

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-359680

(P2004-359680A)

(43) 公開日 平成16年12月24日(2004.12.24)

|                                       |            |             |
|---------------------------------------|------------|-------------|
| (51) Int.Cl. <sup>7</sup>             | F I        | テーマコード (参考) |
| <b>C07F 9/30</b>                      | C07F 9/30  | 4H028       |
| <b>C08K 5/53</b>                      | C08K 5/53  | 4H050       |
| <b>C08L 25/04</b>                     | C08L 25/04 | 4J002       |
| <b>C09K 21/04</b>                     | C09K 21/04 |             |
| <b>C09K 21/10</b>                     | C09K 21/10 |             |
| 審査請求 未請求 請求項の数 35 O L (全 22 頁) 最終頁に続く |            |             |

|              |                              |          |                     |
|--------------|------------------------------|----------|---------------------|
| (21) 出願番号    | 特願2004-159174 (P2004-159174) | (71) 出願人 | 597109656           |
| (22) 出願日     | 平成16年5月28日 (2004.5.28)       |          | クラリアント・ゲゼルシャフト・ミト・ベ |
| (31) 優先権主張番号 | 10324568.5                   |          | シユレンクテル・ハフツング       |
| (32) 優先日     | 平成15年5月30日 (2003.5.30)       |          | ドイツ連邦共和国、65929フランクフ |
| (33) 優先権主張国  | ドイツ (DE)                     |          | ルト・アム・マイン、ブリュニングスト  |
|              |                              |          | ラーセ、50              |
|              |                              | (74) 代理人 | 100069556           |
|              |                              |          | 弁理士 江崎 光史           |
|              |                              | (74) 代理人 | 100092244           |
|              |                              |          | 弁理士 三原 恒男           |
|              |                              | (74) 代理人 | 100093919           |
|              |                              |          | 弁理士 奥村 義道           |
|              |                              | (74) 代理人 | 100111486           |
|              |                              |          | 弁理士 鍛冶澤 實           |
| 最終頁に続く       |                              |          |                     |

(54) 【発明の名称】 スチレン-ホスフィン酸塩付加物、その製造方法およびその用途

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 難燃剤の製造に用いるスチレン-ホスフィン酸塩付加物を提供する。

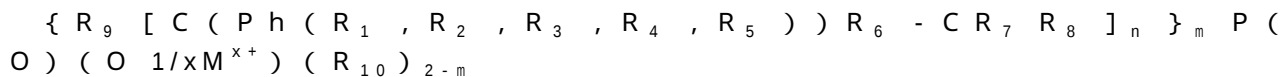
【解決手段】 式 (I)  $\{R_9 [C(Ph(R_1, R_2, R_3, R_4, R_5))R_6 - C R_7 R_8]_n\}_m P(O)(O^{1/x}M^{x+})(R_{10})_{2-m}$  [式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  および  $R_8$  は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、アルキル、アリール、アラルキル、オキシアルキル、オキソアリール、アミノアルキルおよび/またはアミノアリールであり、 $R_9$  は水素原子または遊離基開始剤ラジカルであり、 $R_{10}$  は水素原子であり、 $M^{x+}$  は Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Ge、Sn、Bi、Sb、Pb、Ti、TiO、Zr、ZrO、Zn、Fe、Ce、Mn、および/または x 価のプロトン化窒素塩基であり、m は 1 または 2 であり；そして n は 1 ~ 100 である。] で表されるスチレン-ホスフィン酸塩付加物。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

式 (I)



[ 式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  および  $R_8$  は互いに同じでも異なっているてもよく、水素原子、直鎖状のまたは枝分かれしたアルキル、アリール、アラキル、オキソアルキル、オキソアリール、アミノアルキルおよび/またはアミノアリールであり、

$R_9$  は水素原子または遊離基開始剤ラジカルであり、

$R_{10}$  は水素原子であり、

$M^{x+}$  は  $Li$ 、 $Na$ 、 $K$ 、 $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Sr$ 、 $Ba$ 、 $Al$ 、 $Ge$ 、 $Sn$ 、 $Bi$ 、 $Sb$ 、 $Pb$ 、 $Ti$ 、 $TiO$ 、 $Zr$ 、 $ZrO$ 、 $Zn$ 、 $Fe$ 、 $Ce$ 、 $Mn$ 、および/または  $x$  価のプロトン化窒素塩基であり

$m$  は 1 または 2 であり；そして

$n$  は 1 ~ 100 でありそして  $P-H$  結合中に挿入されたスチレン単位  $C ( Ph ( R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 ) ) R_6 - C R_7 R_8$  の数である。]

で表されるスチレン - ホスフィン酸塩付加物。

## 【請求項 2】

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  および  $R_8$  は互いに同じでも異なっているてもよく、水素原子；メチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $n$ -ブチル、 $n$ -ペンチル；イソプロピル、イソブチル、第三ブチル、ネオペンチル；フェニル；ヒドロキシ、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、フェノキシ；アミノ、メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、ブチルアミノ、 $N$ 、 $N$ -ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノまたはジブチルアミノでありそして  $n$  が 1 ~ 10 である、請求項 1 に記載のスチレン - ホスフィン酸塩付加物。

## 【請求項 3】

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  および  $R_8$  は互いに同じでも異なっているてもよく、水素原子および/またはメチルである、請求項 1 に記載のスチレン - ホスフィン酸塩付加物。

## 【請求項 4】

リン含有量が 8 ~ 25 重量%である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載のスチレン - ホスフィン酸塩付加物。

## 【請求項 5】

リン含有量が 11 ~ 20 重量%である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一つに記載のスチレン - ホスフィン酸塩付加物。

## 【請求項 6】

リン含有量が 8 ~ 25 重量%である、請求項 1 または 2 に記載のスチレン - ホスフィン酸塩付加物アルミニウム塩。

## 【請求項 7】

リン含有量が 11 ~ 20 重量%である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載のスチレン - ホスフィン酸塩付加物アルミニウム塩。

## 【請求項 8】

リン含有量が 6 ~ 20 重量%である、請求項 1 または 2 に記載のスチレン - ホスフィン酸塩付加物亜鉛塩。

## 【請求項 9】

リン含有量が 7.5 ~ 17.5 重量%である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載のスチレン - ホスフィン酸塩付加物亜鉛塩。

## 【請求項 10】

粒度が 0.1 ~ 1000  $\mu m$  であり、開始剤から誘導される側鎖  $R_9$  の含有量が 40% 以

10

20

30

40

50

下でありそしてスチレン結合粉末が1 g 当たり260 ~ 810 mg のスチレンを有する、請求項1 ~ 4 のいずれか一つに記載のスチレン - ホスフィン酸塩付加物。

【請求項11】

粒度が10 ~ 100 μm であり、開始剤から誘導される側鎖R<sub>9</sub> の含有量が18 % 以下でありそしてスチレン結合粉末が1 g 当たり360 ~ 650 mg のスチレンを有する、請求項1 ~ 8 のいずれか一つに記載のスチレン - ホスフィン酸塩付加物。

【請求項12】

粒度が0.1 ~ 1000 μm であり、開始剤から誘導される側鎖R<sub>9</sub> の含有量が40 % 以下でありそしてスチレン結合粉末が1 g 当たり260 ~ 810 mg のスチレンを有する、請求項1 ~ 9 のいずれか一つに記載のスチレン - ホスフィン酸塩付加物アルミニウム塩。 10

【請求項13】

粒度が10 ~ 100 μm であり、開始剤から誘導される側鎖R<sub>9</sub> の含有量が18 % 以下でありそしてスチレン結合粉末が1 g 当たり360 ~ 650 mg のスチレンを有する、請求項12 に記載のスチレン - ホスフィン酸塩付加物アルミニウム塩。

【請求項14】

粒度が0.1 ~ 1000 μm であり、開始剤から誘導される側鎖R<sub>9</sub> の含有量が40 % 以下でありそしてスチレン結合粉末が1 g 当たり190 ~ 650 mg のスチレンを有する、請求項1 ~ 8 のいずれか一つに記載のスチレン - ホスフィン酸塩付加物亜鉛塩。 20

【請求項15】

粒度が10 ~ 100 μm であり、開始剤から誘導される側鎖R<sub>9</sub> の含有量が18 % 以下でありそしてスチレン結合粉末が1 g 当たり240 ~ 570 mg のスチレンを有する、請求項14 に記載のスチレン - ホスフィン酸塩付加物亜鉛塩。

【請求項16】

リン含有化合物およびスチレン含有化合物を最初の装入物の形成に使用しそしてこれを遊離基開始剤の様な供給により反応させることを特徴とする、スチレン - ホスフィン酸塩付加物を製造する方法。

【請求項17】

リン含有化合物を最初の装入物の形成に使用してそしてこれを遊離基開始剤およびスチレン含有化合物の様な同時的供給により反応させることを特徴とする、スチレン - ホスフィン酸塩付加物を製造する方法。 30

【請求項18】

リン含有化合物およびスチレン含有化合物を最初の装入物として溶剤中で使用しそして遊離基開始剤を直接的にまたは溶剤中で、反応の過程で一様に供給する、請求項16 に記載の方法。

【請求項19】

リン含有化合物とスチレン含有化合物および溶剤のそれぞれとのモル比が1 : 1 ~ 1 : 100 である、請求項16 ~ 18 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項20】

リン含有化合物とスチレン含有化合物および溶剤のそれぞれとのモル比が1 : 1 ~ 1 : 100 である、請求項16 ~ 19 のいずれか一つに記載の方法。 40

【請求項21】

遊離基開始剤の使用量がリン含有化合物を基準として0.01 ~ 10 モル% である、請求項16 ~ 20 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項22】

リン含有化合物が水素化リン、ホスフィン酸、ホスホン酸、次ジホスホン酸 (hypodiphosphorous acid)、ピロホスホン酸、ジホスホン酸、およびそれらの塩、エステルおよびハロゲン含有または他のヘテロ原子含有化合物である、請求項16 ~ 21 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項23】

リン含有化合物がそれらのアルカリ金属塩の状態で存在している、請求項 16 ~ 22 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 24】

リン含有化合物がホスフィン酸ナトリウムである、請求項 16 ~ 23 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 25】

1 時間あたりに供給される開始剤の量がリン含有化合物を基準として 0 . 0 0 1 ~ 1 0 モル % である、請求項 16 ~ 24 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 26】

使用される最初の装入物が溶剤と鉱酸で組成される混合物中にホスフィン酸ナトリウムを含有しておりそしてこの装入物を反応温度に加熱しそして遊離基開始剤およびスチレン成分を 2 ~ 1 0 時間にわたって一様に供給しそして次に生成物を冷却しそしてスチレンホスフィン酸塩付加物のナトリウム塩を得るために後処理する、請求項 17 ~ 25 のいずれか一つに記載の方法。

10

【請求項 27】

ホスフィン酸ナトリウムを水および / または酢酸中の最初の装入物として使用し、そして反応温度に加熱し、そして遊離基開始剤およびスチレン成分を 2 ~ 1 0 時間にわたって一様に少なくとも 1 種類の溶剤中に供給しそして生成物を冷却しそしてスチレンホスフィン酸塩付加物のナトリウム塩を得るために後処理する、請求項 17 ~ 25 のいずれか一つに記載の方法。

20

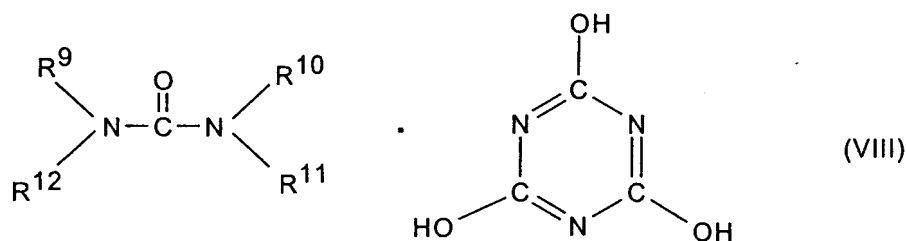
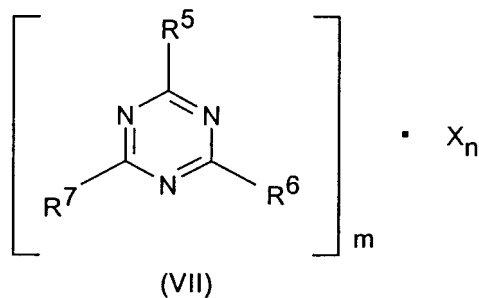
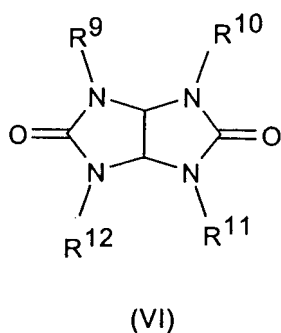
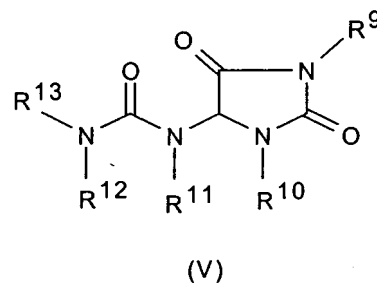
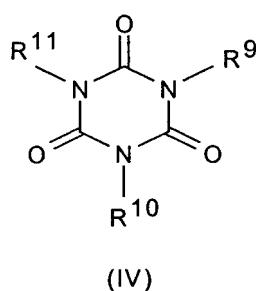
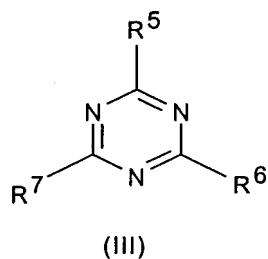
【請求項 28】

請求項 1 ~ 15 のいずれか一つに記載の 50 ~ 99 重量 % のスチレン - ホスフィン酸塩付加物および 1 ~ 50 重量 % の 1 種類以上の添加物を含有するリン含有難燃剤。

【請求項 29】

添加物が式 (III) ~ (VIII) の窒素系化合物またはそれらの混合物である、請求項 28 に記載のリン含有難燃剤：

## 【化 1】



[ 式中、 $R^5 \sim R^7$  が水素原子；水酸基または  $C_1 \sim C_4$  - ヒドロキシアルキル基で置換されたまたは置換されていない  $C_1 \sim C_8$  - アルキル、 $C_5 \sim C_{16}$  - シクロアルキルまたは - アルキルシクロアルキル基； $C_2 \sim C_8$  - アルケニル、 $C_1 \sim C_8$  - アルコキシ、- アシル、または - アシルオキシ、 $C_6 \sim C_{12}$  - アリールまたは - アリールアルキル、-  $OR^8$  または -  $N(R^8)R^9$ 、または N - 脂環式系または N - 芳香族系であり、 $R^8$  は水素原子；水酸基または  $C_1 \sim C_4$  - ヒドロキシアルキル基で置換されたまたは置換されていない  $C_1 \sim C_8$  - アルキル、 $C_5 \sim C_{16}$  - シクロアルキルまたは - アルキルシクロアルキルであるかまたは  $C_2 \sim C_8$  - アルケニル、 $C_1 \sim C_8$  - アルコキシ、- アシルまたは - アシルオキシ、または  $C_6 \sim C_{12}$  - アリールまたは - アリールアルキルであり、

$R^9 \sim R^{13}$  は  $R^8$  の基と同じかまたは -  $O - R^8$  基であり、

m および n は互いに無関係に 1, 2, 3 または 4 であり、

X はトリアジン化合物 (III) と付加物を形成し得る酸である。 ]

## 【請求項 30】

添加物がメラミンホスファート、ジメラミンホスファート、メラミンピロホスファート、メラミンポリホスファート、メラムポリホスファート、メレムポリホスファートおよび / またはメロンポリホスファート；メラミン縮合体、例えばメラム、メレムおよび / またはメロン；トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートと芳香族ポリカルボン酸とのオリゴマーエステル、ベンゾグアナミン、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、ア

10

20

30

40

50

ラントイン、グリコールウリル、メラミン、メラミンシアヌレート、ジシアンジアミド、および/またはグアニジン；式  $(\text{NH}_4)_y \text{H}_{3-y} \text{PO}_4$  あるいは  $(\text{NH}_4 \text{PO}_3)_z$  で表される窒素含有ホスファート、その際に  $y$  が 1 ~ 3 でありそして  $z$  が 1 ~ 10, 000 である；合成無機化合物および/または鉱物生成物である請求項 28 または 29 に記載のリン含有難燃剤。

【請求項 31】

0.1 ~ 2000  $\mu\text{m}$  の粒度および 0.01 ~ 10 重量% の残留湿分濃度を有する、請求項 28 ~ 30 のいずれか一つに記載のリン含有難燃剤。

【請求項 32】

10 ~ 200  $\mu\text{m}$  の粒度および 0.05 ~ 1 重量% の残留湿分濃度を有する、請求項 28 ~ 31 のいずれか一つに記載のリン含有難燃剤。 10

【請求項 33】

1 ~ 50 重量% のリン含有難燃剤、1 ~ 99 重量% のポリスチレンベースのポリマーまたはその混合物、0 ~ 60 重量% の添加物および 0 ~ 60 重量% のフィラーを含む、粉末成形材料。

【請求項 34】

1 ~ 50 重量% のリン含有難燃剤、1 ~ 99 重量% のポリスチレンベースのポリマーまたはその混合物、0 ~ 60 重量% の添加物および 0 ~ 60 重量% のフィラーを含む、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またはポリマーファイバー。

【請求項 35】

1 ~ 50 重量% のリン含有難燃剤、0 ~ 60 重量% のポリリン酸アンモニウムおよび 0 ~ 80 重量% のバインダー、発泡剤、フィラーおよび添加物を含有する発泡型難燃性塗料。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、スチレン - ホスフィン酸塩付加物、その製造方法およびその用途に関する。

【背景技術】

【0002】

Fu, Yan および Chen はスチレンとホスフィン酸ナトリウムとの間に付加反応のオリゴマー生成物の製法を開示している (Fu, Xiang Kai; Yan, Sui; Chen Li, Chinese Chemical Letters 2002, 13(3), 219-222)。これはホスフィン酸塩中の P - H 基の反応性を利用し、遊離基開始付加反応においてスチレン単位を P - H 結合中に挿入している。4 個までのスチレン単位を挿入することができる。リン含有末端基は遊離の亜ホスホン酸の形態を取る。エタノールが溶剤として使用される。直接的にホスホン酸を得るために濃硫酸が添加される。 30

【0003】

この場合の欠点は副生成物として硫酸エステルが著しい量で生じ得ることである。

【0004】

別の欠点はこの合成の間に得られるリン収率が 10 % 以下であることである。更に別の欠点は得られる生成物が、反応によって組み入れられる遊離基開始剤の割合が著しく多く、遊離基開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を用いた場合に 18 ~ 41 重量% であることである。 40

【0005】

米国特許第 4,740,332 号明細書には、4 - フェニルブチル亜ホスホン酸の製法を開示しており、この場合に使用される溶剤は濃硫酸含有エタノールを含み、使用される開始剤はアゾビスイソブチロニトリルを含む。

【0006】

Devedjiev, Ganey, Stevanova および Borisov (I Devedjiev, V Ganey, R Stevanova, G Borisov の "On the interaction between hypophosphorus acid and alcohols, Phosphorus and Sulfur( ホスフィン酸とアルコール類との間の相互作用におけるリンおよび 50

硫黄) 31(1987)7-11" には、ホスフィン酸と(短鎖)アルコール類との反応の間にホスフィン酸が分解することが記載されている。この分解反応が、Fu等によって開示された低いリン収率の理由かもしれない。ポリスチレンをベースとする合成樹脂は一般にハロゲンをベースとする難燃剤を含有している。この場合の欠点は、アンチモン含有ガスおよび/またはハロゲン含有ガスが火災の際に発生し得ることにある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

それ故に本発明の課題は、低いリン収率に関してスチレン-ホスフィン酸塩付加物を製造する従来技術の欠点を排除することである。更に反応の間に組み入れられる開始剤の割合を低減することである。 10

【0008】

更にこの製法は、燃焼性でありそして副生成物の源であるエタノールを使用することを排除するべきである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の生成物は高いリン含有に量を有している。

【0010】

驚くべきことに本発明者は、本発明のスチレン-ホスフィン酸塩付加物がビニルポリマー(ポリスチレンをベースとするポリマー)のためのハロゲン不含のおよびアンチモン不含の難燃剤において使用できることを見出した。 20

【0011】

それ故に本発明は、式(I)

$$\{ R_9 [ C ( Ph ( R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 ) ) R_6 - C R_7 R_8 ]_n \}_m P ( O ) ( O^{1/x} M^{x+} ) ( R_{10} )_{2-m}$$

[式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  および  $R_8$  は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、直鎖状のまたは枝分かれしたアルキル、アリール、アラルキル、オキソアルキル、オキソアリール、アミノアルキルおよび/またはアミノアリールであり；

$R_9$  は水素原子または遊離基開始剤ラジカルであり、 30

$R_{10}$  は水素原子であり、

$M^{x+}$  は Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Ge、Sn、Bi、Sb、Pb、Ti、TiO、Zr、ZrO、Zn、Fe、Ce、Mn、および/またはx価のプロトン化窒素塩基であり

mは1または2であり；そして

nは1~100でありそしてP-H結合中に挿入されたスチレン単位  $C ( Ph ( R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 ) ) R_6 - C R_7 R_8$  の数である。]

で表されるスチレン-ホスフィン酸塩付加物に関する。

【0012】

本発明においては、 $[ C ( Ph ( R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 ) ) R_6 - C R_7 R_8 ]_n$  鎖中のモノマーの配列は好ましくはランダムであるが、他のアイソタクチック、アタクチックまたはシンジオタクチック配列でもよい。 40

【0013】

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  および  $R_8$  は互いに同じでも異なってもよく、水素原子；メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-ペンチル；イソプロピル、イソブチル、第三ブチル、ネオペンチル；フェニル；ヒドロキシ、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、フェノキシ；アミノ、メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、ブチルアミノ、N,N-ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノまたはジブチルアミノでありそしてnが1~10であるのが有利である。

【0014】

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  および  $R_8$  は互いに同じでも異なっているもよく、水素原子および/またはメチルであるのが特に有利である。

【0015】

スチレン - ホスフィン酸塩付加物のリン含有量は 8 ~ 25 重量%であるのが好ましい。

【0016】

スチレン - ホスフィン酸塩付加物のリン含有量は 11 ~ 20 重量%であるのが特に好ましい。

【0017】

スチレン - ホスフィン酸塩付加物アルミニウム塩のリン含有量は 8 ~ 25 重量%であるのが好ましい。 10

【0018】

スチレン - ホスフィン酸塩付加物アルミニウム塩のリン含有量は 11 ~ 20 重量%であるのが特に好ましい。

【0019】

スチレン - ホスフィン酸塩付加物亜鉛塩のリン含有量は 6 ~ 20 重量%であるのが好ましい。

【0020】

スチレン - ホスフィン酸塩付加物亜鉛塩のリン含有量は 7.5 ~ 17.5 重量%であるのが特に有利である。 20

【0021】

スチレン - ホスフィン酸塩付加物の粒度は好ましくは 0.1 ~ 1000  $\mu\text{m}$  であり、開始剤から誘導される側鎖  $R_9$  の含有量が好ましくは 40% 以下でありそしてスチレン結合粉末が 1 g 当たり 260 ~ 810 mg のスチレンを有するのが好ましい。

【0022】

スチレン - ホスフィン酸塩付加物の粒度は特に好ましくは 10 ~ 100  $\mu\text{m}$  であり、開始剤から誘導される側鎖  $R_9$  の含有量が特に好ましくは 18% 以下でありそしてスチレン結合粉末が 1 g 当たり 360 ~ 650 mg のスチレンを有するのが特に好ましい。

【0023】

スチレン - ホスフィン酸塩付加物アルミニウム塩の粒度は好ましくは 0.1 ~ 1000  $\mu\text{m}$  であり、開始剤から誘導される側鎖  $R_9$  の含有量が好ましくは 40% 以下でありそしてスチレン結合粉末が 1 g 当たり 260 ~ 810 mg のスチレンを有するのが好ましい。 30

【0024】

スチレン - ホスフィン酸塩付加物アルミニウム塩の粒度は特に好ましくは 10 ~ 100  $\mu\text{m}$  であり、開始剤から誘導される側鎖  $R_9$  の含有量が特に好ましくは 18% 以下でありそしてスチレン結合粉末が 1 g 当たり 360 ~ 650 mg のスチレンを有するのが特に好ましい。

【0025】

スチレン - ホスフィン酸塩付加物亜鉛塩の粒度は好ましくは 0.1 ~ 1000  $\mu\text{m}$  であり、開始剤から誘導される側鎖  $R_9$  の含有量が好ましくは 40% 以下でありそしてスチレン結合粉末が 1 g 当たり 190 ~ 650 mg のスチレンを有するのが好ましい。 40

【0026】

スチレン - ホスフィン酸塩付加物亜鉛塩の粒度が特に好ましくは 10 ~ 100  $\mu\text{m}$  であり、開始剤から誘導される側鎖  $R_9$  の含有量が特に好ましくは 18% 以下でありそしてスチレン結合粉末が 1 g 当たり 240 ~ 570 mg のスチレンを有するのが好ましい。

【0027】

粗ポリスチレンは合成段階からの 10 ~ 100 ppm のスチレンモノマーを含有していてもよい。驚くべきことに本発明者は、スチレン - ホスフィン酸塩付加物がポリスチレンの加工の際に該ポリスチレンに添加した場合に、効果的にスチレンモノマーを固定し得る 50

ことを発見した。

【0028】

本発明によればスチレン・ホスフィン酸塩付加物のスチレン結合粉末は260～810重量%、好ましくは360～650重量%である。

【0029】

本発明によればスチレン・ホスフィン酸塩付加物アルミニウム塩のスチレン結合粉末は260～810重量%、好ましくは360～650重量%である。

【0030】

本発明によればスチレン・ホスフィン酸塩付加物亜鉛塩のスチレン結合粉末は190～650重量%、好ましくは240～570重量%である。

10

【0031】

本発明は、リン含有化合物およびスチレン含有化合物を最初の装入物として使用しそしてこれを遊離基開始剤の様な供給により反応させることを特徴とする、スチレン・ホスフィン酸塩付加物を製造する方法にも関する。

【0032】

スチレン・ホスフィン酸塩付加物を製造する方法の別の実施態様は、リン含有化合物を最初の装入物の形成に使用してそしてこれを遊離基開始剤およびスチレン含有化合物の様な同時的供給により反応させることを特徴とするものである。

【0033】

代替の実施態様として、リン含有化合物およびスチレン含有化合物は溶剤中の最初の装入物として使用してもよくそして反応させ、遊離基開始剤は直接的にまたは溶剤中で、反応の過程で一様に供給する。

20

【0034】

リン含有化合物とスチレン含有化合物および溶剤のそれぞれとのモル比が1:1～1:100であるのが好ましい。

【0035】

リン含有化合物とスチレン含有化合物および溶剤のそれぞれとのモル比が1:1～1:10であるのが好ましい。

【0036】

本発明によれば、リン含有化合物を基準として0.001～10モル%の遊離基開始剤を1時間あたりに供給するのが好ましい。

30

【0037】

遊離基開始剤の使用量はリン含有化合物を基準として0.01～10モル%の遊離基開始剤を1時間あたりに供給するのが特に好ましい。

【0038】

リン含有化合物は好ましくは水素化リン、ホスフィン酸、ホスホン酸、次ジホスホン酸(hypodiphosphorous acid)、ピロホスホン酸、ジホスホン酸、および/またはそれらの塩、エステルおよびハロゲン含有または他のヘテロ原子含有化合物である。

【0039】

リン含有化合物はそれらのアルカリ金属塩の状態で存在しているのが好ましい。

40

【0040】

リン含有化合物はホスフィン酸ナトリウムであるのが好ましい。

【0041】

1時間あたりにリン含有化合物を基準として0.001～10モル%の開始剤を供給するのが有利である。

【0042】

本発明の有利な方法は、使用される最初の装入物が溶剤と鉱酸で組成される混合物中にホスフィン酸ナトリウムを含有しておりそしてこの装入物を反応温度に加熱しそして遊離基開始剤およびスチレン成分を2～10時間にわたって一様に供給しそして次に生成物を冷却しそしてスチレンホスフィン酸塩付加物のナトリウム塩を得るために後処理するもの

50

である。

【 0 0 4 3 】

本発明の方法の代替の有利な方法は、最初の装入物がホスフィン酸ナトリウムを水および/または酢酸中含み、そしてこの装入物を反応温度に加熱し、そして遊離基開始剤およびスチレン成分を2～10時間にわたって一様に少なくとも1種類の溶剤中に供給しそして生成物を冷却しそしてスチレンホスフィン酸塩付加物のナトリウム塩を得るために後処理するものである。

【 0 0 4 4 】

本発明は本発明のスチレン-ホスフィン酸塩付加物を含有するリン含有難燃剤を提供することでもある。

10

【 0 0 4 5 】

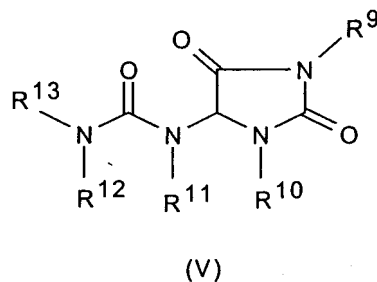
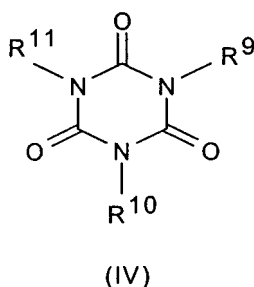
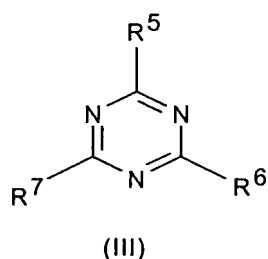
リン含有難燃剤は好ましくは50～99重量%のスチレン-ホスフィン酸塩付加物および1～50重量%の1種類以上の添加物を含有する。

【 0 0 4 6 】

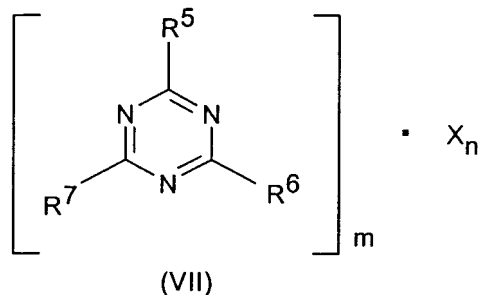
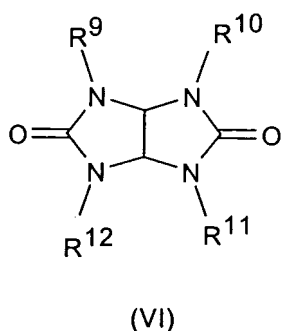
この添加物は式(III)～(VIII)の窒素系化合物またはそれらの混合物を含有している：

【 0 0 4 7 】

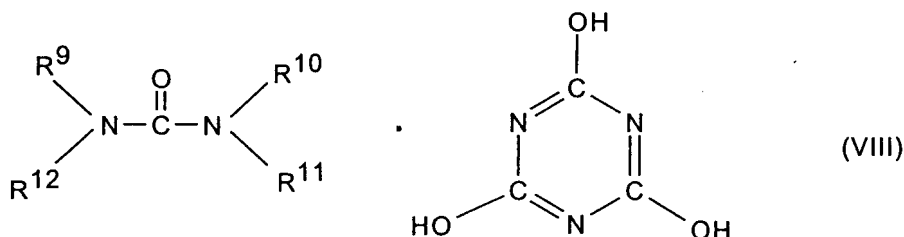
【 化 1 】



20



30



40

【 0 0 4 8 】

[ 式中、 $R^5 \sim R^7$  が水素原子；水酸基または $C_1 \sim C_4$  - ヒドロキシアルキル基で置換されたまたは置換されていない $C_1 \sim C_8$  - アルキル、 $C_5 \sim C_{16}$  - シクロアルキルま

50

たは - アルキルシクロアルキル基;  $C_2 \sim C_8$  - アルケニル、 $C_1 \sim C_8$  - アルコキシ、  
 - アシル、または - アシルオキシ、 $C_6 \sim C_{12}$  - アリールまたは - アリールアルキル、  
 -  $OR^8$  または -  $N(R^8)R^9$ 、または N - 脂環式系または N - 芳香族系であり、  
 $R^8$  は水素原子; 水酸基または  $C_1 \sim C_4$  - ヒドロキシアルキル基で置換されたまたは  
 置換されていない  $C_1 \sim C_8$  - アルキル、 $C_5 \sim C_{16}$  - シクロアルキルまたは - アル  
 キルシクロアルキルであるかまたは  $C_2 \sim C_8$  - アルケニル、 $C_1 \sim C_8$  - アルコキシ、  
 - アシルまたは - アシルオキシ、または  $C_6 \sim C_{12}$  - アリールまたは - アリールアル  
 キルであり、

$R^9 \sim R^{13}$  は  $R^8$  の基と同じかまたは - O -  $R^8$  基であり、

m および n は互いに無関係に 1, 2, 3 または 4 であり、

X はトリアジン化合物(III) と付加物を形成し得る酸である。]

10

添加物は好ましくはメラミンホスファート、ジメラミンホスファート、メラミンピロホ  
 スファート、メラミンポリホスファート、メラムポリホスファート、メレムポリホスファ  
 ートおよび/またはメロンポリホスファート; メラミン縮合体、例えばメラム、メレムお  
 よび/またはメロン; トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートと芳香族ポリカルボ  
 ン酸とのオリゴマーエステル、ベンゾグアナミン、トリス(ヒドロキシエチル)イソシア  
 ナレート、アラントイン、グリコールウリル、メラミン、メラミンシアヌレート、ジシア  
 ンジアミド、および/またはグアニジン; 式  $(NH_4)_y H_{3-y} PO_4$  あるいは  $(NH_4$   
 $PO_3)_z$  で表される窒素含有ホスファート、その際に y が 1 ~ 3 でありそして z が 1 ~  
 10, 000 である; 合成無機化合物および/または鉱物生成物である。

20

【0049】

リン含有難燃剤の粒度は好ましくは 0.1 ~ 2000  $\mu m$  でありそして残留湿分濃度は  
 0.01 ~ 10 重量% である。

【0050】

リン含有難燃剤の粒度は特に好ましくは 10 ~ 200  $\mu m$  でありそして残留湿分濃度は  
 特に好ましくは 0.05 ~ 1 重量% である。

【0051】

本発明は、1 ~ 50 重量% のリン含有難燃剤、1 ~ 99 重量% のポリスチレンベースの  
 ポリマーまたはその混合物、0 ~ 60 重量% の添加物および 0 ~ 60 重量% のフィラー  
 を含む粉末状成形材料でもある。

30

【0052】

本発明はまた、1 ~ 50 重量% のリン含有難燃剤、1 ~ 99 重量% のポリスチレンベ  
 ースのポリマーまたはその混合物、0 ~ 60 重量% の添加物および 0 ~ 60 重量% のフィ  
 ラーを含む、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またはポリマー  
 ファイバーでもある。

【0053】

本発明は、更に、1 ~ 50 重量% のリン含有難燃剤、0 ~ 60 重量% のポリリン酸アン  
 モニウムおよび 0 ~ 80 重量% のバインダー、発泡剤、フィラーおよび添加物を含有する  
 発泡型難燃性塗料にも関する。

【0054】

40

リン原料成分:

本発明によれば、少なくとも 1 種類の互片異性体が少なくとも 1 つの P - H 基を有して  
 いるあらゆるリン化合物が形成され得る。水素化リン、ホスフィン酸、ホスホン酸、次ジ  
 ホスホン酸(hypodiphosphorous acid)、ピロホスホン酸、ジホスホン酸、およびそれら  
 の塩、エステルおよびハロゲン含有または他のヘテロ原子含有化合物が有利である。アル  
 カリ金属塩が有利であり、なかでもナトリウム塩が有利である。

【0055】

スチレン原料成分:

有利なのはスチレン; アルキルスチレン、例えば p - メチルスチレン、p - エチルスチ  
 レン、p - プロピルスチレン、p - イソプロピルスチレン、p - ブチルスチレン、p - 第

50

三ブチルスチレン、p - フェニルスチレン、o - メチルスチレン、o - エチルスチレン、o - プロピルスチレン、o - イソプロピルスチレン、m - メチルスチレン、m - エチルスチレン、m - イソプロピルスチレン、m - ブチルスチレン、メシチルスチレン、2, 4 - ジメチルスチレン、2, 5 - ジメチルスチレン、3, 5 - ジメチルスチレン等；ヒドロキシスチレン類、例えばo - ヒドロキシスチレン、p - ヒドロキシスチレンおよびm - ヒドロキシスチレン；アルコキシスチレン類、例えばo - 、m - 、p - メトキシスチレン、o - 、m - 、p - エトキシスチレン、4 - メトキシ - 3 - メチルスチレン、p - プロポキシスチレン、p - フェノキシスチレン、p - 第三ブトキシスチレン、p - トリチロキシスチレン等；シロキシスチレン類、例えばp - トリメチルシロキシスチレン類、p - 第三ブチルジメチルシロキシスチレン類、p - トリイソプロピルシロキシスチレン類；ハロスチレン類、例えばo - 、m - 、p - クロロスチレン、o - 、m - 、p - ブロモスチレン、o - 、m - 、p - フルオロスチレン、o - メチル - p - フルオロスチレン等およびトリメチルシリルスチレン、ビニルベンゾエート類、ジビニルベンゼン等が有利である。

10

# 【0056】

p - アセトキシスチレン類；エーテルスチレン類、例えばp - ビニルベンジル - メチルエーテル、p - ビニルベンジル - エチルエーテル、p - ビニルベンジル - n - プロピルエーテル、p - ビニルベンジル - イソプロピルエーテル、p - ビニルベンジル - n - ブチルエーテル、p - ビニルベンジル - 第三ブチルエーテル、1 - (4 - ビニルフェニル) - 1, 1 - ジメチルメチル - メチルエーテル、1 - (4 - ビニルフェニル) - 1, 1 - ジメチルメチル - エチルエーテル、1 - (4 - ビニルフェニル) - 1, 1 - ジメチルメチル - ブロピルエーテル、1 - (4 - ビニルフェニル) - 1, 1 - ジメチルメチル - ブチルエーテル、1 - (4 - ビニルフェニル) - 1, 1 - ジメチルメチル - メチルエーテル、1 - (4 - ビニルフェニル) - 1, 1 - ジメチルメチル - エチルエーテル、1 - (4 - ビニルフェニル) - 1, 1 - ジフェニルメチル - エチルエーテル、1 - (4 - ビニルフェニル) - 1, 1 - ジフェニルメチル - ブチルエーテル、1 - (4 - ビニルフェニル) - 1, 1 - ジメチルメチル - トリメチルシリルエーテル、および1 - (4 - ビニルフェニル) - 1, 1 - ジメチルメチル - トリエチルエーテル；アルコール類、例えばp - ビニルベンジルアルコール、(4 - ビニルフェニル) - 1, 1 - ジメチルメタノール、(4 - ビニルフェニル) - 1, 1 - ジフェニルメタノールおよび2 - (4 - ビニルベンジル) エタノール；アミン類、例えば2 - アミノスチレン、3 - アミノスチレン、4 - アミノスチレン、3, 4 - ジアミノスチレン、4 - ビニルベンジルアミンおよび2 - (4 - ビニルフェニル) エチルアミン；アルキル置換されたアミノスチレン類、例えばm - N, N - ジメチルアミノスチレン、p - N, N - ジメチルアミノスチレン、p - ビニルベンジル - N, N - ジメチルアミン、p - ビニルベンジル - N, N - ジエチルアミン、p - ビニルベンジル - N, N - ジ - n - プロピルアミン、p - ビニルベンジル - N, N - ジ - n - ブチルアミン、p - (N, N - ジメチルアミノ) スチレン、p - (N, N - ジエチルアミノ) スチレン、p - (N, N - ジ - n - プロピルアミノ) スチレン、p - (N, N - ジ - n - ブチルアミノ) スチレン、N - (p - ビニルベンジル) ピロリジン、N - (p - ビニルベンジル) ピペリジンおよびN - (p - ビニルベンジル) モルホリン；カルボニル基を持つスチレン類、例えばp - ビニル安息香酸、p - ビニル安息香酸メチル、p - ビニル安息香酸フェニル、3 - ビニルサリチル酸メチル、p - ホルミルスチレン、p - アセチルスチレンおよびp - ビニルベンゾフェノン；シアノスチレン類、例えばo - 、m - 、p - シアノスチレン類；メルカプロスチレン類およびアルキルチオスチレン類、例えばo - 、m - 、p - メルカプトスチレン類、o - 、m - 、p - メチルチオスチレン類、o - 、m - 、p - エチルチオスチレン；p - スチリルジフェニルホスフィン；3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシスチレン類；3, 5 - ジエチル - 4 - ヒドロキシスチレン、3, 5 - ジプロピル - 4 - ヒドロキシスチレン、3, 5 - ジイソプロピル - 4 - ヒドロキシスチレン；3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシスチレン；3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - アミノスチレンおよび3, 5 - ジ第三ブチルカルボキシスチレンが有利である。

20

30

40

# 【0057】

特に有利なのはスチレン、アルキルスチレンおよびジビニルベンゼン類である。スチレ

50

ン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレンおよびジビニルベンゼンがなかでも有利である。

#### 【0058】

スチレン-フェノール-ポリエチレングリコールエーテル、例えば Clariant GmbHのEmulsion<sup>(R)</sup> TS製品(例えばTS 160、TS 200、TS 290、TS 540)も有利である。

#### 【0059】

本発明によれば(共)重合はあらゆる所望の構成の1種類以上の上述のスチレン類を使用して実施することができる。

#### 【0060】

開始剤：

オリゴマーのホスフィン酸-スチレン付加物はスラリー法、溶液法、乳化法または塊状法によって製造することができる。

#### 【0061】

付加物を生成するためのスチレンの反応は、アニオン性開始剤によって、遊離基開始剤によってまたは光化学的に開始することができる。

#### 【0062】

驚くべきことに本発明者は、開始剤をリン原料成分中にゆっくりと且つ均一に(遅い計量供給速度で)計量供給した場合に従来技術に開示された水準を超えたリン収率が生じることを見出した。開始剤がここで別に計量供給される状態は純粋でもよいしまたは溶剤に溶解されていてもよい。他の一つの実施態様においては、開始剤が供給される状態はスチレン溶液であるかまたは溶剤に溶解されたスチレンとの混合物である。

#### 【0063】

原則としてこの方法に適する系は遊離基を発生するあらゆるものである。過酸化化合物、例えば過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、ベンゾイルペルオキシド、過酸化水素、ジ第三ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、デカノイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ピネンヒドロペルオキシド、 $p$ -メタンヒドロペルオキシド、第三ブチルヒドロペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ペルオキシコハク酸、ジセチルペルオキシジカルボナート、第三ブチルペルアセテート、第三ブチルペルオキシマレエート、第三ブチルペルオキシベンゾエート、アセチルシクロヘキシルスルホニルペルオキシドが特に好ましい。

#### 【0064】

他の有利な開始剤はアゾ開始剤、例えば2-第三ブチルアゾ-2-シアノプロパン、ジメチルアゾジイソブチラート、アゾジイソブチロニトリル、2-第三ブチルアゾ-1-シアノシクロヘキサン、1-第三アミルアゾ-1-シアノシクロヘキサンがある。別の有利な化合物にはアルキルペルケタール類、例えば2,2-ビス-(第三ブチルペルオキシ)ブタン、3,3-ビス(第三ブチルオキシ)酪酸エチル、1,1-ジ(第三ブチルペルオキシ)シクロヘキサンがある。

#### 【0065】

特に有利なのはDupont-Biesteritz社のVAZO 52、VAZO 64(AIBN)、VAZO 67、VAZO 88、VAZO 44、VAZO 56、VAZO 68、Wako Chemicals社のV-70 2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、V-65 2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、V-601 ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオナート)、V-59 2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、V-40、VF-096、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、V-30 1-[ (シアノ-1-メチエチル)アゾ]-ホルムアミド、VAm-110 2,2'-アゾビス(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)、VAm-111 2,2'-アゾビス(N-シクロヘキシル-2-メチルプロピオンアミド)、VA-041 2,2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロリド、VA-044 2,2'-アゾ

10

20

30

40

50

ビス〔 2 - ( 2 - イミダゾリン - 2 - イル ) プロパン 〕ジヒドロクロリド、VA - 046  
 B 2, 2' - アゾビス〔 2 - ( 2 - イミダゾリン - 2 - イル ) プロパン 〕ジスルファ  
 トジヒドラート、V - 50 2, 2' - アゾビス〔 2 - アミジノプロパン 〕ヒドロクロラ  
 イド、VA - 057 2, 2' - アゾビス〔 N - ( 2 - カルボキシエチル ) - 2 - メチル  
 プロピオンアミジン 〕テトラヒドラート、VA - 058 2, 2' - アゾビス〔 2 - ( 3  
 , 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジン - 2 - イル ) プロパン 〕ジヒドロクロライド、V  
 A - 060 2, 2' - アゾビス〔 2 - [ 1 - ( 2 - ヒドロキシエチル ) - 2 - イミダゾ  
 リン - 2 - イル ] プロパン 〕ジヒドロクロライド、VA - 061 2, 2' - アゾビス〔  
 2 - ( 2 - イミダゾーリン - 2 - イル ) プロパン 〕、VA - 080 2, 2' - アゾビス  
 { 2 - メチル - N - [ 1, 1 - ビス ( ヒドロキシメチル ) - 2 - ヒドロキシエチル ] プロ  
 ピオンアミド、VA - 085 2, 2' - アゾビス { 2 - メチル - N - [ 2 - ( 1 - ヒド  
 ロキシブチル ) プロピオンアミド }、VA - 086 2, 2' - アゾビス〔 2 - メチル -  
 N - ( 2 - ヒドロキシエチル ) プロピオンアミド } がある。

10

#### 【 0066 】

溶剤も上記製法に使用してもよい。水、アルコール類、例えばメタノール、n - プロピ  
 ルアルコール、イソプロピルアルコール、n - ブタノール、イソブタノール、アミルアル  
 コール等が有利である。脂肪族炭化水素、例えばヘキサン、ヘプタン、オクタンおよび石  
 油エーテル；芳香族炭化水素、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、  
 ジエチルベンゼンおよびクロロベンゼン；ハロゲン化炭化水素、例えばメチレンクロライ  
 ド、クロロホルム、1, 2 - ジクロロエタン、クロロベンゼン等、四塩化炭素、四臭化エ  
 チレン；脂環式炭化水素、例えばシクロペンタン、シクロヘキサン、およびメチルシクロ  
 ヘキサン；ケトン類、例えばジイソブチルケトンおよびメチル n - プロピルケトン；エス  
 テル類、例えば n - プロピルアセテートおよび n - ブチルアセテート等がある。これらの  
 化合物を単独で使用してもまたは組合せて使用してもよい。

20

#### 【 0067 】

溶剤または分散媒体として水を単独で使用するのが特に有利である。一例として、アル  
 コール類、例えばブタノール等を共溶媒または共分散媒体として使用する場合には、それ  
 らの使用量は副次的な程度であり、即ち溶媒系中のそれらの含有量は 50 % より少ない。  
 本発明によればこれはホスフィン酸塩の不均衡を抑制することができる。

30

#### 【 0068 】

圧力は大気圧から 196 MPa の範囲で変更することができる。温度は 50 ~ 150  
 で変更することができる。

#### 【 0069 】

乳化剤：

乳化剤、例えばアニオン性界面活性剤、例えばロジン酸ナトリウム、ステアリン酸カリ  
 ウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウムおよびドデシルベンゼンスルホン酸  
 ナトリウム；カチオン性界面活性剤、例えばセチルトリメチルアンモニウム - プロマイド  
 およびドデシルアミンクロライド；非イオン性界面活性剤、例えばノニルポリオキシエチ  
 レンエーテルおよびオクチルフェニルポリオキシエチレンエーテル等を使用するのが有利  
 である。これらの乳化剤は単独でもまたは相互の混合物の状態でも使用することができる

40

#### 【 0070 】

本発明によれば、使用されるリンの量を基準として 0.01 ~ 10 %、好ましくは 0.1 ~ 1 % の乳化剤を使用する。

#### 【 0071 】

材料比：

本発明によればリン原料成分およびスチレンは溶剤中で最初の装入物を形成するのに使  
 用される。リン原料成分とスチレンとのモル比は好ましくは 1 : 1 ~ 1 : 100、特に好  
 ましくは 1 : 1 ~ 1 : 10、なかでも 1 : 1 ~ 1 : 3 である。リン原料成分と溶剤とのモ  
 ル比は好ましくは 1 : 1 ~ 1 : 100、特に好ましくは 1 : 1 ~ 1 : 10 である。遊離基

50

開始剤は好ましくは混合物中にゆっくりと計量供給する。本発明によれば開始剤の使用量はリン原料成分を基準として0.01~10モル%である。

【0072】

有利な方法においては、リン原料成分は溶剤中で最初の装入物を形成するのに使用する。リン原料成分と溶剤とのモル比は好ましくは1:1~1:100、特に好ましくは1:1~1:10である。遊離基開始剤は好ましくはスチレンとの混合物状態でリン原料成分中にゆっくりと計量供給する。リン原料成分とスチレンとのモル比は好ましくは1:1~1:100、特に好ましくは1:1~1:10、なかでも1:1~1:3である。本発明によれば開始剤の使用量は、リン原料成分を基準として0.01~10モル%である。

【0073】

一つの有利な方法においては、リン原料成分は溶剤中で最初の装入物を形成するのに使用する。リン原料成分と溶剤とのモル比は好ましくは1:1~1:100、特に好ましくは1:1~1:10である。遊離基開始剤およびスチレンは好ましくはリン原料成分中にゆっくり計量供給するのが好ましい。リン原料成分とスチレンとのモル比は好ましくは1:1~1:100、特に好ましくは1:1~1:10、なかでも1:1~1:3である。本発明によれば開始剤の使用量は、リン原料成分を基準として0.01~10モル%である。

【0074】

反応溶液は、スチレン-ホスフィン酸塩付加物の酸性状態を造るために酸性化してもよい。0~6のpH値が有利であり、特に0.5~3のpH値が有利である。しかしながら

【0075】

有利な適する酸性成分は鉱酸、例えば塩酸、硫酸、リン酸である。

【0076】

カルボン酸、例えば蟻酸、酢酸、蔞酸が有利である。

【0077】

特に有利な一つの方法は氷酢酸中で反応を実施する。

【0078】

特に有利な一つの方法は水性溶液中で反応を実施する。その時3~7のpH範囲が有利である。

【0079】

別の有利な実施態様においては酸の添加を省き、その時に反応溶液のpHは4~10、特に5~8である。

【0080】

酸を添加しない場合には、スチレン付加物を塩の状態で製造する。その時の塩の溶液は、他のカチオンと塩を製造するための原料としても役立つ。 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{TiO}^{2+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{ZrO}^{2+}$ 、および/または有機窒素カチオン、例えばアンモニア、メラミン、グアニジン、モノ<sup>-</sup>、ジ<sup>-</sup>またはトリエタノールアミン、ピペラジン、トリエチルアミン、エチレンジアミンまたは尿素の類似構造物および誘導体が有利である。

【0081】

スチレン-ホスフィン酸塩付加物の塩はドイツ特許出願公開(A1)第19752735号明細書およびドイツ特許出願公開(A1)第19851729号明細書に記載の方法をベースとする方法によって製造する。

【0082】

この目的のためにスチレン付加物の溶液を所望のカチオンの塩溶液と反応させる。それぞれの高水溶性ハロゲン化物、オキソハロゲン酸、オキソ硫酸(例えば硫酸塩)、オキソ硼酸(例えば硼酸塩)、オキソ窒素酸(例えば硝酸塩)が有利である。水溶性は好ましくは20%以上、特に好ましくは50%以上である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 8 3 】

反応は、沈殿物または結晶を形成する好ましくは水溶液から行う。沈殿溶液のpHは好ましくは1～10、特に好ましくは3～8である。反応温度は0～250、好ましくは10～150である。

## 【 0 0 8 4 】

適当なカチオンはその酸化物、水酸化物または酸化物水酸化物を経て使用してもよい。この場合には、90～250の温度を使用しそして相応する自然発生溶剤圧を使用する水熱結晶化条件が有利である。

## 【 0 0 8 5 】

他の有利な方法においては、スチレン-ホスフィン酸塩付加物を酸状態に転化しそして相応する元素状金属と反応させる。これは金属アルミニウムの場合に特に有利である。スチレン付加物は酸性カチオン交換体で処理することによって酸性状態に転化してもよい。

## 【 0 0 8 6 】

この難燃剤はスチレン重合の目的でエマルジョンに添加しそして反応によってポリマー中に組み入れることができる。

## 【 0 0 8 7 】

リン含有難燃剤：

本発明はリン含有難燃剤中でスチレン-ホスフィン酸塩付加物を使用することでもある。驚くべきことに本発明者は、スチレン-ホスフィン酸塩付加物をリン含有難燃剤において使用することができることを見出した。50～99重量%のスチレン-ホスフィン酸塩付加物および1～50重量%の他の添加物、例えば(ドイツ特許出願公開(A1)第19614424号明細書および同第19960671号明細書に記載されている様な)相乗剤、ペレット化助剤、例えばワックス、ポリアミドコポリマー、例えばDegussa社の<sup>(R)</sup> estamelt 730-P1、ポリエステルコポリマー、例えばDegussa社の<sup>(R)</sup> estamelt 448 1-P1および4680-P1、およびEms-Griltext社の<sup>(R)</sup> Griltext 1572E P1および1365E P1)、ダスト低減剤、例えばジオクチルフタレート(DOP)、シリコン油、鉱油、グリセロール、グリコール等)およびコンパクト化助剤を含む難燃剤が有利である。

## 【 0 0 8 8 】

添加物は合成無機化合物および/または鉱物製品でもよい。適する物質には珪素の酸化化合物、マグネシウム化合物、周期律表第2主族の金属の金属炭酸塩、赤燐、亜鉛化合物またはアルミニウム化合物である。

## 【 0 0 8 9 】

珪素の酸素化合物は好ましくはオルト珪酸の塩およびエステルおよびその縮合体、珪酸塩、ゼオライト、およびシリカ、ガラス粉末、ガラス/セラミック粉末、またはセラミック粉末であり；マグネシウム化合物は好ましくは水酸化マグネシウム、ヒドロタルサイト、炭酸マグネシウム、または炭酸カルシウムマグネシウムであり；亜鉛化合物は好ましくは酸化亜鉛、錫酸亜鉛、ヒドロキシ錫酸亜鉛、燐酸亜鉛、硼酸亜鉛または硫化亜鉛であり；アルミニウム化合物は好ましくは水酸化アルミニウムまたは燐酸アルミニウムである。

## 【 0 0 9 0 】

リン含有難燃剤の製造：

本発明のリン含有難燃剤は、液体状態で別の添加物を運動する固体のスチレン-ホスフィン酸塩付加物に適当なミキサー中で添加し、20～200で0.1～100時間混合しそして場合によっては次に20～400で乾燥する実施態様において製造することができる。雰囲気温度で固体である別の添加物を次に溶融した状態でこれに添加する。

## 【 0 0 9 1 】

本発明のリン含有難燃剤は、固体の別の添加物を適当な混合機中で、運動するスチレン-ホスフィン酸塩付加物に添加しそして0.1～100時間混合しそしてこの工程の間に該別の添加物の溶融温度に加熱する別の一つの実施態様において製造することができる。

適する温度は20～200 である。

【0092】

適する混合機には、Loedige社のすき先型ミキサー、Loedige社の回転盤型ミキサー(例えばCB30)、Schugi社のフレキシックス(Flexomix)ミキサー、Niro社のHEC回転盤ミキサー、Drais社(Mannheim)の回転盤ミキサー(例えばK-TTE4)、エイリヒ(Eirich)ミキサー(例えばR02)、ヘンシェル(Henschel)ミキサー、パーペンブルグ(Papenburg)ミキサー、テルシヒ(Terschig)ミキサー(WPA6)、Niro社のジグザグ(zig-zag)ミキサーがある。

【0093】

最初に生成される生成物混合物は適当な乾燥機で乾燥するかまたは熱処理して粒子を大きくすることができる。本発明の乾燥機はHosokawa Schugi社の流動床乾燥機(Schugi流動床、ボメテック(Vometec)流動床乾燥機)、Waldner社またはGlatt社の流動床乾燥機、Waldner社の過給流動床乾燥機、Anhydro社のスピンフラッシュ・ドライヤーまたはドラム型乾燥機がある。

10

【0094】

流動床乾燥機での有利な運転条件は120～280の入口温度、20～200の生成物温度である。

【0095】

リン含有難燃剤の粒度は好ましくは0.1～2000 $\mu$ m、特に好ましくは10～200 $\mu$ mである。

20

【0096】

本発明のリン含有難燃剤中の残留湿分濃度は0.01～10%、好ましくは0.05～1%である。

【0097】

DIN53916号に基づく方法によって測定されそして静止PHiの角度のコタンジェントとして表される本発明のリン含有難燃剤の流動性は好ましくは1～2であり、特に好ましくは1.2～1.8である。流動性はDIN53916号に記載のPFRENGLE試験装置を用いて測定される。(DIN53916号(1974年8月発行):粉末および顆粒物質の流動性の測定)。

【0098】

本発明のリン含有難燃剤のダスチングに対する傾向が1～65%、好ましくは5～60%に定量化される。試験すべき10gの物質を洗浄ビンに秤り入れる。窒素をその物質に20分間通す。ガス流速は1L/分である。その時に残る粉末の量を秤量する。放出される割合を最初の重量で割りそして100%をかける。

30

【0099】

ポリマー成形材料:

本発明は更に難燃性ポリマー成形材料に関する。難燃性ポリマー成形材料は、好ましくは1～50重量%のリン含有難燃剤、1～99重量%のポリスチレンベースのポリマー、0～60重量%の添加物および0～60重量%のフィラーよりなる。

【0100】

難燃性ポリマー成形材料は、特に好ましくは5～30重量%のリン含有難燃剤、5～90重量%のポリスチレンベースのポリマー、5～40重量%の添加物および5～4重量%のフィラーを含む。

40

【0101】

ポリスチレンベースのポリマー:

本発明のリン含有難燃剤の有利な用途は、ポリマーにおいて難燃剤として用いることである。特に有利にはスチレン、クロロスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンおよびp-メチルスチレンをベースとするビニル芳香族のホモ-およびコポリマーである。公知のおよび市販のこれらのポリマーの分子量は一般に1500～2,000,000、好ましくは50,000～1,000,000の範囲内にある。モノマー、例えばメタアクリロニトリル

50

または(メタ)アクリル酸エステルの副次的割合(好ましくは20重量%より多くなく、特に好ましくは8重量%より多くない)も構造中に存在していてもよい。特に有利なビニル芳香族ポリマーはポリスチレンおよび耐衝撃性ポリスチレンである。スチレン-アクリロニトリル(SANコポリマー、例えばドイツ特許出願公開(A1)第19920276号明細書)、 $\alpha$ -メチルスチレン-アクリロニトリル-コポリマー、スチレン-メチルメタクリレート-コポリマー、スチレン-無水マレイン酸-コポリマー、スチレン-マレイミド-コポリマー、スチレン-アクリレート-コポリマー、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン(ABS)ポリマー、およびブレンドが有利である。グラフトポリマー、例えばドイツ特許出願公開(A1)第19920276号明細書に記載されているようなものも有利である。

10

#### 【0102】

市販品にはポリスチレン(BASF)、Lacqrene(Atofina)、Styron(Dow)等がある。

#### 【0103】

ポリマー成形体:

最後に、本発明は本発明の顆粒状難燃剤を含むポリマー成形体、ポリマーフィルム、ポリマーフィラメントおよびポリマーファイバーにも関する。

#### 【0104】

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およびポリマーファイバーは好ましくは1~50重量%のリン含有難燃剤、1~99重量%のポリスチレンをベースとするポリマーまたはその混合物、0~60重量%の添加物および0~80重量%のフィラーを含有する。

20

#### 【0105】

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およびポリマーファイバーは特に好ましくは5~30重量%のリン含有難燃剤、5~90重量%のポリスチレンをベースとするポリマーまたはその混合物、5~40重量%の添加物および5~40重量%のフィラーを含有する。難燃剤添加物と即使用可能ポリマーペレットまたは即使用可能ポリマー粉末と混合することおよびこの混合物を直接的に射出成形機で加工し成形体とする 것도可能である。

#### 【0106】

有利なフィラーはガラス(好ましくはビーズまたは繊維状のもの)、周期律表第2および3主族の元素の酸化物および/または水酸化物(好ましくはアルミニウムおよびマグネシウム)、層状シリケート、およびクレイ鉱物、例えばベントナイト、モンモリロナイト、ヘクトライト、サポナイト、沈降/ヒュームド/結晶質/非晶質シリカ、チョークである。

30

#### 【0107】

有利な添加物は相乗剤、酸化防止剤、光安定剤、潤滑剤、着色剤、成核剤または帯電防止剤である。使用できる添加物の例はヨーロッパ特許出願公開(A1)第0,584,567号明細書に記載されている。

#### 【0108】

実施例:

#### [比較例]

#### 【0109】

53g(0.5モル)のホスフィン酸ナトリウム-水和物、15.6g(0.15モル)のスチレン、および2.3gのAIBN(VAZO 64、Dupont-Biesteritz製)を、243gのエタノールおよび24gの濃硫酸中に攪拌下に最初に装入する。この反応溶液を還流温度(約78)で6時間にわたって煮沸する。次いで別の1.6gのAIBNを添加しそして更に12時間煮沸する。冷却後にこの溶液を濾過しそして乾燥状態に蒸発することによって濃縮する。残留物を100gの水に取り、100gの酢酸エチルで抽出処理し、抽出物を乾燥するまで蒸発処理する。7.5重量%のP含有量を有する14.3

40

50

g の生成物を得る（リン収率 6.9 %）。

【実施例 2】

【0110】

53 g（0.5 モル）のホスフィン酸ナトリウム一水和物および 51.9 g（0.5 モル）のスチレンを、193 g のエタノールおよび 24 g の濃硫酸の混合物中に攪拌下に最初に装入する。この反応溶液を還流温度（約 78 °C）で 5 時間にわたって煮沸する間に、50 g のエタノールに溶解した 3.9 g の AIBN（VAZO 64、Dupont-Biesteritz 製）をポンプで計量供給する。この反応溶液を比較例 1 と同様に後処理する。15.7 重量 % のリン含有量を有する 63.8 g の生成物（64.7 % のリン収率）を得る。

【実施例 3】

【0111】

53 g（0.5 モル）のホスフィン酸ナトリウム一水和物を 243 g のエタノールおよび 24 g の濃硫酸の混合物中に攪拌下に最初に装入する。この反応溶液を還流温度（約 78 °C）で 5 時間にわたって煮沸する間に、3.9 g の AIBN（VAZO 64、Dupont-Biesteritz 製）および 51.9 g（0.5 モル）のスチレンをポンプを用いて計量供給する。この反応溶液を比較例 1 と同様に後処理する。18.9 重量 % のリン含有量を有する 73.4 g の生成物（89.6 % のリン収率）を得る。

【実施例 4】

【0112】

26.5 g（0.25 モル）のホスフィン酸ナトリウム一水和物を 243 g のエタノールおよび 24 g の濃硫酸の混合物中に攪拌下に最初に装入する。この反応溶液を還流温度（約 78 °C）で 5 時間にわたって煮沸する間に、3.9 g の AIBN（VAZO 64、Dupont-Biesteritz 製）および 51.9 g（0.5 モル）のスチレンをポンプを用いて計量供給する。この反応溶液を比較例 1 と同様に後処理する。10.2 重量 % のリン含有量を有する 59.2 g の生成物（78.0 % のリン収率）を得る。

【実施例 5】

【0113】

26.5 g（0.25 モル）のホスフィン酸ナトリウム一水和物を 160 g のエタノール、80 g の水および 24 g の濃硫酸の混合物中に攪拌下に最初に装入する。この反応溶液を還流温度（約 78 °C）で 5 時間にわたって煮沸する間に、3.9 g の AIBN（VAZO 64、Dupont-Biesteritz 製）および 51.9 g（0.5 モル）のスチレンをポンプを用いて計量供給する。この反応溶液を比較例 1 と同様に後処理する。11.5 重量 % のリン含有量を有する 64.9 g の生成物（96.4 % のリン収率）を得る。

【実施例 6】

【0114】

5.3 g（0.05 モル）のホスフィン酸ナトリウム一水和物を 243 g のエタノールおよび 24 g の濃硫酸の混合物中に攪拌下に最初に装入する。この反応溶液を還流温度（約 78 °C）で 10 時間にわたって煮沸する間に、3.9 g の AIBN（VAZO 64、Dupont-Biesteritz 製）および 51.9 g（0.5 モル）のスチレンをポンプを用いて計量供給する。この反応溶液を比較例 1 と同様に後処理する。2.7 重量 % のリン含有量を有する 49.7 g の生成物（86.6 % のリン収率）を得る。

【実施例 7】

【0115】

53 g（0.5 モル）のホスフィン酸ナトリウム一水和物を 243 g のエタノールおよび 24 g の濃硫酸の混合物中に攪拌下に最初に装入する。この反応溶液を還流温度（約 78 °C）で 5 時間にわたって煮沸する間に、3.9 g の AIBN（VAZO 64、Dupont-Biesteritz 製）および 51.9 g（0.5 モル）のスチレンをポンプを用いて計量供給する。この反応溶液を比較例 1 と同様に後処理する。17.9 重量 % のリン含有量を有する 74.5 g の生成物（86.1 % のリン収率）を得る。

【実施例 8】

10

20

30

40

50

## 【0116】

26.5 g (0.25 モル) のホスフィン酸ナトリウム一水和物を 100 g の水中に攪拌下に最初に装入する。この反応溶液を約 95 に 5 時間にわたって加熱する間に、2.9 g の過硫酸ナトリウム (50 g の水に溶解したもの) および 51.9 g (0.5 モル) のスチレンをいずれもポンプを用いて計量供給する。この反応溶液を 24 g の濃硫酸を用いて酸性にしそして比較例 1 と同様に後処理する。10.0 重量% のリン含有量を有する 59.8 g の生成物 (77.0 % のリン収率) を得る。

## [ 実施例 9 ]

## 【0117】

39.8 g (0.38 モル) のホスフィン酸ナトリウム一水和物を 100 g の水と 1.8 g のラウリル硫酸ナトリウムとの混合物中に攪拌下に最初に装入する。この反応溶液を約 95 に 5 時間にわたって加熱する間に、0.4 g の過硫酸ナトリウム (50 g の水に溶解したもの) および 58.9 g (0.5 モル) の  $\alpha$ -メチルスチレンをいずれもポンプを用いて計量供給する。この反応溶液を 34.39 g の硫酸アルミニウム水溶液 (4.3 % のアルミニウム) を用いて処理する。沈殿した生成物を濾別し、200 g の蒸留水で洗浄しそして 120 で 5 時間乾燥する。12.37 重量% のリン含有量を有する 82.32 g の生成物 (86.5 % のリン収率) を得る。

## [ 実施例 10 ]

## 【0118】

A1 塩:

53 g (0.5 モル) のホスフィン酸ナトリウム一水和物を 283 g の水と 1.0 g の直鎖状のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムとの混合物中に攪拌下に最初に装入する。この反応溶液を約 95 に 5 時間にわたって加熱する間に、0.2 g のピネン-ヒドロペルオキシド (44 % の活性レベル) および 51.9 g (0.5 モル) のスチレンをポンプを用いて計量供給する。この反応溶液を 42.1 g の硫酸アルミニウム水溶液 (4.3 % のアルミニウム) を用いて処理する。沈殿した生成物を濾別し、200 g の蒸留水で洗浄しそして 120 で 5 時間乾燥する。15.3 重量% のリン含有量を有する 81.4 g の生成物 (80.5 % のリン収率) を得る。

## [ 実施例 11 ]

## 【0119】

A1 塩:

53 g (0.5 モル) のホスフィン酸ナトリウム一水和物を 150 g の氷酢酸中に攪拌下に最初に装入する。この反応溶液を約 95 に 5 時間にわたって加熱する間に、0.7 g の Wako V50 (2, 2'-アゾビス (2-アミジノプロパン-ヒドロクロライド; Wako Chemicals) を 25 g の氷酢酸および 50 g の水およびそれぞれに 51.9 g (0.5 モル) のスチレンよりなる混合物中にそれぞれポンプを用いて計量供給する。溶剤をこの反応溶液から減圧下に留去し、残留物を蒸留水を用いて全部で 200 g の総重量とする。この溶液を 46.5 g の硫酸アルミニウム水溶液 (4.3 % のアルミニウム) を用いて処理する。沈殿した生成物を濾別し、200 g の蒸留水で洗浄しそして 120 で 5 時間乾燥する。16.5 重量% のリン含有量を有する 83.8 g の生成物 (89.0 % のリン収率) を得る。

## [ 実施例 12 ]

## 【0120】

実施例 3 からの 19 部の難燃剤を 52 部のポリスチレン 2712 (BASF AG) とおよび 30 部のガラス繊維と混合しそして二軸スクリー式押出機 (Leistritz LSM 30/34) 中で 250 ~ 300 の温度で混入する。均一にされたポリマー押出成形処理物を引出し、水浴中で冷却し、次いでペレット化する。十分に乾燥した後にそのペレットを 250 ~ 300 の熔融温度で射出成形機 (Aarburg 型万能タイプ) で成形体に加工する。UL 94 - 燃焼テストで V-O に分類される。

## [ 実施例 13 ]

10

20

30

40

50

## 【 0 1 2 1 】

実施例 10 からの 23 部の難燃剤を 47 部のポリスチレン 2712 (BASF AG) とおよび 30 部のガラス繊維と混合しそして二軸スクリー式押出機 (Leistritz LSM 30/34) 中で 250 ~ 300 の温度で混入する。均一にされたポリマー押出成形処理物を引出し、水浴中で冷却し、次いでペレット化する。十分に乾燥した後にそのペレットを 250 ~ 300 の溶融温度で射出成形機 (Aarbung 型万能タイプ) で成形体に加工作る。UL94 - 燃焼テストで V - O に分類される。

## フロントページの続き

|                          |               |            |
|--------------------------|---------------|------------|
| (51)Int.Cl. <sup>7</sup> | F I           | テーマコード(参考) |
| C 0 9 K 21/12            | C 0 9 K 21/12 |            |

- (72)発明者 ハラルト・パウアー  
ドイツ連邦共和国、ケルベン、アム・コイシェンエンド、19
- (72)発明者 セバスチアン・ヘロルト  
ドイツ連邦共和国、ディードルフ、シュムッターストラーセ、8ツェー
- (72)発明者 ヴェルナー・クラウゼ  
ドイツ連邦共和国、ヒュールト、ヘンリエッテ - ロット - ヴェーク、8
- (72)発明者 マルティン・ジッケン  
ドイツ連邦共和国、ケルン、マインストラーセ、40アー
- (72)発明者 ベーター・シュタニエク  
ドイツ連邦共和国、ビンツェン、ミューレンストラーセ、30

Fターム(参考) 4H028 AA07 AA29 AA30 AA35 AA38 AA40 AB03 BA06  
4H050 AA01 AA02 AB80 AC90 BA93 BB10 BB14 BB31 BC31 BC34  
BC35 WA12 WA26  
4J002 BC031 BC041 BC061 BC081 BC091 BC111 BN141 BN151 DE077 DE147  
DJ007 DJ017 DL007 EH148 ET008 EU178 EU188 EW048 EW126 EW136  
FD017 FD136 FD138