

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6162712号
(P6162712)

(45) 発行日 平成29年7月12日(2017.7.12)

(24) 登録日 平成29年6月23日(2017.6.23)

(51) Int.Cl.

F I

C O 1 B 25/163 (2006.01)

C O 1 B 25/163

C O 1 F 7/74 (2006.01)

C O 1 F 7/74

請求項の数 15 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2014-543799 (P2014-543799)
 (86) (22) 出願日 平成24年11月28日(2012.11.28)
 (65) 公表番号 特表2014-533655 (P2014-533655A)
 (43) 公表日 平成26年12月15日(2014.12.15)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2012/004909
 (87) 国際公開番号 W02013/083251
 (87) 国際公開日 平成25年6月13日(2013.6.13)
 審査請求日 平成27年11月27日(2015.11.27)
 (31) 優先権主張番号 102011120191.6
 (32) 優先日 平成23年12月5日(2011.12.5)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 398056207
 クラリアント・ファイナンス・（ビーブイ
 アイ）・リミテッド
 イギリス領ヴァージン諸島、トートーラ、
 ロード・タウン、ウィックハムズ・ケイ、
 シトコ ビルディング（番地なし）
 (74) 代理人 100069556
 弁理士 江崎 光史
 (74) 代理人 100111486
 弁理士 鍛冶澤 實
 (74) 代理人 100139527
 弁理士 上西 克礼
 (74) 代理人 100164781
 弁理士 虎山 一郎

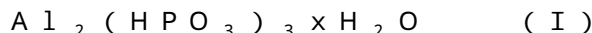
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 亜リン酸アルミニウムと難溶性アルミニウム塩および異種イオンとの混合物、その製造方法、ならびにその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I)



(式中、x は、0 ~ 4 を意味する)

の亜リン酸アルミニウムを 80 ~ 99.898 重量%、

難溶性アルミニウム塩を 0.1 ~ 10 重量%、および

無窒素異種イオンを 0.002 ~ 10 重量%

含有する、亜リン酸アルミニウムと難溶性アルミニウム塩および、水酸化物、過酸化物、
 ペルオキシド水和物、亜硫酸塩、硫酸塩、硫酸塩水和物、硫酸水素塩、ペルオキシ硫酸塩
 、ペルオキシ二硫酸塩、並びに、Na、K、Ca、Mg から成る群から選択される無窒素
 異種イオンとの混合物。

【請求項 2】

式 (I) (式中、x は 0 ~ 4 を意味する) の亜リン酸アルミニウムを 88 ~ 99.79
 重量%、

難溶性アルミニウム塩を 0.2 ~ 5 重量%、および

無窒素異種イオンを 0.01 ~ 7 重量% 含有する、請求項 1 に記載の混合物。

【請求項 3】

式 (I) (式中、x は 0 ~ 0.1 を意味する) の亜リン酸アルミニウムを 94 ~ 99.4
 重量%、

難溶性アルミニウム塩を 0.3 ~ 3 重量%、および

無窒素異種イオンを 0.3 ~ 3 重量%含有する、請求項 1 または 2 に記載の混合物。

【請求項 4】

難溶性アルミニウム塩が、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、ポリアルミニウムヒドロキシ化合物、炭酸アルミニウム、ハイドロタルサイト ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot nH_2O$)、ジヒドロキシアルミニウム炭酸ナトリウム ($NaAl(OH)_2CO_3$)、酸化アルミニウム、酸化アルミニウム水和物、混合水酸化酸化アルミニウム、塩基性硫酸アルミニウム、および/またはミョウバン石であ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混合物。

【請求項 5】

異種イオンが、硫酸塩および/または Na のカチオンであ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混合物。

【請求項 6】

補助酸の存在下に 50 ~ 180 において、溶媒中かつ固体濃度 2 ~ 60 % にて、比率にして 2.5 ~ 3.5 モルの非塩型リン源を 2 モルの難溶性アルミニウム塩と共に結晶化させ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、亜リン酸アルミニウムと難溶性アルミニウム塩および無窒素異種イオンとの混合物を製造する方法。

【請求項 7】

難溶性アルミニウム塩が、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、ポリアルミニウムヒドロキシ化合物、炭酸アルミニウム、ハイドロタルサイト ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot nH_2O$)、ジヒドロキシアルミニウム炭酸ナトリウム ($NaAl(OH)_2CO_3$)、酸化アルミニウム、酸化アルミニウム水和物、混合水酸化酸化アルミニウム、塩基性硫酸アルミニウム、および/またはミョウバン石であり、非塩型リン源が亜リン酸、三酸化リン、三塩化リン、および/または次亜リン酸であることを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

補助酸が、塩酸、次亜塩素酸、亜塩素酸、塩素酸、臭化水素、フッ化水素酸、ヨウ化水素、過ヨウ素酸、過塩素酸、硫酸、硫酸水素塩、亜硫酸、亜硫酸水素塩、ペルオキシ硫酸、ペルオキシ二硫酸；硝酸、亜硝酸、リン酸、亜リン酸、ペルオキシリン酸、次亜リン酸、炭素酸、ケイ酸、ヘキサフルオロケイ酸、ホウ酸、および/または炭酸であることを特徴とする、請求項 6 または 7 に記載の方法。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一つに記載の、亜リン酸アルミニウムと難溶性アルミニウム塩および無窒素異種イオンとの混合物の、さらなる合成用の中間体、結合剤、エポキシ樹脂、ポリウレタン、不飽和ポリエステル樹脂を硬化する際の架橋剤ないしは促進剤、ポリマー安定剤、植物保護薬剤、金属イオン封鎖剤、鉱物油添加剤、防食剤としての使用、洗剤およびクリーニング剤用途、エレクトロニクス用途における使用。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一つに記載の、亜リン酸アルミニウムと難溶性アルミニウム塩および無窒素異種イオンとの混合物の、クリアワニスおよび発泡性防炎塗料用の難燃剤、木材および他のセルロース性製品用の難燃剤、ポリマー用の反応性難燃剤および非反応性難燃剤から成る群から選択される難燃剤としての使用、難燃性ポリマー成形材料を製造するため、難燃性ポリマー成形体を製造するため、ならびに/またはポリエステル、およびセルロース非混紡布および混紡布を含浸により難燃性に仕上げるための使用、ならびに相乗剤としての使用、および難燃剤混合物中での相乗剤としての使用。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一つに記載の、亜リン酸アルミニウムと難溶性アルミニウム塩および無窒素異種イオンとの混合物を 0.1 ~ 45 重量%、熱可塑性もしくは熱硬化性ポリマーまたはそれらの混合物を 55 ~ 99.9 重量%、添加剤を 0 ~ 55 重量%、および充填材ないしは補強材を 0 ~ 55 重量%含有し、これらの成分の合計が 100 重量%であ

10

20

30

40

50

る、難燃性の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、ポリマーフィルム、ポリマー系、およびポリマー繊維。

【請求項 1 2】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一つに記載の、亜リン酸アルミニウムと難溶性アルミニウム塩および無窒素異種イオンとの混合物 0 . 1 ~ 5 0 重量%と難燃剤 5 0 ~ 9 9 . 9 重量%とを含有する難燃剤混合物を 0 . 1 ~ 4 5 重量%、熱可塑性もしくは熱硬化性ポリマーまたはそれらの混合物を 5 5 ~ 9 9 . 9 重量%、添加剤を 0 ~ 5 5 重量%、および充填材ないしは補強材を 0 ~ 5 5 重量%含有し、これらの成分の合計が 1 0 0 重量%である、難燃性の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、ポリマーフィルム、ポリマー系、およびポリマー繊維。

10

【請求項 1 3】

難燃剤が、ジアルキルホスフィン酸および/またはその塩、メラミンの縮合生成物、および/またはメラミンとリン酸との反応生成物、および/またはメラミンの縮合生成物とポリリン酸との反応生成物、またはそれらの混合物；化学式 $(\text{NH}_4)_y \text{H}_3 - y \text{PO}_4$ ないしは $(\text{NH}_4 \text{PO}_3)_z$ (式中、 y は 1 ~ 3 および z は 1 ~ 1 0 , 0 0 0 である) の窒素含有リン酸塩；ベンゾグアナミン、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌラート、アラントイン、グリコウリル、メラミン、メラミンシアヌラート、ジシアンジアミド、および/またはグアニジン；酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マンガン、酸化スズ、水酸化アルミニウム、ペーマイト、ジヒドロタルサイト、ヒドロカルマイト、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化亜鉛、酸化スズ水

20

【請求項 1 4】

難燃剤が、メラム、メレム、メロン、ピロリン酸ジメラミン、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラム、ポリリン酸メロン、および/もしくはポリリン酸メレム、および/もしくはそれらの混合ポリ塩、ならびに/またはリン酸水素アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、および/もしくはポリリン酸アンモニウムであることを特徴とする、請求項 1 1 または 1 2 に記載の、難燃性の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、ポリマーフィルム、ポリマー系、および/またはポリマー繊維。

30

【請求項 1 5】

難燃剤が、次亜リン酸アルミニウム、次亜リン酸亜鉛、次亜リン酸カルシウム、亜リン酸ナトリウム、モノフェニルホスフィン酸およびその塩、ジアルキルホスフィン酸およびその塩とモノアルキルホスフィン酸およびその塩との混合物、2 - カルボキシエチル - アルキルホスフィン酸およびその塩、2 - カルボキシエチルメチルホスフィン酸およびその塩、2 - カルボキシエチル - アリールホスフィン酸およびその塩、2 - カルボキシエチルフェニル - ホスフィン酸およびその塩、オキサ - 1 0 - ホスファフェナントレン(DOP O) およびその塩、ならびにパラ - ベンゾキノンないしはイタコン酸およびその塩への付加物であることを特徴とする、請求項 1 1 または 1 2 に記載の、難燃性の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、ポリマーフィルム、ポリマー系、および/またはポリマー繊維。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、亜リン酸アルミニウムと難溶性アルミニウム塩および異種イオンとの混合物、その製造方法、ならびにその使用に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

従来技術によると、純粋な亜リン酸アルミニウムが公知である。この亜リン酸アルミニ

50

ウムは、ゼオライトに類似するミクロ多孔性化合物であって、その中ではアルミニウムイオンと亜リン酸イオンが、多員環の三次元ネットワークを形成する。この亜リン酸アルミニウムは、結晶水を含有し、または結晶構造を失いながら結晶水を放出し、その結果無水物を形成し得る。通常、亜リン酸アルミニウムは、熱水作用による結晶化によって、つまり水の自生圧 (Eigendruck) 下、その沸点より上で製造する。

【0003】

その際、原料としては、例えば、易溶性アルミニウム塩のようなアルミニウム源が利用され、リン源としては、アルカリ亜リン酸塩または亜リン酸が使用される。

【0004】

結晶化を容易にするために (Yang, Shiyou Xuebao, Shiyou Jiaogong, 2006年、第22号 (補遺)、79~81ページ (非特許文献1))、ポリ窒素化合物が構造誘導剤 (strukturdirigierende Agenzien) として - テンプレートとも呼ばれる - 添加される。不利な点は、テンプレートが生成物の熱安定性を低下させる恐れがあることである。易溶性アルミニウム塩およびアルカリ亜リン酸塩が、必然的に生じるアルカリ塩の除去を必要とすることも不利である。

10

【0005】

さらに、亜リン酸アルミニウムと酸化アルミニウムないしは水酸化アルミニウムとの混合物が公知である。

【先行技術文献】

20

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】ドイツ公開特許公報第19614424号

【特許文献2】ドイツ公開特許公報第19734437号

【特許文献3】ドイツ公開特許公報第19737727号

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】Yang, Shiyou Xuebao, Shiyou Jiaogong, 2006年、第22号 (補遺)、79~81ページ

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の課題は、テンプレートを含まない、亜リン酸アルミニウムと難溶性アルミニウム塩および異種イオンとの混合物を提供することである。さらに、テンプレートを伴わず、かつ易溶性アルミニウム塩ないしは亜リン酸塩を使用せずに済ます方法を提供する課題が存在していた。

【課題を解決するための手段】

【0009】

驚くべきことに、本発明による、亜リン酸アルミニウムと難溶性アルミニウム塩および異種イオン (extraneous ions、外来イオン) との混合物が、難燃剤に対する相乗剤として使用可能であることが見出された。この難燃相乗剤は、それ自体は難燃活性をもたなくてもよいが、難燃剤の効果を本質的に高めることができる。この難燃相乗剤を、難燃剤およびさらなるポリマー添加剤と共に、混練および押出により、難燃性ポリマーと混合する。生成するポリマー混合物は、その場合、難燃性である。この加工は、ポリマーが溶融して存在し、短時間の間320℃をかなり上回る場合がある温度で行われる。相乗剤は、その効果を維持するためには、分解されずにこの温度に耐え得る必要がある。驚くべきことに、本発明による、亜リン酸アルミニウムと難溶性アルミニウム塩および異種イオンとの混合物は、純粋な亜リン酸アルミニウムよりも明らかに熱安定性であることが今も見出された。

40

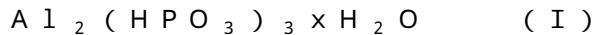
【0010】

50

さらに、従来技術によると、亜リン酸アルミニウム水和物が公知である。不利であるのは、加熱の際に起こる脱水である。この脱水が、相乗剤を難燃性ポリマーへと加工する際に有害となる。本発明による課題は、本発明による、亜リン酸アルミニウムと難溶性アルミニウム塩および異種イオンとの混合物によって解決されるが、なぜなら、この混合物は、結晶水をほぼ含まないからである。

【0011】

したがって、本発明は、式 (I)



(式中、xは、0～4を意味する)

の亜リン酸アルミニウムを80～99.898重量%、

難溶性アルミニウム塩を0.1～10重量%、および

無窒素異種イオンを0.002～10重量%含有する、亜リン酸アルミニウムと難溶性アルミニウム塩および無窒素異種イオンとの混合物に関する。

【0012】

好ましいのは、式 (I) (式中、xは0～4を意味する) の亜リン酸アルミニウムを8～99.79重量%、

難溶性アルミニウム塩を0.2～5重量%、および

無窒素異種イオンを0.01～7重量%含有する混合物である。

【0013】

特に好ましいのは、式 (I) (式中、xは0～0.1を意味する) の亜リン酸アルミニウムを94～99.4重量%、

難溶性アルミニウム塩を0.3～3重量%、および

無窒素異種イオンを0.3～3重量%含有する混合物である。

【0014】

好ましくは、難溶性アルミニウム塩が、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、ポリアルミニウムヒドロキシ化合物、炭酸アルミニウム、ハイドロタルサイト ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$)、ジヒドロキシアルミニウム炭酸ナトリウム ($\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$)、酸化アルミニウム、酸化アルミニウム水和物、混合水酸化酸化アルミニウム、塩基性硫酸アルミニウム、および/またはミョウバン石である。

【0015】

好ましくは、異種イオンが、塩化物、複合塩化物 (komplexe Chloride)、臭化物；水酸化物、過酸化物、ペルオキシド水和物、亜硫酸塩、硫酸塩、硫酸塩水和物、酸性硫酸塩、硫酸水素塩、ペルオキシ硫酸塩、ペルオキシ二硫酸塩；硝酸塩；炭酸塩、過炭酸塩、スズ酸塩；ホウ酸塩、過ホウ酸塩、過ホウ酸塩水和物；ギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、乳酸塩、および/またはアスコルビン酸塩、ならびに/または元素Li、Na、K、Mg、Ca、Ba、Pb、Sn、Cu、Zn、La、Ce、Ti、Zr、V、Cr、Mn、Fe、Coおよび/もしくはNiのカチオンである。

【0016】

本発明は、補助酸 (Hilfssäure) の存在下に50～180において、溶媒中かつ固体濃度2～60%におき、比率にして2.5～3.5モルの非塩型 (nichtsalarzig) リン源を2モルの難溶性アルミニウム塩と共に結晶化させ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、亜リン酸アルミニウムと難溶性アルミニウム塩および無窒素異種イオンとの混合物を製造する方法にも関する。

【0017】

好ましくは、難溶性アルミニウム塩が、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、ポリアルミニウムヒドロキシ化合物、炭酸アルミニウム、ハイドロタルサイト ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$)、ジヒドロキシアルミニウム炭酸ナトリウム ($\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$)、酸化アルミニウム、酸化アルミニウム水和物、混合水酸化酸化アルミニウム、塩基性硫酸アルミニウム、および/またはミョウバン石であり、非塩型リン源が、亜リン酸、三酸化リン、三塩化リン、および/または次亜リン酸である。

【0018】

好ましくは、補助酸が、塩酸、次亜塩素酸、亜塩素酸、塩素酸、臭化水素、フッ化水素酸、ヨウ化水素、過ヨウ素酸、過塩素酸、硫酸、硫酸水素塩、亜硫酸、亜硫酸水素塩、ペルオキシ硫酸、ペルオキシ二硫酸；硝酸、亜硝酸、リン酸、亜リン酸、ペルオキシリン酸、次亜リン酸、炭素酸、ケイ酸、ヘキサフルオロケイ酸、ホウ酸、および／または炭酸である。

【0019】

本発明は、請求項1～5のいずれか一つに記載の、亜リン酸アルミニウムと難溶性アルミニウム塩および無窒素異種イオンとの混合物の、さらなる合成用の中間体、結合剤、エポキシ樹脂、ポリウレタン、不飽和ポリエステル樹脂を硬化する際の架橋剤ないしは促進剤、ポリマー安定剤、植物保護薬剤、金属イオン封鎖剤、鉱物油添加剤、防食剤としての使用、洗剤およびクリーニング剤用途、エレクトロニクス用途における使用にも関する。

10

【0020】

本発明の対象は、さらに、請求項1～5のいずれか一つに記載の、亜リン酸アルミニウムと難溶性アルミニウム塩および無窒素異種イオンとの混合物の、難燃剤、特に、クリアワニスおよび発泡性防炎塗料用の難燃剤、木材および他のセルロース性製品用の難燃剤としての使用、ポリマー用の反応性難燃剤および／もしくは非反応性難燃剤としての使用、難燃性ポリマー成形材料を製造するため、難燃性ポリマー成形体を製造するため、ならびに／またはポリエステル、およびセルロース非混紡布および混紡布を含浸により難燃性に仕上げるための使用、ならびに相乗剤としての使用、および難燃剤混合物中での相乗剤としての使用である。

20

【0021】

本発明は、請求項1～5のいずれか一つに記載の、亜リン酸アルミニウムと難溶性アルミニウム塩および無窒素異種イオンとの混合物を0.1～45重量%、熱可塑性もしくは熱硬化性ポリマーまたはそれらの混合物を55～99.9重量%、添加剤を0～55重量%、および充填材ないしは補強材を0～55重量%含有する（ただし、これらの成分の合計は100重量%である）、難燃性の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、ポリマーフィルム、ポリマー系、およびポリマー繊維にも関する。

【0022】

本発明は、同じく、請求項1～5のいずれか一つに記載の、亜リン酸アルミニウムと難溶性アルミニウム塩および無窒素異種イオンとの混合物0.1～50重量%と難燃剤50～99.9重量%とを含有する難燃剤混合物を0.1～45重量%、熱可塑性もしくは熱硬化性ポリマーまたはそれらの混合物を55～99.9重量%、添加剤を0～55重量%、および充填材ないしは補強材を0～55重量%含有する（ただし、これらの成分の合計は100重量%である）、難燃性の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、ポリマーフィルム、ポリマー系、およびポリマー繊維にも関する。

30

【0023】

好ましくは、前記使用での難燃剤が、ジアルキルホスフィン酸および／またはその塩、および／またはメラミンの縮合生成物、および／またはメラミンとリン酸との反応生成物、および／またはメラミンの縮合生成物とポリリン酸との反応生成物、またはそれらの混合物；式 $(\text{NH}_4)_y\text{H}_{3-y}\text{PO}_4$ ないしは $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_z$ （式中、 y は1～3および z は1～10,000である）の窒素含有リン酸塩；ベンゾグアナミン、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌラート、アラントイン、グリコウリル、メラミン、メラミンシアヌラート、ジシアンジアミド、および／またはグアニジン；酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マンガン、酸化スズ、水酸化アルミニウム、ペーナイト、ジヒドロタルサイト、ヒドロカルマイト、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化亜鉛、酸化スズ水和物、水酸化マンガン、ホウ酸亜鉛、塩基性ケイ酸亜鉛、および／またはスズ酸亜鉛である。

40

【0024】

特に好ましくは、前記使用での難燃剤が、メラム、メレム、メロン、ピロリン酸ジメラ

50

ミン、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラム、ポリリン酸メロン、および／またはポリリン酸メレム、および／またはそれらの混合ポリ塩、および／またはリン酸水素アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、および／またはポリリン酸アンモニウムである。

【0025】

好ましくは、前記使用での難燃剤が、次亜リン酸アルミニウム、次亜リン酸亜鉛、次亜リン酸カルシウム、亜リン酸ナトリウム、モノフェニルホスフィン酸およびその塩、ジアルキルホスフィン酸およびその塩とモノアルキルホスフィン酸およびその塩との混合物、2-カルボキシエチル-アルキルホスフィン酸およびその塩、2-カルボキシエチル-メチルホスフィン酸およびその塩、2-カルボキシエチル-アリールホスフィン酸およびその塩、2-カルボキシエチル-フェニルホスフィン酸およびその塩、オキサ-10-ホスファフェナントレン(DOPPO)およびその塩、ならびにパラ-ベンゾキノンないしはイタコン酸およびその塩への付加物でもある。

10

【0026】

好ましくは、 x は、 $0.01 \sim 0.1$ も意味する。

【0027】

本発明による、亜リン酸アルミニウムと難溶性アルミニウム塩との混合物は、結晶化の際に強制晶出物(Zwangskristallisation)として生成する。好ましくは、難溶性アルミニウム塩が、コア・シェル晶出物に関して、結晶化される粒子の核を形成する。亜リン酸アルミニウムは、シェルを形成する。好ましくは、亜リン酸アルミニウムが異種イオンを含有する。この異種イオンは、亜リン酸アルミニウム中に化学的に結合しており、精製法を介して除去することはできない。それゆえまた、この混合物は、前記の成分が並存し、場合によっては分離可能である純粋に物理的な混合物と異なる。このことは、本発明による、亜リン酸アルミニウムと難溶性アルミニウム塩および無窒素異種イオンとの混合物には当てはまらない。

20

【0028】

好ましい異種イオンは、Na、K、Ca、Mgである。

【0029】

第7主族元素のアニオンないしはオキソアニオン、例えば、塩化物、複合塩化物、臭化物、塩素酸塩、および過塩素酸塩も好ましい異種イオンである。

【0030】

好ましい異種イオンは、第6主族元素のアニオンないしはオキソアニオン、例えば、水酸化物、過酸化物、ペルオキシド水和物、亜硫酸塩、硫酸塩、硫酸塩水和物、硫酸水素塩、ペルオキシ硫酸塩、およびペルオキシ二硫酸塩である。

30

【0031】

好ましい異種イオンは、第5主族元素のアニオンないしはオキソアニオン、例えば、亜リン酸水素塩、亜リン酸塩、次亜リン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、およびリン酸二水素塩である。

【0032】

好ましい異種イオンは、第4主族元素のアニオンないしはオキソアニオン、例えば、炭酸塩、過炭酸塩、およびスズ酸塩である。

40

【0033】

好ましい異種イオンは、第3主族元素のアニオンないしはオキソアニオン、例えば、ホウ酸塩、過ホウ酸塩、および過ホウ酸塩水和物である。

【0034】

好ましい異種イオン、例えば、カルボン酸のアニオンは、ギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、乳酸塩、アスコルビン酸塩、および酒石酸塩である。

【0035】

好ましくは、本発明による、亜リン酸アルミニウムと難溶性アルミニウム塩および無窒素異種イオンとの混合物は、 $0.1 \sim 1000 \mu\text{m}$ の粒径、 $80 \sim 800 \text{ g/l}$ 、特に好ましくは $200 \sim 700 \text{ g/l}$ のかさ密度を有する。

50

【0036】

本発明による、亜リン酸アルミニウムと難溶性アルミニウム塩および無窒素異種イオンとの混合物は、好ましくは85～99.9、特に好ましくは90～98のL色価を有する。

【0037】

本発明による、亜リン酸アルミニウムと難溶性アルミニウム塩および無窒素異種イオンとの混合物は、好ましくは-4～+9、特に好ましくは-2～+6のa色価を有する。

【0038】

本発明による、亜リン酸アルミニウムと難溶性アルミニウム塩および無窒素異種イオンとの混合物は、好ましくは-2～+6、特に好ましくは-1～+3のb色価を有する。

10

【0039】

色価は、Hunterに基づく系(CIE-LAB系、Commission Internationale d'Éclairage(国際照明委員会))において記載される。L値は0(黒色)から100(白色)、a値は-a(緑色)から+a(赤色)、そしてb値は-b(青色)から+b(黄色)に至る。

【0040】

本発明による方法においては、前記のように好ましくは難溶性アルミニウム塩であるアルミニウム源と、非塩型リン源とを、補助酸の存在下に結晶化する。任意に、補助酸を無窒素塩基で中和してもよい。

【0041】

20

好ましい非塩型リン源は、亜リン酸、または本方法の条件下において亜リン酸イオンを形成できる前駆体、例えば、加水分解で亜リン酸を形成できる三酸化リン(P_2O_6)、三塩化リン、または酸化により亜リン酸に変換され得る次亜リン酸である。

【0042】

本発明による方法は、廃水を汚染し、または手間をかけて除去しなければならず、または生成物中に残ると熱安定性を悪化させる恐れのあるテンプレートの使用を回避する。

【0043】

本発明による方法は、易溶性アルミニウム塩ないしは亜リン酸塩の使用も回避し、その代わりに難溶性アルミニウム塩および非塩型リン源を使用する。その際に不利な点は、本来不十分な変換であるが、なぜなら、難溶性亜リン酸アルミニウムは原料上でシェル状に結晶化し(aufkristallisieren)、それにより反応進行を妨げるからである。

30

【0044】

驚くべきことに、本発明による方法は、それに対して、不溶性アルミニウム源の完全または部分的な溶解により、すべての原料の完全な変換を可能にする。溶解したアルミニウムは、リン源と共に晶出することができる。部分的な溶解は、触媒量ないしは化学量論量未満の補助酸により起こる。その結果、同じ効果を達成するために、亜リン酸が過剰に使用されると思われる場合より、少ない原料(酸)が消費され、少ない廃棄物(塩)が放出される。

【0045】

40

好ましい補助酸は、元素周期表の第7主族の元素の酸およびオキソ酸、第6主族、第5主族、第4主族の酸およびオキソ酸、またはカルボン酸である。

【0046】

特に好ましいのは、塩酸、フッ化水素酸、塩素酸、過塩素酸、硫酸、亜硫酸、亜硝酸、硝酸、炭素酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸、アスコルビン酸、および酒石酸である。

【0047】

次いで、補助酸自体は、化学量論量未満の塩基によって中和されることが好ましい。

【0048】

そのために好ましい塩基は、アルカリ水酸化物およびアルカリ土類水酸化物、例えば、

50

さまざまな濃度の苛性ソーダ溶液および苛性カリ溶液、石灰乳、消石灰、および／または重土水である。

【 0 0 4 9 】

好ましい反応条件は、 $0 \sim 300$ 、特に好ましくは $50 \sim 170$ の温度、および $10^{-7} \sim 10^2$ 時間の反応時間である。圧力は、 1 から 200 MPa の間（ $= 0.00001 \sim 200$ バール）、好ましくは 10 Pa から 10 MPa の間を変動し得る。

好ましくは $0.083 \sim 10 \text{ kW/m}^3$ 、特に好ましくは $0.33 \sim 1.65 \text{ kW/m}^3$ のエネルギー入力である。

【 0 0 5 0 】

好ましい溶媒は、水、ギ酸、酢酸、およびプロトン性有機溶媒、特にエタノール、メタノール、およびプロパノールである。

10

【 0 0 5 1 】

好ましい反応操作（*Reaktionsführung*）は、アルミニウム源、リン源、および補助酸を溶媒中に入れておき、結晶化後に無窒素塩基を後から添加することである。

【 0 0 5 2 】

好ましい反応操作は、アルミニウム源およびリン源を入れておき、結晶化の際に補助酸を計量添加することである。

【 0 0 5 3 】

好ましい反応操作は、アルミニウム源およびリン源を入れておき、結晶化の際に補助酸を計量添加し、結晶化後に無窒素塩基を後から添加することである。

20

【 0 0 5 4 】

結晶化の際の好ましい pH 値は、 $0 \sim 7$ 、特に好ましくは $0.5 \sim 6$ 、とりわけ好ましくは $1 \sim 5$ である。結晶化の際に使用される pH 値は、本発明による亜リン酸アルミニウム混合物の熱安定性に影響を及ぼし得る。

【 0 0 5 5 】

この反応操作が、結晶化において、反応相手の濃度を決定する。その結果、例えば、生成物の粒径および熱安定性が決まる。

【 0 0 5 6 】

好ましい固体濃度は、 $2 \sim 30$ 重量％、特に好ましくは $5 \sim 15$ 重量％である。

30

【 0 0 5 7 】

補助酸の、リン源に対する好ましい比率は、リン 1 モル当たり $0.1 \sim 50$ モル％、特に好ましくは $1 \sim 20$ モル％、とりわけ好ましくは $2 \sim 10$ モル％である。

【 0 0 5 8 】

無窒素塩基の、リン源に対する好ましい比率は、リン 1 モル当たり $0.1 \sim 70$ モル％、特に好ましくは $1 \sim 40$ モル％、とりわけ好ましくは $1 \sim 30$ モル％である。

【 0 0 5 9 】

リン源の、アルミニウム源に対する好ましい比率は、 $3 \text{ モル} / 1 \text{ モル} \sim 1 \text{ モル} / 3 \text{ モル}$ 、特に好ましくは $2.5 \text{ モル} / 2 \text{ モル} \sim 3.5 \text{ モル} / 2 \text{ モル}$ である。

【 0 0 6 0 】

好ましいのは、亜リン酸アルミニウムと難溶性アルミニウム塩および無窒素異種イオンとの混合物の、難燃相乗剤としての使用である。

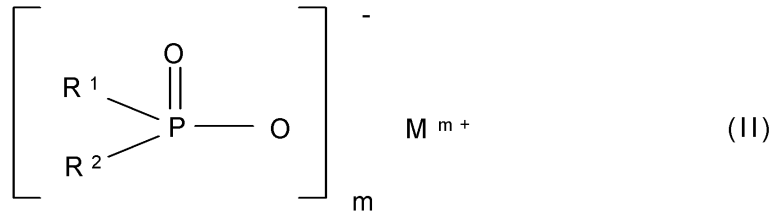
40

【 0 0 6 1 】

好ましいジアルキルホスフィン酸またはその塩は、化学式（*II*）

【 0 0 6 2 】

【化 1】



のジアルキルホスフィン酸塩またはその塩

(式 中、

R¹、R² は同一または異なり、直鎖状または分岐状の C₁ ~ C₆ - アルキルであって

10

、

M は、Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K、H および / またはプロトン化窒素塩基であって、

m は 1 ~ 4 を意味する)

である。

【0063】

好ましいジアルキルホスフィン酸塩は、トリスジエチルホスフィン酸アルミニウム、トリスメチルエチルホスフィン酸アルミニウム、ビスジエチルホスフィン酸チタニル、テトラキスジエチルホスフィン酸チタン、ビスメチルエチルホスフィン酸チタニル、テトラキスメチルエチルホスフィン酸チタン、ビスジエチルホスフィン酸亜鉛、ビスメチルエチル

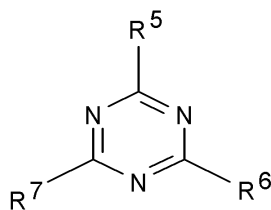
20

【0064】

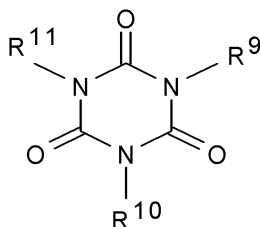
さらなる難燃剤として適しているのは、その上、特定の窒素含有化合物である (ドイツ公開特許公報第 19614424 号 (特許文献 1)、ドイツ公開特許公報第 19734437 号 (特許文献 2)、およびドイツ公開特許公報第 19737727 号 (特許文献 3))。その際、好ましいのは、化学式 (III) ~ (VII)

【0065】

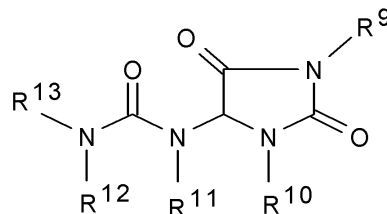
【化 2】



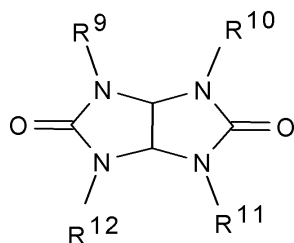
(III)



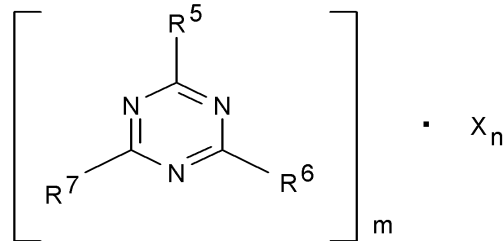
(IV)



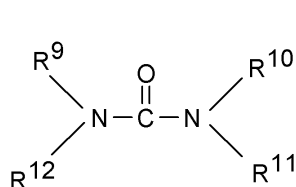
(V)



(VI)



(VII)



(VIII)

のような化合物、またはそれらの混合物

(式中、

$R^5 \sim R^7$ は、水素、 $C_1 \sim C_8$ - アルキル、 $C_5 \sim C_{16}$ - シクロアルキル、または $C_5 \sim C_{16}$ - アルキルシクロアルキル (場合によっては一つのヒドロキシ官能基または $C_1 \sim C_4$ - ヒドロキシアルキル官能基で置換されている)、 $C_2 \sim C_8$ - アルケニル、 $C_1 \sim C_8$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_8$ - アシル、 $C_1 \sim C_8$ - アシルオキシ、 $C_6 \sim C_{12}$ - アリール、または $C_6 \sim C_{12}$ - アリールアルキル、 $-OR^8$ および $-N(R^8)R^9$ 、ならびに N - 脂環式または N - 芳香族であり、

R^8 は、水素、 $C_1 \sim C_8$ - アルキル、 $C_5 \sim C_{16}$ - シクロアルキル、または $C_5 \sim C_{16}$ - アルキルシクロアルキル (場合によっては一つのヒドロキシ官能基または $C_1 \sim C_4$ - ヒドロキシアルキル官能基で置換されている)、 $C_2 \sim C_8$ - アルケニル、 $C_1 \sim C_8$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_8$ - アシル、 $C_1 \sim C_8$ - アシルオキシ、または $C_6 \sim C_{12}$ - アリール、または $C_6 \sim C_{12}$ - アリールアルキルであり、

$R^9 \sim R^{13}$ は、 R^8 ならびに $-OR^8$ と同一基であり、

m および n は、互いに独立して、1、2、3 または 4 であり、

X は、トリアジン化合物 (III) と付加物を形成することができる酸を意味する) であるか; または トリス (ヒドロキシエチル) イソシアヌラートの、芳香族ポリカルボン酸とのオリゴマーエステルである。

【0066】

本発明による、亜リン酸アルミニウムと難溶性アルミニウム塩および無窒素異種イオンとの混合物の残存水分量は、0.01 ~ 9%、好ましくは 0.05 ~ 0.5% である。

【0067】

難燃性ポリマー成形材料および難燃性ポリマー成形体用の好ましいポリマー添加剤は、UV 吸収剤、遮光剤、滑剤、着色剤、帯電防止剤、造核剤、補強材、充填材、および/または相乗剤である。

【0068】

10

20

30

40

50

本発明は、本発明による、亜リン酸アルミニウムと難溶性アルミニウム塩および無窒素異種イオンとの混合物を1～50重量%、

ポリスチレンベースのポリマーまたはその混合物を50～99重量%、

ポリマー添加剤を0～60重量%、

充填材を0～60重量%含有する、ポリマー成形体、ポリマーフィルム、ポリマー系、およびポリマー繊維にも関する。

【0069】

本発明において好ましいのは、本発明による難燃性ポリマー成形体の、ランプソケットおよびランプホルダのようなランプ部品、差込プラグおよびテーブルタップ、巻棒体、コンデンサまたは接触器用のケーシング、ならびに遮断器、継電器ケーシング、および反射器としての使用である。

10

【0070】

本発明は、本発明による、亜リン酸アルミニウムと難溶性アルミニウム塩および無窒素異種イオンとの混合物を1～50重量%、ならびにポリリン酸アンモニウム、結合剤、起泡剤、充填材、ジアルキルホスフィン酸塩および/またはポリマー添加剤を50～99重量%含有する発泡性難燃塗料にも関する。

【0071】

好ましくは、ポリマーが、ポリエステル、ポリスチレンまたはポリアミドのような熱可塑性ポリマー、および/または熱硬化性ポリマーの群に由来する。

【0072】

20

好ましくは、ポリマーが、モノオレフィンおよびジオレフィンのポリマー、例えば、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリブテン-1、ポリ-4-メチル-ペンテン-1、ポリイソブレン、またはポリブタジエン、ならびにシクロオレフィン、例えばシクロペンテンまたはノルボルネンのポリマー；さらにはポリエチレン（場合によっては架橋されていてよい）、例えば、高密度ポリエチレン（HDPE）、高密度高分子量ポリエチレン（HDPE-HMW）、高密度超高分子量ポリエチレン（HDPE-UHMW）、中密度ポリエチレン（MDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、直鎖低密度ポリエチレン（LLDPE）、分岐低密度ポリエチレン（VLDPE）、ならびにそれらの混合物である。

【0073】

30

好ましくは、ポリマーが、モノオレフィン同士およびジオレフィン同士のコポリマー、またはモノオレフィンおよびジオレフィンと他のビニルモノマーとのコポリマー、例えば、エチレン-プロピレンコポリマー、直鎖低密度ポリエチレン（LLDPE）、およびその、低密度ポリエチレン（LDPE）との混合物、プロピレン-ブテン-1-コポリマー、プロピレン-イソブチレンコポリマー、エチレン-ブテン-1-コポリマー、エチレン-ヘキセンコポリマー、エチレン-メチルペンテンコポリマー、エチレン-ヘプテンコポリマー、エチレン-オクテンコポリマー、プロピレン-ブタジエンコポリマー、イソブチレン-イソブレンコポリマー、エチレン-アルキルアクリレートコポリマー、エチレン-アルキルメタクリレートコポリマー、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、およびそれらと一酸化炭素とのコポリマー、またはエチレン-アクリル酸コポリマーおよびその塩（アイオノマー）、ならびにエチレンと、プロピレンと、例えば、ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、またはエチリデンノルボルネンのようなジエンとのターポリマー；さらにはそのようなコポリマー同士の混合物、例えば、ポリプロピレン/エチレン-プロピレンコポリマー、LDPE/エチレン-酢酸ビニルコポリマー、LDPE/エチレン-アクリル酸コポリマー、LLDPE/エチレン-酢酸ビニルコポリマー、LLDPE/エチレン-アクリル酸コポリマー、およびポリアルキレン/一酸化炭素交互コポリマーまたはポリアルキレン/一酸化炭素ランダムコポリマー、およびこれらと、例えばポリアミドのような他のポリマーとの混合物である。

40

【0074】

好ましくは、ポリマーが、水素化により改質されたものを含めた（例えば、粘着付与樹

50

脂)炭化水素樹脂(例えば、 $C_5 \sim C_9$)、およびポリアルキレンとデンプンとの混合物である。

【0075】

好ましくは、ポリマーが、ポリスチレン(ポリスチレン143E(BASF))、ポリ-(p-メチルスチレン)、ポリ-(-メチルスチレン)である。

【0076】

好ましくは、ポリマーが、スチレンまたは -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-アクリルニトリル、スチレン-アルキルメタクリラート、スチレン-ブタジエン-アルキルアクリラート、スチレン-ブタジエン-アルキルメタクリラート、スチレン-無水マレイン酸、スチレン-アクリルニトリル-メチルアクリラート；複数のスチレンコポリマーと、例えば、ポリアクリラート、ジエンポリマー、またはエチレン-プロピレン-ジエン-ターポリマーのような別の一つのポリマーとからなる、耐衝撃性の高い混合物；なら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-イソプレン-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。

【0077】

好ましくは、ポリマーが、スチレンまたは -メチルスチレンのグラフトコポリマー、例えば、ポリブタジエンにグラフト重合したスチレン、ポリブタジエン-スチレンコポリマーまたはポリブタジエン-アクリルニトリルコポリマーにグラフト重合したスチレン、ポリブタジエンにグラフト重合したスチレンおよびアクリルニトリル(ないしはメタクリルニトリル)；ポリブタジエンにグラフト重合したスチレン、アクリルニトリルおよびメチルメタクリラート；ポリブタジエンにグラフト重合したスチレンおよび無水マレイン酸；ポリブタジエンにグラフト重合したスチレン、アクリルニトリルおよび無水マレイン酸またはマレイン酸イミド；ポリブタジエンにグラフト重合したスチレンおよびマレイン酸イミド、ポリブタジエンにグラフト重合したスチレンおよびアルキルアクリラートないしはアルキルメタクリラート、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマーにグラフト重合したスチレンおよびアクリルニトリル、ポリアルキルアクリラートまたはポリアルキルメタクリラートにグラフト重合したスチレンおよびアクリルニトリル、アクリラート-ブタジエンコポリマーにグラフト重合したスチレンおよびアクリルニトリル、ならびに例えば、いわゆるABS、MBS、ASAまたはAES-ポリマーとして公知であるような、それらの混合物である。

【0078】

好ましくは、スチレンポリマーが、EPS(発泡ポリスチレン)、例えばスチロボール(BASF)のようなむしろ粗孔性の発泡体、および/またはXPS(押出ポリスチレン硬質発泡体)、例えばStyrodur(登録商標)(BASF)のような細孔性の発泡体である。ポリスチレン発泡体、例えば、Austrotherm(登録商標)XPS、Styrofoam(登録商標)(Dow Chemical)、Floormate(登録商標)、Jackodur(登録商標)、Lustron(登録商標)、Roofmate(登録商標)、Styroopor(登録商標)、Styrodur(登録商標)、Styrofoam(登録商標)、Sagex(登録商標)、およびTelgopor(登録商標)が好ましい。

【0079】

好ましくは、ポリマーが、ハロゲン含有ポリマー、例えばポリクロロブレン、塩化ゴム、イソブチレン-イソプレンからなる塩素化および臭素化コポリマー(ハロブチルゴム)、塩素化またはクロロスルホン化されたポリエチレン、エチレンおよび塩素化エチレンのコポリマー、エピクロロヒドリンホモポリマーおよびエピクロロヒドリンコポリマー、特にハロゲン含有ビニル化合物からなるポリマー、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン；ならびにそれらのコポリマー、例えば塩化ビニル-塩化ビニリデン、塩化ビニル-酢酸ビニル、または塩化ビニリデン-酢酸

10

20

30

40

50

ビニルである。

【 0 0 8 0 】

好ましくは、ポリマーが、 - 不飽和酸、 - 不飽和酸、およびそれらの誘導体から誘導されるポリマー、例えば、ポリアクリレートおよびポリメタクリレート、ブチルアクリレートで耐衝撃性に改質されたポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、およびポリアクリルニトリル、ならびに前記各モノマー同士のコポリマー、または前記各モノマーと他の不飽和モノマーとのコポリマー、例えば、アクリルニトリル - ブタジエンコポリマー、アクリルニトリル - アルキルアクリレートコポリマー、アクリルニトリル - アルコキシアルキルアクリレートコポリマー、アクリルニトリル - ハロゲン化ビニルコポリマー、またはアクリルニトリル - アルキルメタクリレート - ブタジエンターポリマーである。

10

【 0 0 8 1 】

ポリマーが、不飽和アルコールおよび不飽和アミンないしはそれらのアシル誘導体またはアセタールから誘導されるポリマー、例えば、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリステアリン酸ビニル、ポリ安息香酸ビニル、ポリマレイン酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリアリルフタレート、ポリアリルメラミン；ならびにそれらの、オレフィンとのコポリマーであることが好ましい。

【 0 0 8 2 】

好ましくは、ポリマーが、環状エーテルのホモポリマーおよびコポリマー、例えば、ポリアルキレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、またはそれらの、ビスグリシジルエーテルとのコポリマーである。

20

【 0 0 8 3 】

好ましくは、ポリマーが、ポリオキシメチレンのようなポリアセタール、ならびにモノマー、例えばエチレンオキシドを含有するようなポリオキシメチレン；熱可塑性のポリウレタン、アクリレート、またはMBSで改質されているポリアセタールである。

【 0 0 8 4 】

好ましくは、ポリマーが、ポリフェニレンオキシドおよびポリフェニレンスルフィド、ならびにそれらの、スチレンポリマーまたはポリアミドとの混合物である。

【 0 0 8 5 】

好ましくは、ポリマーが、一方の側で、末端水酸基を有するポリエーテル、ポリエステル、およびポリブタジエン、他方の側で、脂肪族ポリイソシアナートまたは芳香族ポリイソシアナートから誘導されるポリウレタン、ならびにそれらの前駆体である。

30

【 0 0 8 6 】

好ましくは、ポリマーが、ジアミンとジカルボン酸とから、および/またはアミノカルボン酸、または対応するラクタムから誘導されるポリアミドおよびコポリアミド、例えば、ポリアミド2/12、ポリアミド4（ポリ - 4 - アミノ酪酸、Nylon（登録商標）4、DuPont社）、ポリアミド4/6（ポリ（テトラメチレン - アジパミド）、ポリ - （テトラメチレン - アジピン酸ジアミド）、Nylon（登録商標）4/6、DuPont社）、ポリアミド6（ポリカプロラクタム、ポリ - 6 - アミノヘキサン酸、Nylon（登録商標）6、DuPont社、Akulon（登録商標）K122、DSM社；Zytel（登録商標）7301、DuPont社；Durethan（登録商標）B29、Bayer社）、ポリアミド6/6（ポリ（N,N' - ヘキサメチレンアジピンジアミド）、Nylon（登録商標）6/6、DuPont社、Zytel（登録商標）101、DuPont社；Durethan（登録商標）A30、Durethan（登録商標）AKV、Durethan（登録商標）AM、Bayer社；Ultramid（登録商標）A3、BASF社）、ポリアミド6/9（ポリ（ヘキサメチレンノナンジアミド）、Nylon（登録商標）6/9、DuPont社）、ポリアミド6/10（ポリ（ヘキサメチレンセバカミド）、Nylon（登録商標）6/10、DuPont社）、ポリアミド6/12（ポリ（ヘキサメチレンドデカンジアミド）、Nylon（登録商標）6/12、DuPont社）、ポリアミド6/66（ポリ（ヘキサメチレンアジパミド - コ -

40

50

カプロラクタム)、Nylon(登録商標)6/66、DuPont社)、ポリアミド7(ポリ-7-アミノヘプタン酸、Nylon(登録商標)7、DuPont社)、ポリアミド7,7(ポリヘプタメチレンピメラミド、Nylon(登録商標)7,7、DuPont社)、ポリアミド8(ポリ-8-アミノオクタン酸、Nylon(登録商標)8、DuPont社)、ポリアミド8,8(ポリオクタメチレンスベラミド、Nylon(登録商標)8,8、DuPont社)、ポリアミド9(ポリ-9-アミノノナン酸、Nylon(登録商標)9、DuPont社)、ポリアミド9,9(ポリノナメチレンアゼラミド、Nylon(登録商標)9,9、DuPont社)、ポリアミド10(ポリ-10-アミノデカン酸、Nylon(登録商標)10、DuPont社)、ポリアミド10,9(ポリ(デカメチレンアゼラミド)、Nylon(登録商標)10,9、DuPont社)、ポリアミド10,10(ポリデカメチレンセバカミド、Nylon(登録商標)10,10、DuPont社)、ポリアミド11(ポリ-11-アミノウンデカン酸、Nylon(登録商標)11、DuPont社)、ポリアミド12(ポリラウリルラクタム、Nylon(登録商標)12、DuPont社、Grillamid(登録商標)L20、Ems Chemie社)、m-キシレン、ジアミン、およびアジピン酸に由来する芳香族ポリアミド;ヘキサメチレンジアミン、およびイソフタル酸および/またはテレフタル酸から製造されたポリアミド(ポリヘキサメチレンイソフタルアミド、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド)、ならびに場合によっては、改質剤としてのエラストマーをさらに加えて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である。前記各ポリアミドの、ポリオレフィン、オレフィンコポリマー、アイオノマー、または化学結合もしくはグラフト重合されたエラストマーとのブロックコポリマー;またはポリエーテル、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、もしくはポリテトラメチレングリコールとのブロックコポリマーである。さらに、エチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)またはABSで改質されたポリアミドまたはコポリアミド;ならびに加工の際に縮合されたポリアミド(「RIM-ポリアミド系」)である。

【0087】

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

【0088】

好ましくは、ポリマーが、ジカルボン酸とジアルコールとから、および/またはヒドロキシカルボン酸、または対応するラクトンから誘導されるポリエステル、例えば、ポリエチレンテレフタラート、ポリブチレンテレフタラート(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トテレフタラート、ポリヒドロキシベンゾアート、ならびにヒドロキシル末端基を有するポリエーテルから誘導されるブロックポリエーテルエステル;さらにはポリカルボナートまたはMBSで改質されたポリエステルである。

【0089】

好ましくは、ポリマーが、ポリカルボナート、およびポリエステルカルボナートである。

【0090】

好ましくは、ポリマーが、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、およびポリエーテルケトンである。

【0091】

好ましくは、ポリマーが、一方の側でアルデヒド、他方の側でフェノール、尿素またはメラミンから誘導される架橋ポリマー、例えば、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、およびメラミン-ホルムアルデヒド樹脂である。

【0092】

好ましくは、ポリマーが、乾性アルキド樹脂、および不乾性アルキド樹脂である。

【 0 0 9 3 】

好ましくは、ポリマーが、飽和ジカルボン酸および不飽和ジカルボン酸と多価アルコールとのコポリエステルから、ならびにビニル化合物を架橋剤として、誘導される不飽和ポリエステル樹脂、ならびにそのハロゲン含有、難燃性の改質体である。

【 0 0 9 4 】

好ましくは、ポリマーが、置換アクリル酸エステル、例えば、エポキシアクリラート、ウレタンアクリラート、またはポリエステルアクリラートから誘導される架橋性アクリル樹脂である。

【 0 0 9 5 】

好ましくは、ポリマーが、メラミン樹脂、尿素樹脂、イソシアナート、イソシアヌラート、ポリイソシアナートまたはエポキシ樹脂と架橋されている、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂およびアクリラート樹脂である。

【 0 0 9 6 】

好ましくは、ポリマーが、脂肪族、脂環式、複素環式、または芳香族のグリシジル化合物から誘導される架橋エポキシ樹脂、例えば、無水物またはアミンのような通常の硬化剤を利用して、促進剤を伴って、または伴わずに架橋される、例えば、ビスフェノール - A - ジグリシジルエーテル、ビスフェノール - F - ジグリシジルエーテルからの生成物である。

【 0 0 9 7 】

好ましくは、ポリマーが、前記ポリマーの混合物（ポリブレンド）、例えば、P P / E P D M（ポリプロピレン / エチレン - プロピレン - ジエンゴム）、ポリアミド / E P D M またはポリアミド / A B S（ポリアミド / エチレン - プロピレン - ジエンゴムまたはポリアミド / アクリルニトリル - ブタジエン - スチレン）、P V C / E V A（ポリ塩化ビニル / エチレン酢酸ビニル）、P V C / A B S（ポリ塩化ビニル / アクリルニトリル - ブタジエン - スチレン）、P V C / M B S（ポリ塩化ビニル / メタクリラート - ブタジエン - スチレン）、P C / A B S（ポリカルボナート / アクリルニトリル - ブタジエン - スチレン）、P B T P / A B S（ポリブチレンテレフタラート / アクリルニトリル - ブタジエン - スチレン）、P C / A S A（ポリカルボナート / アクリルエステル - スチレン - アクリルニトリル）、P C / P B T（ポリカルボナート / ポリブチレンテレフタラート）、P V C / C P E（ポリ塩化ビニル / 塩素化ポリエチレン）、P V C / アクリラート（ポリ塩化ビニル / アクリラート）、P O M / 熱可塑性 P U R（ポリオキシメチレン / 熱可塑性ポリウレタン）、P C / 熱可塑性 P U R（ポリカルボナート / 熱可塑性ポリウレタン）、P O M / アクリラート（ポリオキシメチレン / アクリラート）、P O M / M B S（ポリオキシメチレン / メタクリラート - ブタジエン - スチレン）、P P O / H I P S（ポリフェニレンオキシド / H i g h i m p a c t p o l y s t y r o l（耐衝撃性ポリスチレン））、P P O / P A 6 . 6（ポリフェニレンオキシド / ポリアミド 6 . 6）、およびコポリマー、P A / H D P E（ポリアミド / H i g h D e n s i t y P o l y e t h y l e n（高密度ポリエチレン））、P A / P P（ポリアミド / ポリエチレン）、P A / P P O（ポリアミド / ポリフェニレンオキシド）、P B T / P C / A B S（ポリブチレンテレフタラート / ポリカルボナート / アクリルニトリル - ブタジエン - スチレン）、および / または P B T / P E T / P C（ポリブチレンテレフタラート / ポリエチレンテレフタラート / ポリカルボナート）である。

【 0 0 9 8 】

ポリマー成形材料の製造に使用可能な、適した配合装置は、例えば、B e r s t o r f f G m b H 社（ハノーファー）および / または L e i s t r i t z 社（ニュルンベルク）の単軸押出機ないしは単軸スクリュウ押出機、ならびに、スリーゾーンスクリュウおよび / またはショートコンプレッションスクリュウを含むマルチゾーンスクリュウ押出機、ならびに、例えば、C o p e r i o n W e r n e r & P f l e i d e r e r G m b H & C o . K G 社（シュトゥットガルト（Z S K 2 5、Z S K 3 0、Z S K 4 0、Z S K 5 8、Z S K M E G A c o m p o u n d e r 4 0、5 0、5 8、7 0、9 2、

10

20

30

40

50

119、177、250、320、350、380))、および/またはBerstorf GmbH社(ハノーファー)、Leistritz Extrusionstechnik GmbH(ニュルンベルク)の二軸スクリー押出機である。

【0099】

スクリー有効長さ(L)は、単軸押出機ないしは単軸スクリー押出機の場合、20~40Dであって、マルチゾーンスクリー押出機の場合、例えば、入口ゾーン(L=10D)、移行ゾーン(L=6D)、放出ゾーン(L=9D)を含む25D;二軸スクリー押出機の場合、8~48Dである。

【0100】

例えば、Coperion Buss Compounding Systems社(10
プラッテルン(スイス))の共混練機、例えば、MDK/E46-11Dおよび/またはラボ用混練機(Buss社(スイス))の、L=11DのMDK46)も適した配合装置である。

【0101】

異方向回転二軸スクリーを装備した配合機、例えば、Krauss-Maffei Berstorf社のCompex 37型ないしは70型、ならびに例えば、スタティックコアの周りを回転する3~12個の小さなスクリーのリングを有する、3+Extruder GmbH社(ラウフェン)のリング押出機、および/または例えば、Entex社(ボーフム)の遊星ローラ押出機、および/またはベント式押出機、および/またはカスケード押出機、および/またはMailleferスクリーも使用可能な配合20
装置である。

【0102】

難燃性のプラスチック成形材料およびプラスチック成形体の製造、加工、および検査
難燃成分を、ポリマー顆粒および場合によっては添加剤と混合し、二軸スクリー押出機(Leistritz LSM 30/34型)上で、230~260 (PBT-GV)ないしは260~280 (PA 66-GV)の温度において混合した。均質化されたポリマーストランドを引き抜き、水浴中で冷却してから顆粒化した。

【0103】

十分に乾燥させた後に、この成形材料を射出成形機(Aarburg Allrounder型)上で、240~270 (PBT-GV)ないしは260~290 (PA 30
66-GV)の融解温度において、検査試料へと加工した。

【0104】

それぞれの混合物からなる検査試料に関し、厚さ1.5mmの検査試料を用いて燃焼性等級(Brandklasse)UL 94(Underwriter Laboratories)を決定した。UL 94に基づく、以下の燃焼性等級が与えられる:

V-0: 残炎が10秒を超えず、10回の接炎時の総残炎時間が50秒を超えず、燃焼滴下物がなく、試料の完全燃焼がなく、接炎終了後には試料の残じんが30秒を超えない。

V-1: 接炎終了後に残炎が30秒を超えず、10回の接炎時の総残炎時間が250秒を超えず、接炎終了後には試料の残じんが60秒を超えず、残りの基準はV-0と同様。

V-2: 燃焼滴下物による綿の発火、残りの基準はV-1と同様。 40

分類不可能(nkl): 燃焼性等級V-2を満たさない。

【0105】

熱安定性およびホスフィン形成の試験

本発明による、亜リン酸アルミニウムと難溶性アルミニウム塩および無窒素異種イオンとの混合物の熱安定性に関する重要な基準は、分解が開始し毒性のホスフィン(PH₃)が形成される温度である。ホスフィンの放出は、難燃性ポリマーを製造する際には絶対に回避する必要がある。定量するために、試料を管状炉中において窒素流入下に(30l/g)、温度を徐々に上げることにより加熱する。Draeger社の検出チューブを用いて1ppm超のPH₃を検出することができたとき(リン化水素を対象とする短時間測定用チューブ(Kurzzeitroehrichen))、分解温度に達する。 50

【 0 1 0 6 】

結晶水含有率（残存水分量）の決定

300 に加熱した、Nabertherm社のマッフル炉中でサンプルを15分間、恒量まで加熱する。秤量（Einwaage）に対する残渣質量を百分率で計算して100から差し引きすると重量ロスになる。

【 0 1 0 7 】

本発明を以下の例により説明する。さらなるデータ（秤量、条件、収率、および分析）を、表1および2に示す。

【発明を実施するための形態】

【 0 1 0 8 】

10

例 1

水酸化アルミニウム674 g、70重量%の亜リン酸1511 g、25重量%の硫酸361 g、および完全脱塩水11,067 gを、Pfaudler社の16 l 高压攪拌容器に入れ、150 に加熱し、3時間攪拌する。生成した懸濁液を排出し、加熱可能なSeitz圧力ろ過器を利用して、80 においてろ過し、完全脱塩水で洗浄し、再分散してから再度洗浄し、次いで、220 で乾燥させる。非常に高い収率で、本発明による、熱安定性の非常に高い（ PH_3 形成は360 から）、亜リン酸アルミニウムと難溶性アルミニウム塩および無窒素異種イオンとの混合物が得られる。

【 0 1 0 9 】

例 2

20

例1のように、水酸化アルミニウム、70重量%の亜リン酸、25重量%の硫酸、および完全脱塩水11,067 gを入れ、150 に加熱し、23時間攪拌してから、25重量%の苛性ソーダ溶液688 gを添加し、1時間攪拌する。例1のように、懸濁液を排出し、ろ過し、洗浄し、乾燥させる。非常に高い収率で、本発明による、熱安定性の非常に高い（ PH_3 形成は380 から）、亜リン酸アルミニウムと難溶性アルミニウム塩および無窒素異種イオンとの混合物が得られる。

【 0 1 1 0 】

例 3

例1のように、水酸化アルミニウム、70重量%の亜リン酸、および完全脱塩水を入れ、120 に加熱し、6時間攪拌する。反応時間中は、25重量%の硫酸1237 gを計量添加することにより、溶液のpH値を $\text{pH} = 1$ に維持する。反応終了直前に、25重量%の苛性ソーダ溶液1054 gを添加する。例1のように、懸濁液を排出し、ろ過し、洗浄し、乾燥させる。非常に高い収率で、本発明による、熱安定性の非常に高い（ PH_3 形成は380 から）、亜リン酸アルミニウムと難溶性アルミニウム塩および無窒素異種イオンとの混合物が得られる。

30

【 0 1 1 1 】

例 4

例1のように、水酸化アルミニウム、70重量%の亜リン酸、および完全脱塩水を入れ、100 に加熱し、24時間攪拌する。反応時間中は、25重量%の硫酸361 gを計量添加することにより、溶液のpH値を $\text{pH} = 1.5$ に維持する。例1のように、懸濁液を排出し、ろ過し、洗浄し、乾燥させる。非常に高い収率で、本発明による、熱安定性の非常に高い（ PH_3 形成は380 から）、亜リン酸アルミニウムと難溶性アルミニウム塩および無窒素異種イオンとの混合物が得られる。

40

【 0 1 1 2 】

例 5（比較）

本発明によるものではない、市販の亜リン酸アルミニウムは、比較すると、低い熱安定性を示す（ PH_3 形成は320 から）。

【 0 1 1 3 】

難燃性のポリマー成形材料およびポリマー成形体

ポリアミド66ポリマー50重量%、ガラス繊維30重量%、例3に記載の、本発明に

50

よる、亜リン酸アルミニウムと難溶性アルミニウム塩および無窒素異種イオンとの混合物 3.6 重量%、およびジエチルホスフィン酸アルミニウム Exolit (登録商標) OP 1230 (Clariant 社) 16.4 重量%を用いて、前記の一般的指示にしたがい、難燃性ポリマー成形材料、および UL 94 試験片の形状の難燃性ポリマー成形体を製造する。UL 94 試験は、V-0 等級をもたらす。

【0114】

ポリブチレンテレフタレートポリマー 50 重量%、ガラス繊維 30 重量%、例 3 に記載の本発明による、亜リン酸アルミニウムと難溶性アルミニウム塩および無窒素異種イオンとの混合物 3.6 重量%、およびジエチルホスフィン酸アルミニウム Exolit (登録商標) OP 1240 (Clariant 社) 16.4 重量%を用いて、前記の一般的指示にしたがい、難燃性ポリマー成形材料、および UL 94 試験片の形状の難燃性ポリマー成形体を製造する。UL 94 試験は、V-0 等級をもたらす。

【0115】

【表 1】

表 1 秤量および反応条件

例	秤量					条件	
	水 [g]	亜リン酸 [g]	水酸化アルミニウム [g]	硫酸25% [g]	苛性ソーダ溶液25% [g]	温度 [°C]	反応時間 [時間]
1	11067	1511	674	361	-	150	3
2	11067	1511	674	361	688	150	24
3	11067	1511	674	1237	1054	120	6
4	11067	1511	674	361	-	100	24
5 (比較)	亜リン酸アルミニウム						

水酸化アルミニウム: Hydral (登録商標) 710、Caldic 社

【0116】

【表 2】

表 2 分析結果、本発明による生成物の組成、試験結果

例	分析				亜リン酸アルミニウム混合物の組成				重量ロス (重量%、 300°C)	PH ₃ 形成 [°C]	収率 [%]
	アルミニウム [%]	リン [%]	ナトリウム [%]	硫酸塩 [%]	亜リン酸 アルミニウム [%]	水酸化 アルミニウム [%]	ナトリウム [%]	硫酸塩 [%]			
1	18.3	30.6	0.007	0.993	96.7	1.4	0.007	0.093	1.27	360	95.3
2	18.7	30.3	0.340	0.087	95.8	3.0	0.340	0.087	0.60	380	97.8
3	17.2	29.5	5.000	0.190	93.2	0.1	5.000	0.190	0.82	380	95.1
4	18.4	29.2	0.003	3.000	92.3	4.0	0.003	3.000	0.60	360	94.7
5 (比較)					96.0	4.0				320	

フロントページの続き

(72)発明者 バウアー・ハーラルト

ドイツ連邦共和国、5 0 1 7 0 ケルペン、ラウシュグラーベン、3 6

(72)発明者 ヘーロルト・ゼバスティアン

ドイツ連邦共和国、8 6 4 2 0 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 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、マインストラーセ、4 0 アー

審査官 山口 俊樹

(56)参考文献 特開平 0 8 - 1 9 8 6 0 9 (J P , A)

特開 2 0 1 1 - 0 3 2 4 3 2 (J P , A)

国際公開第 2 0 0 1 / 0 0 5 8 8 8 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 1 B 2 5 / 1 6 3

C 0 8 K 3 / 2 2