

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6444030号  
(P6444030)

(45) 発行日 平成30年12月26日 (2018.12.26)

(24) 登録日 平成30年12月7日 (2018.12.7)

(51) Int. Cl. F I  
**C09K 21/12 (2006.01)** C O 9 K 21/12  
**C08G 79/02 (2016.01)** C O 8 G 79/02  
**C08K 5/5399 (2006.01)** C O 8 K 5/5399  
**C08L 85/02 (2006.01)** C O 8 L 85/02  
**C08L 101/00 (2006.01)** C O 8 L 101/00

請求項の数 32 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-538945 (P2013-538945)	(73) 特許権者	508163991
(86) (22) 出願日	平成23年11月11日 (2011.11.11)		エフアールエックス ポリマーズ、インク
(65) 公表番号	特表2014-500899 (P2014-500899A)		.
(43) 公表日	平成26年1月16日 (2014.1.16)		アメリカ合衆国、01824 マサチュー
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/060428		セッツ州、チェルムスフォード、200
(87) 国際公開番号	W02012/065098		ターンパイク ロード
(87) 国際公開日	平成24年5月18日 (2012.5.18)	(74) 代理人	100104411
審査請求日	平成26年11月8日 (2014.11.8)		弁理士 矢口 太郎
審判番号	不服2016-17479 (P2016-17479/J1)	(72) 発明者	フレイタグ、ディーター
審判請求日	平成28年11月23日 (2016.11.23)		ドイツ連邦共和国、47802 クリーフ
(31) 優先権主張番号	61/412, 612		ェルト、ハーゼンハイデ 10
(32) 優先日	平成22年11月11日 (2010.11.11)	(72) 発明者	レベル、マーカーアンドレ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国、01719 マサチュー
			セッツ州、ボックスボロー、116 メイ
			フェア ドライブ
			最終頁に続く

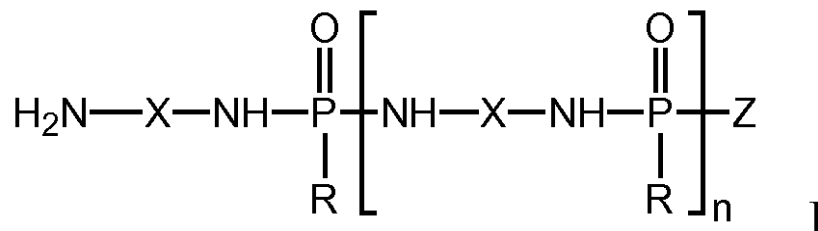
(54) 【発明の名称】 アミノ末端ホスホンアミドオリゴマーおよびそれからの難燃剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 I の複数のアミノ末端ホスホンアミドを含む組成物であって、

【化 16】



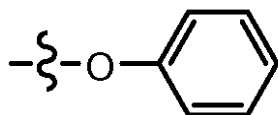
式中、

R は C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> のアルキル基であり、

- NH - X - NH - が、各々、ポリエーテルアミンに由来するものであり、

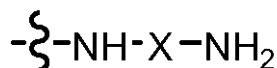
Z は

## 【化 17】



または

## 【化 18】



10

から選択される末端基であり、

n は 1 から 20 の整数であり、および

前記アミノ末端ホスホンアミドにおける前記 Z 末端基は、その総数に対して 50 ~ 90 % のアミン末端基を有する、組成物。

## 【請求項 2】

請求項 1 記載の組成物において、n が 1 から 10 の整数である組成物。

## 【請求項 3】

請求項 1 記載の組成物において、R がメチルである組成物。

20

## 【請求項 4】

請求項 1 記載の組成物において、前記ポリエーテルアミンが、ジアミン、トリアミン、またはポリアミンに由来するものである組成物。

## 【請求項 5】

請求項 1 記載の組成物において、この組成物は、さらに、

1 若しくはそれ以上のモノマー、オリゴマーまたはポリマーを有するものである組成物

。

## 【請求項 6】

請求項 1 記載の組成物において、この組成物は、さらに、

1 若しくはそれ以上のポリカーボネート、エポキシ由来のポリマー、ポリエポキシ、ベンズオキサジン、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリエステル、ポリ(エ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)およびポリ(ブチレンテレフタレート)、ポリスチレン、ポリ尿素、ポリウレタン、ポリホスホン酸エステル、ポリ(アクリロニトリル ブタジエン スチレン)、ポリイミド、ポリアリレート、ポリ(アリーレン エーテル)、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリ(ビニル エステル)、ポリビニルクロライド、ビスマレイミド ポリマー、ポリ無水物、液晶ポリマー、セルロースポリマー、およびこれらの組み合わせを有するものである組成物。

30

## 【請求項 7】

請求項 1 記載の組成物において、この組成物は、さらに、

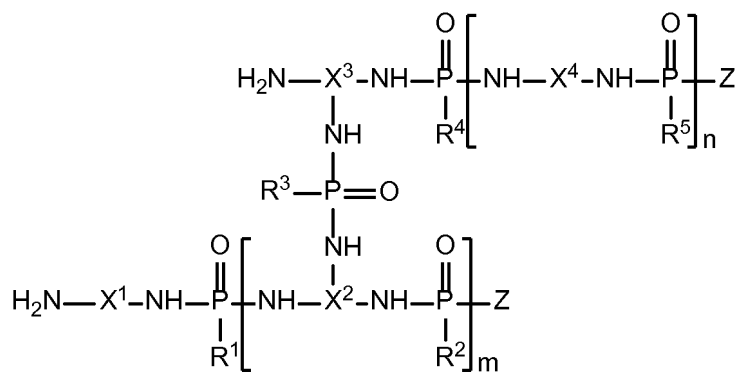
1 若しくはそれ以上の充填剤、繊維、界面活性剤、有機質結合剤、高分子結合剤、架橋剤、カップリング剤、追加の難燃剤、滴下防止剤、帯電防止剤、触媒、着色剤、インク、染料、酸化防止剤、安定剤、またはこれらの組み合わせを有するものである組成物。

40

## 【請求項 8】

一般式 I I の複数のアミノ末端ホスホンアミドを含む組成物であって、

## 【化 19】



10

II

式中、

$\text{R}^1 - ^5$  は各々、独立して  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  のアルキル、または選択的に置換されたアリール基であり、

$\text{X}^1 - ^4$  は各々、独立して芳香族または脂肪族基であり、

$-\text{NH}-\text{X}^1 - ^4 - \text{NH}-$  は各々、独立してポリエーテルアミンに由来するものであり、

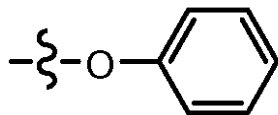
$n$  は 0 から 20 までの整数であり、

$m$  は 1 から 10 までの整数であり、

$\text{Z}$  は

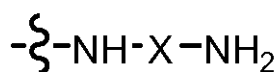
20

## 【化 20】



または

## 【化 21】



30

から選択される末端基であり、

$\text{X}$  は芳香族または脂肪族基であり、および

前記アミノ末端ホスホンアミドにおける前記  $\text{Z}$  末端基が、その総数に対して 50 ~ 90 % のアミノ末端基を有するものである、組成物。

## 【請求項 9】

請求項 8 記載の組成物において、 $n$  は、0 から 10 の整数である組成物。

40

## 【請求項 10】

請求項 8 記載の組成物において、 $\text{R}^1 - ^5$  が各々、メチルである組成物。

## 【請求項 11】

請求項 8 記載の組成物において、前記ポリエーテルアミンが、独立してジアミン、トリアミン、またはポリアミンに由来するものである組成物。

## 【請求項 12】

請求項 8 記載の組成物において、この組成物は、さらに、

1 若しくはそれ以上のモノマー、オリゴマーまたはポリマーを有するものである組成物

。

## 【請求項 13】

50

請求項 8 記載の組成物において、この組成物は、さらに、

1 若しくはそれ以上のポリカーボネート、エポキシ由来のポリマー、ポリエポキシ、ベンズオキサジン、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリエステル、ポリ(エ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)およびポリ(ブチレンテレフタレート)、ポリスチレン、ポリ尿素、ポリウレタン、ポリホスホン酸エステル、ポリ(アクリロニトリル ブタジエン スチレン)、ポリイミド、ポリアリレート、ポリ(アリーレン エーテル)、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリ(ビニル エステル)、ポリビニルクロライド、ビスマレイミド ポリマー、ポリ無水物、液晶ポリマー、セルロースポリマー、およびこれらの組み合わせを有するものである組成物。

10

【請求項 1 4】

請求項 8 記載の組成物において、この組成物は、さらに、

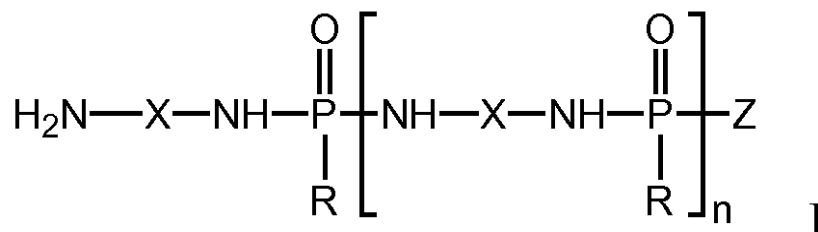
1 若しくはそれ以上の充填剤、繊維、界面活性剤、有機質結合剤、高分子結合剤、架橋剤、カップリング剤、追加の難燃剤、滴下防止剤、帯電防止剤、触媒、着色剤、インク、染料、酸化防止剤、安定剤、またはこれらの組み合わせを有するものである組成物。

【請求項 1 5】

樹脂組成物であって、

一般式 I の複数のアミノ末端ホスホンアミド由来の単位であって、

【化 2 2】



20

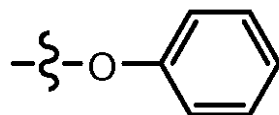
式中、

R は  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  のアルキル基であり、

-NH-X-NH- が、各々、ポリエーテルアミンに由来するものであり、

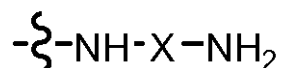
Z は

【化 2 3】



または

【化 2 4】



30

40

から選択される末端基であり、および

n は 1 から 20 の整数である、前記単位と、

1 若しくはそれ以上のモノマー、オリゴマー、または前記アミノ末端ホスホンアミド由来の単位と共有結合したポリマーとを有し、および

前記アミノ末端ホスホンアミドにおける前記 Z 末端基は、その総数に対して 50 ~ 90 % のアミン末端基を有する樹脂組成物。

50

## 【請求項 16】

請求項 15 記載の樹脂組成物において、前記 1 若しくはそれ以上のモノマー、オリゴマー、またはポリマーが、ホスホネート、イソシアネート、エポキシ、カルボン酸、カルボン酸エステル、またはこれらの組み合わせ由来の単位を有するものである樹脂組成物。

## 【請求項 17】

請求項 15 記載の樹脂組成物において、前記 1 若しくはそれ以上のモノマー、オリゴマー、またはポリマーが、1 若しくはそれ以上のポリカーボネート、エポキシ由来のポリマー、ポリエポキシ、ベンズオキサジン、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリエステル、ポリ(エ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)およびポリ(ブチレンテレフタレート)、ポリスチレン、ポリ尿素、ポリウレタン、ポリホスホン酸エステル、ポリ(アクリロニトリル ブタジエン スチレン)、ポリイミド、ポリアリレート、ポリ(アリーレン エーテル)、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリ(ビニル エステル)、ポリビニルクロライド、ビスマレイミド ポリマー、ポリ無水物、液晶ポリマー、セルロースポリマー、およびこれらの組み合わせを有するものである樹脂組成物。

10

## 【請求項 18】

請求項 15 記載の樹脂組成物において、この樹脂組成物は、さらに、ブレンドまたは混合物を作成するための少なくとも 1 つの他のポリマーまたはオリゴマーを有するものである樹脂組成物。

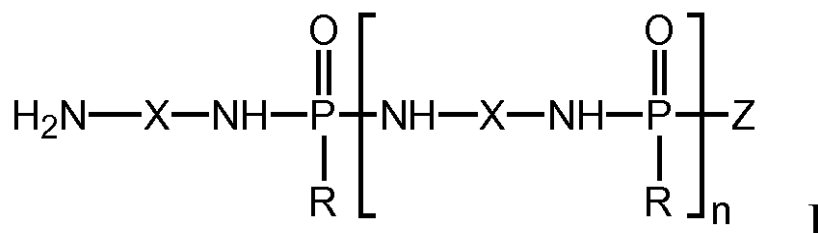
## 【請求項 19】

請求項 15 記載の樹脂組成物において、この樹脂組成物は、さらに、1 若しくはそれ以上の充填剤、繊維、界面活性剤、有機質結合剤、高分子結合剤、架橋剤、カップリング剤、追加の難燃剤、滴下防止剤、帯電防止剤、触媒、着色剤、インク、染料、酸化防止剤、安定剤、またはこれらの組み合わせを有するものである樹脂組成物。

20

## 【請求項 20】

一般式 I の複数のアミノ末端ホスホンアミドオリゴマーを有する製品であって、  
【化 25】



30

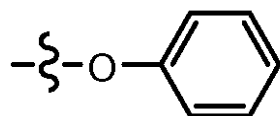
式中、

R は C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> のアルキル基であり、

-NH-X-NH- が、各々、ポリエーテルアミンに由来するものであり、

Z は

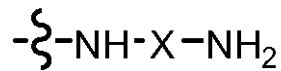
## 【化 26】



40

または

## 【化 2 7】



から選択される末端基であり、

n は 1 から 20 の整数であり、

1 若しくはそれ以上のモノマー、オリゴマー、または前記アミノ末端ホスホンアミド由来の単位と共有結合したポリマーを有し、および

10

前記アミノ末端ホスホンアミドオリゴマーにおける前記 Z 末端基は、その総数に対して 50 ~ 90 % のアミン末端基を有する、製品。

## 【請求項 2 1】

請求項 2 0 記載の製品において、前記製品が、塗料、接着剤、プリプレグ、発泡体、フィルム、押出シート、繊維、成形品、繊維強化積層品、繊維強化プリント基板、またはこれらの組み合わせを有するものである製品。

## 【請求項 2 2】

請求項 2 0 記載の製品において、前記製品が消費者製品を有するものである製品。

## 【請求項 2 3】

請求項 2 0 記載の製品において、前記製品が少なくとも 2 7 の限界酸素指数 ( L O I )

20

を示すものである製品。

## 【請求項 2 4】

請求項 2 0 記載の製品において、ポリマー繊維が製造された材料が、0 . 8 mm の厚さで測定してアンダーライターズラボラトリー - 9 4 ( U L - 9 4 ) で V - 0 である製品。

## 【請求項 2 5】

アミノ末端ホスホンアミドを調製する方法であって、

混合物を調製するためにアミン含有モノマーおよびホスホネート含有モノマーを混合する工程であって、前記アミン含有モノマーが全組成物の重量あたり少なくとも 1 0 % モル過剰で提供されるものである、前記混合する工程と、

前記混合物を真空下で加熱する工程と

30

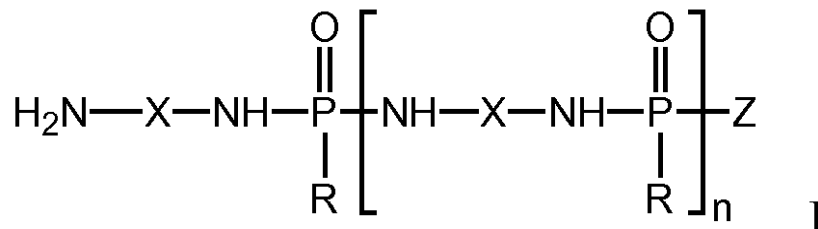
を有し、

前記アミン含有モノマーはポリエーテルアミンに由来するものであり、

前記アミノ末端ホスホンアミドは、

一般式 I

## 【化 2 8】



40

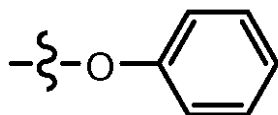
式中、

R は C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> のアルキル基であり、

- NH - X - NH - が、各々、ポリエーテルアミンに由来するものであり、

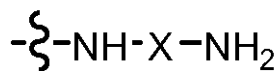
Z は

【化 2 9】



または

【化 3 0】



10

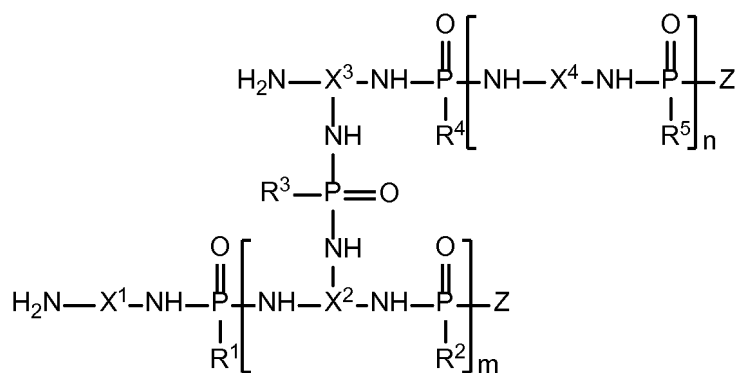
から選択される末端基であり、

n は 1 から 20 の整数であり、および

前記アミノ末端ホスホンアミドにおける前記 Z 末端基は、その総数に対して 50 ~ 90 % のアミノ末端基を有するものであるか、または、

一般式 I I

【化 3 1】



II

20

30

式中、

R<sup>1</sup> ~ R<sup>5</sup> は各々、独立して C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> のアルキル、または選択的に置換されたアリール基であり、

X<sup>1</sup> ~ X<sup>4</sup> は各々、独立して芳香族または脂肪族基であり、-NH-X<sup>1</sup> ~ X<sup>4</sup>-NH- は各々、独立してポリエーテルアミンに由来するものであり

n

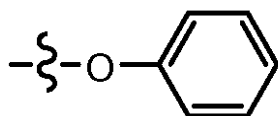
n は 0 から 20 までの整数であり、

m は 1 から 10 までの整数であり、

Z は

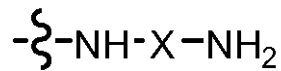
【化 3 2】

40



または

【化 3 3】



から選択される末端基であり、

Xは芳香族または脂肪族基であり、および

前記アミノ末端ホスホンアミドにおける前記Z末端基が、その総数に対して50～90%のアミン末端基を有するものである、  
方法。

10

【請求項26】

請求項25記載の方法において、この方法は、さらに、  
前記混合物に重合触媒を導入する工程を有するものである方法。

【請求項27】

請求項26の方法において、前記重合触媒が塩化マグネシウムを有するものである方法。

【請求項28】

請求項25記載の方法において、前記真空が、加熱中の真空度が1若しくは数倍増加する段階的な手法で適用されるものである方法。

20

【請求項29】

請求項25記載の方法において、前記ホスホネート含有モノマーが、ホスホジエステルを有するものである方法。

【請求項30】

請求項25記載の方法において、この方法は、さらに、

前記アミノ末端ホスホンアミドを、1若しくはそれ以上のポリカーボネート、エポキシ由来のポリマー、ポリエポキシ、ベンズオキサジン、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリエステル、ポリ(エ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)およびポリ(ブチレンテレフタレート)、ポリスチレン、ポリ尿素、ポリウレタン、ポリホスホン酸エステル、ポリ(アクリロニトリル ブタジエン スチレン)、ポリイミド、ポリアリレート、ポリ(アリーレン エーテル)、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリ(ビニル エステル)、ポリビニルクロライド、ビスマレイミド ポリマー、ポリ無水物、液晶ポリマー、セルロースポリマー、およびこれらの組み合わせと混合させる工程を有するものである方法。

30

【請求項31】

請求項30記載の方法において、前記混合させる工程が熔融混合を有するものである方法。

【請求項32】

請求項30記載の方法において、この方法は、さらに、

1若しくはそれ以上の難燃添加剤、充填剤、染料、酸化防止剤、顔料、滴下防止剤、潤滑油、湿潤剤、またはこれらの組み合わせを、熔融混合時に前記ポリマー組成物に添加する工程を有するものである方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、米国仮特許出願第61/412,612号(2010年11月11日出願)、発明の名称「アミノ末端ホスホンアミドオリゴマーおよびそれからの難燃剤」に基づく優先権を主張するものであり、この参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

【0002】

本出願は、空軍省によってなされた契約No. FA8650-07-C-5907の下

50



、政府の援助を受けてなされたものである。政府は、この発明について一定の権利を有する。

#### 【背景技術】

#### 【0003】

高分子組成物のリン含量は難燃性を達成するのに重要である。高分子量ポリホスホンアミドは、しばしばホスト高分子への溶解度または相溶性が低く、高い熔融粘度のためにホスト樹脂の熔融加工性をかなり損ねる。熱硬化性ポリマーに加えると、ガラス転移温度（ $T_g$ ）、熱変形温度（HDT）およびモジュラスの低下がしばしば起こる。さらに、高分子量ポリホスホンアミドを他のポリマーに加えると、オリゴマーを使用する場合と比べてリン含量が低下する。

10

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） 米国特許第4,403,075号明細書

（特許文献2） 米国特許第4,701,554号明細書

（特許文献3） 米国特許第6,291,700号明細書

（特許文献4） 米国特許第6,221,939号明細書

（特許文献5） 欧州特許出願公開第0171730号明細書

（特許文献6） 米国特許第3,450,677号明細書

20

（特許文献7） 特開2001-139823号公報

（特許文献8） 米国特許第4,668,720号明細書

（特許文献9） 中国特許出願公開第1324381号明細書

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0004】

アミノ末端ホスホンアミドオリゴマーは、種々のモノマーやオリゴマー種と反応してコポリマーを形成することができる。例えば、コポリマーはエポキシ配合物（epoxy formulations）と再反応して難燃剤ポリマーを生成することができ、そのポリマーではホスホンアミドオリゴマーが共有結合生成によってマトリックスの中に化学的に組み込まれる。同様に、アミノ末端ホスホンアミドオリゴマーを反応物として使用し、アミノ官能基と反応し得るコポリアミド、コポリ尿素、コポリイミド、および任意の他のコポリマーを形成することができる。したがって、任意の合成ルートで調製されたホスホンアミドで、反応性アミノ末端基を十分な濃度で有し、他のモノマーまたは反応性種との結合生成反応に関与してコポリマーを生成する、ホスホンアミドが求められている。

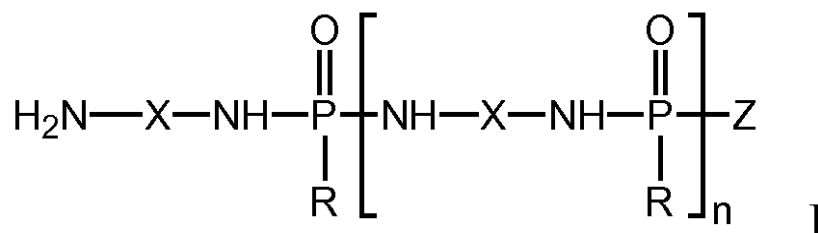
30

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0005】

本明細書に記載の実施形態は、一般式I

#### 【化1】



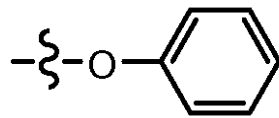
40

#### 【0006】

（式中、Rは $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ のアルキル基または、任意選択で置換される、アリール基、Xは芳香族または脂肪族基、Zは

50

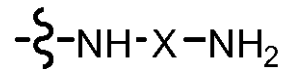
【化 2】



【0007】

または

【化 3】



10

【0008】

および

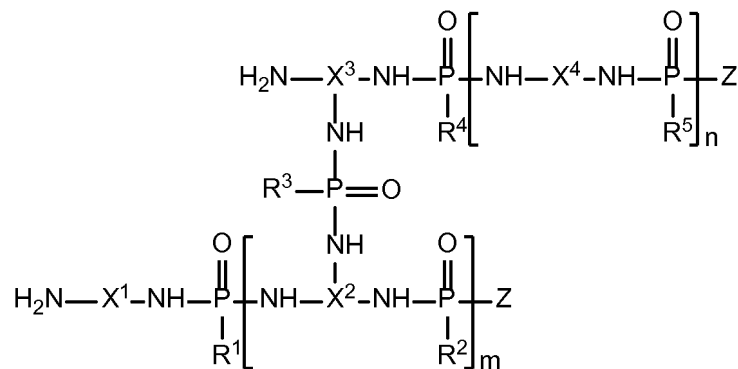
n は、1 から約 20 の整数である。) のアミノ末端ホスホンアミドを含む組成物を含む。幾つかの実施形態では、n は 1 から約 10 までの整数とすることができる。他の実施形態では、アミノ末端ホスホンアミドは、末端基の総数に対して、少なくとも約 50 % のアミン末端基を有することができる。ある実施形態では、R はメチルであることができ、幾つかの実施形態では、-NH-X-NH- は各々、ジアミン、トリアミン、またはポリアミンに由来することができる。

20

【0009】

他の実施形態は、一般式 I I

【化 4】



30

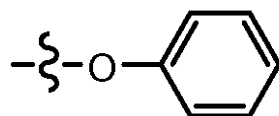
II

【0010】

(式中、R<sup>1</sup> - R<sup>5</sup> は各々、独立して C<sub>1</sub> から C<sub>20</sub> のアルキルまたは、任意選択で置換される、アリール基、X<sup>1</sup> - X<sup>4</sup> は各々、独立して、芳香族、シクロアルキル、または脂肪族基、n と m は各々、独立して 0 から約 20 の整数であり、Z は各々、独立して、

40

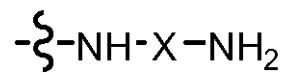
【化 5】



【0011】

または

## 【化 6】



## 【0012】

である。)のアミノ末端ホスホンアミドを含む組成物に関する。

## 【0013】

幾つかの実施形態では、mとnは各々、独立して0から約10の整数である。他の実施形態では、アミノ末端ホスホンアミドは末端基の総数に対して少なくとも約50%のアミン末端基を有する。特定の実施形態では、R<sup>1-5</sup>は各々、メチルとすることができ、他の実施形態では、-NH-X<sup>1-4</sup>-NH-は各々、独立して、ジアミン、トリアミン、またはポリアミンに由来することができる。

10

## 【0014】

さらに、式IおよびIIのホスホンアミドおよび以下の1若しくはそれ以上の成分を含む本発明のアミノ末端ホスホンアミドを含む組成物に関する。成分としては、ポリカーボネート、エポキシ由来のポリマー、ポリエポキシ、ベンズオキサジン、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリエステル、ポリ(エ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)およびポリ(ブチレンテレフタレート)、ポリスチレン、ポリ尿素、ポリウレタン、ポリホスホン酸エステル、ポリ(アクリロニトリル ブタジエンスチレン)、ポリイミド、ポリアリレート、ポリ(アリーレン エーテル)、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリ(ビニル エステル)、ポリビニルクロライド、ビスマレイミド ポリマー、ポリ無水物、液晶ポリマー、セルロースポリマー、およびこれらの組み合わせが挙げられ、ある実施形態では、これらの組成物はさらに、1若しくはそれ以上の充填剤、繊維、界面活性剤、有機質結合剤、高分子結合剤、架橋剤、カップリング剤、追加の難燃剤、滴下防止剤、帯電防止剤、触媒、着色剤、インク、染料、酸化防止剤、安定剤、またはこれらの組み合わせが挙げられる。

20

## 【0015】

なおさらなる実施形態は、一般式IおよびIIのホスホンアミドを含む本発明のアミノ末端ホスホンアミドオリゴマーの調製方法、およびアミノ末端ホスホンアミドオリゴマーおよびその他の熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂を含む組成物を調製する方法に関する。追加の実施形態は、本発明のアミノ末端ホスホンアミドオリゴマーから得られる製品、種々の塗料、成形体、およびこれらのアミノ末端ホスホンアミドオリゴマーを含む組成物に関する。

30

## 【発明を実施するための形態】

## 【0016】

本組成および方法について説明する前に、記載された特定の工程、組成、または方法論は変化する可能性があるため、本発明はこれらに限定されるものではないことは理解されるものとする。説明に使用される用語は特定の説明または実施形態のみを説明する目的で使用されており、添付の請求項によってのみ限定される、本発明の範囲を制限する意図はないことも理解されるものとする。他に定義のない限り、本明細書で用いたすべての技術および科学用語は、当業者に一般的に理解されるものと同じ意味を有する。本明細書で説明されたものと同じまたは同等のいかなる方法および材料も、本発明の実施形態の実施または検証に用いることができるが、好ましい方法、装置、および材料が今回説明される。本明細書に記載されたすべての出版物は、参照によって完全に組み込まれる。本明細書中に、本発明が先願発明に基づき、そのような開示に先行する権利はないことの承認として解釈される事項はない。

40

## 【0017】

本明細書および添付の請求項に用いる通り、内容ではっきりそうでないことを示してい

50

ない限り、単数形の「a」、「an」、および「the」は複数の言及も含むことにも注意する必要がある。従って、例えば、「a combustion chamber（燃烧室）」の言及は、1若しくはそれ以上の燃烧室および当業者に周知のその同等物などの言及である。

【0018】

本明細書に用いる通り、「約」という用語は、使用される数値のプラスまたはマイナス10%を意味する。従って、約50%は45~55%の範囲を意味する。

【0019】

本明細書で使用される「難燃性の」、「耐炎性の」、「耐火性の」、または「耐火性」の用語は、前記組成が限界酸素指数（LOI）27以上を示すことを意味する。「難燃性の」、「耐炎性の」、「耐火性の」、または「耐火性」は、布地組成の炎参照基準ASTM D6413-99、炎持続性試験NF P 92-504、および同様の耐炎性繊維および布地の基準も指す。耐火性は、UL試験（サブジェクト94）に従い、燃烧後の時間を測定することでも試験される。この試験では、10個の試験片で得られた結果に基づき、試験された材料にUL-94 V-0、UL-94 V-1、およびUL-94 V-2の分類が与えられる。簡単には、これらのUL-94-V分類それぞれの基準は以下のとおりである。

【0020】

UL-94 V-0：点火炎除去後の平均燃烧および/または白熱時間が5秒を超えず、吸収性脱脂綿を点火する滴下物を放出する試験片はない。

【0021】

UL-94 V-1：点火炎除去後の平均燃烧および/または白熱時間が25秒を超えず、吸収性脱脂綿を点火する滴下物を放出する試験片はない。

【0022】

UL-94 V-2：点火炎除去後の平均燃烧および/または白熱時間が25秒を超えず、試験片が火炎粒子を放出し、これが吸収性脱脂綿を点火する。

【0023】

耐火性は燃烧後時間を測定することで試験することもできる。これらの試験法は、規定水準の放射熱エネルギーに曝露した時の物質の表面可燃性を測定および比較する検体検査手順を提供し、引火したときの物質の表面可燃性を測定する。前記試験は、可能な限り、評価される物質または集合体を代表するわずかな検体を用いて実施した。炎が表面を移動する速度は、前記物質の物理的および熱的性質、試験中の製品または集合体、検体の取り付け法および方向、火または熱曝露の種類および度合い、空気の利用、およびに周辺の囲いの性質に依存する。異なる試験条件を代用するか、最終用途の条件が変更となった場合、この試験によって、測定した燃烧試験反応の特徴変化を予測することは必ずしも可能ではない。従って、この方法で説明された燃烧試験の曝露条件のみで、結果が有効となる。ポリマーに難燃性を与える最先端のアプローチは、臭素化合物またはアルミニウムおよび/またはリンを含む化合物などの添加物を使用するものである。これらの添加物を使用すると、そこから生じる製品の加工特性および/または機械的性能に悪影響を与える。さらに、これらの化合物の一部は有毒であり、徐々に環境に浸出する可能性があるため、その使用はあまり望ましくない。一部の国では、環境への懸念から、特定の臭素化添加物およびアルミニウムおよび/またはリンを含む添加物の使用が段階的に廃止されている。

【0024】

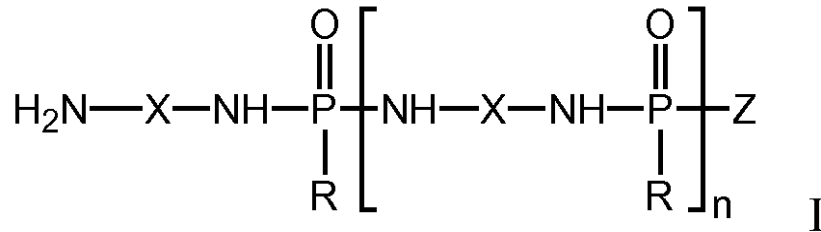
本発明の実施形態は、概してアミノ末端ホスホンアミドに関し、幾つかの実施形態では、アミノ末端ホスホンアミドオリゴマーに関する。他の実施形態は、アミノ末端ホスホンアミドの調製方法に関する。さらなる実施形態は、アミノ末端ホスホンアミドを熱硬化性樹脂の中で用いる方法に関し、ある実施形態は、アミノ末端ホスホンアミドおよびアミノ末端ホスホンアミドオリゴマーをポリマーマトリックス中に組み込んだ熱可塑性樹脂に関する。なおさらなる実施形態は、アミノ末端ホスホンアミドおよびアミノ末端ホスホンアミドオリゴマーをポリマーマトリックス中に組み込んだ熱可塑性樹脂を含有する製品に関

する。

【 0 0 2 5 】

実施形態は特定のホスホンアミドに限定されない。種々の公知のホスホンアミドは、アミノ末端を有するように再配合され、本発明に包含される。特定の実施形態では、本発明のアミノ末端ホスホンアミドは一般式 I

【 化 7 】

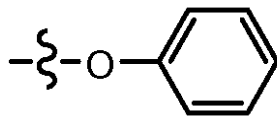


10

【 0 0 2 6 】

(式中、RはC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>のアルキル基または、任意選択で置換される、アリール基、Xは芳香族、シクロアルキレン、または脂肪族基、nは、1から約20の整数、Zは

【 化 8 】

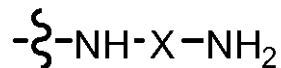


20

【 0 0 2 7 】

または

【 化 9 】



30

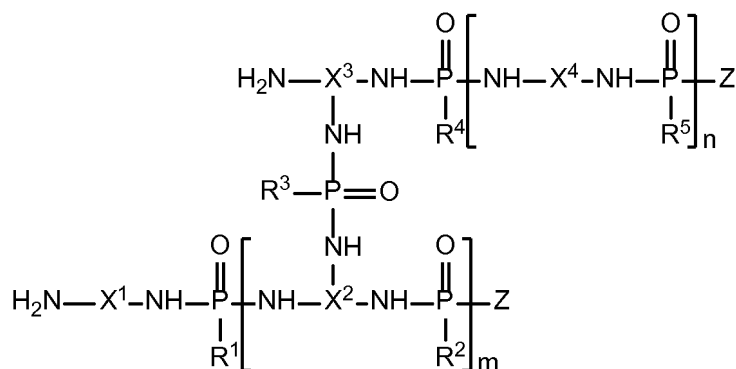
【 0 0 2 8 】

である。)の構造を有することができる。

【 0 0 2 9 】

他の実施形態では、主たるアミノ末端ホスホンアミドオリゴマーは一般式 II

【 化 10 】



40

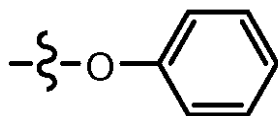
【 0 0 3 0 】

(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>は各々、独立してC<sub>1</sub>からC<sub>20</sub>のアルキルまたは、任意選択で置換される、アリール基、X<sup>1</sup>～X<sup>4</sup>は各々、独立して、芳香族、シクロアルキレン、または脂肪

50

族基、 $n$ および $m$ は0から約20の整数、 $Z$ は各々、独立して、

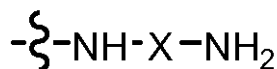
【化11】



【0031】

または

【化12】



【0032】

である。)の化合物を含む。

【0033】

幾つかの実施形態では、 $m$ および $n$ は各々、独立して0から約10である。他の実施形態では、 $m$ は0から約4の整数、分岐または分岐可能性があり、 $n$ は1から約10の任意の整数とすることができる。

【0034】

特定の実施形態において、 $X^{1-4}$ を含むアミン含有成分を含む、式IおよびII中の各々の $-NH-X-NH-$ は、全ての公知のジアミン、トリアミン、またはポリアミン含有モノマーを含むアミン含有モノマーに由来することができる。ある実施形態では、各々の $-NH-X-NH-$ は同じアミン含有モノマーに由来し、他の実施形態では、各々の $-NH-X-NH-$ は2若しくはそれ以上の異なったアミン含有モノマーに由来することができる。アミン含有モノマーの典型例としては、アルカンジアミン、アルカントリアミン、アリールアミン、シクロアルキルアミン、またはこれらの任意の組み合わせが挙げられ、種々の実施形態では、アルカンジアミン、アルカントリアミン、アリールアミン、シクロアルキルアミンは約6～約12個または約12～約20個の炭素原子を有することができる。特定の実施形態としてアルカンジアミン、アルカントリアミン、アリールアミン、シクロアルキルアミンは約6～約8個の炭素原子を有することができる。好適なジアミン、トリアミン、およびポリアミンの、より特定の非限定的な例としては、 $m$ -キシリレンジアミン、ジ(4-アミノフェニル)メタン、ジ(4-アミノシクロヘキシル)メタン、2,2-ジ(4-アミノフェニル)プロパン、1,4-ジアミノブタン、1,3-ビス-(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、2,5-ビス(アミノメチル)-ピシクロ[2,2,1]ヘプタンおよび/または2,6-ビス-(アミノメチル)ピシクロ-[2,2,1]ヘプタン、1～6個の炭素原子を有するアルカンのビス-(4-アミノシクロヘキシル)誘導体、および $p$ -キシリレンジアミン、2,2-ジ(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、およびこれらのジアミンのトリアミン誘導体、これらの任意の混合物または組み合わせが挙げられる。ある実施形態では、 $-NH-X-NH-$ は、以下に記載のポリエーテルアミンまたはジャファミン(Jaffamine)に由来することができる。

【0035】

これらの優先的にアミノ末端化されたホスホンアミドオリゴマーの重量平均分子量( $M_w$ )は、ポリマー鎖に組み込まれているモノマーの数に基づき変えることができ、全てがポリスチレン(PS)基準の実施形態で、約200g/モル～約10,000g/モルまたは約500g/モル～約7,500g/モルとすることができる。本明細書で用いられる「優先的」という用語は、利用可能な末端基の少なくとも50%がアミノ基を含むこと

10

20

30

40

50

を暗に示すことを意味し、ある実施形態では「優先的」は、利用可能な末端基の総数に対して約50%～約100%、約60～90%、約60～約80%またはアミン末端基のこれらの例示的な範囲の間の任意の範囲のホスホンアミドを暗に示すことができる。

#### 【0036】

このような実施形態の、優先的にアミノ末端化されたホスホンアミドオリゴマーは、アミン含有モノマーとホスホネート含有モノマーを組み合わせ、この混合物を減圧下で加熱することによって調製することができる。幾つかの実施形態では、反応混合物はさらに、重合触媒、例えば塩化マグネシウムを含むことができる。一般に真空は、ホスホンアミドオリゴマーを調製するときに生成される揮発性物質、例えばフェノールを除くのに十分であり得る。幾つかの実施形態では、真空は段階的に適用され、真空度を上げると反応圧は重合プロセス中に1度若しくはそれ以上、下げられ、また他の実施形態では、圧力は重合中に徐々に下げることができる。さらに他の実施形態では、同じ重合方法において、真空度を上げ、圧力を下げる2つの工程を、段階的に徐々に行うことができる。例えば、幾つかの実施形態において、真空を適用して、初期の圧力を約250 mmHg～約50 mmHgとした後、圧力を段階的に徐々に下げ、または両方を約10 mmHg～約5 mmHgにすることができる。他の代表的な実施形態では、最初の圧力は約250 mmHg～約150 mmHgで、この圧力を下げて約40 mmHg～約80 mmHg、次に再び下げて約20 mmHg～約5 mmHgとし、3つの真空工程を有する方法とすることができる。他の方法では3工程より多くし、さらに他の方法では3工程未満、例えば重合中に圧力を約250 mmHgまたは150 mmHgから約10 mmHgまたは約5 mmHgに徐々に下げることができる。

#### 【0037】

反応温度は、重合が起こり得る温度であれば、いかなる温度にでも維持できる。例えば、幾つかの実施形態では、反応温度は約175 から約300 とすることができ、他の実施形態では反応温度は、約200 から約250 または275 とすることができる。幾つかの実施形態では重合の間中、一定の反応温度を維持することができるが、他の実施形態では重合反応の間の種々の時間に、反応温度を変えることができる。特定の実施形態では、圧力を下げる工程で反応温度を上げることができる。例えば、上記の代表的な実施形態の状況において、初期の反応温度は圧力が約250 mmHgから約150 mmHgのときに約175 から約220 にすることができる。反応温度は、圧力が約40 mmHgから約80 mmHgに下がったときは、約200 から約230 に上げることができ、圧力が約20 mmHgから約5 mmHgに下がったときは、約220 から約275 に上げることができる。

#### 【0038】

反応時間は、十分な重合に必要な時間にすることができるが、反応物、触媒、反応温度および圧力等によって変わり得る。当業者は、これらを考慮して、反応時間を変えることができる。一般的に、全反応時間は、約10時間から約40時間にすることができ、幾つかの実施形態では全反応時間は約15時間から約25時間にすることができる。種々の工程の反応時間、温度および圧力の間隔も変えることができ、各々の工程または間隔はそれぞれ、約2時間から約20時間にすることができる。ある実施形態では、より低い温度、より高い圧力の第1工程または間隔は約2時間から約6時間の長さとすることができ、その後、温度を上げ、圧力を下げた、より長い10時間から25時間の工程または間隔となる。上で述べたように、各々の反応時間または間隔は当業者が変え、決定することができる。

#### 【0039】

幾つかの実施形態では、ホスホンアミドオリゴマーのアミン末端基の数を増加させるために、アミン含有モノマーを過剰モル量提供することができる。上述のように、アミン含有モノマーは、当分野で公知のいかなるジアミン、トリアミン、またはポリアミンでもよい。特定の実施形態では、アミン含有モノマーは、少なくとも10%モル過剰提供され、他の実施形態ではアミン含有モノマーは約10%から約50%モル過剰、約10%から約

30%モル過剰、約10%から約25%モル過剰提供することができる。理論に縛られることは望まないが、アミン含有モノマーをホスホジエステル含有モノマーを組み合わせ、10%モル過剰提供すれば、得られるホスホンアミドオリゴマーはホスホネート-エステル末端基に対してアミノ末端基を約5%過剰にすることができる。さらに他の実施形態では、反応混合物は分岐剤を含むことができ、アミン対ホスホジエステル含有モノマーの比は、得られるホスホンアミド中のアミン末端基が確実に過剰になるように調節することができる。

【0040】

さらなる実施形態では、上記のアミノ末端ホスホンアミドはジアミン、トリアミン、ポリアミン、またはこれらの組み合わせをホスフィン酸ジハライドと反応させることによって調製することができる。

10

【0041】

種々の実施形態において、アミン含有モノマーは任意の公知のジアミン、トリアミン、またはポリアミン含有モノマーであってよい。代表的なアミン含有モノマーとしては、アルカンジアミン、アルカントリアミン、アリールアミン、シクロアルキルアミン、またはこれらの任意の組み合わせが挙げられ、種々の実施形態において、アルカンジアミン、アルカントリアミン、アリールアミン、シクロアルキルアミンは約6から約12または約20の炭素原子を有することができる。特定の実施形態において、アルカンジアミン、アルカントリアミン、アリールアミン、シクロアルキルアミンは約6～約8の炭素原子を有することができる。好適なジアミン、トリアミン、ポリアミン、および特定の非限定的な例として、m-キシリレンジアミン、ジ(4-アミノフェニル)メタン、ジ(4-アミノシクロヘキシル)メタン、2,2-ジ(4-アミノフェニル)プロパン、1,4-ジアミノブタン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(アミノメチル)-シクロヘキサン、2,5-ビス(アミノメチル)-ビスシクロ-[2,2,1]ヘプタンおよび/または2,6-ビス-(アミノメチル)-ビスシクロ[2,2,1]ヘプタン、1～6の炭素原子を有するアルカンのビス-(4-アミノシクロヘキシル)誘導体、およびp-キシリレンジアミン、2,2-ジ(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、これらのジアミンのトリアミン誘導体、これらの任意の混合物、またはこれらの組み合わせが挙げられる。

20

【0042】

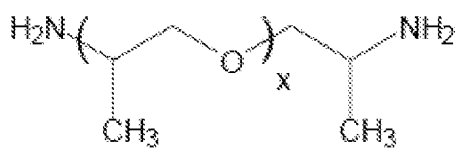
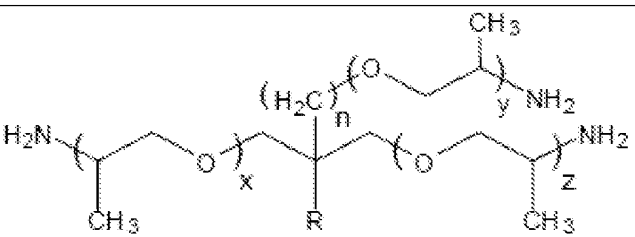
特定の実施形態において、アミン含有モノマーは、ポリエーテルアミン例えばジャファミンであってもよい。ジャファミンは当分野で周知であり、任意のポリエーテルアミンまたはジャファミンも本発明のホスホンアミドオリゴマーを調製するのに使用できる。特定の実施形態において、アミン含有モノマーは以下に示す構造のジャファミンとすることができる。

30

【0043】



【表 1】

名称	構造	x	平均分子量
D230		~2.5	230
D2000		~33	2000
T403		$n = 1$ $(x+y+z) = 5-6$ $R = CH_2CH_3$	440

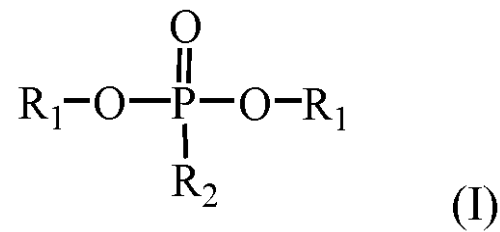
10

## 【0044】

ある実施形態では、ホスホネート含有モノマーは、ジアリールアルキルホスホネートまたはアリールホスホネートであるか、または、一般式 (I)

20

## 【化 13】

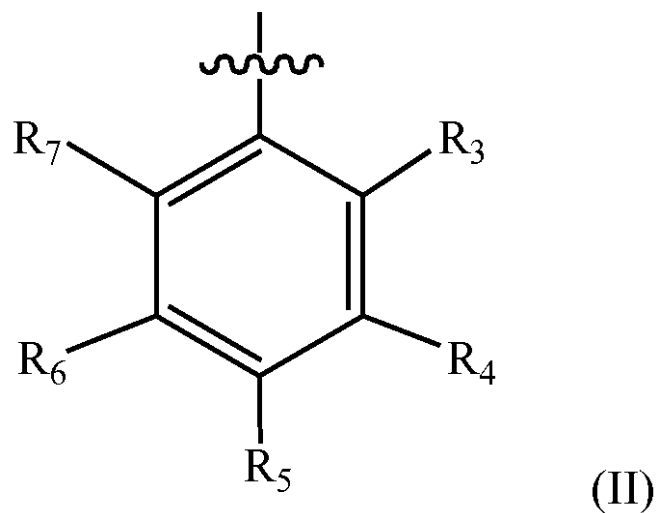


## 【0045】

(式中、 $R_2$  は  $C_1 \sim C_{20}$  アルキルまたは、任意選択で置換される、アリールであることができ、 $R_1$  はアリール基、または一般式 (II))

30

## 【化 14】



40

## 【0046】

(式中、 $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  および  $R_7$  は独立して任意の置換基であって、これに限

50

定されるものではないが、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、芳香族またはアリール基、トリフルオロメチル、ニトロ、シアノ、ハライド (F, Cl, Br, I)、 $C_1 \sim C_{20}$  アルキルエーテル、 $C_1 \sim C_{20}$  アルキルエステル、ベンジルハライド、ベンジリエーテル、芳香族またはアリールエーテル、またはこれらの任意選択的な置換体を含む置換基であることができ、 $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ , および  $R_7$  は本質的に反応によって影響されない。) の置換アリール基である。) の任意選択で置換される、実施形態のジアリールアルキルホスホネートまたはアリールホスホネートとすることができる。ある実施形態では、ジアリールアルキルホスホネートは、ジフェニルメチルホスホネートとすることができる。

#### 【0047】

10

上記のアミノ末端ホスホンアミドおよびアミノ末端ホスホンアミドオリゴマーは、少なくとも1つのアミノ末端を含有することができ、ある実施形態ではアミノ末端ホスホンアミドおよびアミノ末端ホスホンアミドオリゴマーは、2若しくはそれ以上のアミノ末端を有することができる。幾つかの実施形態では、アミノ末端ホスホンアミドオリゴマーの分子量は、実質的に同じである。他の実施形態では、アミノ末端ホスホンアミドオリゴマーは、種々の分子量の種の統計学上の混合物中に存在することができる。このような統計学上の混合物では、アミノ基は、同じ分子の両側に存在するか、その分子の一端に存在するか、または異なる分子のどの端にも存在しない。

#### 【0048】

20

本明細書のアミノ末端ホスホンアミドオリゴマーは、毒性および浸出の課題を克服し、また重要な物理的性能、機械的性能および加工の性能を損なうことなく、ULまたは同等の難燃性規格の性能要求を満足する。これは、反応性モノマー、オリゴマーまたはポリマーおよび有効量のアミノ末端ホスホンアミドオリゴマーの組成物を配合することによって達成される。アミノ末端ホスホンアミドの量は、適切に難燃を達成する量で決められ、最終組成物の約50重量%までの範囲とすることができ、幾つかの実施形態では、アミノ末端ホスホンアミドの量は最終組成物の重量の約10%から約30%とすることができる。幾つかの実施形態では、アミノ末端ホスホンアミドオリゴマーはホスト樹脂と共に硬化することができ、他の実施形態ではアミノ末端オリゴマーはホスト樹脂と予備反応させることができる。

#### 【0049】

30

各種実施形態のアミノ末端ホスホンアミドオリゴマーは、種々の他のモノマー、オリゴマー、およびポリマー、例えばエポキシ、尿素、エステル、ウレタン、およびイミドと組み合わせることができる。ある実施形態では、アミノ末端ホスホンアミドとアミノ末端ホスホンアミドオリゴマーは熱可塑性または熱硬化性ポリマーの中に組み込ませることができ、ポリマーとしては、限定的ではないが、例えばポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン (耐衝撃性ポリスチレンおよびシンジオタクチックポリスチレンを含む)、ポリ尿素、ポリウレタン、直鎖状および分岐ポリホスホネート、ポリ (アクリロニトリル ブタジエン スチレン) ポリイミド、ポリアリレート、ポリ (アリーレンエーテル)、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリ (ビニルエステル)、ポリビニルクロライド、ビスマレイミドポリマー、ポリ無水物、液晶ポリマー、エポキシおよびポリエポキシ、例えば1若しくはそれ以上のエポキシモノマーまたはオリゴマーと1若しくはそれ以上の鎖延長剤または硬化剤、例えばモノまたは多官能のフェノール、アミン、ベンゾオキサジン、無水物またはこれらの組み合わせを反応させて得られるポリマー、ベンゾオキサジン、ポリホスフェート、セルロースポリマー、またはこれらの任意の組み合わせが挙げられる。これらの代表的な熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂は周知で種々の用途に使用される入手可能なエンジニアリングプラスチック商品である。本発明の実施形態は、上記のリストに特に含まれないその他のエンジニアリングプラスチック、および種々の熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂の組み合わせを包含する。

40

#### 【0050】

50

幾つかの実施形態では、熱可塑性または熱硬化性樹脂およびアミノ末端ホスホンアミドまたはアミノ末端ホスホンアミドオリゴマーを含有する組成物は、さらに他の添加剤、例えば1若しくはそれ以上の硬化剤、追加の難燃添加剤、充填剤、滴下防止剤、およびこのようなポリマーに一般的に使用される他の添加剤を含有することができる。幾つかの実施形態では追加の難燃添加剤は、補足的な難燃剤、例えば、限定的ではないが、アルミナ三水和物、水酸化マグネシウム、有機スルフォネートまたはスルホンアミド塩 (sulfonamide salts)、シロキサン、(有機)ホスホネート塩、金属ホスホネート塩、アンモニウムホスホネート、メラミン、メラミンホスフェート、メラミンピロホスフェート、メラミンポリホスフェート、メラミンシアヌレート、赤リン、(ポリ)ホスホネート、トリフェニルホスフェート、またはビスホスフェート難燃剤(例えばレゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)、またはビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート))が挙げられる。

10

#### 【0051】

幾つかの実施形態では、アミノ末端ホスホンアミドまたはアミノ末端ホスホンアミドオリゴマーは、繊維強化複合体とすることができる。このような繊維強化複合体は、本明細書に記載の任意の熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂のいずれかと繊維または布を組み合わせる含有することができ、繊維または布は炭素、ガラス、有機繊維、例えばポリエステル、ポリアラミド、無機繊維、例えば、限定的ではないが、シリコンカーバイドから構成することができる。幾つかの実施形態では、強化繊維または布は、アミノ末端ホスホンアミドまたはアミノ末端ホスホンアミドオリゴマーと共にポリマーマトリックスの中に組み込むことができ、他の実施形態ではポリマー樹脂、アミノ末端ホスホンアミドまたはアミノ末端ホスホンアミドオリゴマーは強化繊維または布に含浸させて用いることができる。

20

#### 【0052】

特定の実施形態では、アミノ末端ホスホンアミドオリゴマーはエポキシ配合(formulations)で提供することができる。このような実施形態は、特定の型のエポキシに限定されない。例えばエポキシ樹脂は、ビスフェノールAエポキシ、ビスフェノールFエポキシ、フェノールノボラックエポキシ、クレゾールノボラックエポキシ、ビスフェノールAノボラックエポキシ樹脂などであってもよい。幾つかの実施形態では、実施形態で使用されるエポキシ樹脂はハロゲン化されたものとすることができ、他の実施形態ではハロゲン化されないものとすることができ。このようなエポキシ樹脂はいかなる用途にも使用できる。アミノ末端ホスホンアミドオリゴマーを含有する、このような実施形態のエポキシは、例えばプリント基板、電子部品のハウジング、電子用途におけるエポキシ封止材に組み込むことができ、他の実施形態としては、本発明のエポキシ組成物は構造応用に、および塗料として使用することができる。アミノ末端ホスホンアミドオリゴマーは、プロム化難燃剤や他のリン含有難燃剤の代わりに使用することができ、またアミノ末端ホスホンアミドオリゴマーは、そのような組成物と組み合わせる使用することができる。ある実施形態では、アミノ末端ホスホンアミドオリゴマーを含有するエポキシ樹脂組成物は、強化添加剤、例えば紙、ガラス繊維、有機繊維、または炭素繊維だけでなく、従来エポキシを使用する他の成分、例えば、限定的ではないが、ポリフェニレンオキサイド、イミド、フェノール樹脂、およびベンゾオキサジン樹脂を含むことができる。

30

40

#### 【0053】

幾つかの実施形態では、本発明のアミノ末端ホスホンアミドオリゴマーはポリ尿素と組み合わせる使用できる。アミノ末端ホスホンアミドオリゴマーは、当分野で公知の任意のポリ尿素配合物の中に組み込むことができる。例えばある実施形態では、ポリ尿素配合物は、アミノ末端ホスホンアミドに加えて、ジイソシアネート、芳香族または脂肪族ジアミン、またはこれらの組み合わせを含有することができる。

#### 【0054】

幾つかの実施形態では、アミノ末端ホスホンアミドオリゴマーは架橋ポリマー組成物の中で使用することができる。幾つかの実施形態では、オリゴマー鎖につき2若しくはそれ以上の官能性アミン基を有するアミノ末端ホスホンアミドオリゴマー、例えば、限定的で

50

はないが、式Ⅰおよび式ⅠⅠに記載されたオリゴマーは、架橋剤として挙動することができる。これらのアミノ末端ホスホンアミドオリゴマーは、アミノ末端ホスホンアミドオリゴマーのアミン基と反応し得る官能基を有する熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂と結合することができる。例えば、特定の代表的な実施形態では、ポリ尿素と本発明の実施形態のアミノ末端ホスホンアミド、および例えばトリイソシアネート、ジイソシアネート、芳香族または脂肪族ジアミンまたはこれらの組み合わせを結合させることにより、架橋化ポリ尿素を調製することができる。

#### 【0055】

幾つかの実施形態では、アミノ末端ホスホンアミドオリゴマーは、他のモノマー、オリゴマー、またはポリマーと混合またはブレンドすることができる。これらの混合物はブレンド物から製品を製造するのに使用することができる。例えば、幾つかの実施形態では、モノマー、オリゴマー、またはポリマーおよびアミノ末端ホスホンアミドオリゴマーを溶融ブレンドする工程を含むポリマー組成物の調製方法を含んでいる。溶融ブレンドは、任意の混合技術で行うことができ、例えば、溶融混合はブラベンダーミキサーまたは押出機で行うことができる。幾つかの実施形態では、この方法は、溶融混合後、混合物を押し出し、得られた物質をペレット化する工程を含むことができる。他の実施形態では、この方法は、溶融混合した物質をローラーで圧縮してフィルムを形成する工程、フィルムを遠心注型 (spincasting) する工程、ブロー成形する工程、またはシート製品を押し出しする工程を含むことができる。さらに他の実施形態では、この方法は溶融混合した物質を成形し製品とする工程を含むことができる。さらに他の実施形態では、アミノ末端ホスホンアミドオリゴマーは液中で他の成分と混合し、次いで、任意選択で他の溶液と混合した後、スプレーしてフィルムを調製することができる。

#### 【0056】

さらに他の実施形態は、これらのアミノ末端ホスホンアミドオリゴマーと他のモノマー、オリゴマーまたはポリマーから調製されるポリマー組成物を含有し、この組成物は、種々の消費者製品に要求されるULまたは同等の難燃性規格を、その他の重要な安全性、環境、製造および民生用の要求を損なうことなく満たす。例えば、大衆消費電子製品は、他の性質、例えばTg、HDT、および界面接着性を損なうことなく、アンダーライターズラボラトリー (UL) または同等の標準化された耐火性基準で特定されている特別な耐火性基準を満たさなければならない。電子製品はエポキシノガラス積層体を有するプリント基板をしばしば含有する。これらのシステムを難燃化する最先端のアプローチは、種々の添加剤、例えば、ブロム化された化合物またはアルミニウム、アンチモンおよび/またはリンを含む化合物を使うことである。しかし、これらの化合物はしばしば毒性があり、時間の経過とともに環境に滲出するため、これらの使用は望ましくない。幾つかの国では、これらの添加剤や関連する種類の添加剤の使用を段階的にやめさせている。

#### 【0057】

さらなる実施形態は、ポリマーマトリックスと本発明のアミノ末端ホスホンアミドまたはアミノ末端ホスホンアミドオリゴマーを含有する製品を含むものである。例えば、ある実施形態は、ULまたは他の標準化基準で特定された耐火性規格を満たさなければならない大衆消費電子製品およびその他の大衆消費製品に関する。このような大衆消費電子製品および大衆消費製品は、例えば、アミノ末端ホスホンアミドまたはアミノ末端ホスホンアミドオリゴマー含有組成物、充填されたアミノ末端ホスホンアミドまたはアミノ末端ホスホンアミドオリゴマー含有組成物、または繊維強化されたアミノ末端ホスホンアミドまたはアミノ末端ホスホンアミドオリゴマー含有組成物を含有する、プリント基板、ハウジング、または他のコンポーネントまたはサブコンポーネントを含むことができる。このような組成物から調製されたコンポーネントは、一般的に、Tg、HDT、界面接着性等のような良好な性質を維持しながら、UL-94 V-0または同様の耐火性基準を満たす。

#### 【0058】

##### (実施例)

本発明は、一定の好ましい実施形態に関してかなり詳細に説明したが、他の形態も可能

である。従って、添付の請求項の精神と範囲は、本明細書に含まれる記載および好ましい形態に限定されるものではない。本発明の様々な観点が、以下の制限のない例に準拠して説明される。

#### 【0059】

##### 原料

ジャファミン ジアミン (D 2 3 0 , D 2 0 0 0 および T 4 0 3 ) は、ハンツマンペトロケミカルコーポレーションから入手した。膨張黒鉛 - グラフガード ( G R A F G U A R D ; 登録商標 ) 1 6 0 - 5 0 は、グラフテックインターナショナル ( G r a f T e c h I n t e r n a t i o n a l ) から入手した。アンモニウムポリホスホネート ( A P P ) ( 2 0  $\mu$  粉末 ) は、アイシーエル - エルピー ( I C L - L P ) から入手した。ジフェニルメチルホスホネート ( D P P ) は、米国特許第 7 , 8 8 8 , 5 3 4 号明細書および同第 7 , 9 2 8 , 2 5 9 号明細書で参照される方法で調製し、ドラゴンシールド ( D r a g o n s h i e l d ) - B C ( D S B C ; 商標 ) はスペシャルティプロダクツインク ( S p e c i a l t y P r o d u c t s I n c . ) から入手した。

10

#### 【実施例 1】

#### 【0060】

##### アミノ末端ホスホンアミドオリゴマーの調製

種々の芳香族および脂肪族ジアミンとジフェニルメチルホスホネートとの反応を、機械攪拌器、窒素 / 真空入り口および電気加熱テープで包んだ蒸留カラム ( 中空のガラス管充填 ) を備えた丸底フラスコで行った。真空度を 4 0 0 m m H g から 5 m m H g に徐々に下げながら、反応物を 2 0 0 で 1 2 ~ 1 4 時間加熱した。次いで温度を 2 4 0 に上げ、1 m m H g 未満 ( 高真空 ) で 4 ~ 6 時間加熱し、残留フェノールと未反応出発物質を留去した。アミノ末端ホスホンアミド生成物は粘調な液体として分離した。反応は、ガスクロマトグラフィー - マススペクトロスコピー ( G C - M S ) を用いてフェノール副生物を分析することによって監視した。アミノ末端ホスホンアミドオリゴマーは、核磁気共鳴スペクトロスコピー (  $^1$  H - N M R ) で分析し、リンの含量 % は、誘導結合プラズマ発光分析 ( I C P - O E S ) を用いて測定した。

20

#### 【実施例 2】

#### 【0061】

##### アミノ末端ホスホンアミドの合成

ジャファミン D 2 3 0 2 7 6 . 0 g ( 1 . 2 モル ) 、 D P P 2 9 7 . 8 g ( 1 . 2 モル ) および塩化マグネシウム 3 . 0 5 g ( 0 . 0 3 モル ) を 1 L 丸底フラスコに加え、攪拌しながら 2 0 0 で 1 4 時間加熱した。真空度を 6 時間かけて 6 0 m m H g に徐々に下げ、4 0 m m H g で 4 時間保持し、次いで 4 時間かけて 1 0 m m H g に下げた。蒸留カラムを 1 1 5 で 1 4 時間保持した。留出物は氷冷のフラスコに回収した。1 4 時間後、高真空 ( < 0 . 5 m m H g ) にし、温度を上げ、2 4 0 、 2 . 5 時間加熱した。生成物は、高粘調の液体 ( 3 2 0 . 6 g ) として分離した。留出物の G C - M S 分析の結果、回収した全フェノールは 1 7 0 . 3 g ( 1 . 8 モル ) 、残留ジアミンは 2 3 . 2 g ( 0 . 1 モル ) 、回収した残留 D P P は 5 3 . 7 g ( 0 . 2 モル ) であった。リンの % は 1 0 . 6 重量 % であった。

30

40

#### 【実施例 3】

#### 【0062】

##### アミノ末端ホスホンアミドの合成

ジャファミン D 2 3 0 3 0 1 . 3 g ( 1 . 3 1 モル ) 、 D P P 2 5 9 . 3 g ( 1 . 0 5 モル ) および塩化マグネシウム 3 . 0 5 g ( 0 . 0 3 モル ) を 1 L 丸底フラスコに加え、攪拌しながら 2 0 0 で 1 9 時間加熱した。真空度を 9 時間かけて 6 0 m m H g に徐々に下げ、5 時間かけて 3 . 0 m m H g に下げ、4 時間保持した。蒸留カラムを 1 1 5 に保持した。留出物は氷冷のフラスコに回収した。1 9 時間後、高真空 ( < 0 . 5 m m H g ) にし、温度を上げ、2 3 0 、 1 時間加熱した。生成物は、高粘調の液体 ( 2 7 6 . 3 g ) として分離した。留出物の G C - M S 分析の結果、回収した全フェノールは 1 7 8

50

・ 3 g ( 1 . 9 モル )、残留ジアミンは 66 . 7 g ( 0 . 3 モル )、回収した残留 DPP は 24 . 5 g ( 0 . 1 モル ) であった。分子量 ( Mw 670 , Mn 570 ) ( GPC , PS 標準 )。リンの % は 10 . 4 重量 % であった。

【実施例 4】

【0063】

アミノ末端ホスホンアミドの合成

ジャファミン D 2000 956 . 2 g ( 0 . 48 モル )、DPP 109 . 2 ( 0 . 44 モル ) および塩化マグネシウム 2 . 67 g ( 0 . 028 モル ) を 3 L 丸底フラスコに加え、撹拌しながら 200 で 18 . 5 時間加熱した。真空度を 3 時間かけて 20 mmHg に徐々に下げ、11 . 5 時間保持し、次いで 5 mmHg で 4 時間保持した。蒸留カラムを 115 で 6 . 5 時間保持し、次いで 140 に上げた。留出物は氷冷のフラスコに回収した。18 . 5 時間後、高真空 ( < 0 . 5 mmHg ) にし、200 で 4 . 5 時間加熱した。次いで、温度を上げ、215 で 1 . 0 時間、240 で 2 . 5 時間加熱した。生成物は、高粘調の液体 ( 969 g ) として分離した。留出物の GC - MS 分析の結果、回収した全フェノールは 66 . 2 g ( 0 . 7 モル )、回収した残留 DPP は 13 . 6 g ( 0 . 05 モル ) であった。リンの % は 1 . 3 重量 % であった。

10

【実施例 5】

【0064】

アミノ末端ホスホンアミドの合成

ジャファミン T 403 175 . 0 g ( 0 . 39 モル )、DPP 124 . 1 g ( 0 . 5 モル ) および塩化マグネシウム 1 . 24 g ( 0 . 013 モル ) を 500 mL 丸底フラスコに加え、撹拌しながら 200 で 7 時間加熱した。真空度を 2 時間かけて 55 mmHg に徐々に下げ、5 時間かけて 5 mmHg に下げた。蒸留カラムを 115 に保持した。留出物は氷冷のフラスコに回収した。7 時間後、高真空 ( 0 . 1 mmHg ) にして 200 で 2 時間、温度を上げて 250 、2 時間加熱した。2 時間後、生成物はフラスコ内で架橋し、反応は停止した。フラスコを壊して生成物を取り出し、48 . 1 g の固形物を回収した。回収した全フェノールは 73 . 0 g ( 0 . 8 モル )、残留未反応ジアミンは 9 . 6 g ( 0 . 02 モル )、DPP は 17 . 6 g ( 0 . 07 モル ) であった。リンの % は 6 . 5 重量 % であった。

20

【実施例 6】

【0065】

アミノ末端ホスホンアミドの合成

ジャファミン T 403 175 . 0 g ( 0 . 39 モル )、DPP 124 . 1 g ( 0 . 5 モル ) および塩化マグネシウム 1 . 24 g ( 0 . 013 モル ) を 500 mL 丸底フラスコに加え、撹拌しながら 200 で 14 時間加熱した。真空度を 3 時間かけて 25 mmHg に徐々に下げ、11 時間かけて 5 mmHg に下げた。蒸留カラムを 115 に保持した。留出物は氷冷のフラスコに回収した。14 時間後、高真空 ( < 0 . 5 mmHg ) にして 200 で 4 . 5 時間加熱した。生成物を、固形物 ( 219 . 1 g ) として分離した。留出物を GC - MS 分析したところ、回収した全フェノールは 72 . 3 g ( 0 . 8 モル ) であり、残留トリアミンまたは DPP は回収されなかった。リンの % は 7 . 3 重量 % であった。

30

40

【実施例 7】

【0066】

アミノ末端ホスホンアミドの合成

ジャファミン D 2000 1789 g ( 0 . 90 モル )、DPP 203 g ( 0 . 82 モル ) および塩化マグネシウム 0 . 5 g ( 0 . 005 モル ) を 3 L 丸底フラスコに加え、真空 ( 250 mmHg ) 下で撹拌しながら、200 で加熱した。4 . 5 時間後、真空度を 8 時間かけて 10 mmHg に徐々に下げ、次いで 5 mmHg に下げ 4 時間保持した。16 . 5 時間後、高真空 ( < 0 . 5 mmHg ) にし、温度を上げ、225 で 1 . 0 時間、次いで、240 で 3 . 5 時間加熱した。蒸留カラムを 115 で 16 . 5 時間保持し、

50

次いで140 に上げた。留出物は氷冷のフラスコに回収した。生成物は、高粘調の液体(1855g)として分離した。留出物のGC-MS分析の結果、回収した全フェノールは123.6(1.31モル)、回収した残留DPPは0.4g(0.002モル)であった。リンの%は1.3重量%であった。

#### 【実施例8】

#### 【0067】

アミノ末端ホスホンアミドの合成

ジャファミンD2000 1789g(0.90モル)、DPP 203g(0.82モル)および塩化マグネシウム0.5g(0.005モル)を3L丸底フラスコに加え、真空(250mmHg)下で撹拌しながら、200 で加熱した。4.5時間後、真空度を8時間かけて10mmHgに徐々に下げ、次いで5mmHgに下げ4時間保持した。16.5時間後、高真空(<0.5mmHg)にし、温度を上げ、225 で1.0時間、次いで、240 で3.5時間加熱した。蒸留カラムを115 で16.5時間保持し、次いで140 に上げた。留出物は氷冷のフラスコに回収した。生成物は、高粘調の液体(1843g)として分離した。留出物のGC-MS分析の結果、回収した全フェノールは90.2g(0.96モル)、回収した残留DPPは19.0g(0.08モル)であった。リンの%は1.3重量%であった。

#### 【実施例9】

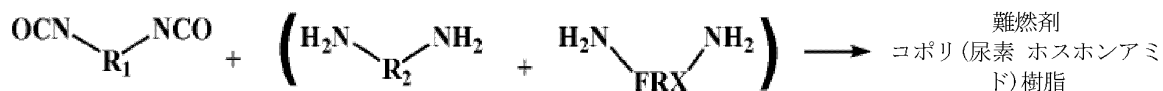
#### 【0068】

ポリ尿素中のアミノ末端ホスホンアミド

ポリ尿素配合物は、一般的にジアミンとジイソシアネートの反応によって調製される。難燃ポリ尿素を調製するには、幾つかのリン系ジアミン(FRXジアミン)を調製し、爆風低減塗料(blast mitigation coatings)の調製用のジアミン配合物に添加した(スキーム1)。

#### 【0069】

#### 【化15】



ジイソシアネート

アミン類

FRX=ホスホンアミド

スキーム1. 難燃(FR)コポリ(尿素 ホスホンアミド)の化学

#### 【実施例10】

#### 【0070】

アミノ末端ホスホンアミドオリゴマーを含有するポリ尿素フィルム

燃焼性試験用の6インチ×18インチの下塗りしたコンクリートボードに、ジイソシアネート(A側)とジアミン(B側)の組み合わせをスプレーから吹き出し、ポリ尿素フィルムを調製した。各々の被覆の厚さは、90ミル(0.09インチ)であった。試験はASTM E-162「放射熱エネルギー源を使用した材料の表面燃焼性の試験の標準法(Standard Method of Test for Surface Flammability of Materials Using a Radiant Energy Source)」に従って行った。スプレー塗装したボードを、輻射板(radiant panel)に面し、頂部から下部へ30度傾斜した枠に固定した。頂部でサンプルを燃焼させるために、6~7インチの炎を出すようにパイロットバーナーを調節した。試験材料は下方へ向かって燃焼した。

#### 【0071】

アミノ末端ホスホンアミドオリゴマーは、配合に際しB側の混合物に添加した。リン系添加剤、すなわちジフェニルメチルホスフェート(DPP)およびアンモニウムポリホス

フェート（ＡＰＰ）も各々、Ａ側およびＢ側の添加剤として試験した。燃焼中に滴下を防止するために、種々の配合物にグラファイトを添加した。基礎の配合はドラゴンシールドＢＣ（商標）（ＤＳＢＣ（商標））であった。

#### 【００７２】

市販の難燃添加剤アンモニウムポリホスホネート（ＡＰＰ）を含むＤＳＢＣ（商標）配合物を調製し、ホスホンアミドオリゴマーと比較して評価した。配合時の加工性のため、アミノ末端ホスホンアミドオリゴマーＰＡ－Ｄ２０００の最適充填量は１７重量％であった。

#### 【００７３】

表１～２は、ＦＲ（難燃）ポリ尿素サンプルのＡＳＴＭ Ｅ１６２試験の結果を示す。結果は、サンプルの頂部からの間隔を３，６，９，１２および１５インチの場所での火炎拡散時間から決定した火炎拡散インデックスとして記録した。燃焼サンプルから得られた最大温度上昇を試験したサンプルの上の積み重ねた金属薄膜の中に配置され並行に繋がれた８つの熱電対によって測定した。火炎拡散インデックス（ＦＳＩ）は以下の式で導かれる。

#### 【００７４】

$$I_s = F_s \times Q$$

（式中、 $I_s$ は火炎拡散インデックス、 $F_s$ は火炎拡散ファクター、そして $Q$ は発熱ファクターである。）ほとんどのモデル建築基準で使用されている火炎拡散分類システムおよび米国防火協会生命安全コード（the National Fire Protection Association Life Safety Code），NFPA No．１０１は以下を包含している。

クラスＡ（Ⅰ）－０～２５火炎拡散インデックス

クラスＢ（Ⅱ）－２６～７５火炎拡散インデックス

クラスＣ（Ⅲ）－７６～１００火炎拡散インデックス

アミノ末端ホスホンアミドオリゴマーを含む種々のポリ尿素組成物のＦＳＩ試験の結果を表１に示す。

#### 【００７５】

#### 【表２】

表１. ポリ尿素FR試験:火炎拡散インデックス(FSI)結果

#	D S B C（商標）配合物中の添加剤の重量%				リンの 総%	ASTM E162	FSIクラス
	A-側	B-側					
	DPP	グラファ イト	PA-D2000 (実施例3)	APP			
1	0	0	0	0	0	212	失敗
2	0	2	0	10	1.0	114	失敗
3	0	5	0	10	1.0	64	B
4	0	5	0	20	2.6	54	B
5	0	5	17	0	0.1	89	C
6	8	5	0	10	1.5	70	B
7	8	5	17	0	0.6	47	B

#### 【００７６】



【表 3】

表2. ポリ尿素FR試験:火災拡散インデックス (FSI) 結果							
#	D S B C (商標) 配合物中の添加剤の重量%				リンの 総%	ASTM E162	FSIクラス
	A-側		B-側				
	DPP	グラファ イト	PA-D2000 (実施例6)	APP			
1	0	0	0	0	0	212	失敗
2	0	10	0	2	0.3	34	B
3	8	10	17	2	0.9	13	A

10

## 【実施例 1 1】

## 【0 0 7 7】

ビスフェノール - A エポキシ中のホスホンアミドの F R 挙動の評価

ホスホンアミドを含む硬化エポキシ樹脂サンプルと含まない硬化エポキシ樹脂サンプルの F R 挙動を評価し、その結果を表 3 に示す。アミン末端ホスホンアミドオリゴマーとエポキシ樹脂を混合し、オープン中で 6 0 、 4 8 時間、硬化させてサンプルを調製した。サンプルに 1 0 秒間着火し、自己消火性挙動を観察することにより F R を評価した。アミン末端ホスホンアミドオリゴマー ( P A - D 2 3 0 実施例 2 ) を含む配合物は自己消火性挙動を示したが、ジアミン ( D 2 3 0 ) を含む配合物は燃え続けた。

20

## 【0 0 7 8】

【表 4】

表3. ポリホスホンアミドを含むエポキシ配合物		
アミン末端化合物	D230	PA-D230 (実施例2)
重量(g)	6.5	6.5
エポキシ樹脂 (g)	5	5
ジエチルトリアミン(g)	0	0.5
リンの総%	0	5.6
FR評価-自己消火性	なし	あり

30

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 9 K 21/14 (2006.01) C 0 9 K 21/14

- (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 レベル、マーク イー .  
アメリカ合衆国、0 1 7 1 9 マサチューセッツ州、ボックスボロー、1 1 6 メイフェア ドラ  
イブ  
(72)発明者 シュラー、ピーター、エス .  
アメリカ合衆国、0 2 0 9 0 マサチューセッツ州、ウェストウッド、7 7 9 ゲイ ストリート

## 合議体

審判長 佐々木 秀次

審判官 阪 崎 裕美

審判官 原 賢一

- (56)参考文献 特開昭 6 0 - 1 8 5 7 9 2 ( J P , A )  
特開昭 6 1 - 5 7 6 3 9 ( J P , A )

## (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C09K 21/00-21/14

C08K 3/00-13/08

C08L 1/00-101/14

C08G 75/00-79/14