

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6549725号  
(P6549725)

(45) 発行日 令和1年7月24日 (2019.7.24)

(24) 登録日 令和1年7月5日 (2019.7.5)

(51) Int. Cl.

F I

B 3 2 B 27/18 (2006.01)

B 3 2 B 27/18 C

B 3 2 B 27/38 (2006.01)

B 3 2 B 27/38

C O 8 L 101/00 (2006.01)

C O 8 L 101/00

C O 8 L 63/00 (2006.01)

C O 8 L 63/00 C

C O 8 K 5/5317 (2006.01)

C O 8 K 5/5317

請求項の数 13 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-548166 (P2017-548166)  
 (86) (22) 出願日 平成27年5月22日 (2015.5.22)  
 (65) 公表番号 特表2018-513236 (P2018-513236A)  
 (43) 公表日 平成30年5月24日 (2018.5.24)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/032269  
 (87) 国際公開番号 W02016/148732  
 (87) 国際公開日 平成28年9月22日 (2016.9.22)  
 審査請求日 平成30年2月16日 (2018.2.16)  
 (31) 優先権主張番号 62/132,554  
 (32) 優先日 平成27年3月13日 (2015.3.13)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 517219306  
 ランクセス ソリューションズ ユーエス  
 インコーポレイテッド  
 アメリカ合衆国 06484 コネティカ  
 ット、シェルトン、アームスロング ロード 2  
 (74) 代理人 110000855  
 特許業務法人浅村特許事務所  
 (72) 発明者 ティンバーレイク、ラリー、ディー、  
 アメリカ合衆国、ミズーリ、カークウッド  
 、エス、カークウッド ロード 100、  
 アpartment 201

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リン含有難燃剤を含む積層体および複合体のための難燃性樹脂

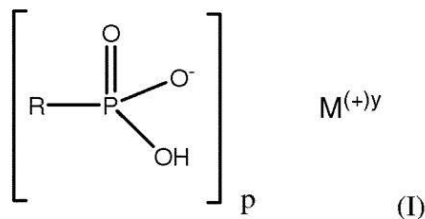
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硬化した難燃性樹脂組成物を含む積層体であって、  
 難燃性樹脂組成物が

- a) 硬化性樹脂、  
 b) 1種もしくは複数種の式 (I) の化合物

【化 1】



(式中、

R は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> アルキル、C<sub>6</sub> ~ C<sub>10</sub> アリール、C<sub>7</sub> ~ C<sub>18</sub> アルキルアリール、もしくは C<sub>7</sub> ~ C<sub>18</sub> アリールアルキルであり、前記アルキル、アリール、アルキルアリール、もしくはアリールアルキルは、非置換であるか、またはハロゲン、ヒドロキシル、アミノ、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキルアミノ、ジ-C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキルアミノ、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルコキシ、カルボキ

シもしくは $C_{2-5}$ アルコキシカルボニルで置換されており、  
Mは、金属であり、

yは、1～4の数であり、それゆえ $M^{(+)}_y$ は、金属カチオンであり、式中、 $(+)_y$ は、前記カチオンに形式上割り当てられた電荷を表し、pは、1～4の数である)を200もしくはそれ以上の温度で0.01時間～20時間加熱することを含む方法によって得られる、前記難燃性樹脂組成物の全重量に対して10重量%～60重量%の難燃性材料、ならびに

c)硬化剤  
を含む、  
積層体。

10

#### 【請求項2】

前記難燃性材料(b)が、

i)1種もしくは複数のホスホン酸化合物を1種もしくは複数の金属化合物で処理して、複数種のRおよび/もしくは複数種のMを含む式(I)に対応する中間の塩錯体を得て、次いで、前記中間の塩錯体を200もしくはそれ以上の温度で0.01時間～20時間加熱することによって中間の塩錯体を調製することと；

あるいは

ii)異なるRおよび/もしくはMを有する2種もしくはそれ以上の個々の式(I)の金属ホスホン酸塩を合わせることによって、密接な塩混合物を調製し、次いで、前記密接な塩混合物を200もしくはそれ以上の温度で0.01時間～20時間加熱することと；

20

あるいは

(iii)異なるRおよび/もしくはMを有することによって異なる2種もしくはそれ以上の別々の式(I)の金属ホスホン酸塩を200もしくはそれ以上の温度で0.01時間～20時間加熱し、個々の難燃性材料を形成させ、これをそれに続いて一緒に混合し、ブレンドされた難燃性材料を形成させることと

を含む方法によって得られる、請求項1に記載の積層体。

#### 【請求項3】

式(I)におけるMが、Li、K、Na、Mg、Ca、Ba、Zn、Zr、B、Al、Si、Ti、SnまたはSbである、請求項1に記載の積層体。

#### 【請求項4】

式(I)におけるMが、AlまたはCaである、請求項1に記載の積層体。

30

#### 【請求項5】

式(I)において、Rが、非置換 $C_{1-6}$ アルキル、 $C_6$ アリール、 $C_{7-10}$ アルキルアリール、または $C_{7-12}$ アリールアルキルである、請求項1に記載の積層体。

#### 【請求項6】

d)1種もしくは複数のさらなる難燃剤及び/又はカーボンブラック、グラファイト、カーボンナノチューブ、シリコーン；ポリフェニレンエーテル(PPE)、メラミン、メラミン塩、メラミン誘導体、メラミン縮合物、粘土、金属水酸化物、金属酸化物、金属水和酸化物、金属ホウ酸塩、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属リン酸塩、金属亜リン酸塩、金属次亜リン酸塩、金属ホスフィニット、金属ケイ酸塩、及び混合金属塩から選ばれる1種

40

もしくは複数の材料をさらに含む、請求項1に記載の積層体。

#### 【請求項7】

前記硬化性樹脂が、エポキシ樹脂、シアネート樹脂、ビスマレイミド樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、フラン樹脂、キシレンホルムアルデヒド樹脂、ケトンホルムアルデヒド樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アニリン樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フタル酸ジアリル樹脂、トリアリルシアネート樹脂、トリアジン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ヘンゾシクロブテン樹脂、ベンゾオキサジン樹脂およびシリコーン樹脂からなる群から選択される1種もしくは複数の樹脂を含む、請求項1に記載の積層体。

#### 【請求項8】

50

前記硬化性樹脂が、１種もしくは複数のエポキシ樹脂を含む、請求項 7 に記載の積層体。

【請求項 9】

前記硬化剤が、フェノール架橋剤、ポリアミン、ジシアンジアミドまたは置換ジシアンジアミドを含む、請求項 1 に記載の積層体。

【請求項 10】

難燃性樹脂組成物がエポキシノボラック樹脂を含む、請求項 1 に記載の積層体。

【請求項 11】

電気用積層体を調製する方法であって、請求項 1 に規定される難燃性樹脂組成物を配合し、前記難燃性樹脂組成物を基板へと付着させるか、またはそれ中に含浸させて、樹脂コーティングされた基板を得て、難燃性樹脂組成物から溶媒を取り除き、難燃性樹脂組成物を任意選択で部分的に硬化するのに十分な温度で前記樹脂コーティングされた基板を加熱して、プレプレグを形成し、それに続いて導電性材料の１つもしくは複数のシートとの交代層においてプレプレグのシートを積み重ね、それに続いて加工して、完全に加工された積層体を提供することを含む、方法。

10

【請求項 12】

請求項 11 に記載の方法によって得た電気用積層体。

【請求項 13】

請求項 11 に記載の方法によって得たプレプレグ。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本出願は、2015年3月13日に出願された米国仮特許出願第62/132,554号明細書の優先権を主張する。

【0002】

樹脂組成物、例えば、ホスホン酸塩を200 超の温度で加熱することによって得られる難燃性材料を含むエポキシ樹脂組成物は、優れた難燃特性および物理的特徴を有する積層体、複合体、成形物品などの生成のための良好な硬化挙動を示す。

【背景技術】

【0003】

30

エポキシ樹脂、および他の硬化性ポリマー樹脂は、様々な産業用途において長く使用されてきており、これらの多くは要求の厳しい性能基準を満たさなくてはならない。例えば、エポキシ組成物は、複合体材料および積層体の形成において、例えば、プリント回路基板（プリント配線基板、PWB）において使用される電気用積層体の生成において使用されることが多い。この用途、および多くの他の用途の必要条件是、高度に耐燃性材料であり、標準的なアンダーライター実験室試験法UL94におけるV-0の耐火性レベルが要求されていることが多い。

【0004】

多くのタイプの難燃性物質が公知であり、多くはこのような用途において使用されてきているが、現在まで最も一般に使用される材料はハロゲン含有化合物、例えば、テトラブロモビスフェノールAであった。典型的には、所望の耐火性レベル（標準的な「アンダーライター実験室」試験法UL94においてV-0）に達するために、生成物の総重量をベースとして10重量パーセント～25重量パーセントの臭素含量を提供するこのような臭素含有難燃性物質のレベルが必要とされる。

40

【0005】

必要な難燃性を提供することができるだけでなく、加工または物理的特徴、例えば、機械的特性、靱性、耐溶媒性および耐湿性などに対してマイナスの影響を有することなく必要な難燃性を提供するハロゲン非含有難燃剤についての関心は次第に増加している。特定の用途において、樹脂の硬化速度は重要な考慮事項であり、例えば、短い硬化時間は任意の製造プロセスにおいて明らかな利点を有するが、一部の場合において、エポキシ組成物

50

は硬化が急速すぎて、ロバストまたは厳格な加工条件を可能とし得ない。これらの重要な判定基準のいずれかに対してマイナスの影響を与えない難燃性材料が望ましい。望ましい特徴を増進することができる難燃性材料が高度に望ましい。

【 0 0 0 6 】

リンをベースとする難燃剤は、ハロゲン化難燃剤への代替物として使用されてきた。アルキルおよびアリール置換ホスホン酸エステルは、エポキシ樹脂と適合性であるが、これらは、いくつかの硬化した組成物のガラス転移温度を不満足なレベルへと低下し得る公知の可塑剤である。これらはまた、このように得られた硬化樹脂が水分を吸収することをもたらし得、これは多くの用途、例えば、電気用積層体において非常に有害であり得る。他のリンをベースとする難燃性材料は公知であり、例えば、欧州特許第 0 7 5 4 7 2 8 号明細書は、環状ホスホネートを開示しており、欧州特許第 1 1 1 6 7 7 4 号明細書は、トリフェニルホスフィンオキシドと併せた、水素ホスフィネート、9, 10 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナントレン - 10 - オキシドの使用を開示しているが、いくつかの用途におけるこれらの使用は、プロセスもしくは動作の困難さによって、または製造原価が増加することによって制限されることが多い。

10

【 0 0 0 7 】

ホスフィンオキシド難燃剤は、例えば、エポキシ樹脂において使用されてきた。骨格中に、またはペンダント鎖に添付された、ポリマーに結合することができる、反応性基を含有するホスフィンオキシド化合物は公知である。例えば、米国特許第 5, 8 1 7, 7 3 6 号明細書；同第 5, 7 5 9, 6 9 0 号明細書；同第 5, 7 5 6, 6 3 8 号明細書、同第 5, 6 4 8, 1 7 1 号明細書；同第 5, 5 8 7, 2 4 3 号明細書；同第 5, 5 7 6, 3 5 7 号明細書；同第 5, 4 5 8, 9 7 8 号明細書；同第 5, 3 7 6, 4 5 3 号明細書；および同第 5, 0 3 6, 1 3 5 号明細書は、エポキシ樹脂中へのリンをベースとする難燃性化合物の組込みを開示しており、これは次いで、アミノ架橋剤、例えば、ジシアンジアミド、スルファニルアミドなどで硬化される。

20

【 0 0 0 8 】

米国特許第 6, 7 3 3, 6 9 8 号明細書；同第 6, 7 4 0, 7 3 2 号明細書；同第 8, 4 0 4, 1 6 1 号明細書；および同第 8, 8 6 5, 8 6 2 号明細書は、エポキシ基と反応し、エポキシ樹脂のための架橋剤としての役割を果たすことができる、ヒドロキシアリールホスフィンオキシド難燃剤を開示している。代わりに、これらの化合物は、エポキシ樹脂への組込みの前に誘導体化することができ、例えば、フェノキシ基およびエピクロロヒドリンの間の反応は、有用なエポキシ官能化材料を提供する。

30

【 0 0 0 9 】

米国特許第 6, 4 0 3, 2 2 0 号明細書および米国特許第 6, 6 4 5, 6 3 1 号明細書は、プリント回路基板において有用な電気用積層体を調製するための一般プロセスを開示しており、このプロセスは、( 1 ) エポキシ含有配合物を、基板、例えば、グラスファイバーもしくは紙を含有する織布もしくは不織布繊維マット上に付着させるか、またはこれらへと含浸させ、この基板を、次いで、( 2 ) エポキシ配合物から溶媒を取り除くのに十分な温度で加熱し、任意選択でエポキシ配合物を部分的に硬化することを含む。この加熱ステップは、「B 段階処理」として公知であり、生成物は、「プレプレグ」として公知であり、これは「B 段階処理」の結果として、それに続く製造ステップにおいてより容易に取り扱われ、ここで( 3 ) プレプレグの 1 つもしくは複数のシートを積み重ねるか、または電気用積層体が望ましい場合、導電性材料、例えば、銅箔の 1 つもしくは複数のシートとの交代層においてレイアップし、高い温度および圧力で、樹脂を硬化し、積層体を形成するのに十分な時間プレスする。「B 段階処理」ステップのための一般的な温度は、1 分 ~ 1 5 分の範囲の時間で 9 0 ~ 2 1 0 であるが、他の温度および時間を使用することができる。

40

【 0 0 1 0 】

積層体の形成は、非常に厳格なプロセスであり得る。積層体、例えば、回路基板において見出されるものの調製において遭遇する 1 つの困難は、いくつかの硬化性樹脂組成物、

50

例えば、硬化性エポキシ組成物が、ストローク硬化試験によって観察されるように、180秒未満、時々、それより非常に短いゲル化時間、すなわち、プレプレグが部分的に硬化されたままであり、容易に取り扱われる期間を有することであり、これはプレプレグおよび最終積層体の生成を複雑化する。250秒超、例えば、300秒もしくはそれ以上のゲル化時間が非常により望ましい。いくつかのエポキシ樹脂配合物は、適正な取扱いが可能とするには容認できないほど速い速度で硬化する。同時係属の米国特許出願第13/455,414号明細書は、難燃剤としてもまた公知である特定のリン含有塩、例えば、ホスフィン酸の塩が、非常に低レベル、例えば、2重量%未満で使用されるとき、エポキシ組成物の硬化速度を遅延し得ることを開示している。当然ながら、当業者は商業的および品質の理由のために硬化時間を過度に延長したくない。

10

#### 【0011】

リン含有酸および塩に由来する他の難燃剤は公知である。例えば、同時係属の米国特許出願第14/337,500号明細書および同第14/592,472号明細書は、特定のアルキルホスホン酸金属塩、例えば、アルミニウム塩、カルシウム塩、亜鉛塩などを、200を超えて温度で加熱することによって得られる生成物が400超の温度で熱に安定的であり、ポリマー組成物上に容易に組み込まれて、優れた難燃特性を実現することを開示している。これらの高度に安定的および適合性の難燃剤は、硬化速度に対して無視できる影響を有する一方で、加工を妨げることなく、硬化または予備硬化した組成物から揮発または浸出することなしに、所望の物理的特性にマイナスの影響を与えることなしに、多くのエポキシおよび他の硬化性樹脂組成物に50重量%まで、およびしばしばそれ以上、例えば、55重量%または60重量%のレベルで複雑でない様式で加えることができることが見出された。特定の樹脂中のより高い濃度の難燃剤は、樹脂配合物、加工または付着方法、ならびに予備硬化および硬化樹脂の物理的特性によって可能である。これらの組成物は典型的にはハロゲン非含有であり、例えば、回路基板、および回路基板のためのプレプレグを含めた、高度に難燃性積層体、複合体などの調製において使用するのによく適している。

20

#### 【発明の概要】

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0012】

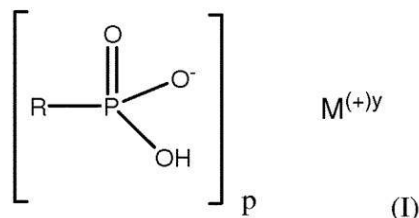
例えば、積層体、複合体などにおいて有用な難燃性樹脂組成物、および前記組成物から調製した物品を提供する。一実施形態は、

30

a) 硬化性樹脂、例えば、エポキシ樹脂、および

b) 1種もしくは複数種のホスホン酸塩、すなわち、式(I)の化合物

#### 【化1】



40

(式中、Rは、アルキル、アリアル、アルキルアリアルまたはアリアルアルキル基であり、pは、1~7、例えば、1~4、例えば、1、2、3または4の数であり、Mは、金属であり、yは、1~7、例えば、1~4、例えば、1、2、3または4、しばしば、2または3の数であり、それゆえM<sup>(+)y</sup>は、金属カチオンであり、式中、(+)yは、カチオンに形式上割り当てられた電荷を表す)を200もしくはそれ以上、例えば、220もしくはそれ以上の温度で、一般に、250もしくはそれ以上、例えば、250~400または260~360の温度で加熱することによって得られるリン含有難燃性材料

50

を含む、組成物に関する。

【 0 0 1 3 】

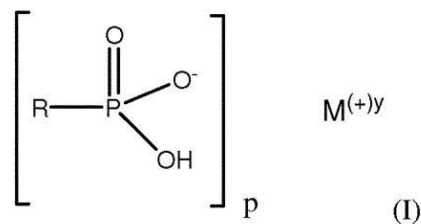
本発明のさらなる実施形態は、a) 硬化可能な樹脂、例えば、エポキシ樹脂、b) 上記の難燃剤、および c) 架橋剤を含む、硬化性組成物、例えば、ハロゲン非含有組成物（硬化性組成物は、d) 1 種もしくは複数のさらなる難燃剤、難燃性相乗剤および / または難燃性補助剤をさらに含む）；そこから生成した硬化エポキシ組成物、および組成物を含む物品、例えば、成形物品、積層体、複合体など、例えば、プリント回路基板の構成において有用なプレプレグ、ならびに前記プレプレグを含む回路基板を提供する。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 4 】

本組成物中で難燃剤 b) として有用な材料は、例えば、同時係属の米国特許出願第 1 4 / 3 3 7 , 5 0 0 号明細書および同第 1 4 / 5 9 2 , 4 7 2 号明細書において見出すことができ、材料を調製するための方法は、それらの中に見出すことができる。一般に、b) の難燃性材料は、1 種もしくは複数種のホスホン酸塩、すなわち、式 ( I ) の化合物

【化 2】



( 式中、R は、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアリールアルキル基であり、p は、1 ~ 7、例えば、1 ~ 4、例えば、1、2、3 または 4 の数であり、M は、金属であり、y は、1 ~ 7、例えば、1 ~ 4、例えば、1、2、3 または 4、しばしば、2 または 3 の数であり、それゆえ  $\text{M}^{(+y)}$  は、金属カチオンであり、式中、 $(+y)$  は、カチオンに形式上割り当てられた電荷を表す) を 2 0 0 もしくはそれ以上、例えば、2 2 0 、しばしば、2 5 0 もしくはそれ以上の温度で加熱することによって得られる。

【 0 0 1 5 】

式 ( I ) において、 $\text{M}^{(+y)}$  ( 式中、y は、1 である ) は、モノ - カチオン、例えば、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$  または  $\text{K}^+$  を表し、 $\text{M}^{(+y)}$  ( 式中、y は、2 である ) は、ジ - カチオン、例えば、 $\text{Mg}^{++}$ 、 $\text{Ca}^{++}$  または  $\text{Zn}^{++}$  などを表し、 $\text{M}^{(+y)}$  ( 式中、y は、3 である ) は、トリ - カチオン、例えば、 $\text{Al}^{+++}$  などを表す。有機金属種では普通にあることだが、式は理想化されており、出発材料は、特定の原子価が共有されている、例えば、単一の酸素アニオンが 2 個の金属カチオンの間で共有されているなどの、錯塩または塩を含み得る。典型的には、出発塩は、電荷が平衡しており、すなわち、式 ( I ) の化合物 ( 式中、 $p = y$  であり、例えば、 $\text{M}^{(+y)}$  が、 $\text{Na}^+$  であるとき、p は、1 であり、M が、 $\text{Al}^{+++}$  であるとき、p は、3 であるなど)。

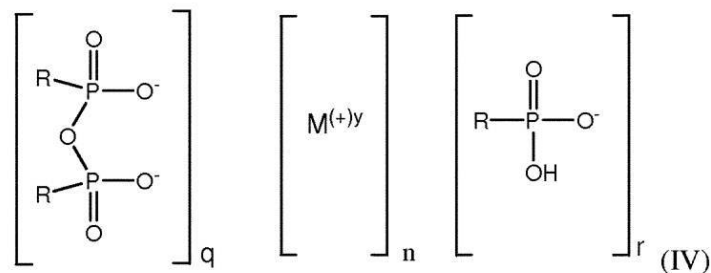
【 0 0 1 6 】

上記の難燃剤は、難燃剤となる基板中に組み込む前の、式 I のホスホン酸塩の熱変換によって得られる。例えば、米国特許出願第 1 4 / 3 3 7 , 5 0 0 号明細書において示すように、式 ( I ) の塩は高温でそれら自体は安定的ではなく、高温でポリマー中に直接式 ( I ) の化合物を組み込む試みは、ダメージ、例えば、ポリマーの分解および物理的特性の喪失をもたらし得る。

【 0 0 1 7 】

理論に束縛されるものではないが、分析データは、式 ( I ) の化合物を列挙した温度で加熱することによって生じる材料が、化合物、または化合物の混合物を含むことを示唆し、これらの 1 つもしくは複数は、実験式 ( I V ) によって一般的に表され则认为られ、

## 【化 3】



10

式中、RおよびMは、式(I)について定義通りであり、qは、1～7、例えば、1、2または3の数であり、rは、0～5、例えば、0、1または2、しばしば、0または1の数であり、yは、1～7、例えば、1～4、例えば、1、2、3、または4の数であり、nは、1または2であり、ただし、 $2(q) + r = n(y)$ である。複数種の化合物が典型的には、このように生じた材料中に存在すると考えられる。

## 【0018】

式(I)のホスホン酸塩は公知であり、これらの調製のための様々な方法は当技術分野で記載されている。例えば、米国特許出願公開第2006/0138391号明細書は、式(I)の化合物を開示しており、ここでRは、水素、 $\text{C}_{1-18}$ アルキル、 $\text{C}_{5-6}$ シクロアルキル、 $\text{C}_{2-6}$ アルケニル、 $\text{C}_{6-10}$ アリール、または $\text{C}_{7-11}$ アラルキルであり、ここでアルキル、アルケニル、アリール、もしくはアラルキルは、非置換であるか、またはハロゲン、ヒドロキシル、アミノ、 $\text{C}_{1-4}$ アルキルアミノ、ジ- $\text{C}_{1-4}$ アルキルアミノ、 $\text{C}_{1-4}$ アルコキシ、カルボキシもしくは $\text{C}_{2-5}$ アルコキシカルボニルで置換されていてもよく、Mは、例えば、周期律表のIA、IB、IIA、IIB、IIIA、IVA、VAまたはVII族、例えば、Li、K、Na、Mg、Ca、Ba、Zn、Ge、B、Al、Cu、Fe、SnまたはSbなどから選択することができる。米国特許出願公開第2006/0138391号明細書において、上記の式(I)に対応する化合物のどれも200℃超で加熱されなかったか、または高温でポリマー樹脂中に調合されなかったことを留意されたい。

20

30

## 【0019】

本発明の一部の実施形態では、式(I)の塩は、Rが、 $\text{C}_{1-12}$ アルキル、 $\text{C}_{6-10}$ アリール、 $\text{C}_{7-18}$ アルキルアリール、または $\text{C}_{7-18}$ アリールアルキル基であり、前記基が、米国特許出願公開第2006/0138391号明細書に記載されているようにさらに置換されているが、しばしば、Rが、非置換 $\text{C}_{1-12}$ アルキル、 $\text{C}_{6-10}$ アリール、 $\text{C}_{7-18}$ アルキルアリール、または $\text{C}_{7-18}$ アリールアルキルである化合物を含む。例えば、Rは、置換または非置換、典型的には、非置換 $\text{C}_{1-6}$ アルキル、 $\text{C}_6$ アリール、 $\text{C}_{7-10}$ アルキルアリール、または $\text{C}_{7-12}$ アリールアルキル、例えば、 $\text{C}_{1-4}$ アルキル、 $\text{C}_6$ アリール、 $\text{C}_{7-19}$ アルキルアリール、または $\text{C}_{7-10}$ アリールアルキルである。

40

## 【0020】

本発明の最も一般の実施形態では、 $\text{M}^{(+)}_y$ は、殆ど任意の金属カチオンであり得る一方、Mは一般に、Li、K、Na、Mg、Ca、Ba、Zn、Zr、Ge、B、Al、Si、Ti、Cu、Fe、SnまたはSb、例えば、Li、K、Na、Mg、Ca、Ba、Zn、Zr、B、Al、Si、Ti、SnまたはSbから選択され、多くの実施形態では、Mは、Li、K、Na、Mg、Ca、Ba、Zn、Zr、B、Al、SnまたはSbであり、ある特定の実施形態では、Mは、Al、ZnまたはCaである。例えば、Mが、AlまたはCaであるとき、優れた結果が達成される。

## 【0021】

Rはアルキルとして、特定の数の炭素を有する直鎖または分岐鎖アルキル基であり、例

50

えば、枝分かれしていないアルキ、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、および枝分かれしていないアルキル、例えば、イソプロピル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、エチルヘキシル、t-オクチルなどを含む。例えば、Rはアルキルとして、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチ、t-ブチルであり、しばしば、Rは、メチル、エチル、プロピルまたはイソプロピル、例えば、メチルである。

#### 【0022】

典型的には、Rが、アリールであるとき、これはフェニルまたはナフチル、例えば、フェニルである。アルキルアリールとしてのRの例は、1個もしくは複数のアルキル基、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチ、t-ブチルから選択される基で置換されているフェニルを含む。アリールアルキルとしてのRの例は、例えば、ベンジル、フェネチル、スチリル、クミル、フェンプロピルなどを含む。

10

#### 【0023】

一実施形態では、Rは、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、フェニルまたはベンジル、例えば、メチルまたはフェニルである。

#### 【0024】

ある特定の実施形態では、例えば、出発材料は、1種もしくは複数の式(I)の化合物であり、ここでRは、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ベンジルまたはフェニルであり、Mは、Al、ZnまたはCaであり、pは、2または3である。1つの特定の実施形態では、Rは、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、またはフェニルであり、p=3であり、Mは、Alである。別の特定の実施形態では、Rは、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、またはフェニルであり、p=2であり、Mは、ZnまたはCa、例えば、Caである。

20

#### 【0025】

典型的には、上記のような式(I)の化合物の熱処理は、複数種の化合物を含む材料を生じさせ、これらの少なくとも1つは、実験式(IV)およびその複雑な脱水物によって一般的に表されると考えられる。有機金属種では普通にあることだが、式(IV)は理想化され、生成物は、ポリマー塩、錯塩、特定の原子価が共有されている塩などを含み得る。

30

#### 【0026】

例えば、Mが、アルミニウムであるとき、すなわち、式(I)の化合物(式中、Mは、Alである)が、本発明によって加熱されるとき、元素分析は、実験式(IV)を有する生成物(式中、qは、1であり、rは、1であり、nは、1であり、yは、3である)の形成を示唆する。

#### 【0027】

1個のR基および1種の金属が存在する式(I)の化合物から形成されるとき、少なくとも1種の式(IV)の化合物を含む化合物の混合物が典型的には形成され、ここで前記混合物および前記化合物または式(IV)の化合物は、1個のR基および1種の金属を含む。本発明の一部の実施形態では、難燃性材料は、化合物の混合物を含み、ここで複数個のR基および/もしくは複数種の金属が存在し、複数個のR基および/もしくは複数種の金属を含む式(IV)の化合物の混合物が存在する。複数個のR基および/もしくは複数種の金属を含有する化合物を含む本発明の難燃剤は、様々な方法で形成することができる。

40

#### 【0028】

中間の塩錯体方法と称することができる第1の方法において、1種もしくは複数のホスホン酸化合物を、1種もしくは複数の適当な金属化合物で処理し、式(I)に対応する中間の塩錯体が得られ、この錯体は、Rおよび/もしくはMについて複数の値を含む。しばしば、金属、または中間の塩錯体の形成において使用される金属の少なくとも1つは、二

50



座または多座の金属であり、複数種の中間の錯体が形成し得る。次いで、この塩錯体を、上記のように熱処理して、

a) 複数個の R 基および / もしくは複数個の M 基を有する少なくとも 1 種の式 ( I V ) に対応する化合物、ならびに / または

b) 存在する式 ( I V ) に対応する化合物の混合物であって、異なる R 基および / または異なる M 基を有する化合物を含む前記混合物

を含む、難燃性材料が得られる。

【 0 0 2 9 】

代わりに、密接な塩混合物方法と称することができる第 2 の方法において、2 種もしくはそれ以上の式 ( I ) の金属ホスホン酸塩は一緒になって、R および / もしくは M について異なる値を有する塩を含む密接な塩混合物を形成する。次いで、この混合物は、上記の熱処理に供され、

a) 複数個の R 基および / もしくは複数個の M 基を有する少なくとも 1 種の式 ( I V ) に対応する化合物、ならびに / または

b) 存在する式 ( I V ) に対応する化合物の混合物であって、異なる R 基および / または異なる M 基を有する化合物を含む前記混合物

を含む、難燃性材料が得られる。

【 0 0 3 0 】

R および / もしくは M について複数の値を有する式 ( I V ) の化合物を含む本発明の難燃性材料を得るための第 3 の方法は、上記のような R および / もしくは M について異なる値を有することによって異なる 2 種もしくはそれ以上の個々の式 ( I ) の金属ホスホン酸塩を別々に加熱し、2 種もしくはそれ以上の本発明の難燃性材料を別々に得て、これをそれに続いて一緒に混合して、ブレンドされた難燃性組成物を形成させることを含む。

【 0 0 3 1 】

前述の 3 つのプロセス、すなわち、中間の塩錯体方法、密接な塩混合物方法、および別々に得られた難燃性材料のブレンドによって得られる混合物の正確な組成は、同じホスホン酸化合物および金属から出発するときでさえ、一般に異なる。このように、異なる方法の生成物についての物理的特徴、安定性、混合性および性能における差異に一般に遭遇する。

【 0 0 3 2 】

本発明の多くの実施形態では、硬化性樹脂組成物は、上記のような成分 b ) のものに加えて難燃剤、ならびに相乗剤、補助剤および他の一般の添加物を含む。

【 0 0 3 3 】

ある特定の実施形態では、成分 a ) の硬化性樹脂は、エポキシ樹脂であり、例えば、エポキシ樹脂材料は、複数個の 1 , 2 - エポキシ基を有する任意の飽和または不飽和の脂肪族、脂環式、芳香族または複素環式化合物であり得る。これらの多くの例は、Epoxy Resins Chemistry and Technology, Second Edition edited by Clayton A. May (Marcel Dekker, Inc. New York, 1988)、Chemistry and Technology of Epoxy Resins edited by B. Ellis (Blackie Academic & Professional, Glasgow, 1993)、Handbook of Epoxy Resins by H. E. Lee and K. Neville (McGraw Hill, New York, 1967)、および欧州特許出願公開第 1 1 1 6 7 7 4 A 2 号明細書に記載されている。複数種のエポキシ樹脂が存在し得る。

【 0 0 3 4 】

適切なエポキシ樹脂には、これらに限定されないが、ビスフェノールおよびポリフェノール、例えば、ビスフェノール A、テトラメチルビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S、テトラキスフェニルオールエタン、レソルシノール、4 , 4 ' - ビフェニル、ジヒドロキシナフチレンをベースとするエポキシ樹脂 ; ならびにノボラック、例

10

20

30

40

50

えば、フェノール：ホルムアルデヒドノボラック、クレゾール：ホルムアルデヒドノボラック、ビスフェノール A ノボラック、ピフェニル - 、トルエン - 、キシレン、もしくはメシチレン - 修飾フェノール：ホルムアルデヒドノボラック、アミノトリアジンノボラック樹脂に由来するエポキシ樹脂；ならびに p - アミノフェノールおよびシアヌル酸に由来する複素環式エポキシ樹脂が含まれる。さらに、1, 4 - ブタンジオール、グリセロール、およびジシクロペンタジエン骨格に由来する脂肪族エポキシ樹脂が適切である。複素環式エポキシ化合物の例は、ジグリシジルヒダントインまたはイソシアヌル酸トリグリシジルである。多くの他の適切なエポキシ樹脂系が利用可能であり、当業者によって適当であるとまた認識される。例えば、リン部分を含むエポキシ樹脂は公知であり、本発明の一部の実施形態において使用し得る。リン含有部分を含むエポキシ化合物は、例えば、アルキル、アルケニル、芳香族およびベンジルジグリシジルホスホネート、ホスフェートおよびチオホスフェート、トリグリシジルおよびトリス - アルキルグリシジルホスフェート、DOP をベースとするエポキシ樹脂などを含み、これらの多くは、米国特許第 5, 376, 453 号明細書において見出すことができる。

#### 【0035】

一部の実施形態では、リン難燃性部分を含むエポキシ樹脂が存在し得る。このような場合、成分 b) についてより低い濃度の上記の難燃性材料を、所望の難燃性を達成するために必要とし得る。

#### 【0036】

例えば、米国特許第 6, 403, 220 号明細書および米国特許第 6, 645, 631 号明細書は、有用なリン含有エポキシ樹脂を開示しており、これらの多くは、エポキシ樹脂、例えば、エポキシノボラック、ジシクロペンタジエンフェノールエポキシノボラック；テトラフェノールエタンのグリシジル；ビスフェノール - A のジグリシジリエーテル；またはビスフェノール - F のジグリシジリエーテルなどと、リン元素含有化合物、例えば、ホスフィット、ホスフィン酸、または化合物、例えば、9, 10 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナントレン - 10 - オキシド；10 - (2', 5' - ジヒドロキシフェニル) - 9, 10 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナントレン - 10 - オキシド；ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキシド；トリス(2 - ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキシド；ジメチル - 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - フェニルメチルホスホネート；トリス(2 - ヒドロキシ - 4 / 5 - メチルフェニル)ホスフィンオキシド；トリス(4 - ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキシド、ビス(2 - ヒドロキシフェニル)フェニルホスフィンオキシド、ビス(2 - ヒドロキシフェニル)フェニルホスフィネート、トリス(2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル)ホスフィンオキシド；アミノ官能性化合物、例えば、ビス(4 - アミノフェニル)フェニルホスフェートなどとの反応によって得られる、リン難燃性部分を含む。

#### 【0037】

例えば、(2 - ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキシドまたは他の同様の材料と、グリシジルまたはポリグリシジリエーテル、エピハロヒドリンなどとの反応によって得られる、ヒドロキシアリールホスフィンオキシド難燃剤を含む有用なエポキシ樹脂の例はまた、米国特許第 6, 733, 698 号明細書；同第 8, 404, 161 号明細書；および同第 8, 865, 862 号明細書において開示されている。

#### 【0038】

本発明において有用な樹脂の他の例は、国際公開第 99 / 00451 号パンフレットおよび米国特許第 5, 112, 931 号明細書に記載されているもの、例えば、少なくとも 2 個のエポキシ基を含有するエポキシ化合物および連鎖延長剤の反応生成物であるエポキシ樹脂、例えば、エポキシ - ポリイソシアネート付加体またはエポキシ末端ポリオキサゾリドンを含む。連鎖延長剤としてのイソシアネート化合物は、例えば、MDI、TDI などを含む。

#### 【0039】

エポキシ樹脂を使用するとき、1 分子当たり平均 1 個超、好ましくは、少なくとも 1 .

10

20

30

40

50

8 個、より好ましくは、少なくとも 2 個のエポキシ基を有するものを使用することが一般に有利である。本発明の多くの実施形態では、エポキシ樹脂 (a) は、非ハロゲン化エポキシ樹脂材料である。

【0040】

多くの実施形態では、組成物は、アルキル脂肪族置換基を有さないか、または低量のアルキル脂肪族置換基を有する、非ハロゲン化リン元素非含有エポキシ樹脂、例えば、フェノールノボラックのグリシジルエーテル、またはビスフェノール - F のグリシジルエーテル、ビスフェノール - S、ビスフェノール - A のグリシジルエーテル、またはフルオレン 9 - ビスフェニルのジヒドロキシルエーテル；またはトリスエポキシ、またはジシクロペンタジエン修飾フェノールエポキシ樹脂、またはこれらの混合物を含む。

10

【0041】

例えば、エポキシ樹脂は、エポキシノボラック樹脂 (エポキシ化ノボラック樹脂と称されることがあり、エポキシフェノールノボラック樹脂およびエポキシクレゾールノボラック樹脂の両方を包含することを意図する用語) であり、これは容易に商業的に利用可能である。例えば、1 分子当たり少なくとも 2 . 5 個のエポキシ基を有するノボラックエポキシ樹脂。

【0042】

一般に、エポキシ樹脂 (a) は、30 重量% ~ 95 重量% の量で使用される。複数種のエポキシ樹脂が、組成物中に存在し得る。

【0043】

20

エポキシ樹脂以外の樹脂を、一般に複合体および積層体の生成において、ならびに回路基板およびプレプレグの生成において、上記のものと類似の様式でを使用することができる。エポキシ樹脂とのブレンドの部分として、またはエポキシ樹脂の非存在下でを使用することができる多くのこのような樹脂は当技術分野において公知である。したがって、本発明のある特定の実施形態は、上記のエポキシ樹脂の存在下で、または非存在下で、難燃剤 b) および 1 種もしくは複数のベース樹脂を含む樹脂組成物；プレプレグおよび積層体材料、例えば、電気用積層体の製造におけるこのような組成物の使用；ならびにこのように製造されたプレプレグおよび積層体を提供する。これらの非エポキシ樹脂は、厳密な物理的、熱的および電気的な必要条件を伴う非常に過酷な用途において見出されることが多い。このような樹脂の非限定的例は、シアネート樹脂、ビスマレイミド樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、フラン樹脂、キシレンホルムアルデヒド樹脂、ケトンホルムアルデヒド樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アニリン樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フタル酸ジアリル樹脂、トリアリルシアネート樹脂、トリアジン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ヘンゾシクロブテン樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、シリコーン樹脂およびその任意の組合せまたは混合物を含む。

30

【0044】

本発明の硬化性樹脂配合物は典型的には、ハードナー、架橋剤または硬化剤を含む。例えば、エポキシ樹脂は、標準的なハードナー、例えば、ジシアンジアミドおよび 2 - メチルイミダゾールの組合せで硬化させることができる。用語「ハードナー」、「架橋剤」、および「硬化剤」は、当技術分野で互換的に使用されることが多く、本明細書において使用する場合、加熱によって架橋剤、例えば、フェノール架橋剤を形成する材料または化合物をまた包含する。同様に、用語「触媒」は、硬化性エポキシ樹脂と関連して使用されるように、用語「促進剤」と互換的に使用される。

40

【0045】

本発明において架橋剤として有用な材料は、少なくとも 2 個の官能基を有するフェノール橋かけ剤を含み、エポキシ基と反応することができる少なくとも 2 個のフェノール - OH (ヒドロキシル基) を有するポリマーまたはモノマーである化合物を含む。例えば、本発明において有用なヒドロキシアリールハードナーには、これらに限定されないが、フェノールまたはアルキル - 置換フェノールとホルムアルデヒドとの反応から得られるフェノール樹脂、例えば、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、およびレゾールが含

50

まれる。モノマーのヒドロキシアリール架橋剤は、3, 4, 5 - トリヒドロキシ安息香酸（没食子酸としてもまた公知である）もしくはその誘導体、またはピロガロール（1, 2, 3 - トリヒドロキシベンゾールとしてもまた公知である）、または1, 2, 4 - トリヒドロキシベンゾール（ヒドロキシヒドロキノンとしてもまた公知である）；1, 8, 9 - トリヒドロキシアントラセン、1, 2, 10 - トリヒドロキシアントラセン；2, 4, 5 - トリヒドロキシピリミジン；トリス（ヒドロキシフェニル）メタン；テトラフェノールエタンなどを含む。

#### 【0046】

多くの架橋剤は、特定のエポキシ樹脂、例えば、上記のノボラックの調製においてまた使用される化合物、ならびに米国特許第6, 403, 220号明細書；米国特許第6, 645, 631号明細書；同第6, 733, 698号明細書；同第8, 404, 161号明細書；および同第8, 865, 862号明細書において記載されているようなエポキシ樹脂へと変換することができる架橋剤として有用なリン含有化合物である。

#### 【0047】

他の有用な硬化剤は、アミン、およびアミンに由来する化合物を含む。アミンハードナーには、これらに限定されないが、アルキルアミン、アリールアミン、アミド、ビグアニド誘導体、メラミンおよびグアナミン誘導体、イミダゾール、ポリアミド、ポリアミドアミン、イミダゾリン、芳香脂肪族アミン、ポリアミン、例えば、ポリエーテルアミンなどが含まれる。アミンまたはアミンに由来する硬化剤の例は、ジシアンジアミド、置換ジシアンジアミド、m - フェニレンジアミン、メチレン - ジアニリン、ジアミノジフェニルスルホン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、スルファニルアミド、2, 4 - ジアミノ - 6 - フェニル - 1, 3, 5 トリアジン、ビスマレイン酸トリアジン、シアン酸エステル、例えば、ジシクロペンタジエニルビスフェノールのジシアネート、ビスフェノール - A のジシアネート、イソシアネート、例えば、当技術分野、例えば、国際公開第99 / 00451号パンフレットにおいて見出されるようなMDI、TDIなどを含む。

#### 【0048】

エポキシ樹脂はまた、ルイス酸を伴うアミンが関与する組合せの作用によって硬化し得る。窒素含有ハードナーとルイス酸との組合せは、複素環式第二級および第三級アミンを含み、ルイス酸は、亜鉛、スズ、ケイ素、アルミニウム、ホウ素、および鉄の酸化物および水酸化物を含む。

#### 【0049】

加熱によって橋かけ剤を形成する化合物の例は、ベンゾオキサジン、およびベンゾオキサジンの誘導体を含む。例は、フェノールフタレインのベンゾオキサジン、ビスフェノール - A のベンゾオキサジン、ビスフェノール - F のベンゾオキサジン、フェノールノボラックのベンゾオキサジンなどを含む。

#### 【0050】

他の硬化剤は、カルボン酸および無水物、アミノ - ホルムアルデヒド樹脂、およびアミン - ホウ素錯体を含む。有用である多くのタイプの硬化剤は、任意の基礎的なエポキシ樹脂に関するテキストにおいて見出すことができ、例えば、無水物、例えば、カルボン酸無水物、スチレン無水マレイン酸コポリマー、メチルシクロペンタジエンの無水マレイン酸付加体など；カルボン酸、例えば、サリチル酸、フタル酸などを含む。

#### 【0051】

多くの実施形態では、硬化剤は、フェノール架橋剤、例えば、ノボラック化合物または樹脂、またはアミンもしくはアミン誘導体、例えば、ジシアンジアミド、置換ジシアンジアミド、芳香族ジアミンまたはシアン酸エステルを含む。

#### 【0052】

適当な量の硬化剤と共に樹脂、例えば、エポキシ樹脂を配合することは、十分に当業者の能力の範囲内にある。例えば、エポキシ樹脂組成物中の硬化剤は、ヒドロキシ官能性架橋剤、例えば、ノボラック樹脂などでよく、組成物は、エポキシ樹脂を硬化させるために必要とされるヒドロキシ基の化学量論量の50 ~ 150 %を含む。一部の実施形態では、

10

20

30

40

50

架橋剤の量は、エポキシ樹脂を硬化させるために必要とされるヒドロキシ基の化学量論量の80～125%である。一部の実施形態では、硬化剤は、ジアミン、ポリアミン、ジシアンジアミドまたは置換ジシアンジアミドでよく、組成物は、エポキシ樹脂を硬化させるために必要とされる反応性窒素基の化学量論量の50～150%、例えば、80～125%を含む。同じプリンシパルは他の架橋材料に当てはまり、これらの複数を使用し得る。

【0053】

アミン触媒と、ルイス酸、特に、ホウ素化合物、例えば、 $\text{BF}_3$ 、ホウ酸およびその誘導体との組合せは、例えば、エポキシ樹脂の硬化において長く使用されてきており、これらの使用のための方法は、当技術分野、例えば、米国特許第6,645,631号明細書において容易に見出される。

10

【0054】

硬化性樹脂組成物は、複合体材料および物品、例えば、積層体の調製において使用される。このような用途の具体例は、エポキシ樹脂が広範に使用されてきたプリント回路基板（プリント配線基板、PWB）において使用される電気用積層体の生成においてである。

【0055】

例えば、上記のように、米国特許第6,403,220号明細書および米国特許第6,645,631号明細書は、電気用積層体を調製するためのプロセスを記載しており、ここで（1）エポキシ含有配合物を、基板に付着させるか、または含浸させ、この基板を、次いで、（2）加熱して、エポキシ配合物中の溶媒を取り除き、任意選択でエポキシ配合物を部分的に硬化し、プレプレグを形成させ、それに続いて（3）プレプレグの1つもしくは複数のシートを、導電性材料、例えば、銅箔の1つもしくは複数のシートとの交代層において積み重ね、高い温度および圧力で樹脂を完全に硬化し、積層体を形成させるのに十分な時間プレスする。プレプレグを生成するステップ（2）の加熱プロセスは「B段階処理」として公知であり、典型的には90～210の温度で1分～15分の範囲の時間行われる。他の温度および時間を使用することがある。

20

【0056】

これらの積層体、および多くの他の用途のための典型的な必要条件は、耐燃性、および標準的な「アンダーライター実験室」試験法UL94におけるV-0の耐火性レベルである。本発明のエポキシ樹脂組成物は、ハロゲン含有化合物、例えば、テトラプロモビスフェノールAを使用することなくこれらの必要条件を満たすことができる。

30

【0057】

上記の積層体の調製において当技術分野で遭遇する1つの困難は、いくつかの硬化性エポキシ組成物が、ストローク硬化試験によって観察するような、180秒より短い、時には、180秒より非常に短いゲル化時間を有することであり、これは、積層体の形成におけるプレプレグの生成を複雑化する。180秒超、例えば、250秒、例えば、300秒もしくはそれ以上のゲル化時間がより望ましく、本発明を使用して容易に得られる。

【0058】

多くのエポキシ樹脂組成物を含めた本発明の樹脂組成物は、樹脂の硬化時間を加速または遅延させることなしに、主に必要な難燃性を実現する成分b)の難燃剤の能力によって、難燃性についての厳密な必要条件を伴う積層体、例えば、電気用積層体、およびこれらの製造において使用されるプレプレグの生成によく適している。これによって、当業者は、予想外に短い作業ウィンドウの障害を伴わずに、または硬化樹脂下で、一貫性がある制御可能な加工条件下でプレプレグを調製することが可能となる。本難燃剤はまた高温を含めた要求の厳しい条件下で安定的であり、硬化樹脂の物理的特性に対する無視できるマイナスの影響を示す。

40

【0059】

したがって、本発明のある特定の実施形態は、積層体の調製において有用な樹脂組成物、およびしたがって、調製された積層体に関する。特定の実施形態は、電気用積層体の調製において有用な樹脂組成物、例えば、エポキシ樹脂組成物、前記樹脂組成物を使用した積層体を調製するプロセス、樹脂組成物を使用して形成されるプレプレグ、ならびにそれ

50

から生成される電気用積層体、例えば、繊維強化材および本発明のエポキシ含有マトリックス樹脂から調製した電気用積層体、ならびに例えば、織布もしくは不織布繊維マット、例えば、グラスファイバーまたは紙を含む基板、本発明の硬化、半硬化、もしくは非硬化樹脂組成物を含むプレプレグに関する。

【0060】

他のより一般の実施形態は、樹脂の硬化時間またはゲル化時間に対するより大きな制御を可能とする難燃性エポキシ組成物に関する。

【0061】

樹脂組成物中の難燃剤 b) の濃度は当然ながら、難燃剤、エポキシ樹脂および最終組成物に見出される他の成分の正確な化学組成によって決まる。例えば、難燃剤 b) は、最終組成物の総重量に対して 1 ~ 60 重量%、例えば、1 ~ 55 重量%、1 ~ 50 重量%、1 ~ 35 重量% の濃度で存在し得るが、60 % 超の濃度が可能である。典型的には、少なくとも 2 % の難燃剤 b)、例えば、3 % もしくはそれ以上、5 % もしくはそれ以上、10 % もしくはそれ以上、15 % もしくはそれ以上、20 % もしくはそれ以上または 25 % もしくはそれ以上が存在する。多くの実施形態では、難燃剤 b) は、45 % までの量で存在し、一方、他の実施形態では、本発明の難燃剤の量は、ポリマー組成物の 40 % もしくはそれ以下、例えば、35 % もしくはそれ以下、または 30 % もしくはそれ以下である。明らかに、他の難燃剤または難燃性相乗剤と組み合わせで使用されるとき、より少ない難燃剤 b) を必要とするはずである。

【0062】

多くの実施形態では、本発明による組成物は、a) 硬化性樹脂、b) 上記の式 (I) のホスホン酸塩の 1 つもしくは複数を加熱することによって得られるリン含有難燃性材料、(c) 硬化剤、ならびに (d) 1 種もしくは複数のさらなる難燃剤、相乗剤、および/または難燃性補助剤を含む。

【0063】

他の難燃剤、相乗剤または補助剤は、組成物の加工および物理的特性において所望の改善を実現する量で存在し得る。いくつかの組成物において、少量のみの成分 c) が必要であり、例えば、組成物の全重量に対して 1 %、2 %、3 %、4 % または 5 %、他の実施形態では、10 %、15 %、20 %、25 % もしくはそれ以上を用いてもよい。

【0064】

例えば、本発明の難燃性ポリマー組成物は、他の難燃剤、例えば、アルキルまたはアリーールホスフィンオキシド難燃剤、アルキルまたはアリーールホスフェート難燃剤、アルキルまたはアリーールホスホネート、アルキルまたはアリーールホスフィネート、およびアルキルまたはアリーールホスフィン酸の塩、例えば、トリス (ジアルキルホスフィン酸) アルミニウム、例えば、トリス (ジエチルホスフィン酸) アルミニウムを含み得る。一部の実施形態では、ハロゲン化難燃剤がまた存在し得るが、本発明の大部分の実施形態では、ハロゲン化難燃剤は、除外される。

【0065】

例えば、本発明の難燃性樹脂組成物は、カーボンブラック、グラファイト、カーボンナノチューブ、シリコーン；ポリフェニレンエーテル (PPE)、ホスフィンオキシドおよびポリホスフィンオキシド、例えば、ベンジルホスフィンオキシド、ポリベンジルホスフィンオキシドなど；これらに限定されないが、メラム、メレム、メロン、シアヌル酸メラミン、ホウ酸メラミン、リン酸メラミン、メラミン金属ホスフェートなどの、メラミン、メラミン塩、メラミン誘導体および縮合物；粘土、金属塩、例えば、水酸化物、酸化物、水和酸化物、ホウ酸塩、炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、次亜リン酸塩、ホスフィニット、ケイ酸塩、混合金属塩など、例えば、タルクおよび他のケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、アルミノケイ酸塩、中空管としてのアルミノケイ酸塩 (DRAGONITE)、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、ハロイサイトまたはリン酸ホウ素、モリブデン酸カ

ルシウム、剥離バーミキュライト、スズ酸亜鉛、ヒドロキシルスズ酸亜鉛、硫化亜鉛およびホウ酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛（K E M G A R D 9 1 1 A / B）、リン酸亜鉛（K E M G A R D 9 8 1）、酸化マグネシウムもしくは水酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化アルミニウム水酸化物（ペーマイト）、アルミニウム三水和物、シリカ、酸化スズ、酸化アンチモン（I I IおよびV）ならびに水和酸化物、酸化チタン、ならびに酸化亜鉛または水和酸化物、酸化ジルコニウムおよび／または水酸化ジルコニウムなどを含めた無機化合物

から選択される１種もしくは複数の材料をさらに含み得る。

#### 【 0 0 6 6 】

他に特定しない限り、本出願の文脈では、用語「リン酸」は、「リン酸塩」中、例えば、金属リン酸塩、メラミンリン酸塩、メラミン金属ホスフェートなど中の成分として使用されるとき、リン酸、リン酸水素、リン酸二水素、ピロリン酸、ポリリン酸、またはリン酸縮合生成物のアニオンもしくはポリアニオンを指す。

10

#### 【 0 0 6 7 】

同様に、他に特定しない限り、本出願の文脈では、用語「亜リン酸」は、「亜リン酸塩」中、例えば、金属亜リン酸塩など中の成分として使用されるとき、亜リン酸または亜リン酸水素を指す。

#### 【 0 0 6 8 】

一部の特定の実施形態では、難燃性ポリマー組成物は、１種もしくは複数の相乗剤または難燃性補助剤、例えば、メラミン、メラミン塩、メラム、ホスフィンオキシドおよびポリホスフィンオキシド、金属塩、例えば、水酸化物、酸化物、水和酸化物、ホウ酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、ケイ酸塩など、例えば、亜リン酸水素アルミニウム、メラミン金属ホスフェート、例えば、メラミン金属ホスフェートを含み、ここで金属は、アルミニウム、マグネシウムまたは亜鉛を含む。特定の実施形態では、１種もしくは複数のさらなる難燃剤、相乗剤または難燃性補助剤は、トリス（ジアルキルホスフィン酸）アルミニウム、例えば、トリス（ジエチルホスフィン酸）アルミニウム、亜リン酸水素アルミニウム、メチレン - ジフェニルホスフィンオキシド - 置換ポリアリールエーテル、キシリレンビス（ジフェニルホスフィンオキシド）、4, 4' - ビス（ジフェニルホスフィニルメチル） - 1, 1' - ビフェニル、エチレンビス - 1, 2 - ビス - （9, 10 - ジヒドロ - 9 - オキシ - 10 - ホスファフェナントレン - 10 - オキシド）エタン、メレム、またはジメラミン亜鉛ピロホスフェートを含む。

20

30

#### 【 0 0 6 9 】

存在するとき、さらなる難燃剤、相乗剤または補助剤d)は、さらなる難燃剤、相乗剤および補助剤の総重量に対して難燃剤b)の重量によって100:1~1:100の範囲で存在する。さらなる難燃剤、相乗剤または補助剤によって、さらなる難燃剤、相乗剤および／または補助剤に対して難燃剤b)の重量によって10:1~1:10の範囲を使用して優れた結果を得ることができ、例えば、7:1~1:7、6:1~1:6、4:1~1:4、3:1~1:3および2:1~1:2の範囲の重量比を良好な利益のために使用する。

#### 【 0 0 7 0 】

40

本発明の難燃性樹脂組成物はまた典型的には、安定剤、充填剤、強化剤、乳化剤、色素、染料、蛍光増白剤、帯電防止剤、ドリップ防止剤など、例えば、PTFE、紫外線吸収剤、ヒドロタルサイト、金属酸化物、ボレート、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩などの材料を含めた、一般の安定剤、または当技術分野で頻繁に遭遇する他の添加物の１つもしくは複数を含む。

#### 【 0 0 7 1 】

存在し得る充填剤および強化剤は、例えば、グラスファイバー、ガラス布帛、ガラスマット、ミルドグラスファイバー、ガラスビーズ（中実または中空）、金属化合物および粘土、例えば、炭酸カルシウム、シリケート、グラスファイバー、タルク、カオリン、ベントナイト、雲母、硫酸バリウム、金属酸化物および水酸化物、カーボンブラック、グラフ

50

アイト、ケイ灰石、シリカ、シリコンカーバイドウィスカーなどを含む。これらの材料の多くは、標準的な工業テキスト、例えば、the Encyclopedia of Materials Science and Engineering, Vol. #3, pp. 1745 - 1759, MIT Press, Cambridge, Mass. (1986)に記載されている。一部の実施形態では、充填剤の組合せを使用し得る。

#### 【0072】

充填剤または強化材が最終組成物の重量に対して50重量%超の濃度で存在する配合物を含めて、このような充填剤および強化剤は、相対的に高濃度で存在し得ることが多い。より典型的には、充填剤および強化剤は、総ポリマー組成物の重量に対して、5~50重量%、例えば、10~40重量%または15~30重量%で存在する。プリント配線基板のためのプレプレグおよび積層体において、強化剤、例えば、ガラス布帛は、それに対して組成物が付着される基板であり得、一部の実施形態では、強化剤は、最終複合体の大部分を占める。

10

#### 【0073】

樹脂組成物は、当業者には周知の技術によって成分を合わせることによって調製される。不活性溶媒を組成物の調製において使用してもよく、組成物を基板へ付着するか、またはモールド中に導入するとき、組成物中に存在し得る。硬化は、例えば、組成物を加熱することによって一般の様式で達成される。一部の実施形態では、硬化触媒は、硬化の間に組成物中に存在する。

#### 【実施例】

20

#### 【0074】

難燃性樹脂組成物は、当技術分野において公知の方法またはその変形形態を使用して調製し、当技術分野において公知の手順、例えば、米国特許第6,403,220号明細書および同第6,645,631号明細書と一般的に類似した様式でプレプレグおよび積層体の調製において使用することができる。

#### 【0075】

##### 一般例

1種もしくは複数のエポキシ樹脂、触媒、および硬化剤、例えば、ノボラック樹脂またはアミンをベースとする硬化剤を含有する、エポキシ樹脂をベースとする配合物は、米国特許出願公開第20150031805号明細書、すなわち、同時係属の米国特許出願第14/337,500号明細書からの難燃剤、例えば、樹脂ワニスを作製するためのメチルホスホン酸アルミニウム塩の熱処理によって調製される米国特許出願公開第20150031805号明細書の実施例1からの難燃剤の難燃性レベルを伴って公知の方法によって混合することができる。次いで、ワニスをガラス布帛上にコーティングし、オープン中でB段階処理し、プレプレグを生じさせ、次いで、これを8プライ積み重ね、上昇した圧力および温度でプレスし、UL-94試験によってV-0の引火性レーティングを得ることができる均一な積層体を形成させる。

30

#### 【0076】

メチルホスホン酸アルミニウム塩からの難燃剤

メチルホスホン酸の脱イオン水溶液を、窒素下でアルミニウムエトキシドに加え、16時間攪拌し、濃縮し、100℃にて真空中で乾燥させ、透明な無色の固体を得て、これを米国特許出願公開第20150031805号明細書の実施例1のプロセスによって280で4時間加熱し、難燃剤を得た。

40

#### 【0077】

積層体1および2からのFR試験結果

アセトン中のDEN-438およびEPOXYHARZ Cの1:1w/wの混合物から調製したエポキシ樹脂ストック溶液を、SD-1708から同様の様式で調製したノボラック樹脂ストック溶液と適当な比で混合した。2-メチルイミダゾール(2MI)を加え、溶解した。この混合物に、上記のメチルホスホン酸アルミニウム塩からの難燃剤を加え、最終配合物ワニスを作製した。各成分の量を、下記の表1において示す。

50



【 0 0 7 8 】

【表 1】

表1

材料	積層体1	積層体2
DEN-438(g)	70.0	65.0
EPOXYDHARZ C(g)	70.0	65.0
SD-1708(g)	77.2	71.6
難燃剤(g)	54.3	86.4
2-MI(g)	0.19	0.245

10

【 0 0 7 9 】

ワニス混合物をボトル中で激しく振盪し、必要に応じてアセトンで粘度を調節した。ワニスを8プライで7628ガラス布帛上にコーティングし、170 でB段階処理した。このように得られたプレプレグを8プライ積み重ね、195 でプレスし、積層体基板を得た。積層体を試験用標本に切り込み、UL-94引火性試験プロトコルによって試験した。結果を、下記の表2において示す。

20

【 0 0 8 0 】

【表 2】

表2

UL-94試験	積層体1	積層体2
バー1(T1/T2)、秒	1、9	0、6
バー2(T1/T2)、秒	0、0	0、7
バー3(T1/T2)、秒	1、8	0、8
バー4(T1/T2)、秒	0、13	0、6
バー5(T1/T2)、秒	0、11	0、2
総燃焼時間、秒	43	29
レーティング	V-1	V-0

30

【 0 0 8 1 】

積層体2についてV-0性能、および積層体1についてほぼV-0性能を達して、優れた引火性能が観察される。

40

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 8 J 5/24 (2006.01) C 0 8 J 5/24 C F C

(72)発明者 ハンソン、マーク、ブイ .  
アメリカ合衆国、ネブラスカ、オマハ、1 0 0 4 エヌ 1 9 2 エヌディー シーティー、ユニッ  
ト ナンバー 3 1 6

審査官 松浦 裕介

(56)参考文献 国際公開第2 0 1 5 / 0 1 3 3 7 0 ( W O , A 1 )  
特開2 0 1 4 - 2 3 7 8 6 1 ( J P , A )  
国際公開第2 0 1 4 / 0 6 5 1 5 2 ( W O , A 1 )  
特表2 0 1 3 - 5 2 9 2 3 0 ( J P , A )  
特開昭6 3 - 0 2 2 8 6 6 ( J P , A )  
特開2 0 1 3 - 1 0 0 5 3 8 ( J P , A )  
特表2 0 1 4 - 5 1 3 7 4 8 ( J P , A )  
特開平0 1 - 2 2 6 8 9 1 ( J P , A )  
特表2 0 1 6 - 5 0 0 7 4 6 ( J P , A )  
米国特許出願公開第2 0 1 3 / 0 0 2 5 9 1 6 ( U S , A 1 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

I P C	C 0 8 L	1 / 0 0	-	1 0 1 / 1 4
	C 0 8 K	3 / 0 0	-	1 3 / 0 8
	B 2 9 B	1 1 / 1 6		
	B 2 9 B	1 5 / 0 8	-	1 5 / 1 4
	B 3 2 B	1 / 0 0	-	4 3 / 0 0
	C 0 8 J	5 / 0 4	-	5 / 1 0
	C 0 8 J	5 / 2 4		
	C 0 9 K	2 1 / 0 0	-	2 1 / 1 4