



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 04 546 T2 2004.06.17**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 218 433 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 04 546.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP00/08881**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 965 969.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/018088**

(86) PCT-Anmeldetag: **08.09.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **15.03.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **03.07.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **13.08.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **17.06.2004**

(51) Int Cl.7: **C08G 18/48**
C08J 9/00, C08K 5/51

(30) Unionspriorität:
392434 09.09.1999 US

(73) Patentinhaber:
Akzo Nobel N.V., Arnheim/Arnhem, NL

(74) Vertreter:
Patentanwälte Bosch, Graf v. Stosch, Jehle, 80639 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE

(72) Erfinder:
BRADFORD, L., Larry, Danbury, US; PINZONI, Emanuel, Hawthorne, US; WILLIAMS, A., Barbara, New York, US; HALCHAK, Theodore, Upper Montclair, US

(54) Bezeichnung: **POLYURETHANSCHAUM, DER EINE FEUERHEMMENDE MISCHUNG VON NICHT-OLIGOMEREN UND OLIGOMEREN FLAMMHEMMERN ENTHÄLT**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Es gibt eine Vielzahl von Offenbarungen hinsichtlich flammhemmenden Additive für Polymere, wie Polyurethanschäume. Zwei repräsentative Beispiele für Offenbarungen dieser Art, die sich auf Gemische von zwei verschiedenen flammhemmenden Additiven beziehen, sind die folgenden:

[0002] Das US-Patent Nr. 4,273,881 (J.G. Otten) beschreibt die Verwendung eines 50:50-Gemischs von Flammhemmer A, der unter dem Warenzeichen Antiblaze® 19 verkauft wird, und Bis(2-Chlorethyl)-2-chlorethylphosphonat (siehe Spalte 9, Zeile 61–62).

[0003] Das US-Patent Nr. 3,956,200 (J. Biranowski) beschreibt die Verwendung von flammhemmenden Gemischen, die ein Polyglycolhydrogenpolyphosphonat und einen unreaktiven Flammhemmer als Additiv in einem Verhältnis von etwa 20:1 bis 1:1, vorzugsweise von etwa 5:1 bis 1:1, umfassen.

[0004] Außer den obigen Patentoffenbarungen wurden der Polyurethanindustrie auch gewisse Gemische von monomeren und oligomeren Flammhemmern verkauft, einschließlich Zusammensetzungen, die die Warenzeichen Fyrol® 25 und Fyrol® EFF von Akzo Nobel Chemicals Inc. tragen. Das unter der ersteren Marke verkaufte Produkt umfasste ein Oligomer, das ein Gemisch aus sowohl Phosphat- als auch Phosphonat-Struktureinheiten enthielt, während das unter der letzteren Marke verkaufte Produkt eine Hauptmenge (etwa 66%) der oligomeren Komponente und eine kleinere Menge (etwa 32,5%) der monomeren flammhemmenden Komponente enthielt.

[0005] Die bisher beschriebenen flammhemmenden Gemische enthalten alle Halogenen.

[0006] Außer den obigen beschreibt das US-Patent Nr. 5,672,645 (T. Eckel et al.) ein flammhemmendes Gemisch aus einer Monophosphorverbindung, die entweder halogenhaltig oder nichthalogenhaltig sein kann, und einer oligomeren Phosphorverbindung. Dieses Gemisch wird nur zur Verwendung in aromatisches Polycarbonat enthaltenden Zusammensetzungen und nicht für Polyurethanschäume beschrieben.

Kurzbeschreibung der Erfindung

[0007] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Polyurethanschäumzusammensetzungen, die ein flammhemmendes Gemisch enthalten, das folgendes umfasst: (a) einen nichtoligomeren, nichthalogenierten Organophosphor-Flammhemmer, der für die Verwendung in einer Polyurethanschäumzubereitung geeignet ist; und (b) einen oligomeren Organophosphor-Flammhemmer mit einem Phosphorgehalt von nicht weniger als etwa 10 Gew.-% und wenigstens drei phosphoratomhaltigen Einheiten darin.

[0008] Bevorzugte Gemische bestehen unerwarteterweise Leistungsfähigkeitstests mit einem gesenkten Gesamtphosphorgehalt im Vergleich zu dem, der für das Bestehen der Leistungsfähigkeitstests für die einzelnen Komponenten des Gemischs vorhergesagt wird. Diese Gemische sind in manchen Fällen kosteneffektiver als jede der beiden Komponenten des Gemischs.

Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0009] Die nichtoligomeren nichthalogenierten Flammhemmer, die eine wesentliche Komponente der in der vorliegenden Erfindung verwendeten Gemische bilden, sind solche flammhemmenden Additive, die bisher verwendet wurden, um Polyurethanschäumen (sowohl weichen als auch nichtweichen Polyurethanschäumen) flammhemmende Eigenschaft zu verleihen.

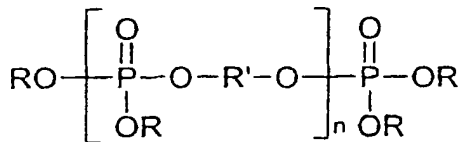
[0010] Eine repräsentative Klasse, die ausgewählt werden kann, umfasst die nichthalogenierten Phosphorsäureester mit der Formel $P(O)(OR)_3$, wobei R in dieser Formel für eine Alkyl-Struktureinheit, die etwa ein bis etwa fünf Kohlenstoffatome enthält, oder für eine Aryl-Struktureinheit steht. Zu den repräsentativen Additiven, die hier eingesetzt werden können, gehören: Triphenylphosphat ("TPP"), propyliertes oder butyliertes TPP ("PTPP" bzw. "BTPP"), Triethylphosphat ("TEP"), Tributylphosphat ("TBP") und dergleichen. Außerdem kann ein nichtmonomeres (aber nichtoligomeres) Phosphat enthaltendes Additiv, d.h. ein Dimer, Trimer, Tetramer oder eine Kombination davon, zur Verwendung hier ausgewählt werden. Vorzugsweise handelt es sich bei einem solchen nichtmonomeren (aber nichtoligomeren) Phosphat um ein Dimer, Trimer oder Gemische davon, wobei die Dimere am meisten bevorzugt sind. Ein Beispiel für ein solches Dimer ist Resorcindiphosphat ("RDP").

[0011] Ein weiterer Typ von Organophosphor-Additiv (a) ist die nichtoligomere Phosphonatspezies, wobei eine der Gruppen -OR in den oben genannten Phosphaten durch die Gruppe -R ersetzt ist. Diese Verbindungen haben die Formel $RP(O)(OR)_2$. Ein Beispiel für ein solches Phosphonat ist Dimethylmethylphosphonat.

[0012] Die Menge eines solchen Additivs (a) in dem Gemisch wird im Bereich von etwa 25% bis etwa 95%, bezogen auf das Gewicht des Gemischs, besonders bevorzugt etwa 40% bis etwa 70%, liegen.

[0013] Die zweite Komponente des Gemischs (b), die gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist ein oligomerer Organophosphor-Flammhemmer mit einem Phosphorgehalt von nicht weniger als etwa 10 Gew.-% und in bevorzugten Ausführungsformen, wenn ein Organophosphat gewünscht wird, wenigstens drei

Phosphorsäureester-Einheiten darin (d.h. wenigstens zwei Phosphorsäureester-Repetiereinheiten und eine Phosphat-Verkappungseinheit). Der Ausdruck "oligomer", wie er in Bezug auf diese Komponente (b) verwendet wird, soll monomere und dimere Spezies nicht mit einschließen, erstreckt sich aber auf Produkte, die (kleinere Mengen) trimere und tetramere Spezies enthalten. Die Menge des Additivs (b) in dem Gemisch liegt in einem Bereich von etwa 5 bis etwa 75 Gew.-% des Gemischs, besonders bevorzugt etwa 30 bis etwa 60 Gew.-%. Ein repräsentatives Additiv dieses Typs ist im US-Patent Nr. 4,382,042 (T.A. Hardy) allgemein beschrieben, wobei die nichthalogenierten Versionen bevorzugt sind (z.B. insbesondere die ethylgruppenhaltige Zusammensetzung). Diese bevorzugten Organophosphat-Oligomere können gebildet werden, indem man Phosphorpentoxid mit dem ausgewählten Trialkylphosphat (z.B. Triethylphosphat) umsetzt, so dass ein Polyphosphorsäureester, der P-O-P-Bindungen enthält, entsteht, der dann mit Epoxid (z.B. Ethylenoxid) unter Bildung des gewünschten Produkts umgesetzt wird. Dieser bevorzugte oligomere Organophosphat-Flammhemmer hat die Formel:



wobei n (das die "Repetier"-Phosphorsäureester-Einheiten bezeichnet) auf Zahlenmittelbasis im Bereich von 2 bis etwa 20, vorzugsweise 2 bis etwa 10, liegen kann und R aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Alkyl, vorzugsweise C₁-C₂₄-Alkyl, besonders bevorzugt C₂-C₁₀-Alkyl, am meisten bevorzugt C₂-C₄-Alkyl, und Hydroxyalkyl, das vorzugsweise 1–24 Kohlenstoffatome und 1–10 Hydroxygruppen, besonders bevorzugt 2–10 Kohlenstoffatome und 1–4 Hydroxygruppen, am meisten bevorzugt 2–4 Kohlenstoffatome, enthält, besteht, und R' Alkylen, vorzugsweise ein C₁-C₂₄-Alkylen, besonders bevorzugt ein C₂-C₁₀-Alkylen, am meisten bevorzugt ein C₂-C₄-Alkylen, ist.

[0014] Besonders bevorzugte oligomere Phosphate zur Verwendung hier umfassen Ethyl- und Ethylengruppen als Alkyl- und Alkylen-Struktureinheiten, haben eine Hydroxyfunktionalität von nicht mehr als etwa 30 mg KOH/g, eine Säurezahl von nicht mehr als etwa 2,5 mg KOH/g und einen Phosphorgehalt, der im Bereich von etwa 15 bis etwa 25 Gew.-% liegt. Sie werden im folgenden als "PEEOP" (oder "Poly(ethylethylenoxy)phosphat") bezeichnet.

[0015] Es wird in der vorliegenden Erfindung in Betracht gezogen, oligomere phosphonathaltige Materialien als Komponente (b) zu verwenden. Sowohl im Wesentlichen reine Phosphonat- als auch Phosphonat/Phosphat-Zusammensetzungen sollen mit eingeschlossen sein. Diese haben dieselbe Struktur, wie sie oben für die oligomeren Phosphatspezies abgebildet sind, außer dass das interne (in eckigen Klammern stehende) RO- auf der linken Seite der Struktur R- sein kann und eine der terminalen -OR-Strukturen auf der rechten Seite der Formel -R sein kann. Ein repräsentatives und kommerziell erhältliches Beispiel für ein Additiv dieses Typs ist Fyrol® 51 von Akzo Nobel Chemicals Inc., das durch ein mehrstufiges Verfahren aus Dimethylmethylphosphonat, Phosphorpentoxid, Ethylenglycol und Ethylenoxid hergestellt wird.

[0016] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird das obige flammhemmende Gemisch in einer Menge von etwa 2 bis etwa 35 Gewichtsteilen des Gemischs pro 100 Gewichtsteile des Polyols in der Zubereitung (Gewichtsprozent bezogen auf Polyol, Polyol%/w/w) zu einer ausgewählten Polyurethan-Schaumzubereitungen gegeben. Der Gewichtsprozentanteil von Phosphor in der endgültigen Polyurethan-Schaumzubereitung liegt vorzugsweise im Bereich von etwa 0,25 Gew.-% bis etwa 3,5 Gew.-%. Der obige Typ des flammhemmenden Gemischs ist besonders gut für die Verwendung in Polyurethan-Weich- und -Hartschäumen geeignet. Es hat sich gezeigt, dass ein Verhältnis von monomerem Additiv:oligomerem Additiv von etwa 1:1 bis etwa 20:1 für die Verwendung in typischen Polyester- oder Polyether-Polyurethan-Weichschäumen hervorragend geeignet ist, da solche Gemische eine unerwartet größere Effizienz des Gemischs im Vergleich zur Summe der einzelnen Komponenten zeigten. Diese Eigenschaft ist besonders attraktiv, da das oligomere Material typischerweise viel teurer ist als das monomere Material, was die Kosteneffizienz des Gemischs besonders günstig macht.

[0017] Die Dichte des Schaumstoffs ist ein wichtiger Faktor. Im Allgemeinen gilt: je höher die Dichte, desto weniger flammhemmendes Additiv ist erforderlich, um den Flammtest zu bestehen. Die Zugabe des gemischten Produkts wird durch diese Regel mehr verstärkt. Zum Beispiel besteht ein Schaumstoff mit einer Dichte von 16 kg·m⁻³ (im folgenden 1,0-Dichte-Schaum genannt, da sein Gewicht 1,0 pound pro foot³ beträgt), der BTPP und einen oligomeren Phosphorsäureester, PEEOP, in einem Gewichtsverhältnis von 1:1 enthält, den TB117-Test, wenn 16 Polyol%/w/w des Gemischs verwendet werden. Wenn dasselbe Gemisch in einem Schaum mit einer Dichte von 28,8 kg·m⁻³ (im folgenden 1,8-Dichte-Schaum genannt) verwendet wird, gewährleistet es, dass der TB117-Test bestanden wird, wenn es in einer Menge von 5 Polyol%/w/w verwendet wird.

[0018] Ein Gemisch von zwei phosphorhaltigen Produkten mit unterschiedlicher Effizienz (gemessen anhand der zum Bestehen eines gegebenen Tests erforderlichen Menge) kann weiter verglichen werden, indem man die zum Bestehen des gegebenen Tests erforderliche Menge des Phosphors analysiert. Für Gemische aus die-

sen beiden Produkten erwartet man, dass die zum Bestehen des Tests erforderliche Menge des Phosphors zwischen die beiden fällt. Wenn für das Gemisch weniger Phosphor erforderlich ist als für jedes der beiden einzelnen Produkte, ist es eindeutig synergistisch und vorteilhaft. Zum Beispiel (aus den Datensätzen 2 und 3) erfordert ein monomeres Flammhemmer (BTPP) 1,36% Phosphor, um den TB117-Test zu bestehen, und ein oligomeres Organophosphat-Flammhemmer erfordert 0,95% Phosphor, um denselben Test zu bestehen. Das Gemisch der beiden Produkte in einem 1:1-Verhältnis erfordert nur eine Menge von 0,69% Phosphor (alles bei einem 1,8-Dichte-Schaum).

[0019] Wie im US-Patent Nr. 3,956,200 offenbart ist, könnten bevorzugte Weichschäume wie folgt hergestellt werden: Der tatsächliche Einbau des neuen flammhemmenden Gemischs bei der Herstellung von Polyurethan-Weichschäumen kann mittels einer Vielzahl von Verfahren erreicht werden; dazu gehört das vorab erfolgende Mischen des Gemischs oder seiner einzelnen Komponenten mit dem Polyolreagens vor der Polymerisationsreaktion, oder das Gemisch oder die beiden einzelnen Komponenten des Gemischs können als getrennte Ströme in den Mischkopf einer Schaummaschine eingeführt werden.

[0020] Als Beispiele für organische Polyisocyanate, die zur Herstellung der Polyurethanschäume eingesetzt werden können, seien folgende genannt: Toluol-2,4-diisocyanat, Toluol-2,6-diisocyanat, 4-Methoxy-1,3-phenylendiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, 4-Chlor-1,3-phenylendiisocyanat, 4-Isopropyl-1,3-phenylendiisocyanat, 4-Ethoxy-1,3-phenylendiisocyanat, 2,4-Diisocyanatdiphenylether, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diisocyanatodiphenylmethan, Mesitylendiisocyanat, Durylendiisocyanat, 4,4'-Methylenbis(phenylisocyanat), Benzidindiisocyanat, o-Nitrobenzidindiisocyanat, 4,4'-Diisocyanatodibenzyl, 3,3'-Bitolylen-4,4'-diisocyanat, 1,5-Naphthalindiisocyanat, Tetramethylenendiisocyanat, Hexamethylenendiisocyanat, Decamethylenendiisocyanat, Toluol-2,4,6-triisocyanat, Tritolylmethantriisocyanat, 2,4,4'-Triisocyanatodiphenylether, das Reaktionsprodukt von Toluoldiisocyanat mit Trimethylolpropan und das Reaktionsprodukt von Toluoldiisocyanat mit 1,2,6-Hexantriol.

[0021] Alternativ dazu können als Polyisocyanat auch Prepolymere verwendet werden, die durch Umsetzen von einem oder mehreren der obigen Polyisocyanate mit einer Polyhydroxyverbindung, wie einem Polyester mit terminalen Hydroxygruppen, einem mehrwertigen Alkohol, Glyceriden oder hydroxyhaltigen Glyceriden usw., hergestellt werden. Die Prepolymere sollten terminale Isocyanatgruppen haben. Um ihre Gegenwart zu gewährleisten, ist es bei der Bildung des Prepolymers häufig wünschenswert, einen Überschuss von 5% oder mehr des Polyisocyanats einzusetzen. Typische Beispiele für solche Prepolymere, die Isocyanat-Endgruppen aufweisen, sind solche, die aus Toluoldiisocyanat und Polyhydroxyverbindungen gebildet werden. In den meisten Fällen wird bei der Herstellung dieser Prepolymere ein Gemisch von 80% des 2,4-Isomers und 20% des 2,6-Isomers von Toluoldiisocyanat eingesetzt. Es können also die Prepolymere verwendet werden, die aus der Reaktion zwischen Toluoldiisocyanat und Ricinusöl, geblasenem Tungöl, geblasenem Leinsaatöl oder geblasenem Sojaöl und von Toluoldiisocyanat und dem Polyester von Ethylenglycol, Propylenglycol und Adipinsäure resultieren.

[0022] Beispiele für geeignete Polyole sind Polyethylenglycole, Polypropylenglycole, Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Propylenglycol, Dipropylenglycol, Tripropylenglycol, 1,4-Butandiol, Thiodiglycol, Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Ethertriole aus Glycerin und Propylenoxid, etherhaltige Trioole aus 1,2,6-Hexantriol und Propylenoxid, Sorbit-Propylenoxid-Addukte, Pentaerythrit-Propylenoxid-Addukte, Trimethylolphenol, oxypropylierte Saccharose, Triethanolamin, Pentaerythrit, Diethanolamin, Ricinusöl, geblasenes Leinsaatöl, geblasenes Sojaöl, N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)ethylendiamin, N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)ethylendiamin, gemischtes Ethylenglycol-Propylenglycol-Adipat-Harz, Polyethylenadipatphthalat und Polyneopentylensebacat.

[0023] Bei der Herstellung der geschäumten Polyurethane können beliebige der herkömmlichen basischen Katalysatoren verwendet werden, zum Beispiel N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, 1,2,4-Trimethylpiperazin, Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin und andere Trialkylamine, das Veresterungsprodukt von Adipinsäure und Diethylethanolamin, Triethylamincitrat, 3-Morpholinopropionamid, 1,4-Bis(2-hydroxypropyl)-2-methylpiperazin, 2-Diethylaminoacetamid, 3-Diethylaminopropionamid, Diethylethanolamin, Triethylendiamin, N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)ethylendiamin, N,N'-Dimethylpiperazin, N,N-Dimethylhexahydroanilin, Tribenzylamin und Natriumphenolat. Ebenfalls anwendbar sind Zinnverbindungen, z.B. Kohlenwasserstoffzinnacylate, wie Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndioctoat, Tributylzinndimonoaurat, Dimethylzinndiacetat, Dioctylzinndiacetat, Dilaurylzinndiacetat, Dibutylzinmaleat und Alkylzinnalkoxide, z.B. Dibutylzinndiethoxid, Dibutylzinndimethoxid, Diethylzinndibutoxid sowie andere Zinnverbindungen, z.B. Octylzinnensäure, Trimethylzinnhydroxid, Trimethylzinnchlorid, Triphenylzinnhydrid, Triallylzinnchlorid, Tributylzinnfluorid, Dibutylzinndibromid, Bis(carboethoxymethyl)zinndiiodid, Tributylzinnchlorid, Trioctylzinnacetat, Butylzinntrichlorid oder Octylzinntris(thiobutoxid), Dimethylzinnnoxid, Dibutylzinnnoxid, Dioctylzinnnoxid, Diphenylzinnnoxid, Zinn(II)octoat und Zinn(II)oleat.

[0024] Herkömmliche Tenside können in einer Menge von 1 Gew.-% oder weniger, z.B. 0,2 Gew.-%, der Zusammensetzung hinzugefügt werden. Die bevorzugten Tenside sind Silikone, z.B. Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 3 bis 100 mPa·s (Centistokes), Triethoxydimethylpolysiloxan, Molekulargewicht 850, copolymerisiert mit einem Dimethoxypropylenglycol mit einem Molekulargewicht von 750.

[0025] Die Schäumungsreaktion kann durchgeführt werden, indem man vor oder gleichzeitig mit der Zugabe des Polyisocyanats Wasser zu dem Polyol gibt. Alternativ dazu können Schäume auch unter Verwendung eines Treibmittels hergestellt werden. Diese nehmen gewöhnlich die Form eines verflüssigten halogensubstituierten Alkans an, zum Beispiel Methylenchlorid. Besonders bevorzugt sind solche halogensubstituierten Alkane, die wenigstens ein Fluoratom in ihren Molekülen aufweisen, wie Dichlordifluormethan, Dichlormonofluormethan, Chlordifluormethan und Dichlortetrafluorethan. Wenn diese Treibmittel verwendet werden, werden sie gleichmäßig entweder in dem Polyolreaktant oder in dem Polyisocyanatreaktant verteilt, woraufhin die Reaktanten gemischt werden, wobei man die Temperatur des Gemischs während der darauffolgenden Reaktion über den Siedepunkt des verflüssigten Gases hinaus steigen lässt, so dass ein poröses Polyurethan entsteht. Es sei auch angemerkt, dass die Schaumbildung auch beeinflusst werden kann, indem man die Verwendung eines Treibmittels mit der Zugabe von Wasser zu dem Polyol kombiniert.

[0026] Die flammhemmenden Polyurethanschäume, die aus dem Verfahren dieser Erfindung resultieren, können in allen oben erwähnten Endanwendungen für solche Schaumstoffe verwendet werden, und insbesondere in solchen Anwendungen, bei denen sie aufgrund ihrer flammhemmenden Eigenschaften besonders nützlich sind, zum Beispiel als Isolationsmaterialien für den Gebäudebau.

[0027] Das flammhemmende Gemisch gemäß der Erfindung kann jedoch auch in einer Weise, die in der Technik bekannt ist, in nichtweichen Polyurethanschäumen verwendet werden.

[0028] Die obige Erfindung wird weiterhin anhand der folgenden Beispiele und Datensätze erläutert.

Beispiele

[0029] Die in den Datensätzen folgenden Flammhemmungs-Testdaten wurden unter Verwendung eines typischen Polyether-Polyurethan-Weichschaums erzeugt, der bei nominellen Dichten von 16, 24 und 28,8 kg·m⁻³ (1,0-, 1,5- bzw. 1,8-Dichte-Schaum) getestet wurde. Die zur Bildung des Schaumstoffs verwendete Zubereitung wurde unter Verwendung eines Polyetherpolyols mit einer Hydroxylzahl von 56, einem Wassergehalt von 3,55% bis 5,6%, einem Amingehalt von etwa 0,25% und einem NCO-Index von 110 hergestellt.

[0030] Die folgenden Standardtests wurden eingesetzt:

TB117, veröffentlicht vom State of California Department of Consumer Affairs, Bureau of Home Furnishings and Thermal Insulation, 3485 Orange Grove Avenue, North Highlands, CA 95660-5595, Technical Bulletin No. 117, REQUIREMENTS, TEST PROCEDURE AND APPARATUS FOR TESTING THE FLAME RETARDANCE OF RESILIENT FILLING MATERIALS USED IN UPHOLSTERED FURNITURE, Januar 1980 (Cal-117-Test), und MVSS 302, veröffentlicht von der General Motors Corporation, Fisher Body Division, Material Development & Testing Laboratory, Testverfahren 302, einschließlich TM 32-10 ACCELERATED AGING (FLAMMABILITÄT), Juli 1983, und TM 32-12 FLAMMABILITY OF INTERIOR TRIM MATERIALS, Januar 1979, wie auch erwähnt in 49 CFR 547.302, Flammability of interior materials (1984) (MVSS-302-Test). Eine kurze Beschreibung der Tests lautet wie folgt:

A. TB-117-A-Test: Dieser Test ist ein vertikaler Test im kleinen Maßstab mit einer Zündzeit von zwölf Sekunden. Die Probengröße betrug 30,5 × 7,6 × 1,3 cm (12" × 3 × ½"). Die Zündquelle wurde nach zwölf Sekunden entfernt. Eine zweite Uhr wird gestartet, wenn die Probe weiterbrennt. Zu den Kriterien zum Durchfallen gehörten: eine Probe, die ein individuelles Brennen von acht inch oder ein mittleres Brennen von sechs inch überschritt. Die Zeitkriterien erforderten, dass eine individuelle Probe keine individuelle Nachflamme oder Nachglühen, die bzw. das zehn Sekunden überschritt, oder eine mittlere Nachflamme oder Nachglühen, die bzw. das fünf Sekunden überschritt, zeigte.

B. TB-117-D-Test: Dieser Test ist ein Schweltest, bei dem eine Zigarette unter einer Baumwolltuch-Abdeckung als Zündquelle verwendet wird. Die Schaumprobe wurde mit einem Standard-Samt-Baumwolltuch bedeckt und in einem kleinen Holzrahmen platziert, so dass das Modell eines Stuhls entstand. Die Rückseite der Probe maß 20,3 × 17,8 × 5,1 cm (8" × 7" × 2"), und der Sitz maß 20,3 × 10,2 × 5,1 cm (8" × 4" × 2"). Die Probe wurde vor dem Testen vorgewogen und wurde erneut gewogen, nachdem der Test zu Ende war. Wenn der Schaumstoff mehr als 20% seines Gewichts verlor, wurde dies als Versagen eingestuft.

C. MVSS.302-Test: Dieser Test ist ein horizontaler Flammentest, der als Richtlinie für Automobilhersteller verwendet wird. Die Probengröße betrug 35,6 × 10,2 × 1,3 cm (14" × 4" × ½"). Es gibt eine Linie 3,8 cm (1½") vom Zündpunkt entfernt. Eine Flamme wurde fünfzehn Sekunden lang gezündet. Dann wurde die Zündquelle ausgeschaltet, und die Probe wurde bewertet. Eine Bewertung "DNI" zeigt an, dass die Probe die Verbrennung nicht unterhielt ("nicht zündete"). Eine Bewertung "SE" zeigt an, dass die Probe zündete, aber nicht bis zur Zeitzone brannte, welche ein Punkt ist, der von der Markierung bei 3,8 cm (1½") startet und bis zur Linie bei 8,9 cm (3½") reicht. Eine Bewertung "SENB" zeigt an, dass die Probe über die Linie bei 3,8 cm (1½") hinaus brannte, aber vor der Markierung bei 8,9 cm (3½") gelöscht wurde. Eine Bewertung "SE/B" zeigt an, dass eine Probe über die Markierung bei 8,9 cm (3½") hinaus brannte, aber vor dem Endpunkt gelöscht wurde. Dann wurde eine Geschwindigkeit in Inch pro Minute berechnet. Die Brenngeschwindigkeit zeigt an, dass eine Probe über die Markierung bei 8,9 cm (3½") hinaus brannte. Eine Angabe einer Brenngeschwindigkeit oder einer

SE/B-Bewertung von mehr als 10,2 cm/min (4,0 in/min) zeigt ein Versagen im Einklang mit diesem Test an. Für diese Untersuchung war eine Mindestleistung von SENBR erforderlich.

[0031] In den TB-117- und MVSS-302-Tests wurden mehrere flammhemmende Additive in einer Vielzahl von Schäumen entweder allein oder in Kombination verwendet, wie es unten näher beschrieben ist. Dies waren: Triphenylphosphat ("TPP"), das unter dem Warenzeichen Phosflex® TPP von Akzo Nobel Chemicals Inc. erhältlich ist, butyliertes Triphenylphosphat ("BTPP"), das unter dem Warenzeichen Phosflex® 71B von Akzo Nobel Chemicals Inc. erhältlich ist, ein Poly(ethylethyleneoxy)phosphat ("PEEOP") der Art, die in der gleichzeitig anhängigen US-Anmeldung Serial No. 08/677,283 beschrieben ist, mit einem Molekulargewicht von etwa 915 (Zahlenmittel)/1505 (Gewichtsmittel), einer typischen Hydroxylzahl von unter etwa 5 und ein Gemisch von 50 Gew.-% Phosflex® 71B und 50 Gew.-% PEEOP, das im folgenden in einigen der folgenden Datensätze als "Gemisch" bezeichnet ist.

Datensatz 1

[0032] Die folgenden Daten zeigen, dass die relative Leistungsfähigkeit von flammhemmenden Additiven mit der Schaumdichte sowie mit dem verwendeten Testverfahren variiert. Die beschriebenen Gemische ergeben bei einigen dieser Kombinationen einen unerwarteten Synergismus (wenn die Dichte zunimmt, ist im Allgemeinen weniger flammhemmendes Additiv erforderlich, um einen speziellen Test zu bestehen):

Zum Bestehen erforderliche FR-Niveaus* (Datensatz 1)

Testverfahren	TB-117	TB-117	TB-117	MVSS 302	MVSS 302	MVSS 302
Schaumdichte	1,0	1,5	1,8	1,0 SENBR	1,5 SENBR	1,8 SENBR
BTPP	17		16	17		14
PEEOP	7	5	5	7	5	4
BTPP:PEEOP 1:1	16	10	5	15	8	5
RDP/PEEOP (1:1)		8	5		8	5
Phosflex 4**: PEEOP (1:1)		12	7		5	5
Phosflex 31 Mar- ke***/PEEOP 1:1		9	7		7	4
TPP/PEEOP 1:1		12	7		8	4

* in Polyol%w/w

** Der Flammhemmer Phosflex 4 ist Tributylphosphat

*** Der Flammhemmer Phosflex 31 ist propyliertes Triphenylphosphat

Verhältnisse sind Gewichtsverhältnisse

Datensatz 2

[0033] Die folgenden Daten zeigen die benötigten Polyol%w/w des Flammhemmers (Gemischs), um den MVSS-302-Test und die TB-117-Tests bei einem 1,5-Dichte-Schaum tatsächlich zu bestehen, sowie den Phosphorgehalt in solchen Schäumen:

Flammhemmer	%P	TB117 (Polyol%/w/w)	%P zum Bestehen im Schaum	MVSS 302 (Polyol%/w/w)	%P zum Bestehen im Schaum
BTPP	8,5	26	2,2	28	2,4
BTPP/PEEOP*	13,8	10	1,38	8	1,10
Phosflex 31P/PEEOP*	13,5	9	1,21	7	0,95
TPP/PEEOP*	14,3	12	1,72	8	1,14
Phosflex 4/PEEOP*	15,4	12	1,85	5	0,77
RDP/PEEOP*	15	8	1,2	8	1,2
PEEOP	19	5	0,95	5	0,95

Alle Tests wurden mit 1,5-Dichte-Schaum durchgeführt

* = alle in einem Gewichtsverhältnis von 1:1

[0034] Die folgenden zusätzlichen Daten wurden erhalten:

Probe ID	Gesamt-% P zum Bestehen von TB117	Gesamt-% P zum Bestehen von MVSS302	Dichte, kg·m ⁻³ (lb/ft ³)	Luftströmung dm ³ /s (ft ³ /min)
BTPP (geschätzt)	2,2	2,4	24,0 (1,5)	2,36 (5,0)
Gemisch 1:1	1,38	1,1	23,8 (1,49)	2,45 (5,2)
PEEOP (rein)	0,95	0,95	24,2 (1,51)	2,45 (5,2)

[0035] Aus einer Analyse aller obigen Daten können mehrere Schlussfolgerungen gezogen werden: Allgemein gesagt, reduziert eine Zunahme der Dichte des Schaums die notwendige Menge des Flammhemmers zum Bestehen eines speziellen Flammhemmtests.

[0036] Es gibt einen klaren Vorteil beim Mischen des Materials der Marke Phosflex® 71B mit dem PEEOP-Additiv in einem 1,8-Dichte-Schaum, da das BTPP/PEEOP-Additiv den TB-117- und den MVSS-302-Test mit 5 Teilen besteht.

Datensatz 3

[0037] Die folgenden Daten zeigen die benötigten pph des Flammhemmers (PEEOP und/oder BTPP), um den MVSS-302-Test und die TB-117-Tests bei einem 1,8-Dichte-Schaum tatsächlich zu bestehen, sowie die theoretische, vorhergesagte Menge.

Flammhemmer	MVSS 302	theoretisch	TB 117	theoretisch
100% BTPP	14	14	16	16,0
1 BTPP : 1 PEEOP	5	9	5	10,5
100% PEEOP	4	4	5	5,0

[0038] Die folgenden zusätzlichen Daten wurden erhalten:

Probe ID	Gesamt-% P zum Bestehen von TB117	Gesamt-% P zum Bestehen von MVSS302	Dichte, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (lb/ft^3)	Luftströmung dm^3/s (ft^3/min)
BTPP (rein)	1,36	1,19	29,2 (1,82)	1,98 (4,2)
Gemisch 1:1	0,69	0,69	28,7 (1,79)	1,93 (4,1)
PEEOP (rein)	0,95	0,76	29,6 (1,85)	2,83 (6,0)

[0039] Für 1,5- und 1,8-Dichte-Schaumstoff zeigten Gemische (1:1 Gewichtsverhältnis) der BTPP:PEEOP-Additive eine Verbesserung gegenüber der Verwendung von reinem BTPP. Die Gemische bestanden den TB-117-Test im 1,8-Dichte-Schaum mit 5 Polyol%/w/w, während das reine BTPP-Material mit 16 Polyol%/w/w bestand. Während das Gemisch nur 50% der PEEOP-Komponente enthielt, ist es fast so effizient wie reines PEEOP (bei einem 1,8-Dichte-Schaum 5 Polyol%/w/w benötigt und bei einem 1,5-Dichte-Schaum 10 Polyol%/w/w benötigt), wäre jedoch aufgrund der Menge des billigeren BTPP-Materials viel billiger herzustellen.

[0040] Das 1:1-Verhältnis von BTPP:PEEOP in einem 1,8-Dichte-Schaum ist von besonderem Interesse. Das Gemisch mit dem 1:1-Verhältnis zeigt einen Vorteil (bestanden: 5 Polyol%/w/w in MVSS-302-Test) gegenüber der Verwendung des reinen BTPP-Materials (bestanden: 14 Polyol%/w/w). Es ist auch vorteilhaft, das Material mit dem 1:1-Verhältnis in 1,5-Dichte-Schaum zu verwenden. Die BTPP-haltige Probe besteht bei etwa 15–16 Polyol%/w/w, während das BTPP:PEEOP-Gemisch mit dem 1:1-Verhältnis mit 8 Polyol%/w/w besteht.

Datensatz 4

[0041] Dieser Datensatz veranschaulicht die Flammbarkeits-effizienz anderer Monomere und eines Dimers, das in einem Gewichtsverhältnis von 1:1 mit PEEOP-Flammhemmern gemischt ist, in einem 1,8-Dichte-Schaum:

Flammhemmer	%P	TB117 (Polyol%/w/w)	%P zum Bestehen im Schaum	MVSS 302 (Polyol%/w/w)	%P zum Bestehen im Schaum
BTPP	8,5	16	1,36	14	1,19
BTPP/PEEOP	13,8	5	0,69	5	0,69
Phosflex 31P/PEEOP	13,5	7	0,94	4	0,54
TPP/PEEOP	14,3	7	1,00	4	0,57
Phosflex 4/PEEOP	15,4	7	1,08	5	0,77
PEEOP	19	5	0,95	4	0,76
RDP/PEEOP	15	5	0,75	5	0,75

[0042] Die obigen Beispiele veranschaulichen lediglich bestimmte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung und sollten aus diesem Grund nicht als einschränkend angesehen werden. Der beehrte Schutzzumfang ist in den folgenden Ansprüchen dargelegt.

Patentansprüche

1. Polyurethanschaum, der eine zur Flammhemmung effektive Menge eines flammhemmenden Gemischs enthält, umfassend: (a) einen nichtoligomeren, nichthalogenierten Organophosphor-Flammhemmer, der für

die Verwendung in einer Polyurethanschaumzubereitung geeignet ist; und (b) einen oligomeren Organophosphor-Flammhemmer mit einem Phosphorgehalt von nicht weniger als etwa 10 Gew.-% und wenigstens drei phosphoratomhaltigen Einheiten darin.

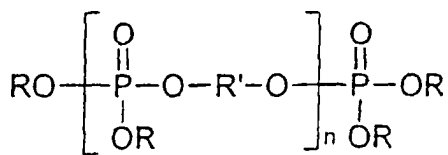
2. Schaumstoff gemäß Anspruch 1, wobei der Flammhemmer (a) in dem Gemisch ein nichthalogenierten Phosphorsäureester ist, der Alkylgruppen enthält.

3. Schaumstoff gemäß Anspruch 1, wobei der Flammhemmer (a) in dem Gemisch ein nichthalogenierten Phosphorsäureester ist, der Arylgruppen enthält.

4. Schaumstoff gemäß Anspruch 1, wobei der Flammhemmer (a) in dem Gemisch eine nichthalogeniertes Phosphonat enthaltende Zusammensetzung ist.

5. Schaumstoff gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Flammhemmer (a) in dem Gemisch in einer Menge von etwa 25 bis etwa 95 Gew.-% des Gemischs vorhanden ist.

6. Schaumstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der oligomere Organophosphor-Flammhemmer aus der Gruppe der Verbindungen ausgewählt ist, die durch die Formel



dargestellt werden, wobei n, auf einer zahlengemittelten Basis, im Bereich von 2 bis etwa 20 liegen kann, R aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Alkyl und Hydroxyalkyl besteht, und R' Alkylen ist.

7. Schaumstoff gemäß Anspruch 6, wobei R Ethyl ist und R' Ethylen ist.

8. Verwendung eines flammhemmenden Gemischs, das folgendes umfasst: (a) einen nichtoligomeren, nichthalogenierten Organophosphor-Flammhemmer, der für die Verwendung in einer Polyurethanschaumzubereitung geeignet ist; und (b) einen oligomeren Organophosphor-Flammhemmer mit einem Phosphorgehalt von nicht weniger als etwa 10 Gew.-% und wenigstens drei phosphoratomhaltigen Einheiten darin, bei der Herstellung von Polyurethanschäumen zur Verstärkung der flammhemmenden Eigenschaft des resultierenden Schaumstoffs.

9. Verwendung gemäß Anspruch 8, wobei das Gemisch im Wesentlichen aus den Komponenten (a) und (b) besteht.

10. Verwendung gemäß Anspruch 8 oder 9, wobei die Menge des Gemischs, die zur Herstellung von flammhemmendem Polyurethanschaum verwendet wird, 2–35 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gewicht des Polyols, das zur Herstellung des Schaumstoffs verwendet wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen