

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-536331

(P2017-536331A)

(43) 公表日 平成29年12月7日(2017.12.7)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C07F 9/48 (2006.01)	C07F 9/48	4H028
C09K 21/12 (2006.01)	C09K 21/12	4H050
C08K 5/5313 (2006.01)	C08K 5/5313	4J002
C08L 101/00 (2006.01)	C08L 101/00	4J029
C08G 63/692 (2006.01)	C08G 63/692	4J036
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 43 頁)		最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-515950 (P2017-515950)	(71) 出願人	517092075 クラリアント・プラスティクス・アンド・ コーティングス・リミテッド イスラエル、4132 ムッテンツ、ロート ハウスストラーゼ、61
(86) (22) 出願日	平成27年9月10日 (2015.9.10)	(74) 代理人	100069556 弁理士 江崎 光史
(85) 翻訳文提出日	平成29年4月11日 (2017.4.11)	(74) 代理人	100111486 弁理士 錫治澤 實
(86) 國際出願番号	PCT/EP2015/070682	(74) 代理人	100139527 弁理士 上西 克礼
(87) 國際公開番号	W02016/045976	(74) 代理人	100164781 弁理士 虎山 一郎
(87) 國際公開日	平成28年3月31日 (2016.3.31)		
(31) 優先権主張番号	102014014253.1		
(32) 優先日	平成26年9月26日 (2014.9.26)		
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】エチレンジアルキルホスフィン酸、-エステル及び-塩の製造方法並びにそれらの使用

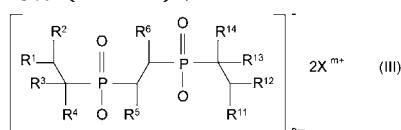
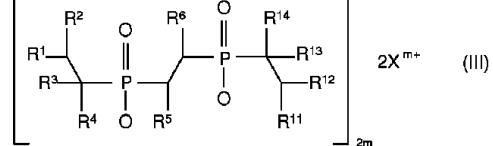
(57) 【要約】

本発明は、エチレンジアルキルホスフィン酸、-エステル及び-塩の製造方法並びにそれらの難燃剤としての使用に関する。

該方法は、エチレンジアルキルホスフィン酸、-エステル及び-塩の製造方法であって、

a) ホスフィン酸源(I)を触媒Aの存在下にオレフィン(IV)と反応させて、アルキル亜ホスホン酸、それの塩またはエステル(II)に転化し、

b) こうして生じたアルキル亜ホスホン酸、その塩またはエステル(II)を、触媒Bの存在下にアセチレン系化合物(V)と反応させてエチレンジアルキルホスフィン酸誘導体(III)、



とし、ここで

触媒Aは、遷移金属、及び/または遷移金属化合物、及

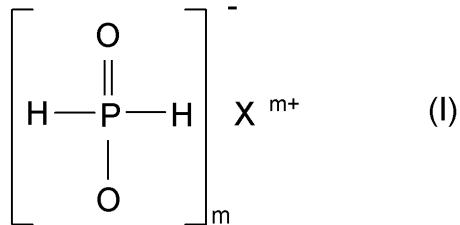
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレンジアルキルホスフィン酸、-エステル及び-塩の製造方法であって、

a) ホスフィン酸源(Ⅰ)を、

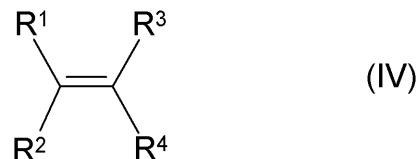
【化 1】



10

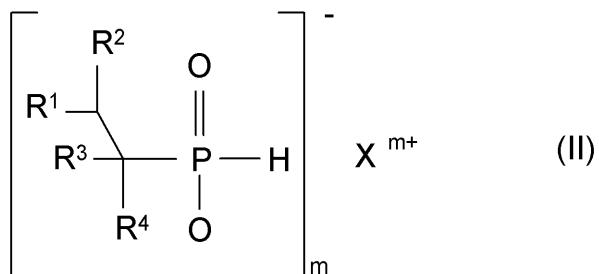
オレフィン(IV)と、

【化 2】



触媒Aの存在下に反応させて、アルキル亜ホスホン酸、その塩またはエステル(II)

【化 3】



20

とし、

b) こうして生じたアルキル亜ホスホン酸、その塩またはエステル(II)を、アセチレン系化合物(V)と、

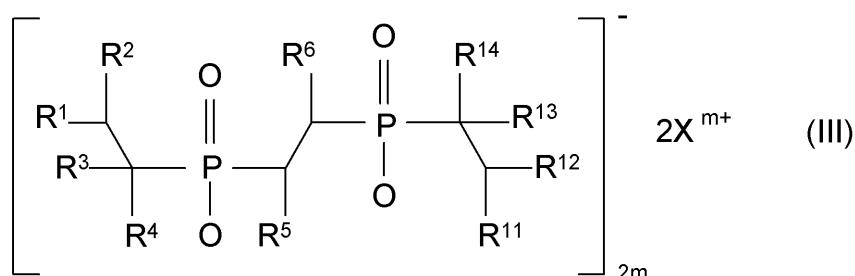
【化 4】



30

触媒Bの存在下に反応させて、エチレンジアルキルホスフィン酸誘導体(III)

【化 5】



40

とし、ここで

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は、同一かまたは異なり、そして互いに独立して、H、 C_{1-8} アルキル、 C_{6-18} アリール、 C_{6-18} アラルキル、 C_{6-18} アルキルアリールを意味し、この際、 C_{6-18} アリール、 C_{6-18} アラルキル、 C_{6-18} アルキルアリール基は、-C(O)CH₃、OH、CH₂OH、NH₂、NO₂、OCH₃、SH及び/またはOC(O)CH₃で置換されていることができ、そして

Xは、Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Cu、Ni、Li、Na、K、H及び/またはプロトン化された窒素塩基を表す、および/あるいはH、 C_{1-8} アルキル、 C_{6-18} アリール、 C_{6-18} アラルキル

50

アラルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ アルキルアリール、 $(CH_2)_k OH$ 、 $CH_2 - CH(OH) - CH_2 - CH_2 OH$ 、 $(CH_2)_k O (CH_2)_1 H$ 、 $(CH_2)_k - CH(OH) - (CH_2)_1 H$ 、 $(CH_2 - CH_2 O)_k H$ 、 $(CH_2 - C[CH_3]HO)_k H$ 、 $(CH_2 - C[CH_3]HO)_k (CH_2 - CH_2 O)_1 H$ 、 $(CH_2 - CH_2 O)_k (CH_2 - C[CH_3]HO)_k -$ アルキル、 $(CH_2 - C[CH_3]HO)_k (CH_2 - CH_2 O)_1 -$ アルキル、 $(CH_2 - C[CH_3]HO)_k (CH_2 - CH_2 O)_k (CH_2 - C[CH_3]HO)_2$ を表し、ここで k 及び 1 は、同一かまたは異なりそして互い独立して、0 ~ 20 の整数であり、そして

m は 1 ~ 4 を意味し、

10

及び触媒 A は、遷移金属、及び / または遷移金属化合物、及び / または遷移金属及び / もしくは遷移金属化合物と少なくとも一種の配位子から構成される触媒系であり、そして触媒 B は電磁放射線である、

方法。

【請求項 2】

ステップ a) に従い得られたアルキル亜ホスホン酸、その塩またはエステル (II) を、アルケンオキシドまたはアルコールでエステル化し、そしてそれ生じたアルキル亜ホスホン酸エステル (II) 及び / またはエチレンジアルキルホスフィン酸エステル (III) を更なる反応ステップ b) に付すことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

ステップ b) に従い得られたエチレンジアルキルホスフィン酸、その塩またはエステル (III) を、アルケンオキシドまたはアルコール M - OH 及び / もしくは M' - OH でエステル化することを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

ステップ b) に従い得られたエチレンジアルキルホスフィン酸、その塩またはエステル (III) を、次いでステップ c) において、Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K の金属化合物及び / またはプロトン化された窒素塩基と反応させて、これらの金属及び / または窒素化合物の対応するエチレンジアルキルホスフィン酸塩 (III') に転化することを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の方法。

30

【請求項 5】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} が、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、イソプロピル、n - プチル、イソブチル、tert - プチル、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 ~ 4 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 6】

X が、H、Ca、Mg、Al、Zn、Ti、Mg、Ce、Fe、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - プチル、イソブチル、tert - プチル、フェニル、ポリ(オキシエチレン)、オキシプロピレン、ポリ(オキシプロピレン)、オキシブチレン、ポリ(オキシブチレン) 及び / またはアリルエーテルを意味することを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一つに記載の方法。

40

【請求項 7】

遷移金属が、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金及び / またはルテニウムであることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 8】

好ましくはガス状オレフィンが使用されることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 9】

ガス状オレフィンが、エチレン、プロピレン、1 - ブテン、2 - ブテン及び / または 2 - メチルプロピレンであることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載の方法。

50

【請求項 10】

反応ステップa)での温度が40～120であり、反応ステップb)での温度が30～100であることを特徴とする、請求項1～9のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 11】

反応ステップa)での温度が60～100であり、反応ステップb)での温度が50～80であることを特徴とする、請求項1～10のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 12】

反応ステップa)及び反応ステップb)での圧力がそれぞれ0～10barであることを特徴とする、請求項1～11のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 13】

反応ステップa)及び反応ステップb)での圧力がそれぞれ1～5barであり、かつ反応ステップa)及び反応ステップb)におけるガス流量がそれぞれ5～12L/hであることを特徴とする、請求項1～12のいずれか一つに記載の方法。

10

【請求項 14】

電磁放射線がUV放射線であることを特徴とする、請求項1～13のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 15】

電磁放射線が、400nmと10nmとの間の波長を有するUV放射線であることを特徴とする、請求項1～14のいずれか一つに記載の方法。

20

【請求項 16】

アセチレン系化合物(V)が、アセチレン、メチルアセチレン、1-ブチン、1-ヘキシン、2-ヘキシン、1-オクチン、4-オクチン、1-ブチン-4-オール、2-ブチン-1-オール、3-ブチン-1-オール、5-ヘキシン-1-オール、1-オクチン-3-オール、1-ペンチン、フェニルアセチレン、及び/またはトリメチルシリルアセチレンであることを特徴とする、請求項1～15のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 17】

アセチレン系化合物(V)がアセチレンであることを特徴とする、請求項1～16のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 18】

アルコールM-OHが、線状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和の単価アルコールであり、アルコールM'-OHが多価有機アルコールであり、炭素鎖長はそれぞれC₁～C₈であることを特徴とする、請求項1～17のいずれか一つに記載の方法。

30

【請求項 19】

更なる合成のための中間生成物としての、バインダーとしての、エポキシ樹脂、ポリウレタン及び不飽和ポリエステル樹脂の硬化の際の架橋剤もしくは促進剤としての、重合安定剤としての、植物保護剤としての、金属イオン封鎖剤としての、鉱油添加剤としての、腐食保護剤としての、洗濯洗剤及び洗浄剤用途における及び電子機器用途における；難燃剤としての、透明塗料及び膨張性発泡塗料用の難燃剤としての、木材及び他のセルロース含有材料用の難燃剤としての、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/または含浸によるポリエステルの並びにセルロース单布及び混布の防炎処理のため；

40

電子機器用のためのエポキシ樹脂、ポリウレタン及び不飽和ポリエステル樹脂の製造または硬化の際の難燃剤としての、請求項1～18のいずれか一つに従い製造されるエチレンジアルキルホスフィン酸、-エステル及び-塩の使用方法。

【請求項 20】

請求項1～18のいずれか一つに従い製造されたエチレンジアルキルホスフィン酸、-塩または-エステルを0.5～45重量%、熱可塑性または熱硬化性ポリマーまたはこれらの混合物を0.5～99.5重量%、添加剤を0～55重量%、及び充填材または強化材を0～55重量%含み、この際、上記成分の合計は100重量%である、難燃性熱可塑性または熱硬化性ポリマー成形材料、成形体、-フィルム、-フィラメント及び-繊維。

50

【請求項 21】

エポキシド樹脂、ポリウレタン及び不飽和ポリエスエル樹脂がポリマー成形体として存在し、これらが、更に硬化剤、UV安定剤、柔軟剤(Flexilisator)及び/または他の添加剤を含むことができる特徴とする、請求項20に記載の使用方法。

【請求項 22】

エチレンジアルキルホスフィン酸がエチレンジエチルホスフィン酸であることを特徴とする、請求項19～21のいずれか一つに記載の使用。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、少なくとも一種のアセチレン系化合物及び電磁放射線を用いたエチレンジアルキル-ホスフィン酸、-エステル及び-塩の製造方法に関する。本発明は、この方法に従い製造されたエチレンジアルキルホスフィン酸、-エステル及び-塩の使用にも関する。

【0002】

エチレンジホスフィン酸類並びにそれらのエステル及び塩は既知の化合物である。H-P(O)(OX)-[CH₂CH₂-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超である)のタイプのホスフィン酸類は、DE-A-19912920(特許文献1)及びWO-GB-200100374(特許文献2)に記載されている。これらのホスフィン酸またはそれらの誘導体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類を狙っては製造できない。

【0003】

有機ホスフィン酸類、それらの塩及びエステルは難燃剤として知られている。例えば、EP-B-0699708(特許文献3)は、難燃性ポリエステル成形材料を記載しており、この際、これらのポリエステル成形材料は、ホスフィン酸類またはジホスフィン酸類のカルシウム塩またはアルミニウム塩の添加によって難燃性にされている。上記の塩は、対応するホスフィン酸類を水酸化カルシウムまたは水酸化アルミニウムと反応させることによって得られる。

【0004】

それらの高いリン含有率及びそれらの二座配位性に基づいて、これらのジホスフィン酸類は、例えばテクスタイル用途に関してポリエステルの非常に効果的な反応性難燃剤として記載されている。これは、特にエチレンビス-(メチルホスフィン酸)、就中グリコールエステルの形のエチレンビス-(メチルホスフィン酸)に言える(DE-A-2236037(特許文献4))。

【0005】

上記のエチレンビス(メチルホスフィン酸)の製造は、技術的に非常に煩雑であって、例えば、メチル亜ホスホン酸ジクロライドからアルコールとの反応によって製造されたメチル亜ホスホン酸ジイソプロピルエステルを臭化エチレンを用いたアルブゾフ反応に付し[P.Mastalerz, Roczniki Chem 38(1964), Seite 61-64(非特許文献1)]、次いでエステル解裂することによって行われる。

【0006】

DE-A-2302523(特許文献5)は、アルキル亜ホスホン酸エステルをアセチレンと反応させ、次いで生じたジエステルを、塩化アルキルの生成を伴いながら塩酸で解裂することを記載している。ここで使用されるアルキル亜ホスホン酸エステルは、対応する亜ホスホン酸ジハロゲン化物から製造されている。

【0007】

上記の方法は、中でも、これらが、最後のステップとして技術的に困難な対応するエステルの解裂を設けており、それ故、実施が非常に煩雑であるという欠点を持つ。加えて、ハロゲン含有副生成物が生じ、これらは、一部は上記の原料と自体と同様に、有毒であり

、自己発火性であり及び／または腐食性であり、すなわち非常に望ましくない。更には、多くの場合に避けるべきであるハロゲン含有反応体の使用が必要である。

【0008】

これまで、経済的にかつ大規模に使用でき及び特に高い空時収量を可能にする、エチレンビスアルキルホスフィン酸、-エステル及び-塩の製造方法は存在していない。

【0009】

また、障害となるハロゲン化合物を反応体として使用せずとも十分に効率がよい方法、加えて、最終生成物を簡単に獲得もしくは単離できるかあるいは的確な反応条件下（例えばエステル交換条件）に狙い通りにかつ望むように製造できる方法も存在していない。

【0010】

更には、分子開始剤、すなわち化学的ラジカル開始剤を使用しなくともよい、エチレンジアルキルホスフィン酸、-エステル及び塩の製造方法も存在していない。従来使用されたラジカル開始剤は、これらは大概は障害となる副成分及び不純物を反応に持ち込んでしまうために、これらを次いで手間をかけて分離する必要があるという欠点を持つ。

【0011】

このような副成分は、例えば、ラジカル開始剤の分解生成物や、ラジカル開始剤が溶解されていた溶剤である。生産規模での取り扱い性は、ラジカル開始剤が一部では熱不安定性が高いために、技術的に非常に煩雑であり、それ故、非経済的かつ費用集約的であり得る。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

20

【0012】

【特許文献1】DE-A-19912920

【特許文献2】WO-GB-200100374

【特許文献3】EP-B-0699708

【特許文献4】DE-A-2236037

【特許文献5】DE-A-2302523

【非特許文献】

【0013】

【非特許文献1】P. Mastalerz, Roczinski Chem 38 (1964), Seite 61-64

30

【発明の概要】

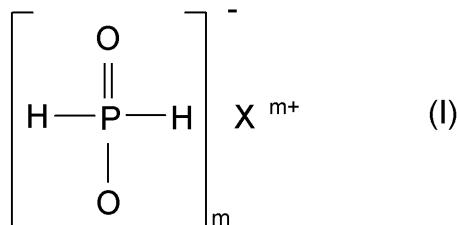
【0014】

上記の課題は、エチレンジアルキルホスフィン酸、-エステル及び-塩の製造方法であつて、

a) ホスフィン酸源(Ⅰ)を、

【0015】

【化1】

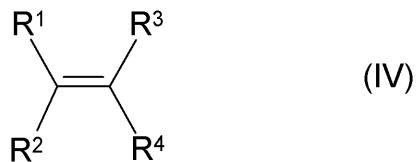


40

オレフィン(Ⅳ)と、

【0016】

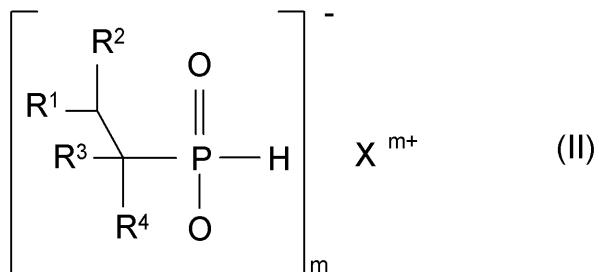
【化2】



触媒Aの存在下に反応させて、アルキル亜ホスホン酸、その塩またはエステル（II）

【0017】

【化3】



とし、

b) こうして生じたアルキル亜ホスホン酸、その塩またはエステル（II）を、アセチレン系化合物（V）と、

【0018】

【化4】

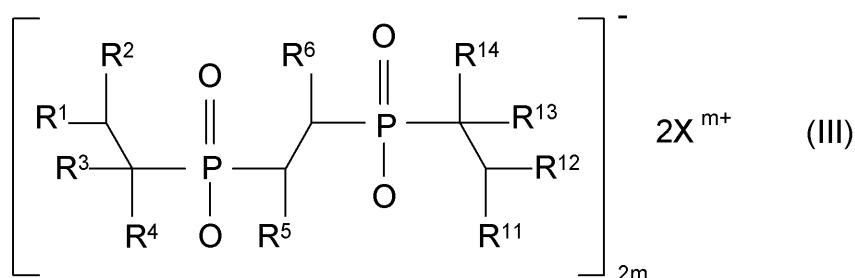


20

触媒Bの存在下に反応させて、エチレンジアルキルホスフィン酸誘導体（III）

【0019】

【化5】



とし、ここで

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は、同一かまたは異なり、そして互いに独立して、H、C₁~C₁₈アルキル、C₆~C₁₈アリール、C₆~C₁₈アラルキル、C₆~C₁₈アルキルアリールを意味し、この際、C₆~C₁₈アリール、C₆~C₁₈アラルキル、C₆~C₁₈アルキルアリール基は、-C(O)CH₃、OH、CH₂OH、NH₂、NO₂、OCH₃、SH及び/またはOC(O)CH₃で置換されていることができ、そして

Xは、Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Cu、Ni、Li、Na、K、H及び/またはプロトン化された窒素塩基を表す、および/あるいはH、C₁~C₁₈アルキル、C₆~C₁₈アリール、C₆~C₁₈アラルキル、C₆~C₁₈アルキルアリール、(CH₂)_kOH、CH₂-CHOH-CH₂OH、(CH₂)_kO(CH₂)₁H、(CH₂)_k-CH(OH)-(CH₂)₁H、(CH₂-CH₂O)_kH、(CH₂-C[CH₃]HO)_kH、(CH₂-C[CH₃]HO)_k(CH₂-CH₂O)₁H、(CH₂-CH₂O)_k-アルキル、(CH₂-C[CH₃]HO)_k-アルキル、(CH₂-C[CH₃]HO)_k(CH₂-CH₂O)₁-アルキル、(CH₂-CH₂O)_k(CH₂-C[CH₃]HO)O-アルキル、(CH₂)_kNH₂、(CH₂)_kN[(CH₂)₁H]₂を表し、ここでk及び1は、同一かまたは異なりそして互い独立して、0~20の整数を意味し、そして

40

50

mは1～4を意味し、

及び触媒Aは、遷移金属、及び/または遷移金属化合物、及び/または遷移金属及び/もしくは遷移金属化合物と少なくとも一種の配位子から構成される触媒系であり、そして触媒Bは電磁放射線である、
方法によって解決される。

【0020】

好ましくは、上記方法は、ステップa)の後に得られたアルキル亜ホスホン酸、その塩またはエステル(I I)を、アルケンオキシドまたはアルコールM-OH及び/もしくはM'-OHでエステル化し、そしてそれぞれ生じたアルキル亜ホスホン酸エステル(I I)及び/またはエチレンジアルキルホスフィン酸エステル(I I I)を更なる反応ステップb)に付すようにして行われる。10

【0021】

好ましくは、ステップb)の後に得られたエチレンジアルキルホスフィン酸、その塩またはエステル(I I I)も、アルケンオキシドまたはアルコールM-OH及び/もしくはM'-OHでエステル化される。

【0022】

好ましくは、ステップb)の後に得られたエチレンジアルキルホスフィン酸、その塩またはエステル(I I I)は、次いでステップc)において、Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、Kの金属化合物及び/またはプロトン化された窒素塩基と反応させて、これらの金属及び/または窒素化合物の対応するエチレンジアルキルホスフィン酸塩(I I I)に転化する。20

【0023】

好ましくは、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴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、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、及び/またはフェニルを意味する。。

【0024】

好ましくは、Xは、H、Ca、Mg、Al、Zn、Ti、Mg、Ce、Fe、メチル、エチル-、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、フェニル、オキシエチレン、ポリ(オキシエチレン)、オキシプロピレン、ポリ(オキシプロピレン)、オキシブチレン、ポリ(オキシブチレン)及び/またはアリルエーテルを意味する。30

【0025】

好ましくは、遷移金属は、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金及び/またはルテニウムである。

【0026】

好ましくは、ガス状のオレフィンがオレフィンとして使用される。

【0027】

好ましくは、このガス状オレフィンは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、及び/または2-メチルプロピレンである。40

【0028】

好ましくは、反応ステップa)における温度は40～120、反応ステップb)における温度は30～100である。

【0029】

特に好ましくは、反応ステップa)における温度は60～100、反応ステップb)における温度は50～80である。

【0030】

好ましくは、反応ステップa)及び反応ステップb)における圧力はそれぞれ0～10barである。

【0031】

10

20

30

40

50

好ましくは、反応ステップa)及び反応ステップb)における圧力はそれぞれ1~5barであり、そして反応ステップa)及び反応ステップb)におけるガス流量はそれぞれ5~12L/hである。

【0032】

好ましくは、電磁放射線はUV放射線である。

【0033】

特に好ましくは、電磁放射線は、波長が400nmと10nmとの間のUV放射線である。

【0034】

好ましくは、アセチレン系化合物(V)はアセチレン、メチルアセチレン、1-ブチン、1-ヘキシン、2-ヘキシン、1-オクチン、4-オクチン、1-ブチン-4-オール、2-ブチン-1-オール、3-ブチン-1-オール、5-ヘキシン-1-オール、1-オクチン-3-オール、1-ペンチン、フェニルアセチレン、及び/またはトリメチルシリルアセチレンである。 10

【0035】

特に好ましくは、アセチレン系化合物(V)はアセチレンである。

【0036】

好ましくは、アルコールM-OHは、線状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和の単価アルコールであり、アルコールM'-OHは多価有機アルコールであり、炭素鎖長はそれぞれC₁~C₁₈である。 20

【0037】

更なる合成のための中間生成物としての、バインダーとしての、エポキシ樹脂、ポリウレタン及び不飽和ポリエステル樹脂の硬化の際の架橋剤もしくは促進剤としての、重合安定剤としての、植物保護剤としての、金属イオン封鎖剤としての、鉛油添加剤としての、腐食保護剤としての、洗濯洗剤及び洗浄剤用途における及び電子機器用途における；難燃剤としての、透明塗料及び膨張性発泡塗料用の難燃剤としての、木材及び他のセルロース含有材料用の難燃剤としての、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/または含浸によるポリエステルの並びにセルロース单布及び混布の防炎処理のための；電子機器用途のためのエポキシド樹脂、ポリウレタン及び不飽和ポリエステル樹脂の製造または硬化の際の難燃剤としての、請求項1~18の一つまたはそれ以上に従うエチレンジアルキルホスフィン酸、-エステル及び-塩の使用方法にも関する。 30

【0038】

本発明は、請求項1~18の一つまたはそれ以上に従い製造されたエチレンジアルキルホスフィン酸、-塩または-エステルを0.5~45重量%、熱可塑性または熱硬化性ポリマーまたはこれらの混合物を0.5~99.5重量%、添加剤を0~55重量%、及び充填材または強化材を0~55重量%含み、この際、上記成分の合計は100重量%である、難燃性熱可塑性または熱硬化性ポリマー成形材料、ポリマー成形体、-フィルム、-フィラメント及び-繊維にも関する。

【0039】

好ましくは、上記のエポキシド樹脂、ポリウレタン及び不飽和ポリエステル樹脂は、更に、硬化剤、UV安定剤、柔軟剤(Flexibilisator)及び/または他の添加物質を含むことができる。

【0040】

好ましくは、C₆~C₁₈アリール、C₆~C₁₈アラルキル及びC₆~C₁₈アルキルアリール基は、SO₃X₂、-C(O)CH₃、OH、CH₂OH、CH₃SO₃X₂、PO₃X₂、NH₂、NO₂、OCH₃、SH及び/またはOC(O)CH₃で置換されている。

【0041】

好ましくは、kは1~10であり、lは1~10である。 50

【0042】

好ましくは、触媒系Aは、遷移金属及び/または遷移金属化合物と少なくとも一種の配位子との反応によって形成される。

【0043】

好ましくは、UV放射線は、波長範囲が10nm~400nmの電磁放射線である。これは、例えば水銀灯によって生成できる。

【0044】

上記の全ての反応は段階的にも行うことができ：同様に、異なるプロセスステップにおいて、各々に生じる反応溶液を使用することもできる。

【0045】

好ましくは、 $R^{1\ 1} = R^1$ 、 $R^{1\ 2} = R^2$ 、 $R^{1\ 3} = R^3$ 、 $R^{1\ 4} = R^4$ である。10

【0046】

ステップc)によるエチレンジアルキルホスフィン酸(III)はエステルであり、そのため、好ましくは、遊離のエチレンジアルキルホスフィン酸またはその塩を得るために酸性もしくは塩基性加水分解を行うことができる。

【0047】

好ましくは、エチレンジアルキルホスフィン酸は、エチレンビス(オクチルホスフィン酸)、エチレンビス(エチルホスフィン酸)、エチレンビス(プロピルホスフィン酸)、エチレンビス(i-プロピルホスフィン酸)、エチレンビス(ブチルホスフィン酸)、エチレンビス(sec-プロピルホスフィン酸)、エチレンビス(i-ブチルホスフィン酸)、エチレンビス(ヘキシルホスフィン酸)、エチレンビス(2-フェニルエチルホスフィン酸)である。20

【0048】

好ましくは、エチレンジアルキルホスフィン酸エステルは、上記のエチレンジアルキルホスフィン酸のプロピオン酸-、メチル-、エチル-；i-プロピル-；ブチル-、フェニル-；オクチル-；2-ヒドロキシエチル-、2-ヒドロキシプロピル-、3-ヒドロキシプロピル-、4-ヒドロキシブチル-及び/または2,3-ジヒドロキシ-プロピルエステルである。

【0049】

好ましくは、エチレンジアルキルホスフィン酸塩は、上記のエチレンジアルキルホスフィン酸のアルミニウム(III)-、カルシウム(II)-、マグネシウム(II)-、セリウム(IV)-、チタン(IV)-及び/または亜鉛(II)塩である。30

【0050】

本発明による化合物は、特に次式の化合物である：

$Y - P(O)(OX) - [CH_2CH_2 - P(O)(OX)]_n Y$ 、式中、それぞれの場合において、

Yはエチルを、かつXはHを意味し；

Yはエチルを、かつXはNaを意味し；

Yはエチルを、かつXはブチルを意味し；

Yはエチルを、かつXはアルミニウムを意味し；40

Yはブチルを、かつXはHを意味し；

Yはブチルを、かつXはNaを意味し；

Yはブチルを、かつXはブチルを意味し；

Yはブチルを、かつXはアルミニウムを意味する。

【0051】

好ましくは、触媒A用の遷移金属は、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金及び/またはルテニウムである。これらの金属は、上記遷移金属化合物にも同様に使用される。

【0052】

好ましくは、遷移金属及び遷移金属化合物の源としては、それらの金属塩が使用される。適当な塩は、アニオンとしてフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物50

イオン、フッ素酸イオン、塩素酸イオン、臭素酸イオン、ヨウ素酸イオン、亜フッ素酸イオン、亜塩素酸イオン、亜臭素酸イオン、亜ヨウ素酸イオン、次亜フッ素酸イオン、次亜塩素酸イオン、次亜臭素酸イオン、次亜ヨウ素酸イオン、過フッ素酸イオン、過塩素酸イオン、過臭素酸イオン、過ヨウ素酸イオン、シアニドイオン、シアネートイオン、硝酸イオン、窒化物イオン、亜硝酸イオン、酸化物イオン、水酸化物イオン、ホウ酸イオン、硫酸イオン、亜硫酸イオン、硫化物イオン、過硫酸イオン、チオ硫酸イオン、スルファミン酸イオン、リン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、リン化物イオン、炭酸イオン及びスルホン酸イオン、例えばメタンスルホン酸イオン、クロロスルホン酸イオン、フルオロスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、ナフチルスルホン酸イオン、トルエンスルホン酸イオン、*t*-ブチルスルホン酸イオン、2-ヒドロキシプロパンスルホン酸イオン、及びスルホン化イオン交換樹脂を含む鉱酸の塩；及び／または有機塩、例えばアセチルアセトネット及び炭素原子数が20までのカルボン酸の塩、例えばギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸、酪酸塩、シウ酸塩、ステアリン酸塩及びクエン酸塩（炭素原子数が20までのハロゲン化カルボン酸の塩、例えばトリフルオロ酢酸塩、トリクロロ酢酸塩も含む）である。

10

【0053】

遷移金属とテトラフェニルボレートアニオン及びハロゲン化テトラフェニルボレートアニオンとの塩、例えばパーフルオロフェニルボレートが、遷移金属及び遷移金属化合物の更なる源である。

20

【0054】

適当な塩には、一つ以上の遷移金属イオンと、互いに独立して一つ以上のアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン及び有機ホスホニウムイオンと、互いに独立して上記のアニオンの一つ以上とからなる複塩及び錯塩も同様に含まれる。例えば、アンモニウムヘキサクロロパラデート及びアンモニウムテトラクロロパラデートが適当な複塩である。

【0055】

好ましくは、遷移金属源は、元素としての遷移金属及び／またはゼロ価状態の遷移金属化合物である。

【0056】

好ましくは、遷移金属は金属として使用されるか、または他の金属との合金として使用され、この場合、ホウ素、ジルコニウム、タンタル、タングステン、レニウム、コバルト、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金及び／または金が好ましい。この場合、使用される合金中の遷移金属含有率は好ましくは45～99.95重量%である。

30

【0057】

好ましくは、遷移金属は微分散状態（粒度 0.1 mm ~ 100 μm）で使用される。

【0058】

好ましくは、遷移金属は、金属酸化物、例えば酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化ニッケル、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化マグネシウム、Celite（登録商標）、珪藻土に担持させて、金属炭酸塩、例えば炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウムに担持させて、金属硫酸塩、例えば硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸ストロンチウムに担持させて、金属リン酸塩、例えばリン酸アルミニウム、リン酸バナジウムに担持させて、金属炭化物、例えば炭化ケイ素に担持させて、金属アルミニ酸塩、例えばアルミニ酸カルシウムに担持させて、金属ケイ酸塩、例えばケイ酸アルミニウム、チョーク、ゼオライト、ベントナイト、モンモリロナイト、ヘクトライトに担持させて、官能化シリケート、官能化シリカゲル、例えばSiliaBond（登録商標）、QuadrasilTMに担持させて、官能化ポリシリコン、例えばDeloxan（登録商標）に担持させて、窒化金属に担持させて、カーボン、活性体、ムライト、ボーキサイト、アンチモナイト、シーライト、ペロブスカイト、ヒドロタルサイト、ヘテロポリアニオンに担持させて、官能化及び非官能化セルロース、キトサン、ケラチン、ヘテロポリアニオンに担持させて、イオン交換体、例えばAmb

40

50

erliteTM、AmberjetTM、AmbersepTM、Dowex(登録商標)、Lewatit(登録商標)、ScavNet(登録商標)に担持させて、官能化ポリマー、例えばChellex(登録商標)、QuadrapureTM、Smopex(登録商標)、PolyOrgs(登録商標)に担持させて、ポリマー結合型ホスファン、ホスファンオキシド、ホスフィネート、ホスホネート、ホスフェート、アミン、アンモニウム塩、アミド、チオアミド、尿素類、チオ尿素類、トリアジン類、イミダゾール類、ピラゾール類、ピリジン類、ピリミジン類、ピラジン類、チオール類、チオエーテル類、チオールエステル類、アルコール類、アルコキシド類、エーテル類、エステル類、カルボン酸類、アセテート類、アセタール類、ヘプチド類、ヘテロアレーン類、ポリエチレンイミン／二酸化ケイ素、及び／またはデントリマー類に担持させて使用される。

10

【0059】

好ましくは、金属塩及び／または遷移金属の適當な源は、同様に錯体化合物でもある。金属塩及び／または遷移金属の錯体化合物は、金属塩または遷移金属と一つ以上の錯体形成剤とから構成される。適當な錯体形成剤は、例えばオレフィン、ジオレフィン、ニトリル、ジニトリル、一酸化炭素、ホスフィン類、ジホスフィン類、ホスフィット類、ジホスフィット類、ジベンジリデンアセトン、シクロペンタジエニル、インデニルまたはスチレンである。金属塩及び／または遷移金属の適當な錯体化合物は、上記のキャリア材料上に担持させてもよい。

10

【0060】

好ましくは、上記の担持させた遷移金属の含有率は、キャリア材料の総質量を基準にして0.01～20重量%、好ましくは0.1～10重量%、特に0.2～5重量%である。

20

【0061】

遷移金属及び遷移金属化合物の適當な源は、例えば、パラジウム、白金、ニッケル、ロジウムのそれら自体；アルミナに、シリカに、炭酸バリウムに、硫酸バリウムに、炭酸カルシウムに、炭酸ストロンチウムに、炭素に、活性炭に担持されたパラジウム、白金、ニッケルまたはロジウム；白金-パラジウム-金合金、アルミニウム-ニッケル合金、鉄-ニッケル合金、ランタノイド-ニッケル合金、ジルコニウム-ニッケル合金、白金-イリジウム合金、白金-ロジウム合金；ラネー(登録商標)ニッケル、ニッケル-亜鉛-鉄-酸化物；パラジウム(I I)-、ニッケル(I I)-、白金(I I)-、ロジウム、-塩化物、-臭化物、-ヨウ化物、-フッ化物、-水素化物、-酸化物、-過酸化物、-シアノ化物、-硫酸塩、-硝酸塩、-リン化物、-ホウ化物、-クロムオキシド、-コバルトオキシド、-カーボネートヒドロキシド、-シクロヘキサン酸塩、-水酸化物、-モリブデン酸塩、-オクタン酸塩、-シュウ酸塩、-過塩素酸塩、-フタロシアニン、-5,9,14,18,23,27,32,36-オクタブトキシ-2,3-ナフタロシアニン、-スルファミン酸塩、-過塩酸塩、-チオシアノ酸塩、-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ペンタンジオネート)、-プロピオン酸塩、-酢酸塩、-ステアリン酸塩、-2-エチルヘキサン酸塩、-アセチルアセトネート、-ヘキサフルオロアセチルアセトネート、-テトラフルオロホウ酸塩、-チオスルフェート、-トリフルオロ酢酸塩、-フタロシアニンテトラスルホン酸四ナトリウム塩、-メチル、-シクロペンタジエニル、-メチルシクロペンタジエニル、-エチルシクロペンタジエニル、-ペンタメチル-シクロペンタジエニル、-2,3,7,8,12,13,17,18-オクタエチル-21H,23H-ポルフィン、-ビス(5-[4-(ジメチルアミノ)フェニル]イミノ]-8(5H)-キノリノン)、-2,11,20,29-テトラ-tert-ブチル-2,3-ナフタロシアニン、-2,9,16,23-テトラフェノキシ-29H,31H-フタロシアニン、-5,10,15,20-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)-21H,23H-ポルフィン及びその1,4-ビス(ジフェニルホスフィン)ブタン-、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン-、2-(2'-ジ-tert-ブチルホスフィン)ビフェニル-、アセトニトリル-、ベンゾニトリル-、エチレンジアミン-、クロロホ

30

40

50

ルム - 、 1 , 2 - ビス (フェニルスルフィニル) エタン - 、 1 , 3 - ビス (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) イミダゾリデン) (3 - クロロ - ピリジル) - 、 2 ' - (ジメチルアミノ) - 2 - ビフェニルイル - 、 ジノルボルニルホスフィン - 、 2 - (ジメチルアミノ - メチル) フェロセン - 、 アリル - 、 ビス (ジフェニルホスフィノ) ブタン - 、 (N - スクシンイミジル) ビス - (トリフェニル - ホスフィン) - 、 ジメチルフェニルホスフィン - 、 メチルジフェニルホスフィン - 、 1 , 10 - フェナントロリン - 、 1 , 5 - シクロオクタジエン - 、 N , N , N ' , N ' - テトラメチルエチレンジアミン - 、 トリフェニル - ホスフィン - 、 トリ - o - トリルホスフィン - 、 トリシクロヘキシルホスフィン - 、 トリブチルホスフィン - 、 トリエチルホスフィン - 、 2 , 2 ' - ビス (ジフェニルホスフィノ) - 1 , 1 ' - ビナフチル - 、 1 , 3 - ビス (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) イミダゾール - 2 - イリデン - 、 1 , 3 - ビス (メチル) イミダゾール - 2 - イリデン - 、 1 , 1 ' - ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン - 、 1 , 2 - ビス (ジフェニルホスフィノ) エタン - 、 N - メチルイミダゾール - 、 2 , 2 ' - ビピリジン - 、 (ビシクロ [2 . 2 . 1] - ヘプタ - 2 , 5 - ジエン) - 、 ビス (ジ - tert - ブチル (4 - ジメチルアミノフェニル) ホスフィン) - 、 ビス (tert - ブチルイソシアニド) - 、 2 - メトキシエチルエーテル - 、 エチレングリコールジメチルエーテル - 、 1 , 2 - ジメトキシエタン - 、 ビス (1 , 3 - ジアミノ - 2 - プロパノール) - 、 ビス (N , N - ジエチルエチレンジアミン) - 、 1 , 2 - ジアミノシクロヘキサン - 、 ピリジン - 、 2 , 2 ' : 6 ' , 2 '' - テルピリジン - 、 ジエチルスルフィド - 、 エチレン - 、 アミン - 錯体 ; カリウム - 、 ナトリウム - 、 アンモニウムヘキサクロロパラジウム酸塩 (IV) 、 カリウム - 、 ナトリウム - 、 アンモニウム - テトラクロロパラジウム酸塩 (II) 、 プロモ (トリ - tert - ブチルホスフィン) パラジウム (I) ダイマー、 (2 - メチル - アリル) パラジウム (II) 塩化物ダイマー、 ビス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム (0) 、 トリス (ジ - ベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) 、 テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) 、 テトラキス - (トリシクロヘキシルホスフィン) パラジウム (0) 、 ビス [1 , 2 - ビス (ジフェニルホスフィン) エタン] - パラジウム (0) 、 ビス (3 , 5 , 3 ' , 5 ' - ジメトキシジベンジリデンアセトン) パラジウム (0) 、 ビス (トリ - tert - ブチルホスフィン) パラジウム (0) 、 メソ - テトラフェニルテトラベンゾポルフィンパラジウム、 テトラキス (メチル - ジフェニルホスフィン) パラジウム (0) 、 トリス (3 , 3 ' , 3 '') - ホフィニジン - トリス (ベンゼンスルホナト) パラジウム (0) 九ナトリウム塩、 1 , 3 - ビス (2 , 4 , 6 - トリメチルフェニル) - イミダゾール - 2 - イリデン (1 , 4 - ナフトキノン) パラジウム (0) 、 1 , 3 - ビス (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - イミダゾール - 2 - イリデン (1 , 4 - ナフトキノン) パラジウム (0) 、 及びそれのクロロホルム - 錯体 ; アリルニッケル (II) 塩化物ダイマー、 アンモニウムニッケル (II) スルフェート、 ビス (1 , 5 - シクロオクタジエン) ニッケル (0) 、 ビス (トリフェニルホスフィン) ジカルボニルニッケル (0) 、 テトラキス (トリフェニルホスフィン) ニッケル (0) 、 テトラキス (トリフェニルホスフィット) ニッケル (0) 、 カリウムヘキサフルオロニッケル酸塩 (IV) 、 カリウムテトラシアノ - ニッケル酸塩 (II) 、 カリウムニッケル (IV) パラ過ヨウ素酸塩、 ジリチウムテトラブロモニッケル酸塩 (II) 、 カリウムテトラ - シアノニッケル酸塩 (II) ; 白金 (IV) 塩化物、 - 酸化物、 - スルフィド、 カリウム - 、 ナトリウム - 、 アンモニウムヘキサクロロ白金酸塩 (IV) 、 カリウム - 、 アンモニウムテトラクロロ白金酸塩 (II) 、 カリウムテトラシアノ白金酸塩 (II) 、 トリメチル (メチルシクロペンタジエニル) 白金 (IV) 、 シス - ジアンミンテトラクロロ白金 (IV) 、 カリウムトリクロロ (エチレン) 白金酸塩 (II) 、 ナトリウムヘキサヒドロキシ白金酸塩 (IV) 、 テトラミン - 白金 (II) テトラクロロ白金酸塩 (II) 、 テトラブチルアンモニウムヘキサクロロ白金酸塩 (IV) 、 エチレンビス (トリフェニルホスフィン) 白金 (0) 、 白金 (0) - 1 , 3 - ジビニル - 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルジシロキサン、 白金 (0) - 2 , 4 , 6 , 8 - テトラメチル - 2 , 4 , 6 , 8 - テラビニルシクロテトラシロキサン、 テトラキス (トリフェニル - ホスフィン) 白金 (0) 、 白金オクタエチルポルフィリン、 クロ

10

20

30

40

50

口白金酸、カルボプラチン；クロロビス(エチレン)ロジウムダイマー、ヘキサロジウムヘキサデカルボニル、クロロ(1,5-シクロオクタジエン)ロジウムダイマー、クロロ(ノルボルマジエン)-ロジウムダイマー、クロロ(1,5-ヘキサジエン)ロジウムダイマーである。

【0062】

好ましくは、配位子は、式(VI)のホスフィン類である。

【0063】



式中、残基R⁸は、互いに独立して、水素、直鎖状、分岐状もしくは環状C₁~C₂₀アルキル、C₆~C₂₀アルキルアリール、C₂~C₂₀アルケニル、C₂~C₂₀アルキニル、C₁~C₂₀カルボキシレート、C₁~C₂₀アルコキシ、C₂~C₂₀アルケニルオキシ、C₂~C₂₀アルキニルオキシ、C₂~C₂₀アルコキシカルボニル、C₁~C₂₀アルキルチオ、C₁~C₂₀アルキルスルホニル、C₁~C₂₀アルキルスルフィニル、シリル及び/またはその誘導体、及び/または少なくとも一つのR⁹で置換されたフェニル-または少なくとも一つのR⁹で置換されたナフチルを表す。R⁹は、互いに独立して、水素、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、NH₂、ニトロ、ヒドロキシ、シアノ、ホルミル、直鎖状、分岐状もしくは環状C₁~C₂₀アルキル、C₁~C₂₀アルコキシ、HN(C₁~C₂₀アルキル)、N(C₁~C₂₀アルキル)₂、-CO₂-(C₁~C₂₀アルキル)、-CON(C₁~C₂₀アルキル)₂、-OCO(C₁~C₂₀アルキル)、NHC(O)(C₁~C₂₀アルキル)、C₁~C₂₀アシル、-SO₃M、-SO₂N(R¹⁰)M、-CO₂M、-PO₃M₂、-AsO₃M₂、-SiO₂M、-C(CF₃)₂OM(M=H、Li、NaまたはK)を表し、ここでR¹⁰は、水素、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、直鎖状、分岐状もしくは環状C₁~C₂₀アルキル、C₂~C₂₀アルケニル、C₂~C₂₀アルキニル、C₁~C₂₀カルボキシレート、C₁~C₂₀アルコキシ、C₂~C₂₀アルケニルオキシ、C₂~C₂₀アルキニルオキシ、C₂~C₂₀アルコキシカルボニル、C₁~C₂₀アルキルチオ、C₁~C₂₀アルキルスルホニル、C₁~C₂₀アルキルスルフィニル、シリル及び/またはその誘導体、アリール、C₆~C₂₀アリールアルキル、C₆~C₂₀アルキルアリール、フェニル及び/またはビフェニルを意味する。好ましくは、基R⁸は全て同じである。

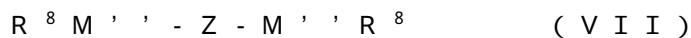
【0064】

適当なホスフィン類(VI)は、例えば、トリメチル-、トリエチル-、トリプロピル-、トリイソプロピル-、トリブチル-、トリイソブチル-、トリイソペンチル-、トリヘキシル-、トリシクロヘキシル-、トリオクチル-、トリデシル-、トリフェニル-、ジフェニルメチル-、フェニルジメチル-、トリ(o-トリル)-、トリ(p-トリル)-、エチルジフェニル-、ジシクロヘキシルフェニル-、2-ピリジルジフェニル-、ビス(6-メチル-2ピリジル)-フェニル-、トリ-(p-クロロフェニル)-、トリ-(p-メトキシフェニル)-、ジフェニル(2-スルホナトフェニル)ホスフィン；ジフェニル(3-スルホナトフェニル)ホスフィン、ビス(4,6-ジメチル-3-スルホナトフェニル)(2,4-ジメチルフェニル)ホスフィン、ビス(3-スルホナトフェニル)フェニルホスフィン類、トリス(4,6-ジメチル-3-スルホナトフェニル)ホスフィン類、トリス(2-スルホナトフェニル)ホスフィン類、トリス(3-スルホナトフェニル)ホスフィン類のカリウム-、ナトリウム-及びアンモニウム塩；2-ビス(ジフェニルホスフィノエチル)トリメチルアンモニウムヨウ化物、2'-ジシクロヘキシルホスフィノ-2,6-ジメトキシ-3-スルホナト-1,1'-ビフェニルナトリウム塩、トリメチルホスフィット及び/またはトリフェニルホスフィットである。

【0065】

特に好ましくは、配位子は、一般式(VII)の二座配位子である。

【0066】



上記式では、M'',は互いに独立してN、P、AsまたはSbを表す。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 7 】

好ましくは、両M'は同じであり、そして特に好ましくはM'はリン原子である。

〔 0 0 6 8 〕

各々の R^8 は、互いに独立して、式（V I）に記載の残基である。好ましくは、基 R^8 は全て同じである。

[0 0 6 9]

Z は、好ましくは二価の橋掛け基を表し、これは、少なくとも一つの橋状原子を含み、この際好ましくは、2 ~ 6 個の橋状原子が含まれる。

〔 0 0 7 0 〕

橋状原子は、C原子、N原子、O原子、Si原子及びS原子から選択することができる。好ましくは、Zは有機橋掛け基であり、これは少なくとも一つの炭素原子を含む。好ましくは、Zは有機橋掛け基であり、これは1~6個の橋状原子を含み、その中で少なくとも二つは炭素原子であり、これらは置換されていなくともまたは置換されていてもよい。

【 0 0 7 1 】

好みい基Zは、-CH₂-、-CH₂-CH₂-、-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-、-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-CH₂-、-CH₂-C(C₂H₅)₂-CH₂-、-CH₂-Si(CH₃)₂-CH₂-CH₂-、-CH₂-O-CH₂-、-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-、-CH₂-CH(C₂H₅)₂-CH₂-、-CH₂-CH(CnPr)-CH₂及び-CH₂-CH(CnBu)-CH₂-、置換されていないかもしくは置換された1,2-フェニル-、1,2-シクロヘキシリ-、1,1'-もしくは1,2-フェロセニル残基、2,2'-(1,1'-ビフェニル)残基、4,5-キサンテン残基及び/またはオキシジ-2,1-フェニレン残基である。

〔 0 0 7 2 〕

適当な二座ホスフィン配位子（VII）は、例えば、1,2-ビス（ジメチル-）、1,2-ビス（ジエチル-）、1,2-ビス（ジプロピル-）、1,2-ビス（ジイソプロピル-）、1,2-ビス（ジブチル-）、1,2-ビス（ジ-tert.-ブチル-）、1,2-ビス（ジシクロヘキシリ-）及び1,2-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン；1,3-ビス（ジ-シクロヘキシリ-）、1,3-ビス（ジイソプロピル-）、1,3-ビス（ジ-tert.-ブチル-）及び1,3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン；1,4-ビス-（ジイソプロピル-）及び1,4-ビス（ジフェニルホスフィノ）ブタン；1,5-ビス（ジ-シクロヘキシリルホスフィノ）ペンタン；1,2-ビス（ジ-tert.-ブチル-）、1,2-ビス（ジ-フェニル-）、1,2-ビス（ジ-シクロヘキシリ-）、1,2-ビス（ジシクロベンチル-）、1,3-ビス（ジ-tert.-ブチル-）、1,3-ビス（ジフェニル-）、1,3-ビス（ジ-シクロヘキシリ-）及び1,3-ビス（ジシクロベンチルホスフィノ）ベンゼン；9,9-ジメチル-4,5-ビス（ジフェニルホスフィノ）キサンテン、9,9-ジメチル-4,5-ビス（ジフェニルホスフィノ）-2,7-ジ-tert.-ブチルキサンテン、9,9-ジメチル-4,5-ビス（ジ-tert.-ブチルホスフィノ）キサンテン、1,1'-ビス（ジフェニル-ホスフィノ）-フェロセン、2,2'-ビス（ジフェニルホスフィノ）-1,1'-ビナフチル、2,2'-ビス（ジ-p-トリルホスフィノ）-1,1'-ビナフチル、（オキシジ-2,1-フェニレン）ビス（ジフェニルホスフィン）、2,5-(ジ-イソプロピルホスホラノ)ベンゼン、2,3-O-イソプロピロピリデン-2,3-ジヒドロキシ-1,4-ビス（ジフェニル-ホスフィノ）ブタン、2,2'-ビス（ジ-tert.-ブチルホスフィノ）-1,1'-ビフェニル、2,2'-ビス（ジシクロ-ヘキシリルホスフィノ）-1,1'-ビフェニル、2-(ジ-tert.-ブチルホスフィノ)-2'-(N,N-ジメチルアミノ)ビフェニル、2-(ジシクロヘキシリルホスフィノ)-2'-(N,N-ジメチルアミノ)ビフェニル、2-(ジフェニルホスフィノ)-2'-(N,N-ジメチルアミノ)ビフェニル、2-(ジフェニルホスフィノ)エチルアミン、2-[2-(ジフェニルホスフィノ)エチル]ピリジン；1,2-ビス（ジ-4-スルホナトフェニルホスフィノ）

- ベンゼン、(2,2'-ビス[[ビス(3-スルホナトフェニル)ホスフィノ]メチル]-4,4',7,7'-テトラスルホナト-1,1'-ビナフチル、(2,2'-ビス[[ビス(3-スルホナトフェニル)ホスフィノ]メチル]-5,5'-テトラスルホナト-1,1'-ビフェニル、(2,2'-ビス[[ビス(3-スルホナトフェニル)ホスフィノ]メチル]-1,1'-ビナフチル、(2,2'-ビス[[ビス(3-スルホナトフェニル)ホスフィノ]メチル]-1,1'-ビフェニル、9,9-ジメチル-4,5-ビス(ジフェニルホスフィノ)-2,7-スルホナトキサンテン、9,9-ジメチル-4,5-ビス(ジ-tert.-ブチルホスフィノ)-2,7-スルホナトキサンテン、1,2-ビス(ジ-4-スルホナトフェニルホスフィノ)-ベンゼン、メソ-テトラキス(4-スルホナトフェニル)ポルフィン、メソ-テトラキス(2,6-ジクロロ-3-スルホナトフェニル)ポルフィン、メソ-テトラキス(3-スルホナトメシチル)ポルフィン、テトラキス(4-カルボキシ-フェニル)ポルフィン及び5,11,17,23-スルホナト-25,26,27,28-テトラヒドロキシカリックス[4]アレンのカリウム-、ナトリウム-及びアンモニウム塩である。

【0073】

加えて、式(VI)及び(VII)の配位子は、前記R⁸及び/または橋掛け基によって、適当なポリマーまたは無機物質に結合することができる。

【0074】

触媒系は、1:0.01~1:100、好ましくは1:0.05~1:10、特に1:1~1:4の遷移金属:配位子のモル比を有する。

【0075】

好ましくは、プロセスステップa)、b)及びc)における反応は、選択的に、更なるガス状構成成分、例えば窒素、酸素、アルゴン、二酸化炭素を含む雰囲気中で行われ；温度は-20~340、特に20~180であり、全圧は1~100barである。

【0076】

プロセスステップa)、b)及びc)の後の生成物及び/または遷移金属及び/または遷移金属化合物及び/または触媒系及び/または配位子及び/または反応体の単離は、選択的に、蒸留もしくは精留によって、結晶化もしくは沈殿によって、濾過もしくは遠心分離によって、吸着もしくはクロマトグラフィによって、または他の既知の方法によって行われる。

【0077】

本発明では、溶剤、助剤、場合によっては及び他の揮発性構成成分は、例えば蒸留、濾過及び/または抽出によって分離される。

【0078】

好ましくは、プロセスステップa)、b)及びc)における反応は、選択的に、吸收塔、噴霧塔、気泡塔、攪拌タンク、流動床反応器、流管、ループ反応器及び/または混練機中で行われる。

【0079】

適当な混合装置は、例えば、錨型反応器、羽型攪拌機、MIG型攪拌機、プロペラ型攪拌機、インペラ-型攪拌機、タービン型攪拌機、クロスピーター、ディスパーサーディスク、中空(ガス)攪拌機、ローターステータミキサー、静的混合機、ベンチュリノズル及び/またはマンモスポンプである。

【0080】

この際好ましくは、反応溶液/反応混合物は、1~1,000,000、好ましくは100~100,000の回転レイノルズ数に相当する混合強度を受ける。

【0081】

好ましくは、各々の反応パートナー等の強力な混合は、0.080~10kW/m³、好ましくは0.30~1.65kW/m³のエネルギー入力の下に行われる。

【0082】

好ましくは、触媒Aは、反応の間に均一系及び/または不均一系として働く。

10

20

30

40

40

50

【0083】

好ましくは、触媒Aは、反応の前に及び／または反応の開始時に及び／または反応中にインサイチュー(in-situ)で生成される。

【0084】

好ましくは、その時に不均一系として作動する触媒は、反応中は懸濁物としてまたは固形相に結合した状態で働く。

【0085】

本発明による反応は、液相で、気相でまたは超臨界相で行うことができる。この際、触媒Aは液体では好ましくは均一系としてまたは懸濁物として使用され、他方、気相または超臨界方式では、固定床配置が有利である。

10

【0086】

適当な溶剤は水、アルコール、例えばメタノール、エタノール、i-プロパノール、n-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、t-ブタノール、n-アミルアルコール、i-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-オクタノール、i-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、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、例えばシクロペンタン、シクロヘキサン及びメチルシクロヘキサンなど；エーテル類、例えばアニソール(メチルフェニルエーテル)、t-ブ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；グリコールエーテル類、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(DME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；ケトン類、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-ブチルケトンなど；エステル類、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；カルボン酸類、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸など；の個々の物質または相互の組みあわせも好ましい。

20

【0087】

使用するオレフィン及びホスフィン酸源も適当な溶剤である。これは、高い空時収量の形の利点を供する。

30

【0088】

好ましくは、反応は、オレフィン及び／または溶剤の自己蒸気圧下に行われる。

40

【0089】

好ましくは、オレフィン(IV)のR¹、R²、R³、R⁴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、イソブチル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル及び／またはフェニルを意味する。

【0090】

好ましくは、官能化オレフィン、例えばアリルイソチオシアネート、アリルメタクリート、2-アリルフェノール、N-アリルチオ尿素、2-(アリルチオ)-2-チアゾリン、アリルトリメチルシラン、アリルアセテート、アリルアセトアセテート、アリルアルコール、アリルアミン、アリルベンゼン、アリルシアニド、アリル-(シアニアセテート)、アリルアニソール、トランス-2-ペンテナール、シス-2-ペンテンニトリル、1

50

- ペンテン - 3 - オール、4 - ペンテン - 1 - オール、4 - ペンテン - 2 - オール、トランス - 2 - ヘキサナー、トランス - 2 - ヘキセン - 1 - オール、シス - 3 - ヘキセン - 1 - オール、5 - ヘキセン - 1 - オール、スチレン、- メチルスチレン、4 - メチルスチレン、ビニルアセテート、9 - ビニルアントラセン、2 - ビニルピリジン、4 - ビニルピリジン及び / または 1 - ビニル - 2 - ピロリドンも使用される。

【0091】

好ましくは、反応は、0.01 ~ 100 bar のオレフィン圧下に、特に好ましくは 0.1 ~ 10 bar のオレフィン圧下に行われる。

【0092】

好ましくは、反応は、1 : 10, 000 ~ 1 : 0.001 のホスフィン酸 - オレフィンモル比で、特に好ましくは 1 : 30 ~ 1 : 0.01 のモル比で行われる。 10

【0093】

好ましくは、反応は、1 : 1 ~ 1 : 0.00000001 のホスフィン酸 - 触媒モル比で、特に好ましくは 1 : 0.01 ~ 1 : 0.000001 のモル比で行われる。

【0094】

好ましくは、反応は、1 : 10, 000 ~ 1 : 0 のホスフィン酸 - 溶剤モル比で、特に好ましくは 1 : 50 ~ 1 : 1 のモル比で行われる。

【0095】

式 (II) の化合物を製造するための本発明による方法は、ホスフィン酸源を触媒の存在下にオレフィンと反応させ、そして生成物 (II) (アルキル亜ホスホン酸または - 塩、- エステル) から、触媒、遷移金属、遷移金属化合物、配位子、錯体形成剤、塩及び副生成物を除去することを特徴とする。 20

【0096】

本発明では、触媒、触媒系、遷移金属及び / または遷移金属化合物は、助剤 1 の添加、及び触媒、触媒系、遷移金属及び / または遷移金属化合物の抽出及び / または濾過による除去によって分離する。

【0097】

本発明では、配位子及び / または錯体形成剤は、助剤 2 を用いた抽出及び / または助剤 2 を用いた蒸留によって分離する。

【0098】

助剤 1 は、好ましくは水及び / または金属捕獲剤 (メタルスカベンジャー) のファミリーのうちの少なくとも一種である。好ましい金属捕獲剤は、金属酸化物、例えば酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化ニッケル、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化マグネシウム、Celite (登録商標)、珪藻土；金属炭酸塩、例えば炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム；金属硫酸塩、例えば硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸ストロンチウム；金属リン酸塩、例えばリン酸アルミニウム、リン酸バナジウム；炭化金属、例えば炭化ケイ素；金属アルミニ酸塩、例えばアルミニ酸カルシウム；金属ケイ酸塩、例えばケイ酸アルミニウム、チョーク、ゼオライト、ペントナイト、モンモリロナイト、ヘクトライト；官能化ケイ酸塩、官能化シリカゲル、例えば Silia Bond (登録商標)、QuadrasilTM、官能化ポリシロキサン、例えば Deloxan (登録商標)；窒化金属、炭素、活性炭、ムライト、ボーキサイト、アンチモナイト、シーライト、ペロブスカイト、ハイドロタルサイト、官能化及び非官能化セルロース、キトサン、ケラチン、ヘテロポリアニオン、イオン交換体、例えば AmberliteTM、AmberjetTM、AmbersepTM、Dowex (登録商標)、Lewatit (登録商標)、ScavNet (登録商標)；官能化ポリマー、例えば Chellex (登録商標)、QuadrapuratTM、Smpex (登録商標)、PolyOrgs (登録商標)；ポリマー結合型ホスファン、ホスファンオキシド、ホスフィネート、ホスホネート、ホスフェート、アミン、アンモニウム塩、アミド、チオアミド類、尿素類、チオ尿素類、トリアジン類、イミダゾール類、ピラゾール類、ピリジン類、ピリミジン類、ピラジン類、チオール類、チオールエーテル類、 40

チオールエステル類、アルコール類、アルコキシド類、エーテル類、エステル類、カルボン酸類、アセテート類、アセタール類、ペプチド類、ヘテロアレーン類、ポリエチレンイミン／二酸化ケイ素、及び／またはデンドリマーである。

【0099】

好ましくは、助剤1は、助剤1に対して0.1～40重量%の金属負荷量に相当する量で使用される。

【0100】

好ましくは、助剤1は20～90の温度で使用される。好ましくは、助剤1の滞留時間は0.5～360分間である。

【0101】

助剤2は、好ましくは、プロセスステップa)に好ましく使用されるような上記の本発明による溶剤である。

【0102】

エチレンジアルキルホスフィン酸(III)またはアルキル亜ホスホン酸誘導体(II)並びにホスフィン酸源(I)から対応するエステルへのエステル化は、例えば、高沸点アルコールとの反応によって、生成した水を共沸蒸留によって除去しながら、またはエポキシド(アルキレンオキシド)との反応によって達成することができる。

【0103】

この際、好ましくは、ステップa)の後に、アルキル亜ホスホン酸(II)は、一般式M-OH及び／またはM'-OHのアルコールで、または以下に記載するようにアルキレンオキシドとの反応によって、直接エステル化される。

【0104】

好ましいアルコールM-OHは、C₁～C₁₈の炭素鎖長を有する第一級、第二級または第三級アルコールである。特に好ましいものは、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブタノール、アミルアルコール及び／またはヘキサノールである。

【0105】

好ましいアルコールM'-OHは、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、グリセリン、トリスヒドロキシメチルエタン、トリスヒドロキシメチルプロパン、ペンタエリトリトール、ソルビトール、マンニトール、-ナフトール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール及び／またはEO-POブロックコポリマーである。

【0106】

アルコールM-OH及びM'-OHとしては、C₁～C₁₈の炭素鎖長を有する一価もしくは多価の不飽和アルコール、例えばn-ブテン-2-オール-1、1,4-ブテンジオール及びアリルアルコールも適している。

【0107】

アルコールM-OH及びM'-OHとしては、一価アルコールと、アルキレンオキシドの一つ以上の分子、好ましくはエチレンオキシド及び／または1,2-プロピレンオキシドとの反応生成物も適している。好ましいものは、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-n-ブトキシエタノール、2-(2'-エチルヘキシリオキシ)エタノール、2-n-デコキシ-エタノール、メチルジグリコール、エチルジグリコール、イソプロピルジグリコール、脂肪アルコールポリグリコールエーテル及びアリールポリオグリコールエーテルである。

【0108】

アルコールM-OH及びM'-OHとしては、多価アルコールと、アルキレンオキシドの一つ以上の分子、特にジグリコール及びトリグリコールとの反応生成物、並びにグリセリン、トリスヒドロキシメチルプロパンまたはペンタエリトリトールへのエチレンオキシ

10

20

30

40

50

ドまたはプロピレンオキシドの1～6個の分子の付加物も好ましい。

【0109】

アルコールM-OH及びM'-OHとしては、水とアルキレンオキシドの一つ以上の分子との反応生成物も使用できる。好ましいものは、100～1,000g/mol、特に好ましくは150～350g/molの平均モル質量を有する様々な分子量のポリエチレングリコール及びポリ-1,2-プロピレングリコールである。

【0110】

アルコールM-OH及びM'-OHとしては、エチレンオキシドと、ポリ-1,2-プロピレングリコールまたは脂肪アルコールプロピレングリコールとの反応生成物；並びに1,2-プロピレンオキシドとポリエチレングリコールまたは脂肪アルコールエトキシレートとの反応生成物も好ましい。好ましいものは、100～1,000g/mol、特に好ましくは150～450g/molの平均分子量を有するこのような反応生成物である。

【0111】

アルコールM-OH及びM'-OHとしては、アルキレンオキシドと、アンモニア、第一級もしくは第二級アミン、硫化水素、メルカプタン類、リンの酸素酸及びC₂～C₆ジカルボン酸との反応生成物も使用可能である。エチレンオキシドと窒素化合物との適当な反応生成物は、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、n-ブチルジエタノールアミン、n-デシルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、n-ブチルメチルエタノールアミン、ジ-n-ブチルエタノールアミン、n-デシルメチルメタノールアミン、テトラヒドロキシエチルエチレンジアミン、またはペントヒドロキシエチルジエチレントリアミンである。

【0112】

好ましいアルキレンオキシドは、エチレンオキシド、1,2-プロピレンオキシド、1,2-エポキシブタン、1,2-エポキシエチルベンゼン、(2,3-エポキシプロピル)ベンゼン、2,3-エポキシ-1-プロパノール及び3,4-エポキシ-1-ブテンである。

【0113】

適当な溶剤は、プロセスステップa)に挙げた溶剤、並びに使用されるアルコール及びアルキレンオキシドである。これは、より高い空時収量の形の利点を供する。

【0114】

好ましくは、反応は、使用したアルコール及び/またはアルキレンオキシド及び/または溶剤の自己蒸気圧下に行われる。

【0115】

好ましくは、反応は、使用したアルコール及び/またはアルキレンオキシドの0.01～100barの圧力下に、特に好ましくはアルコールの0.1～10barの圧力下に行われる。

【0116】

好ましくは、反応は、-20～340の温度で、特に好ましくは20～180の温度で行われる。

【0117】

好ましくは、反応は1～100barの全圧下に行われる。

【0118】

好ましくは、反応は、アルコール-もしくはアルキレンオキシド成分とホスフィン酸源(I)もしくはアルキル亜ホスホン酸(II)もしくはエチレンジアルキルホスフィン酸(III)のモル比を10,000:1～0.001:1、特に好ましくは1,000:1～0.01:1として行われる。

【0119】

好ましくは、反応は、ホスフィン酸源(I)もしくはアルキル亜ホスホン酸(II)もしくはエチレンジアルキルホスフィン酸(III)と溶剤とのモル比を1:10,000～1:0、特に好ましくはホスフィン酸と溶剤とのモル比を1:50～1:1として行わ

10

20

30

40

50

れる。

【0120】

適当な溶剤は、ステップa)に挙げた溶剤である。

【0121】

好ましくは、アルキル亜ホスホン酸(II)とアセチレン系化合物(V)との反応は、0~250の温度、特に好ましくは20~150の温度、特に40~100の温度で行われる。

【0122】

好ましくは、アセチレン系化合物(V)との反応の際の雰囲気は、50~99.9重量%、特に70~95%が溶剤及びアセチレン系化合物(V)の構成分からなる。

【0123】

好ましくは、アセチレン系化合物(V)の添加の間の反応は1~20barの圧力下に行われる。

【0124】

本発明の対象は、特に、アルキル亜ホスホン酸(II)をUV放射線の存在下にアセチレン系化合物(V)と反応させ、そして前者を循環濾過によって反応混合物から連続的に除去し、そして消費されたアルキル亜ホスホン酸(II)を新しい物に同様に連続的に置き換える方法も含む。

【0125】

該方法の更に別の実施形態の一つでは、プロセスステップa)及び/b)の後に得られた生成物混合物を仕上げ処理する。

【0126】

該方法の更に別の実施形態の一つでは、プロセスステップa)の後に得られた生成物混合物を仕上げ処理し、そしてその後に、プロセスステップb)で得られたエチレンジアルキルホスフィン酸及び/b)またはそのエステル及びアルカリ塩をプロセスステップc)で反応させる。

【0127】

上記エチレンジアルキルホスフィン酸またはその塩(III)は、その後に更に別の金属塩に反応させることができる。

【0128】

好ましくは、プロセスステップc)の使用された金属化合物は、金属Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、Kの化合物、特にMg、Ca、Al、Ti、Zn、Sn、Ce、Feの化合物である。

【0129】

プロセスステップc)のための適当な溶剤は、先にプロセスステップa)において使用されるような溶剤である。

【0130】

好ましくは、プロセスステップc)における反応は水性媒体中で行われる。

【0131】

好ましくは、プロセスステップc)では、プロセスステップb)の後に得られたエチレンジアルキルホスフィン酸、そのエステル及び/b)またはアルカリ塩(III)を、Mg、Ca、Al、Zn、Ti、Sn、Zr、CeまたはFeの金属化合物と反応させて、これらの金属のエチレンジアルキルホスフィン酸塩(III)に転化する。

【0132】

この際、この反応は、エチレンジアルキルホスフィン酸/-エステル/-塩(III)と金属とのモル比を8:1~1:8(安定した四価の酸化状態を持つ四価の金属イオンまたは金属の場合)、6:1~1:6(安定した三価の酸化状態を持つ三価の金属イオンまたは金属の場合)、4:1~1:4(安定した二価の酸化状態を持つ二価の金属イオンまたは金属の場合)、及び3:1~1:6(安定した一価の酸化状態を持つ一価の金属イオンまたは金属の場合)として行われる。

10

20

30

40

50

【0133】

好ましくは、プロセスステップb)で得られたエチレンジアルキルホスフィン酸エステル/-塩(III)を対応するエチレンジアルキルホスフィン酸に転化し、そしてプロセスステップc)において、これを、Mg、Ca、Al、Zn、Ti、Sn、Zr、CeまたはFeの金属化合物と反応させてこれらの金属のエチレンジアルキルホスフィン酸塩(II)に転化する。

【0134】

好ましくは、プロセスステップb)で得られたエチレンジアルキルホスフィン酸/-エステル(III)をエチレンジアルキルホスフィン酸-アルキル塩に転換し、そしてプロセスステップc)において、これを、Mg、Ca、Al、Zn、Ti、Sn、Zr、CeまたはFeの金属化合物と反応させてこれらの金属のエチレンジアルキルホスフィン酸塩(II)に転化する。10

【0135】

好ましくは、プロセスステップc)のためのMg、Ca、Al、Zn、Ti、Sn、Zr、CeまたはFeの金属化合物は、金属、金属酸化物、-水酸化物、-酸化物水酸化物-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、-酸塩化物、-ショウ化物、-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。20

【0136】

好ましくは、金属化合物は、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、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、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、及び/または硫酸亜鉛である。

【0137】

また、金属アルミニウム、アルミニウムフッ化物、-ヒドロキシ塩化物、-臭化物、-ヨウ化物、-硫化物、-セレン化物；-リン化物、-次亜リン酸塩、-アンチモン化物、-硝化物、-炭化物、-ヘキサフルオロケイ酸塩；-水素化物、-カルシウム水素化物、-ホウ水素化物；-塩素酸塩；ナトリウム-アルミニウム硫酸塩、アルミニウム-カリウム硫酸酸、アルミニウムアンモニウム硫酸塩、-硝酸塩、-メタリン酸塩、-リン酸塩、-ケイ酸塩、-マグネシウムケイ酸塩、-炭酸塩、-ハイドロタルサイト、-ナトリウム炭酸塩、-ホウ酸塩；-チオシアン酸塩；-酸化物、-酸化物水酸化物、それらの対応する水和物、及び/または(好ましくは9~40重量%のアルミニウム含有率を有する)ポリアルミニウムヒドロキシ化合物も適している。30

【0138】

モノ-、ジ-、オリゴ-、ポリカルボン酸のアルミニウム塩、例えば二酢酸アルミニウム、アセト酒石酸アルミニウム、ギ酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、ショウ酸アルミニウム、酒石酸アルミニウム、オレイン酸アルミニウム、パルミチン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、トリフルオロメタンスルホン酸アルミニウム、安息香酸アルミニウム、サリチル酸アルミニウム、アルミニウム-8-オキシキノレートも適している。40

【0139】

同様に、元素状亜鉛、金属亜鉛、並びに亜鉛塩、例えば亜鉛ハロゲン化物(フッ化亜鉛、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛)も適している。

【0140】

また、ホウ酸亜鉛、炭酸亜鉛、炭酸水酸化物亜鉛、ケイ酸亜鉛、ヘキサフルオロケイ酸亜鉛、スズ酸亜鉛、スズ酸水酸化物亜鉛、マグネシウム-アルミニウム-水酸化物炭酸亜鉛；硝酸亜鉛、亜硝酸亜鉛、リン酸亜鉛、ピロリン酸亜鉛；硫酸亜鉛、リン化亜鉛、セレン化亜鉛、テルル化亜鉛、及び第七主族のオキソ酸の亜鉛塩(ハイポハロゲナイト、ハロゲナイト、ハロゲナート、例えばヨウ素酸亜鉛、パーハロゲナート、例えば過塩素酸亜鉛50

) ; プソイドハロゲニドの亜鉛塩(チオシアン酸亜鉛、シアン酸亜鉛、シアン化亜鉛) ; 酸化亜鉛、過酸化亜鉛、水酸化亜鉛または混合亜鉛酸化物水酸化物も適している。

【0141】

好みいものは、遷移金属のオキソ酸の亜鉛塩である(例えばクロム酸亜鉛(VI)水酸化物、亜クロム酸亜鉛(VI)、過マンガン酸亜鉛(VI)、モリブデン酸亜鉛(VI))である。

【0142】

また、モノ-、ジ-、オリゴ-、ポリカルボン酸の亜鉛塩、例えばギ酸亜鉛、酢酸亜鉛、トリフルオロ酢酸亜鉛、プロピオン酸亜鉛、酪酸亜鉛、吉草酸亜鉛、カブリル酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、シュウ酸亜鉛、酒石酸亜鉛、クエン酸亜鉛、安息香酸亜鉛、サリチル酸亜鉛、乳酸亜鉛、アクリル酸亜鉛、マレイン酸亜鉛、コハク酸亜鉛、アミノ酸(グリシン)の塩、酸性ヒドロキシ官能基の塩(亜鉛フェノラートなど)、p-フェノールスルホン酸亜鉛、亜鉛アセチルアセトネート、スズ酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛も適している。

10

【0143】

チタン化合物では、金属チタン、並びにチタン(IIII)及び/または(IV)塩化物、-硝酸塩、-硫酸塩、-ギ酸塩、-酢酸塩、-臭化物、-フッ化物、-酸塩化物、-酸硫酸塩、-酸化物、-n-プロポキシド、-n-ブトキシド、-イソプロポキシド、-エトキシド、-2-エチルヘキシリオキシドが好みい。

20

【0144】

また、金属スズ、並びにスズ塩(スズ(II)及び/または(IV)塩化物)、酸化スズ、及びスズアルコキシド、例えばスズ(IV)t e r t -ブトキシドも適している。

【0145】

またフッ化セリウム(IIII)、塩化セリウム(IIII)、硝酸セリウム(IIII)も適している。

【0146】

ジルコニウム化合物では、金属ジルコニウム、並びにジルコニウム塩、例えば塩化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、酢酸ジルコニル、塩化ジルコニルが適している。更に、酸化ジルコン並びにジルコン(IV)-t e r t -ブトキシドも好みい。

30

【0147】

プロセスステップc)における反応は、エチレンジアルキルホスフィン酸塩の固形物含有率を0.1~70重量%、好みくは5~40重量%として行われる。

【0148】

プロセスステップc)における反応は、20~250、好みくは80~120の温度で行われる。

【0149】

プロセスステップc)における反応は、0.01~1,000bar、好みくは0.1~100barの圧力で行われる。

【0150】

好みくは、プロセスステップc)における反応は、 $1 \times 10^{-7} \sim 1,000\text{h}$ の反応時間で行われる。

40

【0151】

好みくは、プロセスステップc)の後に濾過及び/または遠心分離によって反応混合物から分離されたエチレンジアルキルホスフィン酸塩(IIII)は乾燥される。

【0152】

好みくは、プロセスステップb)の後に得られた生成物混合物は、更に精製することなく、金属化合物と反応させる。

【0153】

好みい溶剤は、プロセスステップa)に挙げた溶剤である。

【0154】

50

好ましくは、プロセスステップ b) 及び / または c) における反応は、ステップ a) で所与の溶剤系中で行われる。

【 0 1 5 5 】

好ましくは、プロセスステップ c) における反応は、変質した所与の溶剤系中で行われる。このためには、酸性成分、可溶化剤、発泡防止剤などが加えられる。

【 0 1 5 6 】

該方法の更に別の実施形態の一つでは、プロセスステップ a) 、 b) 及び / または c) の後に得られた生成物混合物を仕上げ処理する。

【 0 1 5 7 】

本方法の更に別の実施形態の一つでは、プロセスステップ b) の後に得られた生成物混合物を仕上げ処理し、その後、プロセスステップ b) の後に得られたエチレンジアルキルホスフィン酸及び / またはその塩またはエステル(I I I)をプロセスステップ c) において金属化合物と反応させる。

【 0 1 5 8 】

好ましくは、生成物混合物は、プロセスステップ b) の後に、エチレンジアルキルホスフィン酸及び / またはその塩またはエステル(I I I)を溶剤系の除去によって、例えば蒸発濃縮することによって単離して仕上げ処理される。

【 0 1 5 9 】

好ましくは、金属Mg、Ca、Al、Zn、Ti、Sn、Zr、CeまたはFeのエチレンジアルキルホスフィン酸塩(I I I)は、選択的に、0.01~10重量%、好ましくは0.1~1重量%の残留湿分、0.1~2,000μm、好ましくは10~500μmの平均粒度、80~800g/l、好ましくは200~700g/lの嵩密度、0.5~1.0、好ましくは1~5のフレングル(P f r e n g l e)流動性を有する。

【 0 1 6 0 】

特に好ましくは、該成形体、フィルム、フィラメント及び纖維は、請求項1~18の一つまたはそれ以上に従い製造されたエチレンジアルキルホスフィン酸 / - エステル / - 塩を5~30重量%、ポリマーまたはそれらの混合物を40~85重量%、添加剤を5~40重量%、及びフィラーを5~40重量%含み、これらの成分の合計は常に100重量%である。

【 0 1 6 1 】

好ましくは、添加剤は、酸化防止剤、帯電防止剤、発泡剤、更に別の難燃剤、熱安定化剤、耐衝撃性改良剤、プロセス助剤、滑剤、光保護剤、滴下防止剤、相溶化剤、強化材、フィラー、核形成剤、核化剤、レーザー標識のための添加剤、加水分解安定剤、鎖延長剤、カラー顔料、軟化剤及び / または可塑剤である。

【 0 1 6 2 】

該エチレンジアルキルホスフィン酸、 - エステル及び - 塩(I I I)を50~99重量%、及び更に別の添加剤、特に好ましくはジオールを0.1~50重量%含む難燃剤が好ましい。

【 0 1 6 3 】

アルミニウム三水和物、酸化アンチモン、臭素化芳香族もしくは環状脂肪族炭化水素、フェノール類、エーテル、クロロパラフィン、ヘキサクロロシクロペニタジエン付加物、赤リン、メラミン誘導体、シアヌル酸メラミン、ポリリン酸アンモニウム及び水酸化マグネシウムも好ましい添加剤である。更に別の難燃剤、特にジアルキルホスフィン酸の塩も好ましい添加剤である。

【 0 1 6 4 】

特に本発明は、難燃剤としての、または熱可塑性ポリマー、例えばポリエステル、ポリスチレンもしくはポリアミド用の及び熱硬化性ポリマー、例えば不飽和ポリエステル樹脂、エポキシド樹脂、ポリウレタンもしくはアクリレート用の難燃剤の製造のための中間段階としての、本発明によるエチレンジアルキルホスフィン酸、 - エステル及び - 塩(I I I)の使用である。

10

20

30

40

50

【0165】

適当なポリエステルは、ジカルボン酸及びそのエステルとジオールから、及び／またはヒドロキシカルボン酸または対応するラクトン類から誘導される。特に好ましくは、テレフタル酸と、エチレングリコール、プロパン-1，3-ジオール及びブタン-1，3-ジオールが使用される。

【0166】

適当なポリエステルは、中でも、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(Celanex(登録商標)2500、Celanex(登録商標)2002、Celanese社；Ultradur(登録商標)、BASF社)、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持つ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；更にポリカーボネートもしくはMBSで変性されたポリエステルである。

10

【0167】

永続性の防火性を持つ合成線状ポリエステルは、ジカルボン酸成分、本発明によるエチレンジアルキルホスフィン酸及び-エステルのジオール成分から構成されるか、あるいはリン含有鎖員としての本発明の方法に従い製造されるエチレンジアルキルホスフィン酸及び-エステルから構成される。リン含有鎖員は、ポリエステルのジカルボン酸成分の2～20重量%を占める。好ましくは、結果としてポリエステル中に生じるリン含有率は、0.1～5重量%、特に好ましくは0.5～3重量%である。

20

【0168】

その後のステップは、本発明に従い製造された化合物を用いてまたはこの化合物を添加して行うことができる。

【0169】

好ましくは、遊離のジカルボン酸及びジオールから出発した成形材料の製造のためには、先ず直接エステル化し、次いで重縮合する。

【0170】

好ましくは、ジカルボン酸エステル、特にジメチルエステルから出発して、先ずエステル交換し、次いでこれに通例の触媒を使用して重縮合する。

30

【0171】

好ましくは、ポリエステル製造では、慣用の触媒の他に、通常の添加剤(架橋剤、艶消し剤及び安定化剤、核化剤、着色剤及びフィラーなど)も加えることができる。

【0172】

好ましくは、ポリエステル製造におけるエステル化及び／またはエステル交換は、100～300の温度で、特に好ましくは150～250で行われる。

40

【0173】

好ましくは、ポリエステル製造における重縮合は、0.1～1.5mbarの圧力及び150～450、特に好ましくは200～300の温度で行われる。

【0174】

本発明に従い製造される難燃性ポリエステル成形材料は、好ましくはポリエステル成形体中に使用される。

40

【0175】

好ましいポリエステル成形体は、ジカルボン酸成分として主としてテレフタル酸及びジオール成分として主にエチレングリコールを含むフィラメント、繊維、フィルム及び成形体である。

【0176】

難燃性ポリエステルから製造されたフィラメント及び繊維中に結果として生じるリン含有率は、好ましくは0.1～1.8重量%、好ましくは0.5～1.5重量%であり、フィルムでは0.2～1.5重量%、好ましくは0.9～1.2重量%である。

【0177】

適当なポリスチレン類は、ポリスチレン、ポリ(p-メチルスチレン)及び／またはポ

50

リ(アルファ-メチルスチレン)である。

【0178】

好ましくは、適當なポリスチレン類は、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-アルキルメタクレート、スチレン-ブタジエン-アルキルアクリレート及び-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-ポリマーもしくはエチレン-プロピレン-ジエン-ターポリマーからなる高耐衝撃性の混合物；並びにスチレンのブロックコポリマー、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。

10

【0179】

好ましくは、適當なポリスチレン類は、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、例えばスチレンがグラフトしたポリブタジエン、スチレンがグラフトしたポリブタジエン-スチレンコポリマーもしくはスチレンがグラフトしたポリブタジエン-アクリロニトリルコポリマー、スチレン及びアクリロニトリル(もしくはメタクリロニトリル)がグラフトしたポリブタジエン；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ブタジエン；スチレン及び無水マレイン酸がグラフトしたポリブタジエン；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ブタジエン；スチレン及びマレイン酸イミドがグラフトしたポリブタジエン、スチレン及びアクリルアクリレートもしくはアルキルメタクリレートがグラフトしたポリブタジエン、スチレン及びアクリロニトリルがグラフトしたエチレン-プロピレン-ジエンターポリマー、スチレン及びアクリロニトリルがグラフトしたポリアルキルアクリレートまたはポリアルキルメタクリレート、スチレン及びアクリロニトリルがグラフトしたアクリレート-ブタジエン-コポリマー、並びにいわゆるA B Sポリマー、M B Sポリマー、A S AポリマーもしくはA E Sポリマーとして知られるこれらの混合物もある。

20

【0180】

好ましくは、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トン類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2,12、ポリアミド4、ポリアミド4,6、ポリアミド6、ポリアミド6,6、ポリアミド6,9、ポリアミド6,10、ポリアミド6,12、ポリアミド6,66、ポリアミド7,7、ポリアミド8,8、ポリアミド9,9、ポリアミド10,9、ポリアミド10,10、ポリアミド11、ポリアミド12などである。これらは、例えばNylon(登録商標)(DuPont社)、Ultramid(登録商標)(BASF社)、Akulon(登録商標)K122(DSM社)、(登録商標)Zytel7301(DuPont社)；Durethan(登録商標)B29(Bayer社)及びGrilamid(登録商標)(Ems Chemie社)の商品名で知られている。

30

【0181】

また、m-キシレン、ジアミン及びアジピン酸を原料とする芳香族ポリアミド；ヘキサメチレンジアミン及びiso-及び/またはテレフタル酸、場合によっては及び変性剤としてのエラストマーから製造されたポリアミド、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、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、あるいは上記の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、ポリブ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も適している。更に、EPDMまたはABSで変性した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」)も適している。

40

【0182】

50

請求項 1 ~ 18 の一つまたはそれ以上に従い製造されたエチレンジアルキルホスフィン酸 / - エステル / - 塩は好ましくは成形材料に使用され、これは更にポリマー成形体の製造のために使用される。

【 0 1 8 3 】

特に好ましくは、難燃性成形材料は、請求項 1 ~ 18 の一つまたはそれ以上に従い製造されたエチレンジアルキルホスフィン酸、 - 塩または - エステルを 5 ~ 30 重量%、ポリマーまたはこれらの混合物を 5 ~ 85 重量%、添加剤を 5 ~ 40 重量%、及びフィラーを 5 ~ 40 重量% 含み、ここでこれらの成分の合計は常に 100 重量% である。

【 0 1 8 4 】

また本発明は、請求項 1 ~ 18 の一つまたはそれ以上に従い製造されたエチレンジアルキルホスフィン酸、 - 塩または - エステルを含む難燃剤にも関する。 10

【 0 1 8 5 】

加えて、本発明は、本発明に従い製造された金属 Mg、Ca、Al、Zn、Ti、Sn、Zr、Ce または Fe のエチレンジアルキルホスフィン酸塩 (III) を含む、ポリマー成形材料、ポリマー成形体、ポリマーフィルム、ポリマーフィラメント及びポリマー繊維に関する。

【 0 1 8 6 】

本発明を以下の例によって説明する。

【 0 1 8 7 】

難燃性ポリマー成形材料及び難燃性ポリマー成形体の製造、加工及び試験

難燃剤成分は、ポリマーグラニュール、場合により及び添加剤と混合し、そして二軸スクリュー押出機 (タイプ Leistritz LSM (登録商標) 30/34) で、230 ~ 260 (PBT-GV) の温度でまたは 260 ~ 280 (PA66-GV) の温度で配合する。均質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、次いで造粒した。 20

【 0 1 8 8 】

十分に乾燥した後、成形材料を射出成形機 (タイプ Aarburg Allrounder) で、240 ~ 270 の材料温度 (PBT-GV) または 260 ~ 290 の材料温度 (PA66-GV) で試験体に加工した。この試験体を、UL94 試験 (アンダーライターラボラトリーズ) に基づいて難燃性 (防炎性) について試験し、クラス分けする。 30

【 0 1 8 9 】

各々の混合物からなる試験体について、厚さ 1.5 mm の試験体の燃焼性クラス UL94 (アンダーライターラボラトリーズ) を決定した。

【 0 1 9 0 】

UL94 では、以下の燃焼性クラスが与えられる。

V-0 : 燃焼継続時間が 10 秒未満である。10 回の接炎時の燃焼継続時間の合計が 50 秒未満である。燃焼滴下物がない。試料が完全には焼失しない。接炎終了後に 30 秒を超える試料の赤熱がない。

V-1 : 接炎終了後の燃焼継続時間が 30 秒未満である。10 回の接炎時の燃焼継続時間の合計が 250 秒未満である。接炎終了後に 60 秒を超える試料の赤熱がない。他は V-0 の基準と同一である。 40

V-2 : 燃焼滴下物による脱脂綿の発火。他は V-1 と同一である。

クラス分け不能 (nkl) : 燃焼性クラス V-2 を満たさない。

【 0 1 9 1 】

幾つかの被験試料では、更に LOI 値も測定した。LOI 値 (限界酸素指数) は ISO 4589 に従い決定する。ISO 4589 では、LOI は、酸素と窒素との混合物において、プラスチックの燃焼をなおも維持する、体積 % で示した最小酸素濃度に相当する。LOI 値が高い程に被験材料は燃えにくい。

【 0 1 9 2 】

【表1】

LOI 23	燃焼性
LOI 24～28	限られた燃焼性
LOI 29～35	難燃性
LOI > 36	格別に難燃性

【0193】

使用した化学品の略語

VE水 完全脱イオン水

Deloxan (登録商標) THP II 金属捕獲剤 (Evonik Industries AG社)

10

例1

室温において、攪拌機及び強力冷却器を備えた三つ首フラスコ中に 580 g のテトラヒドロフランを仕込み、そして攪拌しながら及び 10 分間窒素を導通しながら「脱気」し、そして窒素下に更に作業を続けた。70.0 mg のトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム及び 95.0 mg の 4,5-ビス(ジフェニルホスフィノ)-9,9-ジメチルキサンテンを加え、そして更に 15 分間攪拌し、次いで 198 g の水中の 198 g のホスフィン酸を添加し、そして 10 分間、窒素を反応混合物中に導通する。反応溶液を 2 L ビュッヒ反応器中に移し、そして三つ首フラスコをテトラヒドロフランで洗浄する。反応混合物を攪拌しながら、反応器に 2.5 bar のエチレンを供給し、そして反応混合物を 80 (ジャケット温度) に加熱する。化学理論量のエチレンが吸収された後、室温に冷却し、そして遊離のエチレンを燃焼して排出する。

20

【0194】

この反応混合物から、回転蒸発器で最大 60 及び 350 ~ 10 mbar で溶剤を除去する。残留物を 300 g の VE 水と混合し、そして 1 時間室温で窒素雰囲気下に攪拌する。生じた残留物を濾過し、そして濾液を 200 ml のトルエンで抽出する。この水性相から、回転蒸発器で最大 60 及び 250 ~ 10 mbar で溶剤を除去する。

収量：276 g のエチル亜ホスホン酸（理論値の 98 %）。

【0195】

例2

室温において、攪拌機及び強力冷却器を備えた三つ首フラスコ中に 550 g のブタノールを仕込み、そして攪拌しながら及び窒素を導通しながら脱気し、そして窒素下に更に作業を続けた。次いで、73.8 mg のトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム及び 100.2 mg の 4,5-ビス(ジフェニルホスフィノ)-9,9-ジメチルキサンテンを添加しそして攪拌し、その後、209 g の水中に 209 g のホスフィン酸を加える。この反応溶液を 2 L のビュッヒ反応器に移し、そして攪拌しながら 1 bar のエチレン圧を供給し、そして反応混合物を 100 に加熱する。化学理論量のエチレンが吸収された後、冷却し、そして遊離のエチレンを排出する。この反応混合物から回転蒸発器で溶剤を除去する。残留物を、100 g の VE 水と混合し、そして室温で攪拌し、次いで濾過し、そして濾液をトルエンで抽出し、回転蒸発器で溶剤を除去し、そして得られたエチル亜ホスホン酸を集め。

30

収量：295 g (理論値の 99 %)。

40

【0196】

例3

室温において、攪拌機及び強力冷却器を備えた三つ首フラスコ中に 600 g のアセトニトリルを仕込み、そして攪拌しながら及び窒素を導通しながら脱気し、そして窒素下に更に作業を続けた。53.1 mg のトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム及び 72.1 mg の 4,5-ビス(ジフェニルホスフィノ)-9,9-ジメチルキサンテンを添加しそして攪拌し、その後、150 g のトルエン中に 150 g のホスフィン酸を加える。この反応溶液を 2 L のビュッヒ反応器に移し、そして攪拌しながら 5 bar のエチレン圧を供給し、そして反応混合物を 70 に加熱する。化学理論量のエチレンが吸収された後

50

、冷却し、そして遊離のエチレンを排出する。この反応混合物から回転蒸発器で溶剤を除去する。残留物を、100 g のVE水と混合し、そして室温で攪拌し、濾過し、そして濾液をトルエンで抽出し、その後、回転蒸発器で溶剤を除去し、そして得られたエチル亜ホスホン酸を集める。

収量：212 g（理論値の99%）。

【0197】

例4

室温において、攪拌機及び強力冷却器を備えた三つ首フラスコ中に188 g の水を仕込み、そして攪拌しながら及び窒素を導通しながら脱気し、そして窒素下に更に作業を続けた。0.2 mg の硫酸パラジウム（II）及び2.3 mg のトリス（3-スルホ-フェニル）ホスフィン酸三ナトリウム塩を添加しそして攪拌し、次いで66 g 中の66 g のホスフィン酸を加える。この反応溶液を2 Lのピュッヒ反応器に移し、そして攪拌しながら1 bar のエチレン圧を供給し、そして反応混合物を80℃に加熱する。化学理論量のエチレンが吸收された後、冷却し、そして遊離のエチレンを排出する。この反応混合物から回転蒸発器で溶剤を除去する。残留物を100 g のVE水と混合し、そして室温で攪拌し、次いで濾過し、そして濾液をトルエンで抽出し、その後、回転蒸発器で溶剤を除去し、そして得られたエチル亜ホスホン酸を集める。

収量：92 g（理論値の98%）。

【0198】

例5

室温において、攪拌機、温度計及び強力冷却器を備えた三つ首フラスコ中に188 g のブタノールを仕込み、そして攪拌しながら及び窒素を導通しながら脱気し、そして窒素下に更に作業を続けた。0.2 mg のトリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム及び2.3 mg の4,5-ビス（ジフェニルホスフィノ）-9,9-ジメチルキサンテン、66 g の水中の66 g のホスフィン酸、及び117 g のオクテンを添加し、そして攪拌する。次いで、反応混合物を6時間80℃に加熱し、そして回転蒸発器で溶剤を除去する。残留物を、100 g のトルエンと混合し、そして水で抽出し、その後、回転蒸発器で有機相から溶剤を除去し、そして得られたオクタン亜ホスホン酸を集める。

収量：176 g（理論値の98%）。

【0199】

例6

例2に記載のように99 g のホスフィン酸、396 g のブタノール、42 g のエチレン、6.9 mg のトリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム及び9.5 mg の4,5-ビス（ジフェニルホスフィノ）-9,9-ジメチルキサンテンを反応させ、次いで精製のために、De loxan（登録商標）THP-IIを満たしたカラムに通し、そしてもう一度n-ブタノールを加える。80~110℃の反応温度において、生じた水を共沸蒸留によって除去する。生成物のエチル亜ホスホン酸ブチルエステルを、減圧下に蒸留して精製する。

収量：189 g（理論値の84%）。

【0200】

例7

例2に記載のように198 g のホスフィン酸、198 g の水、84 g のエチレン、6.1 mg の硫酸パラジウム（II）、及び25.8 mg の9,9-ジメチル-4,5-ビス（ジフェニルホスフィノ）-2,7-スルホナトキサンテン二ナトリウム塩を反応させ、その後、De loxan（登録商標）THP-IIで満たしたカラムに通し、次いでn-ブタノールを供給する。80~110℃の反応温度において、生じた水を共沸蒸留によって除去する。生成物のエチル亜ホスホン酸ブチルエステルを、減圧下に蒸留して精製する。

収量：374 g（理論値の83%）。

【0201】

10

20

30

40

50

例 8

ガス導入管、温度計、強力攪拌機、及びガス燃焼部を持つ還流冷却器を備えた 500 m¹ 五つ首フラスコ中で、94 g (1モル) のエチル亜ホスホン酸 (例2のように製造したもの) を仕込む。室温で、エチレンオキシドを導入し、70°の反応温度を調節し、そして更に1時間80°で、反応を続ける。エチレンオキシド吸収量は 65.7 g である。生成物の酸価は 1 mg KOH / g 未満である。収量：無色透明な生成物としての 129 g (理論値の 94 %) のエチル亜ホスホン酸 - 2 - ヒドロキシエチルエステル。

【0202】

例 9

ガス導入フリット、温度計、攪拌機、還流冷却器及びUVランプ (0.125 kW, cos 0.9) を装備した 1 L 五つ首フラスコ中で、94.0 g のエチル亜ホスホン酸 (例2のように製造したもの) を 200 g の酢酸中に仕込む。同時に、ガス導入フリットを介して、約 8 L / h のアセチレンを溶液中に導通する。反応温度は、冷却浴によって 60° に維持する。8 時間後、アセチレン流を止め、そしてアセチレンを窒素の導通によって除去する。エチレンビス (エチルホスフィン酸) が無色の結晶の形で沈殿する。

収量：87 g (理論値の 81 %)。

【0203】

例 10

ガス導入フリット、温度計、攪拌機、還流冷却器及びUVランプ (0.125 kW, cos 0.9) を装備した 1 L 五つ首フラスコ中で、94.0 g のエチル亜ホスホン酸 (例2のように製造したもの) を 200 g のテトラヒドロフラン中に溶解する。

【0204】

同時に、ガス導入フリットを介して、約 8 L / h のアセチレンを溶液中に導通する。反応温度は、冷却浴によって 40° に維持する。8 時間後、アセチレン流を止め、そしてアセチレンを窒素の導通によって除去する。エチレンビス (エチルホスフィン酸) が無色の結晶の形で沈殿する。

収量：79 g (理論値の 74 %)。

【0205】

例 11

ガス導入フリット、温度計、攪拌機、還流冷却器及びUVランプ (0.125 kW, cos 0.9) を装備した 1 L 五つ首フラスコ中で、94.0 g のエチル亜ホスホン酸 (例2のように製造したもの) を 200 g のアセトニトリル中に仕込む。同時に、ガス導入フリットを介して、約 10 L / h のアセチレンを溶液中に導通する。反応温度は、冷却浴によって 50° に維持する。6 時間後、アセチレン流を止める。エチレンビス (エチルホスフィン酸) が無色の結晶の形で沈殿する。これを濾別する。

収量：92 g (理論値の 86 %)。

【0206】

例 12

ガス導入フリット、温度計、攪拌機、還流冷却器及びUVランプ (0.125 kW, cos 0.9) を装備した 1 L 五つ首フラスコ中で、94.0 g のエチル亜ホスホン酸 (例2のように製造したもの) を 200 g の水中に溶解する。同時に、ガス導入フリットを介して、約 15 L / h のアセチレンを 5 時間、溶液中に導通する。反応温度は、冷却浴によって 30° に維持する。エチレンビス (エチルホスフィン酸) が無色の結晶の形で沈殿する。これを濾別する。

収量：83 g (理論値の 78 %)。

【0207】

例 13

ガス導入フリット、温度計、攪拌機、及びUVランプ (0.125 kW, cos 0.9) を装備した 2 L ビュッヒオートクレーブ中で、94.0 g のエチル亜ホスホン酸 (例2のように製造したもの) を 400 g のアセトニトリル中に仕込み、そして 3 bar のア

10

20

30

40

50

セチレン圧を供給する。反応温度は、水冷却によって 50 に維持する。6 時間後、反応を終了する。エチレンビス(エチルホスフィン酸)が無色の結晶の形で沈殿する。これを濾別する。

収量：95 g (理論値の 89 %)。

【0208】

例 14

ガス導入フリット、温度計、攪拌機及びUVランプ(0.125 kW, cos 0.9)を装備した2 L ビュッヒオートクレーブ中に、94.0 g のエチル亜ホスホン酸(例2のように製造したもの)を350 g の水中に仕込み、そして1.2 bar のアセチレン圧を供給する。反応温度は、水冷却によって 60 に維持する。8 時間後、反応を終了する。エチレンビス(エチルホスフィン酸)が無色の結晶の形で沈殿し、そしてこれを濾別する。

収量：88 g (理論値の 82 %)。

【0209】

例 15

ガス導入フリット、温度計、攪拌機、及びUVランプ(0.125 kW, cos 0.9)を装備した2 L ビュッヒオートクレーブ中で、94.0 g のエチル亜ホスホン酸(例2のように製造したもの)を300 g のブタノール中に仕込み、そして2 bar のアセチレン圧を供給する。反応温度は、水冷却によって 80 に維持する。4 時間後、反応を終了する。エチレンビス(エチルホスフィン酸)が無色の結晶の形で沈殿する。これを濾別する。

収量：94 g (理論値の 88 %)。

【0210】

例 16

ガス導入フリット、温度計、攪拌機、還流冷却器及びUVランプ(0.125 kW, cos 0.9)を装備した1 L 五つ首フラスコ中で、99.0 g のエチル亜ホスホン酸(例2のように製造したもの)を250 g のブタノール中に溶解する。同時に、ガス導入フリットを介して、約1 L / h のアセチレンを15時間、溶液中に導通する。反応温度は、冷却浴によって 80 に維持する。エチレンビス(エチルホスフィン酸)が無色の結晶の形で沈殿する。これを濾別し、そしてブタノールで洗浄する。

収量：79 g (理論値の 70 %)。

【0211】

例 17

ガス導入フリット、温度計、攪拌機、還流冷却器及びUVランプ(0.125 kW, cos 0.9)を装備した1 L 五つ首フラスコ中で、122 g のオクタン亜ホスホン酸(例3のように製造したもの)を250 g のブタノール中に溶解する。同時に、ガス導入フリットを介して、約8 L / h のアセチレンを5時間、溶液中に導通する。反応温度は、冷却浴によって 60 に維持する。回転蒸発器で溶剤を除去し及びトルエンで抽出した後に、エチレンビス(オクチルホスフィン酸)が59 g (理論値の 81 %) の収量で得られる。

【0212】

例 18

321 g (1.5モル) のエチレンビス(エチルホスフィン酸)(例11に記載のように製造したもの)を、85 度で400 ml のトルエン中に溶解し、そして888 g (1.2モル) のブタノールと混合する。約100 の反応温度において、生じた水を共沸蒸留によって除去する。クロマトグラフィーによって精製した後、401 g (理論値の 83 %) のエチレンビス(エチルホスフィン酸ブチルエステル)が得られる。

【0213】

例 19

321 g (1.5モル) のエチレンビス(エチルホスフィン酸)(例11に記載のよう

10

20

30

40

50

に製造したもの)を85で400mlのトルエン中に溶解し、そして409g(6.6モル)のエチレングリコールと混合し、そして水分離器を備えた蒸留装置中で約100で4時間の間にエステル化する。エステル化の終了後、トルエン及び過剰のエチレングリコールを真空で分離する。448g(理論値の99%)のエチレンビス(エチルホスフィン酸-2-ヒドロキシエチルエステル)が無色の油状物として得られる。

【0214】

例20

326g(1モル)のエチレンビス(エチルホスフィン酸ブチルエステル)(例16に従い製造したもの)に、155g(2.5モル)のエチレングリコール及び0.4gのカリウムチタニルオキサレートを添加し、そして2時間200で攪拌する。ゆっくりと排気することによって、揮発しやすい成分を留出する。296g(理論値の98%)のエチレンビス(エチルホスフィン酸-2-ヒドロキシエチルエステル)が得られる。

10

【0215】

例21

ガス導入管、温度計、強力攪拌機、及びガス燃焼部を持つ還流冷却器を備えた500ml五つ首フラスコ中で、例11に記載のように製造した214g(1モル)のエチレンビス(エチルホスフィン酸)を仕込む。室温でエチレンオキシドを導通する。冷却下に、70の反応温度を調節し、そして更に1時間80で、反応を続ける。エチレンオキシド吸収量は64.8gである。生成物の酸価は1mgKOH/g未満である。257g(理論値の95%)のエチレンビス(エチルホスフィン酸-2-ヒドロキシエチルエステル)が無色透明の液体として得られる。

20

【0216】

例22

642g(3モル)のエチレンビス(エチルホスフィン酸)(例11に記載のように製造したもの)を860gの水中に溶解し、そして温度計、還流冷却器、強力攪拌機及び滴下漏斗を備えた5L五つ首フラスコ中に仕込み、そして約960g(12モル)の50%濃度水酸化ナトリウム溶液で中和する。85で、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ の46%濃度水溶液2583gの混合物を供給する。次いで、得られた固体物を濾別し、熱水で洗浄し、そして130で真空中で乾燥する。収量: 642g(理論値の93%)の無色のエチレンビス(エチルホスフィン酸)アルミニウム(III)塩。

30

【0217】

例23

214g(1モル)のエチレンビス(エチルホスフィン酸)(例11に記載のように製造したもの)及び170gのチタンテトラブチラートを、500mlのトルエン中で、40時間還流下に加熱する。この際生じるブタノールを、トルエンの一部と一緒に時折留去する。生じる溶液から次いで溶剤を除去する。229gのエチレンビス(エチルホスフィン酸)チタン塩が得られる。

【0218】

使用例:

例24

例18に記載のように製造した39.1gのエチレンビス(エチルホスフィン酸-2-ヒドロキシエチルエステル)、290gのテレフタル酸、188gのエチレングリコール及び0.34gの酢酸亜鉛を加え、そして2時間200に加熱する。次いで、0.29gのリン酸三ナトリウム無水物及び0.14gの酸化アンチモン(III)を添加し、280に加熱し、その後、排気する。得られた溶融物(363g、リン含有率: 2.2%)から、ISO4589-2に従う酸素指数(LOI)の測定及び難燃性試験UL94(アンダーライターラボラトリーズ)のために厚さ1.6mmの試験体を射出成形する。

40

【0219】

こうして製造された試験体は、42のLOIを与え、そしてUL94に従いV-0の燃焼性クラスを満たす。エチレンビス(エチルホスフィン酸-2-ヒドロキシエチルエステ

50

ル)を含まない対応する試験体は、わずか31のLOIを与え、そしてUL94で燃焼性クラスV-2しか満たさない。

【0220】

それ故、エチレンビス(エチルホスフィン酸-2-ヒドロキシエチルエステル)を含むポリエステル成形体は、明らかに非常に良好な難燃性の特性を示す。

【0221】

例25

例11に類似して製造した19.6gのエチレンビス(エチルホスフィン酸)に、12.9gの1,3-プロピレンジコールを加え、そして160で、エステル化の際に形成した水を引き抜く。次いで、378gのジメチルテレフタレート、192gの1,3-プロパンジオール、0.22gのテトラブチルチタネート及び0.05gの酢酸リチウムを加え、そしてこの混合物を2時間、攪拌下に130~180に加熱し、その後、負圧下に270に加熱する。このポリマー(418g)は、1.4%のリンを含み、LOIは38である。10

【0222】

例26

19.7gのエチレンビス(エチルホスフィン酸)(例11に記載のように製造したもの)に、367gのジメチルテレフタレート、238gの1,4-ブタンジオール、0.22gのテトラブチルチタネート及び0.05gの酢酸リチウムを加え、そしてこの混合物を2時間にわたって攪拌下に130~180に加熱し、その後、負圧下に270に加熱する。このポリマー(432g)は、1.3%のリンを含み、LOIは34であり、それに対して未処理のポリブチレンテレフタレートはわずか23である。20

【0223】

例27

還流冷却器、攪拌機、温度計及び窒素導入管を備えた250ml五つ首フラスコ中で、0.55モル/100gのエポキシド価を有する100gのビスフェノール-A-ビスグリシドエーテル(Beckopox(登録商標)EP140、Solutia社製)及び13.9g(0.13モル)のエチレンビス(エチルホスフィン酸)(例11に類似して製造したもの)を攪拌しながら最大150に加熱する。30分後、透明な溶融物が生じる。更に1時間、150で攪拌した後、この溶融物を冷却し、そして乳鉢ですり潰す。3.5重量%のリン含有率を持つ117.7gの白色の粉末が得られる。30

【0224】

例28

攪拌機、水分離器、温度計、還流冷却器及び窒素導入管を備えた2Lのフラスコ中で、29.4gの無水フタル酸、19.6gの無水マレイン酸、24.8gのプロピレンジコール、20.4gのエチレンビス(エチルホスフィン酸-2-ヒドロキシエチルエステル)(例18に記載のように製造したもの)、20gのキシレン及び50mgのヒドロキノンを攪拌及び窒素の導入下に100に加熱する。発熱反応の開始時に、加熱を取り除く。反応が収まった後、更に約190で攪拌する。14gの水が分離した後、キシレンを留去しそしてポリマー溶融物を冷却する。4.8重量%のリン含有率を持つ86.2gの白色の粉末が得られる。40

【0225】

例29

50重量%のポリブチレンテレフタレート、20重量%の3-エチレンビス(エチルホスフィン酸)-アルミニウム(III)塩(例20に記載のように製造したもの)及び30重量%のガラス纖維の混合物を、二軸スクリュー押出機(タイプLeistritz LSM 30/34)で、230~260の温度でコンパウンドしてポリマー成形材料とする。均質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、次いで造粒する。乾燥後、その成形材料を、射出成形機(タイプAarburg Alldrounde)で、240~270で加工してポリマー成形体とし、そしてV-0のUL-94ク50

ラス分けが決定される。

【0226】

例30

53重量%のポリアミド6.6、30重量%のガラス繊維及び17重量%の3-エチレンビス(エチルホスフィン酸)チタン塩(例21に記載のように製造したもの)の混合物を、二軸スクリュー押出機(タイプLeistritz LSM30/34)でコンパンドしてポリマー成形材料とする。均質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、次いで造粒する。乾燥後、その成形材料を、射出成形機(タイプAarburg Al1rounder)で、260~290で加工してポリマー成形体とし、そしてV-0のUL-94クラスが得られる。

10

【0227】

上述のエポキシド樹脂調合物を用いて、いわゆるポリマー成形体を製造した。このためには、個々の成分を計量し、そして適当な容器中で高速の攪拌速度で互いに混合する。室温で、固体の樹脂を予め溶融する。混合後、真空をかけることによって、樹脂混合物を脱気する。

【0228】

完成した樹脂混合物を、適当な鋳型中に入れ、そして室温でまたは乾燥庫中で硬化させる。製造されたポリマー成形体の厚さは3mmまたは1.6mmである。

【0229】

UL94に従う燃焼性クラスの他に、製造されたポリマー成形体について、好ましくは、シャルピー耐衝撃性(DIN EN ISO 179-1)及び耐加水分解性を試験した。

20

【0230】

耐加水分解性を決定するために、ポリマー成形体をそれぞれ24時間、100で80mlの水中に貯蔵した。貯蔵後、水のリン含有率を決定した。

【0231】

行った試験において、本発明に従い製造されたエチレンジエチルホスフィン酸が、非常に良好な難燃作用の他に、硬化したエポキシド樹脂マトリックスの脆性も低下させ、及び水貯蔵で加水分解しないことが確認された。

【0232】

以下、追加の例による結果を説明する。

30

【0233】

難燃性エポキシド樹脂調合物を製造するために以下の化合物を使用した:

- Beckopox(登録商標)EP 140(BPA-EP-樹脂、Solutia社、米国)

- PF(登録商標)0790 K04(フェノール-ノボラック、Hexion Chemical社、米国)

- 2-フェニルイミダゾール(Degussa/Trostberg、独国)

- TS(登録商標)-601(三水酸化アルミニウム、Martinswerk社、独国)

- DOP(O)(登録商標)-HQ(10-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-10H-9

- オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド、Sankyo Co., Ltd.、日本)

例31:

a) エチレンジエチルホスフィン酸をベースとするリン変性エポキシド樹脂の製造

還流冷却器、熱電素子、窒素導入管及び攪拌機を装備した四つ首フラスコ中に、100gのBeckopox(登録商標)EP 140(EP値180g/mol)を仕込む。攪拌しながら、110に加熱し、そして真空下に残余の水を除去し、次いで乾燥窒素で換気する。その後、フラスコ中の温度を130に高め、そして11.7gのエタンビスエチルホスフィン酸を攪拌及び窒素導通下に加える。この反応混合物の温度を160に高めそして1時間維持する。次いで生成物を熱いまま注ぎだし、そして冷却する。3重量%

40

50

の P 含有率及び 267 g / モルのエポキシ当量を持つリン変性されたエポキシド樹脂が得られた。

【 0234 】

エポキシド樹脂のリンの含有率を、合成時の本発明に従い製造されたエタンビスエチルホスフィン酸の様々な量によって相応して変化させた（例 31a）1～a）4）。

b) DOPOLHQ をベースとするリン変性エポキシド樹脂の製造（比較例、31b））

。

【 0235 】

還流冷却器、熱電素子、窒素導入管及び攪拌機を装備した四つ首フラスコ中に、100 g の Beckopox（登録商標）EP 140（EP 値 180 g / モル）を仕込む。
10 攪拌しながら、110 に加熱し、そして真空下に残余の水を除去し、次いで乾燥窒素で換気する。その後、フラスコ中の温度を 130 に高め、そして 19 g の DOPOLHQ を攪拌及び窒素導通下に加える。この反応混合物の温度を 160 に高めそして 2.5 時間それを維持する。次いで生成物を熱いまま注ぎだし、そして冷却する。

【 0236 】

1.5 重量 % の P 含有率及び 286 g / モルのエポキシ当量を持つリン変性されたエポキシド樹脂が得られる。

【 0237 】

表 1 は、本発明に従い製造されたエタンビスエチルホスフィン酸と硬化剤としてのビスフェノール - A - ノボラックとの組みあわせ、及び一つの例では追加の難燃剤との組みあわせを示す。促進剤として、2-フェニルイミダゾールを使用した。
20

【 0238 】

表 1 から分かるように、3 mm の厚さだけでなく、1.6 mm の厚さでも P - 樹脂における濃度において、VO クラスが達成される。これらの調合物を用いて製造されたポリマー成形体の耐衝撃性は、参照例と比べて常により高いレベルにあった。加えて、加水分解に使用した水中には、リンは確認されなかった。それ故、本発明に従い製造されたエタンビスエチルホスフィン酸は、水貯蔵の際に加水分解されず、その後に、熱硬化性網状構造から洗い流されない。
25

【 0239 】

これは、本発明によるリン含有化合物は生成物中に、すなわちポリマー中に残り、それ故、有利に高い生成物安定性、より長く持続する材料特性を示し、及び更には「ブルーミング」は起こさないという利点を有する。
30

【 0240 】

例 32（エチレンビス（エチルホスフィン酸）の製造のための比較例）

ガス導入フリット、温度計、攪拌機、還流冷却器及び開始剤計量供給手段を装備した 1 L 五つ首フラスコ中で、94.0 g のエチル亜ホスホン酸（例 1 に記載のように製造したもの）の溶液を 200 g の冰酢酸中に溶解し、そして約 90 に加熱する。攪拌しながら、5 時間の期間にわたって、30 g の水中の 11.4 g のアンモニウムパーオキソ二硫酸塩の溶液を計量添加する。同時に、ガス導入フリットを介して、約 10 L / h のアセチレンを溶液中に導通する。この際、反応温度は約 100 に維持する。窒素を導通してアセチレンを除去した後、冷却し、その際、エチレンビス（エチルホスフィン酸）が無色の結晶の形で沈殿する。この生成物は、エチレンビス（エチルホスフィン酸）の他に、7 % のエチルホスホン酸を、過酸化物ラジカル開始剤の使用による酸化物副生成物として含む。酢酸を用いて洗浄した後、生成物であるエチレンビス（エチルホスフィン酸）が 86.7 g（理論値の 81 %）の収量で得られる。
40

【 0241 】

【表2】

		例31				
		a)1	a)2	a)3	a)4	b) (V)*
樹脂 調合物	エタノービス（エチルホスフィン酸）をベースとする P変性E P樹脂	100	100	100	100	—
	D O P O - H Q をベースとする P変性E P樹脂	—	—	—	—	100
	フェノールーノボラック	34	43	46	46	37
	2-フェニルイミダゾール	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	三水酸化アルミニウム (T S 6 0 1)	—	—	—	25	—
ポリマー 成形体の 特性	試験プレート中のP含有率 [%]	2.6	1.8	1.3	1.3	1.1
	シャルピー耐衝撃性 [k J / cm ²]	50	44	35	30	26
	100°Cで貯蔵後の水のP含有率 [ppm]	<1	<1	<1	<1	<1
	U L 9 4	V0	V0	V1	V0	V0

*(V)=比較例

【0242】

洗浄した最終生成物も、副成分及び不純物も含み、これらは、ラジカル開始剤に起因し、更に分離する必要があるものである。このような副成分は、例えば、ラジカル開始剤の分解生成物や、ラジカル開始剤が溶解されていた溶剤である。応じて、これらの副生成物及び分解生成物は、ラジカル的にのみ製造されたエチレンビス（エチルホスフィン酸）と一緒にポリマー中に導入され、ポリマーのより高い不安定性を招く。更に、実験室及び生産規模でのラジカル開始剤の取り扱いは、一部では高い熱不安定性の故に、煩雑で費用集約的である。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/EP2015/070682									
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07F9/48 C07F9/30 C09K21/12 ADD.											
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC											
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07F C09K											
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched											
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal											
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">WO 2010/069545 A2 (CLARIANT INT LTD [CH]; HILL MICHAEL [DE]; KRAUSE WERNER [DE]; SICKEN M) 24 June 2010 (2010-06-24) Verfahren zur Herstellung von Ethylenbis(alkylphosphinsäuren), -estern und -salzen, dadurch gekennzeichnet, dass man a) eine Phosphinsäurequelle mit Olefinen in Gegenwart eines Katalysators, der aus A zu einer Alkylphosphonigsäure, deren Salz oder Ester umsetzt, b) die so entstandene Alkylphosphonigsäure, deren Salz oder Ester mit einer acetylenischen Verbindung in Gegenwart eines Katalysators B zu einer Ethylenbis(alkylphosphinsäure) oder einem Derivat davon umsetzt, oder einem Salz davon, gebildet mit den Metallen Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, -/-</td> <td style="padding: 2px;">19-22</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;"></td> <td style="padding: 2px;">1-22</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	WO 2010/069545 A2 (CLARIANT INT LTD [CH]; HILL MICHAEL [DE]; KRAUSE WERNER [DE]; SICKEN M) 24 June 2010 (2010-06-24) Verfahren zur Herstellung von Ethylenbis(alkylphosphinsäuren), -estern und -salzen, dadurch gekennzeichnet, dass man a) eine Phosphinsäurequelle mit Olefinen in Gegenwart eines Katalysators, der aus A zu einer Alkylphosphonigsäure, deren Salz oder Ester umsetzt, b) die so entstandene Alkylphosphonigsäure, deren Salz oder Ester mit einer acetylenischen Verbindung in Gegenwart eines Katalysators B zu einer Ethylenbis(alkylphosphinsäure) oder einem Derivat davon umsetzt, oder einem Salz davon, gebildet mit den Metallen Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, -/-	19-22	Y		1-22
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X	WO 2010/069545 A2 (CLARIANT INT LTD [CH]; HILL MICHAEL [DE]; KRAUSE WERNER [DE]; SICKEN M) 24 June 2010 (2010-06-24) Verfahren zur Herstellung von Ethylenbis(alkylphosphinsäuren), -estern und -salzen, dadurch gekennzeichnet, dass man a) eine Phosphinsäurequelle mit Olefinen in Gegenwart eines Katalysators, der aus A zu einer Alkylphosphonigsäure, deren Salz oder Ester umsetzt, b) die so entstandene Alkylphosphonigsäure, deren Salz oder Ester mit einer acetylenischen Verbindung in Gegenwart eines Katalysators B zu einer Ethylenbis(alkylphosphinsäure) oder einem Derivat davon umsetzt, oder einem Salz davon, gebildet mit den Metallen Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, -/-	19-22									
Y		1-22									
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.									
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed											
Date of the actual completion of the international search 20 November 2015		Date of mailing of the international search report 03/12/2015									
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Lange, Tim									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2015/070682

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Cu, Ni, Li, Na, K, H oder ein Salz gebildet mit einer protonierte Stickstoffbase, und wobei es sich bei dem Katalysator A um Übergangsmetalle oder Übergangsmetallverbindungen handelt, und wobei es sich bei dem Katalysator B um einen Radikalstarter aus der Gruppe der Peroxo- oder Azo-Verbindungen handelt: Siehe Anspruch 1 und Beispiele 1-12 Verwendung der Ethylendialkylphosphinsäuren als Flammeschutzmittel in Polymeren: Beispiele 13-20 sowie Tabelle 1 Flammgeschützte Polymere solche Ethylendialkylphosphinsäuren enthaltend: Beispiele 13-20 und Tabelle 1 Verwendung von Ethylenbis(ethylphosphinsäure): Beispiel 6, Beispiel 12, Beispiel 19. -----	
X	DE 23 02 523 A1 (HOECHST AG) 1 August 1974 (1974-08-01) cited in the application	19-22
Y	Verfahren zur Herstellung von Ethylenbis(alkylphosphinsäuren), -estern und -salzen davon, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Alkylphosphonigsäure, deren Salz oder Ester mit einer acetylenischen Verbindung in Gegenwart eines Katalysators B zu einer Ethylenbis(alkylphosphinsäure) oder einem Derivat davon umsetzt, wobei es sich bei dem Katalysator B um eine elektromagnetische Strahlung in Form von UV Licht einer Quecksilberdampflampe handelt: Siehe Anspruch 1 und Beispiel 5. Als Katalysator B können sowohl UV Licht oder Radikalstarter aus der Gruppe der Peroxide oder Azo-Verbindungen verwendet werden: Siehe Seite 2, Ende erster Absatz sowie Seite 3, zweiter Absatz Verwendung der Ethylenbis(alkylphosphinsäuren) als Flammeschutzmittel in Polymeren: Siehe Seite 5, zweiter Absatz -----	1-22

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2015/070682

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010069545 A2	24-06-2010	CN 102164931 A CN 103724372 A EP 2379573 A2 ES 2446666 T3 JP 5619769 B2 JP 2012512213 A JP 2015028020 A KR 20110103941 A US 2011251312 A1 WO 2010069545 A2	24-08-2011 16-04-2014 26-10-2011 10-03-2014 05-11-2014 31-05-2012 12-02-2015 21-09-2011 13-10-2011 24-06-2010
DE 2302523 A1	01-08-1974	BE 809998 A1 DE 2302523 A1	22-07-1974 01-08-1974

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2015/070682

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07F9/48 C07F9/30 C09K21/12 ADD.
--

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
C07F C09K

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2010/069545 A2 (CLARIANT INT LTD [CH]; HILL MICHAEL [DE]; KRAUSE WERNER [DE]; SICKEN M) 24. Juni 2010 (2010-06-24) Verfahren zur Herstellung von Ethylenbis(alkylphosphinsäuren), -estern und -salzen, dadurch gekennzeichnet, dass man a) eine Phosphinsäurequelle mit Olefinen in Gegenwart eines Katalysators, der aus A zu einer Alkylphosphonigsäure, deren Salz oder Ester umsetzt, b) die so entstandene Alkylphosphonigsäure, deren Salz oder Ester mit einer acetylenischen Verbindung in Gegenwart eines Katalysators B zu einer Ethylenbis(alkylphosphinsäure) oder einem Derivat davon umsetzt, oder einem Salz davon, gebildet mit den Metallen Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, -/-	19-22
Y		1-22

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	
A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolliert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
E frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist	*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist	

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Abendeatum des internationalen Recherchenberichts
20. November 2015	03/12/2015
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentamt 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Lange, Tim

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2015/070682

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
	Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Cu, Ni, Li, Na, K, H oder ein Salz gebildet mit einer protonierte Stickstoffbase, und wobei es sich bei dem Katalysator A um Übergangsmetalle oder Übergangsmetallverbindungen handelt, und wobei es sich bei dem Katalysator B um einen Radikalstarter aus der Gruppe der Peroxo- oder Azo-Verbindungen handelt: Siehe Anspruch 1 und Beispiele 1-12 Verwendung der Ethylenalkylphosphinsäuren als Flammeschutzmittel in Polymeren: Beispiele 13-20 sowie Tabelle 1 Flammgeschützte Polymere solche Ethylenalkylphosphinsäuren enthaltend: Beispiele 13-20 und Tabelle 1 Verwendung von Ethylenbis(ethylphosphinsäure): Beispiel 6, Beispiel 12, Beispiel 19. -----	
X	DE 23 02 523 A1 (HOECHST AG) 1. August 1974 (1974-08-01) in der Anmeldung erwähnt	19-22
Y	Verfahren zur Herstellung von Ethylenbis(alkylphosphinsäuren), -estern und -salzen davon, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Alkylphosphonigsäure, deren Salz oder Ester mit einer acetylenischen Verbindung in Gegenwart eines Katalysators B zu einer Ethylenbis(alkylphosphinsäure) oder einem Derivat davon umsetzt, wobei es sich bei dem Katalysator B um eine elektromagnetische Strahlung in Form von UV Licht einer Quecksilberdampflampe handelt: Siehe Anspruch 1 und Beispiel 5. Als Katalysator B können sowohl UV Licht oder Radikalstarter aus der Gruppe der Peroxide oder Azo-Verbindungen verwendet werden: Siehe Seite 2, Ende erster Absatz sowie Seite 3, zweiter Absatz Verwendung der Ethylenbis(alkylphosphinsäuren) als Flammeschutzmittel in Polymeren: Siehe Seite 5, zweiter Absatz -----	1-22
1		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/070682

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2010069545 A2	24-06-2010	CN 102164931 A CN 103724372 A EP 2379573 A2 ES 2446666 T3 JP 5619769 B2 JP 2012512213 A JP 2015028020 A KR 20110103941 A US 2011251312 A1 WO 2010069545 A2	24-08-2011 16-04-2014 26-10-2011 10-03-2014 05-11-2014 31-05-2012 12-02-2015 21-09-2011 13-10-2011 24-06-2010
DE 2302523 A1	01-08-1974	BE 809998 A1 DE 2302523 A1	22-07-1974 01-08-1974

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 G 59/14 (2006.01)	C 0 8 G 59/14	4 L 0 3 3
D 0 6 M 13/285 (2006.01)	D 0 6 M 13/285	
D 0 6 M 15/53 (2006.01)	D 0 6 M 15/53	
D 0 6 M 15/564 (2006.01)	D 0 6 M 15/564	
D 0 6 M 15/51 (2006.01)	D 0 6 M 15/51	
D 0 6 M 101/04 (2006.01)	D 0 6 M 101:04	

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,H,R,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ

(72)発明者 ジッケン・マルティン

ドイツ連邦共和国、5 1 1 4 9 ケルン、マイインストラーセ、4 0 アー

(72)発明者 シュナイダー・ファービアン

ドイツ連邦共和国、6 9 2 1 4 エッペルハイム、ライプツィガーストラーセ、1 4

F ターム(参考) 4H028 AA34 AA35 BA06

4H050 AA02 AA03 AB48 AB80 BA95 BC10 BC11 WA12 WA26
 4J002 AA001 CF071 CL031 DL007 EW136 FA047 FD136
 4J029 AA03 AB07 AC02 BA03 BA04 BA05 CB06A JC591
 4J036 AD08 CC02 DC41 FB07
 4L033 AB01 AC05 AC15 BA36 CA45 CA49 CA50

【要約の続き】

び／または遷移金属及び／もしくは遷移金属化合物と少なくとも一種の配位子から構成される触媒系であり、そして触媒Bは電磁放射線である、ことを特徴とする。