(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08L 79/00
C08G 18/38
C08K 5/3492

(45) 공고일자 1999년05월15일
(11) 등록번호 10-0182284
(24) 등록일자 1998년12월11일

(21) 출원번호 10-1990-0016122
(22) 출원일자 1990년10월11일
(65) 공개번호 특1991-0008078
(43) 공개일자 1991년05월30일

(30) 우선권주장 8922930.6 1989년10월11일 영국(GB)
(73) 특허권자 임페리알 케미칼 인더스트리스 피엘씨 존 린들리 렝
영국 런던 에스 떠블유1피 3제이에프 밀뱅크 임페리알 케미칼 하우스
(72) 발명자 뒤버 언스트 오토
벨기에왕국 1980 터뷰렌 글로엔탄 78
율러 루이스
벨기에왕국 3052 오텐버그 폴비크스트라트 4
(74) 대리인 목돈상, 목영동

심사관 : 김지수

(54) 난연성 조성물

요약

본 발명은 멜라민, 암모늄 폴리포스페이트 또는 구아니딘 카보네이트 같은 고체 난연제를 분산된 중합체 미립자가 함유된 액체 유기 폴리이소시아네이트에 분산시킨 것으로 구성된 난연성 조성물을 제공한다. 고체 난연제의 바람직한 함량은 10~100 wt%이며 중합체 미립자의 바람직한 함량은 2~30 wt%이다. 본 발명의 조성물은 연질 및 경질 우레탄 폼을 제조하는데 적당하다.

명세서

[발명의 명칭]

난연성 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 난연성 조성물 및 특히, 유기 폴리이소시아네이트 내의 난연성 고체 부가제의 분산물에 관하여 이러한 조성물을 난연성 중합물질을 생산하는데 사용하는 용도에 관한 것이다.

폴리올 및 폴리아민 같은 이소시아네이트와 반응성이 있는 화합물을 유기 폴리이소시아네이트와 반응시켜 만든 유용한 중합물질의 생산방법이 공지되어 있다. 이러한 방법으로 생산된 물질로는 폴리우레탄 폼(foam)이 포함된다.

폴리우레탄 폼의 연성(flammatility)을 줄이기 위해 폼 조성물에 난연제를 포함시키는 방법이 제안되어 왔다.

이러한 부가제들은 트리스 클로로에틸 포스페이트 같은 액체이거나 또는 멜라민 같은 고체일 수 있다. 멜라민을 폴리올 성분과 혼합한 혼합물 형태로 폼 조성물에 부가하는 것이 미합중국 특허 제 4,258,141호 및 영국특허 제 1585750호, 2163762호에 기재되어있다.

독일 제 2348838호에는 멜라민을 포함하는 폴리이소시아네이트 성분을 사용하여 난연성 이소시아네이트 폴리우레탄 폼을 제조하는 방법이 기재되어있다.

고체 난연제를 함유하는 저장 안정성이 있는 폴리이소시아네이트 조성물을 사용하여 만들 수 있다는 것을 발견하였다.

따라서, 본 발명은 분산된 폴리우레아 입자를 함유하는 액체 유기폴리이소시아네이트에 고체 난연제가 분산되어있는 것으로 이루어진 난연성 조성물을 제공한다.

본 발명의 조성물 내에 존재할 수 있는 고체 난연제로는 안티모니 산화물 및 안티모니 트리할라이드 같은 안티모니 화합물, 분사, 붕산, 붕산아연 및 암모늄 플루오로보레이트 같은 붕소화합물, 알루미나 트리하이드레이트, 암모늄 포스페이트, 암모늄몰리브데이트, 몰리브데늄 산화물 및 특히 시안아미드, 디시안디아미드, 구아니딘, 바이구아니딘, 시아누틴산 및 이의 고체 에스테르 같은 시안산 유도체들 및 특히, 멜라민, 암모늄 폴리포스페이트 또는 구아니딘 카보네이트 등이 있다.

본 발명의 조성물은 하나 이상의 난연제를 포함한다.

따라서, 필요하다면 이 조성물은 하나의 고체 난연제와 최소한 하나의 다른 고체 난연제 및/또는 최소한 하나의 액체 난연제와의 혼합물을 함유할 수 있다. 본 발명의 조성물 내에 임의에 따라 포함될 수 있는

액체 난연제의 예로는 트리스-2-클로로에틸 포스페이트, 트리스 클로로프로필 포스페이트, 트리크레실 포스페이트 및 트리스-2, 3-디브로모프로필 포스페이트 등이 있다.

바람직한 고체 난연제는 멜라민, 암모늄 폴리포스페이트 및 구아니딘 카보네이트이다.

본 발명의 조성물 내에 존재할 수 있는 고체 난연제의 양은 최종 중합체에서의 원하는 만큼의 난연 효과를 이룰 수 있을 만큼이어야 하며 이는 실험에 의해 알 수 있다.

일반적인 조성물들은 폴리이소시아네이트 중량을 기준으로 하여 약 10~약 100%, 바람직하게는 40~70wt% 정도의 고체 난연제를 포함한다. 이보다 많거나 적은 양을 사용할 수도 있으나 상기한 정도가 바람직하다.

고체 난연제의 입자 크기는 다를 수 있으나 세립형(finely devided form), 보통 평균 입자크기가 약 100 μ을 넘지 않은 멜라민을 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 조성물 내에 존재할 수 있는 액체 유기폴리이소시아네이트에는 디페닐 메탄 디이소시아네이트(MDI)조성물, 특히 상온에서 액체인 조성물이 포함된다.

따라서, 적당한 폴리이소시아네이트에는 MDI 이성체들의 액체혼합물, 특히 4,4'-이성체, 60% 미만의 2,-4'-이성체 및 5% 미만의 2,2'-이성체를 함유하는 혼합물이 포함되는데 각 성분들의 퍼센트는 총 조성물의 중량을 기준으로 한 것이다.

본 발명의 조성물의 기본이 되는 또 다른 디페닐메탄 디이소시아네이트 조성물로는 폴리메틸렌 폴리이소시아네이트를 함유하는 조성물이 있다. 따라서, 사용할 수 있는 혼합물들은 최소한 70wt%의 순수한 MDI(4,4'-이성체 또는 이성체 혼합물) 및 25~65wt%의 디이소시아네이트를 함유하고 있는 30wt%까지의 소위 중합체 MDI, 이소시아네이트 기능도가 2보다 큰 대부분 폴리메틸렌 폴리이소시아네이트인 나머지를 함유한다. 상기한 기능도가 높은 폴리이소시아네이트를 많이(100%까지) 함유하는 중합체 MDI 조성물들과 순수한 MDI로 된 혼합물을 사용할 수도 있다.

본 발명의 난연성 조성물은 또한 개질된 형태의 MDI 즉, 예컨대 우레탄, 알로파네이트, 우레아, 뷰렛, 카보디이미드, 우레톤이민 또는 이소시아누레이트 잔사를 삽입시켜 공지된 방법으로 개질시킨 MDI를 기초로 한 것일 수 있으며, 특히 다수의 이소시아네이트 - 반응성 그룹을 갖고 있는 화합물을 화학양론식의 양보다 많은 양의 MDI 조성물과 반응시켜서 만든 초기중합체를 기초로 한 것일 수 있다. 이 초기중합체 NCO 함량은 2~30 wt% 정도로 다양할 수 있으나 예컨대 15~30 wt% 정도로 NCO 함량이 높은 것이 바람직하다.

본 발명의 조성물의 기본이 되는 초기중합체에는 특히 MDI 조성물을 평균 공칭 하이드록실 기능도가 2~6이고 평균 하이드록실 이큐벨런트 웨이트가 약 500~약 5000인 폴리올과 반응시켜 만든 우레탄 초기화합체가 포함된다.

적당한 폴리올 및 이의 제조방법이 선행업계에 완전히 알려져 있으며 이러한 폴리올의 예로써 폴리에스테르, 폴리에스테르 아미드, 폴리티오에테르, 폴리카보네이트, 폴리아세탈, 폴리올레핀, 폴리실옥산 및 특히 폴리에테르를 들 수 있다.

본 발명의 조성물의 기본이 되는 또 다른 초기중합체로는 MDI 조성물을 평균 공칭 1차 및/또는 2차 아미노 기능도가 2~6이고 평균 이미노 이큐벨런트 웨이트가 약 500~약 5000인 폴리아민과 반응시켜 만든 초기중합체가 있다.

적당한 폴리아민 및 이들의 제조방법이 선행업계에 공지되었으며 이로는 중합체 폴리아민, 특히 상기한 폴리올에 상응하는 디아민 및 트리아민이 있다. 디아민으로는 예컨대 미합중국 특허 제 3,654,370호에 기재된 바와 같이 폴리에테르 폴리올을 환원성 아민화시켜서 만든 생성물 또는 폴리올을 시아노에틸화시킨 뒤 이어 수소첨가하여 만든 생성물 등이 있다.

폴리옥실 프로필렌 디아민 및 트리아민 및 이들의 혼합물이 좋다. 유용한 중합체로는 폴리올 및 폴리올과 폴리아민의 조합물을 부분 아민화시켜 만든 아미노 및 하이드록실 그룹을 모두 포함하는 중합체가 있다.

그 자체로 본 발명의 난연성 조성물에 또는 초기중합체를 제조하는데 사용될 수 있는 또 다른 디페닐메탄 디이소시아네이트 조성물로는 상기한 MDI 이성체들, 이성체혼합물, 개질된 MDI 등 및 20wt%까지의 다른 폴리이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 혼합물의 혼합물이 포함된다. MDI와의 혼합물로 사용될 수 있는 다른 폴리이소시아네이트는 지방족, 지환족 및 아르알리파틱 폴리이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 시클로헥산-1,4-디이소시아네이트, 4,4-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트 및 m-, p-테트라메틸크실렌 디이소시아네이트가 있다.

본 발명의 난연성 조성물 내에 포함된 분산된 중합체 미립자들은 그 자체로 만들어진 미립자 중합체 또는 유기 폴리이소시아네이트 내에 분산된 미립자 중합체일 수 있다.

그 자체로 만들어진 분산된 중합체 입자들은 폴리우레아 입자들로 구성된 것이 바람직하다. 폴리우레아 입자들이 함유된 폴리이소시아네이트 분산물들은 특히, 폴리이소시아네이트를 유럽특허 공고 EP 3505, EP 103996, 및 EP 263622호에 기재된 하나 이상의 아민과 반응시켜 만들 수 있다.

본 발명의 조성물에 사용하기 위한 폴리이소시아네이트 내의 폴리우레아 입자 분산물의 제조하는데 바람직한 아민은 :

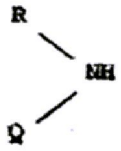
(i) (a) 하나 이하의 수소 원자가 붙어있는 탄소 원자에 붙어있는 최소한 하나의 아민그룹 또는

(b) 두 아민 그룹이 알킬렌으로 결합된 다환식 지방족 고리시스템의 별개의 고리에 직접 붙지만 않는다는 조건을 만족한다면, 하나 이하의 수소원자가 붙어있는 탄소원자에 붙어있는 최소한 하나의 아미노 그

룹을 갖는 지방족 디프라이머리 디아민

(ii) 다음 일반식을 갖는 1차 또는 2차 아미노-아민 :

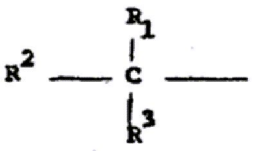
화학식 1



식 중, Ω는 수소 또는 C_{1-20} 하이드로카빌 라디칼,

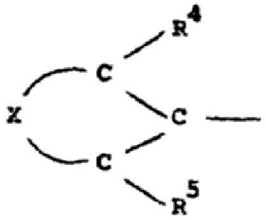
R은 1) 다음 일반식 라디칼 :

화학식 2



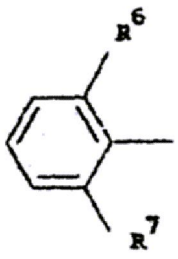
2) 다음 일반식의 시클로알킬 라디칼 :

화학식 3



3) 다음 일반식의 라디칼 :

화학식 4



로부터 선택된 C_{1-20} 하이드로카빌 라디칼, R^1은 수소 또는 하이드로 카빌라디칼, R^2는 각각 상이하거나 또는 동일한 바 하이드로카빌라디칼로 R^1, R^2, R^3는 함께 최소한 3개의 탄소원자를 함유하며, R^4는 수소 또는 하이드로카빌 라디칼, R^5는 하이드로카빌 라디칼, R^6는 하이드로카빌 라디칼, R^7는 최소한 C_2를 함유하는 하이드로카빌라디칼, x는 C_{2-4}의 사슬이며, 또는 R과 Ω가 인접해있는 질소원자와 합해져 질소원자

에 인접해있는 최소한 하나의 탄소원자가 위에 C_{1-20}의 하이드로카빌 라디칼을 갖고 있는 피페리딘, 모폴린 또는 피롤리딘 고리를 형성한다.

로 구성된다.

본문에서 사용된 하이드로카빌라디칼, 시클로알킬 라디칼 및 아릴라디칼이란 표현은 정의한 바와 같은 하이드로카빌 및 아릴 라디칼뿐 아니라 이소시아네이트에 대해 불활성이며 폴리이소시아네이트 내에서의 아민 및/ 또는 이소시아네이트-아민 반응 생성물의 용해도를 변화시키지 않는 치환체들을 갖고 있는 당해 라디칼을 포함한다. 본 발명의 목적에 맞는 이러한 치환된 라디칼들은 업계의 숙련자들이 쉽게 인지할 수 있는 정의한 리디칼에 해당하는 것이다.

특히 바람직한 아민은 이소포론 디아민, p-메탄아민, 3(4), 8(9)-비스(아미노 메틸)-트리도 데칸, 2,2,4,4-테트라 메틸-1, 3-디아미노시클로부탄, 1,4-디(아미노 메틸)시클로헥산, 3차 바틸아민, 1-메틸부틸아민, 2-메틸-6-이소프로필아닐린 중에서 선택된 것이다.

중합체 미립자를 함유하고 있는 폴리이소시아네이트 초기 중합체를 얻기 위해서 중합체 미립자가 함유되어 있는 폴리올을 폴리이소시아네이트와 반응시켜 중합체 미립자를 유기 폴리이소시아네이트 안에 분산시킬 수 있다.

상용될 수 있는 폴리올은 상기한 형태의 폴리올에 부가-중합되거나 또는 축합중합된 중합체를 분산시킨 분산물로 구성된다. 이러한 개질된 폴리올들은 선행업계에 완전하게 기재되었으며 여기에는 중합체 폴리올 같은 중합체 폴리올 내에서 하나 이상의 비닐 단량체, 예컨대 스티렌 및/ 또는 아크릴로나이트릴을 그 자체적으로 중합시켜 얻을 수 있다. 또 다른 개질된 폴리올에는 폴리이소시아네이트와 아미노- 또는 하이드록시-기능 화합물, 예컨대 트리에탄올아민, 또는 하이드라진 또는 하이드라지드를 중합체 내에서 자체적으로 반응시켜 얻은 생성물이 포함되며 적당한 생성물들이 EP-A-0 079115 및 GB-A-20722204 호에 기재되어있다.

비록 덜 바람직하다해도 중합체 미립자를 폴리이소시아네이트 자체에 넣어 분산시키거나 또는 하나 이상의 폴리이소시아네이트 조성물의 전구체에 분산시키면(이소시아네이트 초기중합체가 포함되어있는 경우) 중합체 미립자가 유기 폴리이소시아네이트에 분산된 분산물을 만들 수 있다.

분산물 내의 중합체의 함량은 이소시아네이트 조성물 중량의 50wt%까지이지만 2～30wt% 정도가 바람직하다.

본 발명의 바람직한 난연성 조성물은 다음의 :

(i) 폴리올 성분이 하나 이상의 비닐 단량체, 예컨대 스티렌 및 아크릴로나이트릴을 폴리에테르 폴리올 같은 중합체 폴리올 내에서 그 자체로 중합시켜 만든 중합체 폴리올로 구성된, 우레탄 초기중합체로 이루어진 MDI-조성물, 상기 초기중합체는 예컨대 약 20wt%의 중합체 폴리올 잔사를 갖고 NCO 함량은 15～30이다.

(ii) 폴리올 성분이 폴리이소시아네이트와 아미노- 또는 하이드록시-기능화합물 또는 하이드라지드를 중합체 폴리올 내에서 그 자체로 반응시켜 만든 개질된 폴리올로 구성되는, 우레탄 초기중합체로 이루어진 MDI-조성물 이 초기중합체는 예컨대 약 20wt%의 개질된 폴리올 잔사를 함유할 수 있으며 NCO 함량은 15～30이다.

(iii) 분산된 우레아 입자들을 함유하며 우레아의 함량이 약 5～약 30wt%인, NCO 함량이 15～30wt%인 MDI-조성물: 로부터 선택된 디페닐메탄 디이소시아네이트 조성물 내에 중합체 미립자가 분산되어있는 분산물로 이루어진다.

상기한 어떠한 디페닐메탄 디이소시아네이트 조성물에 함침시키기에 적당한 고체 난연제는 멜라민, 암모늄 폴리포스페이트 및 구아니딘 카보네이트이다.

본 발명의 난연성 조성물은 고체를 액체에 분산시키기에 적당한 통상적인 혼합 기구를 사용한 통상적인 방법에 따라 제조할 수 있다. 따라서 고체 난연제는 액체 폴리이소시아네이트 조성물 또는 이들의 어떠한 액체 전구체에 넣어 혼합할 수 있는 것이다.

특히, 난연제는 이미 분산된 중합체 미립자를 함유하고 있는 폴리이소시아네이트 조성물 내로 혼합될 수 있거나 또는 분산된 중합체 미립자를 함유하고 있는 폴리이소시아네이트 조성물을 만드는데 필요한 하나 이상의 구성성분 내로 혼합될 수 있는 것이다.

따라서, 난연제는 상기한 바와 같은 폴리이소시아네이트 내에 우레아 입자가 분산되어있는 분산물로 만드는데 사용되는 폴리이소시아네이트 및/ 또는 아민 내로 혼합될 수 있는 것이며, 이 난연제는 상기한 폴리이소시아네이트 초기중합체를 제조하는데 사용되는 폴리이소시아네이트 및/ 또는 폴리올(중합체 폴리올일 수 있는) 또는 폴리아민 내로 혼합될 수 있는 것이다.

난연제는 또한 중합체 미립자를 분산시키기 전에 폴리이소시아네이트에 삽입시킬 수 있다.

본 발명의 조성물들은 실온 또는 40℃, 60℃같은 고온 또는 이보다 높은 온도에서 처리 또는 저장할 수 있다.

본 발명의 난연성 조성물은 유리된 이소시아네이트 그룹을 함유하며 따라서 임의로 다른 순수하거나 또는 크루드 한 또는 개질된 폴리이소시아네이트와 함께 통상적인 방법으로 이소시아네이트-반응성물질과 반응시켜 난연성 폴리우레탄, 폴리우레아 및 가타 유용한 중합체 물질을 만들게 된다.

본 발명의 조성물들은 난연성 폴리우레탄 폼을 만드는데 특히 적당하다. 폼을 만들기 위해서 난연성 조성물은 필요에 따라 다른 폴리이소시아네이트, 기타 이소시아네이트-반응성 물질 및 통상적인 부가제들

이 존재하는 상태에서 물과 반응한다.

이러한 부가제들로는 저비점 할로카본 같은 불활성이며 휘발성인 발포제, 3차아민과 주석 화합물 같은 촉매, 실옥산-옥시알킬렌 공중합체 같은 계면활성제 및 폼 안정화제, 분자량이 작은 디올, 디아민 및 디-아민 같은 사슬확장제, 트리에탄올 아민 같은 가교 결합제 유기 및 무기 충진제, 안료 및 내부이형제가 있다.

연질 폼을 만드는데 적당한 바람직한 이소시아네이트-반응성 물질로는 최소한 두 개의 이소시아네이트-반응성 수소원자로 구성되며 분자량이 400～10000인 화합물들이 포함된다.

바람직한 물질은 아미노, 디올 및 카복시그룹으로 이루어지지만 상기한 모든 하이드록시그룹, 특히 분자당 2～8개의 하이드록실그룹들이 바람직하다. 특히 바람직한 화합물은 최소한 2개의 하이드록실 또는 아미노 그룹, 특히 2～4개의 하이드록실 또는 아미노그룹을 가지며 분자량이 1000～8000, 그 중에서도 2000～4000인 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리티오에테르, 폴리아세탈, 폴리카보네이트 및 폴리에스테르 아미드 화합물이다.

적당한 이소시아네이트-반응성 화합물들은 사실상 예컨대 미합중국 특허 제 4910231호의 컬럼 4, 라인 32, 컬럼 5 라인 60에 기재된 바와 같은 연질 폴리우레탄 폼을 생산하는데 공지된 것이다.

경질 폼을 제조하는데 적당한 바람직한 이소시아네이트-반응성 물질로는 이 분야에 통상적으로 공지된 폴리올에 포함된다.

경질 폼을 제조하는데 특히 사용될 수 있는 폴리올로는 단량체 및 중합체 폴리올이 포함된다. 단량체 폴리올로는 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부탄디올, 헥산디올, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리롤, 솔비톨 및 수크로즈가 있다.

중합체 폴리올로는 폴리에스테르 폴리올과 폴리에테르 폴리올이 포함된다. 경질 폼에 적당한 폴리올은 일반적으로 분자량이 62～1500이고 기능도가 2～8, 특히 3～8이다.

적당한 중합체 폴리올들은 선행업계에 완전히 공지되었으며 여기에는 예컨대 산화에틸렌 및/ 또는 산화프로필렌 같은 알킬렌 옥사이드를 분자당 3～8개의 활성 수소원자를 함유하고 있는 개시제와 반응시켜 만든 반응생성물이 포함된다. 적당한 개시제에는 글리세롤 같은 폴리올, 트리메틸올프로판, 트리에탄올아민, 펜타에리트 리톨, 솔비톨 및 수크로즈, 에틸렌디아민, 톨일렌디아민, 디아미노 디페닐메탄 및 폴리메틸렌 폴리페닐렌 폴리아민 같은 폴리아민에탄올아민과 디에탄올 아민이 포함되며 이러한 개시제들의 혼합물을 사용할 수도 있다. 기타 적당한 중합체 폴리올에는 적당한 비율이 글리콜과 기능도가 큰 폴리올을 디카복실산과 축합시켜 만든 폴리에스테르가 있다. 또 다른 적당한 중합체 폴리올로는 하이드록실로 종결된 폴리티오에테르, 폴리에스테르 아미드, 폴리카보네이트, 폴리아세탈, 폴리올레판 및 폴리실옥산이 있다.

화학적인 구조식 및/ 또는 하이드록실 수 및/ 또는 기능도가 다른 폴리올들의 혼합물을 필요에 따라 사용할 수도 있다.

지수가 70～140 되는 이소시아네이트는 보통 본 발명의 방법을 조작하는데 사용될 것이지만 필요에 따라 이보다 낮은 지수의 것을 사용할 수도 있다. 이보다 지수가 큰 이소시아네이트를 이소시아네이트 결합을 함유하는 폼을 제조하는데 이소시아네이트 삼합체화 촉매와 함께 사용할 수도 있다.

따라서, 본 발명의 특별한 또 다른 목적은 (A) 상기한 바와 같은 난연성 조성물, (B) (i) 평균 분자량이 1000～10000인 최소한 하나의 이소시아네이트-반응성 화합물, (ii) (B) (i)의 이소시아네이트-반응성 조성물의 0～20wt% 되는 H_2O, (iii) H_2O 이외의 임의의 발포제, (iv) 업계에서 통상적으로 사용되는 임의의 또 다른 부가제들, (v) 임의의 사슬 확장제로 구성된 난연성 연질폼을 제조하기 위한 반응시스템을 제공하는 것이다.

상기 조성물(A)와 이소시아네이트-반응성 조성물(B)를 이소시아네이트 지수가 10～110이 되도록 만드는 비율로 사용한다. 이소시아네이트 지수가 10～70인 것이 좋으며 20～60 미만인 것이 보다 바람직하다.

특히, 본 발명의 또 다른 목적은 (A) 상기한 바와 같은 난연성 조성물, (B) (i) 평균 분자량이 62～1500인 최소한 하나의 이소시아네이트-반응성 화합물, (ii) (B) (i)의 이소시아네이트 반응성 성분의 0～20wt% 되는 양의 H_2O (iii) H_2O가 아닌 임의의 발포제, (iv) 업계에서 통상적으로 사용되는 임의의 또 다른 부가제들로 구성된 난연성 경질폼을 제조하기 위한 반응시스템을 제공하는 것이다.

연속식 또는 불연속식 생산기법으로 본 발명의 조성물 및 반응시스템으로부터 성형된 폼 또는 슬래브스톡 폼을 제공할 수 있다.

[실시예 1]

폴리이소시아네이트 A의 제조방법

45℃의 고전단 혼합하에서 2.54㎏의 이소포론 디아민을 2,4' 이성체 함량이 16.5%(56.1㎏)인 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트(MDI)에 부가하였다. 45분 동안 교반한 후 반응 혼합물을 80℃까지 가열하였다. 온도를 80℃로 유지하고 Mw가 2000인 14.4㎏의 폴리옥시프로필렌 글리콜을 혼합물에 부가하였다. 결과의 분산물을 80℃의 동일한 온도에서 90분 동안 교반하였다. 마지막으로 40℃까지 냉각시킨 혼합물에 27㎏의 중합 MDI를 부가하였다. 결과의 폴리이소시아네이트 A의 NCO 같은 25.12%이고 25℃에서 점도는 169 cPs이다. 분산물의 폴리우레아 미립자 함량은 10중량%이다.

[실시예 2]

폴리이소시아네이트 B의 제조방법

2,4' 이성체의 함량이 16.5%인 55.8㎏의 MDI를 사용하여 2.8㎏의 3(4), 8(9)-비스(아미노메틸) 트리시클로데칸과 반응시키는 것을 제외하고 폴리이소시아네이트 B를 폴리이소시아네이트 A로서 제조하였다. 결과의 초기 중합체 B의 NCO 함량은 24.39%이고 25℃에서 점도는 279 cPs 이다.

분산물의 폴리우레아 미립자 함량은 10 중량체이다.

[실시예 3]

폴리이소시아네이트 C의 제조방법

2,4' 이성체 함량이 16.5%인 56.3㎏의 MDI를 사용하여 2.26㎏의 3차 부틸아민과 반응시키는 것을 제외하고 폴리이소시아네이트 C를 폴리이소시아네이트 A로서 제조하였다. 결과의 초기중합체 C의 NCO 함량은 24.39%이고 25℃에서의 점도는 570 cPs 이다. 분산물의 폴리우레아 미립자 함량은 10 중량%이다.

[실시예 4]

폴리이소시아네이트 D의 제조방법

85℃에서 90분 동안 교반하에 프로필렌 산화물 및 글리콜에 기초하고 Mw가 2000인 22.8㎏의 폴리올을 2,4' 이성체 함량이 16.5%(49.9㎏)인 MDI에 부가하였다.

반응 혼합물을 45℃ 온도까지 냉각시킨 후 27.3㎏의 중합 MDI를 혼합물에 부가하였다. 결과의 폴리이소시아네이트 D의 NCO 함량은 24.4%이고 25℃에서의 점도는 170 cPs 이다.

[실시예 5-12]

멜라민/이소시아네이트 분산물

[실시예 5]

60 중량부의 폴리이소시아네이트 A와 40 중량부의 멜라민 분말을 고전단하에서 혼합하여 분산물 1을 제조하였다.

[실시예 6-12]

여러 가지 양의 상기 폴리이소시아네이트 조성물 및 멜라민 분말을 사용하여 분산물 2-9를 전기한 바와 같이 제조하였다. 분산물 1-9를 이루는 성분들의 성질 및 양을 다음 표1에 나타내었다. 멜라민/이소시아네이트 분산물 내 멜라민의 침강속도를 평가하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

[표 1]

실시예	분산물	초기중합체양 중량부	멜라민양	침강 속도
5	1	A/60	40	느림
6	2	A/60	27.5	매우 느림
7	3	A/30+D/30	27	느림
8	4	B/60	40	침강이일어나지않음
9	5	B/30 ± D/30	40	매우 느림
10	6	B/12 + D/48	40	느림
11	7	C/60	40	침강이일어나지않음
12	8	C/30 +D/30	40	침강이일어나지않음

[실시예 13]

연질 폼의 제조방법

A. 트리시클로데칸- 디메틸렌 디아민의 이성체 혼합물(140.0g)을 고전단 혼합기로 격렬하게 교반하면서 2,2' 이성체가 소량 들어있고 2,4' 이성체가 16.5% 들어있는 4,4' MDI에 적가하였다. 45℃에서 부가하였다. 45℃에서 3시간 동안 반응시킨 후, 혼합물의 NCO 값은 29.9%이고 우레아 함량은 17.1%이었다. 그후 혼합물을 80℃까지 가열하고 720g의 폴리에테르 폴리올 Daltocel B56(ICI에서 시판)을 적가하였다. 20℃에서 90분 동안 반응시킨 후 1350g의 Suprasec DNR (ICI에서 시판하는 중합체 MDI)을 적가하고 혼합물을 45℃까지 냉각시켰다.(+/- 30분). 결과의 분산물의 NCO 값은 24.39%, 점도는 279 cp (25℃에서) 및 폴리우레아 함량은 10%이었다.

B. 27.5 중량부의 멜라민 분말과 실시예 13a에서 만들어진 55.9 중량부의 분산물을 혼합하였다. 침강이 일어나지 않는 안정한 분산물이 얻어졌다.

C. 통상적인 벤치 스케일의 자유롭게 부푸는 조건하에서 83.4 중량부의 실시예 13b 분산물과 50 pbw의 폴리에테르 폴리올 Daltocel F3507(ICI에서 시판), 50 pbw의 폴리에테르 폴리올 Daltocel F3601(ICI에서 시판), 1.5 pbw의 기공이 열린 폴리올 Arcol 2580 (ARCO에서 시판), 1.15 pbw의 촉매 혼합물.0.6 pbw의 디에탄올 아민, 0.5 pbw의 계면활성제, 3.0 pbw의 물 및 15.0 pbw의 발포제로 이루어진 100 중량부의 폴리올 성분을 반응시켜 기계적 성질이 우수하고 난연성이 뛰어난 연질 폼을 만들었다.

[실시예 14]

연질 폼의 제조방법

A. 고전단 혼합기로 30분간 격렬하게 교반하면서 3차 부틸아민(113g)을 2,2' 이성체가 소량 들어있고 2,4' 이성체가 16.5% 들어있는 4,4' MDI에 적가하였다. 45℃에서 부가하였다. 45℃에서 3시간 반응시킨 후 혼합물의 NCO 값은 30.1%이고 우레아 함량은 17.1%이었다.

그후 혼합물을 80℃까지 가열하고 720g의 폴리에테르 폴리올 Daltocel B56(ICI에서 시판)를 적가하였다.

80℃에서 90분 동안 반응시킨 후 1350g의 Suprasec DNR(ICI에서 시판하는 중합 MDI)을 적가하고 혼합물을 45℃까지 냉각시켰다.(+/- 30분). 결과의 분산물의 NCO 값은 24.39%, 점도는 570 CP 및 폴리우레아 함량은 10%이었다.

B. 실시예 14a에 기재된 분산물을 출발물질로서 사용하는 것을 제외하고 실시예 15b 및 15c에 기재된 방법을 이용하여 기계적 성질이 우수하고 난연성이 뛰어난 연질 폼을 얻었다.

[실시예 15]

경질 발포물 제조방법

A. 실시예 1 및 5에 기재된 방법을 이용하여 10 중량%의 폴리우레아 미립자 및 20 중량%의 멜라민을 함유하고 NCO의 최종 함량이 24%인 MDI 기초 분산물을 얻었다.

B. 통상적인 벤치 스케일의 자유롭게 부푸는 조건하에서 63.3 pbw의 실시예 15a 분산물과 OH 값이 500이고 수평균 기능도가 2.23인 16.35 부의 폴리옥실로필렌 폴리에테르 폴리올, OH 값이 350인 3.6부의 아디핀산/글루타르산/숙신산/디에틸렌글리콜/글리세롤 폴리에스테르/OH 값이 160인 2.1 부의 수크로스/디에틸렌 글리콜로 출발한 폴리옥시프로필렌 폴리에테르 폴리올, 1.2 부의 모노에틸린 글리콜, 2.4 부의 트리에탄올아민, 2.63 부의 트리클로로 페닐 포스페이트, 0.96 부의 실리콘 계면활성제(SR 234) 0.25 부의 아민 촉매(SFC), 0.65 부의 물 및 6.54 부의 CFCH 발포제로 이루어진 36.7 pbw의 폴리올 성분을 반응시켜 기계적 성질이 우수하고 난연성이 뛰어난 경질 폼을 만들었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

분산된 중합체 미립자를 함유하고 있는 액체 유기 폴리이소시아네이트 내에 고체 난연 첨가제 현탁액을 함유하는 난연성 조성물에 있어서, 고체 난연제의 양이 폴리이소시아네이트의 중량을 기준하여 약 10~100중량%이고, 중합체 미립자의 양이 폴리이소시아네이트의 중량을 기준하여 약 2~30중량%이며, 고체 난연제는 안티모니 화합물, 붕소 화합물, 알루미나 트리하이트레이트, 암모늄 폴리포스페이트, 암모늄 포스페이트, 암모늄 몰리브데이트, 몰리브데늄 옥사이드, 시안아미드, 디시안디아미드, 구아니딘, 비구아니딘, 시아누릭산 및 그의 고체 에스테르, 멜라민 및 구아니딘 카보네이트로부터 선택되는 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 고체 난연제가 멜라민, 암모늄 폴리포스페이트 및 구아니딘 카보네이트에서 선택되는 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 폴리이소시아네이트의 중량을 기준으로하여 약 40~70중량%의 고체 난연제를 함유하는 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 유기 폴리이소시아네이트가 디페닐메탄 디이소시아네이트 조성물을 포함하는 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 디페닐메탄 디이소시아네이트 조성물은 하나 이상의 비닐 단량체를 500~5000의 평균 히드록시 당량 및 2~6의 평균 명목 히드록시 기능도를 갖는 폴리올 내에서 용기(in situ) 중합시켜 얻어진 중합체 폴리올을 포함하는 폴리올 성분을, 화학량론적으로 과량의 디페닐메탄 디이소시아네이트와 반응시킴으로써 얻어진 우레탄 초기중합체(prepolymer)를 포함하는 조성물.

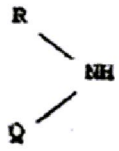
청구항 6

제4항에 있어서, 디페닐메탄 디이소시아네이트 조성물은 폴리이소시아네이트 및 알카놀아민 또는 히드라진 또는 히드라지드를 500~5000의 평균 히드록시 당량 및 2~6의 평균 명목 히드록시 기능도를 갖는 폴리올 내에서 용기내(in situ) 반응시켜 얻어진 폴리올 성분을, 화학량론적으로 과량의 디페닐메탄 디이

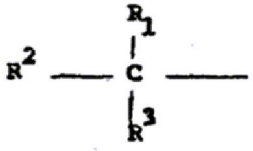
소시아네이트와 반응시킴으로써 얻어진 우레탄 초기중합체(prepolymer)를 포함하는 조성물.

청구항 7

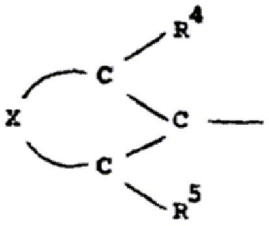
제4항에 있어서, 디페닐메탄 디이소시아네이트 조성물은 폴리이소시아네이트와 하나 이상의 아민을 반응시켜 얻어진 분산된 폴리우레아 입자를 포함하고, 여기서 아민은 (i) 아민 그룹이 둘다 알킬렌-연결된 다환식 지방족 고리 시스템의 별도 고리에 직접 부착되지는 않는다는 것을 조건으로하여, (a) 하나 이하의 부착된 수소 원자를 가지는 탄소 원자에 부착된 최소한 하나의 아민 그룹 또는 (b) 하나 이하의 부착된 수소 원자를 가지는 탄소 원자에 그 자신이 부착된 탄소원자에 부착된 최소한 하나의 아미노그룹을 가지는 지방족 디프라이머리 디아민, 및 (ii) 일반식



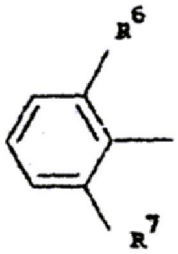
식중, Q는 수소 또는 C_{1-20}을 함유한 하이드로카빌 라디칼이고 R은 C_{1-20}을 함유하면서: 1) 일반식



[식중, R^1은 수소 또는 하이드로카빌 라디칼, R^2 각각은 같거나 다를 수 있으면서 하이드로카빌 라디칼, R^1, R^2 및 R^3는 함께 최소한 C_3를 함유함]의 라디칼; 2) 일반식



[식중, X는 C_{2-4}의 사슬, R^4는 수소 또는 하이드로카빌 라디칼이고 R^5는 하이드로카빌 라디칼임]의 시클로알킬 라디칼; 및 3) 일반식



[식중, R^6는 하이드로카빌 라디칼이고 R7은 최소한 C_2을 함유한 하이드로카빌인 라디칼임]의 라디칼에서 선택되거나, 또는 R 및 Q는 부착된 질소 원자와 함께, 질소원자에 인접한 최소한 하나의 탄소원자 상에 C_{1-20}을 함유한 하이드로카빌 라디칼을 포함하는 피페리딘, 모폴린 또는 피롤리딘 환을 형성함. 의 1차 또는 2차 모노-아민에서 선택되는 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 폴리이소시아네이트는 15~30중량%의 유리 NCO 함량을 가지는 초기중합체인 조성물.

청구항 9

제4항에 있어서, 디페닐메탄 디이소시아네이트 조성물은 폴리이소시아네이트와 하나 이상의 아민을 반응시켜 얻어진 분산된 폴리우레아 입자를 포함하고, 여기서 아민은 이소포론 디아민, p-멘탄 디아민, 3(4), 8(9)-비스(아미노 메틸)-트리시클로데칸, 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-디아미노시클로부탄, 1,4-디(아미노 메틸) 시클로헥산, t-부틸아민, 1-메틸부틸아민 및 2-메틸-6-이소프로필아닐린에서 선택되는 조성물.