

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5438516号
(P5438516)

(45) 発行日 平成26年3月12日(2014.3.12)

(24) 登録日 平成25年12月20日(2013.12.20)

(51) Int.Cl.	F 1
C07F 9/30	(2006.01) C07F 9/30 C S P
C08L 101/00	(2006.01) C08L 101/00
C08K 5/5313	(2006.01) C08K 5/5313
C09K 21/12	(2006.01) C09K 21/12
C09D 201/00	(2006.01) C09D 201/00

請求項の数 10 (全 38 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-531754 (P2009-531754)
(86) (22) 出願日	平成19年10月6日 (2007.10.6)
(65) 公表番号	特表2010-507570 (P2010-507570A)
(43) 公表日	平成22年3月11日 (2010.3.11)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2007/008692
(87) 國際公開番号	W02008/043499
(87) 國際公開日	平成20年4月17日 (2008.4.17)
審査請求日	平成22年10月5日 (2010.10.5)
(31) 優先権主張番号	102006048698.6
(32) 優先日	平成18年10月14日 (2006.10.14)
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)

(73) 特許権者	398056207 クラリアント・ファイナンス・(ビーブイ アイ)・リミテッド イギリス領ヴァージン諸島、トートーラ、 ロード・タウン、ウイックハムズ・ケイ、 シトコ ビルディング (番地なし)
(74) 代理人	100069556 弁理士 江崎 光史
(74) 代理人	100111486 弁理士 鍛治澤 實
(72) 発明者	バウアー・ハラルト ドイツ連邦共和国、50170 ケルペン 、ラウシュグラーーベン、36

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】エチレンジホスフィン酸

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の一般式 (I)

$$A - P(O)(OX) - CR^1R^2 - CR^3R^4 - P(O)(OX) - A \quad (I)$$

[式中、A は $CR^5R^6 - OH$ を意味し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、同一かまたは異なり、そして互いに独立して、
 H 、 $C_1 - C_{20}$ - アルキル、 $C_6 - C_{20}$ - アリール及び / または $C_6 - C_{20}$ - アラ
ルキルを意味し、そしてX は、 H 、アルカリ金属、第二主族及び第二亜族の元素、第三主族及び第三亜族の元素、
第四主族及び第四亜族の元素、第五主族及び第五亜族の元素、第六亜族の元素、第七亜族
の元素、第八亜族の元素及び / または窒素塩基を意味する]

で表されるエチレンジホスフィン酸又はその塩。

【請求項 2】

 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、同一かまたは異なり、そして互いに独立して、
 H 、メチル、エチル、n - プロピル、i - プロピル、n - ブチル、t e r t - ブチル、n
- ペンチル、及び / またはフェニルを意味することを特徴とする、請求項 1 のエチレンジ
ホスフィン酸又はその塩。

【請求項 3】

以下の一般式 (1)

10

20



(I)

[式中、Aは CR^5R^6-OH を意味し、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、同一かもしくは異なり、そして互いに独立して H 、 C_1-C_{20} -アルキル、 C_6-C_{20} -アリール及び/または C_6-C_{20} -アラルキルを意味し、そして

Xは、H、アルカリ金属を意味する]

で表されるエチレンジホスフィン酸及びその塩を製造するための方法(1)であって、

a) 次式(I I)

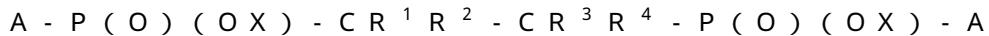


10

で表されるモノホスフィン酸付加物をアセチレンと反応させること、

選択的に及び

b) 次のタイプ、すなわち



で表される、得られたエチレンジホスフィン酸を副生成物から分離すること、
を特徴とする、前記方法。

【請求項4】

次のタイプ



[式中、A、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、請求項1と同じ意味を有し、そしてXは、アルカリ金属、第二主族及び第二亜族の元素、第三主族及び第三亜族の元素、第四主族及び第四亜族の元素、第五主族及び第五亜族の元素、第六亜族の元素、第七亜族の元素、第八亜族の元素及び/または窒素塩基を意味する]

20

で表されるエチレン-ビス-(ヒドロキシアルキルホスフィン酸)塩またはエチレンジホスフィン酸塩を製造するための方法(2)であって、次のタイプ、すなわち



[式中、A、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、請求項1と同じ意味を有し、そしてXはHを意味する]

30

で表されるエチレン-ビス-(ヒドロキシアルキルホスフィン酸)またはエチレンジホスフィン酸を溶剤系中で反応パートナーIと反応させ、但しここで、この反応パートナーIは、アルカリ金属、第二主族及び第二亜族の元素、第三主族及び第三亜族の元素、第四主族及び第四亜族の元素、第五主族及び第五亜族の元素、第六亜族の元素、第七亜族の元素、第八亜族の元素及び/または窒素塩基の化合物であることを特徴とする、前記方法。

【請求項5】

次のタイプ、すなわち



[式中、A、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、請求項1と同じ意味を有し、そしてXは、第二主族及び第二亜族の元素、第三主族及び第三亜族の元素、第四主族及び第四亜族の元素、第五主族及び第五亜族の元素、第六亜族の元素、第七亜族の元素、第八亜族の元素及び/または窒素塩基を意味する]

40

で表されるエチレン-ビス-(ヒドロキシアルキルホスフィン酸)塩またはエチレンジホスフィン酸塩を製造するための方法(3)であって、次のタイプ、すなわち



[式中、A、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は請求項1と同じ意味を有し、そしてXはアルカリ金属を意味する]

で表されるエチレン-ビス-(ヒドロキシアルキルホスフィン酸)またはエチレンジホスフィン酸を、溶剤系中で、反応パートナーIIと反応させて他の金属塩(非アルカリ金属塩)とすることを特徴とする、前記方法。

【請求項6】

反応パートナーIIが、ホウ酸塩、炭酸塩、ヒドロキソ炭酸塩、ヒドロキソ炭酸塩水和物

50

、混合ヒドロキソ炭酸塩、混合ヒドロキソ炭酸塩水和物、リン酸塩、硫酸塩、硫酸塩水和物、ヒドロキソ硫酸塩水和物、混合ヒドロキソ硫酸塩水和物、オキシ硫酸塩、酢酸塩、硝酸塩、フッ化物、フッ化物水和物、塩化物、塩化物水和物、オキシ塩化物、臭化物、ヨウ化物、ヨウ化物水和物、カルボン酸誘導体、及び／またはアルコキシドであることを特徴とする、請求項 5 の方法。

【請求項 7】

透明塗料及び膨張性耐火塗料 (Intumeszenzbeschichtungen) 用の難燃剤、木材及び他のセルロース含有材料のための難燃剤、ポリマー用の反応性及び／または非反応性難燃剤としての、難燃性ポリマー成形材料の製造、難燃性ポリマー成形体の製造のための、及び／または含浸によるポリエステル及びセルロースのそれぞれ単独の布またはこれらの混布の難燃性化処理のための、請求項 1 または 2 に記載のエチレンジホスフィン酸の使用。 10

【請求項 8】

請求項 1 または 2 に記載のエチレンジホスフィン酸 0.5 ~ 45 重量%、及び熱可塑性ポリマーまたはこの種のポリマーの混合物 0.5 ~ 99.5 重量%を含み、但しこれらの成分の合計は 100 重量%である、難燃性熱可塑性ポリマー成形材料。

【請求項 9】

請求項 1 または 2 に記載のエチレンジホスフィン酸 0.1 ~ 45 重量%、不飽和ポリエステル 40 ~ 89.9 重量%、及びビニルモノマー 10 ~ 60 重量%を含み、但しこれらの成分の合計は 100 重量%である、難燃性熱硬化性組成物。 20

【請求項 10】

請求項 1 または 2 に記載のエチレンジホスフィン酸 0.5 ~ 50 重量%、エポキシ樹脂 5 ~ 99.5 重量%、及び硬化剤 0 ~ 20 重量%を含み、但しこれらの成分の合計は 100 重量%である、耐火性に処理されたエポキシ樹脂。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エチレンジホスフィン酸、その製法及び使用に関する。

【背景技術】

【0002】

エチレンジホスフィン酸は、原則的に従来技術から既知である。例えば、獨国特許出願公開第199 12 920号明細書（特許文献 1）及び国際公開第0 157 050号パンフレット（特許文献 2）は、 $H-P(O)(OX)-[CH_2CH_2-P(O)(OX)]_nH$ （式中、X は H、金属またはアルキル基であり、そして n は 1 よりも大きい）のタイプのホスフィン酸を記載している。これらのホスフィン酸はオリゴマーまたはポリマーである。これらは、テロマーを生成する方法によって製造されるが、特定の鎖長を有するホスフィン酸を得ることはできない。 30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】獨国特許出願公開第199 12 920号明細書

【特許文献 2】国際公開第0 157 050号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

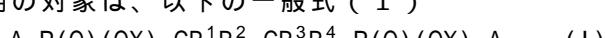
【0004】

それ故、本発明の課題は、それぞれ特定の鎖長を有し、そのためそれらの各々の使用目的に“仕立てる”ことができる、エチレンジホスフィン酸を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

それ故、本発明の対象は、以下の一般式（I）



50

で表されるエチレンジホスフィン酸及びその塩である。

前記式中、Aは、H及び/またはCR⁵R⁶-OHを意味し、

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶は、同一かまたは異なり、そして互いに独立してH、C₁-C₂0-アルキル、C₆-C₂0-アリール及び/またはC₆-C₂0-アラルキルを意味し、そして；

Xは、H、アルカリ金属、第二主族及び第二亜族の元素、第三主族及び第三亜族の元素、第四主族及び第四亜族の元素、第五主族及び第五亜族の元素、第六亜族の元素、第七亜族の元素、第八亜族の元素、及び/または窒素塩基を意味する。

【0006】

好ましくは、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶は、同一かまたは異なり、互いに独立して、H、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル及び/またはフェニルを意味する。 10

【0007】

好ましくは、AはHを意味し、そしてXは、Li、Na、K；Mg、Ca、Zn、Sr；Al、Ce、La；Ge、Sn、Pb、Ti、Zr；Sb、Bi；Cr、Mo、W；Mn；Fe、CoまたはNiを意味する。

【0008】

特に好ましくは、AはHを意味し、そしてXは、H、Na、Al、Zn、Ca、Mg、Tiまたはメラミンを意味する。

【0009】

また本発明は、以下の一般式(I)



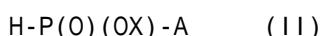
[式中、Aは、H及び/またはCR⁵R⁶-OHを意味し、

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶は、同一かまたは異なり、互いに独立してH、C₁-C₂0-アルキル、C₆-C₂0-アリール及び/またはC₆-C₂0-アラルキルを意味し、そして

Xは、Hまたはアルカリ金属を意味する]

で表されるエチレンジホスフィン酸及びこれらの塩の製造方法(1)であって、

a) 次式(II)



30

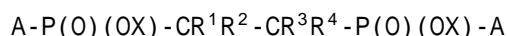
で表されるモノホスフィン酸付加物をアセチレンと反応させ、そして

b) 選択的に、得られたA-P(O)(OX)-CR¹R²-CR³R⁴-P(O)(OX)-Aのタイプのエチレンジホスフィン酸を副生成物から分離する、

ことを特徴とする前記方法にも関する。

【0010】

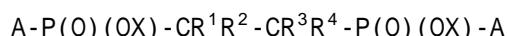
また本発明は、



[式中、A、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は、請求項1に記載のものと同じ意味を有し、そしてXはアルカリ金属、第二主族及び第二亜族の元素、第三主族及び第三亜族の元素、第四主族及び第四亜族の元素、第五主族及び第五亜族の元素、第六亜族の元素、第七亜族の元素、第八亜族の元素及び/または窒素塩基を意味する] 40

のタイプのエチレン-ビス-(ヒドロキシアルキルホスフィン酸)塩またはエチレンジホスフィン酸塩の製造方法(2)であって、

【0011】



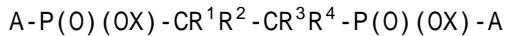
[式中、A、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は、請求項1に記載のものと同じ意味を有し、そしてXはHを意味する]

のタイプのエチレン-ビス-(ヒドロキシアルキルホスフィン酸)またはエチレンジホスフィン酸を、溶剤系中で反応パートナーIと反応させ、ここで前記反応パートナーIは、アルカリ金属、第二主族及び第二亜族の元素、第三主族及び第三亜族の元素、第四主族及 50

び第四亜族の元素、第五主族及び第五亜族の元素、第六亜族の元素、第七亜族の元素、第八亜族の元素及び／または窒素塩基の化合物であることを特徴とする、上記方法にも関する。

【0012】

また本発明は、

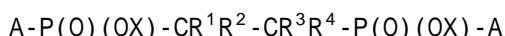


[式中、A、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は、請求項1に記載のものと同じ意味を有し、そしてXは、第二主族及び第二亜族の元素、第三主族及び第三亜族の元素、第四主族及び第四亜族の元素、第五主族及び第五亜族の元素、第六亜族の元素、第七亜族の元素、第八亜族の元素及び／または窒素塩基を意味する]

10

のタイプのエチレン-ビス-(ヒドロキシアルキルホスフィン酸)塩またはエチレンジホスフィン酸塩の製造方法(3)であって、

【0013】



[式中、A、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は、請求項1に記載のものと同じ意味を有し、そしてXはアルカリ金属を意味する]

のタイプのエチレン-ビス-(ヒドロキシアルキルホスフィン酸)またはエチレンジホスフィン酸を、溶剤系中で反応パートナーIIと反応させて他の金属塩(非アルカリ金属塩)とすることを特徴とする、前記方法にも関する。

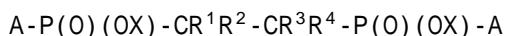
【0014】

20

好ましくは、反応パートナーIIは、ホウ酸塩、炭酸塩、ヒドロキソ炭酸塩、ヒドロキソ炭酸塩水和物、混合ヒドロキソ炭酸塩、混合ヒドロキソ炭酸塩水和物、リン酸塩、硫酸塩、硫酸塩水和物、ヒドロキソ硫酸塩水和物、混合ヒドロキソ硫酸塩水和物、オキシ硫酸塩、酢酸塩、硝酸塩、フッ化物、フッ化物水和物、塩化物、塩化物水和物、オキシ塩化物、臭化物、ヨウ化物、ヨウ化物水和物、カルボン酸誘導体、及び／またはアルコキシドである。

【0015】

更に本発明は、

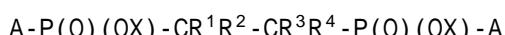


[式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は、請求項1に記載のものと同じ意味を有し、そしてAはHを意味し、そしてXは、H、アルカリ金属、第二主族及び第二亜族の元素、第三主族及び第三亜族の元素、第四主族及び第四亜族の元素、第五主族及び第五亜族の元素、第六亜族の元素、第七亜族の元素、第八亜族の元素及び／または窒素塩基を意味する]

30

のタイプのエチレンジホスフィン酸塩の製造方法(4)であって、

【0016】



[式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は、請求項1に記載のものと同じ意味を有し、Aは、CR⁵R⁶-OHを意味し、そしてXは、H、アルカリ金属、第二主族及び第二亜族の元素、第三主族及び第三亜族の元素、第四主族及び第四亜族の元素、第五主族及び第五亜族の元素、第六亜族の元素、第七亜族の元素、第八亜族の元素及び／または窒素塩基を意味する]

40

のタイプのエチレン-ビス-(ヒドロキシアルキルホスフィン酸)を加熱することを特徴とする、前記方法にも関する。

【0017】

好ましくは、上記の方法では、20～300、特に好ましくは50～200に加熱される。

【0018】

この際好ましくは、プロトン酸の存在下に加熱される。ここでプロトン酸とは、鉛酸(塩酸、硫酸、リン酸)、カルボン酸(ギ酸、酢酸、ポリマー性カルボン酸)、スルホン酸

50

、ホスホン酸、有機系の架橋されたカルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸またはこれらの混合物である。

【0019】

本発明は、難燃剤、特に透明塗料及び膨張性耐火塗料用の難燃剤、木材及び他のセルロール含有材料用の難燃剤としての、ポリマー用の反応性難燃剤及び／または非反応性難燃剤としての、難燃性ポリマー成形材料の製造のための、難燃性ポリマー成形体の製造のための、及び／またはポリエステル及びセルロース樹脂のそれぞれ単独の布または混布の含浸による耐燃性処理のための、請求項1～5の少なくとも一つのエチレンジホスフィン酸の使用にも関する。

【0020】

好ましくは、本発明によるエチレンジホスフィン酸及び／またはその塩の、バインダー、例えば鋳造組成物、鋳型砂用のバインダーとしての使用である。

【0021】

好ましくは、本発明によるエチレンジホスフィン酸及び／またはその塩の、エポキシ樹脂、ポリウレタン、不飽和ポリエステル樹脂の硬化の際の架橋剤または促進剤としての使用である。

【0022】

好ましくは、本発明によるエチレンジホスフィン酸及び／またはその塩の、ポリマー安定化剤、例えば、木綿布、ポリマー繊維、プラスチック用の光保護安定剤、ラジカル補足剤及び／または熱安定化剤としての使用である。

【0023】

好ましくは、本発明によるエチレンジホスフィン酸及び／またはその塩の、植物保護剤、例えば植物成長調節剤、除草剤、殺虫剤または殺菌剤としての使用である。

【0024】

好ましくは、本発明によるエチレンジホスフィン酸及び／またはその塩の、ヒト及びヒトを除く動物の治療における治療薬または治療薬中の添加剤としての、例えば酵素モジュレーターとしてのまたは組織成長の刺激のための使用である。

【0025】

好ましくは、本発明によるエチレンジホスフィン酸及び／またはその塩の、金属イオン封鎖剤としての、例えば工業的な水道システムでの沈殿物の管理のための、鉱油の採取での及び金属処理剤中の、金属イオン封鎖剤としての使用である。

【0026】

好ましくは、本発明によるエチレンジホスフィン酸及び／またはその塩の、鉱油添加剤、例えば酸化防止剤としての、及びオクタン値を高めるための、使用である。

【0027】

好ましくは、本発明によるエチレンジホスフィン酸及び／またはその塩の、腐食防止剤としての使用である。

【0028】

好ましくは、本発明によるエチレンジホスフィン酸及び／またはその塩の、ランドリーアイテム洗剤及び洗浄剤用途における使用、例えば脱色剤としての使用である。

【0029】

好ましくは、本発明によるエチレンジホスフィン酸及び／またはその塩の、エレクトロニクス用途における使用、例えばコンデンサー、バッテリー及びアキュムレーター用の高分子電解質における使用、並びに感光性層中のラジカル補足剤としての使用である。

【0030】

好ましくは、本発明によるエチレンジホスフィン酸及び／またはその塩の、アルデヒド補足剤としての使用である。驚くべきことに、本発明によるエチレンジホスフィン酸が、アルデヒドの放出を減少させるのに使用できることが見出された。好ましいアルデヒドは、ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドである。

【0031】

10

20

30

40

50

好ましい使用法は、接着剤、成形体、例えば建築の用途、自動車工業、造船工業及び宇宙航空工業における接着剤、成形体や、並びに電子工学などのための接着剤、成形体中のホルムアルデヒド補足剤である。

【0032】

本発明は、請求項1～5の少なくとも一つのエチレンジホスフィン酸0.5～4.5重量%、及び熱可塑性ポリマーもしくはこれの混合物0.5～9.9.5重量%を含み、但し、この際、これらの成分の合計は100重量%である、難燃性熱可塑性ポリマー成形材料にも関する。

【0033】

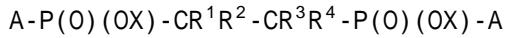
また本発明は、請求項1～5の少なくとも一つのエチレンジホスフィン酸0.1～4.5重量%、不飽和ポリエステル4.0～8.9.9重量%、及びビニルモノマー1.0～6.0重量%を含み、但しこの際、これらの成分の合計は100重量%である、難燃性熱硬化性組成物にも関する。

【0034】

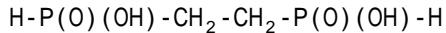
また本発明は、請求項1～5の少なくとも一つのエチレンジホスフィン酸0.5～5.0重量%、エポキシド樹脂5～9.9.5重量%、及び硬化剤0～2.0重量%を含み、但しこの際、これらの成分の合計は100重量%である、耐火性になるように処理されたエポキシド樹脂にも関する。

【0035】

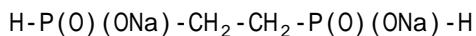
好ましいエチレンジホスフィン酸は、次式



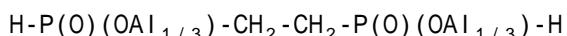
に相当し、ここで、R¹、R²、R³、R⁴はHであり、そしてAはHであり、そしてXがHである場合には、次式



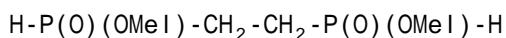
で表されるエチレンジホスフィン酸となり、またXがアルカリ金属、好ましくはNaである場合には、次式



で表されるエチレンジホスフィン酸塩となり、またXがアルミニウム、すなわちAl_{1/3}である場合には、次式



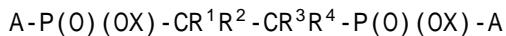
で表されるエチレンジホスフィン酸塩となり、そしてXがメラミン、すなわちMe1である場合には、次式



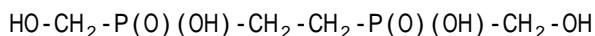
で表されるエチレンジホスフィン酸メラミン塩となる。

【0036】

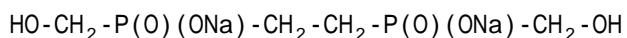
また次式



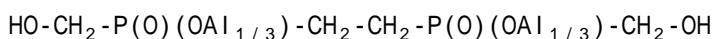
に相当するエチレンジホスフィン酸も好ましく、ここでR¹、R²、R³、R⁴はHであり、そしてAはCR⁵R⁶-OHであり、この際R⁵、R⁶はHであり、そしてXがHである場合には、次式



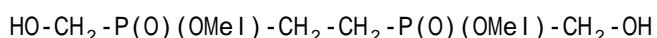
で表されるエチレンジホスフィン酸となり、またXがアルカリ金属、好ましくはNaである場合には、次式



で表されるエチレンジホスフィン酸塩となり、またXがAl_{1/3}、すなわちAl_{1/3}である場合には、次式



で表されるエチレンジホスフィン酸塩となり、またXがメラミン、すなわちMe1である場合には、



10

20

30

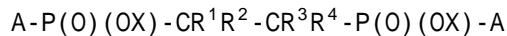
40

50

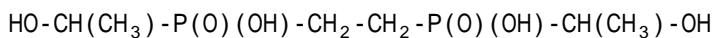
で表されるエチレンジホスフィン酸メラミン塩となる。

【0037】

また、次式

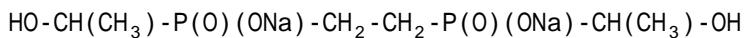


に相当するエチレンジホスフィン酸も好ましく、この際、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はHであり、そしてAは CR^5R^6-OH であり、ここで R^5 は CH_3 であり、そして R^6 はHであり、そしてXがHである場合には、次式

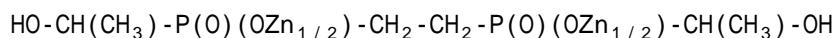


で表されるエチレンジホスフィン酸となり、またXがアルカリ金属、好ましくはNaである場合には、次式

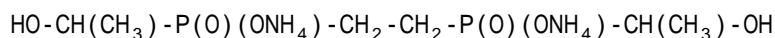
10



で表されるエチレンジホスフィン酸塩となり、またXが亜鉛、すなわち $Zn_{1/2}$ である場合には、次式



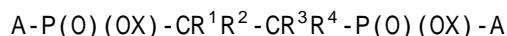
で表されるエチレンジホスフィン酸塩となり、またXがアンモニウム、すなわち NH_4 である場合には、次式



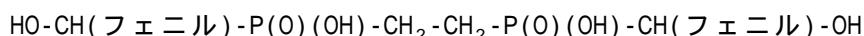
で表されるエチレンジホスフィン酸アンモニウム塩となる。

【0038】

また、次式

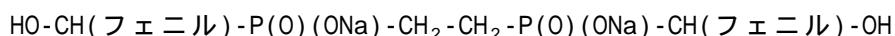


に相当するエチレンジホスフィン酸も好ましく、ここで R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はHであり、Aは CR^5R^6-OH であり、この際、 R^5 はフェニルであり、そして R^6 はHであり、ここでXがHである場合には、次式



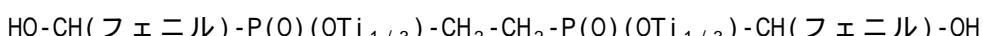
で表されるエチレンジホスフィン酸となり、またXがアルカリ金属、好ましくはNaである場合には、次式

20

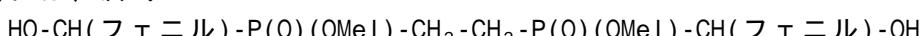


で表されるエチレンジホスフィン酸塩となり、またXがチタン、すなわち $Ti_{1/3}$ である場合には、次式

30



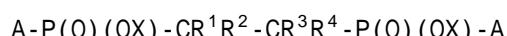
で表されるエチレンジホスフィン酸塩となり、またXがメラミン、すなわち Mel である場合には、次式



で表されるエチレンジホスフィン酸メラミン塩となる。

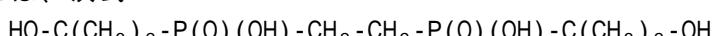
【0039】

また、次式

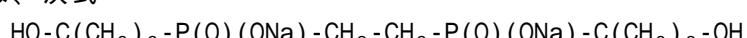


に相当するエチレンジホスフィン酸も好ましく、ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はHであり、Aは CR^5R^6-OH であり、この際、 R^5 、 R^6 は CH_3 であり、そしてXがHである場合には、次式

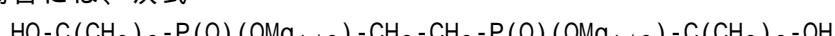
40



で表されるエチレンジホスフィン酸となり、またXがアルカリ金属、好ましくはNaである場合には、次式



で表されるエチレンジホスフィン酸塩となり、またXがマグネシウム、すなわち $Mg_{1/2}$ である場合には、次式



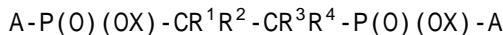
で表されるエチレンジホスフィン酸塩となり、またXがメラミン、すなわち Mel である場合には、次式

50

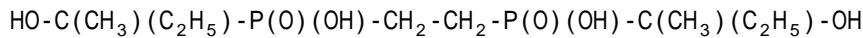
$\text{HO-C(CH}_3)_2\text{-P(O)(OMeI)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(O)(OMeI)-C(CH}_3)_2\text{-OH}$
で表されるエチレンジホスフィン酸メラミン塩となる。

【0040】

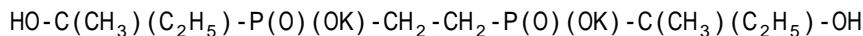
また、次式



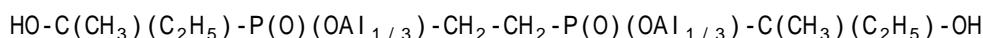
に相当するエチレンジホスフィン酸も好ましく、ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はHであり、Aは $\text{CR}^5\text{R}^6\text{-OH}$ であり、この際、 R^5 は CH_3 であり、 R^6 は C_2H_5 であり、そしてXがHである場合には、次式



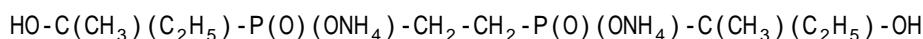
で表されるエチレンジホスフィン酸となり、またXがアルカリ金属、好ましくはNaである場合には、次式 10



で表されるエチレンジホスフィン酸塩であり、またXがアルミニウム、すなわち $\text{Al}_{1/3}$ である場合には、次式



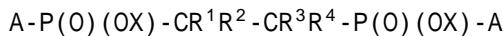
で表されるエチレンジホスフィン酸塩となり、またXがアンモニウム、すなわち NH_4 である場合には、次式



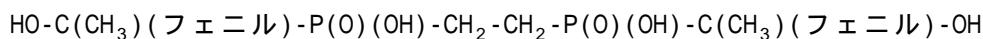
で表されるエチレンジホスフィン酸アンモニウム塩となる。

【0041】

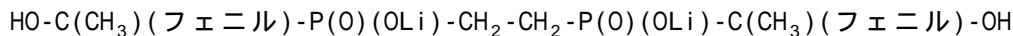
また、次式



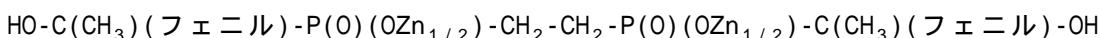
に相当するエチレンジホスフィン酸も好ましく、ここで R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はHであり、そしてAは $\text{CR}^5\text{R}^6\text{-OH}$ であり、この際、 R^5 は CH_3 であり、 R^6 はフェニルであり、そしてXがHである場合には、次式



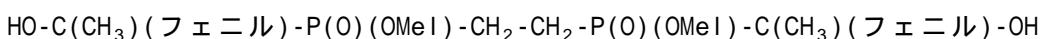
で表されるエチレンジホスフィン酸となり、またXがアルカリ金属、好ましくはLiである場合には、次式



で表されるエチレンジホスフィン酸塩となり、またXが亜鉛、すなわち $\text{Zn}_{1/2}$ である場合には、次式 30



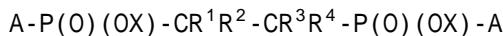
で表されるエチレンジホスフィン酸塩となり、またXがメラミン、すなわちMe1である場合には、次式



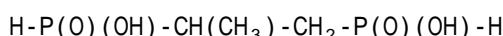
で表されるエチレンジホスフィン酸メラミン塩となる。

【0042】

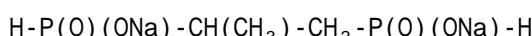
また次式



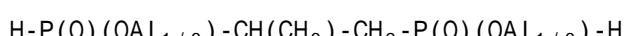
に相当するエチレンジホスフィン酸も好ましく、ここで R^1 はメチルであり、 R^2 、 R^3 、 R^4 はHであり、AはHであり、そしてXがHである場合には、次式 40



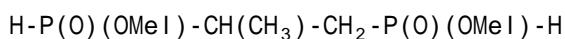
で表されるエチレンジホスフィン酸となり、またXがアルカリ金属、好ましくはNaである場合には、次式



で表されるエチレンジホスフィン酸塩となり、またXがAl1、すなわち $\text{Al}_{1/3}$ である場合には、次式



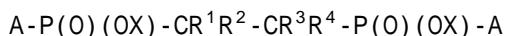
で表されるエチレンジホスフィン酸塩となり、またXがメラミン、すなわちMe1である場合には、次式



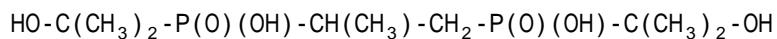
で表されるエチレンジホスフィン酸メラミン塩となる。

【0043】

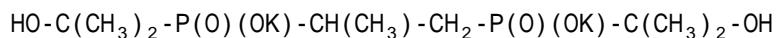
また、次式



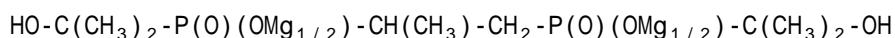
に相当するエチレンジホスフィン酸も好ましく、ここで R^1 はメチルであり、 R^2 、 R^3 、 R^4 は H であり、 A は $\text{C R}^5 \text{R}^6 - \text{OH}$ であり、この際、 R^5 、 R^6 は CH_3 であり、そして X が H である場合には、次式



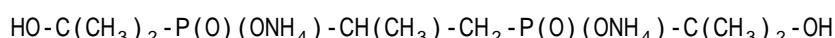
で表されるエチレンジホスフィン酸となり、また X がアルカリ金属、好ましくは K である場合には、次式



で表されるエチレンジホスフィン酸塩となり、また X がマグネシウム、すなわち $\text{Mg}_{1/2}$ である場合には、次式



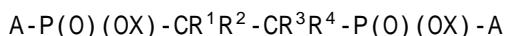
で表されるエチレンジホスフィン酸塩であり、また X がアンモニウム、すなわち NH_4 である場合には、次式



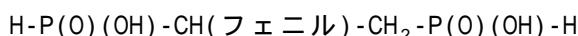
で表されるエチレンジホスフィン酸アンモニウム塩となる。

【0044】

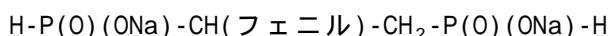
また、次式



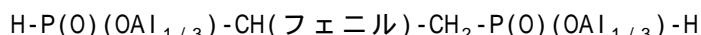
に相当するエチレンジホスフィン酸も好ましく、ここで R^1 はフェニルであり、 R^2 、 R^3 、 R^4 は H であり、 A は H であり、そして X が H である場合には、次式



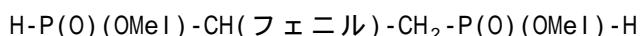
で表されるエチレンジホスフィン酸となり、X がアルカリ金属、好ましくは Na である場合には、次式



で表されるエチレンジホスフィン酸塩となり、また X が Al 1 、すなわち $\text{Al}_{1/3}$ である場合には、次式



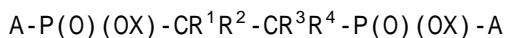
で表されるエチレンジホスフィン酸塩となり、また X がメラミン、すなわち Mel である場合には、次式



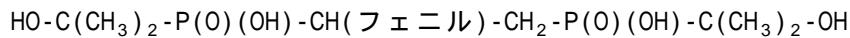
で表されるエチレンジホスフィン酸メラミン塩となる。

【0045】

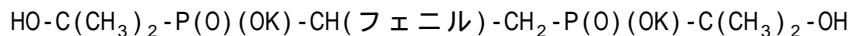
また、次式



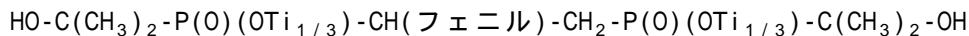
に相当するエチレンジホスフィン酸も好ましく、ここで、 R^1 はフェニルであり、 R^2 、 R^3 、 R^4 は H であり、そして A は $\text{C R}^5 \text{R}^6 - \text{OH}$ であり、この際、 R^5 、 R^6 は CH_3 であり、そして X が H である場合には、次式



で表されるエチレンジホスフィン酸となり、また X がアルカリ金属、好ましくは K である場合には、次式



で表されるエチレンジホスフィン酸塩となり、また X がチタン、すなわち $\text{Ti}_{1/3}$ である場合には、次式



で表されるエチレンジホスフィン酸塩となり、また X がアンモニウム、すなわち NH_4 である場合には、次式

10

20

30

40

50

HO-C(CH3)2-P(=O)(ONH4)-CH(フェニル)-CH2-P(=O)(ONH4)-C(CH3)2-OH
で表されるエチレンジホスフィン酸アンモニウム塩となる。

【0046】

好ましい窒素塩基は、アンモニウム、置換されたアンモニウム、エチレンジアミン、ヒドロキシルアミン、尿素、N-脂環式化合物、例えばピロリジン、ピペリジン、イミダゾリジン、ピペラジン、N-芳香族化合物、例えばヘテロ芳香族環状化合物、例えばピロール、ピリジン、イミダゾール、ピラジン、置換された尿素誘導体、置換された尿素誘導体（例えば、ジメチル尿素、N,N'-ジフェニル尿素、ベンジル尿素、アセチレン尿素、テトラメチル尿素）、チオ尿素、アセチレン尿素、グアニジン、置換されたグアニジン誘導体（例えば、アルキルグアニジン、アリールグアニジン、ジフェニルグアニジン）、ビグアニド、メラミン、置換されたメラミン誘導体（例えばエチレンジメラミン）、メラミンの縮合生成物及びそれのより高級の縮合化合物、例えばメレム、メラムまたはメロン、メラミン-フェニール系、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、ウレタネン、シアナミド、ジシアンジアミド、アニリン、スルホンアミド、ビウレット、アラントイン、トリルトリニアゾール、ベンゾトリニアゾール、2-アミノ-4-メチルピリミジン、ヒダントイン、置換されたヒダントイン誘導体（例えば5,5-ジフェニルヒダントイン）、マロン酸アミドアミジン、エチレン-ビス-5-トリアゾン、グリシン無水物、及びこれらの任意の混合物である。10

【0047】

好ましくは、アルカリ金属はナトリウム、カリウムである。20

【0048】

好ましくは、方法（1）によるモノホスフィン酸付加物アセチレンとの反応は、
 a) 溶剤及びラジカル開始剤の存在下に、
 b) モノホスフィン酸付加物及び溶剤を仕込み、そしてアセチレン及び開始剤（選択的に、溶剤中に入れて）を別々に計量添加することによって、
 c) モノホスフィン酸付加物、アセチレン及び溶剤を仕込み、そして開始剤（選択的に、溶剤中に入れて）を計量添加することによって、
 d) モノホスフィン酸付加物、溶剤及び開始剤を仕込み、そしてアセチレン（選択的に、溶剤中に入れて）を計量添加することによって、
 e) モノホスフィン酸付加物、アセチレン、溶剤及び開始剤を仕込むことによって、30
 行う。

【0049】

好ましくは、方法（1）による生成物の分離は、

- a) 固液分離（例えば、濾過、遠心分離、静置沈降による分離）
- b) 液液分離（例えば、抽出など）

によって行う。

【0050】

好ましくは、方法（1）による付加物は、アルデヒド及び／またはケトンとの付加物である。

【0051】

方法（1）による好ましいアルデヒドは、脂肪族アルデヒド（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、バニルアルデヒド、カプロンアルデヒド、アクロレイン、クロトンアルデヒド、プロパルギルアルデヒド）及び／または芳香族アルデヒド（ベンズアルデヒド、p-トリルアルデヒド、アニスアルデヒドまたはサリチルアルデヒド、バニリン）である。40

【0052】

方法（1）による好ましいケトンは、脂肪族ケトン（アセトン、メチルエチルケトン、クロロアセトン、メチルビニルケトン、メシチルオキシド、フォロン）または芳香族ケトン（アセトフェノン、ベンゾフェノン）である。

【0053】

好ましいアルデヒドは、脂肪族アルデヒドカルボン酸（グリオキシル酸）である。

【0054】

好ましいケトンは、脂肪族ケトカルボン酸（ピルビン酸、アセト酢酸、リヴィリン酸）である。

【0055】

好ましいアルデヒドは、脂肪族ヒドロキシアルデヒド（グリコールアルデヒド、グリセリンアルデヒド）である。

【0056】

好ましいアルデヒドは、脂肪族ヒドロキシケトン（アセトール、アセトイソ、ジヒドロキシアセトン）である。

10

【0057】

好ましいアルデヒドは、脂肪族ジアルデヒド（グリオキサール、マロンジアルデヒド、スクシンジアルデヒド）である。

【0058】

好ましいアルデヒドは、ケトアルデヒド（メチルグリオキサール）である。

【0059】

好ましいケトンは、ジケトン（ジアセチル、アセチルアセトン、アセトニルアセトン）である。

【0060】

原則的に、方法（1）によるラジカル開始剤としては、遊離のラジカルを発生するものであれば全ての系が適している。オレフィンの付加は、アニオン性開始剤もしくはラジカル開始剤によって、または光化学的に開始することができる。

20

【0061】

特に好ましいラジカル開始剤は、ペルオキソ化合物、例えばペルオキソモノ硫酸、過硫酸カリウム（ペルオキソモノ硫酸カリウム）、Caroat（商標）、Oxo-ne（商標）、ペルオキソ二硫酸、過硫酸カリウム（ペルオキソ二硫酸カリウム）、過硫酸ナトリウム（ペルオキソ二硫酸ナトリウム）、過硫酸アンモニウム（ペルオキソ二硫酸アンモニウム）である。

【0062】

特に好ましいものは、溶剤系中で過酸化物を形成し得る化合物、例えば過酸化ナトリウム、過酸化ナトリウムジペルオキソハイドレート、過酸化ナトリウムジペルオキソハイドレートハイドレート、過酸化ナトリウムジハイドレート、過酸化ナトリウムオクタハイドレート、過酸化リチウム、過酸化リチウムモノペルオキソハイドレートトリハイドレート、過酸化カルシウム、過酸化ストロンチウム、過酸化バリウム、過酸化マグネシウム、過酸化亜鉛、過酸化カリウム、過酸化カリウムジペルオキソハイドレート、ペルオキソホウ酸ナトリウムテトラハイドレート、ペルオキソホウ酸ナトリウムトリハイドレート、ペルオキソホウ酸ナトリウムモノハイドレート、水不含のペルオキソホウ酸ナトリウム、ペルオキソホウ酸カリウムペルオキソハイドレート、ペルオキソホウ酸マグネシウム、ペルオキソホウ酸カルシウム、ペルオキソホウ酸バリウム、ペルオキソホウ酸ストロンチウム、ペルオキソホウ酸カリウム、ペルオキソモノリン酸、ペルオキソニリン酸、ペルオキソニリン酸カリウム、ペルオキソニリン酸アンモニウム、ペルオキソニリン酸カリウムアンモニウム（二重塩）、カルボン酸ナトリウムペルオキソハイドレート、尿素ペルオキソハイドレート、シュウ酸アンモニウムペルオキシド、過酸化バリウムペルオキソハイドレート、過酸化バリウムペルオキソハイドレート、カルシウム過酸化水素、過酸化カルシウムペルオキソハイドレート、アンモニウムトリホスフェートジペルオキソホスフェートハイドレート、フッ化カリウムペルオキソハイドレート、フッ化カリウムトリペルオキソハイドレート、フッ化カリウムジペルオキソハイドレート、ピロリン酸ナトリウムジペルオキソハイドレート、ピロリン酸ナトリウムジペルオキソハイドレートオクタハイドレート、酢酸カリウムペルオキソハイドレート、リン酸ナトリウムペルオキソハイドレート、ケイ酸ナトリウムペルオキソハイドレートである。

40

50

【0063】

特に好ましいものは、過酸化水素、過ギ酸、過酢酸、ベンゾイルペルオキソド、ジ- t - ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、2 , 4 - ジクロロベンゾイルペルオキシド、デカノイルペルオキシド、ラウリルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ピネンヒドロペルオキシド、p - メンタンヒドロペルオキシド、t - ブチルヒドロペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、コハク酸ペルオキシド、ジセチルペルオキシジカーボネート、t - ブチルペルオキシアセテート、t - ブチルペルオキシマレイン酸、t - ブチルペルオキシベンゾエート、アセチルシクロヘキシリスルホニルペルオキシドである。

【0064】

10

ラジカルスターーターとしては、水溶性アゾ化合物が好ましく使用される。

【0065】

更に、好ましいものは、アゾ開始剤、2 - t - ブチルアゾ - 2 - シアノプロパン、ジメチルアゾジイソブチレート、アゾジイソブチロニトリル、2 - t - ブチルアゾ - 1 - シアノシクロヘキサン、1 - t - アミルアゾ - 1 - シアノシクロヘキサンである。更に、アルキルペルケタール、例えば2 , 2 - ビス - (t - ブチルペル - オキシ) ブタン、エチル - 3 , 3 - ビス (t - ブチルペルオキシ) ブチレート、1 , 1 - ジ - (t - ブチルペルオキシ) シクロヘキサンが好ましい。

【0066】

20

特に好ましいものは、アゾ開始剤、例えばDupont - B iesteritz社の(登録商標)VAZO 52、(登録商標)VAZO 64 (AIBN)、(登録商標)VAZO 67、(登録商標)VAZO 88、(登録商標)VAZO 44、(登録商標)VAZO 56、(登録商標)VAZO 68；Wako Chemicals社のV - 70 2 , 2 ' - アゾビス (4 - メトキシ - 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) 、V - 65 2 , 2 ' - アゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) V - 601 ジメチル 2 , 2 ' - アゾビス (2 - メチルプロピオネート) 、V - 59 2 , 2 ' - アゾビス (2 - メチルブチロニトリル) 、V - 40 VF - 096 1 , 1 ' - アゾビス (シクロヘキサン - 1 - カルボニトリル) 、V - 30 1 - [(シアノ - 1 - メチルエチル) アゾ] ホルムアミド、VAm - 110 2 , 2 ' - アゾビス (N - ブチル - 2 - メチルプロピオンアミド) 、Am - 111 2 , 2 ' - アゾビス (N - シクロヘキシル - 2 - メチルプロピオンアミド) VA - 041 2 , 2 ' - アゾビス [2 - (5 - メチル - 2 - イミダゾリン - 2 - イル) プロパン] ジヒドロクロライド、VA - 044 2 , 2 ' - アゾビス [2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル) プロパン] ジヒドロクロライド、VA - 046 B 2 , 2 ' - アゾビス [2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル) プロパンジスルフェートジハイドレート、V - 50 2 , 2 ' - アゾビス (2 - アミジノプロパン) ヒドロクロライド、VA - 057 2 , 2 ' - アゾビス [N - (2 - カルボキシエチル) - 2 - メチルプロピオンアミジン] テトラハイドレート、VA - 058 2 , 2 ' - アゾビス [2 - (3 , 4 , 5 , 6 - テトラヒドロピリミジン - 2 - イル) プロパン] ジヒドロクロライド、VA - 060 2 , 2 ' - アゾビス { 2 - [1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 - イミダゾリン - 2 - イル] プロパン } ジヒドロクロライド、VA - 061 2 , 2 ' - アゾビス [2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル) プロパン] 、VA - 080 2 , 2 ' - アゾビス { 2 - メチル - N - [1 , 1 - ビス (ヒドロキシメチル) - 2 - ヒドロキシエチル] プロピオンアミド、VA - 085 2 , 2 ' - アゾビス { 2 - メチル - N - [2 - (1 - ヒドロキシブチル)] プロピオンアミド、VA - 086 2 , 2 ' - アゾビス [2 - メチル - N - (2 - ヒドロキシエチル) プロピオンアミド] である。

30

【0067】

40

方法(1)による製造方法には、溶剤を使用することができる。本発明による溶剤は、好ましくは水、アルコール、例えばメタノール、エタノール、iso - プロパノール、n - プロパノール、n - プタノール、iso - プタノール、t - プタノール、n - アミルアルコール、iso - アミルアルコール、t - アミルアルコール、n - ヘキサノール、n

50

- オクタノール、i s o - オクタノール、n - トリデカノール、ベンジルアルコールなどである。更に別の好ましいものは、グリコール類、例えばエチレングリコール、1 , 2 - プロパンジオール、1 , 3 - プロパンジオール、1 , 3 - ブタンジオール、1 , 4 - ブタンジオール、ジエチレングリコールなど； 脂肪族炭化水素、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、及び石油エーテル、石油ベンジン、ケロシン、石油、パラフィン油など； 芳香族炭化水素、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼンなど； ハロゲン炭化水素、例えば塩化メチレン、クロロホルム、1 , 2 - ジクロロエタン、クロロベンゼン、四塩化炭素、テトラブロモエチレンなど； 脂肪環式炭化水素、例えばシクロペタン、シクロヘキサン、及びメチルシクロヘキサンなど； エーテル、例えばアニソール(メチルフェニルエーテル)、t - プチルメチルエーテル、ジベンジルエーテル、ジエチルエーテル、ジオキサン、ジフェニルエーテル、メチルビニルエーテル、テトラヒドロフラン、トリイソプロピルエーテルなど； グルコールエーテル、例えばジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグリム)、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、1 , 2 - ジメトキシエタン(D M E モノグリム)、エチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル(トリグリム)、トリエチレングリコールモノメチルエーテルなど； ケトン、例えばアセトン、ジイソブチルケトン、メチル - n - プロピルケトン； メチルエチルケトン、メチル - i s o - ブチルケトンなど； エステル、例えばギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n - プロピル、及び酢酸n - ブチルなど； カルボン酸、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸などである。これらの化合物の一種またはそれ以上を、単独でまたは組み合わせて使用できる。
10
20

【0068】

本発明では、方法(1)において、溶剤とモノホスフィン酸付加物との比率は好ましくは100 : 1 ~ 1 : 100重量部、特に好ましくは10 : 1 ~ 1 : 10重量部である。

【0069】

本発明では、方法(1)において、開始剤とモノホスフィン酸付加物との比率は、好ましくは1 : 1 ~ 1 : 1000モル/モル、特に好ましくは1 : 2 ~ 1 : 100モル/モルである。

【0070】
30

本発明では、方法(1)において、アセチレンとモノホスフィン酸付加物との比率は、好ましくは100 : 1 ~ 1 : 100モル/モル、特に好ましくは5 : 1 ~ 1 : 5モル/モルである。

【0071】

本発明では、方法(1)において、反応時間は好ましくは0 . 1 ~ 100時間、特に好ましくは1 ~ 10時間である。

【0072】

本発明では、HO-CR⁵R⁶-P(0)(OX)-CR¹R²-CR³R⁴-P(0)(OX)-CR⁵R⁶OHのタイプのホスフィン酸を精製することが好ましい。

【0073】
40

方法(1)による好ましい精製方法は、

- a) 本発明の溶剤からの再結晶化及び分離、
- b) 本発明の溶剤を用いた浸出(Diggerieren)と分離である。

【0074】

方法(1)による上記の好ましい精製方法における、溶剤とHO- CR⁵R⁶-P(0)(OX)- CR¹R²-CR³R⁴-P(0)(OX)- CR⁵R⁶OHのタイプのホスフィン酸との好ましい比率は1 , 0 0 0 : 1 ~ 4 : 1、特に好ましくは100 : 1 ~ 1 : 1である。

【0075】

方法(1)による精製方法に好ましい温度は、20 ~ 200、特に好ましくは50 ~

50

150 である。

【0076】

方法(1)による精製方法に好ましい圧力は10~100,000,000Paである。

【0077】

方法(1)での純度は、好ましくは90%超、特に好ましくは95%超である。

【0078】

また、本発明は、エチレン-ビス-(ヒドロキシアルキル-ホスフィン酸)塩及びエチレンジホスフィン酸塩の製造方法であって、対応する酸をアルミニウム塩に、またはアルカリ塩をアルミニウム塩に転化することを含む前記方法にも関する。

10

【0079】

本発明では、XがHである場合の本発明によるエチレン-ビス-(ヒドロキシアルキルホスフィン酸)またはエチレンジホスフィン酸を、適当な溶剤系中で、反応パートナーAと反応させる方法(2)が好ましい。

【0080】

好ましくは、方法(3)において、Xがアルカリ金属である場合の本発明によるエチレン-ビス-(ヒドロキシアルキルホスフィン酸)またはエチレンジホスフィン酸の本発明による塩を、適当な溶剤中で、他の成分Bの添加によって他の金属塩に転化することができる。

20

【0081】

好ましくは、方法(2)による本発明のホスフィン酸と成分Aとの反応は、本発明によるホスフィン酸の塩の固形物含有率を0.1~70重量%、好ましくは5~40重量%として行われる。

【0082】

方法(2)による反応は、好ましくは-20~+500、特に好ましくは70~160の温度で行われる。

【0083】

好ましくは、方法(2)におけるリン(本発明のホスフィン酸のリン)に対する成分Aの比率は、0.8~3イオン当量(カチオンの電荷当たりのモル量)、特に好ましくは1~2である。

30

【0084】

方法(2)におけるリン(本発明のリン酸のリン)に対する溶剤の比率は、好ましくは2~1,000モル/モル、特に好ましくは4~100モル/モルである。

【0085】

方法(2)における本発明の好ましい溶剤系は、10~30の解離定数pKaを有する。

【0086】

方法(2)における本発明の好ましい成分Aは、第一主族の元素の塩、好ましくはアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属酸化物水酸化物、アルカリ金属水酸化物炭酸塩、アルカリ金属アルコレート、特に好ましくは水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチレート、ナトリウムエチレート、ナトリウム-n-プロピレート、ナトリウム-i-プロピレート、ナトリウム-n-ブチレート、ナトリウム-i-ブチレート、ナトリウム-t-ブチレート、ナトリウムアミレート、ナトリウムグリコレートである。

40

【0087】

方法(2)において本発明の好ましい成分Aは、第一主族の元素の塩、好ましくは第二主族及び第二亜族の元素、好ましくはアルカリ土類金属水酸化物、アルカリ土類金属酸化物水酸化物、アルカリ土類金属金属水酸化物炭酸塩、特に好ましくは水酸化マグネシウム((登録商標)Magnifin H5, Albermarle社)、ハイドロタルサイト(Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃*nH₂O)、ジハイドロタルサイト、炭酸

50

マグネシウムまたは炭酸カルシウムマグネシウム、水酸化カルシウム、塩基性炭酸亜鉛、ヒドロキシ炭酸亜鉛、塩基性炭酸亜鉛水和物、水酸化亜鉛類または混合亜鉛酸化物水酸化物類（標準酸化亜鉛（例えばGrillo社製品）、活性化された酸化亜鉛（例えばRheinchemie社製品）、ジンカイト、カラマイン）、及び対応するヒドロキシスタネットである。

【0088】

方法（2）において、本発明に従い好ましい成分Aは、第三主及び亜族の元素の塩、好ましくは水酸化アルミニウム、水酸化セリウム、水酸化ランタン、アルミニウムアルコレート、セリウムアルコレート、ランタンアルコレート、水酸化アルミニウム、または混合アルミニウム酸化物水酸化物、ジヒドロキシアルミニウムナトリウムカーボネート、NaAl(OH)₂CO₃及び/またはポリアルミニウムヒドロキシ化合物（アルミニウム含有率は好ましくは9~40重量%）である。10

【0089】

方法（2）において、本発明に従い好ましい成分Aは、第四主族及び亜族の元素の塩、好ましくは水酸化スズ類、水酸化鉛類、チタン酸化物水酸化物類、ジルコニウム酸化物水酸化物類、スズアルコレート類、チタンアルコレート類、またはジルコニウムアルコレート類である。

【0090】

本発明において好ましいチタンアルコレート類、すなわちチタンアルコキシド類は、チタン(IV)n-プロポキシド（（登録商標）Tilcom^(R) NPT、（登録商標）Vertec NPT）、チタン(IV)n-ブトキシド、塩化チタントリイソプロポキシド、チタン(IV)エトキシド、またはチタン(IV)2-エチルヘキシリオキシド（（登録商標）Tilcom EHT、（登録商標）Vertec EHT）である。20

【0091】

本発明において好ましいスズアルコレート類（スズアルコキシド）は、スズ(IV)-tert-ブトキシドである。

【0092】

本発明において好ましいジルコニウムアルコレート類、すなわちジルコニウムアルコキシドは、ジルコニウム(IV)tert-ブトキシドである。30

【0093】

方法（3）において本発明に従い好ましい成分Bは、第一主族、第二主族及び亜族（好ましくはMg、Ca、Zn）、第三主族及び亜族（好ましくはAl、Ce、La）の元素のホウ酸塩、炭酸塩、ヒドロキソ炭酸塩、ヒドロキソ炭酸塩水和物、混合ヒドロキソ炭酸塩、混合ヒドロキソ炭酸塩水和物、リン酸塩、硫酸塩、硫酸塩水和物、ヒドロキソ硫酸塩水和物、混合ヒドロキソ硫酸塩水和物、オキシ硫酸塩、酢酸塩、硝酸塩、フッ化物、フッ化物水和物、塩化物水和物、オキシ塩化物、臭化物、ヨウ化物、ヨウ化物水和物、カルボン酸誘導体及び/またはアルコキシドである。

【0094】

方法（3）において本発明に従い好ましい成分Bは、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、硫酸チタニル、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、及び/または塩化亜鉛である。40

【0095】

好ましくは、方法（3）による反応は、攪拌容器、混合機及び/または混練機中で行われる。

【0096】

好ましくは、方法（3）による反応は、0.083~1.65 kW/m³、特に好ましくは0.33~1.65 kW/m³のエネルギー入力量で行われる。

【0097】

好ましくは、方法（3）における本発明のホスフィン酸の塩は、濾過及び/または遠心50

分離によって反応混合物から分離される。

【0098】

好ましくは、方法(3)における本発明のホスフィン酸の塩は、圧力濾過漏斗、吸引濾過漏斗、攪拌機付き濾過漏斗、圧力蠟燭型濾過器、軸葉状濾過器、円形葉状濾過器、遠心ディスク型濾過器、チャンバフレームフィルタープレス、自動チャンバフィルタープレス、吸引ドラムセル型濾過器、吸引ディスクセル型濾過器、吸引内部セル型濾過器、吸引フラットセル型濾過器、回転圧力濾過器、吸引ベルト濾過器を用いて単離される。

【0099】

好ましくは、方法(3)における濾過圧力は0.5Pa～6MPaである。

【0100】

好ましくは、方法(3)における濾過温度は、0～400である。

10

【0101】

好ましくは、方法(3)における比濾過処理量は10～200kg*h⁻¹*m⁻²である。

【0102】

好ましくは、方法(3)におけるフィルターケーキの残留含水率は5～60%である。

【0103】

好ましくは、本発明のエチレン-ビス-(ヒドロキシアルキルホスフィン酸)またはエチレンジホスフィン酸の方法(3)における塩は、
固体ボウル遠心分離機、例えばオーバーフロー遠心分離機、ピーラー遠心分離機、チャンバ遠心分離機、スクリューディスチャージ遠心分離機、プレート遠心分離機、チューブ遠心分離機、スクリーン遠心分離機、例えばサスペンション遠心分離機及び搖動遠心分離機、スクリーンスクリュー遠心分離器、スクリーンピーラー遠心分離機またはブッシャー遠心分離機を用いて分離される。

20

【0104】

好ましくは、方法(3)における加速比は、300～15,000である。

【0105】

好ましくは、方法(3)における懸濁液処理量は、2～400m³*h⁻¹である。

【0106】

好ましくは、方法(3)における固形物処理量は5～80t*h⁻¹である。

30

【0107】

好ましくは、方法(3)におけるフィルターケーキの残留含水率は5～60%である。

【0108】

方法(3)では、好ましくは、本発明のホスフィン酸の塩は乾燥する。

【0109】

本発明において、方法(3)において乾燥のための装置は、チャンバドライヤー、チャネルドライヤー、ベルトドライヤー(2～3m/sの風速)、プレートドライヤー(20～400の温度)、ドラムドライヤー(100～250の熱ガス温度)、パドルドライヤー(50～300の温度)、フロードライヤー(10～60m/sの風速、50～300の排気温度)、流動床ドライヤー(0.2～0.5m/sの風速、50～300の排気温度)、ローラードライヤー、チューブドライヤー(20～200の温度)、パドルドライヤー、真空乾燥棚(20～300の温度、0.001～0.016MPaの圧力)、真空ローラードライヤー(20～300の温度、0.004～0.014MPaの圧力)、真空パドルドライヤー(20～300の温度、0.003～0.02MPaの圧力)、真空コーンドライヤー(20～300の温度、0.003～0.02MPaの圧力)である。

40

【0110】

本発明では、方法(4)は、HO-CR⁵R⁶-P(O)(OX)-CR¹R²-CR³R⁴-P(O)(OX)-CR⁵R⁶OHのタイプの本発明のエチレン-ビス-(ヒドロキシアルキルホスフィン酸)からH-P(O)(OH)-CR¹R²-CR³R⁴-P(O)(OH)-Hのタイプの本発明のエチレンジホスフィン酸を生成する。

50

【0111】

方法(4)による本発明の態様の一つは、 $\text{HO}-\text{CR}^5\text{R}^6-\text{P(O)(OX)}-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{CR}^3\text{R}^4-\text{P(O)(OX)}-\text{CR}^5\text{R}^6\text{OH}$ のタイプの本発明のエチレン-ビス-(ヒドロキシアルキルホスフィン酸)を加熱することである。

【0112】

方法(4)による生成方法に好ましい温度は、20~300、特に好ましくは50~200である。

【0113】

方法(4)による生成方法の好ましい圧力は10~100,000,000 Paである。
10

【0114】

方法(4)において、好ましくは、プロトン酸と $\text{HO}-\text{CR}^5\text{R}^6-\text{P(O)(OX)}-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{CR}^3\text{R}^4-\text{P(O)(OX)}-\text{CR}^5\text{R}^6\text{OH}$ のタイプの本発明のエチレン-ビス-(ヒドロキシアルキルホスフィン酸)との比率は、100:1~1:100モル/モル、特に好ましくは10:1~1:10モル/モルである。

【0115】

好ましくは、方法(4)では、プロトン酸は除去される。この除去は、好ましくは、蒸留による除去、抽出、及び/または結晶化による除去である。

【0116】

方法(4)でのプロトン酸の分離のための温度は、好ましくは20~300、特に好ましくは50~200である。
20

【0117】

方法(4)でのプロトン酸の分離のための好ましい圧力は $10 \sim 10^8 \text{ Pa}$ である。

【0118】

本発明においては、方法(4)では、加温は好ましくは溶剤の存在下に行われる。

【0119】

方法(4)での溶剤の分離のための好ましい温度は、20~300、特に好ましくは50~200である。

【0120】

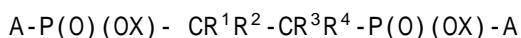
方法(4)での溶剤の分離のための好ましい圧力は $10 \sim 80^8 \text{ Pa}$ である。
30

【0121】

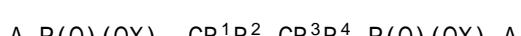
好ましくは、本発明によるエチレン-ビス-(ヒドロキシアルキルホスフィン酸)は、末端基の解裂を伴うエチレンジホスフィン酸の製造のために使用される(これは、酸/アルカリ塩/A1塩などとして可能である)。

【0122】

この際、次のタイプ



のタイプの本発明のホスフィン酸及び/またはその塩、並びにこれらの誘導体[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はH、 C_1-C_{20} -アルキル、アリール(好ましくはフェニル)、及び/またはアラルキルであり、Aは、 $\text{CR}^1\text{R}^2\text{OH}$ であり、XはH、アルカリ金属、A1、Zn、Ca、Mg、Ti、窒素塩基(好ましくは NH_4 、エチレンジアミン、メラミンなど)である]の、
40 次のタイプ



のタイプの本発明のホスフィン酸及び/またはその塩、並びにこれらの誘導体[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はH、 C_1-C_{20} -アルキル、アリール(好ましくはフェニル)、及び/またはアラルキルであり、AはHであり、XはH、アルカリ金属、A1、Zn、Ca、Mg、Ti、窒素塩基(好ましくは NH_4 、エチレンジアミン、メラミンなど)である]の製造のための使用が好ましい。

【0123】

また、本発明のホスフィン酸及び／またはその塩の、難燃性ポリマー成形材料の製造のための使用が好ましい。

【0124】

該難燃性ポリマー成形材料は、好ましくは、本発明のホスフィン酸及び／またはその塩を0.5～4.5重量%、ポリマーまたはポリマー混合物を0.5～9.5重量%、添加剤を0.5～5.5重量%、フィラーまたは強化材を0.5～5.5重量%を含む。但しこの際、これらの成分の合計は100重量%である。

【0125】

好ましくは、該難燃性ポリマー成形材料は、本発明によるホスフィン酸及び／またはその塩1.0～4.0重量%、ポリマーまたはポリマー混合物1.0～8.0重量%、添加剤2～4.0重量%、フィラーもしくは強化材料2～4.0重量%を含む。但し、前記成分の合計は100重量%である。

【0126】

難燃性ポリマー成形材料を製造するための方法は、本発明によるホスフィン酸及び／またはその塩を、ポリマーペレット、場合によって及び添加剤と混合し、そして二軸スクリュー押出機（ZSK 25 WLE, 14.5 kg/h, 200回転／分，L/D: 4）で、170（ポリスチレン）、約270（PET、ポリエチレンテレフタレート）、230～260（ポリブチレンテレフタレート、PBT）、260（PA6）または260～280（PA66）の温度で配合することを特徴とする。均一化されたポリマーストランドを引き抜き、水浴中で冷却し、次いでペレット化し、そして0.05～5%、好ましくは0.1～1重量%の残留含水率まで乾燥する。

【0127】

難燃性ポリマー成形材料の製造のための方法は、ジメチルテレフタレート1000重量部、及びエチレングリコール720重量部、及び本発明のホスフィン酸35～700重量部を重合することを特徴とする。選択的に、重合は酢酸亜鉛の存在下に行うことができる。選択的に、該難燃性ポリマー成形材料は繊維に紡糸することができる。

【0128】

好ましくは、ポリマーは、熱可塑性または熱硬化性ポリマーである。

【0129】

好ましくは、熱可塑性ポリマーは、モノオレフィンまたはジオレフィンのポリマー、例えばポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリイソブレン、またはポリブタジエン、並びにシクロオレフィンのポリマー、例えばシクロペンテンもしくはノルボルネンのポリマー；またはポリエチレン（必要に応じて架橋されたものでもよい）、例えば高密度ポリエチレン（HDPE）、高密度高分子量ポリエチレン（HDPE-HMW）、高密度超高分子量ポリエチレン（HDPE-UHMW）、中密度ポリエチレン（MDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）、または分枝状低密度ポリエチレン（VLDPE）、またはこれらの混合物である。

【0130】

好ましくは、上記熱可塑性ポリマーは、モノオレフィン及びジオレフィン同士のコポリマー、またはこれらと他のビニルモノマーとのコポリマー、例えばエチレン-プロピレンコポリマー、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）、またはこれと低密度ポリエチレン（LDPE）との混合物、プロピレン-ブテン-1-コポリマー、プロピレン-イソブチレンコポリマー、エチレン-ブテン-1-コポリマー、エチレン-ヘキセンコポリマー、エチレン-メチルペンテンコポリマー、エチレン-ヘプテンコポリマー、エチレン-オクテンコポリマー、プロピレン-ブタジエンコポリマー、イソブチレン-イソブレンコポリマー、エチレン-アルキルアクリレートコポリマー、エチレン-アルキルメタクリレートコポリマー、エチレン-ビニルアセテートコポリマー及びこれらと一酸化炭素とのコポリマー、またはエチレン-アクリル酸コポリマー及びこれらの塩（アイオノマー）、あるいはエチレンとプロピレン及びジエン（例えば、ヘキサジエン、ジシクロペンタジエンまた

10

20

30

40

50

はエチリデンノルボルネン)とのターポリマー; またはこれらのコポリマー同士の混合物、例えばポリプロピレン/エチレン-プロピレンコポリマー、LDPE/エチレン-ビニルアセテートコポリマー、LDPE/エチレン-アクリル酸コポリマー、LLDPE/エチレン-ビニルアセテートコポリマー、LLDPE/エチレンアクリル酸コポリマー、及び交互もしくはランダム構造のポリアルキレン/一酸化炭素コポリマー、またはこれらと他のポリマー、例えばポリアミドとの混合物である。

【0131】

好ましくは、上記ポリマーは、炭化水素樹脂(例えばC₅~C₉)(これらの水素化物(例えば粘着性付与剤樹脂)も含む)、並びにポリアルキレンとデンプンとの混合物である。
10

【0132】

好ましくは、前記熱可塑性ポリマーは、ポリスチレン、ポリ(p-メチルスチレン)、及び/またはポリ(アルファ-メチルスチレン)である。

【0133】

好ましくは、上記熱可塑性ポリマーは、スチレンまたはアルファ-メチルスチレンと、ジエンまたはアクリル酸誘導体とのコポリマー、例えばスチレン-ブタジエン、スチレン-アクリロニトリル、スチレン-アルキルメタクリレート、スチレン-ブタジエン-アルキルアクリレート及び対応するメタクリレート、スチレン-無水マレイン酸、スチレン-アクリロニトリル-メチルアクリレート; スチレンコポリマーと他のポリマー(例えばポリアクリレート、ジエンポリマーまたはエチレン-プロピレン-ジエンターポリマー)からなる耐衝撃性混合物; あるいはスチレンのプロックコポリマー、例えばスチレン-ブタジエン-スチレン、スチレン-イソブレン-スチレン、スチレン-エチレン/ブチレン-スチレン、またはスチレン-エチレン/プロピレン-スチレンである。
20

【0134】

好ましくは、上記熱可塑性ポリマーは、スチレンまたはアルファ-メチルスチレンのグラフトコポリマー、例えばポリブタジエン上にスチレンがグラフトしたポリマー、ポリブタジエン-スチレンコポリマーまたはポリブタジエン-アクリロニトリルコポリマー上にスチレンがグラフトしたポリマー、ポリブタジエン上にスチレン及びアクリロニトリル(またはメタクリロニトリル)がグラフトしたポリマー; ポリブタジエン上にスチレン、アクリロニトリル及びメチルメタクリレートがグラフトしたポリマー; ポリブタジエン上にスチレン及び無水マレイン酸がグラフトしたポリマー; ポリブタジエン上にスチレン、アクリロニトリル及び無水マレイン酸もしくはマレイン酸イミドがグラフトしたポリマー; ポリブタジエン上にスチレン及びマレイン酸イミドがグラフトしたポリマー、ポリブタジエン上にスチレン及びアルキルアクリレート及び/またはアルキルメタクリレートがグラフトしたポリマー、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー上にスチレン及びアクリロニトリルがグラフトしたポリマー、ポリアルキルアクリレート上またはポリアルキルメタクリレート上にスチレン及びアクリロニトリルがグラフトしたポリマー、アクリレート-ブタジエンコポリマー上にスチレン及びアクリロニトリルがグラフトしたポリマー、あるいはこれらの混合物、例えば所謂ABSポリマー、MBSポリマー、ASAポリマーまたはAESポリマーとして知られるものである。
30

【0135】

好ましくは、上記熱可塑性ポリマーは、ハロゲン含有ポリマー、例えばポリクロロブレン、塩素化ゴム、イソブチレン-イソブレンからなる塩素化及び臭素化コポリマー(ハロブチルゴム)、塩素化またはクロロスルホン化ポリエチレン、エチレン及び塩素化エチレンからなるコポリマー、エピクロロヒドリンホモ-及びコポリマー、特にハロゲン含有ビニル化合物、例えばポリビニルクロライド、ポリビニリデンクロライド、ポリビニルフルオライド、ポリビニリデンフルオライドからなるポリマー; あるいはこれらのコポリマー、例えばビニルクロライド-ビニリデンクロライド、ビニルクロライド-ビニルアセテート、またはビニリデンクロライド-ビニルアセテートである。
40

【0136】

10

20

30

40

50

好ましくは、上記熱可塑性ポリマーは、アルファ - ベータ - 不飽和酸及びこれらの誘導体から誘導されるポリマー、例えばポリアクリレート及びポリメタクリレート、ブチル - アクリレートで耐衝撃性に変性されたポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミド及びポリアクリロニトリル、及び上記のモノマー同士のコポリマーまたは上記のモノマーと他の不飽和モノマーからなるコポリマー、例えばアクリロニトリル - ブタジエンコポリマー、アクリロニトリル - アルキルアクリレートコポリマー、アクリロニトリル - アルコキシアルキルアクリレートコポリマー、アクリロニトリル - ビニルハライドコポリマー、またはアクリロニトリル - アルキルメタクリレート - ブタジエンターポリマーである。

【0137】

好ましくは、上記熱可塑性ポリマーは、不飽和アルコール及びアミン類からあるいはそれらのアシル誘導体またはアセタールから誘導されるポリマー、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルアセテート、ポリビニルステアレート、ポリビニルベンゾエート、ポリビニルマレート、ポリビニルブチラール、ポリアリルフタレート、ポリアリルメラミン；またはこれらとオレフィンとのコポリマーである。

【0138】

好ましくは、上記熱可塑性ポリマーは、環状エーテルのホモポリマー及びコポリマー、例えばポリアルキレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドまたはこれらとビスグリシジルエーテルとのコポリマーである。

【0139】

好ましくは、上記ポリマーは、熱可塑性ポリアセタール、例えばポリオキシメチレン、並びにコモノマー（例えばエチレンオキシド）を含むポリオキシメチレン；熱可塑性ポリウレタンまたはアクリレートまたはMBSで変性されたポリアセタールである。

【0140】

好ましくは、上記熱可塑性ポリマーは、ポリフェニレンオキシド及びポリフェニレンスルフィド、及びこれらとスチレンポリマーまたはポリアミドとの混合物である。

【0141】

上記熱可塑性ポリマーは、好ましくは、一方で末端ヒドロキシ基を有するポリエーテル、ポリエステル及びポリブタジエンから、及び他方で脂肪族または芳香族ポリイソシアネートから誘導されるポリウレタン、あるいはこれらの前駆体である。

【0142】

好ましくは、上記熱可塑性ポリマーは、ジアミン及びジカルボン酸から及び／またはアミノカルボン酸または対応するラクタムから誘導されるポリアミド及びコポリアミド、例えばポリアミド4、ポリアミド6（（登録商標）Akulon K122，DSM；（登録商標）Zytel 7301，DuPont；（登録商標）Durethan

B 29，Bayer）、ポリアミド6，6（（登録商標）Zytel 101，DuPont；（登録商標）Durethan A30，（登録商標）Durethan AKV，（登録商標）Durethan AM，Bayer；（登録商標）Ultramid A3，BASF）、ポリアミド6/10、-6/9、-6/12、-4/6、-12/12、ポリアミド11、及びポリアミド12（（登録商標）Griplamid L20，Ems Chemie）、m-キシリレン、ジアミン及びアジピン酸に基づく芳香族ポリアミド；ヘキサメチレンジアミン及びイソ-及び／またはテレフタル酸、及び場合によっては変性剤としてのエラストマーから製造されるポリアミド、例えばポリ-2，4，4-トリメチルヘキサメチレンテレフタルアミドまたはポリ-m-フェニレンイソフタルアミドである。他の好適なポリマーは、上記のポリアミドと、ポリオレフィン、オレフィンコポリマー、アイオノマーまたは化学的に結合もしくはグラフトしたエラストマーとのブロックコポリマー、あるいは上記ポリアミドとポリエーテル、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールまたはポリテトラメチレングリコールとのブロックコポリマーである。EPDM-またはABS-変性ポリアミドまたはコポリアミド、並びに加工中に縮合するポリアミド“RIMポリアミドシステム”も好適である。

10

20

30

40

50

【0143】

好ましくは、上記ポリマーは、ポリ尿素、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエステルイミド、ポリヒダントイン及びポリベンズイミダゾールである。

【0144】

好ましくは、上記熱可塑性ポリマーは、ジカルボン酸及びジアルコールから及び／またはヒドロキシカルボン酸からまたは対応するラクトンから誘導されるポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート（（登録商標）Celanex 2500，（登録商標）Celanex 2002，Celanese；（登録商標）Ultradur，BASF）、ポリ-1，4-ジメチロールシクロヘキサンテレフタレート、ポリヒドロキシベンゾエート、並びにヒドロキシル末端基を有するポリエーテルから誘導されるブロックポリエーテルエステル、並びにポリカーボネートでもしくはMBSで変性されたポリエステルである。10

【0145】

好ましくは、上記熱可塑性ポリマーは、ポリカーボネートまたはポリエステルカーボネート、あるいはポリスルホン、ポリエーテルスルホンまたはポリエーテルケトンである。

【0146】

好ましくは、上記ポリマーは、上記のポリマーの混合物（ポリブレンド）、例えばPP/EPDM、ポリアミド/EPDMもしくはABS、PVC/EVA、PVC/ABS、PVC/MBS、PC/ABS、PBTP/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PV C/CPE、PVC/アクリレート、POM/熱可塑性PUR、PC/熱可塑性PUR、POM/アクリレート、POM/MBS、PPO/HIPS、PPO/PA6,6及びコポリマー、PA/HDPE、PA/PP、PA/PPO、PBT/PC/ABS、及びPBT/PET/PCである。20

【0147】

好ましくは、本発明によるホスフィン酸及び／またはその塩は、難燃性ポリマー成形体、難燃性ポリマーフィルム、難燃性ポリマー糸、及び難燃性ポリマー繊維の製造に使用される。

【0148】

好ましくは、上記難燃性ポリマー成形体、難燃性ポリマーフィルム、難燃性ポリマー糸及び難燃性ポリマー繊維は、本発明によるホスフィン酸及び／またはその塩を0.5～4.5重量%の割合で、及び熱可塑性ポリマーまたはこれらの混合物を0.5～9.5重量%の割合で含む。30

【0149】

好ましくは、上記難燃性ポリマー成形体、難燃性ポリマーフィルム、難燃性ポリマー糸及び難燃性ポリマー繊維は、本発明のホスフィン酸及び／またはその塩を0.5～4.5重量%、難燃性ポリマーもしくはこれらの混合物を0.5～9.5重量%、添加剤を0.5～5.5重量%、及びフィラーまたは強化材を0.5～5.5重量%の割合で含む。

【0150】

最後に、本発明は、難燃性ポリマー成形体の製造方法であって、本発明の難燃性ポリマー成形材料を、比較的高い温度において、射出成形（例えば、射出成形機（Arburg Allrounder（登録商標））及び圧縮成形、発泡射出成形、内ガス圧射出成形（Gasinnendruck-Spritzgießen）、プロー成形、フィルムキャスティング、カレンダリング、積層またはコーティングによって加工して上記難燃性ポリマー成形体とすることを特徴とする方法にも関する。40

【0151】

難燃性ポリマー成形体の製造方法は、本発明の難燃性成形材料を、本発明による材料温度（Massetemperatur）で加工してポリマー成形体とすることを特徴とする。

【0152】

本発明において好ましい材料温度は、ポリスチレンの場合には200～250、ポリプロピレンの場合には200～300、ポリエチレンテレフタレート（PET）の場合50

には 250 ~ 290 、ポリブチレンテレフタレート (PBT) の場合には 230 ~ 270 、ポリアミド 6 (PA6) の場合には 260 ~ 290 、ポリアミド 6, 6 (PA6·6) の場合には 260 ~ 290 、そしてポリカーボネートの場合には 280 ~ 320 である。

【0153】

本発明の耐火性熱硬化性材料は、本発明によるホスフィン酸を 0.1 ~ 4.5 重量%、不飽和ポリエステルを 40 ~ 90 重量%、及びビニルモノマーを 10 ~ 60 重量% の割合で含む。

【0154】

上記熱硬化性ポリマーは、好ましくは、飽和もしくは不飽和ジカルボン酸またはそれらの無水物と多価アルコール並びに架橋剤としてのビニル化合物とのコポリエステルから誘導される不飽和ポリエステル樹脂である。UP樹脂は、開始剤（例えば過酸化物）及び促進剤を用いて遊離基重合を介して硬化される。10

【0155】

上記ポリエステルの製造のための好ましい不飽和ジカルボン酸及び不飽和ジカルボン酸誘導体は、無水マレイン酸及びフマル酸である。

【0156】

好ましい飽和ジカルボン酸は、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸及び / またはアジピン酸である。

【0157】

好ましいジオールは、1, 2 - プロパンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール及びネオペンチルグリコール、ネオペンチルグリコール、及びエトキシリ化もしくはプロポキシリ化されたビスフェノール A である。20

【0158】

架橋反応に好ましいビニル化合物はスチレンである。

【0159】

好ましい硬化剤系は、過酸化物及び金属共開始剤、例えばヒドロパーオキシド、及びオクタン酸コバルト、及び / または過酸化ベンゾイル、及び芳香族アミン、及び / または紫外線及び感光剤、例えばベンゾインエーテルである。

【0160】

好ましいヒドロパーオキシドは、過酸化ジ - t e r t - ブチル、過オクタン酸 t e r t - ブチル、過ピバル酸 t e r t - ブチル、過 2 - エチルヘキサン酸 t e r t - ブチル、過マレイン酸 t e r t - ブチル、過イソ酪酸 t e r t - ブチル、過酸化ベンゾイル、過酸化ジアセチル、過酸化スクシニル、過酸化 p - クロロベンゾイル、またはジシクロヘキシリペルオキシジカーボネートである。30

【0161】

好ましくは、開始剤は、全てのコモノマーの質量を基準に計算して 0.1 ~ 2.0 重量% 、好ましくは 0.2 ~ 1.5 重量% の量で使用される。

【0162】

好ましい金属共開始剤は、コバルト、マンガン、鉄、バナジウム、ニッケルまたは鉛の化合物である。コモノマー全ての質量を基準に計算して 0.05 ~ 1 重量% の量で金属共開始剤を使用することが好ましい。40

【0163】

好ましい芳香族アミンは、ジメチルアニリン、ジメチル - p - トルエン、ジエチルアニリン、フェニルジエタノールアミン類である。

【0164】

難燃性コポリマーの製造のための方法の一つは、(A) 少なくとも一種の C₄ ~ C₈ ジカルボン酸から誘導される少なくとも一種のエチレン性不飽和ジカルボン酸無水物、(B) 少なくとも一種のビニル芳香族化合物、及び (C) ポリオールを共重合し、次いで本発明のホスフィン酸と反応させることによって行われる。50

【0165】

耐火性熱硬化性組成物の製造方法の一つは、熱硬化性樹脂を、本発明のホスフィン酸からなる難燃剤成分と混合し、そして得られた混合物を、3～10 bar の圧力及び20～60 の温度で湿式プレス(冷間プレス)することによって行われる。

【0166】

耐火性熱硬化性組成物の他の製造方法の一つは、熱硬化性樹脂を本発明によるホスフィン酸と混合し、そして得られた混合物を3～10 bar の圧力及び80～150 の温度で湿式プレス(ホットプレスもしくは熱間プレス)することによって行われる。

【0167】

上記ポリマーは、好ましくは、脂肪族、環状脂肪族、ヘテロ環状または芳香族グリシジル化合物から誘導される架橋されたエポキシド樹脂、例えば慣用の硬化剤及び／または促進剤で架橋されたビスフェノール-A-ジグリシジルエーテルまたはビスフェノール-F-ジ-グリシジルエーテルの生成物である。 10

【0168】

本発明に従い使用可能なグリシジル化合物は、ビスフェノール-A-ジグリシジルエステル、ビスフェノール-F-ジグリシジルエステル、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂のポリグリシジルエステルまたはクレゾール-ホルムアルデヒド樹脂のポリグリシジルエステル、フタル酸、イソフタル酸もしくはテレフタル酸またはトリメリト酸のポリグリシジルエステル、芳香族アミンまたはヘテロ環状窒素塩基のN-グリシジル化合物、並びに多価脂肪族アルコールのジ-もしくはポリグリシジル化合物である。 20

【0169】

適当な硬化剤は、ポリアミン、例えばジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、アミノエチルピペラジン、イソホロンジアミン、ポリアミドアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェノールスルホン類、ジアンジアミドである。

【0170】

適当な硬化剤は、多塩基性酸またはそれらの無水物、例えば無水フタル酸、無水マレイン酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、及び無水メチルヘキサヒドロフタル酸である。

【0171】

適当な硬化剤は、フェノール類、例えばフェノール-ノボラック樹脂、クレゾール-ノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン-フェノール-付加物樹脂、フェノール-アラルキル樹脂、クレゾール-アラルキル樹脂、ナフトール-アラルキル樹脂、ビフェノールで変性したフェノール-アラルキル樹脂、フェノール-トリメチロールメタン樹脂、テトラフェニロールエタン樹脂、ナフトール-ノボラック樹脂、ナフトール-フェノール縮合物樹脂、ナフトール-クレゾール縮合物樹脂、ビフェノールで変性したフェノール樹脂、及びアミノトリアジンで変性したフェノール樹脂である。 30

【0172】

これらの硬化剤は、単独でまたは互いに組み合わせて使用することができる。

【0173】

重合中の架橋のための本発明による触媒または促進剤は、第三アミン、ベンジルジメチルアミン、N-アルキルピリジン類、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、有機酸の金属塩、ルイス酸、及びアミン錯体塩である。 40

【0174】

電気または電子部品の封止並びに浸漬及び含浸プロセスにはエポキシ樹脂が好適である。電気工学では、使用されるエポキシ樹脂は主に耐火性に処理され、そして回路基盤及び絶縁体に使用されている。

【0175】

好ましくは、上記ポリマーは、一方ではアルデヒドから、そして他方ではフェノール類

50

、尿素またはメラミンから誘導される架橋ポリマー、例えばフェノール - ホルムアルデヒド樹脂、尿素 - ホルムアルデヒド樹脂、及びメラミン - ホルムアルデヒド樹脂である。

【0176】

好ましくは、上記ポリマーは、置換されたアクリル酸エステル、例えばエポキシアクリレート、ウレタンアクリレートまたはポリエステルアクリレートから誘導される架橋可能なアクリル樹脂である。

【0177】

好ましくは、上記ポリマーは、メラミン樹脂、尿素樹脂、イソシアネート、イソシアヌレート、ポリイソシアネートまたはエポキシ樹脂で架橋された、アルキド樹脂、ポリエス10
テル樹脂、及びアクリレート樹脂である。

【0178】

難燃性ポリウレタン成形材料は、本発明によるホスフィン酸0.1～50重量部とポリイソシアネート30～65重量部及びポリオール30～65重量部との反応によって製造することができる。

【0179】

難燃性ポリウレタン成形材料の製造方法の一つは、本発明によるポリイソシアネート170～70重量部、好ましくは130～80重量部と、本発明によるポリオール100重量部、本発明によるホスフィン酸0.1～50重量部、及び本発明による触媒0.1～4重量部、特に好ましくは1～2重量部とを反応させ、そして選択的に、発泡剤0.1～1.8重量部、好ましくは0.3～1.6重量部を用いて発泡させることを特徴とする。20

【0180】

好ましいポリオールは、次のもののアルキレンオキシド付加物、すなわちエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、ビスフェノールA、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリトリトール、ソルビトール、糖、分解デンプン、エチレンジアミン、ジアミノトルエン及び／またはアニリンのアルキレンオキシド付加物である。これらは開始剤として働く。本発明による好ましいアルコキシリ化剤は好ましくは2～4個の炭素原子を含み、好ましいものはエチレンオキシド及びプロピレンオキシドである。

【0181】

好ましいポリエステルポリオールは、ポリアルコール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタジオール、メチルペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリトリトール、ジグリセロール、グルコース及び／またはソルビトールと、二塩基性酸、例えばシュウ酸、マロン酸、コハク酸、酒石酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、テレフタル酸との重縮合によって得られる。これらのポリエステルポリオールは単独でまたは組み合わせて使用することができる。

【0182】

好適なポリイソシアネートは、少なくとも二つのイソシアネート基を有する芳香族、脂環式または脂肪族ポリイソシアネート、及びこれらの混合物である。好ましいものは、芳香族ポリイソシアネート、例えばトリルジイソシアネート、メチレンジフェニルジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリス(4-イソシアナトフェニル)メタン、及びポリメチレンポリフェニレンジイソシアネート類であり； 脂環式ポリイソシアネート類は、メチレンジフェニルジイソシアネート、トリルジイソシアネートであり； そして脂肪族ポリイソシアネート類は、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、デメリルジイソシアネート、1,1-メチレンビス(4-イソシアナトシクロヘキサン-4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン異性体混合物、1,4-シクロヘキシルジイソシアネート、(R)Desmodurグレード品(Bayer)及びリシンジイソシアネート、及びこれらの混合物である。

【0183】

適当なポリイソシアネート類は、ポリイソシアネートとポリオール、尿素、カルボジイ

10

20

30

40

50

ミド及び／またはビウレットとの反応を介して得られる変成された生成物である。

【0184】

適当な触媒は、強塩基、カルボン酸のアルカリ金属塩、または脂肪族第三アミン類である。好ましいものは、第四級水酸化アンモニウム類、アルカリ金属水酸化物またはアルコキシド、酢酸ナトリウムもしくは酢酸カリウム、オクタン酸カリウム、安息香酸ナトリウム、1，4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルプロピレンジアミン、N,N,N',N'-ペンタメチルジエチレントリアミン、N,N'-ジ-(C₁-C₂)-アルキルピペラジン、トリメチルアミノエチルピペラジン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエチレンジアミン、ビス(ジメチルアミノアルキル)ピペラジン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N-ジエチルベンジルアミン、ビス(N,N-ジエチルアミノエチル)アジペート、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-ブタンジアミン、N,N-ジエチル-[ベータ]フェニルエチルアミン、1,2-ジメチルイミダゾール、2-メチルイミダゾールなどである。

【0185】

好ましくは、ポリオールに対するポリイソシアネートの重量比は、ポリオール100重量部に対して、好ましくは170~70、特に好ましくは130~80である。

【0186】

好ましくは、触媒の重量比は、ポリオール100重量部に対して、0.1~4重量部、特に好ましくは1~2重量部である。

【0187】

好ましい発泡剤は、水、炭化水素、フルオロクロロ炭化水素、フルオロ炭化水素などである。

【0188】

場合によっては使用される膨張剤の量は、ポリオール100重量部に対して0.1~1.8重量部、好ましくは0.3~1.6重量部、特に好ましくは0.8~1.6重量部である。

【0189】

分解温度は、標準的な熱重量分析法によって測定される。この際、分解温度は、2%の重量損失が生じた時の温度として定義される。

【0190】

10

20

30

使用した化学品

HMEPPS:	1-ヒドロキシ-1-メチルエチルホスフイン酸, H-P(O)(OH)C(CH ₃) ₂ OH
Wako V 65 B:	2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレオニトリル
Waco V50:	2, 2'-アゾビス-2-アミジノプロパンヒドロクロライド
VAZO 52:	2, 2'-アゾビスイソプロピルブチロニトリル
VAZO 67:	2, 2'-アゾビスメチルブチロニトリル
VAZO 64:	AIBN 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル
EBHS:	エチレン-ビス-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)-ホスフイン酸, HO-C(CH ₃) ₂ -P(O)(OH)-CH ₂ -CH ₂ -P(O)(OH)-C(CH ₃) ₂ -OH
EBHNa:	ジナトリウム-エチレン-ビス-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)-ホスフィネート, HO-C(CH ₃) ₂ -P(O)(ONa)-CH ₂ -CH ₂ -P(O)(ONa)-C(CH ₃) ₂ -OH
EBHA1:	アルミニウム-エチレン-ビス-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)-ホスフィネート, HO-C(CH ₃) ₂ -P(O)(OAl _{1/3})-CH ₂ -CH ₂ -P(O)(OAl _{1/3})-C(CH ₃) ₂ -OH
EBHZn:	亜鉛-エチレン-ビス-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)-ホスフィネート, HO-C(CH ₃) ₂ -P(O)(OZn _{1/2})-CH ₂ -CH ₂ -P(O)(OZn _{1/2})-C(CH ₃) ₂ -OH
EBHCa:	カルシウム-エチレン-ビス-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)-ホスフィネート, HO-C(CH ₃) ₂ -P(O)(OCa _{1/2})-CH ₂ -CH ₂ -P(O)(OCa _{1/2})-C(CH ₃) ₂ -OH
EBHImg:	マグネシウム-エチレン-ビス-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)-ホスフィネート, HO-C(CH ₃) ₂ -P(O)(OMg _{1/2})-CH ₂ -CH ₂ -P(O)(OMg _{1/2})-C(CH ₃) ₂ -OH
EBHPe:	鉄-エチレン-ビス-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)-ホスフィネート, H-P(O)(OH)-CH ₂ -CH ₂ -P(O)(OFe _{1/3})-CH ₂ -CH ₂ -P(O)(OFe _{1/3})-C(CH ₃) ₂ -OH
EBPS:	エチレン-ビスホスフイン酸, H-P(O)(OH)-CH ₂ -CH ₂ -P(O)(OH)-H
EBPNa:	ジナトリウム-エチレン-ビスホスフィネート, H-P(O)(ONa)-CH ₂ -CH ₂ -P(O)(ONa)-H
EBPA1:	アルミニウム-エチレン-ビスホスフィネート, H-P(O)(OAl _{1/3})-CH ₂ -CH ₂ -P(O)(OAl _{1/3})-H

10

20

30

【0191】

EBPZn:	亜鉛-エチレン-ビスホスフィネート, H-P(O)(OZn _{1/2})-CH ₂ -CH ₂ -P(O)(OZn _{1/2})-H
EBPCa:	カルシウム-エチレン-ビスホスフィネート, H-P(O)(OCa _{1/2})-CH ₂ -CH ₂ -P(O)(OCa _{1/2})-H
EBPFe:	鉄-エチレン-ビスホスフィネート, H-P(O)(OFe _{1/3})-CH ₂ -CH ₂ -P(O)(OFe _{1/3})-H
EBPMel:	メラミン-エチレン-ビスホスフィネート, H-P(O)(OC ₃ H ₆ N ₆)-CH ₂ -CH ₂ -P(O)(OC ₃ H ₆ N ₆)-H
ポリスチレン:	ポリスチレン 143 E, BASF 社
PA 6.6:	⑧Ultramid A3, BASF 社
MPP:	⑧Melapur 200/70, Ciba SC 社
ガラス繊維 1:	VPPG 3540, PPG Industries 社
ガラス繊維 2:	⑧Vetrotex EC 10983, Saint-Gobain 社

40

【実施例】

【0192】

濃次亜リン酸 (HPS、H₃PO₂) の製造

濃 HPS は従来技術に従い製造することができる。この場合、商業的に入手できる 50 % 水性次亜リン酸を、水流ポンプでの減圧及び 40 °C を超えない温度において、ロータリーエバポレータにより重量が一定になるまで蒸発させることによって濃縮する。

50

1 - ヒドロキシ - 1 - メチルエチル - ホスフィン酸 (H M E P P S)

1 - ヒドロキシ - 1 - メチルエチル - ホスフィン酸は、従来技術に従い濃 H P S から製造され、そして淡黄色の油状物乃至白色の樹脂として 9 6 % の収率で単離される。

【 0 1 9 3 】

エチレン - ビス - (1 - ヒドロキシ - 1 - メチルエチル - ホスフィン酸) の製造手順
 攪拌機、温度計、ジャケット付きコイル型冷却器 (Intensivkuehler) 、開始剤導入口
 、アセチレン導入のためのフリット及び窒素ブランケットを備えた 2 リットル容積の五つ
 首フラスコに、 H M E P P S 及びアミルアルコールを仕込み、そして均一化した。ここで
 、この反応混合物を加熱した。攪拌速度は 4 6 0 回転 / 分とした。反応温度に達した後、
 適当な溶剤中の 1 0 % 濃度溶液の形の開始剤をポンプを用いて計量添加した。アセチレン
 を 5 ~ 6 L / h の速度で導入した。反応中に生成物が析出し、そして反応の終了後に、吸
 引濾過し、そしてアセトンで二回洗浄した。得られた粉末を乾燥棚内で 1 2 0 °C で乾燥し
 た。典型的な純度： 9 3 . 6 % (³¹P - N M R) 。生成物は X 線結晶性である。以下の
 反射 (C u K _α 1 p h a 1 - 放射線 1 . 5 4 0 5 6 オングストローム) が観察される
 : 相対強度 / d - 値 ; 2 0 . 2 、 7 . 7 8 6 2 0 ; 6 2 . 9 、 5 . 6 3 2 6 4 ;
 1 0 0 . 0 、 5 . 3 3 4 3 8 ; 2 7 . 5 、 4 . 9 1 0 4 6 ; 4 7 . 2 % 、 4 . 4 9
 8 2 2 オングストローム。ヒドロキシリル基数は 2 9 0 m g K O H / g である。

10

【 0 1 9 4 】

この生成物は、選択的に、更に精製するためにエタノールで浸出させることができる (2 5 % 濃度分散液) 。この段階での収率は 8 0 ~ 9 0 % であり、約 9 9 . 2 % の純度を与える (³¹P - N M R) 。

20

【 0 1 9 5 】

例 1

3 4 5 g の 1 - ヒドロキシ - 1 - メチルエチルホスフィン酸から出発して、合計で 8 0 3 g のアミルアルコール中の 2 9 . 8 g の W a k o V 6 5 B 開始剤を用いて、 8 0 °C の温度で 1 1 時間の間に、 2 1 0 g の生成物が得られる。

【 0 1 9 6 】

例 2

3 4 5 g の 1 - ヒドロキシ - 1 - メチルエチルホスフィン酸から出発して、合計 8 0 3 g のアミルアルコール中の 1 8 . 3 g V A Z O 5 2 開始剤を用いて、 5 0 °C の温度で 1 1 時間の間に 1 4 1 g の生成物が得られる。

30

【 0 1 9 7 】

例 3

3 4 5 g の 1 - ヒドロキシ - 1 - メチルエチルホスフィン酸から出発して、合計で 8 0 3 g のアミルアルコール中の 1 9 . 7 g の A I B N 開始剤を用いて、 1 2 0 °C の温度で 8 時間の間に 2 4 0 g の生成物が得られる。

【 0 1 9 8 】

例 4

3 4 5 g の 1 - ヒドロキシ - 1 - メチルエチルホスフィン酸から出発して、合計で 8 0 3 g のアミルアルコール中の 6 . 9 g の W a k o V 6 5 B 開始剤を用いて、 8 0 °C の温度で 3 2 時間の間に 1 8 7 g の生成物が得られる。

40

【 0 1 9 9 】

例 5

3 4 5 g の 1 - ヒドロキシ - 1 - メチルエチルホスフィン酸から出発して、合計で 3 5 0 g のアミルアルコール中の 2 9 . 8 g の W a k o V 6 5 B 開始剤を用いて、 8 0 °C の温度で 1 1 時間の間に 2 5 9 g の生成物が得られる。

【 0 2 0 0 】

例 6

(ジ - ナトリウム - エチレン - (ビス - 1 - ヒドロキシ - 1 - メチルエチル - ホスフィネート))

50

1リットル容積のビーカー中に、141gの脱イオン水を仕込み、そして先ず攪拌しながら慎重に40gのNaOHペレットを、次いで137.1gのEBHSを加える。50重量%濃度のEBHNa溶液が318g得られる。

【0201】

エチレン-ビス-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)-ホスフィネート塩及びエチレン-ビスホスフィネート塩の製造のための一般的な手順

2リットルもしくは4リットル容積の六首フラスコ(攪拌機、温度計、栓、導入管及び還流冷却器を備える)中に、脱イオン水を仕込みそして析出温度に加温しながら金属塩を溶解するか、あるいは調製した金属塩溶液を仕込みそして析出温度に加熱する。導入管を介して、ポンプを用いて、計算量のEBHNa溶液を所定の時間内でポンプ供給した。この際、予め選択した析出温度を維持し、そして予め選択した攪拌速度において攪拌する。固体の生成物を吸引して熱濾過し、その後、脱イオン水を用いて90で分散し(理論的な収量の5倍量)、そして再び吸引して熱濾過する。固体分を乾燥棚中で100及び30mbarで15時間乾燥する。

【0202】

例7

(アルミニウム-エチレン-(ビス-1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)-ホスフィネート)

金属-エチレン-ビス-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)ホスフィネートの製造のための上記一般的な手順に従い、318gのEBHNa溶液を、90の温度及び750回転/分の攪拌速度で209gの硫酸アルミニウム溶液と2時間反応させる。132gの固体の生成物が得られる。この生成物はX線結晶性である。次の反射(CuK_{a1ph}_{a1}-放射線 1.54056オングストローム)が観察される: 相対強度/d-値: 65.6、11.03554; 100.0、10.55511; 30.2、8.91804; 33.4%、8.74638オングストローム。分析データを表2に示す。

【0203】

例8

(亜鉛-エチレン-ビス-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)-ホスフィネート)

金属-エチレン-ビス-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)-ホスフィネートを製造するための上記の一般的な手順に従い、318gのEBHNa溶液を、1,240gの脱イオン水中に溶解した144gの硫酸亜鉛7水和物と、90の温度及び250回転/分の攪拌速度で2時間反応させる。135gの固体の生成物が得られる。この生成物はX線結晶性である。以下の反射(CuK_{a1ph}_{a1}-放射線 1.54056オングストローム)が観察される: 相対強度/d-値; 100.0、11.09087; 35.7、10.67607; 29.4、5.26978; 40.3%、4.91046オングストローム。分析データを表2に示す。

【0204】

例9

(マグネシウム-エチレン-ビス-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)-ホスフィネート)

金属-エチレン-ビス-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)ホスフィネートを製造するための上記の一般的な手順に従い、318gのEBHNa溶液を、568gの脱イオン水中に溶解した102gの塩化マグネシウム6水和物と、50の温度及び750回転/分の回転速度で2時間反応させる。111gの固体の生成物が得られる。この生成物はX線結晶性である。次の反射(CuK_{a1ph}_{a1}-放射線 1.54056オングストローム)が観察される: 相対強度/d-値; 100.0%、11.23166オングストローム。分析データを表2に示す。

【0205】

例10

(鉄-エチレン-ビス-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)-ホスフィネート)

10

20

30

40

50

金属 - エチレン - ビス - (1 - ヒドロキシ - 1 - メチルエチル) - ホスフィネートの製造のための一般的な手順に従い、318 g の EBNa 溶液を、2,710 g の脱イオン水中に溶解した 67 g の硫酸鉄と、90 °C の温度及び 750 回転 / 分の攪拌速度で 8 時間の間反応させる。139 g の固体の生成物が得られる。分析データを表 2 に示す。

【0206】

例 1 1

エチレン - ビス - (1 - ヒドロキシ - 1 - メチルエチル - ホスフィン酸) からのアセトン脱離によるエチレン - ビスホスフィン酸の製造手順

蒸留矩形部 (Destillationsviereck)、滴下漏斗及び温度計を備えた四つ首フラスコ中に、274 g モルの EBHS を秤量して入れ、そして 4 モルの塩酸 (37% 濃度) と混合する。この装置を窒素で不活性化する。油浴を用いて、塩酸の沸騰温度まで加熱し、そしてこの溶液を還流下に沸騰させる (塔頂温度 105 ~ 108 °C)。アセトンの脱離によって、塔頂温度が時間の経過とともに低下する。塔頂温度が 108 °C で一定になるまで (その間に、滴下漏斗を用いて再び 37% 濃度の塩酸で満たす)、蒸留物を繰り返し抜く。沸騰温度が一定になったら、残留塩酸を、ロータリーエバポレータで、1 mbar 及び最大 110 °C で留去する。

【0207】

例 1 2

(ジナトリウム - エチレン - ビスホスフィネート)

1 L ピーカー中に 83 g の脱イオン水を攪拌しながら仕込み、そして先ず注意深く 40 g の NaOH ペレットを、次いで 79 g の EBPS を加える。202 g の EBPNa の 50 重量 % 濃度溶液が得られる。

【0208】

例 1 3

(アルミニウム - エチレン - ビスホスフィネート)

金属 - エチレン - ビスホスフィネートを製造するための上記一般的な手順に従い、202 g の EBPNa 溶液を、209 g の硫酸アルミニウム溶液と、90 °C の温度及び 750 回転 / 分の攪拌速度で 2 時間の間反応させる。71 g の固体の生成物が得られる。分析データを表 3 に示す。

【0209】

例 1 4

(亜鉛 - エチレン - ビスホスフィネート)

金属 - エチレン - ビスホスフィネートを製造するための上記一般的な手順に従い、202 g の EBPNa 溶液を、770 g の脱イオン水中に溶解した 144 g の硫酸亜鉛 7 水和物と、100 °C の温度及び 1,500 回転 / 分の回転速度で 1 時間の間に反応させる。95 g の固体の生成物が得られる。この生成物は X 線結晶性である。次の反射 (CuKa1
波長 1.54056 Å オングストローム) が観察される： 相対強度 / d - 値： 39.2, 7.82398; 37.2, 6.52943; 100.0, 3.90381; 63.3%, 3.22809 オングストローム。分析データを表 3 に示す。

【0210】

例 1 5

(カルシウム - エチレン - ビスホスフィネート)

金属 - エチレン - ビスホスフィネートを製造するための上記一般的な手順に従い、202 g の EBPNa 溶液を、380 g の脱イオン水中に溶解した 74 g の塩化カルシウム 2 水和物と、90 °C の温度及び 750 回転 / 分の攪拌速度で 2 時間の間反応させる。58 g の固体の生成物が得られる。分析データを表 3 に示す。

【0211】

例 1 6

(鉄 - エチレン - ビスホスフィネート)

10

20

30

40

50

金属 - エチレン - ビスホスフィネートの製造のための上記一般的手順に従い、202 g の EBPNa 溶液を、2,720 g の脱イオン水中に溶解した 67 g の硫酸鉄と、90 の温度及び 750 回転 / 分の攪拌速度で 2 時間の間反応させる。90 g の固形の生成物が得られる。分析データを表 3 に示す。

【0212】

例 17

(ジメラミン - エチレン - ビスホスフィネート)

79 g の EBPS 及び 126 g のメラミンをエチレングリコール中に高温下に溶解する。冷却すると、148 g の固形の生成物が析出する。この生成物は X 線結晶性である。次の反射 (CuK_{α1} - 放射線 1.54056 オングストローム) が観察される：相対強度 / d - 値：39.0、5.71392；40.2、3.95093；100.0%、3.43265 オングストローム。分析データを表 3 に示す。

【0213】

例 18

(比較例)

上記の一般的手順に従い、70 重量 % のポリスチレン及び 30 重量 % の次亜リン酸カルシウムからなる混合物を、二軸スクリュー押出機で 170 で配合してポリマー成形材料にする。加工時に難燃剤の分解によって発火が起こる。

【0214】

例 19

上記の一般的手順に従い、70 重量 % のポリスチレン、及び 30 重量 % の例 12 からの生成物からなる混合物を、二軸スクリュー押出機で 170 で配合してポリマー成形材料にする。乾燥後、この成形材料を射出成形機で 200 ~ 250 で加工してポリマー成形体とする。V-O の UL - 94 クラスが測定される。

【0215】

例 20

上記一般的手順に従い、70 重量 % のポリスチレン及び 30 重量 % の例 13 からの生成物からなる混合物を、二軸スクリュー押出機で 170 で配合してポリマー成形材料とする。乾燥後、この成形材料を射出成形機で 200 ~ 250 で加工してポリマー成形体とする。V-O の UL - 94 クラスが測定される。

【0216】

例 21

上記一般的手順に従い、70 重量 % のポリスチレン及び 30 重量 % の例 14 からの生成物からなる混合物を二軸スクリュー押出機で 170 で配合して難燃性ポリマー成形材料とする。乾燥後、この難燃性成形材料を射出成形機で 200 ~ 250 で加工して難燃性ポリマー成形体とする。V-O の UL - 94 クラスが測定される。

【0217】

例 22

上記の一般的手順に従い、70 重量 % のポリスチレン及び 30 重量 % の例 15 からの生成物からなる混合物を、二軸スクリュー押出機で 170 で配合して難燃性ポリマー成形材料とする。乾燥後、この難燃性成形材料を、射出成形機で 200 ~ 250 で加工して難燃性ポリマー成形体とする。V-O の UL - 94 クラスが測定される。

【0218】

例 23

上記の一般的手順に従い、50 重量 % の PA6.6、12.5 重量 % の例 12 からの生成物、12.5 重量 % の MPP、及び 25 重量 % のガラス纖維からなる混合物を、二軸スクリュー押出機で 260 ~ 280 で配合して難燃性ポリマー成形材料とする。乾燥後、この難燃性成形材料を、射出成形機で 260 ~ 290 で加工して難燃性ポリマー成形体とする。V-1 の UL - 94 クラスが測定される。

【0219】

10

20

30

40

50

例 2 4

上記の一般的手順に従い、50重量%のPBT、12.5重量%の例13からの生成物、12.5重量%のMPP、及び25重量%のガラス纖維からなる混合物を二軸スクリュー押出機で230～260で配合して難燃性ポリマー成形材料とする。乾燥後、この難燃性成形材料を射出成形機で230～270で加工して難燃性ポリマー成形体とする。V-1のUL-94クラスが測定される。

【0220】**例 2 5 (比較例)**

82%のAirflex 920(Air Products and Chemicals Inc)、1%のTego-消泡剤(East Falls Corp.)、15%のAP 422(Clariant GmbH)及び2%のAlcogum 296W(ALCO Chemical)から接着剤を調製する。100gのこの接着材を250ml容積の広口のネジ栓フラスコ(Weithalsschraubflasche)中に秤量して入れ、そして60で8時間貯蔵する。Draeger Sicherheitstechnik GmbH製のホルムアルデヒド試験チューブ(タイプ0.2/a)を用いて貯蔵後にそれのガス空間を試験する。10回ポンプ吸入した後に、50ppmよりも高いホルムアルデヒド濃度が読み取られる。

【0221】**例 2 6**

80%のAirflex 920(Air Products and Chemicals Inc)、1%のTego-消泡剤(East Falls Corp.)、15%のAP 422(Clariant GmbH)、2%のAlcogum 296W(ALCO Chemical)、及び2%の例11の生成物から接着剤を調製する。この生成物を、例25に記載の通りに試験する。約10ppmのホルムアルデヒド濃度が読み取られる。この接着剤は、中でも、建築用途に適している。

【0222】

【表1】

表1：エチレンービス-(1-ヒドロキシ-2-メチルエチル-ホスフイノン酸) の製造

例	HPS-付加物 g	開始剤 タイプ	溶剤 G	アセチレ ン G	T °C	t h	生成物 g	ZT	³¹ P-NMR ppm
1	345	Wako V65 B	29.8	AmOH	803	64	80	11	210
2	345	VAZO 52	18.3	AmOH	803	64	50	11	141
3	345	AIBN	19.7	OctOH	803	64	120	8	240
4	345	Wako V65 B	6.9	AmOH	803	64	80	32	187
5	345	Wako V65 B	29.8	AmOH	350	64	80	11	259

GV = 重量損失 ZT = 分解温度 AmOH=アミルアルコール OctOH=オクタノール

【表2】

表2：エチレン－（ビス－1-ヒドロキシ－1-メチルエチル－ホスファイネート）塩の製造

例	反応体 A g	反応体 B g	溶剤 g	t h	T °C	攪拌速度 回転/分	生成物 g	ZT 2% GV	31P-NMR ppm		P-含有率 %
									実験 %	理論 %	
6	EBHS	137	NaOH	40	H ₂ O	141	0.5	30	300	318	-
7	EBHNa	318	Al ₂ (SO ₄) ₃ -溶液 4.3% Al	209	H ₂ O	0	2	90	750	132	248
8	EBHNa	318	ZnSO ₄ *7aq	144	H ₂ O	1240	2	90	250	135	283
9	EBHNa	318	MgCl ₂ *6aq	102	H ₂ O	568	2	50	750	111	260
10	EBHNa	318	Fe ₂ (SO ₄) ₃	67	H ₂ O	2710	8	90	750	139	262

【表3】

例	反応体A		反応体B		溶剤		t h	T °C	攪拌速度 回転/分	生成物 g	ZT	31P- NMR ppm	実験 %	P-含有率 %
		g		g	g	2% GV								
12	EBPS	79	NaOH	40	H ₂ O	83	0.5	30	300	202	-	31	-	-
13	EBPNa	202	Al ₂ (SO ₄) ₃ 溶液 4.3% Al	209	H ₂ O	0	2	90	750	71	> 600	31	33.2	35.6
14	EBPNa	202	ZnSO ₄ *7aq	144	H ₂ O	770	1	100	1500	95	> 1000	31	27.7	28.0
15	EBPNa	202	CaCl ₂ *2aq	74	H ₂ O	380	2	90	750	58	> 600	31	30.0	31.6
16	EBPNa	202	Fe ₂ (SO ₄) ₃	67	H ₂ O	2720	2	90	750	90	> 600	31	29.9	32.1
17	EBPS	79	メラミン エチレンジ リコール	126		3900	2	100	750	148	279	31	14.9	15.1

表3：エチレン－ビスホスファイネート塩の製造

【表4】

表4：難燃性ポリマー成形材料、及び難燃性ポリマー成形体に対する難燃性試験

例		18	19	20	21	22
ポリスチレン	[重量%]	70	70	70	70	70
次亜リン酸カルシウム	[重量%]	30				
例1 3からの生成物	[重量%]		30			
例1 4からの生成物	[重量%]		30			
例1 5からの生成物	[重量%]			30		
例1 6からの生成物	[重量%]				30	
UL-94 クラス (1.5 mm)		加工時に発火	V-0	V-0	V-0	V-0

10

20

30

40

【表 5】

表 5 : 難燃性ポリマー成形材料、及び難燃性ポリマー成形体に対する難燃性試験

験

例	23	24
	[重量%]	[重量%]
PA 6.6	50	
PBT		50
ガラス繊維 1	25	
ガラス繊維 2		25
例 1 3 からの生成物	12.5	
例 1 4 からの生成物		12.5
MPP	12.5	-
MC	-	12.5
UL-94 クラス	V-1	V-1

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
C 0 9 D 7/12 (2006.01)	C 0 9 D 7/12
C 0 9 D 5/18 (2006.01)	C 0 9 D 5/18
C 0 9 J 201/00 (2006.01)	C 0 9 J 201/00
C 0 9 J 11/06 (2006.01)	C 0 9 J 11/06

(72)発明者 クラウゼ・ヴェルナー

ドイツ連邦共和国、5 0 3 5 4 ヒュルト、ヘンリエッテ - ロット - ヴェーク、8

(72)発明者 シュターニーク・ペーター

ドイツ連邦共和国、7 9 5 8 9 ピンツエン、ミューレンストラーセ、3 0

審査官 小久保 敦規

(56)参考文献 ソ連国特許発明第0 1 0 7 4 8 7 8 (S U , A)

特開2 0 0 4 - 2 3 8 3 7 8 (J P , A)

特開2 0 0 4 - 2 9 2 5 3 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 F 9 / 3 0

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)