



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/00 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C09K 21/00 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0123176
(43) 공개일자 2006년12월01일

(21) 출원번호 10-2006-7009827

(22) 출원일자 2006년05월19일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년05월19일

(86) 국제출원번호 PCT/US2004/038071

(87) 국제공개번호 WO 2005/052018

국제출원일자 2004년11월16일

국제공개일자 2005년06월09일

(30) 우선권주장 10/719,948 2003년11월21일 미국(US)

(71) 출원인 알베마를 코포레이션
미국 루지애나 70801 바톤루우지 451 플로리다 스트리트

(72) 발명자 후세인 사다트
미국 70817 루지애나주 배턴 루지 하이랜드 릿지드라이브 5321
애플린 제프리 토드
미국 70817 루지애나주 배턴 루지 프론트 로얄드라이브 5023
브라운 윌리엄 알
미국 70816 루지애나주 배턴 루지 레이크 셔우드애비뉴 사우스
12113
콜리치 찰스 에이치
미국 70816 루지애나주 배턴 루지 파크브룩 애비뉴11804
맥 아서 지
미국 70769 루지애나주 프레리빌 레이크 쇼어 애비뉴37234

(74) 대리인 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 40 항

(54) 난연제, 첨가 조성물, 및 난연성 폴리우레탄

(57) 요약

연질 폴리우레탄 발포체에 사용하기 위한 낮은 점도의 신규한 난연제 및 액체 난연성 첨가 조성물을 제공한다. 상기 신규한 난연제는 하나 이상의 브롬화 방향족 디에스테르 디올과 하나 이상의 알콜-반응성 시약의 반응 생성물이다. 바람직한 액체 난연성 첨가 조성물은 제조 동안 발포체의 가시적인 스코치를 최소화할 수 있다. 연질 난연성 폴리우레탄 발포체 및 그 제조 방법 또한 제공한다. 상기 난연성 첨가 조성물은 적어도 하기로부터 형성된다: (a) 브롬화 방향족 디에스테르 디올

과 알콜-반응성 시약의 하나 이상의 반응 생성물; (b) 하나 이상의 힌더드 아민 항산화제; 및 (c) 알칸산 부분이 2 내지 약 4개 범위의 탄소 원자를 가지고 알킬기가 6 내지 16개 범위의 탄소 원자를 가지는 알칸산 알킬 에스테르 기에 의해 페놀 고리가 치환된, 하나 이상의 페놀성 항산화제.

특허청구의 범위

청구항 1.

하기 (A)와 (B)의 반응 생성물을 포함하는 난연제:

(A) 하나 이상의 브롬화 방향족 디에스테르 디올;

(B) (i) 4 내지 약 8 개의 탄소 원자를 함유하는 무수물, (ii) 2 내지 약 8 개의 탄소 원자를 함유하는 아실 할라이드, (iii) 하나 이상의 디히드로카르빌 포스페이트, (iv) 각 할로젠 원자가 염소 또는 브롬인, 하나 이상의 디할로히드로카르빌 포스페이트, (v) 하나 이상의 디히드로카르빌 클로로포스페이트, (vi) 각 할로젠이 염소 또는 브롬인, 하나 이상의 디할로히드로카르빌 클로로포스페이트, (vii) 하나 이상의 디히드로카르빌 클로로티오포스페이트, (viii) 각 할로젠 원자가 염소 또는 브롬인, 하나 이상의 디할로히드로카르빌 클로로티오포스페이트, 또는 (ix) 상기 2 이상의 혼합물인, 하나 이상의 알콜-반응성 시약.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 (A)가 테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 혼합 에스테르로 필수적으로 이루어지는 것인 난연제.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 (B)가 무수물 또는 디히드로카르빌 클로로포스페이트인 난연제.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 상기 (B)가 아세트산 무수물인 난연제.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 상기 (B)가 디아릴 클로로포스페이트인 난연제.

청구항 6.

제 5 항에 있어서, 상기 디아릴 클로로포스페이트가 디페닐 클로로포스페이트인 난연제.

청구항 7.

제 1 항에 있어서, 상기 (A)가 테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 혼합 에스테르로 필수적으로 이루어지고, 상기 (B)가 무수물 또는 디히드로카르빌 클로로포스페이트인 난연제.

청구항 8.

제 1 항에 있어서, 상기 (A)가 테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 혼합 에스테르로 필수적으로 이루어지고, 상기 (B)가 아세트산 무수물인 난연제.

청구항 9.

제 1 항에 있어서, 상기 (A)가 테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 혼합 에스테르로 필수적으로 이루어지고, 상기 (B)가 디아틸 클로로포스페이트인 난연제.

청구항 10.

제 1 항에 있어서, 상기 (A)가 테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 혼합 에스테르로 필수적으로 이루어지고, 상기 (B)가 디페닐 클로로포스페이트인 난연제.

청구항 11.

하기 (A) 및 (B)를 접촉시키는 것을 포함하는, 난연제의 제조 방법:

(A) 하나 이상의 브롬화 방향족 디에스테르 다음;

(B) (i) 4 내지 약 8 개의 탄소 원자를 함유하는 무수물, (ii) 2 내지 약 8 개의 탄소 원자를 함유하는 아실 할라이드, (iii) 하나 이상의 디히드로카르빌 포스페이트, (iv) 각 할로젠 원자가 염소 또는 브롬인, 하나 이상의 디할로히드로카르빌 포스페이트, (v) 하나 이상의 디히드로카르빌 클로로포스페이트, (vi) 각 할로젠이 염소 또는 브롬인, 하나 이상의 디할로히드로카르빌 클로로포스페이트, (vii) 하나 이상의 디히드로카르빌 클로로티오포스페이트, (viii) 각 할로젠 원자가 염소 또는 브롬인, 하나 이상의 디할로히드로카르빌 클로로티오포스페이트, 또는 (ix) 상기 2 이상의 혼합물인, 하나 이상의 알콜-반응성 시약.

청구항 12.

제 11 항에 있어서, 상기 (A)가 테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 혼합 에스테르로 필수적으로 이루어지는 것인 방법.

청구항 13.

제 11 항에 있어서, 상기 (B)가 무수물 또는 디히드로카르빌 클로로포스페이트인 방법.

청구항 14.

제 11 항에 있어서, 상기 (B)가 아세트산 무수물인 방법.

청구항 15.

제 11 항에 있어서, 상기 (B)가 디아틸 클로로포스페이트인 방법.

청구항 16.

제 15 항에 있어서, 상기 디아틸 클로로포스페이트가 디페닐 클로로포스페이트인 방법.

청구항 17.

제 11 항에 있어서, 상기 (A)가 테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 혼합 에스테르로 필수적으로 이루어지고, 상기 (B)가 무수물 또는 디히드로카르빌 클로로포스페이트인 방법.

청구항 18.

제 11 항에 있어서, 상기 (A)가 테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 혼합 에스테르로 필수적으로 이루어지고, 상기 (B)가 아세트산 무수물인 방법.

청구항 19.

제 11 항에 있어서, 상기 (A)가 테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 혼합 에스테르로 필수적으로 이루어지고, 상기 (B)가 디아틸 클로로포스페이트인 방법.

청구항 20.

제 11 항에 있어서, 상기 (A)가 테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 혼합 에스테르로 필수적으로 이루어지고, 상기 (B)가 디페닐 클로로포스페이트인 방법.

청구항 21.

제 11 항에 있어서, (A) 및 (B)의 접촉에 의해 반응 생성물 혼합물을 형성하고, 상기 반응 생성물 혼합물을 에폭시드로 처리하는 방법.

청구항 22.

제 21 항에 있어서, 상기 에폭시드로 처리하기 전에 상기 반응 생성물 혼합물을 진공 증류시키는 방법.

청구항 23.

제 21 항에 있어서, 상기 에폭시드의 상기 히드로카르빌 부분이 분지형 또는 직선형 사슬인 방법.

청구항 24.

제 23 항에 있어서, 상기 에폭시드가 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 또는 이소부틸렌 옥시드인 방법.

청구항 25.

제 18 항에 있어서, (A) 및 (B)의 접촉에 의해 반응 생성물 혼합물을 형성하고, 상기 반응 생성물 혼합물을 에폭시드로 처리하는 방법.

청구항 26.

제 21 항에 있어서, 상기 에폭시드로 처리하기 전에 상기 반응 생성물 혼합물을 진공 증류시키는 방법.

청구항 27.

제 25 항에 있어서, 상기 에폭시드가 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 또는 이소부틸렌 옥시드인 방법.

청구항 28.

적어도 하기의 성분 또는 원료로부터 형성된 액체 혼합물을 포함하는 액체 난연성 첨가 조성물:

a) 브롬화 방향족 디에스테르 디올과 알콜-반응성 시약의 하나 이상의 반응 생성물(상기 알콜-반응성 시약은 (i) 4 내지 약 8 개의 탄소 원자를 함유하는 무수물, (ii) 2 내지 약 8 개의 탄소 원자를 함유하는 아실 할라이드, (iii) 하나 이상의 디히드로카르빌 포스페이트, (iv) 각 할로젠 원자가 염소 또는 브롬인, 하나 이상의 디할로히드로카르빌 포스페이트, (v) 하나 이상의 디히드로카르빌 클로로포스페이트, (vi) 각 할로젠이 염소 또는 브롬인, 하나 이상의 디할로히드로카르빌 클로로포스페이트; (vii) 하나 이상의 디히드로카르빌 클로로티오포스페이트; (viii) 각 할로젠 원자가 염소 또는 브롬인, 하나 이상의 디할로히드로카르빌 클로로티오포스페이트; 또는 (ix) 상기 2 이상의 혼합물임);

b) 하나 이상의 힌더드 (hindered) 아민 항산화제; 및

c) 알칸산 부분이 2 내지 약 4개 범위의 탄소 원자를 가지고 알킬기가 6 내지 16개 범위의 탄소 원자를 가지는 알칸산 알킬 에스테르 기에 의해 페놀 고리가 치환된, 하나 이상의 페놀성 항산화제;

(상기 혼합물을 형성하는데 사용되는 상기 성분 또는 원료 a), b) 및 c)의 양은 중량 기준으로, (1) a) 대 b)의 비율이 30:70 내지 70:30의 범위 내이고, (2) b) 대 c)의 비율이 3:1 내지 1:3 범위이고, (3) a) 대 b)와 c)의 합이 5:1 내지 25:1의 범위임).

청구항 29.

제 28 항에 있어서, 상기 a)가 무수물 및 테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 혼합 에스테르의 반응 생성물로 필수적으로 이루어지거나, 디히드로카르빌 클로로포스페이트 및 테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 반응 생성물로 필수적으로 이루어지는 것인 조성물.

청구항 30.

제 28 항에 있어서, 상기 a)가 아세트산 무수물 및 테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 혼합 에스테르의 반응 생성물로 필수적으로 이루어지는 것인 조성물.

청구항 31.

제 28 항에 있어서, 상기 a)가 디아릴 클로로포스페이트 및 테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 혼합 에스테르의 반응 생성물로 필수적으로 이루어지는 것인 조성물.

청구항 32.

제 28 항에 있어서, 상기 a)가 디페닐 클로로포스페이트 및 테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 혼합 에스테르의 반응 생성물로 필수적으로 이루어지는 것인 조성물.

청구항 33.

제 28 항에 있어서, 상기 b)가 알킬 고리 치환기 또는 치환기들이 각각 약 4 내지 9개 범위의 탄소 원자를 함유하는 하나 이상의 액체 알킬화 디페닐아민으로 필수적으로 이루어지는 것인 조성물.

청구항 34.

제 28 항에 있어서, 상기 c)가 필수적으로 3,5-디-tert-부틸-4-히드록실페닐프로피온산의 C₇-C₉의 분지형 알킬 에스테르로 이루어지는 것인 조성물.

청구항 35.

제 28 항에 있어서, 상기 a)가 무수물 및 테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 혼합 에스테르의 반응 생성물로 필수적으로 이루어지거나, 디히드로카르빌 클로로포스페이트 및 테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 혼합 에스테르의 반응 생성물로 필수적으로 이루어지고; 상기 b)가 알킬 고리 치환기 또는 치환기들이 각각 약 4 내지 9개 범위의 탄소 원자를 함유하는 하나 이상의 액체 알킬화 디페닐아민으로 필수적으로 이루어지고; 상기 c)가 3,5-디-tert-부틸-4-히드록실페닐프로피온산의 C₇-C₉의 분지형 알킬 에스테르로 필수적으로 이루어지는 것인 조성물.

청구항 36.

제 28 항에 있어서, 상기 a)가 아세트산 무수물 및 테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 혼합 에스테르의 반응 생성물로 필수적으로 이루어지고; 상기 b)가 알킬 고리 치환기 또는 치환기들이 각각 약 4 내지 9개 범위의 탄소 원자를 함유하는 하나 이상의 액체 알킬화 디페닐아민으로 필수적으로 이루어지고; 상기 c)가 3,5-디-tert-부틸-4-히드록실페닐프로피온산의 C₇-C₉의 분지형 알킬 에스테르로 필수적으로 이루어지는 것인 조성물.

청구항 37.

제 28 항에 있어서, 상기 a)가 디아릴 클로로포스페이트 및 테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 혼합 에스테르의 반응 생성물로 필수적으로 이루어지고; 상기 b)가 알킬 고리 치환기 또는 치환기들이 각각 약 4 내지 9개 범위의 탄소 원자를 함유하는 하나 이상의 액체 알킬화 디페닐아민으로 필수적으로 이루어지고; 상기 c)가 3,5-디-tert-부틸-4-히드록실페닐프로피온산의 C₇-C₉의 분지형 알킬 에스테르로 필수적으로 이루어지는 것인 조성물.

청구항 38.

제 28 항에 있어서, 상기 a)가 디페닐 클로로포스페이트 및 테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 혼합 에스테르의 반응 생성물로 필수적으로 이루어지고; 상기 b)가 알킬 고리 치환기 또는 치환기들이 각각 약 4 내지 9개 범위의 탄소 원자를 함유하는 하나 이상의 액체 알킬화 디페닐아민으로 필수적으로 이루어지고; 상기 c)가 3,5-디-tert-부틸-4-히드록실페닐프로피온산의 C₇-C₉의 분지형 알킬 에스테르로 필수적으로 이루어지는 것인 조성물.

청구항 39.

하기를 포함하는, 이소시아네이트 및 폴리올로부터 형성되는 유형의 연질 폴리우레탄 발포체 조성물의 제조 방법:

(I) 중합화 배합물에 하기를 충분한 양으로 도입하여, 제조되는 연질 발포체에 난연성 및 내스코치성 (scorch resistance)을 제공하고:

a) 브롬화 방향족 디에스테르 디올과 알콜-반응성 시약의 하나 이상의 반응 생성물 (상기 알콜-반응성 시약은 (i) 4 내지 약 8 개의 탄소 원자를 함유하는 무수물, (ii) 2 내지 약 8 개의 탄소 원자를 함유하는 아실 할라이드, (iii) 하나 이상의 디히드로카르빌 포스페이트, (iv) 각 할로젠 원자가 염소 또는 브롬인, 하나 이상의 디할로히드로카르빌 포스페이트, (v) 하나 이상의 디히드로카르빌 클로로포스페이트, (vi) 각 할로젠이 염소 또는 브롬인, 하나 이상의 디할로히드로카르빌 클로로포스페이트; (vii) 하나 이상의 디히드로카르빌 클로로티오포스페이트; (viii) 각 할로젠 원자가 염소 또는 브롬인, 하나 이상의 디할로히드로카르빌 클로로티오포스페이트; 또는 (ix) 상기 2 이상의 혼합물임);

b) 하나 이상의 힌더드 아민 향산화제; 및

c) 알칸산 부분이 2 내지 약 4개 범위의 탄소 원자를 가지고 알킬기가 6 내지 16개 범위의 탄소 원자를 가지는 알칸산 알킬 에스테르 기에 의해 페놀 고리가 치환된, 하나 이상의 페놀성 향산화제;

(II) 생성된 제형을 반응시켜, 난연성 내스코치성 연질 폴리우레탄 발포체를 형성함.

청구항 40.

이소시아네이트, 폴리올, 계면활성제, 촉매, 및 발포제를 포함하는 성분 또는 원료로부터 형성되는 난연성 연질 폴리우레탄 발포체로서,

연질 발포체에 난연성 및 내스코치성을 제공하기 위하여, 상기 폴리우레탄 발포체의 형성에 사용되는 성분 또는 원료는 추가적으로 하기를 충분한 양으로 포함할 것인 발포체:

a) 브롬화 방향족 디에스테르 디올과 알콜-반응성 시약의 하나 이상의 반응 생성물 (상기 알콜-반응성 시약은 (i) 4 내지 약 8 개의 탄소 원자를 함유하는 무수물, (ii) 2 내지 약 8 개의 탄소 원자를 함유하는 아실 할라이드, (iii) 하나 이상의 디히드로카르빌 포스페이트, (iv) 각 할로젠 원자가 염소 또는 브롬인, 하나 이상의 디할로히드로카르빌 포스페이트, (v) 하나 이상의 디히드로카르빌 클로로포스페이트, (vi) 각 할로젠이 염소 또는 브롬인, 하나 이상의 디할로히드로카르빌 클로로포스페이트; (vii) 하나 이상의 디히드로카르빌 클로로티오포스페이트; (viii) 각 할로젠 원자가 염소 또는 브롬인, 하나 이상의 디할로히드로카르빌 클로로티오포스페이트; 또는 (ix) 상기 2 이상의 혼합물임);

b) 하나 이상의 힌더드 아민 향산화제; 및

c) 페놀 고리가 알칸산 부분이 2 내지 약 4개 범위의 탄소 원자를 가지고 알킬기가 6 내지 16개 범위의 탄소 원자를 가지는 알칸산 알킬 에스테르 기에 의해 치환된, 하나 이상의 페놀성 향산화제.

명세서

기술분야

본 발명은 신규한 난연제, 연질 폴리우레탄 발포체의 제조에 사용하기 위한 신규한 난연성 첨가 조성물, 및 상기 발포체의 제조에 상기 첨가 조성물 또는 이들의 성분들을 사용하여 제조되는 난연성 연질 폴리우레탄 발포체에 관한 것이다.

배경기술

연질 폴리우레탄 발포체의 제조는, 성분들 (예를 들어, 제조되는 발포체, 그의 밀도 및 셀 구조에 따라 다양한 계면활성제, 물, 보조 발포제, 또는 촉매와 함께 이소시아네이트 및 폴리올)을 혼합하고 이들을 반응시키거나 반응하도록 하는 것을 필요로 한다. 현대적 장치 또는 기술은, 성분들을 혼합하고, 그 혼합물이 발포체를 형성하도록 하는 컨베이어나 몰드 내로 전달하는 반응 챔버 내로 성분들을 계량 투입하는 것을 수반한다.

폴리우레탄 발포체는 두 개의 주요 액체 성분들, 즉 이소시아네이트 및 폴리올을 수반하는 반응에 의해 제조되므로, 난연성 조성물은 통상적인 주변 온도에서 상기 반응물질들과 용이하고 완전하게 혼합될 수 있도록 낮은 점도를 갖는 액체 형태인 것이 바람직하다.

연질 발포체의 제조에서, 발포체의 큰 빌레트(billet) 또는 번(bun)이 제조되고, 이어서 경화시키거나 중합화 반응이 완성되도록 한다. 상기 반응으로부터의 빌레트 내의 온도는 150 내지 180°C 이상에 이를 수 있다. 상기 발포체의 단열성은 연장된 기간의 시간 동안 빌레트 내부에서 상기 온도를 유지시킨다. 따라서, 상기 난연성 성분들을 포함하여, 상기 발포체에 도입되는 성분들은, 가능하다면, 고온에 견딜 수 있고, 발포체에서 볼 수 있는 스코치(scorch) 또는 탄화(char)를 유발해서는 안 된다. 항산화제는 전형적으로 난연성 성분보다 더 고가이므로, 항산화 성분의 로딩(loading)을 발포체의 1% 이하로 감소시키는 것이 매우 바람직하다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 한 구현예에 따르면, 신규한 난연제가 제공되고, 연질 폴리우레탄 발포체에 사용되는 효과적인 신규한 난연성 첨가 조성물이 제공된다. 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 요구되는 항산화 성분의 양을 최소화하고, 그의 제조 동안 발포체의 가시적인 스코치를 최소화할 수 있는, 연질 폴리우레탄 발포체를 위한 신규한 난연성 첨가 조성물이 제공된다. 빌레트 또는 번이 주변의 실온으로 냉각되는 동안 또는 그 이후에, 빌레트 또는 번의 형태에서 발포체는 스코치의 가시적인 증거가 거의 나타나지 않는다. 예를 들어, 아세트산 무수물과 반응시킨 SAYTEX® RB-79 난연제 (테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 혼합 에스테르; Albemarle Corporation)는, 발포체 내에 단지 1 wt%의 항산화제를 사용하여, 더욱 낮은 스코치 값의 발포체를 생성한다.

본 발명의 다른 구현예는 연질 난연성 폴리우레탄 발포체, 및 바람직하게는 빌레트 또는 번의 형태에서 스코치의 가시적인 증거가 거의 나타나지 않는 연질 난연성 발포체의 제공을 포함한다. 본 단락에서 지칭된 각각의 연질 폴리우레탄 발포체를 제조하는 방법이 본 발명의 추가적인 구현예를 또한 구성한다.

본 발명의 신규한 난연제는 하나 이상의 브롬화 방향족 디에스테르 디올과 하나 이상의 알콜-반응성 시약의 반응 생성물을 포함한다. 상기 알콜-반응성 시약은 (i) 4 내지 약 8 개의 탄소 원자를 함유하는 무수물, (ii) 2 내지 약 8 개의 탄소 원자를 함유하는 아실 할라이드, (iii) 하나 이상의 디히드로카르빌 포스페이트, (iv) 각 할로젠 원자가 염소 또는 브롬인, 디할로히드로카르빌 포스페이트, (v) 하나 이상의 디히드로카르빌 클로로포스페이트, (vi) 각 할로젠이 염소 또는 브롬인, 디할로히드로카르빌 클로로포스페이트, (vii) 하나 이상의 디히드로카르빌 클로로티오포스페이트, (viii) 각 할로젠 원자가 염소 또는 브롬인, 하나 이상의 디할로히드로카르빌 클로로티오포스페이트, 또는 (ix) 상기 알콜-반응성 시약 중 2 이상의 혼합물이다.

본 발명의 신규한 난연성 첨가 조성물은 적어도 하나의 성분 또는 원료로부터 제조된 액체 혼합물을 포함한다:

- a) 브롬화 방향족 디에스테르 디올과 알콜-반응성 시약의 하나 이상의 반응 생성물;
- b) 하나 이상의 힌더드 (hindered) 아민 항산화제; 및
- c) 알칸산 부분이 2 내지 약 4개 범위의 탄소 원자를 가지고 알킬기가 6 내지 16개 범위의 탄소 원자를 가지는 알칸산 알킬 에스테르 기에 의해 페놀 고리가 치환된, 하나 이상의 페놀성 항산화제.

전형적으로 상기 혼합물의 형성에서, 상기 성분 또는 원료는 중량 기준으로 (1) b) 대 c)의 비율이 3:1 내지 1:3 범위이고, (2) a) 대 b)와 c)의 합 중량 비율이 5:1 내지 25:1의 범위이고, 바람직하게는 7:1 내지 15:1의 범위이다.

본 발명의 연질 폴리우레탄 발포체는 전형적으로, 폴리우레탄 발포체를 형성하는데 사용되는 각각의 폴리올 100 중량 부분 당, 약 2.5-10.5 중량 부분의 a), 약 0.05-0.4 중량 부분의 b), 및 약 0.05-0.4 중량 부분의 c)를 사용하여 형성될 것이다. 본 발명의 바람직한 연질 폴리우레탄 발포체는 폴리우레탄 발포체를 형성하는데 사용되는 각각의 폴리올 100 중량 부분 당, 약 4.0-8.4 중량 부분의 a), 약 0.09-0.2 중량 부분의 b), 및 약 0.09-0.2 중량 부분의 c)를 사용하여 형성된다. 바람직하게는, 상기 성분은 예비 형성된 본 발명의 액체 난연성 첨가 조성물의 형태로 사용되고, 이는 블렌딩 단계를 단순화시키고 블렌딩 오류의 가능성을 최소화한다. 그러나, 원한다면, 성분 또는 원료 a), b), 및 c)는 폴리우레탄을 형성하는데 사용되는 혼합물에 개별적으로 및/또는 하나 이상의 하위조합으로 첨가될 수 있다.

필요하거나 원하는 경우 언제라도 상기의 양 및 비율 이외의 것이 허용되고, 이는 본 발명의 범위 이내이다.

본 발명의 상기 및 기타 구현에 및 특징은 이하의 기술로부터 더욱더 명백해질 것이다.

신규한 난연제

브롬화 방향족 디에스테르 디올과 알콜-반응성 시약 사이의 반응 결과는 신규한 난연제이다.

다양한 액체 브롬화 방향족 디에스테르 디올이 사용될 수 있다. 전형적으로 상기 화합물은 분자 당 1-4, 및 바람직하게는 2-4 개의 브롬 원자를 가지는 브로모방향족 1,2-디카르복시산 또는 무수물의 액체 디올 에스테르이다. 상기 액체 브로모 방향족 디올 에스테르의 비제한적인 예는 1,4-부탄 디올 및 프로필렌 옥시드와 테트라브로모프탈산 무수물과의 반응 생성물, 디에틸렌 글리콜 및 에틸렌 옥시드와 테트라브로모프탈산 무수물과의 반응 생성물, 트리프로필렌 글리콜 및 에틸렌 옥시드와 트리브로모프탈산 무수물과의 반응 생성물, 1,3-부탄 디올 및 프로필렌 옥시드와 테트라브로모프탈산 무수물과의 반응 생성물, 디프로필렌 글리콜 및 에틸렌 옥시드와 디브로모숙신산 무수물과의 반응 생성물, 에틸렌 옥시드 두 분자와 트리브로모프탈산 무수물과의 반응 생성물 및 기타 유사한 화합물을 포함한다.

상기 유형의 더욱 바람직한 화합물은, 특히 방향족 부분이 4개의 브롬 원자를 가지는, 폴리브로모프탈산 또는 무수물의 액체 디올 에스테르이다. 상기 더욱 바람직한 화합물의 예는 SAYTEX[®] RB-79 난연제 (Albemarle Corporation), 및 PHT4-디올 (Great Lakes Chemical Corporation)이다. 상기 화합물을 제조하는 방법 및 상기 화합물의 기타 실시예가 1986년 1월 14일자로 Burton J. Sutker에 의해 발행되고, "할로겐화 폴리올-에스테르 중성화 시약 (Halogenated Polyol-Ester Neutralization Agent)"이라는 제목의 미국 특허 제 4,564,697에 기술되어 있다.

상기 언급된 바와 같이, 알콜-반응성 시약은 4 내지 약 8 개의 탄소 원자를 함유하는 무수물, 2 내지 약 8개의 탄소 원자를 함유하는 아실 할라이드, 하나 이상의 디히드로카르빌 포스페이트, 각 할로겐 원자가 염소 또는 브롬인, 하나 이상의 디할로히드로카르빌 포스페이트, 하나 이상의 디히드로카르빌 클로로포스페이트, 각 할로겐이 염소 또는 브롬인, 하나 이상의 디할로히드로카르빌 클로로티오포스페이트, 각 할로겐 원자가 염소 또는 브롬인, 하나 이상의 디할로히드로카르빌 클로로티오포스페이트, 또는 상기 알콜-반응성 시약의 2 이상의 혼합물일 수 있다. 상기 알콜-반응성 시약은 통상적으로 및 바람직하게는 한가지 유형의 단일 시약이다. 상기 반응 및 난연성 생성물의 보다 양호한 조절을 위해, 오직 하나의 알콜-반응성 시약을 사용하는 것이 일반적으로 바람직하다.

4 내지 약 8개의 탄소 원자를 함유하는 무수물을 본 발명의 실행에서 알콜-반응성 시약으로서 사용될 수 있다. 적절한 무수물의 예는 아세트산 무수물, 클로로아세트산 무수물, 브로모아세트산 무수물, 요오도아세트산 무수물, 디클로로아세트산 무수물, 프로피온산 무수물, n-부티르산 무수물, 이소부티르산 무수물, 이소발레르산 무수물 (3-메틸부티르산 무수물), 말레산 무수물, 디클로로말레산 무수물, 숙신산 무수물을 포함한다. 무수물은 알콜-반응성 시약의 바람직한 유형이다. 아세트산 무수물은 특히 바람직한 무수물이다.

사용될 수 있는 알콜-반응성 시약의 또 다른 유형은 2 내지 약 8개의 탄소 원자를 함유하는 아실 할라이드이다. 적절한 아실 할라이드는 아세틸 클로라이드, 아세틸 브로마이드, 클로로아세틸 클로라이드, 브로모아세틸 클로라이드, 프로파노일 클로라이드, 3-브로모프로파노일 클로라이드, 3-부테노일 클로라이드, 3-메틸-2-부테노일 클로라이드를 포함한다.

디히드로카르빌 포스페이트에 대해, 히드로카르빌 기는 동일하거나 상이할 수 있고, 예를 들어, 포화, 분지형, 직선형-사슬, 시클로알킬, 시클로알킬알킬, 불포화, 알릴 또는 아르알킬일 수 있다. 적절한 디히드로카르빌 포스페이트는 디메틸 포스페이트, 메틸에틸 포스페이트, 디에틸 포스페이트, 디비닐 포스페이트, 디이소프로필 포스페이트, 디시클로프로필 포스페이트, 디알릴 포스페이트, 디-tert-부틸 포스페이트, 디시클로부틸 포스페이트, 비스(2-부테닐) 포스페이트, 디펜틸 포스페이트, 디시클로펜틸 포스페이트, 비스(4-펜테닐) 포스페이트, 에틸펜틸 포스페이트, 디시클로헥세닐 포스페이트, 디(메틸시클로헥실) 포스페이트, 디옥테닐 포스페이트, 디페닐 포스페이트, 디벤질 포스페이트, 디-p-톨릴 포스페이트, 디-m-톨릴 포스페이트, 디-o-톨릴 포스페이트, 비스(2,5-디메틸페닐) 포스페이트, 비스(2-이소프로필페닐) 포스페이트, 디나프틸 포스페이트를 포함한다.

디할로히드로카르빌 포스페이트에서, 각 할로젠 원자는 염소 또는 브롬이고, 할로히드로카르빌 기는 동일하거나 상이할 수 있고, 예를 들어, 포화, 분지형, 직선형-사슬, 시클로알킬, 시클로알킬알킬, 불포화, 아릴, 또는 아르알킬일 수 있다. 알콜-반응성 시약으로서 사용될 수 있는 디할로히드로카르빌 포스페이트는 디(클로로메틸) 포스페이트, 비스(디브로모메틸) 포스페이트, 비스(트리클로로메틸) 포스페이트, 비스(트리브로모메틸) 포스페이트, 비스(2-브로모에틸) 포스페이트, 비스(1,2-디브로모에틸) 포스페이트, 비스(2,2,2-트리클로로에틸) 포스페이트, 비스(2-브로모비닐) 포스페이트, 비스(3-브로모프로필) 포스페이트, 비스(2,3-디클로로프로필) 포스페이트, 비스(1-브로모메틸-2-클로로에틸) 포스페이트, 비스(2,3-디클로로알릴) 포스페이트, 비스(4,4,4-트리브로모부틸) 포스페이트, 비스(2,3,4-트리클로로부틸) 포스페이트, 비스(2-클로로펜틸) 포스페이트, 비스(3-브로모시클로펜틸) 포스페이트, 비스(2,2-디클로로시클로헥실) 포스페이트, 비스(2-클로로페닐) 포스페이트, 비스(4-브로모페닐) 포스페이트, 비스(2,5-디클로로페닐) 포스페이트, 비스(2,4-디브로모페닐) 포스페이트, 비스(트리클로로메틸페닐) 포스페이트, 비스(3,5-디브로모메틸페닐) 포스페이트, 비스(2,6-클로로메틸페닐) 포스페이트, 비스(2-클로로-1-나프틸) 포스페이트, 및 비스(1,4-디브로모-2-나프틸) 포스페이트를 비제한적으로 포함한다.

디히드로카르빌 클로로포스페이트의 히드로카르빌 기는 동일하거나 상이하고, 예를 들어, 포화, 분지형, 직선형-사슬, 시클로알킬, 시클로알킬알킬, 불포화, 아릴, 또는 아르알킬일 수 있다. 적절한 디히드로카르빌 클로로포스페이트는 디메틸 클로로포스페이트, 디에틸 클로로포스페이트, 디비닐 클로로포스페이트, 디시클로프로필 클로로포스페이트, n-부틸에틸 클로로포스페이트, 디-n-프로필 클로로포스페이트, 디알릴 클로로포스페이트, 디-n-부틸 클로로포스페이트, 비스(3-부테닐) 클로로포스페이트, 디시클로펜틸 클로로포스페이트, 비스(5-펜테닐) 클로로포스페이트, 디메틸시클로헥실 클로로포스페이트, 디헥실 클로로포스페이트, 디헵틸 클로로포스페이트, 디시클로헵테닐 클로로포스페이트, 디옥테닐 클로로포스페이트, 디노닐 클로로포스페이트, 에틸페닐 클로로포스페이트, 디페닐 클로로포스페이트, 디-o-톨릴 클로로포스페이트, 디-p-톨릴 클로로포스페이트, 페닐(p-톨릴) 클로로포스페이트, 비스(3,5-디메틸페닐) 클로로포스페이트, 비스(4-이소프로필페닐) 클로로포스페이트를 포함한다. 디히드로카르빌 클로로포스페이트는 바람직한 유형의 알콜-반응성 시약이다. 바람직한 디히드로카르빌 클로로포스페이트는 디아릴 클로로포스페이트이다. 특히 바람직한 디아릴 클로로포스페이트는 디페닐 클로로포스페이트이다.

디할로히드로카르빌 클로로포스페이트는 동일하거나 상이한 할로히드로카르빌 기를 가지고, 예를 들어, 할로히드로카르빌 기의 각각의 할로젠 원자가 염소 또는 브롬인 포화, 분지형, 직선형-사슬, 시클로알킬, 시클로알킬알킬, 불포화, 아릴, 또는 아르알킬일 수 있다. 알콜-반응성 시약으로서 사용될 수 있는 디할로히드로카르빌 클로로포스페이트의 예는 디(브로모메틸) 클로로포스페이트, 비스(디클로로메틸) 클로로포스페이트, 디(트리브로모메틸) 클로로포스페이트, 디(트리클로로메틸) 클로로포스페이트, 비스(2-클로로에틸) 클로로포스페이트, 비스(1,2-디브로모에틸) 클로로포스페이트, 비스(2,2,2-트리클로로에틸) 클로로포스페이트, 비스(2,2-디클로로비닐) 클로로포스페이트, 비스(3-브로모프로필) 클로로포스페이트, 비스(3,3-디브로모프로필) 클로로포스페이트, 비스(2,3-디클로로프로필) 클로로포스페이트, 비스(2,3-디브로모알릴) 클로로포스페이트, 비스(4,4,4-트리클로로부틸) 클로로포스페이트, 비스(2,3,4-트리브로모부틸) 클로로포스페이트, 비스(2-브로모펜틸) 클로로포스페이트, 비스(3-클로로시클로펜틸) 클로로포스페이트, 비스(2,2-디브로모시클로헥실) 클로로포스페이트, 비스(트리브로모메틸페닐) 클로로포스페이트, 비스(디클로로메틸페닐) 클로로포스페이트, 비스[2,5-디(트리브로모메틸)페닐] 클로로포스페이트, 비스(3,5-디브로모메틸페닐) 클로로포스페이트, 비스(2,6-클로로메틸페닐) 클로로포스페이트, 비스(4-클로로페닐) 클로로포스페이트, 비스(2-브로모페닐) 클로로포스페이트, 비스(2,4-디클로로페닐) 클로로포스페이트, 비스(2,5-디브로모페닐) 클로로포스페이트, 비스(8-클로로-1-나프틸) 클로로포스페이트, 비스(4,5-디브로모-2-나프틸) 클로로포스페이트, 및 2-클로로페닐 2,2,2-트리클로로에틸 클로로포스페이트를 비제한적으로 포함한다.

또한 또 다른 유형의 알콜-반응성 시약은 디히드로카르빌 클로로티오포스페이트이다. 디히드로카르빌 클로로티오포스페이트(들)의 히드로카르빌 기는 동일하거나 상이할 수 있고, 예를 들어, 포화, 분지형, 직선형 사슬, 시클로알킬, 시클로알킬알킬, 불포화, 아릴, 또는 아르알킬일 수 있다. 적절한 디히드로카르빌 클로로티오포스페이트는 디메틸 클로로티오포스페

이트, 디에틸 클로로티오포스페이트, 디비닐 클로로티오포스페이트, 디이소프로필 클로로티오포스페이트, 디알릴 클로로티오포스페이트, 디-tert-부틸 클로로티오포스페이트, 디시클로부테닐 클로로티오포스페이트, 비스(2-부테닐) 클로로티오포스페이트, 디펜틸 클로로티오포스페이트, 디시클로펜틸 클로로티오포스페이트, 디헥실 클로로티오포스페이트, 디메틸시클로헥실 클로로티오포스페이트, 디헵틸 클로로티오포스페이트, 디헵테닐 클로로티오포스페이트, 디나프틸 클로로티오포스페이트, 디페닐 클로로티오포스페이트, 디-*o*-톨릴 클로로티오포스페이트, 디-*m*-톨릴 클로로티오포스페이트, 디-*p*-톨릴 클로로티오포스페이트, 비스(2,6-디메틸페닐) 클로로티오포스페이트, 및 비스(3,5-디에틸페닐) 클로로티오포스페이트를 비제한적으로 포함한다.

디할로히드로카르빌 클로로티오포스페이트는 동일하거나 상이한 할로히드로카르빌 기를 가지고, 예를 들어, 포화, 분지형, 직선형 사슬, 시클로알킬, 시클로알킬알킬, 불포화, 아릴, 또는 아릴알킬일 수 있고, 각 할로겐 원자는 염소 또는 브롬이다. 알콜-반응성 시약으로서 사용될 수 있는 디할로히드로카르빌 클로로티오포스페이트의 예는 디(브로모메틸) 클로로티오포스페이트, 비스(디클로로메틸) 클로로티오포스페이트, 비스(트리브로모메틸) 클로로티오포스페이트, 비스(트리클로로메틸) 클로로티오포스페이트, 비스(2-클로로에틸) 클로로티오포스페이트, 비스(1,2-디브로모에틸) 클로로티오포스페이트, 비스(2,2,2-트리클로로에틸) 클로로티오포스페이트, 비스(2-브로모비닐) 클로로티오포스페이트, 비스(2-브로모프로필) 클로로티오포스페이트, 비스(2,3-디클로로프로필) 클로로티오포스페이트, 비스(3,3-디클로로프로필) 클로로티오포스페이트, 비스(3,3-디클로로알릴) 클로로티오포스페이트, 비스(4,4,4-트리브로모부틸) 클로로티오포스페이트, 비스(2,3,4-트리클로로부틸) 클로로티오포스페이트, 비스(2-클로로펜틸) 클로로티오포스페이트, 비스(3-브로모시클로펜틸) 클로로티오포스페이트, 비스(2,2-디클로로시클로헥실) 클로로티오포스페이트, 비스(4-클로로페닐) 클로로티오포스페이트, 비스(2-브로모페닐) 클로로티오포스페이트, 비스(2,5-디브로모페닐) 클로로티오포스페이트, 비스(2,6-디클로로페닐) 클로로티오포스페이트, 비스(트리브로모메틸페닐) 클로로티오포스페이트, 비스(디클로로메틸페닐) 클로로티오포스페이트, 비스(2,6-브로모메틸페닐) 클로로티오포스페이트, 비스[2,5-디(트리브로모메틸)페닐] 클로로티오포스페이트, 비스(2-클로로-1-나프틸) 클로로티오포스페이트, 비스(1,8-디브로모-2-나프틸) 클로로티오포스페이트를 포함한다.

비록 브롬화 방향족 디에스테르 디올에 알콜-반응성 시약을 첨가하는 것이 바람직하지만, 브롬화 방향족 디에스테르 디올 및 알콜-반응성 시약은 임의의 순서로 함께 넣을 수 있다. 반응 온도는 바람직하게는 실험실 규모로 70 내지 150°C의 범위이다. 실험실 규모의 반응 시간은 전형적으로 1 내지 약 4 시간의 범위이다. 반응 온도 및/또는 반응 시간은 알콜-반응성 시약 및 브롬화 방향족 디에스테르 디올의 선택에 따라 변화할 수 있다. 반응 생성물인 신규한 난연제가 액체 형태인 것이 바람직하지만, 필수적이지는 않다.

난연제를 함유하는, 브롬화 방향족 디에스테르 디올 및 알콜-반응성 시약을 접촉시켜 형성되는 반응 생성물 혼합물은 일반적으로 하나 이상의 산 부산물을 또한 함유한다. 산 부산물을 제거하는 바람직한 반응 생성물 혼합물의 처리 방법은 산을 알콜로 전환시키는 에폭시드를 사용하는 것이다. 에폭시드와 접촉시키기 전에 반응 생성물 혼합물의 어떠한 추가적인 조작도 필요하지 않다. 산 부산물을 제거하는 또 다른 방법은, 일반적으로 대량의 산 부산물을 제거하는 반응 생성물 혼합물의 진공 증류이다. 매우 바람직한 산 부산물의 제거 방법은 진공 증류에 이어서 임의의 잔류 산 부산물을 알콜로 전환시키는 에폭시드로 반응 생성물 혼합물을 처리하는 것이다. 비록 첨가의 순서가 중요하지는 않지만, 일반적으로 에폭시드를 반응 생성물 혼합물에 첨가하는 것이 바람직하다.

반응 생성물 혼합물 내의 산 부산물의 처리에 사용될 수 있는 에폭시드의 예는 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 트리메틸렌 옥시드, 이소부틸렌 옥시드, 1,2-에폭시-2-메틸부탄, 2,3-에폭시-2-메틸부탄, 1,2-에폭시헥산, 시클로헥센 옥시드, 1,2-에폭시옥탄, 시클로옥텐 옥시드, 1,2-에폭시데칸, 1,2-에폭시도데칸, 및 시클로도데칸 에폭시드를 비제한적으로 포함한다. 바람직한 에폭시드는 히드로카르빌 부분이 분지형 또는 직선형 사슬이고; 더욱 바람직한 에폭시드는 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 및 이소부틸렌 옥시드이다. 가장 바람직한 에폭시드는 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드이다.

난연성 첨가 조성물

본원에서 사용되는 용어 "액체"는 보조 용매가 존재하지 않더라도 상기 첨가 조성물이 22°C에서 응집된 액체 상태인 것을 의미한다. 따라서, 적어도 일부의, 바람직하게는 모든 성분 또는 원료 a), b), 및 c) 자체가 22°C에서 응집된 액체 상태이다. 그러나, 하나 이상의 상기 성분 또는 원료가 22°C에서 응집된 액체 상태이고 조성물 내의 상기 액체 성분(들) 또는 원료(들)의 존재로 인해 원료 또는 성분 a), b), 및 c)의 전체 조성물이 22°C에서 응집된 액체 상태로 된다면, 하나 이상의 성분 또는 원료가 22°C에서 응집된 고체 상태인 것이 허용될 수 있다. 본 발명의 바람직한 액체 첨가 조성물은 25°C에서 약 1000 내지 15,000 센티푸아즈 (centipoise) (Brookfield 점도계를 사용) 이하의 점도를 가진다.

본 발명의 액체 첨가 조성물을 사용하는 대신에, 하나 이상의 성분 또는 원료 a), b), 및 c)를 중합화 배합물 또는 레시피에 개별적으로 및/또는 하나 이상의 하위조합으로서 첨가한다면, 각각의 상기 성분 또는 원료 및/또는 이들의 각각의 하위조

합이 액체인 것이 바람직하다. 그러나, 이들이 신속하고 균질하게 중합화 배합물 또는 레시피에 혼합될 수 있다면, 하나 이상의 상기 성분 또는 원료가 고체 상태일 수 있다. 당업계에 공지된 바와 같이, 중합화 배합물 또는 레시피는 성분 또는 원료 a), b), 및 c)와 별도로, 하나 이상의 하기의 성분 또는 원료를 전형적으로 포함한다: 폴리올, 이소시아네이트, 계면활성제, 촉매, 및 발포제.

성분 a)

본 성분은 브롬화 방향족 디에스테르 디올로부터 형성되고, 이는 앞서 언급된 바와 같이, 브롬화 방향족 디에스테르 디올 및 알콜-반응성 시약의 반응 생성물이며, 브롬화 방향족 디에스테르 디올 및 알콜-반응성 시약은 상기에 기술되어 있다.

성분 b)

본 성분은 바람직하게는 액체인, 하나 이상의 힌더드 아민 항산화제이다. 액체 힌더드 아민 항산화제의 한 유형은 알킬 고리 치환기 또는 치환기들이 각각 약 4-9개의 탄소 원자를 함유하는 액체 알킬화 디페닐아민이다. 상기 한 생성물은 2,4,4-트리메틸펜텐과의 혼합 N-페닐벤젠아민 (즉, 디페닐아민) 반응 생성물인 Irganox[®] 5057 항산화제 (Ciba Specialty Chemicals, Inc.)이다. 유사한 생성물은 상표명 Durad[®] AX 57으로 Great Lakes Chemical Corporation로부터 입수 가능하다. 기타 적절한 액체 힌더드 아민 항산화제 성분의 비제한적인 예는 Durad AX 55 (삼차 옥틸화 및 스티렌화 디페닐아민의 혼합물), Durad AX 59 (노닐화 디페닐아민), 및 약 6-9 개의 탄소 원자를 가진 페닐 고리 상의 측쇄가 있는 디페닐아민 및 약 8-10개의 탄소 원자를 가진 에스테르 측쇄가 있는 힌더드 페놀의 혼합물인 Irgastab[®] PUR 55 (Ciba Specialty Chemicals, Inc.)을 포함한다. 4-벤조일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)세바케이트, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)세바케이트, 디메틸숙시네이트-1-(2-히드록시에틸)4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 이들의 중합 생성물, 및 8-아세틸-3-도데실-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4,5]데칸-2,4-디온과 같은 힌더드 아민 항산화제가 또한 적절하다. 이들은 개별적으로 또는 서로 조합하여, 또는 다른 힌더드 아민과 함께 사용될 수 있다. Irgastab[®] PUR 55의 사용이 바람직하다.

성분 c)

알칸산 알킬 에스테르에 의해 페놀 고리가 치환된 하나 이상의 액체 페놀성 항산화제가 본 성분으로서 사용된다. 상기 페놀 고리는 오르소 알킬 또는 시클로알킬 기(들) 내의 탄소 원자의 총 수가 4 이상, 더욱 바람직하게는 5 이상인 알킬 또는 시클로알킬 기에 의해 치환된 하나 또는 바람직하게는 오르소 위치의 각각을 가짐으로써 바람직하게 입체적으로 방해받는다. 바람직하게는 하나 이상의 상기 오르소 치환기가 3차 알킬기, 가장 바람직하게는 3차 부틸기이다.

알칼산 알킬 에스테르 치환기는 바람직하게는 히드록시기에 대해 파라 위치에 있고, 약 6-16개 범위의 탄소 원자를 가지는 알킬기로 에스테르화된 C₂₋₆ 알칸산 기 (바람직하게는 프로피온산기)로 이루어진다. 다시 말해, 상기 치환기는 -R¹COOR² (식 중, R¹은 1-5개의 탄소 원자를 가진 알킬렌이고, R²는 6-16개 범위, 바람직하게는 6 내지 10개 범위의 탄소 원자를 가진 알킬임)로서 도시될 수 있다. 2 이상의 상기 알킬 에스테르 치환된 페놀성 항산화제의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 유형 중 유용한 화합물의 한 예가, 제조자에 의해 화학적으로 3,5-디-tert-부틸-4-히드록실페닐프로피온산의 이소옥틸에스테르 (또는 3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시벤젠프로피온산의 C₇-C₉ 분지형 알킬 에스테르)라고 지정된 Irganox[®] 1135 항산화제 (Ciba Specialty Chemicals, Inc.)이다. 사용될 수 있는 상기 유형의 화합물의 기타의 비제한적인 예는 3-tert-부틸-5-메틸-4-히드록실페닐프로피온산의 C₇-C₉ 분지형 알킬 에스테르, 3,5-디이소프로필-4-히드록실페닐프로피온산의 C₇-C₉ 분지형 알킬 에스테르, 3-tert-아밀-5-메틸-4-히드록실페닐프로피온산의 C₆-C₈ 분지형 알킬 에스테르, 3,5-디-tert-부틸-4-히드록실페닐아세트산의 C₈-C₁₀ 분지형 알킬 에스테르, 3-tert-부틸-5-메틸-4-히드록실페닐부티르산의 C₇-C₈ 분지형 알킬 에스테르, 및 3-tert-아밀-5-메틸-4-히드록실페닐헥산산의 C₆ 분지형 알킬 에스테르를 포함한다.

중합화 배합물 또는 레시피의 기타의 성분들

성분 또는 원료 a), b), 및 c) 이외에, 폴리우레탄 중합화 배합물 또는 레시피를 형성하는데 사용되는 기타의 성분은 당업자에게 널리 공지되어 있다. 연질 폴리우레탄 발포체는 두 액체, 이소시아네이트 및 폴리올 사이의 화학적 반응에 의해 전형

적으로 제조된다. 폴리올은 폴리에테르 또는 폴리에스테르 폴리올이다. 상기 반응은 물, 휘발성 탄화수소, 할로젠화 탄소, 또는 할로젠화 탄화수소, 또는 상기 물질 2 이상의 혼합물과 같은 발포제의 존재하에 실온에서 용이하게 발생한다. 상기 반응에 영향을 주는데 사용되는 촉매는 아민 촉매, 주식-기재 촉매, 비스무트-기재 촉매 또는 기타 유기금속 촉매를 포함한다. 중합화 시스템 내에서 셀의 균질성을 유지하기 위하여, 치환된 실리콘 화합물과 같은 계면활성제가 종종 사용된다. 산화성 분해에 대한 안정성을 추가적으로 보조하기 위하여, 힌더드 페놀성 항산화제, 예를 들어 2,6-디-tert-부틸-파라-크레졸 및 메틸렌비스(2,6-디-tert-부틸페놀)이 사용될 수 있다. 사용될 수 있는 상기 및 기타 원료, 및 이들이 사용되는 비율 및 방법이 문헌에 보고되어 있다. 예를 들어: Herrington 및 Hock, *Flexible Polyurethane Foams*, The Dow Chemical Company, 1991, 9.25-9.27 또는 Roegler, M "Slabstock Foams"; *Polyurethane Handbook*, Oertel, G., Ed.; Hanser Munich, 1985, 176-177 또는 Woods, G. *Flexible Polyurethane Foams*, Chemistry and Technology ; Applied Science Publishers, London, 1982, 257-260를 참조하라.

본 발명의 실행에서, 바람직한 폴리올은 Voranol[®] 3010 폴리올 (The Dow Chemical Company, Midland, MI) 및 Pluracol[®] 1718 폴리올 (BASF Corporation, Mt. Olive, NJ)을 포함한다.

바람직한 이소시아네이트는 Mondur TD-80, Mondur PF (Bayer Corporation, Pittsburgh, PA) 및 Luprinate T80 (BASF Corporation)를 포함한다.

바람직한 계면활성제는 Niox[®] L-620 (OSi Specialties, Greenwich, CT) 또는 전형적인 연질 폴리우레탄 슬래브스톡 발포체에 사용되는 다른 다수의 폴리에테르폴리실리콘 공중합체를 포함한다.

바람직한 발포제는 물과 메틸렌 클로라이드, 프레온 11 또는 아세톤의 각각 중량 비율 1:2 내지 2:1 범위의 조합을 포함하고; 물과 메틸렌 클로라이드가 바람직한 조합이다.

바람직한 촉매 시스템은 아민 촉매의 블렌드, 예컨대 i) 디메틸에틸 아민, 트리에틸렌 디아민, 및 비스(디메틸아미노에틸)에테르와 (ii) DABCO[®] T-16 아민의 각각 중량 비율 약 0.2-0.3:1의 범위의 블렌드의 조합을 포함하고; 이는 기류 및 가공상의 요구에 의존한다.

하기의 실시예는 설명의 목적이며, 본 발명의 일반적인 범위를 제한하고자 하는 것이 아니다.

실시예

실시예 1

브롬화 디에스테르 디올과 아세트산 무수물의 반응

SAYTEX[®] RB-79 디올 난연제 (1900 g; 테트라브로로프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 혼합 에스테르; Albemarle Corporation)를 2L의 반응기에 넣고 120°C로 가열하였다. 이어서 아세트산 무수물 (701 g, 6.87 mol)을 1 시간에 걸쳐 교반시키면서 첨가하였다. 상기 혼합물을 120-140°C에서 3 시간 동안 증해하였다. 상기 혼합물을 약 1 시간 동안 약한 N₂ 퍼지로 35 mm Hg 및 130°C에서 진공 탈거시켰다. 산가를 결정하기 위하여 샘플을 채취하였고, 그 값은 약 3.1로 평가되었다. 프로필렌 옥시드 (25 g, 0.43 mol)를 상기 혼합물에 첨가하였고, 이어서 이를 30 분 동안 교반시켰고, 이 후 산가가 약 0.6임을 발견하였다. 추가적으로 27 g (0.46 mol)의 프로필렌 옥시드를 첨가하였고, 상기 혼합물을 130°C에서 1 시간 동안 교반시켰다. 분석을 위해 상기 혼합물을 유리병에 부었다. 유리 모세 점도계를 사용하여, 25°C에서 상기 혼합물의 점도가 1900 cP로 확인되었고; 산가는 0.64로 확인되었고; 혼합물 내의 브롬의 양은 40.1 wt% 이었다 (X-레이 형광).

실시예 2

브롬화 디에스테르 디올과 아세트산 무수물의 반응

기계적 교반기, 온도 조절기가 있는 온도계, 글리콜-냉각(0°C) 환류 응축기, 첨가 깔때기 및 질소 세척 부품이 장착된 1L의 3-넥 유리 반응기에 SAYTEX[®] RB-79 디올 난연제 (556 g, 0.885 mol; 양호한 흐름을 가지도록 첨가 전에 75°C로 가열하였다)를 넣고, 질소 하에 75°C에서 교반시켰다. 첨가 깔대기에 아세트산 무수물 (180.5 g, 1.77 mol)을 넣고, 이어서 20

분 동안 이를 다음에 적가하였다. 첨가 동안 반응 온도를 83°C로 상승시키는 약간(8°C)의 발열이 있음이 알려졌다. 상기 반응 혼합물은 이 시점에서 색이 열어졌다. 상기 내용물을 95°C로 가열하고 다음 4 시간 동안 질소 하에 상기 온도에서 교반시켰다. 이제 Barrett 트랩을 설치하여 상기 장치를 증류용으로 세팅하고, 온도를 130°C까지 상승시켜 아세트산 부산물을 증류하였다. 이어서 반응 혼합물을 둥근 바닥 플라스크에 붓고 95°C에서 45 분 동안 회전 증발기 (4-5 torr)에서 농축시켜, 옅은 황색 액체인 629 g (0.883 mole, 99.8 %)의 생성물을 수득하였다. 상기 생성물의 산가는 4.5로 확인되었다.

상기 생성물을 재가열하고 반응기에 다시 옮기고 이어서 300 mL의 톨루엔 및 200 mL의 물을 첨가하였다. 톨루엔에 용해된 물질은 하부에 유기상을 형성하였다. 그 상을 가열하고 15 분 동안 45°C에서 교반시키고, 이어서 그 상을 분리하였다. 수상의 pH는 4와 동등하다고 측정되었다. 45°C에서 교반시키면서, 수층의 pH가 약 8이 될 때까지 가성 수용액(50%)을 첨가하였다. 상기 상을 분리하고, 이어서 하부의 유기상을 제거하고 1 시간 동안 90°C에서 감압하에 농축하여 (회전 증발기, 3-4 torr), 옅은 황색 액체인 579.6 g (0.814 mole, 92.5 %)의 생성물을 수득하였다. 산가는 0.14로 확인되었고, 출발 물질의 에스테르 형성 및 히드록시기의 전체적 부재를 확인하는 FT-IR 스펙트럼을 기록하였다. TGA는 하기의 중량 손실 프로필을 나타낸다: 162.6°C에서 5% 손실, 194.4°C에서 10% 손실, 339.7°C에서 50% 손실.

실시예 3

브롬화 디에스테르 디올과 디페닐클로로포스페이트의 반응

모든 조작은 느린 질소 스트림하에서 수행되었다.

기계적 교반기, 온도 조절기가 있는 온도계, 첨가 깔때기, 글리콜-냉각(0°C) 환류 응축기, 가열 맨틀, 질소 세척 부품 및 가성 스크러버를 1L의 3-넥 플라스크에 장착하였다. 상기 플라스크에 SAYTEX[®] RB-79 디올 난연제 (80°C로 예비 가열하여 용이한 이동을 촉진시켰다)를 넣고, 이어서 실온으로 냉각하였다. 이어서 클로로포름(250 mL)을 첨가하고, 그 용액을 주변 온도에서 교반시켰다. 첨가 깔때기에 디페닐클로로포스페이트 (143.4 g, 0.533 mol)를 넣었다. 상기 반응 혼합물을 가열하여 환류시키고 (61°C), 15 분의 기간에 걸쳐 환류 중인 RB-79/클로로포름 용액에 디페닐클로로포스페이트를 적가하였다. 상기 생성 혼합물을 65-67°C에서 약 2.5 시간 동안 환류시키고 이어서, 35°C로 냉각하였다. 무수 마그네슘 클로라이드 (1 g)를 첨가하고, 반응 혼합물을 다시 3 시간 동안 환류 (67°C)하에서 가열하였다. P-31 NMR을 위하여 샘플을 채취하였고, 이는 소량의 반응되지 않은 디페닐클로로포스페이트가 여전히 존재함을 나타내었다. 이어서 상기 반응 혼합물을 35°C로 냉각하고, 또 다른 1.4 g의 무수 MgCl₂를 첨가하고, 이 후 또 다른 2.5 시간 동안 다시 환류하에서 가열하였다. P-31 NMR을 위하여 샘플을 채취하고, 이는 반응이 사실상 완전함을 나타내었다.

물 (300 mL)을 상기 반응 혼합물에 첨가하고 그 혼합물을 잘 교반시켰다. 형성된 백색 현탁액을 상들로 분리시켰다. 상부의 수상의 pH는 0으로 측정되었다. 교반시키면서, 수상의 pH가 약 10이 될 때까지 가성 수용액 (50%)을 적가하였다. 상기 상을 분리하고 하부의 유기층을 45 분 동안 90°C에서 감압하에 농축하여, 옅은 호박색 액체 289.3 g (수율 99.2 %)을 수득하였다. 상기 생성물은 0.68의 산가를 가지고, P-31 NMR 스펙트럼 (CDCl₃ 중)은 -10.6 ppm에서 단일 흡수선을 보이고, 이는 우수한 순도를 가진 목적하는 물질의 형성을 나타내었다.

실시예 4

첨가 조성물의 형성 및 시험

연질 폴리우레탄 발포체 제형을 Pluracol[®] 1718 폴리올 (분자량 3000의 폴리옥시프로필렌 트리올, BASF Corporation); 톨루엔 디이소시아네이트 (TDI; Mondur[®] TD-80, Bayer Corporation, Pittsburgh, PA); Niax[®] L-620 계면활성제 (실리콘 계면활성제; OSi Specialties); 아민 촉매의 블렌드 (디메틸에틸 아민, 트리에틸렌 디아민, 및 비스(디메틸아미노에틸)에테르); T-16 주석-기재 촉매 (60%의 디부틸틴 디라우릴레이트 및 40%의 디프로필렌 글리콜, Air Products and Chemicals로부터 입수 가능); 발포제로서 물; 및 보조 발포제로서 메틸 클로라이드로부터 제조하였다.

본 발명의 난연성 조성물은 상기 제형 내에 하기의 성분 또는 원료를 도입함으로써 형성되었다: 상기 실시예 중 하나에 따라 제조된 SAYTEX[®] RB-79 난연제의 반응 생성물; Antiblaze 519 난연제 (Rhodia의 이소프로필화 페닐 포스페이트); Irgastab[®] PUR 55 항산화제 (Ciba Specialty Chemicals, Inc.). 상기 실시예에서 SAYTEX[®] RB-79 난연제의 반응 생성물 대신에 SAYTEX[®] RB-79 디올 난연제 또는 브롬화되지 않은 난연제를 사용하여, 비교 조성물을 유사하게 제조하였다.

중합화 후, 각 발포체의 샘플을 캘리포니아 (California) 117 테스트 과정의 섹션 A, 및 하기의 지시를 사용하여 각 샘플에 스코치 지수를 정하는 마이크로파 스코치 테스트를 행하였다: 0 = 변색 없음; 1 = 단지 식별 가능한 변색; 2 = 옅은 황색의 착색; 3 = 중간 정도 황색의 착색; 4 = 짙은 황색/주홍색의 착색; 및 5 = 갈색의 착색.

표 1은 본 발명의 각 난연성 조성물에 사용되는 성분의 비율을 폴리올 100 부분 당 부분 (중량에 의함)으로 환산하여 설명하고, 상기 테스트의 결과를 요약한다. 표 2는 비교 시험에 대한 결과 및 비교 샘플의 각 난연성 조성물에 사용된 성분의 비율을 요약한다.

[표 1]

샘플	1	2	3	4	5	6
폴리올	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
계면활성제	0.800	0.800	0.800	0.800	0.800	0.800
아민 촉매	0.159	0.159	0.159	0.159	0.159	0.159
주석 촉매	0.668	0.668	0.668	0.668	0.668	0.668
발포제 , H ₂ O	3.416	3.416	3.416	3.416	3.416	3.416
발포제 , MeCl	5.460	5.460	5.460	5.460	5.460	5.460
톨루엔 디이소시아네이트	43.807	43.807	43.807	43.807	43.807	43.807
브롬화 디올의 디아세테이트 생성물	8.400	8.400	8.400			
브롬화 디올의 디포스페이트 생성물				8.400	8.400	8.400
방향족 포스페이트	3.600	3.600	3.600	3.600	3.600	3.600
히드러 아민 황산화제	0	0.12	1.2	0	0.12	1.2
반응성	크립 시간	1:15			1:14	
	겔 시간	3:00			3:10	
	상승 시간	4:25			4:35	
TGA	피크 1	150			303	
	피크 2	290				
	피크 3	350				
Cal. 117, Sec. A	탄화 길이	3.13 in.	3.19 in.	--	3.03 in.	3.12 in.
	연소 시간 후	0 sec.	0 sec.		0 sec.	0 sec.
스코치	지수 *	2.00	1-2	0-1	5	3
	온도	184°C	182°C	180°C	184°C	182°C

* 0 = 변색 없음; 1 = 단지 식별 가능한 변색; 2 = 옅은 황색; 3 = 중간 정도 황색; 4 = 짙은 황색/주홍색; 및 5 = 갈색

[표 2]

샘플		A	B	C
폴리올		100.00	100.00	100.00
계면활성제		0.800	0.800	0.800
아민 촉매		0.159	0.159	0.159
주석 촉매		0.668	0.668	0.668
발포제, H ₂ O		3.416	3.416	3.416
발포제, MeCl		5.460	5.460	5.460
톨루엔 디이소시아네이트		46.374	46.374	46.374
브롬화 디올		8.400	7.506	0
방향족 포스페이트		3.600	3.600	3.600
히드록시 아민 황산화제		--	1.277	
반응성	크림 시간			1:19
	겔 시간			2:30
	상승 시간			3:50
Cal. 117, Sec. A	탄화 길이	2.34 in.	3.63 in.	
	연소 시간 후	0 sec.	0 sec.	
스코치	지수 *	3	1-2	
	온도	185°C	184°C	

* 0 = 변색 없음; 1 = 단지 식별 가능한 변색; 2 = 얼은 황색; 3 = 중간 정도 황색; 4 = 어두운 황색/주홍색; 및 5 = 갈색

본 발명의 추가적 구현에는 하기와 같다:

(AA) 하기를 포함하는, 이소시아네이트 및 폴리올로부터 형성되는 유형의 연질 폴리우레탄 발포체 조성물의 제조 방법:

(I) 중합화 배합물에 하기를 충분한 양으로 도입하여, 제조되는 연질 발포체에 난연성 및 내스코치성(scorch resistance)을 제공하고:

a) 브롬화 방향족 디에스테르 디올과 알콜-반응성 시약의 하나 이상의 반응 생성물 (상기 알콜-반응성 시약은 (i) 4 내지 약 8 개의 탄소 원자를 함유하는 무수물, (ii) 2 내지 약 8 개의 탄소 원자를 함유하는 아실 할라이드, (iii) 하나 이상의 디히드로카르빌 포스페이트, (iv) 각 할로젠 원자가 염소 또는 브롬인, 하나 이상의 디할로히드로카르빌 포스페이트, (v) 하나 이상의 디히드로카르빌 클로로포스페이트, (vi) 각 할로젠이 염소 또는 브롬인, 하나 이상의 디할로히드로카르빌 클로로포스페이트; (vii) 하나 이상의 디히드로카르빌 클로로티오포스페이트; (viii) 각 할로젠 원자가 염소 또는 브롬인, 하나 이상의 디할로히드로카르빌 클로로티오포스페이트; 또는 (ix) 상기 2 이상의 혼합물임);

b) 하나 이상의 히드록시 아민 황산화제; 및

c) 알칸산 부분이 2 내지 약 4개 범위의 탄소 원자를 가지고 알킬기가 6 내지 16개 범위의 탄소 원자를 가지는 알칸산 알킬 에스테르 기에 의해 폐놀 고리가 치환된, 하나 이상의 폐놀성 황산화제;

(II) 생성된 제형을 반응시켜, 난연성 내스코치성 연질 폴리우레탄 발포체를 형성함.

(AB) (AA)에 있어서, 상기 a)가 무수물 및 테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 혼합 에스테르의 반응 생성물로 필수적으로 이루어지거나, 디히드로카르빌 클로로포스페이트 및 테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 반응 생성물로 필수적으로 이루어지는 것인 방법.

(AC) (AA)에 있어서, 상기 a)가 아세트산 무수물 및 테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 혼합 에스테르의 반응 생성물로 필수적으로 이루어지는 것인 방법.

(AD) (AA)에 있어서, 상기 a)가 디아틸 클로로포스페이트 및 테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 혼합 에스테르의 반응 생성물로 필수적으로 이루어지는 것인 방법.

(AE) (AA)에 있어서, 상기 a)가 디페닐 클로로포스페이트 및 테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 혼합 에스테르의 반응 생성물로 필수적으로 이루어지는 것인 방법.

(AF) (AA)에 있어서, 상기 b)가 알킬 고리 치환기 또는 치환기들이 각각 약 4 내지 9개 범위의 탄소 원자를 함유하는 하나 이상의 액체 알킬화 디페닐아민으로 필수적으로 이루어지는 것인 방법.

(AG) (AA)에 있어서, 상기 c)가 필수적으로 3,5-디-tert-부틸-4-히드록실페닐프로피온산의 C₇-C₉의 분지형 알킬 에스테르로 이루어지는 것인 방법.

(AH) (AA)에 있어서, 상기 a)가 무수물 및 테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 혼합 에스테르의 반응 생성물로 필수적으로 이루어지거나, 디히드로카르빌 클로로포스페이트 및 테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 혼합 에스테르의 반응 생성물로 필수적으로 이루어지고; 상기 b)가 알킬 고리 치환기 또는 치환기들이 각각 약 4 내지 9개 범위의 탄소 원자를 함유하는 하나 이상의 액체 알킬화 디페닐아민으로 필수적으로 이루어지고; 상기 c)가 3,5-디-tert-부틸-4-히드록실페닐프로피온산의 C₇-C₉의 분지형 알킬 에스테르로 필수적으로 이루어지는 것인 방법.

(AI) (AA)에 있어서, 상기 a)가 아세트산 무수물 및 테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 혼합 에스테르의 반응 생성물로 필수적으로 이루어지고; 상기 b)가 알킬 고리 치환기 또는 치환기들이 각각 약 4 내지 9개 범위의 탄소 원자를 함유하는 하나 이상의 액체 알킬화 디페닐아민으로 필수적으로 이루어지고; 상기 c)가 3,5-디-tert-부틸-4-히드록실페닐프로피온산의 C₇-C₉의 분지형 알킬 에스테르로 필수적으로 이루어지는 것인 방법.

(AJ) (AA)에 있어서, 상기 a)가 디아틸 클로로포스페이트 및 테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 혼합 에스테르의 반응 생성물로 필수적으로 이루어지고; 상기 b)가 알킬 고리 치환기 또는 치환기들이 각각 약 4 내지 9개 범위의 탄소 원자를 함유하는 하나 이상의 액체 알킬화 디페닐아민으로 필수적으로 이루어지고; 상기 c)가 3,5-디-tert-부틸-4-히드록실페닐프로피온산의 C₇-C₉의 분지형 알킬 에스테르로 필수적으로 이루어지는 것인 방법.

(AK) (AA)에 있어서, 상기 a)가 디페닐 클로로포스페이트 및 테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 혼합 에스테르의 반응 생성물로 필수적으로 이루어지고; 상기 b)가 알킬 고리 치환기 또는 치환기들이 각각 약 4 내지 9개 범위의 탄소 원자를 함유하는 하나 이상의 액체 알킬화 디페닐아민으로 필수적으로 이루어지고; 상기 c)가 3,5-디-tert-부틸-4-히드록실페닐프로피온산의 C₇-C₉의 분지형 알킬 에스테르로 필수적으로 이루어지는 것인 방법.

(AL) 이소시아네이트 및 폴리올을 하나 이상의 계면활성제, 하나 이상의 발포제, 하나 이상의 촉매와 혼합하고, 그 혼합물을 반응시켜 형성되는 유형의 연질 폴리우레탄 발포체 조성물에서, 중합화 배합물에 임의의 (AA) 내지 (AK) 중 첨가 성분 또는 원료 a), b), 및 c)의 난연제의 양을 도입하는 것을 포함하는 개선.

(AM) 연질 폴리우레탄 발포체 조성물을 제조하는 방법에 있어서, 상기 방법이 이소시아네이트 및 폴리올이 하나 이상의 계면활성제, 하나 이상의 발포제, 하나 이상의 촉매와 함께 포함된 중합화 배합물에 임의의 (AA) 내지 (AK)의 조성물의 난연제의 양을 도입하고, 그 혼합물을 반응시켜 연질 폴리우레탄 발포체를 형성하는 것을 포함하는 방법.

(AN) (AA)에 있어서, 상기 a), b), 및 c)가 상기 중합화 배합물 내에 예비 형성된 액체 조성물로서 도입되는 방법.

(AO) (AA)에 있어서, 상기 a), b), 및 c)가 개별적으로 및/또는 a), b), 및 c) 모두가 아닌 것의 하위조합으로서 도입되어, a), b), 및 c) 모두가 함께 상기 중합화 배합물에 포함되는 방법.

(AP) (AA) 내지 (AO) 중 임의의 방법에 있어서, 상기 중합화 배합물에 포함된 상기 b) 대 c)의 중량 기준의 비율이 3:1 내지 1:3 범위이고, 상기 중합화 배합물에 포함된 a) 대 b)와 c) 합 의 중량 비율이 5:1 내지 25:1의 범위인 방법.

(AQ) 이소시아네이트 및 폴리올로부터 형성되는 유형의 연질 폴리우레탄 발포체 조성물의 제조 방법에 있어서, 상기 방법이 (I) 중합화 배합물에 임의의 (AB) 내지 (AK)에서의 난연성 첨가 조성물을 도입하고, (II) 생성된 제형을 반응시켜 연질 폴리우레탄 발포체를 형성하는 방법.

(AR) 이소시아네이트, 폴리올, 계면활성제, 촉매, 및 발포제를 포함하는 성분 또는 원료로부터 형성되는 난연성 연질 폴리우레탄 발포체 조성물로서, 상기 폴리우레탄 발포체의 형성에 사용되는 성분 또는 원료는 추가적으로 하기를 충분한 양으로 포함하여, 연질 발포체에 난연성 및 내스코치성을 제공함:

a) 브롬화 방향족 디에스테르 디올과 알콜-반응성 시약의 하나 이상의 반응 생성물 (상기 알콜-반응성 시약은 (i) 4 내지 약 8 개의 탄소 원자를 함유하는 무수물, (ii) 2 내지 약 8 개의 탄소 원자를 함유하는 아실 할라이드, (iii) 하나 이상의 디히드로카르빌 포스페이트, (iv) 각 할로젠 원자가 염소 또는 브롬인, 하나 이상의 디할로히드로카르빌 포스페이트, (v) 하나 이상의 디히드로카르빌 클로로포스페이트, (vi) 각 할로젠이 염소 또는 브롬인, 하나 이상의 디할로히드로카르빌 클로로포스페이트; (vii) 하나 이상의 디히드로카르빌 클로로티오포스페이트; (viii) 각 할로젠 원자가 염소 또는 브롬인, 하나 이상의 디할로히드로카르빌 클로로티오포스페이트; 또는 (ix) 상기 2 이상의 혼합물임);

b) 하나 이상의 힌더드 아민 항산화제; 및

c) 알칸산 부분이 2 내지 약 4개 범위의 탄소 원자를 가지고 알킬기가 6 내지 16개 범위의 탄소 원자를 가지는 알칸산 알킬 에스테르 기에 의해 페놀 고리가 치환된, 하나 이상의 페놀성 항산화제.

(AS) (AR)에 있어서, 상기 a)가 무수물 및 테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 혼합 에스테르의 반응 생성물로 필수적으로 이루어지거나, 디히드로카르빌 클로로포스페이트 및 테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 반응 생성물로 필수적으로 이루어지는 것인 조성물.

(AT) (AR)에 있어서, 상기 a)가 아세트산 무수물 및 테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 혼합 에스테르의 반응 생성물로 필수적으로 이루어지는 것인 조성물.

(AU) (AR)에 있어서, 상기 a)가 디아릴 클로로포스페이트 및 테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 혼합 에스테르의 반응 생성물로 필수적으로 이루어지는 것인 조성물.

(AV) (AR)에 있어서, 상기 a)가 디페닐 클로로포스페이트 및 테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 혼합 에스테르의 반응 생성물로 필수적으로 이루어지는 것인 조성물.

(AW) (AR)에 있어서, 상기 b)가 알킬 고리 치환기 또는 치환기들이 각각 약 4 내지 9개 범위의 탄소 원자를 함유하는 하나 이상의 액체 알킬화 디페닐아민으로 필수적으로 이루어지는 것인 조성물.

(AX) (AR)에 있어서, 상기 c)가 필수적으로 3,5-디-tert-부틸-4-히드록실페닐프로피온산의 C₇-C₉의 분지형 알킬 에스테르로 이루어지는 것인 조성물.

(AY) (AR)에 있어서, 상기 a)가 무수물 및 테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 혼합 에스테르의 반응 생성물로 필수적으로 이루어지거나, 디히드로카르빌 클로로포스페이트 및 테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 혼합 에스테르의 반응 생성물로 필수적으로 이루어지고; 상기 b)가 알킬 고리 치

환기 또는 치환기들이 각각 약 4 내지 9개 범위의 탄소 원자를 함유하는 하나 이상의 액체 알킬화 디페닐아민으로 필수적으로 이루어지고; 상기 c)가 3,5-디-tert-부틸-4-히드록실페닐프로피온산의 C₇-C₉의 분지형 알킬 에스테르로 필수적으로 이루어지는 것인 조성물.

(AZ) (AR)에 있어서, 상기 a)가 아세트산 무수물 및 테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 혼합 에스테르의 반응 생성물로 필수적으로 이루어지고; 상기 b)가 알킬 고리 치환기 또는 치환기들이 각각 약 4 내지 9개 범위의 탄소 원자를 함유하는 하나 이상의 액체 알킬화 디페닐아민으로 필수적으로 이루어지고; 상기 c)가 3,5-디-tert-부틸-4-히드록실페닐프로피온산의 C₇-C₉의 분지형 알킬 에스테르로 필수적으로 이루어지는 것인 조성물.

(BA) (AR)에 있어서, 상기 a)가 디아릴 클로로포스페이트 및 테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 혼합 에스테르의 반응 생성물로 필수적으로 이루어지고; 상기 b)가 알킬 고리 치환기 또는 치환기들이 각각 약 4 내지 9개 범위의 탄소 원자를 함유하는 하나 이상의 액체 알킬화 디페닐아민으로 필수적으로 이루어지고; 상기 c)가 3,5-디-tert-부틸-4-히드록실페닐프로피온산의 C₇-C₉의 분지형 알킬 에스테르로 필수적으로 이루어지는 것인 조성물.

(BB) (AR)에 있어서, 상기 a)가 디페닐 클로로포스페이트 및 테트라브로모프탈산 무수물과 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜과의 혼합 에스테르의 반응 생성물로 필수적으로 이루어지고; 상기 b)가 알킬 고리 치환기 또는 치환기들이 각각 약 4 내지 9개 범위의 탄소 원자를 함유하는 하나 이상의 액체 알킬화 디페닐아민으로 필수적으로 이루어지고; 상기 c)가 3,5-디-tert-부틸-4-히드록실페닐프로피온산의 C₇-C₉의 분지형 알킬 에스테르로 필수적으로 이루어지는 것인 조성물.

(BC) 이소시아네이트 및 폴리올을 하나 이상의 계면활성제, 하나 이상의 발포제, 하나 이상의 촉매와 혼합하고, 혼합물을 반응시켜 형성되는 유형의 연질 폴리우레탄 발포체 조성물에서, 중합화 배합물에 (AR) 내지 (BB) 중 임의의 첨가 성분 또는 원료 a), b), 및 c)의 난연제의 양을 도입하는 것을 포함하는 개선.

(BD) 연질 폴리우레탄 발포체 조성물을 제조하는 방법에 있어서, 상기 방법이 이소시아네이트 및 폴리올이 하나 이상의 계면활성제, 하나 이상의 발포제, 하나 이상의 촉매와 함께 포함된 중합화 배합물에 임의의 (AR) 내지 (BD)의 조성물의 난연제의 양을 도입하고, 그 혼합물을 반응시켜 연질 폴리우레탄 발포체를 형성하는 것을 포함하는 방법.

(BE) 상기 혼합물의 형성에 사용되는 성분 또는 원료 a), b), 및 c)의 양이 중량 기준으로 (1) b) 대 c)의 비율이 3:1 내지 1:3 범위이고, (2) a) 대 b)와 c)의 합이 5:1 내지 25:1의 범위인, 임의의 (AR) 내지 (BD)에서의 폴리우레탄 발포체.

비록 상기의 구현예는 물질, 성분 및/또는 원료를 현재 시제("포함한다" 또는 "이다")로 지칭할 수 있으나, 본 모든 개시에 따르면, 상기 지칭은 하나 이상의 다른 물질, 성분 및/또는 원료와 처음으로 접촉하거나 블렌드되거나 또는 혼합되기 직전에 존재하거나, 용액에서 형성된다면 용액에서 형성되지 않는 경우에 존재하는 물질, 성분 및/또는 원료에 대한 것이다. 상기 개시에 따라 수행된다면, 상기 접촉, 블렌딩, 혼합, 또는 원위치의 형성의 과정 동안 화학 반응 또는 변형을 통해 물질, 성분 또는 원료가 그 본래의 동일성을 상실하여도 상관없다.

본 발명은 그 시행시 고려 가능한 변화의 여지가 있다. 그러므로 상기의 기술은 발명을 상기에 있는 특정 예시로 제한하고자 하는 것이 아니며, 제한하는 것으로 해석되어서도 안 된다.