

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5322386号
(P5322386)

(45) 発行日 平成25年10月23日(2013.10.23)

(24) 登録日 平成25年7月26日(2013.7.26)

(51) Int.Cl.

C07F 9/53 (2006.01)

F 1

C07F 9/53

請求項の数 3 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2006-504916 (P2006-504916)
 (86) (22) 出願日 平成16年3月30日 (2004.3.30)
 (65) 公表番号 特表2006-522048 (P2006-522048A)
 (43) 公表日 平成18年9月28日 (2006.9.28)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2004/003349
 (87) 國際公開番号 WO2004/087723
 (87) 國際公開日 平成16年10月14日 (2004.10.14)
 審査請求日 平成18年11月16日 (2006.11.16)
 審判番号 不服2010-20292 (P2010-20292/J1)
 審判請求日 平成22年9月9日 (2010.9.9)
 (31) 優先権主張番号 10315671.2
 (32) 優先日 平成15年4月4日 (2003.4.4)
 (33) 優先権主張國 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 508020155
 ビーエースエフ ソシエタス・ヨーロピ
 ア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ
 エン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshaf
 en, Germany
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100128679
 弁理士 星 公弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】固体のアシルホスフィンオキシドの製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル -ジフェニル -ホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキシドおよびビス(2, 6 -ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチルベンチルホスフィンオキシドの群から選択される、室温を上廻る融点を有するアシルホスフィンオキシドの固体の製造法において、反応後または後処理後に連続的な溶融相または分散された溶融相として存在するアシルホスフィンオキシドを、その溶融点より5~70K低い温度で、溶融液の外側から作用される機械的应力、剪断および/または内部攪拌下に固体の凝集体に変えることを特徴とする、上記のアシルホスフィンオキシドの固体の製造法。

10

【請求項 2】

溶融液の機械的应力が攪拌、ポンプ輸送、ナイフ塗布、引掻き、超音波での処理または溶融液に導通されるかまたは溶融液表面上に向けられているガス噴射によって惹起される、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

溶融液を、固体の前記いずれかのアシルホスフィンオキシドと混合する、請求項1または2に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、連続的な溶融相または分散された溶融相として存在するアシルホスフィンオキシドを、溶融液の作用される機械的応力、剪断および／または内部攪拌下に固体の凝集体に変えることにより、固体のアシルホスフィンオキシドを製造する方法に関する。

【0002】

固体のアシルホスフィンオキシドの製造は、例えば欧州特許第7508号明細書B1(第5頁第19行；第11頁第4行以降)、ドイツ連邦共和国特許出願公開第3020092号明細書A1(第10頁第29行；第11頁第26行以降；第12頁第29行以降)、ドイツ連邦共和国特許出願公開第3139984号明細書A1(第10頁第16～25行)、欧州特許出願公開第273413号明細書(第10頁、実施例1)、ドイツ連邦共和国特許出願公開第2909994号明細書A1、第14頁、第28～32行または欧州特許出願公開第184095号明細書A2、第9頁、第4～6行および第14～17行の記載から公知である。
10

【0003】

それに応じて、最終的な純度を有するアシルホスフィンオキシドは、反応混合物または溶液から、即ち分子状に存在する溶液から、場合によっては沈殿によって結晶化させることにより、分散された固体として得ることができる。この場合、結晶溶液中に含有されている、有機溶剤である溶剤またはその混合物は、既に反応中に存在していてもよいかまたは溶剤として後処理、殊に再結晶で添加される。

【0004】

溶液からの結晶化の欠点は、次の通りである：
20 結晶化後に廃棄されなければならないかまたは再使用前に後処理されなければならない溶剤を必要とすること(溶剤の費用)。

結晶化後に残留溶液からの結晶物を分離するための費用(例えば、フィルターまたは遠心分離器を用いる)。

分離後に残留溶液の一部分が残留湿分として付着したままであるような結晶物の費用のかかる乾燥。

結晶化後に残存する残留溶液中にアシルホスフィンオキシドの一部が溶解したままであるので、アシルホスフィンオキシドの減少した収量。このアシルホスフィンオキシドの一部の回収は、多くの場合に困難であり、費用がかかり、一般に損失なしには実施不可能であること。
30

有機溶剤を使用する場合に、一般に可燃性の溶剤の確実な取り扱いおよび放出の回避のための処理技術的に高価な費用。

【0005】

本発明の課題は、固体を簡単で安価な方法で供給する、アシルホスフィンオキシドのための方法を提供することであった。

【0006】

この課題は、室温を上廻る融点を有する固体のアシルホスフィンオキシドの製造法であって、反応後または後処理後に連続的な溶融相または分散された溶融相として存在するアシルホスフィンオキシドを、溶融液の外側から作用される機械的応力、剪断および／または内部攪拌下に固体の凝集体に変えることにより、固体のアシルホスフィンオキシドを製造する方法によって解決された。
40

【0007】

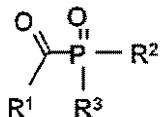
本発明の範囲内のアシルホスフィンオキシドは、少なくとも1個のアシル基を有するホスフィンオキシド、例えばモノアシルホスフィン、ビスマスアシルホスフィンまたはトリアシルホスフィン、有利にモノアシルホスフィンオキシドまたはビスマスアシルホスフィンオキシド、特に有利にモノアシルホスフィンオキシドである。

【0008】

これは、例えば式(I)

【0009】

【化1】



[式中、

R¹、R²およびR³は、互いに独立にC₁～C₁₈-アルキル、場合によっては1個以上の酸素原子および/または硫黄原子および/または1個以上の置換されたかまたは置換されていないイミノ基によって中断されたC₂～C₁₈-アルキル、C₂～C₁₈-アルケニル、C₆～C₁₂-アリール、C₅～C₁₂-シクロアルキルまたは5員～6員の、酸素原子、窒素原子および/または硫黄原子を有する複素環を表わすことができ、この場合記載された基は、それぞれアリール、アルキル、アリールオキシ、アルキルオキシ、ヘテロ原子および/または複素環によって置換されていてよく、

R²およびR³は、互いに独立に付加的にヒドロキシ、場合によってはアリール、アルキル、アリールオキシ、アルキルオキシ、ヘテロ原子および/または複素環によって置換されたC₁～C₁₈-アルコキシまたはR¹-（C=O）-を表わすことができる]で示されるアシルホスフィンオキシドであることができる。

【0010】

その中で、場合によってはアリール、アルキル、アリールオキシ、アルキルオキシ、ヘテロ原子および/または複素環によって置換されたC₁～C₁₈-アルキルは、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、第二ブチル、第三ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシル、2,4,4-トリメチルペンチル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、1,1-ジメチルプロピル、1,1-ジメチルブチル、1,1,3,3-テトラメチルブチル、ベンジル、1-フェニルエチル、2-フェニルエチル、-ジメチルベンジル、ベンズヒドリル、p-トリルメチル、1-(p-ブチルフェニル)-エチル、p-クロロベンジル、2,4-ジクロロベンジル、p-メトキシベンジル、m-エトキシベンジル、2-シアノエチル、2-シアノプロピル、2-メトキシカルボニルエチル、2-エトキシカルボニルエチル、2-ブトキシカルボニルプロピル、1,2-ジ(メトキシカルボニル)-エチル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、2-ブトキシエチル、ジエトキシメチル、ジエトキシエチル、1,3-ジオキソラン-2-イル、1,3-ジオキサン-2-イル、2-メチル-1,3-ジオキソラン-2-イル、4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-イル、2-イソプロピルエチル、2-ブトキシプロピル、2-オクチルオキシエチル、クロロメチル、2-クロロエチル、トリクロロメチル、トリフルオロメチル、1,1-ジメチル-2-クロロエチル、2-メトキシイソプロピル、2-エトキシエチル、ブチルチオメチル、2-ドデシルチオエチル、2-フェニルチオエチル、2,2,2-トリフルオロエチル、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、6-ヒドロキシヘキシル、2-アミノエチル、2-アミノプロピル、3-アミノプロピル、4-アミノブチル、6-アミノヘキシル、2-メチルアミノエチル、2-メチルアミノプロピル、3-メチルアミノプロピル、4-メチルアミノブチル、6-メチルアミノヘキシル、2-ジメチルアミノエチル、2-ジメチルアミノプロピル、3-ジメチルアミノプロピル、4-ジメチルアミノブチル、6-ジメチルアミノヘキシル、2-ヒドロキシ-2,2-ジメチルエチル、2-フェノキシエチル、2-フェノキシプロピル、3-フェノキシプロピル、4-フェノキシプロピル、6-フェノキシヘキシル、2-メトキシエチル、2-メトキシプロピル、3-メトキシプロピル、4-メトキシブチル、6-メトキシヘキシル、2-エトキシエチル、2-エトキシプロピル、3-エトキシプロピル、4-エトキシブチルまたは6-エトキシヘキシルを表わし、

および/または複素環により置換されたC₁～C₁₈-アルコキシは、例えばメトキシ、エトキシ、n-ブロピルオキシ、イソブロピルオキシ、n-ブチルオキシ、イソブチルオキシ、第二ブチルオキシ、第三ブチルオキシ、6-ヒドロキシ-1,4-ジオキソヘキ

シル、9 - ヒドロキシ - 1 , 4 , 7 - トリオキソノニル、12 - ヒドロキシ - 1 , 4 , 7 , 10 - テトラオキソドデシル、6 - メトキシ - 1 , 4 - ジオキソヘキシル、9 - メトキシ - 1 , 4 , 7 - トリオキソノニル、12 - メトキシ - 1 , 4 , 7 , 10 - テトラオキソドデシル、6 - エトキシ - 1 , 4 - ジオキソヘキシル、9 - エトキシ - 1 , 4 , 7 - トリオキソノニル、12 - エトキシ - 1 , 4 , 7 , 10 - テトラオキソドデシル、8 - ヒドロキシ - 1 , 5 - ジオキシオクチル、12 - ヒドロキシ - 1 , 5 , 9 - トリオキソオクチル、16 - ヒドロキシ - 1 , 5 , 9 , 13 - テトラオキソヘキサデシル、8 - メトキシ - 1 , 5 - ジオキソオクチル、12 - メトキシ - 1 , 5 , 9 - トリオキソオクチル、16 - メトキシ - 1 , 5 , 9 , 13 - テトラオキソヘキサデシル、8 - エトキシ - 1 , 5 - ジオキソオクチル、12 - エトキシ - 1 , 5 , 9 - トリオキソオクチル、16 - エトキシ - 1 , 5 , 9 , 13 - テトラオキソヘキサデシル、10 - ヒドロキシ - 1 , 6 - ジオキソデシル、15 - ヒドロキシ - 1 , 6 , 11 - トリオキソペンタデシル、10 - メトキシ - 1 , 6 - ジオキソデシル、15 - メトキシ - 1 , 6 , 11 - トリオキソペンタデシル、10 - エトキシ - 1 , 6 - ジオキソデシルまたは15 - エトキシ - 1 , 6 , 11 - トリオキソペンタデシルを表わし、

場合によっては1個以上の酸素原子および/または硫黄原子および/または1個以上の置換されたかまたは置換されていないイミノ基によって中断されたC₂ ~ C₁₈-アルキルは、例えば5 - ヒドロキシ - 3 - オキサ - ベンチル、8 - ヒドロキシ - 3 , 6 - ジオキサ - オクチル、11 - ヒドロキシ - 3 , 6 , 9 - トリオキサ - ウンデシル、7 - ヒドロキシ - 4 - オキサ - ヘプチル、11 - ヒドロキシ - 4 , 8 - ジオキサ - ウンデシル、15 - ヒドロキシ - 4 , 8 , 12 - トリオキサ - ペンタデシル、9 - ヒドロキシ - 5 - オキサ - ノニル、14 - ヒドロキシ - 5 , 10 - オキサ - テトラデシル、5 - メトキシ - 3 - オキサ - ペンチル、8 - メトキシ - 3 , 6 , 9 - トリオキサ - ウンデシル、7 - メトキシ - 4 - オキサ - ヘプチル、11 - メトキシ - 4 , 8 - ジオキサ - ウンデシル、15 - メトキシ - 4 , 8 , 12 - トリオキサ - ペンタデシル、9 - メトキシ - 5 - オキサ - ノニル、14 - メトキシ - 5 , 10 - オキサ - テトラデシル、5 - エトキシ - 3 - オキサ - ペンチル、8 - エトキシ - 3 , 6 - ジオキサ - オクチル、11 - エトキシ - 3 , 6 , 9 - トリオキサ - ウンデシル、7 - エトキシ - 4 - オキサ - ヘプチル、11 - エトキシ - 4 , 5 - ジオキサ - ウンデシル、15 - エトキシ - 4 , 8 , 12 - トリオキサ - ペンタデシル、9 - エトキシ - 5 - オキサ - ノニルまたは14 - エトキシ - 5 , 10 - オキサ - テトラデシルを表わす。

【0011】

酸素原子および/または硫黄原子および/またはイミノ基の数は、制限されていない。一般に、この数は、前記の基中で5個以下、有利に4個以下、殊に有利に3個以下である。

【0012】

更に、2個のヘテロ原子の間には、一般に少なくとも1個の炭素原子、有利に少なくとも2個の炭素原子が存在する。

【0013】

置換されたイミノ基および置換されていないイミノ基は、例えばイミノ基、メチルイミノ基、イソプロピルイミノ基、n - プチルイミノ基または第三ブチルイミノ基ができる。

【0014】

更に、場合によってはアリール、アルキル、アリールオキシ、アルキルオキシ、ヘテロ原子および/または複素環によって置換されたC₆ ~ C₁₂-アリールは、例えばフェニル、トリル、キシリル、-ナフチル、-ナフチル、4 - ジフェニリル、クロロフェニル、ジクロロフェニル、トリクロロフェニル、ジフルオロフェニル、メチルフェニル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、ジエチルフェニル、イソプロピルフェニル、第三ブチルフェニル、ドデシルフェニル、メトキシフェニル、ジメトキシフェニル、エトキシフェニル、ヘキシルオキシフェニル、メチルナフチル、イソプロピルナ

フチル、クロロナフチル、エトキシナフチル、2, 6 -ジメチルフェニル、2, 4, 6 -トリメチルフェニル、2, 6 -ジメトキシフェニル、2, 6 -ジクロロフェニル、4 -ブロモフェニル、2 -ニトロフェニルもしくは4 -ニトロフェニル、2, 4 -ジニトロフェニルもしくは2, 6 -ジニトロフェニル、4 -ジメチルアミノフェニル、4 -アセチルフェニル、メトキシエチルフェニルまたはエトキシメチルフェニルを表わし、

場合によってはアリール、アルキル、アリールオキシ、アルキルオキシ、ヘテロ原子および/または複素環によって置換されたC₅ ~ C₁₂ -シクロアルキルは、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル、シクロドデシル、メチルシクロペンチル、ジメチルシクロペンチル、メチルシクロヘキシル、ジメチルシクロヘキシル、ジエチルシクロヘキシル、ブチルシクロヘキシル、メトキシシクロヘキシル、ジメトキシシクロヘキシル、ジエトキシシクロヘキシル、ブチルチオシクロヘキシル、クロロシクロヘキシル、ジクロロシクロヘキシル、ジクロロシクロペンチルならびに飽和または不飽和の二環式系、例えばノルボルニルまたはノルボルネニルを表わし、

酸素原子、窒素原子および/または硫黄原子を有する5員~6員の複素環は、例えばフリル、チオフェニル、ピリル、ピリジル、インドリル、ベンゾキサゾリル、ジオキソリル、ジオキシル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリル、ジメチルピリジル、メチルキノリル、ジメチルピリル、メトキシフリル、ジメトキシピリジル、ジフルオロピリジル、メチルチオフェニル、イソプロピルチオフェニルまたは第三ブチルチオフェニルを表わし、および

C₁ ~ C₄ -アルキルは、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n -ブチル、第二ブチルまたは第三ブチルを表わす。

【0015】

記載された基中での置換基の数は、制限されていない。一般に、この数は、1~3個の炭素原子を有する基の場合には、置換基3個まで、有利に置換基2個まで、特に有利に置換基1個までである。4~6個の炭素原子を有する基の場合には、この数は、一般に置換基4個まで、有利に置換基3個まで、特に有利に置換基1個までである。7個以上の炭素原子を有する基の場合には、この数は、一般に置換基6個まで、有利に置換基4個まで、特に有利に2個までである。

【0016】

好みいのは、
欧洲特許出願公開第184095号明細書A2、特に第2頁第4行~第5頁第26行および実施例、

ドイツ連邦共和国特許出願公開第2909994号明細書A1、特に第6頁第4行~第9頁第14行および実施例、

欧洲特許出願公開第73413号明細書A2、特に第1頁第27行~第3頁第13行および実施例、

ドイツ連邦共和国特許出願公開第3139984号明細書A1、特に第4頁第25行~第5頁第20行および実施例、

ドイツ連邦共和国特許出願公開第3020092号明細書A1、第5頁第31行~第9頁第28行および実施例、

欧洲特許第7508号明細書B1、特に第1頁第12行~第4頁第65行および実施例、
ドイツ連邦共和国特許第4231579号明細書C1、特に第2頁第15~51行および実施例、

欧洲特許出願公開第262629号明細書A2、特に第2頁第29行~第3頁第54行および実施例、

欧洲特許出願公開第413657号明細書A2、特に第1頁第4行~第5頁第22行および実施例、

欧洲特許第942937号明細書B1、特に第2頁第1行~第5頁第44行および実施例、

欧洲特許出願公開第446175号明細書A2、特に第2頁第17行、第5頁第8行およ

10

20

30

40

50

び実施例、ならびに出願番号 10206096.7、10206117.3 および 10206097.5 を有しかつ出願日 2002 年 2 月 13 日のドイツ連邦共和国特許出願に記載されているようなアシルホスフィンオキシドである。

【0017】

前記の特許明細書は、本明細書の範囲内でそれぞれ参考のために記載されている。

【0018】

特に好ましいのは、

R^1 がフェニル、2,6-ジメチルフェニル、2,4,6-トリメチルフェニル、2,6-ジメトキシフェニルまたは2,6-ジクロロフェニルの群から選択されており、
10

R^2 がフェニル、4-メチルフェニル、2,6-ジメチルベンゾイル、2,4,6-トリメチルベンゾイル、2,6-ジメトキシベンゾイルまたは2,6-ジクロロベンゾイルの群から選択されており、かつ

R^3 がフェニル、4-メチルフェニルまたは2,4-トリメチルフェニルの群から選択されているようなアシルホスフィンオキシドである。

【0019】

特に有利に好ましいのは、

2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキシド、
ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシドおよび
ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルベンチルホスフィンオ
キシドである。
20

【0020】

殊に好ましいのは、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキシドである。

【0021】

本発明による方法は、融点が室温を上廻る温度、即ち 23 であるようなアシルホスフィンオキシドに有利に使用可能である。好ましくは、本発明により使用しうる方法に使用可能なアシルホスフィンオキシドの融点は、少なくとも 40 、特に有利に少なくとも 50 、殊に有利に少なくとも 70 である。

【0022】

溶融液は、本明細書中で本発明によれば、少なくとも 85 質量%、有利に少なくとも 90 質量%、特に有利に少なくとも 95 質量% が当該のホスフィンオキシドを含む液状の混合物である。これとは異なり、本発明によれば、アシルホスフィンオキシド含量が 85 質量% 以下、または 90 質量% 以下、または 95 質量% 以下であるような分子状に分散された液状系は、溶液と呼ばれる。
30

【0023】

本発明によれば、アシルホスフィンオキシドは、分散されて使用されてもよく、この場合には、分子状に分散された分布、即ち溶液は、表現的に排除されている。分散された分布とは、本発明によれば、溶融液が別の相中に分布している場合に、有利に乳濁液の形で液状であることを表わし、この場合小液滴の直径は、少なくとも 0.1 μm 、有利に少なくとも 1 μm 、特に有利に少なくとも 5 μm である。しかし、特に有利には、アシルホスフィンオキシドは、連続的な溶融液相として使用される。
40

【0024】

アシルホスフィンオキシド小液滴を包囲する別の相は、アシルホスフィンオキシドと殆んど混合不可能であるかまたは有利に混合不可能である液体またはガス、有利に液体であることができる。同様に、溶融液は、固化前または固化時に既に存在している固体と接触していてよいか、または固有の種類かまたは別の種類の固体と接触していてよい。

【0025】

液体が包囲相として使用される場合には、この包囲相は、使用される濃度範囲内および温度範囲内でアシルホスフィンオキシドと混合不可能である。

【0026】

10

20

30

40

50

好ましいのは、アシルホスフィンオキシドが液体中で10質量%未満、有利に5質量%未満、特に有利に2質量%未満、殊に1質量%未満で可溶性であることである。

【0027】

付加的に好ましいのは、液体がアシルホスフィンオキシド中で10質量%未満、有利に5質量%未満、特に有利に2質量%未満、殊に1質量%未満で可溶性であることである。

【0028】

固体を製造する簡単な方法を見出すために、アシルホスフィンオキシド溶融液を直接に、即ち溶剤の使用なしに、ひいては上記の欠点を回避しながら固体に変換することが試みられた。この場合、この溶融液は、直接に反応溶融液として生じうるかまたは自体公知の適当な後処理工程、例えば蒸留、精留、抽出、場合によっては引続き洗浄またはストリッピング工程の後に反応搬出物から生じうる。このような固化法は、先行する処理工程で溶剤が使用されない場合に特に好ましい。

【0029】

トリメチルベンゾイルクロリドとエトキシジフェニルホスフィンとの反応および引続く多工程の抽出によって得ることができる、容器中に存在させることができるかまたはシャーレ中で振盪して冷却させることができる、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニル-ホスフィンオキシドの溶融液（融点約92）は、溶融液を冷却させるにつれて高粘稠になり、数時間ないし数日間が経過するにつれて全く滴り落ちることがないかまたは極めて緩慢に滴り落ちることになり、一般に部分的な固化のみが生じる。

【0030】

即ち、溶融液の十分な内部攪拌のない”静止した”冷却は、実地可能／経済的な固化工程を生じない。この場合、公知の方法、例えば：

パスティリング (Pastillierung)、即ち溶融液の液滴を冷却面上、例えば鋼製ベルトまたは鋼製プレート上に垂らし、この冷却面上でこの液滴を通常数分間で静止状態で固化させるかまたは

フレーキング (Schuppung)、即ち溶融液の被膜を冷却面上、例えば鋼製ベルトまたはロール上で形成させ、この冷却面上で溶融液の被膜を数分間で固体層に変換し、引続きこの固体層を、ナイフで、フラグメント、フレークを製造しながら除去することは、成果を収めていない。

【0031】

同様に、ガスによって凝固されて分散された固体に変わった場合に、小液滴を形成させるために溶融液を冷却されたガス中へ噴霧することは、不可能である。

【0032】

本発明によれば、本質的なことは、溶融液を固化中に機械的応力に晒し、この溶融液をその結果として内部流動させるか、剪断させるか、または内部攪拌する場合に、アシルホスフィンオキシドの溶融液または分散液、有利に溶融液または乳濁液、特に好ましい溶融液は、短時間で問題なしに固体に変換させることができることにある。

【0033】

機械的応力は、本発明によれば、連続相または分散相として存在する溶融液中で対流を惹起させ、この対流が温度勾配によって惹起される天然の対流を超越しているような方法である。

【0034】

例えば、1つの溶融液を冷却プレート上に載せ、この溶融液を手で軽く攪拌した（実施例参照）場合には、硬質の固体が1～10分間（冷却プレートの温度に依存して）で形成される。

【0035】

同様に、溶融液を攪拌装置または循環装置（例えば、List社のDTB (Discotherm-B装置)）、懸形乾燥機、攪拌釜）中に導入し、連続的な溶融液相から出発して攪拌しながら熱の導出下に溶融液を懸濁液の状態を経て良好にさらさらした固体に加工する（非連続的変法）ことにより、アシルホスフィンオキシドの溶融液を問題なしに分散性固体に変換するこ

10

20

30

40

50

とができることが見出された。この場合、固化は、同様に数分間ないし数十分間の範囲で進行する。

【 0 0 3 6 】

溶融液の機械的応力、即ち溶融液上への力の作用は、剪断または内部攪拌を惹起する。機械的応力の例は、攪拌、ポンプ循環、ナイフ塗布、引掻き、超音波での処理または例えば溶融液を導通するかまたは溶融液上に向けられた、ノズルまたは間隙を通してのガス噴射である。

【 0 0 3 7 】

更に、変法としては、溶融液は、装置中で固体と混合されることができ、例えば溶融液は、最初の装入量上に供給されてよいかまたは固体は、溶融液に添加されてもよく、攪拌に関連した固体粒子および溶融液粒子の混合／攪拌によって微粉碎した後に、分散された溶融液状態から分散性固体に加工されてよい（連続的または非連続的な運転形式）。10

【 0 0 3 8 】

この場合、最初の装入量は、同じ方法かまたは異なる方法で得ることができ、即ち清浄化することができる固体のアシルホスフィンオキシドが重要であるかまたは別の固体、例えば別のアシルホスフィンオキシドが重要である。

【 0 0 3 9 】

もう1つの実施態様は、溶融液を固体床中に連続的または非連続的に導入することであり、この場合この固体床は、機械的補助手段で攪拌または混合されるのではなく、流体の流れにより混合／攪拌され、その際に冷却される。このために、一般に流体としてガスが使用され、したがって渦動床が生じる。20

【 0 0 4 0 】

本発明による方法で生成される、固体の粒径分布は、方法の実施条件の変更および方法が実施される装置の性質によって制御されることがある。この場合、粒径を制御するための変更可能なパラメーターは、例えば攪拌／混合の種類、強さおよび時間、例えばノズル、ブレーカプレートまたはディストリビューターによる、例えば前分布ありかまたは前分布なしの溶融液供給の方法、例えば異なる型または同じ型の固体の最初の装入物の存在または種類、ホスフィンオキシドの融点未満の例えば90Kまでの運転温度、例えば1～100K/h、有利に5～60K/hの冷却速度および数分間ないし数時間の滞留時間／比溶融液通過量を有する冷却工程の種類である。30

【 0 0 4 1 】

前記パラメーターを用いた場合には、狭いかまたは幅広い粒径分布ならびに粗大かまたは微細な粒径分布を得ることができる。

【 0 0 4 2 】

一般に、エネルギーのインプットがよりいっそう長く、強力であるかまたはよりいっそう強い前分布で行なわれる場合には、よりいっそう小さな粒径を得ることができ、最初の固体の装入量を使用しない場合には、幅広の粒径分布を得ることができる。

【 0 0 4 3 】

更に、変法としてアシルホスフィンオキシド溶融液は、液体と混合されてよく、この液体中で溶融液は、実際に不溶性であり、したがって2つの液体相が形成される。40

【 0 0 4 4 】

このために好ましい液体は、上記したように、混合不可能であり、液体中のアシルホスフィンオキシドの記載された溶解度およびアシルホスフィンオキシド中の液体の記載された溶解度を有する液体、例えば50を上回る、有利に56を上回るE(30)値を有する液体、特に有利にイオン性液体である(E(30)値は、極性のための1つの基準であり、C. ReichardtによってReichardt, Christian Solvent Effects in Organic Chemistry Weinheim: VCH, 1979, -XI, (Monographs in Modern Chemistry; 3), ISBN 3-527-25793-4、第241頁～第242頁に記載されている)。このことに関連して、50を上回るE(30)値、殊に56を上回るE(30)値を有する、Reichardt、上掲書、第242頁に記載の溶剤については、参考のために本明細書中に記載されており、これに関連して50

、この記載は、本明細書の構成成分である。例えば、攪拌容器またはポンプ循環容器中の強力な攪拌によって、アシルホスフィンオキシドは、分散されて存在する溶融状態に変わり、熱の導出によって分散性固体に変わることができる。引続き、実際に、一般に固体の分離および乾燥は、必要であるが；しかし、固体を取得する際の記載された別の欠点は、溶液結晶化によって回避される。それというのも、価値のある生成物の損失は、液体により最少化されるからである。

【0045】

分散性固体への溶融液の加工は、最初に一般に連続相として存在する溶融液を固化装置中への導入時／導入後に微粉碎し（例えば、液体中への乳化または可動される固体床中への微粉碎／混合）、次に機械的応力／内部攪拌下に流動の力および／または粒子での衝撃の事実または装置の取付け物もしくは壁面によって触発し、微粉碎された溶融液画分を固有の粒子としておよび／または既に存在する粒子状に塗布された溶融液被膜としておよび／または既に存在する粒子間に凝集体を形成させながら固定することを意味する。10

【0046】

しかし、分散性固体への変換は、連続的な溶融液相から出発して最初にこの溶融液中で分散されて存在する固体粒子を形成させ（懸濁液）、次に継続される熱導出下に常に多くの固体粒子を溶融液から生じさせ、したがって最後に連続的な溶融液相を固体と一緒に分散されて存在する溶融液相に移行させ、最終的に完全に分散性固体に変換することによって行なうこともできる。前記の全ての工程において、溶融液からの新規の固体の形成は、変換される溶融液の機械的応力／内部攪拌下に行なわれる。20

【0047】

静止されておらず、機械的応力下にあり、ひいては内部攪拌されたアシルホスフィンオキシド溶融液から固体を形成させる場合には、固体を含まない溶融液を一般に固有の種類の固体で接種することは、不要であることが判明した。しかし、固体の形成は、接種によって或る程度促進させることができる。

【0048】

異質の種類の固体、例えば2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキシドをビス（2,4,6-トリメチルベンゾイル）-フェニルホスフィンオキシドと混合するかまたはビス（2,4,6-トリメチルベンゾイル）-フェニルホスフィンオキシドをビス（2,6-ジメトキシベンゾイル）-2,4,4-トリメチルベンチルホスフィンオキシドと混合することによって、異なるアシルホスフィンオキシドの配合物を達成することができ、この配合物中で、アシルホスフィンオキシドの1つは、別のアシルホスフィンオキシドの凝固を補助している。30

【0049】

同様に、静止されていないアシルホスフィンオキシドの溶融液の固化の場合には、熱導出の使用される冷媒および／または熱導出に使用される冷却面の温度が固体形成時間に対して適度な影響のみを有することが判明した。即ち、一般にホスフィンオキシドの溶融点より90Kまで低い温度、有利に5～70K、特に有利に20～60Kまで低い温度を使用することができる。しかし、融点付近の冷却の温度水準、例えば融点より5～20K低い温度水準を選択することは、有用である。40

【0050】

固体を形成させる場合の熱導出は、有利に装置の壁面を冷却することによって行なうことができる。特に好ましくは、熱導出は、熱交換面上での間接的な冷却によって生じさせる。熱キャリヤーとしては、このために適した全ての物質および混合物、殊に水、水／メタノール混合物または水／グリコール混合物を使用することができる。

【0051】

更に、本発明の実施態様において、固化のために必要とされる熱導出を少なくとも部分的に固化前に行なうことは、可能であり、および固化中には行なわないことが可能である。これは、溶融液の冷却、即ち融点未満への冷却と関連させることができる。しかし、相応して徐々に固体を動的に形成させる場合には、このような方法が実施可能である。50

【 0 0 5 2 】

本発明による固化後に存在する固体は、自体公知の方法により 1 つ以上の後処理に掛けることができ、固体の性質を所望通りに変えることができる。この場合、例としては、粒径分布に影響を及ぼすために、固体の微粉碎および / または篩別を挙げることができる。この後処理工程の場合に生じる、望ましくない性質（例えば、粗大 / 微細な粒子に対して）を有する固体含量は、有利に溶融されるかまたは溶融されずに固体形成段階に返送される。しかし、別の処理位置への供給も可能である。

【 0 0 5 3 】

アシルホスフィンオキシドを乳濁液から固化する場合には、固体 - 液体の分離中および / または固体 - 液体の分離後に、固体の純度を上昇させるための他の処理工程が設けられていてよい。特に好ましくは、液体からの固体の分離後に 1 工程または多工程の洗浄を実施することができる。この場合、使用される洗浄液は、制限されるものではなく、好ましいのは、水、メタノール、エタノール、アセトンまたはその混合物である。10

【 0 0 5 4 】

洗浄は、このために常用の装置中、例えばドイツ連邦共和国特許出願公開第 10036881 号明細書 A 1 中に記載されている、液体の分離および洗浄を装置中で行なうような洗浄塔中、1 工程または数工程で運転することができる遠心分離器中、または吸引濾過器もしくはベルト状濾過器中で行なうことができる。洗浄は、遠心分離器またはベルト状濾過器上で 1 工程または数工程で実施されることが可能、この場合洗浄液は、有利に向流で固体に導かれる。20

【 0 0 5 5 】

洗浄液と固体との質量比は、一般に固体 1 kg 当たり洗浄液 0.1 ~ 4 kg の範囲内、特に有利に 0.2 ~ 1 kg の範囲内にある。

【 0 0 5 6 】

固化することができる溶融液がなお揮発性成分を含有する場合には、固化は、この含量を少なくとも部分的に蒸発させながら真空中で行なうことができる。

【 0 0 5 7 】

凝固は、空気に接してかまたは保護ガス（不活性ガス、例えば窒素、希ガス、CO₂ 等）下で実施されることがある。

【 0 0 5 8 】

次の実施例は、本発明の性質を詳説するが、しかし、この性質は、制限されるものではない。30

【 0 0 5 9 】**実施例**

本明細書中で “ 部 ” として記載されているものは、別記しない限り、 “ 質量部 ” である。。

【 0 0 6 0 】**比較例 1**

トリメチルベンゾイルクロリドをエトキシジフェニルホスフィンと反応させ（ジメチルシクロヘキシリジンの存在で 80 ~ 85 度での反応）、引続き 2 回抽出する（塩基性水溶液 / ソーダ液での第 1 の抽出；次に水での抽出）ことによって得ることができる、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル - デフェニル - ホスフィンオキシド (TPO) の溶融液 (TPO の含量 : 98.8 面積 % (F 1 %) HPLC) を、95 度で特殊鋼冷却板 (30 の冷媒で冷却された) 上に厚さ約 3 mm の被膜として塗布し、この被膜を引続き前記板上に静止させた。7 時間後でも、固体への変換は、起こらず；溶融液は、冷却された高粘稠な質量としてそのまま留まった。40

【 0 0 6 1 】**実施例 1**

比較例 1 と同様の溶融液を同じ塗布温度で 30 度の冷たい冷媒で冷却された板上に厚さ 3 mm の被膜として塗布し、引続きスパチュラで徐々に攪拌 / 剪断した。約 7 ~ 8 分後、50

プロック状の固体が存在した。

【0062】

実施例2

比較例1と同様の溶融液を同じ塗布温度で50 の冷たい冷媒で冷却された板上に厚さ3 mmの被膜として塗布し、引続きスパチュラで徐々に攪拌／剪断した。約2.5分後、プロック状の固体が存在した。

【0063】

比較例2

トリメチルベンゾイルクロリドをエトキシジフェニルホスフィンと反応させ(ジメチルシクロヘキシリルアミンの存在で80~85 での反応)、引続き2回抽出する(塩基性水溶液/ソーダ液での第1の抽出；次に水での抽出)ことによって得ることができる、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキシドの溶融液(TPOの含量：99.1面積% (F1%) HPLC)を、98 で0.5 1のガラスフラスコ中に充填し、その中で静止させて室温に冷却した。10

【0064】

4日後、単に若干の位置で個々の針状結晶の形成を確認することができ；溶融液の大部分は、冷却された高粘稠な質量として存在した。

【0065】

実施例3

トリメチルベンゾイルクロリドをエトキシジフェニルホスフィンと反応させ(ジメチルシクロヘキシリルアミンの存在で80~85 での反応)、引続き2回抽出する(塩基性水溶液/ソーダ液での第1の抽出；次に水での抽出)ことによって得ることができる、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキシドの溶融液(TPOの含量：99.2面積% (F1%) HPLC)を、第1の試験で104 で型DTBの0.7 1の大きさの実験室用装置中で0.35 gの量で装入した。この装置を30 rpmの回転数で運転し、62° の冷媒温度で冷却した。この溶融液を冷却し、約80 の温度で混濁し(固体形成の開始)、次に14分間で懸濁液の状態を経て、さらさらした主に微粒状の固体に変換した。20

【0066】

実施例4

実施例3の記載と同様の溶融液を105 で3 kg/hの質量流で連続的にパドル型乾燥機の5 1の大きさの実験室用装置中に入れ、この場合この実験室用装置は、溶融液の供給の開始前に既に固体1.5 kgで充填されていた。この装置を30 rpmの回転数で運転し、20 の冷媒温度で冷却した。この溶融液を回転する混合要素によって装置中に存在する固体中に混入し、溶融液の供給口に対向する、装置の端部から約45分間の平均滞留時間でさらさらした粒状の固体として搬出した。搬出された固体の温度は、25 であった。

【0067】

このように形成された固体の粒径分布は、次の通りであった：

2.8 mm 9 質量%未満；0.9~2.8 mm 50.5 質量%；0.56~0.9 mm 17.9 質量%；0.56 mm 未満残分。40

【0068】

実施例5

トリメチルベンゾイルクロリドをエトキシジフェニルホスフィンと反応させることによって得ることができる、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキシドの溶融液(TPOの含量：95.8面積%HPLC)を、100 で特殊鋼の冷却板(60 の冷媒で冷却した)上に厚さ約3.5 mmの溶融液被膜として塗布し、冷却の際にスパチュラで徐々に攪拌／剪断した。2分後、硬質の脆い固体が存在した。

【0069】

比較例3

50

136 の融点を有する 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル - ビス (2 , 5 - ジメチルフェニル) - ホスフィンオキシド溶融液を。3つの試験でそれぞれ 145 で厚さ約 3 mm の被膜として特殊鋼の冷却板上に塗布され、引続きこの冷却板上で溶融液被膜を静止させた。この板を 50 、 80 および 110 の冷媒温度で冷却した。3つ全ての場合に、15分間で固体の形成は、確認することができず、または部分的にも固体の形成を確認することができなかった。この溶融液は、冷却された澄明で粘弾性の被膜として板上に存在した。

【 0070 】

実施例 6 および 7

比較例 3 の場合と同様の溶融液を 2 つの他の試験で同じ塗布温度 (145) で再び厚さ 3 mm の被膜として冷却面上に塗布し、引続きスパチュラで徐々に攪拌 / 剪断した。2つの試験で、短時間後に硬質のブロック状の固体が存在した (4 . 5 分後に 80 の冷媒温度、2 . 5 分後に 110 の冷媒温度) 。10

フロントページの続き

(74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
(74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト
(74)復代理人 100143959
弁理士 住吉 秀一
(72)発明者 ゲルハルト ベルトライン
ドイツ連邦共和国 ネッカーゲミュント リングシュトラーセ 13
(72)発明者 カール ハインツ シャル
ドイツ連邦共和国 レーマーベルク ウーラントシュトラーセ 10
(72)発明者 マティアス マーゼ
ドイツ連邦共和国 シュパイアー アム クリップフェルストーア 4
(72)発明者 イエルク ハイレク
ドイツ連邦共和国 バメンタール イム シュラーク 17
(72)発明者 ディーター バウマン
ドイツ連邦共和国 フランケンタール メーガルテンヴェーク 1
(72)発明者 ヘルマン アシャール
ドイツ連邦共和国 ディルムシュタイン アム ヘルゴッツアッカー 7

合議体

審判長 中田 とし子
審判官 斎藤 恵
審判官 村守 宏文

(56)参考文献 特開昭55-15471(JP,A)
特開平9-87290(JP,A)
特開2003-82159(JP,A)
特開昭58-27604(JP,A)
特開昭63-319297(JP,A)
特表2002-531460(JP,A)
特開平5-345790(JP,A)
日本化学会編,「第4版 実験化学講座1 基本操作I」,丸善,平成2年11月5日,p.1
84-186

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 9/53