

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4282776号
(P4282776)

(45) 発行日 平成21年6月24日(2009.6.24)

(24) 登録日 平成21年3月27日(2009.3.27)

(51) Int.Cl.

F I

C O 1 B 25/06 (2006.01)

C O 1 B 25/06

C O 1 B 25/08 (2006.01)

C O 1 B 25/08

A

A O 1 M 17/00 (2006.01)

C O 1 B 25/08

E

A O 1 N 25/18 (2006.01)

A O 1 M 17/00

Q

B O 1 J 19/14 (2006.01)

A O 1 N 25/18

1 O 1

請求項の数 13 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-146153
 (22) 出願日 平成8年6月7日(1996.6.7)
 (65) 公開番号 特開平9-165209
 (43) 公開日 平成9年6月24日(1997.6.24)
 審査請求日 平成15年5月19日(2003.5.19)
 (31) 優先権主張番号 9511495:5
 (32) 優先日 平成7年6月7日(1995.6.7)
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

(73) 特許権者 596081821
 デゲッシュ デ チリ リミターダ
 チリ サンチアゴ コルレオ セントラル
 2404 カミノ アンティグオ ア
 ヴァルパライソ 1321 ペニャフロー
 ル カッシラ
 (74) 代理人 100059959
 弁理士 中村 稔
 (74) 代理人 100067013
 弁理士 大塚 文昭
 (74) 代理人 100065189
 弁理士 穴戸 嘉一
 (74) 代理人 100096194
 弁理士 竹内 英人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホスフィン含有ガス製造用の組成物、方法及び装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リン化マグネシウム、リン化アルミニウムおよびリン化カルシウムからなる群から選ばれる加水分解性の金属リン化合物を、生成空間内で液体水と接触させることにより、該金属リン化合物を加水分解して、ホスフィンを放出させ、ここで該ホスフィンは生成空間から取り出され、その生成時点からその使用位置に達するまでに、希釈ガスで希釈して、使用条件下で非着火性の組成物とし、ここで金属リン化合物は、自由流動性を有し、希釈ガスとして役立ち且つホスフィンに不活性な担体ガスを含む雰囲気下で、前記金属リン化合物の床を収容する気密密閉供給容器から、90重量%を越える前記金属リン化合物が0.1～2.5 mmの粒子径範囲内である分離した金属リン化合物粒子の状態且つ粉の形態の金属リン化合物および加水分解抑制剤を含まず、かつ皮膜または疎水化添加剤としての疎水性物質を含まない状態で、調整された速度で前記生成空間内に連続的に供給され、液体水中に放出され、水に入った金属リン化合物粒子は、3分未満で加水分解される、ことを特徴とする、ホスフィンと1または複数の希釈ガスとの混合物を生成する方法。

【請求項 2】

前記生成空間から取り出されるホスフィンガス、またはホスフィンガスとホスフィンに対して不活性なガスとの混合物を、環境から隔離された、かつ、燻蒸空間に導く混合物用の供給ダクトの上流側の混合空間内で、ホスフィンの着火限界以下のホスフィン対空気の比にて、空気と混合する、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記生成空間からの水を取り出して、エアレーション空間に送り、かつ空気をエアレーション空間内で水を通してバブリングさせ、そこから混合空間に送り、そこでホスフィンガスと混合して、非一着火性の混合物を形成する、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

液体水を含むホスフィン生成チャンバと、該生成チャンバ中の水に加水分解性の粒状金属リン化合物を導入するための流入口と、生成チャンバからのホスフィン含有ガスを放出するガス流出口と、制御された速度で、流入口を通して金属リン化合物を連続的に供給する供給手段とを含み、加水分解性の粒状金属リン化合物は、前記金属リン化合物の床を収容する気密密閉供給容器から、前記金属リン化合物組成物を、自由流動性を有し、90重量%を越える前記金属リン化合物が0.1～2.5 mmの粒子径範囲内である分離した金属リン化合物粒子の状態で、且つ粉状の金属リン化合物および加水分解抑制剤を含まず、かつ皮膜または疎水化添加剤としての疎水性物質を含まない状態で、前記生成チャンバ内に供給され、水に入った金属リン化合物粒子は3分未満で加水分解されるようになっていることを特徴とする、ホスフィン生成装置。

10

【請求項 5】

前記ガス流出口が、ホスフィンガスとこれに対して不活性なガスとの混合物を放出し、装置の下流側で、空気供給源と接続された空気流入口を有するガス混合チャンバに接続しており、また該混合チャンバが、該混合チャンバ内で生成された空気と、ホスフィンと、ホスフィンに対して不活性なガスとの非一着火性混合物を、燻蒸空間に導くガス混合物供給ダクトに供給する放出流出口を有する、請求項 4 に記載のホスフィン生成装置。

20

【請求項 6】

前記混合チャンバが、温度監視手段を含み、また、温度監視手段が、該混合チャンバ内で所定の温度を越えた場合に、該混合チャンバへのホスフィンガスの供給を自動的に停止するように接続されている、請求項 5 に記載のホスフィン生成装置。

【請求項 7】

前記供給手段が、ホスフィンに不活性で且つ担体ガスおよび推進ガスとして機能する、水分を含まない希釈ガスで稼働し、担体ガスに同伴された加水分解性の粒状金属リン化合物を生成チャンバに搬送するための、粒状金属リン化合物用の気体同伴装置を含む、請求項 4 から 6 の何れか 1 項に記載のホスフィン生成装置。

【請求項 8】

前記供給手段が、
a) 自由流動性の粒状金属リン化合物の床の形態での供給を維持するための、気密密閉された供給容器、
b) 該供給容器内部の上昇管、ここでその底部端部は供給容器の底部近傍で開放し、かつ金属リン化合物に対して不活性な推進ガス供給源と接続もしくはこれと接続するベンチュリノズルと対面している、
c) 供給容器外側のダクトによって導かれ、上昇管の流入口の端部から離されたベンド、
d) 供給容器内部のベンドの始点の外周部にありおよび該外周部を貫通しており、かつ上昇管の軸線方向に整列した開口部、
を含む、請求項 7 に記載のホスフィン生成装置。

30

40

【請求項 9】

ホスフィンと、空気を含有する希釈ガスとの混合物を製造するためのホスフィン生成装置であって、

a) ホスフィン加水分解チャンバと、ここで金属リン化合物を、ホスフィンに対して不活性なガス雰囲気下で加水分解して、空気と接触させた場合に発火可能な一定濃度のホスフィンを含む混合物を生成する、

b) ガス混合チャンバと、該チャンバは加水分解チャンバ (a) の下流部で接続されているが、その他の部分は加水分解チャンバ (a) とは分離されており、空気源と接続した空気流入口と、混合チャンバ内で生成されたガス混合物を燻蒸空間に供給するためのダクトと

50

接続されたまたはこれと接続する流出口とを有する、および

c) ホスフィン対空気の比または空気及び更にガス混合チャンバ (b) 中のガスまたはガス混合物对该ガス混合チャンバ中で生成されたかかるガス混合物が非一着火性となる値の比を調節する調節手段と、
を含むことを特徴とするホスフィン生成装置。

【請求項 10】

加水分解によってホスフィンを生成するための金属リン化組成物であって、リン化マグネシウム、リン化アルミニウムおよびリン化カルシウム並びにその混合物からなる群から選ばれる金属リン化物の固体粒子を含み、金属リン化組成物は、粉状の金属リン化物および加水分解抑制剤を含まず、かつ皮膜または疎水化添加剤としての疎水性物質を含まない金属リン化物の分離した粒子で構成され、分離した金属リン化物粒子の 90 重量%を越える粒子が、0.1 ～2.5 mmの粒子径範囲内で、且つ水に放出されると 3 分未満で加水分解される、粒状金属リン化物粒子として、気密性を有し、かつ、水分の導入を防止する包装内に、水分のない状態で予め包装され、包装は、自由流動性の粒子が生成装置の供給容器に搬送されるように、供給容器に粒子を流入させるようになっている、請求項 1 ～9 の何れか 1 項に記載の加水分解工程または装置で使用するための金属リン化組成物。

10

【請求項 11】

前記自由流動特性を高める物質を含有する、請求項 10 に記載の金属リン化組成物。

【請求項 12】

アルミニウム、カルシウムおよびマグネシウムからなる群から選ばれ、0.1 ～2.5 mmの粒子径範囲である粒状金属と黄燐とを、不活性ガス雰囲気下で、かつ塩素、ヨウ素、臭素、これらの何れかと燐、硫黄、水素、亜鉛、アンモニウムおよび上記金属の 1 種との化合物からなる群から選ばれる触媒および水の存在下で、450 ～600 °Cの範囲を越えることがない温度にて反応させる工程を含む、請求項 10 に記載の金属リン化組成物の製造方法であって、反応バッチおよび工程全体を通して、一旦反応を開始したら、温度を 350 ～550 °Cの範囲に維持し、また、金属リン化物を、0.1 ～2.5 mmの粒子径範囲の分離した粒子であり、液体水に放出すると 3 分未満に加水分解される、自由流動性を有する粒状金属リン化物として取り出し、かつ粉状の金属リン化物を含まず、加水分解抑制剤を含まず、かつ皮膜または疎水化添加剤としての疎水性物質を含まない自由流動状態で、気密容器内に包装し、ホスフィン製造において使用する、ことを特徴とする金属リン化組成物の製造方法。

20

30

【請求項 13】

リン化マグネシウム、リン化アルミニウムおよびリン化カルシウムからなる群から選ばれる加水分解性の金属リン化物を、生成空間内で液体水と接触させることにより、該金属リン化物を加水分解して、ホスフィンを放出させ、ここで該ホスフィンは生成空間から取り出され、その生成時点からその使用位置に達するまでに、希釈ガスで希釈して、使用条件下で非着火性の組成物とし、ここで金属リン化物は、自由流動性を有し、希釈ガスとして役立ち且つホスフィンに不活性な担体ガス中に同伴させて生成空間に搬送され、担体ガスを含む雰囲気下で、前記金属リン化物の床を収容する気密密閉供給容器から、90 重量%を越える前記金属リン化物が0.1 ～2.5 mmの粒子径範囲内である分離した金属リン化物粒子の状態、且つ金属リン化粉および加水分解抑制剤を含まず、かつ皮膜または疎水化添加剤としての疎水性物質を含まない状態で、調整された速度で前記生成空間内に連続的に供給され、液体水中に放出される、ことを特徴とする、ホスフィンと 1 または複数の希釈ガスとの混合物を生成する方法。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、ホスフィンと 1 種以上の希釈ガスとの混合物を生成する方法に関連し、該方法は、リン化マグネシウム、リン化アルミニウムおよびリン化カルシウムからなる群から選ばれる加水分解性金属リン化物を、生成空間内で液体水と接触させて、該金属リン化物を

50

加水分解して、該生成空間から取り出されるホスフィンを遊離させ、かつ適当な場合には、その生成時点からその使用位置に達するまでに、希釈ガスで希釈して、使用条件下で非着火性の組成物とすることを特徴とする。本発明は、また該方法を実施するのに適した新規なリン化金属組成物および該方法を実施するための生成装置をも提供するものである。

【0002】

【従来の技術】

ホスフィンガスは、有害生物駆除および特に大量の農業商品、例えば穀類および穀物製品の燻蒸のために、大量に使用される著しく毒性で、しかも着火性のガスである。ホスフィンガス生成は、また例えば英国特許明細書第472,970号（ハワース(Haworth)）、同第776,070号（ユニオンカーバイド（Union Carbide））および同第291,997号（ハワース(Haworth)）に記載されているように、炭化カルシウムの加水分解による周知のアセチレン生成等の、他のガスの加水分解による生成には当てはまらない、特殊な問題を生ずる幾つかの特殊性をもつ。

ホスフィンガスを生成する場合、公知技術の加水分解性の工業用金属リン化合物は、常に加水分解に際して、自己発火性のホスフィン同族体、ホスフィン誘導体、有機ホスフィン類、ジホスフィン類またはポリホスフィン類を遊離する不純物を含有するという問題を内包している。この状況は、以下に述べる本特許出願の提案に対して、当分野における強い偏見を生み出している。

伝統的に、加水分解性のリン化金属、特にアルミニウム、マグネシウムおよびカルシウムリン化合物を含有する組成物は、この目的で使用され、サシェ（プラスチック製小容器）または他の分配装置中であるいは成形体（ペレットまたは錠剤）として適用されている。

【0003】

何れにしても、従来の組成物は、常に種々の添加剤と配合して、a)気体または液状の水に暴露された場合の、該リン化金属の反応性を減じ、かつb)その自己着火傾向を抑制している（ローシャー(Rauscher)等、US-PS-3,132,067、フリーメル(Friemel)等、同4,421,742および4,725,418、カップ(Kapp)、US特許第4,347,241号）。これらの方策をとったにも拘らず、これら従来技術の製品は、依然として危険物であり、該製品を非熟練者が取り扱った場合および厳密な安全に係わる注意を怠った場合には、完全に克服されなかった火災および爆発の危険性を包含する。その安全度は、また製造業者の経験および製品管理にも依存する。大量の商品の燻蒸におけるこれら製品の伝統的な使用法は、該組成物を、その保存手段（例えば、サイロ、船倉）自体内に導入することである。ペレットまたは錠剤の場合、これらは通常該大量の商品自体に投入される。分解した該錠剤またはペレットの残留物による該大量の商品の結果的な汚染の故に、この方法は今日では非難されている。

公知の組成物がサシェ、布製バッグ(bag-blankets)、網製バッグ(bag-chains)または同様な分配器に分配されている場合、この収納の目的は、該組成物を別々の小部分に分割して、生成する大量のガスおよび熱の局所的な蓄積の危険性を減じ、かつ同時に該組成物と該商品との直接的接触を防止することにある。該燻蒸の完了後に、これらの装置を、該燻蒸を実施した該貯蔵器または同様な設備から回収する必要がある。これは、しばしば困難であり、また面倒である。該使用済の装置を廃棄する必要がある、これも今日では種々の問題の原因となる可能性がある。

【0004】

これらおよび他の従来の燻蒸手段全ておよびその伝統的な適用方法は、該装置を一旦サイロまたは他の貯蔵空間に導入し、また一旦該燻蒸を開始してしまうと、通常は該燻蒸の更なる進行に影響を与えたり、あるいは監視することさえも殆ど不可能となる。特に、該組成物が該貯蔵穀物内部の湿潤箇所に誤って投入された場合には、予めこのことに気付くことも、結果的に危険な状況を正すことも不可能である。この種の燻蒸は、一旦開始されてしまえば、通常停止することも、また減速することも加速することも（通常は）不可能である。

これら諸欠点がある程度解決するために、新規な方法が開発され、該方法においては、錠剤およびペレットまたは上記のサシェ、布製バッグ、網製バッグもしくは同様な分配器を

10

20

30

40

50

、例えば該大量の商品の表面上に分配し、次いでサイロ、貯蔵空間または輸送容器のガス含有物を再循環している。米国特許第4,200,657号(クック(Cook))、同第4,651,463号および同第4,756,117号(フリーメル(Friemel))、および同第4,853,241号および同第4,729,298号(デルネマン(Dornemann))参照。

これらの場合において、汚染がある場合には、該汚染はより局在化され、かつ該使用済の分配器はより容易に回収されるが、該方法の進行中には該回収は依然として困難である。上記の気候上の並びに湿度に係わる限界が依然当てはまる。該保存空間全体に渡る、予定されたホスフィン濃度の達成に要する時間は、依然として一般的な状況下で、該リン化金属組成物が加水分解される割合に依存している。適用された循環が、例えば効力不足により余りに遅く、あるいは停止した場合には、望ましくならぬホスフィン濃度が蓄積される可能性がある。

10

【0005】

ホスフィンガスの生成源を該燻蒸空間外の位置に移し、次いでその後に、該ガスを制御された様式で、該商品または保存設備内に供給することが可能であったならば、著しく有利であることが認識されている。しかしながら、ホスフィンガスおよびホスフィン-遊離組成物に固有の、考え得るまたは実際上の危険性の故に、この点に関しては極僅かな進歩がなされたに過ぎない。

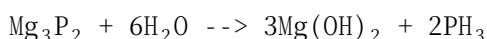
かくして、未公開の或るまたは他の工業的方法により製造された、瓶詰めの PH_3 の使用が、米国特許第4,889,708号において提案されている。この場合も、自己発火を防止するために、該ガスを一旦空気中に放出し、該空気とガスとの混合物を燻蒸剤として使用しており、従って CO_2 または N_2 等の不活性担体ガスで高希釈率で希釈した PH_3 を瓶詰めする必要があると考えられる。この米国特許第4,889,708号によれば、該瓶詰めガスの PH_3 濃度は1.8～3重量%であるとされている。この高度に希釈されたホスフィンガスの貯蔵並びに輸送は、極めて高価であることに加えて、かなりの実施業務上の諸問題を含む。また、輸送中、貯蔵中または例えばバルブの欠陥または適切に閉じられていないバルブのための、瓶からの漏れ等の、現場での事故の場合には、容易に着火しないとはいえ、ガス雲が形成されるという重大な危険性を含み、該ガス雲は著しく有毒であり、かつこれが空気よりも重いことから、低地領域または地下室等に蓄積される可能性がある。

20

【0006】

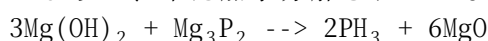
米国特許第5,098,664号は、外部生成装置内でのホスフィンガスの生成に対する、当分野に存在する偏見を克服するための最近の試みを開示しており、ここではリン化金属の比較的高濃度のバッチを、湿潤空气中に分散された制御された量の水蒸気を、該バッチに通じることによって加水分解しており、該空気は担体ガスとして機能している。この提案は、依然として幾つかの重大な欠点を有する。該特許の開示は、操作上の不都合があった場合には、該生成空間内の該湿潤空気を不活性流体(液体またはガス)で置換することにより該加水分解を停止することを教示している。この再循環型の方法は、同様に欧州特許出願第9 114 856.8号(デジェッシュ(Degesch)GmbH;本出願の優先日後に公開された)に従って、該固体リン化金属組成物の加水分解が、燻蒸すべき該商品を含む該空間外の、加水分解チャンバ内で起こるように改善されている。ここで、該チャンバを介して該循環ガス流が通される。ここでも、ガス生成の停止を必要とする問題がある場合には、不活性ガスを該加水分解チャンバに送って、該湿潤空気をこれで置換する。上記何れの場合にも、かなりの遅れが生ずる可能性があり、既に該リン化金属と部分的に反応している水分が十分に消費されて、更なるホスフィンの生成が起こらなくなる。このホスフィンの長い遅延放出は、以下の反応によって説明することができる。通常、リン化マグネシウムを水分に暴露した場合には、以下の反応が支配的となる。

30



しかしながら、水分の供給が停止されると、既に形成された水酸化マグネシウムが、以下のように、未だ加水分解されていないリン化マグネシウムと反応を継続する。

40



この後者の反応は、該反応体の固体特性の故に、緩慢であり、かつ長期間に渡り続く。上

50

記の現象は、また他のリン化金属、例えばリン化アルミニウムにも当てはまる。

【0007】

それにも拘らず、上記の生成装置および方法の全局面の完全な制御が実現可能であるが、複雑かつ高価である。

多数の同様なより最近の提案が、PCT 出願WO 91/19671 号に記載されている。この場合も、幾つかの態様はリン化金属組成物と水蒸気との反応を含み、これらの態様は上記の諸問題を被る。多くの態様において、該ホスフィンが空気中に放出され、かつホスフィンと空気との発火性の混合物が生成される可能性を排除することはできない。

幾つかの他の態様においては、（前に記載した如き）公知技術の錠剤を、生成空間内部の水浴中に、制御された割合で、一つ一つ周期的に落下する。圧縮体形状にあるこれらの組成物、即ち錠剤は、その反応性を減ずるべく特別に配合されている。これらの錠剤は、この公知技術において提案されているように、水中に落下させた場合に、該水を加熱した場合においてさえ、比較的長い分解時間を要する。従って、この公知技術の方法並びに装置は、ガスの生成が比較的緩慢であり、かつ該水に錠剤を供給する速度を増大することによってのみ促進できるに過ぎないという欠点をもつ。このことは、また任意のある時点において該水浴中に投入されたリン化金属の量が比較的多いことを意味し、従ってある操作上の不都合のために該ガス生成を停止することが必要となった場合には、該ガス生成を停止する前に長い時間を要し、かつ当該期間中に大容量のホスフィンガスが生成され、これはある方法または他の方法で捨てる必要がある。多くの態様において、該ホスフィンが空気中に放出され、かつホスフィンと空気との発火性の混合物が生成される可能性を排除することはできない。更に、このような公知技術の組成物が水中に落下された際に、これから放出されるガスは、多かれ少なかれ自己発火傾向をもつ。

【0008】

更に、該方法で使用される該公知技術の組成物は、該水浴中にパラフィンワックスまたは他の疎水性物質および他の添加物を放出する。該疎水性不純物は、特に該水表面上で浮遊し、エマルジョンを形成し、かつ金属リン化物粒子を捕捉することにより、該方法の滑らかな進行を妨害し、かつ一般的に該装置内の該水および該装置自体を汚染し、廃棄および清浄化の問題を生ずる。また、これらの問題は、PCT 出願WO 93 25075 号に提案された方法においても生ずる。該方法においては、該金属リン化物と水—不混和性のグリース状の物質の押出可能なペーストを生成空間中の水に絞り出している。

従って、上記諸欠点を被らず、かつこれら諸欠点を実質上軽減する、上に示したような型の方法並びに装置に対する必要がある。特に、環境に害を及ぼさない様式で、潜在的に有害なリン化金属残留物および／または油状もしくはグリース状の不純物の投棄の問題を最小化しつつ、ホスフィン—含有ガスの安全な製造を可能とする方法並びに装置に対する必要がある。このような方法並びに装置は、また操作上の不都合、例えば電力不足等があった場合に、容易に調節可能であるべきであり、また実際に幾つかの態様においては、如何なる外部の電力供給にも独立にもしくは実質上独立に作動し得るものである。

【0009】

また、該方法を実施するのに適した、自己発火傾向を全くもしくはあまり示さないホスフィンガスを放出する、リン化金属組成物に対する需要もある。

上記公知技術の組成物は、加水分解の際に該組成物から放出されるホスフィンガスが多少とも自己発火傾向をもつという欠点をもっていた。この問題は、これまで該リン化金属中における、加水分解の際に自己発火性のホスフィン同族体、ホスフィン誘導体、有機ホスフィン類、ジホスフィン類またはポリホスフィン類を遊離する不純物の不可避の存在と関連付けられていた。これら不純物の存在が不可避であるが故に、上で引用した公知技術による添加物の配合が不可避であると考えられていた。更に、加圧体としてのあるいはサシェ等の分配体等の上記形態は、該加水分解反応を大幅に遅らせ、熱の蓄積並びに着火性または爆発性ガスの蓄積および濃縮を防止するためであった。

ホーン(Horn)等の米国特許明細書第4,331,642 号および同第4,412,979 号およびデゲッシュ(Degesch) GmbHのGB特許出願第2062602 号および同第2097775 号は、300 ～600 °Cの範

10

20

30

40

50

囲の温度にて、マグネシウムと黄燐との反応によって、かかる不純物を含まないリン化マグネシウムの生成をもたらすと称せられる方法を開示している。これら特許の請求の範囲にも拘らず、ドイツ特許第2002655号に記載の如く、このリン化マグネシウムを、大量の添加剤および所謂「プレート」形状の樹脂状バインダーと配合する必要があると考えられた。

【0010】

この物質は、過去においては、あらゆる更なる取扱い前に、あるいは有害生物防除の目的で組成物、例えば上記の「プレート」の製造で使用するに先立って貯蔵する前に、約1～4%、好ましくは2～3.5%の量の疎水性物質、好ましくは硬質パラフィンで含浸することにより形成した直後に、常に不活性化された。上記理由のために、不活性化された形状の、

10

純粋なリン化金属、例えば該高度に反応性のリン化マグネシウムは、過去においてはそのままでは公に入手することはできなかった。
これらのプレートは工業的には極めて上首尾であり、かつ当分野で重要な役割を演じているが、特にこれまで未知であった理由から、液体水と接触した際の自己発火の危険性のために、他の公知のリン化金属処方物と同様に多大な注意を払って取り扱う必要がある。

【0011】

【発明が解決使用とする課題】

そこで、本発明の目的は、ホスフィンと1種以上の希釈ガスとの混合物を生成する方法を提供することにある。

また、本発明は、該方法を実施するのに適した新規なリン化金属組成物および該方法を実施するための生成装置を提供することを目的とする。

20

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明の一局面によれば、本明細書の「発明の詳細な説明」の導入部に示された方法が提供され、該方法においては、該リン化金属は、自由流動性粒子形状で該液体水中に放出され、粗い金属リン化物粒子で構成され、金属リン化物微粉および加水分解抑制剤を本質的に含まず、かつ皮膜または疎水化添加剤としての疎水性物質を本質的に含まず、しかも該生成空間内で既に希釈が開始している場合には、該加水分解を、該希釈ガスの少なくとも一部を構成する、ホスフィンに対して不活性な担体ガスを含む雰囲気下で行うことを特徴とする。

30

好ましくは、希釈は既に該生成空間において開始しており、かつ該ホスフィンに対して不活性な該担体ガスは、また該リン化金属に対しても不活性であり、かつ該リン化金属は該水に入る前に、該担体ガス雰囲気内に維持されている。

更に好ましい安全特性の一つとして、該リン化金属は、該方法における加水分解に際して、自己発火性ホスフィン同族体、ホスフィン誘導体、有機ホスフィン類、ジホスフィン類またはポリホスフィン類を遊離する不純物を含有する、自己発火を生ずる不純物を本質的に含まないものである。

本発明は、実際のまたは考え得る問題点に基づき、当分野に存在する幾つかの重大な偏見を克服した。本発明は、多くの安全上の特徴を与え、該特徴の各々は単独で公知技術の大幅な改善をなし、かつ該特徴は好ましい組み合わせで使用される。

40

【0013】

かくして、今や加水分解によりホスフィンを製造するためのリン化金属組成物を提供できることが見出され、該組成物は、加水分解に際して、自己発火性ホスフィン同族体、ホスフィン誘導体、有機ホスフィン類、ジホスフィン類またはポリホスフィン類を遊離する不純物を含まず、本質的にリン化金属微粉を含まず、本質的に加水分解抑制剤を含まず、かつ本質的に皮膜または添加物としての疎水性物質を含まない、自由流動性の粉末としてのリン化アルミニウム、リン化カルシウムおよびリン化マグネシウム並びにその混合物からなる群から選ばれる金属リン化物の固体粒子を含み、該組成物は、驚くべきことに液体水に暴露することにより、安全にホスフィンガスを製造するのに利用できる。

この好ましい方法において使用される新規なリン化金属組成物の上記特性の故に、生成す

50

る該ホスフィン自身は自己発火性汚染物を含まず、また生成する該ガス混合物は、該ホスフィンの空中における濃度が、空気とホスフィンとの混合物について知られている発火限界を越えた場合においてさえ、自己発火傾向をもたないことを見出した。その上、好ましい方法においては、選択された担体ガスが該ホスフィンに対して不活性であり、好ましくは非一着火性であるが故に、該ガス混合物自体は全く安全である。

【0014】

かくして、本発明の一局面によれば、本明細書の「発明の詳細な説明」の最初の段落に示した方法が提供され、該方法においては、該リン化金属は、自由流動性粒子形状で該液体水中に放出され、粗い金属リン化合物粒子で構成され、金属リン化合物微粉および加水分解抑制剤を本質的に含まず、かつ皮膜または疎水化添加剤としての疎水性物質を本質的に含まず、および該生成空間内で既に希釈が開始している場合には、該加水分解は、該希釈ガスの少なくとも一部を構成する、該ホスフィンに対して不活性な担体ガスを含む雰囲気下で行う。好ましくは、該ホスフィンに対して不活性な該担体ガスは該リン化金属に対しても不活性であり、また該リン化金属は該水に入る前には、該担体ガス雰囲気内に維持されている。また、好ましくは該リン化金属は、該方法中の加水分解に際して、自己発火性ホスフィン同族体、ホスフィン誘導体、有機ホスフィン類、ジホスフィン類またはポリホスフィン類を遊離する不純物を包含する、自己発火をもたらし不純物を本質的に含まない。

有利な特徴の一つは、水中に放出される該粒状リン化金属が、その小さな粒度、高い反応性および反応遅延添加剤、特に疎水性皮膜を含まないが故に、該水中に沈み、十分に浸漬され、かつ殆ど即座に、何れにしろ3分未満、好ましくは1分未満に加水分解されることにある。事実、リン化マグネシウムを用いた場合、該加水分解は通常数秒以内に完了する。

【0015】

該粒子が比較的大きく、あるいはリン化アルミニウムの場合のように、比較的緩慢な反応性を有する場合には、加水分解速度を、好ましくは該水を、例えば5% HClで酸性化するかあるいはこれをアルカリにすることによって促進する。上記のPCT 出願WO 91/19671 号に記載されているように、該水を加熱することも好ましいことであり得る。実際に、しばしば該水の冷却および／または再循環を利用して、不当な温度上昇を防止できる。その理由は、高温においては、該水がより迅速に蒸発し、しばしば該生成するガス混合物の望ましくない含水率をもたらしことにある。このような場合には、該水の温度は、好ましくは60℃以下に維持される。より好ましくは、該水の温度は3～40℃に調節される。

他方、該ガス中の水分が支障にならない場合には、加熱および／または反応熱の蓄積を利用して、該加水分解を促進することができる。実際に、該加水分解は不活性な雰囲気下で生じるので、該水温を沸点近傍、好ましくは約75℃まで上昇させることは全く安全であることが分かった。

好ましくは、該水をも該担体ガスで攪拌する。

この方法は、好ましくは気密分配容器内に封入した、該リン化金属組成物の上記した態様を利用して実施する。その場合、好ましくは該容器から放出した後の該組成物の該リン化金属粉末は、該担体ガスに同伴され、かつかくして同伴された粉末は該生成空間に運ばれ、そこで該水中に入れられる。例えば、該分配容器の内容物を、30分～30時間で該水中に導入する。

【0016】

本発明の方法は、好ましくは以下に更に詳しく記載する、本発明の特別に設計された生成装置を使用して実施する。

該担体ガスの特徴およびホスフィン対担体ガスの比を、所定の目的に適合するように、広い範囲内で選択できることが、本発明の重要な利点の一つである。実際には、有利な上限は約75% v/v ホスフィンガスである。

特に、該ガス混合物が燻蒸のために使用され、かつ該燻蒸法の条件に依存する場合には、該リン化金属組成物は、例えば担体ガスの導入速度に適合する速度および該混合物を取り出して、ホスフィン：担体ガスの体積比約40:60～3:95をもつ該混合物を製造するような

速度にて導入することができる。好ましくは、該比は30:60 ~5:93、より特定的には17:82 ~10:90、例えば13:87である。幾つかの目的にとっては、8:92以下の該比が好ましい。というのは、このような混合物は、通常の空気雰囲気内で最早燃焼状態を維持しないであろうからである。

燻蒸等での使用においては、該担体ガスは、好ましくは非一着火性のものである。

好ましくは、ホスフィンに対して不活性な該担体ガスは、CO₂、アルゴン、ヘリウム、窒素、アンモニア、臭化メチル、フロンおよびハロゲンガス並びにその2種以上の混合物からなる群から選ばれる。燻蒸のためには、窒素またはCO₂、特に後者が特に好ましい。というのは、CO₂が、燻蒸剤としてのPH₃の有効性を相乗的に高めるからである。更に、弱酸性である場合、本発明の方法におけるCO₂は、該リン化金属の加水分解を促進するという更なる利点をもたらす。

10

【0017】

該ガス混合物が空気よりも重質であることが必要とされる目的に対しては、空気よりも重質の随意の担体ガスを使用することができる。着火性が支障とならない場合には、このような担体ガスは、例えば空気よりも重質の炭化水素ガス、例えばプロパンおよびブタン並びにその異性体を含むことができる。特定の目的のためには、空気よりも軽量のガス、例えばヘリウム、メタンまたは水素を使用できるが、後の2者の場合には、火災および爆発の危険性に対する特別の注意を払う必要があり、従ってヘリウムが一般的には好ましい。本発明に従って製造されるホスフィンは、半導体のドーピングのために使用できる程度に純粋であり得る。この場合において、好ましい担体ガスはアルゴンである。

20

幾つかの状況においては、該ホスフィン濃度が2.4% v/vを越えない範囲に制限する必要がある、この上限は、実際に予想されるよりもかなり厳しい条件下で、ホスフィンが空气中で発火できない限界であることが分かった。

本発明の方法の好ましい態様に従えば、不活性ガスの大幅な節約が達成でき、かつ該生成空間から取り出された、ホスフィンガスとホスフィンに対して不活性な担体ガスとの混合物が、環境から孤立したかつ該混合物用の供給ダクトの上流側の混合空間内で、ホスフィンの着火限界以下のホスフィン対空気比にて空気と混合されることから、高い濃度のホスフィンを用いた作業の危険性が更に減じられる。

もう一つの安全特性として、好ましくは該混合空間の温度が監視され、その結果該混合空間へのホスフィンガスの導入を、所定の温度限界をこえた場合に、好ましくは自動的に停止することができる。

30

【0018】

この好ましい方法において、該生成空間からの水を取り去り、かつエアレーション空間に送り、該エアレーション空間内の水を通して空気をバブリングさせ、そこから該混合空間に送り、かつそこで該ホスフィンガスと混合し、また適当な場合には、そこでホスフィンガスとホスフィンに対して不活性な担体ガスとの混合物が該非一着火性の混合物を生成する。

好ましくは、燻蒸が生ずる閉じられた燻蒸空間から該空気を取り出し、かつ該非一着火性の混合物を該燻蒸空間に供給する。

これらの態様に至る上で、本発明者等は、高濃度のホスフィンガスに起因すると思われる、火災の危険性から生ずる公知技術の大きな偏見を解消しなけりなかつた。しかしながら、驚くべきことに、実際上は生ずることのない極端な条件下でこれら態様をテストした場合に、300,000rpmにも及ぶ、該生成空間内でのCO₂中のホスフィン濃度が生成し、このようなホスフィン混合物を該混合チャンバに供給し、次いでホスフィンに関する着火限界を大幅に越える程に（このような状況は、以下により詳細に説明するように、通常多数の安全特性によって阻止される）、該混合チャンバへの空気の導入を減じ、次いで該供給ダクト内の該ガス混合物を人工的に発火させて、該燻蒸空間に誘導した場合においても、該熱的な監視手段が該ホスフィンの供給を遮断した場合には、該混合空間に達する火災は迅速に鎮火された。温度監視手段の長時間に渡る機能停止をも包含する、より一層極端なテストにおいて、該混合チャンバ中の火災は何の害もなく継続した。というのは、プラ

40

50

スティック製の該供給ダクトが溶融して、該混合チャンバと該燻蒸空間との間の連絡を遮断したからである。

【0019】

このガス混合物は、ホスフィンによって燻蒸すべき商品を収容する燻蒸空間に導入され、そこで該ホスフィンは該空間内の雰囲気によって、適当な濃度レベルまで希釈される。好ましい燻蒸法において、該混合物を含む該燻蒸空間中のガスは再循環される。より具体的には、該商品は大量の商品であり、かつ該ガスの再循環は該大量の商品を介して実施する。

好ましくは、該大量の商品は堆積された粒状の農業または林業商品である。

より詳しくは、該大量の商品は、穀類、豆類、エンドウ、レンズマメ、脂肪種子、大豆、ピーナッツ、コーヒー豆、紅茶、上記の何れかの粉碎体、顆粒、ペレットまたはフレック状製品、農業商品の粉碎製品、粒状またはペレット状の動物飼料、粒状の木材、動物または魚類用の餌、骨粉、粒子形状の樹皮、コットン、コットンリント、乾燥フルーツ、乾燥野菜、香辛料、サゴ澱粉、澱粉質製品および砂糖菓子からなる群から選ばれる商品である。

また、該ガス混合物は、オーストラリアのクシロ(CSIRO)により開発された、所謂サイロフロー(SILOFLOW)工程で利用することもできる(RGウインクス(Winks),「耐性昆虫に及ぼすホスフィンの作用(The Effect of Phosphine on Resistant Insects)」,ガスガセミナーオンフミゲーションテクノロジー(GASGA Seminar on Fumigation Technology),トロピカルデパートメント&リサーチインスティテュート,ストレージデパートメント(Tropical Development and Research Institute, Storage Department),スロー(Slough),1986年3月18-21日およびRGウインクス,「フロートラフホスフィンフミゲーション(Flow-Trough Phosphine Fumigation)- (A New Technique)」,ストアードグレインプロテクションコンフェレンス(Stored Grain Protection Conference),1983, § 5.1; WO 91/00017 (CSIRO))。

【0020】

本発明は、また空間燻蒸、例えば貯蔵用納屋、特に穀物製粉所および工場で、例えばヌードルおよびその他のパスタ等の澱粉製品の製造のために極めて有用であることが分かっている。このような場合、空気希釈された液体水により加水分解する際に使用して、2.4% v/vを越えないホスフィン濃度(好ましくは、約18000ppm(パーツパーミリオン)を達成する、該ホスフィンと、好ましくはCO₂等の不活性ガスからなる担体ガスとの混合物は、該生成装置から該空間に導入される。種々の部分および適当な場合には燻蒸すべき該空間の異なる高さに導く、配管、好ましくは適当な数および形状の枝管を含む配管により該空間に分布させる。

この方法を実施するために、本発明はホスフィン生成装置を提供し、該装置は液体水を含有するホスフィン生成チャンバと、場合によりおよび好ましくはホスフィンに対して不活性なガス供給源に接続もしくは接続するのに適した、該ガス雰囲気を該ホスフィン生成チャンバに導入するための流入口と、加水分解性のリン化金属組成物を、該生成装置中の該水に投入するための流入口と、該ホスフィンおよび適当な場合には該ホスフィンとこれに対して不活性なガスとの混合物を、該生成装置から放出するのに適したガス流出口と、該流入口を通して制御された割合で該リン化金属を供給するのに適した供給手段とを含み、該供給手段が、粗いリン化金属粒子で構成される自由流動性の粒子形状で該リン化金属を供給するのに適していることを特徴とする。この生成装置は、以下においてより十分に説明されるであろうように、本発明の自由流動性のリン化金属組成物を使用するように設計されている。

【0021】

好ましくは、この供給手段は、該リン化金属組成物および該ホスフィンガスに対して不活性なガス雰囲気中で操作され、また該ホスフィン生成チャンバはホスフィンに対して不活性な雰囲気を含む。また、該ホスフィン生成装置は、ホスフィンに対して不活性なガス源に接続またはこれに接続するのに適した、ガス流入口を含むことが好ましく、該ガス流入

口は、該水を該生成空間内に導き、該水の攪乱を生じ、しかもこの流入口を介して放出されるガスとホスフィンとの該混合物における該ガスの含有率に寄与する。

有利には、該ホスフィン生成チャンバは、下方において該液体水に達し、かつ該リン化金属組成物を導入するための該流入口を包含する、該液体水上方のガス空間の一部を、該ガス流出口を包含する、該ガス空間の残部から分離する仕切りを含む。

特定の態様において、該ホスフィンガスとこれに対して不活性なガスとの該混合物を放出するのに適した該流出口は、下流側でガス混合チャンバと接続され、該ガス混合チャンバは空気供給源と接続された空気流入口を有し、また該混合チャンバ内で製造された空気とホスフィンとこれに対して不活性なガスとの非一発火性混合物を、ガス混合物供給ダクトに供給するのに適した放出流出口をも有する。

好ましくは、該ホスフィン生成チャンバは、水の供給源に接続された水流入口と、該空気源からの空気が供給され、かつ該混合チャンバに空気を導く空気流出口をもつエアレーション手段を備えた、ホスフィンストリップング容器に水を放出する水流出口とを有する。この態様は、好ましくはガス推進手段を含み、該手段は該ガス混合チャンバ用の該空気供給源と接続されている。好ましくは該ガス推進手段は燻蒸すべき空間からの空気取り出し口に接続され、かつ該ガス混合チャンバからの放出路が該空間に供給を行う。

【0022】

有効な安全性特性の一つとして、該混合チャンバは、温度監視手段を含み、該手段は、好ましくは該混合チャンバの温度が所定のレベルを越えた場合に、ホスフィンガスの供給を自動的に停止するように、該混合チャンバに接続されている。

好ましい態様において、該供給手段は、推進ガスとして機能する、水分を含まない担体ガスによって稼働する、該粒状組成物用の空気同伴装置を含む。

好ましい装置は水分離手段を含み、該手段は該生成装置から出てくるガスから液体水を分離し、かつかくして分離された水を戻すのに適している。

該水に、該自由流動性の粒状リン化金属組成物を供給するために、特に有利な態様においては、該供給手段は、推進ガスおよび担体ガスとして機能する、水分を含まない希釈ガスによって稼働する、該粒状組成物用の空気同伴装置を含む。より詳細には、該空気同伴装置は、該粒状組成物用の容器と、該担体ガスをベンチュリ装置に導くための該同伴装置の底部領域におけるガス流入口とを含み、粉末搬送ダクトを伴い、該ダクトは該リン化金属組成物を該水に送るための流入口に導かれる。有利には、該粉末搬送ダクトは、粉末供給速度調節装置を含む。

【0023】

好ましい態様においては、該供給手段は以下の要素を含む。

- a) 該自由流動性の粒状金属リン化物の供給を維持するための、気密密閉された供給容器、
- b) 該供給容器内部の上昇管、ここでその底部端部は該供給容器の底部近傍で開放し、かつ該金属リン化物に対して不活性な推進ガス供給源と接続もしくはこれと接続するのに適したベンチュリノズルと対面している、
- c) 該供給容器外側のダクトによって導かれる、該上昇管の該流入口の端部から離されたベンド、および
- d) 該供給容器内部の該ベンドの外周部の始点にありおよび該外周部を貫通しており、かつ該上昇管の軸線方向に配列した開口部。

該開口部の寸法は、固定することができる。しかしながら、粒状物質の供給率を調節するためには、該開口部の寸法は調節可能なものである。

同様に好ましくは、該ベンドまたはダクトは停止バルブを含み、該バルブは該推進ガス供給の停止に応答して、自動的に閉じる。これは重要な一つの安全特性である。

【0024】

該リン化金属を該装置に移す際に、これと該雰囲気との接触を最小化するために、該供給手段は、該粒状リン化金属の供給体を含む封止された包装容器に接続するのに適した粉末流入口を含み、また接続された場合に、開封装置が該容器を開封するために設けられてい

る。

燻蒸の終了時点において、あるいはある一定量のリン化金属組成物が加水分解された後に、該加水分解チャンバおよび適当な場合には、該エアレーションチャンバを清浄化して、不溶性の残留物、例えば金属マグネシウムおよび炭酸マグネシウムを除去する必要がある。この目的のために、該装置は、清浄剤を該生成チャンバに導入するための供給装置を含むことができる。該清浄化剤は塩酸であり得る。好ましい装置は、該装置から使用済の水およびスラッジを排除し、該清浄化剤を導入し、かつ該装置を所定の清浄化並びに洗浄プログラムに付すための、完全に自動的な手段を含むことができる。

【0025】

本発明の更なる局面に従えば、該好ましい装置は、またホスフィンと空気を含む希釈ガスとの混合物を生成するためのホスフィン生成装置として定義することもでき、該装置は以下の要素を含む。

a) ホスフィン加水分解チャンバと、ここで金属リン化合物を、ホスフィンに対して不活性なガス雰囲気下で加水分解して、空気と接触させた場合に発火可能な一定濃度のホスフィンを含む混合物を生成する、

b) ガス混合チャンバと、該チャンバは該加水分解チャンバa)の下流部で接続されているが、その他の部分は該加水分解チャンバa)とは分離されており、空気源と接続した空気流入口と、該混合チャンバ内で生成されたガス混合物を燻蒸空間に供給するためのダクトと接続されたまたはこれと接続するのに適した流出口とを有する、および

c) ホスフィン対空気の比および場合により更に該ガス混合チャンバb)中のガスまたはガス混合物対該ガス混合チャンバ中で生成されたかかるガス混合物が非一着火性となる値の比を調節するのに適した、調節手段。

この装置は、好ましくは操作上の不首尾に応答して、該ガス混合チャンバに対するホスフィンの供給を自動的に停止する手段を含む。好ましくは、該自動的停止手段は、該ガス混合チャンバ内の過度の温度に応答する温度監視手段を含む。該手段に加えてあるいはその代用として、該自動的停止手段は、該ガス混合チャンバへの空気の供給におけるおよび／または該加水分解チャンバへのホスフィンに対して不活性なガスの供給および／または該加水分解チャンバへの金属リン化合物の供給手段におけるおよび／または該加水分解チャンバへの水の供給における操作上の不首尾に応答する手段を含む。

残りのものに関連して、上記のホスフィン生成装置の種々の特徴の全てが組み込まれていることが好ましい。

【0026】

上記の装置は従来技術を越えるかなりの利点をもたらすことが分かった。該リン化金属の該自由流動特性のために、該リン化金属を、これが加水分解され、かつ殆ど即座にホスフィンを放出するような、所定の速度および形状で正確に供給することが可能となる。該手段は水分から完全に隔離されており、かつ該リン化金属を該ホスフィン生成チャンバに投入する前にも、完全に不活性かつ水分を含まない環境に維持される。意図的にあるいはその他の理由で、該推進ガスの供給が停止された瞬間に、リン化金属組成物の供給は停止され、かつ該供給装置内部の該リン化金属は該生成空間から隔離される。任意のある時点において該水中に存在するリン化金属が少量であり、かつその加水分解が極めて迅速であるが故に、ホスフィンの生成は殆ど瞬時に停止する。依然として生成される比較的少量のホスフィンは、該不活性担体ガスとの安全な混合物として存在し、これは少量であるが故に、排気するかあるいはより好ましくは使用される任意の場所、例えば燻蒸空間に供給できる。この場合、該ホスフィンは該停止のために失われることはない。

本発明によるホスフィン生成法および装置の技術的な成功は、加水分解によりホスフィンを製造するために適した、リン化金属組成物の発明と密接に関連し、かつ該発明に基づくものである。該組成物はリン化マグネシウム、リン化アルミニウムおよびリン化カルシウム並びにその混合物からなる群から選ばれるリン化金属の固体粒子を含む。本明細書の導入部で説明したように、多数のこの種の組成物が知られており、また様々な形態で使用されている。これらの公知技術と違い、本発明は、上記請求項の何れか1項に記載の加水分

10

20

30

40

50

解法または装置において、即座に使用できる状態で該組成物を提供し、ここで該組成物は該リン化金属の粗い粒子で構成され、本質的にリン化金属の微粉を含まず、本質的に加水分解抑制剤を含まず、かつ本質的に皮膜または疎水性添加物としての疎水性物質を含まない、自由流動性の粒状リン化金属物質の形状にある。

【0027】

より詳細には、組成物が提供され、該組成物は、加水分解の際に、自己発火性のホスフィン同族体、ホスフィン誘導体、有機ホスフィン類、ジホスフィンまたはポリホスフィン類を放出する不純物を包含する、自己発火を生ずる不純物を本質的に含まない。

好ましくは、該粒子は90重量%を越える、好ましくは95重量%以上の純粋なリン化金属を含有する。

この組成物は、該粒子の自由流動性を高めるが、少なくとも実質的な程度に疎水性であってはならない物質を含むことができる。好ましくは、該自由流動性を高める物質は、約0.1重量%以上の、好ましくは0.5重量%までの量の、グラファイト微粉である。

好ましいリン化金属は本質的にリン化マグネシウムであり、より具体的には350～550℃の温度でのマグネシウムと黄燐との反応生成物である（ここで、該温度は、該反応バッチ全体を通して、およびより具体的には該製造中に、いずれの温度も450～550℃を越えないように注意が払われる）。驚くべきことに、これらの条件を、実質的に米国特許第4,331,642号、同第4,412,979号およびGB特許出願第2,097,775号に記載された方法とは異なる製造法において綿密に観測し、かつリン化金属組成物の従来の製造において使用されてきた添加物、特に通常の疎水性物質との組み合わせを回避すれば、加水分解の際に自己発火の危険性を生ずる汚染物質を本質的に含まない金属リン化合物が得られることを見出した。このことは、特に、マグネシウムの場合において、該主反応の終了時点における該反応混合物を530-550℃、好ましくは550℃（即ち、該リン化合物の融点直下の温度）にて、20分～3時間、好ましくは約1時間のテンパリング処理に付して、あらゆる未反応の燐を完全に反応させた場合には正しい。上記のテンパリング処理なしに、UK特許第2,097,775号に記載の手順に従った場合、痕跡量の未反応の燐が依然として最終生成物中に存在する可能性がある。

【0028】

これに関連して、例えば上記参考文献に従って製造した、従来のリン化金属を常に、通常の公知の製造法において、反応器から取り出された直後に、しかもまだ高温状態にあるうちに、疎水性物質（通常約3.5%の溶融パラフィンワックス）で含浸して、該リン化金属の反応性を減じ、かつその取扱いを安全にすることが指摘されており、あるいはこのようなことが信じられていた。

従来の知見に基づけば、何故本発明による、公知技術の疎水性被覆物質を使用せずに調製した該リン化金属組成物が、パラフィンワックスで含浸した公知技術の生成物よりも、本発明の目的にとってより安全であるかについて、容易に説明されない。

しかしながら、新規な、全く予想外の発見に照らせば、加水分解の際に自己発火性の燐化合物を生成する汚染物質が、ある未確認の、該高温リン化金属と該疎水性物質との間の反応によって、該含浸中に形成される可能性のあることが想像できると思われる。

好ましい組成物は粒子を含み、90重量%を越える該粒子が0.1～2.5mmの粒径範囲にあり、好ましくは長さが約0.8-1.4mmで厚みが0.1-0.3mm、例えば0.2mmの長い粒子を含む。より詳しくは、該粒子が、リン化マグネシウム製造工程において、即ち実質的に同一の粒子寸法をもつマグネシウム粒子から直接製造された如きリン化マグネシウム顆粒から構成されるように、該製造法を制御する。この制御は、関連する高い経費および磨耗および裂け以外に、望ましくからぬ微粉の形成を生じるであろう粉碎工程を不要にするという利点を与える。

【0029】

該組成物は、好ましくは気密分配容器内に封入され、また好ましくは該気密容器は該リン化金属に対して不活性な担体ガスの雰囲気を含む。より詳しくは、該容器はホスフィン生成装置と接続するように設計された接続位置を有し、かつ該接続位置は、開放した場合に

10

20

30

40

50

かつ接続された後に、該組成物を該生成装置に放出する領域を含む。好ましくは、該容器の内部は、漏斗状に該領域に向かってテーパが設けられる。

あらゆる公知技術のリン化金属組成物、特に有害生物防除組成物に比して、本発明のリン化金属が通常の添加剤を含む必要がないという事実は、該容器中への水分の導入の防止を補助する。従来、該容器は、保存中に望ましくぬホスフィンの放出を生じた。従って、本発明の組成物は優れた保存特性をもつ。

該リン化金属組成物の特性の故に、汚染および廃物の廃棄の問題は殆どない。実質上添加剤を含まないこのリン化金属は、実質的に完全に分解され、後にCO₂によって環境的には無害のスラッジとしての炭酸塩に転化される無害な金属水酸化物残渣を残すに過ぎず、これは適宜取り出すことができる。

最後に、本発明は、また本発明によるリン化金属組成物の製法をも提供し、該方法はアルミニウム、カルシウムおよびマグネシウムからなる群から選ばれる微粉化金属と黄燐とを、不活性ガス雰囲気中で、塩素、臭素、ヨウ素、これらの何れかと、燐、硫黄、水素、亜鉛、アンモニウムおよび上記金属並びに水の一種との化合物からなる群から選ばれる触媒の存在下で、300 ~600 °Cの範囲の温度にて反応させる工程を含み、該反応バッチ全体および該工程全体を通して、一旦反応が開始したら、該温度を350 ~550 °Cの範囲に維持し、該リン化金属を、粒状自由流動性材料として取り出し、かつ本質的に微粉を含まず、本質的に加水分解抑制剤を含まず、かつ本質的に皮膜または疎水性添加剤としての疎水性物質を含まない該自由流動状態で、気密容器内に、ホスフィン生成においてそのまま使用できる状態で包装されていることを特徴とする。

【0030】

好ましくは、該金属はマグネシウムである。

好ましくは、該製造において、該温度は何れにおいても450 ~550 °Cの範囲外にはない。また、好ましくは該金属は0.1 ~2.5 mmの範囲の粒径をもつものとして使用され、かつ生成された該粒状リン化金属は本質的に同一の粒径をもつ。

好ましい方法においては、該反応が実質的に完了した後に、該反応生成物を、約550 °Cのその融点直下の温度に、20分~3時間維持して、痕跡量の残留未反応燐を除去する。

同様に好ましくは、上記の如く包装する前に、該粒状のリン化金属を、約0.1 ~0.5 重量%のグラファイトまたは他の適当な該自由流動特性を高める非-疎水性の物質と混合する。

以下、一部添付図を参照しつつ、実施例によって本発明を更に説明する。

【0031】

まず、添付図1を参照すると、図示された装置は基本的に2つの部分を含むものと考えることができる。図の左側において、全体的に参照番号1で示さるよう、自由流動性の粒状物質、即ち本例においては自由流動性のリン化金属物質を制御された割合で供給するための装置1が示されている。図の右側には、全体的に参照番号2で示された、ガス生成装置用の容器が示されている。

まず、該リン化金属を供給するための装置について説明すると、この装置は気密閉鎖供給容器3を含み、その底部4は漏斗状に形成され、先端5において終端し、かつ粒状物質の床を含んでいる。該供給容器の上部6は、供給口7を含み、これは気密状態に閉じることができる。

先端5の近くから開始し、該容器の中心線近傍に垂直方向に立ち上がっている該供給容器内部には、上昇管8が設けられ、先端部5の近くの下端部は、その流入口領域において、開口部9を介して該供給容器に対して開放しており、ベンチュリノズル10と対向しており、該ノズルは垂直方向かつ上方に差し向けられて上昇管8中に延び、先端5を貫通し、かつ図示されていないが推進ガス供給源、例えば炭酸ガス収容瓶に導く、推進ガス供給管11を形成する。使用に際して、この流入口領域は該粒状物質の床に浸る。

該供給容器の上部6の直下において、該上昇管はベンド12を有し、その外にダクト13によって供給容器の側壁を通して導かれる。該ダクト13は、バルブまたはゲート（本例においては、操縦レバー15をもつボールバルブ14である）によって開閉できる。このレバー15は

、例えばバネ16によって閉鎖位置に付勢されている。17で概略的に示された圧力駆動装置は、図示されていない接続部によって、担体ガス(CO₂) 11用の供給ダクトに接続されており、ダクト11内の担体ガス圧が優勢である限りにおいて、バネ16の付勢に抗して、バルブ14を開放状態に維持する。しかしながら、該圧力が該ガス収容瓶が空になったために止められ、もしくは停止された場合には、バネ16が自動的にバルブ14をその閉鎖位置に戻し、これによって供給容器1のダクト13との接続を遮断する。

【0032】

バルブ手段14、15、16および17は電磁式バルブ装置で置き換えてもよいことが分かるであろう。

ベンド12の上向きの面上の該ベンドの始点の外周部に、上昇管8と軸線方向に整列された開口部18が設けられている。開口部18は決められた寸法のものであってもよいが、調節ゲート19によって調節可能であり、また該ゲートは、該供給容器の上部6を貫通する調節ねじ20によって操作可能であることが好ましい。開口部18は、該供給容器のガス空間、即ち粒状物質の床のレベル上のガス空間に入る。

図2に見られるように、上昇管8の下端部の、図1の開口部9の代わりに下端部は、それ自体と先端5との間のギャップ9'で終端している。ベンチュリノズル10は、底部スピゴット5'にねじ込まれるねじ山付きインサートによって形成され、該スピゴットに該ガス供給管11が接続される。このガス供給管11はガスホースコネクタニップル11'によって表され、これは、一端が底部スピゴット5'に対して軸線方向整列して、溶接された環状部材11'に横向きに入る。他端部は摺動シール201で終端し、ニードルバルブのニードル202が該シールを貫通し、該ニードルの先端部203は、図示した如き閉鎖位置において、ベンチュリノズル10を貫通して、これを閉鎖する。これは3つの目的を果たす。即ち、該ノズルの如何なる閉塞をも除去し、固体粒子の該ノズルおよび該環状部材11'内への侵入を防止し、かつガス圧がニップル11'を介して受け入れたとしても、実質的に気密状態にノズル10を閉じる。ニードル202の遠位端部は、概略的に204に示したように、操作レバー205に枢着され、206において回転可能に支持され、かつ操作ハンドル207を有する。矢印208の方向の該ハンドルの運動によって、ノズル10から該ニードルの先端が引き込まれて、該ニードルバルブが開放する。

【0033】

場合により、手動レバーを空気圧式または電磁式機構で置き換えることができ、これらは、適宜、自動運転するようにプログラムすることができる。

粉末供給装置として、該装置1は以下のように作動する。

一定量の、粉末または顆粒状の自由流動性粒状物質を、供給口7を介して供給容器3に投入する。該流入口は、該粉末を、例えばレベル21まで導入した後、密封関係で適当に閉じられる。次いで、該担体ガス供給源を開放して、担体ガスダクト11およびバルブ14を開放する装置17にガス圧を受入れる。かくして、ガスは、矢印で示すように、ガス供給ダクト11からノズル10を介して上昇管8に入るノズル10のベンチュリ効果によって、粒状物質が開口部9を介して上昇管8へ引き込まれ、かくして該物質は該上昇管内に運び去られ、かつ上方に運ばれる。開口部18が完全に閉じられている場合、該運び去られた粒状物質の全ては、該ベンドおよびダクト13を介して搬送される。しかしながら、摺動ゲート19の作動による該開口部の開放量に依存して、該粒状物質の一部は該開口部18を介して該上昇管の軸線方向に、その運動量によって放り出され、かつそこから供給容器3に落下により戻されるであろう。ゲート19の調節により、ダクト13を介して進み、かつ該供給容器に戻される粒状物質の割合は、随意に調節することができ、その結果、必ずしも該ガスの供給速度を変更しなくとも、ダクト13を通る該粒状物質の所定の供給速度を極めて正確に設定することができる。

【0034】

該担体ガス供給ダクト11への圧力の供給が、任意にあるいは該ガス供給が空になることにより停止されるや否や、該圧力降下によって、装置17はボールバルブ14のレバー15に対する押し付け動作を停止し、またバネ16の付勢によって、ボールバルブ14は自動的に閉じる

。この効果は、供給容器3の内容物を完全に外部から封止することである。例えば、該粒状物質がリン化金属粉末または顆粒、例えばリン化マグネシウムであった場合、外部から容器3内に全く水分が入ってはならず、該リン化マグネシウムは、完全に大気中での加水分解に対して保護された状態に維持される。

図2に示す如く、該装置がニードルバルブ10、202を備えている場合、該ニードルバルブは、供給装置1が稼働中ではない場合には、通常閉じたままである。このニードルバルブは、ガス供給ダクト11にガス圧を受入れる前に、開放される。該担体ガスが該粒状物質に対して不活性であり、かつ該粒状物質が不活性雰囲気下に維持されるべき場合には、該ニードルバルブを、該粒状物質を導入する前に開放して、供給容器3を、ガス供給ダクト11を介して導入される不活性ガスによってフラッシングする。

10

次に、図1の右側について説明すると、生成器容器2は閉鎖容器22を含み、そこでは水23の供給源が、水供給スピゴット25を介して水オーバーフロー装置26によって決定される水位24まで水を導入することにより、該水位24に維持され、装置26は、容器22の底部近傍からパイプベンド28にまで導く排液チューブ27を含み、該ベンド28は、水位24を決定するレベルにおいて、容器22の側壁を貫通して外部に水平方向に導かれ、更に、下方に排液パイプ29へと導かれている。この装置がサイフォンとして作用し、それにより排液パイプ29の底部端部にまで該容器から排液してしまうのを防止するために、上方に差し向けられたベントパイプ30が、パイプベンド28に設けられている。

【0035】

容器22の左側において、ダクト13に接続された垂直方向の粉末供給パイプ31が、容器22の上部を介して入り、該供給装置によって前進された粉末を容器22に導入する。

20

該パイプの上方に差し向けられた延長部が浄化開口を提供し、通常、これは図示されていない手段によって閉じられる。図示された如く、容器22の上部の右側には、ガス流出パイプ33が、容器22の上部から液滴分離器34を介して流出ダクト35に入り、該生成装置内で生成したガス混合物が、ダクト35を介して該ガスを必要とする任意の場所、例えばサイロに送られ、その内容物が燻蒸処理される。

液滴分離器34のパイプニップル36は、分析の目的でガスサンプルを取り出すのに役立つ。容器22の上部の右側におけるもう一つのパイプニップル37は、圧力監視装置（図示せず）に導かれている。

容器22の上部における水面24の上のガス空間38、39は、該容器の上部から該水表面まで下方に延びた垂直方向の仕切り40によって、2つのチャンバ38および39に更に分割され、ダクト31、13によって供給される該リン化金属粉末の導入を、ダクト33を介する該生成したガスの流出口領域から物理的に分離している。チャンバ38の下方の容器22の底部において、即ち該リン化金属が導入される領域において、担体ガス、好ましくはCO₂の導入ダクト41が設けられ、該ダクトを介して、攪拌の目的で、ガスが水23内にかつこれを通してバブリングされる。また、容器22の底部の最下点において、バルブによって制御される水およびスラッジの排出スピゴット42が設けられている。

30

【0036】

この装置は以下のように作動する。ホスフィン生成を開始する前に、CO₂をダクト41を通して吹き込んで、該装置内の空気全てを置換する。この操作が完了したら、粒状リン化金属物質、好ましくは極めて純粋なリン化マグネシウムの供給を、供給装置1から、ダクト13、31を介してチャンバ38に送り、該チャンバから該リン化マグネシウム粒子を水23中に落下させると、該粒子は殆ど瞬間的に加水分解される。ダクト41を介するCO₂の連続的受入れによる攪拌を継続し、更にCO₂を、該リン化金属粉末と共に、ダクト31を介して容器22に受け入れる。該容器中に生成するホスフィンとダクト31、41を通して導入される二酸化炭素との混合物は、ホスフィン対二酸化炭素の所望の比の混合物がチャンバ39に蓄積され、かつ流出手段33、34、35を通して放出されるように、調節される。リン化金属の該加水分解は著しく発熱性であるので、水23の温度を、水流入口25を介して冷却水を連続的に受け入れて、所定のレベル、例えば45℃に維持し、それにより、置換された高温水およびオーバーフロー27、28、29を通して排出すべき該リン化マグネシウムの加水分解により生

40

50

ずるスラッジのオーバーフローが生じる。

この水、および初め、水酸化マグネシウムからなり、次いで該水を介してバブリングされて二酸化炭素と反応することにより、大部分または全体が炭酸マグネシウムに転化されるスラッジは、環境上のまたは廃棄上の問題を何等生じない。また、ホスフィンの水に対する溶解度が低いことから、システム27、28、29を通して26における該水のオーバーフローにより失われるホスフィンの量は少ない。

【0037】

水が不十分であった場合、該オーバーフローした水およびスラッジは、浄化容器に排液することができ、そこから該スラッジの大部分を沈降させた後の水を、冷却システムを介して水供給スピゴット25に戻してもよい。

添付図3を参照すると、担体ガスCO₂の雰囲気51中の本発明のリン化金属組成物50が図示され、担体ガスCO₂は、標準化された量の該自由流動性リン化マグネシウム組成物50を保持するのに十分に大きな寸法の、アルミニウムフラスコ52としての気密分配容器中に封入されている。例えば、該リン化金属組成物を、それぞれ例えば1kg、2kgおよび5kgの量だけ保持する異なる寸法のフラスコを準備する。該フラスコの口部は、アルミニウムホイル53の気密シールによって封止され、該ホイルは該フラスコの雄ねじ付き首部55にねじ込まれたスクリーキャップ54で保護される。

フラスコ52の側壁は、該フラスコを倒立させた場合に、漏斗を形成する形状に、該首部55に向かってテーパされているのが分かるであろう。

【0038】

今、添付図4を参照すると、フラスコ52の雄ねじ付き首部55は、図1に示した装置の供給容器3の上部6において、流入口スピゴット7の内部の雌ねじと寸法と合致する。図4において、フラスコ52は、シール53が依然としてそのままの段階において、スピゴット7に確りとねじ込まれた状態で図示されている。該供給容器内部には、シール穿孔装置が設けられ、その作動によってシール53を切断して開封してもよい。これはブッシュ56を含み、該ブッシュはプランジャー57に摺動可能に設けられ、該プランジャーはその遠位端部に、上方に差し向けられたシール53と対向するパンチビット58を担持し、該ビットは事務用のペーパーパンチのパンチビットと同様な鋭利な縁部59を有している。その引っ込み静止位置において、肩部60はブッシュ56の上端部に静止し、ブッシュ56の下端部とプランジャー57の底端部近傍のフランジ62との間のバネ61によって、該当位置に付勢されている。フランジ62と僅かに下方の第二のフランジ63との間には、プランジャー57が、レバーアーム65のフォーク形末端部64の角部に係合し、該レバーアームは、回動可能かつ密封関係で、供給容器3の側壁を貫通する水平シャフト66に回動不能に設けられ、ブッシュ67を備えている。

【0039】

供給容器3の外側には、ハンドル69で終端する第二のレバーアーム68が、回動不能にシャフト66に設けられている。レバー68、69を矢印70の方向に操作することによって、レバーアーム65が矢印71の方向に揺動し、それによってバネ61の付勢に抗してプランジャー57をそのプランジャービット58と共に上方に移動させ、それにより鋭利な縁部59は首部55の内周部に出来るかぎり近接して、シール53を貫通する整った孔を打ち抜く。該シールに切り込んだ孔からプランジャーを引き抜き、引続き、フラスコ52の口は自由となり、次いで自由流動性の粉末50が供給容器3に流れ込む。供給容器3は予め二酸化炭素によってフラッシングされており、フラスコ52の内容物は、リン化金属粉末50と接触する機会をもつあらゆる大気水分なしで供給容器3に移される。寸法とレイアウトは、該打ち抜かれたディスクによって、該装置の作動が妨害されない、例えば開口部9が閉塞されることがないように選択されている。かくして、装置は使用可能状態にある。フラスコ52の内容物を一旦消費してしまい、更にリン化金属が必要な場合には、フラスコ52を螺合から外し、水分が大気から侵入しないように、該供給容器内において優勢な僅かに正の二酸化炭素圧で、所定の位置に別のフラスコを螺合させる。次いで、そのシールを再度打ち抜いて開く。

極めて純粋な該ホスフィンガスを、半導体のドーピングのために使用する場合には、CO₂

10

20

30

40

50

の代わりに、担体ガスとしてアルゴンを使用することができる。

【0040】

次に、図5（図の混乱を回避するために、図1と同一の供給装置は省略してある）を参照すると、実質上同一なものを示すために、図1と同様の参照番号を使用してある。これらについては、繰り返し説明しない。

主な差異は、加水分解チャンバ22の水位24の上方のガス空間39および水分離手段34（この目的のための任意の適当なパッキング）を含む液滴分離チャンバに導かれたガス放出パイプ33がダクト35'を介してガス混合チャンバ100に接続されかつこれと連通している点にある。該混合チャンバは、同様に水分離パッキング34'に収容されている。パッキング34に集められた水は、水位24の十分下方に延びている排液パイプ101を通して水浴槽23に戻される。

10

ガス混合チャンバ100に集められたあらゆる水は、該混合チャンバから加水分解チャンバ22の底部近傍まで延び、かつオーバーフロー堰102と共に、水浴槽23をエアレーションチャンバ104内の水103から分離している空洞26'に排出される。オーバーフロー堰102は、水位24まで延び、かつ空洞26'を水流入空洞27'と流出空洞29'とに分割し、該流入および流出空洞は、該オーバーフローおよび通気チャンバ30'(28')を介してオーバーフロー堰102の上に連通している。

【0041】

エアレーションチャンバ104の底部に、空気分配及びバブリング装置105が設けられ、これらは空気ダクト106、空気ブローア107および燻蒸空間(109)に接続された空気吸引ダクト108によって形成される空気源に接続されている。該エアレーションチャンバ内の水103の上方の空気空間110は、上方で、放出ダクト111を介して分離チャンバ112に空気を流し、該チャンバ112は液滴分離パッキング34'を含み、かつ空気通路113を介してガス混合チャンバ100と連通している。この混合チャンバは、供給ダクト114によって、図示されていない燻蒸空間(109)に接続されたガス混合物流出口35'を有する。

20

オーバーフロー堰102および関連する壁27'および29'の反対側の、エアレーション容器104は、同様なオーバーフロー構造と境を成している。この構造は、空気チャンバ110の上部から、該エアレーションチャンバの底部116の近傍まで延びた壁115、オーバーフロー堰117および流出口チャンバ119と流出口ダクト120とに導かれるオーバーフロー通路118によって形成される。流出口チャンバ119の上部は通気ダクト122と共に空気空間121を形成する。

30

加水分解チャンバ22の底部は、排液ポンプ123に接続された排液スピゴット42に向かって傾斜している。同様に、エアレーションチャンバ104の底部は、排液ポンプ125に接続された排液スピゴット124に向かって傾斜している。流出口ダクト120は、排液ポンプ126に接続されている。

【0042】

適当な一群のバルブと組み合わせられた単一のポンプを、3個の別々のポンプ123、124および126の代わりに使用できることを理解すべきである。しかしながら、これらポンプの組み合わせは、特に容易な予めプログラムされた自動的な操作を可能とする。参照番号128は浄化流体(HCl)用の供給タンクを表し、該流体は生成サイクルの終点（あるいは10kgのリン化マグネシウムが消費された後に）導入される。その内容物を、ホース129を介して生成チャンバ22に放出して、該浄化水が炭酸マグネシウムの固体粒子を洗浄するのを補助する。参照番号130は圧力均平衡化ホースである。

40

エアブローア107も、例えば上記の従来技術によって公知の方法で、該燻蒸空間（例えば、サイロまたは船倉）に収容され、堆積された大量の品（例えば、粒状の農業または林業の品）を介して、ホスフィンと空気および／または他の希釈ガス（例えば、CO₂）の混合物を再循環するために利用できることを理解すべきである。

最後に、該混合チャンバ内のサーマルスイッチ127の重要な安全性に関する特徴に言及する必要がある。ここで、該スイッチは、供給装置(1)から該加水分解チャンバへのリン化金属の供給を切り換えるように接続され、これによって、該混合チャンバが、火災または

50

火災の危険性を示す、過度の温度（100℃を越える）となった場合に、更なるホスフィンの供給を数秒以内に停止する。

【0043】

次に、図6を参照すると、図5の装置、および概略的に輪郭線200で示すキャビネット内の該装置の制御手段が、概略的に示されている。この装置は該流入口側で、二酸化炭素収容瓶210に接続されている。同様に、水供給パイプ25は、図示されていない、外部の淡水供給源に接続されている。燻蒸すべき空間は、ブロック状の輪郭線109によって概略的に示されている。排水流出口120は、該装置外のドレンまたは収集容器に導かれる。該キャビネットは、4種の制御ボタン、即ち開始ボタン301、ポーズボタン302、再開ボタン303および洗浄モードボタン304を有する電子モード制御パネル300を有し、各ボタンはパイロットランプ310と接続され、設定された特定の操作モードを示すようになっている。一般的なオン／オフスイッチが概略的に311として示されている。更に、手動かつ可視の流動制御パネル400が概略的に示されており、該パネルには図2に従う制御レバー207が設けられており、また手動の流量調節バルブ401、405および409を有し、各バルブは、それぞれ可視流量指示器402、406および410と関連している。これらの機能を、以下に説明する。

10

CO₂収容瓶210は、ガスホース211によってマニホールド212に接続され、その一方のアームはCO₂流入ダクト41に導かれ、生成器チャンバ23の底部において該ガスバブリング装置に導かれている。このダクトは、パネル400の手動制御バルブ401および可視流量指示器402、電子的流量モニター403および電子的に制御される調節バルブ404を含む。

20

【0044】

マニホールド212の他のブランチは、空気供給装置1の推進ガスダクト11に導かれる。ダクト11はパネル400の手動調節バルブ405および可視流量指示器406、並びに電気流量モニター407および電気制御調節バルブ408を含んでいる。

生成器チャンバ23に水を供給する新鮮水供給口25は、パネル400の手動制御バルブ409および可視流量指示器410、並びに電気流量モニター411および電気制御調節バルブ412を含んでいる。これは、更に適宜、淡水温度ゲージ414をも含み、これは情報を提供するのみで、制御機能をもたない。

同様に、該生成容器の上部38における壁温度ゲージ413は、生成チャンバ23の水浴槽内の水温ゲージ415のように、純粹に情報のためのものである。他方で、該生成チャンバの水位モニター416は、水位24が正常な値からずれた場合に、自動的に補正作用する該装置の自動電気制御手段に接続されている。

30

該生成器のエアレーションチャンバ103に導かれ、ブロアー107によって燻蒸空間109からダクト108を介して抜き出される空気ダクト106内の空気の流量は、ガス流量モニター417によって自動的かつ電氣的に監視される。もう一つの電気ガス流量モニター418が、ダクト33内に設けられ、該ダクトは生成器ガス空間39から、混合チャンバ100に先行する該水分離チャンバに導かれる。

【0045】

上記の幾つかの手動制御手段とは別に、該装置をプログラム化して完全に自動的に操作し、また操作者は単にパネル300上の適当なボタンを押すことのみ必要とされる。最初に、ボタン301を作動させる。これによって、該水、CO₂および空気が供給され、また水ポンプ126が始動される。該電気監視手段は、4つの全ての臨界的パラメータが適切であった場合には、該装置を予めの準備期間としての約7分間、正確な水位24が達成されるまで、稼働する。この点に関連して、何らかの操作上の不都合があった場合には、該装置は自動的に「ポーズ」モードに切り換えられて、警告音が発せられる。全てが適切である場合には、CO₂およびリン化マグネシウム用の電気制御バルブが、約30秒間の時間内に開放される。更に1分後に、リン化金属供給装置1のダクト11内のCO₂用の供給制御バルブが作動し、リン化金属が、上昇管8、ダクト13およびバルブ14を介して所望の制御された割合で、生成容器23のガスチャンバ38の中に送られ、該水の中に落下し、これによりホスフィンの生成が開始する。

40

50

この方法は、「ポーズ」ボタン302を押すことにより、任意に停止することができ、また必要ならば「再開始」ボタン303を押すことにより再開することができる。

予めプログラムされた投入期間が完了した後、該CO₂バルブおよびCO₂並びにリン化金属用の該電気制御バルブが自動的に閉じられ、更に洗浄段階が開始される。この洗浄段階について、予めプログラム化された段階における容器128は、適当な体積の塩酸を受け取り、該塩酸は生成空間24に受け入れられ、そこでポンプ123によって抜き出された洗浄水と混合され、エアレーションチャンバ103に送られ、そこから順にポンプ125によって放出チャンバ119、121に送られ、該チャンバから最終的にポンプ126によって抜き出されて、ダクト120を介して放出される。

【0046】

この洗浄プログラムは、また「洗浄」ボタン304を押すことにより任意に開始できる。完全なプログラムを、概略的に図7のダイアグラムに示す。このダイアグラムにおいて、水平方向に陰影を付した横欄は監視を表し、また網状の陰影を付した横欄は材料供給期間を表している。

縦の欄において、Aは始動期間を、Bはリン化金属供給を、Cは洗浄を、またDは最終的な濯ぎを表す。

縦欄の小見出し(t)は種々の製品の段階に対する、分(min)表示の時間を表す(xは変数である)。

該ダイアグラムの横欄に対する左側の見出しにおいて、Iはダクト41を介して受け入れられたCO₂を、IIはダクト11を介して受け入れられたCO₂を、IIIはダクト25を通して受け入れられた淡水を、IVはダクト106を通しての空気循環を、Vは塩酸(HCl)の供給を、VIはポンプ126を、VIIはポンプ123および125を、VIIIは水位24の維持を、およびIXは127における温度の監視(最大100℃)を意味する。

多数のテスト後に、本発明の装置が、CO₂およびリン化金属(MeP)の流量を調節して、ホスフィン対CO₂の比を59:41(v/v)にして、有利にかつ安全に稼働できることを結論付けた。実際、75:25(v/v)程度の高い比を使用しても、何の問題も生じなかった。混合チャンバ100において、空気による希釈は、18000 ppm PH₃の濃度まで実施した。これらのテストは以下の実施例に記載のようにして製造した純度95%(w/w)のリン化マグネシウムを使用して実施した。

該水浴槽の温度が、好ましくは少なくとも60℃であり、かつ5% HClを添加した場合には、リン化アルミニウムを使用することができる。

【0047】

【実施例】

実施例

本発明の方法および装置で使用するためのリン化マグネシウムを、米国特許第4,331,642号および同第4,412,979号並びにGB特許出願第2,062,602号および同第2,097,775号に記載の方法に従って、450～550℃の範囲の温度にて、反応器内の如何なる部分においても温度が550℃を越えないように最大の注意を払って製造した。粒径0.1～2mmの極めて純粋なマグネシウム粉末を出発物質として使用し、また顆粒状の該反応器で形成されたリン化マグネシウムは同一の粒径を有していた。該反応器から取り出した後の該顆粒を、550℃にて更に1時間維持して、未転化の痕跡の燐残留物をも転化させた。公知技術の手順とは対照的に、この生成した顆粒はパラフィンワックスまたはあらゆる他の疎水性物質で含浸されていなかった。この極めて純粋なリン化マグネシウム粉末には、その自由流動性を改良するために混合された0.3%のグラファイト粉末を除き、如何なる添加物をも配合しなかった。

かくして製造したリン化マグネシウムのテストは、該粉末を加水分解に付した場合に見られる、該ホスフィンガス中に自己発火性の燐化合物を生成する、通常の汚染物質の存在を全く示さなかった。

次いで、リン化金属組成物を添付図3を参照して上に記載したように、容器内に満たし、かつ封止する。

リン化アルミニウムおよびリン化カルシウムも実質的に同様な方法で製造される。
上記の特許請求の範囲および優先権証明書は本開示の一部である。

【0048】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるホスフィン生成装置の概略的な縦断面図である。

【図2】図1の領域Iaにおける、空気供給装置の一態様の下方部分を拡大して示した詳細図である。

【図3】本発明のリン化金属組成物を含有する気密分配容器の、概略的な縦断面図である。

【図4】改良された図1の装置の流入口に取り付けられた、図3に示した容器の詳細図であり、該容器のシールに穿孔するための穿孔メカニズムを示すものである。 10

【図5】本発明のホスフィン生成装置の、供給装置を省略した、もう一つの態様の図1と同様な概略的な図である。

【図6】図5の装置の流路および制御手段を示すブロック図である。

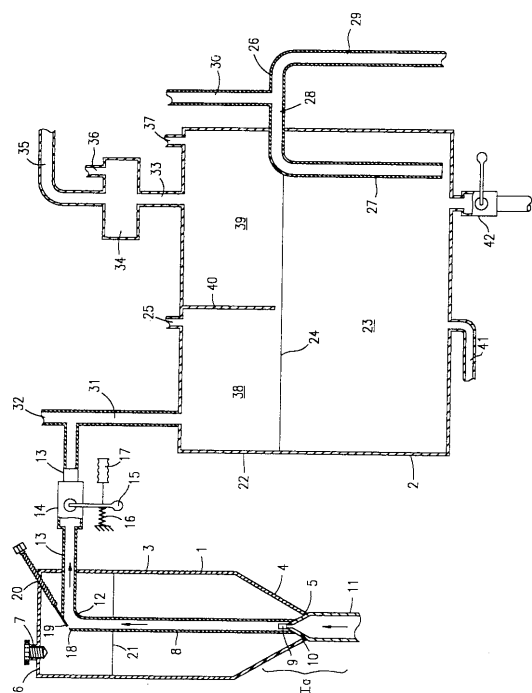
【図7】本発明の方法の、完全なプログラムの予定時間を概略的に示した図である。

【符号の説明】

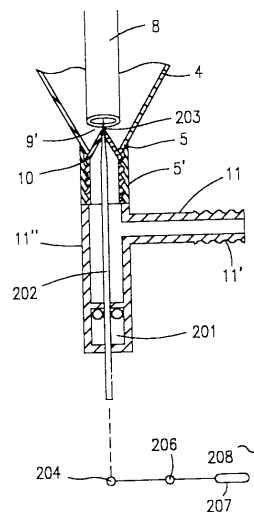
1	リン化金属粒子供給装置	
2	ガス生成容器	
3	供給容器	
5'、25、42、124	スピゴット	20
7	供給口	
8	上昇管	
9、18	開口部	
10	ベンチュリノズル	
11	ガス供給管	
12	ベンド	
13、35、41、108、111、114120、122	ダクト	
14	ボールバルブ	
15、205	操縦レバー	
16、61	バネ	30
17	装置	
19	ゲート	
20	ねじ	
22	容器	
23	水	
26	オーバーフロー装置	
34	液滴分離器	
38、39	ガス空間	
40	仕切り	
50	リン化マグネシウム組成物	40
51	CO ₂ 雰囲気	
53	シール	
56、67	ブッシュ	
57	プランジャー	
58	パンチビット	
62、63	フランジ	
65、68	レバーアーム	
100	ガス混合チャンバ	
101	排液パイプ	
102、117	オーバーフロー堰	50

- 1 0 4 エアレーションチャンバ
1 0 5 バブリング装置
1 0 7 ブロアー
1 0 9 燻蒸空間
1 1 0、1 2 1 空気空間
1 1 2 分離チャンバ
1 2 7 サーマルスイッチ
2 0 1 摺動シール
2 0 2 ニードル
2 0 7 ハンドル
2 1 0 二酸化炭素収容瓶

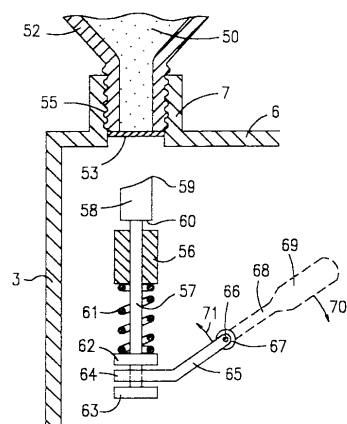
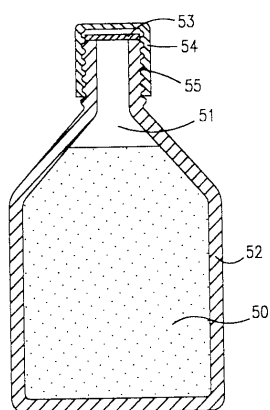
【図 1】



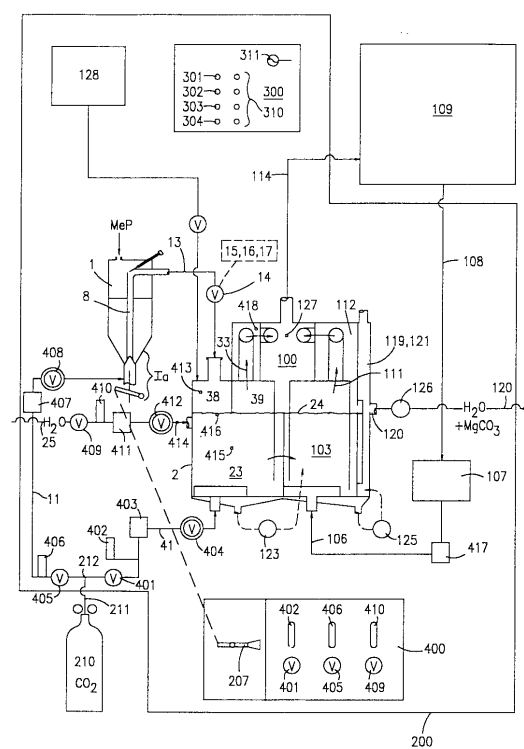
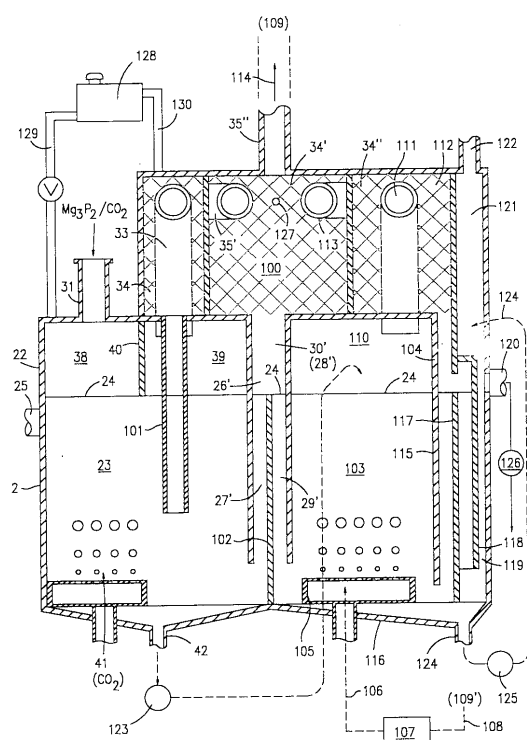
【图 2】



【図 4】



【图 6】



【図 7】

t (min)	A		B		C				D			
	7	X	X	X	3	3	X	10	3	3	3	3
I												
II												
III												
IV												
V												
VI												
VII												
VIII												
IX												

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 1 J 19/14

(74)代理人 100074228

弁理士 今城 俊夫

(74)代理人 100084009

弁理士 小川 信夫

(74)代理人 100082821

弁理士 村社 厚夫

(74)復代理人 100103609

弁理士 井野 砂里

(74)復代理人 100144451

弁理士 鈴木 博子

(72)発明者 フランツィスクス ホルン フェーヤ

チリ サンチアゴ コルレオ セントラル 2404 カミノ アンティグオ ア ヴァルパライ
ソ 1321 ペニャフロール カッシラ デゲッシュ デ チリ リミターダ内

(72)発明者 クリストフ ライヒムート

ドイツ連邦共和国 14195 ベルリン ケーニギン ルイーズ シュトラッセ 19 フェデ
ラル バイオロジカル リサーチセンター フォア アグリカルチャー アンド フォレストリー
インスティテュート フォア ストアード プロダクト プロテクション内

審査官 西山 義之

(56)参考文献 特表平06-500761 (JP, A)

特開昭56-084306 (JP, A)

特表平07-507552 (JP, A)

特開昭59-054611 (JP, A)

実開昭53-057481 (JP, U)

特開昭58-002210 (JP, A)

特開昭63-002910 (JP, A)

特開平08-188514 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 25/06

A01M 17/00

A01N 25/18

B01J 19/14

C01B 25/08

CA(STN)