

(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2020-504214

(P2020-504214A)

(43) 公表日 令和2年2月6日 (2020. 2. 6)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|-------------------------------------|-------------|-------------|
| C08G 79/04 (2006.01) | C08G 79/04 | 4H039 |
| C08L 85/02 (2006.01) | C08L 85/02 | 4H050 |
| C08L 101/00 (2006.01) | C08L 101/00 | 4J002 |
| C08L 63/00 (2006.01) | C08L 63/00 | 4J030 |
| C08G 59/00 (2006.01) | C08G 59/00 | 4J036 |
| 審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 31 頁) 最終頁に続く | | |

(21) 出願番号 特願2019-536309 (P2019-536309)
 (86) (22) 出願日 平成30年1月5日 (2018.1.5)
 (85) 翻訳文提出日 令和1年9月3日 (2019.9.3)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2018/012544
 (87) 国際公開番号 W02018/129288
 (87) 国際公開日 平成30年7月12日 (2018.7.12)
 (31) 優先権主張番号 62/442, 774
 (32) 優先日 平成29年1月5日 (2017.1.5)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 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、01824 マサチュー
 セッツ州、チェルムスフォード、200
 ターンパイク ロード
 (74) 代理人 100104411
 弁理士 矢口 太郎
 (72) 発明者
 レンズ、ヤン・ブレ
 アメリカ合衆国、02118 マサチュー
 セッツ州、ボストン、486 ショーマッ
 ト アベニュー、ユニット ナンバー8

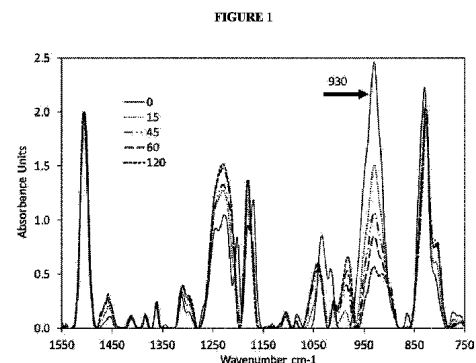
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホスホネートオリゴマーによるエポキシ樹脂の硬化

(57) 【要約】

【解決手段】 本明細書に記載の実施形態は、非反応性末端基を有するオリゴマーホスホネートおよびポリホスホネート、そのようなオリゴマーホスホネートおよびポリホスホネートの製造方法、ならびにそのようなオリゴマーホスホネートおよびポリホスホネートを含む組成物に関する。そのような実施形態のオリゴマーホスホネートおよびポリホスホネートは、それらが混合されるエンジニアリングポリマーに組み込まれ、良好な難燃性および機械的特性を有するポリマー組成物を作製することができる。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

オリゴマーホスホネートを有する組成物であって、全オリゴマーホスホネートの少なくとも約 50% が 1 つ以上の非反応性末端基を有する組成物。

【請求項 2】

請求項 1 記載の組成物において、前記オリゴマーホスホネートは、オリゴホスホネート、ランダムまたはブロックコオリゴ（ホスホン酸エステル）およびコオリゴ（ホスホン酸カーボネート）を有するものである、組成物。

【請求項 3】

請求項 1 記載の組成物において、前記オリゴマーホスホネートは、線状オリゴマーホスホネート、分岐オリゴマーホスホネート、またはそれらの組み合わせを有するものである、組成物。

10

【請求項 4】

請求項 1 記載の組成物において、前記オリゴマーホスホネートは、約 500 g / モル ~ 約 5000 g / モルの数平均分子量を有するものである、組成物。

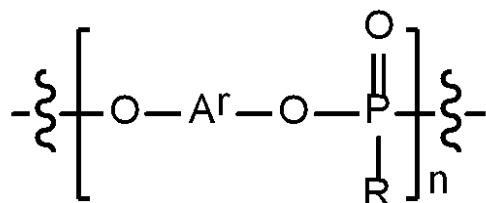
【請求項 5】

請求項 1 記載の組成物において、前記オリゴマーホスホネートは、ビスフェノールに由来する単位を有するものである、組成物。

【請求項 6】

請求項 1 記載の組成物において、前記オリゴマーホスホネートは式 I の単位を有し、

20



式中、Ar は芳香族基であり、-O-Ar-O- は、1 つ以上のアリール環を有するジヒドロキシ化合物に由来し；

30

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、n は 2 ~ 約 20 の整数である、組成物。

【請求項 7】

請求項 6 記載の組成物において、前記 -O-Ar-O- は、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（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、3,3',5'-トリメチルシクロヘキシルジフェノール、またはその組み合わせに由来する、組成物。

【請求項 8】

請求項 1 記載の組成物において、前記オリゴホスホネートは末端を有し、前記非反応性末端基は前記末端の約 50% ~ 約 99% を構成するものである、組成物。

40

【請求項 9】

請求項 8 記載の組成物において、前記非反応性末端基は前記末端の約 90% ~ 約 98% を構成するものである、組成物。

【請求項 10】

請求項 8 記載の組成物において、前記非反応性末端基は、前記オリゴマーホスホネートの全末端の 90% 以上を構成するものである、組成物。

【請求項 11】

請求項 8 記載の組成物において、前記末端は、40% 未満の反応性末端基をさらに有するものである、組成物。

50

【請求項 1 2】

請求項 1 1 記載の組成物において、前記反応性末端基は前記末端の総数の約 1 5 % ~ 約 0 . 2 % を構成するものである、組成物。

【請求項 1 3】

請求項 1 2 記載の組成物において、前記反応性末端基は約 1 0 % ~ 約 0 . 5 % を構成するものである、組成物。

【請求項 1 4】

請求項 1 2 記載の組成物において、前記反応性末端基はフェノール性 O H 末端基を有し、全末端は 6 0 % 未満のフェノール性 O H 末端基を有するものである、組成物。

【請求項 1 5】

請求項 1 2 記載の組成物において、前記末端が 8 0 % を超えるフェニル末端基を有するものである、組成物。

【請求項 1 6】

請求項 1 2 記載の組成物において、前記末端が約 4 0 % 未満のビス - O H 末端基を有するものである、組成物。

【請求項 1 7】

請求項 1 2 記載の組成物において、反応性末端基が芳香族ヒドロキシル末端基を有するものである、組成物。

【請求項 1 8】

請求項 1 記載の組成物であって、1 つ以上の熱硬化性ポリマーをさらに有するものである、組成物。

【請求項 1 9】

請求項 1 8 記載の組成物において、前記 1 つ以上の熱硬化性ポリマーはエポキシである、組成物。

【請求項 2 0】

請求項 1 8 記載の組成物であって、少なくとも 1 つの硬化剤をさらに有するものである、組成物。

【請求項 2 1】

4 0 未満の K O H を有するオリゴマーホスホネートを有する組成物。

【請求項 2 2】

非反応性オリゴマーホスホネートを調製するための方法であって、前記方法は、モノマー混合物を作製するためにホスホネートモノマーとコモナーとを混合する工程であって、前記モノマー混合物はモル過剰のホスホネートモノマーを有するものである、混合する工程と、

前記モノマー混合物を加熱する工程と、

反応混合物を作製するために前記モノマー混合物にオリゴマー化触媒を添加する工程と、

重合温度を維持する工程とを有する、方法。

【請求項 2 3】

請求項 2 2 記載の方法において、前記ホスホネートモノマーは、ホスホン酸ジアリールエステルまたはホスホン酸ジアリールから選択されるものである、方法。

【請求項 2 4】

請求項 2 2 記載の方法において、前記コモナーは、芳香族ジヒドロキシ化合物、二価フェノール、ビスフェノールなど、またはそれらの組み合わせから選択されるものである、方法。

【請求項 2 5】

請求項 2 2 記載の方法において、前記オリゴマー化触媒は、ホスホニウム触媒である、方法。

【請求項 2 6】

10

20

30

40

50

請求項 2 4 記載の方法において、前記ホスホニウム触媒がテトラフェニルホスホニウムフェノラートを有するものである、方法。

【請求項 2 7】

オリゴマーホスホネートを有する製造品であって、全オリゴマーホスホネートの約 6 0 % ~ 約 1 0 0 % が 2 つ以上の非反応性末端基を有するものである、製造品。

【請求項 2 8】

請求項 2 7 記載の製造品において、前記製造品は、プラスチック、金属、セラミック、または木材製品のコーティング、自立フィルム、繊維、発泡体、成形品、繊維強化複合材、支持部品、電気部品、電気コネクタ、プリント配線板、ハウジング、従属部品および部品、テレビ、コンピューター、ラップトップコンピューター、プリンター、携帯電話、ビデオゲーム、DVD プレーヤー、ステレオ、デジタル音楽プレーヤー、ハンドヘルドビデオプレーヤー、およびタッチスクリーンからなる群から選択されるものである、製造品。

10

【請求項 2 9】

請求項 2 7 記載の製造品において、前記製造品は、電気部品、電気コネクタ、プリント配線板、プリント回路基板、テレビ、コンピューター、ラップトップコンピューター、プリンター、コピー機、スキャナー、携帯電話、ビデオゲーム、DVD プレーヤー、ステレオ、デジタル音楽プレーヤー、ハンドヘルドビデオプレーヤー、またはタッチスクリーンに使用される積層体または繊維強化複合材である、製造品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0 0 0 1】

関連出願への相互参照：

この出願は、「フェノール - OH 末端基を持たないホスホネートオリゴマーによるエポキシ樹脂の硬化」と題する 2 0 1 7 年 1 月 5 日に出願された米国仮特許出願第 6 2 / 4 4 2 7 7 4 の優先権と利益を主張し、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。

【0 0 0 2】

政府の利益：該当なし

共同研究契約の締約国：該当なし

コンパクトディスクで提出された資料の参照による組み込み：該当なし

【背景技術】

30

【0 0 0 3】

ポリマーを難燃性にするための最先端のアプローチは、臭素化合物またはアルミニウムおよび/またはリンを含む化合物などの添加剤を使用することである。ポリマーに添加剤を使用すると、加工特性および/またはそれらから製造された物品の機械的性能に有害な影響を与える可能性がある。加えて、これらの化合物の一部は有毒であり、時間が経つと環境に浸出して使用が望ましくなくなる。一部の国では、環境への懸念から、特定の臭素化添加剤が段階的に使用されなくなった。本明細書では、ポリマーを難燃性にする改良されたアプローチが開示される。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

40

【0 0 0 4】

いくつかの実施形態は、総オリゴマーホスホネートの少なくとも約 5 0 % が 1 つ以上の非反応性末端基を有する、オリゴマーホスホネートを有する組成物を提供する。

【0 0 0 5】

いくつかの実施形態では、オリゴマーホスホネートは、オリゴホスホネート、ランダムまたはブロックコオリゴ（ホスホン酸エステル）およびコオリゴ（ホスホン酸カーボネート）を有する。

【0 0 0 6】

いくつかの実施形態では、オリゴマーホスホネートは、線状オリゴマーホスホネート、分岐オリゴマーホスホネート、またはそれらの組み合わせを有する。

50

【 0 0 0 7 】

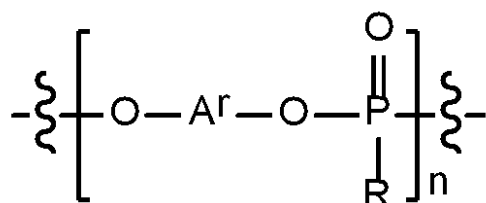
いくつかの実施形態では、オリゴマーホスホネートは、約 5 0 0 g / モルから約 5 0 0 0 g / モルの数平均分子量を有する。

【 0 0 0 8 】

いくつかの実施形態では、オリゴマーホスホネートは、ビスフェノールに由来する単位を有する。

【 0 0 0 9 】

いくつかの実施形態では、オリゴマーホスホネートは、式 I の単位を有する：



10

【 0 0 1 0 】

式中、Ar は芳香族基であり、- O - Ar - O - は、1 つ以上のアリール環を有するジヒドロキシ化合物に由来する；

【 0 0 1 1 】

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、n は 2 から約 20 の整数である。

20

【 0 0 1 2 】

いくつかの実施形態では、- O - Ar - O - は、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、および 4, 4' - ビフェノール、フェノールフタレイン、4, 4' - チオジフェノール、4, 4' - スルホニルジフェノール、3, 3', 5 - トリメチルシクロヘキシルジフェノール、またはその組み合わせに由来する。

【 0 0 1 3 】

いくつかの実施形態では、オリゴホスホネートは末端を有し、前記非反応性末端基は前記末端の約 80 % ~ 約 99 % を構成する。いくつかの実施形態では、非反応性末端基は前記末端の約 90 % ~ 約 98 % を構成する。いくつかの実施形態では、前記オリゴマーホスホネートの全末端の 90 % 以上を構成する。

30

【 0 0 1 4 】

いくつかの実施形態では、末端は 40 % 未満の反応性末端基をさらに有する。いくつかの実施形態では、反応性末端基は、末端の総数の約 15 % ~ 約 0.2 % を構成する。いくつかの実施形態では、反応性末端基は約 10 % ~ 約 0.5 % を構成する。いくつかの実施形態では、反応性末端基はフェノール性 OH 末端基を有し、全末端は 60 % 未満のフェノール性 OH 末端基を有する。いくつかの実施形態では、末端は 80 % を超えるフェニル末端基を有する。いくつかの実施形態では、末端は約 40 % 未満のビス - OH 末端基を有する。いくつかの実施形態では、反応性末端基は芳香族ヒドロキシル末端基を有する。

40

【 0 0 1 5 】

いくつかの実施形態では、1 つ以上の熱硬化性ポリマーをさらに有する。いくつかの実施形態では、1 つ以上の熱硬化性ポリマーはエポキシである。いくつかの実施形態では、少なくとも 1 つの硬化剤をさらに有する。

【 0 0 1 6 】

いくつかの実施形態では、40 未満の KOH 数を有するオリゴマーホスホネートを有する組成物を提供する。

【 0 0 1 7 】

いくつかの実施形態は、非反応性オリゴマーホスホネートを調製するための方法を提供し、該方法は、モノマー混合物を作製するためにホスホネートモノマーとコモナーを結

50

合する工程であって、前記モノマー混合物はモル過剰のホスホネートモノマーを有する、結合する工程と、前記モノマー混合物を加熱する工程と、反応混合物を作製するために前記モノマー混合物にオリゴマー化触媒を添加する工程と、重合温度を維持する工程とを有する。

【0018】

いくつかの実施形態では、ホスホネートモノマーは、ホスホン酸ジアリールエステルまたはホスホン酸ジアリールから選択される。

【0019】

いくつかの実施形態では、モノマーは芳香族ジヒドロキシ化合物、二価フェノール、ビスフェノールなど、またはそれらの組み合わせから選択される。

10

【0020】

いくつかの実施形態では、オリゴマー化触媒は、ホスホニウム触媒である。

【0021】

いくつかの実施形態では、ホスホニウム触媒は、テトラフェニルホスホニウムフェノラートを有するものである。

【0022】

いくつかの実施形態は、オリゴマーホスホネートを有する製造品を提供し、該製造品において、全オリゴマーホスホネートの約60%～約100%は2つ以上の非反応性末端基を有する。

【0023】

いくつかの実施形態では、製造品は、プラスチック、金属、セラミック、または木材製品のコーティング、自立フィルム、繊維、発泡体、成形品、繊維強化複合材、支持部品、電気部品、電気コネクタ、プリント配線板、ハウジング、従属部品および部品、テレビ、コンピューター、ラップトップコンピューター、プリンター、携帯電話、ビデオゲーム、DVDプレーヤー、ステレオ、デジタル音楽プレーヤー、ハンドヘルドビデオプレーヤー、およびタッチスクリーンからなる群から選択される。

20

【0024】

いくつかの実施形態では、製造品は、電気部品、電気コネクタ、プリント配線板、プリント回路基板、テレビ、コンピューター、ラップトップコンピューター、プリンター、コピー機、スキャナー、携帯電話、ビデオゲーム、DVDプレーヤー、ステレオ、デジタル音楽プレーヤー、ハンドヘルドビデオプレーヤー、またはタッチスクリーンに使用される積層体または繊維強化複合材である。

30

【0025】

これらおよび他の変形および使用は、本質的に、限定的ではなく、むしろ例示的であることを意味するのは、本開示より明らかである。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】図1は、エポキシ-ホスホネート製剤の典型的なFTIRスペクトルおよび経時変化である。

【図2】図2は、本明細書に記載の様々な実施形態の硬化の程度対時間を示すグラフである。

40

【発明を実施するための形態】

【0027】

本発明の上記の概要は、本発明の図示された各実施形態またはあらゆる可能な実施を説明することを意図したものではない。以下の詳細な説明は、これらの実施形態を特に例示するものである。

【0028】

本発明の組成物および方法が記載される前に、記載された特定の組成物、方法論またはプロトコルについて、これらは異なる場合があるため、これらに限定されないことが理解されるべきである。また、明細書で使用される用語は、特定のバージョンまたは実施形態

50

のみを説明するためのものであり、添付の特許請求の範囲によってのみ制限される範囲を制限することを意図するものではないことも理解されるべきである。

【0029】

また、本明細書および添付の特許請求の範囲で使用されるように、単数形「a」、「an」、および「the」は、文脈がそうでないことを明確に示さない限り、複数の参照を含むことに留意しなければならない。別に定義されない限り、本明細書で使用されるすべての技術用語および科学用語は、当業者によって一般に理解されるのと同じ意味を有する。本明細書に記載されるものと類似または同等の任意の方法および材料を、開示される実施形態の実施または試験に使用することができるが、好ましい方法、装置、および材料をここで説明する。

10

【0030】

「任意の」または「任意に」とは、後に記載する出来事または状況が発生する場合と発生しない場合があり、該記載にはその出来事が発生する例と発生しない例が含まれることを意味する。

【0031】

「実質的にない」とは、後に記載される事象が最大で約10%未満の時間で発生する可能性があること、または後に記載される成分が組成物全体の最大約10%未満であることを意味し、いくつかの実施形態において、他の実施形態では最大で約5%未満であり、さらに他の実施形態では最大で約1%未満である。

20

【0032】

本明細書で使用される用語「カーボネート」には、その慣習的な意味、例えば、二価の負ラジカルCOを含む炭酸塩またはこの酸の非荷電エステルが与えられる。「ジアリールカーボネート」は、COラジカルに関連する少なくとも2つのアリール基を持つカーボネートであり、ジアリールカーボネートの最も顕著な例はジフェニルカーボネートである。ただし、ジアリールカーボネートの定義はこの特定の例に限定されない。

【0033】

用語「芳香族ジヒドロキシド」は、少なくとも2つの関連するヒドロキシル置換を持つ任意の芳香族化合物を包含することを意味する。「芳香族ヒドロキシド」の例には、ヒドロキノンおよび任意のビスフェノールまたはビスフェノール含有化合物などのベンゼンジオールが含まれるが、これらに限定されない。

30

【0034】

用語「アルキル」または「アルキル基」は、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、テトラコシルなどの分岐または非分岐炭化水素または1~20個の炭素原子の基を指すが、これらに限定されるものではない。「シクロアルキル」または「シクロアルキル基」は、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がこれらに限定されない炭素のすべてまたは一部が環に配置されている分岐または非分岐炭化水素である。用語「低級アルキル」には、1~10個の炭素原子のアルキル基が含まれる。

40

【0035】

用語「アリール」または「アリール基」は、少なくとも1つの環が本質的に芳香族である1つまたはそれ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指す。アリールには、フェニル、ナフチル、ビフェニル環系などが含まれるが、これらに限定されない。アリール基は、非置換であるか、または、アルキル、アルケニル、ハロゲン化物、ベンジル、アルキルまたは芳香族エーテル、ニトロ、シアノなど、およびそれらの組み合わせを含むがこれらに限定されない様々な置換基によって置換され得る。

【0036】

「置換基」とは、化合物の水素を置換する分子群を指し、トリフルオロメチル、ニトロ、シアノ、C1-C20アルキル、芳香族またはアリール、ハロゲン化物(F、Cl、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

50

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''）またはジアルキルアルキルホスホネートの形成に干渉しない他の基が含まれるが、これらに限定されない。

【0037】

本明細書で定義される場合、「アリーロール」または「アリーロール基」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。アリーロ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。多種多様なアリーロールが本発明の実施形態で使用されることができ、市販されている。

【0038】

用語「アルカノール」または「アルカノール基」は、少なくとも1つのヒドロキシル基置換基を有する1~20個の炭素原子またはそれ以上のアルキルを含む化合物を指す。アルカノールの例には、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が、これらに限定されない。アルカノール基は、上記の置換基で任意に置換されていてもよい。

【0039】

用語「アルケノール」または「アルケノール基」は、少なくとも1つのヒドロキシル置換基を有する2~20個以上の炭素原子を有するアルケンを含む化合物を指す。ヒドロキシルは、異性体配置（シスまたはトランス）のどちらで配置されてもよい。アルケノールは、上記の1つ以上の置換基でさらに置換されてもよく、本発明のいくつかの実施形態ではアルカノールの代わりに使用されてもよい。アルケノールは当業者に知られており、多くは市販されている。

【0040】

本明細書で使用される用語「難燃性」、「耐炎性」、「耐火性（fire resistant）」、または「耐火性（fire resistance）」は、組成物が少なくとも27の限界酸素指数（LOI）を示すことを意味する。「難燃性」、「耐炎性」、「耐火性（fire resistant）」、または「耐火性（fire resistance）」は、UL試験（対象94）に従って燃焼後の時間を測定することにより、試験することもできる。この試験では、試験された材料には、10個の試験片で得られた結果に基づいて、UL-94 V-0、UL-94 V-1、およびUL-94 V-2の分類が与えられる。簡単に説明すると、これらの各UL-94-V分類の基準は次のとおりである。

【0041】

UL-94 V-0：点火炎を取り除いた後の各試料の全有炎燃焼は10秒を超えてはならず、5つの試料の全有炎燃焼は50秒を超えてはならない。いずれの試験片も、吸収性脱脂綿に発火するいかなる滴下も放出してはならない。

【0042】

UL-94 V-1：点火炎を取り除いた後の各試料の全有炎燃焼は30秒を超えてはならず、5つの試料の全有炎燃焼は250秒を超えてはならない。いずれの試験片も、吸収性脱脂綿に発火するいかなる滴下も放出してはならない。

【0043】

UL-94 V-2：点火炎を取り除いた後の各試料の全有炎燃焼は30秒を超えてはならず、5つの試料の全有炎燃焼は250秒を超えてはならない。試験片からは炎の粒子が放出されることがあり、脱脂綿に発火する。

【0044】

耐火性は、燃焼後の時間を測定することでも試験できる。これらの試験方法は、放射熱エネルギーの規定レベルにさらされた場合の材料の表面の可燃性を測定および比較し、炎にさらされた場合の材料の表面の可燃性を測定する実験室試験手順を提供する。試験は、評価対象の材料またはアセンブリを可能な限り代表する小さな標本を使用して実施される。炎が表面に沿って移動する速度は、材料、試験対象の製品またはアセンブリの物理的お

10

20

30

40

50

よび熱的特性、試験片の取り付け方法と方向、火または熱への曝露の種類とレベル、空気の利用可能性、および周囲のエンクロージャに依存する。異なる試験条件が代用されたり、最終使用条件が変更されたりすると、この試験によって、またはこの試験から、測定された火災試験応答特性の変化を予測することが常に可能とは限らない。したがって、結果は、この手順で説明されている火災試験曝露条件に対してのみ有効である。

【0045】

ポリマーを難燃性にするための最先端のアプローチは、臭素化化合物またはアルミニウムおよび/またはリンを含む化合物などの添加剤を使用することである。ポリマーへの添加剤の使用は、加工特性および/またはそれらから製造された物品の機械的性能に有害な影響を与える可能性がある。さらに、これらの化合物の一部は有毒であり、時間が経つと環境に浸出して使用が望ましくなくなる。いくつかの国では、環境への懸念から、特定の臭素化添加剤が段階的に使用されなくなった。

【0046】

本明細書で使用される「分子量」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。GPCは、ポリマーの分子量および分子量分布に関する情報を提供する。分子量の減少により、強度や靱性などの機械的特性が失われる。ポリマーの分子量分布は、熱酸化安定性、靱性、メルトフロー、および耐火性などの特性にとって重要であることが知られている。例えば、低分子量のポリマーは、燃えるとさらに滴下する。

【0047】

本発明の実施形態は、オリゴホスホネート、ランダムまたはブロックコオリゴ（ホスホン酸エステル）、およびランダムまたはブロックコオリゴ（ホスホン酸カーボネート）、およびこれら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（ホスホン酸エステル）、およびランダムまたはブロックコオリゴ（ホスホン酸カーボネート）の製造方法に関する。追加の実施形態には、そのような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（ホスホン酸エステル）、およびランダムまたはブロックコオリゴ（ホスホン酸カーボネート）、および別のモノマー、オリゴマー、またはポリマーを含むポリマー組成物、そのような組成物の調製方法、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（ホスホン酸エステル）、およびランダムまたはブロックコオリゴ（ホスホン酸カーボネート）を含む製造品、およびポリマー組成物を含む製造品が含まれる。そのような実施形態では、オリゴホスホネート、ランダムまたはブロックコオリゴ（ホスホン酸エステル）およびコオリゴ（ホスホン酸カーボネート）（総称して「ホスホネートオリゴマー」）は、例えば、（任意に置換された）フェニルまたはフェニルホスホン酸エステル末端基のようなほとんど実質的に非反応性末端基を含むことができる。ほとんど実質的に非反応性末端基を有するにもかかわらず、そのような実施形態のホスホネートオリゴマー（「非反応性ホスホネートオリゴマー」）は、難燃性を付与するためにエポキシなどのベースポリマーに組み込むことができる。組み込まれると、非反応性ホスホネートオリゴマーは、ベースポリマーの機械的特性を損なうことなく、優れた難燃性を提供する。既知のホスホネートオリゴマーは、ほとんどが反応性末端基を有し、多くの場合、少なくとも2つの反応性基を有するオリゴマー鎖の最大80%以上を有する。特に、そのような既知のホスホネートオリゴマーは、末端基の最大80%以上を占めるヒドロキシル（例えば、フェノール-OH）の形の反応性末端基をしばしば有する。本明細書に記載の非反応性ホスホネートオリゴマーは、40%以下の反応性基および鎖末端であっても、実際、いくつかの実施形態では、反応性末端基がほとんどなくても、所望の結果が依然として達成できることを示す。

【0048】

そのような実施形態のホスホネートオリゴマーは、直鎖状または分岐状であってもよい。一般に、オリゴマーホスホネートの末端の総数に基づく、ヒドロキシル、エポキシ、ビニル、ビニルエステル、イソプロペニル、イソシアネート、またはそれらの組み合わせなどの反応性末端基の濃度は非常に低くてもよい。例えば、オリゴマーホスホネートは、約40%～約0%、約15%～約0.2%、または約10%～約0.5%の反応性末端基を

10

20

30

40

50

有する末端の総数の割合を有し得る。

【0049】

他の実施形態では、オリゴマーホスホネートの全末端の60%超が非反応性末端基を有し得る。例えば、いくつかの実施形態では、オリゴマーホスホネートの末端の総数に基づく非反応性末端基の濃度は高くてもよい。例えば、オリゴマーホスホネートは、約60%～約100%、約80%～100%、約85%～約99%、または約90%～約98%の非反応性末端基を有する末端の総数の割合を有し得る。他の実施形態では、オリゴマーホスホネートの全末端の90%超が非反応性末端基を有し得る。他の実施形態の分岐オリゴマーホスホネートの場合、非反応性末端基を有する末端の総数の割合は、約50%～100%、約75%～約95%、または約80%～約90%であり、および、特定の実施形態では、分岐オリゴマーホスホネートの全末端の80%超が非反応性末端基を有し得る。

10

【0050】

簡単にするために、本開示を通して、用語「オリゴマーホスホネート」、「ホスホネートオリゴマー」などは、オリゴホスホネート、ランダムまたはブロックコオリゴマー（ホスホン酸エステル）およびランダムまたはブロックコオリゴ（ホスホン酸カーボネート）を含む本明細書に記載の任意のタイプのオリゴマーを指すと解釈されるべきである。これらの用語に含まれるそのようなオリゴマーは、線形で、わずかに分岐し、比較的少ない数の分岐、例えば、オリゴマーあたり1から約5分岐、比較的高い数の分岐、例えば5を超える分岐を示し得る。特定の例示的な実施形態では、個々のタイプのオリゴマーを呼び出すことができるが、本明細書に記載の任意のオリゴマーホスホネートをそのような例示的な実施形態で使用するすることができる。例えば、オリゴマーホスホネートが使用されると述べる例示は、オリゴホスホネート、ランダムまたはブロックコオリゴ（ホスホン酸エステル）、およびランダムまたはブロックコオリゴ（ホスホン酸カーボネート）タイプのオリゴマーホスホネートであり得る直鎖または分岐オリゴマーホスホネートを用いて実施することができる。

20

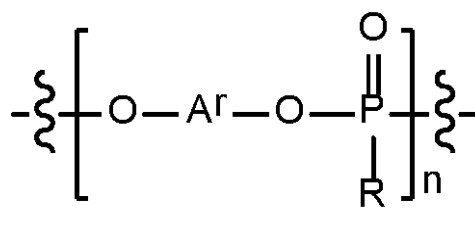
【0051】

本発明の実施形態は、含まれるホスホネート成分のタイプに限定されず、例えば、コオリゴ（ホスホン酸エステル）、またはコオリゴ（ホスホン酸カーボネート）、ホスホネートオリゴマー、分岐ホスホネートオリゴマー、または超分岐ホスホネートを含むことができ、および、特定の実施形態では、ホスホネート成分は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる米国特許第US7,645,850号、第US7,816,486号、第US8,389,664号、第US8,563,638号、第US8,648,163号、第US8,779,041号、第US8,530,044号、第US9,745,424号に記載および請求されている構造を有し得る。

30

【0052】

そのようなホスホネート成分は、アルキルホスホン酸ジアリールまたはアリールホスホン酸ジアリールに由来する繰り返し単位を含んでもよい。例えば、いくつかの実施形態では、そのようなホスホネート成分は、式Iで示される構造単位を含む：



40

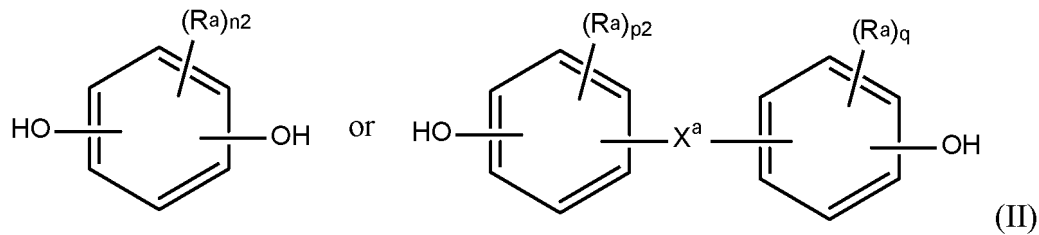
式中、Arは芳香族基であり、-O-Ar-O-は、芳香族ジヒドロキシ化合物または芳香族ジオールに由来するものであり、Rは、C₁₋₂₀アルキル、C₂₋₂₀アルケン、C₂₋₂₀アルキン、C₅₋₂₀シクロアルキル、またはC₆₋₂₀アリールであり、nは2から約20、2から約10、または2から約5の整数、またはこれらの範囲の間の

50

任意の整数である。

【 0 0 5 3 】

用語「芳香族ジオール」は、式 (I I) の少なくとも 2 つの関連ヒドロキシル置換を有する任意の芳香族または主に芳香族化合物を包含することを意味する。



式中、 n_2 、 p_2 、および q はそれぞれ独立して 0、1、2、3、または 4 であり、 R^a は、それぞれの場合独立して、非置換または置換 C_{1-10} ヒドロカルビルであり； X^a は単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-C(O)-$ 、または環状または非環状、芳香族または非芳香族の C_{1-18} ヒドロカルビレンであり、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、またはリンから選択される 1 つ以上のヘテロ原子をさらに含むことができる。本明細書で使用される用語「ヒドロカルビル」は、単独で使用される場合も、別の用語の接頭辞、接尾辞、または断片として使用される場合も、「置換ヒドロカルビル」として特に識別されない限り、炭素および水素のみを含む残基を指す。ヒドロカルビル残基は、脂肪族または芳香族、直鎖、環状、二環状、分岐、飽和、または不飽和であり得る。また、脂肪族、芳香族、直鎖、環状、二環状、分岐、飽和、および不飽和の炭化水素部分の組み合わせを含むことができる。用語「置換」は、ヒドロキシル、アミノ、チオール、カルボキシル、カルボキシレート、アミド、ニトリル、スルフィド、ジスルフィド、ニトロ、 C_{1-18} アルキル、 C_{1-18} アルコキシル、 C_{6-18} アリール、 C_{6-18} アリールオキシル、 C_{7-18} アルキルアリール、または C_{7-18} アルキルアリールオキシルなどの少なくとも 1 つの置換基を含むことを意味する。用語「置換された」は、ハロゲン（すなわち、F、Cl、Br、I）の包含をさらに可能にする。

【 0 0 5 4 】

特定のジヒドロキシ化合物のいくつかの実例には、以下が含まれる：4,4'-ジヒドロキシビフェニル、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、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジブromoフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-ナフチルメタン、1,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン（「ビスフェノール A」または「BPA」）、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)シクロヘキサン、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、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)イソブテン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロドデカン、トランス-2,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-ブテン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アダマントラン、アルファ、アルファ'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)トルエン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)アセトニトリル、2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェ

10

20

30

40

50

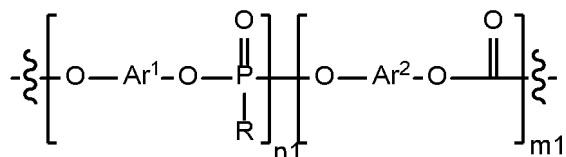
ニル)プロパン、2, 2 - ビス(3 - エチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3 - n - プロピル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3 - イソプロピル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3 - sec - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3 - アリル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3 - メトキシ - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - クロロフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジクロロフェニル)プロパン、4, 4' - ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス(4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル)ケトン、ビス(4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジクロロフェニル)ケトン、3, 3 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - ブタノン、1, 6 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 1, 6 - ヘキサンジオン、エチレングリコールビス(4 - ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)スルホキド、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)スルホン、9, 9 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)フルオレン、2, 7 - ジヒドロキシピレン、6, 6' - ジヒドロキシ - 3, 3, 3', 3' - テトラメチルスピロ(ビス)インダン(「スピロピインダンビスフェノール」)、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、3, 3 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)フタルイミド、2, 6 - ジヒドロキシジベンゾ - p - ジオキシン、2, 6 - ジヒドロキシチアンスレン、2, 7 - ジヒドロキシフェノキサチン、2, 7 - ジヒドロキシ - 9, 10 - ジメチルフェナジン、3, 6 - ジヒドロキシジベンゾフラン、3, 6 - ジヒドロキシジベンゾチオフェン、および2, 7 - ジヒドロキシカルバゾールのようなビスフェノール化合物；レゾルシノール、5 - メチルレゾルシノール、5 - エチルレゾルシノール、5 - プロピルレゾルシノール、5 - ブチルレゾルシノール、5 - t - ブチルレゾルシノール、5 - フェニルレゾルシノール、5 - クミルレゾルシノールなどの置換レゾルシノール化合物；；カテコール；ヒドロキノン；2 - メチルヒドロキノン、2 - エチルヒドロキノン、2 - プロピルヒドロキノン、2 - ブチルヒドロキノン、2 - t - ブチルヒドロキノン、2 - フェニルヒドロキノン、2 - クミルヒドロキノン、2, 3, 5, 6 - テトラメチルヒドロキノン、2, 3, 5, 6 - テトラ - t - ブチルヒドロキノン、クロロヒドロキノン、アセトキシヒドロキノン、およびニトロヒドロキノンなどの置換ヒドロキノン。

【0055】

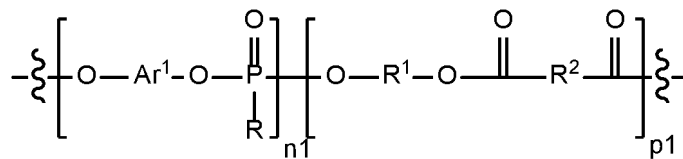
いくつかの実施形態では、単一の芳香族ジオールを使用することができ、他の実施形態では、そのような芳香族ジオールの様々な組み合わせをオリゴマーに組み込むことができる。ホスホネート成分のリン含有量は、オリゴマーホスホネートで使用される芳香族ジオールの分子量(MW)によって制御される。低分子量の芳香族ジオールは、リン含有量の高いオリゴマーホスホネートを生成することができる。レゾルシノール、ヒドロキノン、またはそれらの組み合わせなどの芳香族ジオール、または類似の低分子量芳香族ジオールは、オリゴマーホスホネートの使用することができる。ホスホネートオリゴマーの重量パーセントで表されるリン含有量は、約2重量%～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%またはこれらの範囲のいずれかの値であることができる。いくつかの実施形態では、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は、それぞれ、10.5重量%および18重量%のリン含有量を有し得る。

【0056】

他の実施形態では、コオリゴ(ホスホン酸カーボネート)またはコオリゴ(ホスホン酸エステル)は、これらに限定はされないが、それぞれ、式IIIおよびIVの構造およびこれらの組み合わせを有し得る：



III



IV

10

20

30

40

50

式中、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ独立して、芳香族基であり、 $-\text{O}-\text{Ar}^1-\text{O}-$ および $-\text{O}-\text{Ar}^2-\text{O}-$ は、構造 (I I) に記載のジヒドロキシ化合物から誘導され得る。

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} アリールである。 R^1 は、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレンなどの C_{1-20} アルキレンまたはシクロアルキレンであることができ、特定の実施形態では、 R^1 は、これらに限定されないが、1,4-シクロヘキシルジメタノール、1,4-ブタンジオール、1,3-プロパンジオール、エチレンジオール、エチレングリコールなど、およびそれらの組み合わせなどの脂肪族ジオールに由来することができる。 R^2 は、独立して、 C_{1-20} アルキレン、 C_{2-20} アルケニレン、 C_{2-20} アルキリニレン、 C_{5-20} シクロアルキレン、または C_{6-20} アリーレンであり、各 Z^1 は、独立して、 C_{1-20} アルキレン、 C_{2-20} アルケニレン、 C_{2-20} アルキリニレン、 C_{5-20} シクロアルキレン、または C_{6-20} アリーレンである。特定の実施形態では、 R^2 は、アジピン酸、ジメチルテレフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などまたはそれらの誘導体またはそれらの組み合わせから誘導することができる。特定の実施形態では、 R^2 は、ナフタレン、フェニレン、ピフェニレン、プロパン-2,2-ジイルジベンジレンなどの芳香族基であってもよく、いくつかの実施形態では、 R^2 は、例えば、ジメチルテレフタレート、ジメチルイソフタレート、ジメチルナフタレートなど、およびそれらの組み合わせから誘導することができる。したがって、 R^2 は、例えば、ナフタレン、フェニルであり得、これらの両方は、環上の任意の位置で置換され得る。そのようなコオリゴ(ホスホン酸カーボネート)、またはコオリゴ(ホスホン酸エステル)は、ブロックコオリゴ(ホスホン酸カーボネート)またはブロックコオリゴ(ホスホン酸エステル)であり得る。ここにおいて、各 $m1$ 、 $n1$ 、および $p1$ は同じでも異なってもよく、独立して、1から約20、1から約10、または2から約5の整数、またはこれらの範囲の任意の整数であり、コオリゴマーは、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の明確な繰り返しを含む。

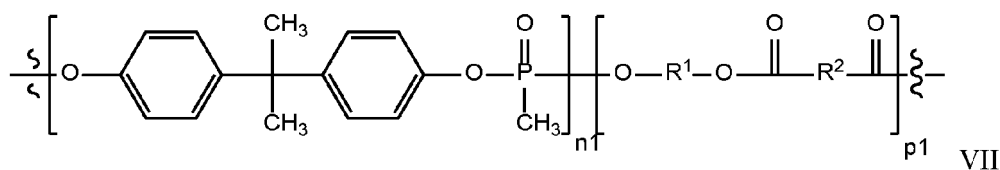
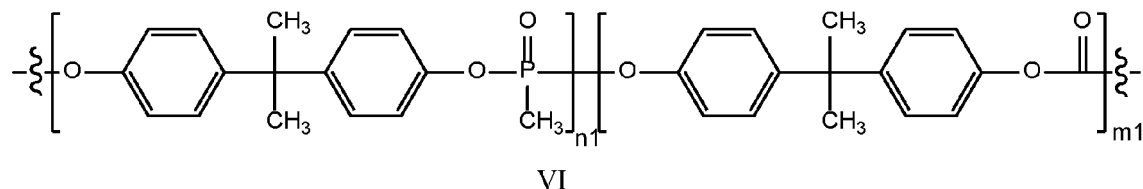
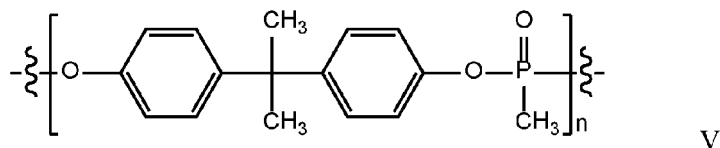
【0057】

「ランダム」という用語で示されるように、様々な実施形態の「ランダムコオリゴ(ホスホン酸カーボネート)」または「ランダムコオリゴ(ホスホン酸エステル)」のモノマーはポリマー鎖にランダムに組み込まれ、そのため、オリゴマーホスホネート鎖は、ホスホネートおよびカーボネートまたはエステルの交互モノマー、またはいくつかのホスホネートまたはカーボネートまたはエステルモノマーが芳香族ジヒドロキシドによって結合している短いセグメントを含むことができる。そのようなセグメントの長さは、個々のランダムコオリゴ(ホスホン酸カーボネート)またはコオリゴ(ホスホン酸エステル)内で異なる場合がある。

【0058】

特定の実施形態では、 Ar 、 Ar^1 、および Ar^2 はビスフェノール A であり、 R は、

ランダムおよびブロックコオリゴ（ホスホン酸カーボネート）およびコオリゴ（ホスホン酸エステル）を含む非反応性末端基を有するオリゴマーホスホネートを提供するメチル基であり得る。そのような化合物は、これに限定されないが、式 V、VI、および VII の構造およびこれらの組み合わせを有し得る：



式中、m、n、p、m1、n1、p1、および R¹ と R² は上記で定義されたとおりである。

【0059】

特に、コオリゴ（ホスホン酸エステル）、コオリゴ（ホスホン酸カーボネート）、ブロックコオリゴ（ホスホン酸エステル）、およびブロックコオリゴ（ホスホン酸カーボネート）に関して、理論に拘束されることを望まないが、カーボネートブロックまたはランダムに配置されたカーボネートモノマーとして、カーボネート成分を含むオリゴマーは、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靱性を提供する。そのようなコオリゴマーは、より高いガラス転移温度、T_g、およびホスホネートオリゴマーよりも優れた熱安定性も提供し得る。

【0060】

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（ホスホン酸カーボネート）およびコオリゴ（ホスホン酸エステル）のホスホネートおよびカーボネートの含有量は、実施形態によって異なり、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制限されるものではない。例えば、いくつかの実施形態では、コオリゴ（ホスホン酸カーボネート）またはコオリゴ（ホスホン酸エステル）は、全オリゴマーの約1重量%～約20重量%のリン含有量を有することができ、他の実施形態では、リン含有量は、全オリゴマーの約2重量%～約15重量%、全オリゴマーの約2重量%～約10重量%、または全オリゴマーの約2重量%～約12重量%であってもよい。

【0061】

いくつかの実施形態では、オリゴホスホネート、ランダムまたはブロックコオリゴ（ホスホン酸エステル）およびコオリゴ（ホスホン酸カーボネート）の分子量（ポリスチレン校正に基づくゲル浸透クロマトグラフィーにより決定される重量平均分子量）は、約500g/mol～約18,000g/molまたはこの範囲内の任意の値であり得る。他の実施形態では、分子量範囲は、他の実施形態では、分子量範囲は、約1,500g/mol～約15,000g/mol、約3,000g/mol～約10,000g/mol、またはこれらの範囲内の任意の値であり得る。さらに他の実施形態では、分子量範囲は、約700g/mol～約9,000g/mol、約1,000g/mol～約8,000g/mol、約3,000g/mol～約4,000g/mol、またはこれらの範囲内の任意の値であり得る。

【 0 0 6 2 】

数平均分子量（ M_n ）は、そのような実施形態では、約 500 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、特定の実施形態では M_n は、約 1,200 g / モルより大きくてもよい。そのようなオリゴマーホスホネートの分子量分布（すなわち、 M_w / M_n ）は、いくつかの実施形態では約 1 ~ 約 7 であることができ、他の実施形態では約 1 ~ 約 5 であってもよい。理論に拘束されることを望まないが、本発明のオリゴマーホスホネートの比較的高分子量および狭い分子量分布は、特性の優れた組み合わせを付与し得る。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、優れた加水分解安定性を示し、オリゴマーホスホネートと組み合わせたポリマーにそのような特性を与えて、以下に記載するようなポリマー組成物を生成できる。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加工特性の優れた組み合わせを示す。

10

【 0 0 6 3 】

いくつかの実施形態は、本発明のオリゴマーホスホネートを作製する方法に関する。上記のような線状オリゴマーは、一般に、米国特許第 6,861,499 号、第 7,816,486 号、第 7,645,850 号、第 7,838,604 号および米国公開第 2009/0032770 号に記載された方法により調製することができ、これらは参照により本明細書に組み込まれる。いくつかの実施形態では、重合時間を短縮して、オリゴマーに組み込まれるモノマー単位の数減らすことができる。

20

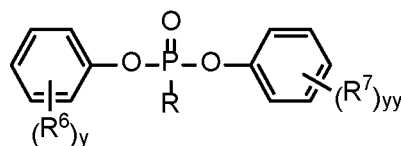
【 0 0 6 4 】

他の実施形態は、非反応性オリゴマーの製造方法に関する。例えば、様々な実施形態において、コオリゴ（ホスホン酸カーボネート）、ホスホネート、コモノマーおよびカーボネートモノマーまたはオリゴマーの場合、オリゴマーは、例えば、ホスホネートとコモノマーなどのモノマーの混合物を提供することにより調製することができ、または、コオリゴ（ホスホン酸エステル）の場合、ホスホネートおよびコモノマーは、エステルモノマーまたはオリゴマーと組み合わせることができる。反応混合物は、上記のようなモノマー混合物、分岐剤、触媒、ならびに様々な溶媒および共試薬を含んでもよい。いくつかの実施形態では、そのような方法は、反応混合物を加熱する工程を含むことができ、他の実施形態では、該方法は、反応の揮発性副産物を除去するために、加熱中に反応混合物に真空を適用する工程を含むことができる。

30

【 0 0 6 5 】

特定の実施形態では、モノマー混合物の成分は、実施形態間で異なり、合成されるべきオリゴマーまたはコオリゴマーのタイプに依存し得る。例えば、特定の実施形態は、ホスホン酸ジアリールエステルまたはホスホン酸ジアリールなどのホスホネートモノマーを含む。そのようなホスホネートモノマーは、任意の構造を有してもよく、いくつかの実施形態では、一般式 V I I I のものであってもよい：



VIII

40

式中、各 R^6 および各 R^7 は独立して水素、 C_{1-4} アルキル、各 y および yy は独立して 1 ~ 5 の整数であり、 R は C_{1-20} アルキル、 C_{2-20} アルケン、 C_{2-20} アルキンであり、 C_{5-20} シクロアルキル、または C_{6-20} アリールであり得る。いくつかの実施形態では、ホスホン酸ジアリールエステルは、メチルホスホン酸ジフェニル（DPP）またはメチルジフェノキシホスフィンオキシドであり得る。

【 0 0 6 6 】

理論に拘束されることを望まないが、本発明のオリゴマーホスホネートの調製における高純度アルキルホスホン酸ジアリールまたは任意に置換されたアルキルホスホン酸ジアリ

50

ールの使用、特定の実施形態における高純度DPPの使用は、先行技術に記載されている同様のポリマーまたはオリゴマーよりも改善された特性を提供し得る。アルキルホスホン酸ジアリールまたは任意に置換されたアルキルホスホン酸ジアリールおよびDPPに関する用語「高純度」は、約0.15重量%未満、約0.10重量%未満、特定の実施形態では約0.05重量%未満の総酸性成分を表す。そのような酸性成分は当技術分野で知られており、リン酸、ホスホン酸、メチルホスホン酸、およびメチルホスホン酸モノフェニルエステルが含まれるが、これらに限定されない。本発明のランダムコポリマーの調製に使用されるアルキルホスホン酸ジアリール、アルキルホスホン酸ジアリール、またはDPPはそのような酸性成分を低レベルで含むため、これらの高純度ホスホン酸モノマーを使用して生成されるオリゴマーホスホネートは、酸性成分の汚染物質のレベルを著しく低下させる可能性がある。いくつかの実施形態では、実施形態のオリゴマーホスホネートは、酸性成分汚染物質を実質的に含まなくてもよく、他の実施形態において、実施形態のオリゴマーホスホネートは、例えば、約0.15重量%未満、約0.10重量%未満の総酸性成分を含むことができ、ある特定の実施形態では、約0.05重量%未満を含むことができる。

10

20

30

40

50

【0067】

コモノマーは、重合反応において上記のホスホネートモノマーと反応することができる任意のモノマー、オリゴマーまたはポリマーであり得る。例えば、いくつかの実施形態では、コモノマーは、芳香族ジヒドロキシ化合物、二価フェノール、ビスフェノールなど、またはそれらの組み合わせであり得る。そのような化合物の特定の例には、レゾルシノール、ヒドロキノン、および、ビスフェノールA、ビスフェノールF、および4,4'-ビスフェノール、フェノールフタレイン、4,4'-チオジフェノール、4,4'-スルホニルジフェノール、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルジフェノールなどのビスフェノールが含まれるが、これらに限定されない。そのような化合物またはそのような化合物の組み合わせは、実施形態の方法で使用することができる。

【0068】

カーボネートモノマーを含む実施形態では、カーボネートモノマーは、当該技術分野で既知の任意の二官能性カーボネート、またはそれらの組み合わせであり得る。いくつかの実施形態では、カーボネートモノマーは、これに限定されないが、ジフェニルカーボネート、4-tert-ブチルフェニル-フェニルカーボネート、ジ-(4-tert-ブチルフェニル)カーボネート、ビスフェニル-4-イル-フェニルカーボネート、ジ-(ビスフェニル-4-イル)カーボネート、4-(1-メチル-1-フェニルエチル)-フェニル-フェニルカーボネート、ジ-[4-(1-メチル-1-フェニルエチル)-フェニル]カーボネートなどおよびそれらの組み合わせなどのジアリールカーボネートモノマーであり得る。特定の実施形態では、カーボネートモノマーはジフェニルカーボネートであってもよい。

【0069】

様々な実施形態の方法で使用される分岐剤は変化することができ、別個の成分として含まれ得るか、またはジヒドロキシ化合物との重合触媒の作用によりその場で生成され得る。例えば、in situ分岐剤は、分割またはフリース転位によりジヒドロキシ化合物から形成され得る。理論に縛られることを望まないが、上記のような反応混合物中のビスフェノールAの一部は、ビスフェノールA分子から伸びる反応性ヒドロキシル基の数を増やす反応を自発的に受けることができ、そのようなビスフェノールA分子は分岐剤として機能できる。ビスフェノールAおよび他の同様の芳香族ジヒドロキシ化合物は、重縮合条件下でこれらの反応を経て分岐種を形成できるため、「分割可能な」ジヒドロキシ化合物と呼ぶことができる。

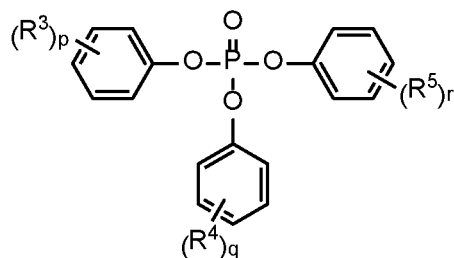
【0070】

いくつかの実施形態では、分岐剤は、多官能性酸、多官能性グリコール、または酸/グリコールハイブリッドであり得る。他の実施形態では、オリゴマーホスホネートは、トリまたはテトラヒドロキシ芳香族化合物またはトリアリールまたはテトラアリールリン酸エ

ステル、トリアリールまた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これらの組み合わせ、例えば、これに限定されないが、トリメシン酸、ピロメリット酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、トリメチロールプロパン、ジメチルヒドロキシテレフタレート、ペンタエリスリトールなど、およびそれらの組み合わせに由来する単位を有し得る。そのような分岐剤は、オリゴマーホスホネート内に分岐点を提供する。

【 0 0 7 1 】

特定の実施形態では、分岐剤は、例えば式 I X のようなリン酸トリアリールであってもよい：



IX

式中、各 R^3 、 R^4 、および R^5 は、独立して水素、 $C_1 - 4$ アルキル、および p 、 q 、および r のそれぞれが独立して 1 ~ 5 の整数であり得る。種々の実施形態では、分岐剤は、1, 1, 1 - トリス (4 - ヒドロキシフェニル) エタン、リン酸トリアリールエステル、トリおよびテトラ官能性カーボネートまたはエステルなど、およびそれらの組み合わせであり得、特定の例示的な実施形態では、分岐剤はリン酸トリフェニルであってもよい。特定の実施形態では、実施形態のオリゴマーホスホネートを調製するために使用されるトリヒドロキシおよびテトラヒドロキシ化合物には、これに限定されないが、フロログルシノール、4, 6 - ジメチル - 2, 4, 6 - トリ - (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - ヘプテン、4, 6 - ジメチル - 2, 4, 6 - トリ - (4 - ヒドロキシフェニル) - ヘプタン、1, 3, 5 - トリ - (4 - ヒドロキシフェニル) - ベンゼン、1, 1, 1 - トリ - (4 - ヒドロキシフェニル) - エタン、トリ - (4 - ヒドロキシフェニル) - フェニルメタン、2, 2 - ビス - [4, 4 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - シクロヘキシル] - プロパン、2, 4 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) イソプロピルフェノール、2, 6 - ビス - (2' - ヒドロキシ - 5' - メチルベンジル) - 4 - メチルフェノール 2 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - (2, 4 - ジヒドロキシフェノール) - プロパン、テトラ - (4 - ヒドロキシフェニル) メタン、テトラ - [4 - (4 - ヒドロキシフェニルイソプロピル) フェノキシ] - メタン、1, 4 - ビス - (4, 4' - ジヒドロキシトリフェニルメチル) - ベンゼンなど、およびそれらの組み合わせおよびそれらの混合物が含まれ得る。

【 0 0 7 2 】

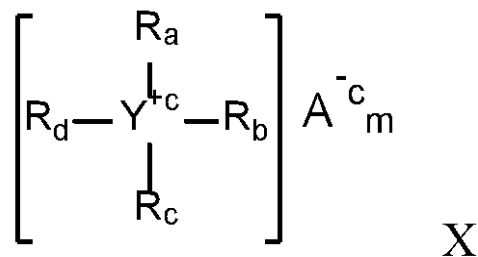
反応に加えられる分岐剤の量は、分岐剤が加熱前に他のモノマーと組み合わせられたか、加熱開始後に加えられたか、またはその両方において、同様であり、実施形態によって変化し得る。様々な実施形態において、分岐剤は、約 0.5 モル % または約 1 モル % から約 10 モル % 以上までの量で提供されてもよい。例えば、いくつかの実施形態では、分岐剤は 1 モル % 以上、2 モル % 以上、3 モル % 以上、4 モル % 以上、5 モル % 以上、6 モル % 以上、7 モル % 以上、8 モル % 以上、9 モル % 以上、または 10 モル % 以上で提供される。いくつかの実施形態では、カーボネート成分、ホスホネートモノマー、分岐剤、およびカーボネートモノマーを含む実施形態において、芳香族ジヒドロキシ化合物、二価フェノール、ビスフェノール、またはそれらの組み合わせなどのコモノマーは、ホスホネートモノマーおよび分岐剤の合計に対してモル過剰でモノマー混合物に提供されてもよい。理論に拘束されることを望まないが、モル過剰のホスホン酸ジアリールエステル化合物は、本発明の非反応性オリゴマーのアリールエステル末端の数を増加させ、主にアリールエステル末端を有するオリゴマーの生成を可能にする。

【 0 0 7 3 】

実施形態の方法は一般に触媒を必要とする場合があり、エステル交換または縮合を促進するのに有用な当技術分野で公知の任意の触媒を本明細書に記載の方法に関連して使用することができる。例えば、いくつかの実施形態では、オリゴマー化触媒は、触媒の混合物、場合によっては共触媒を含んでもよい。いくつかの実施形態では、触媒は、アルカリ、アルカリ土類、またはこれらに限定されないが、ナトリウムフェノレート、水酸化ナトリウム、またはクエン酸ナトリウムなどの他の金属触媒であってもよい。

【 0 0 7 4 】

他の実施形態では、本発明の方法で有用な触媒は、アルカリ、アルカリ土類、または他の金属カチオンを含まなくてもよい。このような触媒は、蒸発、昇華、または熱分解により、他の揮発性成分との縮合反応中に加熱することにより除去することができる。製造された材料には金属が含まれていないため、非反応性オリゴマーの追加の利点は加水分解安定性が向上することである。特定の実施形態では、そのようなオリゴマー化触媒は、式 X



式中、Yは窒素、リン、またはヒ素であり、+cはYに関連付けられた電荷を表し、R_a、R_b、R_c、およびR_dは、フェニル、tert-ブチル、メチル、エチル、プロピル、ブチル、または触媒がオリゴマー化触媒として機能するよう提供された他の基であり、Aはこれに限定されないが、フェノレート、アセテート、ボロハイドライド、ハロゲン、水酸化物、プロピオネート、ギ酸塩、ブチレートなどの対アニオンであり、-cはAに関連付けられた電荷である。いくつかの実施形態では、Yはリンであり、R_a、R_b、R_c、およびR_dはフェニルであり、アニオンはフェノレートまたはアセテートである。特定の実施形態では、触媒は、例えば、テトラフェニルホスホニウム触媒またはその誘導体などのホスホニウム触媒、およびテトラアリールボロヒドリドなどの関連アニオン、ハロゲン化物、および置換または非置換フェノレート基であってもよい。特定の実施形態では、触媒はテトラフェニルホスホニウムフェノレートであってもよい。

【 0 0 7 5 】

オリゴマー化触媒はどのような形で添加してもよい。例えば、触媒は、溶媒などに溶解した粉末などの固体として、または溶融物として反応混合物またはモノマー混合物に添加されてもよい。そのような触媒は、オリゴマー化を促進するのに必要な任意の量で提供することができる。触媒の量を使用して、反応速度を制御し、分子量を制御することができる。当業者は、本明細書で具体化される方法で使用する触媒の適切な量を決定することができる。特定の実施形態では、使用される触媒のモル量は、モノマーまたはビスフェノールのモル量に対して、モノマー1モル当たり約0.00004モル～約0.0012モルであり得る。オリゴホスホネートの分子量の増加が望ましい場合、触媒の量、より低い蒸気圧またはより低い容器の圧力を有する触媒を使用して、分子量を増加させることができる。

【 0 0 7 6 】

いくつかの実施形態では、反応は、1つ以上の共触媒をさらに含み、1つ以上の触媒に加えて提供され、オリゴマー化の速度を増加させることができる。そのような共触媒は、例えば、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩、例えば、リチウム、ナトリウム、およびカリウムの水酸化物、アルコキシド、およびアリール酸化物であり得る。特定の実施形態では、アルカリ金属塩は、ナトリウムの水酸化物、アルコキシド、またはアリールオ

キシド塩であってもよく、いくつかの実施形態では、共触媒は、水酸化ナトリウムおよびナトリウムフェノレートであってもよい。提供される共触媒の量は変化し得るものであり、例えば、それぞれのケースでナトリウムとして計算された使用される芳香族ジヒドロキシドの質量に基づき、約 $1 \mu\text{g} / \text{kg} \sim$ 約 $200 \mu\text{g} / \text{kg}$ 、 $5 \mu\text{g} / \text{kg} \sim 150 \mu\text{g} / \text{kg}$ であり、および特定の実施形態では、約 $10 \mu\text{g} / \text{kg} \sim$ 約 $125 \mu\text{g} / \text{kg}$ であり得る。特定の実施形態では、本発明のオリゴマーホスホネートは、共触媒なしで調製され得る。

【0077】

一般に、本明細書に記載の方法は、ホスホネートモノマー、コモノマー、および触媒を含む反応混合物が適切な反応温度に加熱される加熱する工程を含む。そのような実施形態では、反応混合物は、反応混合物の成分が溶融し、反応混合物の溶融成分が攪拌されるにつれてオリゴマー化する温度まで加熱されてもよい。したがって、反応は「溶融状態で」行われる。いくつかの実施形態では、反応温度は約 $100 \sim$ 約 350 であり、他の実施形態では、反応温度は約 $200 \sim$ 約 310 である。さらなる実施形態では、温度は、制限なしに上記で提供された範囲内で反応中に変更されてもよい。

10

【0078】

様々な実施形態において、本発明のオリゴマー化方法は減圧下で実施されてもよく、いくつかの実施形態において、反応混合物はパージされてもよい。反応容器の圧力は、一般に、オリゴマー化中に反応容器から揮発性反応生成物、過剰試薬、および上記ホスホニウム触媒などの揮発性オリゴマー化触媒の除去を助けるように選択される。特定の実施形態において、圧力は、反応および加熱によって生成されるフェノールなどの揮発性化合物の除去を可能にするように選択されてもよい。制限なしに、圧力は大気圧より上から大気圧より下までの範囲であり、当業者は反応混合物の成分に基づいてこの効果を達成するために適切な圧力を決定することができる。より具体的な例示的实施形態では、反応中の任意の時点での反応容器内の圧力は、約 $760 \text{ mmHg} \sim$ 約 0.05 mmHg 、約 $500 \text{ mmHg} \sim$ 約 0.1 mmHg 、または約 $400 \text{ mmHg} \sim$ 約 0.3 mmHg である。

20

【0079】

一般に、目的の用途に必要な透明度、 T_g 、 M_w 、相対粘度、および多分散性を有するオリゴマーホスホネートが得られる量の過剰な試薬および揮発性反応生成物が容器から除去されると、反応が完了する。反応時間は、これに限定されないが、反応温度、成分の濃度、反応混合物の総体積、容器からの反応物の除去速度、触媒の添加、様々な加熱工程の含有等およびこれらの組み合わせを含む複数の要因に依存し得る。オリゴマー化中に、フェノールなどの揮発性化合物が発生し、高温、減圧下、および/または不活性ガスによるパージで留去できる。反応は、必要な縮合度に達するまで継続することができ、いくつかの実施形態では、揮発性化合物の発生の減少または停止に基づいて縮合度を決定することができる。一部の実施形態では、反応時間は約 10 時間未満であり得る。例えば、様々な実施形態において、反応時間は、約 3 時間 \sim 約 8 時間、約 4 時間 \sim 約 6 時間、またはその間の任意の時間であり得る。

30

【0080】

様々な実施形態は、「溶融オリゴマー化」に必要な条件下で「溶融状態で」でオリゴマー化を行う方法に関する。溶融オリゴマー化の反応条件は、特に限定されず、広範囲の動作条件で溶融オリゴマー化を行うことができる。特定の実施形態において、溶融オリゴマー化は、アルキルホスホン酸ジアリール、または、ジアリールカーボネート、ジアリールエステル、またはそれらのオリゴマーと結合したアルキルホスホン酸ジアリール、および、揮発性エステル交換触媒を含む1つ以上のジヒドロキシ芳香族コモノマー間の反応をもたらすのに必要な条件を指し得る。一般に、そのような反応は、減圧および/または例えば窒素またはアルゴンなどの不活性ガスのパージ下で、水分および酸素を含まない雰囲気で行うことができる。そのような溶融オリゴマー化方法の反応容器の温度は、約 $100 \sim 350$ 、または特定の実施形態では $200 \sim 310$ であり得る。

40

【0081】

50

いくつかの実施形態では、溶融オリゴマー化は、上記のような1つ以上の段階で実施されることができ、特定の実施形態において、オリゴマー化段階は、追加のオリゴマー化触媒の添加を含み得る。例えば、いくつかの実施形態では、オリゴマー化触媒および/または共触媒は反応混合物に段階的に一緒に加えることができ、他の実施形態では、オリゴマー化触媒を反応混合物に1段階で加えることができ、および、共触媒は異なる段階で反応混合物に添加されてもよい。さらに他の実施形態では、プロセスの1つ以上の段階が組み合わせられて連続プロセスを形成する反応混合物に、オリゴマー化触媒を連続的または半連続的に添加することができる。したがって、実施形態は、バッチまたは連続フロープロセスにおける、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(ホスホン酸エステル)およびコオリゴ(ホスホン酸カーボネート)、ランダムまたはブロックコオリゴ(ホスホン酸エステル)およびコオリゴ(ホスホン酸カーボネート)の調製を含む。

10

【0082】

さらに他の実施形態では、コオリゴ(ホスホン酸エステル)およびコオリゴ(ホスホン酸カーボネート)は、反応混合物を作製するためにホスホン酸ジアリールエステル、ジアリールカーボネートまたはジアリールエステルモノマー、および、芳香族ジヒドロキシモノマーを共触媒とともに結合し、混合物を加熱することで、調製されることができる。モノマーがオリゴマー化している間の加熱工程中に、分岐剤を加えるか、または追加的分岐剤を加えることができる。さらなる実施形態では、このような方法は、分岐剤の非存在下で実施されることができ、実質的に分岐していないオリゴマーホスホネート、ランダムコオリゴ(ホスホン酸エステル)およびコオリゴ(ホスホン酸カーボネート)、並びに、

20

【0083】

一般に、加熱はフェノールなどの反応の揮発性副産物が反応から発生しなくなったら、停止されることができる。しかしながら、いくつかの実施形態では、揮発性副産物の発生が停止した後に、第2の加熱工程を採用することができる。この第2の加熱工程は、残留モノマー、および特定の実施形態では、残留モノマーにおける脱揮工程を提供することができ、オリゴホスホネート、コオリゴ(ホスホン酸エステル)またはコオリゴ(ホスホン酸カーボネート)の分子量を増加させることなく、残留揮発性副産物が除去される。

【0084】

いくつかの実施形態では、オリゴマー化反応中に圧力および温度を調整して、反応の過程で2つ以上の段階を作り出し、特定の実施形態では、反応物またはオリゴマー化触媒を1つ以上のそのような段階の間に反応混合物に加えてもよい。例えば、いくつかの実施形態では、反応は少なくとも2つの段階を有することができる：揮発性化合物の生成が停止するか著しく減少するまで実行される第1段階、および、反応後、揮発性化合物の生成が最小限である第2段階。そのような実施形態では、第1段階は約1時間～約6時間であり得るものであり、第2段階は約1時間～約6時間であり得るものであり、第1段階および第2段階の反応温度は独立して、約100～約350であり、第1段階と第2段階の両方を減圧下で実行することができる。理論に拘束されることを望まないが、第2段階を含む方法は、1段階のみを有する方法よりも優れた加水分解安定性を有するオリゴマーホスホネートを生成することができる。

30

40

【0085】

他の実施形態では、方法は、2つ以上または3つ以上の段階から構成されてもよい。例えば、いくつかの実施形態では、反応速度、揮発性化合物の発生速度、および/または反応容器内の圧力を制御するために、揮発性化合物が生成される間に反応温度を漸増させてもよい。個々の工程ごとに、圧力、温度、または温度と圧力の両方を増減できる。例えば、いくつかの実施形態では、圧力が一定に保たれている間に第1の工程で温度が上げられ、温度が一定に保たれている間に第2の工程で圧力が上げられる。第3の工程では、温度を上げて圧力を同時に下げることができ、第4の工程では温度を下げて圧力を同時に上げることができる。実施形態は、容器内の温度および圧力が維持される工程をさらに含み得

50

る。そのような工程は任意の順序で組み合わせることができ、他の例示的な実施形態では、追加の同様の工程を実施形態の方法に組み込むことができる。反応工程、または段階の数は限定されず、様々な実施形態では、反応工程の数は2～10、3～8、特定の実施形態では5～7、およびこれらの範囲の間の任意の数であってよい。

【0086】

いくつかの例示的な実施形態では、方法の各工程の反応温度は約150～約400であることができ、他の実施形態では、方法の各工程の反応温度は約180～約330であり得る。そのような実施形態では、各工程の滞留時間は約15分～約6時間であることができ、各工程の圧力は約250mbar～約0.01mbarであり得る。いくつかの実施形態では、反応温度はある工程から別の工程に上昇し、圧力はある工程から次の工程に低下してもよい。

10

【0087】

例えば、いくつかの実施形態では、溶融物中の芳香族ジヒドロキシド、ジアリールカーボネート、アルキルホスホン酸ジアリールおよび少なくとも1つの触媒のエステル交換反応は、好ましくは2段階プロセスで行われる。第1段階では、芳香族ジヒドロキシド、ジアリールカーボネート、およびアルキルホスホン酸ジアリールの融解は、約80～約250、約100～約230の温度で、および特定の実施形態では、約120～約190で行われることができる。第1段階は、大気圧下で実施することができ、約0時間～約5時間で実施することができ、一部の実施形態では約0.25時間～約3時間実施することができる。融解後、溶融物に触媒を加え、芳香族ジヒドロキシド、ジアリールカーボネートおよびアルキルホスホン酸ジアリールに真空（最大約2mmHg）を適用し、温度を上げ（最大約260）、凝縮の副産物として生成されたモノフェノールを留去することによって、コオリゴ（ホスホン酸カーボネート）を調製することができる。このようにして調製されたコオリゴ（ホスホン酸カーボネート）は、約1,000～約18,000の範囲、いくつかの実施形態では、約1,000～約11,000の範囲の平均分子量Mwを有し得る。そのような実施形態では、モノフェノールの最大約80%をプロセスから回収することができる。

20

【0088】

第2段階では、反応温度を約250～320または約270～約295に上昇させ、圧力を約2mmHg未満に低下させることができる。追加の副産物モノフェノールは、第2工程で回収できる。モノフェノールは、反応中のコオリゴ（ホスホン酸カーボネート）の末端基の損失であるため、第2工程で生成されるモノフェノールの量は、第1工程で生成されるモノフェノールの量より少なくてもよい。例えば、生成されるモノフェノールの量は、第1工程で生成されるモノフェノールの量の約5%未満、約2%未満、または約1%未満であり得る。

30

【0089】

本発明のオリゴマーホスホネートの製造において、芳香族ジヒドロキシド、ジアリールカーボネート、アルキルホスホン酸ジアリールのエステル交換中に除去されるモノフェノールは、ジアリールカーボネート合成で使用する前に精製および単離することができる。エステル交換中に分離された粗製モノフェノールは、特に、エステル交換条件および蒸留条件に応じて、ジアリールカーボネート、アルキルホスホン酸ジアリール、芳香族ジヒドロキシド、サリチル酸、イソプロピルフェノール、フェニルフェノキシ安息香酸、キサントン、ヒドロキシモノアリールカーボネートなどで汚染されることがある。精製は、通常の精製プロセス、例えば蒸留または再結晶によって影響を受ける可能性がある。精製後のモノフェノールの純度は、99%を超える、99.8%を超える、または99.95%を超え得る。

40

【0090】

本発明のオリゴマーホスホネートを作製する方法は、バッチプロセス、セミバッチプロセス、または連続プロセスとして実施することができる。そのような方法で使用する反応器の構造は、反応器が攪拌、加熱、減圧の通常的能力を持ち、試薬、溶媒、除去可能な

50

触媒、および/または反応副産物の追加および除去のためのポートを含む限り、特に限定されない。そのような反応器は、例えば、オリゴマー化中に生成される副生成物ヒドロキシ芳香族化合物またはフェノール由来化合物の選択的除去のために、温度制御コンデンサーまたはコールドフィンガーを装備することができる。

【0091】

様々な実施形態の方法は、例えば、撹拌槽、薄膜蒸発器、流下膜蒸発器、撹拌槽カスケード、押出機、ニーダー、単純なディスク反応器、高粘度物質用のディスク反応器、およびそれらの組み合わせにおいて行われる。個々の反応蒸発器段階に適したデバイス、装置、および反応器は、プロセスの過程に依存し、これに限定されないが、熱交換器、フラッシュ装置、分離器、カラム、蒸発器、撹拌容器、反応器、および選択された温度と圧力で必要な滞留時間を提供する他の市販の装置を含むことができる。選択したデバイスは、必要な入熱を許容し、連続的に増加する溶融粘度に適するように設計する必要がある。様々なデバイスは、ポンプ、パイプライン、バルブなど、およびそれらの組み合わせを介して互いに接続されてもよい。すべての設備間のパイプラインは、滞留時間が不必要に長くなるのを避けるために、できるだけ短く、パイプの曲がりの数をできるだけ少なくすることが好ましい。

【0092】

本発明の他の実施形態は、少なくとも1つのオリゴホスホネート、ランダムまたはブロックコオリゴ(ホスホン酸エステル)およびコオリゴ(ホスホン酸カーボネート)、ランダムまたはブロックコオリゴ(ホスホン酸エステル)およびコオリゴ(ホスホン酸カーボネート)および少なくとも1つのポリマーまたは第2のオリゴマーまたはモノマーを含むオリゴマー組成物に関する。オリゴマーホスホネートおよびポリマーまたは第2のオリゴマーまたはモノマーを含むそのような組成物は、本明細書において「ポリマー組成物」と呼ばれる。少なくとも1つのポリマーまたは第2のオリゴマーまたはモノマーは、任意の商品またはエンジニアリングプラスチックであり得るものであり、そのようなポリマー組成物は、構成ポリマーとオリゴマーのブレンド、混合、または配合によって製造されることができる。本明細書で使用する「エンジニアリングプラスチック」には、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂の両方が含まれ、これに限定されないが、ポリカーボネート、エポキシ由来ポリマー、ポリエポキシ(例えば、モノまたは多官能性フェノール、アミン、ベンゾオキサジン、無水物またはそれらの組み合わせなどの1つ以上の連鎖延長剤または硬化剤と1つ以上のエポキシモノマーまたはオリゴマーとの反応から生じるポリマー)、ベンゾオキサジン、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリエステル、例えばポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(トリメチレンテレフタレート)、およびポリ(ブチレンテレフタレート)、不飽和ポリエステル、ポリアミド、高衝撃強度ポリスチレンを含むポリスチレン、ポリウレア、ポリウレタン、ポリホスホネート、ポリリン酸塩、ポリ(アクリロニトリルブタジエンスチレン)、ポリイミド、ポリアリレート、ポリ(アリーレンエーテル)、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリ(ビニルエステル)、ポリ塩化ビニル、ビスマレイミドポリマー、ポリ無水物、液晶ポリマー、セルロースポリマー、またはそれらの任意の組み合わせを含む。したがって、ポリマーまたは第2のオリゴマーは、1つ以上のポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリエステル、ポリアミド、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリエポキシ、ポリ(アクリロニトリルブタジエンスチレン)、ポリイミド、ポリアリレート、ポリ(アリーレンエーテル)ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリ(ビニルエステル)、ポリ塩化ビニル、ビスマレイミドポリマー、ポリ無水物、液晶ポリマー、ポリエーテル、ポリフェニレンオキシド、セルロースポリマー、ベンゾオキサジン、加水分解に安定なポリホスホネートなど、およびこれらの組み合わせを含む、または部分的に含むことができる。いくつかの実施形態では、ポリマーまたは第2のオリゴマーまたはモノマーは、実施形態のオリゴマーホスホネートと化学的に反応することができる官能基を含んでもよい。

【0093】

実施形態のオリゴマーホスホネートの構造および特性により、本明細書に記載されたポリマー組成物は、並外れた難燃性および良好な溶融加工特性を示し得る。例えば、一般に、本発明のポリマー組成物は、少なくとも約 27 の限界酸素指数 (LOI) を示し得る。本発明のオリゴマーホスホネートは、未修飾エンジニアリングポリマーのそれに近い高い熱変形温度 (HDT) を維持しながら、難燃性および寸法安定性をさらに提供する。

【0094】

いくつかの実施形態では、本発明のオリゴマーホスホネートは、重合に適切な条件下で、上記のようなポリマーを生成するために選択される成分から構成されるプレポリマー混合物と組み合わせられてもよい。例えば、様々な実施形態において、上記のようなオリゴマーホスホネートは、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリエステル、ポリアミド、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリウレア、ポリエポキシ、ポリ(アクリロニトリルブタジエンスチレン)、ポリイミド、ポリアリレート、ポリ(アリーレンエーテル)、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリ(ビニルエステル)、ポリ塩化ビニル、ビスマレイミドポリマー、ポリ無水物、液晶ポリマー、ポリエーテル、ポリフェニレンオキシド、セルロースポリマー、ベンゾオキサジン、加水分解に安定なポリホスホネート等を生成するためのモノマーを含むプレポリマー混合物と組み合わせることができ、この混合物は、粘性ポリマーが形成されるまで加熱および混合されてもよく、または他の実施形態では、硬化剤が混合物に提供され、硬化ポリマーが形成されるまで混合が継続されてもよい。

10

20

【0095】

特定の実施形態では、本発明のオリゴマーホスホネートと組み合わせられるポリマーはエポキシ樹脂であってもよい。例えば、いくつかの実施形態では、オリゴマーホスホネートをエポキシ樹脂またはプレポリマーまたは適切なモノマーの混合物と組み合わせることでエポキシ樹脂を生成することができる。そのような実施形態では、任意のエポキシ樹脂を使用することができ、特定の実施形態では、樹脂は、グリシジル基、脂環式エポキシ基、オキシラン基、エトキシリン基、または同様のエポキシ基、または、オリゴマーホスホネートに関連するヒドロキシルまたはエポキシ樹脂と反応できるそれらの組み合わせを含むことができる。そのようなエポキシ樹脂は当技術分野で周知であり、これらに限定されないが、ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリフェノールアルカン型エポキシ樹脂、アラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニル骨格を有するアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、複素環型エポキシ樹脂、ナフタレン環を含むエポキシ樹脂、ビスフェノール A 型エポキシ化合物、ビスフェノール F 型エポキシ化合物、スチルベン型エポキシ樹脂、トリメチロール・プロパン型エポキシ樹脂、テルペン変性エポキシ樹脂、オレフィン結合を過酢酸または同様の過酸で酸化することにより得られる直鎖脂肪族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、または硫黄含有エポキシ樹脂を含む。いくつかの実施形態では、エポキシ樹脂は、前述のタイプのいずれかの 2 つ以上のエポキシ樹脂から構成されてもよい。特定の実施形態では、エポキシ樹脂は、ビスフェノール A またはメチレンジアニリンから誘導されたエポキシ樹脂などのアラルキル型エポキシ樹脂であってもよい。エポキシはまた、例えば、ノボラック硬化剤またはベンゾオキサジン化合物または樹脂のような追加の硬化剤などの 1 つ以上の追加の成分を含んでもよく、いくつかの実施形態では、ホスホン酸オリゴマーはエポキシ改質剤、エポキシ樹脂の架橋剤として使用されてもよく、または、そのようなエポキシ樹脂ポリマー組成物中のエポキシ硬化剤も含むことができる。

30

40

【0096】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載のポリマー組成物は、追加成分充填剤、これに限定されないが、切断された、または連続ガラス繊維、金属繊維、アラミド繊維、炭素繊維、またはセラミック繊維などの繊維、ケイ酸塩、界面活性剤、有機バインダー、ポリマーバインダー、架橋剤、希釈剤、カップリング剤、難燃剤、フッ素化ポリオレフィン、シリコンおよび潤滑剤などの滴下防止剤、テトラステアリン酸ペンタエリスリトールなどの離型剤、成核剤、導電性ブラックのような帯電防止剤、カーボンナノチューブ、およ

50

び、ポリアルキレンエーテル、アルキルスルホネート、ペルフルオロスルホン酸、ペルフルオロブタンスルフィン酸カリウム塩、ポリアミド含有ポリマーなどの有機帯電防止剤、触媒、着色剤、インク、染料、酸化防止剤、安定剤など、およびそれらの組み合わせをさらに含むことができる。そのような実施形態では、1つ以上の追加の成分または添加剤は、組成物全体に基づいて、約0.001重量%～約1重量%、約0.005重量%～約0.9重量%、約0.005重量%～約0.8重量%、約0.04重量%～約0.8重量%を構成することができ、特定の実施形態では、約0.04重量%～約0.6重量%を構成することができる。他の実施形態では、ガラス繊維または他の充填剤などの追加の成分は、最大70体積%のはるかに高い濃度で提供されてもよい。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ポリマー組成物は、最大70体積%のガラス繊維を含むことができ、他の実施形態では、オリゴマーポリマー組成物は、約5体積%～約70体積%、約10体積%～約60体積%、または約20体積%～約50体積%のガラス繊維を含むことができる。

10

20

30

40

50

【0097】

オリゴマーホスホネートおよび他のエンジニアリングポリマーおよび/または追加の成分または添加剤を含むポリマー組成物は、従来手段により調製することができる。例えば、いくつかの実施形態では、それぞれの成分を既知の方法で混合し、内部混練機、押出機またはツインスクリュー装置などの通常の凝集体で約200～約400の温度で溶融配合および/または溶融押出にかけることができる。個々の成分の混合は、連続的または同時に、ほぼ室温(約20)またはそれ以上の温度で作用されることができる。例えば、いくつかの実施形態では、エンジニアリングプラスチックおよび/またはすべての追加の成分または添加物は、配合することにより、ホスホン酸オリゴマーに導入することができる。他の実施形態では、個々の成分は、調製プロセスの異なる段階で別々に、オリゴマーホスホネートを含む溶融物に導入することができる。したがって、例えば、芳香族ジヒドロキシドと有機カーボネートおよびジフェニルメチルホスホネートとのエステル交換の途中または終了時、オリゴマーホスホネートの形成前または形成中、またはオリゴマーホスホネートの溶融物への重縮合の前後に添加剤を導入することができる。

【0098】

本発明による化合物の添加形態は限定されない。例えば、エンジニアリングプラスチックおよび/または追加の成分または添加物は、溶液中のポリカーボネート粉末の濃縮物として、粉末などの固体として添加することができる。工業的実施形態では、サイド押出機は、例えば、1時間当たり200～1000kgのオリゴマーホスホネートの処理能力で運転されることができる。

【0099】

様々な実施形態のポリマー組成物は、難燃性ポリマーが有用である任意の用途で利用することができる。例えば、いくつかの実施形態では、本発明のポリマー組成物は、プラスチック、金属、ガラス、炭素、セラミック、または木材製品のコーティングとして使用でき、これらは様々な形態、例えば、繊維、成形、ラミネート、発泡体、押出形状などとして使用できる。および、他の実施形態では、本発明のポリマー組成物を使用して、自立フィルム、繊維、発泡体、成形品、および繊維強化複合材料を製造することができる。そのような物品は、難燃性を必要とする用途に適していることができる。本発明のオリゴマーホスホネートおよびそのようなオリゴマーホスホネートを含むポリマー組成物は、優れた難燃性および良好な溶融加工性を示し、これらの材料を、優れた難燃性、高温性能、および溶融加工性を必要とする自動車および電子分野の用途に有用にすることができる。さらに、これらの物品は、支持部品、電気部品、電気コネクタ、プリント配線板、電気または電磁ハウジング、電気または電磁従属部品、およびULまたは他の耐火基準に適合しなければならない消費者製品の部品など、さまざまな用途に適することができる。

【0100】

いくつかの実施形態では、本発明のオリゴマーホスホネートを含むポリマー組成物は、他の成分または強化材料と組み合わせることができる。例えば、様々な実施形態では、連

続または切断されたガラス繊維、カーボンブラックまたは炭素繊維、セラミック粒子または繊維、または他の有機材料が本発明のポリマー組成物に含まれてもよい。特定の実施形態において、連続または切断されたガラス繊維、炭素繊維、セラミック繊維、または他の有機材料を、エポキシ樹脂を含むポリマー混合物と組み合わせ、ラミネートを調製するためのプリプレグを作成してもよい。そのようなラミネートは、例えばテレビ、コンピューター、ラップトップコンピューター、プリンター、携帯電話、ビデオゲーム、DVDプレーヤー、ステレオ、その他の家電製品などの電子製品などの製品に組み込むことができる積層回路基板などの部品の製造に使用できる。

【0101】

上記のように調製されたオリゴマーホスホネート、およびこれらのオリゴマーホスホネートを含むポリマー組成物は一般に自己消火性、つまり、火炎から取り外されると燃焼が停止し、火炎で燃焼することにより生成される液滴はほぼ瞬時に消火し、周囲の材料に火を容易に伝播することはない。さらに、これらのポリマー組成物は、炎が適用されたときに顕著な煙を発生させない。

【0102】

実施例

本発明は、その特定の好ましい実施形態を参照してかなり詳細に説明されたが、他のバージョンも可能である。したがって、添付の特許請求の範囲の精神および範囲は、本明細書に含まれる説明および好ましいバージョンに限定されるべきではない。本発明の様々な態様は、以下の非限定的な例を参照して説明される。以下の実施例は、例示のみを目的とするものであり、いかなる方法でも本発明を限定するものと解釈されるべきではない。

【0103】

分析的特性評価

分子量分布は、UV検出(254nm)を使用したゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により、テトラヒドロフラン(THF)におけるオリゴマーの0.2%溶液を測定することにより決定した。機器のキャリブレーションは、既知の分子量の線形ポリスチレン(PS)標準で実施した。WinGPCソフトウェアを使用して、クロマトグラムから重量平均(Mw)および数平均(Mn)を評価した。

【0104】

末端基分析は、Bruker Daltonics Reflex III Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight(MALDI-TOF)機器を使用して実行された。マトリックス材料としてジトラノールを使用し、溶媒としてTHFを使用し、外因性金属カチオンを使用せずにサンプルを調製した。末端基は、各サンプルのスペクトルから得られたピークモル質量(m/z)分布の分析によって決定された。末端基の相対割合(%)は、各末端基分布($n=1, 2, 3$ など)のピーク強度の合計を各鎖「 n 」の繰り返し単位の数で割って計算された。両端にフェノール性ヒドロキシル基を持つ鎖は「ビス-OH」と定義され、両端にフェニルホスホン酸エステル基を持つ鎖は「ビス-フェニル」と定義され、一端にヒドロキシル基、もう一端にフェニルホスホン酸エステル基を持つ鎖は「フェニルOH」と定義され、一端にフェニルホスホン酸エステル、もう一端にビニル基を持つ鎖は「モノフェニル」と定義される。

【0105】

アセチル化法を用いた電位差滴定により、ヒドロキシル価(mg KOH/g)が得られた。オリゴマーサンプルはアセチル化溶液(乾燥ピリジン中の無水酢酸)に溶解される。次に、触媒(乾燥ピリジン中の5%N-ジメチルアミノピリジン)を加え、1時間攪拌する。エタノール性水酸化カリウム溶液で終点まで滴定する前に、脱イオン水を加えて半時間攪拌する。

【0106】

実施例1

両鎖末端のフェニルホスホン酸エステル末端オリゴマー「ビス-フェニル」は、ホスホ

ン酸フェニル終端オリゴマー「ビスフェニル」は、機械式攪拌機と蒸留塔を備えた6 L ステンレス鋼反応器で、1 反応器プロセスで合成された。この反応器に、2, 2 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン (ビスフェノール A、1 1 0 0 g、4 . 8 2 m o l)、メチルホスホン酸ジフェニル (D P P) (1 8 0 0 g、7 . 2 6 m o l)、および触媒、テトラフェニルホスホニウムフェノレート (6 . 5 g、1 5 m m o l) を窒素下で添加した。混合物を窒素下で 1 9 0 °C まで加熱した後、圧力を 1 5 k P a に維持しながら、4 5 0 分かけて 2 0 0 °C から 2 7 0 °C まで上げた。反応器の温度をさらに 3 6 0 分間 2 7 0 °C に保ちながら、圧力を徐々に 0 . 0 3 k P a (完全真空) に下げた。生成物は、反応器の底部の染料を通して液体窒素浴に押し出され、粗い白色粒状生成物として分離された。

【0 1 0 7】

10

実施例 2

両鎖末端のフェニルホスホン酸エステル末端オリゴマー「ビスフェニル」は、単一の反応器で溶融縮合プロセスにより合成された。1 . 7 x モル過剰のメチルホスホン酸ジフェニル (D P P) を、窒素下で 2, 2 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン (ビスフェノール A) に加えた。触媒テトラフェニルホスホニウムフェノレートを、溶融物中のモノマーに 0 . 6 2 m m o l / m o l ビスフェノール A の濃度で添加した。モノマー / 触媒混合物を 1 9 0 °C に加熱して反応を開始し、圧力を 3 0 k P a に下げ、次に、温度を 1 9 0 °C から 2 9 0 °C に徐々に上げながら、5 8 0 分かけて圧力を 3 0 から 0 . 0 6 k P a に下げた。過剰のジフェニルメチルホスホネートモノマーは、反応をさらに 8 0 0 分間真空下 (0 . 0 6 k P a) で 2 9 0 °C に保持することにより除去した。生成物を水中ペレット化により抽出し、乾燥させ、透明白色ペレットとして単離した。

20

【0 1 0 8】

実施例 3

末端基が混合したホスホネートオリゴマーは、2 段階の溶融縮合プロセスにより合成された。等モル量の 2, 2 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン (ビスフェノール A) を窒素下でメチルホスホン酸ジフェニルに加えた。触媒テトラフェニルホスホニウムフェノレートを 0 . 2 m m o l / m o l ビスフェノール A の濃度でモノマーに添加した。モノマー / 触媒混合物を 2 6 0 °C に 6 0 分間加熱した後、2 6 0 °C から 2 8 0 °C に徐々に上げながら、3 6 0 分かけて圧力を 3 0 から 1 . 5 k P a に下げた。生成物は、反応器の底部の染料を通して液体窒素浴に押し出され、粗い白色粒状生成物として分離された。

30

【0 1 0 9】

実施例 4

両鎖末端に約 5 0 % のヒドロキシル末端基をもつホスホネートオリゴマー「ビス - O H」は、2 段階溶融縮合プロセスにより合成された。1 . 2 x モル過剰の 2, 2 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン (ビスフェノール A) を窒素下でメチルホスホン酸ジフェニルに加えた。触媒テトラフェニルホスホニウムフェノレート (3 0 % フェノール) を 0 . 3 m m o l / m o l ビスフェノール A の濃度でモノマーに添加した。モノマー / 触媒混合物を 2 6 0 °C に加熱して反応を開始し、その後徐々に 2 7 5 °C に加熱し、合計 4 2 0 分かけて圧力を 3 0 k P a から 0 . 0 5 k P a に下げた。生成物を水中ペレット化により抽出し、乾燥させ、透明なオフホワイトのペレットとして単離した。

40

【0 1 1 0】

比較例 1

両鎖末端に 9 5 % を超えるフェノール性ヒドロキシル末端基を有するホスホネートオリゴマー「ビス - O H」は、2 段階の溶融縮合プロセスによって合成された。1 . 2 x モル過剰の 2, 2 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン (ビスフェノール A) を窒素下でメチルホスホン酸ジフェニルに加えた。触媒テトラフェニルホスホニウムフェノレート (3 0 % フェノール) を 0 . 3 m m o l / m o l ビスフェノール A の濃度でモノマーに添加した。1 9 0 °C から段階的に温度を上げて反応を開始し、次に、1 9 0 °C から 2 9 0 °C に徐々に加熱し、5 8 0 分かけて圧力を 3 0 k P a から 0 . 0 6 k P a に下げた。生成物を水中ペレット化により抽出し、乾燥させ、透明白色ペレットとして単離した。

50

【 0 1 1 1 】

表 1 は、実施例 1 ～ 4 および比較例 1 に記載された反応から得られた生成物の特性データの比較を提供する。

【表 1】

表 I.

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 比較例 1 |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Mn [g/モル] | 2100 | 4100 | 1800 | 2200 | 2300 |
| Tg [°C] | 69 | 74 | 70 | 84 | 96 |
| ビス-OH 含有% | 0 | 0 | 9 | 47 | 98 |
| ビス-フェニル含有% | 100 | 98 | 45 | 0 | 0 |
| フェニル-OH 含有% | 0 | 0 | 46 | 28 | 1 |
| モノ-フェニル含有% | 0 | 2 | 0 | 25 | 1 |
| OH # (mg KOH/g) | 0 | 0 | 29 | 40 | 48 |

10

【 0 1 1 2 】

実施例 1 ～ 4 および比較例 1 に記載されている 4 つのホスホネートオリゴマーの硬化反応を、ATR モードで FTIR (Bruker Tensor 27) を使用して研究した。39 重量%のホスホネートオリゴマー、60.8 重量%のエポキシ E 1 6 4 樹脂および 0.2 重量%の触媒 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール (2 E 4 M I) からなる 50 重量%の MEK 溶液を均一に混合されるまで攪拌した。樹脂配合物を各時間 (t 0、t 15、t 30、t 45、t 60、t 90、t 120) に 8 個の別々のアルミニウム鍋 (各 2 g) に注いだ。サンプルを 50 の真空オープンに 1 時間入れて MEK 溶媒を除去し、190 のコンベクションオープンに移した。次に、サンプルを特定の時間間隔 (15、30、45、60、90、120、および 180 分) でオープンから取り出し、FTIR で分析した。比較例 1 と同様に、実施例 1 ～ 4 のサンプルは、180 分後にすべて硬化 (硬化) した。

20

30

【 0 1 1 3 】

エポキシホスホネート製剤の典型的な FTIR スペクトルと経時変化の例を図 1 に示す。930 cm^{-1} の伸縮ピークを使用して、硬化反応を監視した。930 cm^{-1} のピークは時間とともに消失し、エポキシ環の C - O 伸縮と、ホスホン酸エステルの部分的に重なる P - O - Ar (Ar - 芳香族) 伸縮に割り当てられる。イミダゾール触媒の存在下では、エポキシの開環反応が起こり、C - O 環ピークが消失し、ホスホネートオリゴマーのフェノール性 OH 基と反応する二次ヒドロキシルアニオンに変換される。図 2 に示す硬化の程度は、時間 t = 0 でのピーク面積に対する時間 t 15、t 30、t 45、t 60、t 90、t 120 および t 180 でのピーク面積の割合として計算される。1507 cm^{-1} のピークが基準ピークとして使用される。予想通り、反応性フェノール性 OH 基を含む比較例 1 は、エポキシ樹脂とのオリゴマーの経時的な反応の進行を示している。驚くべきことに、実施例 1 および 2 からの反応性フェノール性 OH 末端基を持たない 2 つのオリゴマーの反応の速度および程度は、比較例 1 と比較した場合、有意に異ならなかった。したがって、高レベル (>98%) のビス - フェニル末端基を含むホスホネートオリゴマーは、エポキシ樹脂の硬化剤としても使用できる。フェノール性 OH 末端基が存在しない場合 (またはすべてのフェノール性末端基が消費される場合)、二次ヒドロキシルアニオンは、エポキシ樹脂とホスホネートオリゴマー間に架橋を形成するホスホネート骨格の P O - Ar 部位で反応し、P O - Ar 伸縮ピークも時間とともに消失する。

40

【 0 1 1 4 】

したがって、これらのオリゴマーの製造プロセス中に特別な反応条件を使用する必要は

50

なく、反応性フェノール性ヒドロキシル末端基および／または高レベルのビス - O H 末端オリゴマーのみを含む材料を目指す。

【 0 1 1 5 】

F R 試験

実施例 1 ～ 3 および比較例 1 に記載のオリゴマーを含む配合物のテストバー（ 1 2 5 m m × 1 3 m m × 4 m m 厚）を調製し、 1 9 0 のオープンで 2 時間硬化させた。全てのサンプルは、エポキシ樹脂（ 3 9 重量 % ）中のホスホネートオリゴマーの負荷レベルが同等であった。UL 9 4 垂直燃焼チャンバを使用して、試験サンプルの F R 性能をスクリーニングした。バーは垂直軸に沿って吊り下げられ、 3 / 4 インチの炎がサンプルに 1 0 秒間適用される。1 回目（ t 1 ）および 2 回目（ t 2 ）の露出後の自己消火時間を記録した。V 0 評価の場合、点火炎を除去した後の最大燃焼時間（ t m a x ）は 1 0 秒を超えてはならず、 5 つの試験片の合計燃焼時間（ t 1 + t 2 ）は 5 0 秒を超えてはならない。

【 0 1 1 6 】

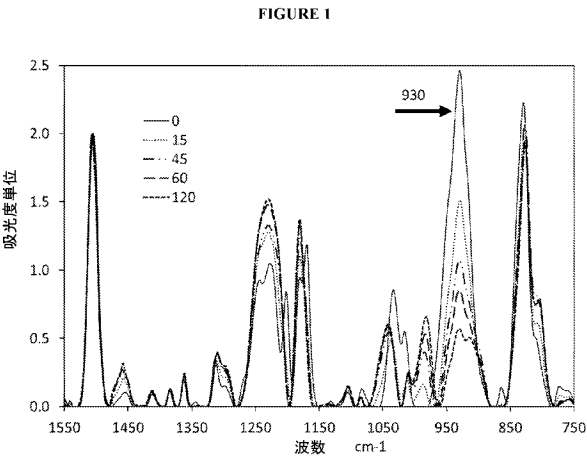
表 2 は、ホスホネートオリゴマーを含むすべてのサンプルが、各テストで V 0 評価を達成していることを示している。結果は、硬化物の難燃性は、エポキシ樹脂の硬化に使用されるホスホネートオリゴマーの末端基とは無関係であることを示している。高レベルのビス - O H と高レベルのビス - フェニルの両方、およびその間の両方の末端基の範囲は、同じ F R 効果を提供する。

【 表 2 】

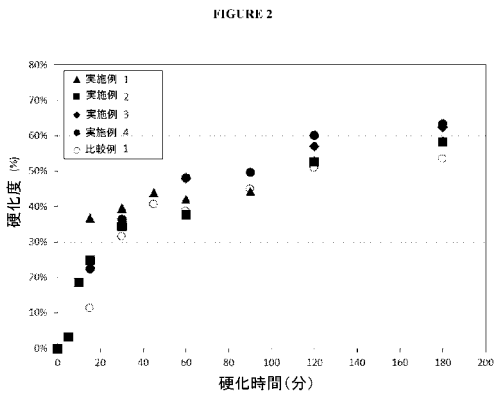
表 2

| テスト バー # | 垂直燃焼試験 | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 比較例 1 |
|----------|--------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | t1 | 1 | 0 | 1 | 0 |
| | t2 | 1 | 1 | 0 | 1 |
| 2 | t1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | t2 | 2 | 1 | 2 | 1 |
| 3 | t1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | t2 | 2 | 3 | 1 | 1 |
| 4 | t1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | t2 | 1 | 0 | 1 | 0 |
| 5 | t1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | t2 | 0 | 2 | 2 | 0 |

【 図 1 】



【 図 2 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US18/12544

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC - C07F 9/12, 9/40 (2018.01) CPC - C07F 9/12, 9/40 | | |
|--|--|---|
| 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) See Search History document | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched See Search History document | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) See Search History document | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X — Y | EP 2 816 048 A1 (FRX POLYMERS, INC) 24 December 2014; abstract; paragraphs [0002]-[0004], [0007], [0036], [0059]-[0060], [0062], [0064], [0073], [0095], [0099]-[0100], [0108], [0112] | 1-7, 18-21 — 16, 22-29 |
| X — Y | WO 2008/073872 A1 (ALBEMARLE CORPORATION) 19 June 2008; paragraphs [0022]-[0024], [0027], [0051]-[0052] | 1, 8-14, 17 — 16, 27-29 |
| Y | US 3,671,489 A (DOORENBOS, HE) 20 June 1972; column 1, lines 50-65; column 2, lines 20-35 | 22-29 |
| A | US 4,033,927 A (BORMAN, WFH) 5 July 1977; column 8, lines 10-25 | 15 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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 "L" 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 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 7 March 2018 (07.03.2018) | | Date of mailing of the international search report 20 MAR 2018 |
| Name and mailing address of the ISA/ Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300 | | Authorized officer Shane Thomas PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774 |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

フロントページの続き

| | | | | | |
|----------------|--------------|------------------|----------------|--------------|--------------|
| (51)Int.Cl. | | F I | | テーマコード(参考) | |
| C 0 7 F | 9/40 | (2006.01) | C 0 7 F | 9/40 | F |
| C 0 7 B | 61/00 | (2006.01) | C 0 7 B | 61/00 | 3 0 0 |

(81)指定国・地域 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, RO, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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

(72)発明者 カゲンバ、ラウィノ

アメリカ合衆国、0 2 1 3 9 マサチューセッツ州、ケンブリッジ、1 2 4 アモリー ストリート、アパートメント 3

Fターム(参考) 4H039 CA99 CL19

4H050 AA01 AA02 AA03 AB48 AC70 BA53

4J002 AA02W CD02W CD05W CD06W CQ01X EW126 FD136 FD13X GQ00

4J030 CB34 CB35 CD11 CE01 CE11 CG01 CG04 CG22

4J036 AC02 AD07 AD08 AD11 AE05 AF06 AF08 AJ08 DC38 DC41

DD07 FA12 FB00 FB07 JA08