、0 2 1 3 9 マサチューセッツ州、ケンブリッジ、1 2 4 アモリー ストリート、アパートメント 3
- (72)発明者 レンズ、ヤン - プレン  
 アメリカ合衆国、0 1 8 6 7 - 1 9 6 6 マサチューセッツ州、レディング、7 4 ハイバーヒル ストリート

審査官 内田 靖恵

- (56)参考文献 特表2 0 0 5 - 5 0 7 9 0 2 ( J P , A )  
 特開2 0 0 5 - 2 9 0 2 1 5 ( J P , A )  
 特開2 0 0 5 - 2 9 0 1 9 0 ( J P , A )  
 特開2 0 0 1 - 1 2 3 0 4 3 ( J P , A )  
 特表2 0 1 4 - 5 0 1 3 0 7 ( J P , A )  
 特表2 0 1 3 - 5 3 1 1 1 7 ( J P , A )  
 国際公開第2 0 0 0 / 0 6 6 6 5 8 ( W O , A 1 )  
 特表平1 0 - 5 0 8 3 3 0 ( J P , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
- |         |           |             |
|---------|-----------|-------------|
| C 0 8 L | 6 3 / 0 0 | - 6 3 / 1 0 |
| C 0 8 G | 5 9 / 4 0 | - 5 9 / 7 2 |
| C 0 8 K | 5 / 1 3   | - 5 / 1 3 6 |
| C 0 8 K | 5 / 2 9   |             |
| C 0 8 K | 5 / 5 2 4 |             |
| C 0 8 K | 7 / 0 2   | - 7 / 1 4   |