



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년11월22일

(11) 등록번호 10-1902748

(24) 등록일자 2018년09월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07F 9/22 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)

C09K 21/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7015023

(22) 출원일자(국제) 2011년11월11일

심사청구일자 2016년11월11일

(85) 번역문제출일자 2013년06월11일

(65) 공개번호 10-2013-0102623

(43) 공개일자 2013년09월17일

(86) 국제출원번호 PCT/US2011/060428

(87) 국제공개번호 WO 2012/065098

국제공개일자 2012년05월18일

(30) 우선권주장

61/412,612 2010년11월11일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

US04668720 A*

US04403075 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

(73) 특허권자

에프알엑스 폴리머스, 인코포레이티드

미국 매사추세츠주 01824 첼름스포드 턴파이크 로
드 200

(72) 발명자

프라이탁 디터

독일 47802 크레펠트 하센하이데 10

페넬 마크-안드레

미국 매사추세츠주 01719 박스버러 메이페어 드라
이브 116

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장훈

전체 청구항 수 : 총 36 항

심사관 : 방성철

(54) 발명의 명칭 아미노 말단화 포스폰아미드 올리고머 및 이로부터의 난연제 조성물

(57) 요 약

본 발명은, 가공 특징 및 다른 중요한 특성들을 유지 또는 개선하면서 난연성을 부여하기 위한, 다양한 중합체들에 대한 난연성 첨가제로서의 아미노 말단화 포스폰아미드 및 이의 올리고머의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

카굼바 라위노

미국 메사추세츠주 02139 캠브리지 아파트먼트 3
에이모리 스트리트 124

레벨 마크 이.

미국 메사추세츠주 01719 박스버러 메이페어 드라
이브 116

출러 피터 에스.

미국 메사추세츠주 02090 웨스트우드 게이 스트리
트 779

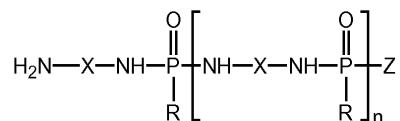
명세서

청구범위

청구항 1

화학식 I의 아미노 말단화 포스폰아미드들을 포함하는, 조성물.

화학식 I



상기 화학식 I에서,

R은 C_1 내지 C_{20} 알킬 그룹, 아릴 그룹, 또는 치환된 아릴 그룹이고;

각각의 $-\text{NH}-\text{X}-\text{NH}-$ 는 폴리에테르 아민으로부터 유도되고;

Z는 $-\xi-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 또는 $-\xi-\text{NH}-\text{X}-\text{NH}_2$ 이고;

n은 1 내지 20의 정수이고;

적어도 하나의 아미노 말단화 포스폰아미드에서 Z는 $-\xi-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 이고,

상기 아미노 말단화 포스폰아미드는 말단 그룹들의 총 수를 기준으로 하여 적어도 50%의 아민 말단 그룹을 포함한다.

청구항 2

제1항에 있어서, n이 1 내지 10의 정수인, 조성물.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, R은 메틸인, 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 각각의 $-\text{NH}-\text{X}-\text{NH}-$ 가 디아민, 트리아민, 또는 폴리아민으로부터 유래되는, 조성물.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서, 하나 이상의 단량체, 올리고머, 또는 중합체를 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 하나 이상의 폴리카보네이트, 에폭시 유도된 중합체, 폴리에폭시, 벤즈옥사진, 폴리아크릴레이

트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에스테르, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트) 및 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 폴리스티렌, 폴리우레아, 폴리우레тан, 폴리포스포네이트, 폴리(아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌), 폴리이미드, 폴리아릴레이트, 폴리(아릴렌 에테르), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌 셀파이드, 폴리(비닐 에스테르), 폴리비닐 클로라이드, 비스말레이미드 중합체, 폴리안하이드라이드 (polyanhydride), 액정 중합체, 셀룰로오스 중합체, 또는 이들의 배합물들을 추가로 포함하는, 조성물.

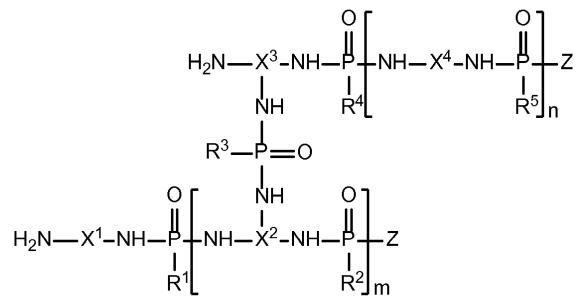
청구항 10

제1항에 있어서, 하나 이상의 충전제, 섬유, 계면활성제, 유기 결합제, 중합체성 결합제, 가교결합제, 커플링제, 추가의 난연제, 용융 적하 방지제(anti-dripping agent), 대전 방지제, 촉매, 착색제, 잉크, 염료, 항산화제, 안정제, 또는 이들의 배합물들을 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 11

화학식 II의 아미노 말단화 포스폰아미드를 포함하는, 조성물.

화학식 II



상기 화학식 II에서,

각각의 R^{1-5} 는 개별적으로 C_1 내지 C_{20} 알킬 그룹, 아릴 그룹, 또는 치환된 아릴 그룹이고;

각각의 X^{1-4} 는 개별적으로, 방향족, 사이클로알킬, 폴리에테르, 또는 지방족 그룹이고;

n 은 0 내지 20의 정수이고;

m 은 1 내지 10의 정수이고;

각각의 Z 는, 독립적으로 $-\xi-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\xi$ 또는 $-\xi-\text{NH}-\text{X}-\text{NH}_2$ 이고;

X 는 방향족 또는 지방족 그룹이다.

청구항 12

제11항에 있어서, n 이 0 내지 10의 정수인, 조성물.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 아미노 말단화 포스폰아미드가 말단 그룹들의 총 수를 기준으로 하여 적어도 50%의 아민 말단 그룹을 포함하는, 조성물.

청구항 14

제11항에 있어서, 각각의 R^{1-5} 가 메틸인, 조성물.

청구항 15

제11항에 있어서, 각각의 $-\text{NH}-\text{X}^{1-4}-\text{NH}-$ 가 독립적으로 디아민, 트리아민, 또는 폴리아민으로부터 유래되는, 조성

물.

청구항 16

제11항에 있어서, 각각의 $-\text{NH}-\text{X}^{1-4}-\text{NH}-$ 가 독립적으로, 6개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알칸디아민, 알칸트리아민, 아릴아민, 또는 사이클로알킬아민으로부터 유래되는, 조성물.

청구항 17

제11항에 있어서, 각각의 $-\text{NH}-\text{X}^{1-4}-\text{NH}-$ 가 독립적으로 폴리에테르 아민으로부터 유래되는, 조성물.

청구항 18

제11항에 있어서, 하나 이상의 단량체, 올리고머, 또는 중합체를 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 19

제11항에 있어서, 하나 이상의 폴리카보네이트, 에폭시 유도된 중합체, 폴리에폭시, 벤즈옥사진, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에스테르, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트) 및 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 폴리스티렌, 폴리우레아, 폴리우레탄, 폴리포스포네이트, 폴리(아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌), 폴리아이미드, 폴리아릴레이트, 폴리(아릴렌 에테르), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리(비닐 에스테르), 폴리비닐 클로라이드, 비스말레이미드 중합체, 폴리안하이드라이드, 액정 중합체, 셀룰로오스 중합체, 또는 이들의 배합물을 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 20

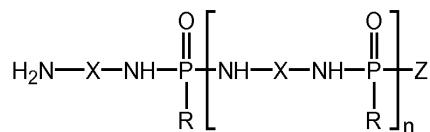
제11항에 있어서, 하나 이상의 충전제, 섬유, 계면활성제, 유기 결합제, 중합체성 결합제, 가교결합제, 커플링제, 추가의 난연제, 용융 적하 방지제, 대전 방지제, 촉매, 착색제, 잉크, 염료, 항산화제, 안정제, 또는 이들의 배합물을 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 21

화학식 I의 아미노 말단화 포스폰아미드들로부터 유래된 단위들 및

상기 아미노 말단화 포스폰아미드들로부터 유래된 단위들과 공유결합에 의해 회합된(associated) 하나 이상의 단량체, 올리고머, 또는 중합체를 포함하는, 수지 조성물.

화학식 I



상기 화학식 I에서,

R은 C_1 내지 C_{20} 알킬 그룹, 아릴 그룹, 또는 치환된 아릴 그룹이고;

각각의 $-\text{NH}-\text{X}-\text{NH}-$ 는 폴리에테르 아민으로부터 유도되고;

Z는 $-\xi-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 또는 $-\xi-\text{NH}-\text{X}-\text{NH}_2$ 이고;

n은 1 내지 20의 정수이고;

적어도 하나의 아미노 말단화 포스폰아미드에서 Z는 $-\xi-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 이고,

상기 아미노 말단화 포스폰아미드는 말단 그룹들의 총 수를 기준으로 하여 적어도 50%의 아민 말단 그룹을 포함한다.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 하나 이상의 단량체, 올리고머, 또는 중합체가 포스포네이트, 이소시아네이트, 에폭시, 카복실산, 카복실산 에스테르, 또는 이들의 배합물들로부터 유래되는, 수지 조성물.

청구항 23

제21항에 있어서, 상기 하나 이상의 단량체, 올리고머, 또는 중합체가 하나 이상의 폴리카보네이트, 에폭시 유도된 중합체, 폴리에폭시, 벤즈옥사진, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에스테르, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트) 및 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 폴리스티렌, 폴리우레아, 폴리우레탄, 폴리포스포네이트, 폴리(아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌), 폴리이미드, 폴리아릴레이트, 폴리(아릴렌 에테르), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리(비닐 에스테르), 폴리비닐 클로라이드, 비스말레이이미드 중합체, 폴리안하이드라이드, 액정 중합체, 셀룰로오스 중합체, 또는 이들의 배합물들을 포함하는, 수지 조성물.

청구항 24

제21항에 있어서, 블렌드(blend) 또는 혼합물을 제조하기 위해 적어도 하나의 다른 중합체 또는 올리고머를 추가로 포함하는, 수지 조성물.

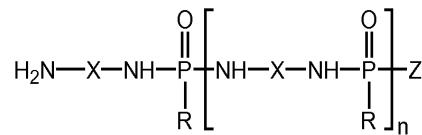
청구항 25

제21항에 있어서, 하나 이상의 충전제, 섬유, 계면활성제, 유기 결합제, 중합체성 결합제, 가교결합제, 커플링제, 추가의 난연제, 용융 적하 방지제, 대전 방지제, 촉매, 착색제, 잉크, 염료, 항산화제, 안정제, 또는 이들의 배합물들을 추가로 포함하는, 수지 조성물.

청구항 26

화학식 I의 아미노 말단화 포스폰아미드 올리고머들을 포함하는, 제조품(article of manufacture).

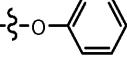
화학식 I



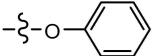
상기 화학식 I에서,

R은 C₁ 내지 C₂₀ 알킬 그룹, 아릴 그룹, 또는 치환된 아릴 그룹이고;

각각의 -NH-X-NH-는 폴리에테르 아민으로부터 유도되고;

Z는  또는 $-\xi-\text{NH}-\text{X}-\text{NH}_2$ 이고;

n은 1 내지 20의 정수이고;

적어도 하나의 아미노 말단화 포스폰아미드에서 Z는 이고,

상기 아미노 말단화 포스폰아미드는 말단 그룹들의 총 수를 기준으로 하여 적어도 50%의 아민 말단 그룹을 포함한다.

청구항 27

제26항에 있어서, 상기 제조품이 코팅제, 접착제, 프리프레그(prepreg), 발포제, 필름, 압출 시트, 섬유, 성형물, 섬유 강화 라미네이트, 섬유 강화 회로판, 또는 이들의 조합물을 포함하는, 제조품.

청구항 28

제26항에 있어서, 상기 제조품이 소비재(consumer product)를 포함하는, 제조품.

청구항 29

제26항에 있어서, 상기 제조품이 적어도 27의 한계산소지수(LOI: Limiting Oxygen Index)를 나타내는, 제조품.

청구항 30

제26항에 있어서, 상기 제조품이 0.8mm의 두께에서 측정된 Underwriters Laboratory-94 (UL-94) V-0 등급을 나타내는, 제조품.

청구항 31

아민 함유 단량체와 포스포네이트 함유 단량체를 배합하여 혼합물을 생성시키는 단계(여기서, 상기 아민 함유 단량체는 전체 혼합물을 기준으로 하여 적어도 10 중량% 몰 과량으로 제공된다); 및

진공 하에서 상기 혼합물을 가열하는 단계를 포함하고,

여기서 상기 아민 함유 단량체는 폴리에테르 아민으로부터 유래되는, 아미노 말단화 포스폰아미드의 제조 방법.

청구항 32

제31항에 있어서, 상기 혼합물 내로 중합 촉매를 도입하는 단계를 추가로 포함하는, 아미노 말단화 포스폰아미드의 제조 방법.

청구항 33

제32항에 있어서, 상기 중합 촉매가 염화 마그네슘을 포함하는, 아미노 말단화 포스폰아미드의 제조 방법.

청구항 34

제31항에 있어서, 상기 진공이, 가열 동안 진공을 1회 이상 증가시키는 것을 포함하는 단계적 방식으로 적용되는, 아미노 말단화 포스폰아미드의 제조 방법.

청구항 35

제31항에 있어서, 상기 포스포네이트 함유 단량체가 포스포디에스테르를 포함하는, 아미노 말단화 포스폰아미드의 제조 방법.

청구항 36

제31항에 있어서, 분자화제를 제공하는 단계를 추가로 포함하는, 아미노 말단화 포스폰아미드의 제조 방법.

청구항 37

제31항에 있어서, 상기 아미노 말단화 포스폰아미드를, 하나 이상의 폴리카보네이트, 에폭시 유도된 중합체, 폴리에폭시, 벤즈옥사진, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에스테르, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트) 및 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 폴리스티렌, 폴리우레아, 폴리우레탄, 폴리포스포네이트, 폴리(아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌), 폴리이미드, 폴리아릴레이트, 폴리(아릴렌 에테르), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌 설플레이드, 폴리(비닐 에스테르), 폴리비닐 클로라이드, 비스말레이미드 중합체, 폴리안하이드라이드, 액정 중합체, 셀룰로오스 중합체, 또는 이들의 배합물들과 배합하여 중합체 조성물을 수득하는 단계를 추가로 포함하는, 아미노 말단화 포스폰아미드의 제조 방법.

청구항 38

제37항에 있어서, 상기 배합이 용융 혼합을 포함하는, 아미노 말단화 포스폰아미드의 제조 방법.

청구항 39

제37항에 있어서, 용융 혼합 동안, 상기 중합체 조성물에 하나 이상의 난연제 첨가제, 충전제, 염료, 항산화제,

안료, 용융 적하 방지제, 윤활제, 습윤제, 또는 이들의 배합물을 첨가하는 것을 추가로 포함하는, 아미노 말단화 포스폰아미드의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조:

[0002] 본 출원은 발명의 명칭이 "아미노 말단화 포스폰아미드 올리고머 및 이로부터의 난연제 조성물"인 2010년 11월 11일자로 출원된 미국 가특허출원 제61/412,612호에 대해 우선권을 주장하고, 상기 가출원은 이의 전문이 본원에 인용되어 포함되어 있다.

배경기술

[0003] 정부 권리:

[0004] 본 발명은 미국 공군성에 의해 부여된 계약 제FA8650-07-C-5907 하에 정부지원으로 개시되었다. 정부는 본 발명에 있어서의 특정 권리를 갖는다.

[0005] 공동연구계약의 당사자: 해당사항 없음.

[0006] 컴팩트 디스크로 제출된 자료의 인용에 의한 포함 여부: 해당사항 없음

[0007] 배경기술:

[0008] 중합체 조성물의 인 함량은 난연성을 달성하는데 있어서 중요하다. 고분자량 폴리포스폰아미드는 흔히 호스트 중합체에서의 열등한 용해도 또는 혼화성을 갖고, 이의 높은 용융 점도로 인해, 호스트 수지의 용융 가공성을 상당히 손상시킨다. 열경화성 중합체에 첨가될 때, 유리 전이 온도(Tg), 열 변형 온도(HDT), 및 모듈러스(modulus)의 감소가 흔히 발생한다. 또한, 고분자량 폴리포스폰아미드를 다른 중합체에 첨가하는 것은 올리고머를 사용한 것과 비교하여 더 낮은 인 함량을 초래한다.

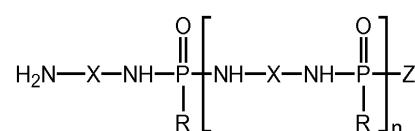
[0009] 아미노 말단화 포스폰아미드 올리고머는 공중합체를 형성하기 위해 다양한 단량체 및 올리고머성 종과 반응할 수 있다. 예를 들면, 이들은, 포스폰아미드 올리고머가 공유결합 형성을 통해 난연성 중합체 매트릭스 내로 화학적으로 흔입되는 난연성 중합체를 생성하기 위해 에폭시 제형들과 공동-반응(co-reaction)할 수 있다. 또한, 아미노 말단화 포스폰아미드 올리고머는 아민 작용기와 반응할 수 있는 코폴리아미드, 코폴리우레아, 코폴리아미드 및 임의의 다른 공중합체를 형성하기 위한 반응물로서 사용될 수 있다. 따라서, 공중합체를 형성하기 위해 다른 단량체 또는 반응성 종과의 반응을 형성하는 결합에 참여하기에 충분한 농도의 반응성 아미노 말단 그룹을 갖는, 임의의 합성 경로에 의해 제조되는 포스폰아미드가 필요하다.

발명의 내용

[0010] 발명의 요약:

[0011] 본원 명세서에 기술된 양태들은 화학식 I의 아미노 말단화 포스폰아미드를 포함하는 조성물을 포함한다:

[0012] [화학식 I]



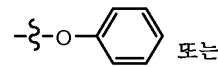
[0013] [0014] 상기 화학식 I에 있어서,

[0015] R은 C₁ 내지 C₂₀ 알킬 또는, 임의로 치환된, 아릴 그룹이고;

[0016] X는 방향족 또는 지방족 그룹이고;

[0017]

Z는



[0018] $-\xi-\text{NH}-\text{X}-\text{NH}_2$ 이고;

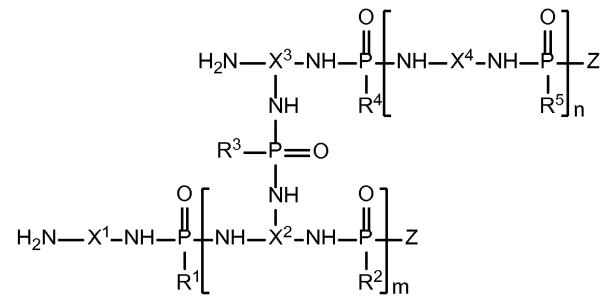
[0019] n은 1 내지 약 20의 정수이다.

[0020] 몇몇 양태들에서, n은 1 내지 약 10의 정수일 수 있다.

[0021] 다른 양태들에서, 아미노 말단화 포스폰아미드는 말단 그룹들의 총 수를 기준으로 하여 적어도 약 50%의 아민 말단 그룹을 포함할 수 있다. 특정 양태들에서, R은 메틸일 수 있고, 몇몇 양태들에서 각각의 $-\text{NH}-\text{X}-\text{NH}-$ 는 디아민, 트리아민, 또는 폴리아민으로부터 유래될 수 있다.

[0022] 다른 양태는 화학식 II의 아미노 말단화 포스폰아미드를 포함하는 조성물에 관한 것이다:

[0023] [화학식 II]



[0024]

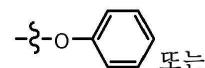
[0025] 상기 화학식 II에 있어서,

[0026] 각각의 R^{1-5} 는 개별적으로 C_1 내지 C_{20} 알킬 또는, 임의로 치환된, 아릴 그룹이고,

[0027] 각각의 X^{1-4} 는 개별적으로, 방향족, 사이클로알킬, 또는 지방족 그룹이고;

[0028] n 및 m은 0 내지 약 20의 정수이고;

[0029] 각각의 Z는, 독립적으로:



[0030] $-\xi-\text{NH}-\text{X}-\text{NH}_2$ 이다.

[0031] 몇몇 양태들에서, 각각의 m 및 n은 각각 개별적으로 0 내지 약 10의 정수이다. 다른 양태들에서, 아미노 말단화 포스폰아미드는 말단 그룹들의 총 수를 기준으로 하여 적어도 약 50%의 아민 말단 그룹을 포함한다. 특정 양태들에서, 각각의 R^{1-5} 은 메틸일 수 있고, 다른 양태들에서, 각각의 $-\text{NH}-\text{X}^{1-4}-\text{NH}-$ 는 독립적으로 디아민, 트리아민, 또는 폴리아민으로부터 유래될 수 있다.

[0032]

추가로 본 발명은 화학식 I 및 화학식 II의 아미노 말단화 포스폰아미드를 포함하는 본 발명의 아미노 말단화 포스폰아미드 및 하나 이상의 폴리카보네이트, 에폭시 유도된 중합체, 폴리에폭시, 벤즈옥사진, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에스테르, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트) 및 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 폴리스티렌, 폴리우레아, 폴리우레탄, 폴리포스포네이트, 폴리(아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌), 폴리이미드, 폴리아릴레이트, 폴리(아릴렌 에테르), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌 살파이드, 폴리(비닐 에스테르), 폴리비닐 클로라이드, 비스말레이미드 중합체, 폴리안하이드라이드(polyanhydride), 액정 중합체, 셀룰로오스 중합체, 및 이들의 배합물들을 포함하는 조성물들에 관한 것이고, 몇몇 양태들에서, 이를 조성물은 하나 이상의 총전체, 섭유, 계면활성제, 유기 결합제, 중합체성 결합제, 가교 결합제, 커플링제, 추가의 난연제, 용융 적하 방지제(anti-i-dripping agent), 대전 방지제, 촉매, 착색제, 잉크,

염료, 항산화제, 안정제, 또는 이들의 배합물들을 추가로 포함할 수 있다.

[0034] 또한 추가의 양태들은 화학식 I 및 화학식 II의 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드를 포함하는 본 발명의 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드를 제조하는 방법 및 상기 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드 및 다른 열가소성 또는 열경화성 수지를 포함하는 조성물들을 제조하는 방법에 관한 것이다. 제조품(articles of manufacture) 및 다양한 코팅제 및 성형물을 포함하는 추가의 양태들은 본 발명의 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드 및 이러한 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드를 포함하는 조성물들로부터 생성된다.

[0035] 도면의 간단한 설명: 해당사항 없음.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 상세한 설명:

[0037] 본 발명의 조성물들 및 방법들을 기술하기 전에, 본 발명이 하기 기재되는 특정한 공정들, 조성물들, 또는 방법론들로 제한되지 않고, 이들이 변형될 수 있다는 것을 이해해야 한다. 또한, 하기 기재에서 사용되는 용어는 단지 특정한 범위를 제한하는 것으로 의도되지 않으며, 본 발명은 첨부된 특허청구범위에 의해서만 제한되는 것으로 이해해야 한다. 달리 정의되지 않으면, 본원 명세서에 사용된 모든 기술 및 과학 용어들은 당업자에게 통상적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 비록 본원에 기술된 것들과 유사하거나 동등한 임의의 방법들 및 재료들이 본 발명의 양태들의 실시 또는 시험에 사용될 수 있을지라도, 바람직한 방법들, 장치들, 및 재료들은 이하에 기술된다. 본원에 언급된 모든 공보들은 이들의 전문이 참고자료로 포함되어 있다. 본원 명세서에서 이들 중 어느 것도, 본 발명에 대해 선행 발명의 효력에 의해 상기 교시내용을 선행하는 자격이 주어지지 않는 것을 인정하는 것으로 해석되지 않아야 한다.

[0038] 본원 명세서 및 첨부된 특허청구범위에 사용되는, 단수 형태 "하나(a)", "하나(an)", "상기(the)"는, 문맥에서 달리 분명히 지정하지 않으면, 복수를 언급하는 것을 포함하는 것임에 또한 주의해야 한다. 따라서, 예를 들면, "하나의 연소 챔버"로 언급된 것은 "하나 이상의 연소 챔버들" 및 당업자들에게 공지된 이와 동등한 것들에 대해 언급하는 것이다.

[0039] 본원 명세서에 사용되는 용어 "약"은 사용된 수의 수치의 플러스 또는 마이너스 10%를 의미한다. 따라서, 약 50%는 45% 내지 55%의 범위를 의미한다.

[0040] 본 명세서에 사용되는 용어 "난연성", "방염성", "내화성의", 또는 "내화성"은 적어도 27의 한계산소지수(LOI)를 나타내는 조성물을 의미한다. 용어 "난연성", "방염성", "내화성의", 또는 "내화성"은 또한 텍스타일 조성물들에 대한 화염 참조 표준 ASTM D6413-99, 화염 지속 시험(flame persistent test) NF P 92-504, 및 방염성 섬유 및 텍스타일에 대한 유사한 표준들을 뜻한다. 내화성은 또한 UL 시험(Subject 94)에 따라서 잔염시간을 측정함으로써 시험할 수 있다. 이러한 시험에서, 시험된 재료에는, 10개의 시험 시편으로 얻어진 결과에 근거하여 UL-94 V-0, UL-94 V-1 및 UL-94 V-2 등급들이 주어진다. 요약하면, 이러한 UL-94-V-등급 각각에 대한 기준은 하기와 같다:

[0041] UL-94 V-0: 발화 불꽃을 제거한 후의 평균 연소 및/또는 잔신연소(glowing) 시간이 5초를 넘지 않고, 시험 시편들 중 어느 것도 탈지면을 발화시키는 어떠한 용융 적하물도 떨어뜨리지 않음.

[0042] UL-94 V-1: 발화 불꽃을 제거한 후의 평균 연소 및/또는 잔신연소 시간이 25초를 넘지 않고, 시험 시편들 중 어느 것도 탈지면을 발화시키는 어떠한 용융 적하물도 떨어뜨리지 않음.

[0043] UL-94 V-2: 발화 불꽃을 제거한 후의 평균 연소 및/또는 잔신연소 시간이 25초를 넘지 않고, 시험 시편들에서 불꽃 입자들이 떨어져 나와 탈지면을 발화시킴.

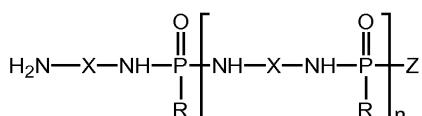
[0044] 내화성은 또한 잔염 시간을 측정함으로써 시험할 수 있다. 이러한 시험 방법들은, 화염에 노출되었을 때의 재료의 표면 난연성을 측정하기 위한 복사열 에너지의 규정된 레벨에 노출되었을 때의 재료의 표면 난연성을 측정 및 비교하는 실험실 시험 과정을 제공한다. 상기 시험은 평가되는 재료 또는 조립체의, 가능한 정도로, 대표적인 소형 시편들을 사용하여 수행한다. 표면을 따라서 이동하는 불꽃의 속도는 시험 하에서의 재료, 생성물 또는 조립체의 물리적 및 열적 특성, 시편 설치 방법 및 배향, 화염 또는 열 노출의 유형 및 레벨, 공기의 이용 가능성, 및 주위 외장의 특성에 달려있다. 상이한 시험 조건들이 치환되거나 최종-사용 조건들이 변경된다면, 측정되는 화염-시험-반응 특성들에서의 변화들을 예측하는 것이 이러한 시험에 의해 또는 이러한 시험으로부터 항상 가능하지 않을 수 있다. 따라서, 결과들은 이러한 과정에서 기술된 화염 시험 노출 조건에서만 오직 유효하다.

중합체에 대해 난연성을 부여하는 최신 기술의 접근법은 첨가제들, 예를 들면, 브롬화 화합물 또는 알루미늄 및/또는 인을 포함하는 화합물을 사용하는 것이다. 이러한 첨가제들의 사용은 이러한 첨가제들로부터 생성되는 생성물들의 가공 특성 및/또는 기계적 성능에 유해한 영향을 미칠 수 있다. 게다가, 이러한 화합물들 중 몇몇은 독성이 있고, 이러한 화합물들은 시간이 지나면서 환경으로 침출되어 상기 화합물들의 사용을 덜 바람직하게 할 수 있다. 몇몇 국가에서는 환경에 대한 염려 때문에 특정 브롬화 첨가제들 및 알루미늄 및/또는 인 함유 첨가제들의 사용을 단계적으로 폐지하고 있다.

[0045] 본 발명의 양태들은 일반적으로 아미노 말단화 포스폰아미드에 관한 것이고, 몇몇 양태들에서는 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드에 관한 것이다. 다른 양태들은 아미노 말단화 포스폰아미드의 제조 방법에 관한 것이다. 추가의 양태들은 열경화성 수지에 아미노 말단화 포스폰아미드를 사용하는 방법에 관한 것이고, 특정 양태들은 중합체 매트릭스에 혼입된 아미노 말단화 포스폰아미드 및 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드를 갖는 열가소성 수지에 관한 것이다. 또한 추가의 양태들은 중합체 매트릭스에 혼입된 아미노 말단화 포스폰아미드 및 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드를 갖는 이러한 열가소성 수지를 포함하는 제조품에 관한 것이다.

[0046] 양태들은 특정한 포스폰아미드로 한정되지 않는다. 공지된 다양한 포스폰아미드들은 아미노 말단을 포함하도록 재제형화될 수 있고, 이것은 본 발명에 포함된다. 특정 양태들에서, 본 발명의 아미노 말단화 포스폰아미드는 화학식 I의 구조를 가질 수 있다:

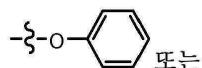
[0047] 화학식 I



[0048]

[0049] 상기 화학식 I에서,

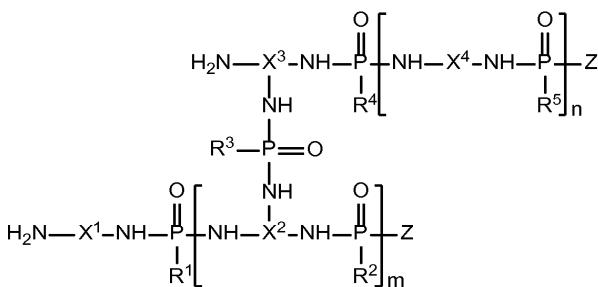
[0050] R은 C₁ 내지 C₂₀ 알킬 또는, 임의로 치환된 아릴 그룹이고, X는 방향족, 사이클로알킬렌, 또는 지방족 그룹이고, n은 1 내지 약 20의 정수이고, Z는:



[0051] $-\xi-\text{NH}-\text{X}-\text{NH}_2$ 이다.

[0052] 다른 양태들에서, 혼저하게 아미노 말단화된 포스폰아미드 올리고머들은 화학식 II의 화합물을 포함할 수 있다:

[0053] 화학식 II

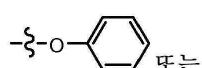


[0054]

[0055] 상기 화학식 II에서,

[0056]

R¹⁻⁵는 각각 개별적으로 C₁ 내지 C₂₀ 알킬 또는, 임의로 치환된, 아릴 그룹이고, X¹⁻⁴는 각각 개별적으로, 방향족, 사이클로알킬렌, 또는 지방족 그룹이고, n 및 m은 0 내지 약 20의 정수이고, 각각의 Z는, 독립적으로:



[0057] $-\xi-\text{NH}-\text{X}-\text{NH}_2$ 이다.

- [0058] 몇몇 양태들에서, m 및 n 은 각각 독립적으로 약 0 내지 약 10일 수 있다. 다른 양태들에서, m 은, 분지쇄화 또는 잠재적인 분지쇄화가 되도록, 0 내지 약 4의 정수이고, n 은 1 내지 약 10의 임의의 정수일 수 있다.
- [0059] 특정 양태들에서, X^{1-4} 를 포함하는 잔기를 함유하는 아민을 포함하는, 화학식 I 및 화학식 II에 제공된 각각의 $-NH-X-NH-$ 는 모두 공지된 디아민, 트리아민, 또는 단량체를 함유하는 폴리아민을 포함하는 아민 함유 단량체로부터 유래될 수 있다. 특정 양태들에서, 각각의 $-NH-X-NH-$ 는 동일한 아민 함유 단량체로부터 유래될 수 있고, 다른 양태들에서, 각각의 $-NH-X-NH-$ 는 2개 이상의 상이한 아민 함유 단량체들로부터 유래될 수 있다. 예시적인 아민 함유 단량체는 알칸디아민, 알칸트리아민, 아릴아민, 사이클로알킬아민, 또는 이들의 임의의 배합물들을 포함하고, 다양한 양태들에서, 상기 알칸디아민, 알칸트리아민, 아릴아민, 사이클로알킬아민은 약 6개 내지 약 12개 또는 약 20개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 특정 양태들에서, 상기 알칸디아민, 알칸트리아민, 아릴아민, 사이클로알킬아민은 약 6개 내지 약 8개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 적합한 디아민, 트리아민, 및 폴리아민의 더욱 구체적인 예들은 m -자일릴렌디아민, 디(4-아미노페닐)메탄, 디(4-아미노사이클로헥실)메탄, 2,2-디(4-아미노페닐)프로판, 1,4-디아미노부탄, 1,3-비스-(아미노메틸)-사이클로헥산, 1,4-비스(아미노메틸)-사이클로헥산, 2,5-비스(아미노메틸)-바이사이클로-[2,2,1]헵탄 및/또는 2,6-비스-(아미노메틸)-바이사이클로-[2,2,1]헵탄, 1개 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알칸의 비스-(4-아미노사이클로헥실)-유도체, 및 p -자일릴렌-디아민 2,2-디(4-아미노사이클로헥실)프로판, 및 이러한 디아민의 트리아민 유도체, 이들의 임의의 혼합물들, 또는 배합물들을 포함한다. 특정 양태들에서, $-NH-X-NH-$ 는 하기에 기술된 폴리에테르 아민 또는 제파민 (Jeffamine)으로부터 유래될 수 있다.
- [0060] 이를 현저하게 아미노 말단화된 포스폰아미드 올리고머들의 중량 평균 분자량(M_w)은 상기 중합체 쇄로 혼입되는 단량체들의 수에 기반하여 달라질 수 있고, (폴리스티렌(PS) 표준에 대하여 표현된 모든) 양태들에서 약 200 g/mol 내지 약 10,000 g/mol 또는 약 500 g/mol 내지 약 7,500 g/mol이 될 수 있다. 본원 명세서에 사용된 용어 "현저하게"는 적어도 50%의 이용가능한 말단 그룹들이 아미노 그룹을 포함하는 것을 암시하는 것을 의미하고, 몇몇 양태들에서, "현저하게"는 약 50% 내지 약 100%, 약 60% 내지 약 90%, 약 60% 내지 약 80%, 또는 이용가능한 말단 그룹들의 총 수를 기준으로 한 아민 말단 그룹의 이러한 예시적인 범위들 사이의 임의의 범위를 갖는 포스폰아미드를 나타낼 수 있다.
- [0061] 상기 양태들의 현저하게 아미노 말단화된 포스폰아미드 올리고머들은 아민 함유 단량체와 포스포네이트 함유 단량체를 배합하고 진공 하에서 이 혼합물을 가열하여 제조할 수 있다. 몇몇 양태들에서, 상기 반응 혼합물은 중합 촉매, 예를 들면, 염화 마그네슘을 추가로 포함할 수 있다. 일반적으로, 상기 진공은 휘발 성분, 예를 들면, 포스폰아미드 올리고머가 제조될 때 생성되는 폐물을 제거하는데 충분한 것일 수 있다. 몇몇 양태들에서, 상기 진공은 중합 공정 중에, 한 번 이상 진공이 증가되고 반응의 압력이 감소되는 단계적 방식으로 적용될 수 있고, 다른 양태들에서, 상기 압력은 중합 내내 점차적으로 감소될 수 있다. 추가의 다른 양태들에서, 동일한 중합 방법에서 단계적 및 점차적 두 가지로 상기 진공은 증가되고 상기 압력은 감소될 수 있다. 예를 들면, 몇몇 양태들에서, 상기 진공은 약 250 mmHg 내지 약 50 mmHg의 초기압을 생성하기 위해 적용될 수 있고 상기 압력은 점차적으로, 단계적 방식으로, 또는 이들 두 가지 방식으로 10 mmHg 내지 약 5 mmHg로 감소될 수 있다. 다른 예시적인 양태들에서, 3개의 진공 단계를 갖는 방법을 형성하기 위해 초기압은 약 250 mmHg 내지 약 150 mmHg가 될 수 있고, 이러한 압력은 약 40 mmHg 내지 약 80 mmHg로 감소될 수 있으며, 그 후에 다시 약 20 mmHg 내지 약 5 mmHg로 감소될 수 있다. 다른 방법들은 3개 이상의 단계들을 포함할 수 있고, 추가의 다른 방법들은 3개 이하의 단계들을 포함할 수 있으며, 중합 내내, 예를 들면, 압력이 약 250 mmHg 또는 150 mmHg로부터 약 10 mmHg 또는 약 5 mmHg로 점차적으로 감소될 수 있다.
- [0062] 반응 온도는 중합이 일어나는 임의의 온도로 유지될 수 있다. 예를 들면, 몇몇 양태들에서, 상기 반응 온도는 약 175°C 내지 약 300°C일 수 있고, 다른 양태들에서, 반응 온도는 약 200°C 내지 약 250°C 또는 275°C일 수 있다. 몇몇 양태들에서, 일정한 반응 온도는 중합 내내 유지될 수 있고, 다른 양태들에서, 반응 온도는 중합 반응 내내 여러 번 바뀔 수 있다. 특정 양태들에서, 반응 온도는 압력이 감소됨에 따라 단계적으로 증가될 수 있다. 예를 들면, 상기 예시적인 양태들의 맥락에서, 압력이 250 mmHg 내지 150 mmHg일 때, 초기 반응 온도는 175°C 내지 약 220°C가 될 수 있다. 압력이 약 40 mmHg 내지 약 80 mmHg로 감소될 때, 반응 온도는 약 200°C 내지 약 230°C로 증가될 수 있고, 압력이 약 20 mmHg 내지 약 5 mmHg로 감소될 때, 반응 온도는 약 220°C 내지 약 275°C로 증가될 수 있다.
- [0063] 반응 시간은 충분한 중합을 제공하는데 필요한 임의의 시간량일 수 있고, 반응물, 촉매, 반응 온도 및 압력 등에 따라 달라질 수 있다. 당업자는 상기 고려 사항들에 따라서 반응 시간을 달리할 수 있다. 일반적으로, 총 반

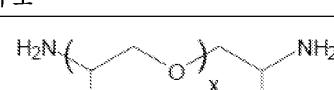
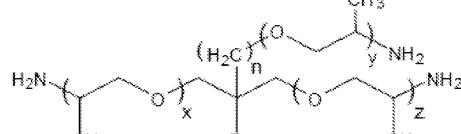
응 시간은 약 10 시간 내지 약 40시간일 수 있고, 몇몇 양태들에서, 총 반응 시간은 약 15시간 내지 약 25시간 일 수 있다. 다양한 단계 또는 온도 및 압력 간격들에 대한 반응 시간 또한 달라질 수 있고, 각각의 단계 또는 간격은 개별적으로 약 2시간 내지 약 20시간일 수 있다. 특정 양태들에서, 더 낮은 온도 더 높은 압력의 제1 단계 또는 간격은 그 길이에 있어 약 2시간 내지 약 6시간일 수 있고, 이후에, 더 긴 10시간 내지 25시간 단계 또는 간격이 후속된다. 상기 논의한 바와 같이, 각각의 단계 또는 간격에 대한 반응 시간은 달라질 수 있고 당업자에 의해 결정될 수 있다.

[0064] 몇몇 양태들에서, 아민 함유 단량체는 포스폰아미드 올리고머의 아민 말단 그룹의 수를 증가시키기 위해 몰 과량으로 제공될 수 있다. 상기 논의한 바와 같이, 아민 함유 단량체는 당업계에 공지된 임의의 디아민, 트리아민, 또는 폴리아민일 수 있다. 특정 양태들에서, 아민 함유 단량체는 적어도 10%의 몰 과량으로 제공될 수 있고, 다른 양태들에서, 아민 함유 단량체는 약 10% 내지 약 50%, 약 10% 내지 약 30%, 또는 약 10% 내지 약 25%의 몰 과량으로 제공될 수 있다. 이론에 의해 결부시키고자 하는 것은 아니라, 아민 함유 단량체가, 포스포디에스테르 함유 단량체와 배합되고 약 10%의 몰 과량으로 제공될 때, 생성된 올리고머성 포스폰아미드는 포스포네이트-에스테르 말단 그룹에 비해 약 5% 초과의 아미노 말단 그룹을 가질 수 있다. 추가의 다른 양태들에서, 반응 혼합물은 분지화제를 포함할 수 있고, 아민 함유 단량체 대 포스포디에스테르 함유 단량체의 비율은 생성된 올리고머성 포스폰아미드 내의 과량의 아민 말단 그룹을 보장하기 위해 조정될 수 있다.

[0065] 추가의 양태들에서, 상기 기술된 아미노 말단화 포스폰아미드는 포스핀산 디하라이드와 디아민, 트리아민, 폴리아민, 또는 이들의 배합물들의 반응에 의해 제조될 수 있다.

[0066] 다양한 양태들에서, 아민 함유 단량체는 임의의 공지된 디아민, 트리아민, 또는 단량체를 포함하는 폴리아민일 수 있다. 예시적인 아민 함유 단량체는 알칸디아민, 알칸트리아민, 아릴아민, 사이클로알킬아민, 또는 이들의 임의의 배합물들을 포함하고, 다양한 양태들에서, 상기 알칸디아민, 알칸트리아민, 아릴아민, 사이클로알킬아민은 약 6개 내지 약 12개 또는 약 20개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 특정 양태들에서, 상기 알칸디아민, 알칸트리아민, 아릴아민, 사이클로알킬아민은 약 6개 내지 약 8개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 적합한 디아민, 트리아민, 및 폴리아민의 더욱 구체적인 비-제한적인 예들은 m-자일릴렌디아민, 디(4-아미노페닐)메탄, 디(4-아미노사이클로헥실)메탄, 2,2-디(4-아미노페닐)프로판, 1,4-디아미노부탄, 1,3-비스-(아미노메틸)-사이클로헥산, 1,4-비스(아미노메틸)-사이클로헥산, 2,5-비스(아미노메틸)-바이사이클로-[2,2,1]헵탄 및/또는 2,6-비스-(아미노메틸)-바이사이클로[2,2,1]헵탄, 1개 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알칸의 비스-(4-아미노사이클로헥실)-유도체, 및 p-자일릴렌-디아민 2,2-디(4-아미노사이클로헥실)프로판, 및 이들 디아민의 트리아민 유도체, 이들의 임의의 혼합물들, 또는 배합물들을 포함한다.

[0067] 특정 양태들에서, 아민 함유 단량체는 폴리에테르 아민, 예를 들면, 제파민일 수 있다. 제파민은 당업계에 잘 공지되어 있고 임의의 폴리에테르 아민 또는 제파민은 본 발명의 포스폰아미드 올리고머를 제조하는데 사용될 수 있다. 특정 양태들에서, 아민 함유 단량체는 하기에 제공되는 구조를 갖는 제파민일 수 있다.

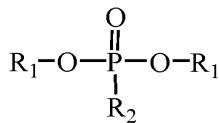
명칭	구조	x	평균 Mw
D230		~2.5	230
		~33	2000
T403		$n = 1$ $(x+y+z) = 5-6$ $R = CH_2CH_3$	440

[0068]

[0069] 특정 양태들에서, 포스포네이트 함유 단량체는 디아릴 알킬- 또는 아릴포스포네이트일 수 있고, 임의로 치환된 디아릴 알킬- 또는 아릴포스포네이트의 양태들은 화학식 I의 양태들일 수 있다:

[0070]

화학식 I



[0071]

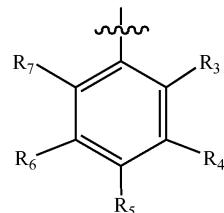
상기 화학식 I에서,

[0073]

R_2 는 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 또는, 임의로 치환된, 아릴일 수 있고, R_1 은 아릴 그룹, 또는 화학식 II의 치환된 아릴 그룹일 수 있다:

[0074]

화학식 II



[0075]

상기 화학식 II에서,

[0077]

R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , 및 R_7 은 독립적으로, 수소, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, 방향족 또는 아릴 그룹, 트리플루오로메틸, 니트로, 시아노, 할라이드(F, Cl, Br, I), $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 에테르, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 에스테르, 벤질 할라이드, 벤질 에테르, 방향족 또는 아릴 에테르, 또는 이들의 임의로 치환된 벼전을 포함하나 이들에만 한정되지 않는 임의의 치환체일 수 있고, R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , 및 R_7 은 상기 반응에 의해 필수적으로 영향을 받지 않는다. 특정 양태들에서, 상기 디아릴 알킬포스포네이트는 디페닐 메틸포스포네이트일 수 있다.

[0078]

상기 기술된 아미노 말단화 포스폰아미드 및 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드는 적어도 하나의 아미노 말단을 포함할 수 있고, 특정 양태들에서, 아미노 말단화 포스폰아미드 및 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드는 둘 이상의 아미노 말단을 가질 수 있다. 몇몇 양태들에서, 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드의 분자량은 실질적으로 동일할 수 있다. 다른 양태들에서, 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드는 다양한 분자량 종들의 통계적인 혼합물로 존재할 수 있다. 상기 통계적인 혼합물에서, 아미노 그룹은 동일 분자의 양쪽 말단에 존재하거나, 분자의 한쪽 말단에 존재하고, 또는 상이한 분자들의 말단 어디에도 존재하지 않는다.

[0079]

본원 명세서에 기술된 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드는 중요한 물리적, 기계적 및 가공 특성들을 손상시키지 않고 UL 또는 필적할만한 표준화된 방염성 등급 성능 요건들을 만족시키면서 독성 및 침출 문제를 극복한다. 이는 반응성 단량체, 올리고머 또는 중합체 및 유효량의 아미노 말단화 포스폰아미드 올리고머의 조성물을 제형화함으로서 달성된다. 아미노 말단화 포스폰아미드의 양은 임의의 적절한 난연성 양으로 제공될 수 있고, 최종 조성물의 약 50중량% 이하의 범위일 수 있으며, 몇몇 양태들에서, 아미노 말단화 포스폰아미드의 양은 최종 조성물의 약 10중량% 내지 약 30중량%일 수 있다. 몇몇 양태들에서, 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드는 호스트 수지(host resin)에 의해 경화될 수 있고, 다른 양태들에서, 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드는 호스트 수지와 예비 반응할 수 있다.

[0080]

다양한 양태들의 아미노 말단화 포스폰아미드 올리고머는, 예를 들면, 에폭시, 우레아, 에스테르, 우레탄, 및 이미드를 포함하는, 다양한 다른 단량체, 올리고머, 및 중합체와 배합될 수 있다. 특정 양태들에서, 아미노 말단화 포스폰아미드 및 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드 올리고머는 열가소성 중합체 및 열경화성 중합체, 예를 들면, 비제한적으로 예시되는 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스티렌(내충격성 강도가 큰 폴리스티렌 및 신디오텍틱(syndiotactic) 폴리스티렌을 포함), 폴리우레아, 폴리우레탄, 선형 또는 분지형 폴리포스포네이트, 폴리(아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌), 폴리이미드, 폴리아릴레이트, 폴리(아릴렌 에테르), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리(비닐 에스테르), 폴리비닐 클로라이드, 비스말레이미드 중합체, 폴리안하이드라이드, 액정 중합체, 에폭시 및 폴리에폭시, 예를 들면, 하나 이상의 쇄 연장체 또는 경화제, 예를 들면, 단일 또는 다작용성 페놀, 아민, 벤즈옥사진, 안하이드라이드 또는 이들의 배합물과 하나 이상의 에폭시 단량체 또는 올리고머의 반응으로부터 생성된 중합체, 벤즈옥

사진, 폴리포스페이트, 셀룰로오스 중합체, 또는 이들의 임의의 배합물 내로 혼입될 수 있다. 이러한 예시적인 열가소성 수지들 및 열경화성 수지들은 익히 공지된 다양한 적용에 사용되는 상업적으로 입수가능한 범용 엔지니어링 플라스틱이다. 본 발명의 양태들은 상기 목록에 구체적으로 포함하지 않은 임의의 다른 이러한 엔지니어링 플라스틱, 및 다양한 열가소성 수지 및 열경화성 수지의 배합물들을 포함한다.

[0081] 몇몇 양태들에서, 열가소성 수지 또는 열경화성 수지 및 아미노 말단화 포스폰아미드 또는 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드를 포함하는 조성물들은, 예를 들면, 하나 이상의 경화제, 추가의 난연제 첨가제, 충전제, 용융 적하 방지제, 및 상기 중합체들과 통상적으로 사용되는 다른 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 몇몇 양태들에서, 추가의 난연제 첨가제는 상호보완적인 난연제, 예를 들면, 알루미나 삼수화물, 수산화 마그네슘, 유기 설포네이트 또는 설휴아미드화 염, 실록산, (유기) 포스피네이트 염, 금속 포스피네이트 염, 암모늄 폴리포스페이트, 멜라민, 멜라민 포스페이트, 멜라민 파이로포스페이트, 멜라민 폴리포스페이트, 멜라민 시아누레이트, 적인(red phosphorus), (폴리)포스포네이트, 트리페닐 포스페이트, 또는 비스포스페이트 난연제(예를 들면, 레조르시놀 비스(디페닐 포스페이트), 또는 비스페놀 A 비스(디페닐 포스페이트)일 수 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0082] 특정 양태들에서, 아미노 말단화 포스폰아미드 또는 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드는 섬유 강화 복합재로서 제형화될 수 있다. 이러한 섬유 강화 복합재는, 탄소, 유리, 유기 섬유, 예를 들면, 폴리에스테르, 폴리아라미드, 탄화 규소를 포함할 수 있으나 이것에만 한정되는 것은 아닌 무기 섬유로 구성될 수 있는 섬유 또는 직물과 배합된 본원 명세서에 기술된 상기 열가소성 수지 또는 열경화성 수지 중의 어느 것을 포함할 수 있다. 몇몇 양태들에서, 상기 강화용 섬유 또는 직물은 아미노 말단화 포스폰아미드 또는 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드를 함유하는 중합체 매트릭스 내로 혼입될 수 있고, 다른 양태들에서, 상기 중합체 수지, 아미노 말단화 포스폰아미드 또는 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드는 강화용 섬유 또는 직물을 함침시키기 위해 사용될 수 있다.

[0083] 특정 양태들에서, 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드는 에폭시 제형들로 제공될 수 있다. 이러한 양태들은 임의의 특정한 에폭시 유형에 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 에폭시 수지는 비스페놀 A 에폭시, 비스페놀 F 에폭시, 페놀계 노볼락 에폭시, 크레졸 노볼락 에폭시, 비스페놀 A 노볼락 에폭시 수지 등일 수 있다. 몇몇 양태들에서, 양태들에 사용된 에폭시 수지는 할로겐화될 수 있고, 다른 양태들에서, 에폭시 수지는 할로겐화되지 않을 수 있다. 상기 에폭시 수지는 임의의 적용에 사용될 수 있다. 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드를 포함하는 이러한 양태들의 에폭시는, 예를 들면, 회로판, 전자 부재를 위한 하우징, 전자 적용에 사용하기 위한 에폭시 캡슐화제 조성물 내로 혼입될 수 있고, 다른 양태들에서, 본 발명의 에폭시 조성물은 구조적인 적용을 위해 그리고 코팅제로서 사용될 수 있다. 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드는 브롬화 난연제 또는 다른 인 함유 난연제 대신에 사용될 수 있거나, 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드는 상기 조성물들과 배합하여 사용될 수 있다. 몇몇 양태들에서, 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드를 포함하는 에폭시 수지 조성물은 통상적으로 사용되는 에폭시, 예를 들면, 폴리페닐렌 옥사이드, 이미드, 페놀계, 및 벤즈옥사진 수지, 또한 강화 첨가제들, 예를 들면, 종이, 유리 섬유, 유기 섬유, 또는 탄소 섬유를 포함할 수 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아닌 다른 성분들을 함유할 수 있다.

[0084] 몇몇 양태들에서, 본 발명의 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드는 폴리우레아와 배합하여 사용될 수 있다. 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드는 당업계에 공지된 임의의 폴리우레아 제형 내로 혼입될 수 있다. 예를 들면, 특정 양태들에서, 상기 폴리우레아 제형은, 상기 아미노 말단화 포스폰아미드 이외에, 디이소시아네이트, 방향족 또는 지방족 디아민, 또는 이들의 배합물들을 포함할 수 있다.

[0085] 몇몇 양태들에서, 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드는 가교결합되는 중합체 조성물에 사용될 수 있다. 몇몇 양태들에서, 올리고머성 쇠 당 둘 이상의 작용성 아민 그룹을 갖는 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드, 예를 들면, 비제한적으로 예시되는 화학식 I 및 화학식 II로 나타낸 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드는 가교결합제로서 작용할 수 있다. 이를 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드는 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드의 아민 그룹들과 반응할 수 있는 작용기를 갖는 열가소성 또는 열경화성 수지와 배합될 수 있다. 예를 들면, 특정한 예시적인 양태들에서, 가교결합되는 폴리우레아는 본 발명의 양태들의 아미노 말단화 포스폰아미드, 및, 예를 들면, 트리이소시아네이트, 디이소시아네이트, 방향족 또는 지방족 디아민, 또는 이들의 배합물들과 폴리우레아를 배합함으로써 생성될 수 있다.

[0086] 몇몇 양태들에서, 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드는 다른 단량체, 올리고머 또는 중합체와 혼합되거나 블렌드될 수 있고, 이러한 혼합물들은 상기 블렌드된 재료로부터 제조품을 제조하기 위해 사용될 수 있다. 예를

들면, 몇몇 양태들은 용융 상태에서 단량체, 올리고머, 또는 중합체 및 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드를 블렌딩하는 단계를 포함하여 중합체 조성물을 제조하는 방법을 포함한다. 용융 블렌딩은 임의의 혼합 기술에 의해 수행될 수 있으며, 예를 들면, 용융 혼합을 브라벤더 믹서(brabender mixer) 또는 압출기로 수행할 수 있다. 몇몇 양태들에서, 상기 방법들은 생성된 재료를 용융 혼합 및 펠렛화한 후에 혼합물을 압출하는 단계를 포함할 수 있다. 다른 양태들에서, 상기 방법들은 필름을 생성하기 위해 용융 혼합된 재료를 률러에서 압축하거나, 필름을 스핀캐스팅(spincasting)하거나, 필름을 취입 성형하거나, 또는 시트 생성물로 압출하는 것을 포함할 수 있다. 추가의 다른 양태들에서, 상기 방법들은 용융 혼합된 재료를 제조품으로 성형하는 것을 포함할 수 있다. 추가의 다른 양태들에서, 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드는 다른 성분들과 용액 내에서 혼합될 수 있고, 임의로 또 다른 용액과 혼합된 후에, 필름을 형성하기 위해 분사될 수 있다.

[0087] 추가의 다른 양태들은, 다양한 소비재(consumer product)에 대해 요구되는 UL 내화성 등급 또는 필적할만한 표준화된 내화성 등급을 충족시키고, 다른 중요한 안전성, 환경적, 제조 및 소비자 사용 요건들은 손상시키지 않는 상기 아미노 말단화 포스폰아미드 올리고머 및 다른 단량체, 올리고머 또는 중합체로 제조된 중합체성 조성물들을 포함할 수 있다. 예를 들면, 소비자 전자제품들은 the Underwriter's Laboratory (UL) 또는 필적할만한 표준 내화성 등급 기준에 의해 명시되는 특정한 내화성 표준을 충족시키면서 다른 특성, 예를 들면, Tg, HDT, 및 계면 접착력에 영향을 주지 않아야 한다. 전자제품들은 흔히 에폭시/유리 라미네이트를 포함하는 회로판을 포함한다. 이를 시스템에 난연성을 부여하기 위한 최신 기술의 접근법은 다양한 첨가제들, 예를 들면, 브롬화화합물 또는 알루미늄, 안티모니, 및/또는 인을 포함하는 화합물을 사용하는 것이다. 그러나, 이러한 화합물들은 흔히, 독성이 있고, 시간이 지나면서 환경으로 침출될 수 있어서 그것들의 사용을 덜 바람직하게 한다. 몇몇 국가에서는 이러한 첨가제들 및 관련 첨가제 유형들의 사용을 단계적으로 폐지하고 있다.

[0088] 추가의 양태들은 중합체 매트릭스 및 본 발명의 아미노 말단화 포스폰아미드 또는 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드를 포함하는 제조품을 포함한다. 예를 들면, 특정 양태들은 UL 또는 다른 표준화된 기준에 의해 명시되는 특정한 내화성 표준을 충족해야만 하는 소비자 전자제품 및 다른 소비재들에 관한 것이다. 이러한 소비자 전자제품 및 소비재는, 아미노 말단화 포스폰아미드 또는 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드 함유 조성물, 충전된 아미노 말단화 포스폰아미드 또는 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드 함유 조성물, 또는 섬유 강화 아미노 말단화 포스폰아미드 또는 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드 조성물을 포함하는, 예를 들면, 회로판, 하우징, 또는 다른 부재 또는 하위부재를 함유하거나 포함할 수 있다. 상기 조성물들로 제작된 상기 부재들은, 우수한 특성, 예를 들면, Tg, HDT, 및 계면 접착력 등을 유지하면서, 내화성에 대한 UL-94 V-0 또는 유사한 기준을 일반적으로 충족시킬 것이다.

[0089] 실시예

[0090] 비록 본 발명이 이의 임의의 바람직한 양태들을 언급하여 상당히 상세하게 기술되고 있지만, 다른 버전들도 가능하다. 따라서 첨부된 특허청구범위의 의미와 범위는 본원 명세서 내에 포함된 설명 및 바람직한 버전들로 제한되지 않아야 한다. 본 발명의 다양한 양상들은 하기에 언급되는 비-제한적인 실시예들을 참조하여 설명될 것이다.

[0091] 재료들

[0092] 제파민 디아민(D230, D2000 및 T403)을 헌츠만 페트로케미칼 코포레이션으로부터 구입했다. 팽창성 흑연-그라프 가드(GRAFGUARD)® 160-50은 그라프테크 인터네셔널로부터 얻었다. 암모늄 폴리포스포네이트(APP) ($20\mu\text{m}$ 분말)는 ICL-LP로부터 얻었다. 디페닐 메틸 포스포네이트(DPP)는 미국 특허공보 제7,888,534 B2호 및 미국 특허공보 제7,928,259 B2호에 언급된 방법들을 사용하여 제조했고, 드래곤쉴드(Dragonshield)-BC(DSBC™)는 스페셜티 프로덕트 인코포레이티드(Specialty Products Inc, SPI)로부터 얻었다.

[0093] 실시예 1

[0094] 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드의 제조:

[0095] 디페닐메틸 포스포네이트와 다양한 방향족 및 지방족 디아민의 반응을 기계식 교반기, N_2 /진공 도입구, 및 전기 가열 테이프로 둘러 싸여진 증류 칼럼(유리관 튜브들로 충전됨)이 장착된 등근 바닥 플라스크에서 수행했다. 400 mmHg에서 5mm Hg으로 진공을 점차적으로 낮추면서, 상기 시약들을 200°C 로 12 내지 14 시간 동안 가열했다. 그 후에 잔류 폐놀 및 임의의 반응하지 않은 출발 물질들을 제거하기 위해 온도를 $<1\text{ mmHg}$ (완전 진공)에서 4 내지 6 시간 동안 240°C 로 증가시켰다. 아미노 말단화 포스폰아미드 생성물을 점성 액체로서 분리했다. 반응을 폐놀 부산물 분석에 의한 가스 크로마토그래피-질량 스펙트로스코피(GC-MS)로 모니터했다. 아미노 말단화 포스폰

아미드 올리고머를 핵자기 공명 스펙트로스코피(¹H-NMR)를 사용하여 분석하고, 인 %를 유도결합 플라즈마 광방출 스펙트로스코피(ICP-OES)를 사용하여 측정했다.

[0096] 실시예 2

아미노 말단화 포스폰아미드의 합성:

276.0g(1.2 mol) 제파민 D230, 297.8g(1.2 mol) DPP 및 3.05 g(0.03 mol) 염화 마그네슘을 1L의 둥근 바닥 플라스크에 첨가하고, 14시간 동안 교반하면서, 200°C로 가열했다. 진공을 6시간에 걸쳐서 60 mmHg로 점차적으로 낮추고, 4시간 동안 40 mmHg에서 유지한 후, 4시간 동안 10 mmHg로 낮추었다. 중류 칼럼은 14간 동안 115°C에서 유지했다. 중류액은 얼음 속에서 냉각되는 플라스크에 수집했다. 14시간 후에, 완전 진공을 적용(<0.5 mmHg)하고 온도를 2.5시간 동안 240°C로 증가시켰다. 생성물은 높은 점성의 액체(320.6g)로서 분리되었다. 중류액의 GC-MS 분석에서, 수집된 총 폐놀은 170.3g(1.8 mol)임을 나타냈고, 잔류 디아민은 23.2g(0.1 mol)이고, 수집된 잔류 DPP는 53.7g(0.2 mol)이었다. 분석. %P=10.6 중량%

[0099] 실시예 3

아미노 말단화 포스폰아미드의 합성:

301.3g(1.31 mol) 제파민 D230, 259.3g(1.05 mol) DPP 및 3.05g(0.03 mol) 염화 마그네슘을 1L 둥근 바닥 플라스크에 첨가하고, 19시간 동안 교반하면서, 200°C로 가열했다. 진공을 9시간에 걸쳐서 60 mmHg로, 그 후에 5시간에 걸쳐서 3.0 mmHg으로 점차적으로 낮춘 후, 4시간 동안 유지했다. 중류 칼럼은 115°C에서 유지했다. 중류액은 얼음 속에서 냉각되는 플라스크에 수집했다. 19시간 후에, 완전 진공을 적용(<0.5 mmHg)하고 온도를 1시간 동안 230°C로 증가시켰다. 생성물은 높은 점성의 액체(276.3g)로서 분리되었다. 중류액의 GC-MS 분석에서 수집된 총 폐놀은 178.3g(1.9 mol)임을 나타냈고, 잔류 디아민은 66.7g(0.3 mol)이고, 수집된 잔류 DPP는 24.5g(0.1 mol)이었다. 분자량(Mw 670, Mn 570) (GPC, PS 표준). 분석 %P=10.4 중량%.

[0102] 실시예 4

아미노 말단화 포스폰아미드의 합성:

956.2g(0.48 mol) 제파민 D2000, 109.2g(0.44 mol) DPP 및 2.67g(0.028 mol) 염화 마그네슘을 3L 둥근 바닥 플라스크에 첨가하고, 18.5시간 동안 교반하면서, 200°C로 가열했다. 진공은 3시간에 걸쳐서 20 mmHg로 점차적으로 낮추고, 11.5시간에 동안 유지한 후, 4시간 동안 5 mmHg로 낮추었다. 중류 칼럼은 115°C에서 6.5시간 동안 유지하고, 그 후에 140°C로 증가시켰다. 중류액은 얼음 속에서 냉각되는 플라스크에 수집했다. 18.5시간 후에, 200°C에서 4.5시간 동안 완전 진공을 적용(<0.5 mmHg)했다. 그 후에, 온도를 1.0시간 동안 215°C로 그리고 2.5시간 동안 240°C로 증가시켰다. 생성물은 높은 점성의 액체(969g)로서 분리되었다. 중류액의 GC-MS 분석에서 수집된 총 폐놀은 66.2g(0.7 mol)임을 나타냈고, 수집된 잔류 DPP는 13.6g(0.05 mol)이었다. 분석 %P=1.3 중량%.

[0105] 실시예 5

아미노 말단화 포스폰아미드의 합성:

175.0g(0.39 mol) 제파민 T403, 124.1g(0.5 mol) DPP 및 1.24g(0.013 mol) 염화 마그네슘을 500mL 둥근 바닥 플라스크에 첨가하고, 7시간 동안 교반하면서, 200°C로 가열했다. 진공은 2시간에 걸쳐서 55 mmHg로, 그 후에 5시간에 걸쳐서 5 mmHg로 점차적으로 낮추었다. 중류 칼럼은 115°C에서 유지했다. 중류액은 얼음 속에서 냉각되는 플라스크에 수집했다. 7시간 후에, 200°C에서 2시간 동안 완전 진공을 적용(0.1 mmHg)하고, 그 후에 2시간 동안 250°C로 증가시켰다. 2시간 후에, 플라스크에서 생성물이 가교결합되었고 반응이 중단되었다. 플라스크를 깨뜨려 플라스크로부터 생성물을 제거했고, 48.1g 고체를 회수할 수 있었다. 수집된 총 폐놀은 73.0g(0.8 mol)이고, 반응하지 않은 잔류 트리아민은 9.6g(0.02 mol)이었으며 DPP는 17.6g(0.07 mol)이었다. 분석. %P= 6.5 중량%

[0108] 실시예 6

아미노 말단화 포스폰아미드의 합성:

175.0g(0.39 mol) 제파민 T403, 124.1g(0.5 mol) DPP 및 1.24g(0.013 mol) 염화 마그네슘을 500mL 둥근 바닥 플라스크에 첨가하고, 14시간 동안 교반하면서, 200°C로 가열했다. 진공은 3시간에 걸쳐서 25 mmHg로, 그 후에 11시간에 걸쳐서 5 mmHg로 점차적으로 낮추었다. 중류 칼럼은 115°C에서 유지했다. 중류액은 얼음 속에서 냉각

되는 플라스크에 수집했다. 14시간 후에, 200°C에서 4.5시간 동안 완전 진공을 적용(<0.5 mmHg)했다. 생성물은 고체(219.1g)로서 분리되었다. 중류액의 GC-MS 분석에서 수집된 총 폐놀은 72.3g(0.8 mol)임을 나타냈고, 잔류 트리아민 또는 DPP는 수집되지 않았다. 분석. %P= 7.3 중량%

[0111] 실시예 7

[0112] 아미노 말단화 포스폰아미드의 합성:

[0113] 1789g(0.90 mol) 제파민 D2000, 203g(0.82 mol) DPP 및 0.5g(0.005 mol) 염화 마그네슘을 3L 둑근 바닥 플라스크에 첨가하고, 진공(250 mmHg)하에서 교반하면서, 200°C로 가열했다. 4.5시간 후에, 진공은 8시간에 걸쳐서 10 mmHg로, 그 후에 4시간에 걸쳐서 5 mmHg로 점차적으로 낮추었다. 16.5시간 후에, 완전 진공을 적용(<0.5 mmHg)하고, 온도를 1.0 시간 동안 225°C로 증가시킨 후에, 3.5 시간 동안 240°C로 증가시켰다. 중류 칼럼은 115°C에서 16.5시간 동안 유지하고, 그 후에 140°C로 증가시켰다. 중류액은 얼음 속에서 냉각되는 플라스크에 수집했다. 생성물은 높은 점성의 액체(1855g)로서 분리되었다. 중류액의 GC-MS 분석에서 수집된 총 폐놀은 123.6g(1.31 mol)임을 나타냈고, 수집된 잔류 DPP는 0.4g(0.002 mol)이었다. 분석. %P= 1.3 중량%

[0114] 실시예 8

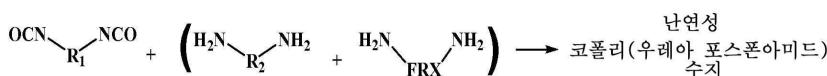
[0115] 아미노 말단화 포스폰아미드의 합성:

[0116] 1789g(0.90 mol) 제파민 D2000, 203g(0.82 mol) DPP 및 0.5g(0.005 mol) 염화 마그네슘을 3L 둑근 바닥 플라스크에 첨가하고, 진공(250 mmHg)하에서 교반하면서, 200°C로 가열했다. 4.5시간 후에, 진공은 8시간에 걸쳐서 10 mmHg로, 그 후에 4시간에 걸쳐서 5 mmHg로 점차적으로 낮추었다. 16.5시간 후에, 완전 진공을 적용(<0.5 mmHg)하고, 온도를 1.0 시간 동안 225°C로 증가시킨 후에, 3.5 시간 동안 240°C로 증가시켰다. 중류 칼럼은 115°C에서 16.5시간 동안 유지하고, 그 후에 140°C로 증가시켰다. 중류액은 얼음 속에서 냉각되는 플라스크에 수집했다. 생성물은 높은 점성의 액체(1843g)으로 분리되었다. 중류액의 GC-MS 분석에서, 수집된 총 폐놀은 90.2g(0.96 mol)임을 나타냈고, 수집된 잔류 DPP는 19.0g(0.08 mol)이었다. 분석. %P= 1.3 중량%

[0117] 실시예 9

[0118] 폴리우레아 내의 아미노 말단화 포스폰아미드 올리고머:

[0119] 폴리우레아 제형은 일반적으로 디이소시아네이트와 디아민의 반응에 의해 제조된다. 난연성 폴리우레아를 생성하기 위해, 몇 가지 인계 디아민(FRX 디아민)을 제조하고, 폭발 완화 코팅제를 제조하기 위해 사용되는 디아민 제형에 첨가했다. (반응식 1)



디이소시아네이트

아민

FRX= 포스폰아미드

반응식 1. 난연성 (FR) 코폴리(우레아 포스폰아미드) 화학

[0120] 실시예 10

[0121] 아민 말단화 폴리포스폰아미드 올리고머를 갖는 폴리우레아 필름:

[0122] 난연성 시험을 위한 6인치×18인치의 프라임드(primed) 콘크레이트판에 디이소시아네이트(A-면) 및 디아민(B-면)의 조합을 분무하여 폴리우레아 필름을 제조했다. 각각의 코팅 두께는 90 mils(0.09 인치)이었다. 시험은 ASTM E-162, "복사열 에너지원을 사용한 재료의 표면 난연성 시험의 표준 방법"에 따라서 수행했다. 상기 분무-코팅된 판을 복사 폐널과 대향하게 배치된 프레임안에 탐재시키고, 위에서부터 아래쪽으로 각을 30° 기울였다. 6" 내지 7" 불꽃을 제공하도록 조절된 파일럿 버너를 사용하여 상부의 샘플을 발화시켰다. 시험 하에서 재료는 아래쪽 방향으로 연소했다.

[0123] 올리고머성 아민 말단화 포스폰아미드를 제형화 동안에 혼합물의 B-면에 첨가했다. 인계 첨가제들 -디페닐 메틸 포스페이트(DPP) 및 암모늄 폴리포스페이트(APP)-를 각각 A-면 및 B-면에서의 첨가제로서 또한 시험했다. 연소 동안 용융 적하를 방지하기 위해 흑연을 다양한 제형들에 대해 첨가했다. 기본 제형은 드래곤쉴드 BC™(DSMC™)였다.

[0125] 상업적인 난연성 첨가제 암모늄 폴리포스포네이트(APP)를 함유하는 DSBC™ 제형을 제조하여 포스폰아미드 올리고머와 비교하여 평가했다. 제형화 동안의 가공성으로 인해, 아민 말단화 포스폰아미드 올리고머 PA-D2000의 최적 로딩은 17 중량%였다.

[0126] 표1 내지 표2는 FR 폴리우레아 샘플들의 ASTM E162 시험 결과를 제공한다. 결과는 샘플의 상부로부터 측정한 3, 6, 9, 12, 및 15인치 간격의 마크들에서의 불꽃의 진행시간으로부터 측정된 화염확산 지수로서 기록했다. 연소되는 샘플로부터 초래되는 최대 온도 증가는, 시험 샘플 위의 시트 금속 스택에 위치한 병렬로 연결된 8개의 열 전대에 의해 측정되었다. 화염확산 지수(FSI)는 하기 수학식에 의해 유도된다:

$$Is = Fs \times Q$$

[0127] 상기 수학식에서, Is 는 화염확산 지수, Fs 는 화염확산 인자이고, Q 는 열 방출 인자이다. 모델 빌딩 코드를 대부분 및 국제 화재 방지 협회 생명 안전 코드, NFPA 제101에 의해 사용되는 화염확산 분류 시스템은 하기의 사항들을 포함한다:

[0129] 클래스 A(I) - 0 내지 25 화염확산 지수

[0130] 클래스 B(II) - 26 내지 75 화염확산 지수

[0131] 클래스 C(III) - 76 내지 100 화염확산 지수

[0132] 올리고머성 아미노 말단화 포스폰아미드를 포함하는 다양한 폴리우레아 조성물들의 FSI 시험 결과는 표1에 제공된다.

표 1

폴리우레아 FR 시험: 화염 확산 지수 (FSI) 결과

#	DSBC™ 제형 내 첨가제들의 중량%				총 %P	ASTM E162	FSI 클래스
	A-면	B-면	DPP	혹연			
1	0	0	0	0	0	212	부적합
2	0	2	0	10	1.0	114	부적합
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

[0133]

표 2

#	폴리우레아 FR 시험: 화염 확산 지수 (FSI) 결과					ASTM E162	FSI 클래스	
	DSBC™ 제형 내 첨가제들의 중량%		총 %P	ASTM E162	FSI 클래스			
A-면	B-면	DPP	혹연	PA-D2000 (실시 예 6)	APP			
1	0	0	0	0	0	212	부적합	
2	0	10	0	2	0.3	34	B	
3	8	10	17	2	0.9	13	A	

[0134]

[0135] 실시 예 11

[0136] 비스페놀-A 에폭시 내에서의 포스폰아미드의 FR 거동의 평가

[0137] 포스폰아미드를 함유하는 경화된 에폭시 수지 샘플들 및 포스폰아미드를 함유하지 않는 경화된 에폭시 수지 샘플들의 FR 성능을 평가했고, 그 결과들은 표3에 제공된다. 샘플들은 에폭시 수지와 아미노 말단화 포스폰아미드 올리고머를 혼합하고, 48시간 동안 60°C의 오븐에서 경화하여 제조했다. FR은, 샘플에 대해 불꽃을 10초 동안 유지하고 자기-소화 거동(self-extinguishing behavior)을 관찰함으로서 평가했다. 아민 말단화 포스폰아미드 올리고머(PA-D230 실시예 2)를 함유한 제형은 자기-소화 거동을 보이는 반면, 디아민(D230)을 함유한 제형은 연소가 계속되었다.

표 3

포스폰아미드를 함유하는 에폭시 제형		
아민 말단화 화합물	D230	PA-D230 (실시예 2)
중량 (g)	6.5	6.5
에폭시 수지 (g)	5	5
디에틸 트리아민 (g)	0	0.5
총 % P	0	5.6
FR 평가- 자기-소화	없음	있음

[0138]

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 제31항

【변경전】

여기서 상기 아미노 함유 단량체는 폴리에테르 아민으로부터 유래되는,

【변경후】

여기서 상기 아민 함유 단량체는 폴리에테르 아민으로부터 유래되는,