

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6947796号  
(P6947796)

(45) 発行日 令和3年10月13日(2021.10.13)

(24) 登録日 令和3年9月21日(2021.9.21)

(51) Int. Cl.	F I	
<b>CO9K 21/12 (2006.01)</b>	CO9K 21/12	
<b>CO8G 18/00 (2006.01)</b>	CO8G 18/00	L
<b>CO8K 3/016 (2018.01)</b>	CO8K 3/016	
<b>CO8K 5/52 (2006.01)</b>	CO8K 5/52	
<b>CO8L 75/04 (2006.01)</b>	CO8L 75/04	

請求項の数 23 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2019-214222 (P2019-214222)  
 (22) 出願日 令和1年11月27日(2019.11.27)  
 (65) 公開番号 特開2020-84191 (P2020-84191A)  
 (43) 公開日 令和2年6月4日(2020.6.4)  
 審査請求日 令和1年11月27日(2019.11.27)  
 (31) 優先権主張番号 18208789.0  
 (32) 優先日 平成30年11月28日(2018.11.28)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 505422707  
 ランクセス・ドイチュランド・ゲーエムベ  
 ーハー  
 ドイツ・50569・ケルン・ケネディブ  
 ラツツ・1  
 (74) 代理人 100108453  
 弁理士 村山 靖彦  
 (74) 代理人 100110364  
 弁理士 実広 信哉  
 (74) 代理人 100133400  
 弁理士 阿部 達彦  
 (72) 発明者 ヤンゲルト・ハンゼル  
 ドイツ・51469・ベルギッシュ・グラ  
 ートバハ・シュレイバースハイデ・41ベ  
 ー

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃剤として改良された効能を有する調製物

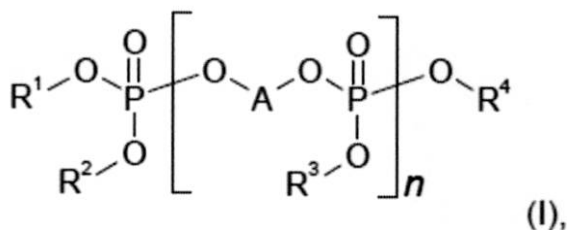
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ハロゲンフリーの調製物であって、

i) 式(I)のポリ(アルキレンホスフェート)を含む混合物、

【化1】



[式中、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ互いに独立して、n-ブチル基又は2-メチルプロピル基を表し、

Aは、式-CHR<sup>5</sup>-CHR<sup>6</sup>-(O-CHR<sup>7</sup>-CHR<sup>8</sup>)<sub>a</sub>-の基を表し、

(式中、

aは、1~5の整数を表し、

R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、及びR<sup>8</sup>は、互いに独立して、水素又はメチルを表す)、

$n$  は、 $0 \sim 100$  の整数を表す]

ただし、前記混合物中に存在する式 (I) のポリ (アルキレンホスフェート) が、少なくとも繰り返し単位の数  $n$  において互いに異なり、

式 (I) のポリ (アルキレンホスフェート) の重量平均繰り返し単位数

【数 1】

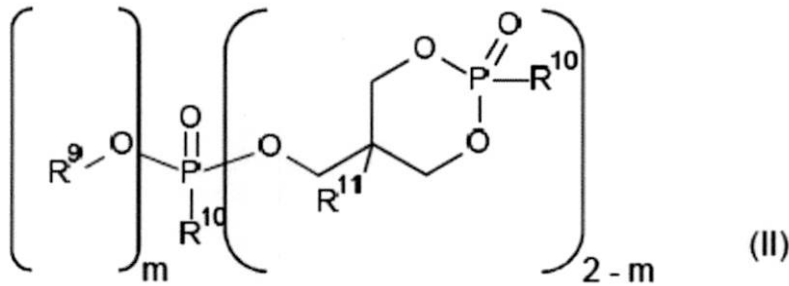
$\bar{n}$

が、 $1.10 \sim 4.00$  である、及び

10

ii) 式 (II) の少なくとも 1 種の環状ホスホン酸エステル、

【化 2】



20

[ 式中、

$R^9$ 、 $R^{10}$  及び  $R^{11}$  は、それぞれ互いに独立して、直鎖状又は分岐状の  $C_1$  - アルキル基 ~  $C_4$  - アルキル基を表し、

$m$  は、 $0$  又は  $1$  の数を表す]

を含むことを特徴とする調製物。

【請求項 2】

a が、 $1$  の数を表すことを特徴とする、請求項 1 に記載の調製物。

【請求項 3】

30

$R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、及び  $R^8$  が、すべて同一であって、水素を表すことを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の調製物。

【請求項 4】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び  $R^4$  が、すべて同一であって、 $n$  - ブチル基を表すことを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の調製物。

【請求項 5】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び  $R^4$  が、すべて同一であって、2 - メチルプロピル基を表すことを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の調製物。

【請求項 6】

前記式 (I) のポリ (アルキレンホスフェート) の重量平均繰り返し単位数

40

【数 2】

$\bar{n}$

が、 $1.20 \sim 3.00$  の範囲にあることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の調製物。

【請求項 7】

モル質量分布における、式 (I) で  $n = 1$  であるダイマー性ホスホリックエステルの面積分率が、溶離液としてテトラヒドロフランを用い、ポリスチレン標準に対するゲル浸透

50

クロマトグラフィーで測定して、10～70面積パーセントであることを特徴とする、請求項1～6のいずれか1項に記載の調製物。

【請求項8】

$R^9$ 、 $R^{10}$ 、及び $R^{11}$ が、相互に独立して、メチル又はエチルを表すことを特徴とする、請求項1～6のいずれか1項に記載の調製物。

【請求項9】

$R^9$ 及び $R^{10}$ の両方が、メチルを表し、 $R^{11}$ がエチルを表すことを特徴とする、請求項1～8のいずれか1項に記載の調製物。

【請求項10】

$m = 0$ である式(II)の少なくとも1種の環状ホスホン酸エステルと、 $m = 1$ である式(II)の少なくとも1種の環状ホスホン酸エステルとを含むことを特徴とする、請求項1～9のいずれか1項に記載の調製物。

10

【請求項11】

全調製物を基準にして、60～99.9重量%の、式(I)のポリ(アルキレンホスフェート)を含む混合物と、0.1～40重量%の、少なくとも1種の式(II)の環状ホスホン酸エステルとを含むことを特徴とする、請求項1～10のいずれか1項に記載の調製物。

【請求項12】

全調製物を基準にして、70～99重量%の、式(I)のポリ(アルキレンホスフェート)を含む混合物と、1～30重量%の、少なくとも1種の式(II)の環状ホスホン酸エステルとを含むことを特徴とする、請求項11に記載の調製物。

20

【請求項13】

23で20～1000 mPa・sの動的粘度を有する液体が関与することを特徴とする、請求項1～12のいずれか1項に記載の調製物。

【請求項14】

溶媒、抗酸化剤、安定剤、及び染料の群から選択される1種又は複数の助剤を含むことを特徴とする、請求項1～8のいずれか1項に記載の調製物。

【請求項15】

式(I)のポリ(アルキレンホスフェート)と前記式(II)の少なくとも1種の環状ホスホン酸エステルを含む前記混合物だけではなく、前記式(I)のポリ(アルキレンホスフェート)及び前記式(II)の環状ホスホン酸エステルとは異なる1種又は複数の難燃剤、並びに場合によっては1種又は複数の助剤も含むことを特徴とする、請求項1～14のいずれか1項に記載の調製物。

30

【請求項16】

請求項1～15のいずれか1項に記載の調製物の、難燃剤としての使用。

【請求項17】

前記調製物が、ポリウレタンのための難燃剤として用いられることを特徴とする、請求項16に記載の使用。

【請求項18】

前記ポリウレタンが、フォームであることを特徴とする、請求項17に記載の使用。

40

【請求項19】

請求項1～15のいずれか1項に記載の調製物を含むポリウレタン。

【請求項20】

ポリウレタンフォームであることを特徴とする、請求項19に記載のポリウレタン。

【請求項21】

ポリエーテルポリオール又はポリエステルポリオールから製造される軟質ポリウレタンフォームであることを特徴とする、請求項19に記載のポリウレタンフォーム。

【請求項22】

請求項1～14のいずれか1項に記載の組成物の存在下、並びに慣用される発泡剤、安定剤、活性剤及び/又はさらなる慣用される助剤及び添加剤物質の存在下で、20～8

50

0 で、有機ポリイソシアネートを、少なくとも2個のイソシアネート反応性の水素原子を有する化合物と反応させることを特徴とする、請求項19に記載のポリウレタンを製造するための方法。

【請求項23】

家具クッション、織物のインサート、マットレス、車両シート、アームレスト、部品、シート若しくはダッシュボードトリム、ルーフライナー、ケーブル外装、シール、コーティング、ペイント、接着剤、接着促進剤、又は繊維における、請求項19に記載のポリウレタンの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、難燃剤として改良された効能を有する調製物、それらの使用、及び本発明による難燃性調製物を含むポリウレタンに関する。

【背景技術】

【0002】

ポリウレタンプラスチックは、多くの適用分野、たとえば家具、マットレス、輸送、電気、建築、及び産業用断熱において構造材料として採用されている。固体状のポリウレタンたとえば熱可塑性ポリウレタンと、ポリウレタンフォームとは、区別されている。ポリウレタンフォームは、ポリイソシアネートから製造される多孔質の物質であって、ポリイソシアネートを発泡剤の存在下にポリオールと反応させると、フォームが形成され、そのフォームは、熱硬化性ポリマー構造によって恒久的に安定化されている。各種多くのタイプのポリイソシアネート及びポリオールが公知であり、それによって、原料物質を選択することによって、各種の性質を有する極めて広く各種のタイプのフォームを形成させることが可能となる。

20

【0003】

とりわけ、自動車、鉄道及び航空機の内装材、さらには建築物の断熱などのための材料で必要とされる難燃性についての高い要求性能を達成するためには、ポリウレタンでは、一般的に、難燃剤を用いた処理が必要である。この目的のための、ポリウレタンの合成又は加工の際に採用される各種の異なる難燃剤が公知である。本発明の文脈においては、商業用途で重要な判定基準である、難燃性の効能は、所定の燃焼試験で必要とされる、標準化配合を基準にした難燃剤の量を意味していると理解されたい。

30

【0004】

その所望される効能に加えて、難燃剤は、満足のいくレベルで採用されることが可能な、いくつかのさらなる性能を示さなければならない。たとえば、それらは、ポリウレタンの製造で採用される各種のタイプの原料物質との相溶性を有していなければならないし、そして、それらと共に加工して、欠陥のない最終製品を与えなければならない。ポリウレタンの製造では、物流が簡単で、良好な計量性が可能な液状の原料物質が好ましい。これに関しては、たとえば23で20mPa・s~1000mPa・sのような適切な粘度が特に望ましい。

【0005】

40

それに加えて、ポリウレタン製造のための原料物質は、仕上がったポリウレタンにおいて、放散又はフォギングをほとんど起こさないようにするべきである。放散(emission)とは、使用条件下において、プラスチック物品から放出される、望ましくない揮発性成分を意味していると理解されたい。この現象は、VDA 278に従って定量化することが可能である。フォギング(fogging)とは、自動車内装材から蒸発した揮発性成分が、ガラス窓、特にフロントガラスの上に凝縮する、望ましくない現象を指している。この現象は、DIN 75 201に従って定量化することが可能である。

【0006】

さらに、難燃剤は、人及び環境に対して、可能な限り最小の危険性しか与えないことが、ますます必要とされるようになった。問題があるとされている化合物としては、たとえ

50



位数、

$M_n$  : (実施例参照、たとえばゲル浸透クロマトグラフィーによって測定された) 数平均モル質量 (g/mol)、

$M_E$  : 末端基のモル質量の合計 (g/モル)、及び

$M_R$  : 繰り返し単位のモル質量 (g/mol) ]。

【0009】

ポリウレタンの中で難燃剤として使用するのに適したポリ(アルキレンホスフェート)は、たとえば(特許文献1)からも公知である。その中で好ましいのは、CAS番号184538-58-7で同定される式(I)のポリ(アルキレンホスフェート)であって、 $R^1 \sim R^4$  がエチル基を表し、Aがエチレン基を表し、

10

【数5】

$\bar{n}$

が、2~20の間の数を表し、そしてモノマー性(すなわち、 $n=0$ )又はダイマー性(すなわち、 $n=1$ )の成分をまったく含まないものである。この製品は、Fyrol(登録商標)PNXの商品名で市販されている。Fyrol(登録商標)PNXの欠点は、それが、ポリエーテルポリオールを用いて加工してポリウレタンフォームを得ることが可能ではあるが、ポリエステルポリオールとの相溶性がないということである。Fyrol(登録商標)PNXはさらに、23で1241mPa・sという高い粘度を有している。

20

【0010】

たとえば $R^1 \sim R^4$  がエチル基を表し、Aが、3-オキサ-1,5-ペンチレン基を表し、

【数6】

$\bar{n}$

が、1.10~2.00の間の数を表している、(特許文献2)から公知の式(I)のポリ(アルキレンホスフェート)は、Fyrol(登録商標)PNXよりも低い粘度を有し、そしてポリエーテルポリオール及びポリエステルのいずれとも混和性がある。

30

【0011】

さらに低い放散性を有するポリ(アルキレンホスフェート)が、(特許文献3)からも公知である(実施例参照)。しかしながら、それらの製品の難燃性は依然として低いままである。

【0012】

ポリ(アルキレンホスフェート)と、低分子量のリンベースの難燃剤との混合物が、たとえば(特許文献4)及び(特許文献5)からも公知である。それらに記載されている混合物の欠点は、いずれの場合においても、それらの混合物の難燃性が、いずれの場合においても、存在しているポリ(アルキレンホスフェート)のそれよりも高くないという点にある。したがって、先に定義した文脈における難燃剤の効能に対する改良は、包括的には達成されていない。さらには、アリールホスフェートは、その環境毒物学的性質の面で、いくつかの用途での混合物成分としては、望ましくない。

40

【0013】

新技術が、難燃剤に対して、従来技術から公知の物質ではもはや適合させることが可能な要求を強めてきている。したがって、かつてないくらい多くの数のプラスチック成分が自動車の製造において採用され、増大した火災の危険性を伴うようになった。それと同時に、高電圧系及び高出力バッテリーが採用され、故障の際の危険な発火源となっている。その結果生じる、より厳しい火災安全性の要請に応えるために、高い効能を与えるだけ

50

ではなく、環境毒物学的にも心配がなく、低い放散性を有し、取扱が簡単で、用途がフレキシブルであるような難燃剤が必要とされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】国際公開第2002079315A1号パンフレット

【特許文献2】欧州特許出願公開第2 687 534 A 1号明細書

【特許文献3】欧州特許出願公開第A 3388479号明細書

【特許文献4】米国特許第7, 288, 577 B 1号明細書

【特許文献5】欧州特許出願公開第2 848 640 A 1号明細書

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

したがって、本発明の目的は、ポリウレタンのためのハロゲンフリー及びアリアルホスフェートフリーであり、低い放散性、低い粘度、及び高い難燃性を特徴とし、そしてポリエーテルポリオール及びポリエステルポリオールのいずれとも良好な相溶性を示す、難燃剤を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0016】

この目的は、ポリ(アルキレンホスフェート)の混合物だけではなく、ある種の環状ホスホン酸エステルも含む調製物によって達成される。

20

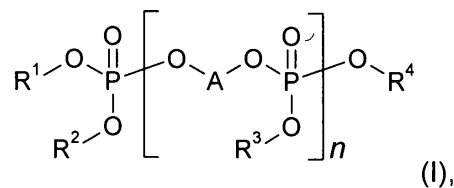
【発明を実施するための形態】

【0017】

したがって、本発明は、以下のものを含むことを特徴とする難燃性調製物を提供する：

i) 式(I)のポリ(アルキレンホスフェート)を含む混合物、

【化2】



30

[式中、

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は、それぞれ互いに独立して、 $n$ -ブチル基又は2-メチルプロピル基を表し、

Aは、式- $\text{CHR}^5$ - $\text{CHR}^6$ -( $\text{O}-\text{CHR}^7$ - $\text{CHR}^8$ ) $_a$ -の基を表し、

(式中、

aは、1~5の整数を表し、そして

40

$\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、及び $\text{R}^8$ は、互いに独立して、水素又はメチルを表す)

そして

$n$ は、0~100、好ましくは0~50、特に好ましくは0~30の整数を表す]

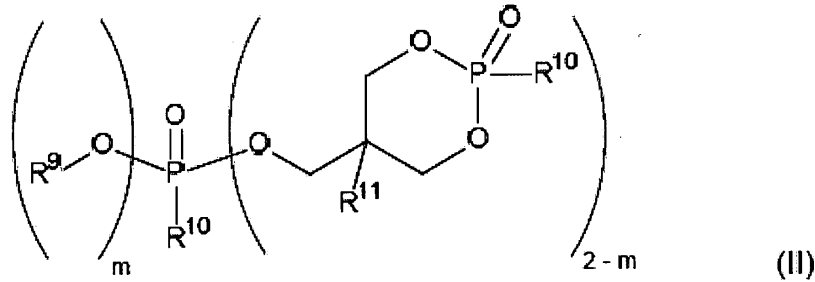
ただし、その混合物中に存在する式(I)のポリ(アルキレンホスフェート)が、少なくとも繰り返し単位の数 $n$ において互いに異っており、そして

式(I)のポリ(アルキレンホスフェート)の重量平均繰り返し単位数

【数7】

は、1.10 ~ 4.00の範囲内である、  
並びに

i i) 式(II)の少なくとも1種の環状ホスホン酸エステル、  
【化3】



[式中、

$R^9$ 、 $R^{10}$  及び  $R^{11}$  は、それぞれ互いに独立して、直鎖状又は分岐状の  $C_1$  - アルキル基 ~  $C_4$  - アルキル基を表し、そして

$m$  は、0 又は 1 の数を表す]。

【0018】

本発明による調製物の中に存在する式(I)のポリ(アルキレンホスフェート)が、その中で  $a$  の数が 1 を表すものであれば、好ましい。

【0019】

本発明による調製物の中に存在する式(I)のポリ(アルキレンホスフェート)が、その中で基  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、及び  $R^8$  がすべて同一であって、水素を表すものであれば、同様に好ましい。

【0020】

本発明による調製物の中に存在する式(I)のポリ(アルキレンホスフェート)が、その中で基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び  $R^4$  がすべて同一であって、 $n$ -ブチル基を表すものであれば、同様に好ましい。本発明の、また別の同様に好ましい実施態様においては、その

【0021】

本発明による調製物の中に存在する式(I)のポリ(アルキレンホスフェート)が、好ましくは 1.20 ~ 3.00 の範囲；特に好ましくは 1.03 ~ 2.60 の範囲、極めて特に好ましくは 1.30 ~ 1.90 の範囲の平均繰り返し単位数

【数8】

$\bar{n}$

を有している。

【0022】

本発明の場合においては、本発明による調製物の中に存在する式(I)のポリ(アルキレンホスフェート)の数平均モル質量  $M_n$  は、ポリスチレン標準に対して溶離液としてテトラヒドロフランを用いたゲル浸透クロマトグラフィーにより求める。この方法は、たとえば DIN 55672 - 1 : 2007 - 08 から、当業者には公知である。混合物の中に存在するポリ(アルキレンホスフェート)の重量平均繰り返し単位数

## 【数 9】

 $\bar{n}$ 

は、式 ( I ) の化学量論量を考慮に入れることにより、 $M_n$  から容易に計算することができる ( 実施例参照 ) 。

## 【 0 0 2 3 】

極めて特に好ましいのは、以下の形の式 ( I ) のポリ ( アルキレンホスフェート ) を含む調製物である :

a の数が、1 を表し、

$R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、及び  $R^8$  が、すべて同一であって、水素を表し、

そして

n が、0 ~ 100、好ましくは 0 ~ 50、特に好ましくは 0 ~ 30 の整数を表すが、ただし、その混合物中に存在する式 ( I ) のポリ ( アルキレンホスフェート ) が、少なくとも繰り返し単位の数 n において互いに異っており、そして

式 ( I ) のポリ ( アルキレンホスフェート ) の重量平均繰り返し単位数

## 【数 10】

 $\bar{n}$ 

が、1.10 ~ 4.00、好ましくは 1.20 ~ 3.00、特に好ましくは 1.30 ~ 2.60、極めて特に好ましくは 1.30 ~ 1.90 の範囲である。

## 【 0 0 2 4 】

同様に、極めて特に好ましいのは、以下の形の式 ( I ) のポリ ( アルキレンホスフェート ) を含む調製物である :

a の数が、1 を表し、

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び  $R^4$  が、すべて同一であって、n - ブチル基を表し、

$R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、及び  $R^8$  が、すべて同一であって、水素を表し、

そして

n が、0 ~ 100、好ましくは 0 ~ 50、特に好ましくは 0 ~ 30 の整数を表すが、ただし、その調製物中に存在する式 ( I ) のポリ ( アルキレンホスフェート ) が、少なくとも繰り返し単位の数 n において互いに異っており、そして

式 ( I ) のポリ ( アルキレンホスフェート ) の重量平均繰り返し単位数

## 【数 11】

 $\bar{n}$ 

が、1.10 ~ 4.00、好ましくは 1.20 ~ 3.00、特に好ましくは 1.30 ~ 2.60、極めて特に好ましくは 1.30 ~ 1.90 の範囲である。

## 【 0 0 2 5 】

同様に、極めて特に好ましいのは、以下の形の式 ( I ) のポリ ( アルキレンホスフェート ) を含む調製物である :

a の数が、1 を表し、

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び  $R^4$  が、すべて同一であって、2 - メチルプロピル基を表し、

$R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、及び  $R^8$  が、すべて同一であって、水素を表し、

そして

n が、0 ~ 100、好ましくは 0 ~ 50、特に好ましくは 0 ~ 30 の整数を表すが、

ただし、その調製物中に存在する式 ( I ) のポリ ( アルキレンホスフェート ) が、少なくとも繰り返し単位の数  $n$  において互いに異なっており、そして

式 ( I ) のポリ ( アルキレンホスフェート ) の重量平均繰り返し単位数

【数 1 2】

$$\bar{n}$$

が、 $1.10 \sim 4.00$ 、好ましくは  $1.20 \sim 3.00$ 、特に好ましくは  $1.30 \sim 2.60$ 、極めて特に好ましくは  $1.30 \sim 1.90$  の範囲である。

10

【0026】

式 ( I ) のポリ ( アルキレンホスフェート ) を含む混合物は、好ましくは、そのモル質量分布に、式 ( I ) のダイマー性ホスホリックエステル ( すなわち、 $n = 1$  ) も含んでいることを特徴としている。モル質量分布における式 ( I ) のダイマー性ホスホリックエステル ( すなわち、 $n = 1$  ) の面積分率が、D I N 5 5 6 7 2 - 1 : 2 0 0 7 - 0 8 から方法に従って、 $10\% \sim 70\%$  であれば、好ましい ( ポリスチレン標準に対して溶離液としてテトラヒドロフランを用いたゲル浸透クロマトグラフィーにより求めた面積パーセント ) 。

【0027】

本発明による調製物の中に存在させるポリ ( アルキレンホスフェート ) は、原理的には、当業者公知の、たとえば欧州特許出願公開第 A 2 6 8 7 5 3 4 号明細書に記載のアルキルホスフェート製造方法によって製造することができる。

20

【0028】

本発明における調製法には、好ましくは、 $R^9$  がメチル又はエチルを表している、式 ( I I ) の環状ホスホン酸エステルが含まれる。 $R^9$  がメチルを表していれば、特に好ましい。

【0029】

本発明における調製法には、好ましくは、 $R^{10}$  がメチル又はエチルを表している、式 ( I I ) の環状ホスホン酸エステルが含まれる。 $R^{10}$  がメチルを表していれば、特に好ましい。

30

【0030】

本発明における調製法には、好ましくは、 $R^{11}$  がメチル又はエチルを表している、式 ( I I ) の環状ホスホン酸エステルが含まれる。 $R^{11}$  がエチルを表していれば、特に好ましい。

【0031】

本発明における調製法には、好ましくは、式 ( I I ) の少なくとも2種の異なった環状ホスホン酸エステルが含まれる。 $m = 0$  である式 ( I I ) の少なくとも1種の環状ホスホン酸エステルと、 $m = 1$  である式 ( I I ) の少なくとも1種の環状ホスホン酸エステルが存在していれば、特に好ましい。

【0032】

本発明による調製物の中に存在させる式 ( I I ) の環状ホスホン酸エステルは、市場で購入可能であるか、又は公知の方法により製造してもよい。

40

【0033】

本発明による難燃性調製物は、好ましくは、ハロゲンフリーである。本発明の文脈においては、「ハロゲンフリー ( h a l o g e n - f r e e ) 」という用語は、その調製物の成分が元素のフッ素、塩素、臭素及び/又はヨウ素を含まないこと、並びに、その調製物に、元素のフッ素、塩素、臭素及びヨウ素の1種又は複数の含量を、調製物を基準にして、 $5000 \text{ ppm}$  を越えるに十分な量の他の物質を含まないことを意味していると理解されたい。

【0034】

50

本発明における難燃剤調製物が、全調製物を基準にして、式(I)のポリ(アルキレンホスフェート)を含む混合物を60~99.9重量%含み、そして式(II)の少なくとも1種の環状ホスホン酸エステルを0.1~40重量%含んでいれば、好ましい。本発明におけるホスホリックエステル調製物が、全調製物を基準にして、ポリ(アルキレンホスフェート)を含む混合物を70~99重量%含み、そして式(II)の少なくとも1種の環状ホスホン酸エステルを1~30重量%含んでいれば、特に好ましい。

【0035】

本発明による難燃性調製物が、23℃で液状である物質であれば、好ましい。本発明による難燃性調製物が、23℃で、20mPas~1000mPasの間の粘度を有してれば、好ましい。23℃での粘度が、20~900mPa・sであれば、特に好ましい。

10

【0036】

本発明による難燃性調製物は、好ましくは、式(I)のポリ(アルキレンホスフェート)と式(II)の環状ホスホン酸エステルとの混合物だけでなく、応用分野に応じて、好ましくは溶媒、抗酸化剤、安定剤及び染料の群からの、1種又は複数の助剤を含んでいてよい。このタイプの好適な助剤としては、たとえば以下のものが挙げられる：

- 溶媒、たとえば脂肪族又は芳香族のジカルボン酸又はトリカルボン酸のアルキルエステル
- 抗酸化剤及び安定剤、たとえば立体障害トリアルキルフェノール、3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸のアルキルエステル、ベンゾフラン-2-オン、二級芳香族アミン、ホスファイト、フェノチアジン、又はトコフェロール、並びに
- 染料、たとえば可溶性有機染料、酸化鉄顔料、又はカーボンブラック。

20

【0037】

本発明による難燃性調製物は、好ましくはポリウレタンのための難燃剤として使用するのに適している。本発明はさらに、ポリウレタンにおける難燃剤としての本発明による難燃性調製物の使用も提供する。

【0038】

それらの難燃性調製物は、難燃性ポリウレタンのための当業者公知のすべての用途において、特に好ましくは熱可塑性ポリウレタン、ポリウレタンフォーム、ポリウレタンエラストマー、熱可塑性ポリウレタン、ポリウレタンコーティング及びペイント、ポリウレタン接着剤及びバインダー、又はポリウレタン繊維において使用することができる。それらの調製物を、ポリウレタンフォームにおいて使用するのが好ましい。それらの調製物を、軟質ポリウレタンフォームにおいて使用するのが特に好ましい。それらの調製物を、ポリエーテルポリオールから製造される軟質ポリウレタンフォームにおいて、すなわち軟質ポリエーテルポリウレタンフォームのために使用するのが、極めて特に好ましい。本発明の、同様のまた別な極めて特に好ましい実施態様においては、それらの調製物を、ポリエステルポリオールから製造した軟質ポリウレタンフォームにおいて、すなわち、軟質ポリエステルポリウレタンフォームのために使用する。

30

【0039】

本発明はさらに、本発明における少なくとも1種の難燃剤調製物を含むポリウレタンも同様に提供する。それらのポリウレタンは、存在させる難燃性調製物の量を適切に選択することによって、難燃性となるよう製造することができる。

40

【0040】

本発明による難燃性ポリウレタンは、本発明における少なくとも1種の難燃剤調製物の存在下に、慣用される発泡剤、安定剤、活性剤及び/又はさらなる慣用される助剤及び添加剤物質と共に、有機ポリイソシアネートを少なくとも2個のイソシアネート反応性の水素原子を有する化合物と反応させることによって、製造することができる。その少なくとも2個のイソシアネート反応性の水素原子を有する化合物は、ポリオール成分と呼ばれる。

【0041】

50

本発明による難燃性調製物は、100重量部のポリオール成分を基準にして、0.5～30重量部、好ましくは3～25重量部の量で採用される。

【0042】

ポリウレタンは、イソシアネートをベースとするポリマーであって、主としてウレタン及び/又はイソシアヌレート及び/又はアロファネート及び/又はウレトジオン及び/又はウレア及び/又はカルボジイミド基を含んでいる。イソシアネートベースのポリマーの製造は自体公知であり、たとえば、独国公開公報第1694142号明細書、独国公開公報第1694215号明細書、及び独国公開公報第1720768号明細書、並びにさらにはKunststoff-Handbuch, volume VII, Polyurethane (edited by G. Oertel), Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna, 1993に記載されている。

10

【0043】

本発明における難燃性ポリウレタンは、好ましくは、熱硬化性ポリウレタン、ポリイソシアヌレート、ポリウレタンフォーム、ポリウレタンエラストマー、熱可塑性ポリウレタン、ポリウレタンコーティング及びポリウレタンペイント、ポリウレタン接着剤及びバインダー、又はポリウレタン繊維である。

【0044】

本発明の好ましい実施態様においては、本発明による難燃性ポリウレタンが、難燃性ポリウレタンフォームである。

【0045】

ポリウレタンフォームは、大きく分けて、軟質フォームと硬質フォームに分類される。軟質フォームと硬質フォームは、一般的には、ほぼ同じエンベロープ密度(envelope density)と組成を示すことができるが、軟質ポリウレタンフォームは、極めて低い架橋度を示し、圧縮応力下での変形に対する抵抗性が極めて低い。それとは対照的に、硬質ポリウレタンフォームの構造は、高度に架橋された単位からなり、圧縮応力下における硬質ポリウレタンフォームの変形抵抗性は極めて高い。典型的な硬質ポリウレタンフォームは独立気泡であり、極めて低い熱伝導率を示す。ポリオールをイソシアネートと反応させることによってポリウレタンを製造する際に、それによって得られるフォームの構造及びその性能に影響する主たる因子は、そのポリオールの構造及びモル質量、並びにそのポリオールの中に存在するヒドロキシル基の反応性及び数(官能価数)である。硬質フォーム及び軟質フォーム、それらを製造するために使用可能な出発物質、さらにはそれらを製造するためのプロセスについてのさらなる詳細は、次の文献に見出すことができる: Norbert Adam, Geza Avar, Herbert Blankenheim, Wolfgang Friederichs, Manfred Giersig, Eckehard Weigand, Michael Halfmann, Friedrich-Wilhelm Wittbecker, Donald-Richard Larimer, Udo Maier, Sven Meyer-Ahrens, Karl-Ludwig Noble and Hans-Georg Wussow: 『Polyurethanes』, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Release 2005, Electronic Release, 7th ed., chap. 7 (「Foams」), Wiley-VCH, Weinheim 2005。

20

30

40

【0046】

本発明におけるポリウレタンフォームが、 $10 \sim 150 \text{ kg/m}^3$ のエンベロープ密度を有していれば、好ましい。それらが、 $20 \sim 50 \text{ kg/m}^3$ のエンベロープ密度を有していれば、特に好ましい。

【0047】

それらのイソシアネートベースのフォームは、次の出発成分を使用して製造される:  
1) 脂肪族、脂環族、芳香脂肪族、芳香族及び複素環族ポリイソシアネート(たとえば、W. Siefken, Justus Liebig's Annalen der Che

50

mie, 562, p. 75 ~ 136)、たとえば式  $Q(NCO)_n$  のもの、ここで、 $n = 2 \sim 4$ 、好ましくは  $2 \sim 3$  であり、そして  $Q$  は、 $2 \sim 18$  個、好ましくは  $6 \sim 10$  個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、 $4 \sim 15$  個、好ましくは  $5 \sim 10$  個の炭素原子を有する脂環族炭化水素基、 $6 \sim 15$  個、好ましくは  $6 \sim 13$  個の炭素原子を有する芳香族炭化水素基、又は  $8 \sim 15$  個、好ましくは  $8 \sim 13$  個の炭素原子を有する芳香脂肪族炭化水素基である。特に好ましいのは、一般的には、 $2, 4$ -及び/若しくは  $2, 6$ -トリレンジイソシアネート並びに/又は  $4, 4'$ -及び/若しくは  $2, 4'$ -ジフェニルメタンジイソシアネートから誘導される、工業的に容易に入手可能なポリイソシアネートである。

【0048】

2) 少なくとも2個のイソシアネート-反応性の水素原子及び  $400 \sim 8000 \text{ g/mol}$  の分子量を有する化合物(「ポリオール成分」)。これは、アミノ-、チオ-、又はカルボキシル含有化合物だけではなく、好ましくはヒドロキシル含有化合物、特に  $2 \sim 8$  個のヒドロキシル基を有する化合物を意味していると理解されたい。そのポリウレタンフォームを軟質フォームとしたいのならば、 $2000 \sim 8000 \text{ g/mol}$  のモル質量と、1分子あたり  $2 \sim 6$  個のヒドロキシル基を有するポリオールを使用するのが好ましい。それとは対照的に、硬質フォームを製造したいのなら、 $400 \sim 1000 \text{ g/mol}$  のモル質量と、1分子あたり  $2 \sim 8$  個のヒドロキシル基を有する、高度に分岐したポリオールを使用するのが好ましい。それらのポリオールは、たとえばソリッドポリウレタン又は発泡ポリウレタンを製造するための自体公知の、ポリエーテル及びポリエステル、並びにさらにはポリカーボネート及びポリエステルアミドであって、たとえば、独国公開公報第 28 32 253 号明細書に記載されているようなものである。本発明においては、少なくとも2個のヒドロキシル基を有するポリエーテル及びポリエステルが好ましい。

【0049】

したがって、本発明におけるポリウレタンフォームは、従来技術から容易に類推できる出発物質を適切に選択することによって、硬質フォーム又は軟質フォームとして製造することが可能である。

【0050】

さらなる出発成分としては、少なくとも2個のイソシアネート反応性の水素原子及び  $2 \sim 399 \text{ g/mol}$  の分子量を有する化合物も挙げられる。この場合においてもまた、これは、連鎖延長剤又は架橋剤として機能する、ヒドロキシル含有及び/又はアミノ含有及び/又はチオ含有及び/又はカルボキシル含有化合物、好ましくは、ヒドロキシル含有及び/又はアミノ含有化合物を意味していると理解されたい。これらの化合物は、一般的に  $2 \sim 8$  個、好ましくは  $2 \sim 4$  個のイソシアネート反応性の水素原子を有している。それらの例もまた同様に、独国公開公報第 28 32 253 号明細書に記載されている。

【0051】

3) 発泡剤としての水及び/又は揮発性有機物質、たとえば、たとえば  $n$ -ペンタン、 $i$ -ペンタン、シクロペンタン、アセトン、ハロゲン含有アルカンたとえばトリクロロメタン、塩化メチレン、又はクロロフルオロアルカン、 $CO_2$  など。

【0052】

4) 場合によって同時に使用されるのは、たとえば以下のような助剤及び添加剤である：自体公知のタイプの触媒、たとえばアルキル置換されたアミン、アミジン及びグアニジン、有機スズ化合物若しくは有機リン化合物、表面活性添加剤物質、たとえば乳化剤及び発泡安定剤、反応抑制剤、たとえば、酸性物質たとえば塩酸若しくは有機酸ハロゲン化物、さらには自体公知のタイプのセル調節剤、たとえば、パラフィン若しくは脂肪族アルコール及びジメチルポリロキサソ、並びにさらには、顔料若しくは染料及びさらなる難燃剤、さらには、耐老化性及び耐候性効果を有する安定剤、たとえばエポキシ化合物若しくはカルボジイミド、スコーチ禁止剤、可塑剤、制カビ性及び静菌性物質、さらには充填剤、たとえば、硫酸バリウム、珪藻土、カーボンブラック、又はホワイチング(独国公開公報第 27 32 292 号明細書)。存在させてもよいスコーチ禁止剤としては、具体的には、立体障害トリアルキルフェノール、 $3$ -( $3, 5$ -ジ-tert-ブチル-4-ヒドロ

キシフェニル) - プロピオン酸のアルキルエステル、ベンゾフラン - 2 - オン、二級芳香族アミン、ホスファイト、フェノチアジン、又はトコフェロールが挙げられる。

【 0 0 5 3 】

本発明による難燃性調製物に加えて、本発明におけるポリウレタンの中に存在させることが可能なさらなる難燃剤としては、以下の化合物が挙げられる：

- 有機リン化合物、たとえば、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、ジフェニルクレジルホスフェート、トリクレジルホスフェート、イソプロピル化若しくはブチル化アリアルホスフェート、芳香族ビスホスフェート、ネオペンチルグリコールビス(ジフェニルホスフェート)、塩素含有ホスホリックエステルたとえば、トリス(クロロイソプロピル)ホスフェート又はトリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、ジメチルメタンホスホネート、ジエチルエタンホスホネート、ジメチルプロパンホスホネート、ジエチルホスフィン酸誘導体及び塩、その他のオリゴマー性ホスフェート若しくはホスホネート、ヒドロキシル含有リン化合物、5, 5 - ジメチル - 1, 3, 2 - ジオキサホスホリナン2 - オキシド誘導体、9, 10 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナントレン10 - オキシド(DOPPO)、並びにそれらの誘導体、
- 無機リン化合物たとえば、アンモニウムホスフェート、アンモニウムポリホスフェート、メラミンホスフェート、メラミンポリホスフェート、
- 窒素化合物たとえば、メラミン、メラミンシアヌレート、
- 臭素化合物たとえば、テトラプロモ安息香酸のアルキルエステル、テトラプロモフタル酸無水物から製造された臭素含有ジオール、臭素含有ポリオール、臭素含有ジフェニルエーテル、又は
- 無機難燃剤、たとえば水酸化アルミニウム、ペーライト、水酸化マグネシウム、発泡性グラファイト、若しくは粘土鉱物。

【 0 0 5 4 】

場合によっては本発明と同時使用可能な表面活性添加剤物質及び発泡安定剤、さらにはセル調節剤、反応抑制剤、安定剤、難燃性物質、可塑剤、染料及び充填剤、並びにさらには制カビ性及び静菌性物質の例、並びに、これらの添加剤の使用モード及び作用モードについての詳細は、次の文献に記載されている：Kunststoff - Handbuch, volume VII, Carl - Hanser - Verlag, Munich, 1993, p. 104 ~ 123。

【 0 0 5 5 】

本発明はさらに、有機ポリイソシアネートを、少なくとも2個のイソシアネート反応性の水素原子を有する化合物及び慣用される発泡剤、安定剤、触媒、活性剤及び/又はさらなる慣用される助剤及び添加剤物質と、20 ~ 80 で、反応させることによるポリウレタンを製造するためのプロセスも提供するが、この場合、本発明における少なくとも1種のホスホリックエステル調製物は、100重量部のポリオール成分を基準にして、0.5重量部 ~ 30重量部の量で採用される。そのホスホリックエステル調製物は、100重量部のポリオール成分を基準にして、3重量部 ~ 25重量部の量で、採用するのが好ましい。

【 0 0 5 6 】

本発明によるポリウレタンを製造するためのプロセスを実施するためには、上述の反応成分を、自体公知の一段法プロセス、プレポリマープロセス、又はセミプレポリマープロセスにより、多くの場合、機械装置、たとえば米国特許第2, 764, 565号明細書に記載されているようなものを使用して反応させる。さらに、本発明において考慮される加工装置の詳細は、次の文献に記載されている：Kunststoff - Handbuch, volume VII, Polyurthane, edited by G. Oertel, Carl - Hanser - Verlag, Munich, Vienna, 1993, p. 139 ~ 192。

【 0 0 5 7 】

本発明におけるプロセスによって、コールドキュアフォームを製造することもまた可能

10

20

30

40

50

となる（英国特許公報第1162517号明細書、独国公開公報第2153086号明細書）。しかしながら、自体公知の、ブロック発泡法又はダブルコンベヤベルトプロセスによってフォームを製造できることも理解されたい。ポリイソシアヌレートフォームは、その目的のためのプロセス及び条件下で、製造される。

【0058】

本発明におけるプロセスによって、連続法又は非連続法で硬質若しくは軟質フォームとして、又は発泡成形物品として、ポリウレタンフォームを製造することが可能となる。本発明によるプロセスは、ブロック発泡プロセスによる軟質フォーム製造において使用するのに好ましい。

【0059】

本発明によって得ることが可能なポリウレタンは、好ましくは、家具のクッション、織物のインサート、マットレス、車両シート、アームレスト、部品、シート若しくはダッシュボードトリム、ケーブル外装、シール、コーティング、ペイント、接着剤、接着促進剤、又は繊維に採用される。

【0060】

以下の実施例で、より詳しく本発明を説明するが、本発明を制限することを意図したものではない。

【実施例】

【0061】

合成例

欧州特許出願公開第A3388479号明細書に従った、式(I)のポリ(アルキレンホスフェート)を含む混合物のための一般的合成手順(合成例S1~S5)

スターラー、滴下ロート、還流冷却器及び真空装置を備えた反応器に、表1に記載の量(重量部)のオキシ塩化リンを充填した。そのオキシ塩化リンを、10~20になるように温度調節した。500~700mbarの範囲の真空下で、表1に記載の量のジエチレングリコールを、滴下により添加した。滴下が完了したら、圧力をさらに低下させて最終圧力を5~15mbarとし、温度を20~30にまで上昇させた。事実上無色で、液状の残分が残った。

【0062】

スターラー、滴下ロート及び還流冷却器を備えたさらなる反応器に、表1に記載の量の2-メチルプロパノール/n-ブタノールを、最初に20~30で仕込み、先に得た残分と混合した。その混合物を、反応が終わるまで20~30の範囲の温度でさらに攪拌し、次いで水酸化ナトリウム水溶液を添加して中和させた。透明な液の2相が形成された。それらを分離し、蒸留により、その有機相から過剰な反応剤を除去した。水を用いて、その蒸留残渣を洗浄し、最終的に、残存している水を蒸留により除去した。その混合物は、無色の液体の形態の残分として残った。

【0063】

欧州特許出願公開第A2687534号明細書に従った、ポリ(アルキレンホスフェート)を含む混合物のための合成手順(合成例S6)

スターラー、滴下ロート、還流冷却器及び真空装置を備えた反応器に、表1に記載の量(重量部)のオキシ塩化リンを充填した。そのオキシ塩化リンを、10~20の温度になるように温度調節した。500~700mbarの範囲の真空下で、表1に記載の量のジエチレングリコールを、滴下により添加した。滴下が完了したら、圧力をさらに低下させて最終圧力を5~15mbarとし、温度を20~30にまで上昇させた。事実上無色で、液状の残分が残った。

【0064】

スターラー、滴下ロート及び還流冷却器を備えたさらなる反応器に、表1に記載の量のエタノールを、最初に20~30の範囲の温度で仕込み、先に得た残分と混合した。その混合物を、反応が終わるまで20~30でさらに攪拌し、次いで濃水酸化ナトリウム水溶液を添加して中和させた。それに続けて、十分な量のジクロロメタン及び水を添

10

20

30

40

50

加して、透明な液の2相を形成させた。それらを分離し、蒸留により、その有機相からジクロロメタン、過剰のエタノール、及び水を分離した。オリゴマー混合物が、無色の液体の形態で残分として残った。

【0065】

混合物S1～S6中の重量平均繰り返し単位数

【数13】

$$\bar{n}$$

10

の測定

ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)による分析で、合成例S1～S6で製造された反応生成物が混合物であることを確認した。その混合物の数平均モル質量 $M_n$ は、DIN 55672-1:2007-08からの方法に従って、溶離液としてテトラヒドロフランを用い、ポリスチレン標準に対するGPCにより求めた。その混合物の中に存在している式(I)のポリ(アルキレンホスフェート)の重量平均繰り返し単位数

【数14】

$$\bar{n}$$

20

は、測定した数平均モル質量 $M_n$ から、次式に従って計算した：

【数15】

$$\bar{n} = (M_n - M_E) / M_R$$

[式中、

【数16】

30

$$\bar{n} :$$

混合物の中に存在する式(I)のポリ(アルキレンホスフェート)の重量平均繰り返し単位数、

$M_n$  : DIN 55672-1:2007-08からの方法に従い、ゲル浸透クロマトグラフィーにより求めた数平均モル質量(g/mol)、

$M_E$  : 末端基のモル質量の合計(g/mol)、及び

$M_R$  : 繰り返し単位のモル質量(g/mol) ]。

【0066】

40

$R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = n$ -ブチル又は2-メチルプロピルであり、そして $A = -CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ (ここで、 $a = 1$ )である、式(I)のポリ(アルキレンホスフェート)からなる混合物S1～S5では、 $M_E = 266.31$  g/mol、 $M_R = 224.19$  g/molであった。 $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 =$ エチルであり、そして $A = -CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ (ここで $a = 1$ )である、式(I)のポリ(アルキレンホスフェート)からなる、本発明ではない比較例物質S6では、 $M_E = 182.16$  g/mol、 $M_R = 194.14$  g/molであった。それらの結果を表1に示す。

【0067】

【表 1】

表1:混合物(合成例S1~S5)及び比較例物質S6を製造するために採用した原料物質(重量部)、及びゲル浸透クロマトグラフィーの結果

例	S1	S2	S3	S4	S5	S6
オキシ塩化リン	149.6	182.8	154.1	151.7	154.1	306.7
ジエチレングリコール	74.0	68.3	62.7	66.3	62.7	118.7
2-メチルプロパノール	380.0	500.0	444.7	360.0		
n-ブタノール					444.7	
エタノール						618.2
ダイマー(すなわち、 n=1)の面積分率	27%	66%	53%	41%	51%	43%
$M_n$ [g/mol]	844	608	656	709	649	462
$\bar{n}$	2.58	1.53	1.74	1.97	1.71	1.44

## 【0068】

表1に記載した合成反応生成物に加えて、難燃性調製物の製造では、さらに以下の物質を採用した：

Fyrol (登録商標) PNX : ICL - IP Bitterfeld GmbHから市販されている製品の、式(I)のポリ(アルキレンホスフェート)であって、R1~R4がエチル基を表し、Aがエチレン基を表し、

## 【数17】

$$\bar{n}$$

が、2~20の間の数を表し、そしてモノマー性(すなわち、 $n=0$ )又はダイマー性(すなわち、 $n=1$ )の成分をまったく含まないものである。

前述の条件下のゲル浸透クロマトグラフィーからは、ダイマー(すなわち、 $n=1$ )の面積分率が2.4%、数平均モル質量 $M_n$ が640 g/molを示し、 $M_E = 182.16$  g/mol及び $M_R = 152.09$  g/molの値を考慮すると、重量平均繰返し単位数

## 【数18】

$$\bar{n}$$

は3.01であった。

Amgard (登録商標) CU : Lanxess Deutschland GmbHから市販されている製品、 $m=0$ 及び $m=1$ 、並びにR9、R10=メチル及びR11=エチルである、式(II)の環状ホスホン酸エステルの混合物。

## 【0069】

本発明の難燃性調製物の製造

表2に列記した成分を、所定の質量比で量り込み、窒素雰囲気下、25 で、機械式ス

10

20

30

40

50

ターラー、300rpmで撹拌した。

【0070】

難燃性調製物成分の粘度

採用した原料物質及び製造した難燃性調製物の粘度は、市販の落球粘度計で23℃で測定し、表2に列記した。

【0071】

【表2】

表2:難燃性調製物の組成及び粘度

例	混合物(タイプ)	混合物(質量部)	Amgard® CU (質量部)	粘度 (mPa·s/23℃)
V1	S1	100	0	315
V2	S2	100	0	79
V3	S3	100	0	97
V4	S4	100	0	138
V5	S5	100	0	93
V6	S6	100	0	58
V7	Fyrol® PNX	100	0	1241
V8	なし	0	100	302,270
B1	S1	75	25	968
B2	S2	75	25	298
B3	S3	75	25	350
B4	S4	75	25	462
V10	S6	75	25	350
V9	Fyrol® PNX	75	25	3,473

B1-B4 =本発明実施例

【0072】

ゲル浸透クロマトグラフィー及び粘度測定の結果の評価

混合物S1～S5を製造するためのモル質量分布が、ダイマー（すなわち、式(I)のポリ(アルキレンホスフェート)でn=1)の比率が27%～66%であることを特徴としている。それとは対照的に、比較例の原料のFyrol PNXは、わずか2.4%のダイマーしか含まない。

【0073】

302,270mPa·s(23℃)というAmgard(登録商標)CU(比較例V8)の粘度は、ポリウレタンを製造するために慣用される装置の操作性及び加工性が、顕著な技術的問題点に直面する程度の大きさである。本発明の難燃性調製物B1～B4の粘度はすべて、20mPa·s～1000mPa·s(23℃)という好ましい範囲にあり、そのため、Fyrol PNX(比較例V7)並びに、Fyrol PNX及びAmgard CUからなる難燃剤調製物(比較例V9)の粘度よりも低い。

【0074】

本発明ではない混合物S6(比較例V6参照)及び、それとAmgard(登録商標)

C Uから製造した混合物（比較例V 1 0参照）は、受容可能な粘度を特徴としている。しかしながら、S 6は、フォームにおける高い放散性の原因となり（下記の、表4参照）、そのため、本発明の目的にはあまり適合しない。

【0075】

軟質ポリウレタンフォームの製造

【0076】

【表3】

表3:軟質ポリエーテルポリウレタンフォームを製造するための原料物質及び使用量

成分	機能	説明	質量部
A	ポリオール	Arcol® 1105 (Covestro AG), ポリエーテルポリオール、OHN = 56 mg KOH/g	100
B	発泡剤	水	3.0
C	触媒	Addocat 108® (LANXESS Deutschland GmbH), ジプロピレングリコ ール中ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテ ルの70%溶液	0.08
D	触媒	Addocat® SO (LANXESS Deutschland GmbH), 2-エチルヘキサン酸スズ(II)	0.16
E	安定剤	Tegostab® B 8232 (Evonik), シリコーン安定剤	1.0
F1	難燃剤	混合物 V4	表4参照
F2	難燃剤	混合物 V6	表4参照
F3	難燃剤	本発明難燃性調製物 B4	表4参照
G	ジイソシアネート	Desmodur® T 80 (Covestro AG), トリレンジイソシアネート、異性体混合物	40.9

OHN = DIN 53240 によるヒドロキシル価

【0077】

軟質ポリエーテルポリウレタンフォームの製造

軟質ポリエーテルポリウレタンフォームを製造するための原料物質とそれらの使用量を表3に示す。難燃剤の使用量を系統的に変化させた（下記参照）。ジイソシアネート（成分G）以外の原料物質を共に攪拌して、均質な混合物を得た。次いでジイソシアネートを添加し、その混合物を短時間、激しい攪拌にかけた。15～20秒のクリームタイム及び170～200秒のフルライズタイムの後に、33kg/m<sup>3</sup>のエンベロープ密度を有する軟質ポリエーテルポリウレタンフォームが得られた。すべての実験において、均質で微細なセルのフォームが得られた。

【0078】

難燃性の測定

軟質ポリウレタンフォーム（ポリエーテル及びポリエステル）は、Federal Motor Vehicle Safety Standards FMVSS-302の規格に従って試験をし、その燃焼等級に従って、SE（自己消火性）、SE/NBR（自己消火性/燃焼速度なし）、SE/BR（自己消火性/燃焼速度あり）、BR（燃焼速度あり）、及びRB（急速燃焼）に分類した。それぞれの配合物について、燃焼試験を5回

実施した。

【 0 0 7 9 】

難燃剤が存在しないと、軟質ポリウレタンフォームは、急速に燃焼する（燃焼等級 R B ） 。 難燃剤の有効性を調べるために、難燃剤の量（ 1 0 0 部のポリオール成分あたりの質量部、 p h p ）を増やしていった配合物を作製し、試験した。それに続けて、それぞれの繰り返しで達成される、最高の燃焼等級 S E を可能とする最小の難燃剤の量を求めた。この量が少ないほど、その難燃剤の効能が高い。それらの結果を表 4 に示す。

【 0 0 8 0 】

放散性の測定

軟質ポリウレタンフォーム（ポリエーテル及びポリエステル）について、試験方法 V D A 2 7 8 の規格に従って、揮発性成分の放出についての試験をした。V O C クラスの放散性を求めるためには、フォーム試験片を 9 0 で 3 0 分間熱処理する。F O G クラスの放散性を求めるためには、同じフォーム試験片を、1 2 0 でさらに 6 0 分間熱処理する必要がある。それらの結果を表 4 に列記する。それぞれの場合において、表 4 に示した難燃剤の量を含むフォーム試験片について分析した。

【 0 0 8 1 】

フォギング凝縮物の測定

軟質ポリウレタンフォームのフォギング挙動は、D I N 7 5 2 0 1 B に従って分析した。1 0 0 で 1 6 時間貯蔵した後でのフォギング凝縮物の量の測定値を表 4 に示す。それぞれの場合において、表 4 に示した難燃剤の量を含むフォーム試験片について分析した。

【 0 0 8 2 】

【表 4】

表4:軟質ポリエーテルポリウレタンフォームの、効能、放散性、及びフォギング凝縮物

例	難燃剤	効能(燃焼等級 SE とするための最小量、php)	VDA 278 による VOC (ppm)	VDA 278 による FOG (ppm)	フォギング凝縮物 (mg)
V4	EP-A 3388479 による混合物 S4	6	23	157	0.38
V6	EP-A 2 687 534 による混合物 S6	4	94	260	0.39
B4	本発明難燃性調製物 B4	5	18	206	0.33

【 0 0 8 3 】

軟質ポリエーテル - ポリウレタンフォームについての結果の評価

欧州特許出願公開第 A 3 3 8 8 4 7 9 号明細書による混合物 S 4 単独（比較例 V 4 ）では、ポリエーテルフォームにおいては、最低の効能を示すが、放散及びフォギング値は低い。欧州特許出願公開第 A 2 6 8 7 5 3 4 号明細書から公知の混合物 S 6 （比較例 V 6 ）は、より高い効能を示すが、より低い使用量でも V D A - 2 7 8 試験での、顕著に高

い放散性の原因となる。本発明の難燃性調製物 B 4 は単独で、その中に示した混合物 S 4 単独よりは良好な効能を示し、そして、低い放散性及びより少ないフォギング凝縮物を示し、そのため最善の性能プロファイルを示す。

【 0 0 8 4 】

【 表 5 】

表5:軟質ポリエステルポリウレタンフォームを製造するための原料物質及び使用量

成分	機能	説明	質量部
A	ポリオール	Desmophen® 2200 B (Covestro AG ), ポリエステルポリオール OHN = 60 mg KOH/g	100
B	発泡剤	水	4.0
C	触媒	Niax® A-30 (Momentive), ビス(ジメチ ルアミノエチル)エーテル	0.25
D	触媒	Addocat® 117 (LANXESS Deutschland GmbH), 三級アミン	0.25
E	安定剤	Tegostab® B 8324 (Evonik), シリコーン 安定剤	1.0
F1	難燃剤	Fyrol® PNX	表 6 参照
F2	難燃剤	難燃剤調製物 V9	表 6 参照
F3	難燃剤	混合物 V4	表 6 参照
F5	難燃剤	本発明難燃性調製物 B4	表 6 参照
G	ジイソシアネート	Desmodur® T 80 (Covestro AG ), トリレンジイソシアネート、異性体混合物	24.1
H	ジイソシアネート	Desmodur® T 65 (Covestro AG), トリレンジイソシアネート、異性体混合物	24.1

OHN = DIN 53240 によるヒドロキシル価

【 0 0 8 5 】

軟質ポリエステルポリウレタンフォームの製造

軟質ポリエステルポリウレタンフォームを製造するための原料物質とそれらの使用量を表 5 に示す。難燃剤の使用量を系統的に変化させた(上記参照)。2種のジイソシアネート(成分 G 及び H)以外の原料物質を共に攪拌して、均質な混合物を得た。次いで、プレミックスした2種のジイソシアネートを添加し、その混合物を短時間、激しい攪拌にかけた。10~15秒のクリームタイム及び70~80秒のフルライズタイムの後に、29 kg/m<sup>3</sup>のエンベロープ密度を有する軟質ポリエステルポリウレタンフォームが得られた

。軟質ポリエステルポリウレタンフォームのフォーム構造は、使用した難燃剤に依存していた。表6の中で、前記構造を、「均質な微細セル(uniformly fine-celled)」「(uf)」、又は「不均質な粗いセル(nonuniformly coarse-celled)」「(nc)」として報告している。難燃剤を含まない比較例のフォームは、均質な微細セルフォーム構造を有していて、急速に燃焼した(燃焼等級RB)。

【0086】

【表6】

表6:軟質ポリエステルポリウレタンフォームのフォーム構造及び効能

例	難燃剤	フォーム構造	効能(燃焼等級BRとするための最小量、php)	効能(燃焼等級SEとするための最小量、php)
V4	EP-A 3388479 による混合物 S4	uf	5	7
B4	本発明難燃性調製物 B4	uf	4	7
V7	Fyrol® PNX	nc	-	-
V9	難燃剤調製物 V9	nc	-	-

【0087】

軟質ポリエステルポリウレタンフォームについての結果の評価

比較例V7及びV9は、Fyrol(登録商標)PNXをベースとする難燃剤が難燃性ポリエステルポリウレタンフォームの製造には適していないことを示している。製造されたフォームは、不均質で粗いセルのフォーム構造を有していて、使用することができなかった。

【0088】

それとは対照的に、欧州特許出願公開第A3388479号明細書による混合物S4(比較例V4)は、所望される均質な微細セルのフォーム構造を作ることが可能であった。しかしながら、その難燃性は、欧州特許出願公開第A2687534号明細書による混合物S6(比較例V6)よりも悪い。本発明の難燃剤調製物B4は、同様に、ポリエステルポリオールとの良好な相溶性を示し、混合物S4に比べて、やや改良された効能を示している。

---

フロントページの続き

(72)発明者 ハイコ・テッベ  
ドイツ・41539・ドルマーゲン・ミュンターシュトラッセ・5

審査官 井上 恵理

(56)参考文献 特開2018-177783(JP,A)  
特表2009-532575(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 21/00 - 21/14  
C08K 3/00 - 13/08  
C08L 1/00 - 101/14  
C08G 18/00 - 71/04  
C07F 9/00 - 19/00  
CAplus/REGISTRY(STN)