



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년11월28일  
(11) 등록번호 10-0777059  
(24) 등록일자 2007년11월09일

(51) Int. Cl.  
C08K 5/12 (2006.01) C08K 5/51 (2006.01)  
C08K 5/52 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2004-7017568  
(22) 출원일자 2004년11월01일  
심사청구일자 2006년08월24일  
번역문제출일자 2004년11월01일  
(65) 공개번호 10-2005-0007363  
공개일자 2005년01월17일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/013804  
국제출원일자 2003년05월05일  
(87) 국제공개번호 WO 2003/095544  
국제공개일자 2003년11월20일  
(30) 우선권주장  
60/378,299 2002년05월06일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
WO 9931173 A  
EP 0005903 A  
US 4407981 A

(73) 특허권자  
그레이트 레이크스 케미칼 코퍼레이션  
미국 47906 인디애나 웨스트 라파예트 노오스 웨  
스트 유에스 하이웨이 52 1801  
(72) 발명자  
버스자드, 데이비드  
영국 체셔 에스케이 7 1큐큐, 우드포드, 체스터  
로드 373  
필립스, 매튜, 디  
미국 인디애나 46917, 캠덴, 워싱턴스트리트, 21  
3이  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인네이트

전체 청구항 수 : 총 32 항

심사관 : 정진성

(54) 폴리우레탄 조성을 위한 테트라할로프탈레이트 에스테르와인-함유 난연성 물질의 블렌드

(57) 요약

난연성 연질 폴리우레탄 폼 조성물, 연질 폴리우레탄 폼 조성물을 난연화하는 방법, 그들로부터 제조된 발포체 및 테트라할로프탈레이트 에스테르와 적어도 약 5 중량%의 인 첨가물을 갖는 인을 함유하는 난연제의 블렌드를 포함하는 난연제. 테트라할로프탈레이트 에스테르 및 인-함유 난연제의 혼합된 중량은 연질 폴리우레탄 폼 조성물 또는 반응 혼합물의 약 5 내지 약 20 중량%를 포함한다. 인-함유 난연제에 대한 테트라할로프탈레이트 에스테르의 비율은 약 80:20 내지 약 20:80 중량%이고, 바람직하게는 약 60:40 내지 약 40:60 중량%이다.

(72) 발명자

로즈,리차드,에스

미국 인디애나 47906 웨스트라파예트, 룩아웃 드라이브 5848

폴룬,스테판,비

미국 인디애나 47909 라파예트 페니 파커스 밀즈 로드 4028

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

폴리올;

디알킬 테트라할로프탈레이트 에스테르;

적어도 약 5 중량%의 인을 갖는 인-함유 난연제; 및

디이소시아네이트를 포함하며,

상기 인-함유 난연제에 대한 상기 디알킬 테트라할로프탈레이트 에스테르의 비율은 약 60:40 내지 약 40:60 중량%인 난연성 연질 폴리우레탄 폼의 제조를 위한 반응 혼합물.

### 청구항 2

청구항 제 1항에 있어서,

상기 디알킬 테트라할로프탈레이트 에스테르와 상기 인-함유 난연제의 결합된 중량은 상기 조성물의 폴리올 부의 약 5 내지 약 20 중량%를 포함하는 반응 혼합물.

### 청구항 3

삭제

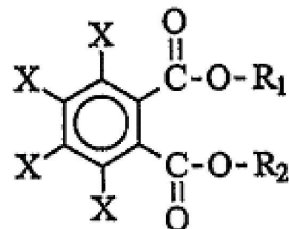
### 청구항 4

삭제

### 청구항 5

청구항 제 1항에 있어서,

상기 디알킬 테트라할로프탈레이트 에스테르는 하기 일반식을 갖는 반응 혼합물.



( $\text{R}_1$  및  $\text{R}_2$ 는 같거나 다를 수 있고,  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_{20}$ 의 직쇄, 측쇄 또는 환형 알킬기를 표시하며, X는 Cl 또는 Br이다.)

### 청구항 6

청구항 제 5항에 있어서,

상기 일반식의  $\text{R}_1$  및  $\text{R}_2$ 는 직쇄 또는 측쇄  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_{12}$ 의 알킬기이고, X는 Br인 반응 혼합물.

### 청구항 7

청구항 제 6항에 있어서,

상기 디알킬 테트라할로프탈레이트 에스테르는 디(2-에틸헥실)테트라브로모프탈레이트(di(2-ethylhexyl) tetrabromophthalate)를 포함하는 반응 혼합물.

### 청구항 8

청구항 제 1항에 있어서,

상기 인-함유 난연제는 인산염(phosphate), 유기인산염(phosphonate), 포스핀산염(phosphinate), 아인산염(phosphite) 및 포스핀 옥사이드(phosphine oxide) 중의 적어도 하나를 포함하는 반응 혼합물.

#### 청구항 9

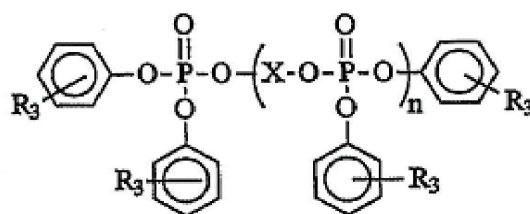
청구항 제 8항에 있어서,

상기 인-함유 난연제는 트리에틸 인산(triethyl phosphate), 트리-n-부틸 인산(tri-n-butyl phosphate), 트리-이소부틸 인산(tri-isobutyl phosphate), 트리스(2-에틸헥실) 인산(tris(2-ethylhexyl) phosphate), 디메틸메틸 유기인산(dimethylmethyl phosphonate), 레조시놀 비스 (디페닐 인산) (resorcinol bis (diphenyl phosphate)), 디메틸프로필 유기인산 (dimethylpropyl phosphonate), 트리페닐 인산(triphenyl phosphate) 및 이소데실 디페닐 인산(isodecyl diphenyl phosphate) 중의 적어도 하나를 포함하는 반응 혼합물.

#### 청구항 10

청구항 제 8항에 있어서,

상기 인-함유 난연제는 하기 일반식을 갖는 반응 혼합물.



(각각의 R<sub>3</sub>는 독립적으로 수소, 또는 직쇄 또는 측쇄 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>6</sub>의 알킬기, X는 방향족 또는 지방족 디올(diol)의 잔기, n은 0 또는 1임.)

#### 청구항 11

청구항 제 10항에 있어서,

상기 인-함유 난연제는 네오펜틸 비스(디페닐 인산) (neopentyl bis(diphenyl phosphate)), 트리크레실 인산(tricresyl phosphate), 비스페놀-A 비스(디페닐 인산) (bisphenol-A bis(diphenyl phosphate)), 부틸화 트리페닐 인산(butylated triphenyl phosphate) 및 이소프로필화 트리페닐 인산(isopropylated triphenyl phosphate) 중의 적어도 하나를 포함하는 반응 혼합물.

#### 청구항 12

청구항 제 11항에 있어서,

상기 인-함유 난연제는 이소프로필화 트리페닐 인산을 포함하는 반응 혼합물.

#### 청구항 13

청구항 제 1항의 반응 혼합물로부터 제조되는 연질 발포체.

#### 청구항 14

연질 폴리우레탄 폼 반응 혼합물의 성분으로서 디알킬 테트라할로프탈레이트 에스테르와 적어도 약 5 중량%의 인을 갖는 인-함유 난연제의 블렌드를 폴리올의 약 2 내지 약 20 중량%로 포함하는 단계를 포함하며,

상기 인-함유 난연제에 대한 상기 디알킬 테트라할로프탈레이트 에스테르의 비율은 약 60:40 내지 약 40:60 중량%인 난연화된 연질 폴리우레탄 조성물을 제공하는 방법.

#### 청구항 15

청구항 제 14항에 있어서,

상기 디알킬 테트라할로프탈레이트 에스테르와 상기 인-함유 난연제는 상기 연질 폴리우레탄 폼 반응 혼합물에 첨가되기 전에 함께 사전블렌드되는(preblended) 난연화된 연질 폴리우레탄 조성물을 제공하는 방법.

#### 청구항 16

삭제

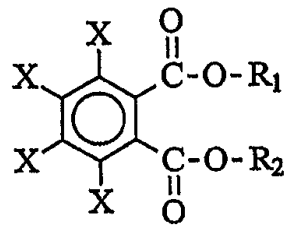
#### 청구항 17

삭제

#### 청구항 18

청구항 제 14항에 있어서,

상기 디알킬 테트라할로프탈레이트 에스테르는 하기 일반식을 갖는 난연화된 연질 폴리우레탄 조성물을 제공하는 방법.



(R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 같거나 다를 수 있고, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub>의 직쇄, 측쇄 또는 환형 알킬기를 표시하며, X는 Cl 또는 Br이다.)

#### 청구항 19

청구항 제 18항에 있어서,

상기 일반식의 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 직쇄 또는 측쇄 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>의 알킬기이고, X는 Br인 난연화된 연질 폴리우레탄 조성물을 제공하는 방법.

#### 청구항 20

청구항 제 19항에 있어서,

상기 디알킬 테트라할로프탈레이트 에스테르는 디(2-에틸헥실)테트라브로모프탈레이트(di(2-ethylhexyl) tetrabromophthalate)를 포함하는 난연화된 연질 폴리우레탄 조성물을 제공하는 방법.

#### 청구항 21

청구항 제 14항에 있어서,

상기 인-함유 난연제는 인산염(phosphate), 유기인산염(phosphonate), 포스핀산염(phosphinate), 아인산염(phosphite) 및 포스핀 옥사이드(phosphine oxide) 중의 적어도 하나를 포함하는 난연화된 연질 폴리우레탄 조성물을 제공하는 방법.

#### 청구항 22

청구항 제 21항에 있어서,

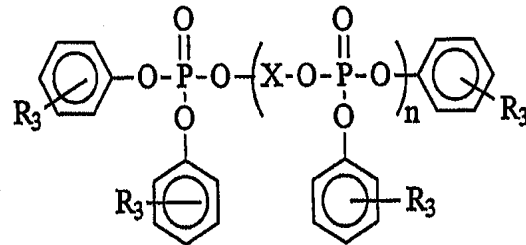
상기 인-함유 난연제는 트리에틸 인산(triethyl phosphate), 트리-n-부틸 인산(tri-n-butyl phosphate), 트리-이소부틸 인산(tri-isobutyl phosphate), 트리스(2-에틸헥실) 인산(tris(2-ethylhexyl) phosphate), 디메틸메틸 유기인산(dimethylmethyl phosphonate), 레조시놀 비스 (디페닐 인산) (resorcinol bis (diphenyl

phosphate)), 디메틸프로필 유기인산(dimethylpropyl phosphonate), 트리페닐 인산(triphenyl phosphate) 및 이소데실 디페닐 인산(isodecyl diphenyl phosphate) 중의 적어도 하나를 포함하는 난연화된 연질 폴리우레탄 조성물을 제공하는 방법.

### 청구항 23

청구항 제 21항에 있어서,

상기 인-함유 난연제는 하기 일반식을 갖는 난연화된 연질 폴리우레탄 조성물을 제공하는 방법.



(각각의 R<sub>3</sub>는 독립적으로 수소, 또는 직쇄 또는 측쇄 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>6</sub>의 알킬기, X는 방향족 또는 지방족 디올(diol)의 잔기, n은 0 또는 1임.)

### 청구항 24

청구항 제 23항에 있어서,

상기 인-함유 난연제는 네오펜틸 비스(디페닐 인산)(neopentyl bis(diphenyl phosphate)), 트리크레실 인산(tricresyl phosphate), 비스페놀-A 비스(디페닐 인산)(bisphenol-A bis(diphenyl phosphate)), 부틸화 트리페닐 인산(butylated triphenyl phosphate) 및 이소프로필화 트리페닐 인산(isopropylated triphenyl phosphate) 중의 적어도 하나를 포함하는 난연화된 연질 폴리우레탄 조성물을 제공하는 방법.

### 청구항 25

청구항 제 24항에 있어서,

상기 인-함유 난연제는 이소프로필화 트리페닐 인산을 포함하는 난연화된 연질 폴리우레탄 조성물을 제공하는 방법.

### 청구항 26

청구항 제 14항의 난연성 조성물로부터 제조되는 연질 발포체.

### 청구항 27

디알킬 테트라할로프탈레이트 에스테르;

적어도 약 5 중량%의 인을 갖는 인-함유 난연제;

폴리올; 및

다이소시아네이트를 포함하며,

상기 인-함유 난연제에 대한 상기 디알킬 테트라할로프탈레이트 에스테르의 비율은 약 60:40 내지 약 40:60 중량%인 연질 폴리우레탄 폼.

### 청구항 28

청구항 제 27항에 있어서,

상기 디알킬 테트라할로프탈레이트 에스테르와 상기 인-함유 난연제의 결합된 중량은 상기 조성물의 폴리올 부의 약 5 내지 약 20 중량%를 포함하는 연질 폴리우레탄 폼.

#### 청구항 29

삭제

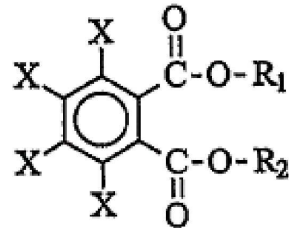
#### 청구항 30

삭제

#### 청구항 31

청구항 제 27항에 있어서,

상기 디알킬 테트라할로프탈레이트 에스테르는 하기 일반식을 갖는 연질 폴리우레탄 폼.



(R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 같거나 다를 수 있고, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub>의 직쇄, 측쇄 또는 환형 알킬기를 표현하며, X는 Cl 또는 Br이다.)

#### 청구항 32

청구항 제 31항에 있어서,

상기 일반식의 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 직쇄 또는 측쇄 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>의 알킬기이고, X는 Br인 연질 폴리우레탄 폼.

#### 청구항 33

청구항 제 32항에 있어서,

상기 디알킬 테트라할로프탈레이트 에스테르는 디(2-에틸헥실)테트라브로모프탈레이트(di(2-ethylhexyl)tetrabromophthalate)를 포함하는 연질 폴리우레탄 폼.

#### 청구항 34

청구항 제 27항에 있어서,

상기 인-함유 난연제는 인산염(phosphate), 유기인산염(phosphonate), 포스핀산염(phosphinate), 아인산염(phosphite) 및 포스핀 옥사이드(phosphine oxide) 중의 적어도 하나를 포함하는 연질 폴리우레탄 폼.

#### 청구항 35

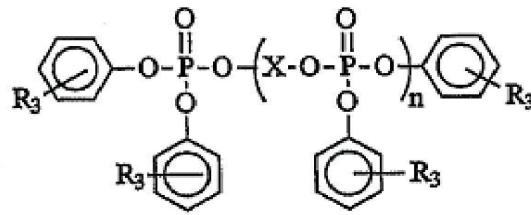
청구항 제 34항에 있어서,

상기 인-함유 난연제는 트리에틸 인산(triethyl phosphate), 트리-n-부틸 인산(tri-n-butyl phosphate), 트리-이소부틸 인산(tri-isobutyl phosphate), 트리스(2-에틸헥실) 인산(tris(2-ethylhexyl) phosphate), 디메틸메틸 유기인산(dimethylmethyl phosphonate), 레조시놀 비스 (디페닐 인산) (resorcinol bis (diphenyl phosphate)), 디메틸프로필 유기인산 (dimethylpropyl phosphonate), 트리페닐 인산(triphenyl phosphate) 및 이소데실 디페닐 인산(isodecyl diphenyl phosphate) 중의 적어도 하나를 포함하는 연질 폴리우레탄 폼.

#### 청구항 36

청구항 제 34항에 있어서,

상기 인-함유 난연제는 하기 일반식을 갖는 연질 폴리우레탄 폼.



(각각의 R<sub>3</sub>는 독립적으로 수소, 또는 직쇄 또는 측쇄 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>6</sub>의 알킬기, X는 방향족 또는 지방족 디올(diol)의 잔기, n은 0 또는 1임.)

### 청구항 37

청구항 제 36항에 있어서,

상기 인-함유 난연제는 네오펜틸 비스(디페닐 인산) (neopentyl bis(diphenyl phosphate)), 트리크레실 인산(tricresyl phosphate), 비스페놀-A 비스(디페닐 인산) (bisphenol-A bis(diphenyl phosphate)), 부틸화 트리페닐 인산(butylated triphenyl phosphate) 및 이소프로필화 트리페닐 인산(isopropylated triphenyl phosphate) 중의 적어도 하나를 포함하는 연질 폴리우레탄 폼.

### 청구항 38

청구항 제 37항에 있어서,

상기 인-함유 난연제는 이소프로필화 트리페닐 인산을 포함하는 연질 폴리우레탄 폼.

### 청구항 39

삭제

## 명세서

### 기술분야

- <1> 본 발명은 난연성 폴리우레탄 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 난연성 연질 폴리우레탄 폼 조성물, 연질 폴리우레탄 폼 조성물을 난연화하는 방법, 그들로부터 제조되는 발포체, 테트라할로프탈레이트 에스테르와 인-함유 난연성 첨가제의 블렌드를 포함하는 난연제에 관한 것이다.

### 배경기술

- <2> 폴리우레탄 및 유기 폴리이소시아네이트로부터 파생되는 다른 고분자 시스템에 근거한 물질의 생산은 잘 확립되어 있다. 그들의 제조에서 사용되는 제제(formulation)에 따라, 산물은 고무, 탄성중합체의 열가소성 폴리우레탄부터 절연성 또는 구조적 물질로 사용되는 경질 폼(rigid foams), 쿠션성의 물질로 사용되는 부드러운 연질 폼(flexible foams)까지 구성에서 다양할 수 있다.
- <3> 연질 폴리우레탄 폼은 폼-형성제 (foam-forming agents)의 존재 하에서 폴리올을 폴리이소시아네이트와 반응시켜 생성된다. 연질 폴리우레탄 폼은 가구 및 자동차 산업 내의 쿠션성 또는 패딩(padding) 물질과 같은 탄성의(resilient) 구조적 물질을 제조하는데 사용된다. 그러한 폼 물질에 난연성 첨가제를 첨가하는 것이 알려져 있다. 그러나, 그런 폼 물질의 바람직한 물리적 특성에 악영향을 끼치지 않으면서 적절한 난연성이 달성될 수 있도록 주의해야 한다.
- <4> 경질 폴리우레탄 폼은 발포제(blowing agents), 계면활성제 및 촉매의 존재 하에서 폴리올을 폴리이소시아네이트와 반응시켜 생성된다. 경질 폴리우레탄 폼은 절연 패널 및 경량(light-weight) 성층(laminated) 구조적 응용 제품을 포함하는 절연 응용 제품에 통상적으로 사용된다.
- <5> 알킬화 트리페닐 인산(triphenyl phosphate)과 펜타브로모디페닐 옥사이드(pentabromodiphenyl oxide)의 블렌드(blends)는 연질 폴리우레탄 폼을 위한 난연제로서 또한 폴리비닐 클로라이드(PVC) 산물에서 난연성 가소제



(plasticizer)로서 사용되어 왔다. 환경적인 염려로 인하여, 펜타브로모디페닐 옥사이드의 사용은 단계적으로 사용이 중단되었고, 대안의 치환물이 요구되고 있다.

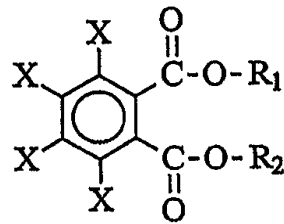
- <6> 디알킬 테트라할로프탈레이트 에스테르(dialkyl tetrahalophthalate esters)는 광범위하게 연구되었다. 디(2-에틸헥실) 테트라브로모프탈레이트(di(2-ethylhexyl) tetrabromophthalate, DEHTBT)는 잘 알려져 있으며, PVC, 열가소성 탄성 중합체 및 접착제/코팅에서 사용을 위하여 추천되고 있는 상업적으로 얻을 수 있는 난연제로서, Pennwalt 사의 국제 공개 번호 WO 89/03854호에 개시되어 있다.
- <7> 선택적으로 할로겐화 되어 있는, 광범위한 범위의 유기인산(organophosphorous) 화합물은 이와 같은 물질을 함유하는 기질(substrates)의 가연성(flammability)을 감소시키기 위하여 오랫동안 사용되었다. 특히, 트리알킬 인산, 혼합된 알킬아릴 인산, 알킬화 트리알킬 인산 및 할로하이드로카빌 인산(halohydrocarbyl phosphate)은 PVC 및 연질 폴리우레탄 폼을 포함하는 많은 응용 제품을 위한 난연성 첨가제로서 인식되고 있다. 다른 형태의 난연제 혼합물 또한 알려져 있다. 알킬디페닐 인산(alkyldiphenyl phosphate)과 DEHTBT의 블렌드가 개시되어 있고, PVC에서 사용하기 위하여 알킬화 트리알킬 인산과 DEHTBT의 블렌드가 Nassem의 미국특허 번호 제 4,892,683 호 및 Coaker 등의 미국특허 번호 제 5,036,121호에서 제안되고 있다. 난연성 유압유(hydraulic fluids)로서 DEHTBT와 알킬화 트리알킬 인산의 블렌드가 Bohlen 등의 미국특허 번호 5,328,627호에 개시되어 있다.
- <8> 폴리에테르 연질 우레탄 폼에서 할로겐화 되어 있는 난연제와 결합된 유기인산 난연제의 사용은 Fesman의 미국 특허 번호 제 4,880,844호에 개시되어 있다. 또한 Aaronson의 미국특허 번호 제 4,407,981호는 폴리우레탄에서 유기인산과 유기할로젠 난연제의 개별 소스(sources)의 사용을 논의하면서, 적절한 유기할로젠 물질의 광범위한 목록에서 "테트라브로모프탈산 무수화물(tetrabromophthalic anhydride)의 에스테르 및 이미드"의 종류를 개시하고 있다.
- <9> Imperial Chemical Industries Ltd.의 유럽특허 출원 공개번호 제 0,005,903호는 연질 폴리우레탄 폼으로의 응용에 대한 아무런 암시 없이, 경질 폴리우레아 폼에서 디알킬 테트라브로모프탈레이트와 트리알킬 인산의 사용을 개시하고 있다.
- <10> Rose 등의 미국특허 번호 제 5,728,760호는 연질 폴리우레탄 폼에서 사용에 특히 적합한 브롬화 벤조산 에스테르(benzoate ester)의 집합을 기술하고 있다. 에스테르를 생산하는 수단은 테트라브로모프탈산 무수화물로부터 만들어진 반 에스테르(half ester)의 탈카르복실화(decarboxylation)를 경유하는 것이다.

### 발명의 상세한 설명

- <11> 그 기술이 진행됨에 따라 분명해지게 되는 본 발명의 다양한 특징, 특성 및 실시예에 따르면, 본 발명은 비-반응성 디알킬 테트라할로프탈레이트 에스테르(dialkyl tetrahalophthalate ester), 적어도 약 5 중량%의 인을 갖는 인-함유 난연제 및 연질 폴리우레탄 폼 반응 혼합물을 포함하는 난연성 조성물을 제공한다. 본 발명에 따른 연질 폴리우레탄 폼은 분자량 1000 이상의 고분자량을 갖는 폴리올(예를 들어 하이드록시 숫자 56 및 분자량 3000을 가지는 폴리에틸렌 옥사이드로부터 제조된 종래 폴리에테르 폴리올)과 같은 폴리올을 톨루엔 디이소시아네이트와 같은 디이소시아네이트와 반응시켜 생성되는 물질을 의미한다.
- <12> 본 발명은 또한 연질 폴리우레탄 폼 반응 혼합물의 성분으로서 디알킬 테트라할로프탈레이트 에스테르와 적어도 약 5 중량%의 인을 갖는 인-함유 난연제 블렌드의 (폴리올의 중량을 기준으로 계산하여) 약 2 내지 약 20 중량%를 포함하는 난연화된 연질 폴리우레탄 조성물을 제공하는 방법을 제공한다.
- <13> 본 발명은 또한 디알킬 테트라할로프탈레이트 에스테르, 적어도 약 5 중량%의 인을 갖는 인-함유 난연제 및 연질 폴리우레탄 폼 반응 혼합물을 포함하는 연질 폴리우레탄 폼 반응 혼합물을 제공한다.
- <14> 본 발명에 따르면, 상기 디알킬 테트라할로프탈레이트 에스테르와 상기 인-함유 난연제의 결합된 중량은 그들이 첨가되는 조성물의 폴리올 부의 약 5 내지 약 20 중량%를 포함하고, 상기 인-함유 난연제에 대한 상기 디알킬 테트라할로프탈레이트 에스테르의 비율은 약 80:20 내지 약 20:80 중량%이고, 바람직하게는 약 60:40 내지 약 40:60 중량%이다.
- <15> 본 발명은 난연성 연질 폴리우레탄 폼 조성물, 연질 폴리우레탄 폼 조성물을 난연화하는 방법, 그들로부터 제조된 발포체(articles), 테트라할로프탈레이트 에스테르 및 인-함유 난연성 첨가제의 블렌드를 포함하는 난연제에 관한 것이다.
- <16> 본 발명에 따라 연질 폴리우레탄 폼 조성물에 사용하기 위하여 제공되는 상기 난연제는 2개의 성분, (A) 디알킬

테트라할로프탈레이트 에스테르 및 (B) 적어도 5 중량%의 인과 선택적으로 유기적으로 결합된 할로젠을 또한 갖는 인-함유 난연성 첨가제를 포함한다.

<17> 본 발명의 목적을 위하여 일반적으로 유용한 상기 디알킬 테트라할로프탈레이트 에스테르 성분은 하기 일반식을 갖는다.



<18>

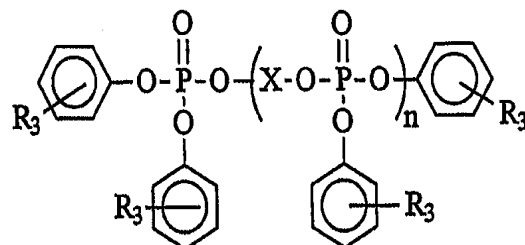
<19> ( $R_1$  및  $R_2$ 는 같거나 다를 수 있고,  $C_1$  내지  $C_{20}$ 의 직쇄, 측쇄 또는 환형 알킬기, X는 Cl 또는 Br이다.) 바람직한 실시예에서,  $R_1$  및  $R_2$ 는 직쇄 또는 측쇄형의  $C_1$  내지  $C_{12}$  알킬기이고 X는 Br이다. 디(2-에틸헥실) 테트라브로모프탈레이트가 본 발명의 목적을 위하여 특히 적합한 것으로 밝혀졌다.

<20> 성분(B)로서 사용되는 상기 인-함유 난연성 첨가제는 적어도 약 5 중량%의 인을 갖는 임의의 인-함유 난연성 첨가제일 수 있다. 상기 인-함유 난연성 첨가제는 또한 선택적으로, 바람직하게는 염소 또는 브롬인, 유기적으로 결합된 할로젠을 가질 수 있다. 약 5 중량% 미만의 인을 갖는 화합물은 또한 사용될 수 있으나, 바람직한 난연 수준을 제공하기 위해서는 상당히 많은 양의 그런 화합물이 요구된다는 점이 결정되었다.

<21> 적절한 인 소스로는 인산염(phosphate), 유기인산염(phosphonate), 포스핀산염(phosphinate), 아인산염(phosphite) 및 포스핀 옥사이드(phosphine oxide)를 포함한다. 이들은 작용기의 크기가 인 함량이 약 5 중량% 미만으로 되도록 야기하지 않는다면, (선택적으로 할로젠화 되어 있는) 다양한 알킬기, 아릴기 또는 알카릴기(alkaryl groups)를 포함할 수 있다. 상기 인-함유 난연성 첨가제는 단위체(monomeric), 이합체(dimeric) 또는 소중합체(oligomeric)일 수 있다.

<22> 특히 적절한 인-함유 난연성 첨가제로는 분자 당 하나 또는 두개의 인 원자를 갖는 인산염 및 유기인산염을 포함한다. 그 예로서 트리에틸 인산(triethyl phosphate), 트리-n-부틸 인산(tri-n-butyl phosphate), 트리-이소부틸 인산(tri-isobutyl phosphate), 트리스(2-에틸헥실) 인산(tris(2-ethylhexyl) phosphate), 디메틸메틸 유기인산(dimethylmethyl phosphonate), 레조시놀 비스(디페닐 인산)(resorcinol bis(diphenyl phosphate)), 디메틸프로필 유기인산(dimethylpropyl phosphonate), 트리페닐 인산(triphenyl phosphate) 및 이소데실 디페닐 인산(isodecyl diphenyl phosphate)을 포함한다. 할로젠화 되어 있는 인산 첨가제의 예로서는 TDCP 또는 Antiblaze<sup>®</sup> 195 (Rhodia사)로 또한 알려져 있는 트리스(1,3-디클로로-2-프로필) 인산(tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate) 및 Antiblaze 100(Rhodia사)으로서 상업적으로 입수 가능한 클로로에틸 이인산 에스테르(chloroethyl diphosphate ester)를 들 수 있다.

<23> 보다 바람직한 인-함유 난연성 첨가제는 분자 당 하나 또는 두개(또는 하나 또는 두개의 혼합)의 인 원자를 가지는 (알킬 치환된) 아릴 인산을 포함한다. 그런 인산은 하기 화학식에 의하여 표시된다.



<24>

<25> 각각의  $R_3$ 는 독립적으로 수소, 또는 직쇄 또는 측쇄  $C_1$  내지  $C_6$ 의 알킬기, X는 방향족 또는 지방족 디올(diol)의 잔기, n은 0 또는 1임. 상기 X 전구체 디올의 특정한 비-제한적인 예로는 레조시놀(resorcinol), 카테콜(catechol), 네오펜틸 글리콜(neopentyl glycol), 비스페놀-A 및 비스페놀-S를 포함한다.

<26> 특정한 (알킬 치환된) 아릴 인산으로는 네오펜틸 비스(디페닐 인산)(neopentyl bis(diphenyl phosphate)), 트

리크레실 인산(tricresyl phosphate), 비스페놀-A 비스(디페닐 인산) (bisphenol-A bis(diphenyl phosphate)), 부틸화 트리페닐 인산(butylated triphenyl phosphate) 및 이소프로필화 트리페닐 인산(isopropylated triphenyl phosphate)을 포함한다.

- <27> 본 발명의 목적을 위하여 특히 적합한 (알킬 치환된) 아릴 인산은 이소프로필화 트리페닐 인산을 포함한다. 이들은 각각의 고리(ring)가 0, 1 또는 2의 이소프로필기를 함유할 수 있는 혼합된 트리아릴 인산은 물론 4-이소프로필페닐(디페닐 인산)과 같은 순수한 화합물을 포함한다는 점이 이해되어야 한다. 일반적으로 이들 알킬화 트리아릴 인산은 알킬화 정도에 따라 약 9 중량%의 인산으로부터 약 7 중량%의 인의 임의의 범위를 포함한다.
- <28> 블렌드 내에서, 성분 (A) 및 (B)는 최고의 특성 균형을 제공할 수 있도록 용이하게 결정되는 비율로 사용된다. 그런 비율은 통상적으로는 약 80:20 내지 약 20:80 중량%이고, 바람직하게는 약 60:40 내지 약 40:60 중량%이다. 가장 바람직한 비율은 브롬화 디알킬 프탈레이트 약 40 중량%이고 인 소스 약 60 중량%이다.
- <29> 테트라할로프탈레이트 에스테르와 인-함유 난연성 첨가제의 블렌드를 폴리우레탄 폼 조성물 내로 섞기 (incorporate) 위하여, 상기 성분 (A) 및 (B)는 함께 결합되어 (A)와 (B)가 하나의 난연성 패키지(package)로 제공될 수 있다. 그렇지 않으면, 성분 (A)와 (B)는 별개로 각각 다른 우레탄 폼 반응물에 첨가될 수 있다.
- <30> 사전결합된(precombined) 패키지로 사용되는 경우, 성분 (A)와 (B)의 전체 블렌드는 제제(formulation)에 사용된 폴리올(polyol) 중량을 기초로 계산할 때 약 2 내지 약 20 중량%의 양으로 통상 사용된다.
- <31> 본 발명에 따라 테트라할로프탈레이트 에스테르와 인-함유 난연성 첨가제의 블렌드가 사용되어지는 연질 폴리우레탄 폼 조성물은 모든 잘 알려진, 산업적 조성물들을 포함한다. 기본적으로, 연질 폴리우레탄 폼 조성물은 폼-형성제 (foam-forming agent) 및 테트라할로프탈레이트 에스테르와 인-함유 난연성 첨가제의 블렌드의 존재 하에서 이소시아네이트(isocyanate)를 폴리올과 반응시킴으로써 본 발명에 따라 제조될 수 있다.
- <32> 본 발명의 난연성 연질 폴리우레탄 폼은 가정의 가구 및 자동차 응용 제품에서의 쿠션성 물질 및 연질 폼 물질의 사용을 통상 포함하는 다른 응용 제품에 유용하다.

## 실시예

- <33> 일반적으로 폴리우레탄의 샘플은 다음 절차에 따라 제조되었다.
- <34> 상기 열거된 난연성 성분은 우선 폴리올 성분과 결합된다. 폴리올 성분과 난연제가 혼합되는 것처럼 여겨질 때, 이소시아네이트를 제외한 제제의 나머지 성분들이 첨가되고 혼합된다. 그 조성물들이 혼합되는 것처럼 여겨질 때, 최종 성분으로서 이소시아네이트가 첨가되고, 혼합물들이 균일화 될 때까지 혼합된다. 본 명세서에서 달리 지시하지 않는 한 측정 단위는 중량이다.
- <35> 상기 반응 혼합물이 상자 내부로 부어지고, 완전히 발포되도록(expanded) 한다. 발포된 폼(expanded foam)을 포함하는 상자는 경화(curing)를 가속할 수 있도록 30분 동안 환기(ventilated)된 110 °C 오븐 내에 놓여진다. 폼 샘플(foam samples)은 상자로부터 제거되고 테스트하기 전에 적어도 24 시간 동안 실온 조건(ambient condition) 하에 보관된다.
- <36> 실시예 1-8
- <37> 폼의 제제는 표 1에 따라 22.7 kg/m<sup>3</sup> (1.5 lb/ft<sup>3</sup>)의 밀도를 가지는 폴리우레탄 조성물을 생성하였다. 측정 '지수(Index)'는 폴리올 및 물로부터 반응 혼합물 내에 존재하는 모든 하이드록시 부분(hydroxyl moieties)의 합과 화학양론적으로 반응시키기 위하여 요구되는 반응물의 양을 측정한 것이다. 지수 100은 1:1 화학양론을 의미한다. 지수 110은 존재하는 하이드록시의 합에 대하여 반응물이 10% 과량임을 의미한다.

표 1

폴리우레탄 성분	폴리올 100부 당 부(ph)
하이드록시 숫자 56 및 분자량 3000을 가지는 폴리에틸렌 옥사이드로부터 제조된 종래 폴리에테르 폴리올	100
물	4.4

미국 PA 18195 알렌타운, 해밀턴가 7201 소재 Air Products & Chemicals Inc.로부터 구입한 Dabco 8264 아민 촉매	0.48
미국 CT 06831 그린위치 원 아메리칸 레인 소재 Compton Corporation사의 Osi L-620 실리콘 계면활성제 폴리알칼렌 옥사이드-메틸 실록산 공중합체	1.0
옥토산 제 1 주석(stannous octoate) 촉매	0.29
톨루엔 디이소시아네이트(toluene diisocyanate)	지수 110

<40> 다양한 난연 성분들이 표 1의 폼 조성물에 첨가된다. 상기 난연제들은 미국 연방 규칙 코드에서 발행된 연방 모터 차량 안전 표준(Federal Motor Vehicle Safety Standard) No. 302, 즉 49 CFR 섹션 571.302 (FMVSS-302) - 내부 물질의 가연성-의 표준 및 캘리포니아 주, 소비자 관련 부, 가정 가구 및 열 전열 기술 정보국의 고시 제 117에 의하여 발간된 테스트 표준을 충족시키거나 넘어서는데 요구되는 로딩 수준(loading level)을 결정하기 위하여 측정되었다.

<41> 상기 테스트 방법에 따라 시험된 난연제에 대하여, 표 2에서는 표 1의 폴리우레탄 폼에 대하여 상기 테스트의 난연성 표준을 달성하기 위하여 요구되는 난연제의 수준을 기술하고 있다.

<42> 표 2

실시예	난연제	캘리포니아 117 테스트(PHP)	FMVSS-302 로딩(PHP)
1*	펜타브로모디페닐옥사이드 3부와 트리이소프로필화 아릴 인산 1부의 블렌드	15	14
2*	테트라브로모 프탈산 무수화물의 벤조산염 1부와 트리이소프로필화 아릴인산 1부의 블렌드	15	14
3*	트리스 디클로로프로필 인산	14	13
4	테트라브로모프탈산 무수화물의 2-에틸헥실프탈레이트 4부와 트리이소프로필화 아릴 인산 6부의 블렌드	15	14
5	테트라브로모프탈산 무수화물의 2-에틸헥실프탈레이트 4부와 레조시놀 이인산 6부의 블렌드	17	16
6	테트라브로모프탈산 무수화물의 2-에틸헥실프탈레이트 4부와 트리스 클로로에틸 인산 6부의 블렌드	15	14
7	테트라브로모프탈산 무수화물의 2-에틸헥실 프탈레이트 4부와 트리스 디클로로프로필 인산 6부의 블렌드	14	13
8	테트라브로모프탈산 무수화물의 2-에틸헥실 프탈레이트의 4부와 인산, 2,2-비스(클로로메틸)-1,3-프로판디일테트라키스(2-클로로에틸)에스테르 6부의 블렌드	14	14

<44> \* 비교예

<45> 실시예 9-16

<46> 폼의 제제로 표 3에 따라 밀도 27.3 kg/m<sup>3</sup> (1.8 lb/ft<sup>3</sup>)을 갖는 폴리우레탄 조성물을 제조하였다.

<47> 표 3

폴리우레탄 성분	폴리올 100부 당 부 (PHP)
하이드록시 숫자 56 및 분자량 3000을 갖는 폴리에틸렌 옥사이드로부터 제조된 종래 폴리에테르 폴리올	100
물	3.4

Dabco 8264 아민 촉매	0.48
Osi L-620 실리콘 계면활성제	1.0
옥토산 제 1 주석 촉매	0.28
톨루엔 디이소시아네이트	지수 110

<49> 상기 테스트 방법에 따라 시험된 난연제에 대하여, 표 4에서는 표 3의 폴리우레탄 폼에 대하여 FMVSS-302 테스트의 난연성 표준을 달성하기 위하여 요구되는 난연제의 수준을 기술하고 있다.

<50> 표 4

실시예	난연제	FMVSS-302 로드 수준 (php)
9*	펜타브로모디페닐옥사이드 3부와 트라이소프로필화 아릴인산 1부의 블렌드	4
10*	테트라브로모 프탈산 무수화물의 벤조산염 1부와 트라이소프로필화 아릴인산 1부의 블렌드	4
11*	트리스 디클로로프로필 인산	4
12	테트라브로모프탈산 무수화물의 2-에틸헥실 프탈레이트 4부와 트라이소프로필화 아릴인산 6부의 블렌드	4
13	테트라브로모프탈산 무수화물의 2-에틸헥실 프탈레이트 4부와 레조시놀 이인산 6부의 블렌드	5
14	테트라브로모프탈산 무수화물의 2-에틸헥실 프탈레이트 4부와 트리스 클로로에틸 인산 6부의 블렌드	4
15	테트라브로모프탈산 무수화물의 2-에틸헥실 프탈레이트 4부와 트리스 디클로로프로필 인산 6부의 블렌드	4
16	테트라브로모프탈산 무수화물의 2-에틸헥실 프탈레이트 4부와 인산, 2,2-비스(클로로메틸)-1,3-프로판디일테트라키스(2-클로로에틸)에스테르 6부의 블렌드	4

<52> \* 비교예

<53> 비록 본 발명이 특정 수단, 물질 및 실시예를 참조하여 기술되었으나, 상기 기술로부터 당업자는 본 발명의 본질적인 특징과, 상기 기술된 본 발명의 정신과 범위를 벗어나지 않으면서 다양한 용도와 특징을 채택하기 위하여 다양한 변형과 변경이 행해질 수 있다는 점을 용이하게 확인할 수 있을 것이다.

### 산업상 이용 가능성

<54> 상기한 실시예들은 펜타브로모디페닐 옥사이드를 사용할 필요 없이 연질 폴리우레탄 폼에서 상업적인 난연성 표준이 달성될 수 있다는 점을 입증하고 있다. 비교 가능한 로딩 수준에서, 테트라할로프탈레이트 에스테르 및 인-함유 난연성 첨가제를 포함하는 혼합된(blended) 난연제는 개량되지 않고서도 필적할 수 있는 난연성 특성을 제공한다.