

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-536464
(P2017-536464A)

(43) 公表日 平成29年12月7日(2017.12.7)

(51) Int.Cl.

C08L 85/02 (2006.01)

F 1

C08L 85/02

テーマコード(参考)

4 J 002

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願2017-529603 (P2017-529603)
 (86) (22) 出願日 平成27年12月3日 (2015.12.3)
 (85) 翻訳文提出日 平成29年7月28日 (2017.7.28)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/063606
 (87) 国際公開番号 WO2016/090083
 (87) 国際公開日 平成28年6月9日 (2016.6.9)
 (31) 優先権主張番号 62/087,110
 (32) 優先日 平成26年12月3日 (2014.12.3)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 508163991
 エフアールエックス ポリマーズ、インク
 .
 アメリカ合衆国、O 1 8 2 4 マサチュー
 セツツ州、チエルムスフォード、2 0 0
 ターンパイク ロード
 (74) 代理人 100104411
 弁理士 矢口 太郎
 (72) 発明者 サン、ジュドン
 アメリカ合衆国、O 2 4 9 3 マサチュー
 セツツ州、ウェストン、6 8 0 サウス
 アベニュー、ユニット 1 5

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】難燃性熱可塑性および熱硬化性組成物

(57) 【要約】

【解決手段】ハロゲン化化合物およびホスホネートオリゴマー、ポリマーまたはコポリマーと、任意選択的な追加の難燃剤とが添加されている、熱可塑性および熱硬化性ポリマー用の難燃剤の混合物からなる新規組成物が開示される。この組成物は、優れた難燃性を示す。さらに、これらの組成物を含む繊維、フィルム、被覆基体、成形品、フォーム、繊維強化物品、ワイヤおよびケーブル、またはそれらのいずれかの組合せなど、これらの材料から製造される製品が開示される。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ベースポリマーと、ハロゲン化化合物と、ジアリールアルキルホスホネートまたはジアリールアリールホスホネートから誘導される繰返し単位を有するホスホネート成分とを有する組成物。

【請求項 2】

請求項 1 記載の組成物において、前記ホスホネート成分は、_{r_e1} または GPC によって決定される場合に約 10,000 g / モル ~ 約 100,000 g / モルの重量平均分子量 (M_w) を有する組成物。

【請求項 3】

請求項 1 記載の組成物において、前記ホスホネート成分は、約 5,000 g / モル ~ 約 50,000 g / モルの数平均分子量 (M_n) を有する組成物。

【請求項 4】

請求項 1 記載の組成物において、前記ホスホネート成分は、約 2 ~ 約 10 の分子量分布 (M_w / M_n) を有する組成物。

【請求項 5】

請求項 1 記載の組成物において、前記ホスホネート成分は、約 1.10 ~ 約 1.40 の相対粘度を有する組成物。

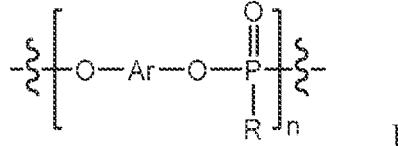
【請求項 6】

請求項 1 記載の組成物において、前記ホスホネート成分は、約 2 重量 % ~ 約 18 重量 % のリン含有量を有する組成物。

【請求項 7】

請求項 1 記載の組成物において、前記ホスホネート成分は、式 I のオリゴマーホスホネートまたはポリホスホネートであり、

【化 1】



10

20

30

40

式中、

Ar は芳香族基であり、かつ - O - Ar - O - は、レゾルシノール、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、ビスフェノール A、ビスフェノール F、4,4'-ビフェノール、フェノールフタレインおよびフェノールフタレイン誘導体、4,4'-チオジフェノール、4,4'-スルホニルジフェノール、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、またはそれらの組合せから誘導され；

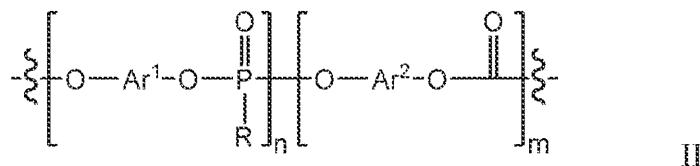
R は、C₁ ~ C₂₀ アルキル、C₂ ~ C₂₀ アルケン、C₂ ~ C₂₀ アルキン、C₅ ~ C₂₀ シクロアルキル、または C₆ ~ C₂₀ アリールであり；かつ

n は、1 ~ 約 200 の整数である組成物。

【請求項 8】

請求項 1 記載の組成物において、前記ホスホネート成分は、式 II のランダムもしくはブロックコポリ(ホスホネートカーボネート)またはランダムもしくはブロックコオリゴ(ホスホネートカーボネート)であり、

【化2】



式中、

Ar¹ および Ar² は芳香族基であり、かつ各 - O - Ar¹ - O - および - O - Ar² - O - は、独立して、レゾルシノール、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、4,4'-ビフェノール、フェノールフタレン、4,4'-チオジフェノール、4,4'-スルホニルジフェノール、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、およびそれらの組合せから誘導され；

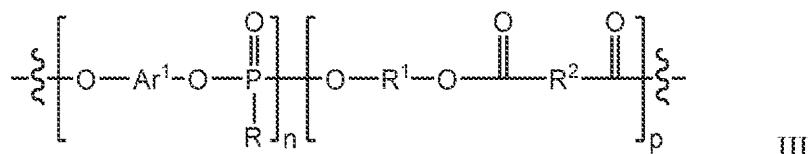
各 R は、独立して、C₁~₂₀アルキル、C₂~₂₀アルケン、C₂~₂₀アルキン、C₅~₂₀シクロアルキル、またはC₆~₂₀アリールであり；かつ

各 m および n は、独立して、1~約200の整数である組成物。

【請求項9】

請求項1記載の組成物において、前記ホスホネート成分は、式IIIのランダムもしくはブロックコポリ(ホスホネートエステル)またはランダムもしくはブロックコオリゴ(ホスホネートエステル)であり、

【化3】



式中、

Ar¹ は芳香族基であり、かつ各 - O - Ar¹ - O - は、独立して、レゾルシノール、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、4,4'-ビフェノール、フェノールフタレン、4,4'-チオジフェノール、4,4'-スルホニルジフェノール、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、およびそれらの組合せから誘導され；

各 R は、独立して、C₁~₂₀アルキル、C₂~₂₀アルケン、C₂~₂₀アルキン、C₅~₂₀シクロアルキル、またはC₆~₂₀アリールであり；

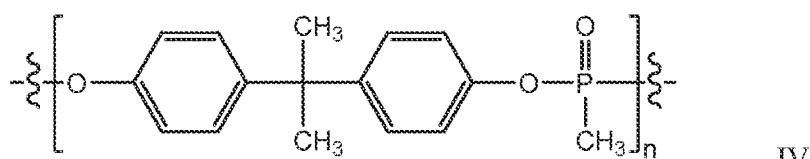
各 R¹ および R² は、独立して、脂肪族または芳香族炭化水素であり；かつ

各 n および p は、独立して、1~約200の整数である組成物。

【請求項10】

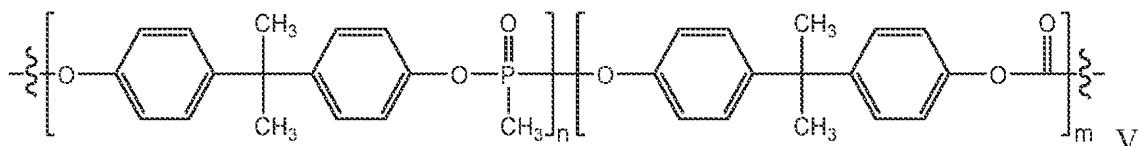
請求項1記載の組成物において、前記ホスホネート成分は、式IV、V、およびVIの化合物からなる群から選択され、

【化4】



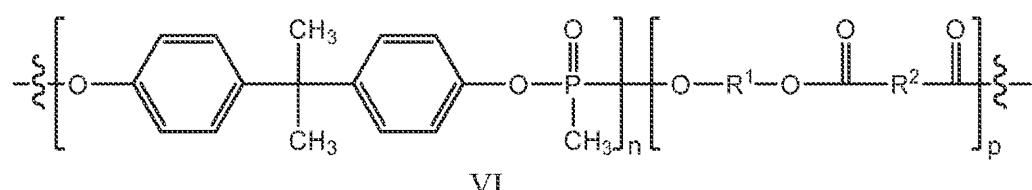
式中、n は、1~200であり；

【化5】



式中、各 n および m は、独立して、1 ~ 200 であり；および

【化6】



式中、各 n および p は、独立して、1 ~ 200 である組成物。

【請求項11】

請求項1記載の組成物において、前記組成物は、約1重量% ~ 約30重量%のホスホネート成分を有する組成物。

【請求項12】

請求項1記載の組成物において、前記ハロゲン化化合物は、塩素化パラフィン、デデカクロロペンタシクロオクタデカジエン（デクロラン）、デカブロモジフェニルエーテルなどの臭素化ジフェニルエーテル、臭素化トリメチルフェニルインダン、無水テトラブロモタル酸およびそれから誘導されたジオール、テトラブロモビスフェノールA、ヘキサブロモシクロドデカン、ポリペンタブロモベンジルアクリレート、テトラブロモビスフェノールAとエボキシドとから誘導されたオリゴマー反応生成物、臭素化ポリカーボネート、臭素化カーボネートオリゴマー、臭素化ポリスチレン、臭素化スチレン-ブタジエンコポリマー、トリス（1-クロロ-2-プロピル）ホスフェート、ならびにそれらの組合せからなる群から選択される組成物。

【請求項13】

請求項1記載の組成物において、前記組成物は約1重量% ~ 約30重量%のハロゲン化化合物を有する組成物。

【請求項14】

請求項1記載の組成物であって、さらに、無機ホスフェート、不溶解性アンモニウムホスフェート、オルガノホスフェートおよびホスホネート、クロロホスフェートおよびブロモホスフェートなどのハロホスフェート、ハロホスホネート、クロロホスホネート、ブロモホスホネート、ホスフィンオキシド、ホスフィン酸塩、赤リン、ならびにそれらの組合せからなる群から選択されるリン含有難燃剤を有する組成物。

【請求項15】

請求項14記載の組成物において、前記組成物は、約1重量% ~ 約30重量%のリン含有難燃剤を有する組成物。

【請求項16】

請求項1記載の組成物であって、さらに、水酸化アルミニウム、水酸化ベリリウム、水酸化コバルト、水酸化銅、水酸化キュリウム、水酸化金、水酸化鉄、水酸化マグネシウム、水酸化水銀、水酸化ニッケル、水酸化スズ、水酸化ウラニル、水酸化亜鉛、水酸化ジルコニア、水酸化ガリウム、水酸化鉛、水酸化タリウム、水酸化アルカリ土類金属、水酸化ニッケル鉄、金属水酸化酸化物、およびそれらの組合せからなる群から選択される金属水酸化物または金属水酸化酸化物を有する組成物。

【請求項17】

請求項16記載の組成物であって、前記組成物は約1重量% ~ 約30重量%の金属水酸

10

20

30

40

50

化物または金属水酸化酸化物を有する組成物。

【請求項 1 8】

請求項 1 記載の組成物であって、さらに、メラミン、メラミンシアヌレート、メラミン誘導体、メラミン塩、およびそれらの組合せからなる群から選択される窒素含有添加剤を有する組成物。

【請求項 1 9】

請求項 1 記載の組成物において、前記組成物は約 1 重量 % ~ 約 30 重量 % の窒素含有添加剤を有する組成物。

【請求項 2 0】

請求項 1 記載の組成物であって、さらに三酸化アンチモンを有する組成物。

10

【請求項 2 1】

請求項 1 記載の組成物において、前記ベースポリマーは、アクリル、ポリ(メチルメタクリレート)(P M M A)およびアクリロニトリルバジエンスチレン(A B S)、ナイロンなどのポリアミド、ポリベンズイミダゾール(P B I、ポリ-[2,2'-(m-フェニレン)-5,5'-ビスベンズイミダゾール]の略称)、超高分子量ポリエチレン(U H M W P E)、高密度ポリエチレン(H D P E)、中密度ポリエチレン(M D P E)、低密度ポリエチレン(L D P E)および(L L D P E)、ならびに架橋ポリエチレン(X L P E または P E X)を含むポリエチレン(P E)、ポリプロピレン(P P)、押出ポリスチレンフォーム(X P S)、延伸ポリスチレンフォーム(E P S)を含むポリスチレン、ポリ塩化ビニル(P V C)、ポリテトラフルオロエチレン(P T F E)、ポリエチレンテレフタレート(P E T)、ポリブチレンテレフタレート(P B T)を含むポリエステル、熱可塑性ポリエステルエラストマー(T P E E)、熱可塑性ポリウレタン(T P U)、およびポリカーボネート(P C)からなる群から選択される熱可塑性ポリマーである組成物。

20

【請求項 2 2】

請求項 1 記載の組成物において、前記ベースポリマーは、ポリウレタン、加硫ゴム、ベークライト、デュロプラス、尿素-ホルムアルデヒドフォーム、メラミン樹脂、ジアリルフタレート(D A P)、エポキシ樹脂、ポリイミドシアネットエステル、ポリシアヌレート、およびポリエステル樹脂からなる群から選択される熱硬化性樹脂である組成物。

30

【請求項 2 3】

請求項 1 記載の組成物であって、さらに、充てん剤、潤滑剤、界面活性剤、有機結合剤、ポリマー結合剤、架橋剤、カップリング剤、抗ドリップ剤、フルオロポリマー、熱および光安定剤、帯電防止剤、酸化防止剤、核剤、カルボジイミド、着色剤、インク、染料、U V 吸收剤および光安定剤、2-(2,4-ヒドロキシフェニル)-ベンゾトリシアゾール、2-ヒドロキシベンゾフェノン、選択的に置換された安息香酸のエステル、アクリレート、ニッケル化合物、立体障害アミン、シュウ酸ジアミド、金属不活性化剤、ホスフィト、ホスホニト、過酸化水素を破壊する化合物、塩基性補助安定剤、核剤、強化剤、可塑剤、乳化剤、顔料、光学増白剤、発泡剤、ならびにそれらの組合せからなる群から選択される 1 種以上の添加剤を有する組成物。

40

【請求項 2 4】

請求項 1 記載の組成物であって、さらに、炭素繊維、ガラス繊維、ガラスビーズ、鉱物、チョーク、抗ドリッピング剤、ポリテトラフルオロエチレン、およびフルオロポリマーからなる群から選択される 1 種以上の強化材料を有する組成物。

【請求項 2 5】

ポリマー組成物を製造する方法であって、
リン成分およびハロゲン化化合物を組み合わせて混合物にする工程と、
ベースポリマーを含有する融解物中で前記混合物を均質化する工程と
を有する、方法。

【請求項 2 6】

請求項 2 5 記載の方法において、前記混合物はさらに、金属水酸化物、金属水酸化酸化

50

物、窒素含有化合物、リン含有化合物、追加の添加剤、またはそれらの組合せを有する方法。

【請求項 27】

ベースポリマーと、リン成分と、ハロゲン化化合物とを含有するポリマー組成物を有する製品。

【請求項 28】

請求項 27 記載の製品において、前記製品は、繊維、フィルム、シート、および成形品からなる群から選択される製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願書類は、2014年12月3日出願の「Flame Retardant Thermoplastic and Thermoset Compositions」という名称の米国仮特許出願第62/087,110号明細書からの優先権を請求し、この参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。。

【背景技術】

【0002】

ポリマーを難燃性にするための従来技術による方法は、ハロゲン化化合物（主に、臭素もしくは塩素含有）、無機材料（例えば、アルミニウム3水和物）および／または窒素もしくはリン含有化合物などの添加剤を使用することである。いくつかのハロゲン化化合物は、有毒であり、持続性があり、かつ生体内に蓄積する。さらに、これらの化合物は、典型的に、低分子量を有し、かつ時間の経過により、環境を浸出する可能性があることから、それらの使用は望ましくない。いくつかの国において、特定のハロゲン化添加剤は、これらの環境問題のため、段階的に使用が排除されている。この課題を克服するために、最終的なポリマー混合物からこれ以上移行しないポリマー臭素化難燃剤が市場に導入されてきており、したがって、これらの化合物を含有する最終産物を使用している間、使用者は暴露されないだろう

【0003】

臭素化または他のハロゲン化化合物が使用される場合、典型的に、三酸化アンチモン（ATO）が相乗剤として使用される。ATOも、ポリマー組成物から移動することが可能であり、かつ毒物学的懸念のある低分子量添加剤である。高分子量ハロゲン化化合物を使用することにより、ハロゲン化化合物の浸出が軽減され得るが、高分子量ハロゲン化化合物は、ATOの浸出を妨げない。さらに、ATOの比重は比較的高い。これは、ATOがハロゲン化難燃剤の相乗剤として使用される場合、ATOの比較的高い重量がポリマー配合物に添加される必要があることを意味する。最終的に、ATOの有効性および価格は非常に予想困難である。これらの理由のため、ハロゲン化難燃剤と一緒に作用する、ATOに代わる選択肢を見出すことが望ましい。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明の様々な実施形態は、ベースポリマーと、ハロゲン化化合物と、ジアリールアルキルホスホネートまたはジアリールアリールホスホネートから誘導された繰返し単位を有するホスホネート成分とを含む組成物に関する。いくつかの実施形態において、ホスホネート成分は、 r_{e1} または GPC によって決定される場合に約 10,000 g / モル～約 100,000 g / モルの重量平均分子量 (M_w) を有し得る。いくつかの実施形態において、ホスホネート成分は、約 5,000 g / モル～約 50,000 g / モルの数平均分子量 (M_n) を有し得、かつ特定の実施形態において、ホスホネート成分は、約 2～約 10 の分子量分布 (M_w / M_n) を有し得る。特定の実施形態において、ホスホネート成分は、約 1.10～約 1.40 の相対粘度を有し得る。いくつかの実施形態において、ホ

10

20

30

40

50

スホネット成分は、約2重量%～約18重量%のリン含有量を有し得る。

【0005】

特定の実施形態において、ホスホネット成分は、式Iのオリゴマー・ホスホネットまたはポリホスホネットであり得、：

I

式中、

A_r は芳香族基であり、かつ- O - A_r - O -は、レゾルシノール、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、4,4'-ビフェノール、フェノールフタレインおよびフェノールフタレイン誘導体、4,4'-チオジフェノール、4,4'-スルホニルジフェノール、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、またはそれらの組合せから誘導され、Rは、 C_{1-20} アルキル、 C_{2-20} アルケン、 C_{2-20} アルキン、 C_{5-20} シクロアルキルまたは C_{6-20} アリールであり、かつnは、1～約200の整数である。いくつかの実施形態において、ホスホネット成分は、式IIのランダムもしくはブロックコポリ(ホスホネットカーボネット)またはランダムもしくはブロックコオリゴ(ホスホネットカーボネット)であり得、：

II

式中、

A_r^1 および A_r^2 は芳香族基であり、かつ各- O - A_r^1 - O -および- O - A_r^2 - O -は、独立して、レゾルシノール、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、4,4'-ビフェノール、フェノールフタレイン、4,4'-チオジフェノール、4,4'-スルホニルジフェノール、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンおよびそれらの組合せから誘導され、各Rは、独立して、 C_{1-20} アルキル、 C_{2-20} アルケン、 C_{2-20} アルキン、 C_{5-20} シクロアルキルまたは C_{6-20} アリールであり、かつ各mおよびnは、独立して、1～約200の整数である。特定の実施形態において、ホスホネット成分は、式IIIのランダムもしくはブロックコポリ(ホスホネットエステル)またはランダムもしくはブロックコオリゴ(ホスホネットエステル)であり得、：

III

式中、

A_r^1 は芳香族基であり、かつ各- O - A_r^1 - O -は、独立して、レゾルシノール、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、4,4'-ビフェノール、フェノールフタレイン、4,4'-チオジフェノール、4,4'-スルホニルジフェノール、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンおよびそれらの組合せから誘導され、各Rは、独立して、 C_{1-20} アルキル、 C_{2-20} アルケン、 C_{2-20} アルキン、 C_{5-20} シクロアルキルまたは C_{6-20} アリールであり、各R¹およびR²は、独立して、脂肪族または芳香族炭化水素であり、かつ各nおよびpは、独立して、1～約200の整数である。特定の実施形態において、ホスホネット化合物は、式IV、VおよびVIの化合物からなる群から選択され得、：

IV

式中、nは、1～200である；

V

式中、各nおよびmは、独立して、1～200であり；および

VI

式中、各nおよびpは、独立して、1～200である。様々な実施形態において、組成物は、約1重量%～約30重量%のホスホネット成分を含み得る。

【0006】

いくつかの実施形態において、上記組成物中のハロゲン化化合物は、塩素化パラフィン、デデカクロロペンタシクロオクタデカジエン(デクロラン)、臭素化ジフェニルエーテル、デカブロモジフェニルエーテル、臭素化トリメチルフェニルインダン、無水テトラブ

10

20

20

30

40

50

口モフタル酸およびそれから誘導されたジオール、テトラプロモビスフェノールA、ヘキサブロモシクロドデカン、ポリペンタブロモベンジルアクリレート、テトラブロモビスフェノールAとエポキシドとから誘導されたオリゴマー反応生成物、臭素化ポリカーボネット、臭素化カーボネットオリゴマー、臭素化ポリスチレン、臭素化スチレン・ブタジエンコポリマー、トリス(1-クロロ-2-プロピル)ホスフェートならびにそれらの組合せであり得る。様々な実施形態において、組成物は、約1重量%～約30重量%のハロゲン化化合物を含み得る。

【0007】

いくつかの実施形態において、上記組成物は、リン含有難燃剤、例えば、限定されないが、無機ホスフェート、不溶解性アンモニウムホスフェート、オルガノホスフェートおよびホスホネート、ハロホスフェート、例えば、クロロホスフェートおよびブロモホスフェート、ハロホスホネート、クロロホスホネート、ブロモホスホネート、ホスフィンオキシド、ホスフィン酸塩、赤リンならびにそれらの組合せを含み得る。様々な実施形態において、そのような組成物は、約1重量%～約30重量%のリン含有難燃剤を含み得る。

10

【0008】

いくつかの実施形態において、上記組成物は、金属水酸化物または金属水酸化酸化物、例えば、限定されないが、水酸化アルミニウム、水酸化ベリリウム、水酸化コバルト、水酸化銅、水酸化キュリウム、水酸化金、水酸化鉄、水酸化マグネシウム、水酸化物水銀、水酸化ニッケル、水酸化スズ、水酸化ウラニル、水酸化亜鉛、水酸化ジルコニウム、水酸化ガリウム、水酸化鉛、水酸化タリウム、水酸化アルカリ土類金属、水酸化ニッケル鉄、金属水酸化酸化物およびそれらの組合せを含み得る。様々な実施形態において、そのような組成物は、約1重量%～約30重量%の金属水酸化物または金属水酸化酸化物を含み得る。

20

【0009】

いくつかの実施形態において、上記組成物は、窒素含有添加剤、例えば、限定されないが、メラミン、メラミンシアヌレート、メラミン誘導体、メラミン塩およびそれらの組合せを含み得る。様々な実施形態において、そのような組成物は、約1重量%～約30重量%の窒素含有添加剤を含み得る。

【0010】

様々な実施形態において、上記組成物中のベースポリマーは、熱可塑性ポリマー、例えば、限定されないが、アクリル、ポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)およびアクリロニトリルブタジエンスチレン(ABS)、ポリアミド、例えば、ナイロン、ポリベンズイミダゾール(PBI、ポリ-[2,2'-(m-フェニレン)-5,5'-ビスベンズイミダゾール]の略称)、超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)、高密度ポリエチレン(HDPE)、中密度ポリエチレン(MDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)および(LLDPE)ならびに架橋ポリエチレン(XLPEまたはPEX)を含むポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、押出ポリスチレンフォーム(XPS)、延伸ポリスチレンフォーム(EPS)を含むポリスチレン、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)を含むポリエステル、熱可塑性ポリエステルエラストマー(TPEE)、熱可塑性ポリウレタン(TPU)およびポリカーボネット(PCR)であり得る。他の実施形態において、上記組成物中のベースポリマーは、熱硬化性樹脂、例えば、限定されないが、ポリウレタン、加硫ゴム、ベークライト、デュロプラス(duroplast)、尿素-ホルムアルデヒドフォーム、メラミン樹脂、ジアリルフタレート(DAP)、エポキシ樹脂、ポリイミドシアネートエステル、ポリシアヌレートおよびポリエステル樹脂であり得る。

30

40

【0011】

いくつかの実施形態において、上記組成物は、1種以上の添加剤、例えば、限定されないが、充てん剤、潤滑剤、界面活性剤、有機結合剤、ポリマー結合剤、架橋剤、カップリング剤、抗ドリップ剤、フルオロポリマー、熱および光安定剤、帯電防止剤、酸化防止剤

50

、核剤、カルボジイミド、着色剤、インク、染料、UV吸収剤および光安定剤、2-(2',4'-ヒドロキシフェニル)-ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシベンゾフェノン、任意選択的に置換された安息香酸のエステル、アクリレート、ニッケル化合物、立体障害アミン、シュウ酸ジアミド、金属不活性化剤、ホスフィット、ホスホニト、過酸化水素を破壊する化合物、塩基性補助安定剤、核剤、強化剤、可塑剤、乳化剤、顔料、光学増白剤、発泡剤ならびにそれらの組合せをさらに含み得る。特定の実施形態において、上記組成物は、三酸化アンチモンをさらに含み得る。いくつかの実施形態において、上記組成物は、1種以上の強化材料、例えば、限定されないが、炭素繊維、ガラス繊維、ガラスピーズ、鉱物、チョーク、抗ドリッピング剤、ポリテトラフルオロエチレンおよびフルオロポリマーをさらに含み得る。

10

【0012】

本発明の様々な実施形態は、リン成分およびハロゲン化化合物を組み合わせて混合物にするステップと、ベースポリマーを含有する融解物中で混合物を均質化するステップとを含む、上記されたものなどの組成物を製造する方法を含む。様々な実施形態において、混合物は、金属水酸化物、金属水酸化酸化物、窒素含有化合物、リン含有化合物、追加の添加剤またはそれらの組合せをさらに含み得る。

20

【0013】

様々な追加的な実施形態は、ベースポリマーと、リン成分と、上記されたものなどのハロゲン化化合物とを含有する組成物を含む製品を含む。いくつかの実施形態において、物品は、例えば、繊維、フィルム、シートおよび成形品であり得る。

20

【発明を実施するための形態】

【0014】

本開示は、それらは変化し得るため、記載された特定のシステム、デバイスおよび方法に限定されない。本明細書で使用される専門用語は、特定の種類または実施形態のみを記載することを目的としており、かつ範囲を限定するように意図されない。

30

【0015】

本明細書で使用される場合、単数形「1つの(a)」、「1つの(an)」および「その(the)」は、文脈上他に明らかに規定されない限り、複数形を含む。他に定義されない限り、本明細書で使用される全ての技術的および科学的用語は、当業者に一般に理解されるものと同じ意味を有する。本開示におけるいずれの内容も、本開示に記載された実施形態が従来発明によるそのような開示に先行する権利を与えられないことの認可として解釈されない。本明細書で使用される場合、「含んでなる」という用語は、「含んでいるが、限定されない」ことを意味する。

30

【0016】

以下の用語は、本出願の目的に関して、以下に示されるそれぞれの意味を有するであろう。

40

【0017】

「任意選択的な」または「任意選択的に」は、その後、記載された現象または事情が生じ得るか、または生じ得ないこと、およびその記載が、現象が生じる場合の例および現象が生じない例を含むことを意味する。

【0018】

「実質的ない」は、その後、記載された現象が最大でその時点の約10%未満で生じ得るか、またはその後、記載された成分がいくつかの場合に最大で全組成物の約10%未満、他の場合に最大で約5%未満、およびなお他の場合に最大で約1%未満であり得ることを意味する。

40

【0019】

「芳香族ジオール」という用語は、少なくとも2個の関連するヒドロキシル置換基を有する、いずれの芳香族または主に芳香族の化合物も包含することを意味する。特定の実施形態において、芳香族ジオールは、2個以上のフェノールヒドロキシル基を有し得る。芳香族ジオールの例としては、限定されないが、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ヒド

50

ロキノン、レゾルシノール、メチルヒドロキノン、クロロヒドロキノン、アセトキシヒドロキノン、ニトロヒドロキノン、1,4-ジヒドロキシナフタレン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、2,2-ビス(4-ジヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ジヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ジヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ジヒドロキシ-3-クロロフェニル)プロパン、ビス(4-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ジヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-ジヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)メタン、ビス(4-ジヒドロキシ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(4-ジヒドロキシ-3-クロロフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ジヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス(4-ジヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(4-ジヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)ケトン、ビス(4-ジヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ジヒドロキシフェニル)スルホン、フェノールフタレンおよびフェノールフタレン誘導体、4,4'-チオジフェノール、4,4'-スルホニルジフェノール、4,4,-ジヒドロキシジフェニルエーテル、ならびに1,1-ビス-(4-ジヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンが含まれる。いくつかの実施形態において、単一の芳香族ジオールが使用され得、他の実施形態において、そのような芳香族ジオールの様々な組合せがポリマー中に組み込まれ得る。

10

20

30

【0020】

「アルキル」または「アルキル基」という用語は、炭素原子数1~20の分岐状または非分岐状炭化水素または基、例えば、限定されないが、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、オクチル、デシル、テトラデシル、ヘキサデシル、エイコシル、テトラコシルなどを意味する。「シクロアルキル」または「シクロアルキル基」は、炭素の全てまたはいくつかが環状に配置された分岐状または非分岐状炭化水素、例えば、限定されないが、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシルなどである。「低級アルキル」という用語は、炭素原子数1~10のアルキル基を含む。

【0021】

「アリール」または「アリール基」という用語は、少なくとも1個の環が本質的に芳香族である、1個以上の縮合環からなる一価の芳香族炭化水素ラジカルまたは基を意味する。アリールは、限定されないが、フェニル、ナフチル、ビフェニル環系などを含み得る。アリール基は、未置換であり得るか、または限定されないが、アルキル、アルケニル、ハライド、ベンジリック、アルキルもしくは芳香族エーテル、ニトロ、シアノなど、およびそれらの組合せを含む様々な置換基によって置換され得る。

【0022】

「置換基」は、化合物中の水素を置換する分子基を意味し、かつ限定されないが、トリフルオロメチル、ニトロ、シアノ、C₁~C₂₀アルキル、芳香族もしくはアリール、ハライド(F、C1、Br、I、C₁~C₂₀アルキルエーテル、C₁~C₂₀アルキルエステル、ハロゲン化ベンジル、ベンジルエーテル、芳香族またはアリールエーテル、ヒドロキシ、アルコキシ、アミノ、アルキルアミノ(-NHR')、ジアルキルアミノ(-NR'R'')、または意図された生成物の形成に干渉しない他の基を含み得る。

40

【0023】

本明細書で定義される場合、「アリールオール」または「アリールオール基」は、アリール環上にヒドロキシル、OH置換基を有するアリール基である。アリールオールの非限定的な例は、フェノール、ナフトールなどである。多種多様なアリールオールが、本発明の実施形態において使用され得、かつ商業的に入手可能である。

【0024】

50

「アルカノール」または「アルカノール基」という用語は、少なくとも1個のヒドロキシル基置換基を有する、炭素原子数1～20個またはそれを超えるアルキルを含む化合物を意味する。アルカノールの例には、限定されないが、メタノール、エタノール、1-および2-プロパノール、1,1-ジメチルエタノール、ヘキサノール、オクタノールなどが含まれる。アルカノール基は、任意選択的に、上記の置換基によって置換され得る。

【0025】

「アルケノール」または「アルケノール基」という用語は、少なくとも1個のヒドロキシル基置換基を有する、炭素原子数2～20個またはそれを超えるアルケンを含む化合物を意味する。ヒドロキシルは、いずれの異性体構造（シスまたはトランス）でも配置され得る。アルケノールは、上記の1個以上の置換基でさらに置換され得、および本発明のいくつかの実施形態において、アルカノールの代わりに使用され得る。アルケノールは、当業者に既知であり、かつ多くが商業的に容易に入手可能である。

10

【0026】

本明細書で使用される場合、「約」という用語は、それが使用されている数値のプラスマイナス10%を意味する。したがって、約50%は、45%～55%の範囲を意味する。

【0027】

「難燃剤」は、延焼を抑制、防止または減少させるいずれの化合物も意味する。

【0028】

「難燃性」、「耐炎性」、「耐火性」または「耐火」という用途は、本明細書で使用される場合、組成物が少なくとも27の極限酸素指数（LOI）を示すことを意味する。「難燃性」、「耐炎性」、「耐火性」または「耐火」は、織物組成物に関する耐炎度規格ASTM D6413-99、耐炎性繊維および織物に関する炎耐久試験NF P 92-504ならびに同様の規格も意味し得る。耐火は、UL試験（Subject 94）に従って、後燃え時間を測定することによっても試験され得る。この試験において、試験される材料は、10個の試験片によって得られた結果をベースにして、UL-94V-0、UL-94V-1およびUL-94V-2に分類される。簡単に、これらのUL-94-V-分類のそれぞれの基準は以下の通りである。

20

【0029】

UL-94V-0：点火炎の排除後の最大燃焼時間が10秒を超える、かつ5個の試験片の全燃焼時間（t₁+t₂）が50秒を超えない。試験片はいずれも生綿に点火するドリップを放出しない。

30

【0030】

UL-94V-1：点火炎の排除後の最大燃焼時間が30秒を超える、かつ5個の試験片の全燃焼時間（t₁+t₂）が250秒を超えない。試験片はいずれも生綿に点火するドリップを放出しない。

【0031】

UL-94V-2：点火炎の排除後の最大燃焼時間が30秒を超える、かつ5個の試験片の全燃焼時間（t₁+t₂）が250秒を超えない。試験片は、生綿に点火するドリップを放出し得る。

40

【0032】

耐火は、後燃え時間を測定することによっても試験され得る。これらの試験方法は、火炎に暴露されたときの材料の表面引火性を測定するために、規定されたレベルの放射熱エネルギーに暴露される場合の材料の表面引火性を測定および比較するための実験室試験手順を提供する。この試験は、可能な範囲まで、評価される材料またはアセンブリを表す小試験片を使用して実行される。表面に沿って火炎が移動する速度は、試験下の材料、製品またはアセンブリの物理的および熱的特性、試験片の設置法および配向、火炎または熱暴露の種類およびレベル、空気の利用可能性、ならびに周囲の特性次第である。異なる試験条件が代用されるか、または最終使用条件が変更される場合、この試験によりまたはこの試験から、測定された火炎試験-応答特性の変化を予測することは常に可能とはなり得ない。

50

い。したがって、結果は、この手順に記載された火炎試験暴露条件に対してのみ有効である。

【0033】

「強靭度」という用語は、本明細書で使用される場合、材料が、応力下または衝撃下において、破壊または破碎に対して抵抗があることを暗示することを意味する。材料の強靭度を決定するために利用可能な様々な標準試験がある。一般に、強靭度は、フィルムまたは成形試験片を使用して定性的に決定される。

【0034】

「纖維」という用語は、ポリマー組成物からいずれかの既知の方法によって製造された、いずれかの直径および形状の安定性の纖維またはモノフィラメントまたはマルチフィラメント連続またはチョップトストランドも意味する。

10

【0035】

「数平均分子量」は、相対粘度(η_{sp}/c)および/またはゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって決定することができる。他に明記されない限り、列挙された値はポリスチレン標準に基づく。相対粘度(η_{sp}/c)は、ポリマーの分子量を示す測定であり、および一般に溶媒中に既知の量のポリマーを溶解し、かつ一定温度で毛細管(すなわち、粘度計)を通って移動するために、この溶液および正味の溶媒に要する時間を比較することによって測定される。低い相対粘度が低分子量ポリマーを示すことも十分に知られている。低分子量であることにより、強度および強靭度などの機械的特性が、同一ポリマーのより高分子量の試料と比較して悪化し得る。したがって、ポリマーの相対粘度を減少させることは、機械的特性の減少、例えば、より高い相対粘度を有する同一組成物と比較して、低い強度または強靭度をもたらすことが予想されるであろう。

20

【0036】

GPCは、径によってポリマーを分離させる種類のクロマトグラフィーである。この技術は、ポリマーの分子量および分子量分布、すなわち、多分散性指数(PDI)についての情報を提供する。

【0037】

「熱可塑性物質」は、加熱時に可撓性となり、冷却後に固体状態に戻るいずれのポリマーも意味する。そのため、熱可塑性物質は、繰り返し融解および成形が可能である。熱可塑性物質の非限定的な例としては、アクリル、例えば、ポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)およびアクリロニトリルバタジエンスチレン(ABS)、ポリアミド、例えば、ナイロン、ポリベンズイミダゾール(PBI、ポリ-[2,2'- $(m$ -フェニレン)-5,5'-ビスベンズイミダゾール]の略称)、超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)、高密度ポリエチレン(HDPE)、中密度ポリエチレン(MDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)および(LLDPE)ならびに架橋ポリエチレン(XLPEまたはPEX)を含むポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、押出ポリスチレンフォーム(XPS)、延伸ポリスチレンフォーム(EPS)を含むポリスチレン、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)を含むポリエチル、熱可塑性ポリエチルエラストマー(TPEE)、熱可塑性ポリウレタン(TPU)、ポリカーボネート(PCR)などが含まれる。

30

【0038】

「熱硬化性樹脂」は、不可逆的に硬化するいずれのポリマーも意味する。硬化後、熱硬化性樹脂は、加熱によって再融解できない。熱硬化性物質の非限定的な例としては、ポリウレタン、加硫ゴム、ベークライト、デュロプラス、尿素-ホルムアルデヒドフォーム、メラミン樹脂、ジアリルフタレート(DAP)、エポキシ樹脂、ポリイミドシアネットエスチル、ポリシアヌレート、(不飽和)ポリエスチル樹脂などが含まれる。

40

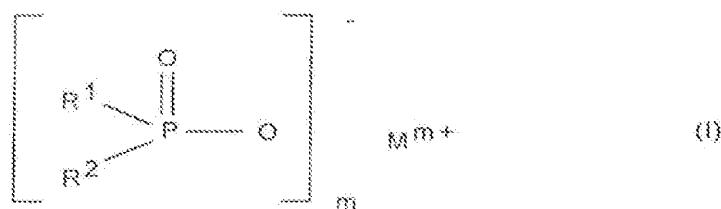
【0039】

「ホスフィネート」は、いずれの無機ホスフィン酸塩、有機ホスフィン酸塩、ホスフィン酸エスチルまたはホスフィン酸の塩も意味する。ホスフィン酸塩は、次式(I)または

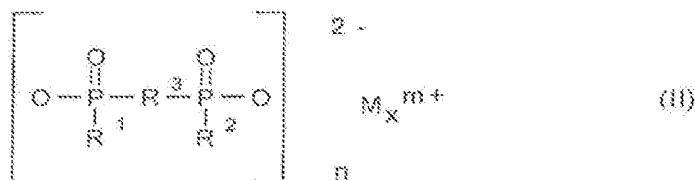
50

(II) のものであり得、

【化1】



10



20

式中、R¹ および R² は、同一であるかまたは異なり、かつ H または直鎖もしくは分岐鎖 C₁ ~ C₆ - アルキル、アリール、あるいはそれらの組合せであり；M は、Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K、Zn、プロトン化窒素塩基またはそれらの組合せ；カルシウムイオン、マグネシウムイオン、アルミニウムイオン、亜鉛イオン、またはそれらの組合せであり；m は、1 ~ 4 であり得；n は、1 ~ 4 であり得；x は、1 ~ 4 であり得る。いくつかの実施形態において、式(I)に関して、m は、2 または 3 であり得；式(II)に関して、n は、1 または 3 であり得、かつ x は、1 または 2 であり得る。

【0040】

本発明の実施形態は、熱可塑性物質または熱硬化物質などのベースポリマーと、ハロゲン化化合物と、オリゴマー・ホスホネート、ポリホスホネートまたはコポリホスホネートを含むホスホネート成分とを含有するポリマー組成物に関する。ATOのように、ホスホネート成分は、機構が異なり得るが、ハロゲン化化合物を含有する配合物に改善された難燃性を供給し得る。ATOは、ガス相機構を通して消炎性三ハロゲン化アンチモンを形成するため、典型的に、プラスチック中でハロゲン化難燃剤との相乗剤として使用される。本発明のホスホネート変体は、同一機構を有することが予想されず、したがって、ホスホネート成分が、実際に同様のFR性能を与えながらも、ATOに代わることが可能であることは予想外であり、かつ驚くべきことである。さらに、オリゴマーおよびポリマー・ホスホネート成分は、ATOのように浸出しないか、またはATOと関連する有毒性の懸念を有さない。ホスホン酸金属、ホスフィン酸塩、またはホスフェートのような他の（低分子量）リン含有化合物と比較して、本発明のホスホネート化合物は、改善された加水分解安定性および改善された浸出性という長所を有し、このことから、これらのホスホネート成分の使用が既知のリン含有添加剤より好ましくなる。

【0041】

適切なハロゲン化化合物の例としては、限定されないが、臭素化または塩素化難燃剤、例えば、塩素化パラフィン、デデカクロロペンタシクロオクタデカジエン（デクロラン）、臭素化ジフェニルエーテル、例えば、デカブロモジフェニルエーテル、臭素化トリメチルフェニルインダン、無水テトラブロモフタル酸およびそれから誘導されたジオール、テトラブロモビスフェノールA、ヘキサブロモシクロドデカン、ポリペンタブロモベンジルアクリレート、テトラブロモビスフェノールAとエポキシドとから誘導されたオリゴマー反応生成物、臭素化ポリカーボネートおよび臭素化カーボネートオリゴマー、臭素化ポリスチレン、臭素化スチレン-ブタジエンコポリマー、ならびにトリス（1-クロロ-2-プロピル）ホスフェートなどのハロゲンおよびリン原子の両方を含有する化合物が含まれ

30

40

50

る。いくつかの実施形態において、ハロゲン化化合物は、ガス相で、ポリマー基体からのフリーラジカル有機「燃料」を阻害して消炎する、ハロゲン種を発生し得る。

【0042】

ポリマー組成物に添加されたハロゲン化化合物の量は、広範な限界以内で変動し得る。例えば、ポリマー組成物は、全組成物に基づき、約1重量%～約60重量%、全組成物に基づき、約5重量%～約40重量%、約10重量%～約25重量%、約15重量%～約20重量%、またはこれらの範囲のいずれかの間の値でこれらの化合物を含み得る。理想量は、ポリマーの性質および他の成分の種類、ならびに使用された実際のハロゲン化化合物の特徴次第である。

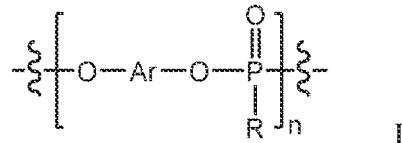
【0043】

本発明の実施形態は、含まれるホスホネート成分の種類によって限定されず、かつ例えばポリホスホネート、分岐状ホスホネート、多分岐状ホスホネートおよびそれらのオリゴマー、ランダムコポリホスホネート、オリゴホスホネート、コオリゴ(ホスホネートエステル)またはコオリゴ(ホスホネートカーボネート)であり、かつ特定の実施形態において、ホスホネート成分は、それぞれ、全体として参照によって本明細書に組み込まれる米国特許第6,861,499号明細書、同第7,816,486号明細書、同第7,645,850号明細書および同第7,838,604号明細書ならびに米国特許出願公開第2009/0032770号明細書に記載され、かつ主張された構造を有し得る。

【0044】

そのようなホスホネート成分は、ジアリールアルキルホスホネートまたはジアリールアリールホスホネートから誘導された繰返し単位を含み得る。例えば、いくつかの実施形態において、そのようなホスホネート成分は、式Iによって示される構造単位を含み：

【化2】



式中、Arは芳香族基であり、かつ-O-Ar-O-は、1個以上の任意選択的に置換されたアリール環を有するジヒドロキシ化合物、例えば、限定されないが、レゾルシノール、ヒドロキノンおよびビスフェノール、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールFおよび4,4'-ビフェノール、フェノールフタレインまたはフェノールフタレイン誘導体、4,4'-チオジフェノール、4,4'-スルホニルジフェノール、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、またはこれらの組合せから誘導され得、Rは、C₁～₂₀アルキル、C₂～₂₀アルケン、C₂～₂₀アルキン、C₅～₂₀シクロアルキルまたはC₆～₂₀アリールであり、かつnは、1～約200、1～約100、1～約75、1～約50、1～約20、1～約10または2～約5の整数、またはこれらの範囲の間のいずれかの整数である。

【0045】

特定の実施形態において、ホスホネート成分は、式Iの構造単位の長鎖を含有するポリホスホネートであり得る。いくつかの実施形態において、ポリホスホネートは、またはGPCによって決定される場合に約10,000g/mol～約100,000g/molの重量平均分子量(M_w)を有し得、他の実施形態において、ポリホスホネートは、

またはGPCによって決定される場合に約12,000g/mol～約80,000g/molのM_wを有し得る。そのような実施形態における数平均分子量(M_n)は、約5,000g/mol～約50,000g/molまたは約8,000g/mol～約15,000g/molであり得、かつ特定の実施形態において、M_nは約9,000g/molより高くなり得る。いくつかの実施形態において、そのようなポリホスホネートの分子量分布(M_w/M_n)は、約2～約10であり得、他の実施形態において、約2～約5であり得る。なお他の実施形態において、ポリホスホネートは、約1.10～約1.40の相対粘

10

20

30

40

50

度を有し得る。

【0046】

いくつかの実施形態において、ホスホネート成分は、ランダムコポリ(ホスホネートカーボネート)であり得る。これらのランダムコポリ(ホスホネートカーボネート)は、少なくとも20モル%の高純度ジアリールアルキルホスホネート、1種以上のジアリールカーボネートおよび1種以上の芳香族ジヒドロキシドから誘導された繰返し単位を含み得る。高純度ジアリールアルキルホスホネートのモルパーセントは、エステル交換成分の全量、すなわち、全ジアリールアルキルホスホネートおよび全ジアリールカーボネートに基づく。「ランダム」という用語によって示されるように、種々の実施形態のコポリ(ホスホネートカーボネート)のモノマーは、ランダムにポリマー鎖中に組み込まれる。したがって、ポリマー鎖は、芳香族ジヒドロキシドによって連結された交互のホスホネートおよびカーボネートモノマー、ならびに/またはいくつかのホスホネートもしくはいくつかのカーボネートモノマーがオリゴホスホネートまたはポリホスホネートまたはオリゴカーボネートまたはポリカーボネートセグメントを形成する種々のセグメントを含み得る。さらに、種々のオリゴまたはポリホスホネートオリまたはポリカーボネートセグメントの長さは、個別のコポリ(ホスホネートカーボネート)内で変動し得る。

10

【0047】

コポリ(ホスホネートカーボネート)のホスホネートおよびカーボネート含有量は、実施形態間で変動し得、および実施形態は、ホスホネートおよび/もしくはカーボネート含有量またはホスホネートおよび/もしくはカーボネート含有量の範囲によって限定されない。例えば、いくつかの実施形態において、コポリ(ホスホネートカーボネート)は、全コポリ(ホスホネートカーボネート)の約1重量%～約20重量%のホスホネート含有量を示すリン含有量を有し得、他の実施形態において、本発明のコポリ(ホスホネートカーボネート)のリン含有量は、全ポリマーの約2重量%～約10重量%であり得る。

20

【0048】

種々の実施形態のコポリ(ホスホネートカーボネート)は、高い分子量および狭い分子量分布(すなわち、低い多分散性)の両方を示す。例えば、いくつかの実施形態において、コポリ(ホスホネートカーボネート)は、_{ref}またはGPCによって決定される場合に約10,000g/モル～約100,000g/モルの重量平均分子量(M_w)を有し得、他の実施形態において、コポリ(ホスホネートカーボネート)は、_{ref}またはGPCによって決定される場合に約12,000g/モル～約80,000g/モルのM_wを有し得る。そのような実施形態における数平均分子量(M_n)は、約5,000g/モル～約50,000g/モルまたは約8,000g/モル～約15,000g/モルであり得、かつ特定の実施形態において、M_nは約9,000g/モルより高くなり得る。いくつかの実施形態において、そのようなコポリ(ホスホネートカーボネート)の狭い分子量分布(M_w/M_n)は、約2～約7であり得、他の実施形態において、約2～約5であり得る。なお他の実施形態において、ランダムコポリ(ホスホネートカーボネート)は、約1.10～約1.40の相対粘度を有し得る。

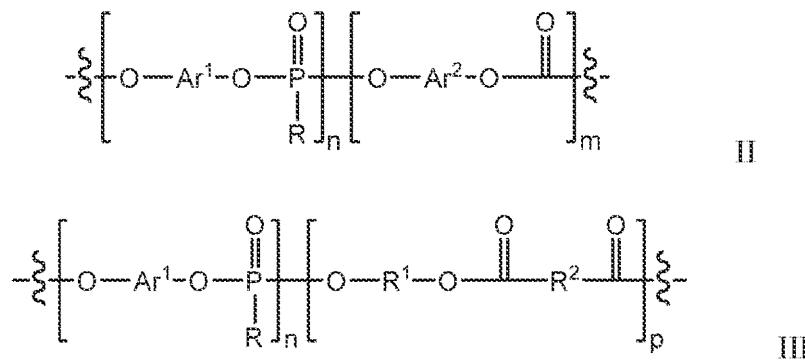
30

【0049】

他の実施形態において、コポリ(ホスホネートカーボネート)、コオリゴ(ホスホネートカーボネート)またはコオリゴ(ホスホネートエステル)は、限定されないが、それぞれ、式IIおよびIIIの構造、ならびにそれらの組合せなどの構造を有し得、

40

【化3】



10

20

30

式中、 Ar 、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ独立して、芳香族基であり、かつ - O - Ar - O - は、1 個以上の任意選択的に置換されたアリール環を有するジヒドロキシ化合物、例えば、限定されないが、レゾルシノール、ヒドロキノンおよびビスフェノール、例えば、ビスフェノール A、ビスフェノール F および 4, 4' - ピフェノール、フェノールフタレインまたはフェノールフタレイン誘導体、4, 4' - チオジフェノール、4, 4' - スルホニルジフェノール、1, 1 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、またはこれらの組合せから誘導され得、R は、 $C_{1 \sim 20}$ アルキル、 $C_{2 \sim 20}$ アルケン、 $C_{2 \sim 20}$ アルキン、 $C_{5 \sim 20}$ シクロアルキルまたは $C_{6 \sim 20}$ アリールであり、 R^1 および R^2 は、脂肪族または芳香族炭化水素であり、かつ各 m 、 n および p は、1 ~ 約 200、1 ~ 約 100、1 ~ 約 75、1 ~ 約 50、1 ~ 約 20、1 ~ 約 10 もしくは 2 ~ 約 5 の整数、またはこれらの範囲の間のいずれかの整数である。特定の実施形態において、各 m 、 n および p は、ほぼ等しく、かつ一般に、5 より高く、かつ 15 未満である。

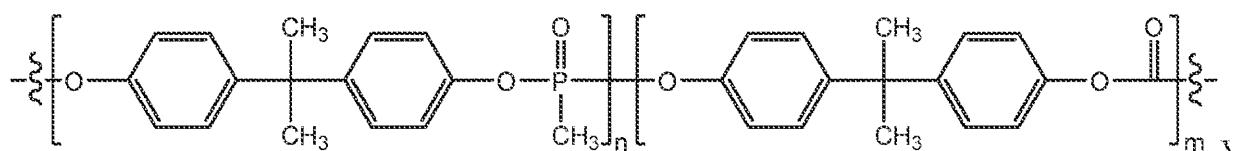
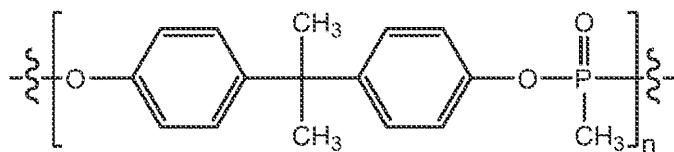
【0050】

「ランダム」という用語によって示されるように、種々の実施形態の「ランダムコオリゴ(ホスホネートカーボネート)」または「ランダムコオリゴ(ホスホネートエステル)」のモノマーは、ランダムにポリマー鎖中に組み込まれ、したがって、オリゴマーホスホネート鎖は、交互のホスホネートおよびカーボネートまたはエステルモノマー、またはいくつかのホスホネートもしくはカーボネートもしくはエステルモノマーが芳香族ジヒドロキシドによって連結された短いセグメントを含み得る。そのようなセグメントの長さは、個別のランダムコオリゴ(ホスホネートカーボネート)またはコオリゴ(ホスホネートエステル)内で変動し得る。

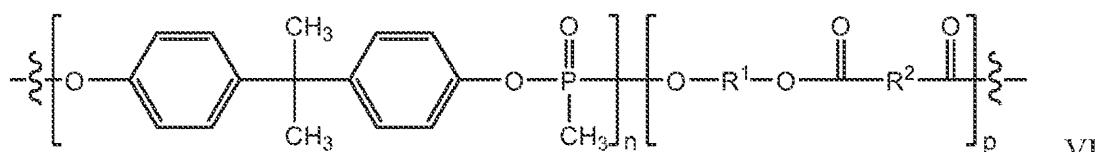
【0051】

特定の実施形態において、 Ar 、 Ar^1 および Ar^2 はビスフェノール A から誘導され得、かつ R はメチル基であり得、反応性末端基を有するポリホスホネート、オリゴマーホスホネート、ランダムおよびブロックコオリゴ(ホスホネートカーボネート)およびコオリゴ(ホスホネートエステル)が提供される。そのような化合物は、限定されないが、式 IV、V および VI の構造、ならびにこれらの組合せなどの構造を有し得、：

【化 4】



10



20

式中、 m 、 n 、 p ならびに R^1 および R^2 のそれぞれは、上記の通りに定義される。そのようなコオリゴ（ホスホネートエステル）およびコオリゴ（ホスホネートカーボネート）は、各 m 、 n および p が約 1 より大きいブロックコオリゴ（ホスホネートエステル）、ブロックコオリゴ（ホスホネートカーボネート）であり得、かつコポリマーは、別個の繰り返しホスホネートおよびカーボネートブロックまたはホスホネートおよびエステルブロックを含有する。他の実施形態において、オリゴマーコオリゴ（ホスホネートエステル）またはコオリゴ（ホスホネートカーボネート）は、各 m 、 n および p が変動可能であり、かつ 1 ~ 約 200、1 ~ 約 100、1 ~ 約 75、1 ~ 約 50、1 ~ 約 20、1 ~ 約 30、1 ~ 約 20、1 ~ 約 10 または 2 ~ 約 5 の整数であり得、 m 、 n および p の合計が、1 ~ 約 200、1 ~ 約 100、1 ~ 約 75、1 ~ 約 50、1 ~ 約 20、1 ~ 約 10 もしくは 2 ~ 約 5 の整数、またはこれらの範囲の間のいずれかの整数であるランダムコポリマーであることが可能である。

【 0 0 5 2 】

30

いくつかの実施形態において、ビスフェノールAは、ホスホネート成分の調製において使用される唯一の（すなわち、100%の）ビスフェノールであり得、かつ他の実施形態において、ビスフェノールAは、約5%～約90%、約10%～約80%、約20%～約70%、約30%～約60%、約40%～約50%またはこれらの範囲のいずれかの間の値を構成し得、残りは、上記されたビスフェノールの1種以上などの他のビスフェノールであり得る。

〔 0 0 5 3 〕

40

ホスホネート成分のリンの含有量は、オリゴマー・ホスホネート、ポリホスホネートまたはコポリホスホネートで使用されるジヒドロキシ化合物の分子量 (MW) によって制御され得る。より低分子量のジヒドロキシ化合物は、より高いリン含有量を有するオリゴマー・ホスホネート、ポリホスホネートまたはコポリホスホネートを製造し得る。レゾルシノール、ヒドロキノンもしくはそれらの組合せなどのジヒドロキシ化合物、または類似の低分子重量ジヒドロキシ化合物は、高いリン含有量を有するオリゴマー・ホスホネートまたはポリホスホネートを製造するために使用され得る。ホスホネートオリゴマー、ポリホスホネートまたはコポリホスホネートの重量パーセントで表されるリン含有量は、約2重量%～約18重量%、約4重量%～約16重量%、約6重量%～約14重量%、約8重量%～約12重量%の範囲またはこれらの範囲のいずれかの間の値であり得る。いくつかの実施形態において、ビスフェノールAまたはヒドロキノンから調製されたホスホネートオリゴマー、ポリホスホネートまたはコポリホスホネートは、それぞれ、10.8重量%および18重量%のリン含有量を有し得る。ホスホネートコポリマーは、ホスホネートオリゴマー

およびポリホスホネートと比較して、より少ない量のリン含有量を有する。

【0054】

特に、コオリゴ(ホスホネートエステル)、コオリゴ(ホスホネートカーボネート)、ブロックコオリゴ(ホスホネートエステル)およびブロックコオリゴ(ホスホネートカーボネート)に関して、理論によって拘束されることを望まないが、カーボネート成分を含有するオリゴマーは、カーボネートブロックまたはランダムに配列されたカーボネートモノマーにかかわらず、ホスホネートのみから誘導されたオリゴマーよりも改善された強靱度を提供し得る。そのようなコオリゴマーは、ホスホネートオリゴマーよりも高いガラス転移温度、 T_g およびより良好な熱安定性も提供し得る。

【0055】

特定の実施形態のコオリゴ(ホスホネートカーボネート)は、少なくとも 20 モル% のジアリールアルキルホスホネートまたは任意選択的に置換されたジアリールアルキルホスホネート、1種以上のジアリールカーボネート、および 1種以上の芳香族ジヒドロキシドから合成され得、高純度ジアリールアルキルホスホネートのモルパーセントは、エステル交換成分の全量、すなわち、全ジアリールアルキルホスホネートおよび全ジアリールカーボネートに基づく。同様に、特定の実施形態のコオリゴ(ホスホネートエステル)は、少なくとも 20 モル% のジアリールアルキルホスホネートまたは任意選択的に置換されたジアリールアルキルホスホネート、1種以上のジアリールエステル、および 1種以上の芳香族ジヒドロキシドから合成され得、ジアリールアルキルホスホネートのモルパーセントは、エステル交換成分の全量に基づく。

10

20

【0056】

オリゴマー ホスホネート、ランダムまたはブロックコオリゴ(ホスホネートカーボネート)およびコオリゴ(ホスホネートエステル)のホスホネートおよびカーボネート含有量は、実施形態によって変動し得、かつ実施形態は、ホスホネートおよび / またはカーボネート含有量またはホスホネートおよび / またはカーボネート含有量の範囲によって限定されない。例えば、いくつかの実施形態において、コオリゴ(ホスホネートカーボネート)またはコオリゴ(ホスホネートエステル)は、全オリゴマーの約 1 重量% ~ 約 12 重量% のリン含有量を有し得、他の実施形態において、リン含有量は、全オリゴマーの約 2 重量% ~ 約 10 重量% であり得る。

【0057】

30

いくつかの実施形態において、オリゴホスホネート、ランダムまたはブロックコオリゴ(ホスホネートエステル)およびコオリゴ(ホスホネートカーボネート)の分子量(ポリスチレン校正に基づく、ゲル透過クロマトグラフィーによって決定される重量平均分子量)範囲は、約 500 g / モル ~ 約 18,000 g / モル、またはこの範囲内のいずれかの値であり得る。他の実施形態において、分子量範囲は、約 1500 g / モル ~ 約 15,000 g / モル、約 3000 g / モル ~ 約 10,000 g / モル、またはこれらの範囲内のいずれかの値であり得る。なお他の実施形態において、分子量範囲は、約 700 g / モル ~ 約 9000 g / モル、約 1000 g / モル ~ 約 8000 g / モル、約 3000 g / モル ~ 約 4000 g / モル、またはこれらの範囲内のいずれかの値であり得る。

【0058】

40

種々の実施形態の多分岐状オリゴマーは、高度に分岐した構造および硬度の官能性(すなわち、化学反応性)を有する。そのような多分岐性オリゴマーの分枝構造は、高濃度の末端基を生じ、ほぼ全ての分枝の末端に、ヒドロキシル末端基、エポキシ末端基、ビニル末端基、ビニルエステル末端基、イソプロペニル末端基、イソシアネート末端基などの反応性官能基を含むことが可能である。いくつかの実施形態において、多分岐性オリゴマーは、直鎖オリゴマー ホスホネートと比較した場合、化学的および物理的特性のユニークな組合せを有し得る。例えば、高い分岐度は結晶化を防ぐ可能性があり、かつ鎖のもつれの可能性を低くする可能性があり、したがって、多分岐性オリゴマーは、有機溶媒中で溶解性を示し、かつ特にせん断時に低い溶液粘度および低い融解粘度を有することが可能である。

50

【0059】

いくつかの実施形態において、多分岐性オリゴマーは、完全に（すなわち、絶対的に規則的に）配列されていない分岐を含有することが可能である。例えば、単一の多分岐性オリゴマー上の種々の分枝は、異なる長さ、官能基組成など、およびそれらの組合せを有し得る。したがって、いくつかの実施形態において、本発明の多分岐性オリゴマーは、広範囲の分子量分布を有することが可能である。他の実施形態において、本発明の多分岐性オリゴマーは、完全に分岐し、ほぼ同一の分岐を含み、かつ单分散の分子量分布を有する。

【0060】

本発明の多分岐性オリゴマーの分岐度は、1分子あたりの分岐基の数平均分率、すなわち、末端基、分岐モノマー単位および直鎖モノマー単位の全数に対する末端基および分岐モノマー単位の比率として定義することができる。直鎖オリゴマーに関して、1分子あたりの分岐基の数平均分率によって定義される分岐度はゼロであり、かつ理想的なデンドリマーに関して、分岐度は1である。多分岐性オリゴマーは、直鎖オリゴマーおよび理想的なデンドリマーの分岐度間の中間の分岐度を有することが可能である。例えば、多分岐性オリゴマーの分岐度は、約0.05～約1、約0.25～約0.75または約0.3～約0.6であってよく、特定の実施形態において、多分岐性オリゴマーは、約0.5の分岐基の数平均分率を有し得る。

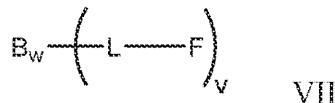
10

【0061】

本発明の多分岐性オリゴマーは、一般に、次の構造式VIIによって表され得、：

【化5】

20



式中、Bは多分岐オリゴマーであり、Wは分岐数であり、vはゼロではない整数であり、Lは連結基であり、かつFは反応性基である。

【0062】

連結基（L）は、上記のオリゴホスホネート、コオリゴ（ホスホネートエステル）またはコオリゴ（ホスホネートカーボネート）のモノマーの化学的性質と両立できるいずれかの部分であることが可能である。例えば、いくつかの実施形態において、Lは、単一のアリール基、ビアリール基、トリアリール基、テトラアリール基などを含むアリールまたはヘテロアリールから誘導されるいずれかの単位であることが可能である。他の実施形態において、Lは、官能基（F）を多分岐性オリゴマーに直接連結する共有結合であることが可能であり、かつなお他の実施形態において、Lは、分岐されていても、されていなくてもよいC₁～C₁₀アルキル、C₂～C₁₀アルケンまたはC₂～C₁₀アルキンであることが可能である。

30

【0063】

連結基（L）により、1個以上の官能基（F）が多分岐性オリゴマーのそれぞれの分岐末端に結合することが可能となる。いくつかの実施形態において、それぞれの分岐末端は、結合した連結基を有し得、および他の実施形態では、多分岐性オリゴマー（B）の1個以上の分岐末端は、結合した連結基を有し得えない。結合された連結基がないそのような分岐末端は、多分岐性オリゴマーのモノマー単位と関連するヒドロキシル基またはフェノール基で終了し得る。連結基（L）を含む分岐末端に関して、それぞれの連結基は、0～5個またはそれを超える関連する官能基を有し得る。したがって、いくつかの実施形態において、反応性多分岐性オリゴマーの1個以上の連結基は、この連結基に関連する分岐末端が実質的に非反応性であるように、結合された官能基を有し得ない。他の実施形態において、反応性多分岐性オリゴマーの1個以上の連結基は、1個以上の結合された官能基を有し得、他のモノマー、オリゴマーまたはポリマーと潜在的に反応性である分岐末端を提供し、かつ他の実施形態において、反応性多分岐性オリゴマーの1個以上の連結基は、複数の結合された官能基を有し得る。例えば、トリアリール基に関連するアリール基の2個

40

50

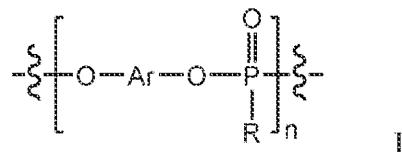
は官能基 (F) を含み得、第3のアリール基は、連結基を多分岐性ポリマーまたはオリゴマーに結合させる。官能基 (F) は、実施形態によって変動し得、かつ別の化学部分と反応することが可能であるいずれかの化学部分であることも可能である。官能基 (F) の非限定的な例としては、ヒドロキシル、カルボン酸、アミン、シアネット、イソシアネット、エポキシ、グリシジルエーテル、ビニルなど、およびそれらの組合せが含まれる。本発明の反応性多分岐性オリゴマーは、エポキシ、無水物、活性化ハライド、カルボン酸、カルボン酸エステル、イソシアネット、アルデヒド、ビニル、アセチレンおよびシランなどの様々な官能基と反応性である。これらの基は、ポリマー組成物の調製で使用される別のモノマー、オリゴマーまたはポリマー上に存在し得る。

【 0 0 6 4 】

10

上記で提示された一般構造の多分岐性オリゴマー部分（B）は、多分岐性オリゴマーを含有するいずれのホスホネートでもあり得る。例えば、いくつかの実施形態において、そのような多分岐性オリゴマーは、ジアリールアルキル-またはジアリールアリールホスホネートから誘導された繰返し単位を含み得、および特定の実施形態において、そのような多分岐性オリゴマーは、式 I の単位を含む構造を有し得、：

【化 6】



20

式中、Arは芳香族基であり、かつ-O-Ar-O-は、1個以上の任意選択的に置換されたアリール環を有する化合物、例えば、限定されないが、レゾルシノール、ヒドロキノンおよびビスフェノール、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールFおよび4,4'-ビフェノール、フェノールフタレインまたはフェノールフタレイン誘導体、4,4'-チオジフェノール、4,4'-スルホニルジフェノール、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、またはこれらの組合せから誘導され得、Rは、C_{1~20}アルキル、C_{2~20}アルケン、C_{2~20}アルキン、C_{5~20}シクロアルキルまたはC_{6~20}アリールであり、かつnは、1~約20、1~約10もしくは2~約5の整数、またはこれらの範囲の間のいずれかの整数である。

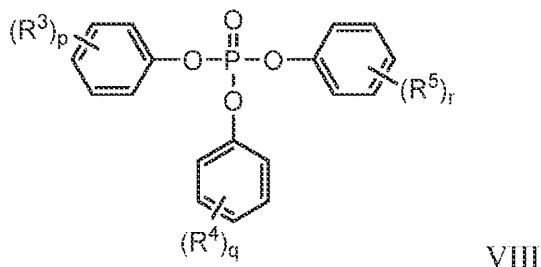
30

〔 0 0 6 5 〕

そのような実施形態の多分岐性オリゴマー(B)は、分岐剤または多官能性アリール、多官能性ビアリール基、多官能性トリアリール基、多官能性テトラアリールなどから誘導された単位をさらに含み得る。いくつかの実施形態において、分岐剤から誘導された単位は、例えば、多官能性酸、多感応性グリコールまたは酸 / グリコールハイブリッドから誘導され得る。他の実施形態において、多分岐性オリゴマーホスホネートは、トリもしくはテトラヒドロキシ芳香族化合物またはトリアリールもしくはテトラアリールリン酸エステル、トリアリールもしくはテトラアリールカーボネートまたはトリアリールまたはテトラアリールエステルまたはそれらの組合せ、例えば、限定されないが、トリメシン酸、ピロメリト酸、無水トリメリト酸、無水ピロメリト酸、トリメチロールプロパン、ジメチルヒドロキシルテレフタレート、ペンタエリスリトールなど、およびそれらの組合せから誘導される単位を有し得る。そのような分岐剤は、多分岐性オリゴマーホスホネート内で分岐点を提供する。特定の実施形態において、分岐剤は、例えば、次式 V I I I などのトリアリールホスフェートであり得、：

40

【化7】



式中、各 R³、R⁴ および R⁵ は、独立して、水素、C₁ ~ C₄ アルキルであることが可能であり、かつ各 p、q および r は、それぞれ独立して、1 ~ 5 の整数であることが可能である。 10

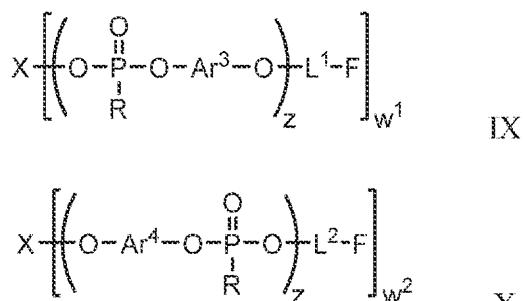
【0066】

分岐数 (w) は、分岐剤から誘導される単位の数に直接比例し得、かつ約 2 ~ 約 20 のいずれの整数でもあり得る。いくつかの実施形態において、n は、3 以上の整数、5 以上の整数、もしくは 10 以上の整数、またはこれらの範囲内のいずれかの変動数であり得、かつ他の実施形態では、n は、約 5 ~ 約 20、約 5 ~ 約 15、約 5 ~ 約 10 またはこれらの範囲の間のいずれかの値であり得る。

【0067】

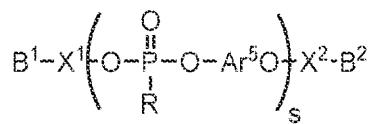
特定の実施形態の反応性多分岐性ホスホネートは、B が、次式 IX または次式 X である構造を有し得、： 20

【化8】

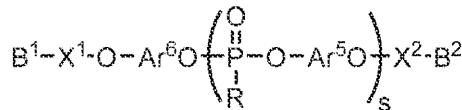


式中、各 Ar³ および Ar⁴ は、独立して、芳香族基であり、かつ -O-Ar³-O- および -O-Ar⁴-O- は、1 個以上の任意選択的に置換されたアリール環を有するジヒドロキシ化合物、例えば、限定されないが、レゾルシノール、ヒドロキノンおよびビスフェノール、例えば、ビスフェノール A、ビスフェノール F および 4, 4'-ビフェノール、フェノールフタレインまたはフェノールフタレイン誘導体、4, 4'-チオジフェノール、4, 4'-スルホニルジフェノール、1, 1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、またはこれらの組合せから誘導されることが可能であり、各 L¹ および L² は、独立して、共有結合、または单アリール基、ビアリール基、トリアリール基、テトラアリール基などを含むアリールもしくはヘテロアリール機であり、R は、C₁ ~ C₂₀ アルキル、C₂ ~ C₂₀ アルケン、C₂ ~ C₂₀ アルキン、C₅ ~ C₂₀ シクロアルキルまたは C₆ ~ C₂₀ アリールであることが可能であり、z は、1 ~ 約 30、1 ~ 約 20、1 ~ 約 10 もしくは 2 ~ 約 5 の整数、またはこれらの範囲の間のいずれかの整数であり、かつ各 w¹ および w² は、独立して、1 ~ 5 である。X は、上記のいずれかの分岐剤から誘導され得る。いくつかの実施形態において、個別の B 中の X は同一分子であり得、式 V III および式 V III の構造を有する分岐が同一の分岐剤 (X) 分子から延在し得る。特定の実施形態において、X は、上記の式 V III のトリアリールホスフェートであり得る。他の実施形態において、次式 X I 、次式 X II または次式 X III で示されるように、2 個以上の X が連結し得、： 40

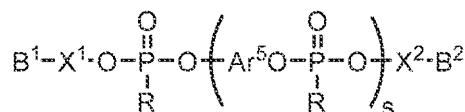
【化9】



XI



XII



XIII

10

20

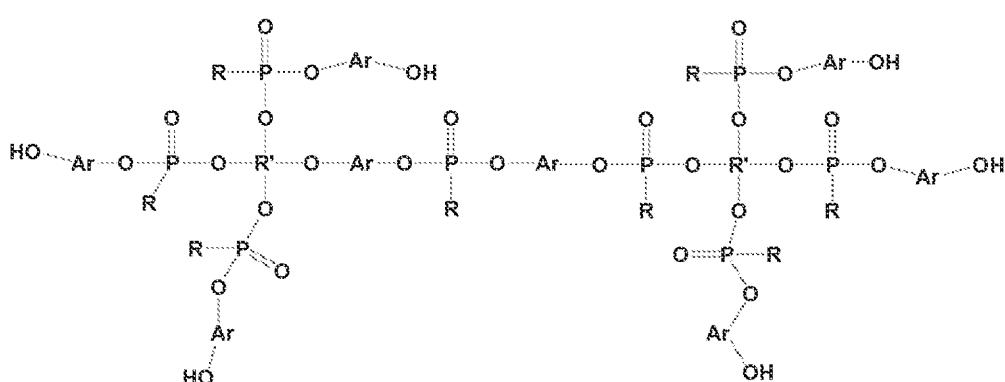
30

式中、各 B^1 および B^2 は、独立して、上記されるような多分岐性ポリマーであり、各 X^1 および X^2 は、独立して、上記されるような分岐基であり、各 Ar^5 および Ar^6 は、独立して、芳香族基であり、かつ $-O-Ar^5-O$ および $-O-Ar^6-O$ は、1 個以上の任意選択的に置換されたアリール環を有するジヒドロキシ化合物、例えば、限定されないが、レゾルシノール、ヒドロキノンおよびビスフェノール、例えば、ビスフェノール A、ビスフェノール F および 4,4'-ビフェノール、フェノールフタレインまたはフェノールフタレイン誘導体、4,4'-チオジフェノール、4,4'-スルホニルジフェノール、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、またはこれらの組合せから誘導されることが可能であり、各 R は上記で定義される通りであり、かつ s は、1 ~ 約 30、1 ~ 約 20、1 ~ 約 10 もしくは 2 ~ 約 5 の整数、またはこれらの範囲の間のいずれかの整数である。種々の実施形態において、個別の反応性多分岐性オリゴマーは、オリゴマーの部分が式 I および VI~IX のいずれかであることが可能である構造を有し得る。したがって、実施形態は、上記で提供された式のいずれかの組合せを有する、反応性多分岐性オリゴマーを包括する。他の実施形態において、反応性多分岐性オリゴマーは、上記で提供された式の 1 つまたは 2 つの構造から実質的に構成され得る。例えば、多分岐性オリゴマーは、式 IX の分岐を有する式 XI の構造によって連結された分岐剤 (X) から誘導された 2 つの単位から構成され得るか、または多分岐性オリゴマーは、式 IX の構造の分岐を有する式 XI および式 XI~IX の構造によって連結された 3 つまたは 4 つの分岐剤から構成され得る。当然のことながら、上記されるように、式のいずれの組合せも可能であり、かつ単一の反応性多分岐性オリゴマーに存在することが可能である。

【0068】

本発明の反応性多分岐性オリゴマーの代表は、以下に与えられ、：

【化10】



40

50

式中、 A_r は、アリールまたはヘテロアリール基であり、 R は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基またはアリール基であり、かつ R' は、分岐剤から誘導されたアルキルまたは芳香族基である。

【0069】

いくつかの実施形態において、多分岐性オリゴホスホネート、ランダムまたはブロックコオリゴ(ホスホネートエステル)およびコオリゴ(ホスホネートカーボネート)の分子量(ポリスチレン校正に基づく、ゲル透過クロマトグラフィーによって決定される重量平均分子量)範囲は、約 500 g / モル ~ 約 18,000 g / モル、またはこの範囲内のいずれかの値であり得る。他の実施形態において、分子量範囲は、約 1500 g / モル ~ 約 15,000 g / モル、約 3000 g / モル ~ 約 10,000 g / モル、またはこれらの範囲内のいずれかの値であり得る。なお他の実施形態において、分子量範囲は、約 700 g / モル ~ 約 9000 g / モル、約 1000 g / モル ~ 約 8000 g / モル、約 3000 g / モル ~ 約 4000 g / モル、またはこれらの範囲内のいずれかの値であり得る。

10

【0070】

多分岐性オリゴマー(ホスホネート、ランダムまたはブロックコオリゴ(ホスホネートカーボネート)およびコオリゴ(ホスホネートエステル)のホスホネートおよびカーボネート含有量は、実施形態によって変動し得、かつ実施形態は、ホスホネートおよび / またはカーボネート含有量またはホスホネートおよび / またはカーボネート含有量の範囲によって限定されない。例えば、いくつかの実施形態において、コオリゴ(ホスホネートカーボネート)またはコオリゴ(ホスホネートエステル)は、全オリゴマーの約 2 重量 % ~ 約 12 重量 %、2 重量 % ~ 約 10 重量 % または 10 重量 % 未満のリン含有量を有し得る。

20

【0071】

種々の実施形態の反応性多分岐性オリゴマーは、既知の滴定法によって決定される全分岐末端数に基づき、約 40 % より多いか、または約 50 % より多い反応性末端基を有し得る。特定の実施形態において、反応性多分岐性オリゴマーは、滴定法によって決定される全分岐末端数に基づき、約 75 % より多いか、または約 90 % より多い反応性末端基を有し得る。さらなる実施形態において、反応性多分岐性オリゴマーは、全分岐末端数に基づき、約 40 % ~ 約 98 % の反応性末端基、約 50 % ~ 約 95 % の反応性末端基または約 60 % ~ 約 90 % の反応性末端基を有し得る。上記の通り、個々の分岐末端は、1 個以上の反応性末端基を有し得る。したがって、いくつかの実施形態において、反応性多分岐性オリゴマーは、100 % より多い反応性末端基を有し得る。上記の通り、「反応性末端基」という用語は、別の化学的部分と反応することが可能である、分岐末端におけるいずれかの化学的部分を記載するために使用される。多数の反応性官能基が当該技術分野において既知であり、かつ本発明に包括される。特定の実施形態において、反応性末端基は、ヒドロキシル、エポキシ、ビニルまたはイソシアネート基であり得る。

30

【0072】

線形および多分岐性オリゴホスホネートを含む、種々の実施形態のオリゴマー(ホスホネートは、高い分子量および / または狭い分子量分布(すなわち、低い多分散性)を示すことが可能である。例えば、いくつかの実施形態において、オリゴマー(ホスホネートは、 r_{e1} または GPC によって決定される場合に約 1,000 g / モル ~ 約 18,000 g / モルの重量平均分子量(M_w)を有し得、他の実施形態において、オリゴマー(ホスホネートは、 r_{e1} または GPC によって決定される場合に約 1,000 g / モル ~ 約 15,000 g / モルの M_w を有し得る。そのような実施形態における数平均分子量(M_n)は、約 1,000 g / モル ~ 約 10,000 g / モルまたは約 1,000 g / モル ~ 約 5,000 g / モルであり得、かつ特定の実施形態において、 M_n は約 1,200 g / モルより高くなり得る。いくつかの実施形態において、そのようなオリゴマー(ホスホネートの狭い分子量分布(M_w / M_n)は、約 1 ~ 約 7 であり得、他の実施形態において、約 1 ~ 約 5 であり得る。なお他の実施形態において、コポリ(ホスホネートカーボネート)は、約 1.01 ~ 約 1.20 の相対粘度(r_{e1})を有し得る。理論に拘束されることを望まないが、オリゴマー(ホスホネートの比較的高い分子量および狭い分子量分布は、優れた

40

50

特性の組合せを与え得る。例えば、実施形態のオリゴマー・ホスホネートは、非常に難燃性であり、かつ優れた加水分解安定性を示し、および下記のものなどのポリマー組成物を製造するためにオリゴマー・ホスホネートと組み合わせられるポリマー上にそのような特徴を与えることが可能である。加えて、実施形態のオリゴマー・ホスホネートは、一般に、例えば良好な熱的および機械的特性を含む優れた加工特徴の組合せを示す。

【0073】

ポリマー組成物に添加されたホスホネートオリゴマー、ポリホスホネートまたはコポリホスホネートの量は、広範な限界以内で変動し得る。例えば、実施形態の組成物は、全ポリマー組成物に基づき、約1重量%～約30重量%、約1重量%～約20重量%、約1重量%～約15重量%、約1重量%～約10重量%または約1重量%～約5重量%、またはこれら範囲によって包含されるいずれかの個別の値もしくは範囲で含み得る。量は、ポリマーの性質、ホスホネート成分の種類、および使用されたハロゲン化化合物の種類次第である。

10

【0074】

いくつかの実施形態において、ポリマー組成物は、上記ホスホネート成分に加えて、またはその代わりに使用されるリン含有難燃剤を含み得る。例えば、無機ホスフェート、不溶解性アンモニウムホスフェート、オルガノホスフェートおよびホスホネート、ハロホスフェート、例えば、クロロホスフェートおよびブロモホスフェート、ハロホスホネート、例えば、クロロホスホネートおよびブロモホスホネート、ホスフィンオキシド、ホスフィン酸塩および赤リンなどの当該技術分野において既知の種々のリン含有難燃剤を本発明のポリマー組成物中に組み込むことが可能である。ホスホネート成分の代わりに使用される場合、リン含有難燃剤は、全ポリマー組成物に基づき、約1重量%～約30重量%、約1重量%～約20重量%、約1重量%～約15重量%、約1重量%～約10重量%または約1重量%～約5重量%、またはこれらの範囲によって包含されるいずれかの個別の値もしくは範囲であり得る。上記ホスホネート成分に加えて、リン含有成分が使用される実施形態において、リン含有難燃剤は、全ポリマー組成物に基づき、約0.1重量%～約30重量%、約0.1重量%～約15重量%、約0.1重量%～約10重量%、約0.1重量%～約5重量%、またはこれらの例示的範囲によって包含されるいずれかの個別の値もしくは範囲であり得る。

20

【0075】

30

特定の実施形態において、ポリマー組成物は、約1重量%～約60重量%のハロゲン化化合物と、約1重量%～約30重量%のホスホネートオリゴマー、ポリホスホネートまたはコポリホスホネートとを含み得、およびハロゲン化化合物とホスホネート成分との合計量は、ポリマー組成物の約20重量%～約98重量%であり得る。他の実施形態において、ポリマー組成物は、約5重量%～約25重量%のハロゲン化化合物と、約1重量%～約20重量%のホスホネート成分とを含み得、およびハロゲン化化合物とホスホネート成分との合計量は、ポリマー組成物の約40重量%～約94重量%であり得る。他の実施形態において、ポリマー組成物は、約10重量%～約25重量%のハロゲン化化合物と、約1重量%～約10重量%のホスホネート成分と、約55重量%～約89重量%の熱可塑性物質または熱硬化性物質などのベースポリマーとを含み得る。上記の例示的組成物のそれぞれは、ベースポリマー、ハロゲン化化合物およびホスホネート成分に加えて、追加の補助剤および添加剤を含み得、かつ全成分は、100重量%の全組成物が得られるように添加される。

40

【0076】

いくつかの実施形態において、上記ポリマー組成物は、金属水酸化物または金属水酸化酸化物をさらに含み得る。金属水酸化物または金属水酸化酸化物としては、水酸化アルミニウム、水酸化ベリリウム、水酸化コバルト、水酸化銅、水酸化キュリウム、水酸化金、水酸化鉄、水酸化マグネシウム、水酸化物水銀、水酸化ニッケル、水酸化スズ、水酸化ウラニル、水酸化亜鉛、水酸化ジルコニウム、水酸化ガリウム、水酸化鉛、水酸化タリウム、水酸化アルカリ土類金属、水酸化ニッケル鉄、金属水酸化酸化物またはそれらの組合せ

50

が含まれ得る。本発明の組成物に含まれる金属水酸化物または金属水酸化酸化物の量は変動し得、かつ全ポリマー組成物に基づき、約0.1重量%～約60重量%、約0.1重量%～約30重量%、約0.1重量%～約10重量%、約0.1重量%～約5重量%、またはこれらの例示的範囲によって包含されるいづれかの個別の値もしくは範囲であり得る。量は、ポリマーの性質および使用されたハロゲン化化合物の種類、使用されたホスホネートオリゴマー、ポリホスホネートまたはコポリホスホネートの種類、ならびに使用された金属水酸化物または金属水酸化酸化物の種類次第である。

【0077】

いくつかの実施形態において、組成物は、窒素含有添加剤、例えば、メラミン、メラミン誘導体、メラミン塩およびそれらの組合せ、例えば、メラミンシアヌレートを含み得る。窒素含有添加剤の量は、全ポリマー組成物に基づき、約0.1重量%～約30重量%、約0.1重量%～約15重量%、約0.1重量%～約10重量%、約0.1重量%～約5重量%、またはこれらの例示的範囲によって包含されるいづれかの個別の値もしくは範囲であり得る。

10

【0078】

上記ポリマー組成物は、充てん剤、潤滑剤、界面活性剤、有機結合剤、ポリマー結合剤、架橋剤または鎖延長剤、カップリング剤、抗ドリップ剤、例えば、フルオロポリマー、熱および光安定剤、帯電防止剤、酸化防止剤、核剤、カルボジイミド、着色剤、インク、染料またはそれらの組合せなどの追加の添加剤を含み得る。追加の添加剤は、さらに、UV吸収剤および光安定剤、2-(2,4-ヒドロキシフェニル)-ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシベンゾフェノン、任意選択的に置換された安息香酸のエステル、アクリレート、ニッケル化合物、立体障害アミン、シュウ酸ジアミド、金属不活性化剤、ホスフィット、ホスホニト、過酸化水素を破壊する化合物、塩基性補助安定剤、核剤、強化剤、可塑剤、乳化剤、顔料、光学増白剤、帯電防止剤、発泡剤またはそれらの組合せを含み得る。いくつかの実施形態において、ポリマー組成物は、望ましい硬化を生じることが既知である量で、例えば、炭素繊維、ガラス繊維、ガラスピーブ、またはチョークなどの鉱物などの1種以上の強化材料、およびポリテトラフルオロエチレンまたは類似のフルオロポリマー（例えば、（登録商標）Teflon製品）などの抗ドリップ剤を含み得る。

20

【0079】

ポリマー組成物は、パーティシペート（particulate）混合物、融解混合物であり得るか、または融解混合物を固体化することによって得られる成形製品であり得る。固体化された融解混合物は、成形部品、シートまたはフィルムの形態であり得る。パーティシペート混合物は、ポリマー樹脂をハロゲン化化合物およびホスホネート成分と混合することによって調製され得る。パーティシペート混合物、融解混合物および成形製品は、金属水酸化物または金属水酸化酸化物、窒素含有化合物およびリン含有化合物、ならびに追加の添加剤をさらに含み得る。

30

【0080】

いくつかの実施形態は、少なくとも1種のハロゲン化化合物と、少なくとも1種のホスホネート成分またはリン含有添加剤とを含む難燃剤混合物に関する。特定の実施形態において、そのような難燃剤混合は、金属水酸化物または金属水酸化酸化物、窒素含有化合物およびリン含有化合物、ならびに追加の添加剤をさらに含み得る。難燃剤混合物は、熱可塑性および熱硬化性ポリマー樹脂を含む様々なベースポリマーに難燃性を提供するために使用され得る。

40

【0081】

さらなる実施形態は、上記組成物を製造する方法に関する。成分を混合するための多くの可能な方法があり、かつ各成分の添加の順序は、望ましい混合プロセスに適合するいづれの順序でもあり得る。

【0082】

いくつかの実施形態において、ハロゲン化化合物およびホスホネート成分、ならびに任意選択的に金属水酸化物または金属水酸化酸化物、窒素含有化合物、リン含有化合物およ

50

び／または追加の添加剤をポリマー中に組み込むための方法は、第1ステップにおいて、粉末および／またはペレットの形態において混合器中で全構成成分を予備混合するステップを含み得、次いで、第2ステップにおいて、材料は、配合アセンブリ中でポリマー融解物に均質化され得る。第1のステップにおいて、充てん剤などの追加の材料も添加および混合され得る。融解物は、押出品の形態で引き出され、冷却され、かつペレット化され得る。他の実施形態において、ハロゲン化化合物およびホスホネート成分、ならびに任意選択的に金属水酸化物または金属水酸化酸化物、窒素含有化合物、リン含有化合物および／または追加の添加剤をポリマー中に組み込むための方法は、いずれかの望ましい順序で配合アセンブリ中に計量システムにより、直接的にハロゲン化化合物およびホスホネート成分を導入するステップを含み得る。いくつかの実施形態において、ホスホネート成分、および含まれる場合には追加の充てん剤または成分は、押出プロセスの収量付近で添加され得る。

10

【0083】

ハロゲン化化合物およびホスホネート成分、ならびに任意選択的に金属水酸化物または金属水酸化酸化物、窒素含有化合物、リン含有化合物および／または追加の添加剤を組み込むためのさらなる方法は、配合が異なるペレットを製造するステップと、ペレットを特定の比率で混合するステップと、得られたペレットから特定の配合を有する製品を成形するステップと、成形機に成分を直接供給するステップを含んでなるプロセスを含み得る。成形製品に使用される難燃剤組成物の調製時のポリマー樹脂および他の成分の粒子の混合および融解混練は、他の成分の分散性を増加させるために有利であり得る。

20

【0084】

ポリマー組成物は、押出成形、射出成形または圧縮成形などの従来の方法を使用して、製品を成形するために融解混練され得る。

【0085】

ポリマー組成物は、繊維、フィルム、シート、成形品などを含む種々の製品に組み込まれることが可能である。例えば、いくつかの実施形態において、ポリマー組成物は、電気または電子デバイスまたは部品、機械デバイスまたは部品、自動車デバイスまたは部品における厚生委要素またはサブアセンブリ中に、パッケージ材料として、ならびに電気、機械および自動車アセンブリまたは部品用のハウジングとして組み込まれ得る。他の実施形態において、難燃剤組成物は、電線またはケーブル、例えば、銅線または白金線などの導線を被覆するため、送電線または光通信ケーブルなどの波伝送線などを被覆するために使用され得る。他の実施形態において、樹脂組成物は、電線に対する適切な接着性を有し得る。線またはケーブルを被覆するプロセスは限定されず、かつ例えば、押出成形またはプレス加工などの従来の被覆プロセスを含み得る。いくつかの実施形態において、電線またはケーブルは、シートまたはフィルム様樹脂組成物間に線を保持しながら、電線をプレス加工することによって製造され得る。本明細書に記載される熱可塑性および熱硬化性組成物は、コンピュータ、プリンタ、モデム、ラップトップコンピュータ、携帯電話、ビデオゲーム、DVDプレイヤー、ステレオおよび類似の品目を含み得る家庭電化製品を製造するために使用される多種多様な電子部品の製造でも有用となり得る。

30

【0086】

実施例

本発明が、それらの特定の好ましい実施形態に関して非常に詳細に説明されたが、他の変形形態も可能である。したがって、添付の請求項の趣旨および範囲は、本明細書に含まれる記載および好ましい種類に限定されるべきではない。本発明の種々の態様が、以下の非限定的な実施例を参照にして例示される。以下の実施例は、説明目的のためのみのものであり、決して本発明を限定するものとして解釈されない。

40

【0087】

材料：

P E T - 0 . 6 5 の I V を有するポリエチレンテレフタレート

50

P E T - 0 . 8 9 の I V を有するポリエチレンテレフタレート

P B T - B A S F からのポリブタジエンテレフタレート、U l t r a d u r B 4 5 2
0

H P - 1 0 3 0 - A l b e m a r l e からの臭素化ポリスチレン
B T - 9 3 W - A l b e m a r l e からのエチレンビスステラブロモフタルイミド
G r e a t L a k e s からのA T O

N o f i a (登録商標) H M 1 1 0 0 およびO L 5 0 0 0 (F R X P o l y m e r s (登録商標) からの約10~11重量%のP - ポリホスホネートおよびホスホネートオリゴマー

ポリテトラフルオロエチレン (P T F E) - D u P o n t からの微細粉末6 C
B A S F からのI r g a n o x B 9 0 0 およびI r g a n o x 1 0 1 0
ガラス纖維材料 - P P G I n d u s t r i e s からのH P 3 7 3 0
E x o l i t O P 1 2 4 0 - C l a r i a n t からのホスフィン酸アルミニウム (23.3~24重量%のP含有量)

【0088】

方法：

27ミリメートルの二軸スクリュー押出機 (T S E) を使用して、種々の熱可塑性配合物の組成物を配合した。全てのP E T組成物は、0.3%のポリテトラフルオロエチレンを含有した。P E Tを配合するとき、押出機の温度プロフィールは、P E Tの粘度およびグレード次第で、供給ブロックにおいて220で開始し、および徐々に増加して、最終ゾーンにおいて255~275となった。配合は、約100r p mのスクリュー速度で、25ポンド/時間で実行された。P E TおよびH M 1 1 0 0 を、供給ホッパーに入れる前に予備乾燥し、混合した。

【0089】

適切な乾燥後、P E T成形組成物を、250~275の温度を有する射出成形機中で加工し、それぞれの試験片を製造した。

【0090】

G F P B T に関して、配合および射出の両方における温度設定は、220~255のプロフィールを有する。

【0091】

U L 9 4 : 全ての試料は、U L 9 4 試験プロトコルによりF R性能に関して試験された。V 0、V 1またはV 2評価が与えられない場合、試料にN R (評価なし)が割り当てられた。

【0092】

比較例1および2

臭素化ポリスチレンおよび三酸化アンチモン (A T O) が難燃剤添加剤としてポリエチレンテレフタレート (P E T) 樹脂に組み込まれた。比較例1は、2重量%のA T Oおよび15重量%の臭素化ポリスチレンを含み、かつ0.4mmでV 0性能を提供しなかった (表1)。比較例2は、5重量%のA T Oおよび15重量%の臭素化ポリスチレンを含み、商業用配合物において典型的である1/3のA T O / 臭素化難燃剤比を提供した。この混合物は、0.4mmでV 0難燃性を示す。

【0093】

実施例1

実施例1は、15重量%の臭素化ポリスチレン、1重量%のA T Oおよび1重量%のN o f i a H M 1 1 0 0 、ポリホスホネートを含んだ。したがって、比較例1において使用されるA T Oの半分が、ホスホネートポリマーに置き換えられた。実施例1は、比較例1におけるよりも実質的に低い燃焼ドリップ数を示し、かつ実施例1では第1燃焼間の全てにおいてリッピングがなかったことから、実施例1は比較例1よりも難燃性が改善された。したがって、ポリホスホネートは、主要F R成分として臭素化ポリスチレンを含有するP E Tにおけるより良好な難燃性を提供しながら、A T Oの少なくとも一部を置き換えることが可能である。

10

20

30

40

50

【0094】

実施例2

実施例2は、15重量%の臭素化ポリスチレン、6重量%のNofia HM1100(ポリホスホネート)を含んだ。驚くべきことに、このポリマー組成物は、0.4mmでV0UL94評価を示した。加えて、Nofia HM1100がATOの代わりに使用される場合、消炎時間が減少した。したがって、ポリホスホネートが使用された組成物のFR性能は、広く受け入れられているATOを含有し、かつハロゲン化難燃剤との主要な相乗剤として使用される組成物のFR性能より、さらにいっそう強固であった。表1のデータは、ホスホネートは、同様のまたは改善された難燃性を与えながら、臭素化化合物が主要FR添加剤として使用されるPET組成物において、部分的にまたは完全にATOと置き換えることが可能であることを明示した。

10

【0095】

比較例3～6および実施例3

IVによって示される異なる分子量のPETをさらに研究するために、別の実験のセットを実行した。比較例3および4は、臭素化ポリスチレンのみを含有し、すなわち、いずれの相乗剤も含まなかった。0.4mmでV2評価のみを得ることができた。予期されたように、15重量%の臭素化PSを含有する配合物(比較例5)に5重量%のATOを添加することにより、FRの上昇が得られ、消炎時間が減少し、燃焼ドリップの発生が防止された。したがって、0.4mmでV0評価がこの配合物に割り当てられた。Exolit OP1240、ホスフィン酸塩などのリンベースの難燃剤添加剤の同量がATOの代わりに使用される場合(比較例6)、組成物は、燃焼ドリップを示すため、0.4mmでV2評価のみを得ることができた。難燃性に関する従来技術から、リンベースの難燃剤は、ハロゲン化FRとの相乗剤としてATOと置き換えることができないと予想される。しかしながら、比較例5からのATOが同量のポリホスホネートに置き換えられる場合(実施例3)も0.4mmでV0評価が得られた。ATOが使用される比較例5と比較して、実施例3は、より少ないドリップを示したため、さらにいっそう強固であった。実施例6で使用されたNofia HM1100中のリン含有量は、Exolit OP1240のリン含有量よりはるかに低いことに留意すべきである。したがって、実際のリンの量は、改善された効果ではなく、ホスホネート成分の化学的性質を決定する。これらのデータは、望ましい難燃性に達するために、ハロゲン化難燃剤を含有するATOポリマー樹脂と置き換えることにおいて、ポリホスホネートの予想外の挙動およびユニークさを示す。

20

【0096】

比較例7～10および実施例4～7

表3は、臭素化難燃剤添加剤を含有するガラス充てんPBT組成物中のポリホスホネートの効果を示す。比較例7および8は、予期されたように、ハロゲン化FRまたはホスホネートのいずれかを単独で使用することは、0.8mmでV0評価を得るために十分ではないことを示す。実際に、試料は自己消火しない。比較例9および10は、0.8mmでV0評価を得ることにおいて、15重量%の臭素化添加剤BT-93Wと組み合わせた5重量%の量のATOの相乗効果を示す。2.5重量%のATOは十分ではなかった。驚くべきことに、2.5重量%のポリホスホネートの添加により(実施例4)、0.8mmでV0評価に再び達することができた。実施例5および6は、比較的低い15重量%のハロゲン化FRの装てんにおいて、ATOがない場合、ポリホスホネートが7重量%まで使用される場合、V2評価のみ達することができたことを示す。しかしながら、実施例7は、BT-93Wの装てんが15%から20%まで増加された場合、ポリホスホネートおよびBT-93Wの組合せは、単独で(ATOなしで)再び0.8mmでV0評価という結果になることを示す。表3のデータは、ポリホスホネートが(部分的に)ATOと置き換えられて、およびハロゲン化化合物が主要なFR添加剤として使用される場合、GFPBT組成物において同様の難燃性を与え得ることを明示した。それぞれのポリマー系は、おそらく、ハロゲン化FRおよびホスホネートの量および比率のそれ自体の最適化を必要とするであろう。

30

40

50

【 0 0 9 7 】

【 表 1 】

表 3. エチレンビステトラプロモタルイミド(BT-93W)を含有する GF PBT 組成物中のポリホスホネートの影響

	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
PBT [重量%]	54.1	56.6	54.1	56.6	54.1	54.1	52.1	49.1
ガラス繊維 [重量%]	25	25	25	25	25	25	25	25
BT-93W [重量%]	20		15	15	15	15	15	20
ATO [重量%]			5	2.5	2.5			
Nofia HM1100 [重量%]		20			2.5	5	7	5
弾性率, MPa			7800	8200	7700	7600	7700	8000
破断時 EB, %			2.06	1.89	2.02	1.86	1.57	1.34
TS, MPa			100	101	100	97	90	85
0.8mm における UL 94	評価なし	評価なし	V0	V2	V0	V2	V2	V0
<i>t</i> 最大, 秒	>40	>40	1	6	3	28	15	5
<i>t</i> 1 + <i>t</i> 2 合計, 秒	データなし	データなし	10	26	17	データなし	100	20
全ドリップ/点火ドリップ	データなし	データなし	0/0	2/2	0/0	データなし	2/2	0/0
自己消火	なし	なし	あり	あり	あり	あり	あり	あり

上記の全ての組成物は 0.3 重量% Irganox B900, Irganox 1010 および Teflon を含む。

【 0 0 9 8 】

【 表 2 】

表 1. 臭素化ポリスチレンを含有する PET(IV 0.64)組成物中のポリホスホネートの影響

	比較例 1	比較例 2	実施例 1	実施例 2
PET, IV 0.64 [重量%]	82.7	79.7	82.7	78.7
臭素化 PS (HP 1030) [重量%]	15	15	15	15
三酸化アンチモン [重量%]	2	5	1	
Nofia HM1100 [重量%]			1	6
0.4mm における UL 94	V2	V0	V2	V0
<i>t</i> 1 最大, 秒	3	1	1	1
<i>t</i> 2 最大, 秒	1	5	1	1
<i>t</i> 1 + <i>t</i> 2 合計, 秒	14	16	<10	<10
全ドリップ/点火ドリップ, 第 1	3/1	0/0	0/0	0/0
全ドリップ/点火ドリップ, 第 2	15/10	4/0	6/3	8/0
全ドリップ/点火ドリップ	18/11	4/0	6/3	8/0
1.6mm における UL 94		V0	V0	V0
<i>t</i> 最大, 秒		7	1	1
<i>t</i> 1 + <i>t</i> 2 合計, 秒		16	10	10
全ドリップ/点火ドリップ		0/0	0/0	1/0

上記の全ての組成物は 0.3% PTFE を含む。

【 0 0 9 9 】

10

20

30

40

【表3】

表2. 臭素化ポリスチレンを含有するPET(IV 0.89)組成物中のポリホスホネートの影響

	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	実施例3
PET, IV 0.89 [重量%]	84.7	79.7	79.7	79.7	79.7
臭素化PS(HP1030) [重量%]	15	20	15	15	15
三酸化アンチモン [重量%]			5		
Nofia HM1100 [重量%]					5
Exolit 1240 [重量%]				5	
0.4mmにおけるUL94	V2	V2	V0	V2	V0
<i>t₁</i> 最大, 秒	3	1	1	1	1
<i>t₂</i> 最大, 秒	2	1	1	1	1
<i>t₁ + t₂</i> 合計, 秒	18	10	<10	10	<10
全ドリップ/点火ドリップ, 第1	5/5	1/0	0/0	5/5	0/0
全ドリップ/点火ドリップ, 第2	13/13	8/5	17/0	10/10	7/0
全ドリップ/点火ドリップ	18/18	9/5	17/0	15/15	7/0

上記の全ての組成物は0.3% PTFEを含む。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2015/063606
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08K 5/5317(2006.01)i, C08K 3/22(2006.01)i, C08K 5/16(2006.01)i, C08L 101/00(2006.01)i, C08J 5/00(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08K 5/5317; C07F 9/40; C08L 69/00; C08K 5/51; D02G 3/00; C08K 5/521; B32B 27/00; C08K 3/22; C08K 5/16; C08L 101/00; C08J 5/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & keywords: flame, retardant, thermoplastic, thermoset, diaryl, alkyphosphonate, diaryl arylphosphonate		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2013-0324646 A1 (DE CAMPO, FLORYAN et al.) 05 December 2013 See abstract; paragraphs [12]-[52],[65]-[68]; claims 1-4.	1-28
Y	US 2012-0121843 A1 (LEBEL, MARC-ANDRE et al.) 17 May 2012 See abstract; paragraphs [10]-[24],[38].	1-28
Y	EP 0255381 A2 (STAUFFER CHEMICAL COMPANY) 03 February 1988 See page 2 lines 29-55.	22
A	US 4152373 A (HONIG, MILTON L. et al.) 01 May 1979 See abstract; columns 2 and 3.	1-28
A	JP 2013-121988 A (DAICEL POLYMER LTD.) 20 June 2013 See abstract; claim 1.	1-28
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "U" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 11 March 2016 (11.03.2016)		Date of mailing of the international search report 14 March 2016 (14.03.2016)
Name and mailing address of the ISA/KR  International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-472-7140		Authorized officer KIM, Yeon Kyung Telephone No. +82-42-481-3325

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/US2015/063606

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2013-0324646 A1	05/12/2013	CA 2826181 A1 CN 103443179 A EP 2678386 A1 EP 2678386 A4 JP 2014-509342 A KR 10-1516907 B1 KR 10-2013-0120520 A WO 2012-113146 A1 WO 2012-113308 A1	30/08/2012 11/12/2013 01/01/2014 26/08/2015 17/04/2014 04/05/2015 04/11/2013 30/08/2012 30/08/2012
US 2012-0121843 A1	17/05/2012	CN 103328702 A EP 2643504 A2 JP 2014-503698 A KR 10-2013-0141598 A WO 2012-068264 A2 WO 2012-068264 A3	25/09/2013 02/10/2013 13/02/2014 26/12/2013 24/05/2012 16/08/2012
EP 0255381 A2		EP 0255381 A3 JP 63-041564 A	23/11/1988 22/02/1988
US 4152373 A	01/05/1979	US 4207271 A US 4276234 A US 4456566 A US 4587362 A US 4642366 A	10/06/1980 30/06/1981 26/06/1984 06/05/1986 10/02/1987
JP 2013-121988 A	20/06/2013	None	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,D0,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(72)発明者 ラン、ジヤン

アメリカ合衆国、01854 マサチューセッツ州、ローエル、56 マーティン ストリート

(72)発明者 トゥルーデル、ケヴィン アール.

アメリカ合衆国、02748 マサチューセッツ州、ダートマス、1 ストーンブリッジ レーン

F ターム(参考) 4J002 BC112 CF061 CQ012 CQ013