



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년05월14일
(11) 등록번호 10-0897225
(24) 등록일자 2009년05월06일

(51) Int. Cl.

C07F 9/6564 (2006.01) C07F 9/6571 (2006.01)
C07F 9/6574 (2006.01) C09K 21/12 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7003272(분할)
(22) 출원일자 2008년02월11일
 심사청구일자 2008년02월11일
 번역문제출일자 2008년02월11일
(65) 공개번호 10-2008-0019070
(43) 공개일자 2008년02월29일
(62) 원출원 특허 10-2005-7022782
 원출원일자 2005년11월29일
 심사청구일자 2005년11월29일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/007839
 국제출원일자 2004년06월04일
(87) 국제공개번호 WO 2004/108736
 국제공개일자 2004년12월16일

(30) 우선권주장

JP-P-2003-00164437 2003년06월09일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

US3042699 B1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 9 항

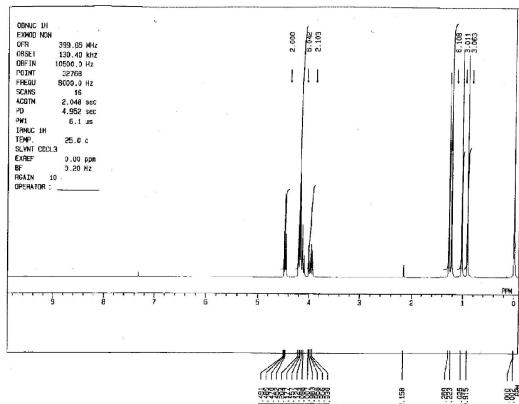
심사관 : 강영진

(54) 포스페이트-포스포네이트 결합을 지닌 유기인 화합물 및 각각 이를 포함한 난연성 폴리에스테르 섬유 및 난연성 폴리우레탄 수지 조성물

(57) 요 약

낮은 휘발성이고 높은 인 함량을 지니고, 재료로서 사용시 제품의 다양한 성질 상에 악영향을 나타내지 않는 포스페이트-포스포네이트 화합물. 이는 염소 또는 브롬을 포함한 어떠한 할로겐 원자도 포함되지 않아 재활용 적 합성의 관점에서 환경적 부담이 감소된다. 인 화합물은 1분자 내에 포스페이트-포스포네이트 결합을 포함하고 특정 환구조를 지닌다. 이로 인해 화합물은 우수한 난연성을 지닌다. 폴리우레탄 또는 폴리에스테르에 대해 난연제로서의 포스페이트-포스포네이트 화합물의 첨가는 만족스러운 가소성 및 난연성을 제공한다. 난연제는 특히 폴리우레탄폼, 폴리에스테르폼의 물성 상에 악영향이 감소된다.

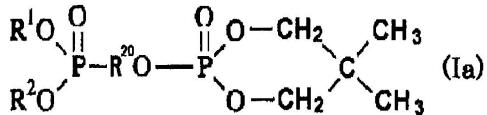
대 표 도



특허청구의 범위

청구항 1

폴리우레탄 수지의 난연화에 사용되는 하기 일반식(I a)로 표시되는 화합물로 형성된 난연제

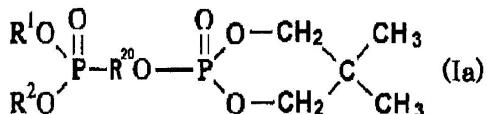


상기 식에서

R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 동일하거나 상이한 탄소수 4의 직쇄 또는 측쇄 알킬 그룹이고, R^{20} 은 $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 또는 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 에서 선택된 연결 그룹이다.

청구항 2

(a) 난연제, (b) 폴리올 성분 및 (c) 폴리이소시아네이트 성분을 포함한 난연성 폴리우레탄 수지 조성물에 있어서, 상기 난연제는 하기 식(I a)로 표시됨을 특징으로 하는 난연성 폴리우레탄 수지 조성물



상기 식에서

R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 동일하거나 상이한 탄소수 4의 직쇄 또는 측쇄 알킬 그룹이고, R^{20} 은 $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 또는 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 에서 선택된 연결 그룹이다.

청구항 3

제 2항에 있어서, (d) 촉매, (e) 실리콘폼 안정화제 및 (f) 발포제를 더욱 포함함을 특징으로 하는 조성물

청구항 4

제 2항에 있어서, 상기 폴리올 성분은 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올 및 폴리머 폴리올로 구성된 군으로부터 선택됨을 특징으로 하는 조성물

청구항 5

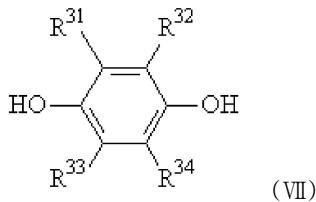
제 2항에 있어서, 상기 폴리이소시아네이트 성분은 토릴렌 디이소시아네이트(TDI) 및 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트(MDI)로 구성된 군으로부터 선택됨을 특징으로 하는 조성물

청구항 6

제 2항에 있어서, 상기 난연제 함량은 폴리올 성분의 100 중량부에 대해 0.1~60 중량부임을 특징으로 하는 조성물

청구항 7

제 2항에 있어서, 산화방지제로서 (g) 하기 식(VII)에 나타난 하이드로퀴논 화합물 및/또는 3가 유기인 화합물을 더욱 포함함을 특징으로 하는 조성물:



(식에서 R³¹, R³², R³³ 및 R³⁴는 각각 수소 원자 또는 C₁₋₁₄ 알킬기임)

청구항 8

제 2항에 따른 조성물을 성형함으로서 수득된 성형 제품

청구항 9

제 2항에 따른 조성물을 발포하는 단계를 포함한 난연성 폴리우레탄품의 성형 방법

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

- <1> 본 발명은 1 분자 내에 포스페이트-포스포네이트 결합을 지닌 신규한 인화합물에 관한 것이다. 여기에 사용된 "포스페이트-포스포네이트 결합"이라는 용어는 알킬렌으로 형성된 결합기에 의해 제공되는 인원자와 또 다른 인원자 사이의 결합을 나타내고, 이는 하나 이상의 치환기 및 산소 원자를 지닌다.
- <2> 이러한 화합물은 난연제, 특히 수지 재료의 난연제로서 유용하다.
- <3> 본 발명의 또 다른 관점에서 본 발명은 난연제로서 1 분자 내에 포스페이트-포스포네이트 결합을 지닌 유기인화합물을 포함하고 난연성, 내열성 및 가수분해 저항성이 우수한 난연성 폴리에스테르 섬유에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 본 발명은 인화합물에 의해 난연성이 되고 따라서 섬유의 다양한 성질에 대해 악영향을 덜 미치고 할로겐을 포함하지 않고 세척에 내구성이 난연성 폴리에스테르에 관한 것이다.
- <4> 본 발명의 또 다른 관점에서 본 발명은 난연성 폴리우레탄 수지 조성물에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 난연제로서 1 분자 내 포스페이트-포스포네이트 결합을 지닌 특정 유기인화합물을 포함하고 난연성, 내열성 및 휘발 저항성이 우수한 난연성 폴리우레탄 수지에 관한 것이다.

배경기술

- <5> 인화합물은 일반적으로 다기능성 화합물로서 다양한 분야에 사용되고, 다양한 형태의 인화합물이 개발되었다. 이들 기능 중에 인화합물은 난연제로서 유용하다고 통상적으로 알려져 있다. 인화합물은 예를 들어 폴리카보네이트, ABS 수지 및 PEE를 포함한 열가소성 수지; 폴리우레탄 수지, 에폭시 수지 및 폐놀 수지를 포함한 열경화성 수지; 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트를 포함한 폴리에스테르의 수지 또는 섬유와 같은 광범위한 수지에 대해 난연제로서 사용될 수 있다.
- <6> 인화합물의 난연성은 일반적으로 그의 인함량에 따라 달라진다. 인화합물이 난연성의 의도된 수준을 제공하기에 충분한 양으로 수지에 사용되는 경우 수지의 물성이 유의적으로 저하된다. 따라서 적은 양의 인화합물로 충분한 수준의 난연성을 제공하기 위해 높은 인함량을 지닌 인화합물이 바람직하다.
- <7> 또한 수지용 난연제는 수지를 반죽하거나 성형하기 위해 매우 높은 온도에 노출된다. 따라서 고온에서 높은 안정성을 지닌 인화합물이 바람직하다.
- <8> 상기 논의된 수지 및 섬유 재료 중 폴리에스테르 섬유는 그의 우수한 역동적 특성 및 가공 용이성으로 인해 옷감, 인테리어 제품, 충전 면, 부직포 및 산업적 이용을 위한 재료를 포함한 다양한 분야에 사용된다. 성냥, 담배에 의한 화재 손실을 최소화하기 위해 호텔, 병원, 극장의 인테리어 장식으로 사용되는 폴리에스테르 섬유 제품은 소방법에 의해 엄격히 제한된다. 최근 일반 대중의 재난 예방의 인식이 증가함에 따라 매우 안전하고 편안한 주거 환경을 창출하기 위해 난연성 폴리에스테르 섬유 제품의 개발이 바람직하다.

- <9> 인 화합물의 난연성은 일반적으로 그의 인 함량에 따라 달라진다. 즉, 일반적으로 인 함량이 높을수록 난연성이 높다. 이러한 일반적인 원리는 난연성 폴리에스테르 섬유에서는 항상 그러한 것은 아니다.
- <10> 예를 들어 높은 인 함량을 지닌 인 화합물이 사용되더라도 난연성 폴리에스테르 섬유는 섬유 내로 깊이 관통하지 않고 섬유의 표면에 단지 부착된 인 화합물을 지닌다. 인 화합물이 세척에 의해 섬유로부터 용이하게 분리되기 때문에 이러한 상태의 난연성 섬유로 생산된 옷감은 의도된 수준의 난연성이 지속적으로 제공되지 않는다.
- <11> 반대로, 인 화합물이 폴리에스테르 섬유 내로 충분히 관통하고 폴리에스테르 섬유에 물리적으로 강하게 부착되면 낮은 인 함량을 지닌 인 화합물도 의도된 수준의 난연성을 제공할 수 있다.
- <12> 따라서 폴리에스테르 섬유의 기술 분야에서 바람직한 인 화합물은 충분한 수준의 난연성을 제공하도록 인 화합물의 양이 감소될 수 있는 높은 인 함량을 지닌다.
- <13> 폴리우레탄 수지는 낮은 비용, 경량 및 성형 용이성으로 인해 자동차 실내 장식품, 가구, 전기 장치의 재료 및 건축 재료를 포함한 일상적 생활을 위한 다양한 분야의 제품에 주로 사용된다. 폴리우레탄 수지는 대부분 폴리우레탄폼으로 사용된다. 그러나 중합 유기 화합물인 폴리우레탄 수지는 가연성이고 발화되면 제어 불가능한 연소를 야기한다. 생활 환경에서 야기된 화재는 사람의 생명에 영향을 미치는 재난으로 이끈다. 이러한 관점에서 폴리우레탄폼 생산 산업은 발포체 내에 난연 기술을 도입함으로서 화재를 방지하고자 노력하였다. 현재 자동차 실내 장식품, 가구 및 전기 장치의 재료를 포함한 폴리우레탄폼으로 형성된 제품의 일부는 법적으로 난연성을 요구한다. 이러한 법적 규제는 예를 들어 전기 제품의 UL Standards 및 미국 자동차의 FMVSS-302에 의해 제공된다.
- <14> 일반적으로 폴리우레탄 수지는 폴리우레탄 수지의 발포(foaming)시 난연제를 첨가함으로서 난연성이 될 수 있다. 난연제가 의도된 수준의 난연성을 제공하기에 충분한 양으로 폴리우레탄 수지에 첨가되는 경우 폴리우레탄 수지의 물성은 유의적으로 저하된다. 따라서 적은 양의 인 화합물로 충분한 수준의 난연성을 제공하기 위해 높은 인 함량을 지닌 인 화합물이 바람직하다. 그러나 높은 인 함량을 지닌 인 화합물의 사용은 폴리우레탄 수지 조성물에 요구되는 높은 난연성 또는 다양한 물성을 항상 보증하지는 않는다.
- <15> 최근 사용되는 난연제의 형태는 숯을 형성하는 연소 시간에 난연성이 되는 물질로 발포되고 탄화되고, 따라서 산소를 차단하고 난연 효과를 제공한다. 난연제의 이러한 성질은 인토멘센트(intomensent)로 표기된다. 본 효과는 인 함량에 의해서만 제어되는 것이 아니라 종종 난연제의 문자 구조에 따라 달라진다. 난연제가 인 함량 및 문자 구조에 대한 요구된 조건을 달성한 경우 높은 수준의 난연성을 지닌 폴리우레탄폼이 상승효과에 의해 제공될 수 있다. 폴리우레탄 발포시 발포 규모가 증가함에 따라 내부적으로 축적된 열 온도가 증가된다. 따라서 이러한 고온에서 높은 열 안정성을 지닌 인 화합물이 바람직하다.
- <16> 인 화합물은 예를 들어 포스페이트, 포스포네이트, 포스피네이트, 포스파이트, 포스포나이트, 포스피나이트, 포스핀 산화물 및 포스핀으로 구조에 따라 개략적으로 분류된다. 또한 1 문자 내 다수의 다른 형태의 결합을 지닌 인 화합물도 있다. 포스페이트-포스포네이트 화합물은 그의 하나의 예이다. 더욱 상세하게는, 포스페이트-포스포네이트 화합물의 알려진 예는 문자 내 염소, 브롬과 같은 할로겐 원자를 포함한 포스페이트-포스포네이트 화합물, 문자 내 알코올성 수산기를 포함한 포스페이트-포스포네이트 화합물, 에틸기와 같은 짧은 알킬기를 포함한 포스페이트-포스포네이트 화합물을 포함한다.
- <17> 이들 포스페이트-포스포네이트 화합물은 예를 들어 하기 문헌 내에 기술되어 있다:
- <18> 일본공개공보 제2000-328450호(페이지 2~6);
- <19> 일본공개공보 제57-137377호(페이지 1~10);
- <20> 미국특허 제4,697,030호(페이지 2~9);
- <21> Zhurnal Obshchei Khimii (1097), 57(12), 2793-4; 및
- <22> 미국특허 제3,060,008호(페이지 1~3).
- <23> 예를 들어 일본공개공보 제2000-328450호는 메타-형태 방향성 폴리아미드 섬유를 난연화하기 위해 할로겐 원자를 포함한 포스페이트-포스포네이트 화합물을 사용한 기술을 개시하였다. 일본공개공보 제57-137377호는 섬유를 난연화하기 위해 헥사브로모사이클로도데칸과 같은 할로겐 원자를 포함한 화합물을 사용하는 기술을 개시하

였다.

<24> 그러나 할로겐을 포함한 이를 화합물은 센유가 예를 들어 연소될 때 난연제로 사용된 인 화합물의 분해는 할로겐화 수소와 같이 인체에 유해한 기체를 생성하고, 소각로를 부식시키거나 할로겐화 수소보다 더 해로운 다이옥신을 생성한다는 문제점을 지닌다.

<25> 미국특허 제4,697,030호는 알코올성 수산기를 포함한 포스페이트-포스포네이트 화합물 및 폴리에스테르 섬유 및 폴리우레탄폼에 대한 포스페이트-포스포네이트 화합물의 사용예를 개시하였다.

<26> 그러나 알코올성 수산기를 지닌 포스페이트-포스포네이트 화합물은 내수성이 우수하지 않다. 예를 들어 알코올성 수산기를 지닌 포스페이트-포스포네이트 화합물이 폴리에스테르 섬유에 첨가된 경우 섬유 및 화합물로 형성된 제품이 반복적으로 세척될 때 화합물이 물에 대한 친화력을 지니기 때문에 포스페이트-포스포네이트 화합물은 세척 물에 점차 용출된다. 그 결과로서 섬유의 난연성이 용이하게 저하된다.

<27> 이러한 문제점은 폴리에스테르를 합성시 상기-논의된 인 화합물을 반응시켜 폴리에스테르의 백본(backbone)구조 내로 인 화합물을 통합시키는 방법을 이용함으로서 해결된다. 이러한 반응은 폴리에스테르 섬유를 단순히 구입하여 난연제가 폴리에스테르 섬유 내로 흡수되게 하는 방법(후-가공 방법)을 이용하는 가공 제조사에 의해서는 수행될 수 없다. 즉, 인 화합물을 이용하는 방법에 제한이 있다.

<28> 폴리우레탄폼은 일반적으로 2가지 형태의 수산기 즉, 폴리올의 수산기 및 발포체로서 물의 수산기를 폴리이소시아네이트의 이소시아네이트기와 반응시킴으로서 생성된다. 이러한 인 화합물이 폴리우레탄폼으로 사용될 때 이소시아네이트기와의 다른 반응성을 지닌 3가지 형태의 반응을 제어할 필요성이 발생한다. 본 반응의 제어상의 어려움으로 인해 통상의 조성물로 발포체에 필요한 다양한 물성을 충분히 충족시키는 발포체를 수득하는 것은 매우 어렵다. 다양한 물성이 우수한 발포체가 수득되더라도 발포체를 발포하기에 유용한 재료 및 촉매의 비율 범위가 매우 좁고, 불리하게는 발포체의 실질적인 생산 가공시 매우 엄격한 제어를 수행하는 것이 요구된다.

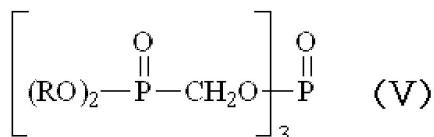
<29> 미국특허 제4,697,030호에서 개시된 화합물은 가수분해 저항성이 열등하고 저장 안정성에 문제가 있다. 예를 들어 폴리에스테르 섬유의 염색 또는 난연화에 있어서 화합물은 유화 상태로 사용된다. 화합물의 유화 안정성이 열등하기 때문에 폴리에스테르 섬유가 열 처리될 때 착색이 고르지 않게 이루어지고 오일 스팟이 생성된다.

<30> Zhurnal Obshchey Khimii(1097), 57(12), 2793-4는 문자 내 4개의 에톡시기(C_2H_5O-)를 지닌 포스페이트-포스포네이트 화합물을 개시하였다.

<31> 그러나 이러한 화합물은 매우 휘발성이고 하기의 단점을 지닌다. 이러한 화합물이 예를 들어 폴리우레탄폼으로 사용되는 경우 수득된 폴리우레탄폼이 고온에 노출될 때 포깅(fogging) 형상이 발생하기 쉽다. 그 결과로서 수득된 폴리우레탄폼의 난연성이 저하되거나 인체에 유해한 기체가 생성된다.

<32> Zhurnal Obshchey Khimii(1097), 57(12), 2793-4는 폴리우레탄 수지 또는 폴리에스테르 섬유의 난연제로서 여기에 기술된 인 화합물을 이용하는 것을 상세하게 기술하거나 제안하지 않았다.

<33> 미국특허 제3,060,008호는 난연제 이외의 이 화합물의 이용을 개시하였다; 즉, 하기 식(V)에 의해 표현되는 화합물을 엔진의 연로 내로 첨가하는 기술.



<34>

(식에서 R은 에테르 n-부틸, 이소-부틸 또는 세크-부틸임)

<35> 그러나 미국특허 제3,060,008호는 2개의 R'이 서로 결합된 환구조를 지닌 인 화합물을 상세히 기술하거나 제안하지 않았다.

<37> 미국특허 제3,060,008호는 폴리우레탄 수지 또는 폴리에스테르 섬유의 난연제로서 여기에 기술된 인 화합물을 이용하는 것을 상세히 기술하거나 제안하지 않았다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<38> 따라서 여기에 기술된 본 발명은 (i) 상기-기술된 문제점을 해결하는 신규한 화합물, 특히 물 및 열에 안정하고, 낮은 휘발성을 지니고, 포스페이트-포스포네이트 화합물이 재료로서 사용되는 제품의 다양한 물성 상에 거의 영향을 미치지 않고, 재활용 가능하고 환경에 거의 부담을 부과하지 않고, 염소 또는 브롬과 같은 할로겐 원자를 포함하지 않는 포스페이트-포스포네이트 화합물; (ii) 상기-기술된 문제점을 해결하는 난연성 폴리에스테르 섬유, 특히 1 분자 내에 포스페이트-포스포네이트 결합을 지닌 특정 유기인 화합물을 이용하여 물 및 열에 안정적이고 세척에 내구적인 난연성 폴리에스테르 섬유; 및 (iii) 상기-기술된 문제점을 해결하는 난연성 폴리우레탄 수지 조성물, 특히 1 분자 내에 포스페이트-포스포네이트 결합을 지닌 특정 유기인 화합물을 이용하여 난연성이 우수하고 인 화합물에 의해 그의 다양한 성질에 관해 실질적으로 어떠한 영향도 받지 않는 난연성 폴리우레탄 수지 조성물을 제공하는 장점을 가능하게 한다.

과제 해결수단

<39> 발명의 요약

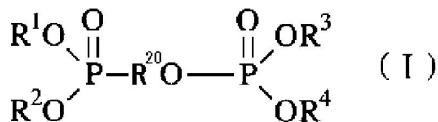
<40> 본 발명자는 상기-기술된 문제점을 해결하고자 활발한 연구를 수행하였고, 그 결과로서 식 (I) 또는 (III)에 나타난 포스페이트-포스포네이트 화합물이 상기-기술된 문제점을 해결함을 발견하였고 본 발명을 완성하였다.

<41> 본 발명자는 상기-기술된 문제점을 해결하고자 활발한 연구를 수행하였고, 그 결과로서 특정 인 화합물이 난연제로서의 폴리에스테르 섬유에 사용되는 경우 난연제의 내열성 및 가수분해 저항성이 우수하고, 섬유로서 우수한 물성(즉, 난연성, 세척 내구성)을 지닌 난연성 폴리에스테르 섬유가 수득됨을 발견하였고 본 발명을 완성하였다.

<42> 본 발명자는 상기-기술된 문제점을 해결하고자 활발한 연구를 수행하였고, 그 결과로서 난연제로서 특정 인 화합물의 사용시 내열성이 우수하고, 우레탄폼을 저하시키지 않고, 발포 시점에 그을음을 생성하지 않고, 수지에 높은 수준의 난연성을 제공하는 우수한 특성을 지닌 난연성 폴리우레탄 수지 조성물이 수득됨을 발견하였고 본 발명을 완성하였다.

<43> 본 발명의 첫 번째 관점에 따라 하기 인 화합물이 제공된다.

<44> (1) 하기 식 (I)에 나타난 화합물:



<45>

<46> 식 I에서

<47> R¹, R², R³ 및 R⁴는 서로 동일하거나 다르고:

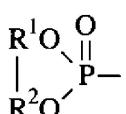
<48> 직쇄 또는 분쇄를 지닌 C₂₋₈ 알킬기이고;

<49> 하나 이상의 치환기를 지닌 C₅₋₁₀ 사이클로알킬기이고;

<50> 하나 이상의 치환기를 지닌 C₆₋₁₅ 아릴기이고; 또는

<51> R¹ 및 R²는 결합하여 C₂₋₉ 알킬렌기가 되고 산소 원자 및 인 원자와 함께 하기 환구조 A를 형성하고;

<52> 환구조 A:

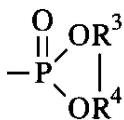


<53>

<54> (환구조 A에서 -R¹-R²-는 C₂₋₉ 알킬렌기임); 또는

<55> R^3 및 R^4 는 결합하여 C_{2-9} 알킬렌기가 되고 산소 원자 및 인 원자와 함께 하기 환구조 B를 형성하고;

<56> 환구조 B:



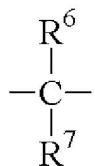
<57>

<58> (환구조 B에서 $-R^3-R^4-$ 는 C_{2-9} 알킬렌기임);

<59> 상기 화합물은 필수불가결하게 적어도 하나 이상의 환구조 A 및 환구조 B를 지니고;

<60> R^{20} 은 하기 식 67을 지닌 결합기이다:

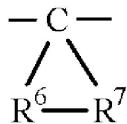
<61> (식 67)



<62>

<63> (식 67에서

<64> R^6 및 R^7 은 서로 동일하거나 다르고; 수소, C_{1-6} 알킬기 또는 C_{6-11} 아릴기이고; 또는 R^6 및 R^7 은 결합하여 하나 이상의 치환기를 지닌 C_{4-10} 알킬렌기가 되고, C_{4-10} 알킬렌기는 탄소 원자와 함께 하기 환구조를 형성하고;

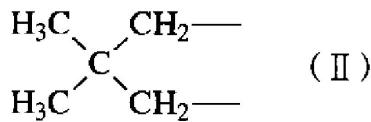


<65>

<66> R^6 및 R^7 의 탄소의 총 수는 0~12임).

<67> (2) 항목 (1)에 있어서, 상기 R^1 및 R^2 는 결합하여 환구조 A를 형성하고 R^3 및 R^4 는 결합하여 환구조 B를 형성함을 특징으로 하는 화합물

<68> (3) 항목 (1)에 있어서, 상기 R^1 및 R^2 는 결합하여 하기 식 (II)에 나타난 알킬렌기가 되고 환구조 A를 형성하고, 또는 R^3 및 R^4 는 결합하여 하기 식 (II)에 나타난 알킬렌기가 되고 환구조 B를 형성함을 특징으로 하는 화합물

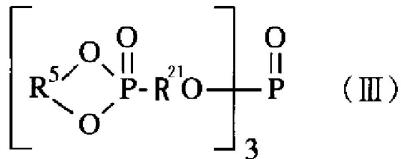


<69>

<70> (4) 항목 (1)에 있어서, 상기 R^{20} 은 메틸렌기, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 기 또는 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 기임을 특징으로 하는 화합물

<71> (5) 항목 (1)에 있어서, 상기 화합물이 환구조 A를 지닐 때 적어도 하나 이상의 R^3 및 R^4 는 C_{6-15} 아릴기이고, 상기 화합물이 환구조 B를 지닐 때 적어도 하나 이상의 R^1 및 R^2 는 C_{6-15} 아릴기임을 특징으로 하는 화합물

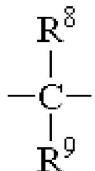
<72> (6) 하기 식 (Ⅲ)에 나타난 화합물:



<73>

식 (III)에서 R^5 는 C_{2-9} 알킬렌기이고, R^{21} 은 식 89를 지닌 결합기이다:

<75>

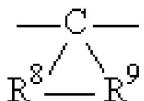


<76>

(식 89에서

<78>

R^8 및 R^9 는 서로 동일하거나 다르고; 수소, C_{1-6} 알킬기 또는 C_{6-11} 아릴기이고; 또는 R^8 및 R^9 는 결합하여 하나 이상의 치환기를 지닌 C_{4-10} 알킬렌기가 되고, C_{4-10} 알킬렌기는 탄소 원자와 함께 하기 환구조를 형성하고;



<79>

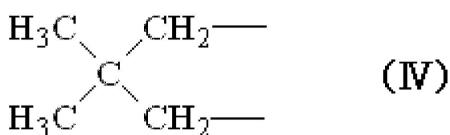
R^8 및 R^9 의 탄소의 총 수는 0~12임).

81

(7) 항목 (6)에 있어서, 상기 R^{21} 은 메틸렌기, $-CH(CH_3)_2$ -기 또는 $-C(CH_3)_2-$ 기임을 특징으로 하는 화합물

-82-

(8) 항목 (6)에 있어서, 상기 R^5 는 하기 식 (IV) 위을 특징으로 하는 화합물

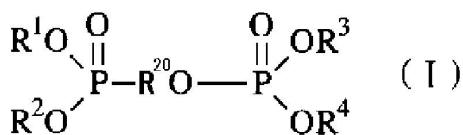


<83>

또한 본 발명에 따라 하기 난연제, 난연성 폴리에스테르 섬유, 난연성 폴리우레탄 수지 화합물이 제공된다.

85

(9) 하기 식 (I)에 나타난 화합물로 형성된 수지용 난연제:



<86>

식 (I)에서

-88-

R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 서로 동일하거나 다르고:

-80-

직쇄 또는 분쇄를 지닌 C_{2-8} 알킬기이고;

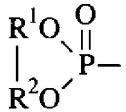
<90>

하나 이상의 치환기를 지닌 C_{5-10} 사이클로알킬기이고;

<91> 하나 이상의 치환기를 지닌 C₆₋₁₅ 아릴기이고; 또는

<92> R¹ 및 R²는 결합하여 C₂₋₉ 알킬렌기가 되고 산소 원자 및 인 원자와 함께 하기 환구조 A를 형성하고;

<93> 환구조 A:



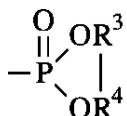
<94>

<95> (환구조 A에서 -R¹-R²-는 C₂₋₉ 알킬렌기임); 또는

<96> R³ 및 R⁴는 결합하여 C₂₋₉ 알킬렌기가 되고 산소 원자 및 인 원자와 함께 하기 환구조 B를 형성하고;

<97>

환구조 B:



<98>

<99> (환구조 B에서 -R³-R⁴-는 C₂₋₉ 알킬렌기임);

<100>

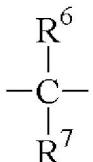
상기 화합물은 필수불가결하게 적어도 하나 이상의 환구조 A 및 환구조 B를 지니고;

<101>

R²⁰은 하기 식 67을 지닌 결합기이다:

<102>

(식 67)

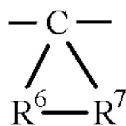


<103>

<104> (식 67에서

<105>

R⁶ 및 R⁷은 서로 동일하거나 다르고; 수소, C₁₋₆ 알킬기 또는 C₆₋₁₁ 아릴기가고; 또는 R⁶ 및 R⁷은 결합하여 하나 이상의 치환기를 지닌 C₄₋₁₀ 알킬렌기가 되고, C₄₋₁₀ 알킬렌기는 탄소 원자와 함께 하기 환구조를 형성하고;

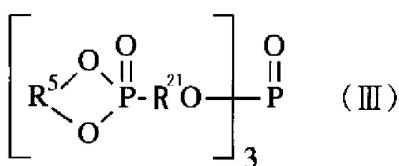


<106>

R⁶ 및 R⁷의 탄소의 총 수는 0~12임).

<108>

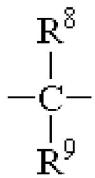
(10) 하기 식 (III)에 나타난 화합물로 형성된 수지용 난연제:



<109>

<110> 식 (III)에서 R^5 는 C_{2-9} 알킬렌기이고, R^{21} 은 식 89를 지닌 결합기이다:

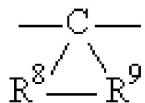
<111> (식 89)



<112>

<113> (식 89에서

<114> R^8 및 R^9 는 서로 동일하거나 다르고; 수소, C_{1-6} 알킬기 또는 C_{6-11} 아릴기가고; 또는 R^8 및 R^9 는 결합하여 하나 이상의 치환기를 지닌 C_{4-10} 알킬렌기가 되고, C_{4-10} 알킬렌기는 탄소 원자와 함께 하기 환구조를 형성하고;



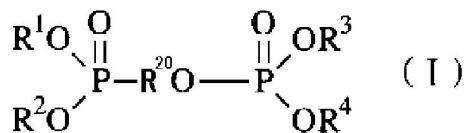
<115>

<116> R^8 및 R^9 의 탄소의 총 수는 0~12임).

<117> (11) 항목 (9)에 있어서, 폴리에스테르 섬유의 난연화에 사용됨을 특징으로 하는 난연제

<118> (12) 항목 (10)에 있어서, 폴리에스테르 섬유의 난연화에 사용됨을 특징으로 하는 난연제

<119> (13) 하기 식(I)에 나타난 화합물로 형성된 난연제로 처리된 폴리에스테르 섬유:



<120>

<121> 식 (I)에서

<122> R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 서로 동일하거나 다르고:

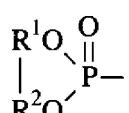
<123> 직쇄 또는 분쇄를 지닌 C_{2-8} 알킬기이고;

<124> 하나 이상의 치환기를 지닌 C_{5-10} 사이클로알킬기이고;

<125> 하나 이상의 치환기를 지닌 C_{6-15} 아릴기이고; 또는

<126> R^1 및 R^2 는 결합하여 C_{2-9} 알킬렌기가 되고 산소 원자 및 인 원자와 함께 하기 환구조 A를 형성하고;

<127> 환구조 A:



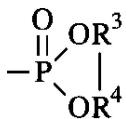
<128>

<129> (환구조 A에서 $-R^1-R^2-$ 는 C_{2-9} 알킬렌기임); 또는

<130> R^3 및 R^4 는 결합하여 C_{2-9} 알킬렌기가 되고 산소 원자 및 인 원자와 함께 하기 환구조 B를 형성하고;

<131>

환구조 B:



<132>

(환구조 B에서 $\text{-R}^3\text{-R}^4-$ 는 C_{2-9} 알킬렌기임);

<134>

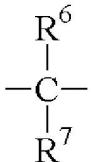
상기 화합물은 필수불가결하게 적어도 하나 이상의 환구조 A 및 환구조 B를 지니고;

<135>

 R^{20} 은 하기 식 67을 지닌 결합기이다:

<136>

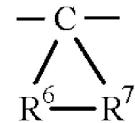
(식 67)



<137>

(식 67에서

<139>

 R^6 및 R^7 은 서로 동일하거나 다르고; 수소, C_{1-6} 알킬기 또는 C_{6-11} 아릴기이고; 또는 R^6 및 R^7 은 결합하여 하나 이상의 치환기를 지닌 C_{4-10} 알킬렌기가 되고, C_{4-10} 알킬렌기는 탄소 원자와 함께 하기 환구조를 형성하고;

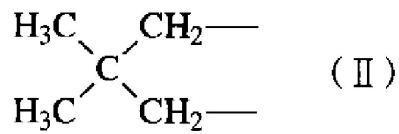
<140>

 R^6 및 R^7 의 탄소의 총 수는 0~12임).

<142>

(14) 항목 (13)에 있어서, 상기 난연제의 R^1 및 R^2 는 결합하여 환구조 A를 형성하고, 상기 난연제의 R^3 및 R^4 는 결합하여 환구조 B를 형성함을 특징으로 하는 폴리에스테르 섬유

<143>

(15) 항목 (13)에 있어서, 상기 난연제의 R^1 및 R^2 는 결합하여 하기 식 (II)에 나타난 알킬렌기가 되고 환구조 A를 형성하고, 또는 상기 난연제의 R^3 및 R^4 는 결합하여 하기 식 (II)에 나타난 알킬렌기가 되고 환구조 B를 형성함을 특징으로 하는 폴리에스테르 섬유

<144>

(16) 항목 (13)에 있어서, 상기 난연제의 R^{20} 은 메틸렌기, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 기 또는 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 기임을 특징으로 하는 폴리에스테르 섬유

<146>

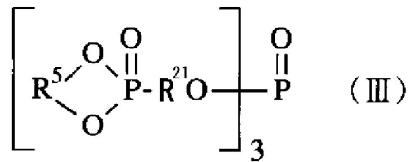
(17) 항목 (13)에 있어서, 상기 난연제가 환구조 A를 지닐 때 적어도 하나 이상의 R^3 및 R^4 는 C_{6-15} 아릴기이고, 상기 난연제가 환구조 B를 지닐 때 적어도 하나 이상의 R^1 및 R^2 는 C_{6-15} 아릴기임을 특징으로 하는 폴리에스테르 섬유

<147>

(18) 항목 (13)에 있어서, 상기 폴리에스테르 섬유의 난연제 함량은 난연제를 포함한 폴리에스테르 섬유의 총

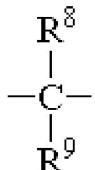
중량에 대해 0.1~30 중량%임을 특징으로 하는 폴리에스테르 섬유

<148> (19) 하기 식 (III)에 나타난 화합물로 형성된 난연제로 처리된 폴리에스테르 섬유:



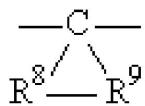
<150> 식 (III)에서 R^5 는 C_{2-9} 알킬렌기이고, R^{21} 은 식 89를 지닌 결합기이다:

<151> (식 89)



<153> (식 89에서

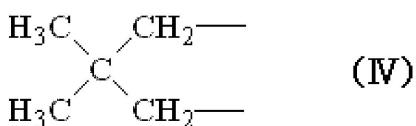
<154> R^8 및 R^9 는 서로 동일하거나 다르고; 수소, C_{1-6} 알킬기 또는 C_{6-11} 아릴기이고; 또는 R^8 및 R^9 는 결합하여 하나 이상의 치환기를 지닌 C_{4-10} 알킬렌기가 되고, C_{4-10} 알킬렌기는 탄소 원자와 함께 하기 환구조를 형성하고;



<156> R^8 및 R^9 의 탄소의 총 수는 0~12임).

<157> (20) 항목 (19)에 있어서, 상기 난연제의 R^{21} 은 메틸렌기, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 기 또는 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 기임을 특징으로 하는 폴리에스테르 섬유

<158> (21) 항목 (19)에 있어서, 상기 난연제의 R^5 는 하기 식 (IV)임을 특징으로 하는 폴리에스테르 섬유



<160> (22) 항목 (19)에 있어서, 상기 폴리에스테르 섬유의 난연제 함량은 난연제를 포함한 폴리에스테르 섬유의 총 중량에 대해 0.1~30 중량%임을 특징으로 하는 폴리에스테르 섬유

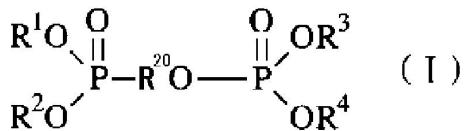
<161> (23) 항목 (11)에 따른 난연제로 폴리에스테르 섬유를 처리하는 단계를 포함한 폴리에스테르 섬유의 난연화 방법

<162> (24) 항목 (12)에 따른 난연제로 폴리에스테르 섬유를 처리하는 단계를 포함한 폴리에스테르 섬유의 난연화 방법

<163> (25) 항목 (9)에 있어서, 폴리우레탄 수지의 난연화에 사용됨을 특징으로 하는 난연제

<164> (26) 항목 (10)에 있어서, 폴리우레탄 수지의 난연화에 사용됨을 특징으로 하는 난연제

<165> (27) (a) 난연제, (b) 폴리올 성분 및 (c) 폴리이소시아네이트 성분을 포함한 난연성 폴리우레탄 수지 조성물에 있어서, 상기 난연제는 하기 식 (I)으로 표현됨을 특징으로 하는 난연성 폴리우레탄 수지 조성물:



<166>

<167> 식 (I)에서

<168> R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 서로 동일하거나 다르고:

<169>

직쇄 또는 분쇄를 지닌 C_{2-8} 알킬기이고;

<170>

하나 이상의 치환기를 지닌 C_{5-10} 사이클로알킬기이고;

<171>

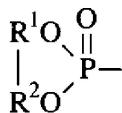
하나 이상의 치환기를 지닌 C_{6-15} 아릴기이고; 또는

<172>

 R^1 및 R^2 는 결합하여 C_{2-9} 알킬렌기가 되고 산소 원자 및 인 원자와 함께 하기 환구조 A를 형성하고;

<173>

환구조 A:



<174>

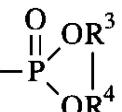
<175> (환구조 A에서 $-\text{R}^1-\text{R}^2-$ 는 C_{2-9} 알킬렌기임); 또는

<176>

 R^3 및 R^4 는 결합하여 C_{2-9} 알킬렌기가 되고 산소 원자 및 인 원자와 함께 하기 환구조 B를 형성하고;

<177>

환구조 B:



<178>

<179> (환구조 B에서 $-\text{R}^3-\text{R}^4-$ 는 C_{2-9} 알킬렌기임);

<180>

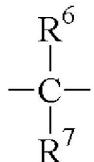
상기 화합물은 필수불가결하게 적어도 하나 이상의 환구조 A 및 환구조 B를 지니고;

<181>

 R^{20} 은 하기 식 67을 지닌 결합기이다:

<182>

(식 67)

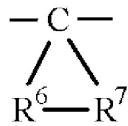


<183>

<184> (식 67에서

<185>

 R^6 및 R^7 은 서로 동일하거나 다르고; 수소, C_{1-6} 알킬기 또는 C_{6-11} 아릴기이고; 또는 R^6 및 R^7 은 결합하여 하나 이상의 치환기를 지닌 C_{4-10} 알킬렌기가 되고, C_{4-10} 알킬렌기는 탄소 원자와 함께 하기 환구조를 형성하고;



<186>

<187> R^6 및 R^7 의 탄소의 총 수는 0~12임).

<188>

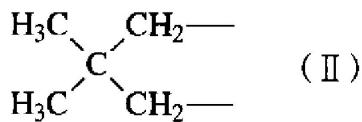
(28) 항목 (27)에 있어서, (d) 촉매, (e) 실리콘폼 안정화제 및 (f) 발포제를 더욱 포함함을 특징으로 하는 조성물

<189>

(29) 항목 (27)에 있어서, 상기 난연제의 R^1 및 R^2 는 결합하여 환구조 A를 형성하고, 상기 난연제의 R^3 및 R^4 는 결합하여 환구조 B를 형성함을 특징으로 하는 조성물

<190>

(30) 항목 (27)에 있어서, 상기 난연제의 R^1 및 R^2 는 결합하여 하기 식 (II)에 나타난 알킬렌기(alkylene group)가 되고 환구조 A를 형성하고, 또는 상기 난연제의 R^3 및 R^4 는 결합하여 하기 식 (II)에 나타난 알킬렌기(alkylene group)가 되고 환구조 B를 형성함을 특징으로 하는 조성물



<191>

<192> (31) 항목 (27)에 있어서, 상기 난연제의 R^{20} 은 메틸렌기, $-CH(CH_3)-$ 기 또는 $-C(CH_3)_2-$ 기임을 특징으로 하는 조성물

<193>

(32) 항목 (27)에 있어서, 상기 난연제가 환구조 A를 지닐 때 적어도 하나 이상의 R^3 및 R^4 는 C_{6-15} 아릴기이고, 상기 난연제가 환구조 B를 지닐 때 적어도 하나 이상의 R^1 및 R^2 는 C_{6-15} 아릴기임을 특징으로 하는 조성물

<194>

(33) 항목 (27)에 있어서, 상기 폴리올 성분은 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올 및 폴리머 폴리올로 구성된 군으로부터 선택됨을 특징으로 하는 조성물

<195>

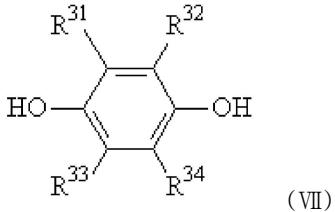
(34) 항목 (27)에 있어서, 상기 폴리이소시아네이트 성분은 토릴렌 디이소시아네이트(TDI) 및 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트(MDI)로 구성된 군으로부터 선택됨을 특징으로 하는 조성물

<196>

(35) 항목 (27)에 있어서, 상기 난연제 함량은 폴리올 성분의 100 중량부에 대해 0.1~60 중량부임을 특징으로 하는 조성물

<197>

(36) 항목 (27)에 있어서, 산화방지제로서 (g) 하기 식 (VII)에 나타난 하이드로퀴논 화합물 및/또는 3가 유기인화합물을 더욱 포함함을 특징으로 하는 조성물:

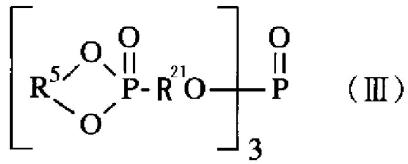


<198>

<199> (식에서 R^{31} , R^{32} , R^{33} 및 R^{34} 는 각각 수소 원자 또는 C_{1-14} 알킬기임)

<200>

(37) (a) 난연제, (b) 폴리올 성분 및 (c) 폴리이노시아네이트 성분을 포함한 난연성 폴리우레탄 수지 조성물에 있어서, 상기 난연제는 하기 식 (III)으로 표현됨을 특징으로 하는 난연성 폴리우레탄 수지 조성물:

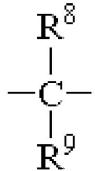


<201>

<202> 식 (III)에서 R^5 는 C_{2-9} 알킬렌기이고, R^{21} 은 식 89를 지닌 결합기이다:

<203>

(식 89)

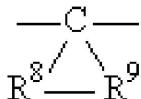


<204>

<205> (식 89에서

<206>

R^8 및 R^9 는 서로 동일하거나 다르고; 수소, C_{1-6} 알킬기 또는 C_{6-11} 아릴기이고; 또는 R^8 및 R^9 는 결합하여 하나 이상의 치환기를 지닌 C_{4-10} 알킬렌기가 되고, C_{4-10} 알킬렌기는 탄소 원자와 함께 하기 환구조를 형성하고;



<207>

<208> R^8 및 R^9 의 탄소의 총 수는 0~12임).

<209>

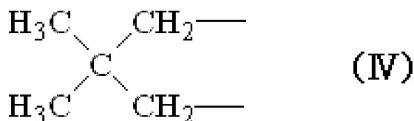
(38) 항목 (37)에 있어서, (d) 측매, (e) 실리콘폼 안정화제 및 (f) 발포제를 더욱 포함함을 특징으로 하는 조성물

<210>

(39) 항목 (37)에 있어서, 상기 난연제의 R^{21} 은 메틸렌기, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 기 또는 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 기임을 특징으로 하는 조성물

<211>

(40) 항목 (37)에 있어서, 상기 난연제의 R^5 는 하기 식 (IV)임을 특징으로 하는 조성물



<212>

<213> (41) 항목 (37)에 있어서, 상기 폴리올 성분은 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올 및 폴리머 폴리올로 구성된 군으로부터 선택됨을 특징으로 하는 조성물

<214>

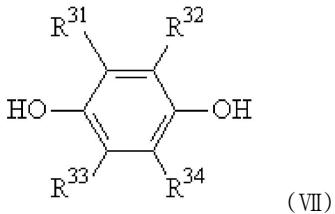
<42> 항목 (37)에 있어서, 상기 폴리이소시아네이트 성분은 토릴렌 디이소시아네이트(TDI) 및 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트(MDI)로 구성된 군으로부터 선택됨을 특징으로 하는 조성물

<215>

<43> 항목 (37)에 있어서, 상기 난연제 함량은 폴리올 성분의 100 중량부에 대해 0.1~60 중량부임을 특징으로 하는 조성물

<216>

<44> 항목 (37)에 있어서, 산화방지제로서 (g) 하기 식 (VII)에 나타난 하이드로퀴논 화합물 및/또는 3가 유기인 화합물을 더욱 포함함을 특징으로 하는 조성물:



<217>

<218> (식에서 R<sup>31</sup>, R<sup>32</sup>, R<sup>33</sup> 및 R<sup>34</sup>는 각각 수소 원자 또는 C<sub>1-14</sub> 알킬기임)

<219> (45) 항목 (27)에 따른 조성물을 성형함으로서 수득된 성형 제품

<220> (46) 항목 (37)에 따른 조성물을 성형함으로서 수득된 성형 제품

<221> (47) 항목 (27)에 따른 조성물을 발포하는 단계를 포함한 난연성 폴리우레탄폼의 성형 방법

<222> (48) 항목 (37)에 따른 조성물을 발포하는 단계를 포함한 난연성 폴리우레탄폼의 성형 방법

효과

<223> 본 발명에 따른 포스페이트-포스포네이트 화합물은 인 함유율이 높고 원료로써 사용했을 때 그 제품의 물성에 영향을 주지 않고 한편 염소나 브롬 등의 할로겐 원자를 함유하지 않기 때문에 연소시 또는 폐기시 환경오염이 없어 재활용성에도 뛰어나다는 것을 알았다.

<224> 본 발명의 포스페이트-포스포네이트 화합물은 폴리카보네이트, ABS 수지, PPE 등의 열가소성 수지용 난연제, 폴리우레탄 수지, 애폭시 수지, 폐놀 수지 등의 열경화성 수지용의 난연제, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르 수지 또는 폴리에스테르 섬유용의 난연제로써 매우 유용하다.

<225> 본 발명의 폴리에스테르용 난연제에 의하면 난연성이 뛰어나고 섬유로써의 물성을 유지하고 한편 세탁 내구성을 유지한 할로겐을 함유하지 않는 난연성 폴리에스테르 섬유를 얻는 것이 가능하다. 또한 본 발명에 따른 난연성 폴리에스테르 섬유는 할로겐 원자를 함유하지 않기 때문에 연소시에 유해한 할로겐화 가스 등을 발생하지 않아 환경보호에 있어서도 유효하다.

<226> 본 발명의 폴리우레탄용 난연제에 의하면 포스페이트-포스포네이트 화합물을 사용하는 것에 의해 연질, 반경질, 경질 폼 등으로 사용 가능한 뛰어난 난연성이 부여된 폴리우레탄 수지 조성물을 얻을 수 있다. 본 발명의 수지 조성물로부터 얻어진 폴리우레탄 폼은 난연제로부터 유도되는 휘발성 물질을 발생하지 않고 내열성이 우수하며 또한 폼의 물성을 저하시키는 일이 매우 적다. 또한 본 발명의 폼 형성용 폴리우레탄 수지 조성물은 비 할로겐계이기 때문에 연소시에 할로겐화 수소나 다이옥신 등의 발생이 없고 인체에 악영향을 미치는 일이 매우 적다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<227> 본 발명의 이들 및 다른 장점을 수반된 도면을 참고로 하기 상세한 설명을 이해함으로서 당업자에게 명백해질 것이다.

<228> 이하, 본 발명은 수반된 도면을 참고로 실시예에 의해 상세히 설명될 것이다.

<229> 본 발명자는 신규한 인 화합물 시리즈를 합성하였고 분석에 의해 이를 특성화하였다. 따라서 본 발명은 상기 일반식 (I)에 나타난 화합물 및 상기 일반식 (III)에 나타난 화합물에 관한 것이다. 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명할 것이다.

<230> (본 발명에 다른 화합물 (I))

<231> 본 발명에 따른 화합물 및 본 발명에 따른 난연제로 사용된 화합물은 상기 일반식 (I)으로 일반적으로 표현된다.

<232> (R¹~R⁴)

<233> 식 (I)에서 R¹~R⁴는 서로 동일하거나 다르고, 직쇄 또는 분쇄를 지닌 C₂₋₈ 알킬기, 하나 이상의 치환기를 지닌

C_{5-10} 사이클로알킬기, 하나 이상의 치환기를 지닌 C_{6-15} 아릴기이다. 대안으로, R^1 및 R^2 가 결합하여 환구조를 형성할 경우 R^1 및 R^2 는 C_{2-9} 알킬렌기를 형성한다. R^3 및 R^4 가 결합하여 환구조를 형성할 경우 R^3 및 R^4 는 C_{2-9} 알킬렌기를 형성한다. 적어도 하나 이상의 R^1 및 R^2 의 결합 및 R^3 및 R^4 의 결합은 산소 원자 및 인 원자와 함께 환구조를 형성한다.

<234> $R^1 \sim R^4$ 중의 하나가 직쇄 또는 분쇄를 지닌 알킬기인 경우 알킬기는 바람직하게는 2~5개의 탄소수, 더욱 바람직 하게는 3~5개의 탄소수, 더욱 더 바람직하게는 4~5개의 탄소수를 지닌다. 탄소수가 너무 적으면 본 발명에 따른 화합물을 합성하기 어렵고 화합물의 내열성, 내수성이 저하된다. 탄소수가 너무 크면 화합물을 포함한 물질(예를 들어 인화합물을 포함한 폴리우레탄 수지 조성물 또는 인화합물로 처리된 폴리에스테르 섬유)의 난연성이 저하된다.

<235> $R^1 \sim R^4$ 중의 하나가 하나 이상의 치환기를 지닌 C_{5-10} 사이클로알킬기인 경우 사이클로알킬기가 지닌 치환기는 예를 들어 직쇄 또는 분쇄를 지닌 C_{1-7} 알킬이다(예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, 이소-부틸, 세크-부틸 또는 테르트-부틸). $R^1 \sim R^4$ 의 탄소수가 너무 적으면 화합물의 내열성, 내수성이 저하된다. $R^1 \sim R^4$ 의 탄소수가 크면 화합물을 포함한 물질(예를 들어 인화합물을 포함한 폴리우레탄 수지 조성물 또는 인화합물로 처리된 폴리에스테르 섬유)의 난연성이 저하된다.

<236> 사이클로알킬기 내 고리의 맴버 수는 3~10개이다. 원료의 유용성면에서 5~7-맴버된 고리를 지닌 사이클로알킬기가 고리가 바람직하고, 6-맴버된 고리를 지닌 사이클로알킬기가 더욱 바람직하다.

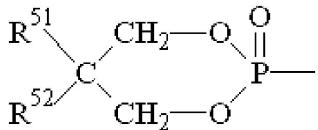
<237> $R^1 \sim R^4$ 중의 하나가 C_{6-15} 아릴기인 경우 구체적인 아릴기는 페닐, 1-나프틸 및 2-나프틸을 포함한다. 페닐이 화합물 내의 인 함량을 감소시키지 않기 때문에 바람직하다.

<238> $R^1 \sim R^4$ 중의 하나가 하나 이상의 치환기를 지닌 C_{6-15} 아릴기인 경우 아릴기가 지닌 치환기는 예를 들어 직쇄 또는 분쇄를 지닌 C_{1-9} 알킬이다. 이러한 치환기를 지닌 치환된 아릴의 예는 2-메틸페닐, 3-메틸페닐, 4-메틸페닐, 2,6-디메티레닐, 2,4-디메틸페닐, 3,5-디메틸페닐 및 2,6-디-테르트-부틸-4-메틸페닐을 포함한다. $R^1 \sim R^4$ 의 탄소수가 너무 적으면 화합물의 내열성, 내수성이 저하된다. $R^1 \sim R^4$ 의 탄소수가 크면 화합물을 포함한 물질(예를 들어 인화합물을 포함한 폴리우레탄 수지 조성물 또는 인화합물로 처리된 폴리에스테르 섬유)의 난연성이 저하된다.

<239> R^1 및 R^2 가 결합하여 C_{2-9} 알킬렌기가 되어 산소 원자 및 인 원자와 함께 환구조 A를 형성하는 경우 서로 결합된 R^1 및 R^2 로 형성된 결합기, $-R^1-R^2-$ 는 바람직하게는 C_{2-6} 알킬렌기이다. 환구조 A의 고리의 맴버수는 바람직하게는 5~7개, 더욱 바람직하게는 5~6개, 더욱 더 바람직하게는 6이다. 고리가 너무 크거나 너무 작으면 고리는 불안정하기 쉽고, 그 결과로서 고리의 분열에 의해 생성된 산성분(P-OH)이 화합물을 포함한 물질(예를 들어 인화합물을 포함한 폴리우레탄 수지 조성물 또는 인화합물로 처리된 폴리에스테르 섬유)을 포함한 물질 상에 바람직하지 않게 악영향을 미친다.

<240> 환구조 A는 특히 바람직하게는 하기 식에 나타난 환구조 A1이다.

<241> 환구조 A1:



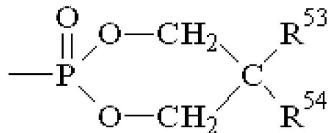
<242>

<243> 여기서 R^{51} 및 R^{52} 는 서로 동일하거나 다르고, 수소 또는 알킬이다. R^{51} 및 R^{52} 의 탄소수는 0~6개, 더욱 바람직하게는 0~4개이다.

<244> R^3 및 R^4 가 결합하여 C_{2-9} 알킬렌기가 되어 산소 원자 및 인 원자와 함께 환구조 B를 형성하는 경우 서로 결합된 R^3 및 R^4 로 형성된 결합기, $-R^3-R^4-$ 는 바람직하게는 C_{2-6} 알킬렌기이다. 환구조 B의 고리의 멤버수는 바람직하게는 5~7개, 더욱 바람직하게는 5~6개, 더욱 더 바람직하게는 6개이다. 고리가 너무 크거나 너무 작으면 고리는 불안정하기 쉽고, 그 결과로서 고리의 분열에 의해 생성된 산 성분(P-OH)이 화합물을 포함한 물질(예를 들어 인화합물을 포함한 폴리우레탄 수지 조성물 또는 인화합물로 처리된 폴리에스테르 섬유)을 포함한 물질 상에 바람직하지 않게 악영향을 미친다.

<245> 환구조 B는 특히 바람직하게는 하기 식에 나타난 환구조 B1이다.

<246> 환구조 B1:



<247>

<248> 여기서 R^{53} 및 R^{54} 는 서로 동일하거나 다르고, 수소 또는 알킬이다. R^{53} 및 R^{54} 의 탄소수는 0~6개, 더욱 바람직하게는 0~4개이다.

<249> ($R^1 \sim R^4$ 의 총 탄소수)

<250> 상기-논의된 기 $R^1 \sim R^4$ 는 독립적으로 상기 목록된 어떠한 다양한 형태의 기도 된다. 화합물이 환구조 A 및 B 모두를 지니는 경우 $R^1 \sim R^4$ 는 바람직하게는 $R^1 \sim R^4$ 의 총 탄소수가 6개 이상, 더욱 바람직하게는 10개 이상이 되도록 선택된다. 화합물이 환구조 A 또는 B를 지니는 경우 $R^1 \sim R^4$ 는 $R^1 \sim R^4$ 의 총 탄소수가 9개 이상, 더욱 바람직하게는 13개 이상이 되도록 선택된다. $R^1 \sim R^4$ 의 총 탄소수가 너무 적으면 화합물의 내열성, 내수성, 가수분해 저항성이 저하되기 쉽고, 이는 인화합물을 포함한 물질(예를 들어 인화합물을 포함한 폴리우레탄 수지 조성물 또는 인화합물로 처리된 폴리에스테르 섬유)의 다양한 물성 상에 바람직하지 않게 악영향을 미친다. $R^1 \sim R^4$ 는 바람직하게는 총 탄소수가 25개 이하, 더욱 바람직하게는 17개 이하가 되도록 선택된다. $R^1 \sim R^4$ 의 총 탄소수가 너무 크면 화합물을 포함한 물질(예를 들어 인화합물을 포함한 폴리우레탄 수지 조성물 또는 인화합물로 처리된 폴리에스테르 섬유)의 난연성이 저하된다.

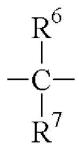
<251> (R^1 및 R^2 , R^3 및 R^4 의 바람직한 결합)

<252> 원료의 유용성 및 합성의 용이성(합성방법은 하기에 기술될 것임)을 고려시 R^1 및 R^2 가 환구조 A를 형성하지 않는 경우 R^1 및 R^2 는 바람직하게는 서로 동일하다. R^3 및 R^4 가 환구조 B를 형성하지 않는 경우 R^3 및 R^4 는 바람직하게는 서로 동일하다. 또한 R^1 및 R^2 가 산소 원자 및 인원자와 함께 환구조를 형성하고, 또한 R^3 및 R^4 가 산소 원자 및 인원자와 함께 환구조 B를 형성하는 것이 바람직하다.

<253> $R^1 \sim R^4$ 모두가 각각 C_2 이하의 알킬기이거나 $R^1 \sim R^4$ 의 하나 이상이 메틸기인 경우 그 부분의 결합력이 약화된다. 따라서 물에 대한 화합물의 분해력이 증가되어 가수분해가 발생하기 쉽다. 따라서 화합물의 내수성 및 내열성이 저하되기 쉽다. 산 성분이 가수분해에 의해 생성되는 경우 산 성분은 난연제로서 화합물이 첨가된 수지 상에 바람직하지 않게 악영향을 미친다. 화합물이 환구조 A 또는 B를 지니는 경우 원인이 아직 밝혀지지 않았으나 환구조를 지니지 않는 기가 에틸기이더라도 가수분해가 발생하기 매우 어렵게 된다.

<254> (결합기 R^{20})

<255> R^{20} 은 식 67을 지닌 결합기이다.



<256>

<257> 여기서 R^6 및 R^7 은 C_{6-11} 아릴기이고, C_{6-11} 아릴기는 바람직하게는 C_{1-5} 알킬로 치환된 페닐, 더욱 바람직하게는 페닐이다. 즉, R^{20} 은 메틸렌기, 분쇄를 지닌 C_{2-13} 알킬렌기, 환구조를 지닌 C_{5-11} 알킬렌기 또는 C_{7-12} 아릴 치환된 알킬렌기이다. 이들 중 메틸렌기 및 분쇄를 지닌 C_{2-13} 알킬렌기가 바람직하고; 메틸렌기 및 분쇄를 지닌 C_{2-7} 알킬렌기가 더욱 바람직하고; 메틸렌기, $-CH(CH_3)-$ 기 또는 $-C(CH_3)_2-$ 기가 더욱 더 바람직하다.

<258> R^{20} 은 2개의 인 원자를 하나의 탄소 원자와 하나의 산소 원자에 결합시킨다. 즉, R^{20} 은 백본이 $P-C-O-P$ 의 형태를 지니도록 선택된다. 따라서 R^{20} 은 $-CH_2-$ 또는 그의 치환 형태이다. R^{20} 의 예는 $-CH_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-C(CH_3)_2-$, $-CH(C_2H_5)-$, $-C(CH_3)(C_2H_5)-$ 및 $-C(CH_3)(CH_2CH(CH_3)_2)-$ 를 포함한다. 환구조를 지닌 R^{20} 의 예는 사환형 $-C_6H_{10}-$ 즉, 사이클로헥실렌이다.

<259> C_{7-12} 아릴 치환된 알킬렌기는 알킬렌의 수소를 아릴로 치환함으로서 수득되고 7~12개의 총 탄소수를 지닌 기이다. C_{7-12} 아릴 치환된 알킬렌기의 알킬렌 모이어티(moiety)의 탄소수는 바람직하게는 1~4개, 더욱 바람직하게는 1개(메틸렌)이다. C_{7-12} 아릴 치환된 알킬렌기의 아릴 모이어티는 어떠한 아릴도 되고, 바람직하게는 페닐이다. 바람직한 R^{20} 의 특정한 예는 $-CH(C_6H_5)-$ 이다.

<260> 원료의 유용성면에서 R^{20} 의 바람직한 예는 $-CH_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-C(CH_3)_2-$, $-C(CH_3)(C_2H_5)-$, $-C(CH_3)(CH_2CH(CH_3)_2)-$, $-CH(C_6H_5)-$ 및 $-C_6H_{10}-$ (즉, 사이클로헥실렌)을 포함한다. 이들 중 $-CH_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-C(CH_3)_2-$ 및 $-C(CH_3)(CH_2CH(CH_3)_2)-$ 더욱 바람직하고; $-CH_2-$, $-CH(CH_3)-$ 및 $-C(CH_3)_2-$ 더욱 더 바람직하다.

<261> (본 발명에 따른 화합물 (III))

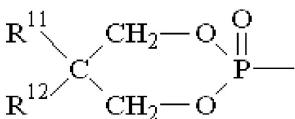
<262> 본 발명의 또 다른 관점에서 상기 일반식 (III)에 나타난 화합물이 제공된다.

<263> 식 (III)에서 R^5 는 C_{2-9} 알킬렌기이고, 바람직하게는 C_{3-9} 알킬렌기이다. 식 (I)의 화합물의 환구조 A 내의 $-R^1-$ R^2- 에 대해 기술된 것과 유사한 결합기가 R^5 로 적용 가능하다.

<264> 식 (III)의 환구조 내 고리의 맴버수는 바람직하게는 5~7개, 더욱 바람직하게는 5 또는 6개, 더욱 더 바람직하게는 6개이다.

<265> 식 (III)의 환구조는 특히 바람직하게는 하기 식에 나타난 환구조 A2이다.

<266> 환구조 A2:



<267>

<268> 여기서 R^{11} 및 R^{12} 는 서로 동일하거나 다르고, 수소 또는 알킬이다. R^{11} 및 R^{12} 의 총 탄소수는 0~6개이다. 총 탄소수의 하한선은 바람직하게는 1개, 더욱 바람직하게는 2개이다. 총 탄소수가 커질수록 화합물은 더욱 안정해지는 경향이 있다. R^{11} 및 R^{12} 의 총 탄소수의 상한선은 바람직하게는 6개, 더욱 바람직하게는 4개이다. 총 탄소수가 너무 크면 화합물을 포함한 물질(예를 들어 인화합물을 포함한 폴리우레탄 수지 조성물 또는 인화합

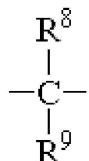
물로 처리된 폴리에스테르 섬유)의 난연성이 저하된다.

<269> 원료의 유용성면에서 R^5 의 바람직한 예는 $-(CH_2)_3-$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$ 및 $-CH_2-C(C_2H_5)(C_4H_9)-CH_2-$ 를 포함한다. $-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$ 및 $-CH_2-C(C_2H_5)(C_4H_9)-CH_2-$ 가 더욱 바람직하다.

<270> 일반적으로 R^5 의 모이어티가 환구조를 지니지 않는 경우 최종적으로 수득된 인화합물의 인 함량이 저하되고 따라서 화합물의 난연성이 저하된다. 예를 들어 의도된 수준의 난연성을 제공하기에 충분한 양으로 화합물을 첨가하는 것은 난연화 제품의 물성의 유의적인 감소를 초래하기 때문에 바람직하지 않다.

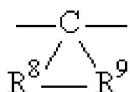
<271> R^{21} 은 식 89를 지닌 결합기이다.

<272> (식 89)



<273>

<274> 여기서, R^8 및 R^9 는 서로 동일하거나 다르고; 수소 또는 C_{1-5} 알킬기 또는 C_{6-11} 아릴기이고; 또는 R^8 및 R^9 는 결합하여 하나 이상의 치환기를 지닌 C_{4-10} 알킬렌기가 되고, C_{4-10} 알킬렌기는 탄소 원자와 함께 하기 환구조를 형성한다.



<275>

<276> R^8 및 R^9 의 탄소수 총계는 0~12개이다. R^8 및 R^9 가 C_{6-11} 아릴기인 경우 C_{6-11} 아릴기는 바람직하게는 C_{1-5} 알킬로 치환된 페닐, 더욱 바람직하게는 페닐이다. 즉, R^{21} 은 메틸렌기, 분쇄를 지닌 C_{2-13} 알킬렌기, 환구조를 지닌 C_{5-11} 알킬렌기 또는 C_{7-12} 아릴 치환된 알킬렌기이다. 이들 중 메틸렌기 및 분쇄를 지닌 C_{2-13} 알킬렌기가 바람직하고; 메틸렌기, 분쇄를 지닌 C_{2-7} 알킬렌기가 더욱 바람직하고; 메틸렌기, $-CH(CH_3)-$ 및 $-C(CH_3)_2-$ 기가 더욱 더 바람직하다.

<277> R^{21} 은 2개의 인 원자를 하나의 탄소 원자와 하나의 산소 원자에 결합시킨다. 즉, R^{21} 은 백분이 $P-C-O-P$ 의 형태를 지니도록 선택된다. 따라서 R^{21} 은 $-CH_2-$ 또는 그의 치환 형태이다. R^{21} 의 예는 $-CH_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-C(CH_3)_2-$, $-CH(C_2H_5)-$, $-C(CH_3)(C_2H_5)-$ 및 $-C(CH_3)(CH_2CH(CH_3)_2)-$ 를 포함한다. 환구조를 지닌 R^{21} 의 예는 사환형 $-C_6H_{10}-$ 즉, 사이클로헥실렌이다.

<278> C_{7-12} 아릴 치환된 알킬렌기는 알킬렌기의 수소를 아릴로 치환함으로서 수득되고 7~12개의 총 탄소수를 지닌 기이다. C_{7-12} 아릴 치환된 알킬렌기의 알킬렌 모이어티의 탄소수는 바람직하게는 1~4개, 더욱 바람직하게는 1개(메틸렌)이다. C_{7-12} 아릴 치환된 알킬렌기의 아릴 모이어티는 어떠한 아릴도 되고, 바람직하게는 페닐이다. R^{21} 의 바람직한 특정 예는 $-CH(C_6H_5)-$ 이다.

<279> 원료의 유용성면에서 R^{21} 의 바람직한 예는 $-CH_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-C(CH_3)_2-$, $-C(CH_3)(C_2H_5)-$, $-C(CH_3)(CH_2CH(CH_3)_2)-$, $-CH(C_6H_5)-$ 및 $-C_6H_{10}-$ (즉, 사이클로헥실렌)을 포함한다. 이들 중 $-CH_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-C(CH_3)_2-$ 및 $-C(CH_3)(CH_2CH(CH_3)_2)-$ 더욱 바람직하고; $-CH_2-$, $-CH(CH_3)-$ 및 $-C(CH_3)_2-$ 더욱 더 바람직하다.

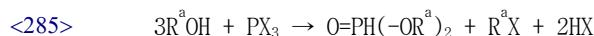
<280> (화합물의 합성 방법)

<281> 식 (I) 또는 (III)에 나타난 화합물은 인 화합물의 합성 방법으로 통상적으로 알려진 방법 특히, 포스페이트의 합성 방법 및 포스파이트의 합성 방법을 적당히 결합함으로서 생성될 수 있다.

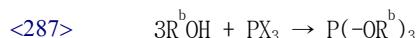
<282> (1. 포스파이트의 합성 방법)

<283> 포스파이트는 예를 들어 재료로서 삼할로겐화인 및 알코올 또는 페놀을 이용하여 합성될 수 있다.

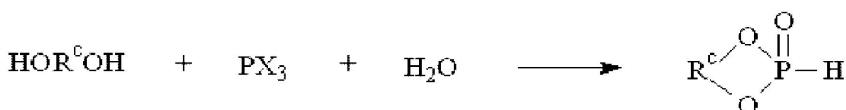
<284> 삼할로겐화인 및 알코올이 사용되는 경우 1 몰의 삼할로겐화인(PX_3) 및 약 3 몰의 알코올(R^aOH)이 반응한다. 포스파이트는 하기 반응식에 따라 수득된다.



<286> 삼할로겐화인 및 페놀(R^bOH)가 사용되는 경우 1 몰의 삼할로겐화인 및 약 3 몰의 페놀(R^bOH)이 반응한 후 반응 생성물은 1 몰의 물과 반응한다. 포스파이트는 하기 반응식에 따라 수득된다.



<289> 대안으로, 1 몰의 삼할로겐화인이 약 1 몰의 디올(HOR^cOH) 및 약 1 몰의 물과 동시에 반응한다.



<290>

<291> 상기 반응에서 사용 가능한 구체적인 삼할로겐화인은 삼염화인, 삼브롬화인을 포함한다. 유용성 및 비용면에서 삼염화인이 바람직하다.

<292> 상기 반응에서 사용 가능한 알코올의 예는 에탄올, n-프로판올, 이소-프로판올, n-부탄올, 이소-부탄올, 세크-부탄올, n-펜탄올, n-헥산올, 사이클로헥산올, n-옥탄올 및 2-에틸헥산올 포함한다. n-부탄올 및 세크-부탄올이 매우 가수분해 저항적 즉, 매우 안정적이고 최종적으로 수득된 인 화합물의 인 함량을 매우 높게 할 수 있기 때문에 바람직하다. 또한 에탄올, n-프로판올 및 이소-프로판올도 최종적으로 수득된 화합물의 인 함량을 높게 할 수 있고 매우 가수분해 저항적이기 때문에 바람직하다. 또한 2-에틸헥산올도 2-에틸헥산올이 사용되는 경우 최종적으로 수득된 인 화합물의 인 함량이 낮더라도 안정적이고 휘발성이 낮기 때문에 바람직하다.

<293> 상기 반응에서 사용 가능한 구체적인 페놀은 페놀, 크레졸, 크실레놀 및 나프톨을 포함한다. 페놀이 최종적으로 수득된 인 화합물의 인 함량을 높게 할 수 있기 때문에 바람직하다.

<294> 상기 반응에서 사용 가능한 구체적인 디올은 에틸렌글리콜, 1,2-프로판에디올, 1,3-프로판에디올, 1,2-부탄에디올, 1,3-부탄에디올, 2,2-디에틸-1,3-프로판에디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판에디올(네오펜틸글리콜), 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판에디올, 1,2-헥산에디올 및 1,3-헥산에디올을 포함한다. 1,3-프로판에디올, 1,3-부탄에디올, 네오펜틸글리콜, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판에디올 및 1,3-헥산에디올이 화학적으로 안정한 6-멤버된 고리를 제공하기 때문에 바람직하다. 네오펜틸글리콜이 더욱 바람직하다.

<295> 상기 반응에서 반응과 관련되지 않은 용매가 선택적으로 사용된다. 예를 들어 디올인 네오펜틸글리콜이 시작 물질로서 사용되는 경우 용매는 하기와 같이 효과적으로 사용될 수 있다. 상온에서 고형인 네오펜틸글리콜은 용매에 의해 용해되거나 분산되고, 따라서 반응이 부드럽게 진행된다. 반응에 관련되지 않는 분안정한 용매는 예를 들어 벤젠, 툴루엔, 자일렌, 클로로벤젠, 1,4-디옥산, 테트라하이드로푸란 및 1,2-디클로로에탄을 포함한다.

<296> 상기 반응은 일반적으로 하기와 같이 수행된다. 알코올, 디올 또는 페놀 및 선택적으로 물 및/또는 용매가 먼저 준비된다. 이후, 삼할로겐화인이 이에 첨가되고 생성된 할로겐화수소가 시스템의 외부로 방출된다.

<297> (2. 포스포네이트의 합성 방법)

<298> 알코올성 수산기를 포함한 포스포네이트는 예를 들어 기본 촉매의 존재 하에서 상기 반응에 의해 수득된 포스파

이트와 알데하이드 또는 케톤을 반응시킴으로서 수득된다.

<299> 상기 반응에서 사용 가능한 구체적인 기본 촉매는 예를 들어 트리에틸아민, 트리부틸아민, 피리딘, 루티딘, 피콜린 및 1,8-디아자비시클로(5,4,0)운데센-7(DBU)를 포함한 아민; 및 금속 나트륨, 금속 칼륨, 수산화나트륨 및 알콕시화나트륨을 포함한 알칼리성 금속 및 금속-함유 염기를 포함한다. 트리에틸아민이 반응 후 용이하게 제거될 수 있기 때문에 바람직하다.

<300> 상기 반응에 사용 가능한 구체적인 알데하이드는 파라포름알데하이드, 포름알데하이드, 아세트알데하이드 및 벤즈알데하이드를 포함한다. 파라포름알데하이드 및 포름알데하이드가 최종적으로 수득된 인화합물의 인 함량을 높게 할 수 있기 때문에 바람직하다. 포름알데하이드를 사용하여 수득된 일부 포스포네이트는 물로 가수분해될 수 있는 구조를 지닌다. 따라서 포름알데하이드의 수용액(포르말린)이 사용되는 경우 가수분해가 수득된 포스포네이트에 발생하지 않도록 주의해야 한다.

<301> 상기 반응에 사용 가능한 구체적인 케톤은 아세톤, 메틸 에틸 케톤(MEK), 메틸 이소부틸 케톤(MIBK), 사이클로펜탄온, 사이클로헥산온 및 메틸사이클로헥산온을 포함한다. 아세톤이 최종적으로 수득된 인화합물의 인 함량을 높게 할 수 있기 때문에 바람직하다.

<302> 상기 반응에서 반응에 관련되지 않는 용매가 선택적으로 사용된다. 반응에 관련되지 않는 사용 가능한 용매는 예를 들어 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 클로로벤젠 및 1,2-디클로로에탄을 포함한다.

(3. 포스페이트-포스포네이트 화합물의 합성 방법)

<304> 식(I)에 나타난 화합물이 예를 들어 할로겐화수소 포획제 및 선택적으로 촉매의 존재 하에서 상기 반응에 의해 수득된 포스포네이트와 디(di)-치환된 인할로겐화물(phosphorohalide)을 반응시킴으로서 수득된다.

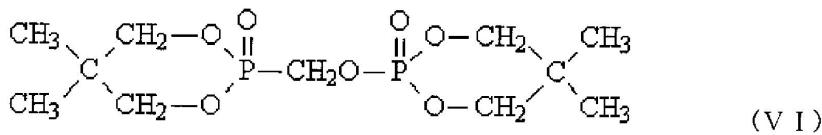
<305> 식(III)에 나타난 화합물이 예를 들어 할로겐화수소 포획제 및 선택적으로 촉매의 존재 하에서 상기 반응에서 수득된 포스포네이트와 옥시할로겐화인을 반응시킴으로서 수득된다.

<306> 상기 반응에서 사용 가능한 구체적인 할로겐화수소 포획제는 트레에틸아민, 트레부틸아민 및 피리딘을 포함한다. 상기 반응에서 사용 가능한 구체적인 촉매의 예는 염화마그네슘 및 염화알루미늄을 포함한 Lewis 산-기반 촉매; 및 4-(디메틸아미노)피리딘을 포함한 아민-기반 촉매를 포함한다.

<307> 상기 반응에서 사용 가능한 구체적인 디-치환된 인할로겐화물은 디페닐 인할로겐화물 및 디크레실 인할로겐화물을 포함한 디아릴 인할로겐화물; 디프로필 인할로겐화물 및 디부틸 인할로겐화물을 포함한 디알킬 인할로겐화물; 및 네오펜틸렌 인할로겐화물을 포함한 환형 인할로겐화물을 포함한다. 이들 디-치환된 인할로겐화물의 제조 방법은 일본 공개공보 제2000-239286호에 개시되어 있고, 이들 인할로겐화물은 이러한 방법에 의해 합성될 수 있다.

<308> 상기 반응에서 사용 가능한 구체적인 옥시할로겐화인은 옥시염화인 및 옥시브롬화인을 포함한다. 옥시염화인이 비용이 낮기 때문에 바람직하다.

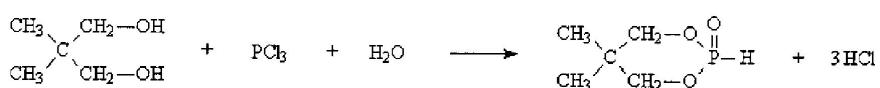
<309> 추가적인 특정 예로서 식(VI)에 나타난 포스페이트-포스포네이트 화합물의 제조 방법이 기술될 것이다.



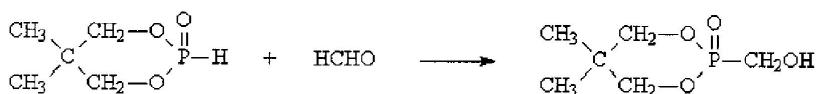
<310>

<311> 반응은 주로 하기 식에 따른다.

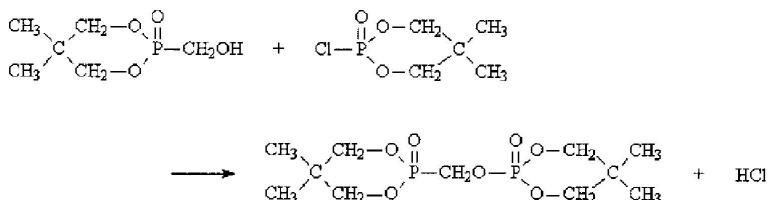
단계 (1)



단계 (2)



단계 (3)

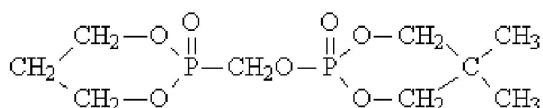


<312>

<313> 식 (I)에 나타난 화합물은 명확하게는 일반식 (VI)에 나타난 것 이외의 하기 화합물을 포함한다.

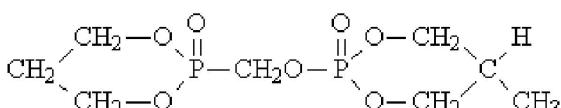
<314> 본 발명에 따른 화합물은 하기 화합물에 한정적인 것은 아니다.

<315> 화합물 12:



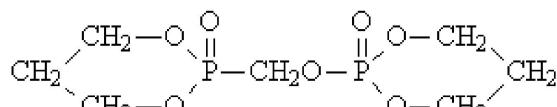
<316>

<317> 화합물 13:



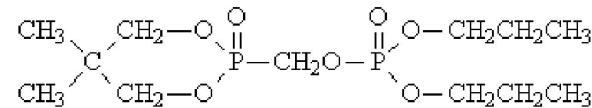
<318>

<319> 화합물 14:



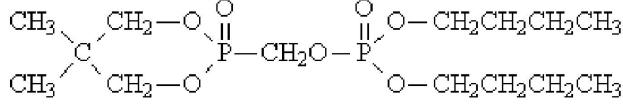
<320>

<321> 화합물 15:



<322>

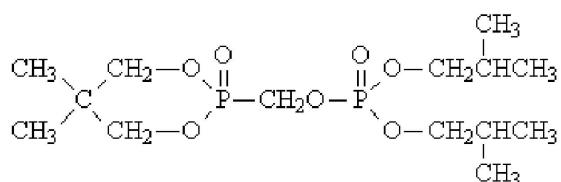
<323> 화합물 16:



<324>

<325>

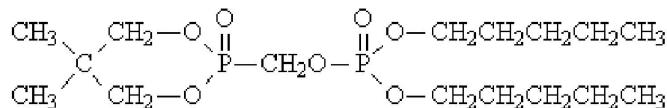
화합물 17:



<326>

<327>

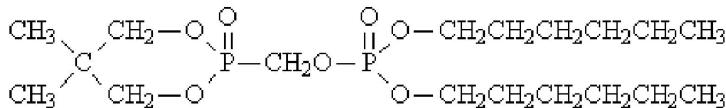
화합물 18:



<328>

<329>

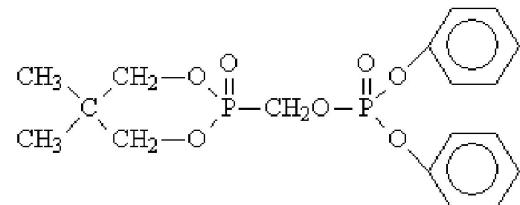
화합물 19:



<330>

<331>

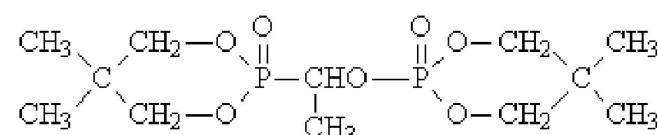
화합물 20:



332

<333>

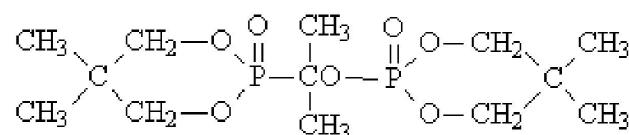
화합물 21:



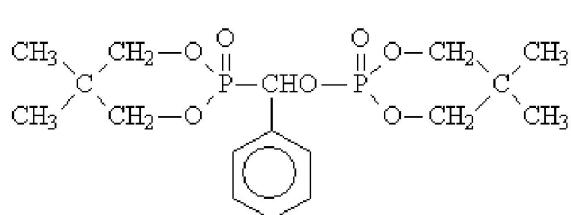
<334>

<335>

화합물 22:



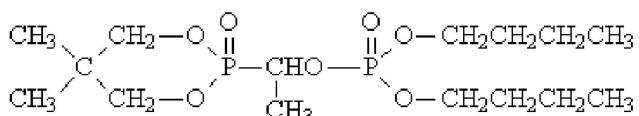
<336>



<338>

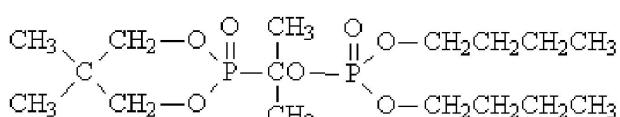
<339>

화합물 24:



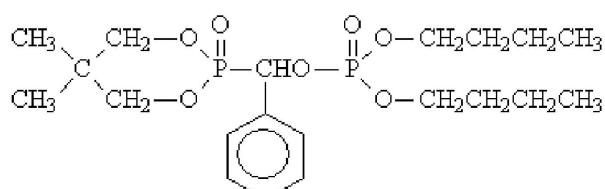
<340>

화학물 25:



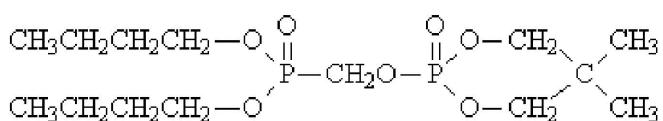
<342>

화합물 26:



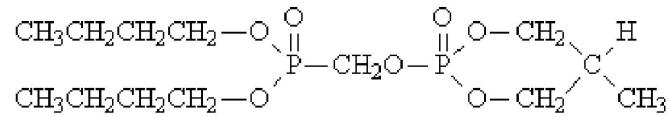
<344>

화합물 27:



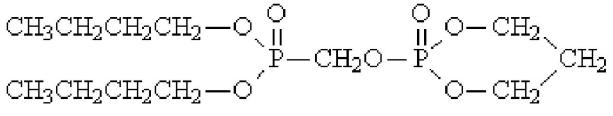
<346>

화합물 28:



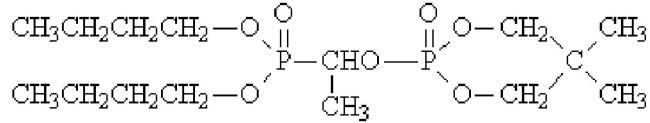
<348>

화합물 29:



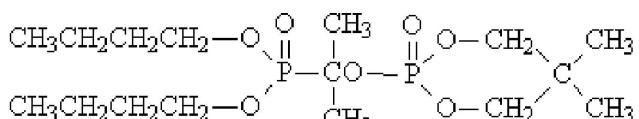
<350>

화합물 30:



<352>

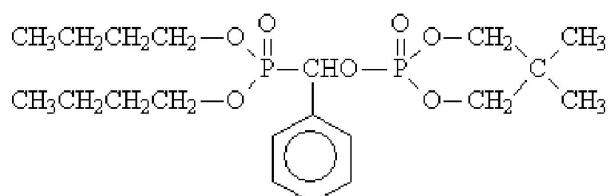
화합물 31:



354

<355>

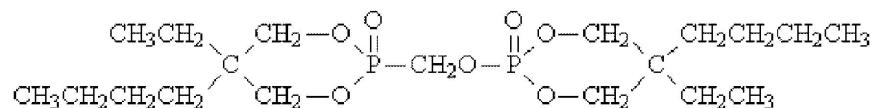
화합물 32:



<356>

<357>

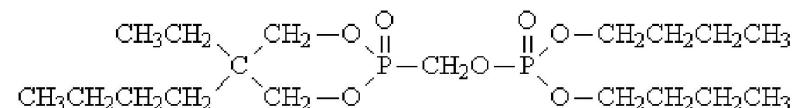
화합물 33:



<358>

<359>

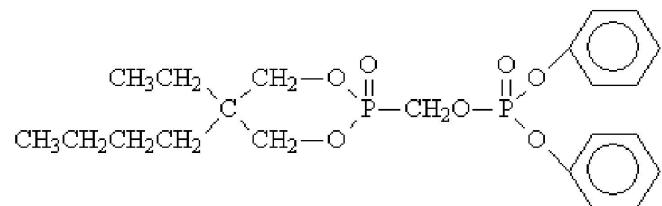
화합물 34:



<360>

<361>

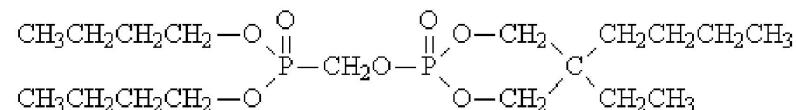
화합물 35:



<362>

<363>

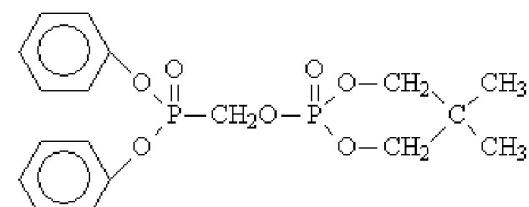
화합물 36:



<364>

<365>

화합물 37:

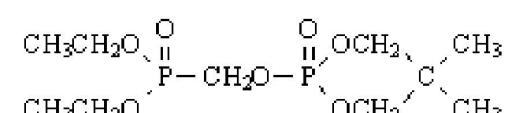


<366>

<367> 본 발명에 따른 난연제로서 사용 가능한 화합물의 특정 예는 하기 화합물을 더욱 포함한다.

<368>

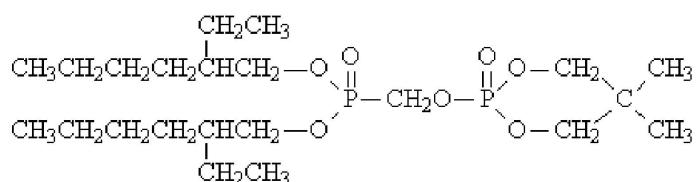
화합물 38:



<369>

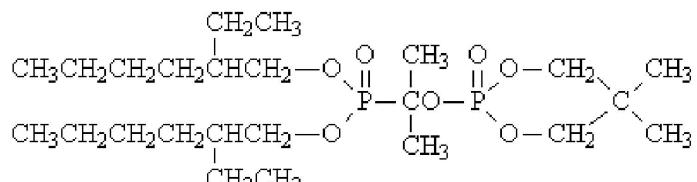
<370>

화합물 39:



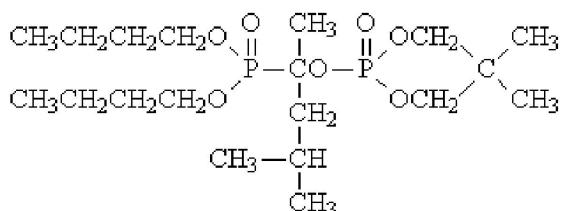
<371>

<372> 화합물 40:



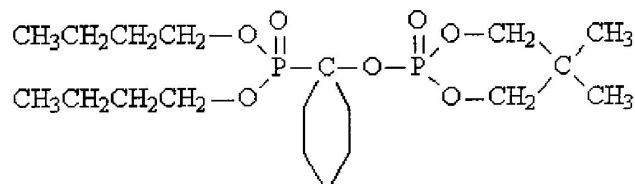
<373>

<374> 화합물 41:



<375>

<376> 화합물 42:



<377>

<378>

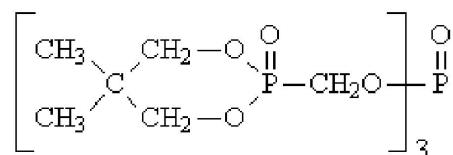
식 (III)에 나타난 화합물은 명백하게는 하기 화합물을 포함한다. 하기 화합물은 상기-기술된 방법과 유사한 방법에 의해 제조될 수 있다.

<379>

본 발명에 따른 화합물은 하기 화합물에 한정적인 것은 아니다.

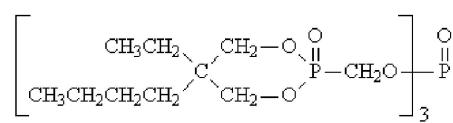
<380>

화합물 43:



<381>

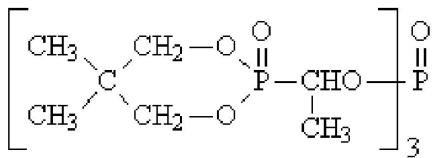
화합물 44:



<382>

<384>

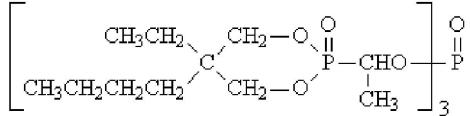
화합물 45:



<385>

<386>

화합물 46:



<387>

<388>

본 발명에 따른 포스페이트-포스포네이트 화합물은 예를 들어 수지용 난연제와 같이 다양한 형태의 난연제로서 유용하다. 수지는 합성수지 또는 천연수지이다. 본 발명에 따른 포스페이트-포스포네이트 화합물은 합성수지에 특히 유용하다. 수지는 열가소성 수지 또는 열경화성 수지이다. 더욱 상세하게는, 본 발명에 따른 포스페이트-포스포네이트 화합물은 폴리카보네이트, ABS 수지 및 PPE를 포함한 열가소성 수지용; 폴리우레탄 수지, 에폭시 수지 및 폐놀 수지를 포함한 열경화성 수지용; 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트를 포함한 수지 및 섬유용 난연제로서 매우 유용하다.

<389>

(폴리에스테르용 난연제)

<390>

본 발명에 따른 폴리에스테르용 난연제로서 식(I)에 나타난 화합물이 사용 가능하다. 그의 상세한 설명(예를 들어 그의 특정 예 및 제조 방법)은 상응하는 화합물에 대한 설명에 제공된 바와 동일하다.

<391>

또한 본 발명에 따른 폴리에스테르용 난연제로서 식(III)에 나타난 화합물이 사용 가능하다. 그의 상세한 설명(예를 들어 그의 특정 예 및 제조 방법)은 상응하는 화합물에 대한 설명에 제공된 바와 동일하다.

<392>

이들 폴리에스테르용 난연제는 폴리에스테르 섬유에 특히 효과적이다. 예를 들어 폴리에스테르 섬유는 폴리에스테르 섬유의 표면에 난연제를 고착시킴으로서 난연성이 제공될 수 있다.

<393>

본 발명에 따른 폴리에스테르용 난연제가 사용되는 경우 폴리에스테르 섬유에 고착되는 인 화합물의 양은 인 화합물과 폴리에스테르 섬유의 총 중량에 대해 바람직하게는 0.1 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.3 중량% 이상 및 특히 바람직하게는 0.5 중량% 이상이다. 인 화합물의 양은 인 화합물과 폴리에스테르 섬유의 총 중량에 대해 바람직하게는 30 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 10 중량% 이하, 특히 바람직하게는 5 중량% 이하이다. 인 화합물 함량이 너무 적으면 폴리에스테르 섬유에 충분한 수준의 난연성을 제공하는 것이 어렵다. 인 화합물 함량이 너무 크면 인 화합물 양의 증가에 따라 난연성의 수준을 증가시키는 효과를 제공하는 것이 어렵고, 섬유 표면에 블리딩-아웃(bleeding-out)이 발생하기 쉽다. 블리딩-아웃이 발생하면 섬유의 표면 상에 생성된 난연제 성분이 섬유의 바람직하지 않은 연소를 용이하게 유발한다.

<394>

(폴리에스테르 섬유)

<395>

본 발명에 있어서, 통상적으로 알려진 형태의 폴리에스테르 섬유가 특정한 한정 없이 사용 가능하다. 사용 가능한 폴리에스테르의 특정 예는 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리트리메틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리트리메틸렌 나프탈레이트, 폴리부틸렌 나프탈레이트, 이소프탈산 변성된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 이소프탈산 변성된 폴리부틸렌 테레프탈레이트를 포함한다. 폴리에틸렌 테레프탈리에트가 바람직하다. 폴리에스테르 섬유의 횡단 형태는 어떠한 형태도 되고; 예를 들어 원형이거나 이상한 형태를 지닌다. 원형 횡단면이 바람직하다.

<396>

폴리에스테르 섬유의 지름 상에는 어떠한 한정도 없다. 본 발명에 따른 난연제는 어떠한 지름의 섬사를 지닌 폴리에스테르 섬유에도 적용 가능하다. 본 발명의 난연제는 예를 들어 바람직하게는 0.001~3000 D(데니어; 900 m 당 그램)의 폴리에스테르 섬유에 사용 가능하고, 더욱 바람직하게는 0.01~200 D의 폴리에스테르 섬유에 사용 가능하다.

<397>

폴리에스테르 섬유는 어떠한 형태로도 사용 가능하다. 사용 가능한 형태의 예는 직물, 편물, 부직포, 스트링, 로프, 실, 토우(tow), 탑(top), 실타래 및 편직물을 포함한다.

- <398> 본 발명에 따른 난연제는 폴리에스테르 섬유와 다른 형태의 섬유의 혼합물에 사용 가능하다. 예를 들어 본 발명에 따른 난연제는 어떠한 상기-기술된 폴리에스테르 섬유 및 다른 형태의 섬유의 혼합물(즉, 천연섬유, 재생섬유, 반합성섬유, 합성섬유를 지닌 혼방 직물 또는 교직 직물) 또는 교직 직물에 적용된다.
- <399> 섬유의 이용 상에 특별한 한정은 없다. 본 발명에 따른 난연제는 예를 들어 피복용, 산업용 및 어망을 포함한 다양한 형태의 섬유 제품에 적용 가능하다.
- <400> (폴리에스테르 섬유용 난연 처리제의 제조 방법)
- <401> 본 발명에 따른 폴리에스테르 섬유용 난연제는 다양한 알려진 기술에 의해 폴리에스테르섬유에 고착된다. 예를 들어 본 발명에 따른 폴리에스테르용 난연제는 하기와 같이 폴리에스테르 섬유에 고착될 수 있다. 난연제를 액체 재료로 만들기 위해 용매가 본 발명에 따른 난연제에 선택적으로 첨가되고 이러한 액체 재료는 폴리에스테르 섬유와 접촉하게 된다. 이후, 용매는 건조 단계에 의해 선택적으로 제거된다. 따라서 폴리에스테르 섬유용 난연제가 폴리에스테르 섬유에 고착될 수 있다.
- <402> 본 발명에서 폴리에스테르 섬유에 난연성을 제공하기 위해 제조된 바람직한 난연 처리제는 일반적으로 물에 인화합물을 용해시키거나 유화시키거나 분산시킴으로서 또는 유기용매에 인화합물을 용해시키거나 분산시킴으로서 수득된다. 인화합물은 예를 들어 인화합물, 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제와 같은 계면활성제 및 유기 용매를 혼합하고 교반하고, 뜨거운 물에 점차적으로 첨가하여 인화합물을 유화시키거나 분산시키는 것과 같은 다양한 통상적으로 알려진 기술에 의해 물에 분산될 수 있다. 계면활성제로서 어떠한 통상적으로 알려진 계면활성제가 특정한 한정 없이 사용 가능하다.
- <403> 특히, 구체적인 음이온성 계면활성제는 지방산 비누; 고급 알코올 황산염, 고급 알킬 폴리알킬렌 글리콜 에테르 황산염, 황산화유, 황산화 지방산 에스테르, 황산화 지방산 및 황산화 올레핀을 포함한 황산염; 알킬벤zen술포산염, 알킬나프탈렌술포산염, 나프탈렌술포산염의 포르말린 축합물, α -올레핀술포산염, 파라핀술포산염, T-형 이게폰(Igepon)(올레산과 N-메틸타우린의 반응에 의해 수득된 화합물) 및 술포숙신산 디에스테르염을 포함한 술포산염; 및 고급 알코올 인산염을 포함한 인산염을 포함한다.
- <404> 특히, 구체적인 비이온성 계면활성제는 고급 알코올 알킬렌 옥사이드 부가물, 알킬페놀 알킬렌 옥사이드 부가물, 스티렌화 알킬페놀 알킬렌 옥사이드 부가물, 스티렌화 페놀 알킬렌 옥사이드 부가물, 지방산 알킬렌 옥사이드 부가물, 다가 알코올 지방산 에스테르 알킬렌 옥사이드 부가물, 고급 알킬아민 알킬렌 옥사이드 부가물, 지방산 아미드 알킬렌 옥사이드 부가물, 지방 및 오일의 알킬렌 옥사이드 부가물 및 폴리프로필렌글리콜 에틸렌 옥사이드 부가물을 포함한 폴리아킬렌글리콜형 계면활성제; 및 글리세롤의 지방산 에스테르, 펜타에리스리톨의 지방산 에스테르, 솔비톨 및 솔비탄의 지방산 에스테르, 다가 알코올의 알킬에테르 및 알카놀아민의 지방산 아미드를 포함한 다가 알코올형 계면활성제를 포함한다.
- <405> 분산을 위해 폴리비닐 알코올, 메틸 셀룰로즈, 하이드록시메틸 셀룰로즈, 크산검, 전분 아교(starch glue)와 같은 분산 안정화제가 사용 가능하다.
- <406> 분산 안정화제의 양에 있어서, 난연 처리제 100 중량부에 대해 0.05 중량부 이상이 바람직하고, 0.1 중량부 이상이 더욱 바람직하다. 난연 처리제의 100 중량부에 대해 5 중량부 이하가 바람직하고, 3 중량부 이하가 더욱 바람직하다. 분산 안정화제의 양이 너무 적으면 인화합물의 집합 또는 침전이 바람직하지 않게 발생한다. 분산 안정화제의 양이 너무 많으면 분산의 점성이 증가되고 그 결과로서 난연 처리제가 섬유 깊이 침투하기 어렵다. 이는 처리후 폴리에스테르 섬유의 난연성 수준을 저하시킨다.
- <407> 특히, 구체적인 유기용매는 톨루엔, 자일렌 및 알킬나프탈렌을 포함한 방향족 탄화수소; 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 및 에틸렌 글리콜을 포함한 알코올; 아세톤 및 메틸 에틸 케톤을 포함한 케톤; 디옥산 및 에틸셀룰로솔브를 포함한 에테르; 디메틸포름아미드를 포함한 아미드; 디메틸술포시화물을 포함한 술포시화물; 및 염화메틸렌 및 클로로포름을 포함한 할로젠-기반 탄화수소를 포함한다. 이들은 독립적으로 사용될 수 있고, 또는 이들의 2 이상의 결합이 사용될 수 있다.
- <408> 유화되거나 분산된 수용액 형태의 난연 처리제는 예를 들어 균질기, 콜로이드 밀(colloid mill), 볼 밀(ball mill), 샌드 그라인더와 같은 유화되거나 분산된 난연 처리제의 제조에 통상적으로 사용되는 유화 장치 또는 분산 장치에 의해 수득될 수 있다.
- <409> 난연성 이외에 빛에 대한 강건성(ruggedness)이 필요한 경우 벤조트리아졸-기반 및 벤조페논-기반을 포함한 자외선 흡수제 또는 다른 통상적으로 사용되는 섬유용 처리제가 난연성이 영향 받지 않는 정도로 난연 처리제와

함께 사용된다. 구체적인 섬유용 난연 처리제는 정전기 방지제, 방수방유제, 방오제, 하드 피니싱 약품, 직물(촉감) 조정제, 유연제, 항균제, 흡수제 및 미끄럼 방지제를 포함한다. 이들 약제는 폴리에스테르 섬유에 미리 부착되거나 흡수된다. 이들 약제는 섬유가 난연성으로 처리될 때 섬유에 흡수된다.

<410> (폴리에스테르 섬유의 난연 처리 방법)

본 발명에 따라 난연제는 임의의 방법에 의해 폴리에스테르 섬유에 적용될 수 있다. 바람직하게는, 난연제는 폴리에스테르 섬유가 형성된 후 적용된다. 특히, 예를 들어 난연 처리제는 섬유에 제공되고(난연 처리제 제공 단계), 섬유는 난연성이 되도록 가열된다(열처리 단계). 더욱 상세하게는, 하기 3가지 방법(방법 1, 방법 2 및 방법 3) 중의 하나를 이용하는 것이 특히 바람직하다.

<412> (방법 1)

방법 1에 따라 난연 처리제가 난연 처리제 제공 단계에서 폴리에스테르 섬유에 제공된 후, 난연 처리제가 제공된 폴리에스테르 섬유는 열처리 단계에서 100~200°C로 열-처리된다. 방법 1에서 스프레이-건조-경화 시스템, 패드(pad)-건조-스팀 시스템, 패드-스팀 시스템, 패드-경화 시스템과 같은 건식 가열 시스템 또는 습식 가열 시스템이 사용 가능하다.

특히, 폴리에스테르 섬유는 난연 처리제를 포함한 처리액 또는 그의 희석액으로 먼저 스프레이되거나 패드된다. 섬유는 건조된 후 바람직하게는 100~200°C, 더욱 바람직하게는 160~190°C의 온도로 대기압에서 몇 십초 내지 몇 분간 열-처리된다.

<415> 온도가 너무 낮으면 폴리에스테르 섬유의 분자 내 비-결정 구역이 난연 처리제 내에 존재하는 인화합물의 분자 또는 입자를 수용하기에 충분하도록 용이하게 느슨하게 되거나 팽창될 수 없게 된다. 그 결과로서 처리후 폴리에스테르 섬유의 난연성이 바람직하지 않게 저하된다. 온도가 너무 높으면 난연 처리제는 폴리에스테르 섬유에 더욱 강하게 고착될 수 있다. 그러나 방법 1에 있어서, 열 처리 온도가 너무 높으면 바람직하지 않은 변화 정도가 열-처리 시간에 따라 달라지더라도 폴리에스테르 섬유의 강도가 저하되거나 폴리에스테르 섬유가 열변성된다.

<416> 상기-논의된 바람직한 온도 범위 내에서 폴리에스테르 섬유를 열-처리함으로서 난연 처리제 내에 존재하는 인화합물이 대기압에서 조차 많은 양으로 폴리에스테르 섬유 분자 내 비-결정 구역에 안정하게 고착된다. 따라서 폴리에스테르 섬유는 충분한 수준의 난연성 및 세척 내구성이 제공될 수 있다.

<417> (방법 2)

방법 2에 따라 난연 처리제 제공 단계에서 폴리에스테르 섬유에 난연 처리제를 제공하기 위해 폴리에스테르 섬유가 난연 처리제를 포함한 처리액 또는 그의 희석액을 내에 침전되면 처리액은 열 처리 단계에서 고온 및 대기압 또는 고온 및 고압(예를 들어 90~150°C; 대기압 내지 0.4 MPa)에서 열-처리된다. 즉, 난연 처리제 제공 단계 및 열 처리 단계가 동시에 수행된다.

<419> 특히, 폴리에스테르 섬유가 액체 유동 염색 장치, 빔 염색 장치, 치즈 염색 장치와 같은 팩키지 염색 장치를 이용하여 난연 처리제 내에 침전되는 경우 난연 처리제는 바람직하게는 고온 및 대기압 또는 고온 및 고압(예를 들어 90~150°C; 대기압 내지 0.4 MPa)에서, 더욱 바람직하게는 고온 및 고압(110~140°C; 0.05~0.3 MPa)에서 몇 분 내지 몇 십분간 열-처리된다. 따라서 난연 처리제는 폴리에스테르 섬유에 고착될 수 있다.

<420> 온도가 너무 낮으면 폴리에스테르 섬유의 분자 내 비-결정 구역이 난연 처리제 내에 존재하는 인화합물의 분자 또는 입자를 수용하기에 충분하도록 쉽게 느슨해지거나 팽창될 수 없게 된다. 그 결과로서 처리후 폴리에스테르 섬유의 난연성이 바람직하지 않게 저하된다. 열 처리 온도가 너무 높으면 바람직하지 않은 변화 정도가 가열 시간에 따라 달라지거나 폴리에스테르 섬유의 강도가 저하되거나 폴리에스테르 섬유가 열변성된다.

<421> 상기-논의된 바람직한 조건 하에서 열-처리 단계를 수행함으로서 난연 처리제 내에 존재하는 인화합물이 방법 1과 유사하게 많은 양으로 폴리에스테르 섬유의 분자 내 비-결정 구역에 고착된다. 따라서 폴리에스테르 섬유는 충분한 수준의 난연성 및 세척 내구성이 제공될 수 있다. 폴리에스테르 섬유가 침전되기 전 난연 처리제는 상기-논의된 바람직한 범위의 온도로 미리 가열되기도 한다. 폴리에스테르 섬유는 이러한 가열된 용액 내에 침전된다. 이러한 경우도 난연 처리를 고착시키는 우수한 효과가 제공될 수 있다.

<422> (방법 3)

<423> 방법 3에 따라 난연 처리제 제공 단계에서 폴리에스테르 섬유에 난연 처리제를 제공하기 위해 폴리에스테르 섬

유가 난연 처리제 및 캐리어(carrier)를 함유한 처리액 또는 그의 희석액에 침전되고; 열 처리 단계에서 난연 처리액이 가열되어 폴리에스테르 섬유가 고온 및 대기압 또는 고온 및 고압(예를 들어 80~130°C; 대기압 내지 0.2 MPa)에서 열-처리된다. 캐리어는 난연 처리제가 우수한 상태로 폴리에스테르 섬유의 분자 배열 내로 고착되도록 촉진시키기 위해 폴리에스테르 섬유를 팽창시키는 물질이다.

<424> 캐리어로서 통상적인 캐리어 염료로 사용되는 캐리어가 사용 가능하다. 특히, 구체적인 캐리어는 클로로벤젠-기반, 방향족 에스테르-기반, 메틸나프탈렌-기반, 디페닐-기반, 벤조산-기반 및 오르소페닐페놀-기반 화합물을 포함한다. 이들 화합물은 독립적으로 사용되거나 2 이상의 결합이 사용될 수 있다.

<425> 이러한 방법에 따라 난연 처리제 내에 유화되거나 분산된 캐리어가 폴리에스테르 섬유에 흡수되어 난연 처리제가 우수한 상태로 폴리에스테르 섬유의 분자 배열 내로 고착되도록 촉진된다. 그 결과로서 더욱 약한 열 처리 조건, 예를 들어 80~130°C 및 대기압 내지 0.2 MPa에서도 인화합물이 난연제가 난연 효과를 제공하기에 충분한 양으로 폴리에스테르 섬유의 내부에 안정하게 고착될 수 있다.

<426> 열 처리 조건이 약하기 때문에 폴리에스테르 섬유 상의 열 처리 단계의 열 작용(열 부하, 열 이력현상 등)이 완화된다. 따라서 열 처리 단계에 의한 폴리에스테르 섬유의 강도 감소 및 열 변성이 충분히 방지될 수 있다. 또한 이러한 방법에서 난연 처리제 제공 단계 및 열 처리 단계는 동시에 수행되거나 전술된 방법 2와 유사하게 폴리에스테르 섬유가 처리액에 침전되기 전에 처리액이 상기-기술된 바람직한 온도로 가열된다.

<427> 캐리어의 양은 처리되는 폴리에스테르 섬유의 중량에 대해 바람직하게는 0.1~10 %o.w.f.(즉, "on the weight of fiber), 더욱 바람직하게는 1.0~5.0%o.w.f.이다. 캐리어의 함량이 너무 적으면 난연 처리제는 폴리에스테르 섬유에 고착되도록 충분히 촉진되지 않는 경향이 있다. 그 결과로서 처리후 폴리에스테르 섬유의 난연성이 저하된다. 캐리어의 함량이 너무 크면 캐리어는 처리 용액 내에 유화되거나 분산되지 않는 경향이 있다.

<428> 또한 처리액 내에 캐리어를 잘 유화시키거나 분산시키기 위해 계면활성제가 처리액 내에 적당히 첨가된다. 구체적인 계면활성제는 비버 오일 황산화 오일, 알킬벤젠솔폰산염, 디알킬솔포숙신산염, 폴리옥시에틸렌(POE) 비버 오일 에테르 및 POE 알킬페닐에테르를 포함한다.

<429> 난연 처리제 내에 존재하는 인화합물을 폴리에스테르 섬유에 고착시키는 침전 및 열 처리 공정(난연 처리제 제공 단계 및 열 처리 단계)은 폴리에스테르 섬유의 염색 전에, 그와 동시에 또는 그 후에 수행된다. 단계 수 및 작업 수를 감소시켜 작업 효율을 증가시키기 위해 침전 및 열 처리 공정을 동시에 수행하는 것이 바람직하다.

<430> 각각의 방법 1~3에서 폴리에스테르 섬유에 강하기 고착되지 않고 폴리에스테르 섬유의 표면에 단지 느슨하게 부착되는 인화합물을 제거하기 위해 열 처리 단계 후 일반적인 기술에 의해 폴리에스테르 섬유의 소핑(soaping) 공정을 수행하는 것이 바람직하다.

<431> 소핑 공정용 세척액으로서 일반적인 음이온성, 비이온성, 양성전해질성 계면활성제 및 이를 계면활성제를 포함한 세정제가 사용 가능하다.

<432> 높은 수준의 세척 내구성이 폴리에스테르 섬유에 필요하지 않은 경우 난연 처리제 내에 존재하는 인화합물이 폴리에스테르 섬유의 표면에 강하게 고착되고, 인화합물이 섬유 표면에 단지 느슨하게 부착될 수 있는 것이 항상 필요한 것은 아니다. 이러한 경우 열 처리 단계가 실질적으로 생략될 수 있다. 인화합물이 폴리에스테르 섬유 표면에 느슨하게 부착된 상태더라도 폴리에스테르 섬유는 난연성이 제공될 수 있다.

<433> (폴리우레탄 수지용 난연제)

<434> 상기-기술된 인화합물은 폴리우레탄 수지용 난연제로서 우수한 성능을 지닌다.

<435> 본 발명에 따른 폴리우레탄 수지용 난연제로서 식(I)에 나타난 화합물이 사용 가능하다. 그의 상세한 설명(예를 들어 특정 예 및 그의 제조 방법)은 상응하는 화합물에 대한 설명에서 제공된 바와 같다.

<436> 또한 본 발명에 따른 폴리우레탄 수지용 난연제로서 식(III)에 나타난 화합물이 사용 가능하다. 그의 상세한 설명(예를 들어 특정 예 및 그의 제조 방법)은 상응하는 화합물에 대한 설명에서 제공된 바와 같다.

<437> 이들 폴리우레탄 수지용 난연제는 폴리우레탄폼에 특히 유용하다.

<438> 폴리우레탄 수지용 난연제로서 사용시 상기 논의된 인화합물의 양은 필요한 난연성 정도에 따라 적당히 결정된다. 양이 너무 적으면 충분한 난연 효과가 수득되지 않게 된다. 양이 너무 많으면 인화합물은 수드관 수지

조성물의 물성에 바람직하지 않게 악영향을 미친다. 인화합물의 양은 폴리우레탄 수지 내 폴리올 성분의 100 중량부에 대해 바람직하게는 0.1 중량부, 더욱 바람직하게는 1 중량부 이상, 더욱 더 바람직하게는 5 중량부 이상이다. 인화합물의 양은 폴리우레탄 수지 내 폴리올 성분의 100 중량부에 대해 바람직하게는 60 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 40 중량부 이하, 더욱 더 바람직하게는 30 중량부 이하이다.

<439> (폴리올 성분)

<440> 본 발명에 따른 폴리우레탄 수지 조성물용 폴리올 성분으로서 폴리우레탄 수지용 폴리올로 알려진 다양한 형태의 폴리올이 사용 가능하다. 특정 예는 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올 및 폴리머 폴리올을 포함한다. 폴리우레탄의 재료로 일반적으로 사용되는 어떠한 형태의 폴리올도 특정한 한정 없이 사용 가능하다. 분자 당 약 2~15개 수산기를 포함한 폴리올이 바람직하고, 분자 당 약 2~8개 수산기를 포함한 폴리올이 더욱 바람직하다. 폴리올의 분자량은 바람직하게는 약 100~20000, 더욱 바람직하게는 약 250~6500이다. 폴리올의 분자량이 이러한 범위 내에 있는 경우 우레탄폼 형성에 적당한 활성 및 점성이 용이하게 수득된다. 폴리올의 분자량이 너무 크거나 너무 작으면 우수한 우레탄폼이 용이하게 수득되지 않는다.

<441> 예를 들어 폴리에스테르 폴리올은 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드와 같은 알킬렌 옥사이드를 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜과 같은 글리콜; 글리세린, 트리메틸올 프로판과 같은 트리올; 펜타에리스리톨, 솔비톨, 사카로즈와 같은 다기능성 폴리올; 또는 암모니아, 트리에탄올아민, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 아미노에틸 피페라진, 아닐린과 같은 아민 화합물에 첨가함으로서 수득된다. 본 첨가는 무작위로 또는 일괄적으로 수행된다. 특히, 구체적인 사용 가능한 폴리에테르 폴리올 제품은 이중기능성 폴리프로필렌글리콜 형태의 Diol-700(수산기 수치: 160.0 KOHmg/g; Mitsui Takeda Chemicals, Inc.), 삼중기능성 폴리프로필렌글리콜 형태의 MN-3050 ONE(수산기 수치: 56.0 KOHmg/g; Mitsui Takeda Chemicals, Inc.), 다기능성 폴리프로필렌글리콜 형태의 Sannix FA-311S(수산기 수치: 42.0 KOHmg/g; Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 다기능성 폴리프로필렌글리콜 형태의 SU-464(수산기 수치: 460.0 KOHmg/g; Mitsui Takeda Chemicals, Inc.)를 포함한다.

<442> 폴리에스테르 폴리올은 다기능성 카르복실산 및 다기능성 수산화합물의 축합에 의해 수득되고, 말단에 수산기를 지닌 화합물이다. 폴리에스테르 폴리올의 예는 아디프산 폴리에스테르, 세바신산 폴리에스테르 및 폴리카프로락톤 폴리에스테르를 포함한다. 특히, 구체적인 사용 가능한 폴리에스테르 폴리올 제품은 프탈산-기반 폴리에스테르 형태의 ES-30 및 ES-40(Mitsui Takeda Chemicals, Inc.), 긴 체인 2염기산인 아젤라인산 및 세바신산 폴리에스테르 형태의 ODX2,460(Dainippon Ink and Chemicals, Inc.) 및 PMAZ(Kuraray Co., Ltd.)를 포함한다.

<443> 폴리머 폴리올은 라디칼 개시제의 존재 하에서 폴리에테르 폴리올과 에틸렌 불포화 단량체를 혼합하고, 선택적으로 체인 전달제, 분산 안정화제 및 라디칼-중합 에틸렌 불포화 단량체를 첨가함으로서 수득될 수 있다. 구체적인 에틸렌 불포화 단량체는 아크릴로니트릴 및 메스아크릴로니트릴을 포함한 시아노기-포함 단량체; 메틸(메스)아크릴레이트, 부틸(메스)아크릴레이트, 스테아릴(메스)아크릴레이트, 하이드록시에틸(메스)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸(메스)아크릴레이트 및 디메틸아미노프로필(메스)아크릴레이트를 포함한(메스)아크릴릭에스테르; 아릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레산 및 푸마르산을 포함한 카르복실기-포함 단량체; 말레산 무수물 및 이타콘산 무수물을 포함한 무수물-포함 단량체; 및 부타디엔, 이소프렌 및 1,4-펜타디엔을 포함한 탄화수소 화합물; 염화비닐 및 염화비닐리덴을 포함한 할로겐-포함 단량체; 비닐 에틸에테르 및 비닐 부틸 에테르를 포함한 비닐 에테르; 비닐 에틸 케톤을 포함한 비닐 케톤; 비닐 아세테이트를 포함한 비닐 에스테르; 아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N-이소프로필아미드, N,N-디메틸아크릴아미드를 포함한 아크릴아미드-형 단량체; 및 N,N-디메틸메타크릴오일아미드를 포함한 메타크릴아미드-형 단량체를 포함한다. 에틸렌 불포화 단량체는 독립적으로 사용되거나 2 이상의 혼합물이 사용된다. 특히, 구체적인 에틸렌 불포화 단량체 제품은 POP-90/20(수산기 수치: 36.0 KOHmg/g; Mitsui Takeda Chemicals, Inc.), Sannix FL-555(수산기 수치: 30.0 KOHmg/g; Sanyo Chemicals Industries, Ltd.)를 포함한다.

<444> 상기-논의된 폴리올은 독립적으로 사용되거나 형성되는 폴리우레탄폼의 필요한 성질에 따라 2 이상의 혼합물이 사용된다.

<445> (폴리이소시아네이트)

<446> 폴리이소시아네이트는 분자 내 2 이상의 이소시아네이트기를 지닌 화합물이다. 본 발명에 따른 폴리우레탄 수지 조성물에 있어서, 폴리우레탄 수지에 사용 가능한 어떠한 통상적으로 알려진 폴리이소시아네이트도 사용된다. 사용 가능한 폴리이소시아네이트 화합물은 예를 들어 방향족 폴리이소시아네이트, 지방족 폴리이소시아네이트 및 지환족 폴리이소시아네이트를 포함한다. 이들 폴리이소시아네이트를 변형함으로서 수득된 변형

폴리이소시아네이트가 사용된다. 2 이상의 형태의 폴리이소시아네이트의 혼합물이 선택적으로 사용된다.

<447> 사용 가능한 구체적인 폴리이소시아네이트 화합물은 토릴렌 디이소시아네이트, 디페닐메탄 디이소시아네이트, 폴리메틸렌폴리페닐렌 폴리이소시아네이트(천연 MDI), 자일릴렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트 및 헥사메틸렌 디이소시아네이트를 포함한다. 예를 들어 카르보디이미드-변형 폴리이소시아네이트, 뷰렛-변형 폴리이소시아네이트, 상기의 이량체, 삼량체와 같은 전술된 폴리이소시아네이트를 변형함으로서 수득된 변형 폴리이소시아네이트가 사용 가능하다. 이들 폴리이소시아네이트 및 활성 할로겐 화합물로부터 수득된 말단 이소시아네이트기 프리폴리미도 사용된다. 특히, 구체적인 폴로이소시아네이트 화합물 제품은 Cosmonate T-80(Mitsui Takeda Chemicals, Inc.), Cosmonate T-65(Mitsui Takeda Chemicals, Inc.), Cosmonate T-100(Mitsui Takeda Chemicals, Inc.), Cosmonate T-200(Mitsui Takeda Chemicals, Inc.), Cosmonate LT(Mitsui Takeda Chemicals, Inc.) 및 Cosmonate PM-80(Mitsui Takeda Chemicals, Inc.)을 포함한다.

<448> 본 발명에 따른 폴리우레탄 수지 조성물에 있어서, 2,4-토릴렌 디이소시아네이트, 2,6-토릴렌 디이소시아네이트와 같은 이성질체를 지닌 토릴렌 디이소시아네이트(TDI) 및/또는 디페닐메탄 4,4-디이소시아네이트(MDI)를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

<449> 폴리이소시아네이트 성분의 함량은 특별히 한정적인 것은 아니고, 폴리우레탄이 폴리이소시아네이트 성분과 폴리올의 반응에 의해 형성되는 한 어떠한 양의 폴리이소시아네이트 성분도 사용된다. 따라서 폴리이소시아네이트 성분 내의 이소시아네이트기의 총 몰수, 폴리올 내의 수산기의 총 몰수 및 발포제 내의 물의 총 몰수를 고려시 그 양은 우레탄 합성 반응이 우수한 방식으로 진행될 수 있도록 적당히 결정된다. 양 결정에 관해 "이소시아네이트 인텍스"라는 용어가 종종 사용된다. "이소시아네이트 인텍스"라는 용어는 폴리올 또는 물과 같은 활성 할로겐-포함 화합물과의 반응에 화학량론적으로 필요한 폴리이소시아네이트의 양(폴리이소시아네이트의 화학량론적으로 필요한 양이 100임)에 대한 폴리이소시아네이트의 비율을 의미한다. 탄력성 폴리우레탄폼의 경우 이소시아네이트 인텍스로 나타난 폴리이소시아네이트의 양은 바람직하게는 90~120, 더욱 바람직하게는 약 95~115, 더욱 더 바람직하게는 약 100~115이다. 경질 폴리우레탄폼의 경우 폴리이소시아네이트는 일반적으로 약 100~110의 이소시아네이트 인텍스로 나타난 양으로 사용된다. 폴리이소시아뉴레이트폼(PIR)의 경우 이소시아네이트 인텍스로 나타난 폴리이소시아네이트의 양은 바람직하게는 약 180~300, 더욱 바람직하게는 약 220~260이다. 폴리이소시아네이트의 양이 너무 많거나 너무 적으면 우수한 물성을 지닌 폴리우레탄폼을 수득하기 어렵게 된다.

<450> (촉매)

<451> 본 발명에 따른 폴리우레탄 수지 조성물에 있어서, 촉매가 선택적으로 사용된다. 폴리우레탄 합성 반응을 촉진시키기 위한 다양한 형태의 통상적으로 알려진 촉매가 특별한 한정 없이 사용 가능하다. 사용 가능한 촉매는 아민 촉매 및 금속 촉매로 개략적으로 분류된다. 구체적인 아민 촉매는 트리에틸렌디아민, 디메틸렌에탄올아민 및 N-에틸모폴린을 포함한다. 대표적인 금속 촉매는 예를 들어 주석, 구리, 아연, 코발트 및 니켈과 같은 다양한 금속을 포함한 유기 금속 화합물이다. 특히, 옥탄산주석 및 디부틸틴디라우레이트를 포함한 주석 촉매가 바람직하게 사용된다. 유기 금속 촉매는 탄력성 폴리우레탄 슬래브 폼을 제조하는데 바람직하게 사용된다.

<452> 사용되는 아민 촉매의 양은 폴리올 양의 100 중량부에 대해 바람직하게는 약 0.05~1.0 중량부이다. 유기 금속 촉매의 양은 활성 정도에 따라 다르다. 예를 들어 옥산주석의 경우 그 양은 폴리올 성분의 100 중량부에 대해 0.01~0.8 중량부이다.

<453> 본 발명에 따른 우레탄 수지 조성물에 있어서, 유기 금속 촉매는 필수불가결한 것은 아니다. 따라서 충분한 우레탄 합성 반응이 촉매 없이 수행될 수 있는 경우 촉매의 첨가가 항상 필요한 것은 아니다. 예를 들어 유기 금속 촉매는 경질 폴리우레탄폼 제조에는 일반적으로 사용되지 않는다.

<454> (실리콘폼 안정화제)

<455> 실리콘폼 안정화제가 본 발명에 따른 우레탄 수지 조성물에 일반적으로 사용된다. 난연성 탄력성 또는 경질 폴리우레탄폼의 경우 실리콘폼 안정화제의 사용은 시작 물질의 혼화와 유효 및 포함된 기체의 분산을 촉진시킨다. 더욱이 실리콘폼 안정화제의 사용은 예를 들어 발포의 집합을 방지하고 셀 필름을 안정화시키는 효과를 제공한다. 따라서 고급 특성을 지닌 발포가 제공될 수 있다.

<456> 본 발명에 사용 가능한 구체적인 실리콘폼 안정화제는 디메틸폴리실록산과 폴리에테르의 블록 공중합체를 포함한다. 유용한 블록 공중합체의 문자구조는 직쇄, 분쇄, 펜던트의 형태이다. 특히, 분쇄- 또는 펜던트-형태

공중합체가 종종 사용된다. 본 발명에 있어서, 탄력성 또는 경질 폴리우레탄폼에 통상적으로 사용되는 다양한 실리콘폼 안정화제는 어떠한 한정 없이 적당히 선택되고 사용될 수 있다.

<457> 사용되는 실리콘폼 안정화제의 양은 폴리올 성분의 100 중량부에 대해 바람직하게는 0.2 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 0.5 중량부 이상이다. 실리콘폼 안정화제의 양이 너무 적으면 실리콘폼 안정화제의 첨가에 의해 제공되어야 하는 효과를 수득하기 어렵다. 사용되는 실리콘폼 안정화제의 양은 폴리올 성분의 100 중량부에 대해 바람직하게는 5 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 2 중량부 이하이다.

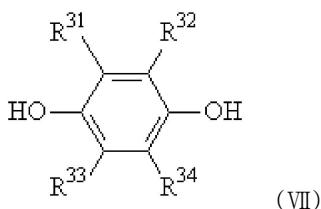
<458> (발포제)

<459> 탄력성 또는 경질 폴리우레탄폼의 제조시 발포제가 일반적으로 사용된다. 이것이 사용되지 않는 경우 폴리우레탄을 충분히 발포시키기 어렵기 때문에 발포제를 사용하는 것이 매우 유리하다. 본 발명에 따른 포릴우레탄 수지 조성물에 있어서, 사용 가능한 폴리우레탄폼에 사용되는 알려진 발포제가 발포제로서 사용 가능하다. 구체적인 발포제는 물, 플론(flon), 디클로로메탄, n-펜тан 및 이소펜탄을 포함한다. 이를 발포제는 독립적으로 사용되거나 2 이상의 혼합물을 사용된다. 공업적으로 폴리우레탄폼을 수득하기 위해 물을 사용하는 것이 매우 유리하다. 제조되는 발포체에 필요한 밀도 또는 다른 물성에 따라 물을 독립적으로 사용하는지 또는 물과 다른 발포제의 혼합물을 사용하는지 여부를 결정하는 것이 바람직하다.

<460> 폴리우레탄폼의 제조에 사용되는 발포제의 양에 있어서 어떠한 한정도 없다. 물이 발포제로서 사용되는 경우 물의 양은 폴리올 성분의 100 중량부에 대해 바람직하게는 0.1 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 1.0 중량부 이상이다. 물의 양은 폴리올 성분의 100 중량부에 대해 바람직하게는 10 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 6 중량부 이하이다. 선택적으로는, 물 이외의 발포제는 제조되는 발포체에 필요한 밀도 또는 다른 물성에 따라 1.0~30 중량부의 비율로 첨가된다. 발포제의 양이 너무 적으면 폴리우레탄을 충분히 발포시키기 어렵다. 발포제의 양이 너무 많으면 발포체의 물성이 바람직하지 않게 저하된다.

<461> (산화방지제)

<462> 본 발명에 따른 폴리우레탄 수지 조성물에 있어서, 산화방지제가 산화를 방지하는 유효량으로 선택적으로 포함된다. 구체적인 산화방지제는 하이드로퀴논 화합물 및 3가 유기인산 화합물 포함한다. 하이드로퀴논 화합물은 일반적으로 식 (VII)으로 표현된다.



<463> (식에서 R^{31} , R^{32} , R^{33} 및 R^{34} 는 각각 수소 원자 또는 1~14의 탄소수를 지닌 알킬기임)

<464> 특히, 구체적인 하이드로퀴논 화합물은 하이드로퀴논, 2,5-디-테르트-부틸하이드로퀴논, 2,5-디-테르트-아밀하이드로퀴논, 2,5-디옥틸하이드로퀴논, 테르트-아밀하이드로퀴논, 테르트-부틸하이드로퀴논 및 옥틸하이드로퀴논을 포함한다. 2,5-디-테르트-부틸하이드로퀴논 및 2,5-디-테르트-아밀하이드로퀴논이 그의 높은 내열성으로 인해 특히 바람직하다.

<465> 특히, 구체적인 3가 유기인 화합물은 트리페닐 포스파이트, 트리스(노닐페닐) 포스파이트, 디페닐이소데실 포스파이트, 트리스(2,4-디-테르트-부틸페닐)펜타에리스리톨 디포스파이트 및 테트라키스-(2,4-디-테르트-부틸페닐)-4,4-디페닐렌 포스파이트를 포함한다.

<466> 산화방지제는 하기와 같이 사용될 수 있다. 산화방지제는 폴리이소시아네이트와 혼합되거나 난연제에 첨가되기 전에 폴리올에 첨가된 후 균일하게 혼합된다. 산화방지제의 양은 폴리우레탄 수지 조성물의 100 중량부에 대해 바람직하게는 0.1~5 중량부, 더욱 바람직하게는 0.2~2 중량부이다. 산화방지제의 양이 이러한 범위 내에 있는 경우 효과적인 산화-방지 효과가 제공된다. 장기간의 안정성이 필요하지 않은 경우 산화방지제는 항상 필요한 것은 아니다.

<467> (다른 성분)

<468> 수득되는 수지 조성물 상에 어떠한 악영향도 미치지 않는 범위로 다른 성분으로서의 첨가제가 본 발명에 따른

폴리우레탄 수지 조성물에 선택적으로 첨가된다. 첨가될 수 있는 첨가제는 예를 들어 멜라민과 같은 다른 난연제, 난연 보조제, 착색제, 교차결합제, 산화방지제, 자외선흡수제, 가수분해 방지제 및 충전제를 포함한다. 이들 첨가제의 형태 및 양에 있어서 어떠한 특별한 한정도 없다. 일반적으로 사용되는 첨가제는 사용 가능한 범위의 양으로 사용된다.

<470> (조성물의 혼합 방법)

<471> 폴리우레탄 수지 조성물 성분의 혼합 방법 또는 혼합 순서 상에 어떠한 한정도 없다. 본 성분은 어떠한 순서의 어떠한 방법으로도 혼합될 수 있다. 일반적으로 바람직한 방법에 따라 폴리이소시아네이트 이외의 성분이 교반되고 혼합된 후 폴리이소시아네이트가 발포 직전에 첨가되고 혼합물이 발포된다.

<472> (다른 수지 제품 용도)

<473> 본 명세서에서 본 발명에 따른 난연제의 사용 방법은 폴리에스테르 섬유 및 폴리우레탄폼에 대해 특히 상세하게 설명된다. 그 이유는 본 발명에 따른 난연제의 효과가 이를 용도에 매우 유리하기 때문이다. 그러나 본 발명에 따른 난연제의 용도는 이에 한정적인 것은 아니고, 난연제는 섬유 이외의 형태의 폴리에스테르 및 발포체 이외의 형태의 폴리우레탄에 사용 가능하다. 또한 본 발명에 따른 난연제는 폴리에스테르 및 폴리우레탄 이외의 열가소성 수지(예를 들어 폴리올레핀) 및 열경화성 수지에 사용 가능하다.

<474> 본 발명을 이하의 실시예, 시험예 및 비교 시험예에 의해 더욱 구체적으로 설명하지만 이러한 실시예에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

<475> (합성 실시예 1: 인화합물(1)의 합성)

<476> (원료 1의 합성)

<477> 교반기, 온도계, 적하장치, 염산회수장치 및 환류관이 설치된 1L의 4-가지-플라스크에 네오펜틸글리콜 208.0g(2 mol) 및 툴루엔 135g을 채워 넣었다. 이 혼합용액을 교반하면서 옥시염화인 307.0g(2 mol)을 50°C에서 1시간에 걸쳐 첨가하고 첨가 종료 후 온도 50°C에서 70°C까지 2시간에 걸쳐 온도를 증가시키면서 반응시켜 발생한 염화수소를 125.6g 회수하였다. 그 후 70°C, 33kPa로 1시간 감압하는 것으로 잔존하는 부생성물 염화수소 가스를 제거하였다. 그 후 재결정에 의해 반응생성물을 얻었다. GPC(겔 삼투 크로마토그래피)에 의해 순도는 100 면적%인 221.4g(수율 60%)의 네오펜틸렌포스포클로리데이트(원료 1)를 얻는 것의 가능하였다. 원료 1은 녹는점이 105.0°C이고 백색결정의 성상을 나타내었다.

<478> (중간체 1의 합성)

<479> 교반기, 온도계, 적하장치, 염산회수장치 및 환류관이 설치된 1L의 4-가지-플라스크에 네오펜틸글리콜 208.0g(2 mol), 물 36.0g(2 mol) 및 툴루엔 200g을 채워 넣었다. 이 혼합용액을 교반하면서 삼염화인 274.6g(2 mol)을 40°C에서 1시간에 걸쳐 첨가하고 첨가 종료 후 1시간에 걸쳐 120°C까지 온도를 높이면서 가열한 후 이 온도(120°C)에서 30분간 반응시켜 발생한 염화수소를 214.2g 회수하였다. 그 후 60°C, 53kPa로 2시간 감압하는 것으로 잔존하는 부생성물 염화수소 가스를 제거하였다. 또한 60°C를 유지하면서 서서히 감압하여 최종적으로 3.0kPa가 될 때까지 툴루엔을 회수한다. 이와 같이 하여 반응생성물 311.4g을 얻었다. GPC(겔 삼투 크로마토그래피)에 의해 순도는 95.6 면적%이었다. 얻어진 반응생성물은 127°C, 0.27kPa에서 중류하는 것으로 순도 100%인 241.2g(수율 80.4%)의 네오펜틸렌포스파이트(중간체 1)를 얻는 것의 가능하였다. 중간체 1은 녹는점이 56.0°C이고 백색결정의 성상을 나타내었다.

<480> (중간체 2의 합성)

<481> 다음으로 교반기, 온도계, 적하장치 및 환류관이 설치된 2L의 새로운 4-가지-플라스크에 94% 파라포름알데하이드 31.9g(1 mol), 1,2-디클로로에탄 90g 및 트리에틸아민 3.0g(0.03 mol)을 채워 넣었다. 이 혼합용액을 교반하면서 중간체 1 150.1g(1 mol)과 1,2-디클로로에탄 90g의 혼합용액을 60°C에서 2시간에 걸쳐 첨가하였다. 그 후 1시간 동안 이 온도(60°C)에서 반응시켜 네오펜틸렌(하이드록시메틸)포스포네이트(중간체 2)를 주성분으로 하는 용액을 얻었다. 용제 및 트리에틸아민을 제거한 GPC(겔 투과 크로마토그래피)에 의해 순도는 95.8 면적%, 용액 내 순수율은 96.0%이었다. 또한 촉매로써 사용된 트리에틸아민 및 용제로써 사용된 1,2-디클로로에탄은 다음의 공정에서도 사용하기 위해 회수되었다.

<482> 또한 중간체 2의 물성을 조사하기 위해 중간체 2를 주성분으로 하는 용액의 일부를 채취하여 용제 및 트리에틸아민을 '중간체 1의 합성'의 항목에 기재된 방법과 동일한 조작으로 제거한 결과 녹는점이 116.0°C이고 백색결

정 성상을 나타낸다는 것을 알았다.

<483> (인화합물(1)의 합성)

<484> 상기 반응 종료 후 중간체 2를 함유하는 용액이 담긴 플라스크에 트리에틸아민 121.4g(1.2 mol), 4-(디메틸아미노)페리딘 1.85g(0.015 mol) 및 1,2-디클로로에탄 420g을 채워 넣고 교반시키면서 원료 1 177.1g(0.96 mol)과 1,2-디클로로에탄 450g의 혼합용액을 20°C에서 2시간에 걸쳐 첨가하고 그 후 8시간 동안 이 온도(20°C)에서 반응시켰다. 이 반응 종료 용액을 과잉분의 트리에틸아민에 상당하는 양의 염산 수용액에서 실온에서 중화처리를 행하였고 결과 생성물은 다른 층으로 분리되기 위해 보존되었다. 이어서 탄산수소나트륨 수용액에서 유기층의 중화처리를 행한 후 유기층은 또한 2회 물 세척을 행하였다. 얻어진 유기층은 무수황산마그네슘에서 건조를 행한 후 그 여액에 툴루엔을 첨가하고 재결정을 행하여 인화합물(1) 171.4g을 얻었다. GPC(겔 삼투 크로마토그래피)에 의해 순도는 100 면적%, 수율은 54.4%이었다.

<485> 삼염화인을 기준으로 한 전체적인 수율은,

<486> (중간체 1) 80.4% x (중간체 2) 96.0% x (인화합물 1) 54.4% = 42.2%이었다.

<487> 얻어진 생성물은 녹는점이 152.0°C이고 백색결정의 성상을 나타내었다. 또 원소분석결과 및 UV 분광기를 이용한 인의 정량값은 표 1에 나타난 바와 같이 이론값과 거의 일치하였다. 또한 FT-IR에 관하여서는 그 적외흡수 영역을 수치화하여 아래에 나타내었다. $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 및 GC-MS 차트를 각각 도 1a-1b, 도 2a-2b 및 도 3a-3d에 나타내었다. 이상의 결과로부터 생성물의 구조는 이하의 화학식에서 나타내는 화합물이라는 것을 확인하였다.

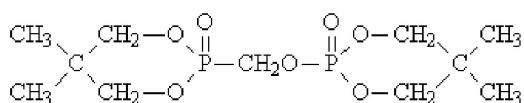
표 1

<488>

	실측값(%)	이론값(%)
탄소	40.2	40.3
수소	6.6	6.7
인	18.9	18.9

<489> IR(KBr): 2976, 1482, 1378, 1334, 1288, 1084, 1048, 1002, 938, 955, 922, 863, 830, 818, 624, 615, 528, 498 및 466cm^{-1} .

<490> 화합물 VI:



<492> (합성 실시예 2: 인화합물(2)의 합성)

<493> 합성 실시예 1에 있어서의 중간체 2를 함유하는 반응 종료 용액이 담긴 플라스크에 트리에틸아민 121.4g(1.2 mol), 1,2-디클로로에탄 420g을 채워 넣었다. 교반하면서 디페닐포스포로클로리레이트(DPC: 다이하치 화학공업회사) 257.8g(0.96 mol)을 20°C에서 1시간에 걸쳐 첨가하고 그 후 3시간 동안 이 온도(20°C)에서 반응시켰다. 이 반응 종료 용액을 과잉분의 트리에틸아민에 상당하는 양의 염산 수용액을 이용하여 실온에서 중화처리를 행하고 결과 생성물은 다른 층으로 분리되기 위해 보존되었다. 이어서 탄산수소나트륨 수용액을 이용하여 유기층의 중화처리를 행한 후 유기층은 또한 2회 물 세척을 행하였다. 얻어진 유기층은 무수황산마그네슘으로 이용하여 건조를 행한 후 용제 및 물을 증류하여 인화합물(2) 251.0g을 얻었다. GPC(겔 삼투 크로마토그래피)에 의해 순도는 93.0 면적%, 수율은 63.5%이었다.

<494> 삼염화인을 기준으로 한 전체적인 수율은

<495> (중간체 1) 80.4% x (중간체 2) 96.0% x (인화합물 2) 63.5% = 49.0% 이었다.

<496> 얻어진 생성물은 상온에서 담황색 투명액체의 성상을 나타내었다. 또한 원소분석결과 및 UV 분광기를 이용한 인의 정량값은 표 2에 나타낸 바와 같이 이론값과 거의 일치하였다. 또한 FT-IR에 관하여서는 그 적외흡수영역을 수치화하여 아래에 나타내었다. $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 및 GC-MS 차트를 각각 도 4A-4D, 도 5A-5C 및 도 6A-6D

에 나타내었다. 이상의 결과로부터 생성물의 구조는 이하의 화학식에서 나타내는 화합물이라는 것을 확인하였다.

표 2

<497>

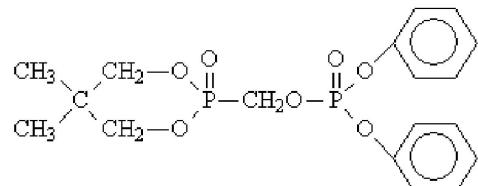
	실측값(%)	이론값(%)
탄소	52.3	52.4
수소	5.2	5.3
인	15.1	15.1

<498>

IR: 3072, 2976, 2900, 1594, 1491, 1376, 1293, 1219, 1190, 1165, 1085, 1053, 1011, 960, 838, 774, 691 및 618cm^{-1} .

<499>

화합물 20:



<500>

(합성 실시예 3: 인 화합물(3)의 합성)

<502>

(중간체 3의 합성)

<503>

교반기, 온도계, 적하장치, 염산회수장치 및 환류관이 설치된 2L의 4-가지-플라스크에 삼염화인 275.0g(2 mol) 및 n-부틸클로라이드 400g을 채워 넣었다. 이 혼합용액을 교반하면서 n-부탄올 444.0g(6 mol)을 실온에서 30분에 걸쳐 첨가하여 최종적으로 70°C까지 온도를 증가시켰다. 그 후 60°C에서 약 33kPa에 도달할 때까지 서서히 감압하여 잔존하는 부생성물 염화수소 가스, 부생성물 n-부틸클로라이드를 제거하였다. 또한 90°C, 0.67kPa에서 감압증류를 행하여 디부틸포스페이트(중간체 3) 343.8g을 얻었다. GPC(겔 삼투 크로마토그래피)에 의해 순도는 100 면적%, 수율은 88.6%인 상온에서 무색 투명액체의 성상을 나타내었다.

<504>

(중간체 4의 합성)

<505>

다음으로 교반기, 온도계, 적하장치 및 환류관이 설치된 2L의 새로운 4-가지-플라스크에 94% 파라포름알데하이드 31.9g(1 mol), 톨루엔 90g 및 트리에틸아민 20.2g(0.2 mol)을 채워 넣었다. 이 혼합용액을 교반하면서 중간체 3 194.0g(1 mol)과 톨루엔 90g의 혼합용액을 60°C에서 2시간에 걸쳐 첨가하였다. 그 후 1시간 동안 이 온도(60°C)에서 반응시켜 디부틸(하이드록시메틸)포스포네이트(중간체 4)를 주성분으로 하는 용액을 얻었다. 용제 및 트리에틸아민을 제외한 GPC(겔 투과 크로마토그래피)에 의해 순도는 93.2 면적%, 용액 내의 순수율은 89.1%이었다. 또한 촉매로써 사용한 트리에틸아민 및 용매로써 사용한 톨루엔은 다음의 공정에서도 사용하기 위해 회수를 행하였다.

<506>

또한 중간체 4의 물성을 조사하기 위해 중간체 4를 주성분으로 하는 용액의 일부를 채취하여 용제 및 트리에틸아민을 '중간체 1의 합성' 항목에 기재한 방법과 같은 조작으로 제거한 결과 무색 투명액체 성상을 나타낸다는 것을 알았다.

<507>

상기 반응종료 후의 중간체 4를 함유한 용액이 담긴 플라스크에 트리에틸아민 121.4g(1.2 mol), 4-(디메틸아민)페리딘 1.83g(0.015 mol)을 채워 넣고 교반하면서 원료 1 164.2g(0.89 mol)과 톨루엔 450g의 혼합용액을 20°C에서 2시간에 걸쳐 첨가하고 그 후 8시간 동안 이 온도(20°C)에서 반응시켰다. 이 반응 종료 용액을 과잉분의 트리에틸아민에 상당하는 양의 염산 수용액을 이용하여 실온에서 중화처리를 행하였고 결과 생성물은 다른 층으로 분리되기 위해 보존되었다. 이어서 탄산수소나트륨 수용액을 이용하여 유기층의 중화처리를 행한 후 유기층은 또한 2회 물 세척을 행하였다. 얻어진 유기층은 무수황산마그네슘을 이용하여 건조를 행한 후 용제 및 물을 증류하여 인 화합물(3) 311.2g을 얻었다. GPC(겔 삼투 크로마토그래피)에 의해 순도는 95.1 면적%, 수율은 64.0%이었다.

<508>

삼염화인을 기준으로 한 전체적인 수율은,

<509> (중간체 3)88.6% x (중간체 4)89.1% x (인 화합물 3)94.0% = 74.2%이었다.

<510> 얻어진 생성물은 상온에서 무색 투명액체의 성상을 나타내었다. 또한 원소분석결과 및 UV 분광기를 이용한 인의 정량값은 표 3에 나타낸 바와 같이 이론값과 거의 일치하였다. 또한 FT-IR에 관하여서는 그 적외흡수영역을 수치화하여 아래에 나타내었다. $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 및 GC-MS 차트를 각각 도 7A-7C, 도 8A-8C 및 도 9A-9D에 나타내었다. 이상의 결과로부터 생성물의 구조는 이하의 화학식에서 나타내는 화합물이라는 것을 확인하였다.

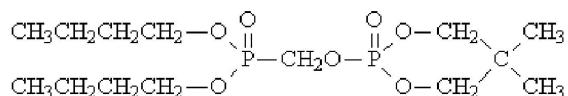
표 3

<511>

	실측값(%)	이론값(%)
탄소	45.4	45.2
수소	8.2	8.1
인	16.6	16.7

<512> IR: 2976, 1475, 1379, 1306, 1264, 1056, 1011, 918, 858 및 627cm^{-1} .

<513> 화합물 27:



<514> <515> (합성 실시예 4: 인 화합물(4)의 합성)

<516> 교반기, 온도계, 적하장치, 염산회수장치 및 환류관이 설치된 2L의 4-가지-플라스크에 합성 실시예 1에 있어서의 중간체 2 302.4g(1.68mol)과 1,2-디클로로에탄 1kg 및 4-(디메틸아미노)파리딘 1.02g(0.008mol)과 트리에틸아민 202.4g(2 mol)의 합성용액을 교반하면서 옥시염화인 86.0g(0.56 mol)을 실온에서 60분에 걸쳐 첨가하였다. 그 후 그 온도 그대로 8시간 동안 교반하여 반응을 완결시켰다. 실온에서 과잉분의 트리에틸아민에 상당하는 양의 염산 수용액을 이용하여 중화처리를 행하였고 결과 생성물은 다른 층으로 분리되기 위해 보존되었다. 유기층은 또한 1회 물 세척을 행하였다. 얻어진 유기층은 무수황산마그네슘을 이용하여 건조를 행한 후 그 여액으로부터 용제를 증류하여 인 화합물(4) 180.1g을 얻었다. GPC(겔 삼투 크로마토그래피)에 의해 순도는 97.5면적%, 수율은 55.1%이었다.

<517> 삼염화인을 기준으로 한 전체적인 수율은,

<518> (중간체 1)80.4% x (중간체 2)96.0% x (인 화합물 4)55.1% = 42.5%이었다.

<519> 얻어진 생성물은 녹는점이 151.0°C이고 백색결정의 성상을 나타내었다. 또한 원소분석결과 및 UV 분광기를 이용한 인의 정량값은 표 4에 나타낸 바와 같이 이론값과 거의 일치하였다. 또한 FT-IR에 관하여서는 그 적외흡수영역을 수치화하여 아래에 나타내었다. $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 및 GC-MS 차트를 각각 도 10a-10c, 도 11a-11b 및 도 12a-12c에 나타내었다. 이상의 결과로부터 생성물의 구조는 이하의 화학식에서 나타내는 화합물이라는 것을 확인하였다.

표 4

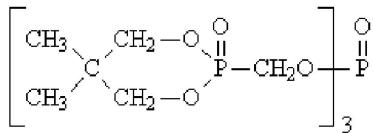
<520>

	실측값(%)	이론값(%)
탄소	36.5	37.0
수소	6.2	6.2
인	21.0	21.2

<521> IR(KBr): 2976, 2912, 1478, 1437, 1411, 1376, 1290, 1248, 1053, 1008, 979, 950, 925, 877, 864, 819, 614 및 477cm^{-1} .

<522>

화합물 43:



<523>

(합성 실시예 5)

<524>

중간체 2의 원료로서 파라포름알데하이드 1 mol 대신에 아세트알데하이드 1mol을 이용하는 것 이외에는 합성 실시예 1과 동일하게 합성을 행하였다. 그 결과 인 화합물(1)의 인 원자와 인 원자 사이의 연결기 (-CH₂-O-)가 (-CH(CH₃)-O-)로 치환된 구조의 화합물이 양호한 수율로 얻어졌다.

<526>

(합성 실시예 6)

<527>

중간체 2의 원료로서 파라포름알데하이드 1 mol 대신에 아세트알데하이드 1mol을 이용하는 것 이외에는 합성 실시예 1과 동일하게 합성을 행하였다. 그 결과 인 화합물(2)의 인 원자와 인 원자 사이의 연결기 (-CH₂-O-)가 (-CH(CH₃)-O-)로 치환된 구조의 화합물이 양호한 수율로 얻어졌다.

<528>

(합성 실시예 7)

<529>

중간체 4의 원료로서 파라포름알데하이드 1 mol 대신에 아세트알데하이드 1mol을 이용하는 것 이외에는 합성 실시예 3과 동일하게 합성을 행하였다. 그 결과 인 화합물(3)의 인 원자와 인 원자 사이의 연결기 (-CH₂-O-)가 (-CH(CH₃)-O-)로 치환된 구조의 화합물이 양호한 수율로 얻어졌다.

<530>

(합성 실시예 8)

<531>

중간체 2의 원료로서 파라포름알데하이드 1 mol 대신에 아세트알데하이드 1mol을 이용하는 것 이외에는 합성 실시예 4와 동일하게 합성을 행하였다. 그 결과 인 화합물(4)의 인 원자와 인 원자 사이의 연결기 (-CH₂-O-)가 (-CH(CH₃)-O-)로 치환된 구조의 화합물이 양호한 수율로 얻어졌다.

<532>

(합성 실시예 9: 인 화합물(5)의 합성)

<533>

(중간체 5의 합성)

<534>

교반기, 온도계, 적하장치, 염산회수장치 및 환류관이 설치된 2L의 4-가지-플라스크에 2-에틸헥산을 643.5g(4.95 mol)을 채워 넣었다. 이 용액을 교반하면서 삼염화인 206.3g(1.50 mol)을 20°C에서 2시간에 걸쳐 첨가하고 발생한 부생성물 염화수소를 33.2g 회수하였다. 그 후 최종적으로 148°C, 2.0kPa에 도달할 때까지 서서히 온도를 증가시키며 감압하여 잔존하는 부생성물 염화수소 가스 및 부생성물 2-에틸헥실클로라이드를 제거하였다. 또한 150°C, 0.7kPa에서 감압증류를 행하여 비스(2-에틸헥실)포스페이트(중간체 5) 393.5g을 얻었다. GPC(겔 투과 크로마토그래피)에 의해 순도는 100 면적%, 수율은 85.8%이고 상온에서 무색 투명액체의 성상을 나타내었다.

<535>

(중간체 6의 합성)

<536>

다음으로 교반기, 온도계, 적하장치 및 환류관이 설치된 2L의 새로운 4-가지-플라스크에 아세톤 63.8g(1.1 mol), 1,2-디클로로에탄 90g 및 나트륨메톡사이드 5.4g(0.1 mol)을 채워 넣었다. 이 혼합용액을 교반하면서 중간체 5 306.0g(1 mol)을 50°C에서 2시간에 걸쳐 첨가하였다. 그 후 1시간 동안 이 온도(50°C)에서 반응시켜 비스(2-에틸헥실)디메틸하이드록시메틸포스포네이트(중간체 6)를 주성분으로 하는 용액을 얻었다. 용매 및 나트륨메톡사이드를 제외한 GPC(겔 투과 크로마토그래피)에 의해 순도는 93.0 면적%, 용액 내의 순수율은 67.0%였다. 또한 용매로써 사용한 1,2-디클로로에탄은 다음의 공정에서도 사용하기 위해 회수를 행하였다. 또한 촉매로써 사용한 나트륨메톡사이드는 다음의 공정에 있어서의 중화처리에서 제거를 가능하게 하기 위해 여기에서 회수를 행하였다.

<537>

또한 중간체 6의 물성을 조사하기 위해 중간체 6을 주성분으로 하는 용액의 일부를 채취하여 용매 및 촉매를 '중간체 1의 합성' 항목에 기재한 방법과 같은 조작으로 제거한 결과 실온에서 무색 투명액체 성상을 나타낸다는 것을 알았다.

<538> (인화합물(5)의 합성)

상기 반응 종료 후 중간체 6을 함유한 용액이 담긴 플라스크에 트리에틸아민 80.8g(0.8 mol), 4-(디메틸아미노)페리딘 4.1g(0.034 mol) 및 1,2-디클로로에탄 420g을 채워 넣고 교반시키면서 원료 1 123.6g(0.67 mol)과 1,2-디클로로에탄 450g의 혼합용액을 20°C에서 2시간에 걸쳐 첨가하고 그 후 8시간 동안 이 온도(20°C)에서 반응시켰다. 이 반응 종료 용액을 과잉분의 트리에틸아민 및 중간체의 합성시에 사용된 나트륨메톡사이드에 상당하는 양의 염산 수용액을 이용하여 실온에서 중화처리를 행하였고 결과 생성물은 다른 충으로 분리되기 위해 보존되었다. 이어서 탄산수소나트륨 수용액을 이용하여 유기층의 중화처리를 행한 후 유기층은 또한 2회 물 세척을 행하였다. 얻어진 유기층을 무수황산마그네슘을 이용하여 건조를 행한 후 용제 및 물을 증류하여 인화합물(5) 212.9g을 얻었다. GPC(겔 삼투 크로마토그래피)에 의해 순도는 82.0 면적%, 수율은 62.1%이었다.

<540> 삼염화인을 기준으로 한 전체적인 수율은,

<541> (중간체 5)85.8% x (중간체 6)67.0% x (인화합물 5)62.1% = 35.7%이었다.

<542> 얻어진 생성물은 상온에서 무색 투명액체의 성상을 나타내었다. 또 원소분석결과 및 UV 분광기를 이용한 인의 정량값은 표 5에 나타난 바와 같이 이론값과 거의 일치하였다. 또한 FT-IR에 관하여서는 그 적외흡수영역을 수치화하여 아래에 나타내었다. $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 및 LC-MS 차트를 각각 도 13a-13d, 도 14a-14h 및 도 15에 나타내었다. 이상의 결과로부터 생성물의 구조는 이하의 화학식에서 나타내는 화합물이라는 것을 확인하였다.

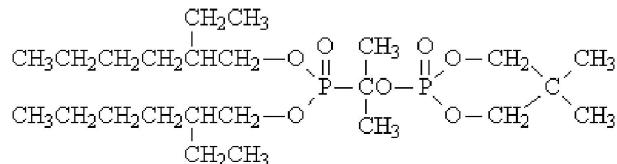
표 5

<543>

	실측값(%)	이론값(%)
탄소	56.2	56.3
수소	9.8	9.8
인	12.1	12.1

<544> IR: 2960, 1466, 1376, 1309, 1264, 1216, 1152, 1069, 1014, 996, 918, 851, 816, 733, 624cm^{-1} .

<545> 화합물 40;



<546>

<547> (합성 실시예 10)

<548> 중간체 6의 원료로써 아세톤 1.1 mol 대신 메틸이소부틸케톤(MIBK) 1.1 mol을 이용하는 것 이외에는 합성 실시 예 9와 동일하게 합성을 행하였다. 그 결과 인화합물(5)의 인원자와 인원자 사이의 연결기 (-C(CH₃)₂-O-)가 (-C(CH₃)(CH₂CH(CH₃)₂)-O-)로 치환된 구조의 화합물이 얻어졌다.

<549>

<549> (합성 실시예 11)

<550> 중간체 5 대신에 중간체 3을 사용한 것 이외에는 합성 실시예 9와 동일하게 합성을 행하였다. 그 결과 대응하는 화합물이 양호한 수율로 얻어졌다.

<551>

<551> (합성 실시예 12)

<552> 중간체 5 대신에 중간체 3을 사용하고 중간체 6의 합성에 있어서 아세톤 1.1 mol 대신 시클로헥사는 1.1mol을 사용한 것 이외에는 합성 실시예 9와 동일하게 합성을 행하였다. 그 결과 대응하는 합성물이 양호한 수율로 얻어졌다.

<553>

<553> (시험예 및 비교 시험예)

<554> 시험예 및 비교 시험예에 사용된 인화합물 및 시험방법을 다음에 나타낸다.

<555> (폴리에스테르 섬유에 대한 난연성 시험)

<556> 인 화합물을 용해 또는 분산시켜 7.5 중량% 메탄을 용액 내에 폴리에틸렌테레프탈레이트 100%의 폴리에스테르 섬유직물(비중 250g/m²)을 약 10분간 침지하고 맹글(mangle)로 꾹업이 70~80%가 되도록 물을 짠 후 110°C에서 건조하고 180°C에서 수분간 큐어(cure)를 행한다. 그 후 세정하고 건조하였다. 이것을 난연성 시험 및 세탁 내구성 시험에 이용하였다. 인 화합물로써 합성 실시에 1~3에서 얻어진 것을 사용하였다. 이들의 결과를 표 6에 나타내었다.

<557> (난연성)

<558> 난연성은 JIS L 1091 A-1(마이크로 버너법)으로 평가되었다. 또한 세탁내구성은 JIS J 1091(섬유제품의 난연성 시험방법)에 기재된 세탁방법에 의해 평가되었다.

표 6

인 화합물	난연성(cm ²) (A법: 연소면적)	
	세탁 0회	세탁 5회
인 화합물(1)	4	4
인 화합물(2)	3	3
인 화합물(3)	5	5

<560> 본 발명의 유기 인 화합물을 폴리에스테르 섬유용 난연제로써 사용된 경우에 충분한 난연성을 부여하는 것이 가능하다.

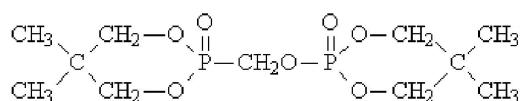
<561> 본 발명의 폴리에스테르 난연제를 이하의 합성 실시예, 폴리에스테르 실시예 및 폴리에스테르 비교예에 의해 더욱 구체적으로 설명하지만 이들의 실시예에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

<562> 합성 실시예에서 얻어진 인 화합물 및 실시예 및 비교에 대해 이용한 배합성분은 다음과 같다.

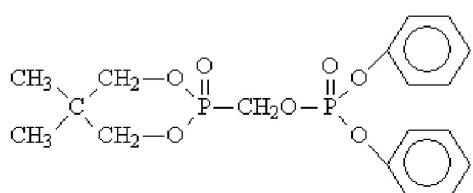
<563> (a) 인 화합물(난연제)성분

<564> (이하, 편의상 폴리에스테르를 위한 난연제 1, 난연제 2, ...를 각각 "폴리에스테르 난연제 1", "폴리에스테르 난연제", ...로 기재한다)

<565> 폴리에스테르 난연제 1: 하기 식의 화합물

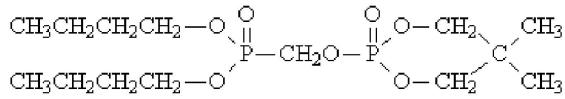


<567> 폴리에스테르 난연제 2: 하기 식의 화합물

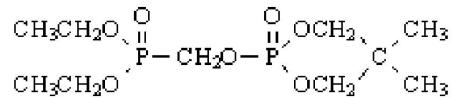


<568>

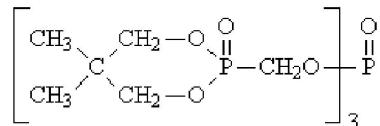
<569> 폴리에스테르 난연제 3: 하기 식의 화합물



<571> 폴리에스테르 난연제 4: 하기 식의 화합물



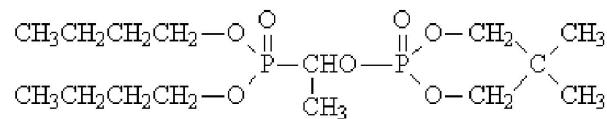
<572> 폴리에스테르 난연제 5: 하기 식의 화합물



<573> 폴리에스테르 난연제 6: 미국특허 제4,697,030호 공보에 기재된 실시예 10에 따라 얻어진 합성물질

<574> 폴리에스테르 난연제 7: 1, 2, 5, 6, 9, 10-헥사브로모시클로도데칸(HBCD)

<575> 폴리에스테르 난연제 8: 하기 식의 화합물



<576> (b) 폴리에스테르 섬유

<577> 폴리에틸렌테레프탈레이트 100%의 폴리에스테르 섬유직물(비중 250g/m²)을 사용하였다.

<578> (폴리에스테르 난연제 1의 합성)

<579> 상기 "인 화합물(1)의 합성"에 기재된 방법과 동일한 방법에 의해 얻어진 합성물을 폴리에스테르 난연제 1로 하였다.

<580> (폴리에스테르 난연제 2의 합성)

<581> 상기 "인 화합물(2)의 합성"에 기재된 방법과 동일한 방법에 의해 얻어진 화합물을 폴리에스테르 난연제 2로 하였다.

<582> (폴리에스테르 난연제 3의 합성)

<583> 상기 "인 화합물(3)의 합성"에 기재된 방법과 동일한 방법에 의해 얻어진 화합물을 폴리에스테르 난연제 3으로 하였다.

<584> (합성 실시예 13: 폴리에스테르 난연제 4의 합성)

<585> (중간체 7의 합성)

<586> 교반기, 온도계, 적하장치 및 환류관을 설치한 2L의 새로운 4-가지-플라스크에 디에틸포스페이트(조호쿠 화학사 제조) 138.0g(1 mol) 및 트리에틸아민 20.2g(0.2 mol)을 채워 넣고 이 합성 용액을 교반하면서 94% 파라포름알데하이드 31.9g(1 mol)을 60°C에서 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 그 후 2시간 동안 이 온도(60°C)에서 반응시켜 디에틸(하이드록시메틸)포스포네이트(중간체 7)을 주성분으로 하는 용액을 얻었다.

<587> (폴리에스테르 난연제 4의 합성)

<588> 상기 반응 종료 후의 중간체 7을 함유하는 반응 종료 용액을 이용하는 것 이외에는 "폴리에스테르 난연제 3의 합성"에 기재된 방법과 동일하게 하여 폴리에스테르 난연제 4를 얻었다.

<589> (폴리에스테르 난연제 5의 합성)

<590> 상기 "인 화합물(4)의 합성"에 기재된 방법과 동일한 방법에 의해 얻어진 화합물을 폴리에스테르 난연제 5로 하였다.

<591> (폴리에스테르 난연제 6의 합성)

- <595> 미국특허 제4,697,030호 공보에 기재된 실시예 10에 의해 폴리에스테르 난연제 6을 얻었다.
- <596> (폴리에스테르 난연제 8의 합성)
- <597> 상기 "합성 실시예 7"에 기재된 방법과 동일한 방법에 의해 얻어진 화합물을 폴리에스테르 난연제 8로 하였다.
- <598> (폴리에스테르 난연 처리제의 제조)
- <599> (이하, 편의상 폴리에스테르를 위한 난연 처리제 1, 난연 처리제 2, ... 각각 "폴리에스테르 난연 처리제 1", "폴리에스테르 난연 처리제 2", ...로 기재한다.)
- <600> (폴리에스테르 난연 처리제 1의 제조)
- <601> 폴리에스테르 난연제 1 40g과 계면활성제로써 트리스티렌화 폐놀의 에틸렌옥사이드 15 mol 부가물을 배합하고 뜨거운 물 55g을 교반하면서 첨가하였다. 그 후 분산안정화제로써 카르복시메틸셀룰로스 0.2g을 첨가하여 백색 분산액상의 폴리에스테르 난연 처리제 1을 얻었다.
- <602> (폴리에스테르 난연 처리제 2의 제조)
- <603> 폴리에스테르 난연제 2 40g과 계면활성제로써 트리스틸렌화 폐놀의 에틸렌옥사이드 20 mol 부가물을 5g 배합하고 뜨거운 물 55g을 교반하면서 가하였다. 그 후 분산안정화제로서 잔탄검 0.2g을 첨가하여 백색 분산액상의 폴리에스테르 난연 처리제 2를 얻었다.
- <604> (폴리에스테르 난연 처리제 3의 제조)
- <605> 폴리에스테르 난연제 1 대신에 폴리에스테르 난연제 3을 이용한 것 이외에는 "폴리에스테르 난연 처리제 1의 제조"에 기재된 방법과 동일하게 하여 백색 분산액상의 난연 처리제 3을 얻었다.
- <606> (폴리에스테르 난연 처리제 4의 제조)
- <607> 폴리에스테르 난연제 1 대신에 폴리에스테르 난연제 4를 이용한 것 이외에는 "폴리에스테르 난연 처리제 1의 제조"에 기재된 방법과 동일하게 하여 백색 분산액상의 난연 처리제 4를 얻었다.
- <608> (폴리에스테르 난연 처리제 5의 제조)
- <609> 폴리에스테르 난연제 1 대신에 폴리에스테르 난연제 5를 이용한 것 이외에는 "폴리에스테르 난연 처리제 1의 제조"에 기재된 방법과 동일하게 하여 백색 분산액상의 난연 처리제 5를 얻었다.
- <610> (폴리에스테르 난연 처리제 6의 제조)
- <611> 폴리에스테르 난연제 1 대신에 폴리에스테르 난연제 6을 이용한 것 이외에는 "폴리에스테르 난연 처리제 1의 제조"에 기재된 방법과 동일하게 하여 백색 분산액상의 난연 처리제 6를 얻었다.
- <612> (폴리에스테르 난연 처리제 7의 제조)
- <613> 폴리에스테르 난연제 7 40g과 계면활성제로써 트리스티렌화 폐놀의 에틸렌옥사이드 20 mol 부가물을 5g 배합하고 뜨거운 물 55g을 교반하면서 가하였다. 그 후 분산안정화제로써 카르복시메틸셀룰로스를 0.2g 첨가하여 백색 분산액상의 폴리에스테르 난연 처리제 7을 얻었다.
- <614> (폴리에스테르 난연 처리제 8의 제조)
- <615> 폴리에스테르 난연제 1 대신에 폴리에스테르 난연제 8을 이용한 것 이외에는 "폴리에스테르 난연 처리제 1의 제조"에 기재된 방법과 동일하게 하여 백색 분산액상의 난연 처리제 8를 얻었다.
- <616> (난연 처리제 적합성 시험)
- <617> 폴리에스테르 섬유에 대한 난연 처리제로써의 적합성을 이하에 나타난 내 가수분해성 시험 및 유화안정성 시험으로 판단하였다.
- <618> (1) 내 가수분해성 시험
- <619> 덮개가 없는 유리 실린더(지름 30mm x 높이 80mm)에 폴리에스테르 난연제 1~4(폴리에스테르 실시예 1~4) 및 폴리에스테르 난연제 6(폴리에스테르 비교예 1)을 각 용기에 무게를 달아 가하고 포화수증기압 분위기(130°C x 1시간) 하에 있어서의 각 난연제의 산성성분의 내 가수분해성 시험 전후의 산가 증가율을 계산하고 내 가수분해

성 시험을 하였다.

<620> (2) 유화안정화성 시험

<621> 제조한 폴리에스테르 난연 처리제 1~4(폴리에스테르 실시예 1~4) 및 폴리에스테르 난연 처리제 6(폴리에스테르 비교예 1)을 60°C에서 2주간 보관 유지했을 때의 난연 처리제의 유화안정성을 눈으로 평가하였다. 그 유화안정성을 유화성에 따라 ○(매우 양호), △(양호), ×(불량)로 판정하였다. 이들 내 가수분해성 시험 및 유화안정화 시험의 결과를 표 7에 나타내었다. 또한 표 7에 있어서 "실시예"는 상기 폴리에스테르 실시예를 나타내고 "비교예"는 상기 폴리에스테르 비교예를 나타낸다. 이하의 표 8 및 표 9에 대해서도 동일하다.

표 7

	실시예			비교예	
	1	2	3	4	1
인화합물	난연제 1	난연제 2	난연제 3	난연제 4	난연제 6
산가 증가율 ¹⁾	36.7%	26.8%	0.6%	3.4%	78.2%
유화안정성	○	○	○	○	×

<623> 1) 산가 증가율 = (시험후 산가-시험전 산가)/이론 총 산가

<624> 표 7에 있어서 증가율이 크다는 것은 포화수증기에 의해 인화합물이 가수분해를 하기 쉽다는 것을 의미한다.

<625> 본 발명의 난연성 폴리에스테르 섬유에 사용된 폴리에스테르 실시예 1~4의 인화합물(폴리에스테르 난연제 1~4)과 폴리에스테르 비교예 1의 인화합물(폴리에스테르 난연제 6)을 비교하면 폴리에스테르 비교예 1에서 사용한 인화합물은 가수분해를 하기 쉽다는 것을 알 수 있다.

<626> 또한 폴리에스테르 실시예 4의 인화합물(폴리에스테르 난연제 4)과 폴리에스테르 비교예 1의 인화합물(폴리에스테르 난연제 6)을 비교하면 환상구조를 갖는 것으로 가수분해성의 향상이 보여지는 것을 알 수 있다.

<627> 또한 유화안정성 시험결과로부터 폴리에스테르 비교예 1의 인화합물(폴리에스테르 난연제 6)은 폴리에스테르 실시예 1~4(폴리에스테르 난연제 1~4)과 비교하면 유화안정성이 양호하다고 하기에는 어렵다.

<628> 이 결과로부터 폴리에스테르 난연제 6과 같은 타입의 종래의 인화합물을 예를 들면 수(水)계의 유화분산액 상태의 난연 처리제로써 사용하면 가수분해에 의해 생긴 산성성분이 난연 처리제의 유화안정성을 악화시켜 섬유의 난연 처리시에 열을 가하여 가공을 행한 경우에 염색 얼룩이나 오일 스팟 등의 불량을 생기게 하는 것이 당연하게 예상된다.

<629> (폴리에스테르 섬유의 난연 처리방법)

<630> (처리방법 1)

<631> 분산염색(카야론 폴리에스테르 블루: 일본카야쿠 주식회사 제조) 2% o/wf의 염색조에 난연 처리제를 7.5% 농도가 되도록 첨가하고 그 염색조에 폴리에틸렌테레프탈레이트 100%의 폴리에스테르 섬유직물(비중 250g/m²)을 염색조 비율이 1 : 20이 되도록 미니 컬러 테스터(테크섬 기켄 주식회사)를 이용하여 130°C x 60분간 처리하고 환원세정, 물로 행구기, 건조(100°C x 5분간)하였다. 그 후 열처리(170°C x 1분간)하였다.

<632> (처리방법 2)

<633> 난연 처리제를 7.5% 농도로 조정한 물 분산액에 짙은 색 안료로 염색된 폴리에틸렌테레프탈레이트 100%의 폴리에스테르 섬유직물(비중 250g/m²)을 침지하고 맹글로 꾹 업이 70~80%가 되도록 물을 짠 후 건조(110°C x 3분간)하고 180°C x 1분간 가열처리하였다. 그 후 물로 행구고 건조하였다.

<634> 이하의 폴리에스테르 실시예 및 폴리에스테르 비교예에서 얻어진 섬유직물의 물성을 하기의 시험방법에 기초하여 측정하였다.

<635> (1) 난연성 시험

<636> 난연성 시험으로써 하기 처리방법 1, 2에 의해 난연 처리된 폴리에스테르 섬유직물에 대해서 JIS L 1091에 규정된 D법에 따라 방염성능 시험을 행하였다. 또한 방염성능 시험은 난연 처리된 폴리에스테르 섬유직물 JIS L

1042에 규정된 세탁을 5회 행한 것, JIS L 1018에 규정된 드라이클리닝을 5회 행한 것에 대해 평가하였다.

<637> (2) 염색성

<638> 각 난연 처리법에서 얻어진 시험 샘플 및 세탁 내구성 시험을 거친 후의 시험 샘플을 육안으로 관찰하여 평가하였다. 불량의 유무를 평가하였다.

<639> (3) 촉감

<640> 각 난연 처리법에서 얻어진 시험 샘플 및 세탁 내구성 시험을 거친 후의 시험 샘플을 촉감으로 평가하였다. 양호, 약간 양호, 불량의 판정을 행하였다.

<641> (폴리에스테르 실시예 5~8 및 폴리에스테르 비교예 2)

<642> 폴리에스테르 난연 처리제 1~4(폴리에스테르 실시예 5~8) 및 폴리에스테르 난연 처리제 7(폴리에스테르 비교예 2)를 이용하여 처리방법 1에 의한 난연 처리방법으로 얻어진 폴리에스테르 섬유직물의 물성을 표 8a~8c에 나타낸다.

표 8a

처리방법 1	난연성(D법, 불꽃접촉 횟수)		
	세탁 전	세탁 5회 후	드라이클리닝 5회 후
실시예 5	5	5	5
실시예 6	5	5	5
실시예 7	5	5	5
실시예 8	5	5	5
비교예 2	4	4	4

표 8b

처리방법 1	염색성		
	세탁 전	세탁 5회 후	드라이클리닝 5회 후
실시예 5	불량없음	불량없음	불량없음
실시예 6	불량없음	불량없음	불량없음
실시예 7	불량없음	불량없음	불량없음
실시예 8	불량없음	불량없음	불량없음
비교예 2	불량없음	불량없음	불량없음

표 8c

처리방법 1	촉감		
	세탁 전	세탁 5회 후	드라이클리닝 5회 후
실시예 5	양호	양호	양호
실시예 6	양호	양호	양호
실시예 7	양호	양호	양호
실시예 8	양호	양호	양호
비교예 2	양호	양호	양호

<646> (폴리에스테르 실시예 9~13 및 폴리에스테르 비교예 3)

<647> 폴리에스테르 난연 처리제 1~5(폴리에스테르 실시예 9~13) 및 폴리에스테르 난연 처리제 7(폴리에스테르 비교예 3)을 이용하여 처리방법 2에 의한 난연 처리방법에서 얻어진 폴리에스테르 섬유직물의 물성을 표 9a~9c에 나타낸다.

표 9a

<648>

처리방법 2	난연성(D법, 불꽃접촉 횟수)		
	세탁 전	세탁 5회 후	드라이클리닝 5회 후
실시예 9	5	5	5
실시예 10	5	5	5
실시예 11	5	5	5
실시예 12	5	5	5
실시예 13	5	5	5
비교예 3	4	4	4

표 9b

<649>

처리방법 2	염색성		
	세탁 전	세탁 5회 후	드라이클리닝 5회 후
실시예 9	불량없음	불량없음	불량없음
실시예 10	불량없음	불량없음	불량없음
실시예 11	불량없음	불량없음	불량없음
실시예 12	불량없음	불량없음	불량없음
실시예 13	불량없음	불량없음	불량없음
비교예 3	불량없음	불량없음	불량없음

표 9c

<650>

처리방법 2	촉감		
	세탁 전	세탁 5회 후	드라이클리닝 5회 후
실시예 9	양호	양호	양호
실시예 10	양호	양호	양호
실시예 11	양호	양호	양호
실시예 12	양호	양호	양호
실시예 13	양호	양호	양호
비교예 3	양호	양호	양호

<651>

표 8a~c 및 표 9a~c에 나타난 결과로부터 분명한 것과 같이 폴리에스테르 실시예 5~13에 나타난 본 발명에 따라 포스페이트-포스포네이트 화합물로 형성된 난연성 폴리에스테르 섬유는 비 할로겐계 화합물임에도 불구하고 세탁 전, 세탁 후 및 드라이클리닝 후의 어느 상태에 대해서도 할로겐계 화합물인 헥사브로모시클로도테칸으로 형성된 난연성 폴리에스테르 섬유(폴리에스테르 비교예 2, 3) 이상의 우수한 난연성을 나타내고 또한 이 인화합물로 처리된 난연성 폴리에스테르 섬유는 염색성, 촉감 등의 섬유로서의 여러 물성이 양호하다는 것을 나타내었다.

<652>

표 8a~c에 나타낸 결과로 즉, 처리방법 1에 대해 본 발명에 의한 여러 인화합물을 염색조에 첨가하는 것에 의해 염색과 동시에 난연성을 부여한 난연성 폴리에스테르 섬유가 얻어 질 수 있다는 것을 알았다.

<653>

또한 표 9a~c에 나타난 결과로 즉, 처리방법 2에 대해 미리 염색된 섬유직물을 이용해도 얻어진 난연성 폴리에스테르 섬유는 염색성, 촉감 등의 섬유로써의 여러 물성을 유지하는 것이 가능하다는 것을 알았다.

<654>

상기 각 폴리에스테르 실시예에서 난연제 인화합물로써 인원자와 인원자 사이의 연결기로써 $-CH_2-O-$ 기를 갖고 인원자와 인원자가 "P-CH₃-O-P"의 구조로 연결된 화합물을 이용했지만 그 연결기를 $-CH(CH_3)-O-$ 기로 변경하여 인원자와 인원자가 "P-CH(CH₃)-O-P"의 구조로 연결된 화합물을 난연제로써 사용하여 동일한 시험을 했었을 때

상기 각 풀리에스테르 실시예와 동일한 양호한 결과가 얻어졌다. 구체적으로는 다음과 같다.

(폴리에스테르 실시예 14 및 15)

폴리에스테르 난연 처리제 8을 이용하여 처리방법 1(폴리에스테르 실시예 14) 및 처리방법 2(폴리에스테르 실시예 15)에 의해 난연 처리방법으로 얻어진 폴리에스테르 섬유직물의 물성을 표 10에 나타낸다.

豆 10

	난연성 (D법, 불꽃접촉 횟수)			염색성	촉감
	세탁 전	세탁 5회 후	드라이클리닝 5회 후		
처리방법 1	5	5	5	불량없음	양호
처리방법 2	5	5	5	불량없음	양호

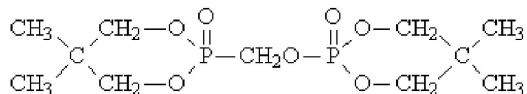
또한 본 발명의 폴리우레탄 난연제를 이하의 폴리우레탄 실시예, 시험예 및 비교 시험예에 의해 더욱 구체적으로 설명하지만 이들의 실시예에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

합성예에서 얻어진 인화합물 및 폴리우레탄 실시예 및 폴리우레탄 비교예에 대해 이용한 배합성분은 다음과 같다.

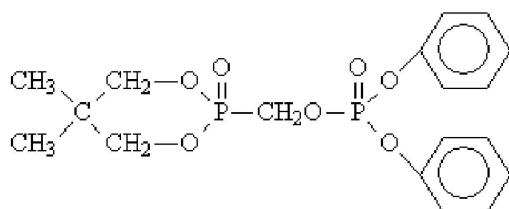
(a) 인화합물(폴리우레탄 난연제)성분

(이하, 편의상, 폴리우레탄을 위한 난연제 1, 난연제 2, ...을 각각 "폴리우레탄 난연제 1", "폴리우레탄 난연제 2", ...로 기재한다.)

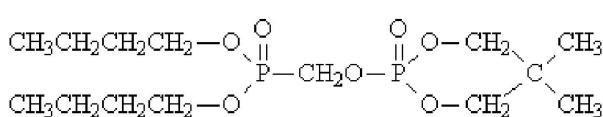
폴리우레탄 난연제 1: 하기 식의 화합물



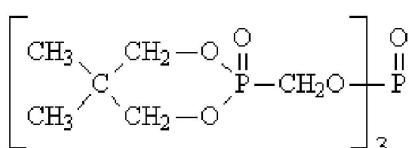
풀리우레탄 난연제 2: 학기식의 화학물



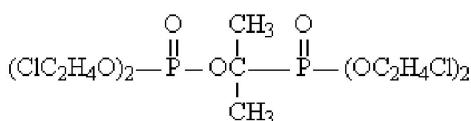
포크 오큐텟 난연계 3: 하기 심의 학학문



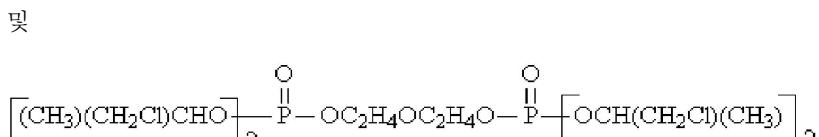
풀리우레탄 난연제 4: 하기 식의 화학물



폴리우레탄 난연제 5: 하기 식에서 표시되는 2종의 할로겐(염소) 함유 인화합물의 혼합물(다이하치 공업주식회사 제조) 산품명: IIE-500 산가: 0.03KOH mg/g)



<671>



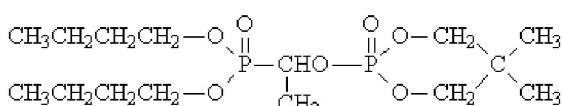
<673>

폴리우레탄 난연제 6: 미국특허 제4,697,030호 공보에 기재된 실시예 9에 따라 얻어진 합성물질

<674>

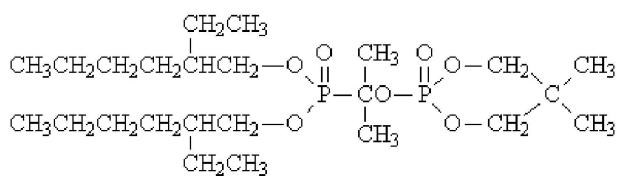
폴리우레탄 난연제 7: 하기 식의 화합물

<675>



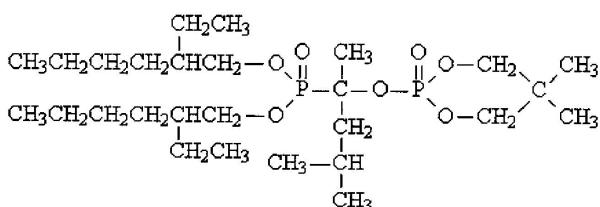
<676>

폴리우레탄 난연제 8: 하기 식의 화합물



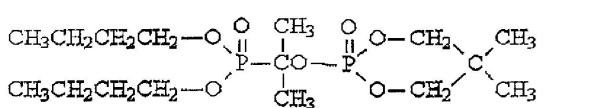
<677>

폴리우레탄 난연제 9: 하기 식의 화합물



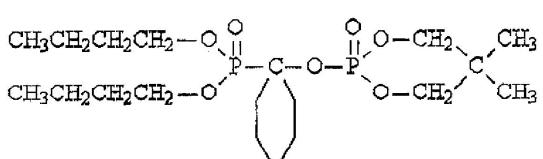
<678>

폴리우레탄 난연제 10: 하기 식의 화합물



<679>

폴리우레탄 난연제 11: 하기 식의 화합물



<680>

폴리우레탄 난연제 12: 하기 식의 화합물

<681>

(b) 폴리올 성분

<682>

폴리올 1: 삼관능성 폴리프로필렌글리콜 타입의 폴리에틸폴리올(수평균 분자량 3000, 수산기가: 56.0 KOH mg/g)(미쓰시 타케다 케미컬사 제조, 상품명: MN-3050 ONE)

<683>

폴리올 2: 다관능성 폴리프로필렌글리콜 타입의 폴리에테르폴리올(수평균 분자량 400, 수산기가 460 KOH mg/g)(미쓰시 타케다 케미컬사 제조, 상품명: SU-464)

<684>

(c) 폴리이소시아네이트 성분

<685>

폴리이소시아네이트 1: 툴리엔디이소시아네이트(2,4-/2,6-이성체비=80/20)(미쓰시 타케다 케미컬사 제조, 상품명: 코스모네이트 T-80)

- <690> 폴리이소시아네이트 2: 디페닐메탄4,4'-디이소시아네이트(미쓰시 타케다 케미컬사 제조, 상품명: 코스모네이트 M-200)
- <691> (d) 촉매성분
- <692> (d1) 아민 촉매
- <693> 아민 촉매 1: 33 중량%의 트리에틸렌디아민을 함유하는 디프로필렌글리콜 용액(산쿄 에어 프로덕트 주식회사 제조, 상품명: DABCO 33LV)
- <694> 아민 촉매 2: 70 중량%의 비스-(2-디메틸아미노에틸)에테르를 함유하는 디프로필렌글리콜 용액(크람프톤 주식회사 제조, 상품명: NIAX A1)
- <695> 아민 촉매 3: 트리에탄올아민(와코 퓨어 케미컬 주식회사 제조, 특급 시약)
- <696> 아민 촉매 4: N,N,N',N'',N'''-펜탄메틸디에틸렌트리아민(카오 주식회사 제조, 상품명: 카올라이저 No. 3)
- <697> (d2) 주석 촉매
- <698> 주석 촉매 1: 스테노우스옥테이트(산쿄 에어 프러덕트 주식회사 제조, 상품명: DABCO T-9)
- <699> (e) 정포제 성분
- <700> 정포제 1: L-620(크롬프톤 주식회사 제조, 상품명: L-620)
- <701> 정포제 2: SH-193(다우 코닝 토레이 실리콘 주식회사 제조, 상품명: SH-193)
- <702> (f) 발포제 성분
- <703> 발포제 1: 물
- <704> 발포제 2: 디클로로메탄(와코 퓨어 케미컬 주식회사 제조, 특급 시약)
- <705> 그 외의 성분
- <706> 멜라민: 입자 반경 40~50 μm 인 멜라민 분발(일산화학 주식회사 제조)
- <707> 이하에 각종 인 화합물의 합성예를 기재하지만 합성방법은 이들에 한정되는 것은 아니다.
- <708> (폴리우레탄 난연제 1의 합성)
- <709> 상기 "인 화합물(1)의 합성"에 기재된 방법과 동일한 방법에 의해 얻어진 화합물을 폴리우레탄 난연제 1로 하였다. 폴리우레탄 난연제 1의 산가는 0.04 KOH mg/g 이었다.
- <710> (폴리우레탄 난연제 2의 합성)
- <711> 상기 "인 화합물(2)의 합성"에 기재된 방법과 동일한 방법에 의해 얻어진 화합물을 폴리우레탄 난연제 2로 하였다. 폴리우레탄 난연제 2의 산가는 0.03 KOH mg/g 이었다.
- <712> (폴리우레탄 난연제 3의 합성)
- <713> 상기 "인 화합물(3)의 합성"에 기재된 방법과 동일한 방법에 의해 얻어진 화합물을 폴리우레탄 난연제 3으로 하였다. 폴리우레탄 난연제 3의 산가는 0.05 KOH mg/g 이었다.
- <714> (폴리우레탄 난연제 4의 합성)
- <715> 상기 "인 화합물(4)의 합성"에 기재된 방법과 동일한 방법에 의해 얻어진 화합물을 폴리우레탄 난연제 4로 하였다. 폴리우레탄 난연제 4의 산가는 0.09 KOH mg/g 이었다.
- <716> (폴리우레탄 난연제 6의 합성)
- <717> 미국특허 제4,697,030호 공개에 기재된 실시예 9에 따라 폴리우레탄 난연제 6을 얻었다. 얻어진 폴리우레탄 난연제 6의 물성은 다음과 같다.
- <718> 수산기가: 167 KOH mg/g (실시예 9에 기재된 값: 173 KOH mg/g)
- <719> 산가: 1.4 KOH mg/g (실시예 9에 기재된 값: 0.8 KOH mg/g)

<720> (폴리우레탄 난연제 7의 합성)

<721> 상기 "합성 실시예 7"에 기재된 방법과 동일한 방법에 의해 얻어진 화합물을 폴리우레탄 난연제 7로 하였다. 폴리우레탄 난연제 7의 산가는 0.06 KOH mg/g이었다.

<722> (폴리우레탄 난연제 8의 합성)

<723> 상기 "인 화합물(5)의 합성"에 기재된 방법과 동일한 방법에 의해 얻어진 화합물을 폴리우레탄 난연제 8로 하였다. 폴리우레탄 난연제 8의 산가는 0.06 KOH mg/g이었다.

<724> (폴리우레탄 난연제 9의 합성)

<725> 상기 "합성 실시예 10"에 기재된 방법과 동일한 방법에 의해 얻어진 화합물을 폴리우레탄 난연제 9로 하였다. 폴리우레탄 난연제 9의 산가는 0.07 KOH mg/g이었다.

<726> (폴리우레탄 난연제 10의 합성)

<727> 상기 "합성 실시예 11"에 기재된 방법과 동일한 방법에 의해 얻어진 화합물을 폴리우레탄 난연제 10으로 하였다. 폴리우레탄 난연제 10의 산가는 0.06 KOH mg/g이었다.

<728> (폴리우레탄 난연제 11의 합성)

<729> 상기 "합성 실시예 12"에 기재된 방법과 동일한 방법에 의해 얻어진 화합물을 폴리우레탄 난연제 11로 하였다. 폴리우레탄 난연제 11의 산가는 0.07 KOH mg/g이었다.

<730> 이하의 실시예 및 비교예에서 얻어진 수지 조성물의 물성을 하기의 시험방법에 기초하여 측정하였다.

<731> I. 연질 폴리우레탄 폼(foam)에 대한 시험

<732> (1) 수평 연소 시험

<733> 시험방법: FMVSS-302에 따라

<734> 시험샘플: 길이 250 mm, 넓이 50.8 mm, 두께 12.7 mm

<735> 평가기준: 평균 연소 속도(100 mm/분 이하)

<736> 다만 A 표준선(38 mm 기준선)을 넘지 않는 경우는 연소 거리(mm)로 명기하였다.

<737> (2) UL 내염성 시험

<738> 시험방법: UL 94(HF 시험)에 따라

<739> 시험샘플: 길이 152 mm, 넓이 50.8 mm, 두께 12.7 mm

<740> 평가기준: HF-1, HF-2, HBF에 의해 구분

<741> (3) 포깅(fogging) 시험

<742> 시험샘플 두께: 10 mm

<743> 시험샘플 지름: 80 mm

<744> 120°C에서 3시간 동안 유리 실린더에서 상기 형상의 밸포체를 보관하고 상부의 유리판에 대해 휘발성 물질의 부착량을 측정하였다. 또한 유리판 상부에는 20°C로 냉각이 가능하도록 냉각장치를 준비하였다.

<745> (4) 압축 잔류 뒤틀림

<746> 시험방법: JIS K-6400에 따라

<747> 폼(foam) 샘플: 길이 6 cm, 넓이 6 cm, 두께 5 cm

<748> 70°C x 22시간 조건하에서 6 cm x 6 cm의 폼 샘플 면의 50% 압축하고 압축을 해제한 후 밸포체의 두께를 측정하여 압축 전의 밸포체의 두께에 대한 두께의 감소율을 압축 잔류 뒤틀림으로 평가하였다. 예를 들면 4 cm로 되돌아온 경우에는 압축 잔류 뒤틀림은 $(1-4/5) \times 100 = 20\%$ 가 된다.

<749> II. California 117 연소시험

<750> (1) 수직 연소 시험

<751> 시험방법: California 117, 섹션 A, 파트 I. 시험법에 따라

<752> 시험샘플: 길이 305 mm, 넓이 75.0 mm, 두께 13.0mm

<753> 평가기준: 상온 보관 시험샘플을 가열-숙성한 후($104\pm2^{\circ}\text{C}$, 24시간 보관)의 시험샘플을 5매씩 준비해 총 10매의 수직 연소를 행하였다. 평가는 평균 연소 거리(147 mm 이하), 최대 연소 거리(196 mm 이하), 평균 연소 시간(5초 이하), 최대 연소 시간(10초 이하)의 4 항목으로 판정하고 모두를 만족한 경우에 합격으로 결정되었다.

<754> (2) 의자형 연소 시험(스몰더 연소 시험)

<755> 시험방법: California 117, 섹션 D, 파트 II. 시험법에 따라

<756> 시험샘플: A 샘플: 길이 203 mm, 넓이 184 mm, 두께 51 mm

<757> B 샘플: 길이 203 mm, 넓이 102 mm, 두께 51 mm

<758> 피복 직물: A 샘플용: 길이 375 mm, 넓이 200 mm

<759> B 샘플용: 길이 275 mm, 넓이 200 mm

<760> 얇은 직물: 길이 150 mm, 넓이 150mm

<761> 목재 구조: 상기 시험 샘플이 수용하는 의자형 목재 구조

<762> 평가기준: 상기 기술한 품 시험샘플 A, B를 각각의 사이즈에 적합한 피복 직물로 덮고 규정의 목재 구조에 품을 세팅한다. 의자 뒤의 피복 직물은 셀로판테이프로 목재 구조로 고정한다. 지정한 담배(CABIN LIGHT 100's)에 불을 붙인 필터부분을 떼어내고 의자형 목재 구조에 세팅한 품 샘플에 세팅하여 그 담배 위에 얇은 직물을 씌운다. 담배의 불이 거진 후 연소에 의해 연소된 잔사를 제거하고 테스트 전후의 품 중량을 구한다. 시험은 $n = 3$ 에서 행하고 그 모두가 80% 이상의 잔존률이면 합격으로 한다.

<763> III. 브리티시 스탠다드 5852 연소 시험

<764> 연소방법: BS5852 스캐줄 1 파트 1, 소스 5 시험법에 따라

<765> 시험샘플: A 길이 450 mm, 넓이 450 mm, 두께 75 mm

<766> B 길이 300 mm, 넓이 450 mm, 두께 75 mm

<767> 평가기준: 상기 품을 규정대로 직물로 덮어 의자형으로 조립하고 의자의 뒷면 중심에 규정대로 제작한 접화 목재 구조를 세팅하고 제일 아랫부분의 린트 직물에 1.4 ml의 n-부탄올을 스며들게 해 발화시킨다.

<768> 타오른 시간 및 빛을 낸 시간: 10분 이내

<769> 중량 손실: 60g 이내

<770> 시험은 $n = 2$ 에서 행하고 그 모두가 상기의 결과라면 합격으로 한다.

<771> IV. 경질 폴리우레탄 품에 대한 실험

<772> (1) 연소시험

<773> 시험방법: JIS A-9511(연소시험 B법)에 따라

<774> 시험샘플: 길이 150 mm, 넓이 50 mm, 두께 13 mm

<775> (2) 구부러짐 시험

<776> 시험방법: JIS K-7221-1에 따라

<777> 시험샘플: 길이 120 mm, 넓이 50 mm, 두께 30 mm

<778> (폴리우레탄 품의 제조)

<779> 이하와 같은 원-쇼트(one-short)법에 의해 연질 및 경질 폴리우레탄 품을 제조하였다. 먼저 폴리올, 실리콘 정포제, 아민 촉매, 물 및 인화합물을 배합하고 3500 rpm의 회전수를 갖는 교반기에서 1분간 교반하여 균일하

게 혼합하였다. 연질 폴리우레탄 품의 경우에 제한해서는 또한 주석 촉매 및 디클로로메탄을 첨가한 후 10초간 더 교반하였다. 다음으로 이 프리믹스 혼합물을 디이소시아네이트를 가하고 3500 rpm으로 5~7초간 교반 후 혼합물을 발포 용량에 적합한 입방체 형상을 갖는 상자에 넣었다. 수초 후 발표 현상이 일어나서 수분 후에 최대의 용적에 도달하였다. 연질 발포체의 경우에만 이들을 20분간 75°C의 건조기 내에서 건조 경화시켰다. 얹어진 연질 발포체는 백색이며 연속적인 기포를 갖는 것이었다. 얹어진 경질 발포체는 갈색이며 통기성을 갖지 않는 것이었다.

<780> 상기의 방법으로 얹어진 각종 폴리우레탄 품에 대해 프리믹스 혼합물을 상자에 주입하는 것부터 최대 용적까지 도달하는 시간(라이즈타임(RT))을 측정하여 시험 규격과 일치하는 시험샘플을 절취하고 항온 항습으로 24시간 이상 보존한 후 밀도(JIS K-6400)(kg/m³), 통기도(JIS K-6400)(ml/cm²/초)를 측정한 후 물성 실험으로써 압축 잔류 뒤틀림(JIS K-6400)(%)의 측정을 행하였다. 연소 시험으로써는 자동차용 슬라브 품의 수평 연소 시험(FMVSS-302), 전기재료용 품의 연소 규격 UL94(HF 시험)에 의한 시험 및 가구용 품 연소 규격 California 117 시험을 행하였다. 또한 전자 렌지(500W) x 3분 및 열풍건조기 140°C x 3시간의 내열시험을 행하고 품의 황변 상태(스코치성)를 황색도(JIS K-7105)로 나타내고 포장 시험에 대해서는 휘발성분의 비율을 분광계에 의해 수치화하였다.

(폴리우레탄 실시예 1~12 및 폴리우레탄 비교예 1~6)

<782> 결과를 연질 폴리우레탄 품의 배합성분과 그 비를 하기 표 11~표14에 나타내었다. 또한 이들 표 내의 "실시 예" 및 "비교예"는 각각 폴리우레탄 실시예 및 폴리우레탄 비교예를 나타낸다. 또한 표 내의 "->"는 그 칸의 수치가 그 칸의 왼쪽 칸의 수치와 동일하다는 것을 의미한다. 예를 들면 표 11의 실시예 2의 주석 촉매의 배합량은 실시예 1과 동일한 0.33 중량부이다.

표 11

일반 연질 폴리우레탄 품의 배합성분비율 및 평가 결과

		실시예				비교예	
		1	2	3	4	1	2
배합량 (중량부)	폴리올 1	100	->	->	->	->	->
	아민촉매 1	0.18	->	->	->	->	->
	아민촉매 2	0.05	->	->	->	->	->
	주석촉매 1	0.33	->	->	->	0.26	->
	발포제 1	4.3	->	->	->	->	->
	발포제 2	8.0	->	->	->	->	->
	난연제 1	12	-	-	-	-	-
	난연제 2	-	16	-	-	-	-
	난연제 3	-	-	16	-	-	-
	난연제 4	-	-	-	10	-	-
	난연제 5	-	-	-	-	16	-
	난연제 6	-	-	-	-	-	16
	정포제 1	1.0	->	->	->	->	->
	폴리이소시아네이트 1	57.8	->	->	->	->	->
물성	라이즈타임(RT) (초)	88	89	82	87	86	품 제작 불가
	품 밀도 (kg/m ³)	22.5	21.8	22.2	22.0	22.5	
	통기도 (ml/cm ² /초)	170	170	150	156	167	
	내 스코치성($\triangle YI$)	40	32	44	47	75	
	FMVSS-302시험 연소거리(mm)	35.5	35.1	32.3	30.4	37.0	
	UL94(HF 연소시험)	HF-1	HF-1	HF-1	HF-1	HBF	
	포장시험 (110°C × 3H 냉각됨)	부착성 (mg) 광반사율 (%) 헤이즈 ($\triangle Hz$)	< 0.1 100 0.1	< 0.1 98 0.4	< 0.1 100 0.6	< 0.1 80 0.2	1.3 1.8
	압축 잔류 뒤틀림 시험 (50% 압축) (%)	2.0	4.0	2.7	3.0	3.2	

표 12a

<784> California 117 시험용 연질 폴리우레탄 폼의 배합성분비율

배합량 (중량부)		실시예				비교예
		5	6	7	8	
	폴리올 1	100	->	->	->	->
	아민 촉매 1	0.20	->	->	->	->
	아민 촉매 2	0.05	->	->	->	->
	아민 촉매 3	0.05	->	->	->	->
	주석 촉매 1	0.33	->	->	->	->
	발포제 1	4.3	->	->	->	->
	발포제 2	8.0	->	->	->	->
	난연제 1	12	-	-	-	-
	난연제 2	-	16	-	-	-
	난연제 3	-	-	14	-	-
	난연제 4	-	-	-	12	-
	난연제 5	-	-	-	-	14
	정포제 1	1.0	->	->	->	->
	폴리이소시아네이트 1	57.8	->	->	->	->

표 12b

<785> California 117 시험용 연질 폴리우레탄 폼의 평가결과

물성	라이즈타임 (RT)(초)	실시예				비교예					
		5	6	7	8						
물성	폼밀도 (kg/m ³)	22.7	21.9	22.0	22.5	22.7					
물성	통기도 (ml/cm ² /초)	121	111	100	105	100					
Cal. 117 섹션 A 파트 I	가열-에이징전 연소거리(mm)/ 불꽃잔류시간(초)	98 87 92 111 105	0 0 0 0 0	83 134 101 138 82	0 2 0 3 0	99 103 106 98 83	0 2 1 0 0	88 75 91 87 86	0 0 0 0 0	100 97 97 83 102	2 0 0 0 2
Cal. 117 섹션 D 파트 II	평균	98.6	0	107.6	1	97.8	0.6	85.4	0	99.8	0.8
Cal. 117 섹션 D 파트 II	기열-에이징 후 연소거리(mm)/ 불꽃잔류시간(초)	86 101 98 104 99	0 0 0 0 0	103 94 97 121 124	0 0 0 0 0	87 85 91 101 96	0 0 0 0 0	73 86 92 77 63	0 0 0 0 0	97 101 97 99 105	0 2 0 0 3
결과	폼 잔존율(%)	98 97 98	0	90 91 92	0	98 99 97	0	97 97 99	0	92 85 92	92
결과	합격판정	합격		합격		합격		합격		합격	

표 13

<786> British Standard 5852 시험용 연질 폴리우레탄 품의 배합성분비율 및 평가결과

		실시예		비교예	
		9	10	4	
배합량 (중량부)	폴리올 1	100	->	->	->
	아민촉매 1	0.08	->	->	->
	아민촉매 2	0.04	->	->	->
	아민촉매 3	0.04	->	->	->
	주석촉매 1	0.34	->	->	->
	발포제 1	4.6	->	->	->
	멜라민	25	->	->	->
	난연제 1	20	-	-	-
	난연제 4	-	20	-	-
	난연제 5	-	-	20	
	정포제 1	1.0	->	->	->
	폴리이소시아네이트 1	55.8	->	->	->
물성	라이즈타임 (RT)(초)	92	89	99	96
	폼밀도 (kg/m^3)	29.0	29.3	29.2	29.5
	통기도 ($\text{ml}/\text{cm}^2/\text{초}$)	110	85	88	96
BS5852 스케줄 1	연소시간	4분02초	3분25초	2분37초	2분51초
	질량손실(g)	45.4	41.0	35.9	38.7
결과	시험판정	합격		합격	

표 14

<787> 일반 경질 폴리우레탄 품의 배합성분비율 및 평가결과

		실시예		비교예	
		11	12	5	6
배합량 (중량부)	폴리올 2	100	->	->	->
	아민촉매 4	0.75	->	->	->
	발포제 1	5.0	->	->	->
	난연제 2	14	-	-	-
	난연제 3	-	14	-	-
	난연제 6	-	-	-	14
	정포제 2	2.0	->	->	->
	폴리이소시아네이트 2	191.3	->	->	->
	폼밀도 (kg/m^3)	32.3	31.2	30.8	폼 제조 불가
	연소시험(n=5) 연소거리(mm)	38.7	38.2	BN	
	굴곡시험(n=3) (Mpa)	0.24	0.21	0.25	
	압축시험(n=3) (Mpa)	0.22	0.22	0.24	

<788> 표 11~14의 결과에 의해 본 발명의 포스페이트-포스포네이트 화합물을 난연제로써 사용한 폴리우레탄 품은 할로겐을 갖지 않음에도 불구하고 충분한 난연성을 갖는 것을 알았다.

<789> 표 11에 기재된 폴리우레탄 실시예 1~4에 있어서 UL-94 연소시험 및 포킹 특성이 지극히 양호한 것으로부터 난연성이 높을 뿐 아니라 휘발성 물질(VOC) 문제가 생길 위험성도 매우 적다는 것을 알았다.

<790> 한편 폴리우레탄 난연제 5를 사용한 폴리우레탄 비교예 1에서는 수평 연소시험에 대해 난연성을 갖지만 UL-94 연소시험에 대해서는 시험규격을 만족하지 않았었다. 또한 휘발성 물질을 갖는 것이 확실하며 내 포킹성을 증

시하는 용도로는 사용하기 어려울 수가 있다는 것을 알았다.

<791> 또한 폴리우레탄 난연제 6을 사용한 폴리우레탄 비교예 2에서는 폼을 제조하는 것이 불가능하였다. 원인으로 써는 폴리우레탄 난연제 6이 반응성의 수산기를 갖고 있기 때문에 일반적인 처리에서 폼을 제조할 수 없었다. 즉 폴리우레탄 난연제 1~폴리우레탄 난연제 4의 산가와 비교하면 폴리우레탄 난연제 6의 산가가 너무 크기 때문에 촉매가 활성을 잃고 그 결과 폼을 제조하는 것이 불가능했다는 것이 유추된다.

<792> 표 12a 및 표 12b에 기재된 폴리우레탄 실시예 5~8에서는 종형 연소시험에서 가열-에이징 전후에 관계없이 평균 연소거리(147 mm 이하), 최대 연소거리(196 mm 이하), 평균 연소시간(5초 이하) 및 최대 연소시간(10초 이하)의 4개 항목을 완전하게 만족하고 있다. 또한 스몰더 시험에 대해서도 만족하는 결과가 얻어지기 위해 가구용의 연질 폴리우레탄 폼으로써 사용해도 어떤 문제가 없는 것을 알았다.

<793> 한편 폴리우레탄 비교예 3에서 사용한 폼은 California 117 시험에는 합격한 수준이지만 할로겐을 함유한 난연제를 사용하기 때문에 실제 연소시에는 할로겐화 수소나 다이옥신 등의 유해물질이 생성될 가능성이 있기 때문에 장래의 환경문제를 고려한 경우 실사용에는 어려움이 있을 수 있다.

<794> 표 13에 기재된 폴리우레탄 실시예 9~10에서는 연소시간(10분 이내) 및 중량 순실(60g 이내)의 2항목을 완전하게 만족하여 표 13에 기재된 시험보다도 더욱 엄격한 가구용 연질 폴리우레탄 폼에 적용하는 것이 가능하다는 것을 알았다.

<795> 또한 종래 BS 5852 시험은 표 13에 기재된 바와 같이 저밀도($25\sim30 \text{ kg/m}^3$)의 폼에는 불리해지는 시험이며 통상은 밀도가 $35\sim40 \text{ kg/m}^3$ 정도의 폼을 사용하여 시험된 것이 많다. 일반적으로 할로겐계 난연제와 멜라민을 병용한 폴리우레탄 비교예 4와 같은 경우에 있어서는 본 시험은 합격할 가능성은 있지만 그 난연 기구는 할로겐과 멜라민의 상승효과에 의존하는 경우가 많아서 본 발명에 사용하고 있는 인화합물에서 합격 가능할 것이라는 것은 비 할로겐이라는 관점에서도 매우 의미가 깊다.

<796> 표 14에 기재된 폴리우레탄 실시예 11~12는 경질 폴리우레탄 폼에 대한 본 발명의 화합물의 통상적인 예를 나타낸다. 인화합물을 사용하지 않는 폴리우레탄 비교예 5와 비교하여도 본 발명의 화합물이 다른 물성에 악영향을 주지 않고 뛰어난 난연성을 갖는다는 것을 알았다.

<797> 또한 폴리우레탄 난연제 6을 사용한 폴리우레탄 비교예 6에서는 폼을 제조하는 것이 불가능하였다. 원인으로 써는 폴리우레탄 비교예 2의 경우와 같이 폴리우레탄 난연제 6이 반응성의 수산기를 가지고 있기 때문에 일반처리방법으로는 폼을 제조할 수 없었다. 즉 폴리우레탄 난연제 2나 폴리우레탄 난연제 3의 산가와 비교하면 폴리우레탄 난연제 6의 산가가 너무 크기 때문에 촉매가 활성을 잃고 그 결과 폼을 제조가 불가능했다는 것 등이 유추된다.

<798> 상기 각 폴리우레탄 실시예에서는 난연제의 인화합물로써 인원자와 인원자의 사이의 연결기로써 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 기를 갖고 인원자와 인원자가 "P- $\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}$ "의 구조로 연결된 화합물을 이용했지만 그 연결기를 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ 기 등으로 변경하여 인원자와 인원자가 "P- $\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{P}$ "의 구조로 연결된 화합물, "P- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{P}$ "의 구조로 연결된 화합물 "P- $\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{O}-\text{P}$ "의 구조로 연결된 화합물 및 "P- $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-\text{O}-\text{P}$ "의 구조로 연결된 화합물을 난연제로써 이용한 동일한 시험을 한 때 상기 각 폴리우레탄 실시예와 동일한 양호한 결과가 얻어졌다. 구체적으로는 다음과 같다.

표 15a

일반 연질 폴리우레탄 폼의 배합성분비율 및 평가결과

	실시예		
	13	14	15

배합량 (중량부)	폴리올 1	100	->	->	
	아민족매 1	0.18	->	->	
	아민족매 2	0.05	->	->	
	주석족매 1	0.33	->	->	
	발포제 1	4.3	->	->	
	발포제 2	8.0	->	->	
	난연제 7	16	-	-	
	난연제 8	-	18	-	
	난연제 9	-	-	20	
	정포제 1	1.0	->	->	
물성	폴리이소시아네이트 1	57.8	->	->	
	라이즈타임(RT) (초)	83	89	82	
	폼 밀도 (kg/m^3)	22.4	22.3	22.5	
	통기도 ($\text{ml}/\text{cm}^2/\text{초}$)	163	163	159	
	내 스코치성($\triangle YI$)	41	30	25	
	FMVSS-302시험 연소거리(mm)	32.9	36.2	35.6	
	UL94(HF 연소시험)	HF-1	HF-1	HF-1	
	포깅시험 ($110^\circ\text{C} \times 3\text{H}$ 냉각됨)	부착성 (mg) 광반사율 (%) 헤이즈 ($\triangle\text{Hz}$)	< 0.1 95 0.3	< 0.1 100 0.1	< 0.1 100 0.1
	압축 잔류 뒤틀림 시험 (50% 압축) (%)		3.2	2.0	2.2

표 15b

일반 연질 폴리우레탄 폼의 배합성분비율 및 평가결과

배합량 (중량부)		실시예		
		16	17	
물성	폴리올 1	100	->	
	아민족매 1	0.18	->	
	아민족매 2	0.05	->	
	주석족매 1	0.33	->	
	발포제 1	4.3	->	
	발포제 2	8	->	
	난연제 10	14	-	
	난연제 11	-	16	
	정포제 1	1.0	->	
	폴리이소시아네이트 1	57.8	->	
물성	라이즈타임(RT) (초)	84	85	
	폼 밀도 (kg/m^3)	22.4	22.5	
	통기도 ($\text{ml}/\text{cm}^2/\text{초}$)	165	160	
	내 스코치성($\triangle YI$)	35	32	
	FMVSS-302시험 연소거리(mm)	32.4	34.1	
	UL94(HF 연소시험)	HF-1	HF-1	
	포깅시험 ($110^\circ\text{C} \times 3\text{H}$ 냉각됨)	부착성 (mg) 광반사율 (%) 헤이즈 ($\triangle\text{Hz}$)	< 0.1 95 0.3	< 0.1 100 0.1
	압축 잔류 뒤틀림 시험 (50% 압축) (%)		2.9	2.7

표 16a

<801> California 117 시험용 연질 폴리우레탄 폼의 배합성분비율 및 평가결과

		실시예					
		18	19	20			
배합량 (중량부)	폴리올 1	100	->	->			
	아민 촉매 1	0.20	->	->			
	아민 촉매 2	0.05	->	->			
	아민 촉매 3	0.05	->	->			
	주석 촉매 1	0.33	->	->			
	발포제 1	4.3	->	->			
	발포제 2	8.0	->	->			
	난연제 7	14	-	-			
	난연제 8	-	20	-			
	난연제 9	-	-	22			
	정포제 1	1.0	->	->			
	폴리이소시아네이트 1	57.8	->	->			
물성	라이즈타임 (RT)(초)	90	97	96			
	폼밀도 (kg/m^3)	22.3	22.1	22.3			
	통기도 ($\text{ml}/\text{cm}^2/\text{초}$)	108	110	116			
Cal. 117 섹션 A 파트 I	가열-에이징 전 연소거리(mm)/ 불꽃잔류시간(초)	96	0	76	0	75	0
		111	0	82	0	88	0
		92	0	78	0	88	0
		97	0	80	0	80	0
		103	0	85	0	81	0
	평균	99.8	0	80.2	0	82.4	0
	기열-에이징 후 연소거리(mm)/ 불꽃잔류시간(초)	87	0	74	0	76	0
		92	0	81	0	81	0
		106	0	83	0	81	0
		95	0	83	0	82	0
		99	0	82	0	82	0
	평균	95.8	0	80.6	0	80.4	0
Cal. 117 섹션 D 파트 II	폼 잔존율(%)	97		97		97	
		98		98		98	
		97		98		98	
결과	합격판정	합격		합격		합격	

표 16b

<802> California 117 시험용 연질 폴리우레탄 폼의 배합성분비율 및 평가결과

		실시예	
		21	22

배합량 (중량부)	폴리올 1	100	->
	아민 촉매 1	0.2	->
	아민 촉매 2	0.05	->
	아민 촉매 3	0.05	->
	주석 촉매 1	0.33	->
	발포제 1	4.3	->
	발포제 2	8	->
	난연제 10	16	-
	난연제 11	-	18
	정포제 1	1.0	->
물성	폴리이소시아네이트 1	57.8	->
	라이즈타임 (RT)(초)	91	93
	폼밀도 (kg/m^3)	22.3	22.2
Cal. 117 섹션 A 파트 I	통기도 ($\text{ml}/\text{cm}^2/\text{초}$)	112	106
	가열-에이징 전 연소거리(mm)/ 불꽃 잔류시간(초)	86 93 102 99 88	0 0 0 0 0
	평균	93.6	0
	기열-에이징 후 연소거리(mm)/ 불꽃 잔류시간(초)	94 91 85 98 86	0 0 0 0 0
	평균	90.8	0
	93.8 91 88 96 89	91.4	0
	폼 잔존율(%)	97 97 99	98 97 97
	결과	합격판정	합격

<803> 또한 Cal. 117. 섹션 A 파트 I 항목에 대해서 왼쪽의 수치는 연소 거리(mm)를 나타내고 오른쪽의 수치는 불꽃 잔류시간(초)을 나타낸다.

표 17

<804> 일반 경질 폴리우레탄 폼의 배합성분비 및 평가결과

배합량 (중량부)	실시예
	23
	폴리올 2
	100
	아민촉매 4
	0.75
	발포제 1
물성	5.0
	난연제 7
	14
	정포제 2
	2.0
	폴리이소시아네이트 2
	191.3
	폼 밀도 (kg/m^3)
	31.9
	연소시험 (n=5) 연소거리(mm)
	38.4
	구부러짐 시험 (n=3) (MPa)
	0.21
	압축시험(n=3) (MPa)
	0.22

<805> 이상과 같이 본 발명의 바람직한 실시태양을 이용하여 본 발명을 예시했지만 본 발명은 이 실시태양에 한정하여

해석되는 것은 아니다. 본 발명은 특허청구범위에 의해서만 그 범위가 해석되는 것은 이해된다. 당업자는 본 발명의 구체적인 바람직한 실시태양의 기재로부터 본 발명의 기재 및 기술상식에 기초한 수준의 범위를 실시하는 것이 가능하다는 것을 이해한다. 본 명세서에 있어 인용한 특허, 특허출원 및 문헌은 그 내용자체가 구체적으로 본 명세서에 기재되어 있는 것과 동일하게 그 내용이 본 명세서에 대하여 참고로써 이용된 것이라는 것을 이해한다.

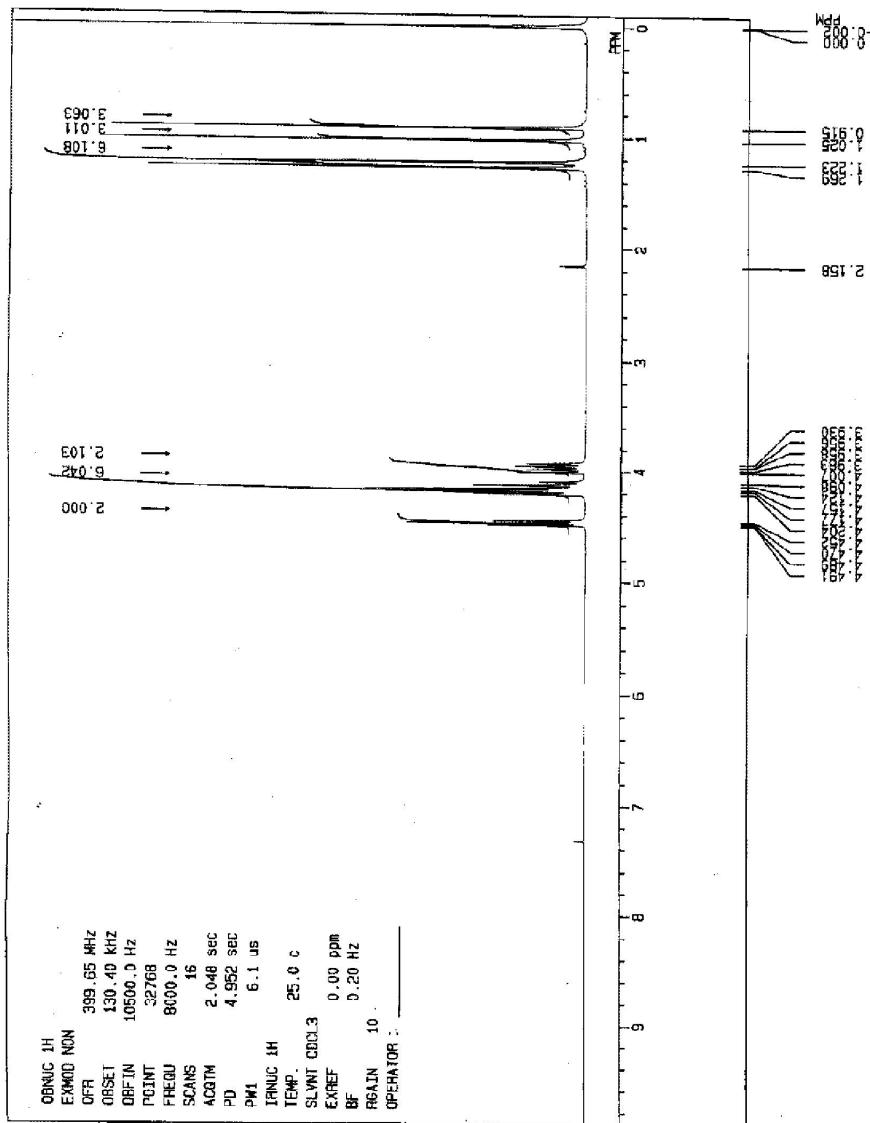
도면의 간단한 설명

- <806> 도 1a는 인 화합물 (1)의 ^1H -NMR 차트를 나타낸 것이다.
- <807> 도 1b는 인 화합물 (1)의 ^1H -NMR 차트의 부분적 확대도를 나타낸 것이다.
- <808> 도 2a는 인 화합물 (1)의 ^{13}C -NMR 차트를 나타낸 것이다.
- <809> 도 2b는 인 화합물 (1)의 ^{13}C -NMR 차트의 부분적 확대도를 나타낸 것이다.
- <810> 도 3a는 인 화합물 (1)의 GC-MS 차트를 나타낸 것이다.
- <811> 도 3b는 인 화합물 (1)의 GC-MS 차트의 부분적 확대도를 나타낸 것이다.
- <812> 도 3c는 인 화합물 (1)의 GC-MS 차트의 부분적 확대도를 나타낸 것이다.
- <813> 도 3d는 인 화합물 (1)의 GC-MS 차트의 부분적 확대도를 나타낸 것이다.
- <814> 도 4a는 인 화합물 (2)의 ^1H -NMR 차트를 나타낸 것이다.
- <815> 도 4b는 인 화합물 (2)의 ^1H -NMR 차트의 부분적 확대도를 나타낸 것이다.
- <816> 도 4c는 인 화합물 (2)의 ^1H -NMR 차트의 부분적 확대도를 나타낸 것이다.
- <817> 도 4d는 인 화합물 (2)의 ^1H -NMR 차트의 부분적 확대도를 나타낸 것이다.
- <818> 도 5a는 인 화합물 (2)의 ^{13}C -NMR 차트를 나타낸 것이다.
- <819> 도 5b는 인 화합물 (2)의 ^{13}C -NMR 차트의 부분적 확대도를 나타낸 것이다.
- <820> 도 5c는 인 화합물 (2)의 ^{13}C -NMR 차트의 부분적 확대도를 나타낸 것이다.
- <821> 도 6a는 인 화합물 (2)의 GC-MS 차트를 나타낸 것이다.
- <822> 도 6b는 인 화합물 (2)의 GC-MS 차트의 부분적 확대도를 나타낸 것이다.
- <823> 도 6c는 인 화합물 (2)의 GC-MS 차트의 부분적 확대도를 나타낸 것이다.
- <824> 도 6d는 인 화합물 (2)의 GC-MS 차트의 부분적 확대도를 나타낸 것이다.
- <825> 도 7a는 인 화합물 (3)의 ^1H -NMR 차트를 나타낸 것이다.
- <826> 도 7b는 인 화합물 (3)의 ^1H -NMR 차트의 부분적 확대도를 나타낸 것이다.
- <827> 도 7c는 인 화합물 (3)의 ^1H -NMR 차트의 부분적 확대도를 나타낸 것이다.
- <828> 도 8a는 인 화합물 (3)의 ^{13}C -NMR 차트를 나타낸 것이다.
- <829> 도 8b는 인 화합물 (3)의 ^{13}C -NMR 차트의 부분적 확대도를 나타낸 것이다.
- <830> 도 8c는 인 화합물 (3)의 ^{13}C -NMR 차트의 부분적 확대도를 나타낸 것이다.
- <831> 도 9a는 인 화합물 (3)의 GC-MS 차트를 나타낸 것이다.

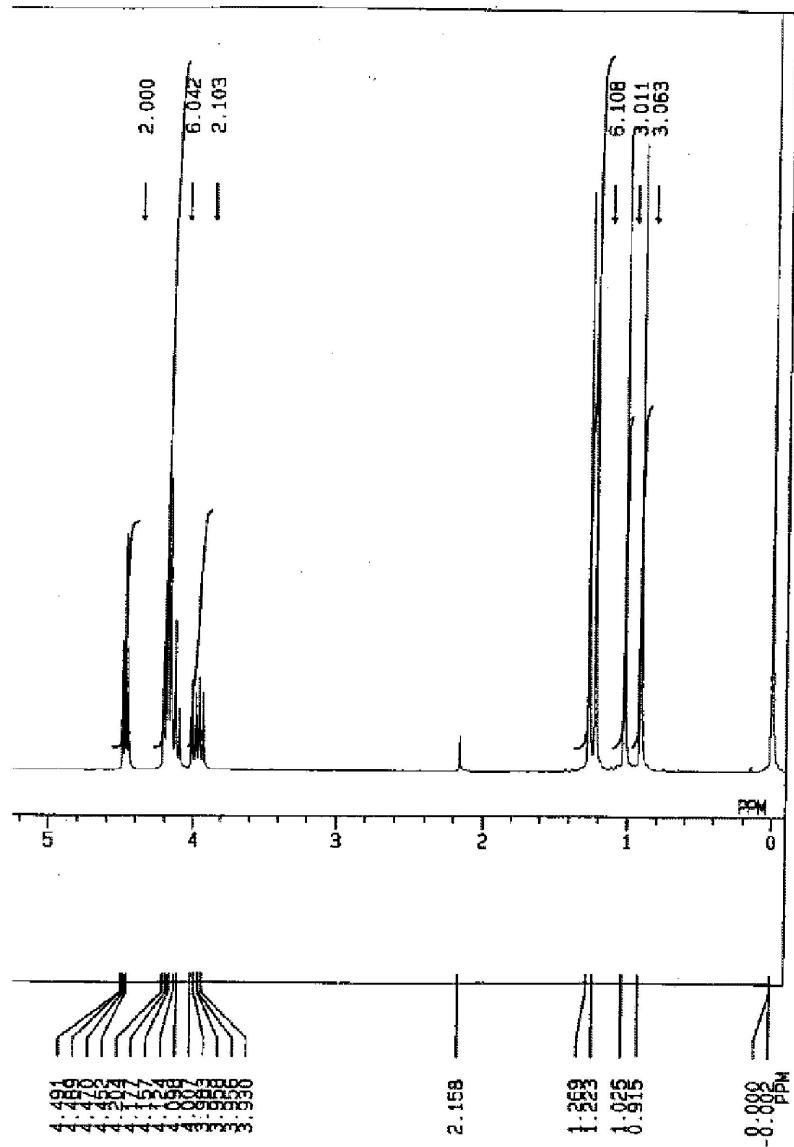
- <832> 도 9b는 인화합물 (3)의 GC-MS 차트의 부분적 확대도를 나타낸 것이다.
- <833> 도 9c는 인화합물 (3)의 GC-MS 차트의 부분적 확대도를 나타낸 것이다.
- <834> 도 9d는 인화합물 (3)의 GC-MS 차트의 부분적 확대도를 나타낸 것이다.
- <835> 도 10a는 인화합물 (4)의 ^1H -NMR 차트를 나타낸 것이다.
- <836> 도 10b는 인화합물 (4)의 ^1H -NMR 차트의 부분적 확대도를 나타낸 것이다.
- <837> 도 10c는 인화합물 (4)의 ^1H -NMR 차트의 부분적 확대도를 나타낸 것이다.
- <838> 도 11a는 인화합물 (4)의 ^{13}C -NMR 차트를 나타낸 것이다.
- <839> 도 11b는 인화합물 (4)의 ^{13}C -NMR 차트의 부분적 확대도를 나타낸 것이다.
- <840> 도 12a는 인화합물 (4)의 GC-MS 차트를 나타낸 것이다.
- <841> 도 12b는 인화합물 (4)의 GC-MS 차트의 부분적 확대도를 나타낸 것이다.
- <842> 도 13a는 인화합물 (5)의 ^1H -NMR 측정 데이터를 나타낸 것이다.
- <843> 도 13b는 인화합물 (5)의 ^1H -NMR 차트를 나타낸 것이다.
- <844> 도 13c는 인화합물 (5)의 ^1H -NMR 차트의 부분적 확대도를 나타낸 것이다.
- <845> 도 13d는 인화합물 (5)의 ^1H -NMR 차트의 부분적 확대도를 나타낸 것이다.
- <846> 도 14a는 인화합물 (5)의 ^{13}C -NMR 측정 데이터를 나타낸 것이다.
- <847> 도 14b는 인화합물 (5)의 ^{13}C -NMR 차트를 나타낸 것이다.
- <848> 도 14c는 인화합물 (5)의 ^{13}C -NMR 차트의 부분적 확대도를 나타낸 것이다.
- <849> 도 14d는 인화합물 (5)의 ^{13}C -NMR 차트의 부분적 확대도를 나타낸 것이다.
- <850> 도 14e는 인화합물 (5)의 ^{13}C -NMR 차트의 부분적 확대도를 나타낸 것이다.
- <851> 도 14f는 인화합물 (5)의 ^{13}C -NMR 차트의 부분적 확대도를 나타낸 것이다.
- <852> 도 14g는 인화합물 (5)의 ^{13}C -NMR 차트의 부분적 확대도를 나타낸 것이다.
- <853> 도 14h는 인화합물 (5)의 ^{13}C -NMR 차트의 부분적 확대도를 나타낸 것이다.
- <854> 도 15는 인화합물 (5)의 LC-MS 측정 결과를 나타낸 것이다.

도면

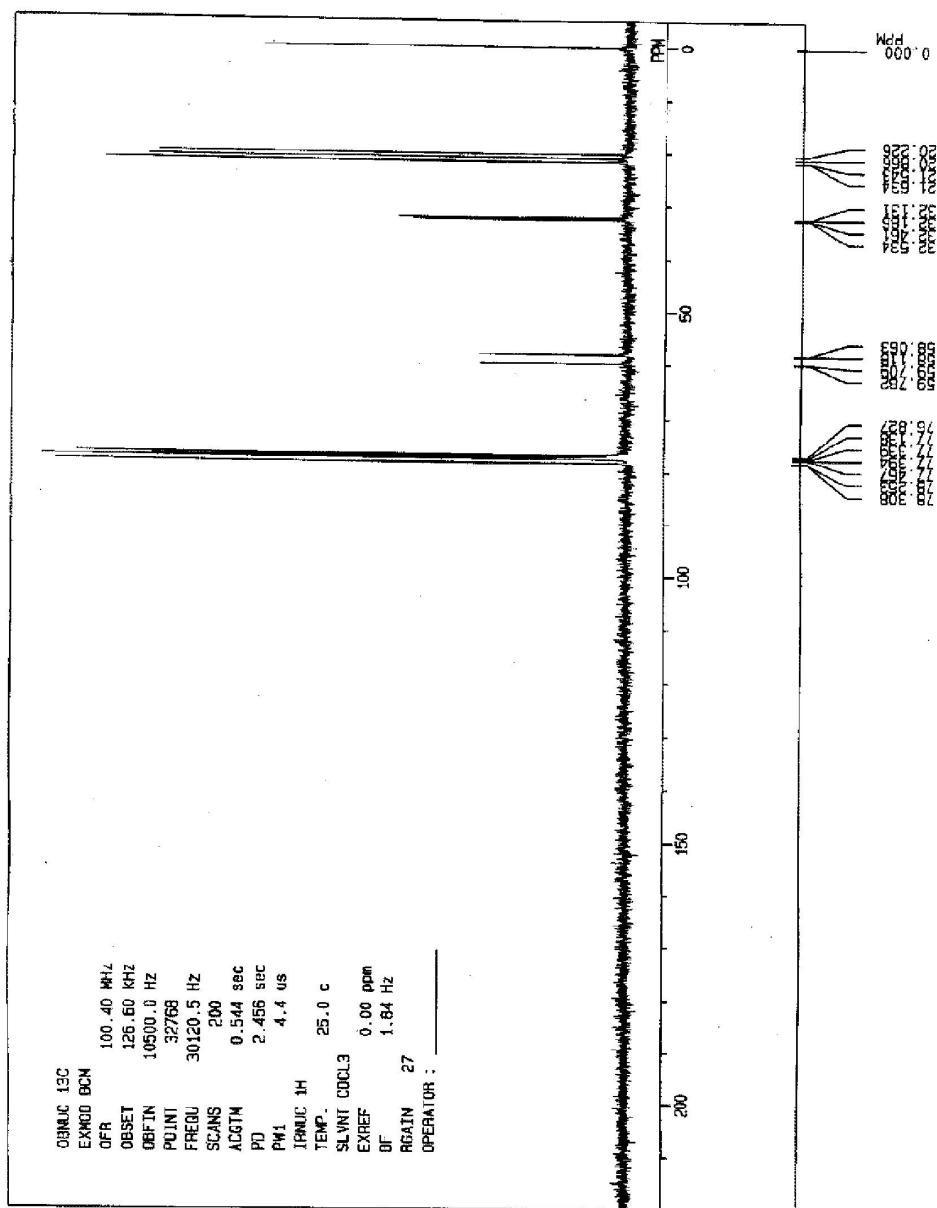
도면1a



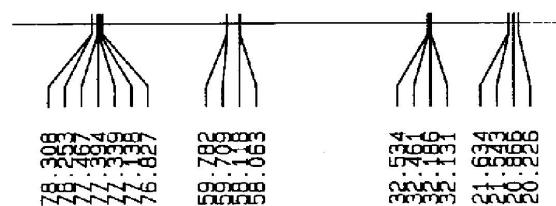
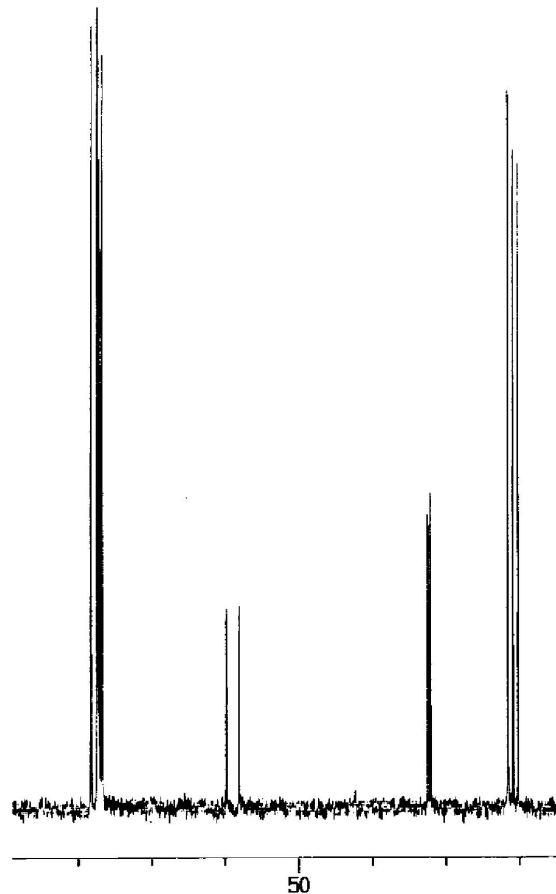
도면1b



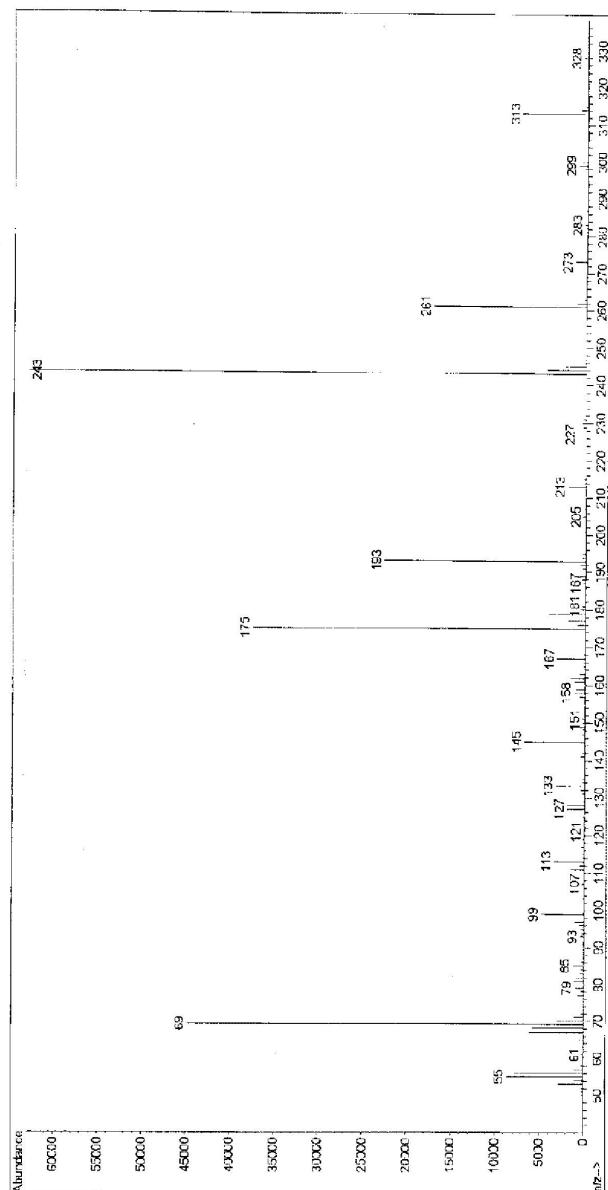
도면2a



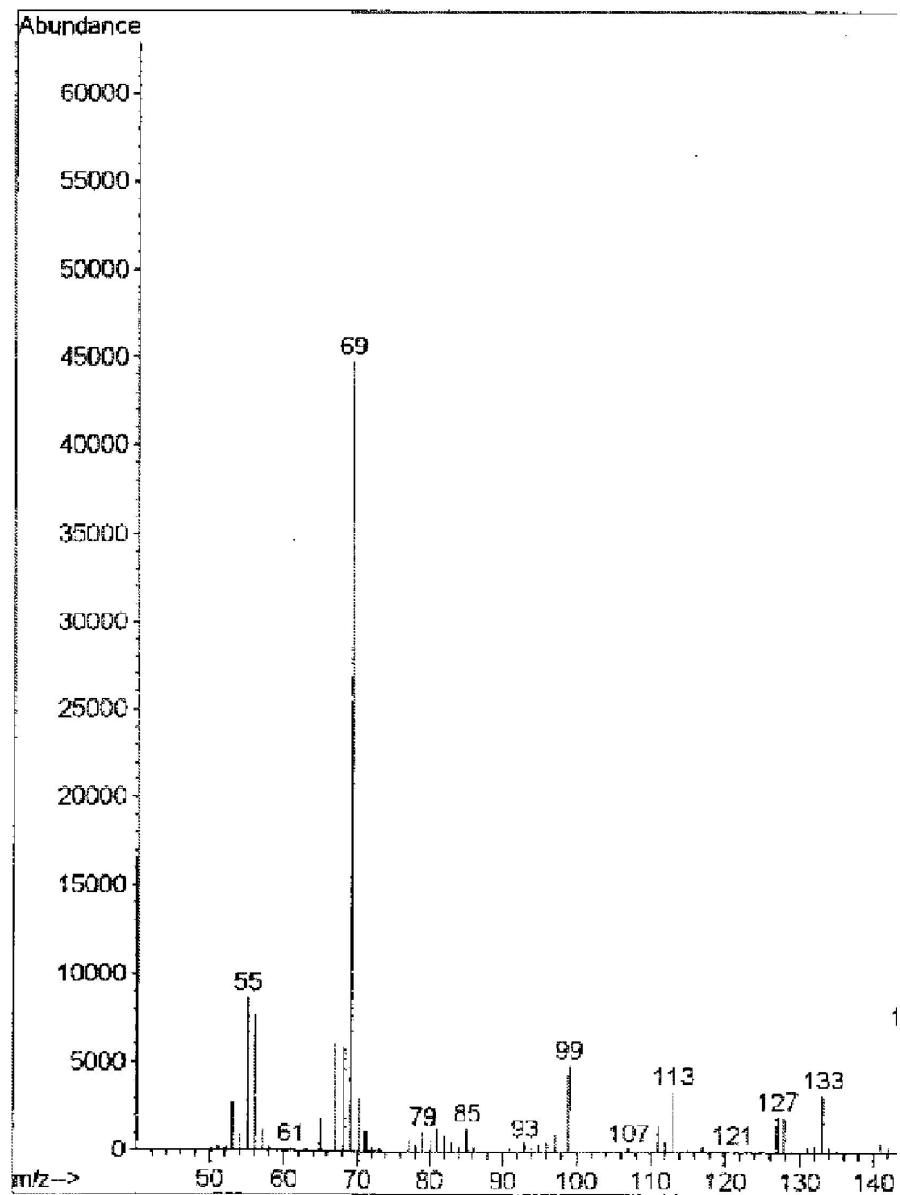
도면2b



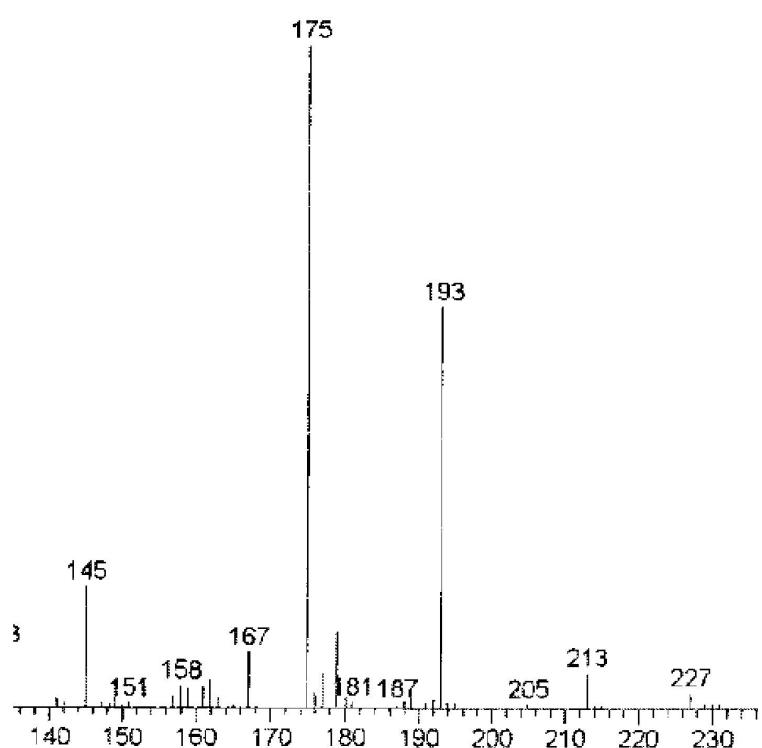
도면3a



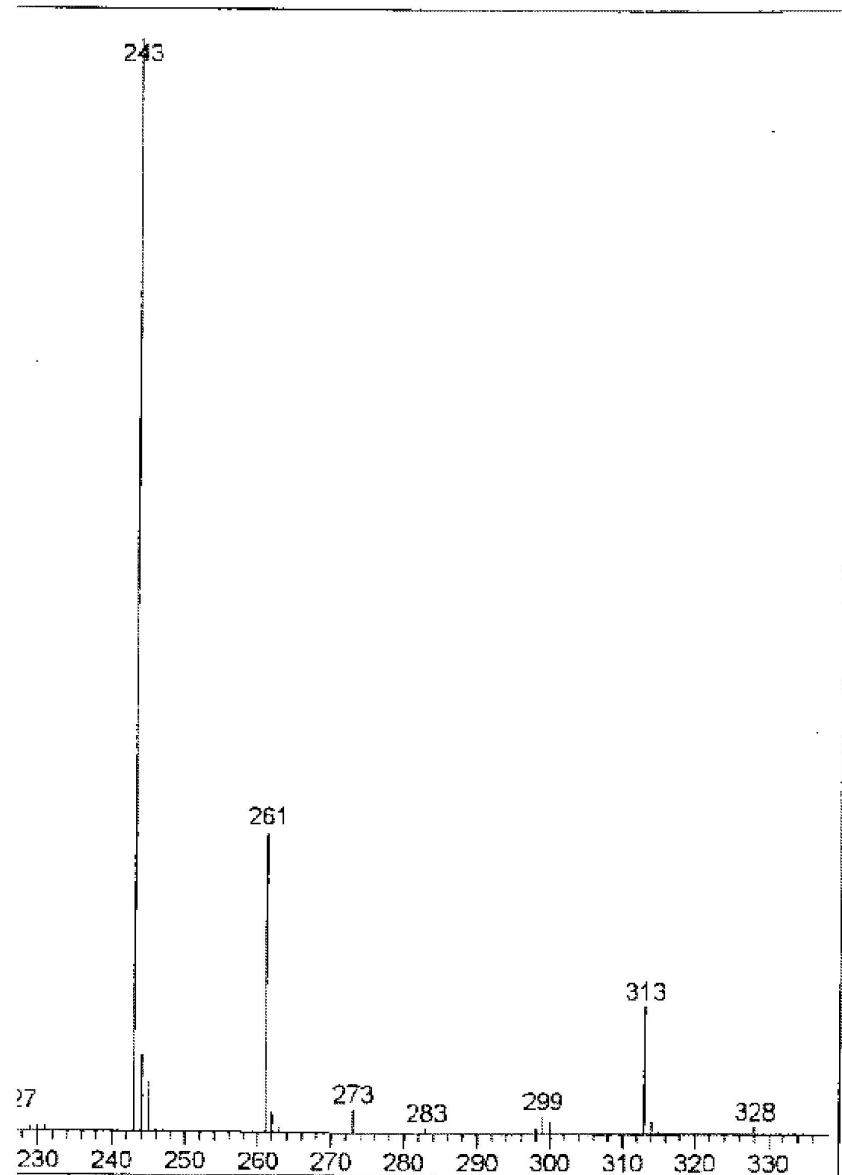
도면3b



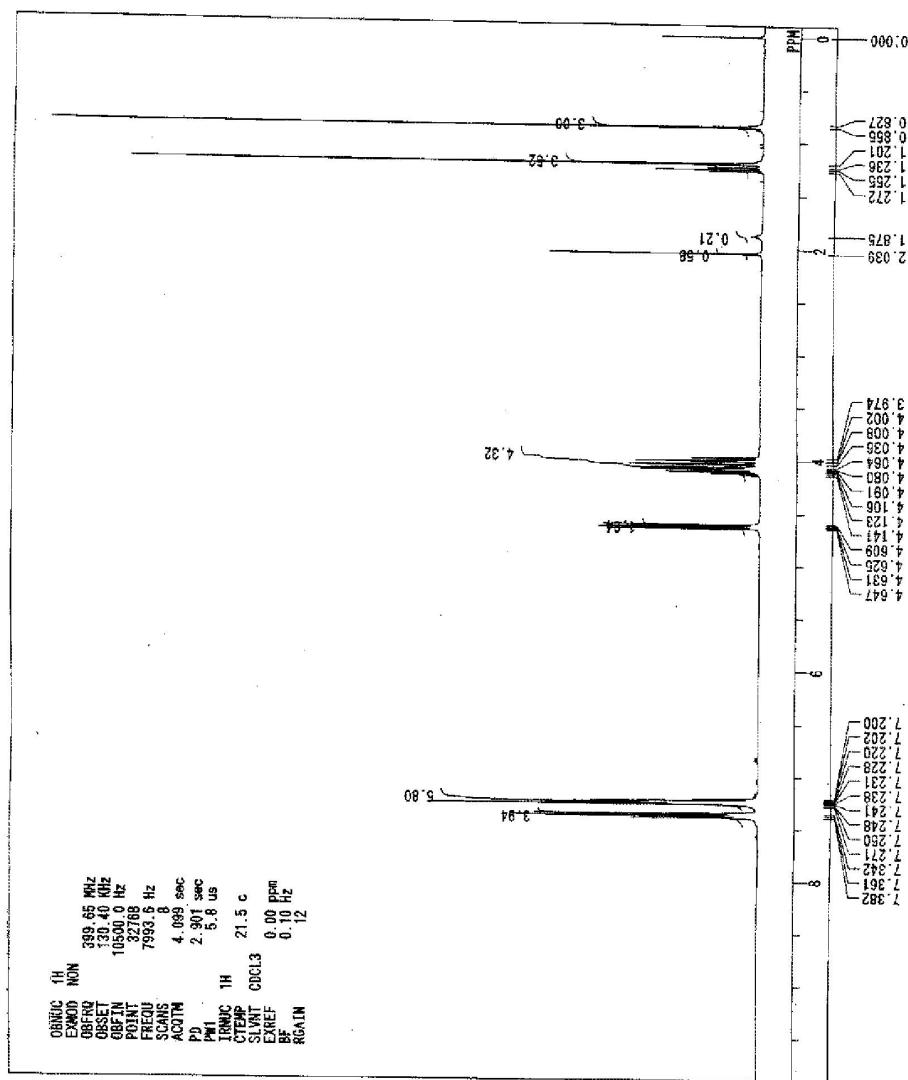
도면3c



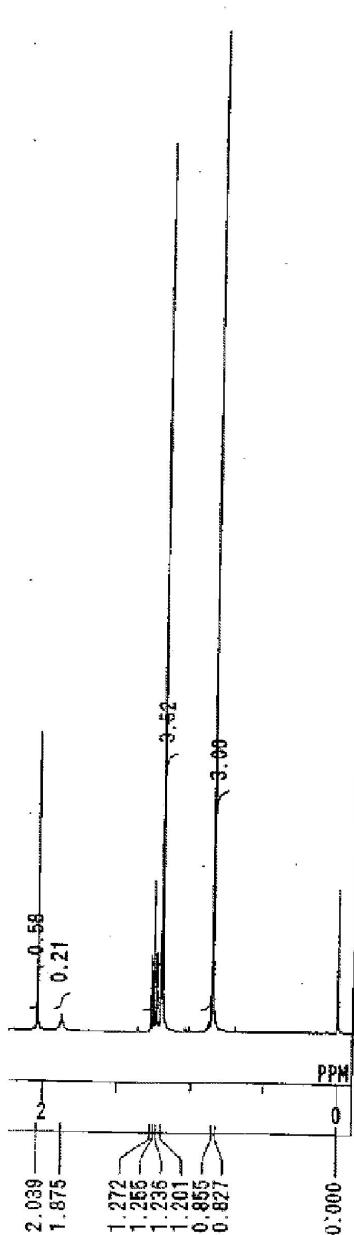
도면3d



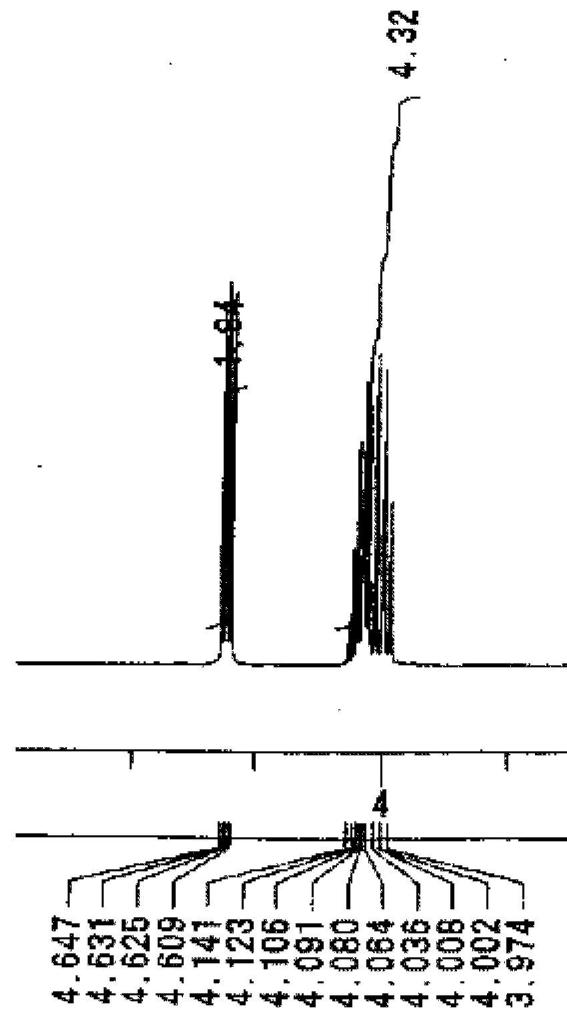
도면4a



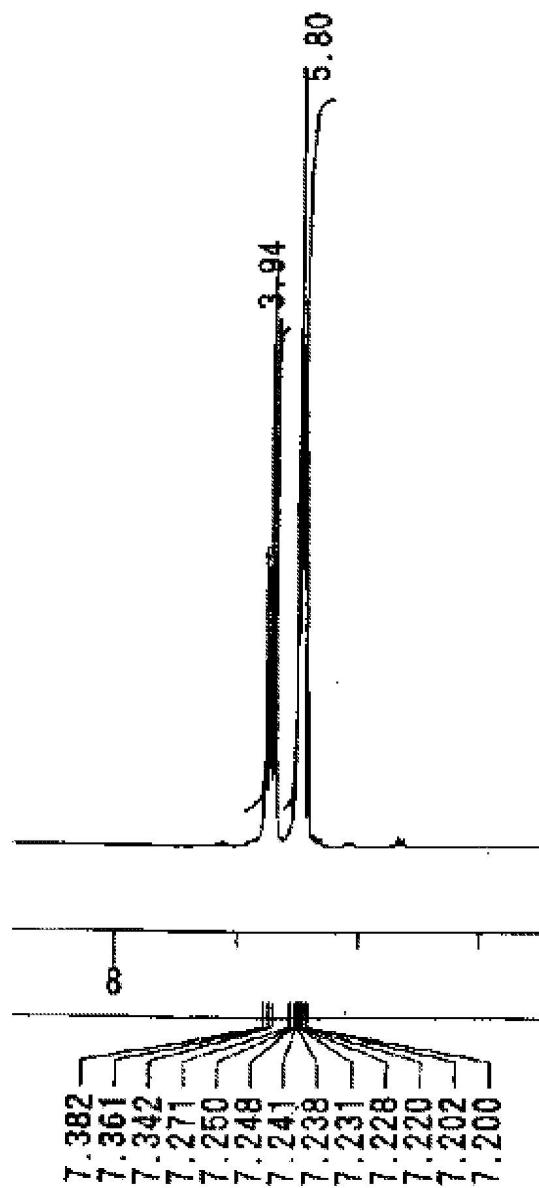
도면4b



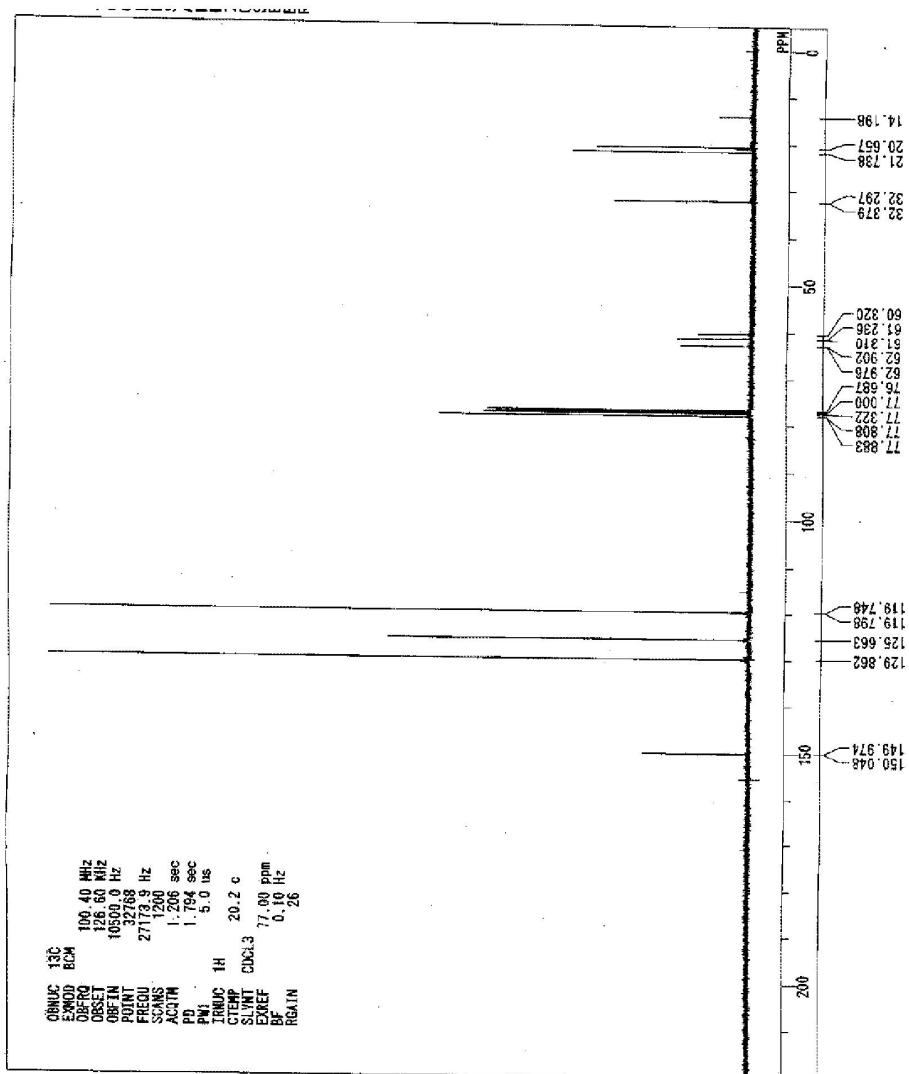
도면4c



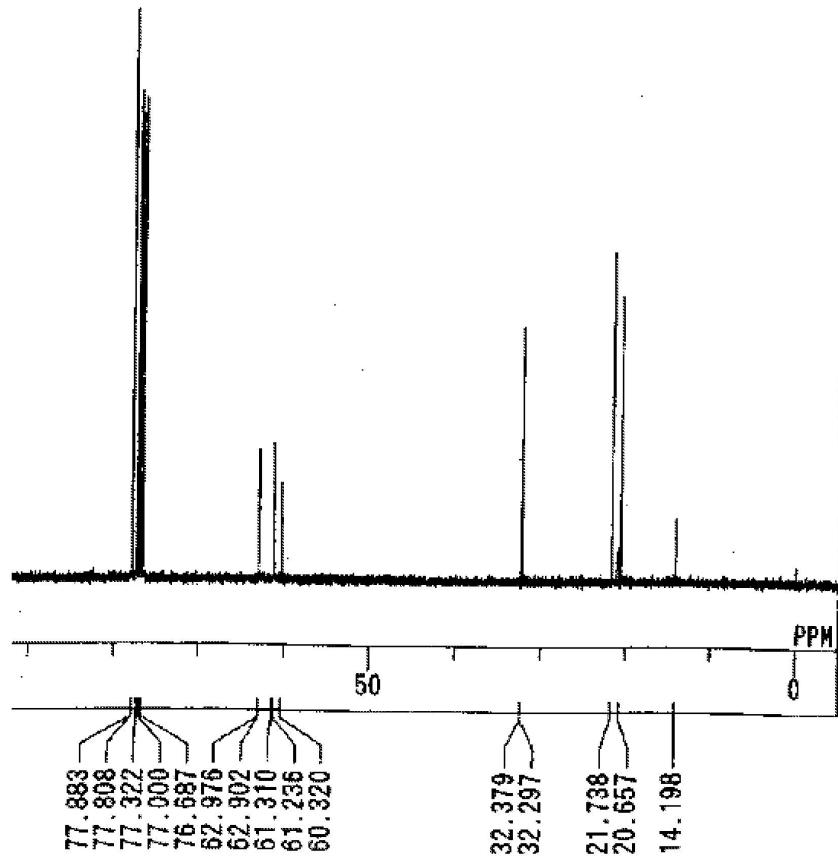
도면4d



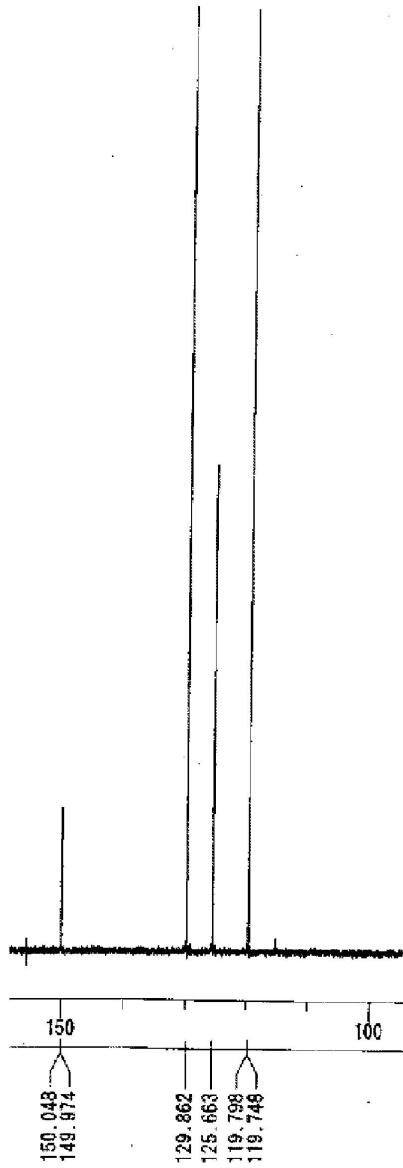
도면5a



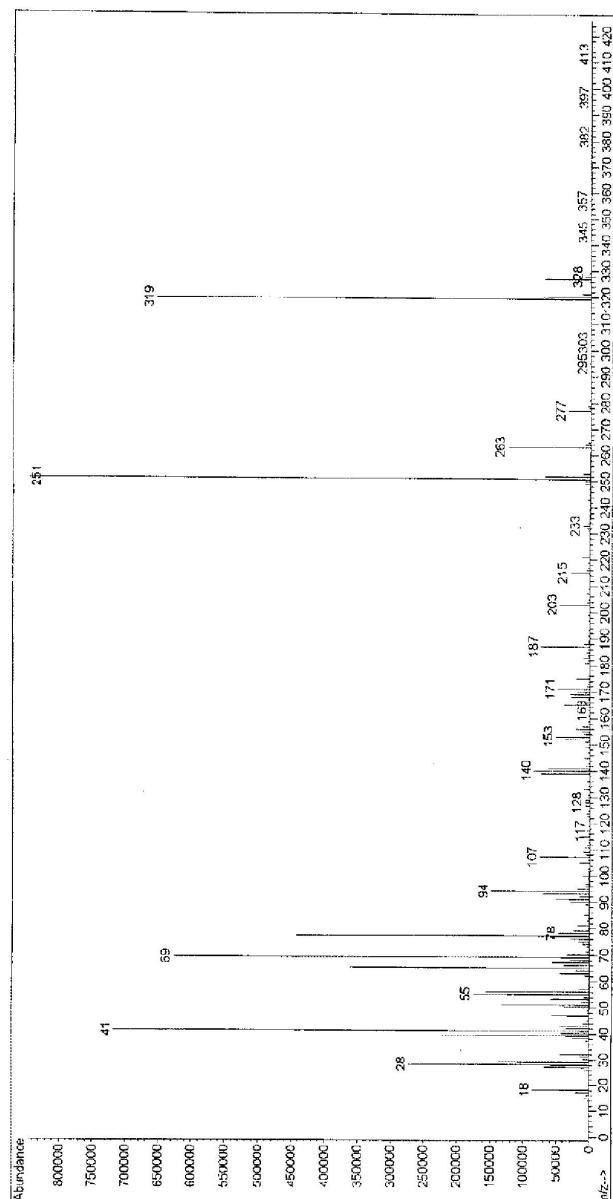
도면5b



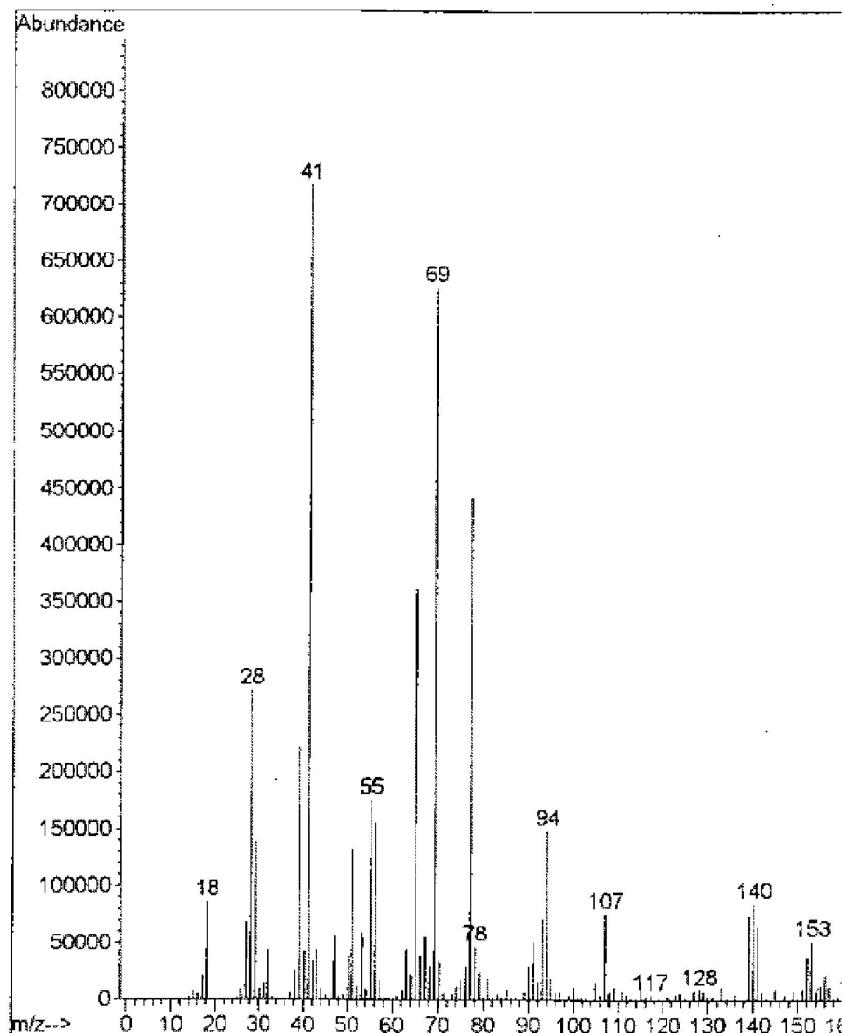
도면5c



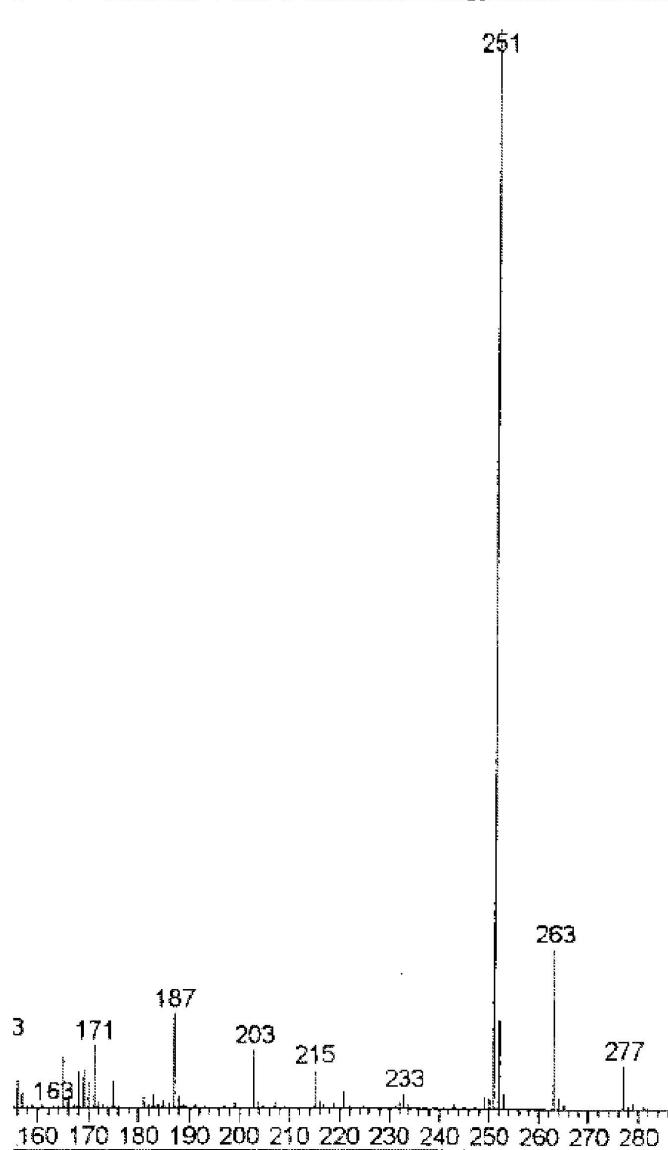
도면6a



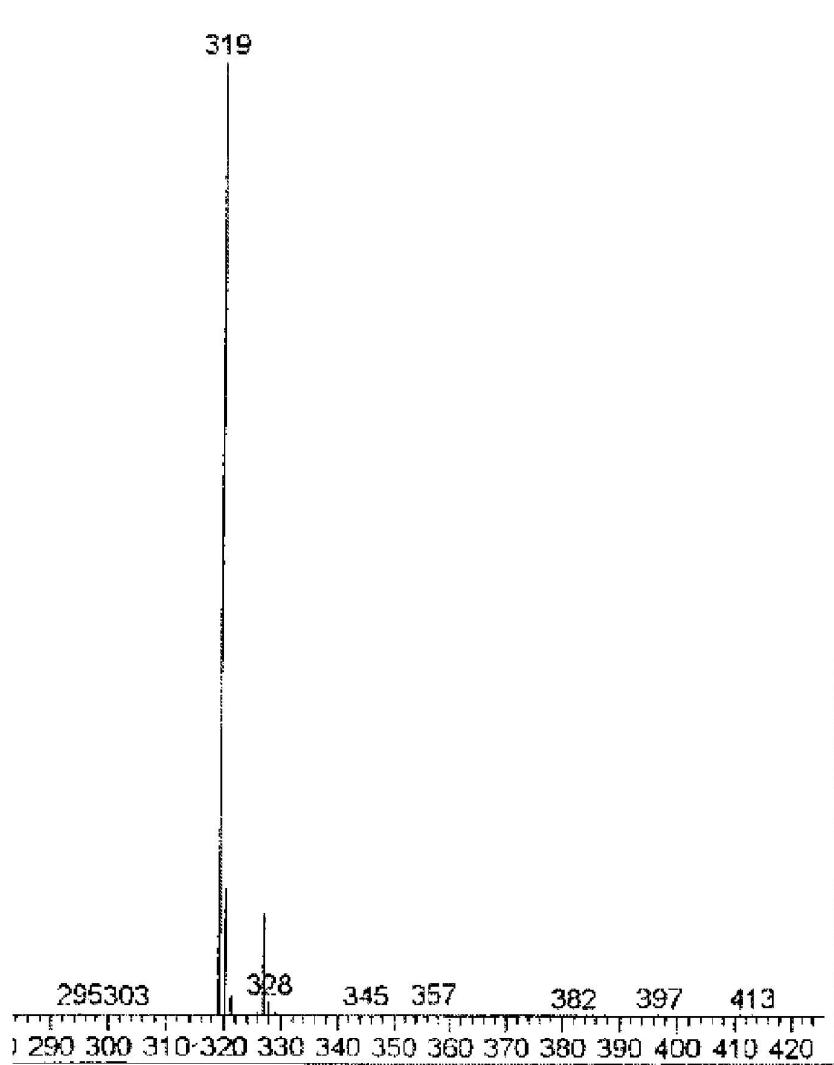
도면6b



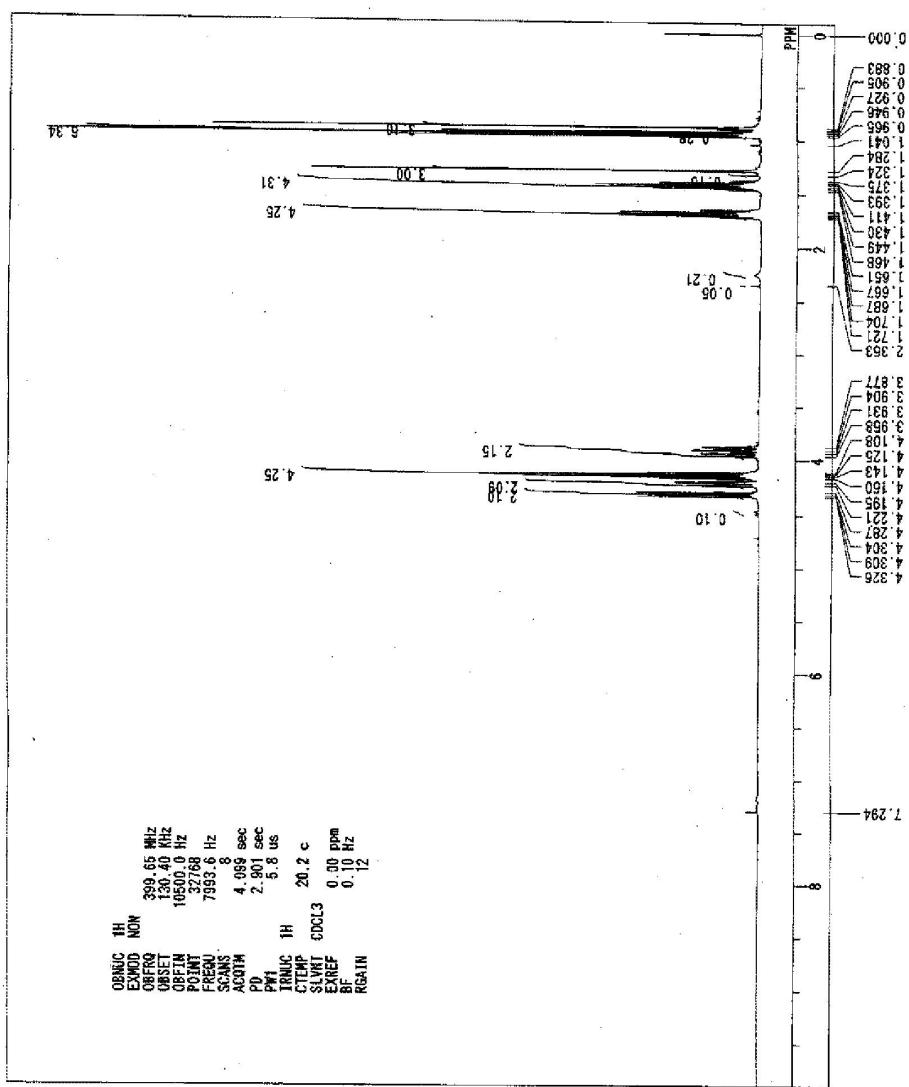
도면6c



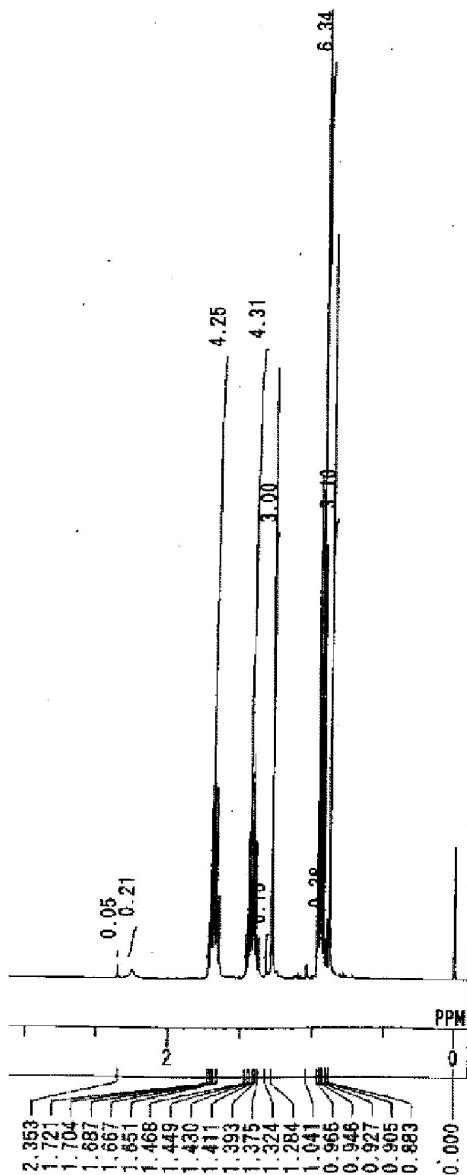
도면6d



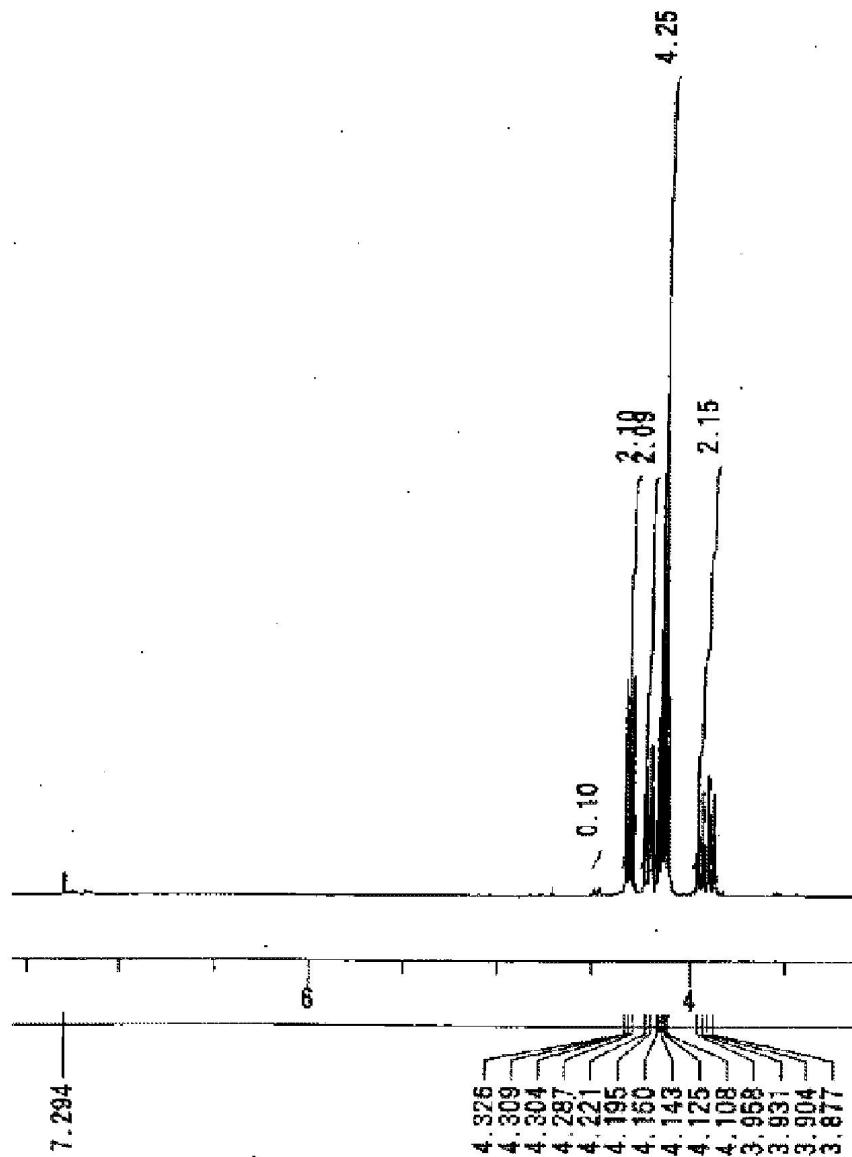
도면7a



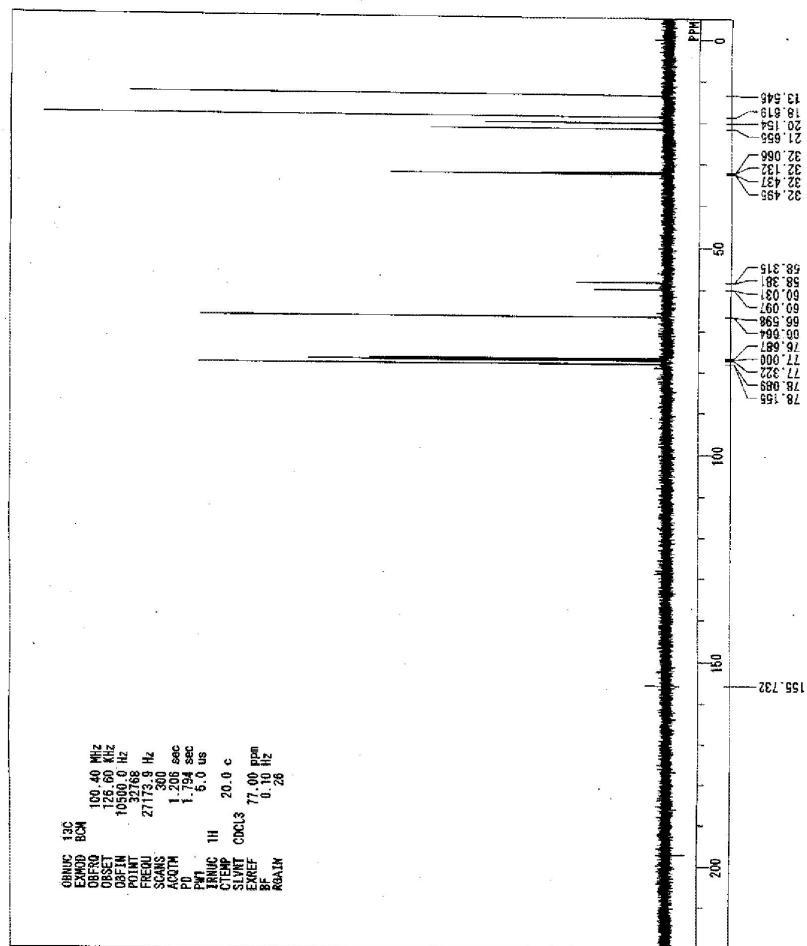
도면7b



도면7c



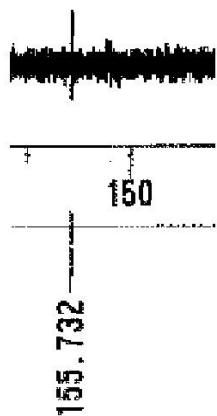
도면8a



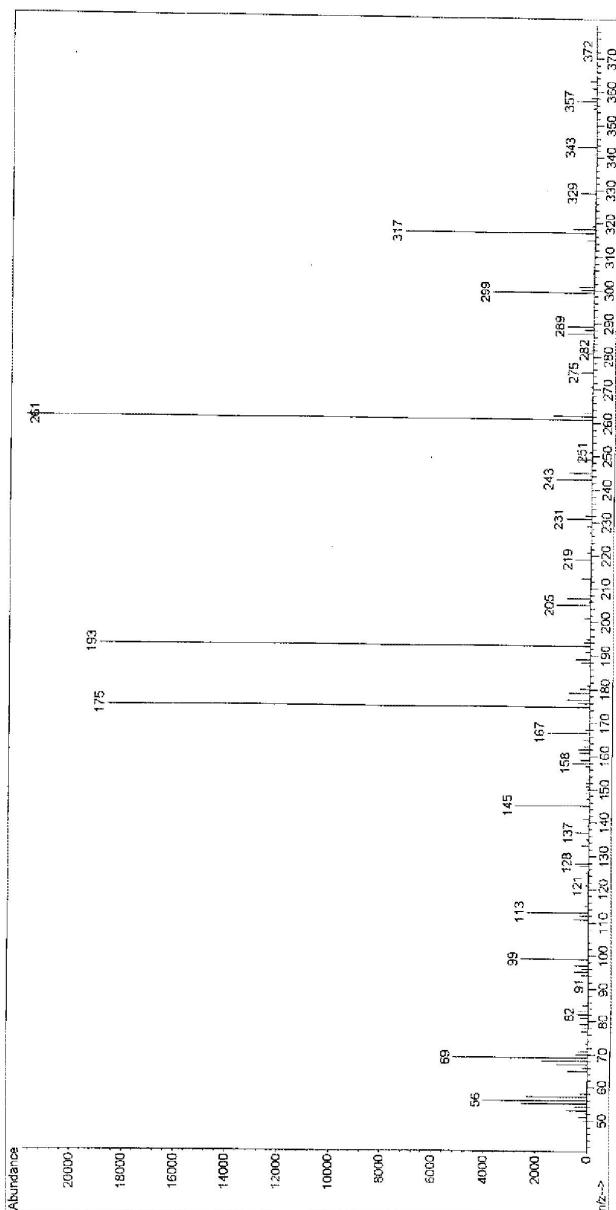
도면8b



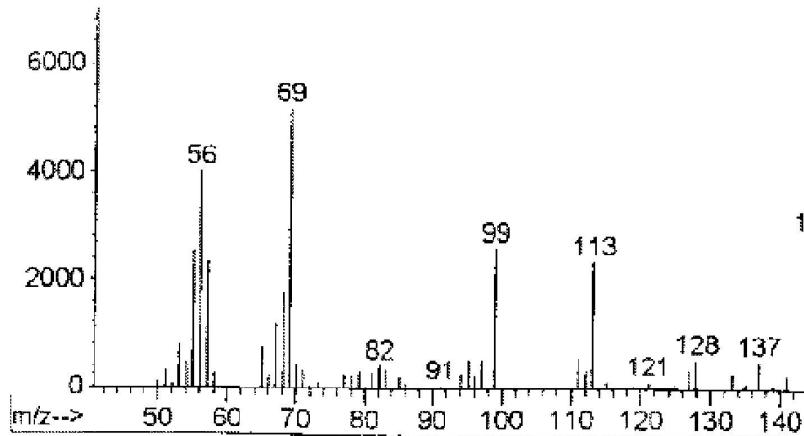
도면8c



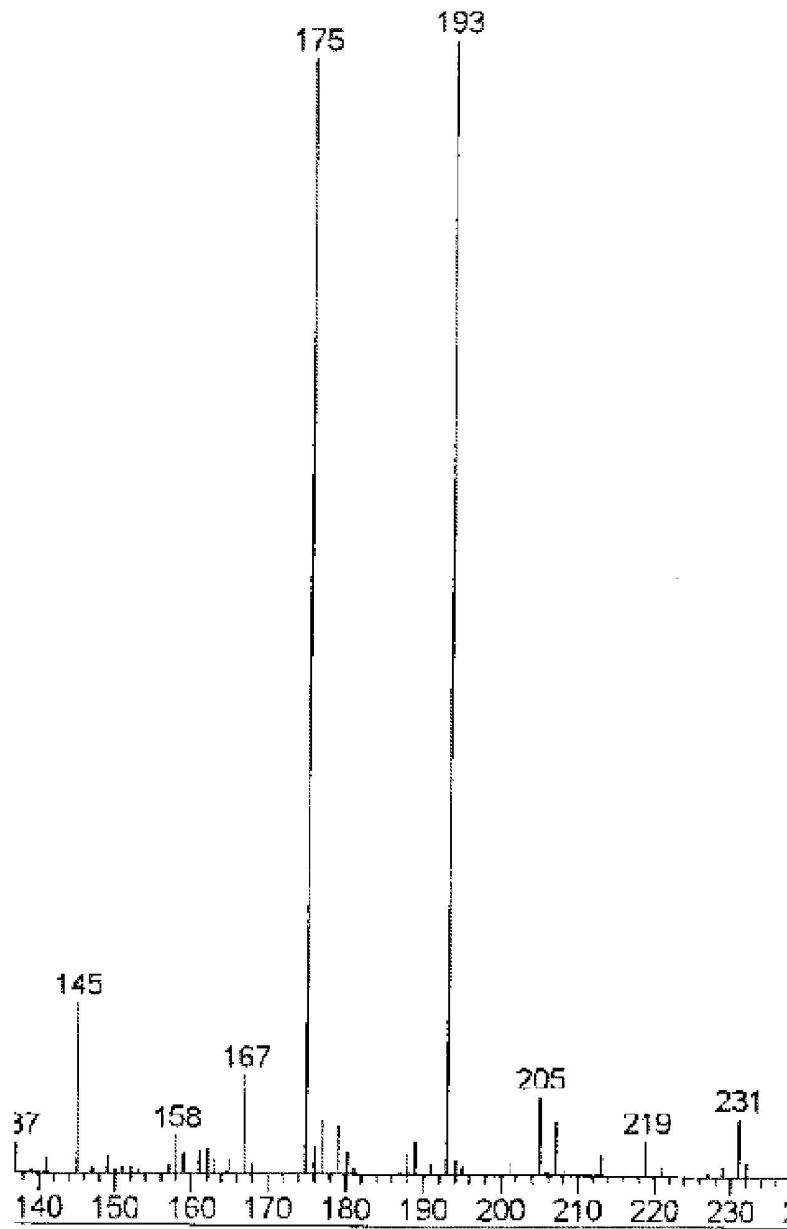
도면9a



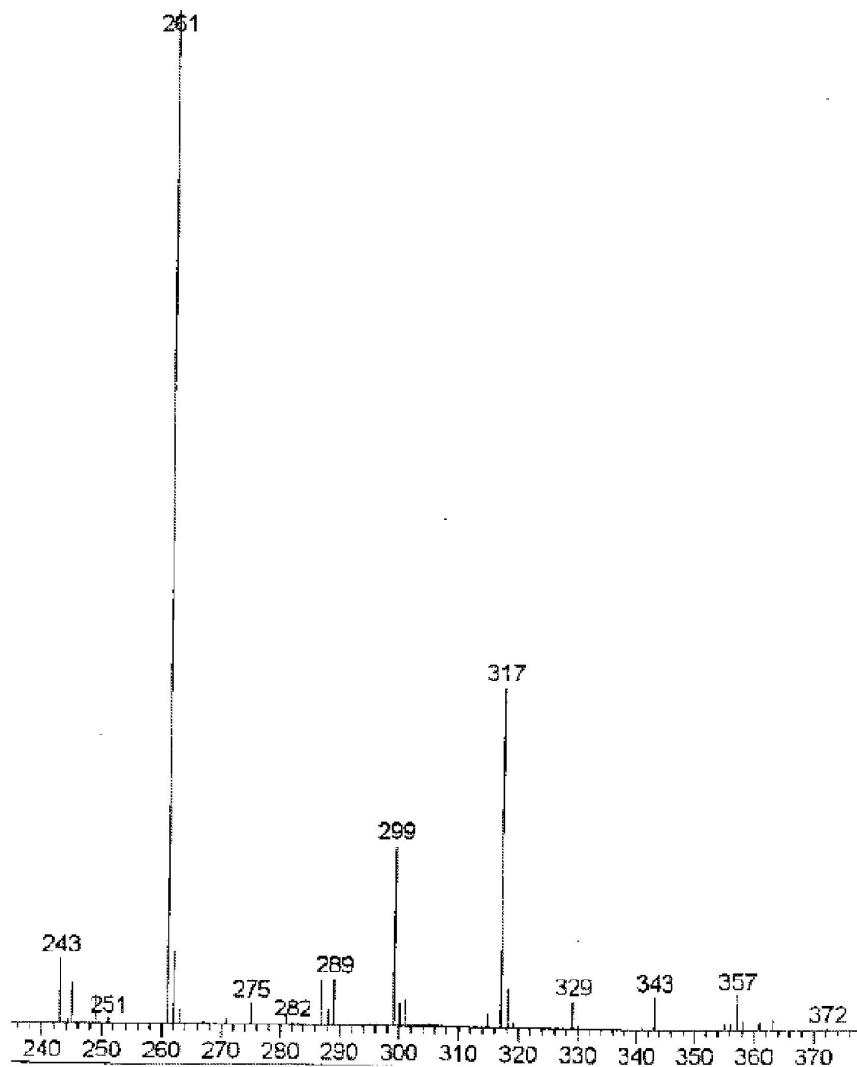
도면9b



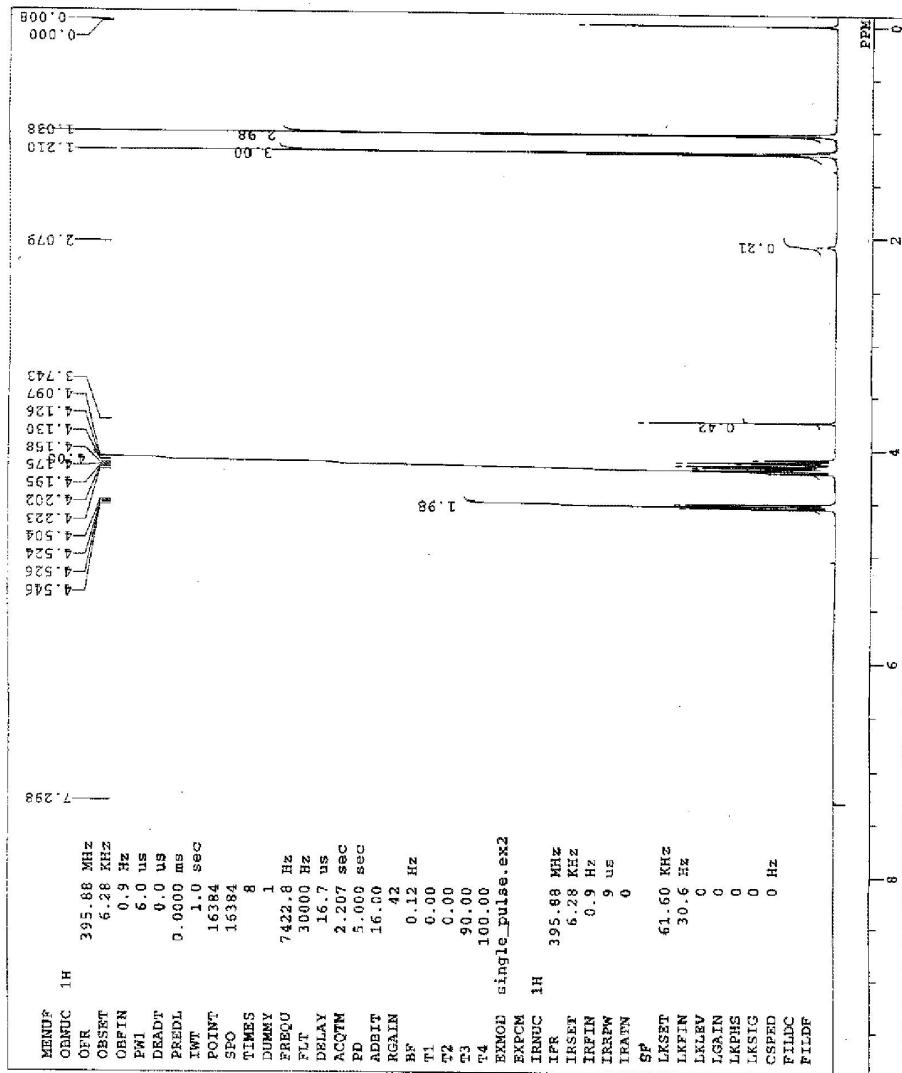
도면9c



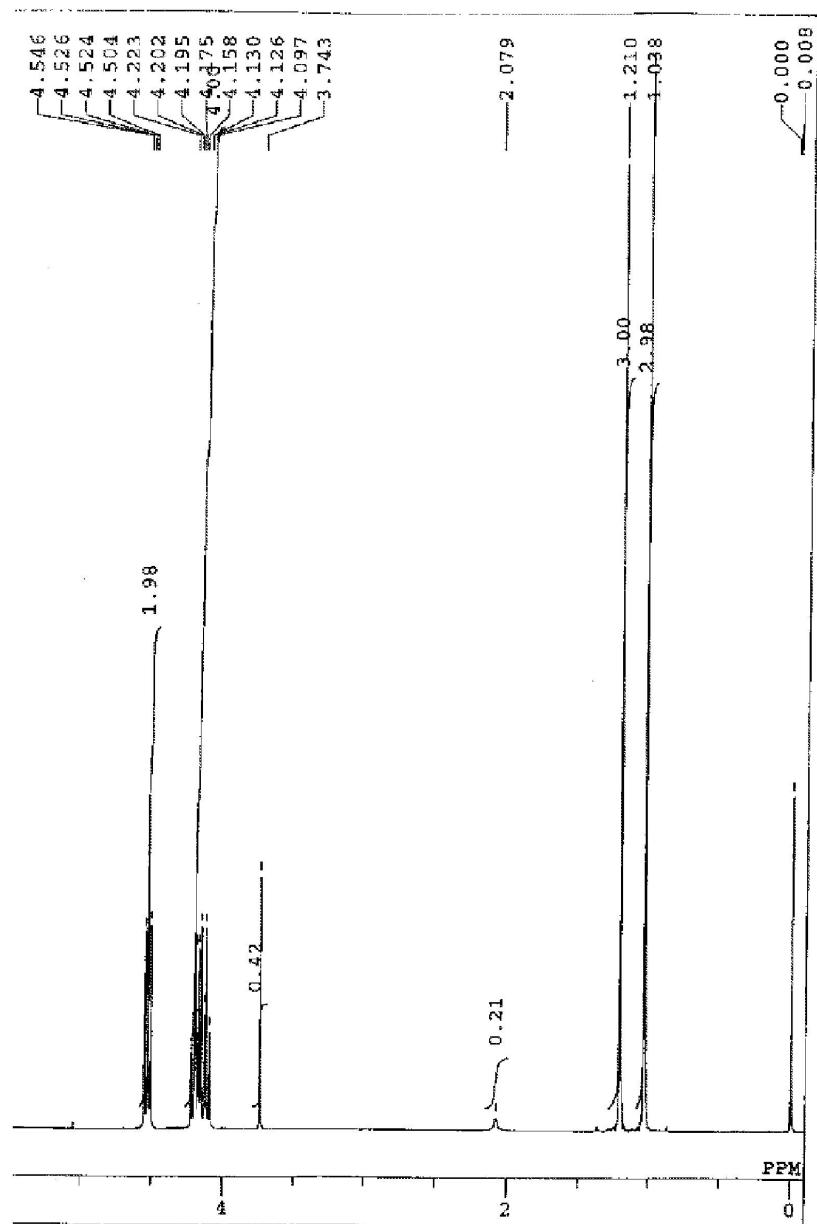
도면9d



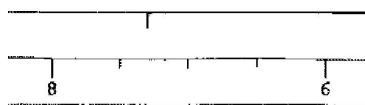
도면10a



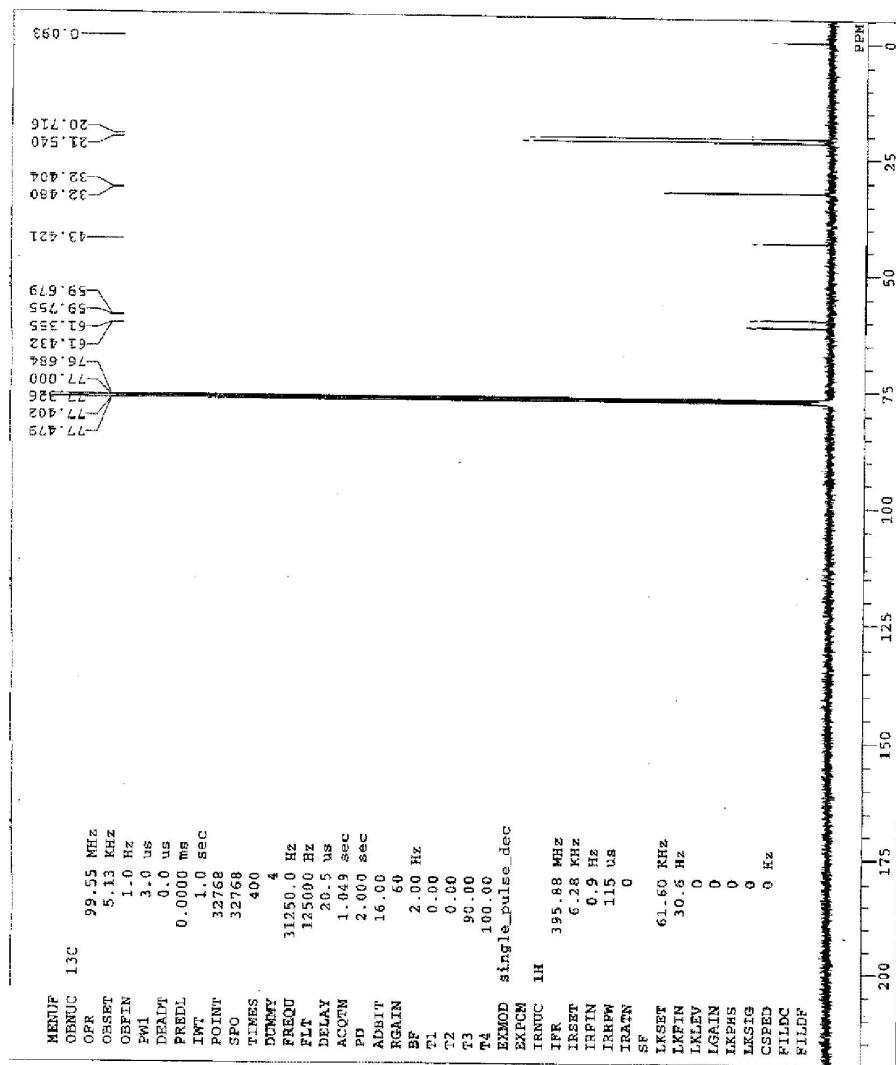
도면10b



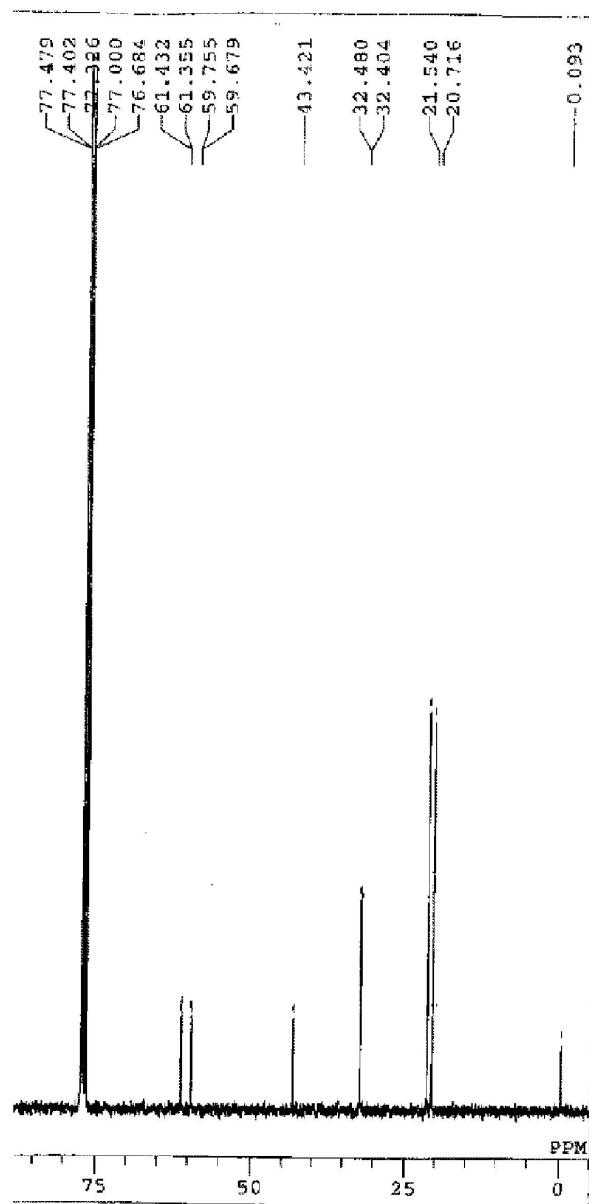
도면10c



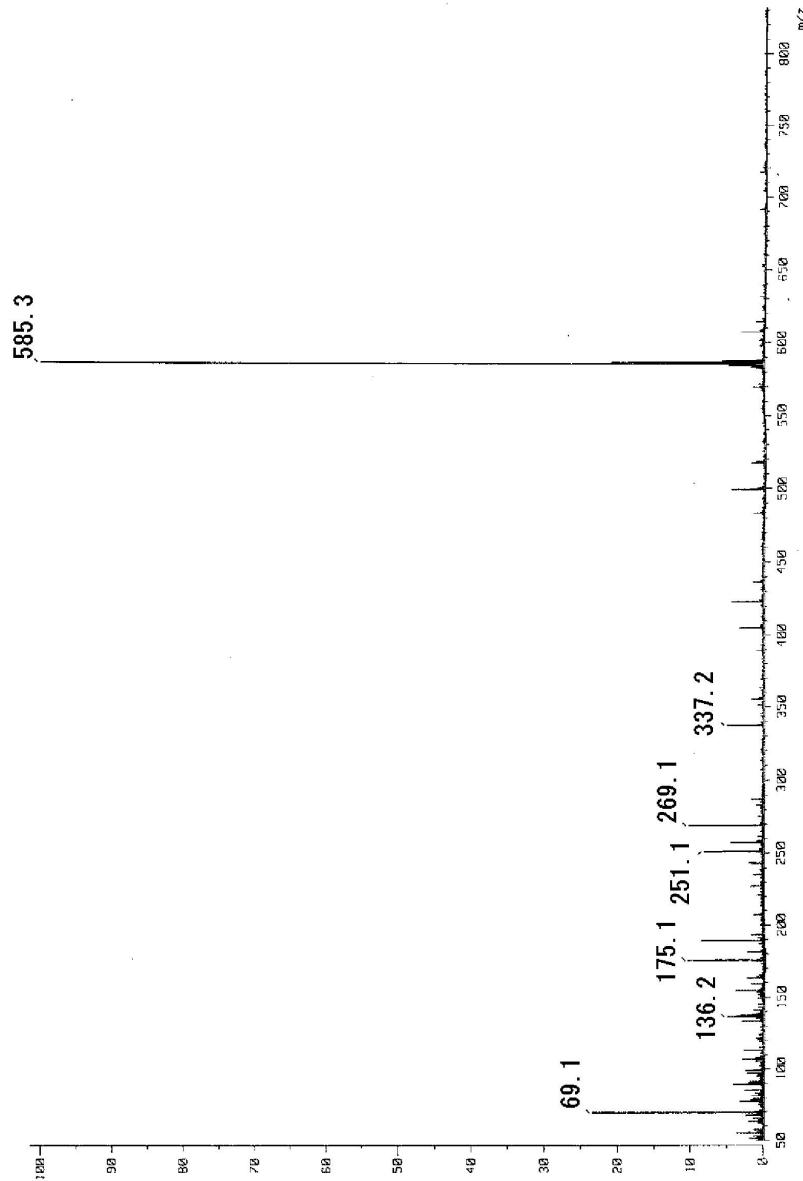
도면11a



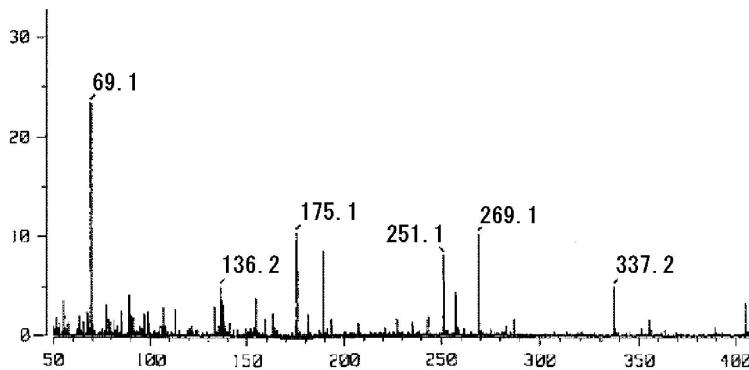
도면11b



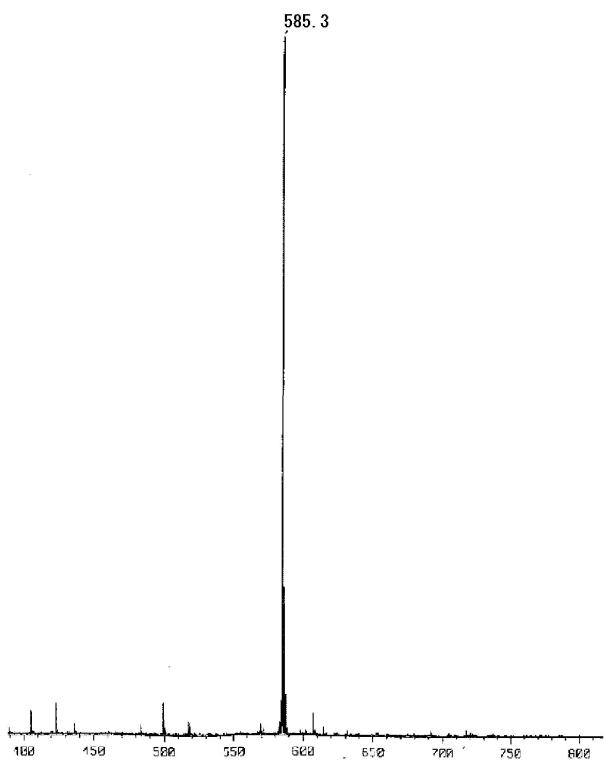
도면12a



도면12b



도면12c



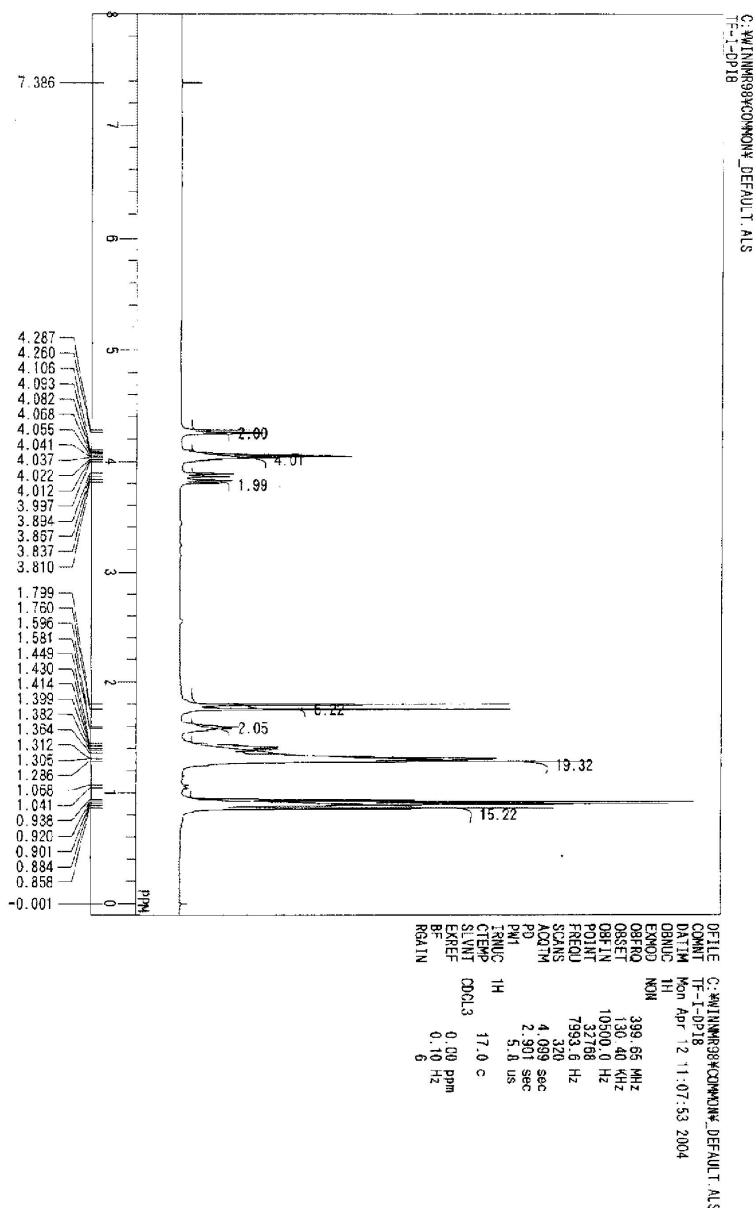
도면13a

Mon Apr 12 11:07:53 2004

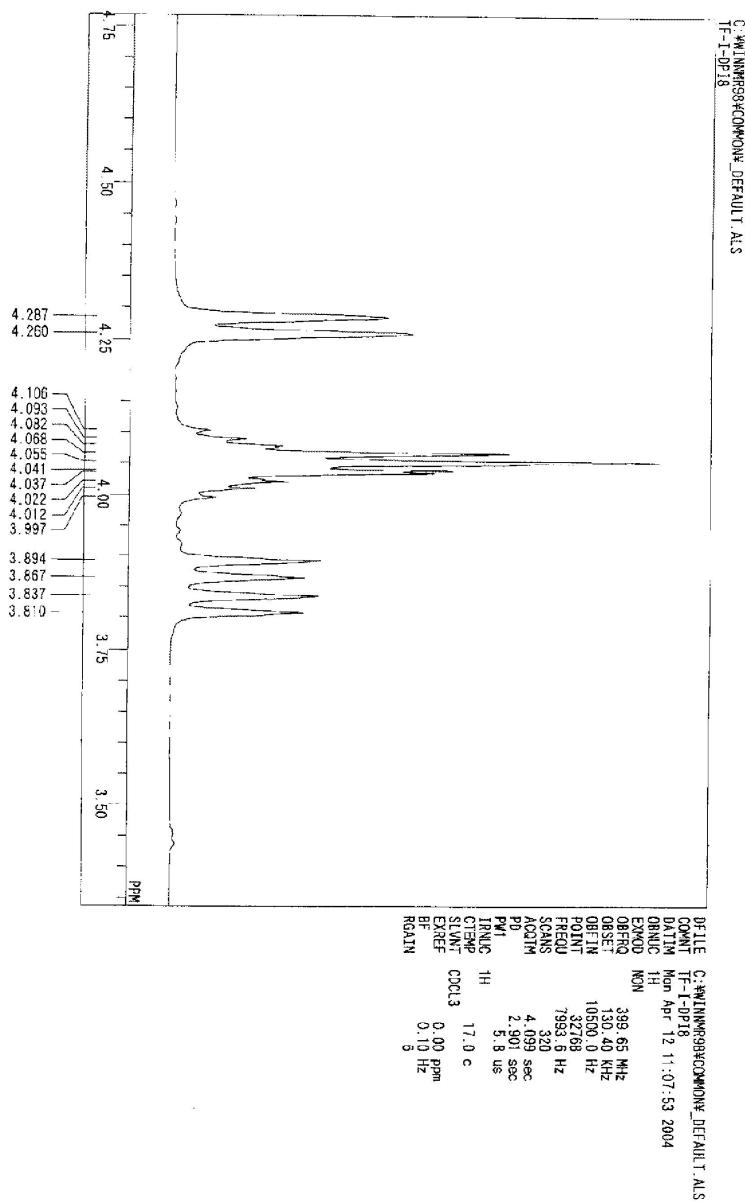
PEAK 38
 MXINT 39.5799561
 RESOL 0.2439453 HZ
 RESOL 0.0006102 PPM
 EXREF 0.0000000 PPM
 OBS -7857.48 HZ
 ABOBS 399790.9062500 KHZ
 NGAIN 1
 COMNT TF-I-DPI8

NO.	PPM	INT(%)	FREQU(HZ)	POSITION	BAR GRAPH
1	7.38568	4.01189	2952.714	12193	
2	4.28655	14.76097	1713.716	17272	++
3	4.26031	16.52904	1703.226	17315	+++
4	4.10594	2.58189	1641.508	17568	
5	4.09251	5.04667	1636.141	17590	+
6	4.08153	7.65801	1631.750	17608	+
7	4.06810	23.17965	1626.383	17630	++++
8	4.05468	33.43100	1621.017	17652	+++++
9	4.04065	19.34356	1615.406	17675	+++
10	4.03699	18.05576	1613.942	17681	+++
11	4.02234	8.06413	1608.088	17705	+
12	4.01197	5.69927	1603.940	17722	+
13	3.99732	2.96177	1598.086	17746	
14	3.89420	10.30257	1556.859	17915	++
15	3.86674	9.49121	1545.881	17960	+
16	3.83745	10.11642	1534.172	18008	++
17	3.81000	9.05709	1523.195	18053	+
18	1.79944	64.63757	719.395	21348	+++++++++++++
19	1.76038	64.36422	703.782	21412	+++++++++++++
20	1.59563	11.33837	637.917	21682	++
21	1.58099	10.00955	632.062	21706	++
22	1.44858	5.45621	579.126	21923	+
23	1.42966	12.12356	571.564	21954	++
24	1.41441	19.12524	565.465	21979	++
25	1.39854	19.05975	559.123	22005	++
26	1.38207	14.77763	552.536	22032	++
27	1.36437	13.08113	545.462	22061	++
28	1.31190	61.82702	524.482	22147	+++++++++++++
29	1.30458	61.30605	521.555	22159	+++++++++++++
30	1.28627	80.05070	514.237	22189	++++++++++++++
31	1.06843	1.57033	427.148	22546	
32	1.04098	1.57656	416.171	22591	
33	0.93846	45.85678	375.188	22759	++++++
34	0.91955	100.00000	367.626	22790	++++++++++++++++++
35	0.90063	95.10282	360.063	22821	++++++++++++++++++
36	0.88416	30.93235	353.477	22848	+++++
37	0.85792	73.03387	342.987	22891	++++++
38	-0.00122	1.32142	-0.488	24299	

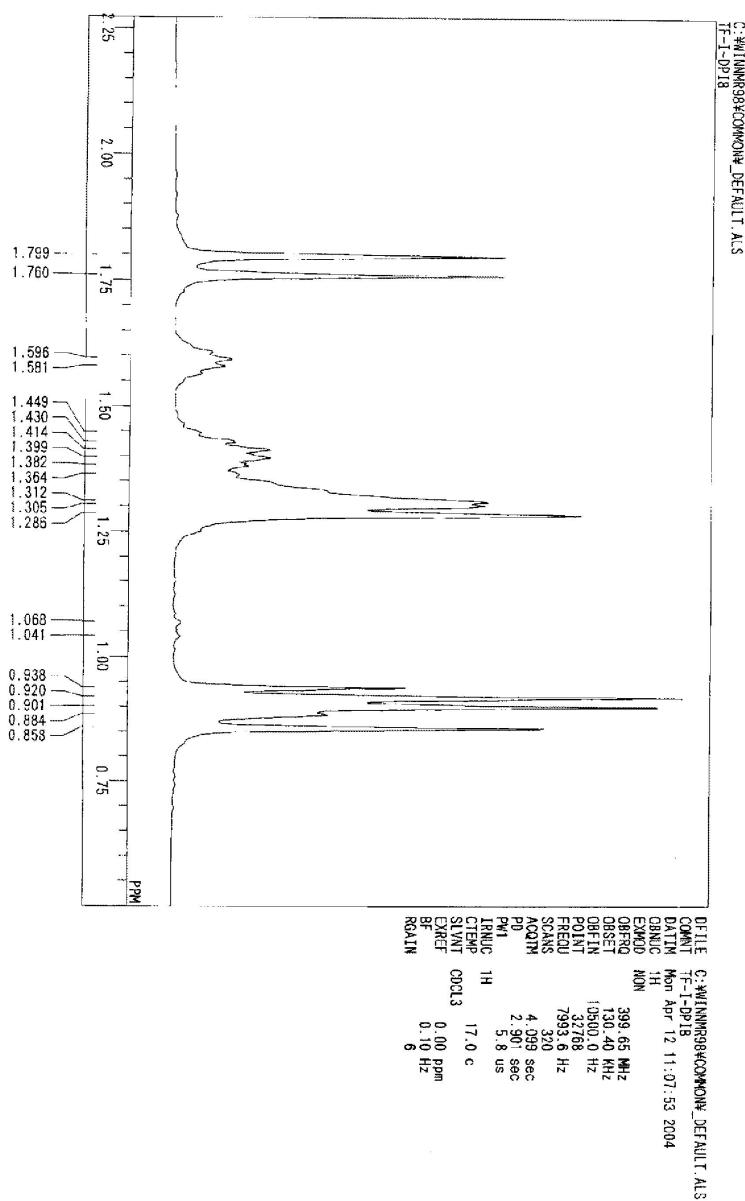
도면13b



도면13c



도면13d

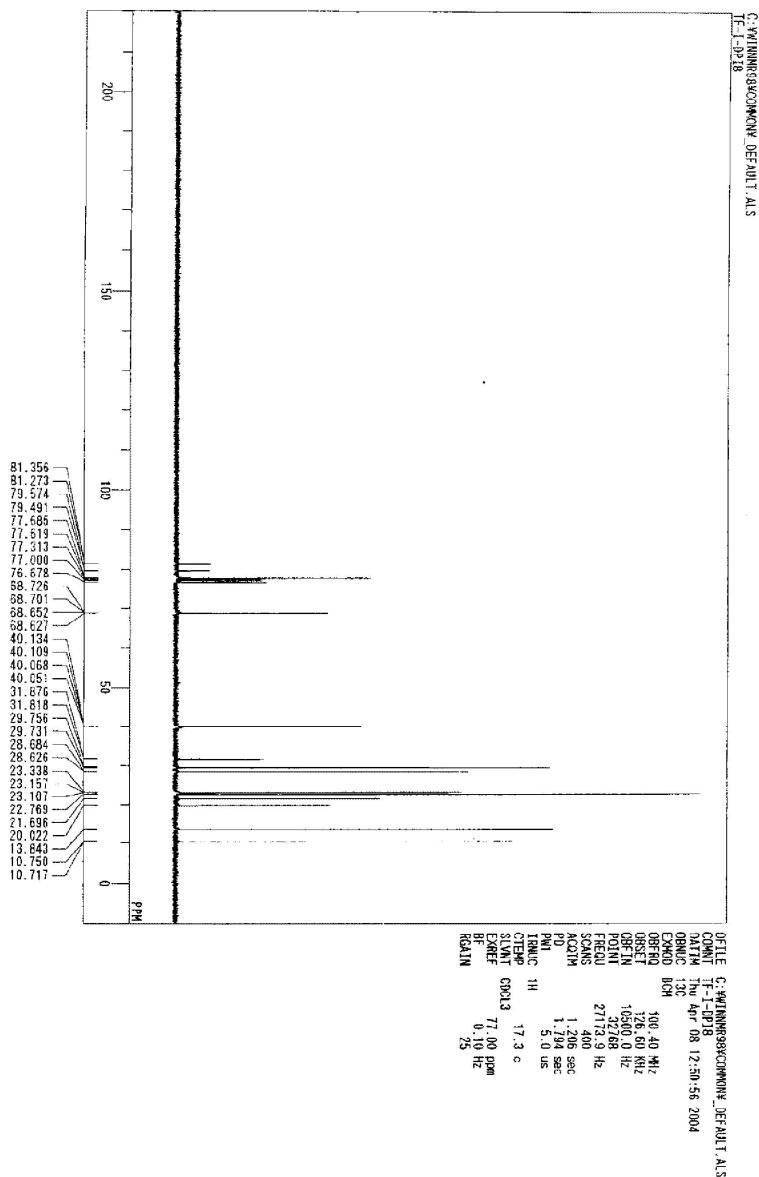


도면14a

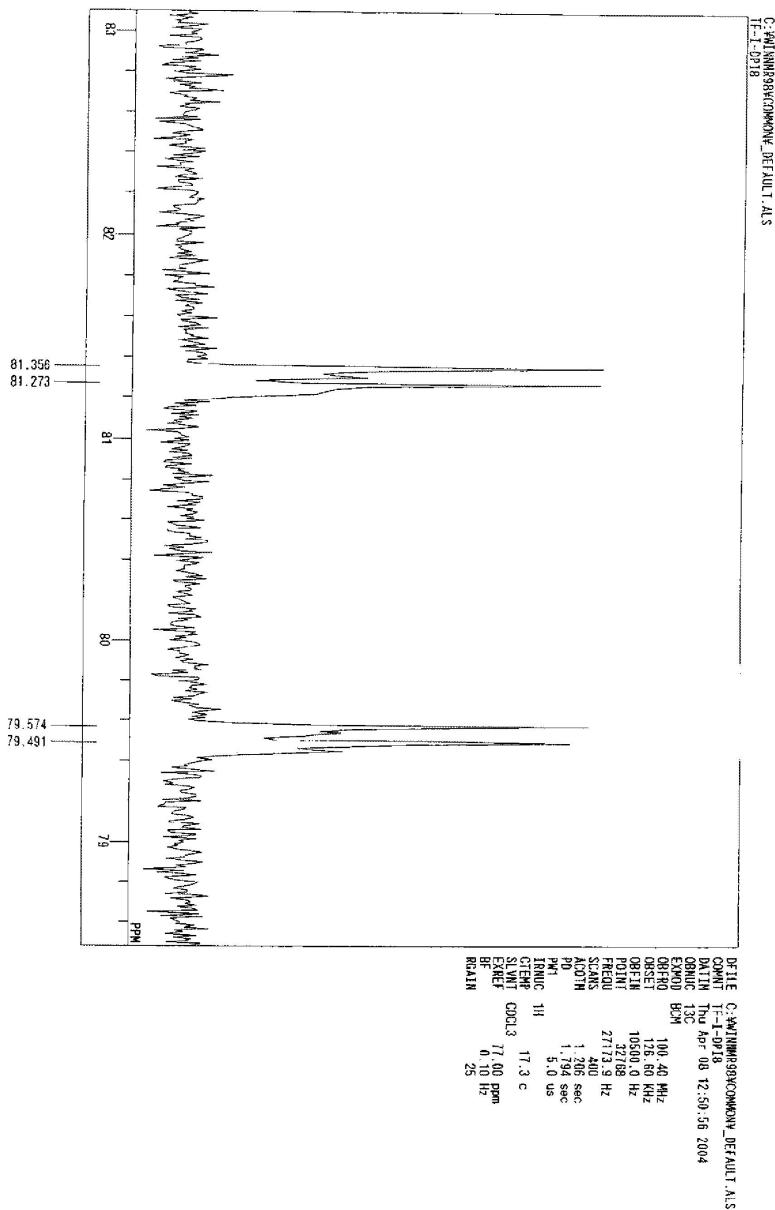
Thu Apr 08 12:50:56 2004
 PEAK 32
 MXINT 192.5510712
 RESOL 0.8292816 HZ
 RESOL 0.0082494 PPM
 EXREF 77.0000000 PPM
 OBS -25951.57 HZ
 ABOBS 100537.1015625 KHZ
 NGAIN 1
 COMNT TF-I-DPI8

NO.	PPM	INT(%)	FREQU(HZ)	POSITION	BAR GRAPH
1	81.35565	6.59461	8178.730	18644	+
2	81.27316	6.58503	8170.437	18654	+
3	79.57379	6.41876	7999.599	18860	+
4	79.49130	6.14781	7991.306	18870	+
5	77.68470	34.33687	7809.687	19089	+++++
6	77.61870	37.46143	7803.052	19097	++++++
7	77.31347	16.28221	7772.368	19134	+++
8	77.00000	16.70792	7740.854	19172	+++
9	76.67828	17.36732	7708.511	19211	+++
10	68.72591	19.31449	6909.055	20175	+++
11	68.70117	29.15245	6906.567	20178	++++
12	68.65167	23.28378	6901.591	20184	+++
13	68.62692	28.89265	6899.103	20187	++++
14	40.13371	23.43668	4034.664	23641	+++
15	40.10896	35.67627	4032.176	23644	+++++
16	40.06771	25.36395	4028.030	23649	++++
17	40.05121	33.98823	4026.371	23651	+++++
18	31.87612	16.95840	3204.524	24642	+++
19	31.81837	16.24236	3198.719	24649	+++
20	29.75604	48.65124	2991.392	24899	++++++
21	29.73129	71.72946	2988.904	24902	+++++=====
22	28.68363	39.21879	2883.581	25029	++++++
23	28.62588	56.12524	2877.776	25036	+++++=====
24	23.33805	55.08837	2346.188	25677	+++++=====
25	23.15657	52.36468	2327.943	25699	+++++=====
26	23.10707	52.08830	2322.967	25705	+++++=====
27	22.76885	100.00000	2288.965	25746	+++++=====
28	21.69644	39.07910	2181.155	25876	+++++
29	20.02182	29.74919	2012.805	26079	++++
30	13.84307	72.41095	1391.651	26828	+++++=====
31	10.74956	41.32890	1080.660	27203	+++++=====
32	10.71657	64.65044	1077.343	27207	+++++=====

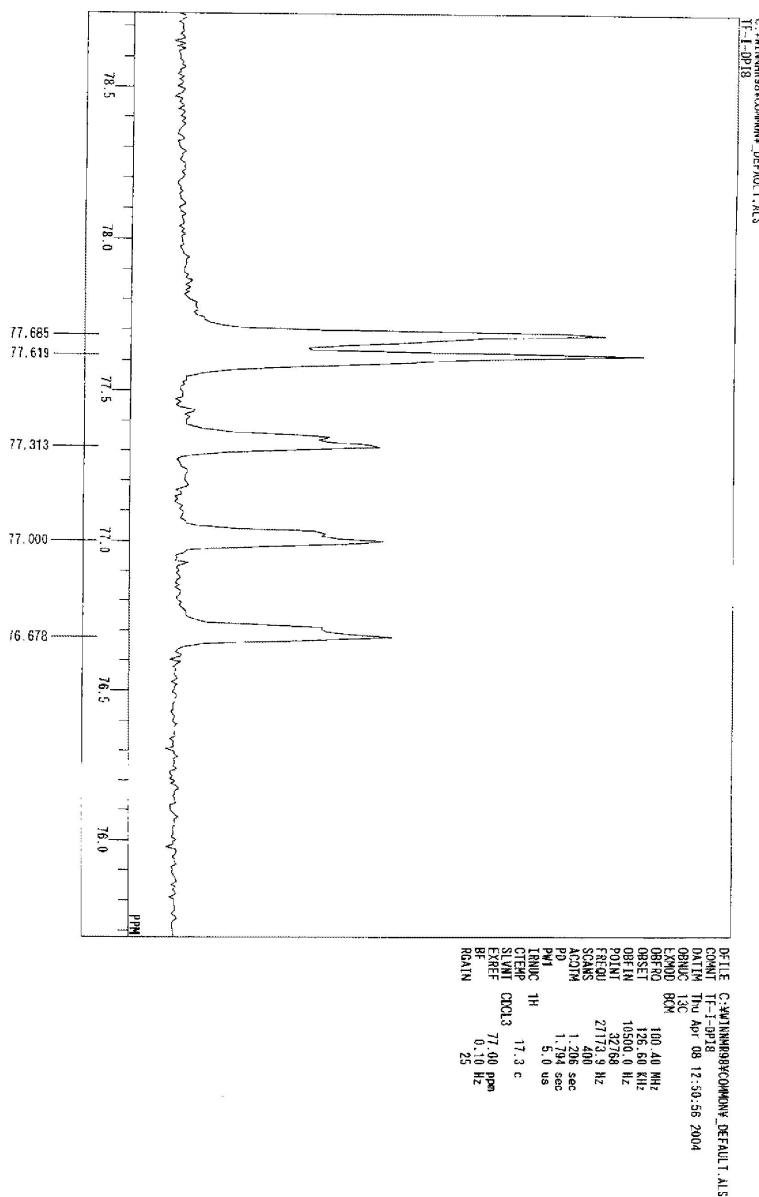
도면14b



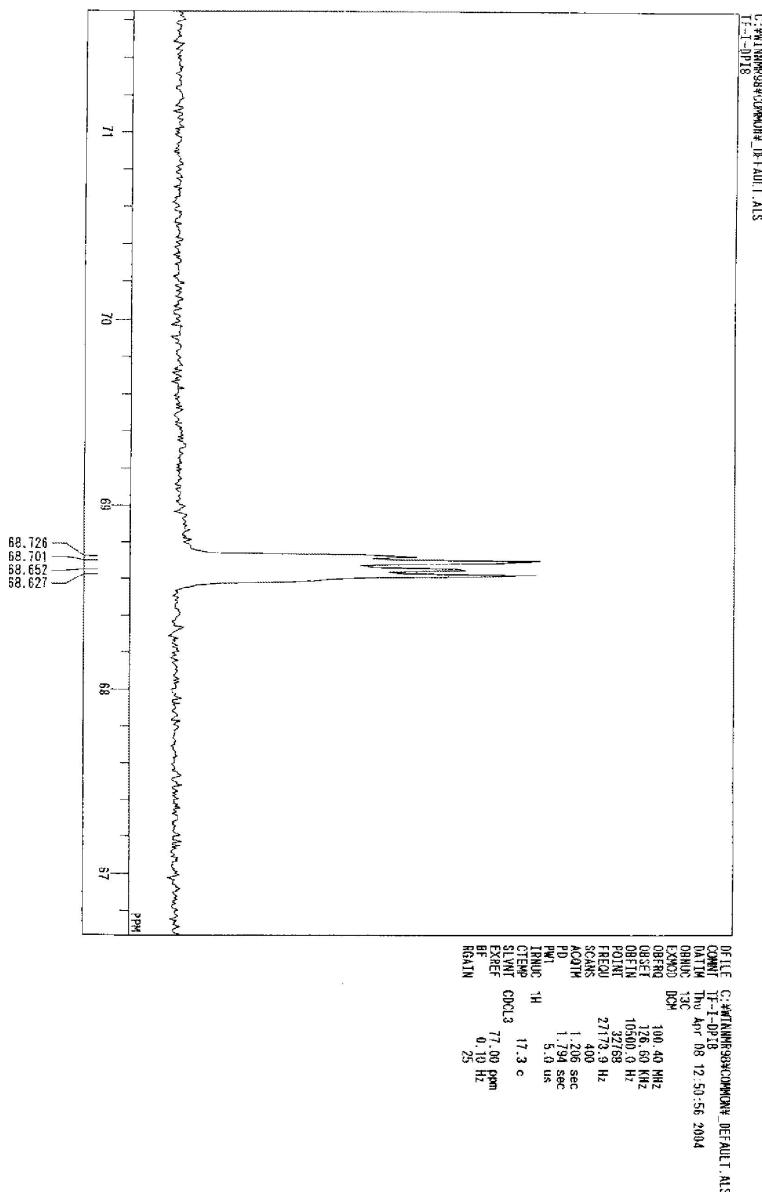
도면14c



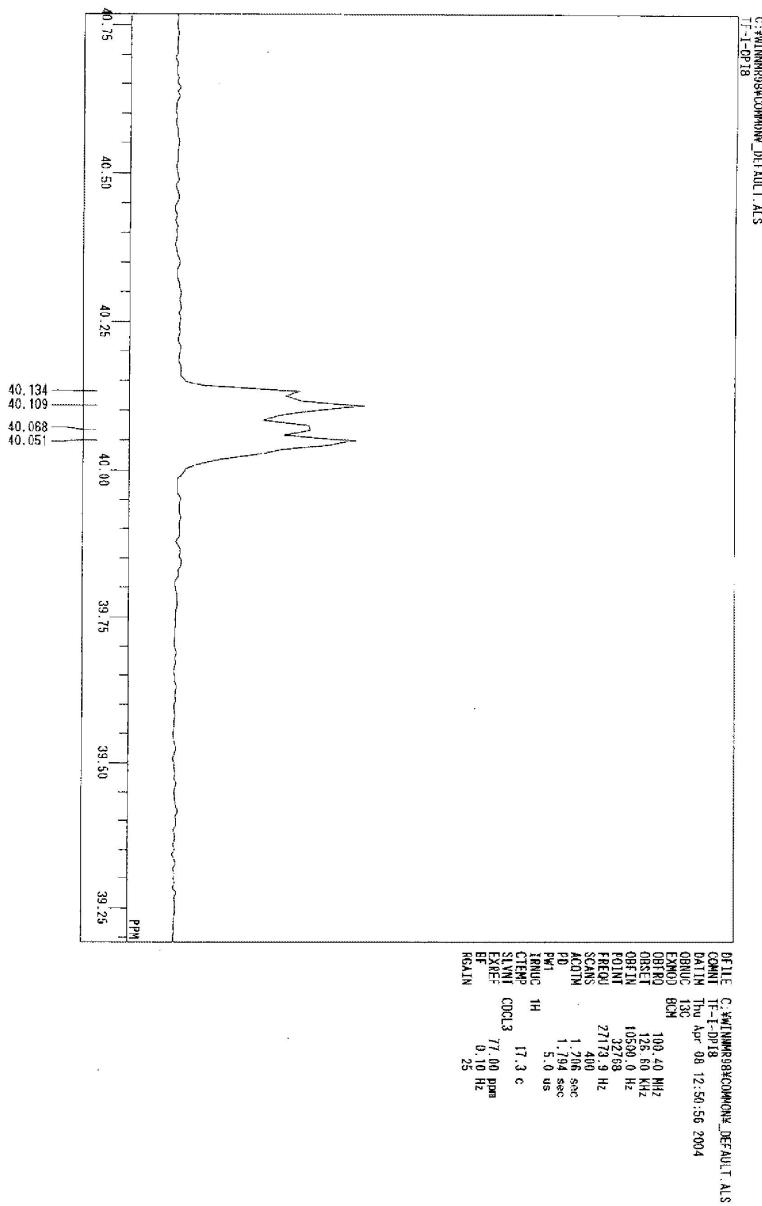
도면14d



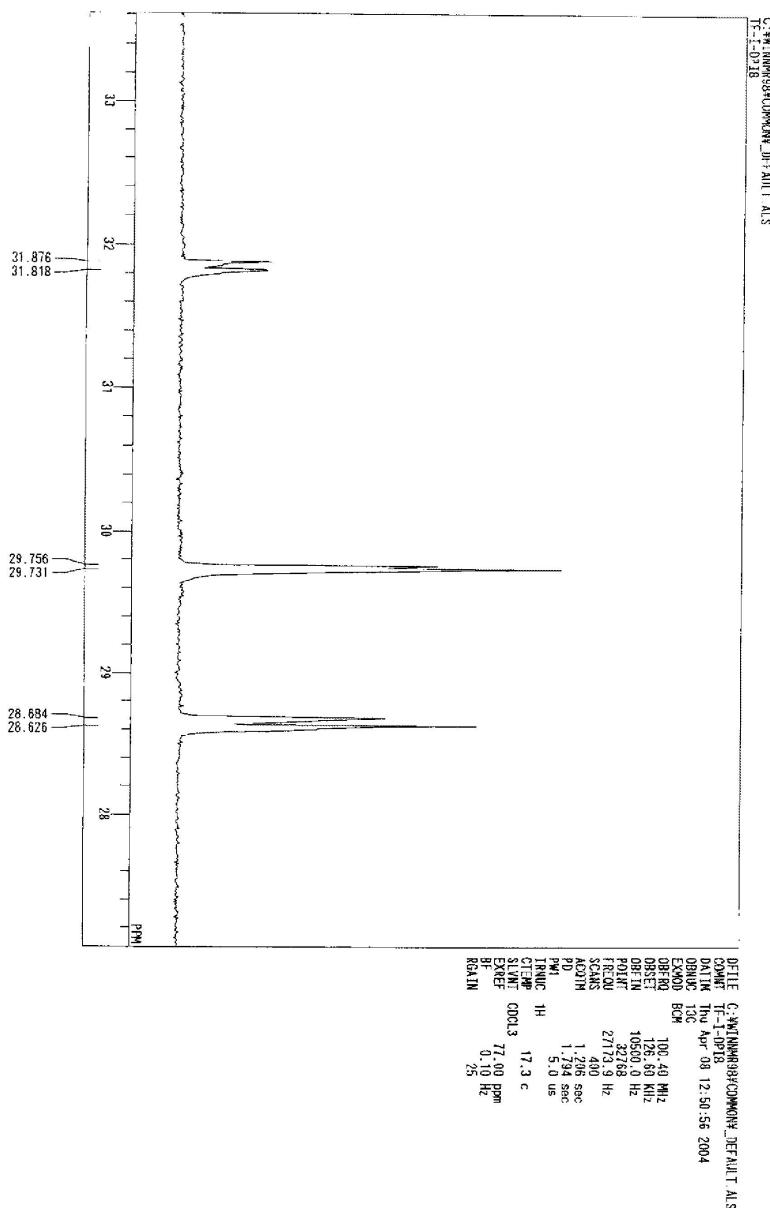
도면14e



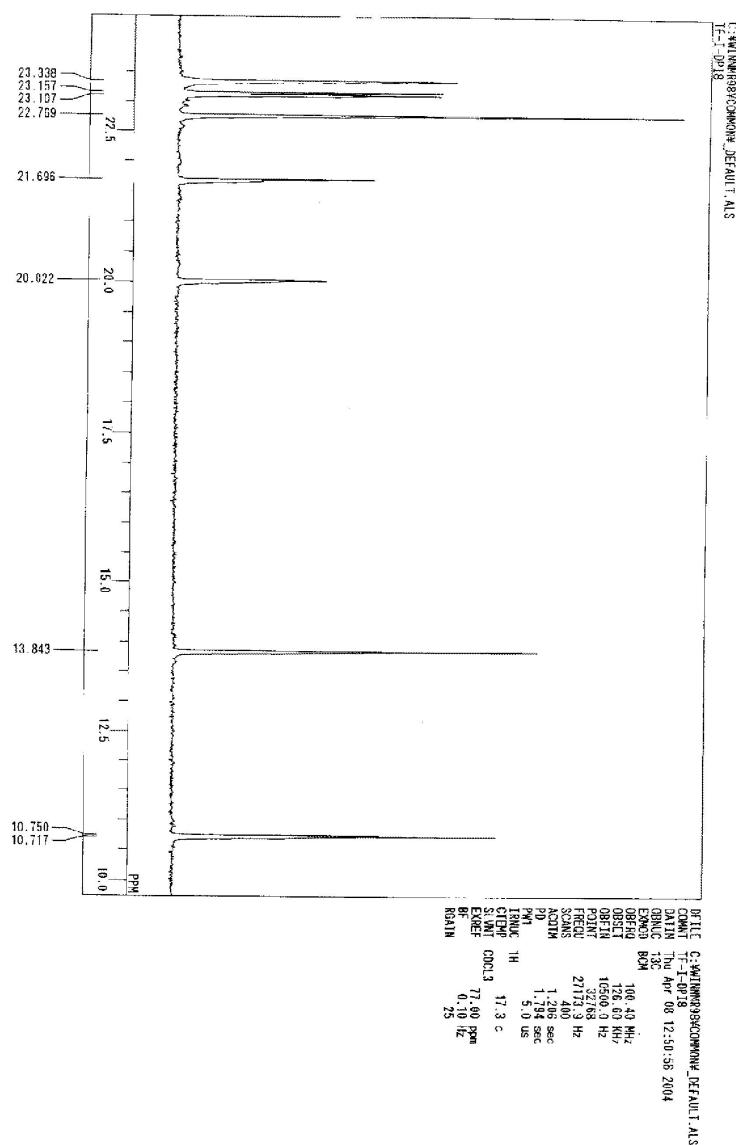
도면14f



도면14g



도면14h



도면15

