

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-166327

(P2016-166327A)

(43) 公開日 平成28年9月15日(2016.9.15)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C09K 21/12 (2006.01)	C09K 21/12	4H028
C08K 5/521 (2006.01)	C08K 5/521	4J002
C08L 101/00 (2006.01)	C08L 101/00	4J034
C08L 75/04 (2006.01)	C08L 75/04	4J038
C08G 18/00 (2006.01)	C08G 18/00	L 4J040
審査請求 有 請求項の数 17 O L 外国語出願 (全 29 頁) 最終頁に続く		

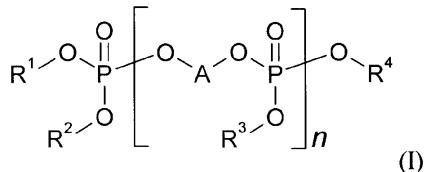
(21) 出願番号	特願2016-12132 (P2016-12132)	(71) 出願人	505422707 ランクセス・ドイチュランド・ゲーエムベ ーハー
(22) 出願日	平成28年1月26日 (2016.1.26)	(74) 代理人	100108453 弁理士 村山 靖彦
(31) 優先権主張番号	15152591.2	(74) 代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(32) 優先日	平成27年1月27日 (2015.1.27)	(74) 代理人	100133400 弁理士 阿部 達彦
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(72) 発明者	ヤンーゲルト・ハンゼル ドイツ・51469・ベルギッシュ・グラ トバッハ・シュライバーシャイデ・41ベ ー
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ヒドロキシル含有ポリ(アルキレンホスフェート)

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】望ましくないリン含有化合物の含量が低いヒドロキシル含有ポリ(アルキレンホスフェート)を含む組成物、およびその製造方法を提供する。

【解決手段】少なくとも1種の式(I)で表されるヒドロキシル含有ポリ(アルキレンホスフェート)を含む組成物。



10

[nは1~100の整数; R1~R4は夫々独立にC1~C8-アルキル基又は式-(CH(R5)-CH(R6)-O)m-H;mは1~5の整数; R5及びR6は、夫々独立にH又はメチル基]

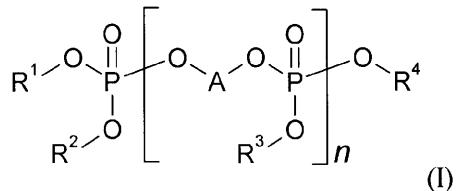
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 種の式 (I) のヒドロキシリ含有ポリ(アルキレンホスフェート)を含む組成物であって、

【化 1】



10

[式中、

 n は、1 ~ 100 の整数であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、互いに独立して、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルキル基または式 - $(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_m - \text{H}$

(式中、

 m は、1 ~ 5 の整数であり、ならびに R^5 および R^6 は、互いに独立して、水素またはメチルを表す)

の基を表すが、

ただし、基 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 の一つまたは複数(ただし同時に全部という訳ではない)の基が、式 - $(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_m - \text{H}$ の基を表し、A は、直鎖状もしくは分岐状の $\text{C}_4 \sim \text{C}_{20}$ -アルキレン基または $\text{C}_3 \sim \text{C}_6$ -シクロアルキレン基を表すか、またはA は、式 - $\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 -$ の基、式 - $\text{CH}_2 - \text{C}(\text{C}) - \text{CH}_2 -$ の基、式 - $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - (\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)_a -$ の基、式 - $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{S}(\text{O})_b - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$ の基、または式 - $(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_c - \text{R}^9 - (\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)_d -$ の基を表すが、

(式中、

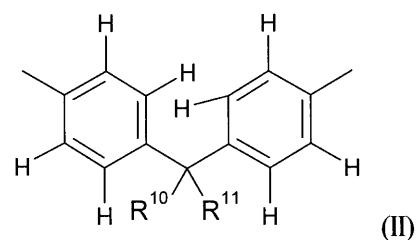
 a は、0 ~ 5 の整数であり、

30

 b は、0 ~ 2 の整数であり、 c および d は、互いに独立して、1 ~ 5 の整数であり、 R^5 、 R^6 、 R^7 、および R^8 は、互いに独立して、水素またはメチルを表し、 R^9 は、基 - $\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 -$ 、基 - $\text{CH}_2 - \text{C}(\text{C}) - \text{CH}_2 -$ 、1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基、

または式 (II) の基、

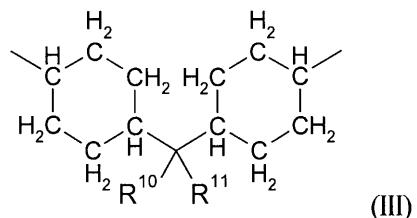
【化 2】



40

または式 (III) の基、

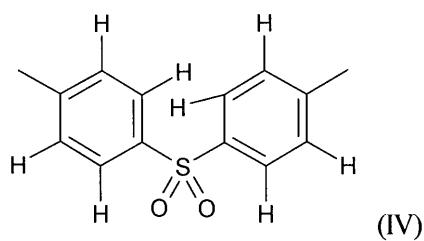
【化3】



または式(IV)の基、

10

【化4】



20

または、式-C(=O)-R¹-C(=O)-の基を表すが、
ここで、R¹₀およびR¹₁は、それぞれ互いに独立して水素またはC₁～C₄-アルキルを表すか、

または

R¹₀およびR¹₁は、それらが結合されている炭素原子と組み合わさって、場合によつてはアルキル-置換された4～8個の炭素原子を有する炭素環式環を表し、

ならびに

R¹₂は、直鎖状もしくは分岐状のC₂～C₈-アルキレン基、C₃～C₆-シクロアルキレン基、1，2-フェニレン基、1，3-フェニレン基、または1，4-フェニレン基を表す)]、

30

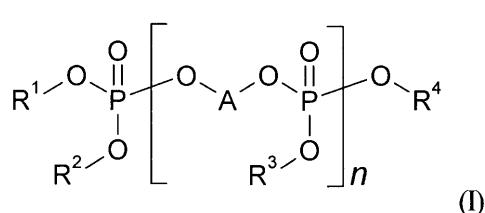
外部標準として85重量%リン酸を用い溶媒としてのCDCl₃中で得られた前記組成物の³¹P-NMRスペクトルにおいて、13～18ppmの範囲にある全共鳴シグナルの面積が、-30～200ppmの範囲における全共鳴シグナルの合計面積の5パーセント以下であることを特徴とする、組成物。

【請求項2】

少なくとも1種の式(I)のヒドロキシリ含有ポリ(アルキレンホスフェート)を含む、請求項1に記載の組成物。

【化5】

40



[式中、

nは、1～10の整数であり、

R¹、R²、R³、およびR⁴は、互いに独立して、エチル、n-プロピル、イソプロピ

50

ル、n-ブチルもしくはイソブチル、または式 - (CH₂R⁵ - CH₂R⁶ - O)_m - H
(式中、

mは、1~2の整数であり、ならびに

R⁵およびR⁶は、互いに独立して、水素またはメチルを表す)
の基を表すが、

ただし、基R¹、R²、R³、およびR⁴の一つまたは複数(ただし同時に全部という訳ではない)の基が、式 - (CH₂R⁵ - CH₂R⁶ - O)_m - Hの基を表し、

Aは、直鎖状のC₄~C₆-アルキレン基、または次式の基、

-CH₂R⁵ - CH₂R⁶ - (O - CH₂R⁷ - CH₂R⁸)_a -

(式中、

aは、0~2の整数であり、

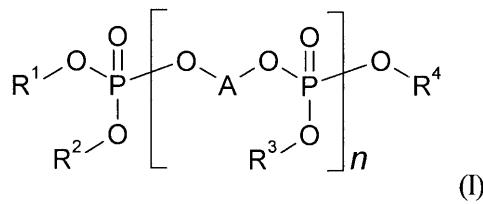
ならびに

R⁵、R⁶、R⁷、およびR⁸は、互いに独立して、水素またはメチルを表す)
を表す]

【請求項3】

少なくとも1種の式(I)のヒドロキシリ含有ポリ(アルキレンホスフェート)を含む、請求項1または2に記載の組成物。

【化6】



[式中、

nは、1~10の整数であり、

R¹、R²、R³、およびR⁴は、互いに独立して、エチル、n-プロピル、もしくはn-ブチル、または式 - (CH₂R⁵ - CH₂R⁶ - O)_m - H
(式中、

mは、1または2であり、ならびに

R⁵およびR⁶は、互いに独立して、水素またはメチルを表す)
の基を表すが、

ただし、基R¹、R²、R³、およびR⁴の一つまたは複数(ただし同時に全部という訳ではない)の基が、式 - (CH₂R⁵ - CH₂R⁶ - O)_m - Hの基を表し、

Aは、直鎖状のC₄-アルキレン基、または次式の基、

-CH₂R⁵ - CH₂R⁶ - (O - CH₂R⁷ - CH₂R⁸)_a - ,

(式中、

aは、0または1であり、

R⁵およびR⁶は、互いに独立して、水素またはメチルを表し、

ならびに

R⁷およびR⁸は、同一であって、水素を表す)

を表す]

【請求項4】

少なくとも1種の式(I)のヒドロキシリ含有ポリ(アルキレンホスフェート)を含む、請求項1~3のいずれか1項に記載の組成物。

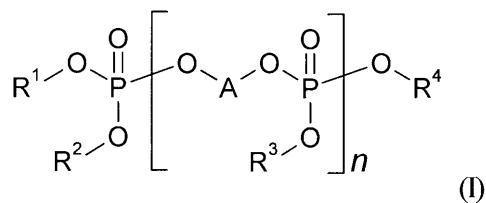
10

20

30

40

【化 7】



[式中、

10

R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は互いに独立して、エチル、または基 - CH_2 - CH_2 -

$- OH$ 、または基 - CH_2CH_3 - CH_2 - OH を表すが、

ただし、基 R¹、R²、R³、および R⁴ の一つまたは複数（ただし同時に全部という訳ではない）の基が、-CH₂-CH₂-OH または -CH₂CH₃-CH₂-OH を表し、

ならびに

A が、 $\text{基} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2 -$ を表す]

【請求項 5】

15~300、好ましくは30~250mg KOH/gのヒドロキシル価を有する、請求項1~4のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項 6】

10 MPa ~ 1000 MPa、好ましくは20 MPa ~ 1000 MPaの範囲の、23における粘度を有する、請求項1~5のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の組成物を製造するための方法であって、
a) 式 (V) の少なくとも 1 種のポリ (アルキレンクロロホスフェート) を、少なくとも
1 種の C₁ ~ C₈ - アルコールおよび水を含む混合物と反応させる工程、

【化 8】

$$\text{Cl} \begin{array}{c} \parallel \\ | \\ \text{P} \\ | \\ \text{Cl} \end{array} - \text{O} - \text{A} - \text{O} - \begin{array}{c} \parallel \\ | \\ \text{P} \\ | \\ \text{Cl} \end{array} - \text{Cl}$$

$\left[\quad \right]_n$

(V)

[式中、

n は、1 ~ 100 の整数であり、

Aは、直鎖状もしくは分岐状のC₄～C₂₀-アルキレン基またはC₃～C₆-シクロアルキレン基を表すか、または

A は、式 - CH₂ - CH = CH - CH₂ - の基、式 - CH₂ - C C - CH₂ - の基、式 - CHR⁵ - CHR⁶ - (O - CHR⁷ - CHR⁸)_a - の基、式 - CHR⁵ - CHR⁶ - S(O)_b - CHR⁷ - CHR⁸ - の基、または式 - (CHR⁵ - CHR⁶ - O)_c - R⁹ - (O - CHR⁷ - CHR⁸)_d - の基を表す、

(式中、

a は、0 ~ 5 の整数であり、

b は、0 ~ 2 の整数であり、

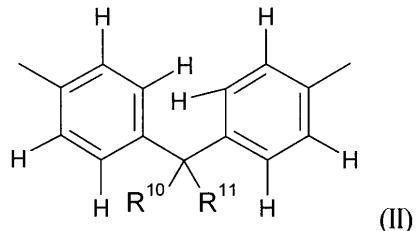
c および d は、互いに独立して、1 ~ 5 の整数であり、

40

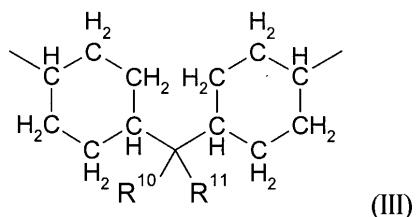
50

R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 は、互いに独立して、水素またはメチルを表し、
 R^9 は、基- $CH_2-CH=CH-CH_2-$ 、基- $CH_2-C(=C)-CH_2-$ 、1,2-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン基、
または式(I)の基、

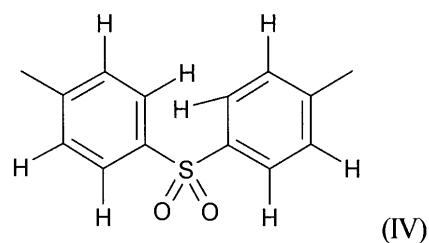
【化9】



または式(I)の基、
【化10】



または式(I)の基、
【化11】



または、式- $C(=O)-R^{1,2}-C(=O)-$ の基を表すが、
ここで、

$R^{1,0}$ および $R^{1,1}$ は、互いに独立して水素または $C_1 \sim C_4$ -アルキルを表すか、
または

$R^{1,0}$ および $R^{1,1}$ は、それらが結合されている炭素原子と組み合わさって、場合によつてはアルキル-置換された4~8個の炭素原子を有する炭素環式環を表し、

$R^{1,2}$ は、直鎖状もしくは分岐状の $C_2 \sim C_8$ -アルキレン基、 $C_3 \sim C_6$ -シクロアルキレン基、1,2-フェニレン基、1,3-フェニレン基、または1,4-フェニレン基を表す)]

ならびに

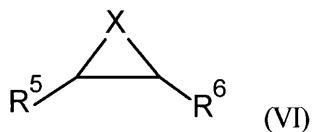
b) a)からの反応生成物を、式(VI)の少なくとも1種の化合物と反応させる工程、
[式中、

Xは、-O-または-O-C(=O)-O-を表し、ならびに

R^5 および R^6 は、互いに独立して、水素またはメチルを表す]
を含むことを特徴とする方法。

40

【化12】



【請求項8】

工程a)において用いられる混合物が、少なくとも1種のC₁～C₈-アルコール、ならびにC₁～C₈-アルコールと水を合わせたものを基準にして1mol%～75mol%の水を含むことを特徴とする、請求項7に記載の方法。 10

【請求項9】

工程a)において用いられる混合物が、エタノールおよび/またはn-ブタノール、ならびにエタノールおよび/またはn-ブタノールと水を合わせたものを基準にして、5mol%～40mol%の水を含むことを特徴とする、請求項7に記載の方法。

【請求項10】

合成物質および天然物質、特に合成ポリマー、変性されるかもしくは変性されていない天然ポリマー、木材ベースの材料、皮革、および紙のための難燃剤としての、請求項1～6のいずれか1項に記載の組成物の使用。 20

【請求項11】

請求項1～6のいずれか1項に記載の組成物および少なくとも1種の助剤/添加物質を含む、難燃性調製物。

【請求項12】

難燃剤として、請求項1～6のいずれか1項に記載の組成物、または請求項11に記載の難燃性調製物を含むことを特徴とする、難燃性ポリウレタン。 30

【請求項13】

前記ポリウレタンが、熱硬化性ポリウレタン、ポリウレタンフォーム、ポリウレタンエラストマー、熱可塑性ポリウレタン、ポリウレタンコーティング、ポリウレタンペイント、ポリウレタン接着剤、ポリウレタンバインダー、ポリウレタン繊維、またはそれらの混合物であることを特徴とする、請求項12に記載の難燃性ポリウレタン。

【請求項14】

難燃剤として、請求項1～6のいずれか1項に記載の組成物、または請求項11に記載の難燃性調製物を含むことを特徴とする、難燃性ポリウレタンフォーム。

【請求項15】

請求項12に記載の難燃性ポリウレタンを製造するための方法であって、請求項1～6のいずれか1項に記載の組成物の存在下、または請求項11に記載の難燃性調製物の存在下に、慣用される発泡剤、安定剤、活性化剤および/またはさらなる慣用される助剤/添加物質と共に、少なくとも1種の有機ポリイソシアネートを、少なくとも2個のイソシアネート反応性水素原子を含む少なくとも1種のポリオール成分と反応させることを含むことを特徴とする、方法。 40

【請求項16】

請求項12～14のいずれか1項に記載のポリウレタンを含むことを特徴とする、難燃性の成形物、ペイント、接着剤、コーティング、接着促進剤、および繊維。

【請求項17】

家具クッション、織物インサート、マットレス、自動車のシート、アームレスト、部品、シートおよびインストルメントパネルトリム、ケーブル外装、シール、コーティング、ペイント、接着剤、接着促進剤、および繊維を製造するための請求項12および14のいずれか1項に記載のポリウレタンの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

【0001】

本発明は、ヒドロキシル含有ポリ(アルキレンホスフェート)を含む組成物、それらを製造するための方法、およびポリウレタン中の難燃剤としてのそれらの使用に関する。

【背景技術】**【0002】**

ポリウレタンは、たとえば家具、マットレス、輸送、電気、建築、および工業用断熱など、多くの応用分野において採用されている。なかんずく、自動車、鉄道および航空機の内装材、さらには建築物の断熱などのための材料で必要とされる難燃性についての高い要求性能を達成するためには、ポリウレタン、特にポリウレタンフォームでは、一般的に、難燃剤を用いた処理が必要である。この目的的ためには、おびただしく多数の各種の難燃剤が既に公知であり、市販されている。しかしながら、それらの使用に関しては、かなりの技術的な問題点および/または毒性の心配が存在していることが多い。10

【0003】

たとえば固体の難燃剤、たとえばメラミン、ポリリン酸アンモニウム、または硫酸アンモニウムを使用しようとすると、沈降または凝集が計量上の問題を招き、そのためその発泡装置に対して技術的な変更、すなわち、コストがかかり、且つ不便な改修や手直しが必要となることが多い。

【0004】

確かに、一般的に使用されているリン酸クロロアルキルである、リン酸トリス(クロロエチル)、リン酸トリス(クロロイソプロピル)、およびリン酸トリス(ジクロロイソプロピル)は容易に計量することが可能な液体である。しかしながら、自動車の内装材のための連続気泡の軟質ポリウレタンフォームの系に対する、最近ますます強くなっている要求性能は、それらのフォームからの気体状の放出物(揮発性有機化合物、VOC)、特に凝縮可能な放出物(フォギング)が、低い限度を超えてはならないということである。上に挙げた液体は、それらが過度に揮発性であるために、それらの要求性能をもはや満たすことができない。20

【0005】

フォギングとは、自動車内装材から蒸発した揮発性成分が、ガラス窓、特にフロントガラスの上に凝縮する、望ましくない現象を指している。この現象は、DIN 75 20 1Bに従って定量化することが可能である。自動車産業界は、典型的には、DIN 75 20 1B法によって測定したフォギング凝縮物を1mg未満とするべきであると要求している。30

【0006】

さらには、生態毒性学的な面、さらには火災に伴って発生する煙の濃度および毒性に関する副次的作用の改善という理由からも、ハロゲン非含有(halogen-free)難燃剤が好ましい。ハロゲン非含有難燃剤はさらに、性能面の理由からも強い関心が寄せられている。たとえば、ハロゲン化難燃剤を使用した場合、ポリウレタンフォームのフレームラミネーションに使用するプラント機器に激しい腐食が観察される。これは、ハロゲン含有ポリウレタンフォームのフレームラミネーションの際に発生するハロゲン化水素酸の放出が原因である。40

【0007】

フレームラミネーションとは、織物とフォームとを一体化するためのプロセスであって、最初に火炎の手段によってフォームシートの片面を溶融させ、その後に織物ウェブに押しつけて一体化する。

【0008】

今日までに開示されている、ハロゲン非含有の液状難燃剤系、たとえばリン酸トリエチル、またはその他のリン酸アルキルもしくはリン酸アリール、たとえばリン酸ジフェニルクレジルは、低レベルのVOCまたは低レベルのフォギングという上述の要求に応えるには不十分であるか、または不十分な難燃性しか示さない。

【0009】

10

20

30

40

50

ヒドロキシル含有ポリ(アルキレンホスフェート)は、低フォギングに対する寄与という面では、解決を与える。それらの物質には、アルコール性のヒドロキシル基が含まれており、ポリウレタンフォームの製造の過程でそれが、採用されているポリイソシアネートと反応し、そのために、それらの難燃剤がポリマーマトリックスの中にしっかりと埋め込まれることになる。ヒドロキシル含有ポリ(アルキレンホスフェート)およびそれらを製造するための方法は、たとえば以下の特許からも従来技術である：(特許文献1)、(特許文献2)、(特許文献3)、(特許文献4)、または(特許文献5)。

【0010】

上に引用した従来技術に記載されているヒドロキシル含有ポリ(アルキレンホスフェート)には欠点がある。それらを製造するためには、リン含有の原料物質である五酸化リンを使用する必要がある。五酸化リンは腐食性が強く、極端に吸湿性のある固体であり、その取り扱いは困難かつ危険である。したがって、取り扱いがより容易な原料物質を用いてヒドロキシル含有ポリ(アルキレンホスフェート)を合成できれば望ましい。

10

【0011】

さらに、従来技術の製造方法では、不純な形態のヒドロキシル含有ポリ(アルキレンホスフェート)しか得られない。前記ポリ(アルキレンホスフェート)の製造法では、望ましくないリン含有化合物、特に、五員で環状のリン酸エステルが生成する。(非特許文献1)には、それら五員で環状のリン酸エステルの存在は、³¹P NMR分光法によって容易に検出することができるが、その理由は、それらの共鳴シグナルが17～18 ppmのケミカルシフトのところに現れ、そのため主反応生成物(ポリ(アルキレンホスフェート))のシグナルからは外れているからである。Weilによれば、それらの五員で環状のリン酸エステルが存在することによって、望ましくない加水分解の受けやすさや、酸の生成が起きる。さらには、そのような望ましくないリン含有化合物、特に五員で環状のリン酸エステルを高い含量で含むポリ(アルキレンホスフェート)は、より揮発性が高い成分も含んでおり、そのために、フォギング凝縮物の量も多くなる。

20

【0012】

リン含有のオリゴマー性縮合反応生成物を製造する際に、望ましくないリン含有副生物、特に五員で環状のリン酸エステルが生成する問題は、ずっと以前から知られており、それを解決するために、以下の特許に見られるように、おびただしい数の提案がなされてきた：(特許文献6)、(特許文献7)、(特許文献8)、(特許文献9)、および(特許文献10)。これら提案されたすべての解決法において、そのような不純物を回避したり、レベルを下げたりするには、たとえばそれらリン含有オリゴマー性縮合反応生成物の合成における下流側の精製工程の形のように、コストおよび複雑性が増大している。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】独国特許出願公開第A20 36 587号明細書

【特許文献2】独国特許出願公開第A20 36 595B1号明細書

40

【特許文献3】欧州特許出願公開第A0 658 561号明細書

【特許文献4】欧州特許出願公開第A0 658 580号明細書

【特許文献5】欧州特許出願公開第A0 771 810号明細書

【特許文献6】米国特許第3,891,727号明細書

【特許文献7】米国特許第3,959,415号明細書

【特許文献8】米国特許第3,959,414号明細書

【特許文献9】米国特許第4,012,463号明細書

【特許文献10】欧州特許出願公開第A0 448 159号明細書

【非特許文献】

【0014】

【非特許文献1】E.D.Weil, R.B.Fearing, F.Jaffee, J.F

50

i r e R e t a r d a n t C h e m . , 1 9 8 2 , 9 , 3 9

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

したがって、望ましくないリン含有副生物、特に五員で環状のリン酸エステルの含量が比較的に低いヒドロキシル含有ポリ(アルキレンホスフェート)への改良された合成経路があれば望ましい。本発明は、上に挙げた従来技術の欠点を克服するヒドロキシル含有ポリ(アルキレンホスフェート)を提供することをその目的として有している。

【課題を解決するための手段】

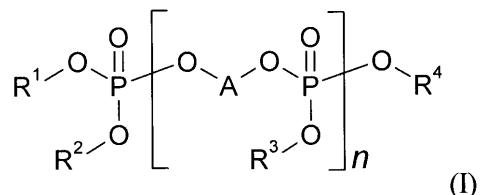
【0016】

驚くべきことには、新規な製造方法によって、望ましくないリン含有化合物の含量が低いヒドロキシル含有ポリ(アルキレンホスフェート)を含む組成物を製造することが可能となることが見いだされた。

【0017】

したがって、本発明は次式の少なくとも1種の式(I)のヒドロキシル含有ポリ(アルキレンホスフェート)含む組成物であつて：

【化1】



10

20

30

30

40

[式中、

nは、1～100の整数であり、

R¹、R²、R³、およびR⁴は、互いに独立して、C₁～C₈-アルキル基または式-(CH₂-CH₂-O)_m-H

(式中、

mは、1～5の整数であり、ならびに

R⁵およびR⁶は、互いに独立して、水素またはメチルを表す)

の基を表すが

ただし、基R¹、R²、R³、およびR⁴の一つまたは複数(ただし同時に全部という訳ではない)の基が、式-(CH₂-CH₂-O)_m-Hの基を表し、

Aは、直鎖状もしくは分岐状のC₄～C₂₀-アルキレン基またはC₃～C₆-シクロアルキレン基を表すか、または

Aは、式-CH₂-CH=CH-CH₂-の基、式-CH₂-C=C-CH₂-の基、式-CH₂-CHR⁵-CH₂-O-CH₂-CH₂-の基、式-CH₂-CHR⁵-CH₂-S(O)_b-CH₂-CH₂-CH₂-の基、または式-(CH₂-CH₂-O)_c-R⁹-O-CH₂-CH₂-CH₂-の基を表すが、

(式中、

aは、0～5の整数であり、

bは、0～2の整数であり、

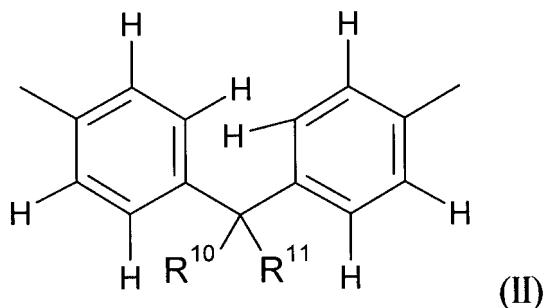
cおよびdは、互いに独立して、1～5の整数であり、

R⁵、R⁶、R⁷、およびR⁸は、互いに独立して、水素またはメチルを表し、

R⁹は、基-CH₂-CH=CH-CH₂-、基-CH₂-C=C-CH₂-、1,2-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン基、

または式(I I)の基、

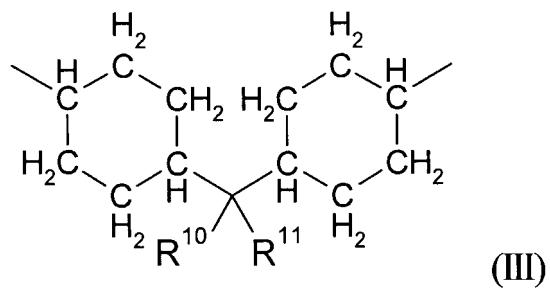
【化2】



10

または式(I II I)の基、

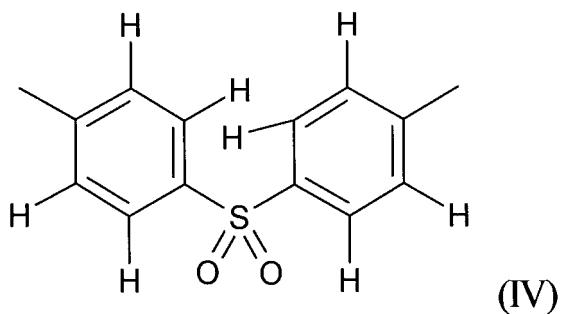
【化3】



20

または式(I V)の基、

【化4】



30

または、式-C(=O)-R¹-C(=O)-の基を表すが、
ここで、

R¹⁰およびR¹¹は、それぞれ互いに独立して水素またはC₁~C₄-アルキルを表すか、

または

R¹⁰およびR¹¹は、それらが結合されている炭素原子と組み合わさって、場合によつてはアルキル-置換された4~8個の炭素原子を有する炭素環式環を表し、

ならびに

R¹²は、直鎖状もしくは分岐状のC₂~C₈-アルキレン基、C₃~C₆-シクロアルキレン基、1,2-フェニレン基、1,3-フェニレン基、または1,4-フェニレン基を表す)]、

外部標準として85重量%リン酸を用い溶媒としてのCDCl₃中で得られたその組成物の³¹P-NMRスペクトルにおいて、13~18ppmの範囲にある全共鳴シグナルの面積が、-30~200ppmの範囲における全共鳴シグナルの合計面積の5パーセント以下であることを特徴とする組成物を提供する。

40

50

【0018】

式(I)において、基R¹、R²、R³、およびR⁴の一つまたは複数が、-(CH₅-CHR⁶-O)_m-Hを表すが、基R¹、R²、R³、およびR⁴の全部が同時に-(CH₅-CHR⁶-O)_m-Hを表すことはなく、それに対して、基R¹、R²、R³、およびR⁴の一つまたは複数が、C₁~C₈-アルキルを表す。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明の一つの好ましい実施態様においては、式(I)において、基R¹、R²、R³、およびR⁴の一つが-(CH₅-CHR⁶-O)_m-Hを表し、基R¹、R²、R³、およびR⁴の三つがC₁~C₈-アルキルを表している。 10

【0020】

本発明の一つの同様に好ましい実施態様においては、式(I)において、基R¹、R²、R³、およびR⁴の二つが-(CH₅-CHR⁶-O)_m-Hを表し、基R¹、R²、R³、およびR⁴の二つがC₁~C₈-アルキルを表している。

【0021】

本発明の一つの同様に好ましい実施態様においては、式(I)において、基R¹、R²、R³、およびR⁴の三つが-(CH₅-CHR⁶-O)_m-Hを表し、基R¹、R²、R³、およびR⁴の一つがC₁~C₈-アルキルを表している。R¹、R²、R³、およびR⁴の定義において示されるC₁~C₈-アルキル基は、好ましくは同一であって、特にエチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチルまたはイソブチルを表す。 20

【0022】

Aが、直鎖状のC₄~C₆-アルキレン基を表すことが好ましい。

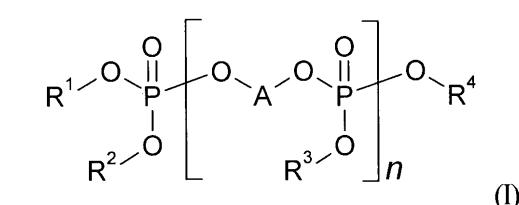
【0023】

Aが、式CH_{R⁵}-CHR⁶-(O-CHR⁷-CHR⁸)_a-の基(ここで、aは、0~2の数であり、R⁵、R⁶、R⁷、およびR⁸は、同一であって水素を表している)を表すことが、同様に好ましい。

【0024】

次式の少なくとも1種の式(I)のヒドロキシル含有ポリ(アルキレンホスフェート)を含む組成物が好ましい:

【化5】



[式中、

nは、1~10の整数であり、

R¹、R²、R³、およびR⁴は、互いに独立して、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチルもしくはイソブチル、または式-(CH₅-CHR⁶-O)_m-H(式中、

mは、1~2の整数であり、ならびに

R⁵およびR⁶は、互いに独立して、水素またはメチルを表す)の基を表すが、

ただし、基R¹、R²、R³、およびR⁴の一つまたは複数(ただし同時に全部という訳ではない)の基が、式-(CH₅-CHR⁶-O)_m-Hの基を表し、

Aは、直鎖状のC₄~C₆-アルキレン基、または次式の基、

-CHR⁵-CHR⁶-(O-CHR⁷-CHR⁸)_a-

40

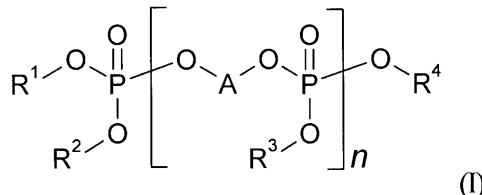
50

(式中、
aは、0～2の整数であり、
ならびに
R⁵、R⁶、R⁷、およびR⁸は、互いに独立して、水素またはメチルを表す)
を表す。]

【0025】

次式の少なくとも1種の式(I)のヒドロキシル含有ポリ(アルキレンホスフェート)を含む組成物が特に好ましい：

【化6】



[式中、
nは、1～10の整数であり、
R¹、R²、R³、およびR⁴は、互いに独立して、エチル、n-プロピル、もしくはn-ブチル、または式-(CH₅-CH₆-O)_m-H

(式中、
mは、1または2であり、ならびに
R⁵およびR⁶は、互いに独立して、水素またはメチルを表す)
の基を表すが、

ただし、基R¹、R²、R³、およびR⁴の一つまたは複数(ただし同時に全部という訳ではない)の基が、式-(CH₅-CH₆-O)_m-Hの基を表し、

Aは、直鎖状のC₄-アルキレン基、または次式の基
-CH₅-CH₆-(O-CH₇-CH₈)_a-、

(式中、
aは、0または1であり、
R⁵およびR⁶は、互いに独立して、水素またはメチルを表し、
ならびに
R⁷およびR⁸は、同一であって、水素を表す)を表す。]

【0026】

極めて特に好ましいのは、基R¹、R²、R³、およびR⁴が、エチルまたは基-CH₂-CH(CH₃)-OHまたは-CH(CH₃)-CH₂-OHを表すが、ここで、基R¹、R²、R³、およびR⁴の一つまたは複数(ただし同時に全部という訳ではない)の基が、-CH₂-CH(CH₃)-OHまたは-CH(CH₃)-CH₂-OHを表し、ならびにAが基-CH₂CH₂OCH₂CH₂-を表す、少なくとも式(I)のヒドロキシル含有ポリ(アルキレンホスフェート)を含む本発明による組成物である。

【0027】

本発明の一つの好ましい実施態様においては、その本発明による組成物が、少なくとも、繰り返し単位のnおよび/または添字a、b、c、d、mの数、したがってモル質量が相互に異なる別個の式(I)のヒドロキシル含有ポリ(アルキレンホスフェート)の混合物を含んでいる。本発明による組成物が、式(I)のヒドロキシル含有ポリ(アルキレンホスフェート)の異性体および/またはオリゴマー体の混合物を含んでいることが、特に好ましい。この場合においては、記載された数の手段によってそれらオリゴマー性混合物の特徴を区別することができる。

【0028】

本発明による組成物がハロゲン非含有であることが好ましい。「ハロゲン非含有(ha

10

20

30

40

50

logen-free)」という用語は、その組成物が、全組成物を基準にして、500 ppmを超える元素のフッ素、塩素、臭素および/またはヨウ素の含量をもたらすに十分な他の物質を含んでいないということを意味していると理解されたい。

【0029】

本発明による式(I)のヒドロキシル含有ポリ(アルキレンホスフェート)を含む組成物が加工温度で液体である物質であれば好ましい。この場合、加工温度とは、そのポリウレタンの原料物質がその製造装置の製造装置の計量および混合部位にフィードされる温度を意味していると理解されたい。一般的には、この場合、その成分の粘度およびその計量部位の設計に応じて、20~80の間の温度が選択される。

【0030】

本発明による組成物が、23で10mPa~10000mPaの間の粘度を有しているのが好ましい。その粘度は、たとえばAnton Paar GmbH製の「SM 3000」粘度計を使用して測定可能な、いわゆる動的粘度である。

【0031】

本発明による組成物のヒドロキシル価は、一般的には15~300mgKOH/g、好ましくは30~250mgKOH/gである。「ヒドロキシル価」とは、アセチル化において1gの物質に結合される酢酸の量に等価な水酸化カリウムの量(単位ミリグラム)を示している。ヒドロキシル価は、たとえばDIN 53240に記載されているような当業者には公知の方法で測定することができる。

【0032】

本発明による組成物のリン含量は、全組成物を基準にして、一般的には10~20重量%、好ましくは12~18重量%である。

【0033】

リン含量は、当業者には公知の方法により、たとえば重量分析的に求めることができる。この目的のためには、有機物質、本発明の場合においては本発明による組成物を、最初に「蒸解(digest)」する、すなわち、酸および場合によっては酸化剤、さらには熱および/または圧力を使用して、一般的には無機の断片、この場合は特に可溶性の無機リン酸塩/リン酸に分解する。次いでそのリン酸塩/リン酸を、たとえばヘプタモリブデン酸アンモニウム溶液を添加することによって、難溶性のモリブドリン酸アンモニウムとして沈殿させ、重量分析的に測定する。しかしながら、蒸解後の定量については、当業者ならば他の方法、たとえば比色法にも精通している。

【0034】

外部標準として85重量%リン酸を使用し、溶媒としてのCDCl₃中で測定した、本発明による組成物の³¹P NMRスペクトルにおいて、13~18ppmの範囲の全共鳴シグナルの下の面積が、-30~200ppmの範囲で測定した全共鳴シグナルの合計した面積の5パーセント以下、好ましくは3パーセント以下の量となる。

【0035】

このようにして求めた面積パーセントの値は、事実上モルパーセントに等しいとして扱ってよい。このことから、外部標準としての85重量%リン酸に対して13ppm~18ppmの範囲にあるケミカルシフトでの³¹P NMR共鳴シグナルを有するリン含有化合物から、本発明による組成物は、5mol%以下、好ましくは3mol%以下のリンを有しているということになるが、ここで、mol%で表されたその量は、その組成物の中に存在しているすべてのリン原子を合計したものに関連し、定量的な³¹P NMR分光法によって求めたものである。

【0036】

それらのリン含有化合物は特に、少なくとも一つの次式の構造を有する環状で五員のリン酸エステルである。

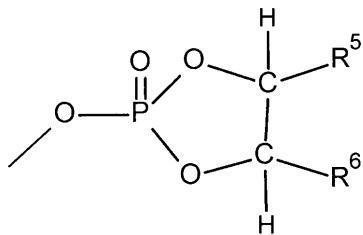
10

20

30

40

【化7】



[式中、R⁵およびR⁶は、互いに独立して、水素またはメチルを表す。]

10

【0037】

本発明の文脈においては、-30～200 ppmの範囲の全共鳴シグナルの下の面積は、定量的³¹P NMR分光法によって求めたものである。

【0038】

³¹P NMR分光法は当業者には公知である。本発明の場合において³¹P NMRスペクトルを得るために、最初に分析対象の本発明の組成物100mgを可能な限り正確に秤量し、5mlの重水素化クロロホルム(CDCl₃)の中に溶解させ、直径5mmのNMRサンプルチューブの中へ移した。本発明のNMRスペクトル分析は、Bruker DPX-400装置を使用して実施し、現在も実施している。そのスペクトルは、161.9MHz、遅延時間1秒、256スキャン+2ダミースキャン、パルス持続時間6.5μ秒、掃引幅81521.7Hzで得る。その共鳴シグナルのケミカルシフトは、外部標準としての85重量%リン酸に対するものとして記録した。

20

【0039】

定量的な評価をするために、それぞれの共鳴シグナルより下の面積を、-30～200ppmの表示限界内で手動で積分し、現在でも積分している。本発明においては、そのようにして求めた全部の面積の合計を正規化して100%とし、13～18ppmの範囲の共鳴シグナルの下の面積を、パーセントとして計算し、現在もそのようにしている。

【0040】

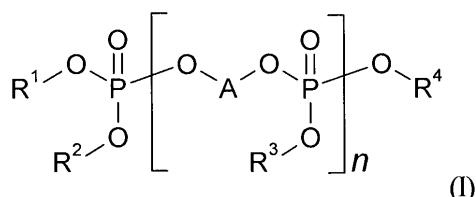
本発明はさらに、本発明による組成物を調製するための新規な方法にも関する。

30

【0041】

本発明は、次式の少なくとも1種の式(I)のヒドロキシリ含有ポリ(アルキレンホスフェート)を含む組成物を製造するための方法を提供し、

【化8】



(I)

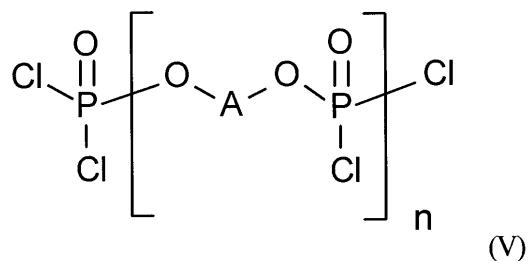
40

[式中、置換基R¹～R⁴および添字nは、式(I)における一般的および好ましい意味合いを有する]

その方法が、以下の工程を含むことを特徴とする：

a) 式(V)のポリ(アルキレンクロロホスフェート)を、

【化9】



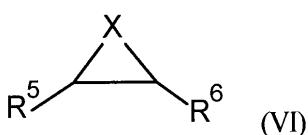
10

[式中、Aおよびnは、上に式(I)の定義において示した一般的および好ましい意味合いを有する]

少なくとも1種のC₁～C₈-アルコールおよび水を含む混合物と反応させる工程、ならびに

b) a)からの反応生成物を、式(VI)の少なくとも1種の化合物と反応させる工程。

【化10】



20

[式中、

Xは、-O-または-O-C(=O)-O-を表し、ならびに

R⁵およびR⁶は、上に式(I)の定義において示した一般的および好ましい意味合いを有する。]

【0042】

式(V)のポリ(アルキレンクロロホスフェート)は、オキシ塩化リンおよび式HO-A-OHのジオール(ここでAは、上に式(I)の定義において示した一般的および好ましい意味合いを有する)から製造するのが好ましい。これらの物質およびそれらを製造するための方法は、たとえば欧州特許出願公開第A2 687 534号明細書に開示されている。したがって本発明の製造方法は、液状であるために固体の五酸化リンよりは実質的に扱いやすいオキシ塩化リンから出発している。

30

【0043】

本発明における方法の工程a)で採用される混合物に、少なくとも1種のC₁～C₈-アルコールと、C₁～C₈-アルコールおよび水を合計したものを基準にして1mol%～75mol%の水とを含んでいるのが好ましい。その混合物が、C₁～C₈-アルコールおよび水を合計したものを基準にして5mol%～40mol%の水を含んでいることが、特に好ましい。

【0044】

本発明における方法では、C₁～C₈-アルコールと水との混合物を、C₁～C₈-アルコールと水のモル数を合計したものが、式(V)のポリ(アルキレンクロロホスフェート)の中に存在している塩素原子のモル数に少なくとも等しくなるような量で用いる。式(V)のポリ(アルキレンクロロホスフェート)の中に存在している塩素原子に対して、C₁～C₈-アルコールと水との混合物を過剰に用いるのが好ましい。C₁～C₈-アルコールと水のモル数を合計したものが、式(V)のポリ(アルキレンクロロホスフェート)の中に存在している塩素原子のモル数の2～10倍であることが特に好ましい。

40

【0045】

好適なC₁～C₈-アルコールは、具体的には、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、および/またはイソブタノールである。特に好ましいのは、エタノール、n-ブタノール、またはそれらの混合物である。

50

【0046】

工程a)からの反応生成物は、一般的には単離するか、または中間体を単離することなく化合物(VI)と反応させる。使用される化合物(VI)の量は、工程a)において用いられた水の量によって決まる。その方法では、一般的には1molの水あたり0.1~1.0molの化合物(VI)を用い、好ましくは1molの水あたり0.5~5molの化合物(VI)を用い、特に好ましくは1molの水あたり0.9~2.5molの化合物(VI)を用いる。

【0047】

本発明における方法の工程b)において用いられる式(VI)の化合物は、好ましくはアルキレンオキシド、たとえばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、もしくはグリシドールであるか、またはアルキレンカーボネート、たとえばエチレンカーボネートもしくはプロピレンカーボネートである。式(VI)の化合物が、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、またはその2種の化合物の混合物であれば特に好ましい。

10

【0048】

本発明における方法の工程a)は、一般的には、-20~-+100の範囲の温度で実施される。本発明における方法の工程a)は、好ましくは-10~-+80の範囲の温度、特に好ましくは0~-+50の範囲の温度で実施される。

【0049】

本発明における方法の工程a)は、一般的には1mbar~3000mbar、好ましくは5mbar~2500mbar、特に好ましくは10mbar~2000mbarの範囲の圧力で実施される。

20

【0050】

工程a)における反応は、一般的には、反応に関わる物質を相互に、連続的またはバッチ的に接触させ、加熱するかまたは反応熱を除去することによりその反応温度を所望の範囲に維持しながら実施する。反応中または反応終了後に、その反応において生成する塩化水素をその反応混合物から、自体公知の方法、たとえば蒸発法によって除去するのが好ましい。

【0051】

本発明のまた別ではあるが、同様に好ましい実施態様においては、塩基によってその塩化水素を中和する。その反応混合物に、その塩基を、反応開始時から添加してもよいし、あるいはその反応が事実上完結してから添加してもよい。次いでその反応混合物から、塩基と塩化水素とから形成される反応生成物を、公知の方法、たとえば濾過または水抽出によって除去する。本発明における方法に好適な塩基としては、以下のものが挙げられる：無機塩基、たとえば金属水酸化物、酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩など、または有機塩基、たとえばトリアルキルアミン、ピリジン、アミジン、グアニジンなど。

30

【0052】

その反応混合物の中に過剰のC₁~C₈-アルコールおよび/または水があれば、公知の方法、好ましくは蒸留法によって除去してから、工程b)を実施するのがよい。

【0053】

本発明における方法の工程b)は、一般的には、0~-+180の範囲の温度で実施される。本発明における方法の工程b)は、好ましくは10~-+160の範囲の温度、特に好ましくは20~-+140の範囲の温度で実施される。

40

【0054】

本発明における方法の工程b)は、一般的には100mbar~6000mbar、好ましくは500mbar~6000mbar、特に好ましくは950mbar~6000mbarの範囲の圧力で実施される。

【0055】

工程b)における反応は、一般的には、工程a)で得られた中間反応生成物に熱を加えて反応温度にまで加熱し、次いで式(VI)の化合物を連続的または断続的に添加するこ

50

とによって実施される。所望の転化率が達成されたら、すべての過剰の式(ⅤⅠ)の化合物およびすべてのその他の揮発性物質を、公知の方法、好ましくは蒸留法によって除去する。その後に、さらなる精製操作たとえば、清澄化、脱色、濾過などを実施してもよい。

【0056】

本発明の一つの好ましい実施態様においては、本発明による組成物には、式(Ⅰ)のヒドロキシル含有ポリ(アルキレンホスフェート)の各種の異性体および/またはオリゴマーハイドロキシル含有ポリ(アルキレンクロロホスフェート)の混合物を使用することによって、(たとえば鎖長nの手段によって特徴づけられる)異なる鎖長nの分子からなるオリゴマー混合物を製造することができる。10

【0057】

本発明はさらに、合成および天然の物質、たとえば合成ポリマー、変性されるかもしくは変性されていない天然ポリマー、木材ベースの材料、皮革、および紙などのための難燃剤としての、本発明による組成物の使用もまた提供する。前記組成物は、反応性の樹脂、たとえばポリウレタンおよびエポキシ樹脂には、それらが反応性の性質を有しているために、特に好適である。

【0058】

難燃剤として使用する際に、本発明による組成物には、さらなる難燃剤、助剤/添加物質が含まれていてもよい。20

【0059】

本発明はさらに、本発明による組成物、および1種または複数の助剤/添加物質B)を含む、難燃性調製物も提供する。

【0060】

好適な助剤/添加物質B)の例としては以下のものが挙げられる:溶媒、たとえば水または、脂肪族もしくは芳香族のジ-もしくはトリカルボン酸のアルキルエステル、抗酸化剤および安定剤、たとえば立体障害トリアルキルフェノール、3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸のアルキルエステル、ベンゾフラン-2-オン、二級芳香族アミン、ホスファイト、フェノチアジンまたはトコフェロール、着色剤、たとえば酸化鉄顔料またはカーボンブラック、さらには、本発明による式(Ⅰ)のポリ(アルキレンホスフェート)とは別な難燃剤。30

【0061】

その難燃性調製物には、以下のものが含まれているのが好ましい:

10~90重量%の本発明による組成物、

10~90重量%の少なくとも1種の助剤/添加物質B)

(ここで、それらの成分の量は、それらの成分を合計したものが100重量%となるように、所定の範囲の中で選択しなければならない。)

【0062】

好ましい実施態様においては、本発明による難燃剤調製物には助剤/添加物質B)として、以下の群からの少なくとも1種の難燃剤が含まれる:リン酸トリエチル、リン酸トリフェニル、リン酸ジフェニルクレジル、リン酸トリクレジル、イソプロピル化もしくはブチル化リン酸アリール、ビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)、レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)、ネオペンチルグリコールビス(ジフェニルホスフェート)、リン酸トリス(クロロイソプロピル)、リン酸トリス(ジクロロプロピル)、メタンホスホン酸ジメチル、エタンホスホン酸ジエチル、プロパンホスホン酸ジメチル、ジエチルホスフィン酸誘導体および塩、その他のオリゴマーハイドロキシル含有リノン化合物、5,5-ジメチル-1,3,2-ジオキサホスホリナン2-オキシド誘導体、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン10-オキシド(DOPO)およびその誘導体、リン酸アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム、リン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、メラミン、メラミン4050

シアヌレート、テトラブロモ安息香酸のアルキルエステル、テトラブロモ無水フタル酸から製造された臭素含有ジオール、臭素含有ポリオール、臭素含有ジフェニルエーテル、水酸化アルミニウム、ベーマイト、水酸化マグネシウム、発泡性グラファイト、粘土鉱物。

【0063】

本発明はさらに、難燃剤として、本発明の組成物または本発明の難燃性調製物を含む難燃性ポリウレタンも提供する。

【0064】

本発明による難燃性ポリウレタンは、慣用される発泡剤、安定剤、活性化剤および／またはさらなる慣用される助剤／添加物質と共に、本発明による組成物の存在下に、有機ポリイソシアネートを、少なくとも2個のイソシアネート反応性水素原子を有する化合物と反応させることによって得ることが可能である。そのようにして製造されるポリウレタンは、本発明による組成物を、その元のままの形か、またはその誘導体の形で含んでいてよい。それらの誘導体は、ポリウレタンの原料物質、特にポリイソシアネートを、本発明による組成物の中には存在するヒドロキシル含有ポリ（アルキレンホスフェート）のヒドロキシル基と反応させることによって形成される。

10

【0065】

本発明による組成物では、100重量部のポリオール成分を基準にして、一般的には0.5～30重量部、好ましくは3～25重量部の量で使用される。

【0066】

ポリウレタンは、イソシアネートをベースとするポリマーであって、主としてウレタンおよび／またはイソシアヌレートおよび／またはアロファネートおよび／またはウレトジョンおよび／またはウレアおよび／またはカルボジイミド基を含んでいる。イソシアネートをベースとするポリマーの製造はそれ自体公知であって、たとえば以下の特許に記載されている：独国特許出願公開第A16 94 142号明細書（＝英國特許第1 211 405号明細書）、独国特許出願公開第A16 94 215号明細書（＝米国特許第3,580,890号明細書）、および独国特許出願公開第A17 20 768号明細書（＝米国特許第3,620,986号明細書）。

20

【0067】

本発明におけるポリウレタンは、熱硬化性ポリウレタン、ポリウレタンフォーム、ポリウレタンエラストマー、熱可塑性ポリウレタン、ポリウレタンコーティングおよびペイント、ポリウレタン接着剤およびバインダーまたはポリウレタン繊維である。

30

【0068】

本発明の好ましい実施態様においては、本発明におけるポリウレタンがポリウレタンフォームである。

【0069】

ポリウレタンフォームは、大きく分けて、軟質フォームと硬質フォームに分類される。軟質フォームと硬質フォームは、一般的には、ほぼ同じ密度と組成を示すことができるが、軟質ポリウレタンフォームは、極めて低い架橋度を示し、圧縮応力による変形に対する抵抗性が極めて低い。それとは対照的に、硬質ポリウレタンフォームの構造は、高度に架橋された単位からなり、圧縮応力下における硬質ポリウレタンフォームの変形抵抗性は極めて高い。典型的な硬質ポリウレタンフォームは独立気泡であり、極めて低い熱伝導率を示す。ポリオールをイソシアネートと反応させることによってポリウレタンを製造する際に、それによって得られるフォームの構造およびフォームの性能に影響する主たる因子は、そのポリオールの構造およびモル質量、ならびにそのポリオールの中に存在するヒドロキシル基の反応性および数（官能価数）である。硬質フォームおよび軟質フォーム、それらを製造するために使用可能な出発物質、さらにはそれらを製造するための方法についてのさらなる詳細は、次の文献に見出すことができる：Norbert Adam, Geza Avar, Herbert Blanckenheim, Wolfgang Friedrichs, Manfred Giersig, Eckehard Weigand, Michael Halfmann, Friedrich-Wilhelm Witt

40

50

becker, Donald - Richard Larimer, Udo Maier, Sven Meyer-Ahrens, Karl-Ludwig Noble and Hans-Georg Wussow:『Polyurethanes』, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Release 2005, Electronic Release, 7th ed., chap. 7 (「Foams」), Wiley-VCH, Weinheim 2005。

【0070】

本発明のポリウレタンフォームは、好ましくは10～130kg/m³のエンベロープ密度を有している。それが15～40kg/m³のエンベロープ密度を有していれば、より好ましい。10

【0071】

本発明のイソシアネートベースのPUフォームは一般的に、以下の出発物質を使用して製造される。

【0072】

1. 有機ポリイソシアネート成分(i) :

一連の脂肪族、脂環族、芳香脂肪族、芳香族および複素環式ポリイソシアネートからのもの(たとえば独国特許出願公開第A27 32 292号明細書参照)、たとえば式Q(NCO)_nのものであって、ここでnは、2～4、好ましくは2～3であり、Qは、2～18個、好ましくは6～10個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、4～15個、好ましくは5～10個の炭素原子を有する脂環族炭化水素基、6～15個、好ましくは6～13個の炭素原子を有する芳香族炭化水素基、または8～15個、好ましくは8～13個の炭素原子を有する芳香脂肪族炭化水素基である。一般的には、2,4-および/もしくは2,6-トリレンジイソシアネートならびに/または4,4'-および/もしくは2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートから誘導される、工業的に容易に得ることが可能なポリイソシアネートが特に好ましい。20

【0073】

2. ポリオール成分(ii) :

少なくとも2個のイソシアネート反応性水素原子を含み、400～8000g/molの分子量を有するもの。これは、アミノ-、チオ-、またはカルボキシル含有化合物だけではなく、好ましくはヒドロキシル含有化合物(ポリオール)、特に2～8個のヒドロキシル基を有するポリオールを意味していると理解されたい。そのポリウレタンフォームを軟質フォームとしたいのならば、2000～8000g/molのモル質量と、1分子あたり2～6個のヒドロキシル基を有するポリオールを使用するのが好ましい。それとは対照的に、硬質フォームを製造したいのなら、400～1000g/molのモル質量と、1分子あたり2～8個のヒドロキシル基を有する、高度に分岐したポリオールを使用するのが好ましい。前記ポリオールは、均質なポリウレタンおよび発泡ポリウレタンを製造するためのそれ自体公知のタイプの、特には、ポリエーテルおよびポリエステル、さらにはポリカーボネートおよびポリエステルアミドのタイプであり、たとえば以下の特許に記載されている：独国特許出願公開第A28 32 253号明細書(=米国特許第4,263,408号明細書)および欧州特許出願公開第1 555 275 A2号明細書(=米国特許第2005159500号明細書)。本発明の目的には、2個以上のヒドロキシル基を有するポリエステルおよびポリエーテルが好ましい。3040

【0074】

3. 場合によっては鎖延長剤および/または架橋剤：

これらは、2個以上のイソシアネート反応性水素原子および32～399g/molの分子量を有する化合物である。これには、ヒドロキシル-および/またはアミノ-および/またはチオ-および/またはカルボキシル含有化合物、好ましくはヒドロキシル-および/またはアミノ含有化合物が含まれているものと理解されたい。これらの化合物は、一般的に2～8個、好ましくは2～4個のイソシアネート反応性の水素原子を有している50

。それらの例もまた同様に、独国特許出願公開第A28 32 253号明細書(=米国特許第4,263,408号明細書)に記載されている。

【0075】

4. 発泡剤としての水および/または揮発性物質:

たとえば、n-ペンタン、i-ペンタン、シクロヘキサン、ハロゲン含有アルカンたとえばトリクロロメタン、塩化メチレン、またはクロロフルオロアルカン、ガスたとえば、CO₂など。2種以上の発泡剤の混合物を使用してもよい。

【0076】

5. 任意成分としての助剤および添加剤:

たとえば、それ自体公知のタイプの触媒、界面活性剤添加物質、たとえば乳化剤およびフォーム安定化剤、反応抑制剤、たとえば酸性物質、たとえば塩酸または有機アシルハロゲン化物、さらにはそれ自体公知のタイプの気泡調節剤、たとえばパラフィンまたは脂肪族アルコールおよびジメチルポリシロキサン、さらには顔料または染料、およびさらなる難燃剤、さらには、耐老化性および耐候性のための安定剤、スコーチ禁止剤、可塑剤、静真菌および静菌物質、さらには充填剤、たとえば硫酸バリウム、珪藻土、カーボンブラック、または白亜(独国特許出願公開第A27 32 292号明細書=米国特許第4,248,930号明細書)。スコーチ禁止剤としては、具体的には、立体障害トリアルキルフェノール、3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオン酸のアルキルエステル、ベンゾフラン-2-オン、二級芳香族アミン、ホスファイト、フェノチアジン、またはトコフェロールを存在させてもよい。これらの助剤および添加剤の使用および性能の詳細については、Kunststoff-Handbuch, volume VII, Carl Hanser Verlag, Munich, 1993, p. 104~123に記載がある。

【0077】

さらなる難燃剤としては、以下のものからの1種または複数の化合物を、場合によっては本発明のポリウレタンフォームの中で本発明の組成物に加えてもよい:

a) 有機リン化合物、たとえばリン酸トリエチル、脂肪族ビスリン酸エステル、メタンホスホン酸ジメチル、エタンホスホン酸ジエチル、プロパンホスホン酸ジメチル、オリゴマー性リン酸エステルまたはホスホン酸エステル、ヒドロキシル含有リン化合物、5,5-ジメチル-1,3,2-ジオキサホスホリナン2-オキシド誘導体、6H-ジベンズ[c,e][1,2]オキサホスホリン6-オキシド誘導体、たとえばN¹,N²-ビス(6-オキシド-6H-ジベンズ[c,e][1,2]オキソホスホリン-6-イル)-1,2-エタンジアミン、

b) 塩のタイプのリン化合物、たとえばリン酸アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム、リン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラミン金属、ジアルキルホスフィン酸の金属塩、アルカンホスホン酸の金属塩、

c) 窒素化合物、たとえばメラミンおよびメラミンシアヌレート、ならびに

d) 無機難燃剤、たとえば水酸化アルミニウム、ベーマイト、水酸化マグネシウム、発泡性グラファイト、粘土鉱物。

【0078】

このようにして本発明のポリウレタンフォームは、従来技術から容易に誘導される適切な方法で、出発物質、特にポリオール成分(iii)を選択することによって、硬質フォームまたは軟質フォームとして製造することができる。

【0079】

本発明によって得ることが可能なポリウレタンは、好ましくは、家具のクッション、織物インサート、マットレス、自動車のシート、アームレスト、部品、シートおよびインストルメントパネルトリム、ケーブル外装、シール、コーティング、ペイント、接着剤、接着促進剤、および繊維に採用される。

【0080】

本発明によるポリウレタンを製造するための使用される本発明による組成物は、五員で

10

20

30

40

50

環状のリン酸エステルの含量が低い。したがって、前記組成物は、低い酸の生成傾向および低い揮発性を示す。

【0081】

本発明による組成物は液状であり、そのため計量添加が容易である。前記組成物は、ポリウレタンを製造するために使用される他の出発物質（有機イソシアネート成分（i））と反応するので、ポリマーマトリックスの中にしっかりと一体化される。ヒドロキシル含有ポリ（アルキレンホスフェート）を用いて製造したフォームは、難燃性の要求に応えるだけではなく、特に低いフォギング値も示す。

【0082】

以下の実施例で、より詳しく本発明を説明するが、本発明を限定することを意図したものではない。

【実施例】

【0083】

以下において示す「部」は重量部である。

【0084】

合成例S1：

式（V）のポリ（アルキレンクロロホスフェート）の合成（ここで、Aは、基-CH₂CH₂OCH₂CH₂-を表す）（欧洲特許出願公開第2 687 534 A1号明細書の実施例S4による）

攪拌機、温度計、滴下ロート、還流冷却器および真空手段を備えた反応器の中の306.7部のオキシ塩化リンに、10～20、500～700mbarで、118.7部のジエチレングリコールを滴下により添加した。滴下による添加が完了したら、その圧力をさらに下げて最終圧力の5～15mbarとし、温度を上げて20～30とした。37.4重量%の塩素を含む、実質的に無色な液状の残渣が残った。

【0085】

合成例S2～S4：

式（I）のヒドロキシル含有ポリ（アルキレンホスフェート）を含む本発明の組成物の合成（ここで、基R¹、R²、R³、およびR⁴は、エチルまたは基-CH₂-CH₂OHまたはCH₂CH₃-CH₂-OHのいずれかを表すが、ここで基R¹、R²、R³、およびR⁴の一つまたは複数は、-CH₂-CH₂CH₃-OHまたは-CH₂CH₃-CH₂-OHを表し、Aは、それぞれの場合において、基-CH₂CH₂OCH₂CH₂-を表す）。

攪拌機、温度計、滴下ロート、還流冷却器、および真空手段を備えた反応器の中に、表1に示した量のエタノールおよび水を、15で攪拌しながら、表に示した量の実施例S1からのポリ（アルキレンクロロホスフェート）と混合した。その反応混合物をさらに4時間攪拌してから、蒸留により揮発性の成分を除去した。そこで残った残渣を、表に示した量のプロピレンオキシドと70で反応させた。最後に、揮発性の成分も同様に蒸留により完全に除去した。無色で液体の形状の反応生成物の残分が残った。分析結果も表1に同様に示す。

【0086】

10

20

30

40

【表1】

表1：合成例S2～S4を製造するために用いた原料物質（重量部）および反応生成物の性質

	単位	合成例		
		S2	S3	S4
例S1からのポリ（アルキレン クロロホスフェート）	重量部	100.7	203.8	100.1
エタノール	重量部	163.8	326.8	163.5
水	重量部	6.67	28.78	31.15
水／（水+エタノール）	mol/mol·100%	9%	18%	33%
プロピレンオキシド	重量部	39.5	148.6	116.7
酸価	mg KOH/g	0.22	0.31	0.05
ヒドロキシル価	mg KOH/g	86	122	166
粘度	mPas, 23°C	134	273	786
³¹ P NMRスペクトルにお ける13～18 ppmの間の シグナルの積分値	面積%	1.7%	2.1%	4.1%

【0087】

合成例S5～S7：

五酸化リンをベースとするヒドロキシル含有ポリ（アルキレンホスフェート）の合成（欧州特許出願公開第0 771 810 A1号明細書による）（本発明では無い）

攪拌機、温度計、粉体ロート、還流冷却器、および真空手段を備えた反応器に、表2に示した量のエタノールを最初に仕込んだ。表に示した量の五酸化リンを、温度が40°を超えないようにして、少しづつ添加した。その添加が完了したら、その混合物を加熱して80°とし、その温度で6時間保持した。次いでその混合物を冷却して60°とし、粉体ロートを滴下ロートに取り替え、それから表に示した量のプロピレンオキシドを滴下により添加した。この添加をしながら、その反応温度を徐々に上げて、60°から100°にした。滴下による添加が完了したら、その混合物を100°で1時間保持した。最後に、揮発性の成分を蒸留により完全に除去した。褐色で液体の残渣が残った。

【0088】

10

20

30

40

【表2】

表2：本発明では無い合成例S5～S7を製造するために用いた原料物質（重量部）および反応生成物の性質

	単位	例		
		S5	S6	S7
五酸化リン	重量部	283.9	42.58	42.58
エタノール	重量部	184.3	27.64	23.04
プロピレンオキシド	重量部	645.0	112.6	132.2
酸価	mg KOH/g	0.16	4.75	0.24
ヒドロキシル価	mg KOH/g	165	155	77
³¹ P NMRスペクトルにおける13～18 ppmの間のシグナルの積分値	面積%	16.4%	22.2%	35.1%

10

20

【0089】

軟質ポリウレタンフォームの製造

【0090】

【表3】

表3：本発明の軟質ポリウレタンフォーム（実施例B 1～B 3）および本発明では無い軟質ポリウレタンフォーム（比較例V 1～V 4）を製造するために用いた原料物質

成分	機能	内容
A	ポリオール	Arcol [®] 1105 (Bayer MaterialScience), OHN 56 mg KOH/g のポリエーテルポリオール
B	発泡剤	水
C	触媒	Addocat 108 [®] (Rhein Chemie), ビス（2-ジメチルアミノエチル）エーテルのジプロピレングリコール中 70 %溶液
D	触媒	Addocat [®] SO (Rhein Chemie), 2-エチルヘキサン酸スズ (I I)
E	安定剤	Tegostab [®] B 8232 (Degussa), シリコーン安定剤
F1	難燃剤	トリス（2, 3-ジクロロイソプロピル）ホスフェート, TDCP
F2	難燃剤	Disflamoll [®] DPK (LANXESS Deutschland GmbH), リン酸ジフェニルクレジル
F3	難燃剤	合成例S 5からの反応生成物（本発明では無い）
F4	難燃剤	合成例S 2からの反応生成物（本発明）
F5	難燃剤	合成例S 3からの反応生成物（本発明）
F6	難燃剤	合成例S 4からの反応生成物（本発明）
G	ジイソシアネート	Desmodur [®] T 80 (Bayer MaterialScience), トリレンジイソシアネート、異性体混合物

【0091】

軟質ポリウレタンフォームの製造

軟質ポリウレタンフォームを製造するための原料物質を表3に示す。表4にタイプおよび量を示した成分を、ジイソシアネート（成分G）は除いて、攪拌して、均質な混合物を得た。次いで、ジイソシアネート（成分G）を添加し、短時間強力に攪拌した。すべての配合物において、インデックス（イソシアネート対ヒドロキシル基の量比）が等しく108に維持されるように、難燃剤のヒドロキシル価の関数としてジイソシアネートの量を増やした。15～20秒のクリームタイムおよび140～180秒のフルライズタイムの後に、33 kg / m³のエンベロープ密度を有する軟質ポリウレタンフォームが得られた。すべての実験において、均質で微細なセルのフォームが得られた。

【0092】

難燃性の測定

軟質ポリウレタンフォームは、Federal Motor Vehicle Safety Standards FMVSS-302の規格に従って試験をし、その燃焼等級に従って、SE（自己消火性）、SE/NBR（自己消火性/燃焼速度なし）、SE/

10

20

30

40

50

B R (自己消火性 / 燃焼速度あり)、B R (燃焼速度あり)、およびR B (急速燃焼)に分類した。それぞれの実施例について、燃焼試験を5回実施した。一連の5回の試験内の最悪の結果を表4に示す。

【0093】

フォギングの測定

軟質ポリウレタンフォームのフォギング挙動は、D I N 75201 B に従って分析した。100で16時間保存した後で測定した凝縮物の量を表4に示す。

【0094】

軟質ポリウレタンフォームの試験結果

【0095】

【表4】

表4：本発明実施例B1～B3および本発明では無い比較例V1～V4についての、軟質ポリウレタンフォームの組成（重量部）および試験結果

例	V1	V2	C3	C4	B1	B2	B3
A	100	100	100	100	100	100	100
B	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
C	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
D	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
E	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
F1		6					
F2			6				
F3				6			
F4					6		
F5						6	
F6							6
G	40.9	40.9	40.9	42.6	41.8	42.1	42.6
MVSS等級	RB	SE	BR	SE	SE	SE	SE
フォギング凝縮物 [mg]	0.12	0.79	0.72	1.74	0.36	0.27	0.25
DIN 75201 Bによる							

【0096】

軟質ポリウレタンフォーム試験結果の評価

難燃剤が存在しない場合(比較例V1)においては、その軟質ポリウレタンフォームは、急速に燃焼するものの(MVSS燃焼性等級:R B)、極めて低いフォギング値を示している。リン酸トリス(ジクロロイソプロピル)を含むフォーム(比較例V2)は、実質

10

20

30

40

50

的に難燃性添加剤のフォギングへの寄与を示すが、繰り返し燃焼性試験のすべてにおいて、最良のM V S S燃焼性等級：S E（自己消火性）を達成している。しかしながら、リン酸トリス（ジクロロイソプロピル）は、それ自体で、先に述べたハロゲン含有難燃剤の欠点を有している。ハロゲン非含有の難燃剤であるリン酸ジフェニルクレジルを使用すると（比較例V 3）、この問題は回避され、低いフォギング値も達成されるが、M V S S燃焼性等級の難燃性がB Rであって、不十分である。比較例V 4で採用された難燃剤は、極めて良好な難燃性（M V S S燃焼性等級：S E、すなわち自己消火性）を示すが、環状リン酸エステルに起因する比較的に高いフォギング値を示す。

【0097】

実施例B 1～B 3は、本発明による軟質ポリウレタンフォームが、繰り返し燃焼性試験のすべてにおいて最良の難燃性等級であるS E（自己消火性）を達成し、かつ最も低いフォギング値を有していることを示している。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 G 18/64	(2006.01)	C 0 8 G 18/64
C 0 9 D 5/18	(2006.01)	C 0 9 D 5/18
C 0 9 D 7/12	(2006.01)	C 0 9 D 7/12
C 0 9 D 175/04	(2006.01)	C 0 9 D 175/04
C 0 9 J 175/04	(2006.01)	C 0 9 J 175/04
C 0 9 J 11/06	(2006.01)	C 0 9 J 11/06
C 0 9 K 21/14	(2006.01)	C 0 9 K 21/14
C 0 8 G 101/00	(2006.01)	C 0 8 G 101:00

(72)発明者 ハイコ・テッペ

ドイツ・41539・ドルマーゲン・ミュンターシュトラーセ・5

(72)発明者 ミヒヤエル・ヴィットパール

ドイツ・41334・ネットタール・アム・ヘーグバウム・6

F ターム(参考) 4H028 AA35 AA46 BA06

4J002 AA00X AB00X AB01X AH00X CK02X CQ01W EW046 FD136 FD13W GC00
 GH01 GJ01 GJ02 GK01 GN00
 4J034 BA03 BA08 CA03 CA04 CA14 CA15 CA16 CC29 CD03 CD07
 DA01 DB04 DB07 DD05 DF01 DF02 DG00 DG03 DG04 DL00
 HA01 HA07 HC12 HC61 HC64 HC67 HC71 KA01 KB02 KB05
 KC17 KD02 KD03 KD12 KE02 MA02 MA16 MA24 NA01 NA02 NA03
 NA08 QA02 QA03 QA05 QB01 QB15 QB16 QC01 RA03 RA07
 RA08 RA09 RA12 RA17
 4J038 DG001 JC24 NA15
 4J040 EF001 HD24 KA36

【外國語明細書】

2016166327000001.pdf