



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년01월19일

(11) 등록번호 10-1697948

(24) 등록일자 2017년01월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07F 9/30 (2006.01) C07F 9/32 (2006.01)  
C08K 5/5313 (2006.01) C09K 21/12 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7012372

(22) 출원일자(국제) 2009년12월15일

심사청구일자 2014년12월12일

(85) 번역문제출일자 2011년05월30일

(65) 공개번호 10-2011-0103941

(43) 공개일자 2011년09월21일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/008964

(87) 국제공개번호 WO 2010/069545

국제공개일자 2010년06월24일

(30) 우선권주장

10 2008 063 626.6 2008년12월18일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

JP2002308890 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 10 항

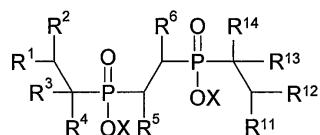
심사관 : 방성철

(54) 발명의 명칭 아세틸렌을 사용하는 에틸렌디알킬포스핀산, 에틸렌디알킬포스핀산 에스테르 및 에틸렌디알킬포스핀산 염의 제조방법 및 이의 용도

**(57) 요 약**

본 발명은 에틸렌디알킬포스핀산, 에틸렌디알킬포스핀산 에스테르 및 에틸렌디알킬포스핀산 염의 제조방법으로서, 상기 방법은 a) 화학식 I의 포스핀산 공급원을 촉매 A의 존재하에 화학식 IV의 올레핀과 반응시켜서 화학식 II의 알킬아포스핀산 또는 이의 염 또는 이의 에스테르를 제공하고, b) 수득된 상기 화학식 II의 알킬아포스핀산, 이의 염 또는 이의 에스테르를 촉매 B의 존재하에 화학식 V의 아세틸렌성 화합물과 반응시켜서 화학식 III의 에틸렌디알킬포스핀산 유도체를 제공하는 것을 포함하며, 상기 촉매 A는 전이 금속 및/또는 전이 금속 화합물, 및/또는 전이 금속 및/또는 전이 금속 화합물 및 하나 이상의 리간드로 구성된 촉매 시스템을 포함하며, 상기 촉매 B는 과산화물-형성 화합물 및/또는 퍼옥소 화합물 및/또는 아조 화합물을 포함함을 특징으로 한다.

화학식 III



상기 화학식 III에서,

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^{11}, \text{R}^{12}, \text{R}^{13}$  및  $\text{R}^{14}$ 는 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로, 특히, H,  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -알킬,  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -아릴,  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -아르알킬,  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -알킬아릴이고,

X는 H,  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -알킬,  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -아릴,  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -아르알킬,  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -알킬아릴, Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Cu, Ni, Li, Na, K 및/또는 양성자화된 질소 염기이다.

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

에틸렌디알킬포스핀산, 에틸렌디알킬포스핀산 에스테르 및 에틸렌디알킬포스핀산 염의 제조방법으로서,

상기 방법은

a) 화학식 I의 포스핀산 공급원을 촉매 A의 존재하에 화학식 IV의 올레핀과 반응시켜서 화학식 II의 알킬아포스폰산(alkylphosphonous acid) 또는 이의 염 또는 이의 에스테르를 제공하고,

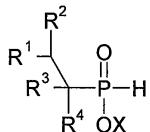
b) 형성된 상기 화학식 II의 알킬아포스폰산 또는 이의 염 또는 이의 에스테르를 촉매 B의 존재하에 화학식 V의 아세틸렌성 화합물과 반응시켜서 화학식 III의 에틸렌디알킬포스핀산 유도체를 제공하는 것을 포함하고,

상기 촉매 A는 전이 금속, 전이 금속 화합물, 및 전이 금속 또는 전이 금속 화합물 및 하나 이상의 리간드로 구성된 촉매 시스템으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물을 포함하고, 상기 촉매 B는 과산화물-형성 화합물, 페록소 화합물 및 아조 화합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물을 포함하는, 방법.

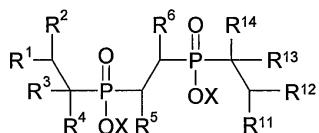
화학식 I



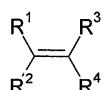
화학식 II



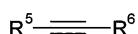
화학식 III



화학식 IV



화학식 V



상기 화학식 I 내지 V에서,

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^{11}, \text{R}^{12}, \text{R}^{13}$  및  $\text{R}^{14}$ 는 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로  $\text{H}, \text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-알킬}, \text{C}_6\text{-C}_{18}\text{-아릴}, \text{C}_6\text{-C}_{18}\text{-아르알킬}, \text{C}_6\text{-C}_{18}\text{-알킬아릴}, \text{CN}, \text{CHO}, \text{OC(O)CH}_2\text{CN}, \text{CH(OH)C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2\text{CH(OH)CH}_3, 9\text{-안트라센}, 2\text{-페놀리돈}, (\text{CH}_2)_m\text{OH}, (\text{CH}_2)_m\text{NH}_2, (\text{CH}_2)_m\text{NCS}, (\text{CH}_2)_m\text{NC(S)NH}_2, (\text{CH}_2)_m\text{SH}, (\text{CH}_2)_m\text{S-2-티아졸린}, (\text{CH}_2)_m\text{SiMe}_3, \text{C(O)R}^7, (\text{CH}_2)_m\text{C(O)R}^7, \text{CH=CH-R}^7$  또는  $\text{CH=CH-C(O)R}^7$ 이고, 여기서,  $\text{R}^7$ 은  $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-알킬}$  또는  $\text{C}_6\text{-C}_{18}\text{-아릴}$ 이고,  $m$ 은 0

내지 10의 정수이고,

X는 H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-알킬, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-아릴, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-아르알킬, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-알킬아릴, (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>OH, CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>OH, (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>H, (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-CH(OH)-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>H, (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>H, (CH<sub>2</sub>-C[CH<sub>3</sub>]HO)<sub>k</sub>H, (CH<sub>2</sub>-C[CH<sub>3</sub>]HO)<sub>k</sub>(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>H, (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>(CH<sub>2</sub>-C[CH<sub>3</sub>]HO)H, (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>-알킬, (CH<sub>2</sub>-C[CH<sub>3</sub>]HO)<sub>k</sub>-알킬, (CH<sub>2</sub>-C[CH<sub>3</sub>]HO)<sub>k</sub>(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>-알킬, (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>(CH<sub>2</sub>-C[CH<sub>3</sub>]HO)O-알킬, (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>H, (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>NH<sub>2</sub> 또는 (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>N[(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>H]<sub>2</sub>(여기서, k는 0 내지 10의 정수이다), Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Cu, Ni, Li, Na, K, H, 양성자화된 질소 염기, 또는 이들의 조합이다.

## 청구항 2

제1항에 있어서, 단계 b) 이후에 수득된 상기 화학식 III의 에틸렌디알킬포스핀산 또는 이의 염 또는 이의 에스테르를 후속적으로 단계 c)에서 Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na 또는 K의 금속 화합물, 양성자화된 질소 염기 또는 이들의 조합과 반응시켜서, 이들 금속, 질소 화합물 또는 이들의 조합에 대응하는 화학식 III의 에틸렌디알킬포스핀산 염을 제공하는, 방법.

## 청구항 3

제1항에 있어서, 단계 a) 이후에 수득된 상기 화학식 II의 알킬아포스폰산 또는 이의 염 또는 이의 에스테르, 단계 b) 이후에 수득된 화학식 III의 에틸렌디알킬포스핀산 또는 이의 염 또는 이의 에스테르, 각각의 경우에 생성된 이의 반응 용액, 또는 이들의 조합의 적어도 하나를 알킬렌 옥사이드 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>의 탄소 쇄 길이를 갖는 선형 또는 분지형의, 포화 또는 불포화된, 1가 또는 다가 유기 알코올에 의해 에스테르화시키고, 각각의 경우에 형성된 화학식 II의 알킬아포스폰산 에스테르 또는 화학식 III의 에틸렌디알킬포스핀산 에스테르의 적어도 하나를 추가의 반응 단계 b) 또는 c)로 처리하는, 방법.

## 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-아릴, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-아르알킬 및 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-알킬아릴 그룹이 SO<sub>3</sub>X<sub>2</sub>, -C(O)CH<sub>3</sub>, OH, CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>X<sub>2</sub>, PO<sub>3</sub>X<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>, SH 및/또는 OC(O)CH<sub>3</sub>에 의해 치환된, 방법.

## 청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> 및 R<sup>14</sup>가 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 H, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 3급-부틸 및/또는 페닐인, 방법.

## 청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, X가 H, Ca, Mg, Al, Zn, Ti, Ce, Fe, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 3급-부틸, 페닐, 에틸렌 글리콜, 프로필 글리콜, 부틸 글리콜, 펜틸 글리콜, 헥실 글리콜, 알릴 및/또는 글리세롤인, 방법.

## 청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전이 금속 또는 전이 금속 화합물이 제7 및 제8 전이 원소 그룹(the seventh and eighth transition groups)으로부터의 전이 금속 또는 전이 금속 화합물인, 방법.

## 청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전이 금속 또는 전이 금속 화합물이 각각, 로듐, 니켈, 팔라듐, 백금 또는 루테늄인, 방법.

## 청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매 B가 과산화수소, 과산화나트륨, 과황산칼륨, 과황산나트륨, 과황산암모늄, 페옥소이황산나트륨, 페옥소붕산칼륨, 과아세트산, 벤조일 페옥사이드, 디-3급-부

틸 퍼옥사이드, 퍼옥소이황산, 아조디이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판) 디하이드로클로라이드 및 2,2'-아조비스(N,N'-디메틸렌이소부티르아미딘) 디하이드로클로라이드로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물인, 방법.

**청구항 10**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화학식 V의 아세틸렌성 화합물이 아세틸렌, 메틸아세틸렌, 1-부틴, 1-헥신, 2-헥신, 1-옥탄, 4-옥탄, 1-부탄-4-올, 2-부탄-1-올, 3-부탄-1-올, 5-헥신-1-올, 1-옥탄-3-올, 1-펜틴, 페닐아세틸렌 및/또는 트리메틸실릴아세틸렌인, 방법.

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

삭제

**청구항 19**

삭제

**청구항 20**

삭제

**청구항 21**

삭제

**청구항 22**

삭제

**발명의 설명**

**발명의 내용**

본 발명은 아세틸렌을 사용하는 에틸렌디알킬포스핀산, 에틸렌디알킬포스핀산 에스테르 및 에틸렌디알킬포스핀

산 염의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

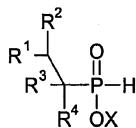
- [0002] 에틸렌디포스핀산은 종래 기술로부터 대체로 공지되어 있다. 예를 들어, DE-A 제199 12 920호 및 WO-A 제0 157 050호에는  $H-P(O)(OX)-[CH_2CH_2-P(O)(OX)]_nH$ (여기서, X는 H, 금속 또는 알킬 그룹이고, n은 1보다 크다) 유형의 포스핀산이 기재되어 있다. 이들 포스핀산은 올리고머성 또는 중합체성이다. 이들 포스핀산은, 텔로머(telomeric)를 제공하기는 하지만 특정 쇄 길이를 갖는 포스핀산을 조절된 방식으로 수득하는 것은 불가능한 방법에 의해 제조된다.
- [0003] 유기 포스핀산 및 이의 염 및 이의 에스테르는 난연제로서 공지되어 있다. 예를 들어, EP 제0 699 708 A1호에는 난연성 폴리에스테르 몰딩(molding) 재료들이 기재되어 있는데, 상기 폴리에스테르 몰딩 재료들은 포스핀산 또는 디포스핀산의 칼슘염 또는 알루미늄염의 첨가에 의해 난연성이 된다. 상기 언급된 염들은, 적합한 포스핀산을 수산화칼슘 또는 수산화알루미늄과 반응시킴으로써 수득된다.
- [0004] 디포스핀산은 이들의 높은 인 함량 및 이들의 이좌배위자 성질로 인해, 폴리에스테르, 예를 들면 직물 분야용 폴리에스테르를 위한 매우 효과적인 반응성 난연제인 것으로 기재되어 있다. 이는 에틸렌비스(메틸포스핀산), 특히 글리콜 에스테르 형태의 에틸렌비스(메틸포스핀산)의 경우 특히 그러하다(DE 제22 36 037 A1호).
- [0005] 에틸렌비스(메틸포스핀산)의 제조는 기술적으로 매우 복잡하며, 예를 들면, 디이소프로필 메틸포스포나이트(이는, 메틸포스폰산 디클로라이드를 알코올과 반응시켜 제조한다)와 에틸렌 브로마이드의 아르부조프 반응(Arbuzov reaction)[참조: P. Mastalerz, Roczniki Chem 38 (1964), pages 61-64] 및 후속의 에스테르 개열(cleavage)에 의해 달성된다.
- [0006] DE 제23 02 523 A1호에는 알킬아포스폰산 에스테르를 에틸렌(아세틸렌)과 반응시킨 후, 형성된 디에스테르를 HCl에 의해 개열시켜 알킬 클로라이드를 형성하는 것이 기재되어 있다. 여기서 사용된 알킬아포스폰산 에스테르도 상응하는 포스폰산 이 할로겐화물로부터 제조된다.
- [0007] 상기 언급된 방법들의 하나의 단점은, 기술적으로 어려운 상응하는 에스테르의 개열을 최종 단계로서 포함하고 있기 때문에 큰 어려움이 없이는 수행이 불가능하다는 것이다. 또한, 할로겐화된 부산물이 형성되는데, 이는 상기 언급된 몇몇 출발 물질들 자체와 마찬가지로 독성, 자기-침화성 및/또는 부식성을 띠고 있어서 매우 바람직하지 못하다.
- [0008] 산업적 규모에서 경제적으로 유용하게 사용할 수 있고 특히 높은 공간-시간 수율(space-time yield)을 가능케 하는 에틸렌디알킬포스핀산, 에틸렌디알킬포스핀산 에스테르 및 에틸렌디알킬포스핀산 염의 제조방법은 최근까지 존재하지 않았다. 또한, 까다로운 할로겐 화합물을 반응물로서 사용하지 않는 충분히 효과적인 방법과, 추가적으로 최종 생성물이 용이하게 수득 및 단리될 수 있거나, 달리 (예를 들어 에스테르 교환 반응의) 제어된 반응 조건하에서 조절 및 바람직한 방식으로 제조될 수 있는 방법은 존재하지 않는다.
- [0009] 본 발명의 목적은 에틸렌디알킬포스핀산, 에틸렌디알킬포스핀산 에스테르 및 에틸렌디알킬포스핀산 염의 제조방법에 의해 달성되며, 상기 방법은
- [0010] a) 화학식 I의 포스핀산 공급원을 촉매 A의 존재하에 화학식 IV의 올레핀과 반응시켜서 화학식 II의 알킬아포스폰산 또는 이의 염 또는 이의 에스테르를 제공하고,
- [0011] b) 형성된 상기 화학식 II의 알킬아포스폰산 또는 이의 염 또는 이의 에스테르를 촉매 B의 존재하에 화학식 V의 아세틸렌성 화합물과 반응시켜서 화학식 III의 에틸렌디알킬포스핀산 유도체를 제공하는 것을 포함하고,
- [0012] 상기 촉매 A는 전이 금속을 포함하고/포함하거나, 전이 금속 화합물을 포함하고/포함하거나, 전이 금속 및/또는 전이 금속 화합물 및 하나 이상의 리간드로 구성된 촉매 시스템을 포함하고, 상기 촉매 B는 과산화물-형성 화합물 및/또는 퍼옥소 화합물 및/또는 아조 화합물을 포함한다.
- [0013] 화학식 I



- [0014]

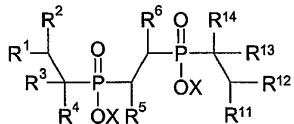
[0015]

화학식 II



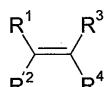
[0016]

화학식 III



[0018]

화학식 IV



[0020]

화학식 V



[0023]

상기 화학식 I 내지 V에서,

[0024]

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^{11}, \text{R}^{12}, \text{R}^{13}$  및  $\text{R}^{14}$ 는 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로  $\text{H}, \text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-알킬}, \text{C}_6\text{-C}_{18}\text{-օ}-$ 릴,  $\text{C}_6\text{-C}_{18}\text{-օ}-$ 르알킬,  $\text{C}_6\text{-C}_{18}\text{-օ}-$ 킬아릴,  $\text{CN}, \text{CHO}, \text{OC(O)CH}_2\text{CN}, \text{CH(OH)C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2\text{CH(OH)CH}_3, 9\text{-안트라센}, 2\text{-페롤리돈}, (\text{CH}_2)_m\text{OH}, (\text{CH}_2)_m\text{NH}_2, (\text{CH}_2)_m\text{NCS}, (\text{CH}_2)_m\text{NC(S)NH}_2, (\text{CH}_2)_m\text{SH}, (\text{CH}_2)_m\text{S-2-}$ 터아졸린,  $(\text{CH}_2)_m\text{SiMe}_3, \text{C(O)R}^7, (\text{CH}_2)_m\text{C(O)R}^7, \text{CH=CH-C(O)R}^7$ 이고, 여기서,  $\text{R}^7$ 은  $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-알킬}$  또는  $\text{C}_6\text{-C}_{18}\text{-օ}-$ 릴이고,  $m$ 은 0 내지 10의 정수이고,

[0025]

$\text{X}$ 는  $\text{H}, \text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-알킬}, \text{C}_6\text{-C}_{18}\text{-օ}-$ 릴,  $\text{C}_6\text{-C}_{18}\text{-օ}-$ 르알킬,  $\text{C}_6\text{-C}_{18}\text{-օ}-$ 킬아릴,  $(\text{CH}_2)_k\text{OH}, \text{CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{OH}, (\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{CH}_2)_k\text{H}, (\text{CH}_2)_k\text{-CH(OH)-}(\text{CH}_2)_k\text{H}, (\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O})_k\text{H}, (\text{CH}_2\text{-C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k\text{H}, (\text{CH}_2\text{-C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O})_k\text{H}, (\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O})_k(\text{CH}_2\text{-C}[\text{CH}_3]\text{HO})\text{H}, (\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O})_k\text{-알킬}, (\text{CH}_2\text{-C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k\text{-알킬}, (\text{CH}_2\text{-C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O})_k\text{-알킬}, (\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O})_k(\text{CH}_2\text{-C}[\text{CH}_3]\text{HO})\text{O-알킬}, (\text{CH}_2)_k\text{-CH=CH}(\text{CH}_2)_k\text{H}, (\text{CH}_2)_k\text{NH}_2, (\text{CH}_2)_k\text{N}[(\text{CH}_2)_k\text{H}]_2$ (여기서,  $k$ 는 0 내지 10의 정수이다)이고/이나,  $\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Al}, \text{Sb}, \text{Sn}, \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Zn}, \text{Ce}, \text{Bi}, \text{Sr}, \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{H}^+$ 이고/이나, 양성자화된 질소 염기이다.

[0026]

바람직하게는, 단계 b) 이후에 수득된 화학식 III의 에틸렌디알킬포스핀산 또는 이의 염 또는 이의 에스테르를 후속적으로 단계 c)에서  $\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Al}, \text{Sb}, \text{Sn}, \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Zn}, \text{Ce}, \text{Bi}, \text{Sr}, \text{Mn}, \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ 의 금속 화합물 및/또는 양성자화된 질소 염기와 반응시켜서 이들 금속 및/또는 질소 화합물의 상응하는 화학식 III의 에틸렌디알킬포스핀산 염을 제공한다.

[0027]

바람직하게는, 단계 a) 이후에 수득된 화학식 II의 알킬아포스폰산 또는 이의 염 또는 이의 에스테르 및/또는 단계 b) 이후에 수득된 화학식 III의 에틸렌디알킬포스핀산 또는 이의 염 또는 이의 에스테르 및/또는 각각의 경우에 생성된 이들의 반응 용액을 알킬렌 옥사이드 또는 알코올  $\text{M-OH}$  및/또는  $\text{M}'\text{-OH}$ 에 의해 에스테르화시키고, 각각의 경우에 형성된 화학식 II의 알킬아포스폰산 에스테르 및/또는 화학식 III의 에틸렌디알킬포스핀산 에스테르를 추가의 반응 단계 b) 또는 c)로 처리한다.

[0028]

바람직하게는, 상기  $\text{C}_6\text{-C}_{18}\text{-օ}-$ 릴,  $\text{C}_6\text{-C}_{18}\text{-օ}-$ 르알킬 및  $\text{C}_6\text{-C}_{18}\text{-օ}-$ 킬아릴 그룹은  $\text{SO}_3\text{X}_2, -\text{C(O)CH}_3, \text{OH}, \text{CH}_2\text{OH}, \text{CH}_3\text{SO}_3\text{X}_2, \text{PO}_3\text{X}_2, \text{NH}_2, \text{NO}_2, \text{OCH}_3, \text{SH}$  및/또는  $\text{OC(O)CH}_3$ 에 의해 치환된다.

[0029]

바람직하게는,  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^{11}, \text{R}^{12}, \text{R}^{13}$  및  $\text{R}^{14}$ 는 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로  $\text{H}, \text{메틸}, \text{에}$

틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 3급-부틸 및/또는 페닐이다.

[0030] 바람직하게는, X는 H, Ca, Mg, Al, Zn, Ti, Fe, Ce, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 3급-부틸, 페닐, 에틸렌 글리콜, 프로필 글리콜, 부틸 글리콜, 펜틸 글리콜, 헥실 글리콜, 알릴 및/또는 글리세롤이다.

[0031] 바람직하게는, m은 1 내지 10이고, k는 2 내지 10이다.

[0032] 바람직하게는, 상기 촉매 시스템 A는 전이 금속 및/또는 전이 금속 화합물과 하나 이상의 리간드와의 반응에 의해 형성된다.

[0033] 바람직하게는, 상기 전이 금속 및/또는 전이 금속 화합물은 제7 및 제8 전이 원소 그룹으로부터의 전이 금속 및/또는 전이 금속 화합물이다.

[0034] 바람직하게는, 상기 전이 금속 및/또는 전이 금속 화합물은 로듐, 니켈, 팔라듐, 루테늄 및/또는 백금이다.

[0035] 바람직하게는, 상기 촉매 B는 과산화수소, 과산화나트륨, 과산화리튬, 과황산칼륨, 과황산나트륨, 과황산암모늄, 퍼옥소이황산나트륨, 퍼옥소붕산칼륨, 과아세트산, 벤조일 퍼옥사이드, 디-3급-부틸 퍼옥사이드 및/또는 퍼옥소이황산 및/또는 아조디이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판) 디하이드로클로라이드 및/또는 2,2'-아조비스(N,N'-디메틸렌이소부티르아미딘) 디하이드로클로라이드이다.

[0036] 바람직하게는, 화학식 V의 아세틸렌성 화합물은 아세틸렌, 메틸아세틸렌, 1-부틴, 1-헥신, 2-헥신, 1-옥탄, 4-옥탄, 1-부틴-4-올, 2-부틴-1-올, 3-부틴-1-올, 5-헥신-1-올, 1-옥탄-3-올, 1-펜틴, 페닐아세틸렌 및/또는 트리메틸실릴아세틸렌이다.

[0037] 바람직하게는, 화학식 M-OH의 알코올은 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>의 탄소 쇄 길이를 갖는 선형 또는 분지형의 포화 및 불포화된 1가 유기 알코올을 포함하고, 화학식 M'-OH의 알코올은 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>의 탄소 쇄 길이를 갖는 선형 또는 분지형의 포화 및 불포화된 다가 유기 알코올을 포함한다.

[0038] 본 발명은 또한, 추가 합성을 위한 중간체로서의, 결합제로서의, 에폭시 수지, 폴리우레탄 및 불포화 폴리에스테르 수지의 경화시의 가교결합제 또는 촉진제로서의, 중합체 안정제로서의, 작물 보호제로서의, 사람과 동물을 위한 치료 조성물 중의 치료제 또는 첨가제로서의, 금속이온 봉쇄제(sequestrant)로서의, 미네랄 오일 첨가제로서의, 부식방지제로서의, 세탁 및 세정 조성물 분야에서의, 및 전자공학 분야에서의, 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따라 제조된 에틸렌디알킬포스핀산, 에틸렌디알킬포스핀산 에스테르 및 에틸렌디알킬포스핀산 염의 용도에 관한 것이다.

[0039] 본 발명은 또한, 난연제, 특히 클리어코트 및 내화 도료(intumescent coating)를 위한 난연제, 목재 및 기타 셀룰로오스계 제품을 위한 난연제로서의, 중합체를 위한, 난연성 중합체 몰딩 재료 제조를 위한, 난연성 중합체 몰딩 제조를 위한 및/또는 순수한 및 블렌딩된 폴리에스테르 및 셀룰로오스 섬유를 함침에 의해 난연화시키기 위한 반응성 및/또는 비반응성 난연제로서의, 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따라 제조된 화학식 III의 에틸렌디알킬포스핀산, 염 및 에스테르의 용도에 관한 것이다.

[0040] 본 발명은 또한 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따라 제조된 화학식 III의 에틸렌디알킬포스핀산, 에틸렌디알킬포스핀산 염 또는 에틸렌디알킬포스핀산 에스테르 0.5 내지 45중량%, 열가소성 또는 열경화성 중합체 또는 이들의 혼합물 0.5 내지 99중량%, 첨가제 0 내지 55중량%, 및 충전제 또는 보강제 0 내지 55중량%를 포함하고, 여기서, 상기 성분들의 총합이 100중량%인, 난연성의 열가소성 또는 열경화성 중합체 몰딩 재료에 관한 것이다.

[0041] 마지막으로, 본 발명은 또한 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따라 제조된 화학식 III의 에틸렌디알킬포스핀산, 에틸렌디알킬포스핀산 염 또는 에틸렌디알킬포스핀산 에스테르 0.5 내지 45중량%, 열가소성 또는 열경화성 중합체 또는 이들의 혼합물 0.5 내지 99중량%, 첨가제 0 내지 55중량%, 및 충전제 또는 보강제 0 내지 55중량%를 포함하고, 여기서, 상기 성분들의 총합이 100중량%인, 난연성의 열가소성 또는 열경화성 중합체 몰딩, 필름, 필라멘트 및 섬유에 관한 것이다.

[0042] 상기 언급된 모든 반응들은 단계적으로 수행될 수도 있고, 마찬가지로, 특정의 수득된 반응 용액들을 상이한 공정 단계들에서 사용하는 것도 가능하다.

[0043] 바람직하게는, R<sup>11</sup> = R<sup>1</sup>, R<sup>12</sup> = R<sup>2</sup>, R<sup>13</sup> = R<sup>3</sup> 및 R<sup>14</sup> = R<sup>4</sup>이다.

[0044] 단계 c) 후의 화학식 III의 에틸렌디알킬포스핀산이 에스테르인 경우, 유리된 에틸렌디알킬포스핀산 또는 이의

염을 수득하기 위해 특별히 산성 또는 염기성 가수분해를 수행하는 것이 가능하다.

[0045] 바람직하게는, m은 1 내지 10이고, k는 2 내지 10이다.

[0046] 바람직하게는, 에틸렌디알킬포스핀산은 에틸렌비스(에틸포스핀산), 에틸렌비스(프로필포스핀산), 에틸렌비스(이소프로필포스핀산), 에틸렌비스(부틸포스핀산), 에틸렌비스(2-급-프로필포스핀산), 에틸렌비스(이소프로필포스핀산), 에틸렌비스(이소부틸포스핀산), 에틸렌비스(2-페닐에틸포스핀산)이다.

[0047] 바람직하게는, 에틸렌디알킬포스핀산 에스테르는 상기 언급된 에틸렌디알킬포스핀산의 프로피온산 에스테르, 메틸 에스테르, 에틸 에스테르, 이소프로필 에스테르, 부틸 에스테르, 페닐 에스테르, 2-하이드록시에틸 에스테르, 2-하이드록시프로필 에스테르, 3-하이드록시프로필 에스테르, 4-하이드록시부틸 에스테르 및/또는 2,3-디하이드록시프로필 에스테르이다.

[0048] 바람직하게는, 에틸렌디알킬포스핀산 염은 상기 언급된 에틸렌디알킬포스핀산의 알루미늄(III) 염, 칼슘(II) 염, 마그네슘(II) 염, 세륨(III) 염, Ti(IV) 염 및/또는 아연(II) 염이다.

[0049] 바람직하게는, 촉매 A를 위한 전이 금속은 제7 및 제8 전이 원소 그룹(the seventh and eighth transition groups)의 원소들(최신 명명법에서는 7, 8, 9 또는 10족 금속), 예를 들면, 레늄, 루테늄, 코발트, 로듐, 이리듐, 니켈, 팔라듐 및 백금을 포함한다.

[0050] 전이 금속 및 전이 금속 화합물의 바람직한 공급원은 이들의 금속 염이다. 적합한 염은 불화물, 염화물, 브롬화물, 요오드화물, 불소산염, 염소산염, 브롬산염, 요오드산염, 아불소산염, 아염소산염, 아브롬산염, 아요오드산염, 차아불소산염, 차아염소산염, 차아브롬산염, 차아요오드산염, 과불소산염, 과염소산염, 과브롬산염, 과요오드산염, 시안화물, 시안산염, 질산염, 질화물, 아질산염, 산화물, 수산화물, 봉산염, 황산염, 아황산염, 황화물, 과황산염, 티오황산염, 설팜산염, 인산염, 아인산염, 차아인산염, 인화물, 탄산염 및 설플산염, 예를 들어 메탄설포네이트, 클로로설포네이트, 플루오로설포네이트, 트리플루오로메탄설포네이트, 벤젠설포네이트, 나프틸설포네이트, 톨루엔설포네이트, 3-급-부틸설포네이트, 2-하이드록시프로판설포네이트의 음이온들, 및 설플화된 이온 교환 수지들을 함유하는 미네랄 산의 염들; 및/또는 유기 염들, 예를 들어 아세틸아세토네이트, 및 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 카복실산의 염들, 예를 들어 포르메이트, 아세테이트, 프로피오네이트, 부티레이트, 옥살레이트, 스테아레이트 및 시트레이트, 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 할로겐화된 카복실산을 포함하는 염들, 예를 들어 트리플루오로아세테이트 및 트리클로로아세테이트이다.

[0051] 전이 금속 및 전이 금속 화합물의 추가의 공급원은 전이 금속과 테트라페닐보레이트 및 할로겐화 테트라페닐보레이트, 예를 들어 퍼플루오로페닐보레이트의 음이온을 갖는 전이 금속의 염이다.

[0052] 적합한 염으로는 유사하게, 하나 이상의 전이 금속 이온 및 독립적으로 하나 이상의 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 암모늄, 유기 암모늄, 포스포늄 및 유기 포스포늄 이온 및 독립적으로 하나 이상의 상기 언급된 음이온들로 이루어진 복염 및 착염이 포함된다. 적합한 복염의 예로는 헥사클로로팔라듐산 암모늄 및 테트라클로로팔라듐산 암모늄이 있다.

[0053] 전이 금속의 바람직한 공급원은 원소로서의 전이 금속 및/또는 0가 상태의 전이 금속 화합물이다.

[0054] 바람직하게는, 전이 금속은 금속성 형태로 또는 추가 금속과의 합금으로서 사용되며, 이 경우 봉소, 지르코늄, 탄탈륨, 텅스텐, 레늄, 코발트, 이리듐, 니켈, 팔라듐, 백금 및/또는 금이 바람직하다. 사용되는 합금 중의 전이 금속 함량은 바람직하게는 45 내지 99.95중량%이다.

[0055] 바람직하게는, 전이 금속은 미세분산 형태(입자 크기 0.1mm 내지 100 $\mu$ m)로 사용된다.

[0056] 바람직하게는, 전이 금속은 금속 산화물, 예를 들어 알루미나, 실리카, 이산화티탄, 이산화지르코늄, 산화아연, 산화니켈, 산화바나듐, 산화크롬, 산화마그네슘, Celite<sup>®</sup>, 키젤거 상에, 금속 탄산염, 예를 들어 탄산바륨, 탄산칼슘, 탄산스트론튬 상에, 금속 황산염, 예를 들어 황산바륨, 황산칼슘, 황산스트론튬 상에, 금속 인산염, 예를 들어 인산알루미늄, 인산바나듐 상에, 금속 탄화물, 예를 들어 탄화규소 상에, 금속 알루미늄산염, 예를 들어 알루미늄산칼슘 상에, 금속 규산염, 예를 들어 규산알루미늄, 백악, 제올라이트, 벤토나이트, 몬트모릴로나이트, 헥토라이트 상에, 관능화된 규산염, 관능화된 실리카 젤, 예를 들어 SiliaBond<sup>®</sup>, QuadraSil<sup>TM</sup> 상에, 관능화된 폴리실록산, 예를 들어 Deloxan<sup>®</sup> 상에, 금속 질화물 상에, 탄소, 활성 탄소, 멜라이트, 보크사이트, 안티몬산염, 회중석, 페로브스카이트, 하이드로탈시트, 헤테로다중 음이온(heteropolyanion) 상에, 관능화된 및 관능화되지 않은 셀룰로오스, 키토산, 케라틴, 헤테로다중 음이온 상에, 이온 교환체, 예를 들어 Amberlite<sup>TM</sup>,

Amberjet<sup>TM</sup>, Ambersep<sup>TM</sup>, Dowex<sup>®</sup>, Lewatit<sup>®</sup>, ScavNet<sup>®</sup> 상에, 관능화된 중합체, 예를 들어 Chelex<sup>®</sup>, QuadraPure<sup>TM</sup>, Smopex<sup>®</sup>, PolyOrgs<sup>®</sup> 상에, 중합체-결합된 포스핀, 산화포스핀, 포스핀산염, 포스폰산염, 인산염, 아민, 암모늄 염, 아미드, 티오아미드, 우레아, 티오우레아, 트리아진, 이미다졸, 피라졸, 피리딘, 피리미딘, 피라진, 티올, 티올 에테르, 티올 에스테르, 알코올, 알콕사이드, 에테르, 에스테르, 카복실산, 아세테이트, 아세탈, 웹타이드, 헤타렌(hetarene), 폴리에틸렌이민/실리카 및/또는 덴드리머 상에 지지되어 사용된다.

[0057] 금속 염 및/또는 전이 금속을 위한 적합한 공급원으로는 또한 바람직하게는 이들의 착화합물들이 포함된다. 금속 염 및/또는 전이 금속의 착화합물은 금속 염/전이 금속 및 하나 이상의 착화제로 구성된다. 적합한 착화제로는 예를 들어 올레핀, 디올레핀, 니트릴, 디니트릴, 일산화탄소, 포스핀, 디포스핀, 아인산염, 디아인산염, 디벤질리덴아세톤, 사이클로펜타디에닐, 인데닐 또는 스티렌이 포함된다. 금속 염 및/또는 전이 금속의 적합한 착화합물은 상기 언급된 지지체 재료 상에 지지될 수 있다.

[0058] 언급된 지지된 전이 금속의 존재 비는, 상기 지지 재료의 총 질량을 기준으로 바람직하게는 0.01중량% 내지 20중량%, 더욱 바람직하게는 0.1중량% 내지 10중량%, 특히 더 바람직하게는 0.2중량% 내지 5중량% 범위이다.

[0059] 전이 금속 및 전이 금속 화합물을 위한 적합한 공급원으로는, 예를 들어 팔라듐, 백금, 니켈, 로듐; 또는 알루미나 상의, 실리카 상의, 탄산바륨 상의, 황산바륨 상의, 탄산칼슘 상의, 탄산스트론튬 상의, 탄소 상의 또는 활성 탄소 상의 팔라듐, 백금, 니켈 또는 로듐; 백금-팔라듐-금 합금, 알루미늄-니켈 합금, 철-니켈 합금, 란탄족원소-니켈 합금, 지르코늄-니켈 합금, 백금-이리듐 합금, 백금-로듐 합금; Raney<sup>®</sup> 니켈, 니켈-아연-철 산화물; 염화팔라듐(II), 브롬화팔라듐(II), 요오드화팔라듐(II), 불화팔라듐(II), 수소화팔라듐(II), 산화팔라듐(II), 과산화팔라듐(II), 시안화팔라듐(II), 황산팔라듐(II), 질산팔라듐(II), 인화팔라듐(II), 붕소화팔라듐(II), 산화크롬팔라듐(II), 산화코발트팔라듐(II), 팔라듐(II) 카보네이트 하이드록사이드, 팔라듐(II) 사이클로헥산 부티레이트, 수산화팔라듐(II), 몰리브덴산팔라듐(II), 옥탄산팔라듐(II), 옥살산팔라듐(II), 과염소산 팔라듐(II), 팔라듐(II) 프탈로시아닌, 팔라듐(II) 5,9,14,18,23,27,32,36-옥타부톡시-2,3-나프탈로시아닌, 설팜산팔라듐(II), 과염소산팔라듐(II), 티오시안산팔라듐(II), 팔라듐(II) 비스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트), 팔라듐(II) 프로피오네이트, 팔라듐(II) 아세테이트, 팔라듐(II) 스테아레이트, 팔라듐(II) 2-에틸헥사노에이트, 팔라듐(II) 아세틸아세토네이트, 팔라듐(II) 헥사플루오로아세틸아세토네이트, 팔라듐(II) 테트라플루오로보레이트, 티오황산팔라듐(II), 팔라듐(II) 트리플루오로아세테이트, 팔라듐(II) 프탈로시아닌테트라설폰산 테트라나트륨 염, 팔라듐(II) 메틸, 팔라듐(II) 사이클로펜타디에닐, 팔라듐(II) 메틸사이클로펜타디에닐, 팔라듐(II) 에틸사이클로펜타디에닐, 팔라듐(II) 웨타메틸사이클로펜타디에닐, 팔라듐(II) 2,3-7,8,12,13,17,18-옥타부틸-21H,23H-포르핀, 팔라듐(II) 5,10,15,20-테트라페닐-21H,23H-포르핀, 팔라듐(II) 비스(5-[[4-(디메틸아미노)페닐]이미노]-8(5H)-퀴놀리논), 팔라듐(II) 2,11,20,29-테트라-3급-부틸-2,3-나프탈로시아닌, 팔라듐(II) 2,9,16,23-테트라페닐-29H,31H-프탈로시아닌, 팔라듐(II) 5,10,15,20-테트라카이스(펜타플루오로페닐)-21H,23H-포르핀 및 이들의 1,4-비스-(디페닐포스핀)부탄, 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판, 2-(2'-디-3급-부틸포스핀)비페닐, 아세토니트릴, 벤조니트릴, 에틸렌디아민, 클로로포름, 1,2-비스(페닐설피닐)에탄, 1,3-비스(2,6-디이소프로필페닐)이미다졸리텐)(3-클로로피리딜), 2'-(디메틸아미노)-2-비페닐릴, 디노보닐포스핀, 2-(디메틸아미노메틸)페로센, 알릴, 비스(디페닐포스피노)부탄, (N-석신이미딜)비스(트리페닐포스핀), 디메틸페닐포스핀, 메틸디페닐포스핀, 1,10-페난트롤린, 1,5-사이클로옥타디엔, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, 트리페닐포스핀, 트리-o-톨릴포스핀, 트리사이클로헥실포스핀, 트리부틸포스핀, 트리에틸포스핀, 2,2'-비스(디페닐포스피노)-1,1'-비나프틸, 1,3-비스(2,6-디이소프로필페닐)이미다졸-2-일리덴, 1,3-비스(메시딜)이미다졸-2-일리덴, 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센, 1,2-비스(디페닐포스피노)에탄, N-메틸이미다졸, 2,2'-비페리딘, (비사이클로[2.2.1]헵타-2,5-디엔), 비스(디-3급-부틸(4-디메틸아미노페닐)포스핀), 비스(3급-부틸 이소시아나이드), 2-메톡시에틸 에테르, 에틸렌글리콜 디메틸 에테르, 1,2-디메톡시에탄, 비스(1,3-디아미노-2-프로판올), 비스(N,N-디에틸에틸렌디아민), 1,2-디아미노사이클로헥산, 피리딘, 2,2':6',2"-테르페리딘, 디에틸 설플아이드, 이들의 에틸렌 및 아민 착물;

[0060] 염화니켈(II), 브롬화니켈(II), 요오드화니켈(II), 불화니켈(II), 수소화니켈(II), 산화니켈(II), 과산화니켈(II), 시안화니켈(II), 황산니켈(II), 질산니켈(II), 인하니켈(II), 붕소화하니켈(II), 산화크롬니켈(II), 산화코발트니켈(II), 니켈(II) 카보네이트 하이드록사이드, 니켈(II) 사이클로헥산 부티레이트, 수산화니켈(II), 몰리브덴산니켈(II), 옥탄산니켈(II), 과염소산니켈(II), 니켈(II) 프탈로시아닌, 니켈(II) 5,9,14,18,23,27,32,36-옥타부톡시-2,3-나프탈로시아닌, 설팜산니켈(II), 과염소산니켈(II), 티오시안산니켈(II), 니켈(II) 비스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트), 니켈(II) 프로피오네이트, 니켈(II)

아세테이트, 니켈(II) 스테아레이트, 니켈(II) 2-에틸헥사노에이트, 니켈(II) 아세틸아세토네이트, 니켈(II) 헥사플루오로아세틸아세토네이트, 니켈(II), 티오황산니켈(II) 테트라플루오로보레이트, 니켈(II) 트리플루오로아세테이트, 니켈(II) 프탈로시아닌테트라설폰산 테트라나트륨 염, 니켈(II) 메틸, 니켈(II) 사이클로펜타디에닐, 니켈(II) 메틸사이클로펜타디에닐, 니켈(II) 에틸사이클로펜타디에닐, 니켈(II) 펜타메틸사이클로펜타디에닐, 니켈(II) 2,3,7,8,12,13,17,18-옥타에틸-21H,23H-포르핀, 니켈(II) 5,10,15,20-테트라페닐-21H,23H-포르핀, 니켈(II) 비스(5-[[4-(디메틸아미노)페닐]이미노]-8(5H)-퀴놀리논), 니켈(II) 2,11,20,29-테트라-3급-부틸-2,3-나프탈로시아닌, 니켈(II) 2,9,16,23-테트라페녹시-29H,31H-프탈로시아닌, 니켈(II) 5,10,15,20-테트라카리스(펜타플루오로페닐)-21H,23H-포르핀 및 이들의 1,4-비스-(디페닐포스핀)부탄, 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판, 2-(2'-디-3급-부틸포스핀)비페닐, 아세토니트릴, 벤조니트릴, 에틸렌디아민, 클로로포름, 1,2-비스(페닐설피닐)에탄, 1,3-비스(2,6-디이소프로필페닐)이미다졸리텐(3-클로로파리딜), 2'-(디메틸아미노)-2-비페닐릴, 디노보닐포스핀, 2-(디메틸아미노메틸)페로센, 알릴, 비스(디페닐포스피노)부탄, (N-석신이미딜)비스(트리페닐포스핀), 디메틸페닐포스핀, 메틸디페닐포스핀, 1,10-페난트롤린, 1,5-사이클로옥타디엔, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, 트리페닐포스핀, 트리-o-톨릴포스핀, 트리사이클로헥실포스핀, 트리부틸포스핀, 트리에틸포스핀, 2,2'-비스(디페닐포스피노)-1,1'-비나프틸, 1,3-비스(2,6-디이소프로필페닐)이미다졸-2-일리텐, 1,3-비스(메시틸)이미다졸-2-일리텐, 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센, 1,2-비스(디페닐포스피노)에탄, N-메틸이미다졸, 2,2'-비파리딘, (비사이클로[2.2.1]헵타-2,5-디엔), 비스(디-3급-부틸(4-디메틸아미노페닐)포스핀), 비스(3급-부틸 이소시아나이드), 2-메톡시에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 1,2-디메톡시에탄, 비스(1,3-디아미노-2-프로판올), 비스(N,N-디에틸에틸렌디아민), 1,2-디아미노사이클로헥산, 피리딘, 2,2':6',2"-테르피리딘, 디에틸 설파이드, 이들의 에틸렌 및 아민 착물;

[0061]

염화백금(II), 브롬화백금(II), 요오드화백금(II), 불화백금(II), 수소화백금(II), 산화백금(II), 과산화백금(II), 시안화백금(II), 황산백금(II), 질산백금(II), 인화백금(II), 봉소화백금(II), 산화크롬백금(II), 산화코발트백금(II), 백금(II) 카보네이트 하이드록사이드, 백금(II) 사이클로헥산 부티레이트, 수산화백금(II), 몰리브덴산백금(II), 옥탄산백금(II), 옥살산백금(II), 과염소산백금(II), 백금(II) 프탈로시아닌, 백금(II) 5,9,14,18,23,27,32,36-옥타부톡시-2,3-나프탈로시아닌, 설팜산백금(II), 과염소산백금(II), 티오시안산백금(II), 백금(II) 비스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트), 백금(II) 프로피오네이트, 백금(II) 아세테이트, 백금(II) 스테아레이트, 백금(II) 2-에틸헥사노에이트, 백금(II) 아세틸아세토네이트, 백금(II) 헥사플루오로아세테이트, 백금(II) 프탈로시아닌테트라설폰산 테트라나트륨 염, 백금(II) 메틸, 백금(II) 사이클로펜타디에닐, 백금(II) 메틸사이클로펜타디에닐, 백금(II) 에틸사이클로펜타디에닐, 백금(II) 펜타메틸사이클로펜타디에닐, 백금(II) 2,3,7,8,12,13,17,18-옥타에틸-21H,23H-포르핀, 백금(II) 5,10,15,20-테트라페닐-21H,23H-포르핀, 백금(II) 비스(5-[[4-(디메틸아미노)페닐]이미노]-8(5H)-퀴놀리논), 백금(II) 2,11,20,29-테트라-3급-부틸-2,3-나프탈로시아닌, 백금(II) 2,9,16,23-테트라페녹시-29H,31H-프탈로시아닌, 백금(II) 5,10,15,20-테트라카리스(펜타플루오로페닐)-21H,23H-포르핀 및 이들의 1,4-비스-(디페닐포스핀)부탄, 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판, 2-(2'-디-3급-부틸포스핀)비페닐, 아세토니트릴, 벤조니트릴, 에틸렌디아민, 클로로포름, 1,2-비스(페닐설피닐)에탄, 1,3-비스(2,6-디이소프로필페닐)이미다졸리텐(3-클로로파리딜), 2'-(디메틸아미노)-2-비페닐릴, 디노보닐포스핀, 2-(디메틸아미노메틸)페로센, 알릴, 비스(디페닐포스피노)부탄, (N-석신이미딜)비스(트리페닐포스핀), 디메틸페닐포스핀, 메틸디페닐포스핀, 1,10-페난트롤린, 1,5-사이클로옥타디엔, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, 트리페닐포스핀, 트리-o-톨릴포스핀, 트리사이클로헥실포스핀, 트리부틸포스핀, 트리에틸포스핀, 2,2'-비스(디페닐포스피노)-1,1'-비나프틸, 1,3-비스(2,6-디이소프로필페닐)이미다졸-2-일리텐, 1,3-비스(메시틸)이미다졸-2-일리텐, 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센, 1,2-비스(디페닐포스피노)에탄, N-메틸이미다졸, 2,2'-비파리딘, (비사이클로[2.2.1]헵타-2,5-디엔), 비스(디-3급-부틸(4-디메틸아미노페닐)포스핀), 비스(3급-부틸 이소시아나이드), 2-메톡시에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 1,2-디메톡시에탄, 비스(1,3-디아미노-2-프로판올), 비스(N,N-디에틸에틸렌디아민), 1,2-디아미노사이클로헥산, 피리딘, 2,2':6',2"-테르피리딘, 디에틸 설파이드, 이들의 에틸렌 및 아민 착물;

[0062]

염화로듐, 브롬화로듐, 요오드화로듐, 불화로듐, 수소화로듐, 산화로듐, 과산화로듐, 시안화로듐, 황산로듐, 질산로듐, 인화로듐, 봉소화로듐, 산화크롬로듐, 산화코발트로듐, 로듐 카보네이트 하이드록사이드, 로듐 사이클로헥산 부티레이트, 수산화로듐, 몰리브덴산로듐, 옥탄산로듐, 옥살산로듐, 과염소산로듐, 로듐 프탈로시아닌, 로듐 5,9,14,18,23,27,32,36-옥타부톡시-2,3-나프탈로시아닌, 설팜산로듐, 과염소산로듐, 티오시안산로듐, 로듐 비스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트), 로듐 프로피오네이트, 로듐 아세테이트, 로듐 스테아레이트, 로듐 2-에틸헥사노에이트, 로듐 아세틸아세토네이트, 로듐 헥사플루오로아세틸아세토네이트, 로듐 테트라플루오로

보레이트, 티오향산로듐, 로듐 트리플루오로아세테이트, 로듐 프탈로시아닌테트라설폰산 테트라나트륨 염, 로듐 메틸, 로듐 사이클로펜타디에닐, 로듐 메틸사이클로펜타디에닐, 로듐 에틸사이클로펜타디에닐, 로듐 펜타메틸사이클로펜타디에닐, 로듐 2,3,7,8,12,13,17,18-옥타에틸-21H,23H-포르핀, 로듐 5,10,15,20-테트라페닐-21H,23H-포르핀, 로듐 비스(5-[[4-(디메틸아미노)페닐]이미노]-8(5H)-퀴놀리논), 로듐 2,11,20,29-테트라-3급-부틸-2,3-나프탈로시아닌, 로듐 2,9,16,23-테트라페녹시-29H,31H-프탈로시아닌, 로듐 5,10,15,20-테트라카이스(펜타플루오로페닐)-21H,23H-포르핀 및 이들의 1,4-비스-(디페닐포스핀)부탄, 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판, 2-(2'-디-3급-부틸포스핀)비페닐, 아세토니트릴, 벤조니트릴, 에틸렌디아민, 클로로포름, 1,2-비스(페닐설피닐)에탄, 1,3-비스(2,6-디이소프로필페닐)이미다졸리텐(3-클로로페리딜), 2'-(디메틸아미노)-2-비페닐릴, 디노보닐포스핀, 2-(디메틸아미노메틸)페로센, 알릴, 비스(디페닐포스피노)부탄, (N-석신이미딜)비스(트리페닐포스핀), 디메틸페닐포스핀, 메틸디페닐포스핀, 1,10-페난트롤린, 1,5-사이클로옥타디엔, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, 트리페닐포스핀, 트리-o-톨릴포스핀, 트리사이클로헥실포스핀, 트리부틸포스핀, 트리에틸포스핀, 2,2'-비스(디페닐포스피노)-1,1'-비나프틸, 1,3-비스(2,6-디이소프로필페닐)이미다졸-2-일리텐, 1,3-비스(메시틸)이미다졸-2-일리텐, 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센, 1,2-비스(디페닐포스피노)에탄, N-메틸이미다졸, 2,2'-비페리딘, (비사이클로[2.2.1]헵타-2,5-디엔), 비스(디-3급-부틸(4-디메틸아미노페닐)포스핀), 비스(3급-부틸 이소시아나이드), 2-메톡시에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 1,2-디메톡시에탄, 비스(1,3-디아미노-2-프로판올), 비스(N,N-디에틸에틸렌디아민), 1,2-디아미노사이클로헥산, 페리딘, 2,2':6',2"-테르페리딘, 디에틸 설파이드, 이들의 에틸렌 및 아민 착물;

[0063] 헥사클로로팔라듐산(IV)칼륨, 헥사클로로팔라듐산(IV)나트륨, 헥사클로로팔라듐산(IV)암모늄, 테트라클로로팔라듐산(II)칼륨, 테트라클로로팔라듐산(II)나트륨, 테트라클로로팔라듐산(II)암모늄, 브로모(트리-3급-부틸포스핀)팔라듐(I) 이량체, (2-메틸알릴)팔라듐(II) 클로라이드 이량체, 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐(0), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0), 테트라카이스(트리페닐포스핀)팔라듐(0), 테트라카이스(트리사이클로헥실포스핀)팔라듐(0), 비스[1,2-비스(디페닐포스핀)에탄]팔라듐(0), 비스(3,5,3',5'-디메톡시디벤질리덴아세톤)팔라듐(0), 비스(트리-3급-부틸포스핀)팔라듐(0), 메소-테트라페닐테트라벤조포르핀팔라듐, 테트라카이스(메틸디페닐포스핀)팔라듐(0), 트리스(3,3',3"-포스피니딘-트리스(벤젠설포네이토)팔라듐(0) 노나나트륨 염, 1,3-비스(2,4,6-트리메틸페닐)이미다졸-2-일리텐(1,4-나프토퀴논)팔라듐(0), 1,3-비스(2,6-디이소프로필페닐)이미다졸-2-일리텐(1,4-나프토퀴논)팔라듐(0) 및 이들의 클로로포름 착물;

[0064] 알릴니켈(II) 클로라이드 이량체, 황산암모니오니켈(II), 비스(1,5-사이클로옥타디엔)니켈(0), 비스(트리페닐포스핀)디카보닐니켈(0), 테트라카이스(트리페닐포스핀)니켈(0), 테트라카이스(트리페닐포스파이트)니켈(0), 헥사플루오로니켈산(IV)칼륨, 테트라시아노니켈산(II)칼륨, 파라과요오드산칼륨 니켈(IV), 테트라브로모니켈산(II)디리튬, 테트라시아노니켈산(II)칼륨, 염화백금(IV), 산화백금(IV), 황화백금(IV), 헥사클로로백금산(IV)칼륨, 헥사클로로백금산(IV)나트륨, 헥사클로로백금산(IV)암모늄, 테트라클로로백금산(II)칼륨, 테트라클로로백금산(II)암모늄, 테트라시아노백금산(II)칼륨, 트리메틸(메틸사이클로펜타디에닐)백금(IV), 시스-디아민테트라클로로백금(IV), 트리클로로(에틸렌)백금산(II)칼륨, 헥사하이드록시백금산(IV)나트륨, 테트라아민백금(II) 테트라클로로백금산염(II), 테트라부틸암모늄 헥사클로로백금산염(IV), 에틸렌비스(트리페닐포스핀)백금(0), 백금(0) 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 백금(0) 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐사이클로테트라실록산, 테트라카이스(트리페닐포스핀)백금(0), 백금 옥타에틸포르페린, 클로로백금산, 카보플래틴;

[0065] 클로로비스(에틸렌)로듐 이량체, 헥사로듐 헥사데카카보닐, 클로로(1,5-사이클로옥타디엔)로듐 이량체, 클로로(노보나디엔)로듐 이량체, 클로로(1,5-헥사디엔)로듐 이량체가 포함된다.

[0066] 상기 리간드는 바람직하게는 화학식 VI의 포스핀을 포함한다.

[0067] 화학식 VI

[0068]  $\text{PR}_3^8$

[0069] 상기 화학식 VI에서,  $\text{R}^8$  라디칼은 각각 독립적으로 수소, 칙쇄, 분지쇄 또는 사이클릭  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -알킬,  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -알킬아릴,  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -알케닐,  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -알키닐,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -카복실레이트,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -알콕시,  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -알케닐옥시,  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -알키닐옥시,  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -알콕시카보닐,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -알킬티오,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -알킬설포닐,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -알킬설피닐, 실릴 및/또는 이들의 유도체, 및/또는 하나 이상의  $\text{R}^9$ 에 의해 치환된 페닐, 또는 하나 이상의  $\text{R}^9$ 에 의해 치환된 나프틸이다.  $\text{R}^9$ 는 각각 독립적으

로 수소, 불소, 염소, 브롬, 요오드,  $\text{NH}_2$ , 니트로, 하이드록실, 시아노, 포밀, 직쇄, 분지쇄 또는 사이클릭  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -알킬,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -알콕시,  $\text{HN}(\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-알킬})$ ,  $\text{N}(\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-알킬})_2$ ,  $-\text{CO}_2\text{-}(\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-알킬})$ ,  $-\text{CON}(\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-알킬})_2$ ,  $-\text{OCO}(\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-알킬})$ ,  $\text{NHCO}(\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-알킬})$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-아실}$ ,  $-\text{SO}_3\text{M}$ ,  $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^{10})\text{M}$ ,  $-\text{CO}_2\text{M}$ ,  $-\text{PO}_3\text{M}_2$ ,  $-\text{AsO}_3\text{M}_2$ ,  $-\text{SiO}_2\text{M}$ ,  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OM}$ (여기서, M은 H, Li, Na 또는 K이다)이고, 여기서  $\text{R}^{10}$ 은 수소, 불소, 염소, 브롬, 요오드, 직쇄, 분지쇄 또는 사이클릭  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -알킬,  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -알케닐,  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -알키닐,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -카복실레이트,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -알콕시,  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -알케닐옥시,  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -알키닐옥시,  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -알콕시카보닐,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -알킬티오,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -알킬설포닐,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -알킬설피닐, 실릴 및/또는 이들의 유도체, 아릴,  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -아릴알킬,  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -알킬아릴, 페닐 및/또는 비페닐이다. 바람직하게는,  $\text{R}^8$  그룹은 모두 동일하다.

적합한 화학식 VI의 포스핀은 예를 들어 트리메틸포스핀, 트리에틸포스핀, 트리프로필포스핀, 트리이소프로필포스핀, 트리부틸포스핀, 트리이소부틸포스핀, 트리이소펜틸포스핀, 트리헥실포스핀, 트리사이클로헥실포스핀, 트리옥틸포스핀, 트리데실포스핀, 트리페닐포스핀, 디페닐메틸포스핀, 페닐디메틸포스핀, 트리(o-톨릴)포스핀, 트리(p-톨릴)포스핀, 에틸디페닐포스핀, 디사이클로헥실페닐포스핀, 2-피리딜디페닐포스핀, 비스(6-메틸-2-피리딜)페닐포스핀, 트리(p-클로로페닐)포스핀, 트리(p-메톡시페닐)포스핀, 디페닐(2-설포네이토페닐)포스핀; 디페닐(3-설포네이토페닐)포스핀, 비스(4,6-디메틸-3-설포네이토페닐)(2,4-디메틸페닐)포스핀, 비스(3-설포네이토페닐)페닐포스핀, 트리스(4,6-디메틸-3-설포네이토페닐)포스핀, 트리스(2-설포네이토페닐)포스핀, 트리스(3-설포네이토페닐)포스핀의 칼륨, 나트륨 및 암모늄 염; 2-비스(디페닐포스피노에틸)트리메틸암모늄 요오다이드, 2'-디사이클로헥실포스피노-2,6-디메톡시-3-설포네이토-1,1'-비페닐 나트륨 염, 트리메틸 포스파이트 및/또는 트리페닐 포스파이트이다.

상기 리간드는 더욱 바람직하게는 화학식 VII의 이좌배위자 리간드를 포함한다.

## 화학식 VII

$$R^8M''-Z-M''R^8$$

상기 화학식 VII에서, 각각의 M"는 독립적으로 N, P, As 또는 Sb이다. 2개의 M"는 바람직하게는 동일하고, M"는 더욱 바람직하게는 이 원자이다.

각각의  $R^8$  그룹은 독립적으로 화학식 VI으로 기술된 라디칼을 나타낸다.  $R^8$  그룹은 바람직하게는 모두 동일하다.

Z는 바람직하게는 1개 이상의 브릿징(bridging) 원자, 바람직하게는 2 내지 6개의 브릿징 원자를 함유하는 2가 브릿징 그룹이다.

브릿징 원자는 탄소, 질소, 산소, 규소 및 황 원자로부터 선택될 수 있다. Z는 바람직하게는 하나 이상의 탄소 원자를 함유하는 유기 브릿징 그룹이다. Z는 바람직하게는 치환되거나 치환되지 않을 수 있는, 1 내지 6개의 브릿징 원자(이들 중 2개 이상은 탄소 원자이다)를 함유하는 유기 브릿징 그룹이다.

바람직한 Z 그룹은  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{n-Pr})-\text{CH}$  및  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{n-Bu})-\text{CH}_2-$ , 치환되거나 치환되지 않은 1,2-페닐, 1,2-사이클로헥실, 1,1'- 또는 1,2-페로세닐 라디칼, 2,2'-(1,1'-비페닐), 4,5-크산테 및/또는 옥시디-2,1-페닐렌 라디칼이다.

적합한 화학식 VII의 이좌배위자 포스핀 리간드의 예로는 1,2-비스(디메틸포스피노)에탄, 1,2-비스(디에틸포스피노)에탄, 1,2-비스(디프로필포스피노)에탄, 1,2-비스(디이소프로필포스피노)에탄, 1,2-비스(디부틸포스피노)에탄, 1,2-비스(디-3급-부틸포스피노)에탄, 1,2-비스(디사이클로헥실포스피노)에탄, 1,2-비스(디페닐포스피노)에탄; 1,3-비스(디사이클로헥실포스피노)프로판, 1,3-비스(디이소프로필포스피노)프로판, 1,3-비스(디-3급-부틸포스피노)프로판, 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판; 1,4-비스(디이소프로필포스피노)부탄, 1,4-비스(디페닐포스피노)부탄; 1,5-비스(디사이클로헥실포스피노)펜탄; 1,2-비스(디-3급-부틸포스피노)벤젠, 1,2-비스(디페닐포스피노)벤젠, 1,2-비스(디사이클로헥실포스피노)벤젠, 1,2-비스(디사이클로펜틸포스피노)벤젠, 1,3-비스(디-3급-부틸포스피노)벤젠, 1,3-비스(디페닐포스피노)벤젠, 1,3-비스(디사이클로헥실포스피노)벤젠, 1,3-비스(디사이클로펜틸포스피노)벤젠.

로펜틸포스피노)벤젠; 9,9-디메틸-4,5-비스(디페닐포스피노)크산텐, 9,9-디메틸-4,5-비스(디페닐포스피노)-2,7-디-3급-부틸크산텐, 9,9-디메틸-4,5-비스(디-3급-부틸포스피노)크산텐, 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센, 2,2'-비스(디페닐포스피노)-1,1'-비나프틸, 2,2'-비스(디-p-톨릴포스피노)-1,1'-비나프틸, (옥시디-2,1-페닐렌)비스(디페닐포스핀), 2,5-(디이소프로필포스폴라노)벤젠, 2,3-0-이소프로필리텐-2,3-디하이드록시-1,4-비스(디페닐포스피노)부탄, 2,2'-비스(디-3급-부틸포스피노)-1,1'-비페닐, 2,2'-비스(디사이클로헥실포스피노)-1,1'-비페닐, 2,2'-비스(디페닐포스피노)-1,1'-비페닐, 2-(디-3급-부틸포스피노)-2'-(N,N-디메틸아미노)비페닐, 2-(디사이클로헥실포스피노)-2'-(N,N-디메틸아미노)비페닐, 2-(디페닐포스피노)에틸아민, 2-[2-(디페닐포스피노)에틸]페리딘; 1,2-비스(디-4-설포네이토페닐포스피노)벤젠, (2,2'-비스[[비스(3-설포네이토페닐)포스피노]메틸]-4,4',7,7'-테트라설포네이토-1,1'-비나프틸, (2,2'-비스[[비스(3-설포네이토페닐)포스피노]메틸]-5,5'-테트라설포네이토-1,1'-비페닐, (2,2'-비스[[비스(3-설포네이토페닐)포스피노]메틸]-1,1'-비나프틸, (2,2'-비스[[비스(3-설포네이토페닐)포스피노]메틸]-1,1'-비페닐, 9,9-디메틸-4,5-비스(디페닐포스피노)-2,7-설포네이토크산텐, 9,9-디메틸-4,5-비스(디-3급-부틸포스피노)-2,7-설포네이토크산텐, 1,2-비스(디-4-설포네이토페닐포스피노)벤젠, 메소-테트라키스(4-설포네이토페닐)포르핀, 메소-테트라키스(2,6-디클로로-3-설포네이토페닐)포르핀, 메소-테트라키스(3-설포네이토메시틸)포르핀, 테트라키스(4-카복시페닐)포르핀 및 5,11,17,23-설포네이토-25,26,27,28-테트라하이드록시칼릭스[4]아렌의 칼륨, 나트륨 및 암모늄 염이 있다.

[0080] 또한, 화학식 VI의 리간드 및 화학식 VII의 리간드는 R<sup>8</sup> 라디칼 및/또는 브릿징 그룹에 의해 적합한 중합체 또는 무기 기재에 부착될 수 있다.

[0081] 촉매 시스템의 전이 금속/리간드 물 비는 1:0.01 내지 1:100 범위, 바람직하게는 1:0.05 내지 1:10 범위, 더욱 바람직하게는 1:1 내지 1:4 범위이다.

[0082] 공정 스테이지 a), b) 및 c)에서의 반응들은 바람직하게는, 요구되는 경우, 예를 들어 질소, 산소, 아르곤, 이산화탄소와 같은 추가의 기체 성분들을 포함하는 분위기에서 수행되고, 온도는 -20 내지 340°C, 더욱 특히는 20 내지 180°C 범위이며, 총 압력은 1 내지 100bar 범위이다.

[0083] 생성물 및/또는 전이 금속 및/또는 전이 금속 화합물 및/또는 촉매 시스템 및/또는 리간드 및/또는 출발 물질은 공정 스테이지 a), b) 및 c) 이후에 중류 또는 정류에 의해, 결정화 또는 침전에 의해, 여과 또는 원심분리에 의해, 흡착 또는 크로마토그래피 또는 기타의 공지된 방법들에 의해 단리된다.

[0084] 본 발명에 따르면, 용매, 보조제 및 임의의 기타 휘발성 성분들은 예를 들어 중류, 여과 및/또는 추출에 의해 제거된다.

[0085] 공정 스테이지 a), b) 및 c)에서의 반응들은 바람직하게는, 요구되는 경우, 흡수 컬럼, 분무탑, 버블 컬럼, 교반 탱크, 살수층 반응기(trickle bed reactor), 유동관(flow tube), 루프 반응기(loop reactor) 및/또는 혼련기 내에서 수행된다.

[0086] 적합한 혼합 소자로는 예를 들어 앵커(anchor), 블레이드(blade), MIG, 프로펠러, 임펠러 및 터빈 교반기, 크로스 비터(cross beater), 디스퍼서 디스크(disperser disk), 중공(살포) 교반기, 회전자-고정자(rotor-stator) 혼합기, 고정식 믹서, 벤튜리 노즐 및/또는 맘모스 펌프가 포함된다.

[0087] 반응 용액/혼합물에 의한 혼합 강도는 바람직하게는 1 내지 1,000,000 범위, 바람직하게는 100 내지 100,000 범위의 회전 레이놀즈 수에 상응한다.

[0088] 바람직하게는, 각각의 반응물 등은 0.080 내지 10kW/m<sup>3</sup>, 바람직하게는 0.30 내지 1.65kW/m<sup>3</sup> 범위의 에너지 유입량으로 강하게 혼합된다.

[0089] 반응 동안, 촉매 A는 바람직하게는 작용에 있어서 균일 및/또는 불균일하다.

[0090] 바람직하게는, 촉매 A는 반응 전 및/또는 반응 개시 시 및/또는 반응 동안 동일 반응계 내에서 생성된다.

[0091] 바람직하게는, 특정의 불균일 촉매는 반응 동안 혼탁액으로서 또는 고체 상에 결합된 채 작용한다.

[0092] 본 발명의 반응들은 액체 상, 기체 상 또는 초임계 상에서 수행될 수 있다. 촉매 A는 바람직하게는 액체인 경우 균일 형태로 또는 혼탁액으로서 사용되지만, 기체 상 또는 초임계 조작의 경우에는 고정상(fixed bed) 배열이 유리하다.

[0093] 적합한 용매는 물, 알코올, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, 3급

-부탄올, n-아밀 알코올, 이소아밀 알코올, 3급-아밀 알코올, n-헥산올, 이소옥탄올, n-트리데칸올, 벤질 알코올 등이다. 또한, 글리콜, 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 디에틸렌 글리콜 등; 펜탄, 헥탄, 옥탄 및 석유 에테르, 나프타, 케로센, 석유, 파라핀 오일 등과 같은 지방족 탄화수소; 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌, 에틸벤젠, 디에틸벤젠 등과 같은 방향족 탄화수소; 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 1,2-디클로로에탄, 클로로벤젠, 사염화탄소, 테트라브로모에틸렌 등과 같은 할로겐화 탄화수소; 사이클로펜탄, 사이클로헥산 및 메틸사이클로헥산 등과 같은 지환족 탄화수소; 아니솔(메틸 페닐 에테르), 3급-부틸 메틸 에테르, 디벤질 에테르, 디에틸 에테르, 디옥산, 디페닐 에테르, 메틸 비닐 에테르, 테트라하이드로푸란, 트리이소프로필 에테르 등과 같은 에테르; 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(디글라임), 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 1,2-디메톡시에탄(DME, 모노글라임), 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(트리글라임), 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 등과 같은 글리콜 에테르; 아세톤, 디이소부틸 케톤, 메틸 n-프로필 케톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 등과 같은 케톤; 메틸 포르메이트, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트 및 n-부틸 아세테이트 등과 같은 에스테르; 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부틸산 등과 같은 카복실산의 각각의 단독물질 또는 이들의 배합물도 바람직하다.

[0094] 적합한 용매는 사용되는 포스핀산 공급원 및 올레핀을 또한 포함한다. 이들은 더 높은 공간-시간 수율의 관점에서 이점을 갖는다.

[0095] 바람직하게는, 상기 반응은 올레핀 및/또는 용매의 자연(autogenous) 증기압하에 수행된다.

[0096] 바람직하게는, 화학식 IV의 올레핀의  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 는 동일하거나 상이하고, 이들은 각각 독립적으로 H, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 3급-부틸 및/또는 페닐이다.

[0097] 또한, 알릴 이소티오시아네이트, 알릴 메타크릴레이트, 2-알릴페놀, N-알릴티오우레아, 2-(알릴티오)-2-티아졸린, 알릴트리메틸실란, 알릴 아세테이트, 알릴 아세토아세테이트, 알릴 알코올, 알릴아민, 알릴벤젠, 알릴 시아나이드, 알릴 시아노아세테이트, 알릴아니솔, 트랜스-2-펜테날, 시스-2-펜텐니트릴, 1-펜텐-3-올, 4-펜텐-1-올, 4-펜텐-2-올, 트랜스-2-헥세날, 트랜스-2-헥센-1-올, 시스-3-헥센-1-올, 5-헥센-1-올, 스티렌, -메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 비닐 아세테이트, 9-비닐안트라센, 2-비닐파리딘, 4-비닐파리딘 및/또는 1-비닐-2-피롤리돈과 같은 관능화된 올레핀을 사용하는 것도 바람직하다.

[0098] 바람직하게는, 상기 반응은 0.01 내지 100bar의 올레핀 부분압, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 10bar의 올레핀 부분압에서 수행된다.

[0099] 바람직하게는, 상기 반응은 1:10,000 내지 1:0.001, 더욱 바람직하게는 1:30 내지 1:0.01의 포스핀산/올레핀 몰비에서 수행된다.

[0100] 바람직하게는, 상기 반응은 1:1 내지 1:0.00000001, 더욱 바람직하게는 1:0.01 내지 1:0.000001의 포스핀산/촉매 몰비에서 수행된다.

[0101] 바람직하게는, 상기 반응은 1:10,000 내지 1:0, 더욱 바람직하게는 1:50 내지 1:1의 포스핀산/용매 몰비에서 수행된다.

[0102] 화학식 II의 화합물을 제조하기 위한 본 발명에 따른 하나의 방법은, 포스핀산 공급원을 촉매의 존재하에 올레핀과 반응시키고, 화학식 II의 생성물(알킬아포스폰산, 염 또는 에스테르)을 촉매, 전이 금속 또는 전이 금속 화합물, 리간드, 착화제, 염 및 부산물로부터 유리시키는 것을 포함한다.

[0103] 본 발명은 보조제 1의 첨가 및 촉매, 촉매 시스템, 전이 금속 및/또는 전이 금속 화합물의 추출 및/또는 여과에 의한 제거에 의해 상기 촉매, 촉매 시스템, 전이 금속 및/또는 전이 금속 화합물을 분리시키는 것을 제공한다.

[0104] 본 발명은 보조제 2에 의한 추출 및/또는 보조제 2와의 종류에 의해, 리간드 및/또는 착화제를 분리시키는 것을 제공한다.

[0105] 보조제 1은 바람직하게는 물이고/이거나 금속 스캐빈저들의 그룹의 하나 이상의 구성원이다. 바람직한 금속 스캐빈저는 산화알루미늄, 이산화규소, 이산화티탄, 이산화지르코늄, 산화아연, 산화니켈, 산화마나듐, 산화크롬, 산화마그네슘, Celite®, 키젤거와 같은 금속 산화물; 탄산바륨, 탄산칼슘, 탄산스트론튬과 같은 금속 탄산염; 황산바륨, 황산칼슘, 황산스트론튬과 같은 금속 황산염; 인산알루미늄, 인산바나듐과 같은 금속 인산염; 탄화규소와 같은 금속 탄화물; 알루미늄산칼슘과 같은 금속 알루미늄산염; 규산알루미늄, 백악, 제올라이트, 벤토나이

트, 몬트모릴로나이트, 헥토라이트와 같은 금속 규산염, 관능화된 규산염, 관능화된 실리카 젤, 예를 들어 SiliaBond®, QuadraSil™; Deloxan®과 같은 관능화된 폴리실록산; 금속 질화물, 탄소, 활성 탄소, 멀라이트, 보크사이트, 안티몬산염, 화중석, 페로브스카이트, 하이드로탈시트, 관능화된 및 관능화되지 않은 셀룰로오스, 키토산, 케라틴, 헤테로다중 음이온, 이온 교환체, 예를 들어 Amberlite™, Amberjet™, Ambersep™, Dowex®, Lewatit®, ScavNet®; 관능화된 중합체, 예를 들어 Chelex®, QuadraPure™, Smopex®, PolyOrgs®; 중합체-결합된 포스판, 산화포스판, 포스핀산염, 포스폰산염, 인산염, 아민, 암모늄 염, 아미드, 티오아미드, 우레아, 티오우레아, 트리아진, 이미다졸, 피라졸, 피리딘, 피라진, 티올, 티올 에테르, 티올 에스테르, 알코올, 알콕사이드, 에테르, 에스테르, 카복실산, 아세테이트, 아세탈, 웹타이드, 헤타렌, 폴리에틸렌이민/이산화규소 및/또는 텐드리머이다.

- [0106] 바람직하게는, 보조제 1은 보조제 1 상의 금속의 0.1 내지 40중량% 부하량에 상응하는 양으로 첨가된다.
- [0107] 바람직하게는, 보조제 1은 20 내지 90°C의 온도에서 사용된다.
- [0108] 바람직하게는, 보조제 1의 체류 시간은 0.5 내지 360분이다.
- [0109] 보조제 2는 바람직하게는 공정 스테이지 a)에서 사용되는 것과 같은 본 발명의 상기된 용매이다.
- [0110] 상응하는 에스테르를 형성하기 위한, 화학식 III의 에틸렌디알킬포스핀산의 에스테르화 또는 알킬아포스폰산 유도체(II)의 에스테르화 및 화학식 I의 포스핀산 공급원의 에스테르화는, 예를 들면, 고비등점 알코올과 반응시킨 후 생성된 물을 공비 중류에 의해 제거하거나, 에폭사이드(알킬렌 옥사이드)과 반응시킴으로써 달성될 수 있다.
- [0111] 바람직하게는, 단계 a) 이후에, 화학식 II의 알킬아포스폰산을 화학식 M-OH 및/또는 M'-OH의 알코올로 직접 에스테르화시키거나, 아래에 나타낸 바와 같이 알킬렌 옥사이드와의 반응에 의해 에스테르화시킨다.
- [0112] M-OH는 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 탄소 쇄 길이를 갖는 1차, 2차 또는 3차 알코올을 포함한다. 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 2-부탄올, 3급-부탄올, 아밀 알코올 및/또는 헥산올이 특히 바람직하다.
- [0113] M'-OH는 바람직하게는 에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 2,2-디메틸프로판-1,3-디올, 네오펜틸 글리콜, 1,6-헥산디올, 1,4-사이클로헥산디메탄올, 글리세롤, 트리스하이드록시메틸에탄, 트리스하이드록시메틸프로판, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 만니톨, α-나프톨, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 및/또는 EO-PO 블럭 중합체를 포함한다.
- [0114] M-OH 및 M'-OH로는 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 탄소 쇄 길이를 갖는 1가 또는 다가의 불포화 알코올, 예를 들어 n-부트-2-엔-1-올, 1,4-부텐디올 및 알릴 알코올도 적합하다.
- [0115] M-OH 및 M'-OH로는 알킬렌 옥사이드, 바람직하게는 에틸렌 옥사이드 및/또는 1,2-프로필렌 옥사이드의 하나 이상의 분자와 1가 알코올과의 반응 생성물도 적합하다. 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 2-n-부톡시에탄올, 2-(2'-에틸헥실옥시)에탄올, 2-n-도데콕시에탄올, 메틸 디글리콜, 에틸 디글리콜, 이소프로필 디글리콜, 지방 알코올 폴리글리콜 에테르 및 아릴 폴리글리콜 에테르도 적합하다.
- [0116] M-OH 및 M'-OH는 또한 바람직하게는 알킬렌 옥사이드의 하나 이상의 분자와 다가 알코올과의 반응 생성물, 더욱 특히는 디글리콜 및 트리글리콜, 및 글리세롤, 트리스하이드록시메틸프로판 또는 펜타에리트리톨 상의 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드의 1 내지 6개의 분자의 부가물이다.
- [0117] 사용되는 M-OH 및 M'-OH는 또한 알킬렌 옥사이드의 하나 이상의 분자와 물과의 반응 생성물일 수 있다. 평균 분자량이 100 내지 1,000g/mol, 더욱 바람직하게는 150 내지 350g/mol인 다양한 분자 크기의 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리-1,2-프로필렌 글리콜이 바람직하다.
- [0118] M-OH 및 M'-OH로는 또한 폴리-1,2-프로필렌 글리콜 또는 지방 알코올 프로필렌 글리콜과 에틸렌 옥사이드와의 반응 생성물; 이와 유사하게 폴리에틸렌 글리콜 또는 지방 알코올 에톡실레이트와 1,2-프로필렌 옥사이드와의 반응 생성물이 바람직하게 사용된다. 이러한 반응 생성물들은 평균 분자량이 100 내지 1,000g/mol, 더욱 바람직하게는 150 내지 450g/mol인 것들이 바람직하다.
- [0119] M-OH 및 M'-OH로는 또한 알킬렌 옥사이드와 암모니아, 1급 또는 2급 아민, 황화수소, 머캅탄, 인산소산 및 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 디카복실산과의 반응 생성물들도 유용하다. 에틸렌 옥사이드와 질소 화합물과의 적합한 반응 생성물은 트리

에탄올아민, 메틸디에탄올아민, n-부틸디에탄올아민, n-도데실디에탄올아민, 디메틸에탄올아민, n-부틸메틸에탄올아민, 디-n-부틸에탄올아민, n-도데실메틸에탄올아민, 테트라하이드록시에틸렌디아민 또는 펜타하이드록시에틸디에틸렌트리아민이다.

- [0120] 바람직한 알킬렌 옥사이드는 에틸렌 옥사이드, 1,2-프로필렌 옥사이드, 1,2-에폭시부탄, 1,2-에폭시에틸벤젠, (2,3-에폭시프로필)벤젠, 2,3-에폭시-1-프로판올 및 3,4-에폭시-1-부텐이다.
- [0121] 적합한 용매는 공정 단계 a)에서 언급된 용매들, 및 또한 사용되는 M-OH 및 M'-OH 알코올 및 알킬렌 옥사이드이다. 이들은 더 높은 공간-시간 수율의 관점에서 이점을 제공한다.
- [0122] 상기 반응은 바람직하게는 사용되는 알코올 M-OH, M'-OH 및 알킬렌 옥사이드 및/또는 용매의 자연 증기압하에 수행된다.
- [0123] 바람직하게는, 상기 반응은 0.01 내지 100bar의 사용되는 알코올 M-OH, M'-OH 및 알킬렌 옥사이드 부분압, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 10bar의 알코올 부분압에서 수행된다.
- [0124] 바람직하게는, 상기 반응은 -20 내지 340°C, 더욱 바람직하게는 20 내지 180°C의 온도에서 수행된다.
- [0125] 바람직하게는, 상기 반응은 1 내지 100bar의 총 압력에서 수행된다.
- [0126] 바람직하게는, 상기 반응은 화학식 I의 포스핀산 공급원 또는 화학식 II의 알킬아포스폰산 또는 화학식 III의 에틸렌디알킬포스핀산에 대한 알코올 또는 알킬렌 옥사이드 성분의 몰 비 10,000:1 내지 0.001:1, 더욱 바람직하게는 1,000:1 내지 0.01:1에서 수행된다.
- [0127] 바람직하게는, 상기 반응은 용매에 대한 화학식 I의 포스핀산 공급원 또는 화학식 II의 알킬아포스폰산 또는 화학식 III의 에틸렌디알킬포스핀산의 몰 비 1:10,000 내지 1:0, 더욱 바람직하게는 포스핀산/용매의 몰 비 1:50 내지 1:1에서 수행된다.
- [0128] 공정 스테이지 b)에서 사용되는 것과 같은, 특히 바람직한 촉매 B는 페옥소모노황산, 모노과황산칼륨(페옥소모노황산칼륨), Caroat™, Oxone™, 페옥소이황산, 과황산칼륨(페옥소이황산칼륨), 과황산나트륨(페옥소이황산나트륨), 과황산암모늄(페옥소이황산암모늄)이다.
- [0129] 바람직한 촉매 B는 추가로, 용매계 중에서 과산화물을 형성할 수 있는 화합물, 예를 들면, 과산화나트륨, 나트륨 페옥사이드 디페옥소하이드레이트, 나트륨 페옥사이드 디페옥소하이드레이트 하이드레이트, 과산화나트륨 디하이드레이트, 과산화나트륨 옥타하이드레이트, 과산화리튬, 리튬 페옥사이드 모노페옥소하이드레이트 트리하이드레이트, 과산화칼슘, 과산화스트론튬, 과산화바륨, 과산화마그네슘, 과산화아연, 초과산화칼륨, 칼륨 페옥사이드 디페옥소하이드레이트, 페옥소붕산나트륨 사수화물, 페옥소붕산나트륨 삼수화물, 페옥소붕산나트륨 일수화물, 무수 페옥소붕산나트륨, 칼륨 페옥소보레이트 페옥소하이드레이트, 페옥소붕산마그네슘, 페옥소붕산칼슘, 페옥소붕산바륨, 페옥소붕산스트론튬, 페옥소모노인산, 페옥소이인산, 페옥소이인산칼륨, 페옥소이인산암모늄, 페옥소이인산암모늄칼륨(복염), 나트륨 카보네이트 페옥소하이드레이트, 우레아 페옥소하이드레이트, 암모늄 옥살레이트 페옥사이드, 바륨 페옥사이드 페옥소하이드레이트, 과산화수소칼슘, 칼슘 페옥사이드 페옥소하이드레이트, 암모늄 트리포스페이트 디페옥소포스페이트 하이드레이트, 칼륨 플루오라이드 페옥소하이드레이트, 칼륨 플루오라이드 트리페옥소하이드레이트, 칼륨 플루오라이드 디페옥소하이드레이트, 나트륨 페로포스페이트 디페옥소하이드레이트, 나트륨 페로포스페이트 디페옥소하이드레이트 옥타하이드레이트, 칼륨 아세테이트 페옥소하이드레이트, 나트륨 포스페이트 페옥소하이드레이트, 나트륨 실리케이트 페옥소하이드레이트이다.
- [0130] 바람직한 촉매 B는 또한 과산화수소, 과포름산, 과아세트산, 벤조일 페옥사이드, 디-3급-부틸 페옥사이드, 디쿠밀 페옥사이드, 2,4-디클로로벤조일 페옥사이드, 테카노일 페옥사이드, 라우릴 페옥사이드, 쿠멘 하이드로페옥사이드, 페넨 하이드로페옥사이드, p-멘тан 하이드로페옥사이드, 3급-부틸 하이드로페옥사이드, 아세틸아세톤 페옥사이드, 메틸 에틸 케톤 페옥사이드, 석신산 페옥사이드, 디세틸 페옥시디카보네이트, 3급-부틸 페옥시아세테이트, 3급-부틸페옥시말레산, 3급-부틸 페옥시벤조에이트, 아세틸 사이클로헥실설포닐 페옥사이드이다.
- [0131] 바람직한 촉매 B는 또한 수용성 아조 화합물이다. VAZO® 52 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), VAZO® 64 (아조비스(이소부티로니트릴), AIBN), VAZO® 67 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), VAZO® 88 1,1'-아조비스(사이클로헥산-1-카보니트릴), VAZO® 68(제조원: Dupont-Biesteritz), V-70 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), V-65 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), V-601 디메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로페오

네이트), V-59 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), V-40 1,1'-아조비스(사이클로헥산-1-카보니트릴), VF-096 2,2'-아조비스[N-(2-프로페닐)-2-메틸프로파온아미드], V-30 1-[(시아노-1-메틸에틸)아조]포름아미드, VAm-110 2,2'-아조비스(N-부틸-2-메틸프로파온아미드), VAm-111 2,2'-아조비스(N-사이클로헥실-2-메틸프로파온아미드), VA-046B 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판 디설페이트 이수화물, VA-057 2,2'-아조비스[N-(2-카복시에틸)-2-메틸프로파온아미딘] 사수화물, VA-061 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판], VA-080 2,2'-아조비스{2-메틸-N-[1,1-비스(하이드록시메틸)-2-하이드록시에틸]프로파온아미드, VA-085 2,2'-아조비스{2-메틸-N-[2-(1-하이드록시부틸)]프로파온아미드}, VA-086 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(2-하이드록시에틸)프로파온아미드](Wako Chemicals 제조)와 같은 아조 개시제가 특히 바람직하다.

[0132] 2-3급-부틸아조-2-시아노프로판, 디메틸 아조디이소부티레이트, 아조디이소부티로니트릴, 2-3급-부틸아조-1-시아노사이클로헥산, 1-3급-아밀아조-1-시아노사이클로헥산과 같은 아조 개시제도 적합하다. 또한, 2,2-비스(3급-부틸페옥시)부탄, 에틸 3,3-비스(3급-부틸페옥시)부티레이트, 1,1-디(3급-부틸페옥시)사이클로헥산과 같은 알킬 페케탈도 추가로 바람직하다.

[0133] 바람직하게는, 촉매 B는 화학식 V의 특정한 아세틸렌성 화합물을 기준으로 0.05 내지 5mol%의 양으로 사용된다.

[0134] 바람직하게는, 촉매 B는 인 화합물을 기준으로 0.001 내지 10mol%의 양으로 사용된다.

[0135] 바람직하게는, 촉매 B는 반응 동안 연속적으로 청량된다.

[0136] 바람직하게는, 촉매 B는 화학식 V의 아세틸렌성 화합물 중의 용액 형태로 반응 동안 연속적으로 청량된다.

[0137] 바람직하게는, 촉매 B는 사용되는 용매 중의 용액 형태로 반응 동안 연속적으로 청량된다.

[0138] 바람직하게는, 화학식 V의 아세틸렌성 화합물은 아세틸렌, 메틸아세틸렌, 1-부틴, 1-헥신, 2-헥신, 1-옥탄, 4-옥탄, 1-부탄-4-올, 2-부탄-1-올, 3-부탄-1-올, 5-헥신-1-올, 1-옥탄-3-올, 1-펜坦, 페닐아세틸렌 및/또는 트리메틸실릴아세틸렌이다.

[0139] 적합한 용매는 단계 a)에 대해 언급된 것들이다.

[0140] 바람직하게는, 화학식 II의 알킬아포스폰산은 0 내지 250°C의 온도, 더욱 바람직하게는 20 내지 200°C의 온도, 특히 50 내지 150°C의 온도에서 화학식 V의 아세틸렌성 화합물과 반응된다.

[0141] 바람직하게는, 화학식 V의 아세틸렌성 화합물과의 반응시의 분위기는, 용매 및 화학식 V의 아세틸렌성 화합물의 성분들의 50 내지 99.9중량%, 바람직하게는 70 내지 95중량% 정도로 이루어진다.

[0142] 바람직하게는, 화학식 V의 아세틸렌성 화합물의 첨가 동안의 반응은 1 내지 20bar의 압력에서 수행된다.

[0143] 또한, 본 발명의 주제는 특히, 화학식 II의 알킬아포스폰산을 촉매 B의 존재하에 화학식 V의 아세틸렌성 화합물과 반응시키고, 전자를 순환 여과에 의해 반응 혼합물로부터 연속적으로 제거하며, 소모된 화학식 II의 알킬아포스폰산을 새로운 재료로 또한 연속적으로 대체하는 방법을 포함한다.

[0144] 당해 방법의 추가의 양태에서는, 공정 스테이지 a) 및/또는 b) 이후에 수득된 생성물 혼합물을 후처리한다.

[0145] 당해 방법의 추가의 양태에서는, 공정 스테이지 a) 이후에 수득된 생성물 혼합물을 후처리하고, 이어서 공정 스테이지 b) 이후에 수득된 에틸렌디알킬포스핀산 및/또는 이의 에스테르 및 이의 알칼리 금속 염을 공정 스테이지 c)에서 전환시킨다.

[0146] 화학식 III의 에틸렌디알킬포스핀산 또는 이의 염은 후속적으로 추가의 금속 염으로 전환될 수 있다.

[0147] 바람직하게는, 공정 스테이지 c)에서 사용되는 금속 화합물은 Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K, 더욱 바람직하게는 Mg, Ca, Al, Ti, Zn, Sn, Ce, Fe의 화합물이다.

[0148] 공정 스테이지 c)를 위한 적합한 용매는 상기 공정 스테이지 a)에서 사용되는 것들이다.

[0149] 바람직하게는, 공정 스테이지 c)에서의 반응은 수성 매질 중에서 수행된다.

[0150] 바람직하게는, 공정 스테이지 c)에서는, 공정 스테이지 b) 이후에 수득된 화학식 III의 에틸렌디알킬포스핀산 및/또는 이의 에스테르 및/또는 이의 알칼리 금속 염을 Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce 또는 Fe의 금속 화합물과 반응시켜서 이를 금속의 화학식 III의 에틸렌디알킬포스핀산 염을 수득한다.

[0151] 이 반응은, 화학식 III의 에틸렌디알킬포스핀산/에틸렌디알킬포스핀산 에스테르/에틸렌디알킬포스핀산 염 대 금

속의 몰 비 8:1 내지 1:8(4가 금속 이온, 또는 안정한 4가 산화 상태를 갖는 금속의 경우), 6:1 내지 1:6(3가 금속, 또는 안정한 3가 산화 상태를 갖는 금속의 경우), 4:1 내지 1:4(2가 금속, 또는 안정한 2가 산화 상태를 갖는 금속의 경우) 및 3:1 내지 1:3(1가 금속 이온, 또는 안정한 1가 산화 상태를 갖는 금속의 경우)에서 수행된다.

[0152] 바람직하게는, 공정 스테이지 b)에서 수득된 화학식 III의 에틸렌디알킬포스핀산 에스테르/염을 상응하는 에틸렌디알킬포스핀산으로 전환시키고, 후자를 공정 스테이지 c)에서 Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce 또는 Fe의 금속 화합물과 반응시켜서 이들 금속들의 화학식 III의 에틸렌디알킬포스핀산 염을 수득한다.

[0153] 바람직하게는, 공정 스테이지 b)에서 수득된 화학식 III의 에틸렌디알킬포스핀산/에틸렌디알킬포스핀산 에스테르를 에틸렌디알킬포스핀산 알칼리 금속 염으로 전환시키고, 후자를 공정 스테이지 c)에서 Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce 또는 Fe의 금속 화합물과 반응시켜서 이들 금속의 화학식 III의 에틸렌디알킬포스핀산 염을 수득한다.

[0154] 공정 스테이지 c)를 위한 Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce 또는 Fe의 금속 화합물을 바람직하게는 금속, 금속 산화물, 수산화물, 산화물 수산화물, 봉산염, 탄산염, 하이드록소카보네이트, 하이드록소카보네이트 하이드레이트, 혼합된 금속 하이드록소카보네이트, 혼합된 금속 하이드록소카보네이트 하이드레이트, 인산염, 황산염, 황산염 수화물, 하이드록소설페이트 하이드레이트, 혼합된 금속 하이드록소설페이트 하이드레이트, 옥시황산염, 아세테이트, 질산염, 불화물, 불화물 수화물, 염화물, 염화물 수화물, 옥시염화물, 브롬화물, 요오드화물, 요오드화물 수화물, 카복실산 유도체 및/또는 알콕사이드를 포함한다.

[0155] 금속 화합물은 바람직하게는 염화알루미늄, 수산화알루미늄, 질산알루미늄, 황산알루미늄, 황산티타닐, 질산아연, 산화아연, 수산화아연 및/또는 황산아연을 포함한다.

[0156] 알루미늄 금속, 불화물, 하이드록시염화물, 브롬화물, 요오드화물, 황화물, 셀렌화물; 인화물, 차아인산염, 안티몬화물, 질화물; 탄화물, 헥사플루오로규산염; 수소화물, 수소화칼슘, 봉수소화물; 염소산염; 황산알루미늄나트륨, 황산칼륨알루미늄, 황산암모늄알루미늄, 질산염, 메타인산염, 인산염, 규산염, 규산마그네슘, 탄산염, 하이드로탈시트, 탄산나트륨, 봉산염; 티오시안산염; 산화물, 산화물 수산화물, 이들의 상응하는 수화물 및/또는 폴리알루미늄 하이드록시 화합물(여기서, 이들은 바람직하게는 9 내지 40중량%의 알루미늄 함량을 갖는다)도 적합하다.

[0157] 모노-, 디-, 올리고-, 폴리카복실산의 알루미늄 염, 예를 들면, 알루미늄 디아세테이트, 아세토타르트레이트, 포르메이트, 락테이트, 옥살레이트, 타르트레이트, 올리에이트, 팔미테이트, 스테아레이트, 트리플루오로메탄설포네이트, 벤조에이트, 살리실레이트, 8-옥시퀴놀레이트도 적합하다.

[0158] 원소 아연, 금속 아연 및 또한 아연 염, 예를 들어 할로겐화아연(불화아연, 염화아연, 브롬화아연, 요오드화아연)도 적합하다.

[0159] 봉산아연, 탄산염, 하이드록사이드 카보네이트, 규산염, 헥사플루오로규산염, 스탠산염, 하이드록사이드 스타네이트, 마그네슘 알루미늄 하이드록사이드 카보네이트; 질산염, 아질산염, 인산염, 피로인산염; 황산염, 인화물, 셀렌화물, 텔루라이드 및 7번째 주 죽의 옥소산의 아연 염(차아할로겐산염, 아할로겐산염, 할로겐산염, 예를 들어 요오드화아연, 과할로겐산염, 예를 들어 과염소산아연); 슈도할로겐화물의 아연 염(티오시안산아연, 시안산아연, 시안화아연); 아연 산화물, 과산화물, 수산화물 또는 혼합된 아연 옥사이드 하이드록사이드도 적합하다.

[0160] 전이 금속의 옥소산의 아연 염(예를 들어 아연 크로메이트(VI) 하이드록사이드, 아크롬산염, 과망간산염, 몰리브덴산염)이 바람직하다.

[0161] 모노-, 디-, 올리고-, 폴리카복실산의 아연 염, 예를 들어 아연 포르메이트, 아세테이트, 트리플루오로아세테이트, 프로피오네이트, 부티레이트, 발레레이트, 카프릴레이트, 올리에이트, 스테아레이트, 옥살레이트, 타르트레이트, 시트레이트, 벤조에이트, 살리실레이트, 락테이트, 아크릴레이트, 말리에이트, 석시네이트, 아미노산의 염(글리신), 산성 하이드록실 관능기의 염(아연 폐녹사이드 등), 아연 p-페놀설포네이트, 아세틸아세토네이트, 주석산염, 디메틸디티오카바메이트, 트리플루오로메탄설포네이트도 적합하다.

[0162] 티타늄 화합물의 경우, 금속성 티타늄 및, 티타늄(III) 및/또는 (IV)의 경우에서와 같이, 염화물, 질산염, 황산염, 포르메이트, 아세테이트, 브롬화물, 불화물, 옥시염화물, 옥시황산염, 산화물, n-프로폭사이드, n-부톡사이드, 이소프로폭사이드, 에톡사이드, 2-에틸헥실 옥사이드가 바람직하다.

[0163] 금속성 주석 및 또한 주석 염(염화주석(II) 및/또는 (IV)); 주석 산화물, 및 주석(IV) 3급-부톡사이드와 같은

주석 알콕사이드도 적합하다.

[0164] 불화세륨(III), 염화세륨(III) 및 질산세륨(III)도 적합하다.

[0165] 지르코늄 화합물의 경우, 금속성 지르코늄이 바람직하고, 염화지르코늄, 황산지르코늄, 지르코닐 아세테이트, 염화지르코닐과 같은 지르코늄 염도 바람직하다. 산화지르코늄 및 지르코늄(IV) 3급-부특사이드 또한 바람직하다.

[0166] 공정 스테이지 c)에서의 반응은 0.1 내지 70중량%, 바람직하게는 5 내지 40중량%의 에틸렌디알킬포스핀산 염의 고체 함량에서 수행된다.

[0167] 공정 스테이지 c)에서의 반응은 20 내지 250°C의 온도, 더욱 바람직하게는 80 내지 120°C의 온도에서 수행된다.

[0168] 공정 스테이지 c)에서의 반응은 0.01 내지 1,000bar, 바람직하게는 0.1 내지 100bar의 압력에서 수행된다.

[0169] 공정 스테이지 c)에서의 반응은 바람직하게는  $1 \times 10^{-7}$  내지 1,000시간의 반응 시간에 걸쳐 수행된다.

[0170] 바람직하게는, 공정 스테이지 c)에서 여과 및/또는 원심분리에 의해 반응 혼합물로부터 제거된 화학식 III의 에틸렌디알킬포스핀산 염은 건조된다.

[0171] 바람직하게는, 공정 스테이지 b) 이후에 수득된 생성물 혼합물은 추가의 정제 없이 금속 화합물과 반응한다.

[0172] 바람직한 용매는 공정 단계 a)에서 언급된 용매들이다.

[0173] 공정 스테이지 b) 및/또는 c)에서의 반응은 바람직하게는 스테이지 a)에 의해 제공된 용매계 내에서 수행된다.

[0174] 공정 스테이지 c)에서의 반응은 바람직하게는 개질된 소정의 용매계 내에서 이루어진다. 이 목적을 위해 산성 성분들, 용해제, 발포 억제제 등이 첨가된다.

[0175] 당해 방법의 추가의 양태에서는, 공정 스테이지 a), b) 및/또는 c) 이후에 수득된 생성물 혼합물을 후처리한다.

[0176] 당해 방법의 추가의 양태에서는, 공정 스테이지 b) 이후에 수득된 생성물 혼합물을 후처리하고, 이어서, 공정 스테이지 b) 이후에 수득된 화학식 III의 에틸렌디알킬포스핀산 및/또는 이의 염 또는 이의 에스테르를 공정 스테이지 c)에서 금속 화합물과 반응시킨다.

[0177] 바람직하게는, 공정 스테이지 b) 이후에 수득된 생성물 혼합물은 화학식 III의 에틸렌디알킬포스핀산 및/또는 이의 염 또는 이의 에스테르를 예컨대 증발 농축에 의한 용매계의 제거에 의해 단리함으로써 후처리된다.

[0178] 바람직하게는, 금속 Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce 또는 Fe의 화학식 III의 에틸렌디알킬포스핀산 염은

[0179] 0.01 내지 10중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1중량%의 잔류 수분 함량,

[0180] 0.1 내지 2,000 $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 10 내지 500 $\mu\text{m}$ 의 평균 입자 크기,

[0181] 80 내지 800g/ℓ, 바람직하게는 200 내지 700g/ℓ의 별크 밀도 및

[0182] 0.5 내지 10, 바람직하게는 1 내지 5의 프렝글 유동성(Pfengle flowability)을 선택적으로 갖는다.

[0183] 물딩, 필름, 필라멘트 및 섬유는 더욱 바람직하게는 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따라 제조된 에틸렌디알킬포스핀산/에틸렌디알킬포스핀산 에스테르/에틸렌디알킬포스핀산 염 5 내지 30중량%, 중합체 또는 이들의 혼합물 5 내지 80중량%, 첨가제 5 내지 40중량%, 및 충전제 5 내지 40중량%를 함유하며, 상기 성분들의 총합은 항상 100중량%이다.

[0184] 첨가제는 바람직하게는 산화방지제, 대전방지제, 발포제, 추가의 난연제, 열 안정제, 충격 보강제, 공정 보조제, 윤활제, 광 안정제, 점적 방지제, 상용화제, 보강제, 충전제, 핵-형성제, 핵제, 레이저 마킹용 첨가제, 가수분해 안정제, 쇄 연장제, 착색 안료, 연화제, 가소제 및/또는 가소화제를 포함한다.

[0185] 화학식 III의 에틸렌디알킬포스핀산, 에틸렌디알킬포스핀산 에스테르 및 에틸렌디알킬포스핀산 염 0.1 내지 90 중량% 및 추가의 첨가제, 더욱 바람직하게는 디올 0.1 내지 50중량%를 함유하는 난연제가 바람직하다.

[0186] 바람직한 첨가제는 또한 삼수화알루미늄, 산화안티몬, 브롬화된 방향족 또는 지환족 탄화수소, 페놀, 에테르, 클로로파라핀, 헥사클로로사이클로펜타디엔 부가물, 적린(red phosphorus), 멜라민 유도체, 멜라민 시아누레이트, 폴리인산암모늄 및 수산화마그네슘이다. 바람직한 첨가제는 또한 추가의 난연제, 더욱 특히는 디알킬포스

편산의 염이다.

[0187] 더욱 상세하게, 본 발명은 난연제로서의 또는 열가소성 중합체(예를 들어, 폴리에스테르, 폴리스티렌 또는 폴리아미드) 및 열경화성 중합체(예를 들어, 불포화 폴리에스테르 수지, 애폭시 수지, 폴리우레탄 또는 아크릴레이트) 제조용 난연제의 제조에서의 중간체로서의 본 발명의 화학식 III의 에틸렌디알킬포스핀산, 에틸렌디알킬포스핀산 에스테르 및 에틸렌디알킬포스핀산 염의 용도에 관한 것이다.

[0188] 적합한 폴리에스테르는 디카복실산 및 이의 에스테르 및 디올로부터 유도되고/되거나 하이드록시카복실산 또는 상응하는 락톤으로부터 유도된다. 테레프탈산 및 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올 및 1,3-부탄디올을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0189] 적합한 폴리에스테르로는 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트(Celanex<sup>®</sup> 2500, Celanex<sup>®</sup> 2002, 제조원: Celanese; Ultradur<sup>®</sup>, 제조원: BASF), 폴리-1,4-디메틸올사이클로헥산 테레프탈레이트, 폴리하이드록시벤조에이트, 및 또한 하이드록실 말단 그룹 함유 폴리에스테르로부터 유도된 블럭 폴리에테르 에스테르; 및 또한 폴리카보네이트 또는 MBS로 개질된 폴리에스테르가 포함된다.

[0190] 영구 난연성을 갖는 합성된 선형 폴리에스테르는, 디카복실산 성분들, 본 발명의 에틸렌디알킬포스핀산 및 에스테르의 디올 성분들, 또는 에틸렌디알킬포스핀산 및 에스테르(이는 인-함유 쇄 구성원으로서 본 발명의 방법에 의해 제조된다)로 구성된다. 상기 인-함유 쇄 구성원은, 폴리에스테르의 디카복실산 성분의 2 내지 20중량%로 간주된다. 폴리에스테르 중의 수득된 인 함량은 바람직하게는 0.1 내지 5중량%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 3중량%이다.

[0191] 하기 단계들은 본 발명에 따라 제조된 화합물들의 첨가와 함께 또는 첨가에 의해 수행될 수 있다.

[0192] 바람직하게는, 몰딩 재료는, 유리된 디카복실산 및 디올로부터, 먼저 직접 에스테르화시키고 이후 중축합함으로써 제조된다.

[0193] 디카복실산 에스테르, 더욱 특히는 디메틸 에스테르로부터 진행되는 경우, 먼저 에스테르 교환하고, 이후 이 목적을 위한 통상의 촉매를 사용함으로써 중축합하는 것이 바람직하다.

[0194] 폴리에스테르 제조는 바람직하게는 통상의 촉매 이외에도 통상의 첨가제(가교결합제, 소광제(matting agent) 및 안정제, 핵제, 염료 및 충전제 등)의 첨가에 의해 진행될 수 있다.

[0195] 폴리에스테르 제조에 포함되는 에스테르화 및/또는 에스테르 교환은 바람직하게는 100 내지 300°C, 더욱 바람직하게는 150 내지 250°C에서 수행된다.

[0196] 폴리에스테르 제조에서 중축합은 바람직하게는 0.1 내지 1.5mbar의 압력 및 150 내지 450°C, 더욱 바람직하게는 200 내지 300°C의 온도에서 수행된다.

[0197] 본 발명에 따라 제조된 난연성 폴리에스테르 몰딩 재료는 바람직하게는 폴리에스테르 몰딩에 사용된다.

[0198] 바람직한 폴리에스테르 몰딩은 디카복실산으로서 주로 테레프탈산을 및 디올 성분으로서 주로 에틸렌 글리콜을 함유하는 필라멘트, 섬유, 필름 및 몰딩이다.

[0199] 난연성 폴리에스테르로부터 제조된 필라멘트 및 섬유 중의 수득된 인 함량은 바람직하게는 0.1 내지 18중량%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 15중량%, 및 필름의 경우 0.2 내지 15중량%, 바람직하게는 0.9 내지 12중량%이다.

[0200] 적합한 폴리스티렌은 폴리스티렌, 폴리(p-메틸스티렌) 및/또는 폴리(알파-메틸스티렌)이다.

[0201] 적합한 폴리스티렌은 바람직하게는 스티렌 또는 알파-메틸스티렌과 디엔 또는 아크릴산 유도체의 공중합체, 예를 들면 스티렌-부타디엔, 스티렌-아크릴로니트릴, 스티렌-알킬 메타크릴레이트, 스티렌-부타디엔-알킬 아크릴레이트 및 스티렌-부타디엔-알킬 메타크릴레이트, 스티렌-말레산 무수물, 스티렌-아크릴로니트릴-메틸 아크릴레이트; 스티렌 공중합체 및 또 다른 중합체로부터의 높은 충격 강도의 혼합물, 예를 들어 폴리아크릴레이트, 디엔 중합체 또는 에틸렌-프로필렌-디엔 삼중합체(terpolymer); 및 스티렌의 블럭 공중합체, 예를 들어 스티렌-부타디엔-스티렌, 스티렌-이소프렌-스티렌, 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 또는 스티렌-에틸렌-프로필렌-스티렌을 포함한다.

[0202] 적합한 폴리스티렌은 바람직하게는 또한 스티렌 또는 알파-메틸스티렌의 그래프트 공중합체, 예를 들어 폴리부타디엔 상의 스티렌, 폴리부타디엔-스티렌 또는 폴리부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체 상의 스티렌, 폴리부타

디엔 상의 스티렌과 아크릴로니트릴(또는 메타크릴로니트릴); 폴리부타디엔 상의 스티렌, 아크릴로니트릴 및 메틸 메타크릴레이트; 폴리부타디엔 상의 스티렌 및 말레산 무수물; 폴리부타디엔 상의 스티렌, 아크릴로니트릴 및 말레산 무수물 또는 말레이미드; 폴리부타디엔 상의 스티렌 및 말레이미드; 폴리부타디엔 상의 스티렌 및 알킬 아크릴레이트 또는 알킬 메타크릴레이트; 에틸렌-프로필렌-디엔 삼중합체 상의 스티렌 및 아크릴로니트릴; 폴리(알킬 아크릴레이트) 또는 폴리(알킬 메타크릴레이트) 상의 스티렌 및 아크릴로니트릴; 아크릴레이트-부타디엔 공중합체 상의 스티렌 및 아크릴로니트릴, 및 이들의 혼합물을 포함하며, 이들은 예를 들어 ABS, MBS, ASA 또는 AES 중합체로서도 공지되어 있다.

[0203] 중합체는 바람직하게는 디아민 및 디카복실산으로부터 및/또는 아미노카복실산 또는 상응하는 락탐으로부터 유도된 폴리아미드 및 코폴리아미드, 예를 들어 나일론-2,12, 나일론-4, 나일론-4,6, 나일론-6,6, 나일론-6,9, 나일론-6,10, 나일론-6,12, 나일론-6,66, 나일론-7,7, 나일론-8,8, 나일론-9,9, 나일론-10,9, 나일론-10,10, 나일론-11, 나일론-12 등을 포함한다. 이러한 폴리아미드는 예를 들어 상품명 Nylon<sup>®</sup>(제조원: DuPont), Ultramid<sup>®</sup>(제조원: BASF), Akulon<sup>®</sup> K122(제조원: DSM), Zytel<sup>®</sup> 7301(제조원: DuPont); Durethan<sup>®</sup> B 29(제조원: Bayer) 및 Grillamid<sup>®</sup>(제조원: Ems Chemie)로 공지되어 있다.

[0204] 또한, m-크실렌, 디아민 및 아디프산으로부터 진행되는 방향족 폴리아미드; 헥사메틸렌디아민 및 이소- 및/또는 테레프탈산 및 임의로 개질제로서의 탄성체로부터 제조되는 폴리아미드, 예를 들어 폴리-2,4,4-트리메틸헥사메틸렌테레프탈아미드 또는 폴리-m-페닐렌이소프탈아미드, 상기 언급된 폴리아미드와 폴리올레핀, 올레핀 공중합체, 이오노머 또는 화학적으로 결합되거나 그래프트된 탄성체와의 또는 폴리에테르(예를 들어, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 또는 폴리테트라메틸렌 글리콜)와의 블력 공중합체도 적합하다. 또한, EPDM- 또는 ABS-개질된 폴리마이드 또는 코폴리아미드; 및 또한 가공 과정에서 축합된 폴리아미드("RIM 폴리아미드계")도 적합하다.

[0205] 바람직하게는, 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따라 제조된 에틸렌디알킬포스핀산/에틸렌디알킬포스핀산 에스테르/에틸렌디알킬포스핀산 염은 중합체성 몰딩의 제조에 추가로 사용되는 몰딩 재료에 사용된다.

[0206] 난연성 몰딩 재료는 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따라 제조된 에틸렌디알킬포스핀산, 에틸렌디알킬포스핀산 염 또는 에틸렌디알킬포스핀산 에스테르 5 내지 30중량%, 중합체 또는 이들의 혼합물 5 내지 80중량%, 첨가제 5 내지 40중량%, 및 충전제 5 내지 40중량%(여기서, 상기 성분들의 총합은 항상 100중량%이다)를 함유하는 것이 특히 바람직하다.

[0207] 본 발명은 또한 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따라 제조된 에틸렌디알킬포스핀산, 에틸렌디알킬포스핀산 염 또는 에틸렌디알킬포스핀산 에스테르를 함유하는 난연제에 관한 것이다.

[0208] 본 발명은 추가로 본 발명에 따라 제조된 금속 Mg, Ca, Al, Zn, Ti, Sn, Zr, Ce 또는 Fe의 화학식 III의 에틸렌디알킬포스핀산 염을 함유하는 중합체 몰딩 재료, 및 또한 중합체 몰딩, 필름, 필라멘트 및 섬유에 관한 것이다.

[0209] 하기 실시예는 본 발명을 예시한다.

[0210] 난연성 중합체 몰딩 재료 및 난연성 중합체 몰딩의 제조, 가공 및 시험

[0211] 난연성 성분들을 중합체 펠릿 및 임의의 첨가제들과 혼합하고, 230 내지 260°C(유리섬유-보강된 PBT) 또는 260 내지 280°C(유리 섬유-보강된 PA 66)의 온도에서 2축 압출기(Leistritz LSM<sup>®</sup> 30/34)에 혼입하였다. 균일화된 중합체성 스트랜드를 인발하고, 수욕에서 냉각시킨 후 펠릿화시켰다.

[0212] 충분히 건조시킨 후, 몰딩 재료를 240 내지 270°C(유리섬유-보강된 PBT) 또는 260 내지 290°C(유리 섬유-보강된 PA 66)의 용융 온도에서 사출 성형기(Aarburg Allrounder) 상에서 가공하였다. 후속적으로, UL 94(Underwriter Laboratories) 시험을 사용하여 상기 시험 표본을 방염성에 대해 시험하고 분류하였다.

[0213] 각 혼합물로부터의 시험 표본에 대해, 두께 1.5mm의 시험 표본을 사용하여 UL 94(Underwriter Laboratories) 화재 분류(fire classification)를 측정하였다.

[0214] 중합체 몰딩을 제조할 수 있는 제형을 개발함으로써, (화학식 III의) 에틸렌디에틸포스핀산의 효능을 조사하였다. 본질적으로, 이들 제형은 에틸렌디알킬포스핀산계의 인-개질된 에폭시 수지, 경화제, 촉매로서의 이미다졸, 및 임의로 충전제 또는 기타 성분들을 포함한다.

- [0215] 상기 제형을 위해 특별히 사용되는 에폭시 수지는, 비스페놀 A, 비스페놀 F 및 비스페놀 S계의 비스글리시딜 에테르(상기 비스페놀들과 에피클로로하이드린의 반응 생성물) 또는 이의 올리고머이거나, 페놀/포름알데하이드 및/또는 크레솔/포름알데하이드 노볼락의 폴리글리시딜 에테르이며, 이들은 화학식 III의 에틸렌디알킬포스핀산과의 반응에 의해 난연성을 띠게 된다.
- [0216] 에폭시 수지를 위해 사용되는 경화제는, 예를 들면, 지방족, 지환족, 방향족 및 헤테로사이클릭 아민 또는 폴리아민, 예를 들어 디아미노디페닐메탄 유도체, 디아미노디페닐 에테르 및 디아미노디페닐 설폰, 예를 들어 비스(4-아미노페닐)메탄, 아닐린-포름알데하이드 수지, 비스(4-아미노페닐)설폰, 에틸렌디아민, 프로판-1,3-디아민, 헥사메틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민, 아미노에틸피페라진, 2,2,4-트리메틸헥산-1,6-디아민, m-크실렌디아민, 비스(4-아미노사이클로헥실)메탄, 2,2-비스(4-아미노사이클로헥실)프로판, 3-아미노메틸-3,5-5-트리메틸사이클로헥실아민(이소포론디아민), 폴리아미도아민, 시아노구아닌, 예를 들어 디시안디아미드, 폴리페놀, 예를 들어 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판(비스페놀 A), 크레솔 노볼락, 페놀 노볼락 및 비스페놀 A 노볼락, 폴리카복실산 및 이들의 무수물, 예를 들어 프탈산 무수물, 말레산 무수물, 테트라하이드로프탈산 무수물일 수 있다. 하기 실시예에서, 인-개질된 에폭시 수지를 위한 경화제로서 바람직하게는 비스페놀 A 노볼락, 페놀 노볼락이 사용되었다.
- [0217] 중합체 몰딩의 제조를 위한 바람직한 촉매 또는 촉진제는 1-메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-헵타데실이미다졸과 같은 이미다졸, 및 벤질디메틸아민 또는 n-알킬피리딘과 같은 아민이다. 하기 실시예에서, 촉진제로서 바람직하게는 2-페닐이미다졸이 사용되었다.
- [0218] 화학식 III의 바람직한 에틸렌디알킬포스핀산은 에틸렌디에틸포스핀산이다.
- [0219] 본 발명에서 검토된 난연성 에폭시 수지 제형은 화학식 III의 에틸렌디에틸포스핀산을 에폭시 수지 100질량부당 바람직하게는 0.1 내지 25질량부로 함유한다.
- [0220] 상기 제형은 또한 하나 이상의 충전제를 추가로 포함할 수 있다. 상기 충전제는 카울린, 탈크, 석영 가루, 이산화규소, 크리스토발라이트, 백악, 시트(sheet) 규산염, 예를 들어 벤토나이트 또는 몬트모릴로나이트, 운모분말, 유리 분말, 유기 비드, 분쇄된 유리 비드, 산화알루미늄, 규회석 및 수산화마그네슘과 같은 무기 충전제, 또는 폴리아미드, 폴리에틸렌, 폴리에스테르 또는 경화된 에폭시 수지와 같은 유기 충전제일 수 있다. 삼수산화알루미늄, 멜라민, 시아누르산의 멜라민 유도체, 이소시아누르산의 멜라민 유도체, 멜라민 포스페이트, 멜라민 폴리포스페이트 또는 멜라민 디포스페이트와 같은 멜라민 염, 또는 폴리인산암모늄과 같은 기타의 난연제도 사용될 수 있다.
- [0221] 본 발명의 제형은 에폭시 수지 제형에서 통상적으로 사용되는 기타 첨가제들, 예를 들어 안료, 염료 또는 안정제로 포함할 수 있다.
- [0222] UL 94 화재 분류는 다음과 같다:
- [0223] V-0: 잔염(afterflame) 시간 10초 이하, 10회의 불꽃 적용(flame application)에 대한 총 잔염 시간 50초 이하, 불꽃 조각(flaming drop) 없음, 표본의 완전 소모 없음, 마지막 불꽃 적용 후의 표본에 대한 잔광(afterglow) 시간 30초 이하.
- [0224] V-1: 마지막 불꽃 적용 후의 잔염 시간 30초 이하, 10회의 불꽃 적용에 대한 총 잔염 시간 250초 이하, 마지막 불꽃 적용 후의 표본에 대한 잔광 시간 60초 이하, 기타 기준은 V-0에 관련됨.
- [0225] V-2: 면포 표시물(cotton indicator)이 불꽃 조각에 의해 점화됨, 기타 기준은 V-1에 관련됨.
- [0226] 분류 불가능(ncl): 화재 분류 V-2에 따르지 않음.
- [0227] 몇몇 표본을 또한 이들의 LOI 값에 대해 시험하였다. LOI(Limiting Oxygen Index, 한계 산소 지수) 값은 ISO 4589에 따라 측정된다. ISO 4589에 따르면, LOI는 산소와 질소의 혼합물 중에서 플라스틱의 연소를 지원하는 최저 산소 농도의 용적 백분율이다. LOI 값이 높을 수록, 피검 재료의 내연성이 더 크다.
- [0228] LOI 23 가연성
- [0229] LOI 24 내지 28 잠재적 가연성
- [0230] LOI 29 내지 35 내연성
- [0231] LOI 36 초과 특히 내연성

- [0232] 사용된 화학물질 및 약어
- [0233] AIBN 아조비스(이소부티로니트릴), (WAKO Chemicals GmbH 제조)
- [0234] WakoV65 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴),
- [0235] (WAKO Chemicals GmbH 제조)
- [0236] Deloxan® THP II 금속 스캐빈저 (Evonik Industries AG 제조)
- [0237] 실시예 1
- [0238] 실온에서, 교반기 및 재킷 코일 응축기가 장착된 3구 플라스크에 먼저 물 188g을 채워넣고, 이를 교반 및 질소통과에 의해 탈휘발화한다. 이후, 질소하에, 황산팔라듐(II) 0.2mg 및 트리스(3-설포페닐)포스핀 트리나트륨염 2.3mg을 첨가하고, 상기 혼합물을 교반한 후, 물 66g 중의 포스핀산 66g을 첨가한다. 반응 용액을 2ℓ 뷔치반응기(Buechi reactor)로 옮기고, 교반하면서 대기압 초과 압력(superatmospheric pressure)하에 에틸렌과 접촉시키고, 반응 혼합물을 80°C로 가열한다. 에틸렌 28g을 취한 후, 시스템을 냉각시키고, 유리 에틸렌을 방출시킨다. 반응 혼합물을 회전 증발기 상에서 용매 제거한다. 잔류물을 탈염수 100g과 혼합하고, 실온에서 질소분위기하에 교반한 후, 여과하고, 여액을 톨루エン으로 추출한 후, 회전 증발기 상에서 용매 제거하고, 수득된 에틸포스폰산을 수집한다. 수율: 92g (이론치의 98%).
- [0239] 실시예 2
- [0240] 실시예 1에서와 같이, 포스핀산 99g, 부탄을 396g, 에틸렌 42g, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 6.9mg 및 4,5-비스(디페닐포스피노)-9,9-디메틸크산텐 9.5mg을 반응시킨 후, 생성물을 Deloxan® THP II로 충전된 컬럼을 통과시킴으로써 정제하고, 이후 n-부탄을 다시 한번 첨가한다. 80 내지 110°C의 반응 온도에서, 형성된 물을 공비 증류에 의해 제거한다. 생성물(부틸 에틸포스포나이트)를 감압 증류에 의해 정제한다. 수율: 189g (이론치의 84%).
- [0241] 실시예 3
- [0242] 실시예 1에서와 같이, 포스핀산 198g, 물 198g, 에틸렌 84g, 황산팔라듐(II) 6.1mg 및 9,9-디메틸-4,5-비스(디페닐포스피노)-2,7-설포네이토크산텐 디나트륨 염 25.8mg을 반응시킨 후, 생성물을 Deloxan® THP II로 충전된 컬럼을 통과시킴으로써 정제하고, 이후 n-부탄을 첨가한다. 80 내지 110°C의 반응 온도에서, 형성된 물을 공비 증류에 의해 제거한다. 생성물(부틸 에틸포스포나이트)를 감압 증류에 의해 정제한다. 수율: 374g (이론치의 83%).
- [0243] 실시예 4
- [0244] 기체 유입관, 온도계, 재킷 코일 응축기, 및 기체 소각(gas incineration)을 하는 환류 응축기가 장착된 500mℓ 5구 플라스크에 먼저 에틸포스폰산(실시예 1에서와 같이 제조됨) 94g(1mol)을 충전한다. 에틸렌 옥사이드를 실온에서 도입하고, 70°C의 반응 온도를 설정하고, 반응을 80°C에서 추가로 1시간 동안 지속시킨다. 취한 에틸렌 옥사이드의 양은 65.7g이다. 생성물의 산기는 1mg KOH/g 미만이다. 2-하이드록시에틸 에틸포스포나이트 129g (이론치의 94%)이 투명한 무색 생성물로서 수득된다.
- [0245] 실시예 5
- [0246] 기체 유입 프릿(frit), 온도계, 교반기, 환류 응축기 및 개시제 계량 장치가 장착된 1ℓ 5구 플라스크에서, 에틸포스폰산(실시예 1에서와 같이 제조됨) 94.0g의 용액을 빙초산 200g에 용해시키고 약 90°C로 가열한다. 교반하면서, 물 30g 중의 퍼옥소이황산암모늄 11.4g의 용액을 5시간에 걸쳐 청량한다. 이와 동시에, 아세틸렌 약 10ℓ /h를 기체 유입 프릿을 통해 용액에 통과시킨다. 이 과정에서 반응 온도를 약 100°C로 유지시킨다. 아세틸렌을 질소 통과에 의해 제거한 후, 상기 혼합물을 냉각시키고, 이 과정에서 에틸렌비스(에틸포스핀산)이 무색 결정 형태로 침전된다. 이들을 여과하고 아세트산으로 세척한다. 수율: 86.7g (이론치의 81%).
- [0247] 실시예 6
- [0248] 기체 유입 프릿, 온도계, 교반기, 환류 응축기 및 개시제 계량 장치가 장착된 1ℓ 5구 플라스크에서, 에틸포스폰산(실시예 1에서와 같이 제조됨) 188.0g의 용액을 빙초산 200g에 용해시키고 약 90°C로 가열한다. 교반하면서, 빙초산 100g 중의 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴) 19g의 용액을 6시간에 걸쳐 청량한다. 이와 동시에,

아세틸렌 약 15 ℥ /h를 기체 유입 프럿을 통해 용액에 통과시킨다. 이 과정에서 반응 온도를 약 100°C로 유지시킨다. 아세틸렌을 질소 통과에 의해 제거한 후, 상기 혼합물을 냉각시키고, 이 과정에서 에틸렌비스(에틸포스핀산)이 침전된다. 이들을 여과하고 아세트산으로 세척한다. 수율: 177.6g (이론치의 83%).

[0249] 실시예 7

[0250] 에틸렌비스(에틸포스핀산)(실시예 5에서와 같이 제조됨) 321g(1.5mol)을 85°C에서 툴루엔 400mℓ에 용해시키고, 부탄을 888g(12mol)을 침가한다. 약 100°C의 반응 온도에서, 형성된 물을 공비 증류에 의해 제거한다. 크로마토그래피에 의한 정제 후, 에틸렌비스(에틸포스핀산 부틸 에스테르) 401g(이론치의 83%)이 수득된다.

[0251] 실시예 8

[0252] 에틸렌비스(에틸포스핀산)(실시예 6에서와 같이 제조됨) 321g(1.5mol)을 85°C에서 툴루엔 400mℓ에 용해시키고, 에틸렌 글리콜 409g(6.6mol)을 침가하고, 물 분리기를 갖는 증류 장치에서 4시간에 걸쳐 약 100°C에서 에스테르화를 수행한다. 에스테르화가 완결된 후, 툴루엔 및 과량의 에틸렌 글리콜을 감압하에 제거한다. 에틸렌비스(에틸포스핀산 2-하이드록시에틸 에스테르) 448g(이론치의 99%)이 무색 오일로서 수득된다.

[0253] 실시예 9

[0254] 에틸렌 글리콜 155g(2.5mol) 및 칼륨 티타닐올살레이트 0.4g을 에틸렌비스(에틸포스핀산 부틸 에스테르)(실시예 7에 따라 제조됨) 326g(1mol)에 침가하고, 상기 혼합물을 200°C에서 2시간 동안 교반한다. 완만하게 배기시킴으로써, 휘발성 성분들을 증류시킨다. 에틸렌비스(에틸포스핀산 2-하이드록시에틸 에스테르) 296g(이론치의 98%)이 수득된다.

[0255] 실시예 10

[0256] 기체 유입관, 온도계, 재킷 코일 응축기, 및 기체 소각을 하는 환류 응축기가 장착된 500mℓ 5구 플라스크에 먼저 에틸렌비스(에틸포스핀산)(실시예 6에서와 같이 제조됨) 214g(1mol)을 충전한다. 실온에서, 에틸렌 옥사이드를 도입한다. 70°C의 반응 온도를 확립하기 위해 냉각을 이용하고, 반응을 80°C에서 추가로 1시간 동안 지속시킨다. 취한 에틸렌 옥사이드의 양은 64.8g이다. 생성물의 산가는 1mg KOH/g 미만이다. 에틸렌비스(에틸포스핀산 2-하이드록시에틸 에스테르) 257g(이론치의 95%)이 투명한 무색 생성물로서 수득된다.

[0257] 실시예 11

[0258] 에틸렌비스(에틸포스핀산)(실시예 5에서와 같이 제조됨) 642g(3mol)을 물 860g에 용해시키고, 온도계, 환류 응축기, 재킷 코일 응축기, 및 적하 깔대기가 장착된 5 ℥ 5구 플라스크에 먼저 채워넣고, 50% 수산화나트륨 용액 약 960g(12mol)으로 중성화시킨다. 85°C에서,  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ 의 46% 수용액 2583g의 혼합물을 침가한다. 후속적으로, 수득된 고체를 여과하고, 고온수로 세척하고, 감압하에 130°C에서 건조시킨다. 수율: 무색 염으로서의 에틸렌비스(에틸포스핀산)알루미늄(III) 염 642g(이론치의 93%).

[0259] 실시예 12

[0260] 에틸렌비스(에틸포스핀산)(실시예 6에서와 같이 제조됨) 214g(1mol) 및 티타늄 테트라부록사이드 170g을 툴루엔 500mℓ 중에서 환류하에 40시간 동안 가열한다. 형성된 부탄을 툴루엔 분획과 함께 때때로 증류된다. 후속적으로, 형성된 용액을 용매 제거한다. 에틸렌비스(에틸포스핀산)티타늄 염 229g이 수득된다.

[0261] 실시예 13

[0262] 테레프탈산 290g, 에틸렌 글리콜 188g 및 아연 아세테이트 0.34g을 에틸렌비스(에틸포스핀산 2-하이드록시에틸 에스테르)(실시예 10에서와 같이 제조됨) 39.1g에 침가하고, 상기 혼합물을 2시간 동안 200°C로 가열한다. 이후, 인산삼나트륨 무수물 0.29g 및 산화안티몬(III) 0.14g을 침가하고, 상기 혼합물을 280°C로 가열한 후 배기시킨다. 수득된 용융물(363g, 인 함량: 2.2%)을 사용하여, ISO 4589-2에 따른 산소 지수(LOI) 측정 및 또한 UL 94 화재 시험(Underwriter Laboratories)을 위한 두께 1.6mm의 표본을 사출 성형한다.

[0263] 이렇게 제조된 표본들은 LOI가 42였고 UL 94에 따른 V-0 화재 분류를 충족시켰다. 에틸렌비스(에틸포스핀산 2-하이드록시에틸 에스테르)를 함유하지 않는 상응하는 표본들은 LOI가 31에 지나지 않았으며 UL-94에 따른 V-2 화재 분류만을 충족시켰다. 따라서, 에틸렌비스(에틸포스핀산 2-하이드록시에틸 에스테르)를 포함하는 폴리에스테르 물당은 현저한 내연 특성을 나타낸다.

[0264] 실시예 14

- [0265] 1,3-프로필렌 글리콜 12.9g을 에틸렌비스(에틸포스핀산)(실시예 5와 유사하게 제조됨) 19.6g에 첨가하고, 에스테르화에서 형성된 물을 160°C에서 제거한다. 이후, 디메틸 테레프탈레이트 378g, 1,3-프로판디올 192g, 테트라부틸 티타네이트 0.22g 및 리튬 아세테이트 0.05g을 첨가하고, 상기 혼합물을 2시간 동안 교반하면서 먼저 130 내지 180°C로 가열하고 이후 감압하에 270°C로 가열한다. 중합체(418g)는 인 1.4%를 함유하고, LOI는 38이다.
- [0266] 실시예 15
- [0267] 디메틸 테레프탈레이트 367g, 1,4-부탄디올 238g, 테트라부틸 티타네이트 0.22g 및 리튬 아세테이트 0.05g을 에틸렌비스(에틸포스핀산)(실시예 6에서와 같이 제조됨) 19.7g에 첨가하고, 상기 혼합물을 2시간 동안 교반하면서 먼저 130 내지 180°C로 가열하고 이후 감압하에 270°C로 가열한다. 중합체(432g)는 인 1.3%를 함유하고, LOI는 34이며, 처리되지 않은 폴리부틸렌 테레프탈레이트의 LOI는 23에 지나지 않는다.
- [0268] 실시예 16
- [0269] 환류 응축기, 교반기, 온도계 및 질소 유입구가 장착된 250ml 5구 플라스크에서, 에폭시 값이 0.55몰/100g인 비스페놀 A 비스글리시딜 에테르(Beckopox EP 140, 제조원: Solutia) 100g 및 에틸렌비스(에틸포스핀산)(실시예 5와 유사하게 제조됨) 13.9g(0.13mol)을 교반하면서 최대 150°C로 가열한다. 30분 후, 투명한 용융물이 수득된다. 150°C에서 추가로 1시간 동안 교반한 후, 용융물을 냉각시키고, 막자사발로 분쇄한다. 인 함량이 3.5중량%인 백색 분말 117.7g이 수득된다.
- [0270] 실시예 17
- [0271] 교반기, 물 분리기, 온도계, 환류 응축기 및 질소 유입기가 장착된 2ℓ 플라스크에서, 프탈산 무수물 29.4g, 말레산 무수물 19.6g, 프로필렌 글리콜 24.8g, 에틸렌비스(에틸포스핀산 2-하이드록시에틸 에스테르)(실시예 10에서와 같이 제조됨) 20.4g, 크실렌 20g 및 하이드로퀴논 50mg을 교반 및 질소 통과하면서 100°C로 가열한다. 발열 반응이 시작될 때, 가열을 제거한다. 반응이 약해진 후, 상기 혼합물을 약 190°C에서 계속 교반한다. 물 14g을 분리시킨 후, 크실렌을 중류시키고, 중합체 용융물을 냉각시킨다. 인 함량이 4.8중량%인 백색 분말 86.2g이 수득된다.
- [0272] 실시예 18
- [0273] 폴리부틸렌 테레프탈레이트 50중량%, 3-에틸렌비스(에틸포스핀산)알루미늄(III) 염(실시예 11에서와 같이 제조됨) 20중량% 및 유리 섬유 30중량%의 혼합물을 230 내지 260°C의 온도에서 2축 압출기(Leistritz LSM 30/34) 상에서 컴파운딩하여 중합체 몰딩 재료를 수득한다. 균일화된 중합체 스트랜드를 인발하고, 수욕에서 냉각시킨 후, 펠릿화시킨다. 건조 후, 몰딩 재료를 240 내지 270°C에서 사출 성형기(Aarburg Allrounder) 상에서 가공하여 중합체 몰딩을 수득하고, UL-94 분류 V-0를 측정한다.
- [0274] 실시예 19
- [0275] 나일론-6,6 53중량%, 유리 섬유 30중량% 및 3-에틸렌비스(에틸포스핀산)티타늄 염(실시예 12에서와 같이 제조됨) 17중량%의 혼합물을 2축 압출기(Leistritz LSM 30/34) 상에서 컴파운딩하여 중합체 몰딩 재료를 수득한다. 균일화된 중합체 스트랜드를 인발하고, 수욕에서 냉각시킨 후, 펠릿화시킨다. 건조 후, 몰딩 재료를 260 내지 290°C에서 사출 성형기(Aarburg Allrounder) 상에서 가공하여 중합체 몰딩을 수득하고, UL-94 분류 V-0를 수득한다.
- [0276] 앞서 기술된 에폭시 수지 제형을 사용하여 중합체 몰딩을 제조한다. 이 목적을 위해, 개별 성분들을 청량하고 적합한 용기에서 높은 교반기 속도로 서로 혼합한다. 실온 고체 수지는 미리 용융시킨다. 혼합한 후, 수지 혼합물을 감압 적용에 의해 탈휘발화한다.
- [0277] 피니싱된 수지 혼합물을 적합한 주조 몰드에 투입하고, 실온에서 또는 건조 캐비넷 내에서 경화시킨다. 제조된 중합체 몰딩의 두께는 3mm 또는 1.6mm였다.
- [0278] UL 94에 따른 가연성 분류 이외에도, 제조된 중합체에 대해 바람직하게는 샤르피 내충격성 및 가수분해 안정성을 시험하였다.
- [0279] 가수분해 안정성을 측정하기 위해, 중합체 몰딩을 각각의 경우 100°C에서 24시간 동안 물 80ml 중에 저장하였다. 저장한 후, 물의 인 함량을 측정하였다.

- [0280] 수행된 연구에서, 에틸렌디에틸포스핀산은 매우 양호한 내연 작용 이외에도 경화된 에폭시 수지 매트릭스의 취성을 감소시키고, 물 저장 동안 가수분해되지 않는다.
- [0281] 상기 결과를 추가의 실시예를 들어 아래에 설명한다.
- [0282] 난연성 에폭시 수지 제형을 제조하기 위해, 하기 화합물들을 사용하였다.
- [0283] - Beckopox<sup>®</sup> EP 140 (BPA-EP 수지, Solutia, 미국)
- [0284] - PF<sup>®</sup> 0790 K04 (페놀 노볼락, Hexion Chemical, 미국)
- [0285] - 2-페닐이미다졸 (Degussa/Trostberg, 독일)
- [0286] - TS<sup>®</sup>-601 (삼수산화알루미늄, Martinswerk, 독일)
- [0287] - DOPO<sup>®</sup>-HQ (10-(2,5-디하이드록시페닐)-10H-9-옥사-10-포스파페난트렌 10-옥사이드, Sanko Co., Ltd., 일본)
- [0288] 실시예 20
- [0289] a) 에틸렌디에틸포스핀산 기재의 인-개질된 에폭시 수지의 제조
- [0290] 환류 응축기, 열전쌍, 질소 유입구 및 교반기가 장착된 4구 플라스크에 먼저 Beckopox<sup>®</sup> EP 140(EP 값 180g/mol) 100g을 충전한다. 교반하는 동안, 상기 혼합물을 110°C로 가열하고, 잔류하는 물을 감압 제거한 후, 건조 질소로 통기시켰다. 이후, 플라스크 내의 온도를 130°C로 증가시키고, 질소 유동으로 교반하는 동안 에탄비스에틸포스핀산 11.7g을 첨가한다. 반응 혼합물의 온도를 160°C로 증가시키고 1시간 동안 유지시킨다. 이어서, 생성물을 뜨거울 때 따라내어 냉각시킨다. 인 함량이 3%이고 에폭시 당량이 267g/mol인 인-개질된 에폭시 수지가 수득되었다.
- [0291] 에폭시 수지 중의 인의 비율은 합성 시 에탄비스에틸포스핀산의 상이한 양에 의해 상응하게 변화되었다(실시예 20 a)1 내지 a)4).
- [0292] b) DOPO-HCA 기재의 인-개질된 에폭시 수지의 제조(비교 실시예, 20b))
- [0293] 환류 응축기, 열전쌍, 질소 유입구 및 교반기가 장착된 4구 플라스크에 먼저 Beckopox<sup>®</sup> EP 140(EP 값 180g/mol) 100g을 충전한다. 교반하는 동안, 상기 혼합물을 110°C로 가열하고, 잔류하는 물을 감압 제거한 후, 건조 질소로 통기시켰다. 이후, 플라스크 내의 온도를 130°C로 증가시키고, 질소 유동으로 교반하는 동안 DOPO(HCA-HQ) 19g을 첨가한다. 반응 혼합물의 온도를 160°C로 증가시키고 2.5시간 동안 유지시킨다. 이어서, 생성물을 뜨거울 때 따라내어 냉각시킨다. 인 함량이 1.5%이고 에폭시 당량이 286g/mol인 인-개질된 에폭시 수지가 수득되었다.
- [0294] 표 1은 에탄비스에틸포스핀산과 경화제로서의 비스페놀 A 노볼락 및 일례로 추가의 난연제와의 배합물을 보여준다. 사용된 촉진제는 2-페닐이미다졸이다.
- [0295] 표 1로부터 알 수 있는 바와 같이, P 수지 중의 농도에서는 두께 3mm 및 1.6mm 둘 다에서 V-0가 달성되었다. 이를 제형으로 제조된 중합체 몰딩의 내충격성은 대조 실시예에 비해 항상 더 높은 수준이었다. 또한, 가수분해에 사용된 물에서 인이 발견되지 않았다. 따라서, 에탄비스에틸포스핀산은 가수분해되지 않으며, 따라서 물 저장 과정에서 열경화성 네트워크로부터 쟁겨나가지 않는다.

### 표 1

수지 제형	P-개질된 EP 수지	실시예 20				
		a)1	a)2	a)3	a)4	b)(V) <sup>*</sup>
	에탄비스(에틸포스핀산) 기재의 P-개질된 EP 수지	100	100	100	100	-
	DOPO-HQ 기재의 P-개질된 EP 수지	-	-	-	-	100
	페놀 노볼락	34	43	46	46	37
	2-페닐-이미다졸	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	삼수산화알루미늄 (TS601)	-	-	-	25	-

중합체 몰딩의 특성	시험 표본 중의 P 함량 [%]	2.6	1.8	1.3	1.3	1.1
	샤르피 내충격성 [kJ/cm <sup>2</sup> ]	50	44	35	30	26
	100°C에서 저장된 후 물 중의 P 함량 [ppm]	<1	<1	<1	<1	<1
	UL 94	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0

[0297] \* (V) = 비교 실시 예