

(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2012-507477

(P2012-507477A)

(43) 公表日 平成24年3月29日 (2012.3.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 7 F 9/30 (2006.01)	C O 7 F 9/30	4 H O 3 9
C O 7 F 9/32 (2006.01)	C O 7 F 9/32	4 H O 5 0
C O 7 B 61/00 (2006.01)	C O 7 B 61/00 3 0 0	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 60 頁)

(21) 出願番号	特願2011-533569 (P2011-533569)	(71) 出願人	398056207
(86) (22) 出願日	平成21年10月6日 (2009.10.6)		クラリアント・ファイナンス・（ビーブイ アイ）・リミテッド
(85) 翻訳文提出日	平成23年6月10日 (2011.6.10)		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)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/007126	(74) 代理人	100069556
(87) 国際公開番号	W02010/051886		弁理士 江崎 光史
(87) 国際公開日	平成22年5月14日 (2010.5.14)	(74) 代理人	100111486
(31) 優先権主張番号	102008056228.9		弁理士 鍛冶澤 實
(32) 優先日	平成20年11月6日 (2008.11.6)	(74) 代理人	100139527
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 上西 克礼
		(74) 代理人	100164781
			弁理士 虎山 一郎

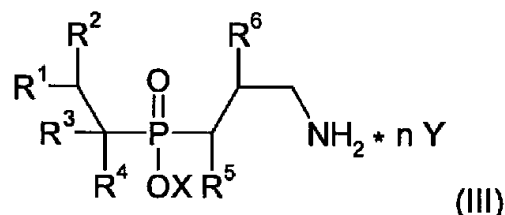
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸類、その塩およびエステル、その製造方法、ならびにこれらの使用。

(57) 【要約】

本発明は、以下：

- a) ホスフィン酸源 (I) を、触媒Aの存在下でオレフィン類 (I V) と反応させてアルキル亜ホスホン酸、その塩もしくはエステル (I I) とすること、
- b) そのようにして得られたアルキル亜ホスホン酸、その塩もしくはエステル (I I) を、触媒Bの存在下で式 (V) のアセチレン性化合物と反応させて、モノ官能化ジアルキルホスフィン酸誘導体 (V I) とすること、
- c) そのようにして得られたモノ官能化ジアルキルホスフィン酸誘導体 (V I) を、触媒Cの存在下でシアン化水素源と反応させて、モノ官能化ジアルキルホスフィン酸誘導体 (V I I) とすること、および
- d) そのようにして得られたモノ官能化ジアルキルホスフィン酸誘導体 (V I I) を、還元剤と反応させるか、または触媒Dの存在下で水素と反応させて、モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸誘導体 (I I I) [式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は同一であるかまたは異なっており、そして互いに独立してH、 $C_{1-}C_{18}$ -アルキル、 C_6-C_{18} -アリール、 C_6-C



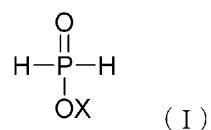
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下：

a) ホスフィン酸源 (I)

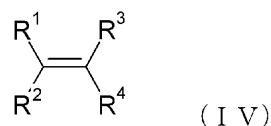
【化 1】



を、触媒 A の存在下でオレフィン類 (IV)

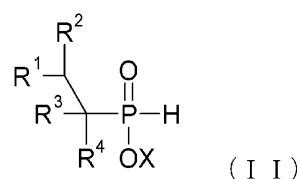
10

【化 2】



と反応させてアルキル亜ホスホン酸、その塩もしくはエステル (II)

【化 3】

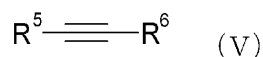


20

とすること、

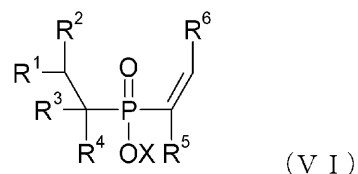
b) そのようにして得られたアルキル亜ホスホン酸、その塩もしくはエステル (II) を、触媒 B の存在下で式 (V)

【化 4】



のアセチレン性化合物と反応させて、モノ官能化ジアルキルホスフィン酸誘導体 (VI)

【化 5】

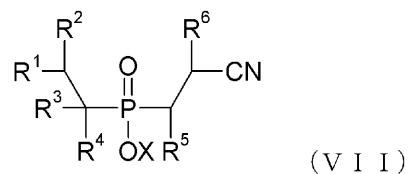


30

とすること、

c) そのようにして得られたモノ官能化ジアルキルホスフィン酸誘導体 (VI) を、触媒 C の存在下でシアン化水素源と反応させて、モノ官能化ジアルキルホスフィン酸誘導体 (VII)

【化 6】

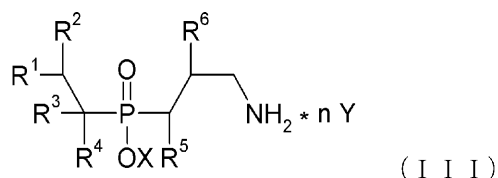


40

とすること、および

d) そのようにして得られたモノ官能化ジアルキルホスフィン酸誘導体 (VII) を、還元剤と反応させるか、または触媒 D の存在下で水素と反応させて、モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸誘導体 (VIII)

【化 7】



〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は同一であるかまたは異なっており、そして互いに独立して H 、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ −アルキル、 $\text{C}_6 - \text{C}_{18}$ −アリール、 $\text{C}_6 - \text{C}_{18}$ −アラルキル、 $\text{C}_6 - \text{C}_{18}$ −アルキル−アリール、 CN 、 CHO 、 $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}$ 、 N 、 $\text{CH}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 、9−アントラセン、2−ピロリ
 ドン、 $(\text{CH}_2)_m\text{OH}$ 、 $(\text{CH}_2)_m\text{NH}_2$ 、 $(\text{CH}_2)_m\text{NCS}$ 、 $(\text{CH}_2)_m\text{NC}$ 、 $(\text{S})\text{NH}_2$ 、 $(\text{CH}_2)_m\text{SH}$ 、 $(\text{CH}_2)_m\text{S}-2$ −チアゾリン、 $(\text{CH}_2)_m\text{Si}$ 、 Me_3 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}^7$ 、 $(\text{CH}_2)_m\text{C}(\text{O})\text{R}^7$ 、 $\text{CH}=\text{CH}-\text{R}^7$ 、 $\text{CH}=\text{CH}-\text{C}$ 、 $(\text{O})\text{R}^7$ を表し、 R^7 は $\text{C}_1 - \text{C}_8$ −アルキルまたは $\text{C}_6 - \text{C}_{18}$ −アリールであり、
 そして m は0~10の整数を表し、そして X は $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ −アルキル、 $\text{C}_6 - \text{C}_{18}$ −
 アリール、 $\text{C}_6 - \text{C}_{18}$ −アラルキル、 $\text{C}_6 - \text{C}_{18}$ −アルキル−アリール、 $(\text{CH}_2)_k$
 OH 、 $\text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$ 、 $(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{CH}_2)_k\text{H}$ 、 $(\text{CH}_2)_k$
 $-\text{CH}(\text{OH}) - (\text{CH}_2)_k\text{H}$ 、 $(\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{O})_k\text{H}$ 、 $(\text{CH}_2 - \text{C}[\text{CH}_3])_k$
 $\text{HO})_k\text{H}$ 、 $(\text{CH}_2 - \text{C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k(\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{O})_k\text{H}$ 、 $(\text{CH}_2 - \text{C}$
 $\text{H}_2\text{O})_k(\text{CH}_2 - \text{C}[\text{CH}_3]\text{HO})\text{H}$ 、 $(\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{O})_k$ −アルキル、 $(\text{C}$
 $\text{H}_2 - \text{C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k$ −アルキル、 $(\text{CH}_2 - \text{C}[\text{CH}_3]\text{HO})_k(\text{CH}_2 - \text{C}$
 $\text{H}_2\text{O})_k$ −アルキル、 $(\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{O})_k(\text{CH}_2 - \text{C}[\text{CH}_3]\text{HO})\text{O}$ −アル
 キル、 $(\text{CH}_2)_k - \text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_k\text{H}$ 、 $(\text{CH}_2)_k\text{NH}_2$ 、 $(\text{CH}_2)_k\text{N}$
 $[(\text{CH}_2)_k\text{H}]_2$ (k は0~10の整数である)であり、および/または Mg 、 Ca 、
 Al 、 Sb 、 Sn 、 Ge 、 Ti 、 Fe 、 Zr 、 Zn 、 Ce 、 Bi 、 Sr 、 Mn 、 Cu 、
 Ni 、 Li 、 Na 、 K 、 H および/またはプロトン化窒素塩基であり、そして Y は鉱酸、
 カルボン酸、ルイス酸または有機酸であり、 n は0~4の整数または分数であり、そして
 触媒 A 、 B 、 C および D は遷移金属、遷移金属化合物、および/または遷移金属および/
 または遷移金属化合物および少なくとも1つの配位子からなる触媒系である〕

とすること、

を特徴とする、モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸類、−エステル類、−塩類の製造方法。

【請求項 2】

段階 d)の後に得られるモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、その塩もしくはエステル(I I I)を引き続き、段階 e)において、 Mg 、 Ca 、 Al 、 Sb 、 Sn 、 Ge 、 Ti 、 Fe 、 Zr 、 Zn 、 Ce 、 Bi 、 Sr 、 Mn 、 Li 、 Na 、 K の金属化合物および/またはプロトン化窒素塩基と反応させて、これらの金属および/または窒素化合物の対応するモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸塩(I I I)とすることを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項 3】

段階 a)後に得られるアルキル亜ホスホン酸、その塩もしくはエステル(I I)、および/または段階 b)後に得られるモノ官能化ジアルキルホスフィン酸、その塩もしくはエステル(V I)、および/または段階 c)後に得られるモノ官能化ジアルキルホスフィン酸、その塩もしくはエステル(V I I)、および/または段階 d)後に得られるモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、その塩もしくはエステル(I I I)、および/またはそれらからそれぞれ得られた反応溶液を、アルキレンオキシドあるいはアルコール $\text{M}-\text{OH}$ および/または $\text{M}'-\text{OH}$ を用いてエステル化し、そして、それぞれ得られたアルキル亜ホスホン酸エステル(I I)、モノ官能化ジアルキルホスフィン酸エステル(V I)、モノ官能化ジアルキルホスフィン酸エステル(V I I)および/またはモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸エステル(I I I)をさらなる反応段階 b)、 c)、 d)または

e) に付すことを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

基 C_6-C_{18} -アリール、 C_6-C_{18} -アラルキルおよび C_6-C_{18} -アルキル-アリールが、 SO_3X_2 、 $-C(O)CH_3$ 、 OH 、 CH_2OH 、 $CH_3SO_3X_2$ 、 PO_3X_2 、 NH_2 、 NO_2 、 OCH_3 、 SH および／または $OC(O)CH_3$ で置換されていることを特徴とする、請求項 1～3 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 5】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 が同一であるかまたは異なっており、そして互いに独立して、 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、 $tert$ -ブチルおよび／またはフェニルを表すことを特徴とする、請求項 1～4 のいずれか 1 つに記載の方法。

10

【請求項 6】

X が H 、 Ca 、 Mg 、 Al 、 Zn 、 Ti 、 Fe 、 Ce 、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、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチルグリコール、ペンチルグリコール、ヘキシルグリコール、アリルおよび／またはグリセロールであることを特徴とする、請求項 1～5 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 7】

遷移金属が第 1、7 および 8 亜族からのものであることを特徴とする、請求項 1～6 のいずれか 1 つに記載の方法。

20

【請求項 8】

遷移金属が、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、ルテニウム及び／または銅であることを特徴とする、請求項 1～7 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 9】

アセチレン性化合物 (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および／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 1～8 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 10】

30

シアン化水素源が、シアン化水素、アセトンシアノヒドリン、ホルムアミドおよび／またはそのアルカリ金属塩および／またはアルカリ土類金属塩であることを特徴とする、請求項 1～9 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 11】

一般式 $M-OH$ のアルコールが、 $C_1 \sim C_{18}$ の炭素鎖長を有する一価有機アルコールであり、一般式 $M'-OH$ のアルコールが、 $C_1 \sim C_{18}$ の炭素鎖長を有する多価有機アルコールであることを特徴とする、請求項 1～11 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 12】

請求項 1～11 のいずれか 1 つに従って製造されたモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸類、一エステル類および一塩類の、さらなる合成のための中間物質としての、バインダーとしての、エポキシ樹脂、ポリウレタンおよび不飽和ポリエステル樹脂の硬化の際の架橋剤または促進剤としての、ポリマー安定剤としての、植物保護剤としての、ヒト及び動物のための治療薬としてのまたは治療薬中の助剤としての、金属イオン封鎖剤としての、鉱油添加剤としての、腐食防止剤としての、洗剤及び洗浄剤の用途での、およびエレクトロニクスの用途での使用。

40

【請求項 13】

請求項 1～11 のいずれか 1 つに従って製造されたモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸類、一塩類および一エステル類の、難燃剤としての、特にクリアコート及び発泡塗料 (*Intumeszenzbeschichtungen*) 用の難燃剤、木材及び他のセルロース含有材料のための難燃剤としての、ポリマー用の反応型及び／または非反応型

50

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製の難燃性加工及びセルロース純紡もしくは混紡織布の難燃性加工のための、使用。

【請求項 14】

請求項 1～11 のいずれか 1 つに従って製造されたモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸類、一塩類または一エステル類を 0.5～45 重量%、熱可塑性もしくは熱硬化性ポリマーまたはこれらの混合物を 0.5～95 重量%、添加剤を 0～55 重量%、及びフィラーもしくは強化材を 0～55 重量%の割合で含み、この際、これらの成分の合計が 100 重量%である、難燃性熱可塑性もしくは熱硬化性ポリマー成形材料。

【請求項 15】

請求項 1～11 のいずれか 1 つに従って製造されたモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸類、一塩類または一エステル類を 0.5～45 重量%、熱可塑性もしくは熱硬化性ポリマーまたはこれらの混合物を 0.5～95 重量%、添加剤を 0～55 重量%、及びフィラーもしくは強化材を 0～55 重量%の割合で含み、この際、これらの成分の合計が 100 重量%である、難燃性熱可塑性もしくは熱硬化性ポリマー成形体、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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸類、その塩およびエステルの製造方法、ならびにこれらの使用に関する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0002】

これまで、経済的におよび大規模に利用可能であり、そして特に高い空時収率（*Raum-Zeit-ausbeute*）を可能にする、モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸類、一エステル類、一塩類の製造方法は存在しない。また、出発物質として面倒なハロゲン化合物なしでも十分に有効である方法、そしてさらに、最終生成物を容易に得ることができるかもしくは単離することができるか、あるいは、所期の反応条件下（例えばエステル交換のような）で特異的かつ所望するように製造できる方法もまた存在しない。

【課題を解決するための手段】

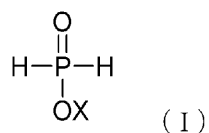
【0003】

従って、本発明は以下：

a) ホスフィン酸源 (I)

【0004】

【化 1】

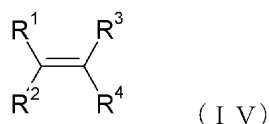


【0005】

を、触媒 A の存在下でオレフィン類 (IV)

【0006】

【化 2】

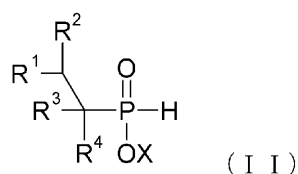


【0007】

と反応させてアルキル亜ホスホン酸、その塩もしくはエステル (II)

【0008】

【化3】



【0009】

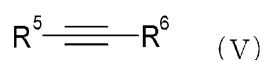
とすること、

b) そのようにして得られたアルキル亜ホスホン酸、その塩もしくはエステル (I I) を、触媒 B の存在下で式 (V)

10

【0010】

【化4】

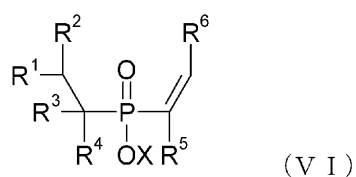


【0011】

のアセチレン性化合物と反応させて、モノ官能化ジアルキルホスフィン酸誘導体 (V I)

【0012】

【化5】



20

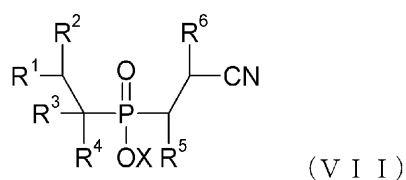
【0013】

とすること、

c) そのようにして得られたモノ官能化ジアルキルホスフィン酸誘導体 (V I) を、触媒 C の存在下でシアン化水素源と反応させて、モノ官能化ジアルキルホスフィン酸誘導体 (V I I)

【0014】

【化6】



30

【0015】

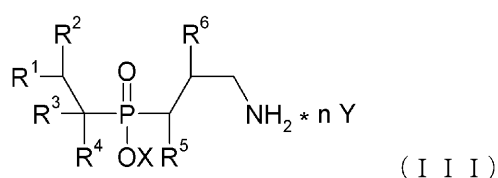
とすること、および

d) そのようにして得られたモノ官能化ジアルキルホスフィン酸誘導体 (V I I) を、還元剤と反応させるか、または触媒 D の存在下で水素と反応させて、モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸誘導体 (I I I)

40

【0016】

【化7】



【0017】

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は同一であるかまたは異なっており、そし

50

て互いに独立してH、 C_1-C_{18} -アルキル、 C_6-C_{18} -アリール、 C_6-C_{18} -アラルキル、 C_6-C_{18} -アルキル-アリール、CN、CHO、OC(O)CH₂CN、CH(OH)C₂H₅、CH₂CH(OH)CH₃、9-アントラセン、2-ピロリドン、(CH₂)_mOH、(CH₂)_mNH₂、(CH₂)_mNCS、(CH₂)_mNC(S)NH₂、(CH₂)_mSH、(CH₂)_mS-2-チアゾリン、(CH₂)_mSiMe₃、C(O)R⁷、(CH₂)_mC(O)R⁷、CH=CH-R⁷、CH=CH-C(O)R⁷を表し、R⁷は C_1-C_8 -アルキルまたは C_6-C_{18} -アリールであり、そしてmは0~10の整数を表し、そしてXは C_1-C_{18} -アルキル、 C_6-C_{18} -アリール、 C_6-C_{18} -アラルキル、 C_6-C_{18} -アルキル-アリール、(CH₂)_kOH、CH₂-CHOH-CH₂OH、(CH₂)_kO(CH₂)_kH、(CH₂)_k-CH(OH)-(CH₂)_kH、(CH₂-CH₂O)_kH、(CH₂-C[CH₃]HO)_kH、(CH₂-C[CH₃]HO)_k(CH₂-CH₂O)_kH、(CH₂-CH₂O)_k(CH₂-C[CH₃]HO)H、(CH₂-CH₂O)_k-アルキル、(CH₂-C[CH₃]HO)_k-アルキル、(CH₂-C[CH₃]HO)_k(CH₂-CH₂O)_k-アルキル、(CH₂-CH₂O)_k(CH₂-C[CH₃]HO)O-アルキル、(CH₂)_k-CH=CH(CH₂)_kH、(CH₂)_kNH₂、(CH₂)_kN[(CH₂)_kH]₂(kは0~10の整数である)であり、および/またはMg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Cu、Ni、Li、Na、K、Hおよび/またはプロトン化窒素塩基であり、そしてYは鉱酸、カルボン酸、ルイス酸または有機酸であり、nは0~4の整数または分数であり、そして触媒A、B、CおよびDは遷移金属、遷移金属化合物、および/または遷移金属および/または遷移金属化合物および少なくとも1つの配位子からなる触媒系である]

10

20

とすること、
を特徴とする、モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸類、エステル類、塩類の製造方法に関する。

【0018】

好ましくは、段階d)の後に得られるモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、その塩もしくはエステル(III)を引き続き、段階e)において、Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、Kの金属化合物および/またはプロトン化窒素塩基と反応させて、これらの金属および/または窒素化合物の対応するモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸塩(III)とする。

30

【0019】

好ましくは、段階a)後に得られるアルキル亜ホスホン酸、その塩もしくはエステル(II)、および/または段階b)後に得られるモノ官能化ジアルキルホスフィン酸、その塩もしくはエステル(VI)、および/または段階c)後に得られるモノ官能化ジアルキルホスフィン酸、その塩もしくはエステル(VII)、および/または段階d)後に得られるモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、その塩もしくはエステル(III)、および/またはそれらからそれぞれ得られた反応溶液を、アルキレンオキシドあるいはアルコールM-OHおよび/またはM'-OHを用いてエステル化し、そして、それぞれ得られたアルキル亜ホスホン酸エステル(II)、モノ官能化ジアルキルホスフィン酸エステル(VI)、モノ官能化ジアルキルホスフィン酸エステル(VII)および/またはモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸エステル(III)をさらなる反応段階b)、c)、d)またはe)に付す。

40

【0020】

好ましくは、基 C_6-C_{18} -アリール、 C_6-C_{18} -アラルキルおよび C_6-C_{18} -アルキル-アリールは、SO₃X₂、-C(O)CH₃、OH、CH₂OH、CH₃SO₃X₂、PO₃X₂、NH₂、NO₂、OCH₃、SHおよび/またはOC(O)CH₃で置換される。

【0021】

好ましくは、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶は同一であるかまたは異なっており

50

、そして互いに独立して、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*-ブチルおよび／またはフェニルを表す。

【0022】

好ましくは、XはH、Ca、Mg、Al、Zn、Ti、Fe、Ce、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、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチルグリコール、ペンチルグリコール、ヘキシルグリコール、アリルおよび／またはグリセロールである。

【0023】

好ましくは、 $m = 1 \sim 10$ であり、そして $k = 2 \sim 10$ である。

【0024】

好ましくは、Yは塩酸、硫酸、硝酸もしくはリン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、パルミチン酸、ステアリン酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、酒石酸、クエン酸、アスコルビン酸、トリメチルボラン、トリエチルボラン、トリブチルボランおよび／またはトリフェニルボランである。

【0025】

好ましくは、 n は0、 $1/4$ 、 $1/3$ 、 $1/2$ 、1、2、3および4である。

【0026】

好ましくは、触媒系A、B、CおよびDはそれぞれ、遷移金属および／または遷移金属化合物と少なくとも1つの配位子との反応により形成される。

【0027】

好ましくは、前記遷移金属および／または遷移金属化合物は、第1、7および8亜族からの金属をベースとする。

【0028】

好ましくは、前記遷移金属および／または遷移金属化合物は、ロジウム、ルテニウム、ニッケル、パラジウム、白金及び／または銅をベースとする。

【0029】

好ましくは、アセチレン性化合物(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および／またはトリメチルシリルアセチレンである。

【0030】

好ましくは、シアン化水素源は、シアン化水素、アセトンシアノヒドリン、ホルムアミドおよび／またはそのアルカリおよび／またはアルカリ土類金属塩である。

【0031】

好ましくは、一般式 $M-OH$ のアルコールは、直鎖状もしくは分岐状、飽和および不飽和の、 $C_1 \sim C_{18}$ の炭素鎖長を有する一価有機アルコールであり、一般式 $M'-OH$ のアルコールは、直鎖状もしくは分岐状、飽和および不飽和の、 $C_1 \sim C_{18}$ の炭素鎖長を有する多価有機アルコールである。

【0032】

本発明はまた、請求項1～11の1つまたは2つ以上に従って製造されたモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、エステルおよび塩の、さらなる合成のための中間物質としての、バインダーとしての、エポキシ樹脂、ポリウレタンおよび不飽和ポリエステル樹脂の硬化の際の架橋剤または促進剤としての、ポリマー安定剤としての、植物保護剤としての、ヒト及び動物のための治療薬としてのまたは治療薬中の助剤としての、金属イオン封鎖剤としての、鉱油添加剤としての、腐食防止剤としての、洗剤及び洗浄剤の用途での、およびエレクトロニクスの用途での使用に関する。

【0033】

加えて、本発明は、請求項1～11の1つまたは2つ以上に従って製造されたモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、エステルおよび塩の、難燃剤としての、特にクリ

10

20

30

40

50

アコート及び発泡塗料 (Intumeszenzbeschichtungen) 用の難燃剤、木材及び他のセルロース含有材料のための難燃剤としての、ポリマー用の反応型及び／または非反応型難燃剤としての、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製の難燃性加工及びセルロース純紡または混紡織布の難燃性加工のための、使用に関する。

【0034】

本発明はまた、請求項1～11の1つまたは2つ以上に従って製造されたモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、一塩または一エステルを0.5～45重量%、熱可塑性もしくは熱硬化性ポリマーまたはこれらの混合物を0.5～95重量%、添加剤を0～55重量%、及びフィラーもしくは強化材を0～55重量%の割合で含み、この際、これらの成分の合計は100重量%である、難燃性熱可塑性もしくは熱硬化性ポリマー成形材料にも関する。

10

【0035】

最後に、本発明は、請求項1～11の1つまたは2つ以上に従って製造されたモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、一塩または一エステルを0.5～45重量%、熱可塑性もしくは熱硬化性ポリマーまたはこれらの混合物を0.5～95重量%、添加剤を0～55重量%、及びフィラーもしくは強化材を0～55重量%の割合で含み、この際、これらの成分の合計は100重量%である、難燃性熱可塑性もしくは熱硬化性ポリマー成形体、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。

20

【0036】

上記の反応は全て、段階的に実施することもでき；同様に、様々な工程段階では、各々得られた反応溶液を使用することもできる。

【0037】

段階d)後のモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸(III)がエステルを含む場合、好ましくは、遊離モノアミノ官能化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実施することができる。

【0038】

好ましくは、製造されるべき目的化合物、すなわち、モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸は、3-(エチルヒドロキシホスフィニル)-1-アミノプロパン、3-(プロピルヒドロキシホスフィニル)-1-アミノプロパン、3-(i-プロピルヒドロキシホスフィニル)-1-アミノプロパン、3-(ブチルヒドロキシホスフィニル)-1-アミノプロパン、3-(sec-ブチルヒドロキシホスフィニル)-1-アミノプロパン、3-(i-ブチルヒドロキシホスフィニル)-1-アミノプロパン、3-(2-フェニルエチル-ヒドロキシホスフィニル)-1-アミノプロパン、3-(エチルヒドロキシホスフィニル)-2-メチル-1-アミノプロパン、3-(プロピルヒドロキシホスフィニル)-2-メチル-1-アミノプロパン、3-(i-プロピルヒドロキシホスフィニル)-2-メチル-1-アミノプロパン、3-(ブチルヒドロキシホスフィニル)-2-メチル-1-アミノプロパン、3-(sec-ブチルヒドロキシホスフィニル)-2-メチル-1-アミノプロパン、3-(i-ブチルヒドロキシホスフィニル)-2-メチル-1-アミノプロパン、3-(2-フェニルエチル-ヒドロキシホスフィニル)-2-メチル-1-アミノプロパン、3-(エチルヒドロキシホスフィニル)-3-フェニル-1-アミノプロパン、3-(プロピルヒドロキシホスフィニル)-3-フェニル-1-アミノプロパン、3-(i-プロピルヒドロキシホスフィニル)-3-フェニル-1-アミノプロパン、3-(ブチルヒドロキシホスフィニル)-3-フェニル-1-アミノプロパン、3-(sec-ブチルヒドロキシホスフィニル)-3-フェニル-1-アミノプロパン、3-(i-ブチルヒドロキシホスフィニル)-3-フェニル-1-アミノプロパン、3-(2-フェニルエチル-ヒドロキシホスフィニル)-3-フェニル-1-アミノプロパンであり；エステルは、上記モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸のメチル-、エチル-；i-プロピル-；ブチル-；フェニル-、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-および／または

30

40

50

2, 3-ジヒドロキシプロピルエステルであり、そして、塩は上記モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸のアルミニウム (I I I) -, カルシウム (I I) -, マグネシウム (I I) -, セリウム (I I I) -, チタン (I V) - および/または亜鉛 (I I) 塩である。

【0039】

好ましくは、式 (I I I) の上記モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、その塩類およびエステルの官能基は、「遊離の」アミンであるか、または鉱酸、カルボン酸、ルイス酸、有機酸またはこれらの酸の混合物とアンモニウム塩を形成する。

【0040】

好ましい鉱酸は、塩酸、硫酸、硝酸またはリン酸、ホスホン酸およびホスフィン酸である。

10

【0041】

好ましいカルボン酸は、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、パルミチン酸、ステアリン酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、酒石酸、クエン酸およびアスコルビン酸である。

【0042】

好ましいルイス酸は、ボラン、例えばジボラン；トリアルキルボラン、例えばトリメチルボラン、トリエチルボラン、トリブチルボランおよびトリアリールボラン、例えばトリフェニルボランである。

【0043】

20

好ましくは、触媒 A のための遷移金属は、第 7 亜族および第 8 亜族（最近の命名法に従うと第 7、8、9 または 10 族の金属）、例えば、レニウム、ルテニウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウムおよび白金である。

【0044】

遷移金属源及び遷移金属化合物源としては、好ましくはそれらの金属塩が使用される。適当な塩は、次のアニオン、すなわちフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、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、シアニ化物イオン、シアニ酸イオン、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、トール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されたイオン交換樹脂；及び/または有機塩、例えばアセチルアセトネート、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、プロピオン酸塩、酪酸塩、シュウ酸塩、ステアリン酸塩及びクエン酸塩（また有機塩には、炭素原子数が 20 までのハロゲン化されたカルボン酸の塩、例えばトリフルオロ酢酸塩、トリクロロ酢酸塩も含まれる）である。

30

40

【0045】

さらに別の遷移金属源及び遷移金属化合物源は、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されたテトラフェニルボレートアニオン、例えばパーフルオロフェニルボレートアニオンとの金属塩である。

【0046】

同様に好適な塩は、一種もしくはそれ以上の遷移金属イオン、及び互いに独立した一種もしくはそれ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、及び互い

50

に独立した一種またはそれ以上の上記のアニオンからなる複塩及び錯塩も含む。適当な複塩は、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である。

【0047】

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

【0048】

好ましくは、遷移金属は金属として使用されるか、またはさらなる金属との合金として使用され、ここではホウ素、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。その場合に、遷移金属の含有率は、使用される合金中、好ましくは45～99.95重量%である。

【0049】

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

【0050】

好ましくは、遷移金属は、金属酸化物上に、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）、珪藻土上に、金属炭酸塩上に、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上に、金属硫酸塩上に、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上に、金属リン酸塩上に、例えばリン酸アルミニウム、リン酸バナジウム上に、金属炭化物上に、例えば炭化ケイ素上に、金属アルミン酸塩上に、例えばアルミン酸カルシウム上に、金属ケイ酸塩上に、例えばケイ酸アルミニウム、チョーク類、ゼオライト類、ベントナイト、モンモリロナイト、ヘクトライト上に、官能化ケイ酸塩、官能化シリカゲル上、例えばSiliaBond（登録商標）、QuadraSil（商標）上に、官能化ポリシロキサン類上に、例えばDelloxan（登録商標）上に、金属窒化物上に、炭、活性炭、ムライト、ボーキサイト、アンチモナイト、シェーライト、ペロブスカイト、ヒドロタルサイト、ヘテロポリアニオン上に、官能化およ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上に、イオン交換体、例えばAmberlite（商標）、Amberjet（商標）、Ambersep（商標）、Dowex（登録商標）、Lewatit（登録商標）、ScavNet（登録商標）上に、官能化ポリマー類、例えばChellex（登録商標）、QuadraPure（商標）、Smopex（登録商標）、PolyOrgs（登録商標）上に、ポリマー結合型ホスファン類、ホスファンオキシド類、ホスフィネート類、ホスホネート類、ホスフェート類、アミン類、アンモニウム塩、アミド類、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、チオールエステル、アルコール類、アルコキシド類、エーテル、エステル、カルボン酸、酢酸塩、アセタール類、ペプチド類、ヘタレン類（Hetarylene）、ポリエチレンイミン／二酸化ケイ素および／またはデンドリマー類上に担持させた形で使用される。

【0051】

同様に、金属塩および／または遷移金属の好適な源は、好ましくはその錯体化合物である。金属塩および／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1種または2種以上の錯化剤とから構成される。適当な錯化剤は、例えば、オレフィン類、ジオレフィン類、ニトリル類、ジニトリル類、一酸化炭素、ホスフィン類、ジホスフィン類、ホスファイト類、ジホスファイト類、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。金属塩および／または遷移金属の好適な錯体化合物は、上記のキャリア材料上に担持させることができる。

【0052】

好ましくは、上記の担持された遷移金属の含有量は、キャリア材料の全質量を基準として、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。

10

20

30

40

50

【0053】

遷移金属及び遷移金属化合物の好適な源は、例えばパラジウム、白金、ニッケル、ロジウム；アルミナ上の、シリカ上の、炭酸バリウム上の、硫酸バリウム上の、炭酸カルシウム上の、炭酸ストロンチウム上の、炭上の、活性炭上のパラジウム、白金、ニッケルまたはロジウム；白金－パラジウム－金－、アルミニウム－ニッケル－、鉄－ニッケル－、ランタノイド－ニッケル、ジルコニウム－ニッケル－、白金－イリジウム－、白金－ロジウム合金；Raney（登録商標）－ニッケル、ニッケル－亜鉛－鉄－オキシド；塩化パラジウム（II）、臭化パラジウム（II）、ヨウ化パラジウム（II）、フッ化パラジウム（II）、水素化パラジウム（II）、酸化パラジウム（II）、過酸化パラジウム（II）、シアン化パラジウム（II）、硫酸パラジウム（II）、硝酸パラジウム（II）、リン化パラジウム（II）、ホウ化パラジウム（II）、パラジウム（II）クロムオキシド、パラジウム（II）コバルトオキシド、パラジウム（II）カルボネートヒドロキシド、パラジウム（II）シクロヘキサンプチレート、水酸化パラジウム（II）、モリブデン酸パラジウム（II）、オクタン酸パラジウム（II）、シュウ酸パラジウム（II）、過塩素酸パラジウム（II）、パラジウム（II）フタロシアニン、パラジウム（II）5, 9, 14, 18, 23, 27, 32, 36－オクタプトキシ－2, 3－ナフタロシアニン、スルファミン酸パラジウム（II）、過塩素酸パラジウム（II）、チオシアン酸パラジウム（II）、パラジウム（II）ビス（2, 2, 6, 6－テトラメチル－3, 5－ヘプタンジオネート）、プロピオン酸パラジウム（II）、酢酸パラジウム（II）、ステアリン酸パラジウム（II）、パラジウム（II）－2－エチルヘキサノエート、パラジウム（II）アセチルアセトネート、パラジウム（II）ヘキサフルオロアセチルアセトネート、パラジウム（II）テトラフルオロボレート、パラジウム（II）チオスルフェート、パラジウム（II）トリフルオロアセテート、パラジウム（II）フタロシアニンテトラスルホン酸テトラナトリウム塩、パラジウム（II）メチル、パラジウム（II）シクロペンタジエニル、パラジウム（II）メチルシクロペンタジエニル、パラジウム（II）エチルシクロペンタジエニル、パラジウム（II）ペンタメチルシクロペンタジエニル、パラジウム（II）2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18－オクタエチル－21H, 23H－ポルフィン、パラジウム（II）－5, 10, 15, 20－テトラフェニル－21H, 23H－ポルフィン、パラジウム（II）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）、パラジウム（II）2, 11, 20, 29－テトラ－tert－ブチル－2, 3－ナフタロシアニン、パラジウム（II）2, 9, 16, 23－テトラフェノキシ－29H, 31H－フタロシアニン、パラジウム（II）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、およびそれらの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－シクロオクタジーン、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（メシチル）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－t e

10

20

30

40

50

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
 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-、ピ
 リジン-、2,2':6',2''-ターピリジン-、ジエチルスルフィド-、エチレン
 -、アミン-錯体；塩化ニッケル(II)、臭化ニッケル(II)、ヨウ化ニッケル(II)、
 フッ化ニッケル(II)、水素化ニッケル(II)、酸化ニッケル(II)、過酸
 化ニッケル(II)、シアン化ニッケル(II)、硫酸ニッケル(II)、硝酸ニッケル
 (II)、リン化ニッケル(II)、ホウ化ニッケル(II)、ニッケル(II)クロム
 オキシド、ニッケル(II)コバルトオキシド、ニッケル(II)カルボネートヒドロキ
 シド、ニッケル(II)シクロヘキサンプチレート、水酸化ニッケル(II)、モリブデ
 ン酸ニッケル(II)、オクタン酸ニッケル(II)、シュウ酸ニッケル(II)、過塩
 素酸ニッケル(II)、ニッケル(II)フタロシアニン、ニッケル(II)5,9,1
 4,18,23,27,32,36-オクタプトキシ-2,3-ナフタロシアニン、スル
 ファミン酸ニッケル(II)、過塩素酸ニッケル(II)、チオシアン酸ニッケル(II)
)、ニッケル(II)ビス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオネ-
 ト)、プロピオン酸ニッケル(II)、酢酸ニッケル(II)、ステアリン酸ニッケル(
 II)、ニッケル(II)-2-エチルヘキサノエート、ニッケル(II)アセチルアセ
 トネート、ニッケル(II)ヘキサフルオロアセチルアセトネート、ニッケル(II)テ
 トラフルオロボレート、ニッケル(II)チオスルフェート、ニッケル(II)トリフル
 オロアセテート、ニッケル(II)フタロシアニンテトラスルホン酸テトラナトリウム塩
 、ニッケル(II)メチル、ニッケル(II)シクロペンタジエニル、ニッケル(II)
 メチルシクロペンタジエニル、ニッケル(II)エチルシクロペンタジエニル、ニッケル
 (II)ペンタメチルシクロペンタジエニル、ニッケル(II)2,3,7,8,12,
 13,17,18-オクタエチル-21H,23H-ポルフィン、ニッケル(II)-5
 ,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィン、ニッケル(II)
 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)
 、ニッケル(II)2,11,20,29-テトラ-tert-ブチル-2,3-ナフタ
 ロシアニン、ニッケル(II)2,9,16,23-テトラフェノキシ-29H,31H
 -フタロシアニン、ニッケル(II)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、およびそれらの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-ο-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(メシ
 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-、(ビスクロ[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)ー、ビス(N, N-ジエチルエチレンジアミン)ー、1, 2-ジアミノシクロヘキサノー、ピリジンー、2, 2': 6', 2''-ターピリジンー、ジエチルスルフィドー、エチレンー、アミンー錯体; 塩化白金(I I)、臭化白金(I I)、ヨウ化白金(I I)、フッ化白金(I I)、水素化白金(I I)、酸化白金(I I)、過酸化白金(I I)、シアン化白金(I I)、硫酸白金(I I)、硝酸白金(I I)、リン化白金(I I)、ホウ化白金(I I)、白金(I I)クロムオキシド、白金(I I)コバルトオキシド、白金(I I)カルボネートヒドロキシド、白金(I I)シクロヘキサンプチレート、水酸化白金(I I)、モリブデン酸白金(I I)、オクタン酸白金(I I)、シュウ酸白金(I I)、過塩素酸白金(I I)、白金(I I)フタロシアニン、白金(I I)5, 9, 14, 18, 23, 27, 32, 36-オクタプトキシ-2, 3-ナフタロシアニン、スルファミン酸白金(I I)、過塩素酸白金(I I)、チオシアン酸白金(I I)、白金(I I)ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート)、プロピオン酸白金(I I)、酢酸白金(I I)、ステアリン酸白金(I I)、白金(I I)-2-エチルヘキサノエート、白金(I I)アセチルアセトネート、白金(I I)ヘキサフルオロアセチルアセトネート、白金(I I)テトラフルオロボレート、白金(I I)チオスルフェート、白金(I I)トリフルオロアセテート、白金(I I)フタロシアニンテトラスホン酸テトラナトリウム塩、白金(I I)メチル、白金(I I)シクロペンタジエニル、白金(I I)メチルシクロペンタジエニル、白金(I I)エチルシクロペンタジエニル、白金(I I)ペンタメチルシクロペンタジエニル、白金(I I)2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H, 23H-ボルフィン、白金(I I)-5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ボルフィン、白金(I I)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)、白金(I I)2, 11, 20, 29-テトラ-tert-ブチル-2, 3-ナフタロシアニン、白金(I I)2, 9, 16, 23-テトラフェノキシ-29H, 31H-フタロシアニン、白金(I I)5, 10, 15, 20-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)-21H, 23H-ボルフィン、およびそれらの1, 4-ビス(ジフェニルホスフィン)ブタンー、1, 3-ビス(ジフェニル-ホスフィノ)プロパンー、2-(2'-ジ-tert-ブチルホスフィン)ビフェニルー、アセトニトリルー、ベンゾニトリルー、エチレンジアミンー、クロロホルムー、1, 2-ビス(フェニルスルフィニル)エタンー、1, 3-ビス(2, 6-ジイソプロピルフェニル)ーイミダゾリデン)(3-クロロピリジル)ー、2'-(ジメチルアミノ)-2-ビフェニルイルー、ジノルボルニルホスフィンー、2-(ジメチルアミノ-メチル)フェロセンー、アリルー、ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンー、(N-スクシンイミジル)ビス-(トリフェニルホスフィン)ー、ジメチルフェニルホスフィンー、メチルジフェニル-ホスフィンー、1, 10-フェナントロリンー、1, 5-シクロオクタジエンー、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンー、トリフェニル-ホスフィンー、トリ-ortho-リルホスフィンー、トリシクロヘキシルホスフィンー、トリブチルホスフィンー、トリエチルホスフィンー、2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチルー、1, 3-ビス(2, 6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾール-2-イリデンー、1, 3-ビス(メシチル)イミダゾール-2-イリデンー、1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンー、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタンー、N-メチルイミダゾールー、2, 2'-ビピリジンー、(ビシクロ[2. 2. 1]-ヘプタ-2, 5-ジエン)ー、ビス(ジ-tert-ブチル(4-ジメチルアミノフェニル)ホスフィン)ー、ビス(tert-ブチルイソシアニド)ー、2-メトキシエチルエーテルー、エチレングリコールジメチルエーテルー、1, 2-ジメトキシエタンー、ビス(1, 3-ジアミノ-2-プロパノール)ー、ビス(N, N-ジエチルエチレンジアミン)ー、1, 2-ジアミノシクロヘキサノー、ピリジンー、2, 2': 6', 2''-ターピリジンー、ジエチルスルフィドー、エチレンー、アミンー錯体; 塩化ロジウム(I I)、臭化ロジウム(I I)、ヨウ化ロジウム(I I)、フッ化ロジウム(I I)、水素化ロジウム(I I)、酸化ロジウム(I I)、過酸化ロジウム

(I I)、シアン化ロジウム(I I)、硫酸ロジウム(I I)、硝酸ロジウム(I I)、リン化ロジウム(I I)、ホウ化ロジウム(I I)、ロジウム(I I)クロムオキシド、ロジウム(I I)コバルトオキシド、ロジウム(I I)カルボネートヒドロキシド、ロジウム(I I)シクロヘキサンプチレート、水酸化ロジウム(I I)、モリブデン酸ロジウム(I I)、オクタン酸ロジウム(I I)、シュウ酸ロジウム(I I)、過塩素酸ロジウム(I I)、ロジウム(I I)フタロシアニン、ロジウム(I I) 5, 9, 14, 18, 23, 27, 32, 36-オクタプトキシー-2, 3-ナフタロシアニン、スルファミン酸ロジウム(I I)、過塩素酸ロジウム(I I)、チオシアン酸ロジウム(I I)、ロジウム(I I)ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート)、プロピオン酸ロジウム(I I)、酢酸ロジウム(I I)、ステアリン酸ロジウム(I I)、ロジウム(I I)-2-エチルヘキサノエート、ロジウム(I I)アセチルアセトネート、ロジウム(I I)ヘキサフルオロアセチルアセトネート、ロジウム(I I)テトラフルオロボレート、ロジウム(I I)チオスルフェート、ロジウム(I I)トリフルオロアセテート、ロジウム(I I)フタロシアニンテトラスルホン酸テトラナトリウム塩、ロジウム(I I)メチル、ロジウム(I I)シクロペンタジエニル、ロジウム(I I)メチルシクロペンタジエニル、ロジウム(I I)エチルシクロペンタジエニル、ロジウム(I I)ペンタメチルシクロペンタジエニル、ロジウム(I I) 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H, 23H-ポルフィン、ロジウム(I I)-5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン、ロジウム(I I)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)、ロジウム(I I) 2, 11, 20, 29-テトラ-tert-ブチル-2, 3-ナフタロシアニン、ロジウム(I I) 2, 9, 16, 23-テトラフェノキシー-29H, 31H-フタロシアニン、ロジウム(I I) 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、およびそれらの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-ortho-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(メシチル)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-、(ビスクロ[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''-ターピリジン-、ジエチルスルフィド-、エチレン-、アミン-錯体；カリウムヘキサクロローパラデート(I V)、ナトリウムヘキサクロローパラデート(I V)、アンモニウムヘキサクロローパラデート(I V)、カリウムテトラクロローパラデート(I I)、ナトリウムテトラクロローパラデート(I I)、アンモニウムテトラクロローパラデート(I I)、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(I I)クロリドダイマ

10

20

30

40

50

一、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）、テトラキスー（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）、メソーテトラフェニルテトラベンゾボ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''-ホスフィニジン-トリス（ベンゼンスルホナト）パラジウム（0）ノナナトリウム塩、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）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）パラジウム（0）、およびこれらのクロロホルム錯体；

アリルニッケル（II）クロリドダイマー、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ァイト）ニッケル（0）、カリウムヘキサフルオロニッケレート（IV）、カリウムテトラシアノ-ニッケレート（II）、カリウムニッケル（IV）パラペリオデート、ジリチウムテトラプロモニッケレート（II）、カリウムテトラシアノニッケレート（II）；

塩化白金（IV）、酸化白金（IV）、硫化白金（IV）、カリウムヘキサクロロプラチネート（IV）、ナトリウムヘキサクロロプラチネート（IV）、アンモニウムヘキサクロロプラチネート（IV）、カリウムテトラクロロプラチネート（II）、アンモニウムテトラクロロプラチネート（II）、カリウムテトラシアノプラチネート（II）、トリメチル（メチルクロロペンタジエニル）白金（IV）、シス-ジアミンテトラクロロ白金（IV）、カリウムトリクロロ（エチレン）プラチネート（II）、ナトリウムヘキサヒドロキシプラチネート（IV）、テトラアミン白金（II）テトラクロロプラチネート（II）、テトラブチルアンモニウムヘキサクロロプラチネート（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-テトラビニルシクロテトラ-シロキサン、テトラキスー（トリフェニルホスフィン）白金（0）、白金オクタエチルボルフィリン、クロロ白金酸、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（ノルボマジエン）ダイマー（Chloro（norbomadien）-rhodium Dimer）、クロロ（1, 5-ヘキサジエン）ロジウムダイマーである。

【0054】

好ましくは、配位子は、次式（VII I）：



〔式中、R⁸基は、互いに独立して、水素、直鎖状、分枝状もしくは環状C₁-C₂₀アルキル、C₇-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、C₁-C₂₀アルケニルオキシ、C₁-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／またはこれらの誘導体、及び／または少なくとも1つのR⁹によって置換されたフェニルまたは少なくとも1つのR⁹によって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、分枝状もしくは環状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、-CO（C₁-C₂₀アルキル）、-CON（C₁-C₂₀アルキル）₂、-OCO（C₁-C₂₀アルキル）、NHCO（C₁-C₂₀アルキル）、C₁-C₂₀アシル、-SO

$_3\text{M}$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^{10})\text{M}$ 、 $-\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}_2$ 、 $-\text{AsO}_3\text{M}_2$ 、 $-\text{SiO}_2\text{M}$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OM}$ ($\text{M}=\text{H}$ 、 Li 、 Na または K)を表し、この際、 R^{10} は、水素、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、直鎖状、分枝状もしくは環状 C_1-C_{20} アルキル、 C_2-C_{20} アルケニル、 C_2-C_{20} アルキニル、 C_1-C_{20} カルボキシレート、 C_1-C_{20} アルコキシ、 C_7-C_{20} アルケニルオキシ、 C_7-C_{20} アルキニルオキシ、 C_2-C_{20} アルコキシカルボニル、 C_1-C_{20} アルキルチオ、 C_1-C_{20} アルキルスルホニル、 C_1-C_{20} アルキルスルフィニル、シリル及び／またはこれらの誘導体、アリール、 C_7-C_{20} アリールアルキル、 C_7-C_{20} アルキルアリール、フェニル及び／またはビフェニルである]

のホスフィン類である。好ましくは、 R^8 基は全て同一である。

10

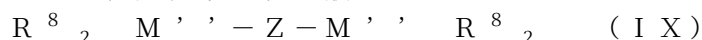
【0055】

好適なホスフィン類(VIII)は、例えば、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリイソブチルホスフィン、トリイソペンチルホスフィン、トリヘキシルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリデシルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィン、フェニルジメチルホスフィン、トリ(orthoリル)ホスフィン、トリ(pリル)ホスフィン、エチルジフェニルホスフィン、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン、2-ピリジルジフェニルホスフィン、ビス(6-メチル-2ピリジル)フェニルホスフィン、トリ-(pクロロフェニル)ホスフィン、トリ-(pメトキシフェニル)ホスフィン、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、トリス(4, 6-ジメチル-3-スルホナトフェニル)ホスフィン、トリス(2-スルホナトフェニル)ホスフィン、トリス(3-スルホナトフェニル)ホスフィンのカリウム塩、ナトリウム塩およびアンモニウム塩；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ージド、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、トリメチルホスファイト及び／またはトリフェニルホスファイトである。

20

【0056】

特に好ましくは、配位子は、一般式：



30

の二座配位子である。

【0057】

この式中、 M' は互いに独立して、 N 、 P 、 As または Sb を表す。好ましくは、両方の M' は同一であり、特に好ましくは M' はリン原子を表す。

【0058】

各 R^8 基は、互いに独立して、式(VIII)に記載の基を表す。好ましくは、 R^8 基は全て同一である。

【0059】

Z は、好ましくは、少なくとも1つの架橋原子を含む二価の架橋基を表し、この際、好ましくは、2～6個の架橋原子が含まれる。

40

【0060】

架橋原子は、 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、少なくとも1つの炭素原子を含む有機架橋基である。好ましくは、 Z は、1～6個の架橋原子を含む有機架橋基であり、そのうち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いかまたは置換されていることができる。

【0061】

好ましい Z 基は、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{OCH}_2-$

50

$2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH(C_2H_5)-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH(n-Pr)-CH_2-$ 、及び $-CH_2-CH(n-Bu)-CH_2-$ 、置換されていないかもしくは置換された1, 2-フェニル基、置換されていないかしくは置換された1, 2-シクロヘキシル基、置換されていないかしくは置換された1, 1'-もしくは1, 2-フェロセニル基、及び/または置換されていないかしくは置換された2, 2'-(1, 1'-ビフェニル)基、置換されていないかしくは置換された4, 5-キサンテン基、及び/または置換されていないかしくは置換されたオキシジ-2, 1-フェニレン基である。

【0062】

適当な二座ホスフィン配位子 (IX) は、例えば、1, 2-ビス (ジメチルホスフィノ) エタン、1, 2-ビス (ジエチルホスフィノ) エタン、1, 2-ビス (ジプロピルホスフィノ) エタン、1, 2-ビス (ジイソプロピルホスフィノ) エタン、1, 2-ビス (ジブチルホスフィノ) エタン、1, 2-ビス (ジ-tert-ブチルホスフィノ) エタン、1, 2-ビス (ジシクロヘキシルホスフィノ) エタンおよび1, 2-ビス (ジフェニルホスフィノ) エタン; 1, 3-ビス (ジシクロヘキシルホスフィノ) プロパン、1, 3-ビス (ジイソプロピルホスフィノ) プロパン、1, 3-ビス (ジ-tert-ブチルホスフィノ) プロパンおよび1, 3-ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパン; 1, 4-ビス (ジイソプロピルホスフィノ) ブタンおよび1, 4-ビス (ジフェニルホスフィノ) ブタン; 1, 5-ビス (ジシクロヘキシルホスフィノ) ペンタン; 1, 2-ビス (ジ-tert-ブチルホスフィノ) ベンゼン、1, 2-ビス (ジフェニルホスフィノ) ベンゼン、1, 2-ビス (ジシクロヘキシルホスフィノ) ベンゼン、1, 2-ビス (ジシクロペンチルホスフィノ) ベンゼン、1, 3-ビス (ジ-tert-ブチルホスフィノ) ベンゼン、1, 3-ビス (ジフェニルホスフィノ) ベンゼン、1, 3-ビス (ジシクロヘキシルホスフィノ) ベンゼンおよび1, 3-ビス (ジシクロペンチルホスフィノ) 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 (ジシクロヘキシルホスフィノ) -1, 1'-ビフェニル、2, 2'-ビス (ジフェニルホスフィノ) -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、メソーテトラキス (4-スルホナトフェニル) ポルフィン、メソーテトラキス (2, 6-ジクロロ-3-スルホナトフェニル) ポルフィン、メソーテトラキス (3-スルホナトメシチル) ポ

10

20

30

40

50

ルフィン、テトラキス（４－カルボキシフェニル）ポルフィン、および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〕アレンのカリウム塩、ナトリウム塩およびアンモニウム塩である。

【００６３】

加えて、式（ⅤⅠⅠⅠ）及び（ⅠⅩ）の配位子は、 R^8 基及び／または架橋基を介して、適当なポリマーまたは無機基材上に結合させることができる。

【００６４】

好ましくは、触媒系は、１：０．０１～１：１００、好ましくは１：０．０５～１：１０、そして特に１：１～１：４の遷移金属－配位子のモル比を有する。

【００６５】

好ましくは、前記反応は、工程段階 a)、b)、c)、d) および e) において、場合により、さらなる気体状成分（例えば窒素、酸素、アルゴン、二酸化炭素のような）を含む雰囲気下で実施され；温度は－２０～３４０℃、特に２０～１８０℃であり、そして、総圧は１～１００ bar である。

【００６６】

生成物のおよび／または遷移金属類のおよび／または遷移金属化合物のおよび／または触媒系のおよび／または配位子のおよび／または出発物質の単離は、工程段階 a)、b)、c)、d) および e) の後に、場合により、蒸留または精留によって、結晶化または沈殿によって、ろ過または遠心分離によって、吸着またはクロマトグラフィー、または公知の他の方法によって実施される。

【００６７】

本発明においては、溶媒、助剤、および場合により別の揮発性成分は、例えば蒸留、ろ過および／または抽出により分離される。

【００６８】

好ましくは工程段階 a)、b)、c)、d) および e) における反応は、随意に、吸収カラム、スプレー塔、発泡塔、攪拌タンク、トリクルベッド反応器、フローチューブ（Stroemungsröhren）、ループ反応器および／または混練機において行われる。

【００６９】

好適な混合機は、例えば、錨型攪拌機、ブレード型攪拌機、MIG 攪拌機、プロペラ型攪拌機、インペラー型攪拌機、タービン型攪拌機、クロス攪拌機、分散ディスク、キャビテーション（ガス化）攪拌機、ローターステーター混合機、静的混合機、ベンチュリノズルおよび／またはエアリフトポンプ（Mammut pumpen）である。

【００７０】

その際、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に付される。

【００７１】

好ましくは、０．０８０～１０ kW/m³、好ましくは０．３０～１．６５ kW/m³ のエネルギー導入の下に、各反応体等の強力な混合が行われる。

【００７２】

好ましくは、各触媒 A、B、C または D は反応の間、均一系として及び／または不均一系として機能する。従って、それぞれ不均一系として機能する触媒は、反応中に、懸濁体としてまたは固形の相に結合して機能する。

【００７３】

好ましくは、各触媒 A、B、C または D は、反応の前および／または反応の開始時におよび／または反応中に、その場（in situ）で生成させる。

【００７４】

好ましくは、各反応は、単相系として溶媒中で、均一系または不均一系混合物中でおよび／または気相中で行われる。

【００７５】

10

20

30

40

50

多相系を使用する場合には、追加的に相間移動触媒を使用することができる。

【0076】

本発明の反応は、液相中で、気相中でまたは超臨界相中で実施することができる。その際、各触媒 A、B、C または D は、好ましくは液体の場合に均一系もしくは懸濁液として使用され、気相もしくは超臨界操作の間には、固定床配列 (F e s t b e t t a n o r d n u n g) が有利である。

【0077】

好適な溶媒は、水、アルコール類、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、四塩化炭素、テトラプロモエチレンなど；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、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、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、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、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、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸などである (これらの化合物を単独でまたは組み合わせて)。

【0078】

好適な溶媒はまた、使用するオレフィン及びホスフィン酸源である。これらは、より高い空時収量の形で利点を供する。

【0079】

好ましくは、反応は、オレフィン及び／または溶媒の自己発生の蒸気圧の下に行われる。

【0080】

好ましくは、オレフィン (IV) の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は同一であるかまたは異なり、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-ブチルおよび／またはフェニルを表す。

【0081】

好ましくは、以下のような官能化オレフィンも使用される：アリルイソチオシアネート、アリルメタクリレート、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、酢酸アリル、アセト酢酸アリル、アリルアルコール、アリルアミン、アリルベンゼン、シアン化アリル、シアン酢酸アリル、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-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-ヘキセナール、トランス-2-ヘキセナール、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、酢酸ビニル、9-ビニルアントラセン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジンおよび1-ビニル-2-ピロリドン。

【0082】

好ましくは、反応は、0.01~100 barのオレフィンの分圧下で、特に好ましくは0.1~10 barのオレフィンの分圧下で行われる。

【0083】

好ましくは、反応は1:10000~1:0.001のホスフィン酸-オレフィンのモル比で、特に好ましくは1:30~1:0.01の比で行われる。

【0084】

好ましくは、反応は、1:1~1:0.000000001、特に好ましくは1:0.01~1:0.000001のホスフィン酸-触媒のモル比で行われる。

10

【0085】

好ましくは、反応は、1:10000~1:0、特に好ましくは1:50~1:1のホスフィン酸-溶媒のモル比で行われる。

【0086】

式(I I)の化合物の製造のための本発明の方法の1つは、ホスフィン酸源をオレフィン類と触媒の存在下で反応させ、そして生じたアルキル亜ホスホン酸、-エステルもしくは塩(I I)から、触媒、遷移金属、遷移金属化合物、配位子、錯化剤、塩類および副生成物を除去することの特徴とする。

【0087】

本発明では、触媒、触媒系、遷移金属および／または遷移金属化合物は、助剤1を添加し、そして抽出および／または濾過によって触媒、触媒系、遷移金属および／または遷移金属化合物を除去することによって分離される。本発明においては、配位子および／または錯化剤は、助剤2を用いた抽出および／または助剤2を用いた蒸留によって分離される。

20

【0088】

助剤1は、好ましくは、水、および／または金属捕捉剤の群の少なくとも1種である。好ましくは、金属捕捉剤は、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、セライト(Celitte (登録商標))、珪藻土；金属炭酸塩類、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；金属硫酸塩類、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；金属リン酸塩類、例えばリン酸アルミニウム、リン酸バナジウム、金属炭化物類、例えば炭化ケイ素；金属アルミン酸塩類、例えばアルミン酸カルシウム；金属ケイ酸塩類、例えばケイ酸アルミニウム、チョーク類、ゼオライト類、ベントナイト、モンモリロナイト、ヘクトライト；官能化されたケイ酸塩、官能化されたシリカゲル、例えばSilicaBond (登録商標)、Quadrasil (商標)、官能化されたポリシロキサン、例えばDeloxan (登録商標)；金属窒化物類、炭、活性炭、ムライト、ボーキサイト、アンチモナイト、シェーライト、ペロプスカイト、ハイドロタルサイト、官能化されたもしくは官能化されていないセルロース、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Amberlite (商標)、Amberje (商標)、Ambersep (商標)、Dowex (登録商標)、Lewatit (登録商標)、ScavNet (登録商標)；官能化されたポリマー、例えばChellex (登録商標)、Quadrapure (商標)、Smopex (登録商標)、PolyOrgs (登録商標)；ポリマー結合型ホスファン類、ホスファンオキシド類、ホスフィネート類、ホスホネート類、ホスフェート類、アミン類、アンモニウム塩、アミド類、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、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、エステル、カルボン酸類、アセテート類、アセタール類、ペプチド類、ヘタレン類(Hetarene)、ポリエチレンイミン／二酸化ケイ素、および／または dendrimer 類である。

30

40

50

【0089】

好ましくは、助剤1は、助剤1に基づいて0.1～40重量%濃度の金属負荷量に相当する量で加えられる。

【0090】

好ましくは、助剤1は20～90℃の温度で使用される。

【0091】

好ましくは、助剤1の滞留時間は0.5～360分間である。

【0092】

助剤2は、好ましくは、上記の本発明による溶媒、例えば好ましくは段階工程a)で使用される溶媒である。

10

【0093】

モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸(III)またはモノ官能化ジアルキルホスフィン酸(VII)またはモノ官能化ジアルキルホスフィン酸(VI)またはアルキル亜ホスホン酸誘導体(II)、およびホスフィン酸源(I)の、対応するエステルへのエステル化は、例えば、共沸蒸留により生成水を除去しながら高沸点アルコールと反応させることにより、あるいはエポキシド類(アルキレンオキシド)と反応させることにより、達成することができる。

【0094】

好ましくは、段階a)の後に、以下に述べるように、アルキル亜ホスホン酸(II)を一般式M-OHおよび/またはM'-OHのアルコールを用いて、あるいはアルキレンオキシドとの反応によって、直接エステル化する。

20

【0095】

好ましくは、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。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、アミルアルコールおよび/またはヘキサノールが好ましい。

【0096】

好ましくは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-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサレンジメタノール、グリセロール、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、ペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、α-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および/またはEO-PO-ブロックポリマーである。

30

【0097】

M-OHおよびM'-OHとしては、一価もしくは多価の、C₁～C₁₈の炭素鎖長を有する不飽和アルコール、例えばn-ブテン-2-オール-1、1,4-ブテンジオールおよびアリルアルコールもまた好適である。

【0098】

M-OHおよびM'-OHとしては、一価アルコールと、1または2個以上のアルキレンオキシド分子との、好ましくはエチレンオキシドおよび/または1,2-プロピオンオキシドとの反応生成物もまた好適である。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-ヘキシルオキシ)-エタノール、2-n-ド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およびアリールポリグリコールエーテルが好ましい。

40

【0099】

M-OHおよびM'-OHとしては、多価アルコールと、1または2個以上のアルキレンオキシド分子との、特にジグリコールおよびトリグリコールとの反応生成物、ならびにグリセロール、トリスヒドロキシメチルプロパンもしくはペンタエリスリトールへの1～

50

6分子のエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドの付加化合物もまた好適である。

【0100】

M-OHおよびM'-OHとしては、水と1または2個以上のアルキレンオキシド分子との反応生成物もまた使用される。100~1000g/モル、特に好ましくは150~350g/モルの平均グラム分子量を有する種々の分子量のポリエチレングリコールおよびポリ-1, 2-プロピレングリコールが好ましい。

【0101】

M-OHおよび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が好ましく；同様に、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が好ましい。100~1000g/モル、特に好ましくは150~450g/モルの平均グラム分子量を有するそのような反応生成物が好ましい。

【0102】

M-OHおよび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、リンの酸素酸およびC₂-C₆-ジカルボン酸との反応生成物もまた使用可能である。エチレンオキシドと窒素化合物との好適な反応生成物は、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-ド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-ドデシルメチルエタノールアミン、テトラヒドロキシエチルエチレンジアミンまたはペンタヒドロキシエチルジエチレントリアミンである。

【0103】

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-プロパノールおよび3, 4-エポキシ-1-ブテンである。

【0104】

好適な溶媒は、工程段階a)で記載される溶媒、および使用アルコールM-OH、M'-OH、およびアルキレンオキシドである。これらは、より高い空時収率という形態で利点を提供する。

【0105】

好ましくは、反応は、使用されるアルコールM-OH、M'-OHおよびアルキレンオキシドおよび/または溶媒の自己発生の蒸気圧の下に行われる。

【0106】

好ましくは、0.01~100barの使用されるアルコールM-OH、M'-OHおよびアルキレンオキシドの分圧下で、特に好ましくは0.1~10barのアルコールの分圧下で行われる。

【0107】

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

【0108】

好ましくは、反応は1~100barの総圧下に行われる。

【0109】

好ましくは、反応は、10,000:1~0.001:1の、アルコールまたはアルキレンオキシド成分の、ホスフィン酸源(I)もしくはアルキル亜ホスホン酸(II)もしくはモノ官能化ジアルキルホスフィン酸(VI)もしくはモノ官能化ジアルキルホスフィン酸(VII)もしくはモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸(III)に対するモル比、特に好ましくは1,000:1~0.01:1のモル比で行われる。

【0110】

好ましくは、反応は、1:10,000~1:0の、ホスフィン酸源(I)もしくはア

10

20

30

40

50

ルキル亜ホスホン酸 (I I) もしくはモノ官能化ジアルキルホスフィン酸 (V I) もしくはモノ官能化ジアルキルホスフィン酸 (V I I) もしくはモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸 (I I I) の溶媒に対するモル比、特に好ましくは 1 : 50 ~ 1 : 1 のホスフィン酸-溶媒モル比で行われる。

【0111】

モノ官能化ジアルキルホスフィン酸、その塩およびエステル (V I) を得るためのアルキル亜ホスホン酸、その塩もしくはエステル (I I) とアセチレン性化合物 (V) との反応のための工程段階 b) に使用されるような触媒 B は、好ましくは触媒 A であることができる。

【0112】

好ましくは、式 (V) のアセチレン性化合物において、R⁵ および R⁶ は互いに独立して、H および / または C₁ ~ C₆ - アルキル、C₆ ~ C₁₈ - アリールおよび / または C₇ - C₂₀ - アルキルアリール (場合により置換されている) を表す。

【0113】

好ましくは、R⁵ および R⁶ は、H、メチル、エチル、プロピル、i - プロピル、n - ブチル、i - ブチル、t - ブチル、n - ペンチル、i - ペンチル、n - ヘキシル、i - ヘキシル、フェニル、ナフチル、トリル、2 - フェニルエチル、1 - フェニルエチル、3 - フェニルプロピルおよび / または 2 - フェニルプロピルを表す。

【0114】

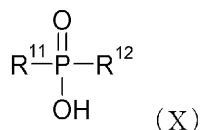
好ましくは、アセチレン性化合物として、アセチレン、メチルアセチレン、1 - ブチン、1 - ヘキシシン、2 - ヘキシシン、1 - オクチン、4 - オクチン、1 - ブチン - 4 - オール、2 - ブチン - 1 - オール、3 - ブチン - 1 - オール、5 - ヘキシシン - 1 - オール、1 - オクチン - 3 - オール、1 - ペンチン、フェニルアセチレンおよび / またはトリメチルシリルアセチレンが使用される。

【0115】

好ましくは、反応は、式 (X) :

【0116】

【化 8】



【0117】

[式中、R¹¹ および R¹² は互いに独立して、場合により置換されている C₁ - C₂₀ - アルキル、C₇ - C₂₀ - アリールまたは C₇ - C₂₀ - アルカリールを表す] のホスフィン酸の存在下で実施される。

【0118】

好ましくは、R¹¹ および R¹² は互いに独立して、メチル、エチル、n - プロピル、i - プロピル、n - ブチル、i - ブチル、s - ブチル、t - ブチル、n - ペンチル、n - ヘキシル、フェニル、ナフチル、トリルまたはキシリル (場合により置換されている) を表す。

【0119】

好ましくは、ホスフィン酸 (X) の割合は、使用されるアルキル亜ホスホン酸 (I I) を基準として、0.01 ~ 100 モル %、特に好ましくは 0.1 ~ 10 モル % である。

【0120】

好ましくは、反応は、30 ~ 120 °C の温度、特に好ましくは 50 ~ 90 °C で行われ；反応時間は 0.1 ~ 20 時間である。

【0121】

好ましくは、反応は、アセチレン性化合物 (V) および / または溶媒の自己発生の蒸気圧の下で行われる。

10

20

30

40

50

【0122】

工程段階b)のための好適な溶媒は、上記のような工程段階a)で使用される溶媒である。

【0123】

好ましくは、反応は、0.01~100 bar、特に好ましくは0.1~10 barのアセチレン性化合物の分圧下で行われる。

【0124】

好ましくは、アセチレン性化合物(V)のアルキル亜ホスホン酸(II)に対する比は、10,000:1~0.001:1、特に好ましくは30:1~0.01:1である。

【0125】

好ましくは、反応は、1:1~1:0.00000001のアルキル亜ホスホン酸-触媒モル比、特に好ましくは1:0.01~1:0.000001のアルキル亜ホスホン酸-触媒モル比で行われる。

【0126】

好ましくは、反応は、1:10,000~1:0のアルキル亜ホスホン酸-溶媒モル比、特に好ましくは1:50~1:1のアルキル亜ホスホン酸-溶媒モル比で行われる。

【0127】

段階c)記載の反応は、触媒Cの存在下における、シアン化水素またはシアン化水素源によるモノ官能化ジアルキルホスフィン酸(VI)のヒドロシアン化によって達成される。

【0128】

モノ官能化ジアルキルホスフィン酸誘導体(VII)を得るためのモノ官能化ジアルキルホスフィン酸誘導体(VI)とシアン化水素もしくはシアン化水素源との反応のための工程段階c)のための触媒Cは、好ましくは触媒Aであるか、または第1亜族の金属由来することができる。

【0129】

好ましくは、触媒Cのための遷移金属は、パラジウム、銅またはニッケルである。

【0130】

触媒Aで列挙された遷移金属および遷移金属化合物の源に加えて、以下の遷移金属および遷移金属化合物もまた使用することができる：

銅、銅-スズ、銅-亜鉛、銀-銅、チタン-銅合金、Raney(登録商標)-銅、銅亜鉛鉄酸化物、銅アルミニウム酸化物、銅鉄酸化物、亜クロム酸銅、塩化銅(I)、臭化銅(I)、ヨウ化銅(I)、フッ化銅(I)、酸化銅(I)、水酸化銅(I)、シアン化銅(I)、硫化銅(I)、テルル化銅(I)、水素化銅(I)、硫酸銅(I)、硝酸銅(I)、プロピオン酸銅(I)、酢酸銅(I)、銅(I)アセチルアセトネート、銅(I)ヘキサフルオロアセチルアセトネート、銅(I)2-エチルヘキサノエート、銅(I)3,5-ジイソプロピルサリチレート、銅(I)カルボネート、銅(I)メトキシド、酒石酸銅(I)、銅(I)シクロヘキサンプチレート、銅(I)D-グルコネート、ギ酸銅(I)、モリブデン酸銅(I)、ニオブ酸銅(I)、銅(I)フタロシアニン、ピロリン酸銅(I)、銅(I)シクロペンタジエニル、銅(I)メチルシクロペンタジエニル、銅(I)N,N'-ジイソプロピルアセトアミジネート、銅(I)チオフェン-2-カルボキシレート、銅(I)チオシアネート、銅(I)チオフェノレート、銅(I)トリフルオロメタンスルホネート、銅(I)ヘキサフルオロホスフェート、銅(I)テトラフルオロボレート、銅(I)トリフレート、銅(I)1-ブタンチオレート、銅(I)2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオネート、銅(I)チオスルフェート、銅(I)トリフルオロアセテート、過塩素酸銅(I)、銅(I)2,3,7,8,12,13,17,18-オクタエチル-21H,23H-ポルフィン、銅(I)5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィン、銅(I)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、およびこれら

10

20

30

40

50

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ン) -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-、ジノルボルニル-ホスフィン-、ビス (ジフェニル-ホスフィン) 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-ortho-トリルホスフィン-、トリシクロヘキシルホスフィン-、トリエチルホスフィン-、2, 2'-ビス (ジフェニルホスフィン) -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 (メシチル) イミダゾール-2-イリデン-、1, 1'-ビス (ジフェニルホスフィン) フェロセン-、1, 2-ビス (ジフェニルホスフィン) エタン-、2, 2'-ビピリジン-、ビス (ジ-tert-ブチル (4-ジメチルアミノフェニル) ホスフィン) -、トリメチルホスファイト-、エチレンジアミン-、ビス (トリメチルシリル) アセチレン-、アミン-錯体、塩化銅 (I I)、臭化銅 (I I)、ヨウ化銅 (I I)、フッ化銅 (I I)、酸化銅 (I I)、水酸化銅 (I I)、シアン化銅 (I I)、硫化銅 (I I)、テルル化銅 (I I)、水素化銅 (I I)、硫酸銅 (I I)、硝酸銅 (I I)、プロピオン酸銅 (I I)、酢酸銅 (I I)、銅 (I I) アセチルアセトネート、銅 (I I) ヘキサフルオロアセチルアセトネート、銅 (I I) 2-エチルヘキサノエート、銅 (I I) 3, 5-ジイソプロピルサリチレート、銅 (I I) カルボネート、銅 (I I) メトキシド、酒石酸銅 (I I)、銅 (I I) シクロヘキサンプチレート、銅 (I I) D-グルコネート、ギ酸銅 (I I)、モリブデン酸銅 (I I)、ニオブ酸銅 (I I)、銅 (I I) フタロシアニン、ピロリン酸銅 (I I)、銅 (I I) シクロペンタジエニル、銅 (I I) メチル-シクロペンタジエニル、銅 (I I) エチルシクロペンタジエニル、銅 (I I) ペンタメチルシクロペンタジエニル、銅 (I I) N, N'-ジイソプロピルアセトアミジネート、銅 (I I) チオフェン-2-カルボキシレート、銅 (I I) チオシアネート、銅 (I I) チオフェノレート、銅 (I I) トリフルオロメタンスルホネート、銅 (I I) ヘキサフルオロホスフェート、銅 (I I) テトラフルオロボレート、銅 (I I) トリフレート、銅 (I I) 1-ブタン-チオレート、銅 (I I) 2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート、銅 (I I) チオスルフェート、銅 (I I) トリフルオロアセテート、過塩素酸銅 (I I)、銅 (I I) 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H, 23H-ポルフィン、銅 (I I) 5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン、銅 (I I) 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、およびこれらの 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ン) -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-、ジノルボルニル-ホスフィン-、ビス (ジフェニル-ホスフィン) 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-ortho-トリルホスフィン-、トリシクロヘキシルホスフィン-、トリエチルホスフィン-、2, 2'-ビス (ジフェニルホスフィン) -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 (メシチル) イミダゾール-2-イリデン-、1, 1'-ビス (ジフェニルホスフィン) フェロセン-、1, 2-ビス (ジフェニルホスフィン) エタン-、2, 2'-ビピリジン-、ビス (ジ-tert-ブチル (4-ジメチルアミノフェニル) ホスフィン) -、トリメチルホスファイト-、エチレンジアミン-、ビス (トリメチルシリル) アセチレン-、アミン-錯体；ナフテン酸銅、銅オキシクロリド、アンモニウムテトラクロクロプレート (I I)。

10

20

30

40

50

触媒 A で列挙された配位子に加えて、以下の化合物もまた使用することができる：

ジフェニル-p-、-m-もしくは-ortho-トリルホスファイト、ジ-p-、-m-もしくは-ortho-トリルフェニルホスファイト、m-トリル-ortho-トリル-p-トリルホスファイト、ortho-トリル-p-もしくは-m-トリルフェニルホスファイト、ジ-p-トリル-m-もしくは-ortho-トリルホスファイト、ジ-m-トリル-p-もしくは-ortho-トリルホスファイト、トリ-m-、-p-もしくは-ortho-トリルホスファイト、ジ-ortho-トリル-m-もしくは-p-トリルホスファイト；トリス(2-エチルヘキシル)-、トリベンジル-、トリラウリル-、トリ-n-ブチル-、トリエチル-、トリネオペンチル-、トリ-i-プロピル-、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-、ジエチルトリメチルシリル-、ジイソデシルフェニル-、ジメチルトリメチルシリル-、トリイソデシル-、トリス(tert-ブチルジメチルシリル)-、トリス(2-クロロエチル-、トリス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロピル)-、トリス(ノニルフェニル)-、トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)-、トリス(トリメチルシリル)-、2, 2-ジメチルトリメチレンフェニル-、トリオクタデシル-、トリメチロールプロパン-、ベンジルジエチル-、(R)-ビナフチルイソブチル-、(R)-ビナフチルシクロペンチル-、(R)-ビナフチルイソプロピル-、トリス(2-トリル)-、トリス(ノニルフェニル)-およびメチルジフェニルホスファイト；(11aR)-(+)-10, 11, 12, 13-テトラヒドロ-ジインデノ[7, 1-de:1', 7'-fg][1, 3, 2]ジオキサホスホシン(dioxaphosphocin)-5-フェノキシ、4-エチル-2, 6, 7-トリオキサ-1-ホスファビシクロ[2.2.2]オクタン、(11bR, 11'bR)-4, 4'-(9, 9-ジメチル-9H-キサンテン-4, 5-ジイル)ビス-ジナフト[2, 1-d:1', 2'-f][1, 3, 2]ジオキサホスフェピン、(11bR, 11'bR)-4, 4'-(オキシジ-2, 1-フェニレン)ビス-ジナフト[2, 1-d:, 1', 2'-f][1, 3, 2]ジオキサホスフェピン、(11bS, 11'bS)-4, 4'-(9, 9-ジメチル-9H-キサンテン-4, 5-ジイル)ビス-ジナフト[2, 1-d:1', 2'-f][1, 3, 2]ジオキサホスフェピン、(11bS, 11'bS)-4, 4'-(オキシジ-2, 1-フェニレン)ビス-ジナフト[2, 1-d:1', 2'-f][1, 3, 2]ジオキサホスフェピン、1, 1'ビス[(11bR)-および1, 1'ビス[(11bS)-ジナフト[2, 1-d:1', 2'-f][1, 3, 2]ジオキサホスフェピン-4-イル]フェロセン；ジメチルフェニル-、ジエチルメチル-およびジエチルフェニル-およびジイソプロピルフェニルホスホナイト；ジメチルフェニル-、ジイソプロピルフェニル-、エチルジフェニル-およびメチルジフェニルホスフィナイト。

【0132】

触媒 A で列挙された二座配位子に加えて、以下の化合物もまた使用することができる：

1, 2-ビス(ジアダマンチルホスフィノメチル)ベンゼン、1, 2-ビス(ジ-3, 5-ジメチルアダマンチル-ホスフィノメチル)ベンゼン、1, 2-ビス(ジ-5-tert-ブチルアダマンチルホスフィノ-メチル)ベンゼン、1, 2-ビス(1-アダマンチル tert-ブチル-ホスフィノメチル)ベンゼン、1-(ジ-tert-ブチルホスフィノ-メチル)-および1-(ジアダマンチルホスフィノメチル)-2-(ホスファアダマンチルホスフィノ-メチル)ベンゼン、1, 2-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノメチル)-フェロセン、1, 2-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノメチル)-フェロセン、1, 2-ビス(ジイソブチルホスフィノ-メチル)フェロセン、1, 2-ビス(ジシクロペンチル-ホスフィノメチル)フェロセン、1, 2-ビス-(ジエチルホスフィノメチル)-フェロセン、1, 2-ビス(ジイソプロピルホスフィノメチル)フェロセン、1, 2-ビス(ジメチルホスフィノメチル)フェロセン、9, 9-ジメチル-4, 5-ビス(ジフェノキシホスフィン)-キサンテン、9, 9-ジメチル-4, 5-ビス(ジ-p-メチルフェノキシホスフィン)キサンテン、9, 9-ジメチル-4, 5-ビス(ジ-o-メチルフェノキシホスフィン)キサンテン、9, 9-ジメチル-4, 5-ビス(ジ-

10

20

30

40

50

1, 3, 5-トリメチルフェノキシ-ホスフィン) キサンテン、9, 9-ジメチル-4, 5-ビス (ジフェノキシホスフィン) -2, 7-ジ-tert-ブチル-キサンテン、9, 9-ジメチル-4, 5-ビス (ジオ-メチルフェノキシホスフィン) -2, 7-ジ-tert-ブチル-キサンテン、9, 9-ジメチル-4, 5-ビス (ジ-p-メチルフェノキシホスフィン) -2, 7-ジ-tert-ブチル-キサンテン、9, 9-ジメチル-4, 5-ビス (ジ-1, 3, 5-トリメチルフェノキシホスフィン) -2, 7-ジ-tert-ブチル-キサンテン、1, 1'-ビス (ジフェノキシホスフィン) フェロセン、1, 1'-ビス (ジオ-メチルフェノキシ) フェロセン、1, 1'-ビス (ジ-p-メチルフェノキシホスフィン) フェロセン、1, 1'-ビス (ジ-1, 3, 5-トリメチルフェノキシホスフィン) フェロセン、2, 2'-ビス (ジフェノキシホスフィン) -1, 1'-ビナフチル、2, 2'-ビス (ジオ-メチルフェノキシホスフィン) -1, 1'-ビナフチル、2, 2'-ビス (ジ-p-メチルフェノキシ-ホスフィン) -1, 1'-ビナフチル、2, 2'-ビス (ジ-1, 3, 5-トリメチルフェノキシホスフィン) -1, 1'-ビナフチル、(オキシジ-2, 1-フェニレン) ビス (ジフェノキシホスフィン)、(オキシジ-2, 1-フェニレン) ビス (ジオ-メチルフェノキシホスフィン)、(オキシジ-2, 1-フェニレン) ビス (ジ-p-メチルフェノキシホスフィン)、(オキシジ-2, 1-フェニレン) ビス (ジ-1, 3, 5-トリメチルフェノキシホスフィン)、2, 2'-ビス (ジフェノキシ-ホスフィン) -1, 1'-ビフェニル、2, 2'-ビス (ジオ-メチルフェノキシホスフィン) -1, 1'-ビフェニル、2, 2'-ビス (ジ-p-メチルフェノキシホスフィン) -1, 1'-ビフェニル、2, 2'-ビス (ジ-1, 3, 5-トリメチルフェノキシホスフィン) -1, 1'-ビフェニル、1, 2-ビス (ジ-(1, 3, 5, 7-テトラメチル-6, 9, 10-トリオキサ-2-ホスファアダマンチルメチル) フェロセン、1-(tert-ブトキシカルボニル) -(2S, 4S) -2-[(ジフェニルホスフィノ) メチル] -4-(ジベンゾホスホリル) ピロリジン、1-(tert-ブトキシカルボニル) -(2S, 4S) -2-[(ジベンゾホスホリル) メチル] -4-(ジフェニルホスフィノ) ピロリジン、1-(tert-ブトキシカルボニル) -(2S, 4S) -4-(ジベンゾホスホリル) -2-[(ジベンゾホスホリル) -メチル] -ピロリジン、BINAPHOS、ケリファイト (Kelliphit)、キラファイト (Chiraphit)、ビス-3, 4-ジアゾホスホラン; ビス (ホスホラン) 配位子、例えばビス (2, 5-トランスジアルキルホスホラン)、ビス (2, 4-トランス-ジアルキルホスフェタン)、1, 2-ビス (フェノキシホスフィン) エタン、1, 2-ビス (3-メチルフェノキシ-ホスフィン) エタン、1, 2-ビス (2-メチルフェノキシホスフィン) エタン、1, 2-ビス (1-メチルフェノキシホスフィン) エタン、1, 2-ビス (1, 3, 5-トリメチルフェノキシホスフィン) エタン、1, 3-ビス (フェノキシホスフィン) プロパン、1, 3-ビス (3-メチルフェノキシホスフィン) プロパン、1, 3-ビス (2-メチルフェノキシホスフィン) プロパン、1, 3-ビス (1-メチルフェノキシホスフィン) -プロパン、1, 3-ビス (1, 3, 5-トリメチルフェノキシホスフィン) プロパン、1, 4-ビス (フェノキシ-ホスフィン) ブタン、1, 4-ビス (3-メチルフェノキシホスフィン) ブタン、1, 4-ビス (2-メチルフェノキシホスフィン) ブタン、1, 4-ビス (1-メチルフェノキシホスフィン) ブタン、1, 4-ビス (1, 3, 5-トリメチルフェノキシホスフィン) ブタン。

【0133】

特に好ましくは、ホスファイトおよびジホスファイトが遷移金属の配位子として使用される。

【0134】

特に好ましくは、遷移金属はゼロ価状態で使用される。

【0135】

好ましくは、遷移金属塩を還元剤の存在下で触媒として使用することができる。好ましい還元剤は、水素化ホウ素、水素化ホウ素金属、水素化アルミニウム、水素化アルミニウム金属、金属アルキル類、亜鉛、鉄、アルミニウム、ナトリウムおよび水素である。

10

20

30

40

50

【0136】

好ましくは、ヒドロシアン化反応は、プロモーター I の存在下で実施される。

【0137】

好ましいプロモーター I はルイス酸である。ここで、金属塩、好ましくは金属ハロゲン化物、例えば、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物；スルフェート、スルホネート、ハロアルキルスルホネート、パーハロアルキルスルホネート、例えばフルオロアルキルスルホネートもしくはパーフルオロアルキルスルホネート；ハロアセテート、パーハロアセテート、カルボキシレートおよびホスフェート、例えば PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 CF_3COO^- 、 $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OSO}_2^-$ または SO_4^{2-} が好ましい。

【0138】

ルイス酸としては、好ましくは、カチオンがスカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、銅、亜鉛、ホウ素、アルミニウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、カドミウム、レニウム、ベリリウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ハフニウム、エルビウム、ゲルマニウム、タングステン、パラジウム、トリウムおよびスズからなる群から選択される無機もしくは有機金属化合物が考えられる。例としては、 ZnBr_2 、 ZnI_2 、 ZnCl_2 、 ZnSO_4 、 CuCl_2 、 CuCl 、 $\text{Cu}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$ 、 CoCl_2 、 CoI_2 、 FeI_2 、 FeCl_3 、 FeCl_2 、 $\text{FeCl}_2(\text{THF})_2$ 、 $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ 、 TiCl_4 、 TiCl_3 、 $\text{ClTi}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OMe})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-Pr})_4$ 、 MnCl_2 、 ScCl_3 、 AlCl_3 、 $(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{AlCl}_2$ 、 $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{AlCl}$ 、 $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{AlCl}_2$ 、 $\text{Al}(\text{OMe})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OEt})_3$ 、 $\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ 、 $\text{Al}(\text{O}-s\text{-Bu})_3$ 、 ReCl_5 、 ZrCl_4 、 NbCl_5 、 VCl_3 、 CrCl_2 、 MoCl_5 、 YCl_3 、 CdCl_2 、 LaCl_3 、 $\text{Er}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ 、 SmCl_3 、 TaCl_5 が含まれる。

【0139】

さらに、有機金属化合物、例えば $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnX}_2$ (X は同一で CF_3SO_3 、 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$)； RAlCl_2 、 R_2AlCl 、 R_3Al 、 $(\text{RO})_3\text{Al}$ 、 R_3TiCl 、 $(\text{RO})_4\text{Ti}$ 、 $\text{RSnO}_3\text{SCF}_3$ 、 R_3B および $\text{B}(\text{OR})_3$ (R は H、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -アルキル、 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -アリール、 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -アルキル-アリール、 $\text{C}_1\text{-C}_7$ -アルキルで置換されたアリールラジカルおよび 1~7 個の炭素原子を有するシアノ置換アルキル基で置換されたアリールラジカルから選択される)、例えば、 PhAlCl_2 、 $\text{Cu}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_3$ が考えられる。

【0140】

プロモーター I の触媒 C に対する比は、好ましくは約 0.1 : 1 ~ 50 : 1、特に好ましくは約 0.5 : 1 ~ 1.2 : 1 である。

【0141】

シアン化水素源の好適なアルカリ塩は、例えば NaCN 、 KCN 等である。

【0142】

好適な溶媒は、上記のような工程段階 a) で使用される溶媒である。

【0143】

好ましくは、触媒 C の割合は、使用されるモノ官能化ジアルキルホスフィン酸を基準として、0.00001 ~ 20 モル%、特に好ましくは 0.00001 ~ 5 モル% である。

【0144】

好ましくは、反応は 30 ~ 200 °C の温度で、特に好ましくは 50 ~ 120 °C で行われる。

【0145】

好ましくは、反応時間は 0.1 ~ 20 時間である。

【0146】

工程段階 c) は、好ましくは 0.1 ~ 100 bar の絶対圧力下、好ましくは 0.5 ~

10

20

30

40

50

10 bar、特に0.8～1.5 barで行われる。

【0147】

好ましくは、反応は、シアン化水素および／または溶媒の蒸気圧下で行われる。

【0148】

好ましくは、反応は、0.01～20 bar、特に好ましくは0.1～1.5 barのシアン化水素の分圧下で行われる。

【0149】

好ましくは、シアン化水素とジアルキルホスフィン酸（II）との比は、10,000：1～0.001：1、特に好ましくは30：1～0.01：1である。

【0150】

好ましくは、反応は、1：1～1：0.00000001のジアルキルホスフィン酸－触媒モル比、特に好ましくは1：0.01～1：0.000001のジアルキルホスフィン酸－触媒モル比で行われる。

【0151】

好ましくは、反応は、1：10.000～1：10のジアルキルホスフィン酸－溶媒モル比、特に好ましくは1：50～1：1のジアルキルホスフィン酸－溶媒モル比で行われる。

【0152】

本発明のヒドロシアン化は、液相中で、気相中でまたは超臨界相中で実施することができ、その際、触媒は、液体の場合に均一系もしくは懸濁液として使用され、気相もしくは超臨界操作の間には、固定床配列が有利である。

【0153】

本発明の1つの実施態様において、本発明の方法は連続的に行われる。

【0154】

本発明の1つの実施態様において、本発明の方法は液相において実施される。従って、反応器における圧力は好ましくは、使用される反応温度下で、反応体が液体形態で存在するように調節される。さらに、その場合にシアン化水素は液体形態で使用されるのが好ましい。ヒドロシアン化には、1つまたは2つ以上の反応器を使用することができ、2つ以上の反応器が使用される場合には、好ましくはこれらは一続きに接続される。

【0155】

段階d)で記載された反応は、還元剤による選択的水素化により、あるいは触媒Dおよび場合によりアミンおよびプロモーター（II）の存在下において水素を用いて触媒的に、モノ官能化ジアルキルホスフィン酸、その塩およびエステル（VII）を水素化することにより達成される。

【0156】

好ましい還元剤は、金属水素化物、水素化ホウ素金属、水素化アルミニウムおよび水素化アルミニウム金属である。例えば、好ましい還元剤は、デカボラン、ジボラン、ジイソブチルアルミニウム水素化物、ジメチルスルファイドボラン、ジメチルスルファイドボラン、水素化銅、水素化リチウムアルミニウム、ナトリウムービス（2-メトキシエトキシ）アルミニウム水素化物、水素化ナトリウムホウ素、水素化ナトリウムトリアセトキシホウ素、水素化ニッケルホウ素、水素化トリブチルスズ、水素化スズである。

【0157】

好ましくは、反応は、1：10～1：0.1のジアルキルホスフィン酸－還元剤モル比で、特に好ましくは1：2～1：0.25のジアルキルホスフィン酸－還元剤モル比で行われる。

【0158】

好ましい接触水素化は、触媒Dならびに場合によりアミンおよび／またはプロモーター（II）の存在下で、水素を用いて行われる。

【0159】

モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸誘導体（III）を得るためのモノ官能化ジ

10

20

30

40

50

アルキルホスフィン酸誘導体 (V I I) と水素および場合によりプロモーターとの反応のための工程段階 d) に使用されるような触媒 D は、好ましくは触媒 A であることができる。

【0160】

触媒 A で列挙された配位子および二座配位子に加えて、触媒 C で列挙された配位子および二座配位子を使用することもできる。

【0161】

好ましくは、触媒 D の割合は、使用されるモノ官能化ジアルキルホスフィン酸 (V I I) を基準として、0.00001 ~ 20 モル%、特に好ましくは 0.0001 ~ 10 モル% である。

10

【0162】

好ましくは、水素化反応はアミンの存在下で行われる。

【0163】

好ましいアミンは、アンモニア、モノアミン類、ジアミン類、高級アミン類、およびモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、その塩またはエステル自体である。

【0164】

好ましくはモノアミン類は、例えば式 $R' - NH_2$ (R' は直鎖状もしくは分岐状の C_{1-20} -アルキルである) のアミンである。好ましいモノアミン類は、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、i-プロピルアミン、ブチルアミン、i-ブチルアミン、ペンチルアミンおよび 2-エチルヘキシルアミンである。

20

【0165】

好ましいジアミン類は、式 $H_2N - R'' - NH_2$ (R'' は直鎖状もしくは分岐状の C_{1-20} -アルキルである) のアミンである。エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジアミノブタン、ペンタメチレンジアミンおよびヘキサメチレンジアミンが好ましい。

【0166】

アンモニアをアミンとして使用する場合、アンモニアの分圧は好ましくは 0.01 ~ 100 bar、特に好ましくは 0.05 ~ 50 bar、特に 0.1 ~ 20 bar である。

【0167】

好ましくは、反応混合物におけるアンモニアの濃度は、1 ~ 30 重量%、特に好ましくは 5 ~ 25 重量% である。

30

【0168】

好ましくは、反応混合物におけるモノアミンおよび/またはジアミンの濃度は、1 ~ 80 重量%、特に好ましくは 5 ~ 60 重量% である。好ましくは、水素化反応はプロモーター (I I) の存在下で実施され、プロモーター (I I) としては、アルカリおよびアルカリ土類金属水酸化物およびアルコレートが好ましい。好ましいプロモーター (I I) の例は、NaOH、KOH、 $Mg(OH)_2$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $Ba(OH)_2$ 、およびナトリウムもしくはカリウムメタノレート、ナトリウムエタノレート、またはナトリウムブチレートであり、NaOH、KOH が特に好ましい。

【0169】

プロモーター (I I) の触媒に対する比は、約 0.001 : 1 ~ 0.5 : 1、好ましくは約 0.01 : 1 ~ 0.2 : 1、特に好ましくは 0.04 : 1 ~ 0.1 : 1 である。

40

【0170】

好ましくは、最初に少なくとも一部のプロモーターを、そして第二にアミンを、触媒および/または触媒を含む溶液/懸濁液に加える。好ましくは、少なくとも 10 重量%、好ましくは 20 重量%、特に好ましくは 50 重量% のプロモーター (I I) を最初に添加する。

【0171】

特に好ましくは、100 重量% のプロモーター (I I) を添加する。

【0172】

特に好ましくは、遷移金属はゼロ価状態で添加される。

50

【0173】

好ましくは、不均一系として機能する触媒Dは、反応中に、懸濁体としてまたは固形の相に結合して機能する。

【0174】

好ましくは、反応は溶媒において一相系として均一系もしくは不均一混合物においておよび／または気相において行われる。

【0175】

好適な溶媒は、上記のような工程段階a)で使用される溶媒である。

【0176】

好ましくは、反応は、1:10, 000~1:0のジアルキルホスフィン酸-溶媒のモル比で、特に好ましくは1:50~1:1のジアルキルホスフィン酸-溶媒のモル比で行われる。

【0177】

好ましくは、反応は、20~200℃の温度、特に好ましくは40~150℃、特に60~100℃の温度で行われ；反応時間は好ましくは0.1~20時間である。

【0178】

好ましくは、水素および／または溶媒の分圧下で行われる。

【0179】

本発明の方法の工程段階は、好ましくは、0.1~100bar、特に好ましくは0.5~50bar、特に1~20barの水素の分圧下で行われる。

【0180】

本発明の方法の工程段階は、好ましくは、0.1~150bar、特に好ましくは0.5~70bar、特に1~30barの絶対圧力下で行われる。

【0181】

本発明の水素化は、液相中で、気相中でまたは超臨界相中で実施することができる。その際、触媒は、液体の場合に均一系もしくは懸濁液として使用され、気相もしくは超臨界操作の間には、固定床配列が有利である。

【0182】

モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸またはその塩(III)は次に、別の金属塩に転化することができる。

【0183】

好ましくは、工程段階e)で使用される金属化合物は、金属Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、K、特にCa、Al、Ti、Zn、Sn、Ce、Feの化合物である。

【0184】

工程段階e)のための好適な溶媒は、上記のような工程段階a)で使用される溶剤である。

【0185】

好ましくは、工程段階e)における反応は、水性媒体において行われる。

【0186】

好ましくは、工程段階e)において、工程段階d)後に得られるモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、そのエステルおよび／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、これらの金属のモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸塩(III)とする。

【0187】

その際、反応は、8対1~1対3(4価の金属イオンまたは安定な4価の酸化状態を有する金属に関して)の、6対1~1対3(3価の金属イオンまたは安定な3価の酸化状態を有する金属に関して)の、4対1~1対3(2価の金属イオンまたは安定な2価の酸化状態を有する金属に関して)の、および3対1~1対4(1価の金属イオンまたは安定な1価の酸化状態を有する金属に関して)の、モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸／

10

20

30

40

50

ーエステル／ー塩（I I I）と金属とのモル比で行われる。

【0188】

好ましくは、工程段階d）において得られるモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸エステル／ー塩（I I I）を、対応するジアルキルホスフィン酸に転化し、工程段階e）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、これらの金属のモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸塩（I I I）を得る。

【0189】

好ましくは、工程段階d）で得られるモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸／ーエステル（I I I）を、ジアルキルホスフィン酸アルカリ塩に転化し、工程段階e）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、これらの金属のモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸塩（I I I）を得る。

【0190】

好ましくは、工程段階e）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、一水酸化物、一水酸化酸化物、一ボレート、一カルボネート、一ヒドロキシカルボネート、一ヒドロキシカルボネート水和物、混合金属一ヒドロキシカルボネート、混合金属一ヒドロキシカルボネート水和物、一ホスフェート、一スルフェート、一スルフェート水和物、一ヒドロキシスルフェート水和物、混合金属ヒドロキシスルフェート水和物、オキシスルフェート、一アセテート、一ニトレート、一フロリド、一フロリド水和物、一クロリド、一クロリド水和物、一オキシクロリド、一ブロミド、一ヨージド、一ヨージド水和物、一カルボン酸誘導体、および／または一アルコキシドである。

【0191】

好ましくは、上記金属化合物は、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、および／または硫酸亜鉛である。

【0192】

アルミニウム金属、フッ化アルミニウム、塩化水酸化アルミニウム、臭化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム、硫化アルミニウム、セレン化アルミニウム；リン化アルミニウム、次亜リン酸アルミニウム、アンチモン化アルミニウム、窒化アルミニウム；炭化アルミニウム、アルミニウムヘキサフルオロシリケート；水素化アルミニウム、水素化カルシウムアルミニウム、水素化ホウ素アルミニウム；塩素酸アルミニウム；硫酸ナトリウムアルミニウム、硫酸アルミニウムカリウム、硫酸アルミニウムアンモニウム、硝酸アルミニウム、メタリン酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウムアルミニウム、炭酸アルミニウム、アルミニウムハイドロタルサイト、炭酸ナトリウムアルミニウム、ホウ酸アルミニウム；チオシアン酸アルミニウム、酸化アルミニウム、水酸化酸化アルミニウム、それらの対応する水和物、および／またはポリアルミニウムヒドロキシ化合物（好ましくは9～40重量%のアルミニウム含有量を有する）もまた好適である。

【0193】

モノー、ジー、オリゴー、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、シュウ酸アルミニウム、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、アルミニウムー8ーオキシキノレートもまた好適である。

【0194】

同様に、金属亜鉛元素、および亜鉛塩、例えばハロゲン化亜鉛（フッ化亜鉛、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛）もまた好適である。

【0195】

ホウ酸亜鉛、炭酸亜鉛、炭酸水酸化亜鉛、ケイ酸亜鉛、ヘキサフルオロケイ酸亜鉛、スズ酸亜鉛、スズ酸水酸化亜鉛、炭酸水酸化亜鉛マグネシウムアルミニウム；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、および第7主族のオキソ酸の亜鉛塩（次亜ハロゲン酸塩、ハロゲン酸塩、ハロゲン化物、例えばヨウ素酸亜鉛、過ハロゲン化物、例えば過塩素酸亜鉛）；擬ハロゲン化物の亜鉛塩（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、または水酸化酸化混合亜鉛もまた好適である。

【0196】

好ましくは、遷移金属のオキソ酸の亜鉛塩が好ましい（例えば水酸化クロム酸亜鉛（V I）、亜クロム酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛、過マンガン酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛）。

10

【0197】

モノー、ジー、オリゴー、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、カプリル酸亜鉛、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（亜鉛フェノレート等）、亜鉛-p-フェノールスルホネート、-アセチルアセトネート、-スタネート、-ジメチルジチオカルバメート、-トリフルオロメタンスルホネートもまた好適である。

【0198】

チタン化合物の場合には、チタン金属、例えばチタン（I I I）および／または（I V）-塩化物、-硝酸塩、-硫酸塩、-ギ酸塩、-酢酸塩、-臭化物、-フッ化物、-オキシクロリド、-オキシスルフェート、-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-エチルヘキシルオキシドが同様に好適である。

20

【0199】

スズ金属、およびスズ塩（塩化スズ（I I）および／または（I V））；酸化スズおよびスズアルコキシド、例えばスズ（I V）-tert-ブトキシドもまた好適である。

【0200】

フッ化セリウム（I I I）、塩化セリウム（I I I）、硝酸セリウム（I I I）もまた好適である。

30

【0201】

ジルコニウムの場合には、ジルコニウム金属およびジルコニウム塩、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、塩化ジルコニルが好ましい。さらに、酸化ジルコンおよびジルコン（I V）-tert-ブトキシドが好ましい。

【0202】

好ましくは、工程段階e)における反応は、0.1～70重量%、好ましくは5～40重量%のモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸塩（I I I）の固体含有量で行われる。

【0203】

好ましくは、工程段階e)における反応は、20～250℃の温度で、好ましくは80～120℃の温度で行われる。

40

【0204】

好ましくは、工程段階e)における反応は、0.01～1000 bar、好ましくは0.1～100 barの圧力下で行われる。

【0205】

好ましくは、工程段階e)における反応は、 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^2$ hの反応時間の間行われる。

【0206】

好ましくは、工程段階e)の後にろ過および／または遠心分離によって反応混合物から

50

除去したモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸塩（I I I）を、乾燥させる。

【0207】

好ましくは、工程段階d）の後に得られた生成物混合物を、さらなる精製なしに金属化合物と反応させる。

【0208】

好ましい溶媒は、工程段階a）で挙げられた溶媒である。

【0209】

好ましくは、工程段階d）および／またはe）における反応は、段階a）、b）および／またはc）により与えられた溶媒系である。

【0210】

好ましくは、工程段階e）における反応は、改変された溶媒系である。このためには、酸性成分、安定剤（Loesevermittler）、抑泡剤等が添加される。

【0211】

本方法のさらなる実施態様においては、工程段階a）、b）、c）および／またはd）後に得られた生成物混合物を後処理（aufgearbeitet）する。

【0212】

本方法の別の実施態様において、工程段階d）後に得られた生成物混合物を後処理し、その後、工程段階d）後に得られたモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸および／またはその塩もしくはエステル（I I I）を工程段階e）において金属化合物と反応させる。

【0213】

好ましくは、工程段階d）後の生成物混合物は、モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸および／またはその塩もしくはエステル（I I I）を溶媒系の除去により（例えば蒸発により）単離することによって後処理される。

【0214】

好ましくは、金属Mg、Ca、Al、Zn、Ti、Sn、Zr、CeまたはFeのモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸塩（I I I）は適宜、0.01～10重量%、好ましくは0.1～1重量%の残存湿度；0.1～2000μm、好ましくは10～500μmの平均粒度；80～800g/l、好ましくは200～700g/lのかさ密度、および0.5～10、好ましくは1～5のPfrengle流動性を有する。

【0215】

式（I I I）のモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、その塩およびエステルを、鉱酸、カルボン酸、ルイス酸、有機酸またはこれらの酸の混合物と反応させて、さらなるアンモニウム塩を形成させることができる。

【0216】

好ましくは、反応は0～150℃の温度で、特に好ましくは20～70℃の温度で実施される。

【0217】

好適な溶媒は、上記のような工程段階a）で使用される溶媒である。

【0218】

好ましい鉱酸は、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸およびホスフィン酸である。

【0219】

好ましいカルボン酸は、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、パルミチン酸、ステアリン酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、酒石酸、クエン酸およびアスコルビン酸である。

【0220】

好ましいルイス酸は、ボラン、例えばジボラン；トリアルキルボラン、例えばトリメチルボラン、トリエチルボラン、トリブチルボランおよびトリアリールボラン、例えばトリフェニルボランである。

【0221】

特に好ましくは、アンモニウム塩は、上記のモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸（I I I）、その塩およびエステルの、塩酸、リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、酢酸、クエン酸、アスコルビン酸またはトリフェニルボランとの塩である。

【0222】

特に好ましくは、上記成形体、成形フィルム、成形フィラメントおよび成形繊維は、請求項1～11のいずれか1つに従って製造された5～30重量%のモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸／－エステル／－塩、5～90重量%のポリマーまたはその混合物、5～40重量%の添加剤、および5～40重量%のフィラーを含み、上記成分の合計は常に100重量%である。

【0223】

好ましくは、上記添加剤は、酸化防止剤、静電防止剤、発泡剤、追加的な難燃剤、熱安定剤、衝撃改質剤、加工助剤、潤滑剤、光安定剤、防滴剤（Antidrippingmittel）、相溶化剤、補強剤、フィラー、核形成剤（Keimbildungsmittel）、核化剤（Nukleierungsmittel）、レーザーマーキング用添加剤、加水分解安定剤、鎖延長剤、着色顔料、軟化剤および／または可塑剤である。

【0224】

好ましくは、0.1～90重量%のモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、－エステルおよび－塩（I I I）ならびに0.1～50重量%のさらなる添加剤、特に好ましくはジオール類を含む難燃剤が好ましい。

【0225】

好ましい添加剤はまた、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脂環式炭化水素、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ンタジエン付加物、赤燐、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および水酸化マグネシウムである。好ましい添加剤はまた、別の難燃剤、特にジアルキルホスフィン酸の塩である。

【0226】

特に、本発明は、熱可塑性ポリマー（例えばポリエステル、ポリスチレンまたはポリアミド）用および熱硬化性ポリマー（不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタンまたはアクリレート）用の、難燃剤としての、あるいは難燃剤の製造のための中間段階としての、本発明のモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、－エステルおよび塩（I I I）の使用に関する。

【0227】

好適なポリエステルは、ジカルボン酸類およびそのエステルおよびジオールから、および／またはヒドロキシカルボン酸または対応ラクトン類から誘導される。特に好ましくは、テレフタル酸およびエチレングリコール、プロパン－1, 3－ジオール、ブタン－1, 3－ジオールが使用される。

【0228】

好適なポリエステルは、特に、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社製；Ultradur（登録商標）、BASF社製）、ポリ－1, 4－ジメチロールシクロヘキサントテレフタレート、ポリヒドロキシベンゾエート、および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、ポリカーボネートもしくはMBS（メチルメタクリレート－ブタジエンスチレン）で変性されたポリエステルである。

【0229】

以下の段階は、本発明に従って製造された化合物の添加とともに、または添加下で行うことができる。

【0230】

好ましくは、遊離ジカルボン酸およびジオールから出発する成形材料の製造のために、最初に直接エステル化し、続いて重縮合する。

10

20

30

40

50

【0231】

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する場合、最初にエステル交換を行い、続いて、重縮合をこれに関して慣用の触媒を使用して行う。

【0232】

好ましくは、ポリエステル製造の場合、慣用の触媒に加えて、慣用の添加剤（架橋剤、つや消し剤および安定剤、核化剤、染料およびフィラー等）を添加することもできる。

【0233】

好ましくは、エステル化およびエステル交換は、ポリエステル製造の場合、100～300℃、特に好ましくは150～250℃で行われる。

【0234】

好ましくは、重縮合は、ポリエステル製造の場合、0.1～1.5mbarの圧力および150～450℃、特に好ましくは200～300℃の温度で行われる。

【0235】

本発明に従って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で使用される。

【0236】

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にテレフタル酸を含み、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、フィルムおよび成形体である。

【0237】

好ましくは、得られるリン含有量は、難燃性ポリエステルから製造されるフィラメントおよび繊維において、0.1～18重量%、好ましくは0.5～15重量%であり、そしてフィルムの場合、0.2～15重量%、好ましくは0.9～12重量%である。

【0238】

好適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／またはポリ（アルファ-メチルスチレン）である。

【0239】

好ましくは、上記好適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酸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-アルキルメタクリレート、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、ジエンポリマーまたはエチレン-プロピレン-ジエンターポリマー）からなる高い耐衝撃性の混合物；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。

【0240】

好ましくは、好適なポリスチレン類はまた、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、例えばポリブタジエン上にスチレンがグラフトしたポリマー、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-アクリロニトリルコポリマー上にスチレンがグラフトしたポリマー、ポリブタジエン上にスチレン及びアクリロニトリル（またはメタクリロニトリル）がグラフトしたポリマー；ポリブタジエン上にスチレン、アクリロニトリルおよびメチルメタクリレートがグラフトしたポリマー；ポリブタジエン上にスチレンおよび無水マレイン酸がグラフトしたポリマー；ポリブタジエン上にスチレン、アクリロニトリルおよ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マー；ポリブタジエン上にスチレンおよびマレイン酸イミドがグラフトしたポリマー、ポリブタジエン上にスチレンおよびアルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートがグラフトしたポリマー、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー上にスチレンおよびアクリロニトリルがグラフトしたポリマー、ポリアルキルアクリレート上またはポリアルキルメタクリレート上にスチレンおよびアクリロニトリルがグラフトしたポリマー、

10

20

30

40

50

アクリレートーブタジエンコポリマー上にスチレンおよびアクリロニトリルがグラフトしたポリマー、ならびにこれらの混合物、例えばいわゆるABSポリマー、MBSポリマー、ASAポリマーまたはAESポリマーとして知られるものである。

【0241】

好ましくは、上記ポリマーは、ジアミンおよびジカルボン酸からおよび／またはアミノカルボン酸またはその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等である。このようなポリ

10

【0242】

m-キシレン、ジアミンおよ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およびイソ-および／またはテレフタル酸および場合によっては変性剤としてのエラストマーから製造されるポリアミド、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

20

【0243】

請求項1～11のいずれか1つまたはそれ以上に従って製造されるモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸／-エステル／-塩は、好ましくは、ポリマー成形体の製造のためにさらに使用される成形材料として使用される。

30

【0244】

特に好ましくは、難燃性成形材料は、請求項1～11のいずれか1つまたはそれ以上に従って製造される5～30重量%のモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、一塩もしくは一エステル、5～90重量%のポリマーもしくはポリマー混合物、5～40重量%の添加剤、および5～40重量%のフィラーを含み、その際、各成分の合計は100重量%である。

【0245】

本発明はまた、請求項1～11のいずれか1つまたはそれ以上に従って製造されるモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸、一塩もしくは一エステルが含まれる難燃剤に関する。

40

【0246】

さらに、本発明は、金属Mg、Ca、Al、Zn、Ti、Sn、Zr、CeもしくはFeの本発明により製造されるモノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸塩（III）を含む、ポリマー成形材料、ならびにポリマー成形体、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繊維に関する。

【0247】

以下の実施例により本発明を説明する。

【実施例】

【0248】

難燃性ポリマー成形材料および難燃性ポリマー成形体の製造、加工および試験

50

難燃剤系成分を、ポリマーペレットおよび場合によっては添加剤と混合し、そして二軸スクリーン押出機（Leistritz LSM（登録商標）30/34）に、230～260℃（PBT-GV）または260～280℃（PA66-GV）の温度で加える。均一化されたポリマースtrandを引き抜き、水浴中で冷却し、次いでペレット化した。

【0249】

十分に乾燥した後、得られた成形材料を、射出成形機（Arburg Allround）で、240～270℃（PBT-GV）または260～290℃（PA66-GV）の溶融温度で加工して試験片を得た。UL94試験（アンダーライターズ・ラボラトリーズ）に基づいて試験片を難燃性について試験、クラス付けした。

【0250】

UL94（アンダーライターズ・ラボラトリーズ）耐火クラスを、厚さ1.5mmの試験片を用いて、各々の混合物から得た試験片について求めた。

【0251】

UL94とは以下の耐火クラスである：

V-0：残炎時間が10秒以下、10回接炎した場合の全残炎時間が50秒以下、燃焼滴下物無し、試験片の燃え尽き無し、接炎終了後の試験片の残燼時間が30秒以下。

V-1：接炎終了後の残炎時間が30秒以下、10回接炎した際の全残炎時間が250秒以下、接炎終了後の試験片の残燼時間が60秒以下、他の基準はV-0と同じ。

V-2：綿指示材が燃焼滴下物によって着火する。他の基準はV-1と同じ。

分類不能（uc1）：耐火クラスV-2を満たさない。

【0252】

いくつかの試験片について、さらにLOI値を測定した。LOI値（限界酸素指数）は、ISO4589に従って測定する。ISO4589によると、LOIは、酸素および窒素の混合物においてプラスチックの燃焼をかりうじて支持する、最も低い酸素濃度（容積％）に相当する。LOIが高いほど、試験材料はより難燃性になる。

LOI	23	可燃性
LOI	24-28	準可燃性
LOI	29-35	難燃性
LOI	>36	特に難燃性

使用される化学物質および略語

VE水： 完全脱イオン水

AIBN： アゾビス（イソブチロニトリル）、（WAKO Chemicals GmbH）

THF： テトラヒドロフラン

WakoV65： 2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）、（WAKO Chemicals GmbH）

Deloxan（登録商標）THP II： 金属捕捉剤（Evonik Industries AG）。

【0253】

<実施例1>

室温下に、攪拌機および強力冷却器を備えた三首フラスコ中に188gの水を仕込み、そして攪拌および窒素を導通しながら脱気する。次いで、窒素下で0.2mgの硫酸パラジウム（II）および2.3mgのトリス（3-スルホフェニル）ホスフィン三ナトリウム塩を加えて攪拌し、その後、66gの水における66gのホスフィン酸を添加する。反応溶液を2lのビュッヒ反応器に移し、攪拌下および加圧下でエチレンを加え、80℃に加熱する。28gのエチレンが吸収された後に冷却し、そして遊離のエチレンを抜く。反応混合物から、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去する。残渣を100gのVE水と混合して窒素雰囲気下で攪拌し、その後ろ過し、そしてろ液をトルエンで抽出し、その後、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去する。92g（理論値の98％）のエチル亜ホ

10

20

30

40

50

スホン酸が得られる。

【0254】

＜実施例2＞

実施例1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、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、その後、反応混合物を、De l o x a n（登録商標）THP I Iが充填されたカラムにより精製し、そしてさらにn-ブタノールを添加する。80～110℃の反応温度で、生成した水を共沸蒸留により除去し、生成物を減圧蒸留により精製する。収量：189 g（理論値の84%）のエチル亜ホスホン酸ブチルエステル。

10

【0255】

＜実施例3＞

実施例1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（I I）、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、反応混合物を、De l o x a n（登録商標）THP I Iが充填されたカラムにより精製し、そしてさらにn-ブタノールを添加する。80～110℃の反応温度で、生成した水を共沸蒸留により除去し、生成物を減圧蒸留により精製する。374 g（理論値の83%）のエチル亜ホスホン酸ブチルエステルが得られる。

20

【0256】

＜実施例4＞

ガス導入管、温度計、強力攪拌機および還流冷却器を備えた500 mlの五首フラスコ中に、ガス燃焼とともに、94 g（1 mol）のエチル亜ホスホン酸（実施例1で製造された）を仕込む。室温でエチレンオキシドを導入する。冷却しながら、反応温度を70℃に調節し、さらに1時間80℃で反応させる。エチレンオキシドの吸収は65.7 gである。生成物の酸価は1 mg KOH/g未満である。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が無色透明の生成物として得られる。

【0257】

＜実施例5＞

室温下に、攪拌機および強力冷却器を備えた三首フラスコ中に400 gのTHFを仕込み、そして攪拌および窒素を導通しながら脱気する。次いで、窒素下で1.35 g（6 mmol）の酢酸パラジウムおよび4.72 g（18 mmol）のトリフェニルホスフィンを加えて攪拌し、その後、30 g（0.2 mol）のエチル亜ホスホン酸ブチルエステル（実施例2におけるように製造された）および1.96 g（9 mmol）のジフェニルホスフィン酸を加え、反応混合物を80℃に加熱し、そしてアセチレンを5 l/hの容積流量で、反応溶液を通して導入する。5時間の反応時間後、アセチレンを窒素を用いて装置から除く。精製のために、De l o x a n（登録商標）THP I Iが充填されたカラムを通し、減圧下でTHFを除去する。生成物を減圧蒸留により精製する。32.7 g（理論値の93%）のエチルビニルホスフィン酸ブチルエステルが無色の油状物として得られる。

30

40

【0258】

＜実施例6＞

室温下に、攪拌機および強力冷却器を備えた三首フラスコ中に400 gの脱気した酢酸を仕込み、次いで、窒素下で1.35 g（6 mmol）の酢酸パラジウムおよび3.47 g（6 mmol）のキサントホスを加えて攪拌し、その後、19 g（0.2 mol）のエチル亜ホスホン酸（実施例1におけるように製造された）を加え、反応混合物を80℃に加熱し、そしてアセチレンを5 l/hの容積流量で、反応溶液を通して導入する。5時間の反応時間後、アセチレンを窒素を用いて装置から除く。精製のために、De l o x a n（登録商標）THP I Iが充填されたカラムを通し、減圧下で酢酸を除去する。生成物をクロマトグラフィーにより精製する。20.9 g（理論値の87%）のエチルビニルホ

50

スフィン酸が無色の油状物として得られる。

【0259】

＜実施例7＞

室温下に、攪拌機および強力冷却器を備えた三首フラスコ中に400gの脱気したトルエンおよび窒素を仕込み、5.55g(6mmol)のRhCl(PPh₃)₃を加えて攪拌し、その後、30g(0.2mol)のエチル亜ホスホン酸ブチルエステル(実施例3におけるように製造された)および20.4g(0.2mol)のフェニルアセチレンを加え、そして反応混合物を80℃に加熱する。5時間の反応時間後、反応溶液をDeloxan(登録商標)THP-IIIが充填されたカラムにかけ、そして減圧下でトルエンを除去する。37.6g(理論値の96%)のエチル-(1-フェニルビニル)ホスフィン酸ブチルエステルが無色の油状物として得られる。

10

【0260】

＜実施例8＞

室温下に、攪拌機および強力冷却器を備えた三首フラスコ中に400gの脱気したTHFを仕込み、その後、窒素下で2.75g(10mmol)のビス(シクロオクタジエン)ニッケル(0)および8g(40mmol)のメチルジフェニルホスフィンを加えて攪拌し、その後、30g(0.2mol)のエチル亜ホスホン酸ブチルエステル(実施例2におけるように製造された)を加え、そして室温でアセチレンを5l/hの容積流量で、反応溶液を通して導入する。5時間の反応時間後、アセチレンを窒素を用いて装置から除く。精製のために、反応溶液をDeloxan(登録商標)THP-IIIが充填されたカラムに通し、減圧下でブタノールを除去する。33.4g(理論値の95%)のエチルビニルホスフィン酸ブチルエステルが無色の油状物として得られる。

20

【0261】

＜実施例9＞

360g(3mol)のエチルビニルホスフィン酸(実施例6におけるように製造した)を85℃で400mlのトルエンに溶解し、888g(12mol)のブタノールと混合する。約100℃の反応温度で、生成した水を共沸蒸留により除去する。生成物を減圧蒸留により精製する。496g(理論値の95%)のエチルビニルホスフィン酸ブチルエステルが無色の油状物として得られる。

【0262】

＜実施例10＞

360g(3mol)のエチルビニルホスフィン酸(実施例6におけるように製造した)を80℃で400mlのトルエンに溶解し、315g(3.5mol)の1,4-ブタンジオールと混合し、ウォータートラップを有する蒸留装置において、約100℃で4時間エステル化する。エステル化の終了後、トルエンを減圧下で除去する。518g(理論値の90%)のエチルビニルホスフィン酸-4-ヒドロキシブチルエステルが無色の油状物として得られる。

30

【0263】

＜実施例11＞

360g(3mol)のエチルビニルホスフィン酸(実施例6におけるように製造した)を85℃で400mlのトルエンに溶解し、248g(4mol)のエチレングリコールと混合し、実施例10と同様にエステル化し、その後、トルエンと余剰のエチレングリコールとを減圧下で除去する。462g(理論値の94%)のエチルビニルホスフィン酸-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。

40

【0264】

＜実施例12＞

室温下に、攪拌機および強力冷却器を備えた三首フラスコ中に400gの脱気したアセトニトリルを仕込み、アルゴン下で0.275g(1mmol)のビス(シクロオクタジエン)ニッケル(0)および0.931g(3mmol)のトリフェニルホスファイトを加えて攪拌し、その後、120g(1.0mol)のエチルビニルホスフィン酸(実施例

50

6におけるように製造された) および 0.136 g (1 mmol) の二塩化亜鉛を加え、続いて、80℃に加熱し、そしてシアン化水素を10 l/hの容積流量でアルゴンキャリアー流において、反応溶液を通して導入する。3時間の反応時間後、シアン化水素をアルゴンを用いて装置から除く。精製のために、反応溶液をDeloxan (登録商標) THP-11が充填されたカラムに通し、減圧下でアセトニトリルを除去する。144 g (理論値の98%)のエチル-(2-シアノエチル)-ホスフィン酸が無色の油状物として得られる。

【0265】

<実施例13>

室温下に、攪拌機および強力冷却器を備えた三首フラスコ中に196 g (1.0)のエチル-(1-フェニルビニル)ホスフィン酸ブチルエステル(実施例7におけるように製造された)を加え、攪拌およびアルゴンを導通しながら脱気する。次いで、アルゴン下で0.275 g (1 mmol)のビス(シクロオクタジエン)ニッケル(0)および0.931 g (3 mmol)のトリフェニルホスファイトおよび0.242 g (1 mmol)のトリフェニルボランを加えて攪拌し、反応混合物を80℃に加熱し、そしてシアン化水素を10 l/hの容積流量でアルゴンキャリアー流において、反応溶液を通して導入する。3時間の反応時間後、シアン化水素をアルゴンを用いて装置から除く。248 g (理論値の89%)のエチル-(2-シアノ-1-フェニルエチル)-ホスフィン酸ブチルエステルが無色の油状物として得られる。

【0266】

<実施例14>

441 g (3 mol)のエチル-(2-シアノエチル)-ホスフィン酸(実施例12におけるように製造した)を85℃で400 mlのトルエンに溶解し、888 g (12 mol)のブタノールと混合する。約100℃の反応温度で、生成した水を共沸蒸留により除去する。生成物を減圧蒸留により精製する。585 g (理論値の96%)のエチル-(2-シアノエチル)-ホスフィン酸ブチルエステルが無色の油状物として得られる。

【0267】

<実施例15>

441 g (3.0 mol)のエチル-(2-シアノエチル)-ホスフィン酸(実施例12におけるように製造した)を80℃で400 mlのトルエンに溶解し、315 g (3.5 mol)の1,4-ブタンジオールと混合し、ウォータートラップを有する蒸留装置において、約100℃で4時間エステル化する。エステル化の終了後、トルエンを減圧下で除去する。604 g (理論値の92%)のホスフィン酸-4-ヒドロキシブチルエステルが無色の油状物として得られる。

【0268】

<実施例16>

441 g (3.0 mol)のエチル-(2-シアノエチル)-ホスフィン酸(実施例12におけるように製造した)を85℃で400 mlのトルエンに溶解し、248 g (4 mol)のエチレングリコールと混合し、実施例15と同様にエステル化し、その後、トルエンと余剰のエチレングリコールとを減圧下で除去する。510 g (理論値の89%)のエチル-(2-シアノエチル)-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。

【0269】

<実施例17>

ガラス製オートクレーブにおいて、240 gのエタノール、68 gのアンモニア、52 gの水、6.4 gのRaney (登録商標)ニッケル(1.5重量%のクロムを加えた)および54.4 g (0.37 mol)のエチル-(2-シアノエチル)-ホスフィン酸(実施例12におけるように製造した)を70℃で、水素と25 barで反応させた。8時間の反応時間後、オートクレーブを緩め、反応溶液をろ過し、減圧下で濃縮する。残渣を150 gの水に溶解し、約30 g (0.37 mol)の50%水酸化ナトリウム溶液と混

合して、その後、濃硫酸の添加により中和して、水を減圧下で留去する。残渣をエタノールに溶解し、ろ過し、そしてろ液の溶媒を減圧下で除去する。生成物をクロマトグラフィーにより精製する。37.4 g (理論値の67%)のエチルー(3-アミノプロピル)-ホスフィン酸が無色の油状物として得られる。

【0270】

<実施例18>

ガラス製オートクレーブにおいて、240 gのヘキサメチレンジアミン、52 gの水、6.4 gのRaney (登録商標) ニッケル(1.5重量%のクロムを加えた)、0.18 g (4 mmol) 水酸化カリウムおよび75.1 g (0.37 mol)のエチルー(2-シアノエチル)-ホスフィン酸ブチルエステル(実施例14におけるように製造した)を50℃で、水と25 barで反応させた。8時間の反応時間後、オートクレーブを緩め、反応溶液をろ過し、Dexan (登録商標) THP IIが充填されたカラムに通し、減圧下で濃縮する。生成物をクロマトグラフィーにより精製する。収量: 62.0 g (理論値の81%)のエチルー(3-アミノプロピル)-ホスフィン酸ブチルエステルが無色の油状物として得られる。

【0271】

<実施例19>

室温下に、攪拌機、滴下漏斗および強力冷却器を備えた三首フラスコ中に、100 mlの無水ジエチルエーテルにおける2.3 g (0.06 mol)の水素化リチウムアルミニウムを仕込み、連続的攪拌の下、100 mlのジエチルエーテルにおける25.2 g (0.1 mol)のエチルー(2-シアノ-1-フェニルエチル)-ホスフィン酸ブチルエステル(実施例13におけるように製造した)の溶液を滴下し、その後、さらに1時間還流加熱し、引き続き反応溶液を1.8 g (0.1 mol)の水と混合する。不溶性の塩をろ過で除く。ろ液の溶媒を減圧下で除去し、生成物をクロマトグラフィーにより精製する。24.0 g (理論値の85%)のエチルー(1-フェニル-3-アミノプロピル)-ホスフィン酸ブチルエステルが無色の油状物として得られる。

【0272】

<実施例20>

温度計、還流冷却器、強力攪拌機および滴下漏斗を備えた五首フラスコ中に、414 g (2 mol)のエチルー(3-アミノプロピル)-ホスフィン酸ブチルエステル(実施例18におけるように製造した)を仕込む。160℃で4時間、500 mlの水を計り入れ、ブタノール-水混合物を留去する。固体の残渣をアセトンから再結晶する。296 g (理論値の98%)のエチルー(3-アミノプロピル)-ホスフィン酸が無色透明の固体として得られる。

【0273】

<実施例21>

414 g (2 mol)のエチルー(3-アミノプロピル)-ホスフィン酸ブチルエステル(実施例18におけるように製造した)に、155 g (2.5 mol)のエチレングリコールおよび0.4 gのシュウ酸チタニルカリウムを加え、200℃で2時間攪拌する。徐々に真空排気することにより、簡単に揮発成分を留去させる。374 g (理論値の96%)のエチルー(3-アミノプロピル)-ホスフィン酸-2-ヒドロキシエチルエステルが得られる。

【0274】

<実施例22>

906 g (6 mol)のエチルー(3-アミノプロピル)-ホスフィン酸(実施例20におけるように製造した)を860 gの水に溶解し、温度計、還流冷却器、強力攪拌機および滴下漏斗を備えた五首フラスコ中に仕込み、約480 g (6 mol)の50%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%水溶液の1291 gの混合物を添加する。引き続き、得られる固体をろ過し、熱水で洗浄し、そして130℃で減圧下で乾燥する。収量: 887 g (理論値の93%)のエチルー3-

アミノプロピル－ホスフィン酸アルミニウム（ⅠⅠⅠ）塩が無色の塩として得られる。

【0275】

＜実施例23＞

227 g（1 mol）のエチル－（3－アミノ－1－フェニルプロピル）－ホスフィン酸（実施例20におけるように製造した）および85 gのチタンテトラブチレートを、500 mlのトルエンにおいて、40時間還流加熱する。その際、生成するブタノールを一部のトルエンで時々留去する。引き続き、生成した溶液を溶媒から除去する。233 g（理論値の98％）のエチル－（3－アミノ－1－フェニルプロピル）－ホスフィン酸チタン塩が得られる。

【0276】

＜実施例24＞

227 g（1 mol）のエチル－（3－アミノ－1－フェニルプロピル）－ホスフィン酸（実施例20におけるように製造した）および100 gの濃塩酸を、室温で1時間攪拌し、水を留去する。263 g（理論値の100％）のエチル－（3－アミノ－1－フェニルプロピル）－ホスフィン酸ヒドロクロリドが得られる。

【0277】

＜実施例25＞

207 g（1 mol）のエチル－（3－アミノプロピル）－ホスフィン酸ブチルエステル（実施例18におけるように製造した）および242 g（1 mol）のトリフェニルボランを400 mlのトルエンにおいて室温で1時間攪拌し、トルエンを留去する。449 g（理論値の100％）のエチル－（3－アミノプロピル）－ホスフィン酸ブチルエステルがトリフェニルボラン付加物として得られる。

【0278】

＜実施例26＞

159 g（1 mol）のエチル－3－アミノプロピル－ホスフィン酸アルミニウム（ⅠⅠⅠ）塩（実施例22におけるように製造した）を100 mlの酢酸において室温で1時間攪拌する。余剰の酢酸を留去する。219 g（理論値の100％）のエチル－3－アミノプロピル－ホスフィン酸アルミニウム（ⅠⅠⅠ）塩が酢酸塩として得られる。

【0279】

＜実施例27＞

50重量％のポリブチレンテレフタレート、20重量％のエチル－3－アミノプロピル－ホスフィン酸アルミニウム（ⅠⅠⅠ）塩（実施例22におけるように製造した）および30重量％のグラスファイバーの混合物を、二軸スクリュウ押出機（Leistritz LSM（登録商標）30／34）で、230～260℃の温度で配合し、ポリマー成形材料を形成させる。均一化されたポリマーstrandを引き抜き、水浴中で冷却し、次いでペレット化した。

【0280】

乾燥した後、該成形材料を、射出成形機（Arburg Allrounder）で、240～270℃で加工してポリマー成形体を得られ、そしてV-0のUL94クラス付けが得られる。

【0281】

＜実施例28＞

53重量％のポリアミド6.6、30重量％のグラスファイバー、17重量％のエチル－（3－アミノ－1－フェニルプロピル）－ホスフィン酸チタン塩（実施例23におけるように製造した）の混合物を、二軸スクリュウ押出機（Leistritz LSM（登録商標）30／34）で配合し、ポリマー成形材料を形成させる。均一化されたポリマーstrandを引き抜き、水浴中で冷却し、次いでペレット化した。

【0282】

乾燥した後、該成形材料を、射出成形機（Arburg Allrounder）で、260～290℃で加工してポリマー成形体を得られ、そしてV-0のUL94クラス

10

20

30

40

50

付けが得られる。

【0283】

<実施例29>

15. 1 gのエチル- (3-アミノプロピル)-ホスフィン酸 (実施例20におけるように製造した) および372.4 gのアジピン酸ヘキサメチレンジアミン塩の水における75%懸濁液を、窒素下でステンレススチール製オートクレーブに仕込み、徐々に220℃の温度および20 barの圧力にする。その後、圧力を維持しながら温度を約270℃に上げ、生成した水を連続的にオートクレーブから除去し、徐々に大気圧まで減少させる。ポリマー (335 g) は0.9%のリンを含み、LOIは32である。未処理ポリアミド6.6: LOIは24。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/007126

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C07F9/30	C07F9/48	C08K5/53 C09K21/12
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 C08K 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 practical, search terms used) EPO-Internal, BEILSTEIN Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MONTCHAMP J L: "Recent advances in phosphorus-carbon bond formation: synthesis of H-phosphinic acid derivatives from hypophosphorous compounds" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 690, no. 10, 16 May 2005 (2005-05-16), pages 2388-2406, XP004877374 ISSN: 0022-328X Scheme 10; page 2400 - page 2402; tables 3,4 ----- -/--	1-11
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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 document 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 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 1 February 2010		Date of mailing of the international search report 09/02/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Richter, Herbert

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/007126

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SYLVINE DEPRÈLE ET AL: "Palladium-Catalyzed Hydrophosphinylation of Alkenes and Alkynes" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC. US, vol. 124, no. 32, 1 January 2002 (2002-01-01), page 9387, XP002500862 ISSN: 0002-7863 tables 1,2	1-11
A	BRAVO-ALTAMIRANO ET AL: "A novel approach to phosphonic acids from hypophosphorous acid" TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 48, no. 33, 19 July 2007 (2007-07-19) , pages 5755-5759, XP022163552 ISSN: 0040-4039 Scheme 1,; page 5756; table 1	1-11
A	SYLVINE DEPRÈLE ET AL: "Environmentally Benign Synthesis of H-Phosphinic Acids Using a Water-Tolerant, Recyclable Polymer-Supported Catalyst" ORGANIC LETTERS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 6, no. 21, 1 January 2004 (2004-01-01), pages 3805-3808, XP002500861 ISSN: 1523-7060 [retrieved on 2004-09-18] Scheme 1, tables 1,2	1-11
A	PATRICE RIBIÈRE ET AL: "NiCl ₂ -Catalyzed Hydrophosphinylation" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON.; US, vol. 70, no. 10, 1 January 2005 (2005-01-01), pages 4064-4072, XP002530191 ISSN: 0022-3263 Reaktionsgleichung 1; page 4064 - page 4064; table 2	1-11
A	EP 1 369 422 A1 (JAPAN SCIENCE & TECH CORP [JP]; NAT INST OF ADVANCED IND SCIEN [JP] JA) 10 December 2003 (2003-12-10) claims 11-18; examples 26, 29-33,36	1-11

-/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/007126

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FROESTL W. ET AL: "PHOSPHINIC ACID ANALOGUES OF GABA. 2. SELECTIVE, ORALLY ACTIVE GABAB ANTAGONISTS" JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, US, vol. 38, no. 17, 1 January 1995 (1995-01-01), pages 3313-3331, XP000999491 ISSN: 0022-2623	12
A	page 3315, column 1; table 1 page 3322, column 2; examples Method D, E tables 1,2	1-11
X	WO 2008/033572 A1 (XENOPORT INC [US]; GALLOP MARK A [US]; XU FENG [US]; PHAN THU [US]; DI) 20 March 2008 (2008-03-20) example 1	12
X	US 2002/187977 A1 (PEARLMAN RODNEY [CA] ET AL) 12 December 2002 (2002-12-12) paragraph [0121] - paragraph [0123]; claim 20	12
X	EP 0 319 482 A2 (CIBA GEIGY AG [CH]) 7 June 1989 (1989-06-07)	12
A	examples 5-7,57 claim 35; examples 6,8	1-11
A	US 4 594 199 A (THOTTATHIL JOHN K [US]) 10 June 1986 (1986-06-10) examples 1,9	1-12
X	EP 0 463 560 A1 (CIBA GEIGY AG [CH]) 2 January 1992 (1992-01-02)	12
A	page 19, line 22 - line 42; example 3	1-11
X	US 2005/187196 A1 (MADRID ANNETTE [US] ET AL) 25 August 2005 (2005-08-25) paragraphs [0004], [0050] - [0055]; claim 3	12
X	US 5 190 934 A (MICKEL STUART J [CH] ET AL) 2 March 1993 (1993-03-02) claims 12,21,22; example 5	12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2009/007126

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see Supplemental sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/EP2009/007126

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1-11

Method for producing mono-aminofunctionalized dialkylphosphinic acids and salts and esters thereof.

2. Claims 12-15

Use of mono-aminofunctionalized dialkylphosphinic acids, salts and esters thereof, flame-retardant polymer materials.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/007126

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1369422	A1	10-12-2003	WO 02064604 A1 US 2004059146 A1	22-08-2002 25-03-2004
WO 2008033572	A1	20-03-2008	US 2009286759 A1 US 2008146526 A1	19-11-2009 19-06-2008
US 2002187977	A1	12-12-2002	US 2005222093 A1	06-10-2005
EP 0319482	A2	07-06-1989	AT 105840 T AU 2654488 A CA 1337352 C DD 283630 A5 DE 3889638 D1 DE 3889638 T2 DK 673588 A EP 0319479 A2 ES 2054869 T3 FI 885623 A HU 48897 A2 IE 63607 B1 JP 1301687 A JP 2716761 B2 MX 14033 A NO 885361 A NZ 227182 A PT 89134 A US 5013863 A US 5051524 A US 5064819 A YU 218788 A1 ZA 8809015 A	15-06-1994 08-06-1989 17-10-1995 17-10-1990 23-06-1994 15-09-1994 05-06-1989 07-06-1989 16-08-1994 05-06-1989 28-07-1989 17-05-1995 05-12-1989 18-02-1998 28-02-1994 05-06-1989 26-03-1991 29-12-1989 07-05-1991 24-09-1991 12-11-1991 31-12-1990 30-08-1989
US 4594199	A	10-06-1986	NONE	
EP 0463560	A1	02-01-1992	AT 129500 T AU 641772 B2 CA 2045077 A1 DE 59106756 D1 DK 0463560 T3 ES 2079520 T3 FI 912998 A GR 3017895 T3 HR 940512 A2 HU 59148 A2 IE 912158 A1 IL 98502 A	15-11-1995 30-09-1993 23-12-1991 30-11-1995 04-12-1995 16-01-1996 23-12-1991 31-01-1996 30-04-1996 28-04-1992 01-01-1992 05-04-1998
EP 0463560	A1		IL 114631 A JP 3222487 B2 JP 4243829 A NO 912429 A NZ 238636 A NZ 247934 A PT 98064 A SI 9111099 A US 5229379 A	06-12-1998 29-10-2001 31-08-1992 23-12-1991 22-12-1994 27-07-1997 30-04-1992 28-02-1998 20-07-1993
US 2005187196	A1	25-08-2005	NONE	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/007126

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5190934	A	02-03-1993	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/007126

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. C07F9/30	C07F9/48	C08K5/53 C09K21/12
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07F C08K 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, BEILSTEIN Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	MONTCHAMP J L: "Recent advances in phosphorus-carbon bond formation: synthesis of H-phosphinic acid derivatives from hypophosphorous compounds" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, Bd. 690, Nr. 10, 16. Mai 2005 (2005-05-16) , Seiten 2388-2406, XP004877374 ISSN: 0022-328X Scheme 10; Seite 2400 - Seite 2402; Tabellen 3,4 ----- -/--	1-11
☒ 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 "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "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) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 1. Februar 2010		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 09/02/2010
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Richter, Herbert

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/007126

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	SYLVINE DEPRÈLE ET AL: "Palladium-Catalyzed Hydrophosphinylation of Alkenes and Alkynes" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC. US, Bd. 124, Nr. 32, 1. Januar 2002 (2002-01-01), Seite 9387, XP002500862 ISSN: 0002-7863 Tabellen 1,2	1-11
A	BRAVO-ALTAMIRANO ET AL: "A novel approach to phosphonic acids from hypophosphorous acid" TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 48, Nr. 33, 19. Juli 2007 (2007-07-19) , Seiten 5755-5759, XP022163552 ISSN: 0040-4039 Scheme 1,; Seite 5756; Tabelle 1	1-11
A	SYLVINE DEPRÈLE ET AL: "Environmentally Benign Synthesis of H-Phosphinic Acids Using a Water-Tolerant, Recyclable Polymer-Supported Catalyst" ORGANIC LETTERS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, Bd. 6, Nr. 21, 1. Januar 2004 (2004-01-01) , Seiten 3805-3808, XP002500861 ISSN: 1523-7060 [gefunden am 2004-09-18] Scheme 1,Tabellen 1,2	1-11
A	PATRICE RIBIÈRE ET AL: "NiCl ₂ -Catalyzed Hydrophosphinylation" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON.; US, Bd. 70, Nr. 10, 1. Januar 2005 (2005-01-01), Seiten 4064-4072, XP002530191 ISSN: 0022-3263 Reaktionsgleichung 1; Seite 4064 - Seite 4064; Tabelle 2	1-11
A	EP 1 369 422 A1 (JAPAN SCIENCE & TECH CORP [JP]; NAT INST OF ADVANCED IND SCIEN [JP] JA) 10. Dezember 2003 (2003-12-10) Ansprüche 11-18; Beispiele 26, 29-33,36	1-11
	-/--	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/007126

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FROESTL W. ET AL: "PHOSPHINIC ACID ANALOGUES OF GABA. 2. SELECTIVE, ORALLY ACTIVE GABAB ANTAGONISTS" JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, US, Bd. 38, Nr. 17, 1. Januar 1995 (1995-01-01), Seiten 3313-3331, XP000999491 ISSN: 0022-2623	12
A	Seite 3315, Spalte 1; Tabelle 1 Seite 3322, Spalte 2; Beispiele Method D, E Tabellen 1,2	1-11
X	WO 2008/033572 A1 (XENOPORT INC [US]; GALLOP MARK A [US]; XU FENG [US]; PHAN THU [US]; DI) 20. März 2008 (2008-03-20) Beispiel 1	12
X	US 2002/187977 A1 (PEARLMAN RODNEY [CA] ET AL) 12. Dezember 2002 (2002-12-12) Absatz [0121] - Absatz [0123]; Anspruch 20	12
X	EP 0 319 482 A2 (CIBA GEIGY AG [CH]) 7. Juni 1989 (1989-06-07)	12
A	Beispiele 5-7,57 Anspruch 35; Beispiele 6,8	1-11
A	US 4 594 199 A (THOTTATHIL JOHN K [US]) 10. Juni 1986 (1986-06-10) Beispiele 1,9	1-12
X	EP 0 463 560 A1 (CIBA GEIGY AG [CH]) 2. Januar 1992 (1992-01-02)	12
A	Seite 19, Zeile 22 - Zeile 42; Beispiel 3	1-11
X	US 2005/187196 A1 (MADRID ANNETTE [US] ET AL) 25. August 2005 (2005-08-25) Absätze [0004], [0050] - [0055]; Anspruch 3	12
X	US 5 190 934 A (MICKEL STUART J [CH] ET AL) 2. März 1993 (1993-03-02) Ansprüche 12,21,22; Beispiel 5	12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/007126**Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)**

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich _____

2. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich _____

3. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☒ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. _____

4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchegebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- ☐ Die zusätzlichen Recherchegebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- ☐ Die Zahlung der zusätzlichen Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2009 /007126

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-11

Verfahren zur Herstellung von mono-aminofunktionalisierten
Dialkylphosphinsäuren, deren Salze und Ester

2. Ansprüche: 12-15

Verwendung von mono-aminofunktionalisierten
Dialkylphosphinsäuren, deren Salze und Ester ,
flammgeschützte Polymermassen

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/007126

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1369422 A1	10-12-2003	WO 02064604 A1 US 2004059146 A1	22-08-2002 25-03-2004
WO 2008033572 A1	20-03-2008	US 2009286759 A1 US 2008146526 A1	19-11-2009 19-06-2008
US 2002187977 A1	12-12-2002	US 2005222093 A1	06-10-2005
EP 0319482 A2	07-06-1989	AT 105840 T AU 2654488 A CA 1337352 C DD 283630 A5 DE 3889638 D1 DE 3889638 T2 DK 673588 A EP 0319479 A2 ES 2054869 T3 FI 885623 A HU 48897 A2 IE 63607 B1 JP 1301687 A JP 2716761 B2 MX 14033 A NO 885361 A NZ 227182 A PT 89134 A US 5013863 A US 5051524 A US 5064819 A YU 218788 A1 ZA 8809015 A	15-06-1994 08-06-1989 17-10-1995 17-10-1990 23-06-1994 15-09-1994 05-06-1989 07-06-1989 16-08-1994 05-06-1989 28-07-1989 17-05-1995 05-12-1989 18-02-1998 28-02-1994 05-06-1989 26-03-1991 29-12-1989 07-05-1991 24-09-1991 12-11-1991 31-12-1990 30-08-1989
US 4594199 A	10-06-1986	KEINE	
EP 0463560 A1	02-01-1992	AT 129500 T AU 641772 B2 CA 2045077 A1 DE 59106756 D1 DK 0463560 T3 ES 2079520 T3 FI 912998 A GR 3017895 T3 HR 940512 A2 HU 59148 A2 IE 912158 A1 IL 98502 A	15-11-1995 30-09-1993 23-12-1991 30-11-1995 04-12-1995 16-01-1996 23-12-1991 31-01-1996 30-04-1996 28-04-1992 01-01-1992 05-04-1998
EP 0463560 A1		IL 114631 A JP 3222487 B2 JP 4243829 A NO 912429 A NZ 238636 A NZ 247934 A PT 98064 A SI 9111099 A US 5229379 A	06-12-1998 29-10-2001 31-08-1992 23-12-1991 22-12-1994 27-07-1997 30-04-1992 28-02-1998 20-07-1993
US 2005187196 A1	25-08-2005	KEINE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/007126

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5190934	A	02-03-1993	KEINE

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ヒル・ミハエル

ドイツ連邦共和国、50827 ケルン、ロッフスストラーセ、35

(72)発明者 ク라우ゼ・ヴェルナー

ドイツ連邦共和国、50354 ヒュルト、ヘンリエッテ・ロットーヴェーク、8

(72)発明者 ジッケン・マルティーン

ドイツ連邦共和国、51149 ケルン、マインストラーセ、40アー

Fターム(参考) 4H039 CA12 CA19 CA21 CA29 CA70 CA71 CA90 CB30 CF10

4H050 AA02 AB20 AB49 AB80 AB82 AB84 AC20 AC50 BA07 BA17

BA37 BA48 BA70 BD70 BE06 BE20 WA12 WA26

【要約の続き】

C_{1-8} -アラルキル、 C_6-C_{18} -アルキル-アリアルであり、そしてXはH、 C_1-C_{18} -アルキル、 C_6-C_{18} -アリアル、 C_6-C_{18} -アラルキル、 C_6-C_{18} -アルキル-アリアル、Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Fe、Zr、Zn、Ce、Bi、Sr、Mn、Cu、Ni、Li、Na、K、Hおよび／またはプロトン化窒素塩基であり、そしてYは鉱酸、カルボン酸、ルイス酸または有機酸であり、nは0～4の整数または分数であり、そして触媒A、B、CおよびDは遷移金属、遷移金属化合物、および／または遷移金属および／または遷移金属化合物および少なくとも1つの配位子からなる触媒系である]

とすること、を特徴とする、モノアミノ官能化ジアルキルホスフィン酸類、-エステル類、および-塩類の製造方法に関する。

